19.2 Karbonatisering

Af Jens Mejer Frederiksen

Figur 1. Beton med utilstrækkelig tæthed overfor luftens kuldioxid (CO_2) kan ikke beskytte armeringen imod rustdannelse på lang sigt. Da rust fylder op til syv gange så meget som jern, vil der ske dæklagsafskalninger. Ofte er konstruktionens bæreevne ikke påvirket kritisk, men risikoen for nedfald af afskallede betonstykker påvirker sikkerheden for færdsel nær konstruktionen. Sikkerheden vil ofte være afgørende for behovet for afhjælpende og udbedrende vedligehold.

Karbonatisering er benævnelsen for den kemiske proces imellem kuldioxid (CO_2) i atmosfærisk luft og calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) i betons porevæske. Reaktionsprodukterne fra den kemiske proces er kalk, det vil sige calciumcarbonat ($CaCO_3$) og vand (H_2O).

Når cement og vand reagerer og danner den stærke lim, der kitter betonens bestanddele sammen, er et af reaktionsprodukterne $Ca(OH)_2$. Reaktionsprodukterne har et indhold af $Ca(OH)_2$ svarende til 20-25 % af den reagerede cement. $Ca(OH)_2$ findes således i rigelig mængde i ung beton.

$Ca(OH)_2$ findes både på opløst form og på krystalform i porevæsken i betonens kapillarporer. Vand ved 20 ºC bliver mættet med $Ca(OH)_2$ ved en koncentration på blot 1,7 g/l.

Udfældet $CaCO_3$, kaldes mineralogisk for calcit, men i daglig tale blot "kalk". Omdannelsen af $Ca(OH)_2$ medfører, at pH-værdien i betonens porevæske reduceres fra 12-14 til 7-9, det vil sige fra stærkt basisk til næsten neutral.

Atmosfærisk luft indeholder ca. 0,04 % CO_2 og indholdet er langsomt stigende pga. afbrænding af fossile brændsler (og CO_2 skaber drivhuseffekten). Omkring 1950 var indholdet således kun ca. 0,03 %.

Karbonatisering er en irreversibel proces, som starter i betons eksponerede overflade (indendørs såvel som udendørs). Hvis beton er tilstrækkelig permeabel, og hvis den eksponeres for atmosfærisk luft, vil karbonatiseringsdybden forøges med tiden.

Karbonatisering af beton kræver vand for at kunne foregå, men for meget vand bremser kuldioxidens transport ind i betonen. Helt tør og helt våd beton karbonatiserer derfor næsten ikke. Karbonatiseringshastigheden er størst omkring 40-70 % relativ fugtighed, se figur 3. Og da der frigives vand ved processen, skal der også kunne ske en fordampning fra betonen.

Karbonatisering af beton ophæver den korrosionspassiverende effekt af beton på stål. Stål indstøbt i beton, der er karbonatiseret omkring stålet, er ikke længere beskyttet imod rustdannelse. Karbonatisering kan derfor være kritisk for armerede betonkonstruktioner og for stålkonstruktioner omstøbt af beton (fx vinduesoverliggere), når disse er placeret i fugtigt miljø.

Karbonatisering af beton er således ikke problematisk i miljøer, der er hyppigt er helt tørre (fx indendørs opvarmet) eller hyppigt er helt våde (fx udendørs vandpåvirkede flader). Beton i forholdsvis tørt miljø (40-70 %RF) kan derfor karbonatisere hurtigt, men pga. det tørre miljø sker rustdannelsen på armeringen langsomt eller i praksis slet ikke.

Samme fænomen kendes fra konstruktionsdele udført af kalkmørtel, hvor det netop er en karbonatiseringsproces, der giver styrke. Men konstruktionsdele udført af kalkmørtel og placeret i forholdsvis fugtigt miljø (70-100 %RF) kan ikke beskytte indstøbt stål imod at ruste, og derfor kræves særskilt korrosionsbeskyttelse af stål, der indstøbes i kalkmørtel.

19.2.1 Den kemiske reaktion

Dannelsen af calciumcarbonat er resultatet af følgende simplificerede reaktionsligning:

(19.2-1) $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

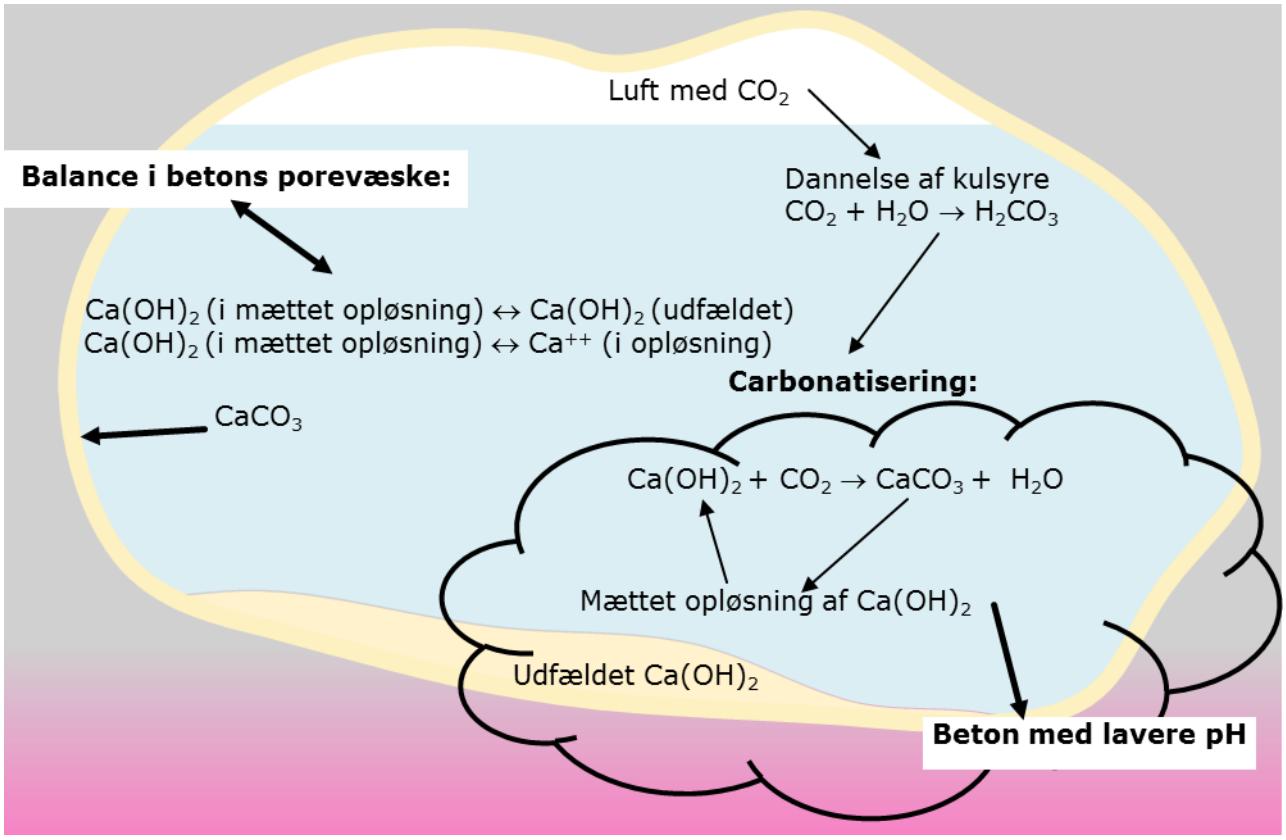
Karbonatisering forudsætter, at luftens kuldioxid, CO_2, opløses i vand og danner kulsyre, H_2CO_3.

I betonens porevæske er den *opløste* calciumhydroxid, $Ca(OH)_2$ i ligevægt med blandt andet *udfældet* calciumhydroxid, $Ca(OH)_2$, og opløste calciumioner, Ca^{++}. Calciumcarbonat, $CaCO_3$, udfældes som en del af karbonatiseringen i henhold til ligning (19.2-

1). Dermed opløses noget af det udfældede calciumhydroxid for at genoprette ligevægten med calciumionerne.

Disse reaktioner fortsætter så længe, der er calciumhydroxid til stede i porevæsken. Porevæskens pH-værdi er først ændret stabilt fra 12-14 til 7-9, når al calciumhydroxiden er opbrugt.

Samspillet mellem karbonatiseringens forskellige processer er skitseret i figur 2.



Figur 2. Stiliseret oversigt over karbonatiseringens forskellige processer og samspillet mellem disse processer i betonens kapillarporer.

19.2.2 Faktorer der påvirker karbonatiseringshastigheden af beton

Erfaringer og forsøg [13] viser samstemmende, at de tre faktorer: betonens tæthed (og faktorer, der påvirker denne), koncentrationen af kuldioxid og betonens fugtindhold spiller afgørende roller for karbonatiseringshastigheden.

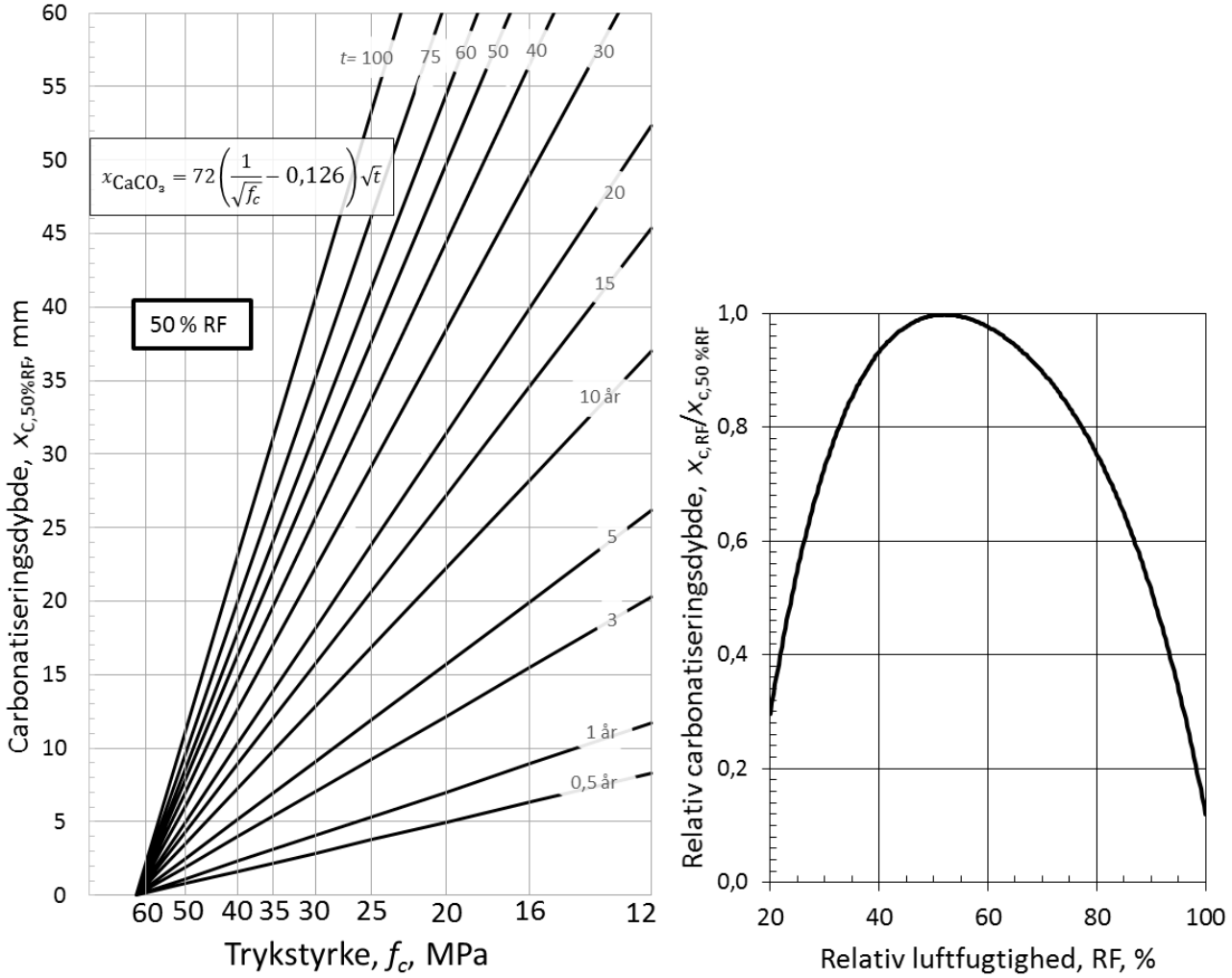
Betonens tæthed

Karbonatiseringshastigheden er meget lille for en tæt, kompakt og velhærdet beton.

Beton med et lavt vand-cement forhold (v/c) anses som værende stort set tæt overfor karbonatisering, se figur 3.

Brugen af flyveaske og/eller mikrosilica som tilsætning til i forvejen tæt beton med lavt v/c-forhold, kan have en begrænsende indflydelse på karbonatiseringshastigheden, da

disse tilsætninger øger betonens indhold af meget fine porer, der oftere er væskefyldte. Dette gælder dog ikke, hvis betonen har et højere v/c-forhold, jf. [13].



Figur 3. Karbonatiseringsdybde, $x_{C,50\%RF}$, (middelværdi ved 50 % RF) som funktion af betonens middeltrykstyrke, f_c, og eksponeringstiden, t. Der kan forekomme afvigelser på op til 25 %, Ref. [6]. Karbonatiseringsdybden fra grafen tv. skal korrigeres med en faktor aflæst på grafen th. Korrektionsfaktoren afhænger af fugtigheden i betonens omgivelser.

Komprimeringsgraden af betonen er nok den mest betydende parameter, da karbonatiseringen kan finde sted fra flere vinkler samtidig, når et relativt stort overfladeareal i en ukompakt beton er eksponeret.

Det har også vist sig, at et stort indhold af indblandet luft (fx 10 % af betonen) kan have en negativ virkning på betonens evne til at modstå karbonatisering – selv om betonen er udført med et lavt v/c-forhold (ca. 0,42).

Er betonen homogen, vil karbonatiseringsfronten – alt andet lige – være jævnt fremskreden overalt. Derimod vil en beton med stor inhomogenitet, fx på grund af varierende defektintensitet eller kapillarporøsitet, have en ujævn karbonatiseringsfront.

Koncentrationen af kuldioxid

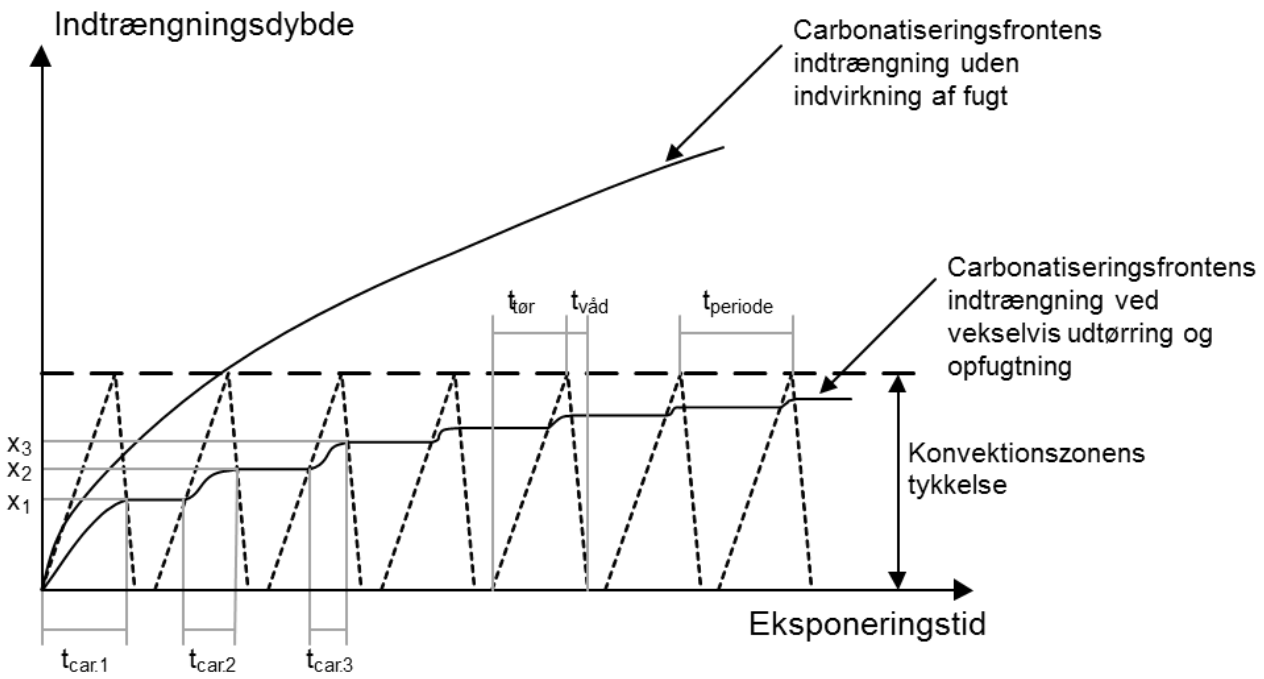
Karbonatiseringshastigheden stiger, når luftens indhold af kuldioxid øges. Ved accelererede forsøg oplever man dog, at der er en praktisk, prøvningsteknisk øvre grænse for luftens indhold af kuldioxid på ca. 10 %. Muligheden for at accelerere forsøg med betons karbonatisering begrænses herved, idet det ved karbonatiseringen dannede vand fylder betonens porer hurtigere end vandet kan fordampe under de givne betingelser i betonen.

Betonens fugtindhold

Karbonatiseringsprocessen forudsætter, at der er fugt til stede for at få opløst luftens kuldioxid, jf. figur 2. Samtidig reduceres karbonatiseringshastigheden, hvis der er for meget fugt. Det skyldes, at opløseligheden af kuldioxid i vand er lav. Dermed bliver koncentrationen af kuldioxid, der kan reagere med calciumhydroxid lav. Karbonatiseringshastigheden er højst, når den relative fugtighed i den omgivende luft er 40-70 % RF, se figur 3.

Fugtindholdet i beton er afhængig af omgivelsernes fugtindhold. Under udendørs forhold varierer luftfugtigheden både som følge af temperaturudsving og som følge af nedbør. Tørre overflader, der gøres våde i forbindelse med regnvejr, vil opsuge vandet. Når det igen er blevet tørvejr, vil overfladerne udtørre. Betydningen for karbonatiseringen af beton af en sådan opfugtning og udtørring er, at der for uoverdækkede konstruktionsdele i praksis findes en øvre grænse for, hvor dybt karbonatiseringen kan nå. Dette er illustreret på figur 4.

Figur 4 illustrerer bl.a. hvorfor forsider af betonelementer ofte karbonatiserer langsommere end fx bagsiden af elementtåen. Der er talrige eksempler fra Danmark på, at der har været fokuseret på, at overholde dæklagskrav mod forsiden, mens dæklaget mod elementbagsiden – især ved elementtåen – har været overset. Det har ført til, at armeringen i elementerne har kunnet ruste som følge af relativt hurtig karbonatisering fra den slagregnsbeskyttede bagside, og det har på flere byggerier medført omfattende reparationsarbejder for at imødegå nedfald af betonstykker fra facaderne.



Figur 4. Illustration af betydningen af vekselvis opfugtning og udtørring på karbonatisering af beton. Figuren forklarer, hvorfor der i visse tilfælde synes at eksistere en øvre grænse for karbonatiseringsdybden. Ref. [12].

19.2.3 Model for karbonatiseringsfrontens fremadskriden

Karbonatiseringsfrontens fremadskriden, x [mm], kan modelleres ved hjælp af ligning (19.2-2), der i øvrigt naturligvis er enslydende med formlen, der er vist i figur 3.

Tiden, t [år], er den tid, hvor betonen har været udsat for karbonatisering. Førsteårskarbonatiseringen, K [mm/√år], er en konstant, som afhænger af luftens kuldioxidkoncentration, karbonatiseringsprocessens forbrug af CO_2 per volumenenhed beton, luftens temperatur, luftens relative fugtighed og af betonens kvalitet, herunder primært betonens tæthed beskrevet ved diffusionskoefficienten. En forudsætning for brugen af ligning (19.2-2) er antagelsen om, at luftens kuldioxidkoncentration, luftens temperatur og luftens relative fugtighed er konstanter.

(19.2-2) $x_{CaCO_3} = K \cdot \sqrt{t}$

Eksempel 1. Karbonatiseringsdybden i en betonkonstruktion er fastlagt, hvor karbonatiseringen formodes at være mest fremskreden. Karbonatiseringen har nået en dybde på 10 mm efter 10 års eksponering. Dæklaget på armeringen er specificeret til 20 mm. Bygherren ønsker et skøn for, hvornår han kan forvente, at karbonatiseringen har nået armeringen. Ved hjælp af kvadratrodsformlen (19.2-2) kan den forventede tid, *t* til, at karbonatiseringen har nået armeringen i konstruktionens mest udsatte områder beregnes:

$$10 = K\sqrt{10}$$

$$K = \frac{10}{\sqrt{10}} = 3{,}16\,\frac{\text{mm}}{\sqrt{\text{år}}}$$

$$\left(\frac{20}{3{,}16}\right)^2 = t = 40\ \text{år}$$

Bygherren kan således forvente, at der går endnu (40-10) = 30 år, før armeringen i de mest udsatte områder begynder at korrodere.

Eksempel 2. Dæklaget på armeringen er specificeret til 20 mm, svarende til moderat miljøklasse og bygherren regner derfor med at opnå en levetid på 50 år. Pga. en udførelsesfejl viser målinger på den udførte konstruktion, at dæklaget kun er 10 mm. Ved hjælp af kvadratrodsformlen kan man nu anslå, at den forventede levetid (*t*) er reduceret til

$$20 = K\sqrt{50}$$

$$K = \frac{20}{\sqrt{50}} = 2{,}83\,\frac{\text{mm}}{\sqrt{\text{år}}}$$

$$\left(\frac{10}{2{,}83}\right)^2 = t = 12{,}5\ \text{år}$$

Bygherren bør derfor kræve kompensation for eller afhjælpning af den opståede mangel.

Eksempel 3. Dæklaget på armeringen er specificeret til 20 mm, svarende til moderat miljøklasse og bygherren regner derfor med at opnå en levetid på 50 år, men pga. politiske ønsker om mere bæredygtighed for nye konstruktioner, ønsker bygherren nu i stedet en forventet levetid på 100 år. Ved hjælp af kvadratrodsformlen kan man nu anslå, at det foreskrevne dæklag (*c*) skal forøges til

$$20 = K\sqrt{50}$$

$$K = \frac{20}{\sqrt{50}} = 2{,}83\,\frac{\text{mm}}{\sqrt{\text{år}}}$$

$$c = 2{,}83 \cdot \sqrt{100} = 28{,}3\ \cong 30\ \text{mm}$$

Bygherren kan således forvente mere end en dobbelt så lang levetid ved at forøge armeringens dæklag fra 20 mm til 30 mm.

Eksempel 4. En bygherre ønsker kontrol af, om projektmaterialets styrke - på og dæklagskrav på hhv. f_{ck} = 25 MPa dvs. $f_c \approx$ 30 MPa og 25 ± 5 mm er tilstrækkeligt til at opnå en tid til, at karbonatiseringen når ind til armeringen på 50 år i udendørs dansk miljø (80-85 %RF).

Ved hjælp figur 3 aflæses/beregnes følgende:

30 MPa, 50 år: 29 mm (50 %RF) – korrektion for fugtighed: 0,76-0,64 svarende til, at karbonatiseringsdybden i udendørs dansk miljø kan forventes at være 14-27 mm efter 50 år

Havde projektet i stedet foreskrevet f_{ck} = 30 MPa dvs. $f_c \approx$ 35 MPa og 25 ± 5 mm var resultatet blevet:

35 MPa, 50 år: 22 mm (50 %RF) – korrektion for fugtighed: 0,76-0,64 svarende til, at karbonatiseringsdybden i udendørs dansk miljø kan forventes at være 11-21 mm efter 50 år

Bygherren kan således med god sikkerhed forvente, at der går ca. 50 år, før karbonatiseringen når ind til armeringen såfremt man skærper styrkekravet til f_{ck} = 30 MPa.

19.2.4 Misfarvning – "synlig karbonatisering"

Undertiden sker det, at nye eller unge (ellers upåvirkede) betonoverflader får større eller mindre områder med hvide skjolder. Fænomenet skyldes som regel, at de ovenfor beskrevne kemiske processer finder sted på betonoverfladen i stedet for inde i betonen.

Kombinationen af væskefyldte kapillarporer med opløst $Ca(OH)_2$ helt ud til overfladen og et klima, der ikke tillader vands fordampning, kan resultere i, at det "kalkhvide" reaktionsprodukt fra karbonatisering udfældes på betonoverfladen, se figur 5. Kalkudfældningen er tydeligst og derfor mest skæmmende på mørke og kulørte betonoverflader.

Kalkudfældningerne er opløselige i surt miljø og i blødt vand. Normalt sløres de af vejrliget (blødt (og svagt surt) regnvand) over en periode på få år, men dette gælder alene de vejrligspåvirkede overflader. På flader, der er beskyttet mod nedbør, vil kalkudfældningerne vedblive at være synlige og deres mekaniske styrke vil tiltage med tiden.

Udfældningerne kan fx fjernes ved en afsyring med en svag syre, ved en slibeproces eller ved en blæserensning.

Figur 5. "Sort" betonoverflade med hvide skjolder som følge af kalkudfældning på overfladen.

Skæmmende udfældninger på udendørs betonoverflader dannes normalt ikke i perioden fra midt maj til primo oktober i Danmark – selvfølgelig afhængigt af nedbørsforholdene. Dette skyldes, at de fleste betonoverflader i denne periode kan nå at tørre tilstrækkeligt, inden karbonatiseringen sker. Dog har fx acrylmodificerede reparationsprodukter vist sig mere følsomme end rene cementprodukter – hvilket skyldes acrylmodificeringens (i andre sammenhænge ønskværdige) udtørringshæmmende effekt.

19.2.5 Uønskede omdannelser – "uheldig karbonatisering"

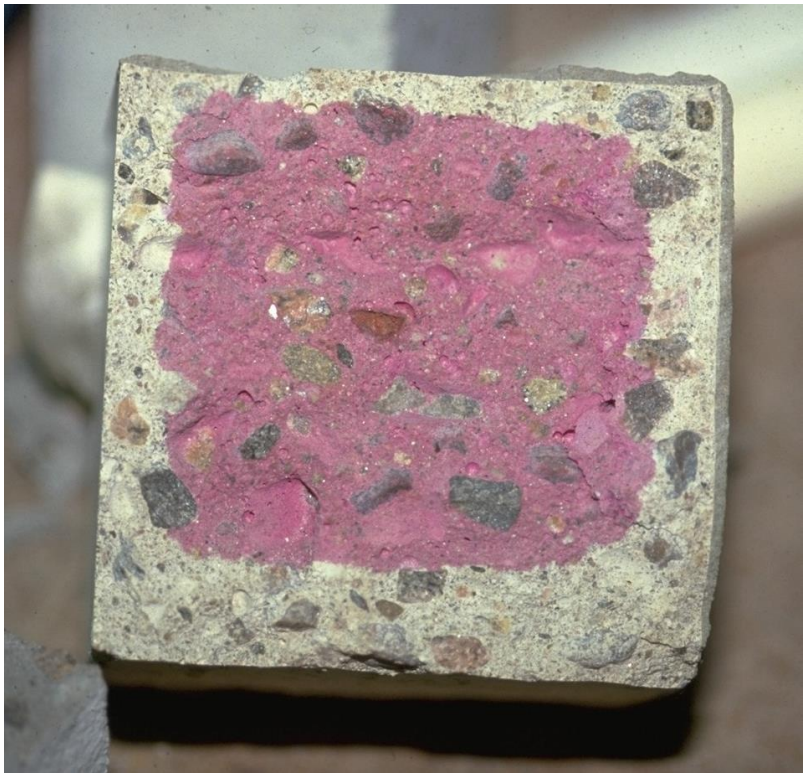
Karbonatisering af prøveemner til brug for laboratorieundersøgelser bør så vidt muligt undgås, da omdannelsen kan have betydning for undersøgelsens udfald. Udborede kerner af beton eller mørtel bør derfor – efter afvaskning for boreslam og aftørring – indpakkes i et par lag af tætsluttende og intakt plastfolie, indtil undersøgelsens start.

19.2.6 Karbonatiseringssvind

Karbonatiseringssvind er et specielt fænomen, der er mest kritisk for tynde beklædningsplader med en ensidig overfladebeskyttelse. Man har tidligere erfaret skadevirkning (pladerne krummer sig) som følge af ensidigt karbonatiseringssvind på 6-8 mm tykke fibercementplader. Siden da har man altid malebehandlet begge sider, hvorved udtørring og karbonatisering bliver mere ensartet.

19.2.7 Målemetoder

Den mest udbredte måde til at undersøge karbonatiseringsdybden i beton, er ved påsprøjtning af pH-indikatoren phenolphtalein. Phenolphtalein har et omslagsområde ved pH 8,2-10,0. Skiftet i pH-værdi imellem karbonatiseret beton (pH 7-9) og ukarbonatiseret beton (pH 12-14) er skarpt, og karbonatiseret beton vil forblive grå, mens ukarbonatiseret beton vil farves tydeligt rødviolet, se figur 6.



Figur 6. Brudflade med karbonatiseret mørtel (grå) og ukarbonatiseret mørtel (lilla).

Phenolphtalein har været den mest anvendte indikatorvæske til dette formål i Danmark, og ofte har eftersynspersonale medbragt phenolphtalein på sprøjteflaske "i marken". I 2015 blev det dokumenteret, at phenolphtalein er kræftfremkaldende ved indånding af aerosoler. Derfor skal der tages passende forholdsregler ved brugen af phenolphtalein og anvendelsen bør begrænses til steder, hvor aerosoler effektivt fjernes, dvs. fx stinkskabe. Korrekt brug af phenolphtalein kræver rutine.

Karbonatiseret beton kan konstateres ved analyse af tyndslib af beton i mikroskopet. Fordelen ved tyndslibsanalysen er, at betonens sammensætning kan analyseres. I forhold til at undersøge en betonkonstruktion for karbonatisering er ulemperne ved tyndslibsanalysen, at det er mere bekosteligt og at det undersøgte areal er lille.

19.2.8 Forebyggelse og udbedring

Betonkonstruktioner i eksponeringsklasserne XC2, XC3 og XC4 skal udføres med et maksimalt vand-cementforhold på 0,55 (v/c ≤ 0,55) i henhold til DS/EN 206 DK NA. Derudover kan modelbetragtninger som vist i eksempel 3 ovenfor anvendes til at

bestemme det nødvendige dæklag, hvis der ønskes en anden levetid end den i standarderne angivne på 50 år.

Der er gode erfaringer i Danmark med at begrænse skadevirkningerne af karbonatisering på betons holdbarhed. Men der findes en del ældre betonkonstruktioner i Danmark udført før ca. 1985, hvor karbonatisering udgør et reelt holdbarhedsproblem.

Overfladebeskyttelse

Beskyttelse af beton mod kuldioxid kan ske ved overfladebehandling med et malinglag, der således kan reducere karbonatiseringshastigheden. Dette kaldes overfladebeskyttelse. Fuld beskyttelsesvirkning opnås kun, hvis behandlingen bliver udført og vedligeholdt korrekt, se afsnit 20.2 Overfladebeskyttelsessystemer herom.

Realkalisering

Såfremt overfladebeskyttelsen udføres på karbonatiseret beton, hvor der dybere i betonen er uomdannet beton, så er det sandsynligt, at der vil ske en vis realkalisering af betonen. Karbonatiseret beton forbliver karbonatiseret, men porevæskens pH-værdi stiger i den karbonatiserede zone, når der opstår en ny balance mellem omgivelserne og betonens fugtindhold.

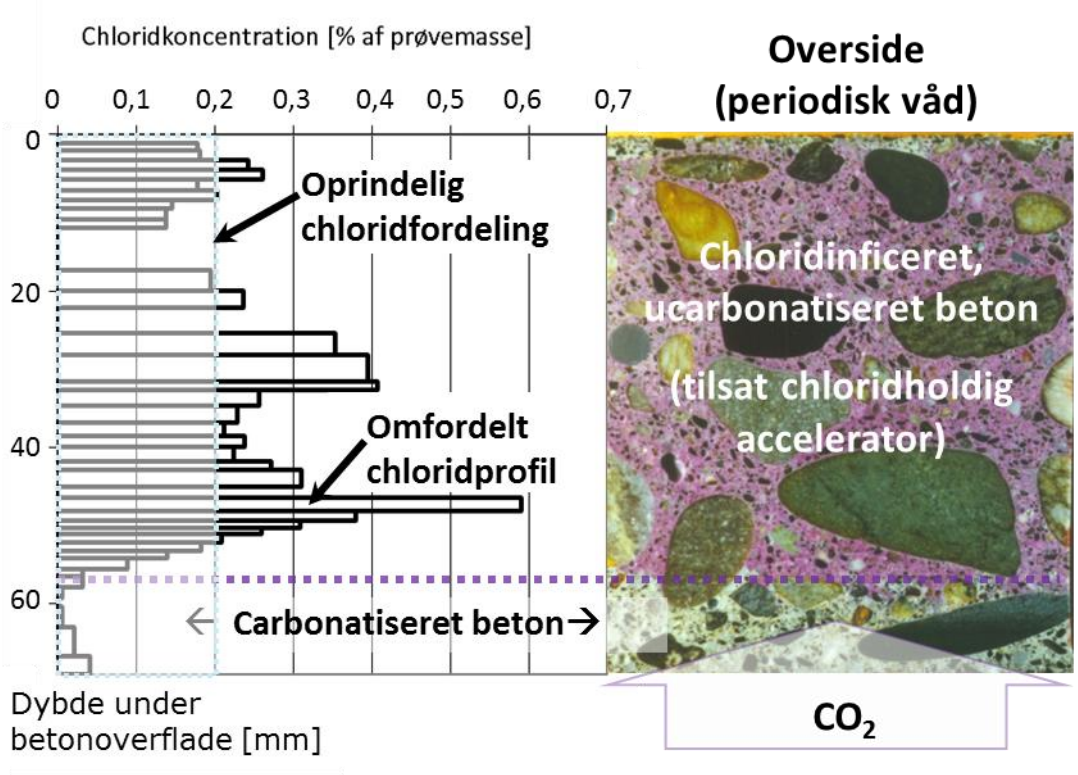
Dermed kan armeringen atter blive passiveret. Realkaliseringen skyldes, at overfladebehandlingen dels virker dæmpende på fugtudvekslingen og dels forhindrer luftens kuldioxid i at trænge ind i betonen med samme hastighed som tidligere. Reaktionen i porevæsken mellem calciumhydroxid og kuldioxid som beskrevet i ligning (19.2-1), kan derfor ikke finde sted.

Dermed vil koncentrationen af calciumhydroxid i porevæsken i det karbonatiserede område af betonen stige for at opnå koncentrationsligevægt i porevæsken.

19.2.9 Kombinerede nedbrydningsmekanismer

Omfordeling af chlorid pga. karbonatisering

Ved karbonatisering af beton sker der en omdannelse af cementpastaen. Man kan bl.a. konstatere, at chlorid bundet til hydratiseringsprodukterne frigives, hvis cementpastaen karbonatiserer. Et eksempel herpå er vist i figur 7, der også er vist i afsnit 19.3 Chloridindtrængen, hvor der er en mere uddybende omtale.



Figur 7. Eksempel på karbonatisering af chloridholdig beton. Betonen blev oprindeligt tilsat en accelerator med et chloridindhold svarende til 0,2 % af betonmassen for at fremme betonens tidlige styrkeudvikling. Dette var tilladt på daværende tidspunkt i det pågældende land – som ikke er Danmark. Konstruktionen opfugtes periodisk på oversiden. Undersiden opfugtes ikke, hvorfor karbonatiseringen forløber hurtigere nedefra end oppefra. Det oprindeligt jævnt fordelte chloridprofil blev forandret markant, hvilket ses at være sammenfaldende med karbonatiseringen nedefra, formentlig er chlorid bundet i cementen blevet frigivet ved cementpastaens omdannelse pga. karbonatiseringen. Det aritmetiske gennemsnit af det målte chloridprofil er udregnet til 0,2 % af betonmassen. Den fremadskridende karbonatisering førte til, at der blev initieret korrosion som følge af det forhøjede chloridindhold foran karbonatiseringsfronten.

Karbonatisering reducerer chloridtolerancen for armering i beton

Armering i beton er normalt beskyttet af den høje pH-værdi i betonens porevæske. Indtrængning og ophobning af chlorid ved armering i beton fører til korrosion, hvis tærskelværdi for chlorid overskrides – se mere herom i afsnit 19.3 Chloridindtrængen.

Forholdet mellem chlorid- og hydroxydionkoncentrationen i betons porevæske menes at være medbestemmende for størrelsen af tærskelværdien. Derfor vil den reduktion af hydroxydionkoncentrationen, der sker ved karbonatisering, medføre en mindre tolerance overfor tilstedeværelse af chlorid i betonens porevæske. Dette forhold har fx betydning ved tilstandsvurdering af beton i indendørs, passivt miljø, hvor karbonatiseringen kan være dyb. Hvis der samtidig (fx pga. ændret brug) opstår risiko for chloridpåvirkning af betonen kombineret med fugttilførsel, kan risikoen for korrosion af armeringen blive stor.

19.2.10 Referencer

[1] Justesen, C.F.: *Karbonatisering af beton,* Beton-Teknik 3/11/1982.

[2] Bijen, J.M.J.M.: *Maintenance and repair of concrete structures*, Heron, Volume 34, Number 2, 1989.

[3] BYG-ERFA 99-061228, *Betonskader – undersøgelse og reparation*.

[4] DS/EN 206 DK NA, Dansk Standard 2018.

[5] DS/EN 206, *Beton – Del 1: Specifikation, egenskaber, produktion og overensstemmelse*, 2013 + A1 2016.

[6] Herholdt, Aa. D. et al: *Beton-Bogen*, Aalborg Portland, 2. udgave, 1985.

[7] King, D: *The effect of silica fume on the properties of concrete as defined in concrete society report 74, Cementitious materials*, 37th conference on our world in concrete and structures, Singapore, 2012.

[8] Neville, *Properties of concrete*, Prentice Hall, 4th edition, 1995.

[9] Poulsen, E. et al.: *13 Betonsygdomme*, Beton 4, Statens Byggeforskningsinstitut, 1985.

[10] Siddique, R. & Khan, M. I.: Supplementary Cementing Materials – Chapter 2 – *Silica fume*, Springer-Verlag, 2011.

[11] Thomas, M.: *Optimizing the use of fly ash in concrete*, Portland Cement Association, 2007.

[12] Bakker, R.F.M.: *Chap. 3 - Initiation period* in Corrosion of steel in concrete, Ed. P. Schiessl, RILEM TC 60-CSC, TR, 1988.

[13] Leemann, A. & Moro, F.: Carbonation of concrete: The role of CO_2 concentration, relative humidity and CO_2 buffer capacity.