

Korrosionsrisiko in der XC2-Exposition

TFB AG, Beratung & Expertisen

Dr. Winnie Matthes

cemsuisse-Projekt 201903 – Dezember 2022

Diese Forschungsarbeit wurde durch cemsuisse, Verband der Schweizerischen Cementindustrie mitfinanziert.

Korrosionsrisiko in der XC2-Exposition

Projektleiter: Dr. Stefanie v. Greve-Dierfeld

Projektdauer: 2019-2022

Ausgangslage

In der XC2 Exposition, d.h. unter hohen Feuchten oder ständig wassergesättigten Bedingungen, verläuft der Karbonatisierungsfortschritt langsam, sodass nach SN EN 206 und SIA 262 keine Dauerhaftigkeitsanforderungen und nur geringe Bewehrungsüberdeckungen gefordert werden. Es gibt nur wenig Untersuchungen zur Karbonatisierung bei hohen Feuchten. Neben der Karbonatisierung führt Kalziumauslaugen, zur Neutralisierung der Porenlösung und kann zur Korrosion der Bewehrung führen. Gerade unter gesättigten Bedingungen sind, bei im Allgemeinen hinreichend Sauerstoffangebot, nach Karbonatisierung erhöhte Korrosionsraten zu erwarten. Ob dies auch nach Auslaugen der Fall ist, ist bisher wenig untersucht.

Zielsetzung des Projekts

Ziel des Projektes war es zu untersuchen, mit welcher Geschwindigkeit in der XC2 Exposition `nass, selten trocken` mit einer Depassivierung der Bewehrung zu rechnen ist und mit welcher Geschwindigkeit der Korrosionsabtrag voranschreitet.

Dazu wurde zum einen die Karbonatisierung bei Standardprüfklima und bei hohen feuchten betrachtet (XC2 selten trocken) und zum anderen das Calcium-Auslaugen (XC2: nass und XD2a). Da Auslaugprozesse unter natürlichen Bedingungen verhältnismässig langsam ablaufen war für das Forschungsprojekt eine Schnellprüfung im Ansatz zu entwickeln. Ferner war der Auslaugkoeffizienten in der definierten, reproduzierbaren Schnellprüfung mit Auslaugraten unter natürlichen Bedingungen zu korrelieren. Daneben galt es den Auslaugfortschritt unter natürlichen Bedingungen mit der Karbonatisierung bei hohen feuchten sowie der Karbonatisierung unter Prüfbedingungen zu korrelieren. Anhand der Untersuchungen wurde eine Korrelation zwischen Materialzusammensetzung und Auslaugen gefunden, die es erlaubt mithilfe der Materialzusammensetzung die Auslaugrate abzuschätzen. Abschliessend wurde untersucht, welche Korrosionsraten nach Depassivierung im `worst-case` Szenario, d.h. in ausgelaugtem Beton mit hoher Porosität zu erwarten sind.

Mechanismen, Methodik und Vorgehen

Als Expositionsbedingung für das Auslaugen wurde natürliches Auslaugen in CO₂ Sole mit pH ≈ 6.3 gewählt, um Bedingungen zu simulieren, die zum langsamen Auslaugen führen (XA1, XD2a, XC2). Auslaugen in `langsam fliessendem` deionisiertem Wasser (simuliert durch Lösungswechsel in Anlehnung an prEN 16637-2) wurde nicht untersucht, da auf Literaturdaten zurückgegriffen werden konnte. Alle Untersuchungen erfolgten bei 20°C und ca. 1 bar.

Der pH-Wert und die CO₂ Konzentration der Lösung bestimmen den Auslaugfortschritt. CO₂ löst sich in Wasser in Abhängigkeit des pH zu H₂CO₃ bzw. HCO₃⁻ und CO₃²⁻. Die Calcium enthaltenden Phasen reagieren mit H₂CO₃ zu Calciumhydrogencarbonat. Je nach (gelöstem) Calcium in der Lösung, wird das Hydrogencarbonat in Calciumcarbonat umgewandelt, das

sich u.a. an der Auslaugfront niederschlägt. Sinkt der pH kann Calciumcarbonat wieder gelöst werden. Die Dicke der Kalkschicht bestimmt den Decalcifizierungsfortschritt, da diese eine viel geringere Porosität aufweist. Nach [25] ist die Calcitschicht bei einem pH > 7 so hoch, dass kein signifikanter Decalcifizierungsfortschritt mehr stattfinden kann. Bei einem pH von ca. 3 wurde keine Calcitschicht gefunden. Zwischen pH 3 und 7 nimmt der Auslaugrate ab.

Als Schnellauslaugprüfung wurde beschleunigtes Auslaugen in 6M NH_4NO_3 (Ammoniumnitrat) Lösung gewählt. Ammonium Auslaugen findet bei neutralem pH, bei ca. 200-fach erhöhter Ca-Löslichkeit statt. Die Mehrheit der Literatur unterstellt beim Auslaugen in Ammoniumnitrat gegenüber deionisiertem Wasser die Beibehaltung des 3-stufigen Löslichkeitsverhaltens in Abhängigkeit des Ca/Si der C-S-H [1-3]. Ferner kann der Auslaugfortschritt mit dem 1ten Fick'schen Diffusionsgesetz, bzw. vereinfacht dem Wurzel-Zeit-Gesetz, beschrieben werden, solange Ca-Anreicherung an der Oberfläche oder Ca-Verlust in der Probe verhindert wird [4-7].

Die Karbonatisierung fand bei moderater Feuchte in Anlehnung an SIA 262/1 und bei 90% r.F. `XC2: hohe Feuchte` statt. Die Karbonatisierung fand unter nur moderat erhöhter CO_2 Konzentration statt (1 % CO_2 bzw. 0.4 % CO_2), um (a) bei kleinformatigen Mörtelprismen einen schnellen Verlust des Puffers infolge vierseitiger Karbonatisierungsgradienten zu verhindern und (b) die Raten bei 1% CO_2 mithilfe des 1ten Fick'schen Diffusionsgesetz auf 0.04 Vol.% CO_2 (SIA 262/1) umzurechnen ohne Fitting Faktoren verwenden zu müssen, welche bei stark erhöhten CO_2 -Konzentrationen die Auswirkung material- und klimaabhängiger Abweichungen in der mineralogischen und strukturellen Zusammensetzung während des Karbonatisierungsprozesses korrigieren sollen. Aus dem gleichen Grund wie in (a) wurde die Nachbehandlungsdauer auf 28 Tage verlängert.

Prüfeinrichtungen

Bild 1 zeigt (a) das Messsystem zur Prüfung der Auslaugung in CO_2 -Sole bei pH < 6.5 und (b, c) Fotos der Einrichtung. Je Zementart wurde ein Container verwendet. Im Container waren ein pH-Sensor, ein Temperatur-Sensor eine Pumpe und ein CO_2 -Injektionsschlauch mit Verteilerfritte installiert. Temperatur-, pH-Sensor und CO_2 -Injektionsschlauch waren mit einem pH-Kontroll-Computer verbunden. Sobald der pH-Wert den Grenzwert von 6.5 erreichte, wurde das Ventil zwischen CO_2 -Injektionsschlauch und CO_2 Flasche (an die alle Container angeschlossen waren) automatisch geöffnet und CO_2 so lange eingeblasen und über die Fritte fein verteilt, bis am pH Kontroll-Computer einen pH-Wert von 6.0 gemessen wurde. Danach wurde das Ventil wieder automatisch geschlossen.

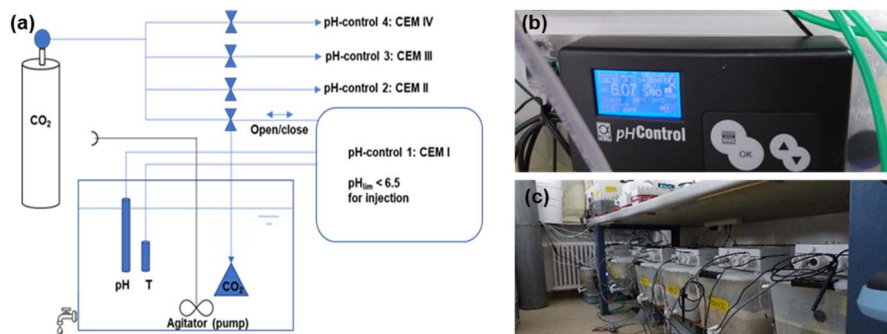


Bild 1: (a) Schema Prüfeinrichtung; (b) Foto des pH-Control-Computers; (c) Foto der Container (vorne: NH_4NO_3 , hinten u. oben: CO_2 -Sole) inklusive Datenloggern zum Korrosionsmonitoring

Bei der Auslaugung in Ammoniumnitrat wurden die Proben in 480 g/L Ammonium gelöst in deionisiertem Wasser (6M NH₄NO₃ Lösung) gelagert. Das Proben zu Lösungsvolumen betrug 1:3. Die Lösung wurde über eine Pumpe ständig gerührt, um Anreicherungen an der Probenoberfläche zu verhindern. Der pH der Ammoniumnitratlösung wurde periodisch gemessen, um zu kontrollieren, dass der pH 8.5 nicht überschreitet, was eine Veränderung der Auslaugkinetik zur Folge hätte [1, 3].

Die Karbonatisierung erfolgte in ventilierten Karbonatoren mit CO₂-, Temperatur- und relativer Feuchte Kontrolle, wobei die Einstellung der CO₂-Konzentration über Direkteinspritzung von reinem CO₂ erfolgte. Die Vorlagerung fand im jeweiligen Klima bis zur Massekonstanz statt, was bis zu 3 Wochen dauerte. Vor CO₂ Beaufschlagung wurde der 0-Wert bestimmt.

Zemente und Mörtelmischung

Als Bindemittel wurde CEM I, CEM I mit 33% Kalkstein (CEM II), CEM III/B (CEM III) und ein CEM I mit 45% Flugasche (FA) und 5% Silikastaub (SF) (CEM IV) verwendet. Alle Zemente wurden aus einem Werk entnommen. Ziel war es gleichbleibende Anteile und gleiche Zusammensetzung von Klinker, Kalkstein und Gips im Portlandzement sicherzustellen. Gleichzeitig sollten möglichst hohe Klinkerersatzraten (gerade noch nach EN 206 erlaubt) eingestellt werden. Deshalb entspricht der CEM I mit zusätzlich 33% Kalkstein (KS) keinem üblicherweise in der Schweiz für den Hochbau verwendeten CEM II/B-LL. Die wesentlichen Oxide der verwendeten Zemente und Zusatzstoffe wurden von Holcim (Schweiz) AG, BASF bzw. der TFB AG mittels XRF ermittelt und sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Bindemittel

Oxide [M.-%]	CEM I 42.5N	CEM I + 33% KS	CEM III/B 32.5N LH/SR	CEM I +45%FA +5%SF		
				SF	FA	total
Name	CEM I	CEM II	CEM III	CEM IV		
SiO ₂	19.8	14.5	30.5	94.8	51	38
Al ₂ O ₃	4.6	3.2	8.1	-	22	12
Fe ₂ O ₃	3.1	2.1	1.4	-	6.8	4.6
CaO	61.9	60.4	47.8	0.32	3.6	32.6
MgO	2.2	1.5	5.5	-	< 0.2	1.2
SO ₃	3.3	2.4	3.9	0.28	0.5	1.9
K ₂ O	0.87	0.69	0.78	0.84	2.2	1.5
Na ₂ O	0.25	0.17	0.25	0.23	0.9	0.5
CaCO ₃	5	38	1	-	-	2.5

Für die Untersuchungen wurden Mörtelproben hergestellt. Die Standardmischung bestand aus 1350 g Normsand, Bindemittel (CEM I + Zusatzstoff) 450 g und w/b=0.5 bzw. Wassergehalt 225 g. Für Mörtel mit w/b=0.4 und 0.65 wurde jeweils der Wassergehalt verringert bzw. erhöht, um eine Beeinflussung der Pufferkapazität (CaO-Gehalt) durch Veränderung des Verhältnisses von Gesteinskörnung zu Zement auszuschliessen (a/c = konstant = 3). W/b bis 0.65 wurde gewählt um (a) den w/z-Wert entsprechend der Betone der Sorte A in der XC2(CH) zu berücksichtigen und (b) um eine grosse Bandbreite an w/CaO abzudecken. Um einen möglichen Einfluss aus der Gesteinskörnung auf die Pufferkapazität auszuschliessen, wurde quarzitischer Normsand verwendet. Die Nachbehandlung erfolgte für 28 Tage in Folie bei 20°C und 97% RH, um anfängliches Auslaugen oder Calcium Aufnahme aus dem Nachbehandlungsbad zu verhindern.

Referenzproben, Proben zur Karbonatisierung und Proben zum Auslaugen in Ammoniumnitrat wurden als Prismen $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ und Zylinder mit Durchmesser $\varnothing=43 \text{ mm}$ und Höhe $h=160 \text{ mm}$ hergestellt. Für das Auslaugen in CO_2 -Sole wurden Zylinder mit $\varnothing=29 \text{ mm}$ und $h=160 \text{ mm}$ hergestellt.

Für die Korrosionsuntersuchungen wurde Betonstahl B500B mit Durchmesser 12 mm bzw. 18 mm in Ethanol gereinigt. Die Bewehrungsenden und der Übergang von Mörtel zu mörtelfreier Stahloberfläche wurde mit Zementleim und Epoxidharz beschichtet und zentrisch in Mörtelzylinder eingesetzt (Lollipop Proben). Die potenziell korrodierende, d.h. nicht beschichtete im Mörtel eingebettete Bewehrungsoberfläche betrug dann 37.7 cm^2 in $6 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ bzw. 56.55 cm^2 in CO_2 -Sole. Die Überdeckung betrug 15.5 mm in $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ Lösung und 5.4 mm bei Lagerung in CO_2 -Sole.

Druckfestigkeit und Druckfestigkeitsentwicklung

Bild 2 zeigt die Druckfestigkeitsentwicklung der Mörtelproben oben absolut und unten relativ zur 28 Tage Druckfestigkeit.

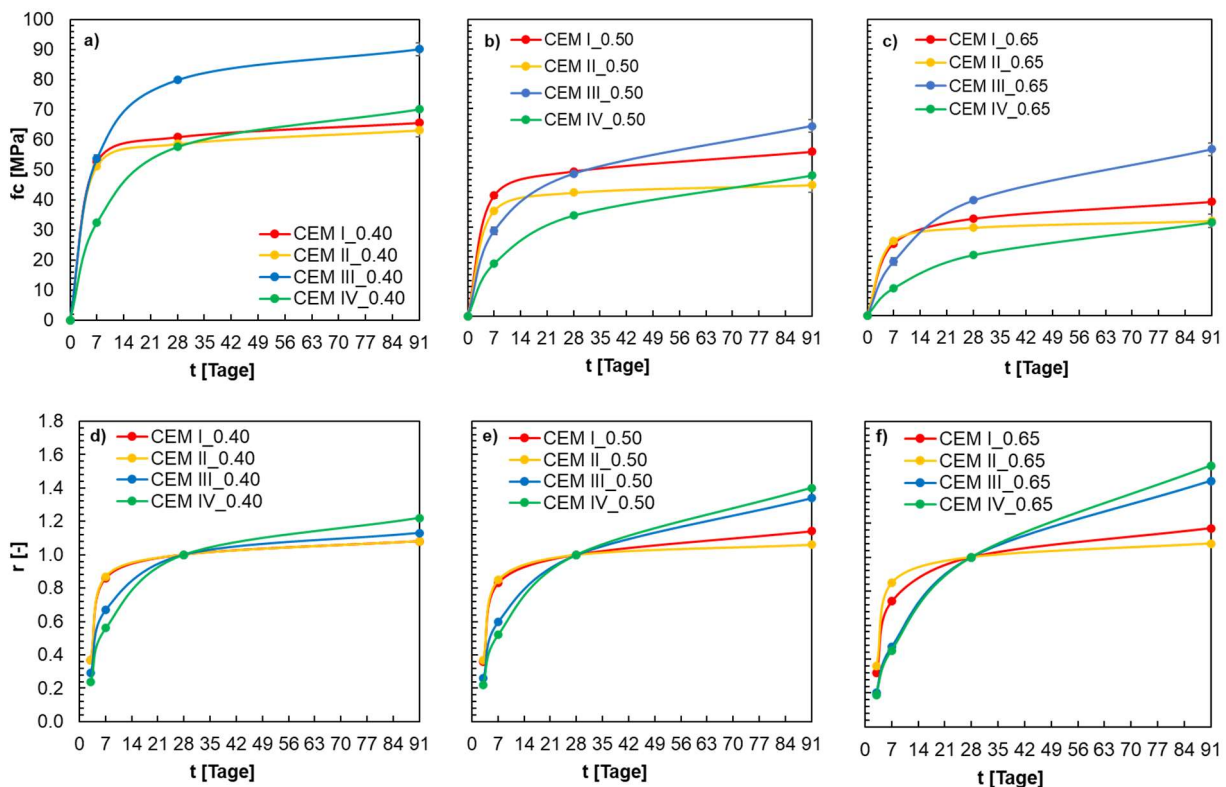


Bild 2: 28 Tage Mörteldruckfestigkeit (a) $w/b=0.4$, (b) $w/b=0.5$, (c) $w/b=0.65$; Mörteldruckfestigkeit relativ zur 28 Tage Druckfestigkeit (d) $w/b=0.4$, (e) $w/b=0.5$, (f) $w/b=0.65$

Anfänglich liegt das Druckfestigkeitsniveau der CEM III und CEM IV Mischung wie erwartet auf niedrigerem Niveau. Mit der Zeit nimmt die Druckfestigkeit der CEM III, CEM IV Mischungen gegenüber den CEM I, CEM II Mischungen umso mehr zu, je grösser der Wassergehalt bzw. der w/b Wert ist. Da die Proben in Folie nachbehandelt wurden, stand kein zusätzliches Wasser für die weitere Hydratation zur Verfügung. Deshalb war die Festigkeitszunahme der puzzolanischen Mörtel mit höherem w/b und damit höherem Wasserangebot grösser als bei den Mörteln mit geringem w/b .

Thermodynamische Modellierung

Bild 3 zeigt beispielhaft die mit GEMS (Gibbs Energy Minimization Software) [8] unter Ansatz des Modells von Helgeson thermodynamisch berechnete Phasen- und Volumenveränderung des verwendeten CEM I w/z=0.5 bei (a) Karbonatisierung, (b) natürlicher Auslaugung in CO₂ Sole bei pH ≈ 6.3, (c) Auslaugung in 6M NH₄NO₃ und zum Vergleich (d) Auslaugen in deionisiertem Wasser. Alle Berechnungen wurden bei 20°C und 1bar durchgeführt. Für die Sole mit pH 6.3 wurde fh°10 (1.07 mmol/L) und 3.9 mmol/L CO₂ simuliert. Aufgrund des frühen und beschleunigten Angriffs bei (a) und (c) wurde der Hydratationsgrad zu 80% abgeschätzt. Durch die langsame Auslaugung in deionisiertem Wasser bzw. CO₂-Sole wurden hier die Hydratationsgrade zu 100% angesetzt. Die rechte Seite des jeweiligen Diagramms zeigt die dem Angriff ausgesetzte Seite. Die linke Seite des jeweiligen Diagramms zeigt den unbelasteten Mörtel.

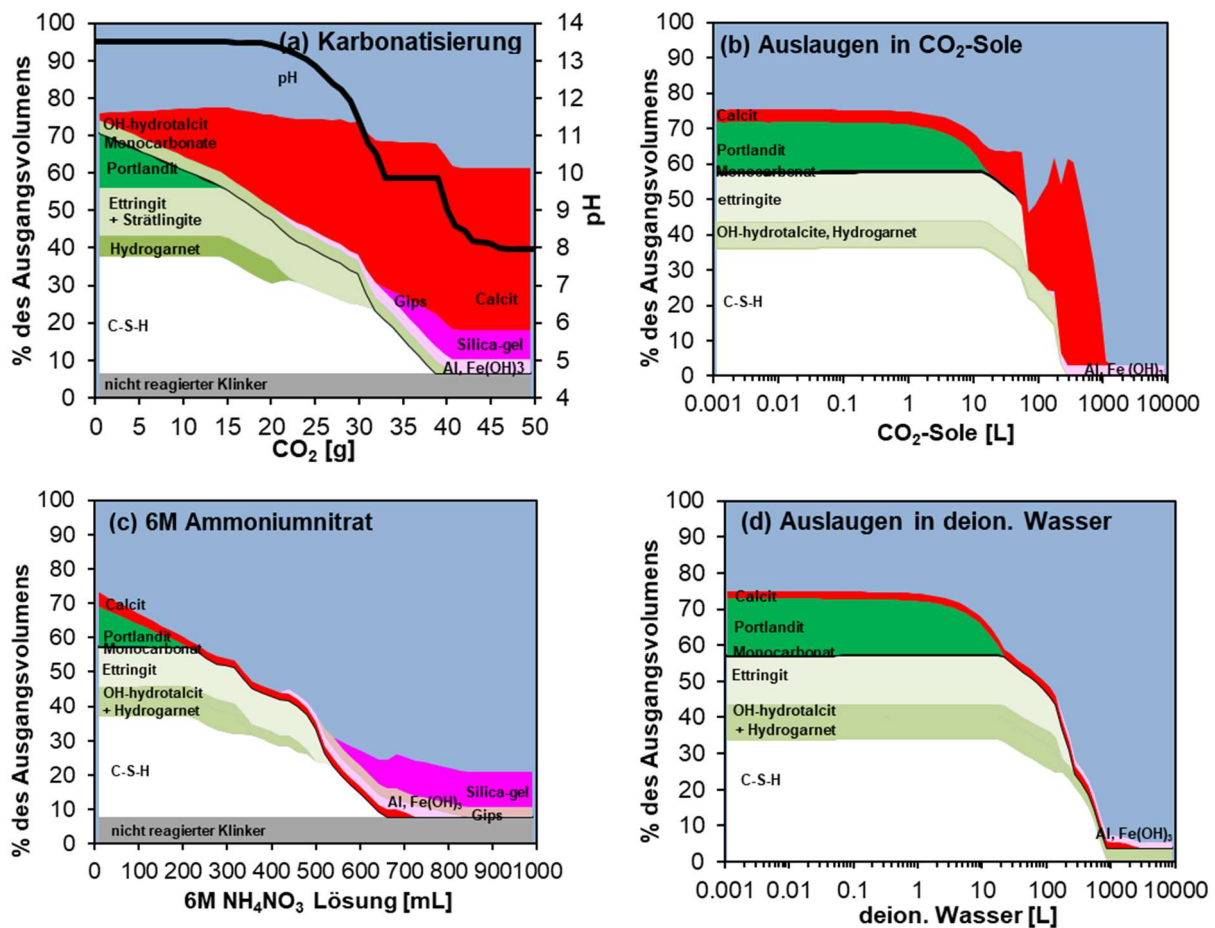


Bild 3: Abschätzung des Auslaugens über thermodynamische Modellierung mit GEMS [EMPA/PSI] (a) Karbonatisierung (b) Auslaugen in CO₂ Sole (c) Auslaugen in der Laborschnellprüfung mit 6M Ammoniumnitrat und (d) Auslaugen in deionisiertem Wasser; CEM I w/b= 0.5 20°C 1bar

Die Resultate der hier durchgeführten thermodynamischen Simulationen zum Auslaugen in CO₂-Sole und deionisiertem Wasser sowie zur Karbonatisierung stimmen gut mit Ergebnissen aus [9-10] bzw. [11] überein. Anhand der thermodynamischen Simulation und einer vorausgegangenen Literaturrecherche können folgende erste vorsichtige Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Umwandlung nach Karbonatisierung und Auslaugen in CO₂-Sole führen zur Bildung von Calciumcarbonat (Calcit-Schichten bzw. Ablagerungen).
- Aufgrund der trockenen Bedingungen verbleibt ursprüngliches und gebildetes Calcit (CaCO₃) während der Karbonatisierung im System der Zementsteinmatrix (in teilgesättigten Bedingungen: Diffusionskoeffizient Calcium-Ionen < Diffusionskoeffizient CO₂), während die CaCO₃ Ablagerung in CO₂-Sole Auslaugen aufgrund der feuchten Bedingungen im oberflächennahen Bereich der Probe stattfindet (in gesättigten Bedingungen: Diffusionskoeffizient Calcium-Ionen > Diffusionskoeffizient Carbonat-Ionen).
- Weitere thermodynamische Berechnungen im Langtext [12] haben gezeigt, dass das gebildete Calcit-Volumen umso grösser ist, je mehr Portlandit in der ursprünglichen Zementsteinmatrix vorhanden war.
- Auslaugen in 6M Ammoniumnitrat Lösung und in deionisiertem Wasser führen zu einer signifikanten Abnahme des Zementsteinvolumens und damit Zunahme der Porosität. Die Zunahme der Porosität ist umso grösser je mehr Portlandit in der Zementsteinmatrix vorhanden war [9-11].
- Beim Auslaugen in deionisiertem Wasser und in Ammoniumnitrate wird kein zusätzliches CaCO₃ gebildet. Es wird auch das ursprünglich vorhandene CaCO₃ ausgelaugt.
- Um die Zementsteinmatrix bis zu einem pH-Wert von ca. 10 auszulaugen, werden in etwa gleich viel deionisiertes Wasser bzw. CO₂-Sole benötigt (ca. 200L). Damit muss der geschwindigkeitsbestimmende Faktor die tortuose Porosität bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit des Ca²⁺ von der Lösungsfront zur Oberfläche sein.
- Um 100g Zement bis zu einem pH≈10 zu karbonatisieren sind ca. 32 g CO₂ erforderlich.
- Um 100g Zement bis zu einem pH≈10 auszulaugen sind ca. 520 mL 6M Ammoniumnitrat erforderlich.

Der pH-Wert sinkt erst ab, wenn das Portlandit vollständig in Lösung gegangen ist. In Abhängigkeit der Umwandlung der weiteren Phasen nimmt auch der pH-Wert ab.

Porosität und kapillare Wasseraufnahme

Die wasserfüllbare Porosität, die frühe kapillare Wasseraufnahme sowie die Wasserleitfähigkeit wurden für drei Bedingungen Referenz (unbeschädigter Mörtel), vollständig karbonatisierter Mörtel und vollständig in Ammoniumnitrat ausgelaugter Mörtel nach SIA 262/1 Anhang I untersucht. Die Karbonatisierung und Auslaugung wurde an Parallelproben mit dem Farbindikator Thymolphthalein überprüft. Bild 4 (a) zeigt die wasserfüllbare Porosität und Bild 4 (b) zeigt den Koeffizienten der frühen kapillaren Wasseraufnahme und die 24h kapillare Wasseraufnahme jeweils getrennt nach Schädigungsart, Bindemittel und w/b-Wert. Die frühe kapillare Wasseraufnahme wurde aus der linearen Regression der Gewichtszunahme über die Wurzel der Zeit bestimmt. Die Regression erfolgte bis zu dem Zeitpunkt, zu dem die Gewichtszunahme nicht mehr dem Wurzel-Zeit-Gesetz folgte. Die Wasserleitfähigkeit nach SIA 262/1 Anhang I wurde ebenfalls bestimmt und findet sich in [12].

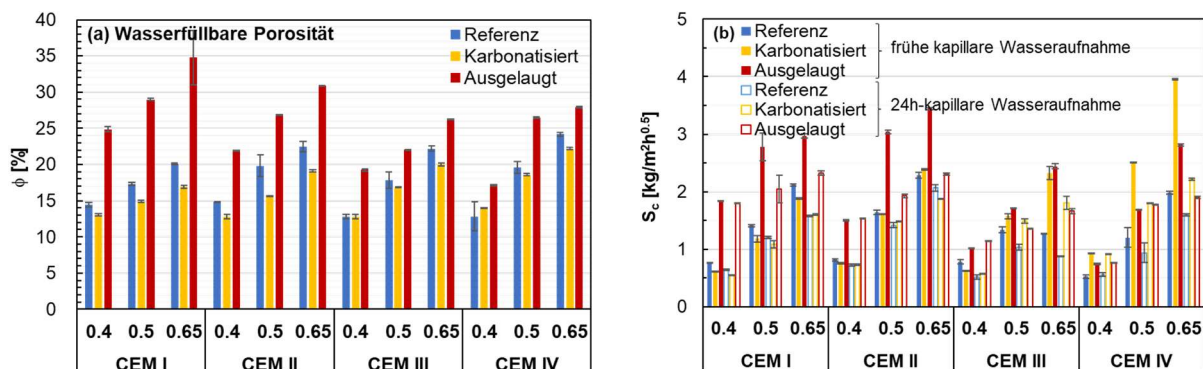


Bild 4: (a) Wasserfüllbare Porosität und (b) frühe kapillare Wasseraufnahme und 24h kapillare Wasseraufnahme in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Konditionierung

Unabhängig von Schädigungsgrad und -art, nimmt nach Bild 4 a) die wasserfüllbare Porosität mit dem w/b-Wert wie erwartet ab. Gegenüber der Referenzprobe nimmt die wasserfüllbare Porosität mit der Karbonatisierung im Allgemeinen ab und beträgt nach der Karbonatisierung noch rund 80-90% der ursprünglichen Porosität der CEM I und CEM II Proben und 90-100% der CEM III und CEM IV Proben wie auch in [13, 14] bestätigt. Gegenüber der Referenzprobe nimmt die wasserfüllbare Porosität mit dem Auslaugen in Ammoniumnitrat auf ein Niveau zu, welches auch in [15, 16, 17] gefunden wurde. Die wasserfüllbare Porosität nach Auslaugen der CEM III und CEM IV Proben ist signifikant geringer als die der CEM I und CEM II Proben. Die höhere Porosität nach Auslaugen der CEM I und CEM II Proben wird auf den grösseren Anteil an Portlandit in diesen Proben, und damit den grösseren Anteil an der Porositätszunahme bei Lösen von CH gegenüber C-S-H zurückgeführt [16, 17].

Nach Bild 4 (b) war die frühe kapillare Wasseraufnahme sowie die 24h kapillare Wasseraufnahme der CEM I und CEM II Proben nach der Karbonatisierung geringer bzw. blieb auf ähnlichem Niveau. In Übereinstimmung mit [18, 19], nahm die frühe kapillare Wasseraufnahme sowie die 24h kapillare Wasseraufnahme bei CEM III und CEM IV Proben zu. Als Grund für die Zunahme der kapillaren Wasseraufnahme bei CEM III und CEM IV Proben kann (a) die mit ausgeprägter C(-A)-S-H Karbonatisierung einhergehende gröbere Porenstruktur [13, 20, 21], (b) chemisches Schwinden mit Mikrorissbildung und (c) eine aus (a) oder (b) resultierende Zunahme der Kapillar-Tortuosität sein. Nach dem Auslaugen in Ammoniumnitrat nahm die kapillare Wasseraufnahme grundsätzlich in Übereinstimmung mit [20, 22] zu. Im Gegensatz zur Karbonatisierung war die Zunahme der kapillaren Wasseraufnahme der CEM III und CEM IV Proben nach dem Auslaugen signifikant geringer. Die geringere kapillare Wasseraufnahme korreliert vermutlich mit der geringeren Porosität dieser Proben. Der Verfasser konnte bisher keine weiteren Untersuchungen zur kapillaren Wasseraufnahme von ausgelaugten mineralischen Bindemitteln mit und ohne latent hydraulischen oder puzzolanischen Zusatzstoffen finden.

Auslaug- und Karbonatisierungsraten

Zur Bestimmung der Auslaugrate bzw. Karbonatisierungsrate wurden zu mehreren Zeitpunkten die Auslaugtiefe mit pH-Indikator an geschnittenen bzw. gebrochenen Proben bestimmt. Da die Proben in Folie nachbehandelt waren, wurde Auslaugung vor Prüfbeginn ausgeschlossen. Bild 5 zeigt beispielhaft (a) die Messung der Auslaugtiefe, (b) die Bestimmung der Auslaugrate mittels linearer Regression und (c) die Kontrolle des Wurzel-

Zeit-Gesetzes für die Auslaugrate mit dem berechneten Exponenten n . Die in (c) dargestellten Auslaugraten wurden bestimmt, indem je Messzeitpunkt die gemessene Tiefe durch die Wurzel des Messzeitpunktes dividiert wurde.

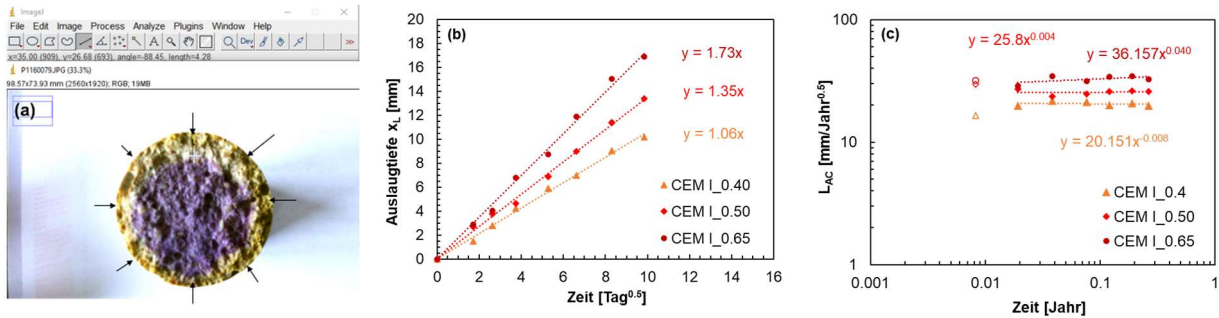


Bild 5: (a) Messung der Auslaugtiefe (b) Auslaugtiefen (c) Auslaugrate am Beispiel CEM I

Da die Abweichung vom Wurzel-Zeit-Gesetz in Bild 5 (c) bei der beschleunigten Auslaugung, und der Karbonatisierung bei 57% r.F. innerhalb der üblichen Streuungen lag (Exponent der Regressionsfunktion $n \pm 0.05$), wurde angenommen, dass das Wurzel-Zeit-Gesetz angewendet werden kann. Ob ein Ausgleich zwischen Anreicherung an der Oberfläche, und Verlust der Pufferkapazität in der Probe stattfand, kann so nicht überprüft werden.

Bild 6 zeigt die Auslaugraten ermittelt nach (a) Lagerung in 6M NH_4NO_3 , (b) Lagerung in CO_2 -Sole pH ≤ 6.5 sowie die Karbonatisierungsraten ermittelt bei 20°C bezogen auf 400 ppm, (c) bei Lagerung bei 57% rF und (d) bei 90% rF. In (d) wurden die Raten wie in Bild 5 (c) durch Regression ermittelt und entsprachen der Rate nach einem Jahr Karbonatisierung. Alle Raten sind in Abhängigkeit des w/b und der Zementart angegeben.

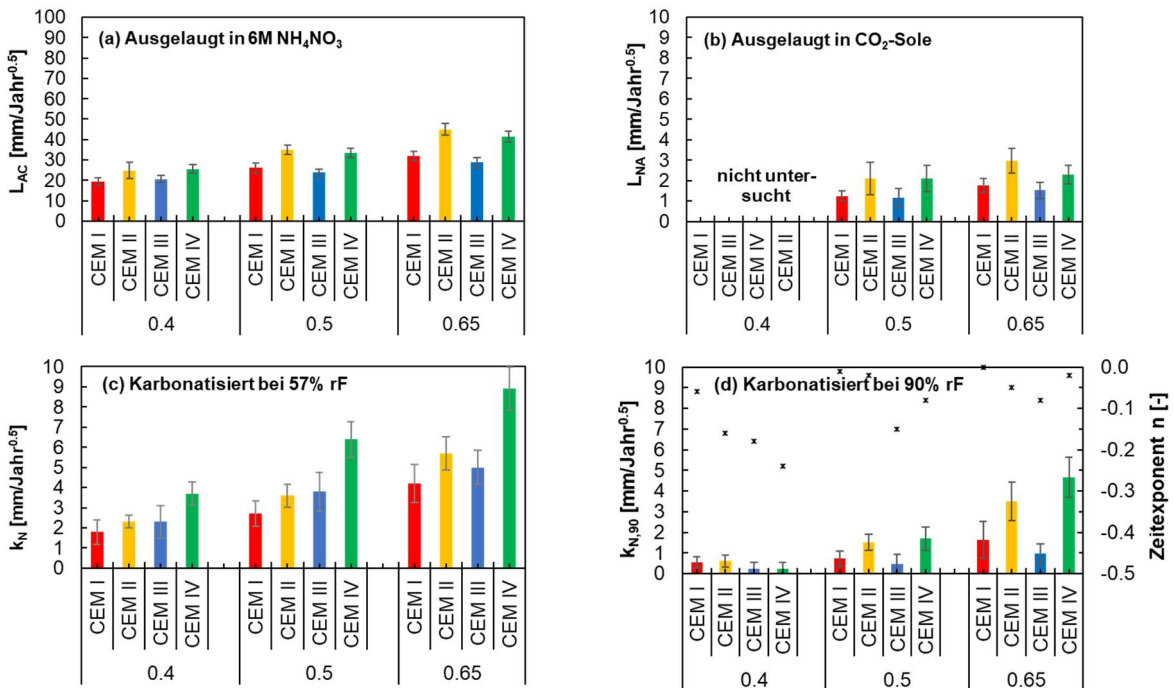


Bild 6: Auslaugraten ermittelt bei 20°C (a) in 6M Ammoniumnitrat (b) in CO_2 -Sole und Karbonatisierungsraten ermittelt bei 20°C bezogen auf 400 ppm (c) bei 57% rF und (d) bei 90% rF mit Zeitexponent

Aus den Bildern 6 (a) bis (c) ist erkennbar, dass die Raten von (b) Auslaugen bei CO₂-Sole auf ähnlichem Niveau liegen wie (d) Karbonatisierung bei 90% r.F. (relativer Feuchte) und über (c) Karbonatisierung bei 57% r.F. bis (a) Auslaugen in 6M Ammoniumnitrat zunehmen. Bei (c) Karbonatisierung bei 57% r.F. und (d) Karbonatisierung bei 90% r.F. (mit Ausnahme des CEM III) nehmen die Karbonatisierungsraten von CEM I nach CEM IV zu. Dies war aufgrund des abnehmenden Gehalts an reaktivem CaO_r (hier CaO – Calcit) aus Tabelle 1 zu erwarten. Anders verhalten sich die Auslaugraten. Hier liegen CEM I und CEM III auf ähnlichem Niveau, trotz signifikant geringerem CaO_r Gehalts des CEM III. Genauso lagen die CEM II und CEM IV auf ähnlichem Niveau, trotz signifikant geringerem CaO_r Gehalt des CEM IV.

Dass die Auslaugraten bei Ersatz des Klinkers durch puzzolanische bzw. latent hydraulische Zusatzstoffe auf niedrigerem Niveau liegen, kann ggf. auf die weniger stark ausgeprägte Zunahme der Porosität dieser Systeme nach dem Auslaugen zurückgeführt werden.

Die Zeitexponenten in Bild 6d (Karbonatisierung bei 90% rF) sind bei w/b = 0.4 besonders ausgeprägt, d.h. bei Mischungen die nicht ausreichend Wasserangebot für die weitere Hydratation besitzen. Bei hohen w/b, und damit gerade bei Beton, der üblicherweise in der XC2 Exposition eingesetzt wird, ist der Zeitexponent vernachlässigbar. Bei CEM III bzw. CEM IV ist der Zeitexponent besonders gering, was bestätigt, dass mit der Hydratation bei zusätzlichem Feuchteangebot und die langsamere Hydratation der (puzzolanischen) Zusatzstoffe begründet werden kann. Weitere Untersuchungen wurden zur Karbonatisierung bei 80% r.F. durchgeführt und sind im [12] angefügt.

Beschleunigungsfaktoren AC-Auslaugung

Bild 7 zeigt die Korrelation zwischen beschleunigter Laborprüfung (6M Ammoniumnitrat) und Auslaugen in CO₂-Sole aus den eigenen Untersuchungen sowie im Vergleich dazu, die Korrelation zwischen beschleunigter Laborprüfung (6M Ammoniumnitrat) und Auslaugen in deionisiertem Wasser aus [23]. In [23] wurden Calcit Ablagerungen an der Probe mittels Stickstoffinjektion in der Lösung verhindert.

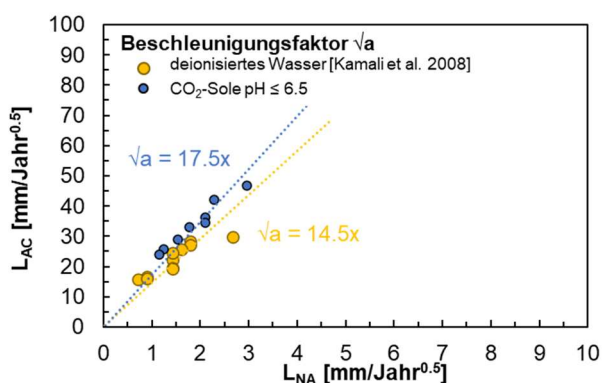


Bild 7: Beschleunigungsfaktoren bei rund 20°C von 6M Ammoniumnitrat gegenüber CO₂-Sole pH ≤ 6.5 aus eigenen Untersuchungen sowie gegenüber deionisiertem Wasser aus [23]

Nach Bild 7 ist Ammoniumnitrat Ca-Auslaugen im Mittel 17.5-mal schneller als Ca-Auslaugen in CO₂-Sole. Ammoniumnitrat Ca-Auslaugen ist im Mittel 14.5-mal schneller als Ca-Auslaugen in deionisiertem Wasser unter Verhinderung von Calcit Ablagerungen. Daraus kann gefolgert werden, dass gemäss diesen Untersuchungen die Auslaugung in deionisiertem Wasser ca. 17.5/14.5 = 1.2-mal schneller ist als die Auslaugung in CO₂-Sole. Ein Grund ist, dass bei Auslaugen in CO₂-Sole Calciumcarbonat im oberflächennahen Bereich der Probe abgelagert wird. Diese Calcit Schicht weist eine geringere Porosität auf [23], welche die Ca-Diffusion bremst. Nach [24] nimmt die Dicke der Calcit Schicht mit

zunehmendem pH zu bis bei pH 7 die Ca-Diffusion so stark gehemmt ist, dass der Auslaugfortschritt vernachlässigbar ist. Insgesamt liegen die Beschleunigungsfaktoren auf dem Niveau von Literaturangaben bei verschiedenen Sole Härtegraden [26-28] mit 14.1 - 17.3.

Korrelation Auslaug- versus Karbonatisierungsrate

Bild 8 zeigt die Korrelation zwischen Auslaug- und Karbonatisierungsrate gemessen in (a) 57% r.F. (k_N) bezogen auf 400 ppm CO₂ und (b) die Korrelation zur Karbonatisierungsrate gemessen bei 90% r.F. ($k_{N,90}$) bezogen auf 400 ppm CO₂.

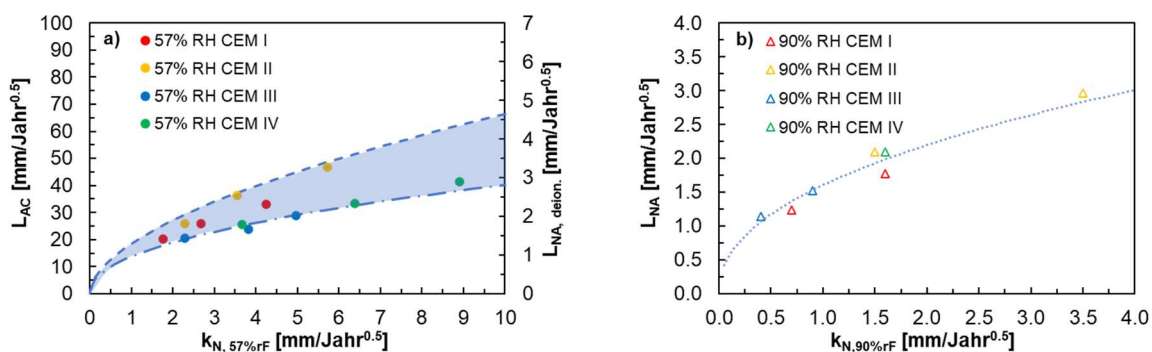


Bild 8: Korrelationen zwischen (a) Auslaugraten (beschl. bzw. Auslaugung in deionisiertem Wasser) und Karbonatisierungsraten bei 57% r.F. und (b) natürlicher Aulsaugung und Karbonatisierung bei 90% r.F.; (a, b) bezogen auf 400 ppm CO₂

Gemäss Bild 8 (a) ergibt sich für CEM I und CEM II (obere Strichlinie) eine Korrelation und eine weitere Korrelation ergibt sich für CEM III und CEM IV (untere Strichpunktlinie). Dies kann damit erklärt werden, dass gemäss Bild 6 (c) die Karbonatisierungsraten von CEM I über CEM II und CEM III nach CEM IV, entsprechend dem Anstieg des CaOr-Gehalts der Zemente, zunehmen, die Auslaugrate nach Bild 6 (a) und (b) aber bei CEM III und CEM IV ein besseres Verhalten zeigen, als aus ihrem CaO_r-Gehalt zu erwarten gewesen wäre. Eine etwas bessere Korrelation ist zu finden, wenn man die Auslaugraten mit den Karbonatisierungsraten, die bei 90% r.F. ermittelt wurden ($k_{N,90}$), vergleicht, Bild 8 (b).

Pufferkapazität bei Karbonatisierung bzw. Auslaugen

Zur Abschätzung der Pufferkapazität, d.h. des reagier- bzw. auslaugbare CaOr ist der pH Grenzwert mit ausschlaggebend. Wird Phenolphthalein oder ein alternativer Indikator mit vergleichbarem pH bei Farbumschlag verwendet, kann als pH Umschlag näherungsweise pH 9.7 angenommen werden [29]. Unter Anwendung des pH-Grenzwertes 9.7 ist nach obigen thermodynamischen Berechnungen und [29] alles Ca in CH, Ettringit, Monocarbonat und Monosulfat carbonatisiert oder ausgelaugt. Wobei wiederum umstritten ist, ob das Ca im Calciumsulfat zum Auslaugen bzw. zur Karbonatisierung zur Verfügung steht. Die Hälfte des ursprünglich im C-S-H Gel vorhandenen Ca verbleibt im Low-Ca C-S-H und in grösserer Nähe zur Oberfläche ist das gesamte Ca in C-S-H in Silicagel und, zusätzlich beim Auslaugen Al-, Fe-Hydroxide umgewandelt [30-32].

In den hier durchgeführten thermodynamischen Berechnungen wurde angenommen, dass nicht reagierte Klinkerphasen C₂S und C₃S weder durch Karbonatisierung noch durch Schnellauslaugen angegriffen werden. Dies ist in der Literatur umstritten. [33] zieht den zum Zeitpunkt des Karbonatisierung abgeschätzten Ca-Gehalt des nicht reagierten Klinkers und

nichtreagierter Zusatzstoffe ab. [34] zählt die Klinkerphasen C2S und C3S hinzu. Ob das ursprünglich vorhandenes CaCO_3 in der Zementsteinmatrix und auch in kalkhaltiger Gesteinskörnung in Ammoniumnitrat und in deionisiertem Wasser ausgelaugt wird, ist ebenfalls strittig [35, 36]. In den Berechnungen blieb unberücksichtigt, dass CaCO_3 Niederschlag nah an den Ca-Lösungsfronten das weitere Lösen von Calcium bei der Karbonatisierung verhindert oder verlangsamt. Die in der Literatur angegebene Abminderung des reaktiven CaOr auf um 40-60% in trockenen Bedingungen bzw. 20-25% in feuchten Bedingungen [37, 38] bleibt hier unberücksichtigt.

(Ansatz 1) für die folgenden Untersuchungen wurde zur Berechnung des reaktiven CaOr ein Hydratationsgrad von 100% unterstellt, die Tiefenbereiche mit nur teilweise polymerisierten C-S-H bleiben unberücksichtigt. Ein Auslaugen des CaCO_3 wurde nicht in Ansatz gebracht. Das reaktive CaOr in Tabelle 3 ergab sich dann aus dem CaO und CaCO_3 Gehalt in Tabelle 1 nach Gl. (1), wobei B der Bindemittelgehalt und m das Verhältnis Mol CaO / Mol CaCO_3 (=0.56) sind.

$$\text{CaO}_r = B \cdot [\text{CaO}_{\text{PC+SCM}} - m \cdot \text{CaCO}_{3(\text{PC+SCM})}] \quad \text{Gl. (1)}$$

Da die verbundene (tortuose) Porosität u.a. vom w/b-Wert bestimmt wird, wird der w/b-Wert als Indikator für Dauerhaftigkeitseigenschaften häufig herangezogen, wobei zur Beschreibung der Karbonatisierung der Bindemittelgehalt häufig durch den Klinkergehalt ersetzt wird [14]. Da der CaO-Gehalt die Pufferkapazität differenzierter beschreiben kann als der Klinkergehalt, wurde der Klinkergehalt von [39] durch den reaktiven CaOr ersetzt.

Eindeutig kann die Korrelation mit dem w/CaOr für eine bestimmte Umgebungsbedingung und einen bestimmten Schädigungsmechanismus nur sein, wenn die Porosität im karbonatisierten bzw. ausgelaugten Beton bei gleichem w/CaOr Wert für alle Bindemittel ähnlich ist. Bei der Karbonatisierung werden die Ca-enthaltenden Phasen durch Calcit z.T. ersetzt, so dass sich die Porosität durch die Karbonatisierung wenig ausgeprägt verändert. Beim Auslaugen hingegen findet eine generelle Zunahme der Porosität statt. Die Zunahme der Porosität nahm u.a. mit dem Verhältnis CH/C-S-H zu (Bild 4a). Reaktives SiO_2 kann CH in C-S-H umwandeln. Deshalb wurde zum reaktiven CaO Gehalt der reaktive SiO_2 Gehalt addiert (Ansatz 2). Dabei wurde der gesamte SiO_2 Gehalt als reaktiv angenommen. Tabelle 2 zeigt den w/CaOr und den w/(CaOr+ SiO_2).

Tabelle 2: w/CaOr und w/(CaOr+ SiO_2)

	CEM I			CEM II			CEM III			CEM IV		
w/CaOr	0.7	0.8	1.1	1.0	1.3	1.7	0.8	1.1	1.4	1.3	1.6	2.1
w/(CaO+ SiO_2)	0.5	0.6	0.8	0.7	0.9	1.2	0.6	0.7	1.0	0.6	0.7	0.9

Bild 9 zeigt die Korrelation zwischen Auslaug- bzw. Karbonatisierungsraten und w/CaO_r .

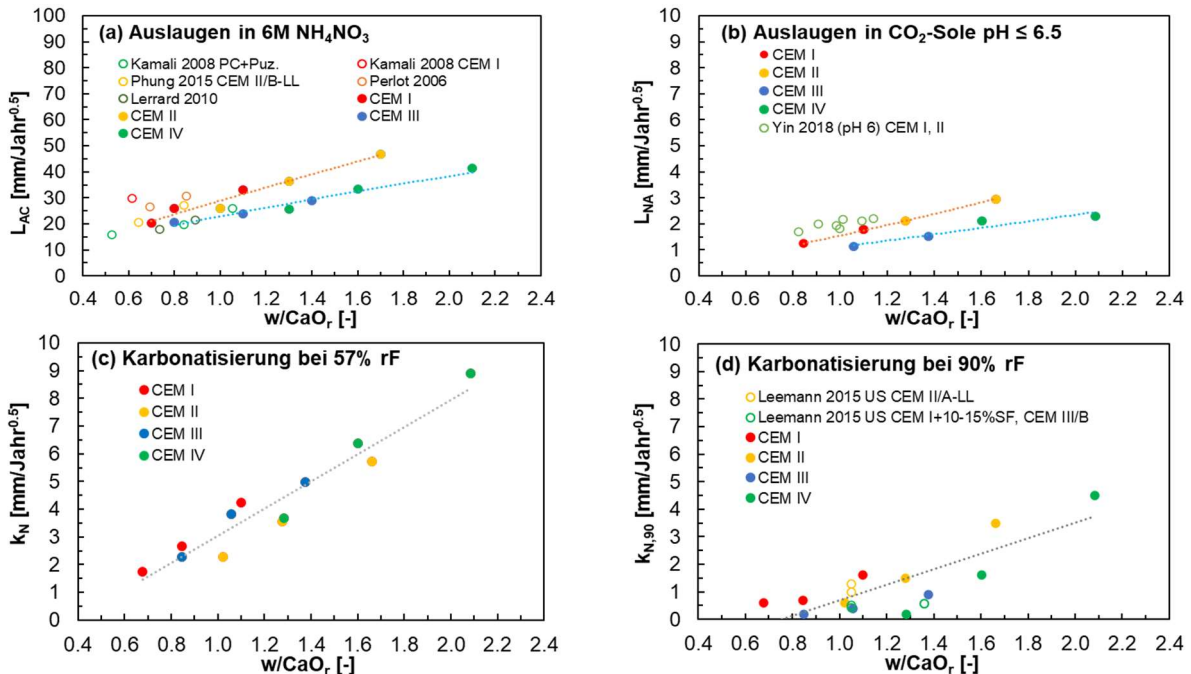


Bild 9: Auslaugraten bei 20°C bezogen auf 400 ppm CO_2 (a) in 6M Ammoniumnitrat, (b) in CO_2 -Sole, (c) Karbonatisierung in 57% rF und (d) Karbonatisierung in 90% und im Vergleich Karbonatisierungsraten aus Betonen in berechneten Bedingungen (XC4) aus [39, 43]

Beim Auslaugen in 6M NH_4NO_3 in Bild 9 (a) ist keine eindeutige Korrelation mit dem w/CaO_r erkennbar. Bei gleichem w/CaO_r weisen CEM III und CEM IV Mörtel eine geringere Auslaugrate als CEM I und CEM II Mörtel auf. Hier zeigt sich vermutlich der Einfluss der Porosität und / oder der Nachhydratation. Dies zeigt sich sowohl in den eigenen Untersuchungen als auch in den Untersuchungen aus Literatur [23, 35, 40, 41].

Gleiches gilt für das Auslaugen in CO_2 -Sole in Bild 9 (b). Auch hier zeigen CEM III und CEM IV Mörtel bei gleichem w/CaO_r einen grösseren Widerstand gegen Ca-Auslaugen. Die angefügten Auslaugraten von Yin et al. 2018 [42] wurden bei Auslaugen in CO_2 -Sole bei etwas geringerem pH-Wert (pH 6) ermittelt und liegen deshalb auf höherem Niveau als die eigenen Auslaugraten bei pH 6.5.

Demgegenüber ergibt sich zwischen Karbonatisierungswiderstand ermittelt bei 57% r.F. und w/CaO_r in Bild 9 (c) eine wie in [39] vorgeschlagen, zufriedenstellende Korrelation. Weniger zufriedenstellend ist die Korrelation zwischen Karbonatisierungsrate ermittelt bei 90% r.F. und w/CaO_r in Bild 9 (d). Besonders Betone bzw. Mörtel mit hohen Hüttensandgehalten verhalten sich besser als CEM I Betone bzw. Mörtel bei gleichem w/CaO_r . Die angefügten Karbonatisierungsraten aus Literatur [43] wurden nicht bei 90% r.F. sondern unter (z.T. horizontal) berechneten Bedingungen in Dübendorf (ZH) gemessen. Dennoch zeigen die Raten bei berechneten Bedingungen eine gute Übereinstimmung mit Karbonatisierungsraten die bei 90% r.F. gemessen wurden. Bei gleichem w/CaO_r sind die Raten, die bei (z.T. horizontal) berechneten Bedingungen 90% r.F. bestimmt wurden, etwa um den Faktor $f = 0.36$ kleiner als die Karbonatisierungsraten gemessen in 57% r.F. Ähnliche Abminderungsfaktoren ergeben die Untersuchungen von [44, 45] bei (z.T. horizontal) berechneten bzw. Wechselfeuchtbedingungen zwischen $f = 0.36$ -0.5.

Bild 10 zeigt die Korrelation zwischen Auslaugrate und $w/(CaO_r + SiO_2)$.

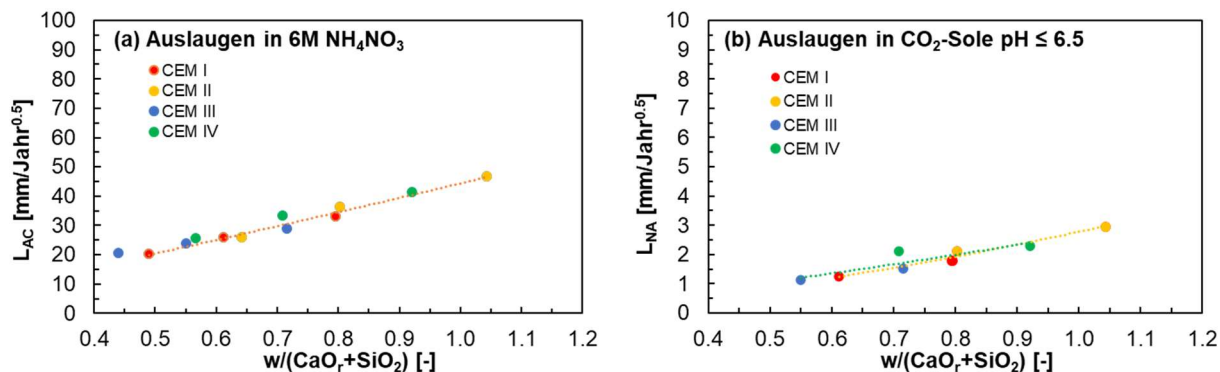


Bild 10: Auslaugraten bei 20°C (a) in 6M Ammoniumnitrat (b) in CO₂-Sole und in Abhängigkeit des $w/(CaO_r+SiO_2)$

Die Berücksichtigung des SiO₂-Gehalts, d.h. indirekt die Berücksichtigung des zusätzlich gebildeten C-S-H in Bild 10 (a) und (b) führt zu einer verbesserten Korrelation im Vergleich zu Bild 9 (a) und (b).

Korrosion Allgemeines

Infolge Neutralisation der Porenlösung kann die (Fe²⁺ reiche) Oxid- oder Hydroxidschicht, die die Lösungskinetik von Eisen auf ein Minimum reduziert, nicht aufrechterhalten werden [54]. Deshalb wird bei Korrosion infolge Auslaugens davon ausgegangen, dass massgebend Korrosion als Eigenkorrosion / Mikrokorrosion auftritt, wobei anodische und kathodische Teilbereiche nur wenige µm voneinander getrennt vorliegen. Dennoch kann an Bauwerken lokale Depassivierung zu Makrokorrosionselementen führen. Die Höhe des Makroelementstroms hängt u.a. vom Flächenverhältnis Anode zu Kathode, der geometrischen Anordnung von Anode zu Kathode und den Sauerstoff-/Feuchtebedingungen (anodischer / kathodischer Polarisationswiderstand; Elektrolytwiderstand) ab [z.B. 55-57]. Der Anteil der Makroelementkorrosion liegt nach Auswertung von [56, 57] unter baupraktischen Bedingungen bei maximal rund 50 % des Gesamtstroms (bei Korrosion infolge Karbonatisierung). Dem Autor sind keine diesbezüglichen Untersuchungen zur Korrosion infolge Auslaugens bekannt.

Nitrit und damit Nitrat gelten als anodischer Inhibitor da sich in alkalischer Umgebung eine Fe(OH)₃ Passivschicht bildet, die die Eisenauflösung bzw. die lokale Zerstörung der Passivschicht durch Cl⁻ hemmt und das Elektrodenpotenzial von schwarzem Stahl auf rund +0.71V anhebt [58, 59]. In nicht alkalischem, neutralem Medium (nach Auslaugen) bleibt die inhibierende Wirkung, d.h. die Bildung der Eisenoxidschicht, von Nitrit bzw. von zu Nitrit reduziertem Nitrat aus. Die Korrosionsinitiierung infolge Auslaugens bzw. Neutralisierung der Porenlösung kann deshalb erfolgreich, beschleunigt durch Ammoniumnitrat, untersucht werden. Nach Initiierung kann bei Anwesenheit des gebildeten Calciumnitrats Ca(NO₃)₂ das Eisen oxidiert und damit die Korrosion beschleunigt [60] werden.

Die Bestimmung der Korrosionsrate aus Eigenkorrosion (Mikrokorrosion) erfolgte zum Zeitpunkt des Projektabschlusses mithilfe der LPR-Messung (Linearer-Polarisations-Widerstand) unter Verwendung des Potentiostaten PGU 20V-2A von IPS Jaisse. Die Bewehrung der Lollipop-Proben (AE: Arbeitselektrode) wurde mit einer Gegenelektrode (GE) aus nichtrostendem Stahl 1.4404 mit dem Flächenverhältnis 1:2 kurzgeschlossen. Die Polarisationsgeschwindigkeit betrug 0.1 mV/s und die Polarisation erfolgte um ± 10 mV

gegenüber dem Ruhepotenzial. Das Ruhepotenzial wurde vorab für 30 Sekunden im nicht kurzgeschlossenen System (OCP) gemessen. Der IR-Drop wurde mittels Galvanischer Pulsmessung in einem zweiten Messdurchgang bestimmt und der ohmsche Widerstand vom Polarisationswiderstand abgezogen. Der Korrosionsstrom wurde mit Stean-Geary unter Ansatz von $B = 0.26 \text{ V}$ bei aktiver Korrosion ermittelt.

Zur Bestimmung des Korrosionsbeginns und der Korrosionsrate im Kurzschlussstrom (Galvanische Korrosion, Makrokorrosion) wurde die Bewehrung der Lollipop Proben mit einer Gegenelektrode aus nichtrostendem Stahl 1.4404 kurzgeschlossen und der Korrosionsstrom nach Korrosionsinitiierung über einen Zeitraum von bis zu 5 Monaten gemessen. Nach Abschluss der Messungen wurden die Proben in Ammoniumnitrat gewässert und der Kurzschlussstrom mittels Fluke Multimeter gemessen. Im Anschluss an die Messungen wurden die Proben geöffnet und der Korrosionszustand der Bewehrung dokumentiert. Die Umrechnung der Stromdichte in Abtragsraten erfolgte mit dem Faraday'schen Gesetz.

Spezifischer Elektrolytwiderstand

Unter konstanten Bedingungen nimmt mit dem spezifischen Elektrolytwiderstand die Mikrokorrosionskinetik ab, da die wassergefüllte Porosität abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Galvanische Korrosionskinetik ab, da der zunehmende ohmsche Widerstand bremst [46-50]. Der spezifische Elektrolytwiderstand wird durch die wassergefüllte tortuose Porosität und die Ionenstärke der Betonporenlösung bestimmt [51-53]. Im Rahmen dieses Projekts wurde der spezifische Elektrolytwiderstand in wassergesättigtem Zustand an auf 20°C temperierten Referenzproben, karbonatisierten und in $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ ausgelaugten Proben bestimmt. Die Messung erfolgte mit der Zwei-Elektroden-Messung an Zylindern mit Durchmesser 50 mm und Länge 50 mm mit dem Erdungsmessgerät Geohm. Bild 11 (a) zeigt den spezifischen Elektrolytwiderstand sowie die korrespondierende Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zementart und des w/z-Wertes. Bild 11 (b) zeigt den spez. Elektrolytwiderstand in Abhängigkeit der Gesamtporosität der Proben.

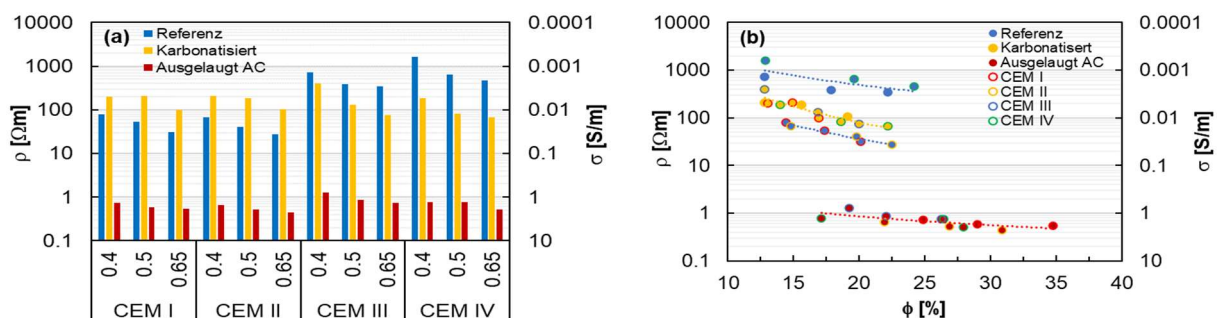


Bild 11: (a) Spezifischer Elektrolytwiderstand und korespondierende Leitfähigkeit (b) spezifischer Elektrolytwiderstand im Vergleich zur Gesamtporosität für Referenzproben, vollständig karbonatisierte Proben und vollständig ausgelaugte Proben im wassergesättigten Zustand bei 20°C

Bei allen Proben in Bild 11 (a) nimmt der spezifische Elektrolytwiderstand ρ mit zunehmendem w/b-Wert ab, was massgebend auf die Zunahme der tortuosen Porosität zurückgeführt wird. Bei den Referenzproben weisen CEM I und CEM II einen um ca. eine Potenz niedrigeren spez. Elektrolytwiderstand auf, als die CEM III und CEM IV Proben, was auf eine höhere Tortuosität (feiner Porenstruktur) und zum Teil auf eine niedrigere Ionenstärke zurückgeführt wird. Bei CEM III kann das noch nicht oxidierte Sulfid Auswirkung auf den spez. Elektrolytwiderstand haben. Nach der Karbonatisierung liegen die spezifischen

Elektrolytwiderstände aller Zemente je w/b-Wert auf ähnlichem Niveau. Insbesondere beim CEM III liegen Oxidationsfront und Carbonatisierungsfront visuell in gleicher Tiefe, sodass davon ausgegangen wird, dass ein Einfluss des Sulfids auf den spez. Elektrolytwiderstand verloren geht. Nach Auslaugen in 6M NH₄NO₃ liegen die spezifischen Elektrolytwiderstände auf signifikant niedrigerem Niveau, was massgebend auf die Bildung von Calciumnitrat Salz bzw. das vorhandene Nitrat und die hohe Gesamtporosität zurückgeführt wird.

Aus Bild 11 (b) ist die Abnahme des spezifischen Elektrolytwiderstands mit zunehmender Gesamtporosität bei allen Probenbedingungen (Referenz, karbonatisiert, ausgelaugt) erkennbar. Deutlich ist insbesondere, dass bei den Referenzproben, die CEM III und CEM IV Mischungen bei ähnlicher Porosität einen um eine Potenz höheren spezifischen Elektrolytwiderstand aufweisen als die CEM I und CEM II Proben. Nach der Karbonatisierung bzw. nach dem Auslaugen verschwindet der Einfluss der Zementart auf den Elektrolytwiderstand.

Zustand der Bewehrung nach Ausbau

Bild 12 (a) zeigt exemplarisch den Korrosionszustand der Bewehrung nach Auslaugen in CO₂-Sole. Bild 12 (b) zeigt exemplarisch den Korrosionszustand der Bewehrung nach Auslaugen 6M NH₄NO₃ Lösung. Jeweils links sind Fotos der Bewehrung von Proben mit geringen Korrosionspotenzialen und Polarisationswiderständen dargestellt. Mittig sind Fotos mit mittleren Korrosionspotenzialen und jeweils rechts mit höheren Korrosionspotenzialen und anfänglicher Korrosion dargestellt. Tabelle 3 zeigt die anhand des Ausbaus ermittelten Flächenbereiche mit aktiver Korrosion.

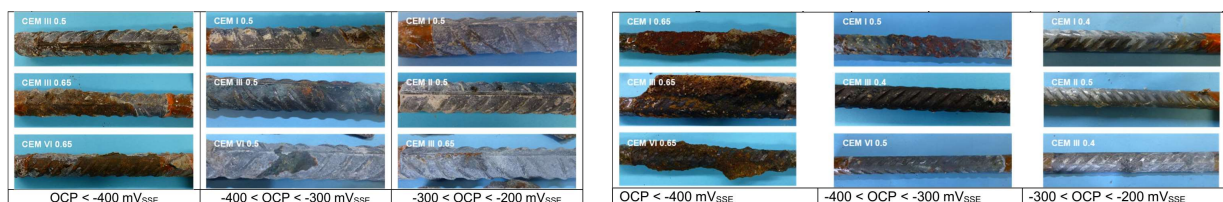


Bild 12: repräsentative Fotos der Bewehrung nach Auslaugen in (a) CO₂-Sole und (b) 6M NH₄NO₃

Tabelle 3: Potenziale und Flächenanteil (gerundet) mit aktiver Korrosion

Freies Korrosionspotenzial (OCP) [mV _{SSE}]	< - 400	< -300	< -200	> -200
CO ₂ -Sole: korrodierender Flächenanteil [%]	45	40	35	0
6M NH ₄ NO ₃ : korrodierender Flächenanteil [%]	90	75	40	0

Bild 12 zeigt, dass bei gleichen Potenzialen unter Anwesenheit von Nitrat grössere Flächenbereiche aktiven sind (Korrosion aufweisen). Diese Ergebnisse bestätigen, dass bei Anwesenheit von Nitrat [58-60] ähnliche oder höhere Korrosionsraten bei positiveren Potenzialen vorliegen als im Vergleich der Proben ohne Nitrat die in CO₂-Sole ausgelaugt wurden. Auffällig war, dass auch bei Potenzialen zwischen -200 und -300 mV_{SSE} leichte Korrosion vorlag. Sowohl bei natürlichem als auch beschleunigtem Auslaugen war der Korrosionsabtrag bzw. die sichtbare Depassivierung flächig mit lediglich vereinzelt mit lokal stärker ausgeprägtem Abtrag.

Eigenkorrosion

Die Polarisationswiderstände sind bezüglich des korrodierenden Flächenanteils nach Tabelle 3 im Falle von Korrosion und bezogen auf die gesamte Bewehrungsfläche im Falle keine Korrosion (Potenziale > -200 mV_{SSE}) in Bild 13 den freien Korrosionspotenzialen

gegenübergestellt. Bild 13 (a) zeigt die freien Korrosionspotenziale im Vergleich zu den Polarisationswiderständen gemessen in CO₂-Sole und Bild 13 (b) zeigt die Resultate gemessen in 6 M NH₄NO₃ Lösung.

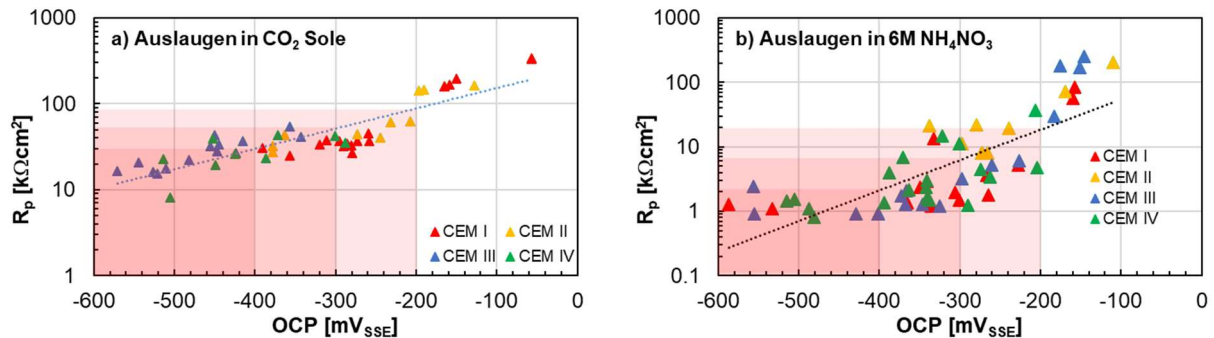


Bild 13 Polarisationswiderstand in Abhängigkeit des freien Korrosionspotenzials (a) gemessen an Proben ausgelaugt in CO₂-Sole und (b) ausgelaugt in 6M NH₄NO₃

Bei Auslaugen in CO₂-Sole war die Bewehrung bei Polarisationswiderständen > 100 KΩcm² passiv, bei Polarisationswiderständen zwischen 50 und 90 KΩcm² leichte Korrosion, zwischen 50 und 30 KΩcm² erhöhte Korrosion und bei Polarisationswiderständen < 30 KΩcm² starke Korrosion. Die Untersuchungen von [64] bestätigen den hier gefundenen Bereich von Polarisationswiderständen im Falle Passiver bzw. stark aktiver Korrosion infolge Auslaugens.

Die Polarisationswiderstände beim Auslaugen in 6 M NH₄NO₃ Lösung lagen insgesamt auf einem signifikant niedrigeren Niveau mit < ca. 20 KΩcm² für aktive Korrosion und im Rahmen der Polarisationswiderstände bei aktiver Korrosion infolge Chlorideintrag [64] mit hohen Korrosionsraten um 2.5 KΩcm² [64, 65].

Bild 14 zeigt die mittels linearem Polarisationswiderstand an einzelnen Proben bestimmten Korrosionsraten a) in CO₂-Sole und b) in 6M NH₄NO₃.

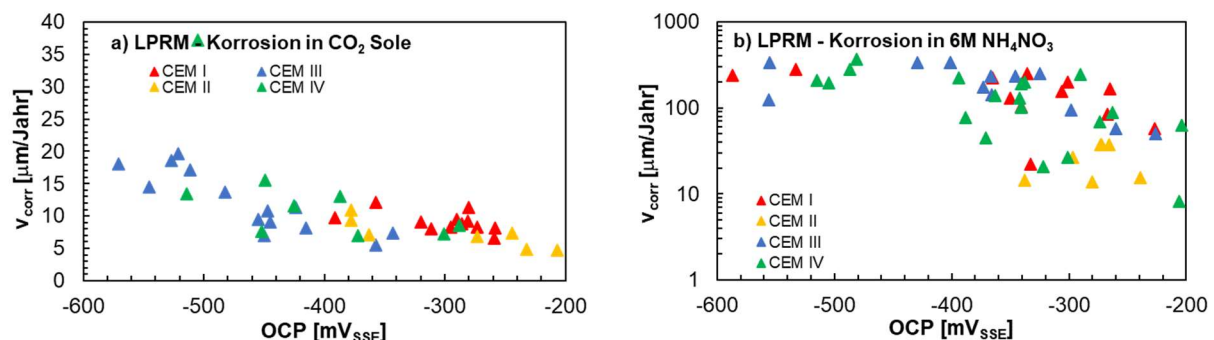


Bild 14 Eigenkorrosion aus LPRM der Proben ausgelaugt (a) in CO₂ Sole und (b) in 6M NH₄NO₃

In Bild 14 (a) lagen die Korrosionsraten im Mittel zwischen 5 und 20 µm/Jahr mit Maximalwerten bei 38 µm/Jahr. Wird die Korrosionsrate auf die korrodierenden Flächenanteile bezogen (Bild 14c) lagen die Korrosionsraten im Mittel bei 20 µm/Jahr und max. 40 µm/Jahr im Rahmen der Korrosionsraten von [49, 66] bei karbonatisiertem Beton bei hoher Feuchte. Bei Auslaugen in Ammoniumnitrat lagen die Eigenkorrosionsraten um eine Potenz höher als in CO₂-Sole (Bild 14 b) bei im Mittel 80 µm/Jahr bis maximal 300 µm/Jahr. Diese Korrosionsrate entsprechen Raten gemessen in [60] bzw. liegen im Rahmen von Korrosionsraten, die bei chloridinduzierter Korrosion zu erwarten sind [63], was auch mit dem geringen Elektrolytwiderstand begründet werden kann.

Galvanische Korrosion

Bild 15 und 16 zeigen die Korrosionsraten aus dem gemessenen Kurzschlussstrom. Die Korrosionsraten sind jeweils gegenüber dem freien Korrosionspotenzial aufgetragen. Bild 15 (a) zeigt die Messungen nach Auslaugen in CO_2 -Sole und Bild 15 (b) zeigt die Messungen nach Auslaugen in $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ jeweils bezogen auf die gesamte unbeschichtete Fläche. Bild 15 c) und d) zeigen die Korrosionsraten aus Kurzschlussstrom. Die Messung der Makrokorrosionsströme und Mischpotenziale in Bild 15 erfolgte einige Wochen vor den LPR-Messungen und dem Ausbau der Bewehrung.

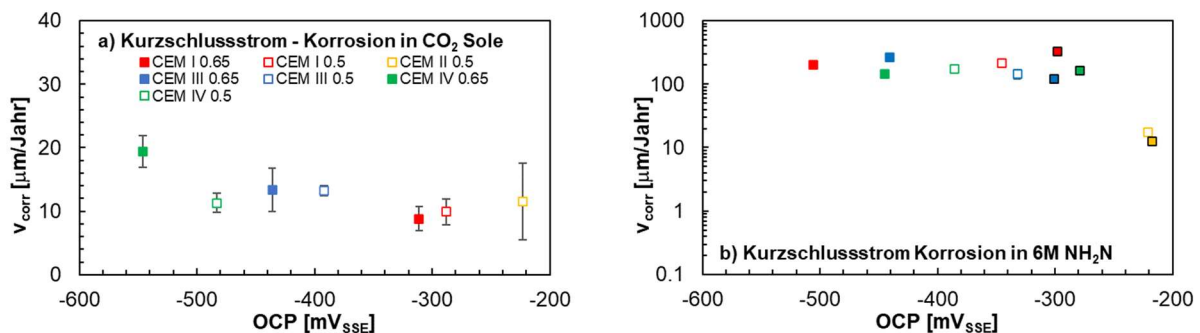


Bild 15 Korrosionsraten aus Kurzschlussstrommessung an Lolyop-Proben ausgelaugt in (a) CO_2 -Sole und (b) $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$

Wie auch aus den geringen Elektrolytwiderständen zu erwarten gewesen war sind die Makrokorrosionsraten nach Auslaugen in $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ (Bild 15 b) um ca. eine Potenz höher als nach Auslaugen in weichem Wasser (Bild 15 a). Nach natürlicher Auslaugung (Bild 15a) liegen die Korrosionsraten bei 10 bis $20 \mu\text{m}/\text{Jahr}$ und nach beschleunigter Auslaugung (Bild 15 b) bei maximal ca. $300 \mu\text{m}/\text{Jahr}$.

Im Vergleich zu den Bildern 14 a) und b) liegen die Makrokorrosionsraten (Kurzschlussstrom bzw. galvanische Korrosionselemente) auf ähnlichem Niveau wie die Mikrokorrosionsraten (Eigenkorrosionsraten). Sowohl aus Eigenkorrosion als auch im Kurzschluss liegen die rate-Korrosionsraten auf einem höheren Niveau als im Allgemeinen in karbonatisiertem Beton in der XC2-Exposition mit $v_{\text{corr}} \approx 5 \mu\text{m}/\text{Jahr}$ [60, 61]. Zur XD2a (CH) Exposition 'Süßwasser' sind dem Autor keine Forschungsergebnisse bekannt.

Insgesamt muss danach mit Korrosionsraten von $20 \mu\text{m}/\text{Jahr}$ (Eigenkorrosion) bis zu $40 \mu\text{m}/\text{Jahr}$ (Eigenkorrosion + Makrokorrosion) bei Initiierung in der XC2 Exposition gerechnet werden.

Abschätzung des Korrosionsrisikos in der XC2-Exposition bei Mörteln

Für Auslaugen könnten die Expositionsklassen XC2 (CH), XD1/XD2a (CH) und XA1c (CH) angesetzt werden [61]. In Tabelle 4 sind die Anforderungen an Betone und ggf. die Bewehrungsüberdeckung in diesen drei Expositionsklassen zusammengestellt.

Tabelle 4: Anforderungen nach SIA 262:2013+C1:2017, SN EN 206+A2:2021, SIA 262/1:2019 +C1:2021 an den Beton und die Überdeckung bei Betonstahl für eine Nutzungsdauer von 50 Jahren angegeben

Expositionsklassen	XC2 (CH)	XD2a/XD1 (CH)	XA1c (CH)
Definition der Expositionsklasse	Nass, selten trocken	Nass, selten trocken Chloridgehalt $\leq 0,5$ g/l Süsswasser (XD2a); Mäßige Feuchte (XD1)	$5.5 \leq \text{pH} \leq 6.5$ $15 \leq \text{CO}_2 \leq 40$ mg/l (...)
Anforderungen an die Zusammensetzung	Sorte A: $w/c \leq 0.65$; $Z \geq 280$ kg/m ³ ; C20/25;	Sorte D oder E: $w/c \leq 0.5$; $Z \geq 300$ kg/m ³ ; C30/37;	Sorte C oder D: $w/c \leq 0.5$; $Z \geq 300$ kg/m ³ ; C30/37 (Sorte D); C25/30 (Sorte C);
Anforderung an Dauerhaftigkeitsprüfungen	keine	$\text{KW} \leq 5.0$ mm/Jahr ^{0.5} ($\text{FT} \leq 2500$ oder 300g/m^2)	($\text{KW} \leq 5.0$ mm/Jahr ^{0.5}) ($\text{FT} \leq 2500$ g/m ²) (D)
Anforderungen an die Betondeckung	$c_{\text{min}} = 25$ mm $c_{\text{nom}} = 35$ mm	$c_{\text{min}} = 30$ mm $c_{\text{nom}} = 40$ mm	keine

In prEN 1992-1-1:2022 [62] wird für die Anforderungen in der XC, XD und XS-Exposition nicht nur die Zeit bis zur Korrosionsinitiierung (Einleitungsphase t_{ini}) sondern auch eine Korrosionsphase berücksichtigt. Damit wird die tatsächliche Schädigungsgefahr, d.h. die Korrosion der Bewehrung beachtet und nicht z.B. nur der Karbonatisierungsfortschritt. Dies erlaubt bei vernachlässigbar geringen Korrosionsraten geringere Anforderungen an den Beton und die Überdeckung zu wählen, als allein durch den Karbonatisierungsfortschritt erforderlich wären (z.B. Expositionsklassen XC3 und XC1). Jedoch unter Ansatz einer mittleren Korrosionsrate von konstant $v_{\text{corr}} = 40$ $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ als Worst-Case Szenario ergäbe sich bei einem tolerierbaren Korrosionsabtrag von $x_{\text{corr}} = 50$ μm nach [62] eine maximal zulässige Korrosionszeit von 1.25 Jahren. Damit würde eine Korrosionsphase bei einer Initiierungszeit von 48.75 statt 50 Jahren nicht ins Gewicht.

Aus Bild 14 und 15 kann gefolgert werden, dass in der Expositionsklasse XC2 die Einleitungsphase und damit die Anforderungen an Dauerhaftigkeitseigenschaften massgebend sind, d.h. die Korrosionsinitiierung wäre zu verhindern. Überschlägig können die Dauerhaftigkeitseigenschaften mit Gl. (2) abgeschätzt werden. Wobei der Ansatz eines Zeitexponenten die Anforderungen an Betonüberdeckung bzw. Dauerhaftigkeitseigenschaft noch entspannen kann.

$$\text{XD2a, XC2 - Auslaugen bzw. Karbonatisierung: } c_{\text{min}} \geq L_{\text{NA}} \text{ bzw. } k_{90\%rF} \cdot \sqrt{t_{\text{SL}}} \quad \text{Gl. (2)}$$

Für die minimalen Überdeckungen nach Tabelle 4 und eine Nutzungsdauer von 50 Jahren ergeben sich die in Tabelle 5 angegebenen Grenzwerte für L_{NA} bzw. $k_{90\%rF}$. Mithilfe der Korrelationen in den Bildern 7, 8 und 10 können dann weiter Anhaltswerte für Grenzwerte für die beschleunigte Auslaugprüfung, die Karbonatisierungsprüfung und die mineralogische Zusammensetzung abgeschätzt werden.

Tabelle 5: Abschätzung der erforderlichen Karbonatisierungs- bzw. Auslaugrate für $t_{SL} = 50$ Jahre

Expositionsklasse	C_{min} [mm] aus Tab. 4 bzw. gewählt	$k_{90\%rF}$ bzw. L_{NA} [mm/Jahr ^{0.5}] aus Gl. (2)	L_{AC} [mm/Jahr ^{0.5}] aus Bild 7	$k_{N,57\%rF}$ [mm/Jahr ^{0.5}]* aus Bild 8
XC2 (CH)	25 Tab. 4	3.5	50	6 (7.8-11.7)**
XD1/XD2a (CH)	30 Tab. 4	4.2	65	9 (11.7-14.5)** >> KW
XA1c (CH)	25 (Wahl)	3.5	50	6 (7.8-11.7)**

*EN 12390-12 bez. 400 ppm CO₂, **wenn die Festigkeit zum Zeitpunkt der Auslagerung (3 Tage Nachbehandlung) 50% der 28 Tage Festigkeit entspricht, erhöht sich die Karbonatisierungsrate um ca. den Faktor 1.3 bzw. bei einer Verlängerung der Nachbehandlungsdauer von 3 auf 28 Tage um den Faktor ca. 1.3-1.6 je nach Bindemitteltyp. Damit entsprechen die Raten aus Tabelle 5 von 6 mm/Jahr^{0.5} bzw. 9 mm/Jahr^{0.5} einem Karbonatisierungskoeffizienten k_N von ca. 7.8-11.7 mm/Jahr^{0.5} bzw. 11.7-14.5 mm/Jahr^{0.5} [62].

Bild 16 vergleicht die Karbonatisierungswiderstände von nach SIA 262/1 geprüften Betonen der Sorten A aus [39] mit den Grenzwerten für $k_{N,57\%}$ (roter Balken) aus Tabelle 5 (Zeile XC2 und XA1c).

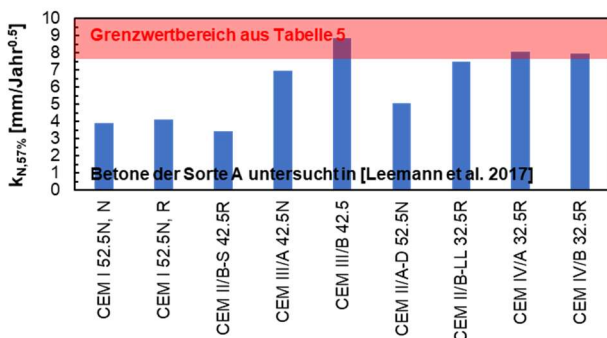


Bild 16 Karbonatisierungsraten aus [39] gemessen nach SIA 262/1 im Vergleich zu abgeschätzten Grenzwerten aus Mörteluntersuchungen nach Tabelle 5

Aus Bild 16 ist erkennbar, dass mit dem konservativ, anhand von den Mörteluntersuchungen abgeschätzten Grenzwerten für die Karbonatisierungswiderstand, nicht alle Betone der Sorte A diese erfüllen. Da gerade CEM III und CEM IV den Karbonatisierungswiderstand aus Tabelle 5 überschreiten, ist ggf. anzunehmen, dass sich gerade diese Mischungen nach Auslaugen bzw. bei Karbonatisierung in feuchten Bedingungen (90% r.F.) besser verhalten, vgl. Bild 8a.

Schlussfolgerungen

Die Korrosionsgeschwindigkeit kann, gemäss der hier durchgeführten Untersuchungen, nach Korrosionsinitiierung in der XC2 Exposition so hoch sein, dass diese für die Lebensdauer eines Bauteils kaum in Rechnung gestellt werden kann. Dauerhaftigkeitsanforderungen sollten deshalb mit dem Ziel erarbeitet werden, die Depassivierung über die gesamte Lebensdauer zu verhindern.

Natürliches Auslaugen und Karbonatisierung bei 90% r.F. sind in etwa ähnlich schnell. Die gefundenen Auslaug- und Karbonatisierungsraten liegen im Rahmen von Literaturdaten, wenn Zementgehalt und Pufferkapazität des Materials ähnlich sind. Daraus kann gefolgert werden, dass Auslaugen und Karbonatisierung in der XC2 Exposition unter den zugrunde liegenden Annahmen gleichermassen dominant sind. Bei geringeren Feuchten in der XC2

Exposition wird Karbonatisierung der massgebende Schädigungsmechanismus. Umgekehrt kann vermutet werden, dass bei geringeren pH-Werten oder stark fließendem Wasser (ggf. in Kombination mit Abrasion durch den Wasserstrom) Auslaugen der massgebende Schädigungsmechanismus in der XC2 Exposition wird.

Sowohl bei Auslaugen als auch bei Karbonatisierung bei hohen Feuchten (90% r.F.) verhalten sich Bindemittel mit puzzolanischen Zusatzstoffen bei gleichem w/CaOr besser als Bindemittel ohne puzzolanische Zusatzstoffe. Zur Berücksichtigung des besseren Verhaltens empfiehlt sich anstelle des w/CaOr das Verhältnis $w/(CaOr+SiO_2)$ zur Beschreibung des Verhaltens in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Bei der Karbonatisierung unter hohen Feuchten zeigte sich, dass die Karbonatisierungsrate insbesondere bei geringen w/b-Werten mit der Zeit abnimmt (die Karbonatisierung mit der Zeit langsamer verläuft). Da Betone mit geringen w/b-Werten zumeist sowieso einen hohen Karbonatisierungswiderstand aufweisen, fällt dies bei der Lebensdauerbemessung in der XC2 Exposition, bzw. der Ableitung von Performance – Grenzwerten kaum ins Gewicht, da die Karbonatisierungsraten bzw. Auslaugraten, die innerhalb üblicher Nutzungsdauern zur Depassivierung führen können, eher bei hohen w/b-Werten und geringen Zementgehalten zu erwarten sind.

Die Korrelation zwischen beschleunigter Auslaugung in Ammoniumnitrat und natürlicher Auslaugung führte zu Beschleunigungsfaktoren zwischen 14,5 und 17,5 und spiegelt Resultate aus der Literatur wider. Auslaugen in 6M NH_4NO_3 könnte als Schnellprüfung in Betracht gezogen werden.

Die Resultate zeigen auch, dass die bisherige Karbonatisierungsschnellprüfung nach SIA 262/1 als Prüfung zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit in der XC2 Exposition herangezogen werden kann. Ggf. wird dabei aber das positivere Verhalten von Bindemitteln mit puzzolanischen Zusatzstoffen nicht erschöpfend erkannt.

Die hier durchgeführten ersten Abschätzungen für Dauerhaftigkeits-Performance-Grenzwerte sind milder als die existierenden Dauerhaftigkeits-Performance-Grenzwerte in den Expositionsklassen XC3 und XC4 (SIA 262, SN EN 206), gleiches gilt für die Anforderungen nach SIA 262 und SN EN 206 in der Expositionsklasse XD2a/XD1 (CH). Dennoch zeigt der Vergleich der Karbonatisierungskoeffizienten von Betonen der Sorte A (XC2, SN EN 206) mit den abgeschätzten Grenzwerten, dass bei manchen Bindemitteln ggf. mit Korrosionsinitiiierung während der Nutzungsdauer gerechnet werden müsste.

Weiterer Forschungsbedarf

Die abgeschätzten Grenzwerte basieren auf Untersuchungen an Mörteln und nicht an Betonen. Die Mörtel weisen (a) höhere Zementgehalte, (b) abweichenden Einfluss der Kontaktzone (c) keine calcitische Gesteinskörnung (d) kleine Probengeometrien mit Einfluss auf die Schnellkarbonatisierungsprüfung auf. Weitere Untersuchungen müssten daher an Betonen erfolgen.

Bisher nicht untersucht ist, ob in der XD2a/XD1 Exposition Auslaugen oder Chlorideintrag massgebend wird. Sollte Auslaugen massgebend sein, könnte das zu einer Entspannung der Performance Anforderungen in der XD2a/XD1 Exposition führen und/oder ein Chloridwiderstand wären zu bedenken. Es sind Untersuchungen zur Performance von Beton in der XD2a/XD1 Exposition mit Karbonatisierungs- bzw. Auslaugwiderständen zu vergleichen.

Es ist bisher kaum untersucht, inwieweit Auslaugen bei fliessendem Wasser die Neutralisierungsgeschwindigkeit beeinflusst. Insbesondere kann Auslaugen in fliessendem Wasser im Wechsel mit Karbonatisierung in der XC4 Exposition Auswirkungen haben.

Alle Untersuchungen fanden an Bindemitteln mit üblichen Zusatzstoffen statt. In zukünftigen Untersuchungen sollten auch rezykliertes Betongranulat und Mischgranulat im Beton bzw. als Bindemittel berücksichtigt werden. Gleiches gilt für calcinierte Tone, AAMs. Auch die Untersuchung von Kombinationen von Zusatzstoffen ist empfehlenswert.

Ferner ist noch genauer zu untersuchen, wie sich Kalkstein als Gesteinskörnung, im Betongranulat, als rezykliertes Feinmaterial oder Zusatzstoff beim Auslaugen und der Karbonatisierung verhält. Experimentelle Untersuchungen können dann durch numerische Untersuchungen erweitert werden.

Literatur

- [1] Poyet S, Le Bescop P, Pierre M, Chomat L, Blanc C (2012) Accelerated leaching of cementitious materials using ammonium nitrate (6M): Influence of test conditions. *European Journal of environmental and Civil Engineering* 16:336-351.
- [2] Larrard, T., Benboudjema, F., Cooiat, J., Torrenti, J., Deleruyelle, F. (2010): Concrete calcium leaching at variable temperature: Experimental data and numerical model inverse identification, *Computational materials Science*, 2010 pp. 35-45
- [3] Phung QT., Maes N., Jacques D., Perko J., De Schutter G., Ye G. (2016) Modelling the evolution of microstructure and transport properties of cement pastes under conditions of accelerated leaching. *Construction and Building Materials* 115:179-192
- [4] Höglund LO, Bengtsson A (1991) Some chemical and physical processes related to the long-term performance of the SFR repository, SFR, Prog. Rep. 91-06 Stockholm, Sweden.
- [5] Torrenti JM., Mainguy M., Adenot F., Tognazzi C. 'modelling of leaching in concrete' *Computational modeling of concrete structures*, de Borst, Bicanic, Mang & Meschke (eds) ISBN9054109467
- [6] RILEM STAR 211-PAE 'Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments' 2013, ISBN 978-94-007-5413-3
- [7] Patel R, Churakov S, Prasianakis N (2021) A multi-level pore scale reactive transport model for the investigation of combined leaching and carbonation of cement paste. *Cement and Concrete composites* <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.10383>
- [8] Miron, GD, Kulik DA, Dmytrieva SV, Wagner T, Kosakowski G, Hingerl F, Lothenbach B (2015) GEMS fit Development Team PSI, ETH, EMPA; <https://gems.web.psi.ch>
- [9] Jacques, D., Wang, L., Martens, E., Mallants, D. (2010): Modelling chemical degradation during leaching with rain and soil water. *Cement and concrete research*, vol. 40, pp. 1306-1313.
- [10] Leemann, A., Lothenbach, B., Siegrist, H., Hoffmann, C. (2010): Influence of water hardness on concrete surface deterioration caused by biofilms in wastewater treatment plants. *International Biodeterioration & Biodegradation*. Vol. 64, pp. 489-498
- [11] Shi Z (2016) Durability of Portland Cement - Calcined Clay - Limestone Blends. PhD at the Department of Chemistry at Aarhus University Denmark.

- [12] Greve-Dierfeld (2022) Corrosion risk in XC2-Exposure. Full text of the final report of the Cemsuisse Projekt `Corrosion risk in XC2 Exposure`.
- [13] Boumaaza M (2020) Experimental investigation of gas diffusivity and CO₂-binding capacity of cementitious materials. Dissertation Technische Universität München.
- [14] Greve-Dierfeld S, Lothenbach B (...) De Belie N (2020) Understandig the carbonation of concrete with supplementary materials: A critical review by RILEM TC 281-CCC. *Materials and Structures* 53:136.
- [15] Jiang C, Jiang L, Tang X, Gong J, Chu H (2021) Impact of calcium leaching on mechanical and physical behaviours of high belite cement pastes. *Construction and Building Materials* 286:122983
- [16] Wan K., Li L., Sun W. (2013) Solid-liquid equilibrium curve of calcium in 6 mol/L ammonium nitrate solution. *Cement and Concrete Research* 53:44-50
- [17] Carde C., Francois R., Torrenti J.M. (1996) Leaching of both calcium hydrates and C-S-H from paste: modeling the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research* 26:1257-1268
- [18] Jansson H, Snibb R, Bohlin K, Lofgren I (2017) Carbonation of concrete with mineral additions. XXIII Nordic Concrete Research Symposium, Aalborg Denmark
- [19] Wan X, Wittmann FH, Zhao TJ, Jiang FX (2009) Chloride penetration into concrete. *Key Engineering Materials* 400-402:181-186.
- [20] Shah V, Scrivener K, Bhattacharjee B, Bishnoi S (2018) Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. *Cement Concr Res* 109:184–197.
- [21] Auroy M, Poyet S, Le Bescop P, Torrenti JM (2015) Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 74:44–58.
- [22] Babaahmadi A, Tang L, Abbas Z, Martensson P (2015) Physical and mechanical properties of cementitious specimens exposed to an electrochemically derived accelerated leaching of calcium. *International Journal of Concrete Structures and Materials* 9(3):295–306.
- [23] Kamali, S., Gerard, B., Moranville, M. (2008) Modelling the leaching kinetics of cement-based materials – influence of materials and environment. *Cement and Concrete Composites* 25:451-458
- [24] Leemann A, Lothenbach B, Hoffmann C (2010) Biologically induced concrete deterioration in a wastewater treatment plant assessed by combining microstructural analysis with thermodynamic modeling. *Cement and Concrete Research* 40:1157–1164.
- [25] Georget F, Prevost JH, Huet B. (2018) Reactive transport modelling of cement paste leaching in brines. *Cement and Concrete Research*.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.015>
- [26] Torrenti J, Nguyen V, Colina H, Maou F, Benboudjema F, Deleruyelle F (2008) Coupling between leaching and creep of concrete. *Cement and Concrete Research* 38:816-821.
- [27] Constantinides G (2002) The elastic properties of calcium leached cement pastes and mortars: A multi scale investigation. Dissertation Masachusetts institute of Technology
- [28] Yu Y (2017) Numerical analysis of mineralogical and mechanical deterioration of cementitious materials under various leaching and external sulfate attack. PhD thesis

- School of engineering and information technology the University of New South Wales Australia.
- [29] Lagerblad B (2005) Carbon dioxide uptake during concrete life cycle – State of the art. Swedish Cement and Concrete Research Institute SE-100 44 Stockholm, CBI Report 2:2005 ISBN 91-976070-0-2, ISSN 0346-8240.
- [30] Lagerblad B. (2001) Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions. TR-01-27
- [31] Lagerblad B., Trägårdh J. (1994) Conceptual model for concrete long-time degradation in a deep nuclear waste repository. Technical Report 95-21 SKB
- [32] Jaques D, Perko J, Seetharam S, Mallants D, Govarts J (2013) Modelling long-term evolution of cementitious materials used in waste disposal. Some results of a coordinated research project IAEA-TECDOC-1701
- [33] Leemann A, Loser R, Münch B, Lura P (2017) Steady-state O₂ and CO₂ diffusion in carbonated mortars produced with blended cements. *Mater Struct* 50:247. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1118-3>
- [34] Papadakis VG, Vayenas CG, Fardis MN (1991) Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *ACI Mater J* 88:363–373
- [35] Phung T (2015) Effects of carbonation and calcium leaching on microstructure and transport properties of cement pastes. PhD thesis TU-Delft.
- [36] Catinaud S., Beaudoin JJ., Marchand J. (2000) Influence of limestone addition on calcium leaching mechanism in cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 30:1961-1968.
- [37] EN 16757:2021, Sustainability of construction works - Environmental product declarations - Product Category Rules for concrete and concrete elements
- [38] Thiery M (2005) Modelisation de la carbonation atmospherique des materiaux cimentaire. PhD thesis Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [39] Leemann A, Moro F (2017) Carbonation of concrete: the role of CO₂ concentration, relative humidity and CO₂ buffer capacity. *Mater Struct* 50:30. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0917-2>
- [40] Perlot, C., Verdir, J., Cascasses, M. (2006): Influence of cement type on transport properties and chemical degradation: Application to nuclear waste storage. *Materials and structures*, vol. 39, pp. 511-523.
- [41] Larrard T, Benboudjema F, Cooiat J, Torrenti J, Deleruyelle F (2010): Concrete calcium leaching at variable temperature: Experimental data and numerical model inverse identification, *Computational Materials Science* 2010:35-45
- [42] Yin S, Chen Y, Yang Y, Huang H, Lv H (2018) Effect of supplementary cementitious materials on the resistance of cement paste to carbonic acid water. *Fib structural concrete* DOI: 10.1002/suco.201700226
- [43] Leemann A, Nygaard P, Kaufmann J, Loser R (2010) Relation between carbonation resistance, mix design and exposure of mortar and concrete, *Cement and Concrete Composites* 62:33–43

- [44] Wierig H (1985) Longtime studies on the carbonation on concrete under normal outdoor exposure. RILEM Seminar on the Durability of Concrete Structures under normal outdoor exposure. Mater Struct 18:323. <https://doi.org/10.1007/BF02472928>
- [45] Newlands M (2001) Development of a simulated natural carbonation test of selected CEM II concretes. Dissertation, University Dundee
- [46] Menzel K (1988): Karbonatisierungszellen - Ein Beitrag zur Korrosion in karbonatisiertem Beton. Werkstoffe und Korrosion 39:123-129.
- [47] Andrade C, Castillo A (2003) Evolution of reinforcement corrosion due to climate variations. Materials and Corrosion 54:379-386.
- [48] Rath S, Sanchaon P, Klomjit P, Tangtermsirikul S (2021) Effects of Carbonation on Corrosion Rate of Reinforcing Steel in Different Concrete and Repair Materials. Engineering Journal 25(6):75-86.
- [49] Angst U, Moro F, Geiker M, Kessler S, Beushausen H, Andrade C, Lahdensivu J, Köliö A, Imamoto K, Greve-Dierfeld S, Serdar M (2020) Corrosion of steel in carbonated concrete: Mechanisms, practical experience, and research priorities – A critical review by RILEM TC 281-CCC. RILEM Technical Letters
- [50] Stefanoni M, Angst U, Elsener B. (2018) Electrochemistry and capillary condensation theory reveal the mechanism of corrosion in dense porous media. Scientific Reports 8:7407
- [51] Snyder KA, Feng X, Keen BD, Mason TO (2003) Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH⁻, K⁺ and Na⁺ concentrations. Cement and Concrete Research 33:793- 798.
- [52] Goni S, Moragues A, Andrade C (1989) Influence of the conductivity and the ionic strength of synthetic solutions which simulate the aqueous phase of concrete in the corrosion process. Maaterials de Construcción 39(215):19-28.
- [53] Ortolan V, Pacheco F, Mezzomo P, Tutikian B, Mancio M (2019) Evaluation of the influence of pH and ionic strength of pore solution on the corrosion resistance of concrete with partial substitution of cement by silica fume. CONSEC Brazil June 2019
- [54] Poursaee A (2016) Corrosion of Steel in Concrete Structures. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering 61.
- [55] Warkus J (2012) Einfluss der Bauteilgeometrie auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl in Beton bei Makroelementbildung. Dissertation RWTH Aachen.
- [56] Alonso C, Andrade C, Gonzalez JA (1988) Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. Cement and Corrosion Research 8:687-698.
- [57] Hunkeler F, Greve-Dierfeld S (2019) Karbonatisierung von Beton und Korrosionsgeschwindigkeit der Bewehrung im karbonatisierten Beton. ASTRA VSS Nr. 696
- [58] Justness H (2002) Calcium nitrate as corrosion inhibitor for reinforced concrete. Proceedings of the international conference `Innovations and developments in concrete materials construction. 9-11 September 2002 Dundee UK.
- [59] Sagoe-Crentsil K, Glasser F (1993) Green rust – iron solubility and the role of chloride in the corrosion of steel at high pH. Cement and Concrete Research 23:785-791.

- [60] Stefanonie M, Angst U, Elsener B (2019) Influence of calcium nitrate and sodium hydroxide on carbonation-induced steel corrosion in concrete. *Corrosion Journal* 75(7):737-744.
- [61] Greve-Dierfeld S. v. (2022) Leaching, carbonation and corrosion of PC and more clinker efficient binders. *fib congress* 12 to 16 June 2022 in Oslo, Norway
- [62] Hallgren M, Andrade C, Greve-Dierfeld Sv, Izguerdo D, Toutlemonde F, Vestergaard-Nison C (2022): Background Document to Chapter 6 of pR EN 1992-1-1.
- [63] draft *fib Model Code for Concrete Structures 2020*. Federation International du Beton. Ch. du Barrage, Station 18 CH-1015 Lausanne, Switzerland.
- [64] Hlaváček P, Ebell G, Gluth G, Kühne HC, Mietz J (2019) Betonstahlkorrosion in Geopolymerbetonen bei Angriff von Kohlenstoffdioxid und Chlorid. Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 18910 N/1
- [65] Andrade C, Gonzalez JA (1978) Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Materials and Corrosion* 29(8):515-519. <https://doi.org/10.1002/maco.19780290804>
- [66] Stefanoni M (2018) The corrosion of steel in near-neutral porous media - Corrosion rate in carbonated concrete. Doctoral Thesis ETH Zurich.