

Literature study on the rate and mechanism of carbonation of lime in mortars

Literaturstudie über Mechanismus und Grad der Karbonatisierung von Kalkhydrat im Mörtel

The hardening kinetics of a lime based mortar is based on the uptake of carbon dioxide from the ambient air. The presence of water vapour is required in order to enable the reaction between the CO₂ and the lime (calcium hydroxide). Via this reaction the hardening of air lime is net uptaker of CO₂.

An extensive literature study was made on the fundamentals of the carbonation process in mortars with different compositions. The results of the study indicate that carbonation ranges from 80 % up to 90 %. It is clear that the mechanism and the kinetics of the carbonation depend strongly on the mineralogy, texture of mortars, type of additive used, the lime use for the mortar, the width of the walls, thickness of the mortar (less carbonation when mortar depth increases) as well as the timeframe allowing for the carbonation process to take place.

Under natural conditions, actual building practice and depending on the thickness of the mortar/plaster, carbonation takes between a few weeks and several years. The results of this study were used for the environmental footprint study in order to calculate the capture of CO₂ that occurs progressively during the hardening of a building materials containing lime.

Keywords: Carbonation rate; hardening; carbonation mechanism; CO₂; carbonation front; hydrated lime

Die Erhärtung von Kalkhydrat als Bindemittel von Mörteln basiert auf der Aufnahme von Kohlendioxid aus der Umgebungsluft. Um die Reaktion zwischen CO₂ und dem Kalkhydrat (Calciumhydroxid) zu ermöglichen, muss Wasser in gasförmigem Zustand vorhanden sein. Bei dieser Reaktion ist der Luftkalk (Kalkhydrat) der Nettoaufnehmer des CO₂ aus der Luft.

Eine umfangreiche Literaturstudie über die Grundlagen des Karbonatisierungsprozesses in Mörteln verschiedener Zusammensetzungen führte zum Ergebnis, dass sich der endgültige Karbonatisierungsgrad zwischen 80 % und 90 % einpendelt. Der Mechanismus und die Kinetik der Karbonatisierung hängen stark ab von den verwendeten Mineralien im Mörtel, der Textur des Mörtels, den verwendeten Additiven, der Menge des Kalkhydrats in der Mörtelzusammensetzung, den Wanddicken der mörtelenthaltenden Wände, der Dicke der Mörtelschichten sowie dem Zeitrahmen, in dem der Karbonatisierungsprozess stattfindet.

Unter natürlichen Umständen, gängiger Baupraxis und je nach Dicke/Einbautiefe des Putzes/Mörtels karbonatisiert das Kalkhydrat innerhalb weniger Wochen oder während vieler Jahre. Die Ergebnisse dieser Studie wurden in einer Umweltstudie verwendet. Zur Berechnung des CO₂-Fußabdrucks von verschiedenen Mörtelprodukten wurde hier eine geschätzte Menge CO₂ berücksichtigt, die während der Aushärtung von kalkbasiertem Mörtel progressiv gebunden wird.

Stichworte: Karbonatisierungsgrad; Aushärtung; Karbonatisierungsmechanismus; CO₂; Karbonatisierungsfront; Kalkhydrat

1 Introduction

The term "lime," in spite of being used broadly and loosely, refers to a product derived from limestone in an industrial process known as calcination. Naturally occurring limestone is formed under the natural conditions in sea deposits which undergo geological processes. The limestone, which is composed almost exclusively of calcium carbonate [CaCO₃], transforms into quicklime (CaO; reaction 1) by applying heat [1] into a process known as calcination at high temperature in kilns. When slaked with water, quicklime transforms into hydrated lime (Ca(OH)₂; reaction 2).

Quicklime reaction:



1 Einleitung

Branntkalk wird in einem industriellen Prozess aus Kalkstein hergestellt. Natürlich vorkommender Kalkstein wird unter natürlichen Bedingungen in Meeressedimenten abgelagert und durch geologische Prozesse gebildet. Der Kalkstein, der fast ausschließlich aus Calciumkarbonat CaCO₃ besteht, wird zu Brantkalk CaO (Reaktion 1) reduziert, indem man große Hitze [1] auf ihn einwirken lässt. Dieser Prozess, der bei hohen Temperaturen in Brennöfen stattfindet, wird als Kalzination bezeichnet. Durch das Ablöschen mit Wasser wird aus Brantkalk Kalkhydrat Ca(OH)₂ (Reaktion 2).

Brantkalk:



Hydrated lime (known as slaked lime), reaction:



The carbonation reaction in mortars and other alkaline materials is a rather complex mechanism composed of diffusion of the CO_2 through the pore structure and its dissolution in the capillary pore water where its reaction with calcium hydroxide occurs with the precipitation of calcium carbonate crystals (CaCO_3 ; reaction 3) known as hardening mechanism.

Carbonation of lime mortars:



For a better understanding of this reaction mechanism in mortars, research has been carried out to clarify the diffusion and the reaction speed. Based on gas diffusion in a porous medium, *Van Balen* [2] provided the very first one-dimensional modelling of the lime mortar carbonation, taking into account the combined CO_2 diffusion with water (vapour) transfer. This research has identified the interrelationship between CO_2 diffusion and water content in the mortar, considering the water produced from the carbonation reaction itself. Numerical models show that the carbonation reaction starts quickly on the outer surface of the lime mortar and the CO_2 diffusion controlled phase starts when the mortar has dried enough. The quick start and fast blockage is due to the limited diffusion resistance at start and due to the blockage of diffusion resulting from the water produced by carbonation [2], [3], [4]. This reaction runs in all of lime based materials, and is accompanied by pH decrease in the carbonated areas. The carbonation is the fundamental process for the hardening of lime containing plasters and mortars functionality [4], [5]. Fig. 1 illustrates the lime cycle and the hardening process through the life time of a lime product from the extraction, processing, transportation, use phase (hardening) and the end of life.

Lime mortars in building practices have been used successfully since ancient times. The reaction proceeds slowly and continues until either all calcium hydroxide has reacted or all capillary water is evaporated by the heat produced during carbonation.

Extensive studies have been carried out in the last 20 to 30 years providing evidence and support of the carbonation process and the carbonation rate in ancient and new lime containing mortars across Europe. The scope of this paper consists in:

1. assessing the quality of the data published in literature on the issues related to carbonation rate, and list the main controlling factors (composition of mortars, chemical reaction, wall thickness, relative humidity, and so on)
2. assess the carbonation rate versus time and make use of this data within environmental footprint studies
3. provide recommendation for future work on carbonation related issues.

2 Methodology

In order to identify and screen only the publications which would provide responses to the issues within the scope of

Kalkhydrat (bekannt auch als Löschkalk):



Die Karbonatisierung von Mörteln ist ein komplexer Mechanismus. CO_2 diffundiert durch die Porenstruktur der Feststoffe und löst sich im kapillaren Porenwasser auf. Die folgende Aushärtungsreaktion des Kohlendioxids mit Kalziumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hat die Abscheidung von Calciumkarbonat-Kristallen CaCO_3 (Reaktion 3) zur Folge.

Karbonatisierung von Kalkmörtel:



Um ein detaillierteres Verständnis dieser Reaktion im Mör-
tel zu erlangen, wurden Forschungen bezüglich der Diffu-
sions- und der Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt.
Basierend auf der Gasdiffusion in porösen Medien ent-
wickelte *Van Balen* [2] das erste, eindimensionale Modell
der Kalkmörtelkarbonatisierung, das die CO_2 -Diffusion
und den Wasser (Dampf)-Transfer berücksichtigt. Seine
Forschungsarbeit hat den Zusammenhang zwischen der
 CO_2 -Diffusion und dem Wassergehalt des Mörtels, unter
Berücksichtigung des Wassers, das durch die Karbonatisie-
rung selbst entsteht, beschrieben. Numerische Modelle
zeigen, dass die Karbonatisierung an der Außenfläche des
verbauten Kalkmörtels schnell in Gang kommt und die
durch die CO_2 -Diffusion bedingte Phase erst dann beginnt,
wenn der Mörtel trocken genug ist. Der schnelle Start und
die Blockade am Anfang ist auf den geringen Diffusions-
widerstand zu Beginn und auf die Blockade der Diffusion
durch das im Verlauf des Karbonatisierungsprozesses pro-
duzierte Wasser zurückzuführen [2], [3], [4]. Diese Reak-
tion findet in allen Putzen und Mörteln statt. Sie hat eine
Verminderung des pH-Wertes in den karbonatisierten Be-
reichen und die Aushärtung zur Folge [4], [5].

Bild 1 verdeutlicht den Zyklus, den Kalk als Mörtelzusatz vom Abbau über die Verarbeitung, den Transport, die Nutzungsphase (Aushärtung) bis zum Ende durchläuft.

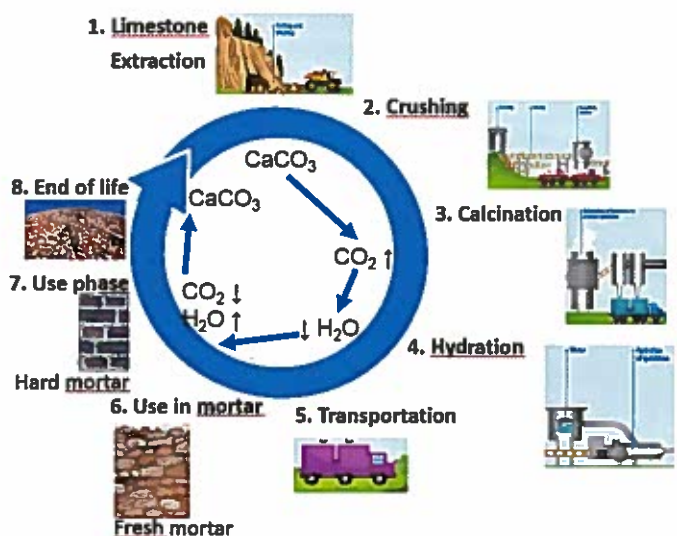


Fig. 1. Illustration of the full cycle of lime used in mortar application

Bild 1. Abbildung des vollständigen Kalkzyklus in Mörtel-
anwendungen

the paper a set of criteria were selected and used for the quality assessment of the published literature:

- Studies shall cover ancient and new mortars.
- Literature covers air-lime mortars only.
- Based on “accurate” analytical methods used from the 80’s–90’s;
 - Testing conditions and samples shall be reported clearly and in sufficient detail.
 - Publication shall use multiple methods.
 - Results shall be consistent between different methods.
- The conditions and the location where the mortars were sampled should be reported.
- The results shall report on strength development.
- The results shall provide qualitative/quantitative information about the carbonation level.

Long term results on ancient mortars (centuries), shall provide:

- qualitative and if possible quantitative information about the occurrence of portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

For publications dealing with recent mortar carbonation shall report:

- as a function of the time and if possible of the depth (i. e. the distance between the surface exposed to the atmosphere and the area considered).
- as far as possible under natural carbonation conditions (in terms of CO_2 pressure, CO_2 concentration, relative humidity).

2.1 Screening procedure and selection of the key literature on carbonation

From a quick check in published peer-review literature around 100 publications were initially selected which could respond to the scope of study and section criteria defined in introduction and methodology sections respectively. Since not all these studies were conducted with primary aim to investigate lime carbonation, a thorough screening based on the expert judgement, was conducted to refine their relevance, reliability and adequacy to respond to the scope of this study. Fig. 2 shows the classification of the literature for meeting the scope of the litera-

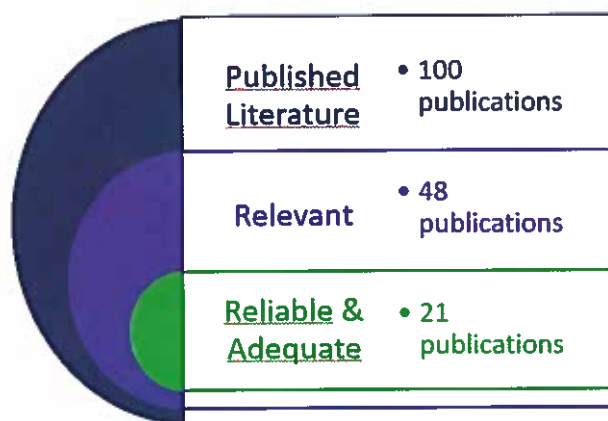


Fig. 2. Selection and classification criteria for the carbonation related issues

Bild 2. Auswahl der Literatur nach den Klassifizierungskriterien der Karbonatisierung

Kalkmörtel wurde in der Baupraxis seit der Antike erfolgreich verwendet. Die Karbonatisierung schreitet langsam voran und setzt sich fort, bis entweder das gesamte Calciumhydroxid reagiert hat oder das gesamte, kapillare Wasser verdunstet ist.

In den letzten 20 bis 30 Jahren wurden ausführliche Studien durchgeführt, die Hinweise und Beweise für den Karbonatisierungsprozess und auf den Karbonatisierungsgrad in alten und neuen, kalkbasierten Mörteln quer durch Europa geben. Der Umfang dieser Arbeiten besteht in:

1. der Beurteilung der Qualität der in der Literatur veröffentlichten Daten in Bezug auf den Karbonatisierungsgrad und die Auflistung der Haupteinflussfaktoren (Zusammensetzung der Mörtel, chemische Reaktion, Wanddicke, relative Feuchte usw.)
2. der Beurteilung des Karbonatisierungsgrads bezüglich der Zeit und seiner Anwendung in Umweltstudien
3. der Bereitstellung von Empfehlungen für zukünftige Forschungsarbeiten über die Karbonatisierung.

2 Methodik

Um jene Publikationen zu identifizieren und nur die themenrelevanten im Detail zu überprüfen, wurden eine Reihe von Kriterien erarbeitet, die für die Qualitätsbeurteilung der veröffentlichten Literatur verwendet wurden:

- Die Studien sollen alte und/oder neue Mörtel behandeln.
- Die Veröffentlichungen beziehen sich auf Luftkalk-Mörtel.
- Die Bedingungen, unter denen, und die Orte, an denen die Mörtel beprobt wurden, müssen beschrieben sein.

Literatur über (jahrhunderte-) alten Mörtel soll:

- basieren auf präzisen, analytischen Methoden, die zwischen 1980 und 1990 verwendet wurden.
- qualitative und wenn möglich quantitative Informationen über das Auftreten von Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geben.

Veröffentlichungen, die die Karbonatisierung jüngerer Mörtel behandeln, sollen:

- über Untersuchungen berichten, die innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte durchgeführt wurden, um sicherzustellen, dass moderne, genaue, analytische Methoden genutzt wurden.
- die Karbonatisierung als eine Funktion der Zeit und wenn möglich der Eindringtiefe (der Distanz zwischen der an die Luft angrenzenden Oberfläche und des betrachteten Bereichs) beschreiben.
- die Ergebnisse unter Verwendung verschiedener Methoden überprüfen.
- die Karbonatisierung so weit wie möglich unter natürlichen Karbonatisierungskonditionen (z. B. in Bezug auf CO_2 -Druck, CO_2 -Konzentration, relative Luftfeuchtigkeit) untersuchen.
- detaillierte, quantitative Informationen über den Grad der Karbonatisierung geben.

2.1 Filterprozess und Auswahl der Schlüsselliteratur über Karbonatisierung

In einer ersten Auswahl veröffentlichter, begutachteter Literatur wurden zunächst rund 100 Veröffentlichungen

ture review. In total only 21 publications fulfilled majority of the criteria set in section 2, therefore were considered as reliable and adequate to respond to the issues of carbonation on lime based mortars. More details on the screening procedure can be found in [6].

2.2 Main methodologies reported in published literature

Lawrence [7] made a summary of all the methods used over the years to characterise the carbonation rate and or carbonation processes in mortars:

1. Phenolphthalein method (colorimetric method)
2. X-Ray Diffraction (XRD)
3. Thermogravimetric method
4. Gravimetric method
5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)
6. Elemental analysis
7. Scanning Electron Microscope (SEM)
8. Optical microscopy
9. Raman Spectroscopy
10. Velocity of ultra-sound
11. Chemical titration
12. Using pH Meter; ...

In addition to the above methods and to investigate the composition of the mortars other methods are also reported in literature such as 1. Image analysis; 2. Thin sections; 3. Polished sections as reported in [8], [9]. Since some methods were the most reported and provided reliable results, we have selected them within this section for a more detailed description of the advantages and drawbacks.

Phenolphthalein is a chemical compound often used in titrations. It turns colorless in acidic or near neutral solutions ($\text{pH} < 8.2$). It starts to be visible at pH about 8.2 and changes color completely at pH about 9.8. This method is frequently used to detect the carbonation of mortars by spraying phenolphthalein on a fresh broken surface of mortar. Where the surface is stained deep pink it indicates the presence of the highly alkaline portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), whereas uncoloured areas indicate that the portlandite has carbonated into neutral calcite as visualised in Fig. 3. Phenolphthalein method determines mainly the evolution of the carbonation front over time. One known limitation is related to a certain inaccuracy in the method since the phenolphthalein does not change sharply its color at alkaline pH values [7].

identifiziert, die dem Rahmen der Studie in etwa entsprechen. Da diese Studien nicht alle mit dem primären Ziel, Kalkkarbonatisierung zu untersuchen, durchgeführt wurden, wurden sie durch die Beurteilung eines Experten überprüft in Hinsicht auf ihre Relevanz und Zuverlässigkeit in Bezug auf die Kriterien aus dem vorhergehenden Abschnitt. Bild 2 zeigt die Klassifizierung der untersuchten Literatur. Insgesamt erfüllten nur 21 Veröffentlichungen einen Großteil der Kriterien aus Abschnitt 2 und wurden deswegen als zuverlässig und adäquat genug betrachtet, um das Thema der Karbonatisierung von Kalkhydrat im Mörtel zu beschreiben. Mehr Details zum Filterungsprozess werden in [6] erläutert.

2.2 Wichtigste Untersuchungsmethoden, über die in veröffentlichter Literatur berichtet wird

Lawrence [7] hat eine Zusammenfassung über alle in den vergangenen Jahren verwendeten Methoden erarbeitet, mit denen der Karbonatisierungsgrad und/oder der Karbonatisierungsprozess im Mörtel untersucht werden kann:

1. Phenolphthalein-Methode
2. Röntgenbeugung (XRD)
3. Thermogravimetrische Methode
4. Gravimetrische Methode
5. Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)
6. Elementaranalyse
7. Rasterelektronenmikroskop (SEM)
8. Optische Mikroskopie
9. Raman-Spektroskopie
10. Geschwindigkeit des Ultraschalls
11. Chemische Titration
12. Einsatz von pH-Meter; ...

Zusätzlich zu den genannten Methoden werden in der Literatur auch andere Methoden, wie 1. Bildanalyse; 2. Dünne Scheiben; 3. Polierte Scheiben [8], [9] genannt, um auch die Zusammensetzung des Mörtels zu untersuchen. Die Vor- und Nachteile einiger Methoden, über die am häufigsten berichtet wird, werden im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

Phenolphthalein ist eine chemische Verbindung, die oft in Titrationen verwendet wird. Es ist farblos in sauren oder fast neutralen Lösungen ($\text{pH} < 8,2$). Bei einem pH-Wert von ungefähr 8,2 beginnt es sichtbar zu werden und es ändert die Farbe vollständig bei einem pH-Wert von etwa 9,8. Diese Eigenschaft nutzt man, um die Karbonatisierung

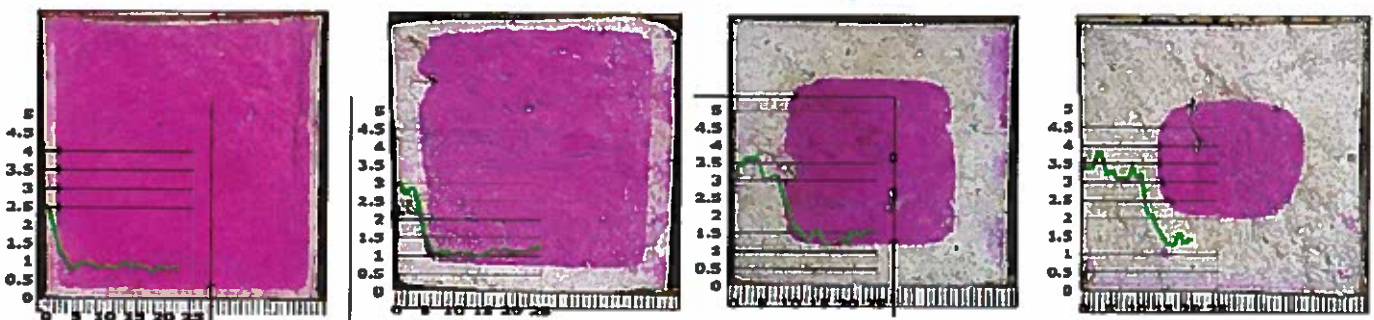


Fig. 3. Illustration of the carbonation front over time (days) as measured with the phenolphthalein method [7]

Bild 3. Karbonatisierung im Verlauf der Zeit (Tage), sichtbar gemacht mit Hilfe der Phenolphthalein-Methode [7]

X-Ray Diffraction (XRD) is the second most reported method for the identification of mineralogy of crystalline materials [7]. The XRD data complement other results from the petrographical and chemical analyses [8], [9]. The identification of the nature of the binder is easily made with X-ray diffraction. Moreover, the possible use of Mg-rich limestone for the preparation of the binder is generally clear from the X-ray diffraction patterns. Hydrated calcium silicates or -aluminates can point towards the use of hydraulic binders. According to [10], [11] the mineralogical analysis can make a distinction between different types of hydraulic binders commonly used in mortars. Moreover, X-ray diffraction allows verifying the degree of carbonation of the binder as shown in Fig. 4. However, the conversion may be incomplete, even after several years. X-ray diffraction also enables to identify possible pozzolanic admixtures, which are sometimes too fine to be recognisable in thin sections [8]. One known limitation of the XRD is the quantification of the relative proportions of different materials (i. e. portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) below its detection limit of 2 %. Some authors [12] conclude in their articles that the "slaked lime" is fully carbonated. Because hydrated lime is only a minor component of mortars, portlandite can therefore not be detected in this material if the carbonation level of the hydrated lime exceeds 90 %.

Thermogravimetric (TG) method is frequently used for the compositional analysis of materials, since it measures the weight loss resulting from the thermal decomposition of remaining portlandite in the mortar as the dehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ occurs between 400 and 520 °C. TG is a technique that, although limited in scope to those reactions taking place with a change in weight, gives results that are intrinsically quantitative. Typical TG/DTG curves for partially carbonated lime mortar shown in Fig. 5, present the research work of [7], [13]. This author also points out that on one hand it is important to have a good knowledge of the material being analysed (elementary analysis, mineralogy) and on the other hand the measurement of the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cement and some hydraulic limes can be understated when the material also contains tricalcium silicate (C_3S).

From the description of the methods and their respective limitations, it is clear that a combination of several methods within a study is imperative in order to have con-

von Mörtel sichtbar zu machen. Man sprüht Phenolphthalein auf eine frisch gebrochene Mörteloberfläche. Wenn sich die Oberfläche dunkelrosa einfärbt, zeigt dies die Anwesenheit von hoch alkalischem Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ an, wohingegen ungefärbte Bereiche darauf hindeuten, dass das Portlandit zu Calcit karbonatisiert wurde (s. Bild 3). Die Phenolphthalein-Methode erlaubt vor allem, die Entwicklung der Karbonatisierungsfront über die Zeit zu beobachten. Die Methode ist jedoch mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, da die Verfärbung des Phenolphthaleins nicht scharf begrenzt bei einem eindeutigen pH-Wert eintritt [7].

Röntgendiffraktometrie (XRD) ist die am zweithäufigsten genutzte Methode. Sie erlaubt die Identifikation kristalliner Stoffe [7]. Die XRD-Daten ergänzen Ergebnisse aus der petrografischen und chemischen Analyse [8], [9]. Die Identifikation der Art der in den untersuchten Mörteln genutzten Bindemittel wird mit Hilfe einer Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Man kann z. B. die Verwendung von magnesiumreichem Kalkhydrat als Bindemittel deutlich in den Röntgendiffraktogrammen erkennen. In den Mustern erkennbare, hydratisierte Calciumsilikate oder -aluminat weisen auf die Verwendung von hydraulischen Bindemitteln hin. Nach [10], [11] kann die mineralogische Analyse ebenfalls zwischen verschiedenen Arten von hydraulischen Bindemitteln unterscheiden, die häufig in Mörteln verwendet werden. Auch die Identifizierung von möglichen, puzolanischen Beimischungen, welche manchmal zu gering sind, um sie in dünnen Scheiben zu erkennen, ist möglich [8]. Darüber hinaus erlaubt die Röntgendiffraktometrie die Verifizierung des Grads der Karbonatisierung der Bindemittel (s. Bild 4). Der Prozess kann auch noch nach mehreren Jahren unvollständig sein. Bei der XRD-Methode ist die Quantifizierung von Materialien unter der Nachweisgrenze von 2 % nur eingeschränkt möglich. Wenn der Karbonatisierungsgrad des hydratisierten Kalks 90 % überschreitet, kann Portlandit, als sehr kleiner Bestandteil des Mörtels, daher häufig mit der XRD-Methode nicht nachgewiesen werden. Einige Autoren [12] folgern aus diesem Grund in ihren Artikeln, dass „gelöschter Branntkalk“ immer vollständig karbonatisiert wird.

Die thermogravimetrische (TG) Methode (oder die abgeleitete thermogravimetrische Methode DTG) wird häufig für die Analyse der Zusammensetzung von Materialien verwendet. Bei Temperaturen zwischen 400 und 550 °C ver-

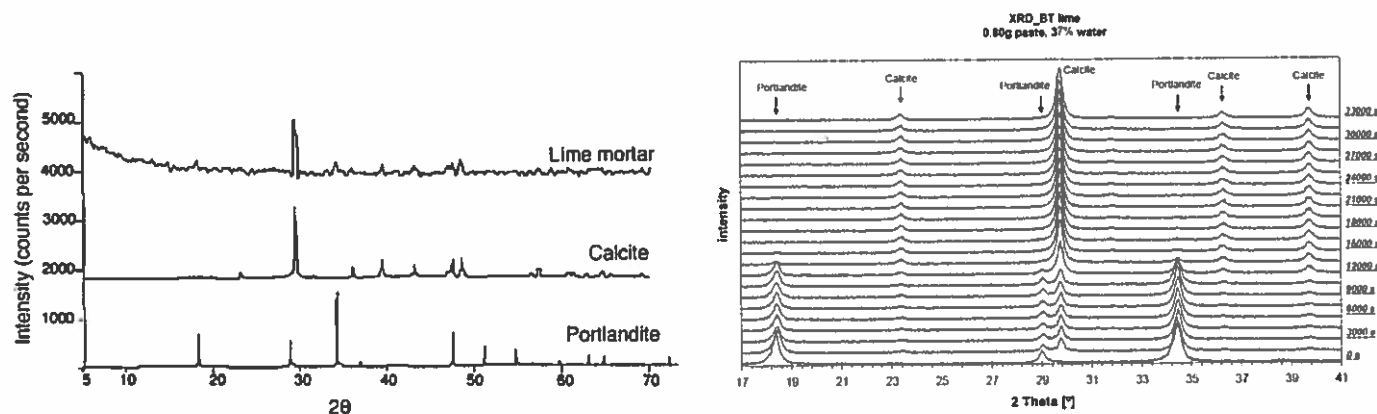


Fig. 4. XRD diffraction patterns for portlandite, calcite and lime mortar [7] and XRD patterns of commercial lime hydrate BT lime paste with 37 % water during carbonation [11]

Bild 4. XRD-Beugungsmuster für Portlandit, Calcit und Kalkmörtel [7] und XRD-Muster von kommerziellem Kalkhydrat BT Kalkpaste mit 37 % Wasser während der Karbonatisierung [11]

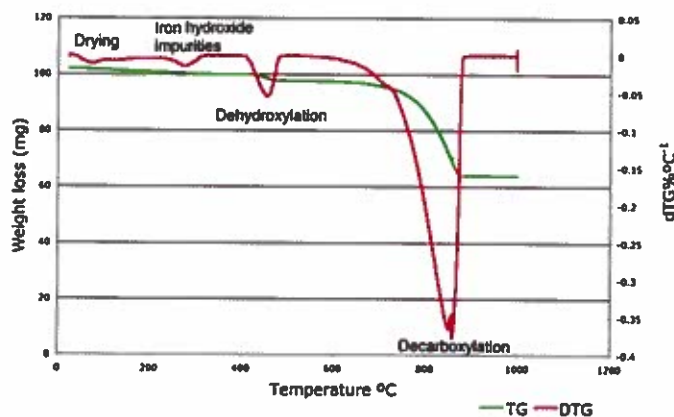


Fig. 5. Typical TG/DTG curves for a partially carbonated lime mortar [7]

Bild 5. Typische TG/DTG-Kurven für einen teilweise karbonatisierten Kalkmörtel [7]

sisted and validate the results. In the results section a summary of the main findings will be summarized making reference to the different methods being reported in the published literature.

3 Results

3.1 Carbonation rate reported in literature on old mortars

From the published literature an overview about the analytical results performed on ancient mortars is reported in [6] based on the studies carried out in:

1. ancient, byzantine and later buildings in Greece from 15th to 16th century [12]
2. medieval building in Pisa 12th to 16th century [14]
3. anatolian buildings 1st to 3rd and 15th century [15]
4. basilian monastery of Fragala in Sicily 6th to 9th century, 11th century and 17th to 18th century [16].

From the samples no portlandite was identified by the XRD method. Nevertheless the results from the thermogravimetric analyses lead to the conclusion that portlandite occurs in almost all 600 to 1000 years old mortar samples. If one assumes that these old mortars were consisting of a mixture of 1 (mass) part of calcium hydroxide and 2 (mass) parts of aggregates, it can be estimated that for the tests performed by [12], the carbonation level of the hydrated lime is around 80 % (or higher if the aggregates were partly consisting of calcium carbonate). From more detailed analyses performed by [14], it can be deduced that the carbonated levels of the hydrated lime in the 600 to 900 years old mortars are ranging between 60 % and 80 %. In all cases it is worth mentioning that no detailed information is provided in the publications about the depth of the mortar sampling. It is therefore not possible to check the consistency of the above results in relation with the time and spatial progress of the carbonation front in the mortars.

In addition to the above results, portlandite was clearly identified:

- by [17] in a 2000 years old “slaked lime” that was stored in a lime pit built by the Gallo-Romans. The depth of the lime sample from the surface exposed to the atmosphere was around 40 cm.

liert noch vorhandenes Portlandit Ca(OH)_2 sein chemisch gebundenes Wasser. Dies hat einen messbaren Gewichtsverlust zur Folge. TG ist eine Technik, die quantitative Ergebnisse liefert. Typische TG/DTG-Kurven für teilkarbonatisierten Kalkmörtel (s. Bild 5) findet man in den Forschungsarbeiten [7], [13]. Lawrence [7] deutet darauf hin, dass es bei den Messungen wichtig ist, gute Kenntnisse über das zu analysierende Material zu besitzen (Elementaranalyse, Mineralogie), da die gemessenen Mengen von Ca(OH)_2 in Zement und einigen hydraulischen Kalken zu gering bewertet werden können, wenn das Material auch Tricalciumsilikat C_3S enthält.

Aus der Beschreibung der verschiedenen Methoden und ihren jeweiligen Einschränkungen folgt zwangsläufig, dass eine Studie eine Kombination aus mehreren Methoden enthalten sollte. Die verschiedenen, hieraus resultierenden Einzelergebnisse ergänzen sich. Sie müssen auf Plausibilität und Übereinstimmungen hin geprüft werden, um das Endergebnis einer Untersuchung zu bestätigen.

3 Ergebnisse

3.1 Überblick über die Veröffentlichungen bezüglich des Karbonatisierungsgrades alter Mörtel

Ein Überblick über die in der veröffentlichten Literatur zu findenden, analytischen Ergebnisse von Untersuchungen an alten Mörteln ist in [6] dargestellt. Es handelt sich hierbei um Studien, die durchgeführt wurden an:

1. alten, byzantinischen und späteren Gebäuden aus dem 15. bis 16. Jahrhundert in Griechenland [12]
2. mittelalterlichen Gebäuden aus dem 12. bis 16. Jahrhundert in Pisa [14]
3. anatolischen Gebäuden aus dem 1. bis 3. und 15. Jahrhundert [15]
4. dem brasilianischen Kloster San Philippo di Fragalà auf Sizilien, 6. bis 9. Jahrhundert, 11. Jahrhundert und 17. bis 18. Jahrhundert [16].

Portlandit konnte in keiner der untersuchten Proben mit Hilfe der XRD-Methode identifiziert werden. Die Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Analysen lassen jedoch die Schlussfolgerung zu, dass es in fast allen 600 bis 1000 Jahre alten Mörtelproben vorkommt. Wenn man davon ausgeht, dass diese alten Mörtel aus einer Mischung aus 1 (Massen-) Teil Calciumhydroxid und 2 (Massen-) Teilen Zuschlagstoff bestehen, kann abgeschätzt werden, dass das Kalkhydrat zu ungefähr 80 % karbonatisiert ist (oder mehr, wenn die Zuschlagstoffe teilweise aus Calciumkarbonat bestanden) [12]. Aus den detaillierteren Analysen, die von [14] durchgeführt wurden, kann abgeleitet werden, dass sich der Karbonatisierungsgrad des Kalkhydrats in den 600 bis 900 Jahre alten Mörteln zwischen 60 % und 80 % bewegt. Erwähnenswert ist, dass in keiner Veröffentlichung detaillierte Informationen über die Beprobungstiefe der Mörtelproben gegeben wurden. Es ist daher nicht möglich, die oben genannten Resultate in Bezug auf die Zeit und den räumlichen Fortschritt der Karbonatisierungsf front im Mörtel zu nutzen.

Zusätzlich zu den oben genannten Ergebnissen wurde Portlandit eindeutig identifiziert:

- in einem 2000 Jahre alten „Löschkalk“, der in einer gallo-romanischen Kalkgrube gelagert wurde. Die Be-

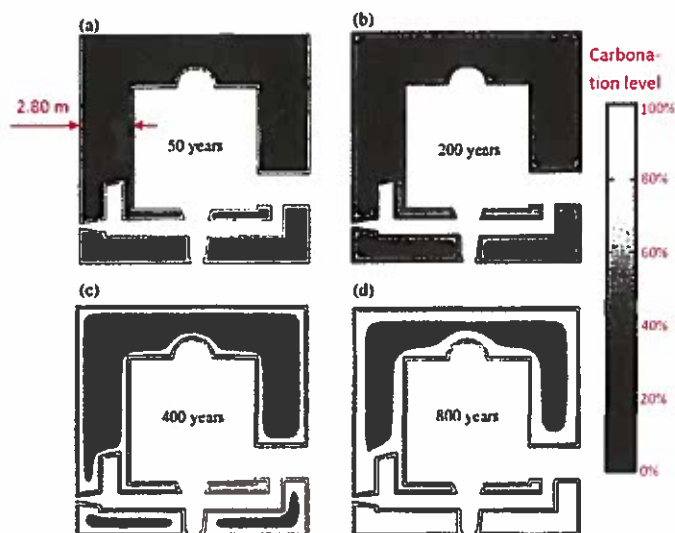


Fig. 6. Relative carbonation of the mortars in the Ancient tower of Pavia in the 11th century (AD) calculated at: (a) $t = 50$ years, (b) $t = 200$ years, (c) $t = 400$ years, (d) $t = 800$ years [19]

Bild 6. Karbonatisierung des Mörtels im historischen Turm von Pavia im 11. Jahrhundert (AD), berechnet für: (a) $t = 50$ Jahre, (b) $t = 200$ Jahre, (c) $t = 400$ Jahre, (d) $t = 800$ Jahre [19]

- by [18] in a mortar sample sampled in a depth of 65 cm from the surface of the Defense wall of Den Bosch (NL) that was built in the 14th to 15th century (AD).

Based on analytical tests and a carbonation modelling, [19] could demonstrate that the mortar in the inner core of the multiple leaf walls that were used for the construction of the ancient tower of Pavia in the 11th century (AD) was by far not carbonated in some areas as shown in Fig. 6, due to the large wall thickness and low CO_2 diffusion potential.

3.2 The carbonation front

The results of the reported studies contribute to research carried out on lime mortar carbonation models and on the carbonation process in general. According to the model used by [2] the development of the carbonation front with time is approximately described by first Fick law of diffusion the Equation (4):

$$x = K \cdot \sqrt{t} \quad (4)$$

where

- x distance between the surface and the carbonation front
- t time elapsed
- K a constant

The Eq. (4) was confirmed by many measurements e.g. [7], [13], [21] as well as by the observations made by [19]. In tests performed by [21], it was shown that the constant K increases in proportion to the rise of the Water to Binder (W/B) ratio.

The depth of carbonation is usually identified after spraying a pH indicator (usually phenolphthalein) which

probungstiefe der Kalkprobe, von der an der Luft liegenden Oberfläche aus gemessen, betrug etwa 40 cm [17].

- in einer Mörtelprobe aus dem Verteidigungswall in Den Bosch (NL), der im 14. bis 15. Jahrhundert (n. Chr.) errichtet wurde. Die Probe stammte aus einer Tiefe von 65 cm [18].

Aufgrund analytischer Tests und einer Modellierung der Karbonatisierung konnte [19] zeigen, dass der Mörtel, der für den Bau des historischen Turms von Pavia im 11. Jahrhundert (AD) verwendet wurde, im inneren Kern der mehrschaligen Wände in manchen Bereichen wegen der großen Wanddicke und des geringen CO_2 -Diffusionspotentials bei weitem nicht vollständig karbonatisierte, wie in Bild 6 gezeigt.

3.2 Die Karbonatisierungsfrent

Die Tiefe der Karbonatisierung wird üblicherweise durch Besprühen einer frisch gebrochenen Probe mit einem pH-Indikator (normalerweise Phenolphthalein) sichtbar gemacht. Der Indikator führt in einem bestimmten pH-Intervall zu einer Verfärbung. Zonen mit hohem pH-Wert (d. h. Zonen mit niedrigem Karbonatisierungsgrad) können so innerhalb der Mörtelproben klar identifiziert werden, s. Abschnitt 2.2, Bild 3. Da sich Zonen mit niedrigem und hohem Karbonatisierungsgrad bei Anwendung dieser Methode deutlich unterschieden, wurde das Prinzip der Karbonatisierungsfrent von der Wissenschaft eingeführt.

Das Fortschreiten der Karbonatisierungsfrent in Abhängigkeit der Zeit und der Tiefe ist in Bild 7a) dargestellt. Die Verteilung des Karbonatisierungsgrades selbst ist komplexer. Bild 7b) zeigt den Karbonatisierungsgrad in Abhängigkeit von der Tiefe zu einem bestimmten Zeitpunkt [20].

Entsprechend dem von [2] verwendeten Modell wird das Fortschreiten der Karbonatisierungsfrent mit der Zeit in etwa durch die erste Ficksche Diffusionsgleichung (4) beschrieben:

$$x = K \cdot \sqrt{t} \quad (4)$$

mit

- x Tiefe der Karbonatisierungsfrent zur Zeit t
- t Zeit, die seit Beginn der Karbonatisierung verstrichen ist
- K Konstante

Gleichung (4) wurde durch viele Messungen z. B. [7], [13], [21] sowie durch die Beobachtungen von [19] bestätigt. In den von [21] durchgeführten Tests wurde gezeigt, dass sich die Konstante K in Abhängigkeit des Anstiegs des Wasser-Bindemittel-Verhältnisses (W/B) vergrößert.

Nach [22] ist der Faktor K nicht von speziellen Eigenschaften des Materials abhängig und kann deswegen nur durch Experimente ermittelt werden. Mit Hilfe der Testergebnisse von [7], [13] kann die Konstante K für Kalkmörtel, die der natürlichen, nicht forcierten Karbonatisierung ausgesetzt sind, auf ungefähr $1 \text{ mm}/(\text{Tag})^{1/2}$ festgelegt werden. Wenn man K -Werte berücksichtigt, die zwischen 0,8 und $1,2 \text{ mm}/(\text{Tag})^{1/2}$ liegen, entspricht das Fortschreiten der Karbonatisierungsfrent über die Zeit den in Bild 8 berechneten Kurven.

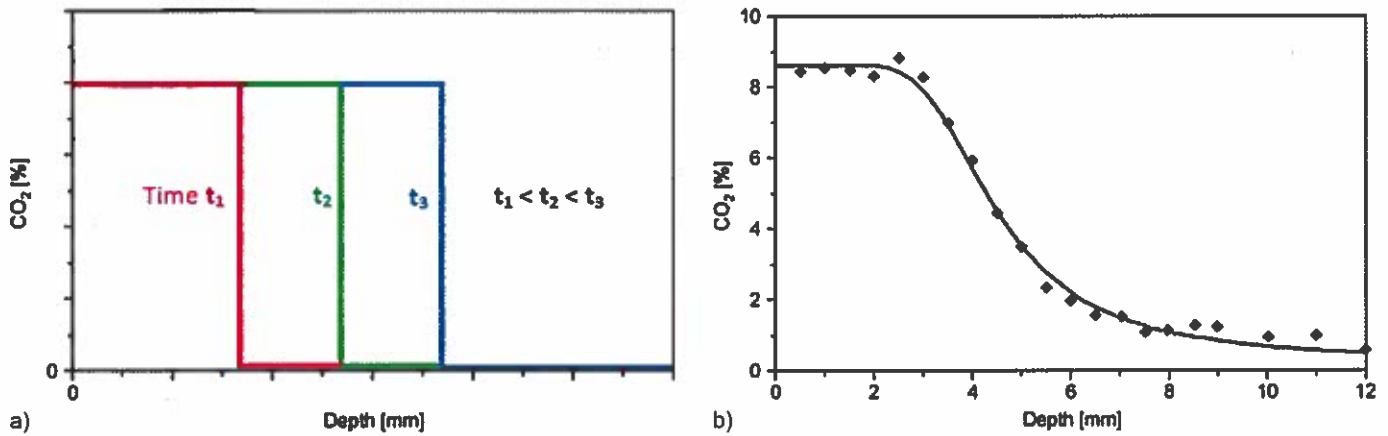


Fig. 7. Simplified (a) versus typical (b) depths of carbonation profiles in mortars as function of the time

Bild 7. Fortschreiten der Karbonatisierungsfront (a) und des Karbonatisierungsgrades (b) im Mörtel in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Tiefe

changes its colour in a certain pH interval as described in the methodology section. As a result, zones with high pH (corresponding to zones with low carbonation levels) can be clearly identified as shown in Fig. 2 within the mortar samples. Since the zones with low and high carbonation levels can be sharply distinguished when using this method, the concept of carbonation front was rapidly adopted by scientists. Accordingly an ideal distribution of the CO_2 uptake (equivalent to the carbonation level) in the mortar as a function of the time and the distance (as depicted in Fig. 7(a)) was assumed. In reality the propagation of the carbonation is more complex than generally assumed. As shown by [20] the real depth carbonation profile at a given time is closer to the one presented in Fig. 7(b).

According to [22], the factor K does not relate to specific properties of the material and can therefore be only determined in experiments. Thus if one uses the test results carried out by [7], [13], it can be calculated that the constant K is approximately equal to $1 \text{ mm}/(\text{day})^{1/2}$ for lime-based mortars exposed to natural unforced carbonation. If one considers K values ranging between 0.8 and $1.2 \text{ mm}/(\text{day})^{1/2}$, the development of the carbonation over time can be calculated as displayed in Fig. 8.

As already mentioned the carbonation levels ahead of the carbon front are not well studied. In this respect only two publications [7], [13] from the same author were found. In these articles the results from three series of carbonation tests conducted on non-hydraulic lime mortars and different types of aggregates (oolitic stone, bio-clastic stone and silica sand) are shown in Fig. 9.

As can be seen from Fig. 9 all carbonation profiles are looking basically similar to the ones measured by [20]. When comparing the carbonation front determined by the phenolphthalein method with the levels of carbonation measured at different depths, it results that in general the carbonation level close to the carbonation front is ranging between 40 and 60 %.

Ahead of this front, it is difficult to conclude how the carbonation level is varying with the further depth and time. Indeed from the different tests, it results that:

- in some cases the carbonation level apparently decreases in a nearly linear manner from levels of 30 % down to 0 % within 15 mm

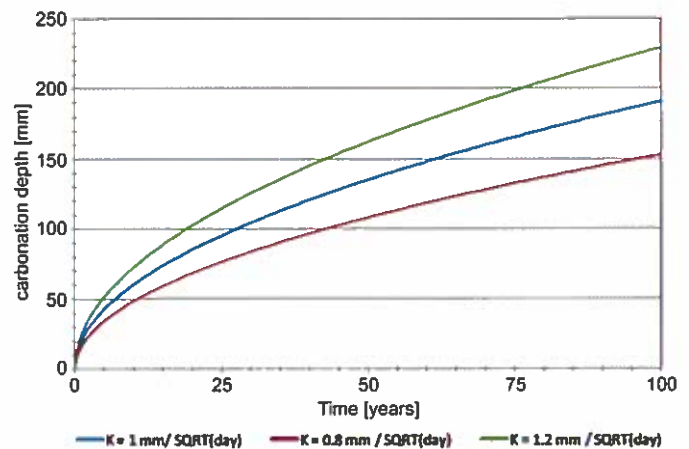


Fig. 8. Progression of the carbonation front over time for different K values

Bild 8. Fortschritt der Karbonatisierungsfront über die Zeit für verschiedene K -Werte

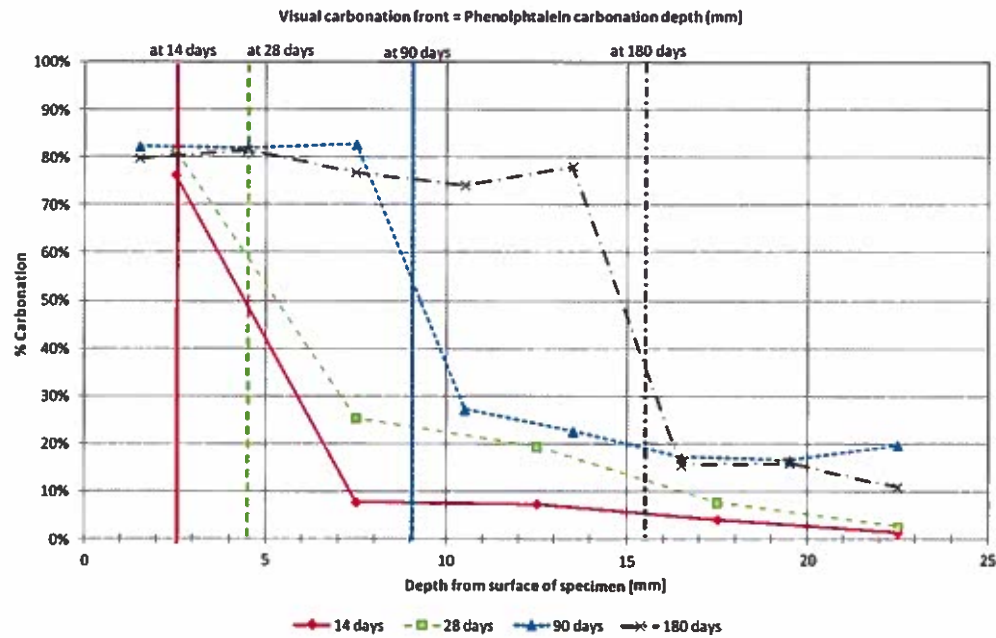
Zwei Veröffentlichungen [7], [13] des gleichen Autors beschäftigen sich eingehender mit dem Verlauf des Karbonatisierungsgrades in nicht-hydraulischen Kalkmörteln. In ihnen wurden die Ergebnisse aus drei Karbonatisierungstestserien mit verschiedenen Zuschlagstoffen (oolithischer Stein, bio-klastischer Stein und Quarzsand) ausgewertet (s. Bild 9):

Die Karbonatisierungsprofile, ermittelt in Abhängigkeit von der Tiefe bzw. der Zeit, ähneln denen, die von [20] aus Messungen gewonnen wurden. Der Karbonatisierungsgrad nahe der Karbonatisierungsfront liegt zwischen 40 und 60 %.

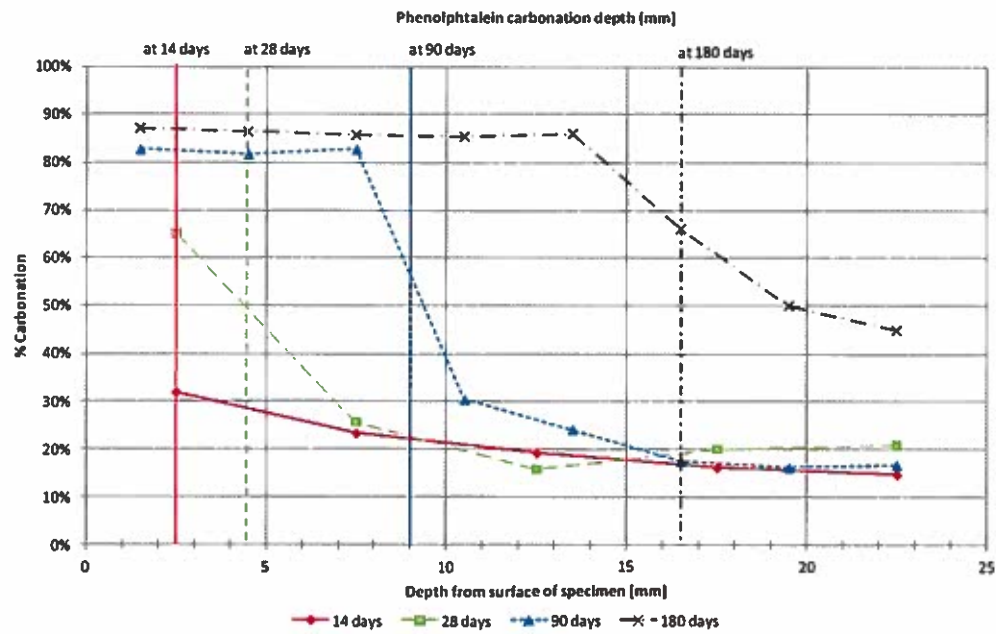
Der Verlauf des Karbonatisierungsgrades vor der Karbonatisierungsfront ist schwieriger zu interpretieren. Aus den verschiedenen Kurven ergibt sich, dass:

- sich in einigen Fällen der Karbonatisierungsgrad weiterhin verringert
- in anderen Fällen der Karbonatisierungsgrad beinahe konstant bleibt.

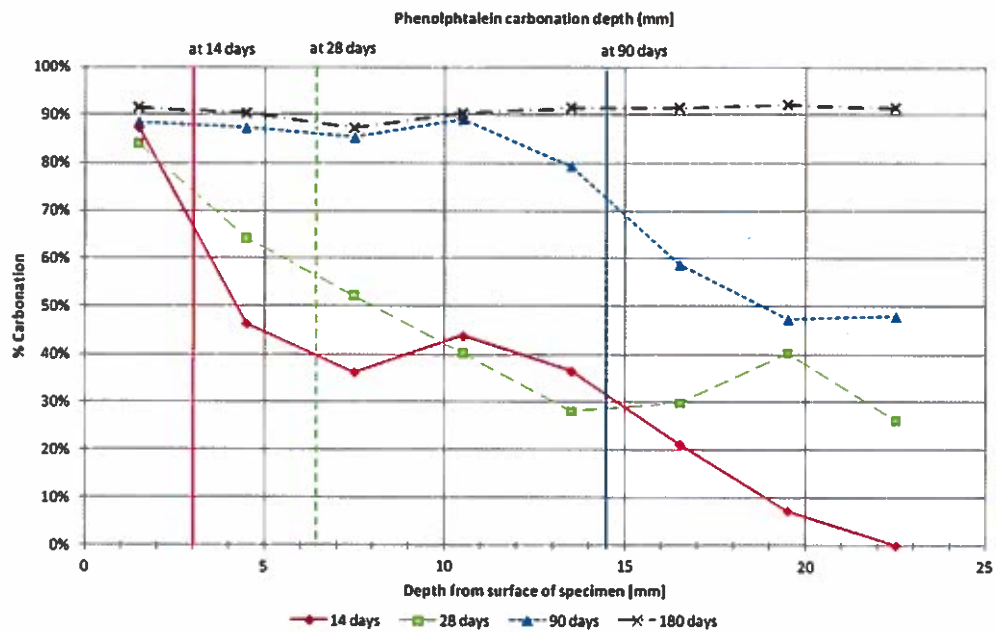
In jedem Fall gilt jedoch, dass es auch vor der Karbonatisierungsfront eine Zone gibt, in der der Karbonatisierungsgrad größer 0 % ist. Man verfügt heutzutage jedoch nicht über ausreichende Informationen, um den durchschnitt-



a)



b)



c)

Fig. 9. Carbonation profiles vs. time and depth from the surface for a) oolitic stone, b) bioclastic stone, c) silica sand based mortars
Bild 9. Karbonatisierungsgrad in Abhängigkeit von Zeit und Eindringtiefe für Mörtel basierend auf a) oolithischem Stein, b) bio-klastischem Stein, c) Quarzsand

- in other cases the carbonation levels remain almost constant at levels of around 20 % at least within the depths investigated during the tests.

From these tests it can be at least concluded that there is a zone ahead of the carbonation front where the carbonation levels are definitely not equal to 0 %. However there is no sufficient information available nowadays to assess the size of this zone and the average carbonation.

3.3 Factors affecting the carbonation rate

As a general comment regarding the research carried out during the last two or three decades on mortar carbonation, it is important to point out that the assessment of the final level of carbonation of mortars is definitely not the primary objective of the scientific work. The main interest is generally focusing on the carbonation speed and the factors that influence this rate. From the literature revised within this review is clear that when final carbonation levels are mentioned in publications, a preliminary check has to be performed, so as to verify that the mortar sample could in fact reach the maximal carbonation level within the duration of the test. Indeed if this condition is not met, published carbonation levels do represent indefinite mixes between high carbonation levels (behind the carbonation front) and low carbonation levels ahead of it [5], [6], [7], [11], [13], [23] to [27]. From the collected data, it can be seen that if one considers only those tests that fulfil the above mentioned criteria, the carbonation levels behind the carbonation front are usually ranging between 80 and 92 %.

Higher levels of carbonation were occasionally discovered but it is worth mentioning that these levels were in particular found when CO₂ rich atmosphere (i. e. up to 100 %) was used during the tests. This observation is confirmed by [27] who states that carbonation under accelerated conditions results in high degrees of carbonation. On the other hand, [23], [24], [27] mention that when a high CO₂ concentration is used, heat generated during the rapid reaction leads to the evaporation of water, thus resulting into a strong decrease of the carbonation rate.

Another factor that may influence the final carbonation level is the age of the lime putty as mentioned by [29]. Indeed according to this study mortars made with long-term aged putty mortars have the highest degree of carbonation.

Other factors mentioned in literature which have an impact on the carbonation rate are the following:

- The temperature rise causes the increasing of CO₂ reaction rate and slower carbonation front advancement [7], [11].
- During the carbonation reaction an increase in the relative humidity up to 95 % has been recorded and it decreases after the reaction has been finished [11], [30].
- The amount of water is critical for the carbonation reaction as it is needed for dissolution of calcium hydroxide and CO₂ while high water content hinders the diffusion of the CO₂ [11], [30].
- CO₂ diffusion slows with increasing of filler concentration [31].
- Decline in the quality of mortars due to dissolution and leaching away caused by atmospheric exposure [32]
- Thickness of the walls [19]
- Composition of the walls [7], [13].

lichen Karbonatisierungsgrad innerhalb dieser Zone genauer zu beurteilen.

3.3 Faktoren, die den Karbonatisierungsgrad beeinflussen

Ganz allgemein ist anzumerken, dass die Erforschung des maximalen Karbonatisierungsgrades von Mörtel während der letzten zwei oder drei Dekaden nicht das Hauptziel der wissenschaftlichen Arbeit war. Das Hauptinteresse galt eher der Karbonatisierungsgeschwindigkeit und den Faktoren, die diese beeinflussen. Werden jedoch maximale Karbonatisierungsgrade genannt, so muss bei deren Beurteilung überprüft werden, ob die Testdauer lang genug war, um innerhalb der Mörtelprobe einen maximalen Karbonatisierungsgrad erreichen zu können [5], [6], [7], [11], [13], [23] bis [27]. Bei den gemessenen Graden, die dieses Kriterium erfüllten, lagen die hinter der Karbonatisierungsfrost gesammelten Werte für den maximalen Karbonatisierungsgrad meist zwischen 80 und 92 %.

Höhere Karbonatisierungsgrade wurden gelegentlich gemessen, wenn die Proben während der Tests einer mit CO₂ angereicherten Umgebungsluft (z. B. bis zu 100 %) ausgesetzt wurden. Dies wurde durch die Veröffentlichung [27] bestätigt, in der erläutert wird, dass unter beschleunigenden Bedingungen höhere Karbonatisierungsgrade erreicht werden können. Andererseits erwähnen [23], [24], [27], dass die durch eine hohe CO₂-Konzentration bedingte, schnellere Reaktion eine höhere Wärmeentwicklung bewirkt. Diese führt zu einer verstärkten Wasserverdunstung und somit zu einer starken Verminderung der Karbonatisierung.

Ein weiterer Faktor, der den maximalen Karbonatisierungsgrad beeinflusst, ist das Alter des Kalkteigs, wie durch [29] erwähnt. Dieser Studie zufolge erreicht Mörtel, der mit langzeitgealtertem Mörtelkitt hergestellt wurde, den höchsten Karbonatisierungsgrad.

Andere Faktoren, die in der Literatur erwähnt werden und die einen Einfluss auf den Karbonatisierungsgrad haben, sind die Folgenden:

- Ein Temperaturanstieg bewirkt einen Anstieg der CO₂-Reaktionsrate und einen langsameren Fortschritt der Karbonatisierungsfrost [7], [11].
- Wasser ist für die Karbonatisierung wichtig, da es für die Reaktion des Calciumhydroxids mit CO₂ gebraucht wird. Andererseits wird durch einen hohen Wassergehalt die Diffusion des CO₂ be- oder verhindert [11], [30].
- Die CO₂-Diffusion vermindert sich mit einem Anstieg der Dichte des Füllanteils [31].
- Während der Karbonatisierungsreaktion wird ein Anstieg der relativen Luftfeuchtigkeit bis zu 95 % gemessen. Diese verringert sich wieder, wenn die Reaktion abgeschlossen ist [11], [30].
- Rückgang der Mörtelqualität durch Auflösung und Durchsickerung, verursacht durch atmosphärische Einflüsse [32]
- Dicke der Wände [19]
- Zusammensetzung der Wände [7], [13].

3.4 Einfluss des Karbonatisierungsgrades auf Lebenszyklusanalysen

Um die Umweltauswirkungen von 17 verschiedenen Mörteltypen, Mauermörtel, Außenputzmörtel und Innenputz-

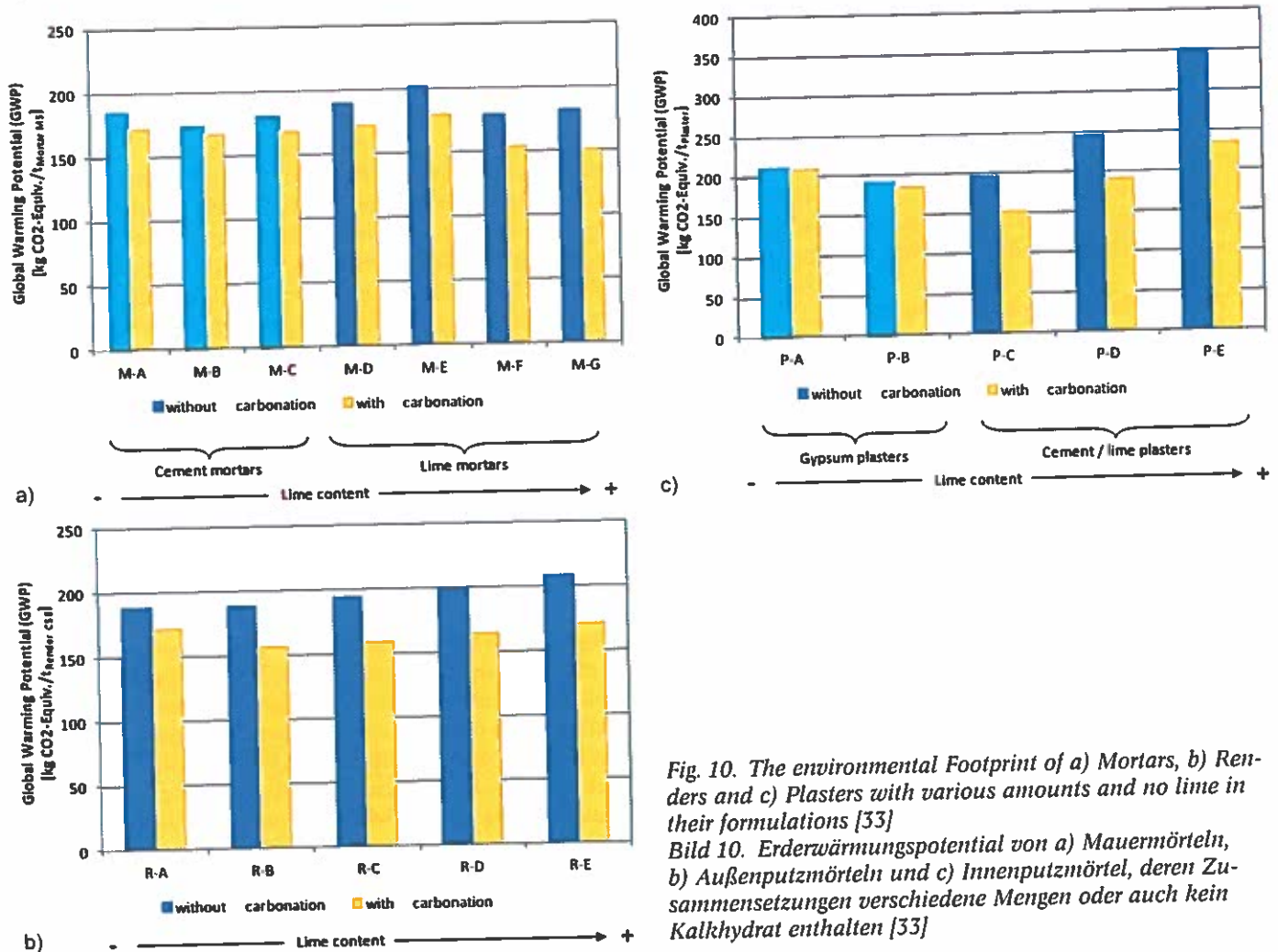


Fig. 10. The environmental Footprint of a) Mortars, b) Renders and c) Plasters with various amounts and no lime in their formulations [33]

Bild 10. Erderwärmungspotential von a) Mauermörteln, b) Außenputzmörteln und c) Innenputzmörteln, deren Zusammensetzungen verschiedene Mengen oder auch kein Kalkhydrat enthalten [33]

3.4 Link of the carbonation rate with environmental footprint studies

A study was carried out by [33] to assess the environmental footprints of 17 different types of mortars, renders and plasters (referred hereafter globally as mortars). In this study all environmental impacts occurring during the production and the carbonation during the use phases were considered. Renders and plasters whose thickness is limited to very few centimetres can be considered as having reached their final carbonation levels, i. e. 80 to 92 % within 1 to 2 years which is largely within the 100 years time span used generally in life cycle assessment (LCA's) studies. One of its major outcomes was that the carbonation of lime based mortars which occurs during the hardening phase can lead to a significant reduction of the overall Global Warming Potential (GWP) of the products (Fig. 10). In this calculation [33], the amount of sequestered CO₂ was based on the outcome of a preliminary bibliographical review of scientific articles dealing with the carbonation process of mortars, confirmed by a more extensive publication [6].

4 Discussion

From the publications about ancient mortars, it can be concluded that a 100 % carbonation of the pure air lime based ancient mortars is never found if adequate and accu-

mörtel, zu untersuchen (nachstehend global als Mörtel bezeichnet), wurde von [33] eine Umweltstudie durchgeführt. In dieser Studie wurden alle Umwelteinflüsse ermittelt, die aus der Produktion und der Karbonatisierung während der Verwendungsphase resultieren. Bei Außenputzmörteln und Innenputzmörteln, deren Einbaudicke auf einige wenige Zentimeter begrenzt ist, kann man davon ausgehen, dass sie innerhalb der 100 Jahre, die in Lebenszyklusanalysen (LCA) im Allgemeinen als Zeitraum berücksichtigt werden, ihren maximalen Karbonatisierungsgrad erreichen. Sie sind innerhalb von 1 bis 2 Jahren schon zu 80 bis 92 % karbonatisiert. Eine wesentliche Schlussfolgerung dieser Studie besteht daher darin, dass die Karbonatisierung von kalkbasiertem Mörtel, die während der Aushärtungsphase auftritt, zu einer signifikanten Reduzierung des Erderwärmungspotenzials (GWP) des Produkts führt (Bild 10). In Bericht [33] basiert die berücksichtigte Menge an gebundenem CO₂ auf dem Ergebnis einer vorläufigen, bibliografischen Untersuchung von wissenschaftlichen Artikeln, die den Karbonatisierungsprozess von Mörtel beschreiben. Diese Menge wurde durch eine umfangreichere Veröffentlichung bestätigt [6].

4 Diskussion

Aus den Veröffentlichungen über alte Mörtel kann geschlossen werden, dass eine 100%ige Karbonatisierung von reinem, auf Luftkalkbasis hergestelltem Mörtel nie ge-

rate analytical methods had been used. From several measurements mentioned in the articles it is difficult to calculate precisely the carbonation level of the mortars as different assumptions (e.g. about the mass compositions of the mortar or the chemical composition of the aggregates) need to be made. For old mortars, historical sources can be used to assess their composition. It can then be estimated that the carbonation level of several centuries old mortars is generally in the order of magnitude of 80 to 90 % if these mortars were close to the surface and exposed to the atmosphere.

These results fit quite well with the outcome of modern mortar research as very similar carbonation levels (i. e. 80 and 92 %) are found for the areas of the mortars which are located between the surface of the samples and the carbonation front. Ahead of this front, the carbonation levels are not immediately decreasing to 0 % levels. The reasons why the final carbonation level is varying between 80 and 92 % is so far not understood and yet not investigated. According to the literature [29], the variations might be explained by different ages and qualities of the lime putty. From the above tests [7], [13], it can be thought that the type of aggregates might also have an influence on the final carbonation levels.

In view of the further use of these results for the development of Life Cycle Assessment (LCA's), the carbonation front at $t = 100$ years can be firstly estimated according to Equation (5). It follows that this front will have moved at a depth of 190 mm from the surface exposed to the atmosphere following the below calculation:

$$\frac{1 \text{ mm}}{\sqrt{\text{day}}} \times \sqrt{100 \text{ years} \times \frac{365 \text{ days}}{\text{year}}} \approx 190 \text{ mm} \quad (5)$$

This value indicates that renders and plasters whose thickness is limited to very few centimetres can be considered as having reached their final carbonation levels, i. e. 80 to 92 % within the 100 years time span used generally in Life Cycle Assessment (LCA's) studies. For joint mortars, two cases have to be considered depending on the thickness of the wall and the possibility for the CO_2 to migrate from the atmosphere to the inner of the wall. Thus if the thickness of the wall is less than 190 mm case (A) or 380 mm case (B) according to Fig. 11:

- The final carbonation level of the joint mortar can be estimated to range between 80 to 92 % as for renders and plasters.
- If the thickness of the walls exceeds the above values, the assumption that no carbonation takes place ahead of the carbonation front will lead to an underestimation of the amount of sequestered CO_2 and thus to an increase of the Global Warming Potential (GWP) of the mortar over its life cycle. The carbonation level ahead of the carbonation front is variable according to literature but for the time being it is not possible to assess this amount accurately.

As a general comment regarding the research carried out during the last two or three decades on mortar carbonation, it is important to point out that the assessment of the final level of carbonation of mortars is definitely not the

funden wurde, wenn adäquate und akkurate, analytische Methoden verwendet wurden. Den Karbonatisierungsgrad von Mörtel präzise zu berechnen ist schwierig, da unterschiedliche Annahmen gemacht werden müssen (z. B. über die Massenzusammensetzung des Mörtels oder die chemische Zusammensetzung der Zuschlagstoffe). Um die Zusammensetzung alter Mörtel zu ermitteln, können historische Quellen verwendet werden. Man kann davon ausgehen, dass der Karbonatisierungsgrad von mehreren hundert Jahre altem Mörtel im Allgemeinen in der Größenordnung von 80 bis 90 % liegt, wenn sich diese Mörtel nah an der Oberfläche der Bauwerke befanden und der Atmosphäre ausgesetzt waren.

Diese Werte entsprechen den Ergebnissen moderner Mörtelforschung, da sehr ähnliche Karbonatisierungsgrade (z. B. 80 und 92 %) für die Mörtelschichten gefunden wurden, die sich zwischen der luftangrenzenden Oberfläche und der Karbonatisierungsfront befinden. Vor dieser Front verringert sich der Karbonatisierungsgrad nicht sofort auf 0 %. Gründe dafür, dass die maximalen Karbonatisierungsgrade zwischen 80 und 92 % variieren, wurden bislang nicht gefunden bzw. das Phänomen wurde nicht im Detail untersucht. Gemäß der Literatur [29] könnten die Schwankungen durch ein unterschiedliches Alter und durch verschiedene Qualitäten des Kalkteigs erklärt werden. Aus den oben genannten Tests [7], [13] kann geschlossen werden, dass unterschiedliche Zuschlagstoffe einen Einfluss auf den maximalen Karbonatisierungsgrad haben können.

Im Hinblick auf die Verwendung dieser Ergebnisse für die Entwicklung weiterer Lebenszyklusanalysen (LCAs) kann die Lage der Karbonatisierungsfront für $t = 100$ Jahre nach Gl. (5) grob abgeschätzt werden.

$$\frac{1 \text{ mm}}{\sqrt{\text{Tag}}} \times \sqrt{100 \text{ Jahre} \times \frac{365 \text{ Tage}}{\text{Jahr}}} \approx 190 \text{ mm} \quad (5)$$

Die Karbonatisierungsfront befindet sich hiernach in einem Abstand von ungefähr 190 mm von der der Atmosphäre ausgesetzten Oberfläche aus gesehen.

Dieser Wert zeigt, dass Putz, dessen Anwendungsdicke auf einige wenige Zentimeter begrenzt ist, seinen maximalen Karbonatisierungsgrad von 80 bis 92 % innerhalb der 100 Jahre erreicht, die im Allgemeinen in Lebenszyklusanalysen (LCAs) betrachtet werden. Bei Fugenmörtel müssen je nach Dicke der Wände und je nach Möglichkeit für das CO_2 , von der Atmosphäre zum Inneren der Wand zu migrieren, zwei Fälle unterschieden werden.

- Wenn die Dicke der Wand weniger als 190 mm Fall (A) oder 380 mm Fall (B) nach Bild 11 beträgt, wird der maximale Karbonatisierungsgrad des Fugenmörtels von 80 bis 92 % über die gesamte Wanddicke erreicht, s. Putzmörtel.
- Wenn die Dicke der Wände die oben genannten Werte übersteigt, wird die Annahme, dass keinerlei Karbonatisierung vor der Karbonatisierungsfront stattfindet, zu einer Unterschätzung der gebundenen CO_2 -Menge und somit zu einer Erhöhung des Erderwärmungspotentials (GWP) des Mörtels führen. Der Karbonatisierungsgrad vor der Karbonatisierungsfront ist gemäß der untersuchten Literatur bisher nicht genau bestimmbar.

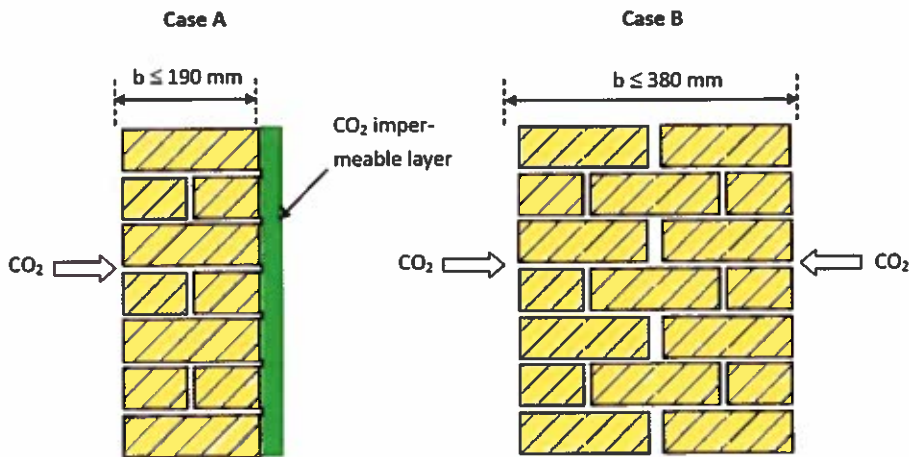


Fig. 11. Cross section through different types of walls
Bild 11. Querschnitt durch verschiedene Wandarten

primary objective of the scientific work. The main interest is generally focusing on the carbonation speed which impacts the strength development and the factors that influence this rate. The carbonation level reached at a given time is usually a “by-product” of other research works. In addition there are only few research institutes that are carrying out research on the carbonation of pure air lime mortars (non hydraulic mortars), thus explaining the limited number of references that can be used for this report.

5 Conclusion

The study carried out by [33] to assess the environmental footprints of different types of mortars, renders and plasters (referred hereafter globally as mortars) concludes that all environmental impacts occurring during the production and the carbonation during the use phase were considered. One of its major outcomes was that the carbonation of lime based mortars which occurs during the use phase can lead to a significant reduction of the overall GWP of the products.

The outcome of modern mortar research as very similar carbonation levels (i. e. 80 and 92 %) are found for the areas of the mortars which are located between the surface of the samples and the carbonation front. Ahead of this front, the carbonation levels are not immediately decreasing to 0 % levels. The reasons why the final carbonation level is varying between 80 and 92 % is so far not understood and yet not investigated.

Carbonation is one of the fundamental parts of the hardening process of air lime containing mortars and as a result is part of lime functionality. However various factors have a direct impact on the carbonation rate.

The study also reveals that a combination of different techniques is necessary to come to a coherent set of results in the characterisation of mortars [9]. Still, difficulties exist in determining the hydraulicity of the binder fraction.

Allgemein ist in Bezug auf die durchgeführten Forschungsarbeiten während der letzten zwei oder drei Dekaden über Mörtelkarbonatisierung anzumerken, dass die Bestimmung des maximalen Karbonatisierungsgrades von Mörtel nicht das Hauptziel der wissenschaftlichen Arbeit war. Das Hauptinteresse galt eher der Karbonatisierungsgeschwindigkeit und mit ihr der Festigkeitsentwicklung des Mörtels sowie den Faktoren, die diese Eigenschaften beeinflussen. Der zu einer festgelegten Zeit erreichte Karbonatisierungsgrad ist normalerweise ein „Nebenprodukt“ anderer Forschungsarbeiten. Es gibt nur wenige Forschungsinstitute, die Forschung bzgl. der Karbonatisierung von reinem Luftkalkmörtel (nicht-hydraulischem Mörtel) durchführen. Dies erklärt die begrenzte Anzahl an Referenzen, die für diesen Bericht verwendet werden konnte.

5 Schlussfolgerung

Karbonatisierung hat fundamentalen Anteil am Aushärtungsprozess von luftkalkenthaltendem Mörtel und ist somit Teil der Eigenschaften des Kalkes. Verschiedene Faktoren haben einen direkten Einfluss auf den Karbonatisierungsgrad.

Es zeigt sich, dass eine Kombination von verschiedenartigen Untersuchungstechniken notwendig ist, um schlüssige Ergebnisse in Bezug auf die Karbonatisierung von Mörtel zu erhalten [9].

Die Karbonatisierungsgrade alter Mörtel passen gut zu denen, die moderne Mörtelforschung findet, da sehr ähnliche Karbonatisierungsgrade (z. B. 80 und 92 %) für die Bereiche der Mörtelschichten gefunden wurden, die sich zwischen der Oberfläche und der Karbonatisierungsfront befinden. Vor dieser Front verringert sich der Karbonatisierungsgrad nicht sofort auf 0 %.

Eine Umweltstudie, von [33] durchgeführt, zeigt, dass die Karbonatisierung von kalkbasiertem Mörtel, die während der Aushärtungsphase auftritt, zu einer signifikanten Reduzierung des Erderwärmungspotenzials (GWP) eines Mörtelproduktes führt.

References – Literatur

- [1] Boynton, R. S.: Chemistry and Technology of Lime and Limestone. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1980.
- [2] Van Balen, K.: Karbonatisatie van kalkmortel en haar invloed op historische structuren (Carbonation of lime mortars and its influence on historical structures). PhD dissertation, K.U.Leuven, 1991.
- [3] Van Balen, K., Van Gemert, D.: Modelling lime mortar carbonation. *Materials and Structures* 27 (1994), Is. 7, pp. 393–398.
- [4] Van Gerven, T., Cizer, O., Mertens, G., Vandecasteele, C., Elsen, J., Van Balen, K.: Mineral Carbonation at K. U. Leuven. 1st International Slag Valorisation Symposium, Leuven, 6–7 April 2009.
- [5] Cize, O., Van Balen, K., Van Gemert, D., Elsen, J.: Carbonation reaction of lime hydrate and hydraulic binders at 20 °C. 1st International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, 12–14 June 2006, London UK. Proceedings ACEME06.
- [6] EESAC, An estimation of the carbonation degree of air-lime based mortars based on a bibliographic review. 2013. pp. 1–33.
- [7] Lawrence, R.: A Study of carbonation in nonhydraulic lime mortars. PhD Thesis. University of Bath. 2006. pp. 1–344.
- [8] Elsen, J., Mertens, G., Van Balen, K.: Raw materials used in ancient mortars from the Cathedral of Notre-Dame in Tournai (Belgium). *Eur. J. Mineral.* 23 (2011), pp. 871–882.
- [9] Mertens, G., Elsen, J., Brutsaert, A., Deckers, M., Brulet, R.: Physico-Chemical Evolution of Lime Mortars from Tournai (Belgium). International Building Lime Symposium 2005 Orlando, Florida, March 9–11, 2005.
- [10] Callebaut, K., Elsen, J., Van Balen, K., Viaene, W.: Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium). Natural hydraulic or cement? *Cem. Concr. Res.* 31 (2001), pp. 397–403.
- [11] Cizer, O., Van Balen, K., Elsen, J., Van Gemert, D.: Carbonation reaction kinetics of lime binders measured using XRD. 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, 1–3 October 2008, Rome, Italy. Proceedings ACEME08, pp. 139–148.
- [12] Moropoulou, A., Bakolas, A., Bisbikou, K.: Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochimica Acta* 269/270, 1995, pp. 779–795.
- [13] Lawrence, R. M. H., Mays, T. J., Walker, P., D'Ayla, D.: Determination of carbonation profiles in non-hydraulic lime mortars using thermogravimetric analysis. *Thermochemica Acta* 444, (2006), pp. 179–189.
- [14] Franzini, M., Leoni, L., Lezzerini, M.: A procedure for determining the chemical composition of binder and aggregate in ancient mortars: its application to mortars from some medieval buildings in Pisa. *Journal of Cultural Heritage* 1 (2000), pp. 365–373.
- [15] Güleç, A., Tulun, T.: Physico-chemical and petrographical studies of old mortars and plasters of Anatolia. *Cement and Concrete Research* 27 (1997), No. 2, pp. 227–234.
- [16] Cardiano, P., Sergi, S., De Stefano, C., Ioppolo, S., Piraino, P.: Investigations on ancient mortars from the Basilian monastery of Fragalà. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91 (2008), pp. 477–485.
- [17] Coutelas, A.: Pétro-archéologie du mortier de chaux gallo-romain – Essai de reconstitution et d'interprétation des chaînes opératoires du matériau antique au métier antique. University of Paris I – La Sorbonne, 2003.
- [18] Lubelli, B., Nijland, T. G., Van Hees, R. P. J.: Self-healing of lime base mortars: microscopy observations on case studies. *Heron* 56 (2011), 1/2, pp. 75–91.
- [19] Ferreti, D., Bazant, Z. P.: Stability of ancient masonry towers: moisture diffusion, carbonation and size effect. *Cement and Concrete Research* 36 (2006), pp. 1379–1388.
- [20] Houst, Y. F., Wittmann, F. H.: Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. *Cement and Concrete Research* 32 (2002), pp. 1923–1930.
- [21] Arandigoyen, M., Álvarez, J. I.: Carbonation process in lime pastes with different water/binder ratio. *Materiales de Construcción* 56 (2006), No. 281, pp. 5–18.
- [22] Van Balen, K., Van Gemert, D.: Modelling lime mortar carbonation, 1994. *Materials and Structures* 27 (1994), Is. 7, pp. 393–398.
- [23] Cultrone, G., Sebastian, E., Ortega Huertas, M.: Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes. *Cement and Concrete Research* 35 (2005), pp. 2278–2289.
- [24] Van Balen, K.: Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. *Cement and Concrete Research* 35 (2005), pp. 647–657.
- [25] Arandigoyen, M., Sices-Simsir, B., Álvarez, J. I., Lange, D. A.: Variations of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. *Applied Surface Science* 252 (2005), pp. 7562–7571.
- [26] Da Silva, P., Bucea, L., Moorhead, D. R., Sirivivatanon, V.: Carbonate binders: reaction kinetics, strength and microstructure. *Cement & Concrete Composites* 28 (2006), pp. 613–620.
- [27] Cizer, O., Van Balen, K., Elsen, J., Van Gemert, D.: Crystal morphology of precipitated calcite crystals from accelerated carbonation of lime binders. Proceedings of the second International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering (ACEME08), Rome, 1–3 October 2008, pp. 149–158.
- [28] Cizer, O.: Competition between carbonation and hydration on the hardening of calcium hydroxide and calcium silicate binders. PhD. thesis. Catholic University of Leuven, Faculty of Engineering Science 2009.
- [29] Cazalla, O., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cultrone, G., De La Torre, M. J.: Aging of lime putty: effects on traditional lime mortar carbonation. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), 5, pp. 1070–1076.
- [30] Petit, J.Y.: Gas permeability of mortars in relation to the microstructure of interfacial transition zone. London, 1998.
- [31] Dheilly, R. M., Tudo, J., Sebai, Bi Y., Quénedec, M.: Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)₂. *Construction Buildings Materials* 16 (2002), pp. 155–161.
- [32] Dheilly, R. M., Tudo, J., Quénedec, M.: Influence of climatic conditions on the carbonation of quicklime. *Journal of Materials Engineering and Performance* Vol 7/6 (1998), pp. 789–795.
- [33] EESAC. Environmental Footprint of mortars, renders and plasters. 2012, pp. 1–61.

Authors – Autoren:

Eleni Despotou
Dr. Aurelia Shtiza
European Lime Association,
Rue de deux églises 26/2, 1000 Brussels, Belgium

Dr. Thomas Schlegel
EESAC,
230 Impasse de Fergy, 74410 Duingt, France

Ing. Frederik Verhelst
Lhoist Western Europe,
Chaussée des Collines 50, B-1300 Wavre, Belgium