

## 공극률을 고려한 콘크리트 중의 이산화탄소 확산특성에 관한 연구

오병환<sup>1)</sup> · 정상화<sup>2)\*</sup> · 이명규<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 서울대학교 토목공학과 <sup>2)</sup> 전주대학교 토목환경공학과

(2003년 2월 13일 원고접수, 2003년 5월 23일 심사완료)

### Influence of Porosity on the CO<sub>2</sub> Diffusion Characteristic in Concrete

Byung-Hwan Oh<sup>1)</sup>, Sang-Hwa Jung<sup>2)\*</sup>, and Myung-Kue Lee<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Dept. of Civil Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

<sup>2)</sup> Dept. of Civil Engineering, Jeonju University, Jeonju, 560-759, Korea

(Received February 13, 2003, Accepted May 23, 2003)

#### ABSTRACT

The diffusivity of carbon dioxide in concrete is very important in that it directly affects the degree of carbonation in concrete structures. The purpose of the present study is to explore the diffusivity of carbon dioxide and to derive a realistic equation to estimate the diffusion coefficient of carbon dioxide in concrete. For this purpose, several series of concrete specimens have been tested. Major test variables were the water-cement ratios. The total porosities and the diffusion coefficients of carbon dioxide were measured for the specimens. The present study indicates that the measured porosities agree well with the calculated ones. The effects of porosity and relative humidity on the diffusion coefficient of carbon dioxide were examined. A prediction equation to estimate the diffusion coefficient of carbon dioxide was derived and proposed in this study. The proposed equation shows reasonably good correlation with test data on the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient of concrete

**Keywords :** carbonation, relative humidity, porosity, CO<sub>2</sub> diffusion coefficient equation

#### 1. 서 론

콘크리트의 탄산화는 철근의 부식과 관련하여 외부 염소이온 침투에 의한 염해와 더불어 가장 빈번하게 발생하는 성능저하 요인이다. 이에 따라, 국내·외적으로 콘크리트의 탄산화와 관련된 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 이러한 연구성과 들을 살펴보면 실험을 통한 연구의 경우 양생조건이나 물-시멘트비와 같은 몇 가지 요인과 관련하여 탄산화 촉진실험을 수행한 후 시간에 따른 탄산화 깊이에 영향을 미치는 영향정도를 고찰하는 방향의 연구가 대부분임을 알 수 있으며 탄산화 깊이를 체계적으로 예측하기 위한 모델과 결부시키기 위한 실험 연구는 그다지 많지 않음을 알 수 있다. 이에 따라 본 연구에서는 시간에 따른 탄산화 깊이를 예측하기 위해 중요한 요소 중의 하나인 콘크리트 중의 이산화탄소 확산계수 예측식을 도출하기 위한 실험을 수행하였으며, 이것은 중심부 수축모델(shrinking core model)을 비롯한 대부분의 이론적인 탄산화 깊이 예측모델에서 반영하고 있는 요소이다.

일반적으로 다공성 물질(porous material)을 통한 분자의 확산은 Fick에 의해 제안된 제1확산법칙 및 제2확산법칙을 따른다. 특히, 실험을 통해 분자의 확산계수를 구하는 경우 제1법칙은 농도 기울기가 일정하고 유량(flux)을 측정할 수 있는 경우에 적용가능하므로 때로는 정상상태 확산법칙(steady state diffusion law)이라고 말하기도 한다. 그러나, 염소 이온의 콘크리트를 통한 확산과정처럼 유량(flux)을 직접적으로 측정하는 것이 불가능한 경우가 많으므로 이러한 경우에는 확산과정을 2차 편미분방정식 형태로 모델링한 제2확산법칙을 적용하여 분자의 확산계수를 구해야만 한다. 한편, 중심부 수축 모델에 의한 탄산화 예측모델에서 알 수 있는 것처럼 콘크리트의 이산화탄소 확산과정은 Fick의 제1확산법칙을 따르고 있다. 일반적으로 산소와 같은 기체의 확산계수는 정상상태에서 실험적으로 구하는 방법을 사용하고 있으며, 이에 따라 본 연구에서도 Fick의 제1확산법칙에 의거하여 정상상태에서 기체의 유량을 구해 콘크리트 중으로의 이산화탄소 확산계수를 측정할 수 있는 장치를 사용하여 실험을 수행하였다.

본 연구에서 수행한 이산화탄소 확산계수 실험은 시편 및 확산기체의 상대습도를 조절하여 상대습도에 따른 확

\* Corresponding author

Tel : 031-901-2593 Fax : 02-887-0349

E-mail : jsh2593@dreamwiz.com

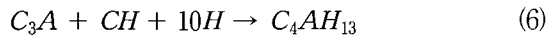
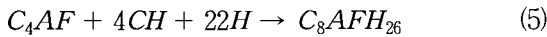
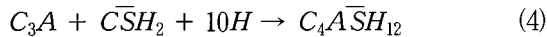
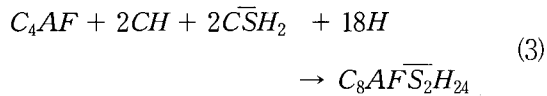
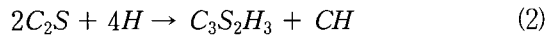
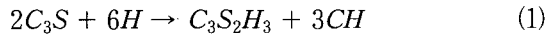
산계수 영향 정도를 평가하는 데 중점을 두었으며, 또한, 이산화탄소 확산계수 예측식을 구성하기 위하여 콘크리트 시편의 공극률(porosity) 측정 실험을 병행하여 이론적으로 산출된 공극률과 비교·검토하였다. 이를 통해 이산화탄소 확산계수 예측식을 구성하는 경우 콘크리트의 배합 특성과 재령 등에 따른 콘크리트 공극 구조의 변화 영향을 고려할 수 있을 것으로 판단된다.

## 2. 콘크리트의 공극률 계산과정

### 2.1 포틀랜드 시멘트의 수화반응 및 초기 물농도

#### 2.1.1 수화반응속도

포틀랜드 시멘트의 화학적인 수화반응 과정은 참고문헌에 자세히 설명되어 있으며<sup>1,2)</sup>, 시멘트 화학의 표시방법 (C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H=H<sub>2</sub>O,  $\bar{S}$ =SO<sub>3</sub>)을 이용하는 경우 보통 포틀랜드 시멘트의 수화반응 과정은 식(1)에서 식(6)과 같이 나타낼 수 있다.



이 경우 식(3) 및 (4)는 석고가 존재하는 경우의 수화반응식이며 식(5) 및 (6)은 석고가 완전히 소모된 경우에 해당한다. 그러나, 실제로는 석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O,  $\bar{C}\bar{S}H_2$ )의 존재 유무에 관계없이 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF의 반응속도는 거의 일정하다는 연구결과도 있다.<sup>3)</sup> 한편, 식(7)은 Papadakis 등에 의해 제안된 포틀랜드 시멘트의 주요 4가지 화합물에 대한 시간에 따른 수화발현 정도를 나타내는 식이며, Table 1에는 식(7)에서 사용되는 계수 n<sub>i</sub>, k<sub>H,i</sub> 및 화합물의 몰 중량이 나타나있다.<sup>3,4)</sup> 단, 식(7)에서 i는 각각 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF를 나타내고 있으며, [i] 및 [i]<sub>0</sub>는 각각 화합물 i의 현재 및 초기 물농도를 나타낸다. 또한, Fig. 1에는 식(7)에 따른 보통 포틀랜드 시멘트 주요 화합물의 시간에 따른 수화반응 발현 정도가 보여지고 있다.

$$F_i(t) = \frac{1 - [i]}{[i]_0} \quad (7)$$

$$= 1 - (1 - k_{H,i}t(1 - n_i))^{1/n_i}$$

Table 1 Parameters of major constituents of ordinary portland cement

Compound	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A
n <sub>i</sub>	2.65	3.1	3.81	2.41
(s <sup>-1</sup> , 20°C) k <sub>H,i</sub>	1.17 × 10 <sup>-9</sup>	1.60 × 10 <sup>-6</sup>	1.00 × 10 <sup>-9</sup>	2.46 × 10 <sup>-9</sup>
Mw <sub>i</sub> (kg/mol)	0.22830	0.17222	0.48596	0.17217

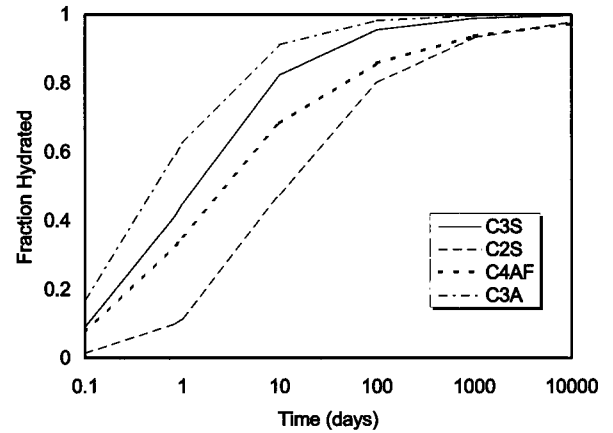


Fig. 1 Hydration speed of the major constituents of OPC

#### 2.1.2 초기 물농도

각각 [i]와 [  $\bar{C}\bar{S}H_2$  ]<sub>0</sub>로 표현되는 화합물 i와 석고의 초기 물농도는 식(8) 및 식(9)에 의해 계산된다.

$$[i]_0 = \frac{m_i m_{ci} \rho_c (1 - \epsilon_{air})}{Mw_i \left( 1 + \frac{w}{c} \frac{\rho_c}{\rho_w} + \frac{s}{c} \frac{\rho_c}{\rho_s} + \frac{g}{c} \frac{\rho_c}{\rho_g} \right)} \quad (8)$$

$$[ \bar{C}\bar{S}H_2 ]_0 = \frac{m_{gy} \rho_c (1 - \epsilon_{air})}{Mw_{gy} \left( 1 + \frac{w}{c} \frac{\rho_c}{\rho_w} + \frac{s}{c} \frac{\rho_c}{\rho_s} + \frac{g}{c} \frac{\rho_c}{\rho_g} \right)} \quad (9)$$

식(8) 및 식(9)에서 m<sub>ci</sub> 및 m<sub>gy</sub>는 각각 보통 포틀랜드 시멘트 클링커 및 석고의 중량비이며, m<sub>i</sub>는 Bogue 법에<sup>5)</sup> 의해 계산되는 화합물 i의 클링커 중의 중량비이다. 또한, w/c, s/c 및 g/c는 각각 물-시멘트비, 잔골재-시멘트비 및 굵은골재-시멘트비를 나타내며, ρ<sub>c</sub>, ρ<sub>w</sub>, ρ<sub>s</sub> 및 ρ<sub>g</sub> (kg/m<sup>3</sup>)는 각각 시멘트, 물, 잔골재 및 굵은골재의 밀도를 나타낸다. 한편, Mw<sub>i</sub>는 Table 1에 나타나있는 보통 포틀랜드 시멘트 주요화합물의 몰중량이며, Mw<sub>gy</sub>는 석고의 몰중량으로 0.17217 kg/mol의 값을 가진다. 그리고, ε<sub>air</sub>는 콘크리트 중의 공기량을 의미한다.

## 2.2 콘크리트의 공극률

콘크리트의 총 부피에 대한 공극의 부피 비로 정의 되는 콘크리트 공극률( $\epsilon(t)$ )은 시멘트의 수화반응 및 탄산화 때문에 시간이 지남에 따라 감소된다.

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 - \Delta\epsilon_H(t) - \Delta\epsilon_c \quad (10)$$

식(10)에서 초기 공극률( $\epsilon_0$ )은 배합수의 부피와 공기량과의 합으로 나타낼 수 있으며,  $\Delta\epsilon_H(t)$  및  $\Delta\epsilon_c$ 는 각각 수화반응에 의한 공극률 감소량 및 탄산화에 의한 감소량을 나타낸다. 물-시멘트비, 잔 골재율 및 굵은 골재율 등의 콘크리트 구성 매개변수를 이용하여 초기 공극률을 나타내면 다음과 같다.

$$\epsilon_0 = \frac{\frac{w}{c} \frac{\rho_c}{\rho_w} (1 - \epsilon_{air})}{\left(1 + \frac{w}{c} \frac{\rho_c}{\rho_w} + \frac{s}{c} \frac{\rho_c}{\rho_s} + \frac{g}{c} \frac{\rho_c}{\rho_g}\right)} + \epsilon_{air} \quad (11)$$

수화반응에 의한 공극률 감소량( $\Delta\epsilon_H(t)$ )은 식(1)에서 식(6)까지 표현된 수화반응 과정에서 생성된 물질의 몰부피가 반응물질의 몰부피보다 크기 때문에 발생한다. Table 2에는 수화반응 과정에서 화합물의 부피 변화량이 나타나 있으며 식(12)에는 수화반응에 따른 공극률 변화량이 제시되어 있다.<sup>3,4)</sup>

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_H(t) = & [C_3S]_0 F_{C_3S} \Delta \bar{V}_{C_3S} + [C_2S]_0 F_{C_2S} \Delta \bar{V}_{C_2S} \\ & + [C_3A]_0 F_{C_3A} \Delta \bar{V}_{C_3A, \bar{S}} \\ & + [C_4AF]_0 F_{C_4AF} \Delta \bar{V}_{C_4AF, \bar{S}}, \quad 0 \leq t \leq t^* \end{aligned} \quad (12a)$$

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_H(t) = & [C_3S]_0 F_{C_3S} \Delta \bar{V}_{C_3S} + [C_2S]_0 F_{C_2S} \Delta \bar{V}_{C_2S} \\ & + [C_3A]_0 F_{C_3A}(t^*) \Delta \bar{V}_{C_3A, \bar{S}} \\ & + [C_3A]_0 (F_{C_3A} - F_{C_3A}(t^*)) \Delta \bar{V}_{C_3A} \\ & + [C_4AF]_0 F_{C_4AF}(t^*) \Delta \bar{V}_{C_4AF, \bar{S}} \\ & + [C_4AF]_0 (F_{C_4AF} - F_{C_4AF}(t^*)) \Delta \bar{V}_{C_4AF}, \quad t \geq t^* \end{aligned} \quad (12b)$$

식(12)에서  $F_i$  및  $[i]_0$ 는 각각 2.1절에서 언급한 수화반응 발현식 및 화합물  $i$ 의 초기 몰농도이며  $t^*$ 는 식(3)에서 식(6)까지의 수화반응식과 식(7)로부터 식(13)과 같이 표현되는 석고가 모두 소비되는 시간을 의미한다.

$$t^* = \frac{1}{k_{H, C_3A} (1 - n_{C_3A})} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{[C\bar{S}H_2]_0}{[C_3A]_0} \right)^{(1 - n_{C_3A})} \right] \quad (13)$$

한편, 탄산화에 의한 감소량( $\Delta\epsilon_c$ )은 수산화칼슘과 칼슘실리케이트 수화물의 탄산화에 의해 생성된 물질의 몰부피가 원래의 몰부피보다 크기 때문에 발생하며 식(14)에 의해 계산된다. 여기서, 탄산화에 의한 공극률 감소는 시간에 따라 변하는 양이 아니라 고려하는 시점에서 콘크리트의 탄산화 유무에 의해 결정되므로 시간에 의존하는 것으로 고려하지 않는다.

$$\Delta\epsilon_c = [Ca(OH)_2] \Delta \bar{V}_{CH} + [CSH] \Delta \bar{V}_{CSH} \quad (14)$$

때때로 콘크리트의 공극 구조에 대한 연구를 위해 콘크리트의 총 공극률( $\epsilon(t)$ )이 아닌 시멘트 페이스트의 총 공극률( $\epsilon_p(t)$ )을 사용하기도 하며, 식(15)에는 이러한  $\epsilon_p(t)$ 와  $\epsilon(t)$ 의 관계가 나타나 있다. 식(15)에 나타나 있는 모든 양은 시멘트 페이스트의 단위부피 당으로 표시되므로, 경화 시멘트 페이스트의 총 공극률  $\epsilon_p(t)$ 는 골재-시멘트비와 관계없이 물-시멘트비가 낮은 경우에 항상 낮다. (Fig. 4 참조)

$$\epsilon_p(t) = \epsilon(t) \left( 1 + \frac{\frac{s}{c} \frac{\rho_c}{\rho_s} + \frac{g}{c} \frac{\rho_c}{\rho_g}}{1 + \frac{w}{c} \frac{\rho_c}{\rho_w}} \right) \quad (15)$$

## 3. 실험개요

### 3.1 기체확산계수 측정과정

본 연구에서 콘크리트 중으로의 이산화탄소 확산계수를 측정하기 위해 사용한 기체확산계수 측정장치와 관련한 자세한 사항은 참고문헌에 나타나 있다.<sup>6)</sup>

Table 2 Molar volume differences during hydration and carbonation

Compound	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF, S
$\Delta V$ (m <sup>3</sup> /mol)	5.3280 × 10 <sup>-7</sup>	3.9350 × 10 <sup>-7</sup>	2.2000 × 10 <sup>-4</sup>
Compound	C <sub>3</sub> A, S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A
$\Delta V$ (m <sup>3</sup> /mol)	1.5586 × 10 <sup>-4</sup>	2.3000 × 10 <sup>-4</sup>	1.4982 × 10 <sup>-4</sup>
$\Delta V_{CH}$	3.8500 × 10 <sup>-9</sup>	-	-
$\Delta V_{CSH}$	1.5400 × 10 <sup>-7</sup>	-	-

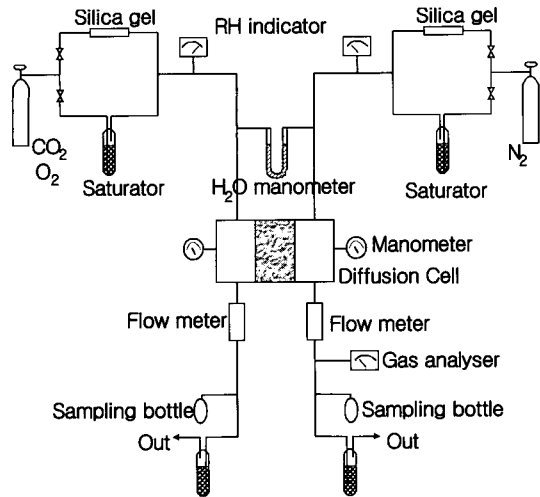


Fig. 2 Concept of measuring system of gas diffusion coefficient

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 기체확산계수 측정장치의 계통도이며 이산화탄소의 확산이 정상상태에 도달한 경우 콘크리트를 통한 이산화탄소의 확산계수는 식(16)에 의해 구한다.<sup>3)</sup>

$$D_{CO_2} = \frac{Qf_{CO_2}L}{(1 - f_{CO_2})A} \quad (16)$$

여기서,  $D_{CO_2}$  : CO<sub>2</sub>의 확산계수 ( $m^2/s$ )

Q : 공시체를 통한 N<sub>2</sub>의 유량 ( $m^3/s$ )

$f_{CO_2}$  : 질소가스 중의 CO<sub>2</sub>의 몰비

L : 공시체 두께 ( $m$ )

A : 공시체 단면적( $m^2$ )

### 3.2 콘크리트의 총 공극률 측정과정

Day 등이 실시한 실험결과에 의하면 시멘트 페이스트의 공극률을 측정하기 위한 여러 가지 실험방법간에 서로 다른 결과를 보인다는 것이 알려졌다.<sup>7)</sup> 여기에 따르면 수은압입법 등에 의해 측정된 공극률은 비교적 크기가 작은 겔공극 등을 반영하지 못하는 것에 비해 오븐 건조에 의한 중량측정법과 알코올 치환법이 비교적 총 공극률에 가까운 결과를 보임을 알 수 있다. 이에 따라 본 연구에서는 이론적으로 구한 콘크리트의 총 공극률과 실제 측정된 총 공극률을 비교하여 이론적으로 구한 공극률 계산방법의 타당성을 검증하기 위해 실험 시편에 대해 콘크리트 중량측정에 의한 총 공극률 측정실험을 실시하였다. Day 등이 제안한 콘크리트의 중량측정에 의한 공극률 측정방법은 다음과 같다.

- i) 시편의 부피를 계산하기 위해 수중중량과 표면건조중량(SSD)상태에서의 시편 중량을 측정한다.
- ii) 건조상태와 습윤상태 사이의 부피변화는 최대 1.5% 정도이므로 무시한다.
- iii) 시편을 105 °C 오븐에서 항량이 될 때까지 건조시킨 후 중량을 측정한다.
- iv) 포화중량과 건조중량 사이의 차이를 총 시편부피에 대한 비율로 나타낸 것을 총 공극률이라 한다.

$$\text{총 공극률} = \frac{w_{ssd} - w_d}{w_{ssd} - w_{su}} \quad (17)$$

여기서,  $w_{ssd}$ 는 콘크리트의 표면건조중량,  $w_d$ 는 오븐 건조중량을 나타내며,  $w_{su}$ 는 수중중량을 나타낸다.

### 3.3 사용재료 및 배합

Table 3은 본 연구에 사용한 KS L 5201에 따른 보통 포틀랜드 시멘트의 물리적 성질을 나타낸 것이고, Table 4 및 Table 5는 본 연구에서 사용한 골재의 물리적 성질 및 물-시멘트비에 따른 배합표를 나타낸 것이다.

Table 3 Physical properties of ordinary portland cement

Kinds of cement	Specific gravity	Fineness (cm/g)	Soundness	Setting (hour : minute)	
				Initial	Final
Ordinary portland cement	3.15	3,450	good	4:10	5:50

Table 4 Physical characteristics of used aggregate

Kinds of aggregate	Specific gravity	Absorption (%)	Fineness modulus(F. M)
Fine	2.56	2.18	2.85
Coarse	2.60	0.94	6.51

Table 5 Detailed mix design

w/c	Binders, (kg/m <sup>3</sup> )	Water, (kg/m <sup>3</sup> )	Fine aggregate (kg/m <sup>3</sup> )	Coarse aggregate (kg/m <sup>3</sup> )
0.42	425	179	714	895
0.50	315	158	748	1,076
0.58	277	161	726	1,117

### 3.4 실험변수

실험은 1종 시멘트를 사용하여 수행하였으며 주요 실험 변수는 물-시멘트비(0.42, 0.50, 0.58) 및 상대습도(10%, 45%, 75%, 90%)이다. 또한, 완전히 탄산화된 시편에 대한 이산화탄소 확산계수 측정실험을 수행하였다. 이 경우 콘크리트의 탄산화 과정은 탄산화 부분과 비탄산화 부분 사이에 경계를 이루어 서서히 진행되므로 완전히 탄산화된 콘크리트 시편을 통한 이산화탄소 확산계수를 측정하는 것은 매우 중요한 사항이라고 판단되며, 이를 위해 본 연구에서는 이산화탄소로 포화된 촉진탄산화 실험 장치를 이용하여 시편을 탄산화 시킨 후 페놀프탈레인 용액을 분무하여 탄산화 여부를 검증하였다.

본 연구에 사용된 표준시편은 콘크리트 공시체( $\phi 100 \times 200$  mm)를 만든 후 절단하여 지름 100 mm, 두께 10 mm의 원형시편으로 제작하였으며, 일 방향으로 확산을 유도하기 위해 둘레를 에폭시로 코팅하였다. 이 경우 시편의 절단은 콘크리트 절단시 일정한 두께를 확보하고 모서리 부분의 파괴를 막기 위해 다이아몬드 날의 회전속도 및 시편 고정부를 개선한 자체 제작 콘크리트 절단장치를 이용하여 수행하였다. 또한, 상대습도에 따른 확산계수 영향실험을 수행하기 위하여 ASTM E104-85에 제시된 방법에 따라 시편을 향량이 될 때까지 일정한 상대습도를 유지시켜 주는 염류를 담은 진공데시게이터 내에 놓아두었다<sup>8)</sup>. Table 6에는 ASTM 규정에 따라 상대습도를 유지하기 위해 선택한 염의 종류가 제시되어 있다. 단, 실리카 겔의 경우는 직접 실험에 의한 결과이다.

## 4. 실험결과 및 고찰

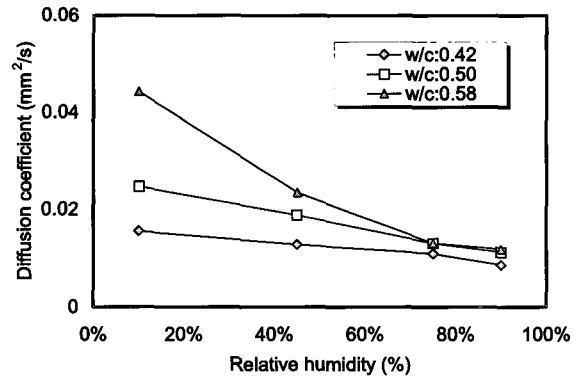
### 4.1 상대습도에 따른 콘크리트 중의 확산계수

Fig. 3(a) 및 (b)에는 탄산화 되지 않은 시편 및 탄산화된 콘크리트 시편에 대한 상대습도에 따른 이산화탄소 확산계수의 변화가 나타나있다. 이에 따르면 상대습도가 증가함에 따라 콘크리트 시편을 통한 이산화탄소 확산계수는 감소하지만 상대습도에 따른 이산화탄소 확산계수 변화정도는 물-시멘트비가 낮은 콘크리트의 경우일수록 작게 나타나고 있다. 이것은 물-시멘트비가 낮을수록 콘크리트의 조직이 치밀하기 때문에 상대적으로 기체의 확산이 가능한 열린공극(open porosity)구조가 많지 않고 이에 따라 상대습도의 영향을 적게 받는 것으로 판단된다. 한편, 상대습도에 따른 확산계수의 변화량 및 경향은 시편의 탄산화 여부에 관계없이 유사하며, 다만 탄산화 시편의 경우 동일한 물-시멘트비 및 상대습도에서 이산화탄소 확산계수가 다소 작은 것을 알 수 있다. 이것은 탄산화에 따라 공극 구조가 다소 치밀해지기 때문으로 판단된다.

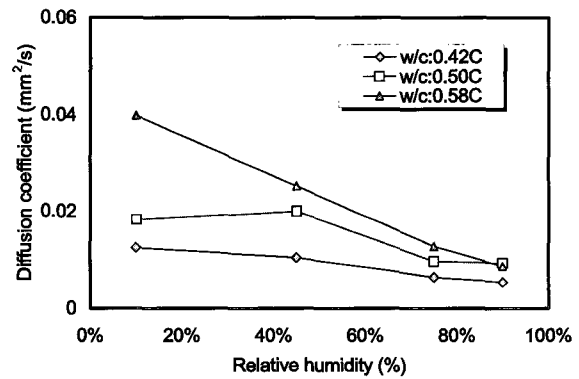
공극률을 고려한 콘크리트 중의 이산화탄소 확산특성에 관한 연구

Table 6 Salts for maintaining constant relative humidity (25°C)

Kinds of salts	Silica gel	Potassium carbonate $K_2CO_3$	Sodium chloride NaCl	Potassium sulfate $K_2SO_4$
RH (%)	$10 \pm 0.5$	$43.2 \pm 0.4$	$75.3 \pm 0.1$	$97.3 \pm 0.5$



(a) Non-carbonated specimen



(b) Carbonated specimen

Fig. 3 Variation of diffusion coefficient according to RH

### 4.2 공극률(porosity)에 따른 확산계수 변화

Table 7 및 Table 8에는 본 연구에서 사용한 보통 포틀랜드 시멘트 클링커의 화학성분 및 보그식에 의한 화합물 조성이 각각 나타나있으며, Table 9에는 식(8) 및 식(9)에 의해 본 연구에서 사용된 재료에 대해 물-시멘트비에 따라 구한 화합물의 초기 몰농도가 제시되어 있다.

한편, Fig. 4에는 식(10)~식(15)를 이용하여 본 연구에서 사용한 시멘트 성분에 대해 구한 탄산화되지 않은 경우의 콘크리트 및 페이스트의 총 공극률이 나타나 있다. Fig. 4(a)와 (b)를 비교하면 콘크리트의 단위 부피당 총 공극률을 나타내는 Fig. 4(a)의 경우 물-시멘트비가 0.42인 경우에 예상과는 달리 초기에는 공극률이 가장 크고

시간이 지남에 따라 점점 물-시멘트비 0.50, 0.58에 비해 작아지는 경향을 나타내고 있는데 비해서, 콘크리트의 시멘트 페이스트 단위 부피당 총 공극률을 나타내는 Fig. 4(b)의 경우에는 물-시멘트비가 작은 경우가 모든 경우에 대해 공극률이 작은 것을 알 수 있다. 이것은 2.2절에서 알 수 있는 것처럼 콘크리트의 총 공극률은 물-시멘트비와 함께 골재-시멘트비의 영향을 내포하고 있는데 비해서 페이스트의 공극률은 골재-시멘트비에 의한 영향을 배제하고 있기 때문이다. Fig. 5는 본 연구에 사용된 재료 및 배합에 대한 시간에 따른 콘크리트의 이론적인 총 공극률의 변화를 탄산화 조건에 따라 나타내고 있으며, 각각의 시편에 대해 확산실험 종료 후 3.2절에서 언급한 방법에 의한 총 공극률 실험을 실시한 결과를 같이 도시하였다. Fig. 5에서 총 공극률에 대한 실험결과 값이 이론적인 결과와 유사하게 나타나고 있으며, 특히 물-시멘트비가 클수록 잘 일치하는 경향을 나타내고 있다.

이런 결과는 총 공극률을 구하기 위해서는 수중중량 및 건조중량을 구하기 위해서 시편의 중량이 항량에 도달한 후 중량을 측정해야 하는데 각 시편의 중량이 항량에 도달하기까지의 시간이 오래 걸려 완전한 항량을 얻기가 힘

들고 특히 본 실험의 경우 오븐건조 중량을 측정시 일반적으로 충분히 D-dry<sup>2)</sup> 상태에 도달했다고 보는 105 °C에서 48시간이 경과한 후 일률적으로 시편의 중량을 측정하였으나, 물-시멘트비가 낮은 경우에는 강도가 높고 조직이 치밀하여 48시간 이내에 완전건조 상태에 도달하기 어려울 수도 있기 때문으로 사료된다.

Fig. 6에는 탄산화 되지 않은 콘크리트 시편에 대한 총 공극률 및 시멘트 페이스트의 공극률에 따른 확산계수 변화가 나타나있다. Fig 6으로부터 공극률이 클수록 이산화탄소 확산계수가 커지며, 이러한 경향은 상대습도가 45% 이하인 경우에 명확하게 나타나는 것을 알 수 있다. 그러나 콘크리트의 총 공극률 증가에 따른 확산계수의 증가율은 감소하는 경향을 보이는 반면에 시멘트 페이스트의 단위부피당 총 공극률의 경우에는 공극률이 커짐에 따라 확산계수가 선형으로 증가하거나(높은 상대습도의 경우) 공극률 증가에 따른 확산계수의 증가율이 점점증하는 경향(낮은 상대습도의 경우)을 보이고 있다. 이들 두 가지 공극률에 따른 확산계수 증가양상의 차이는 콘크리트 총 공극률의 경우 골재-시멘트비의 영향을 포함하고 있기 때문으로 판단된다.

Table 7 Chemical fraction of used ordinary portland cement clinker

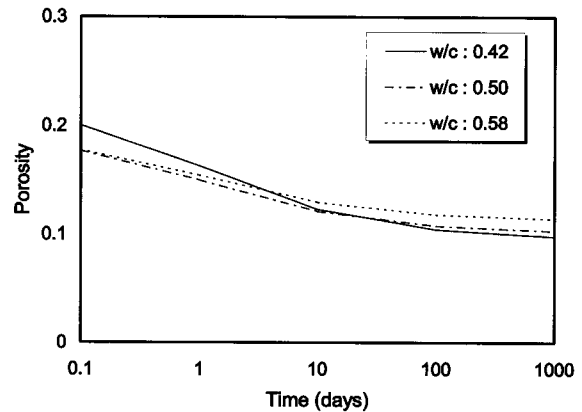
Chemical constituents	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>
Fraction(%)	21.3	6.2	3.2	64.8	0.5
Chemical constituents	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	LOI	-
Fraction(%)	2.7	0.12	1.01	0.2	-

Table 8 Compounds fraction of used ordinary portland cement clinker

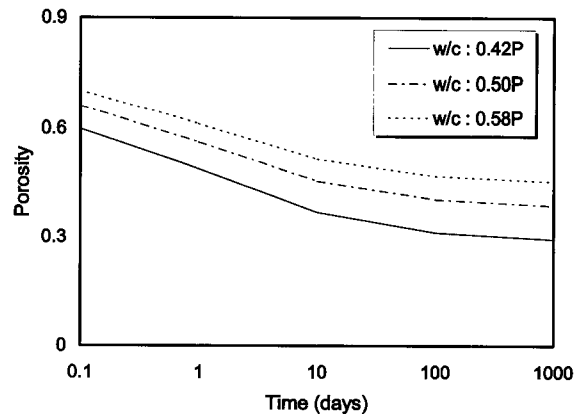
Compound	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Fraction(%)	51.01	22.58	11.02	9.74

Table 9 Initial molar concentration(mol/m<sup>3</sup>)

Compound	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	
[i] <sub>0</sub>	w/c=0.42	929.2580	545.2896	169.6349
	w/c=0.50	669.4614	392.8407	122.2094
	w/c=0.58	575.9399	337.9622	105.1371
Compound	C <sub>4</sub> AF	C <sub>2</sub> S	-	
[i] <sub>0</sub>	w/c=0.42	83.3576	102.7925	-
	w/c=0.50	60.0530	74.0544	-
	w/c=0.58	51.6638	63.7093	-

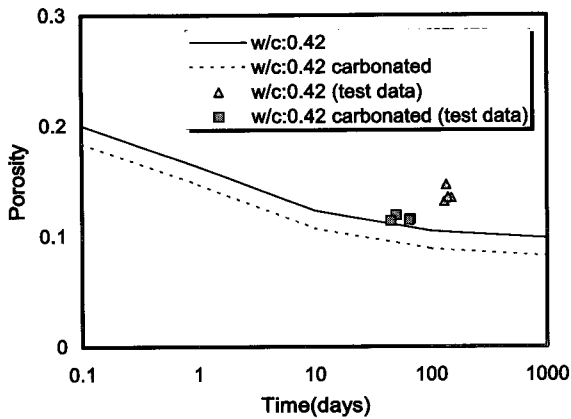


(a) Total porosity in concrete  $\epsilon(t)$

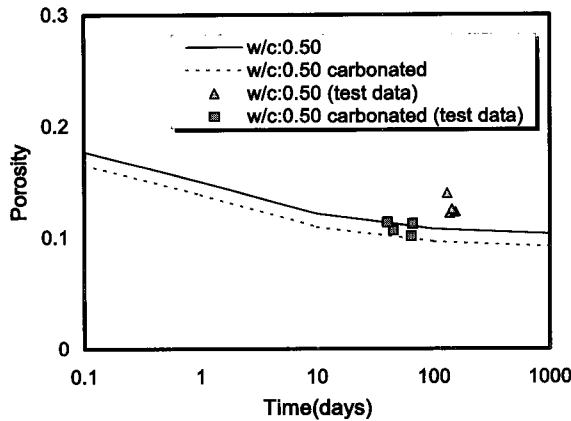


(b) Total porosity in unit volume of cement paste  $\epsilon_p(t)$

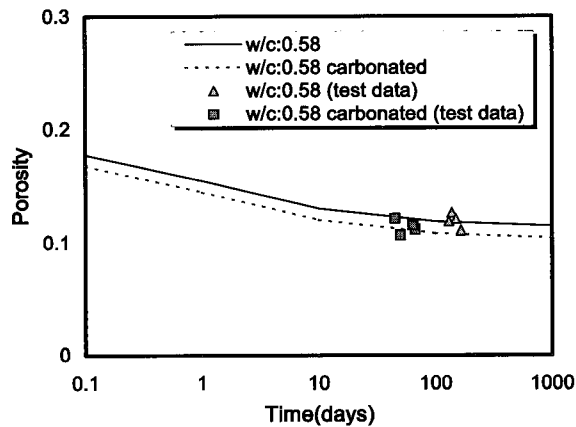
Fig. 4 Evolution of porosity  $\epsilon(t)$  and  $\epsilon_p(t)$  with age



(a) w/c = 0.42



(b) w/c = 0.50



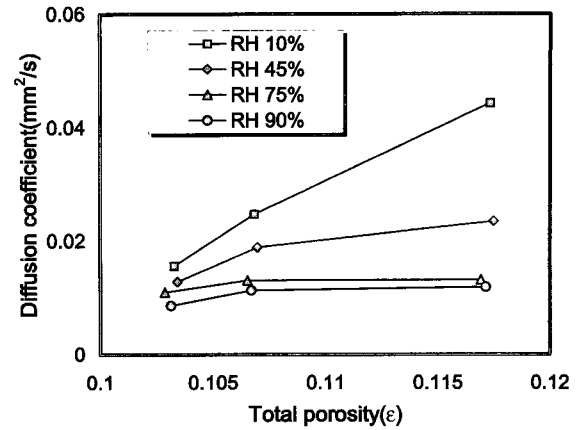
(c) w/c = 0.58

Fig. 5 Comparison of theoretical porosity with experimental data

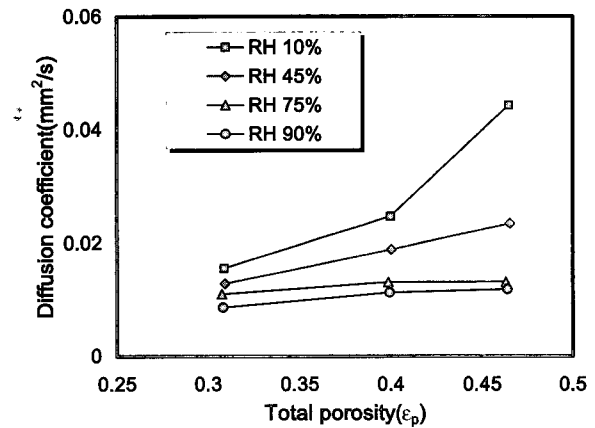
## 5. 이산화탄소 확산계수 실험식

### 5.1 실험식의 도출

콘크리트를 통한 이산화탄소의 확산과정은 물-시멘트비,



(a) Diffusion coefficient according to total porosity of concrete



(b) Diffusion coefficient according to total porosity of cement paste in concrete

Fig. 6 Influence of porosity on diffusion coefficient

콘크리트의 수화도, 공극의 포화도 및 공극 크기 분포와 같은 콘크리트의 조직구조에 많은 영향을 받는다. Papadakis 등에 의하면 이러한 여러 가지 요인들은 시멘트 페이스트의 단위부피 당 총 공극률( $\epsilon_p$ ) 및 상대습도( $\phi$ )로 나타낼 수 있으며<sup>3)</sup>, 이 경우 페이스트의 공극률은 물-시멘트비와 콘크리트의 수화도, 상대습도는 포화도 및 공극분포를 대표한다. 단, 본 연구에서는 골재의 영향을 상수항이 아닌 매개변수로서 고려하기 위해 콘크리트의 골재-시멘트 비(a/c)를 또 하나의 매개변수로 설정하였으며, 이들 세 가지 항에 대해 본 연구에서 수행한 실험결과를 가지고 통계해석 프로그램인 SAS를 이용하여 식(18)과 같은 이산화탄소 확산계수 실험식을 도출하였다. 여기서, 식(18)의 실험 데이터에 대한 결정계수( $R^2$ )는 0.9454로서 전체변동 중에서 회귀변동이 차지하는 비율이 크므로 회귀식(18)의 정도는 매우 큰 것으로 판단된다.

$$D_{e, CO_2} = 1.581 \times 10^{-7} \left( \frac{a}{c} \right)^{0.1} \epsilon_p^2 \left( 1 - \frac{\varphi}{100} \right)^{0.6} \quad (18)$$

Fig. 7 및 Fig. 8은 각각 이산화탄소 확산계수에 대한 공극률 및 골재-시멘트비의 영향을 나타낸 것으로, Fig. 7은 골재-시멘트비가 5인 경우 식(18)을 이용하여 페이스트 공극률( $\epsilon_p$ ) 및 상대습도( $\varphi$ )에 따른 이산화탄소 확산계수의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 7로부터 페이스트의 단위 부피 당 총 공극률이 클수록 상대습도에 따른 확산계수의 변화가 커지며, 확산계수의 절대적인 값도 커진다는 것을 알 수 있다. 또한, Fig. 8은 공극률이 0.3인 경우 식(18)을 이용하여 골재-시멘트비( $a/c$ ) 및 상대습도( $\varphi$ )에 따른 이산화탄소 확산계수의 변화를 나타낸 것이며, 골재-시멘트비는 공극률이나 상대습도에 비해 이산화탄소 확산계수에 대한 영향이 다소 미미한 것으로 판단된다.

한편, Fig. 9는 본 연구에서 수행한 실험결과와 식(18)로부터 계산된 이론적인 결과를 비교하여 도시한 것으로 비교적 유사한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

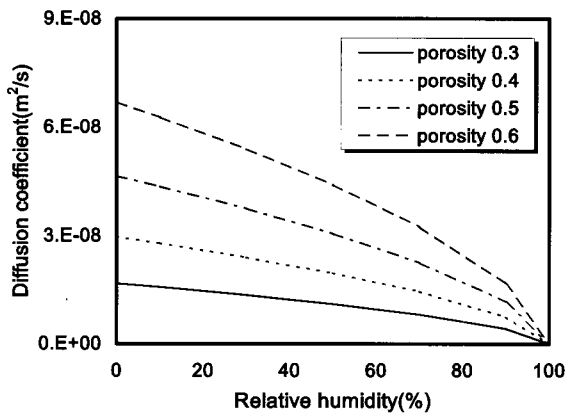


Fig. 7 Variation of diffusivity according to RH and  $\epsilon_p$

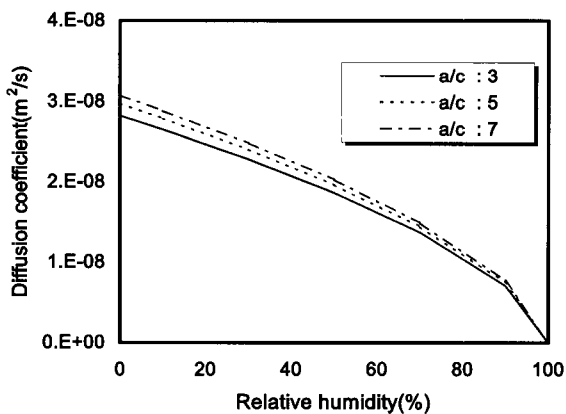


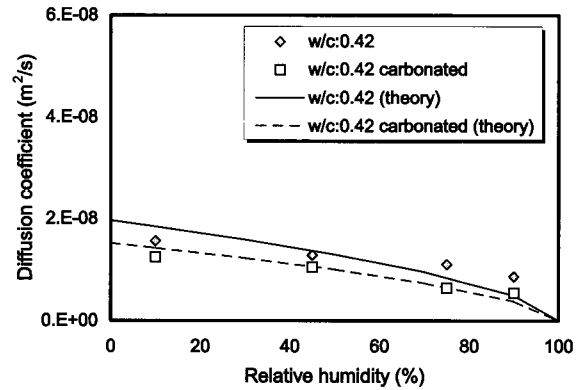
Fig. 8 Variation of diffusivity according to RH and  $a/c$

## 5.2 타 연구결과와 비교 및 검토

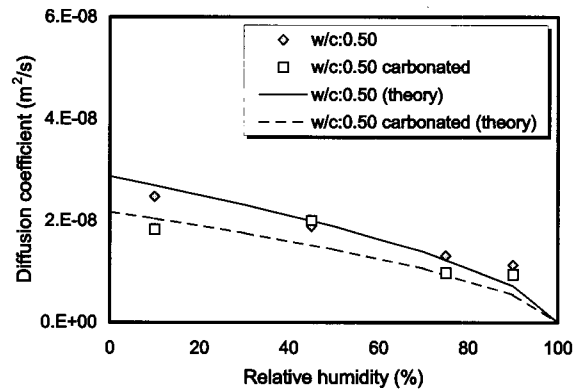
### 5.2.1 확산계수 실험식 비교 및 검토

Papadakis는 콘크리트가 아닌 모르타르에 대한 실험을 통해 다음과 같은 실험식을 제시하였다.<sup>3)</sup>

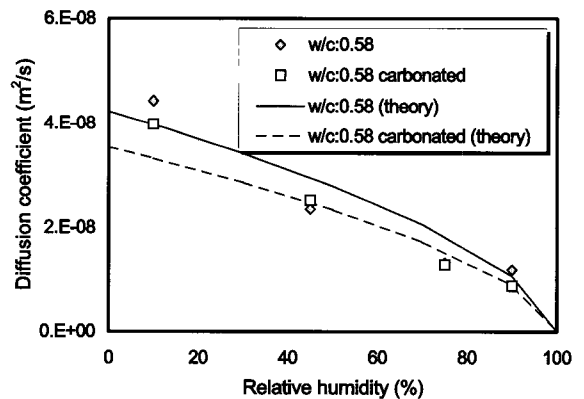
$$D_{e, CO_2} = 1.64 \times 10^{-6} \epsilon_p^{1.8} \left( 1 - \frac{RH}{100} \right)^{2.2} \quad (19)$$



(a)  $w/c = 0.42$



(b)  $w/c = 0.50$



(c)  $w/c = 0.58$

Fig. 9 Comparison of diffusivity model with experimental data



식(19)에서  $\epsilon_p$ 는 경화된 시멘트 페이스트의 공극률, RH는 상대습도를 나타낸다.

한편, 1994년 Houst 등은 시멘트 페이스트에 대하여 이산화탄소 확산계수와 상대습도 사이의 관계를 나타내기 위해 식(20)과 같은 실험식을 발표하였다<sup>9)</sup>. 또한, 식(21)은 식(20)과 비교하기 위해 Houst 등이 식(19)로부터 변형시킨 식이다.

$$D_{e, CO_2} = 2.52 \times 10^{-8} \left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{0.15} \quad (20)$$

$$D_{e, CO_2} = 1.16 \times 10^{-7} \left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{2.2} \quad (21)$$

식(19)와 식(20) 및 본 연구에서 제안한 식(18)은 고려하고 있는 매개변수의 개수가 서로 다르지만 본질적으로 상대습도와 공극률에 대한 고찰로부터 실험식을 유추하였다는 점에서 유사하다. 그러므로, 각각의 식을 비교하기 위해서는 식(19)와 식(21)을 비교하여  $\epsilon_p$ 가 0.2296인 값을 도출한 후 이를 식(18) 및 식(19) 대입한 후 식(20)과 비교하면 가능하다. 또한, 이 경우 식(20)은 물-시멘트비가 0.50인 경우에 대해 유도되었으므로 식(18)에서 골재-시멘트비(a/c)는 본 연구에서 물-시멘트비가 0.50인 경우에 사용한 5.79를 이용하였다.

Fig. 10은  $\epsilon_p$ 가 0.2296인 경우 상대습도에 따른 각 확산계수 실험식의 변화를 보여주고 있다. Fig. 10으로부터 식(19)는 식(18) 및 식(20)과는 다른 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 즉, 식(19)는 상대습도에 따라 차이가 크고 아래로 볼록한 형태를 취하고 있는데 반해 다른 두 가지 식은 상대습도에 대한 확산계수 차이가 크지 않고 위로 볼록한 모양을 가진다. 이러한 차이는 다음과 같은 이유로 인해 발생한 것으로 사료된다.

첫째, Papadakis 등에 의한 실험은 질소 확산계수를 구한 후 이를 이산화탄소 확산계수로 변환하여 수행되었다. 이러한 과정 중에서 Papadakis 등은 콘크리트 중의 가스 확산이 누센(Knudsen)의 확산과정을 따른다고 가정하였으며, 이 경우 확산계수는  $1/\sqrt{M}$ 에 비례한다(여기서, M은 물질량(kg/mol)을 의미). 그러나, 후에 Houst 등은 수화 시멘트 페이스트(hcp, hydrated cement paste)에 대한 산소 및 이산화탄소 확산계수 측정실험을 통해 콘크리트 중의 기체확산은 일반 확산(normal diffusion)에 의해 지배될 수도 있음을 밝혔으며, 이 경우 확산계수는  $1/\sqrt{Md^2}$ 에 비례하게 된다(여기서, d는 분자의 물지름을 의미).<sup>9)</sup> Fig. 11은 기체확산 과정이 일반 확산(normal diffusion)에 지배된다고 가정할 경우 Papadakis의 실험식에 의해 계산되는 확산계수가 상대습도에 따라 다소 작게 변화되는 것을 나타내고 있다. 그러므로, Papadakis에 의해 제안된 실

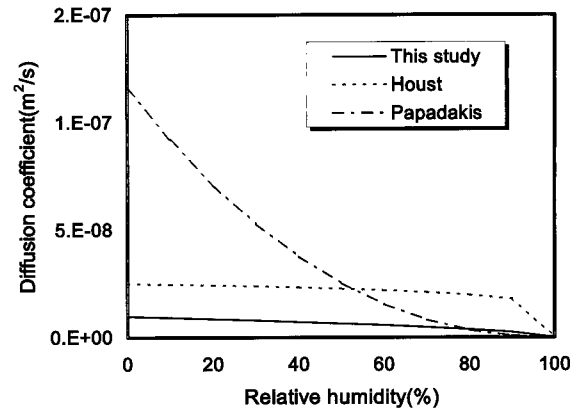


Fig. 10 Comparison of various experimental equations of CO<sub>2</sub> diffusion coefficient

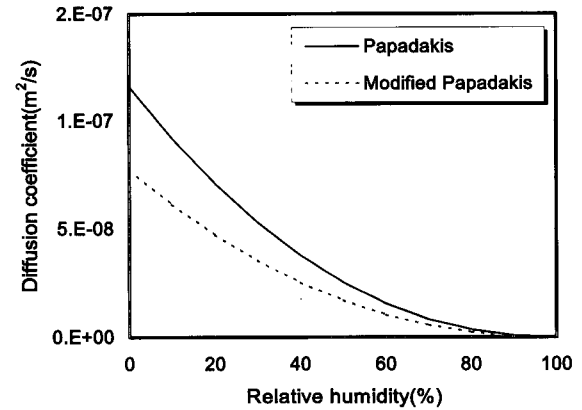


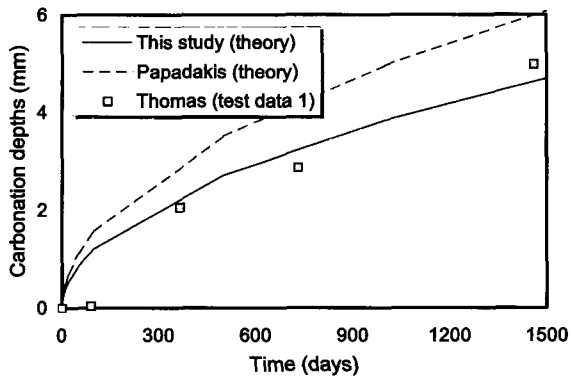
Fig. 11 Modified equation of Papadakis et al. in case of normal diffusion supposed

험식이 이러한 이유로 실제 이산화탄소 확산계수와 차이를 보일 수 있을 것으로 판단된다. 두 번째로, Papadakis 등의 실험은 주로 a/c=3인 모르타르에 대해 수행하였으므로 콘크리트에까지 확대 적용하는 것이 적합하지 않은 것으로 사료된다. 세 번째로, Papadakis 등의 확산계수 측정 실험은 상대습도가 50~80%인 제한된 범위에서 수행하였으므로 전체 상대습도에 대한 확산계수 변화량을 모두 반영하지 못하고 있다고 판단된다.

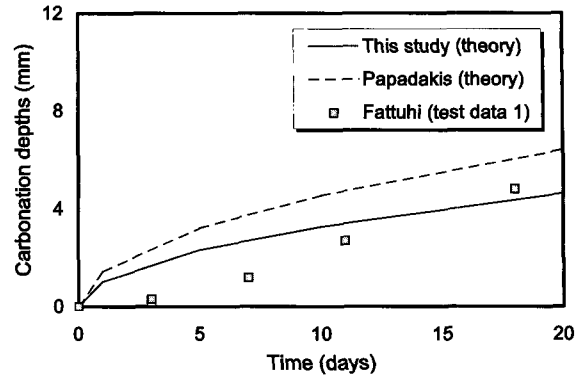
### 5.2.2 탄산화깊이 실험결과에 대한 적용

식(22)는 Papadakis가 제안한 탄산화 깊이 예측을 위한 식이며<sup>4)</sup>, Fig. 12 및 Fig. 13은 각각 식(22)에 식(18) 및 식(19)를 대입하여 예측한 탄산화 깊이와 A. Thomas와 I. Fattuhi의 실험결과를 비교한 것이다.

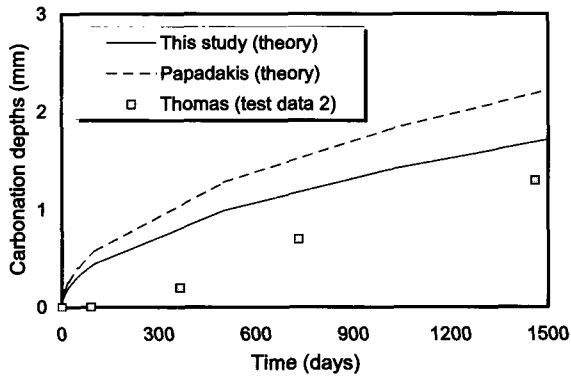
$$x_c = \sqrt{\frac{2 D_{e, CO_2}^c [CO_2]^0}{[Ca(OH)_2]^0 + 3[CSH]^0 + 3[C_3S]^0 + 2[C_2S]^0} t} \quad (22)$$



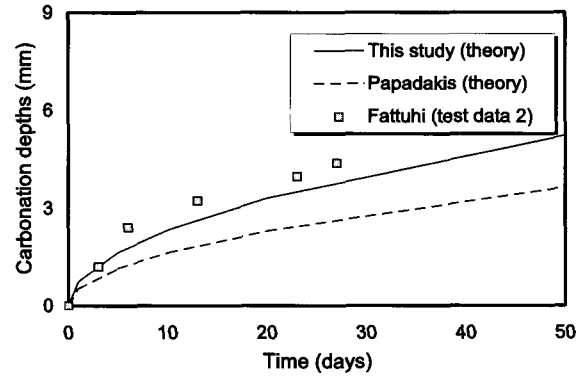
(a) Stored internally at 20 °C and RH 65 %



(a) Rapidly test at 23°C and RH 60 %



(b) Stored externally(sheltered from rain)



(b) Rapidly test at 23°C and RH 84 %

Fig. 12 Comparison of theoretical model with test result(1)

Fig. 13 Comparison of theoretical model with test result(2)

식(22)에서  $[X]^0$ 은 각 물질의 초기농도를 나타내며  $D_{e,CO_2}^c$ 는  $CO_2$ 의 유효확산계수를 나타낸다. 한편, Fig. 12에 나타나있는 Thomas의 실험결과<sup>10)</sup> 물-시멘트비 0.63, 골재-시멘트비 6.23인 콘크리트 시편을 사용하여 실내 및 비를 맞지 않는 실외에 방치한 후 장기간 탄산화 깊이를 측정된 것이며, 식(22) 및 식(18), 식(19)를 사용하여 예측한 결과와 비교해보면 본 연구에서 도출된 이산화탄소 확산계수 실험식을 사용한 경우가 비교적 실험결과와 일치하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 13은 물-시멘트비 0.70, 골재-시멘트비 4.88 및 5.10인 콘크리트 시편을 사용하여 100% 이산화탄소 농도 하에서 촉진실험을 수행한 Fattuhi의 실험결과와<sup>11,12)</sup> 이론적인 탄산화깊이 예측결과를 비교한 것이다. Fig. 13에서 보면 본 연구에서 도출된 이산화탄소 확산계수 실험식이 촉진실험의 경우에도 적절하게 탄산화깊이를 예측하고 있음을 알 수 있다. 특히, Papadakis에 의해 제안된 이산화탄소 확산계수 식(19)를 사용하는 경우 상대습도에 지나치게 민감하게 반응하여 예측되는 탄산화 깊이가 실험결과와 일치하지 않는 반면에, 본 연구에서 도출된 확산계수 식(20)을 사용하는 경우는 상대습도에 따른 탄산화깊이 변화에 적절히 반응하고 있다.

## 6. 결 론

본 연구는 콘크리트 구조물의 시간에 따른 탄산화 깊이를 체계적으로 규명하기 위해 필수적인 요소인 이산화탄소 확산계수 특성을 규명하기 위해 수행되었으며, 상대습도와 함께 콘크리트의 확산계수에 많은 영향을 주는 공극률의 영향에 대해 이론적인 접근과 실험을 통해 고찰하였다. 이에 따른 구체적인 결론은 다음과 같다.

- 1) 콘크리트 시편의 오븐건조중량 및 수중중량 측정방법에 의한 콘크리트의 총 공극률 측정결과는 물-시멘트비 및 골재-시멘트 비 등을 이용하여 구한 이론적인 총 공극률과 유사하게 나타났다.
- 2) 콘크리트의 총 공극률이 커지면 이산화탄소 확산계수도 커지며, 이러한 경향은 상대습도가 45%이하인 경우 더욱 명확하게 나타났다.
- 3) 본 연구에서는 콘크리트 내의 이산화탄소 확산계수를 예측할 수 있는 식을 콘크리트의 공극률과 상대습도의 함수로 유도하여 제시하였다.
- 4) 본 연구에서 도출된 식은 기존의 모르타르에 대해 제시된 Papadakis의 제안식이나, 시멘트 페이스트에 대

해 제시된 Houst의 식보다 콘크리트의 확산계수를 좀 더 잘 예측하고 있는 것으로 나타나고 있다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단(과제명:R05-2001-000-10341-0)의 지원에 의해 이루어졌음을 밝히며 지원에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Stephen Brunauer, L. E. Copeland, "The chemistry of concrete," *Scientific American*, Vol.210, No.4, 1964, pp.80-92.
2. H. F. W. Taylor, "Cement chemistry," *Academic Press*, London, 1990, pp.123-152.
3. V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis, "Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete," *ACI Material Journal*, March-April, 88-M24, 1991, pp.186-196.
4. V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis, "A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation," *AICHE Journal*, October, Vol. 35, No. 10, 1989, pp.1639-1650.
5. I. Soroka, "Portland cement paste and concrete," Chemical Publishing Co., Haifa, 1980, pp.30-39.
6. 오병환, 이명규, 정상화, "콘크리트의 기체확산계수 측정장치 개발 및 응용", 대한토목학회 논문집, 제23권 제 1A호, 2003. 1, pp.77-84.
7. R. L. Day and B. K. Marsh, "Measurement of porosity in blended cement pastes," *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, No. 1, 1988, pp.63-73.
8. "Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solution," *ASTM E104-85*, 1996.
9. Y. F. Houst and F. H. Wittmann, "Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste," *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No. 6, 1994, pp.1165-1176.
10. M. D. A. Thomas and J. D. Matthews, "Carbonation of fly ash concrete," *Magazine of Concrete Research*, Vol. 44, No. 160, September, 1992, pp.217-228.
11. N. I. Fattuhi, "Carbonation of concrete as affected by mix constituents and initial water curing period," *Materials and Structures*, Vol.19, No.110, February, 1986, pp.131-136.
12. N. I. Fattuhi, "Concrete carbonation as influenced by curing regime," *Cement and Concrete Research*, Vol.18, No.3, 1988, pp.426-430.

### 요 약

콘크리트의 탄산화는 콘크리트 구조물의 내구성과 관련하여 매우 중요한 부분을 차지하고 있으며, 시간에 따른 탄산화 정도는 이산화탄소 확산계수의 영향을 크게 받는다. 이에 따라 본 연구에서는 콘크리트에 대한 이산화탄소 확산계수 실험을 통해 합리적인 실험식을 도출하고자 하였다. 실험은 상대습도에 따른 이산화탄소 확산계수 영향 실험 이외에 공극률 측정실험을 병행하였으며 이를 통해 이론적으로 산정한 공극률과 비교하였다. 실험결과 측정된 공극률은 이론적인 결과와 유사하게 나타났다. 한편, 상대습도에 따른 이산화탄소 확산계수 변화량은 물-시멘트비가 낮을수록 감소하였다. 본 연구에서 도출한 콘크리트 중의 이산화탄소 확산계수에 대한 실험식은 상대습도, 공극률 및 골재-시멘트비를 매개변수로 하였으며 본 실험결과와 비교적 일치하는 결과를 나타내었다. 한편, 본 연구에서 도출한 결과와 타 연구자의 연구에 의한 이산화탄소 확산계수 실험식을 비교한 결과 콘크리트, 모르타르 및 시멘트 페이스트에 대해 서로 다른 식을 사용하는 것이 합리적인 것으로 판단되었다. 본 연구에서 수행한 이산화탄소 확산계수에 대한 연구결과를 통해 콘크리트 구조물의 탄산화 과정에 대한 연구가 더욱 합리적으로 이루어질 수 있을 것으로 사료된다.

**핵심용어** : 탄산화, 상대습도, 공극률, 이산화탄소 확산계수 추정식