Journal of the Korea Concrete Institute
Vol. 19, No. 5, pp. 613~621, October, 2007

수화물 및 공극률 관측 실험을 통한 시멘트모르타르의 탄산화 특성 변화에 대한 연구

권성준[1)]* · 송하원[2)] · 박상순[3)]

[1)]캘리포니아대학교 얼바인 [2)]연세대학교 사회환경시스템공학부 [3)]한국건자재시험연구원

A Study on Change in Cement Mortar Characteristics under Carbonation Based on Tests for Hydration and Porosity

Seung-Jun Kwon[1)]*, Ha-Won Song[2)], and Sang-Soon Park[1)]

[1)]University of California Ivine, CA 92697-2175, USA
[2)]School of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
[3)]Korea Institute of Construction Materials, Seoul 137-707, Korea

ABSTRACT Due to the increasing significance of durability, much researches on carbonation, one of the major deterioration phenomena are carried out. However, conventional researches based on fully hardened concrete are focused on prediction of carbonation depth and they sometimes cause errors. In contrast with steel members, behaviors in early-aged concrete such as porosity and hydrates (calcium hydroxide) are very important and may be changed under carbonation process. Because transportation of deteriorating factors is mainly dependent on porosity and saturation, it is desirable to consider these changes in behaviors in early-aged concrete under carbonation for reasonable analysis of durability in long term exposure or combined deterioration. As for porosity, unless the decrease in CO_2 diffusion due to change in porosity is considered, the results from the prediction is overestimated. The carbonation depth and characteristics of pore water are mainly determined by amount of calcium hydroxide, and bound chloride content in carbonated concrete is also affected. So Analysis based on test for hydration and porosity is recently carried out for evaluation of carbonation characteristics. In this study, changes in porosity and hydrate ($Ca(OH)_2$) under carbonation process are performed through the tests. Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) for changed porosity, Thermogravimetric Analysis (TGA) for amount of $Ca(OH)_2$ are carried out respectively and analysis technique for porosity and hydrates under carbonation is developed utilizing modeling for behavior in early-aged concrete such as multi component hydration heat model (MCHHM) and micro pore structure formation model (MPSFM). The results from developed technique is in reasonable agreement with experimental data, respectively and they are evaluated to be used for analysis of chloride behavior in carbonated concrete.

Keywords : carbonation, behaviors in early-aged, porosity, hydrate ($Ca(OH)_2$)

1. 서 론

콘크리트 내구성의 사회적, 공학적 중요도가 높아짐에 따라 최근 들어 많은 연구가 내구성으로 집중되고 있다. 특히 지하구조물의 경우는 사회적 중요성, 장기간의 목표 내구 수명, 유지관리 및 개보수의 어려움 등으로 고내구성 콘크리트의 제조 및 시공을 요구하게 된다. 그러나 터널 및 지하구조물같이 이산화탄소의 농도가 높으며, 비교적 건조한 습도를 유지하는 환경에서는, 탄산화는 가장 지배적인 열화인자가 될 수 있으며, 시공 전 반드시 탄산화 평가를 통한 내구적 안전성을 검토해야 한다.

탄산화란 외부의 이산화탄소의 유입으로 인하여 콘크리트의 수산화칼슘이 탄산칼슘으로 변하게 되고, 이에 따라 내부 공극수의 pH가 감소하여 최종적으로 강재의 부식을 야기하는 열화현상을 의미한다. 현재 탄산화에 대한 연구는 기존의 실태 조사를 기준으로 간단한 함수식을 이용한 반경험식에서[1-2], 공극수 이산화탄소 이온의 해리와 수화물 이온의 반응을 고려한 물리-화학적 모델식으로 진전하고 있으며[3-6], 최근에는 균열부의 탄산화 모델링[7-9] 및 탄산화 진전에 따른 투수계수 모델링으로[10] 발전하고 있다.

탄산화 진행에 대해서는 탄산화 깊이가 가장 중요하다고 할 수 있으나 탄산화 영역에서의 콘크리트 구체 특성에 대한 연구 역시 매우 중요하다. 탄산화 깊이 평가는 주변 환경에 따라 오차가 발생할 수 있지만[11], 미세관측 실험을 통한 평가는 비교적 정확한 값을 제시할 수 있으며, 탄산화에 따라 변화하는 콘크리트의 특성 (공극

*Corresponding author E-mail : jjuni@cmme.yonsei.ac.kr
Received January 30, 2007, Accepted June 11, 2007
©2007 by Korea Concrete Institute

률, 수화물량)에 관한 정보를 얻을 수 있다. 미세공극구조 변화에 대한 연구는 주로 실험을 통한 검증으로 최근에 활발하게 사용되고 있는데, 탄산화에 따라 감소하는 수화물의 정량적인 평가[5,12] 또는 탄산화 깊이에 따라 흡착된 이산화탄소의 변화에 대한 연구가 수행되었다[13]. 한편 탄산화 전후에 대하여, 콘크리트 공극률 변화 및 확산계수의 감소에 대한 실험적 연구[14-16] 역시 활발하게 진행중이다.

본 연구에서는 탄산화 진행에 따른 공극률 및 수산화칼슘의 변화를 초기재령 콘크리트의 거동 모델링을 통하여 예측하였으며, MIP (수은압입법 : mercury intrusion porosimetry)실험 및 TGA (시차열 분석 : thermo gravitmetry analysis)를 통하여 검증하였다. 개발된 모델은 탄산화 진행에 따른 초기재령 거동 특성을 잘 예측하고 있으며, 탄산화 영역에 대한 기초적인 정보를 제공할 수 있는 것으로 평가되었다.

2. 탄산화에 따른 모르타르 특성 변화 연구의 중요성

노출 환경에 따라 탄산화가 진행되어 증가하는 탄산화 깊이의 예측 모델링에 대해서는 많은 연구가 수행되어 왔으나 탄산화 영역에서의 구체 특성의 변화에 대한 연구는 활발하지 못한 실정이다. 초기에는 간단한 함수식으로 탄산화 깊이를 예측하는 방법이 중요하게 평가되었으나, 최근에 제안된 물리-화학적 반응식에서는 탄산화 영역의 해석이 수행되어야 이 영역을 통과한 이산화탄소의 용해가 평가되므로 탄산화 영역에서의 공극률 및 수화물 모델링은 중요한 의미를 지닌다. 즉 탄산화 진행에 따라 변화된 초기재령 콘크리트의 특성 (포화도, 공극률 분포 및 수화물량)이 고려되어야 엄밀한 콘크리트의 탄산화 해석이 개발될 수 있으며, 염화물 침투와 연계된 복합열화, 주기적인 습도 변화에 따른 탄산화 해석 역시 가능하기 때문이다.

탄산화가 진행함에 따라 탄산화 영역에서는 공극률이 감소하거나 공극 구조 분포가 바뀌게 되는데 이는 내부의 수산화칼슘보다 탄산화에 따라 생성되는 탄산칼슘의 부피가 11.7% 증가하고 이에 따라 기존의 공극 구조 내부에 반응 침전물이 쌓이게 되는 것에 기인한다[3]. 그러나 전체 공극률이 감소하는 반면, 모세관 공극의 일부분은 오히려 증가하는 형태를 보이고 있으며, 오히려 시멘트페이스트의 경우 염화물 확산계수에서 증가를 보인다고 알려져 있다[15]. 한편 탄산화 및 중성화 반응에 대한 반응성 수화물 (carbonatable material)에 대해서는 탄산화만 고려하여 반응성 수화물을 수산화칼슘에 국한시킨 연구가 있으며[3,17] 광의의 의미인 중성화까지 고려하여 CSH겔 및 미수화 물질까지 탄산화 반응에 포함시키는 연구로 분류할 수 있다[4-6]. 본 연구에서는 다상수화복합발열모델 (MCHHM : multi-component hydration heat model) 및 미세공극구조 형성모델링 (MPSFM : micro pore structure formation model)을 이용하여 공극률의 변화 및 수산화칼슘의 변화 거동을 예측하였다. 아래의 Fig. 1에서는 탄산화에 대한 실험 및 모델링의 개요를 나타낸다.

3. 수화물 및 공극률 관측 실험과 초기재령 거동의 해석 모델

3.1 시편의 제조

탄산화에 따른 구체 특성을 위한 실험을 수행하기 위해서는 시멘트페이스트로 실험하는 것이 가장 명확하고 콘크리트를 이용하여 실험할 경우 그 영향이 감소하는 것이 일반적이다. 본 논문에서는 일반적인 콘크리트 배합 (W/C 55%, 65%)에 대하여 굵은골재를 제외한 시멘트모르타르를 실험 대상으로 하였다. 굵은골재를 사용할 경우, 실험시 불순물 등이 포함될 수 있으므로 탄산화에 대한 공극구조 및 수화물 생성 변화를 평가하기가 어려워진다. 각 시편들은 1일 습윤양생 후 탈형하였으며 28일 수중양생 (20°C)과 실내 상태에서 2주간 습도를 유지한 뒤, 촉진탄산화 실험을 수행하였다. 한편 3개월간 수중양생을 거친 시편에 대해서는 촉진탄산화실험을 수행하지 않고, 공극률 분석을 수행하였다. 각 시편은 채취 후, 에탄올에 침지시켜서, 수화반응을 정지시켰으며, MIP 실험을 수행하였다. Table 1에서는 시멘트모르타르의 배합을 나타내고 있으며, Table 2에서는 촉진 탄산화 실험 조건을 나타내었다.

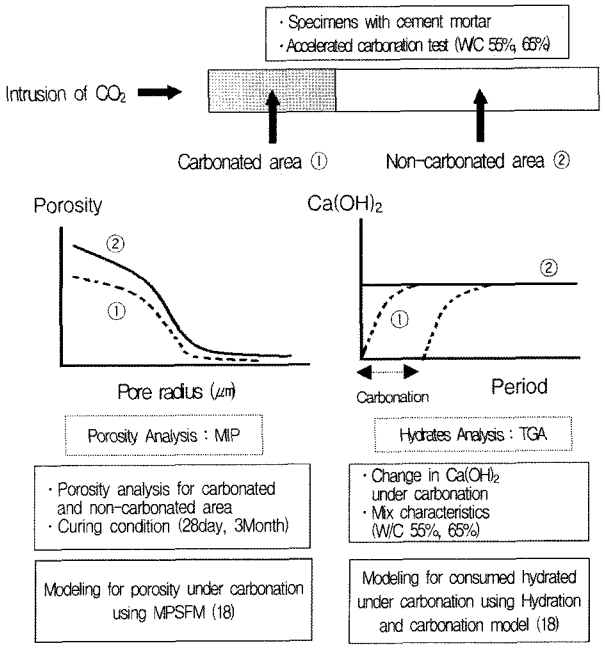


Fig. 1 Scheme for modeling and tests in this study

Table 1 Mix proportion in cement mortar

W/C (%)	C (kg/m^3)	W (kg/m^3)	G (kg/m^3)	S (kg/m^3)	S/a (%)
55	485	267	-	1,353	100
65	410	267	-	1,445	100

Table 2 Condition for accelerated carbonation test

Temp. (°C)	R.H. (%)	Concentration of CO_2 (%)	Measuring period (week)
25	65	5	4

3.2 공극률에 대한 실험 및 해석

3.2.1 MIP 실험의 개요

일반적으로 다공질 매체의 공극을 평가하기 위해서는 수분흡착법이나 수은압입법 (MIP) 등이 주로 사용되는데 본 연구에서는 수은압입법을 사용하였다. Table 3에서는 MIP 실험 조건을 나타내고 있다. 한편 각 배합에 대하여 공극 구조 분포는 Fig. 2에, 누적공극량은 Fig. 3에 나타내었다. 탄산화 시편은 28일 수중양생 후 8주간 탄산화에 노출시킨 후, 완전히 탄산화가 이루어진 표면에서 시편을 채취한 것이며, 28일 수중양생 후 3달 수중양생 후의 탄산화전 시편과 각 특성을 비교한 것이다.

Table 3 Condition of MIP test

W/C	Evacuation pressure	Mercury filling pressure	Contact angle	Hg surface tension
55 65	50 Hg	1.33 psi	130 degree	485 dynes/cm
28day-curing, 3month-curing, carbonated after 28days				

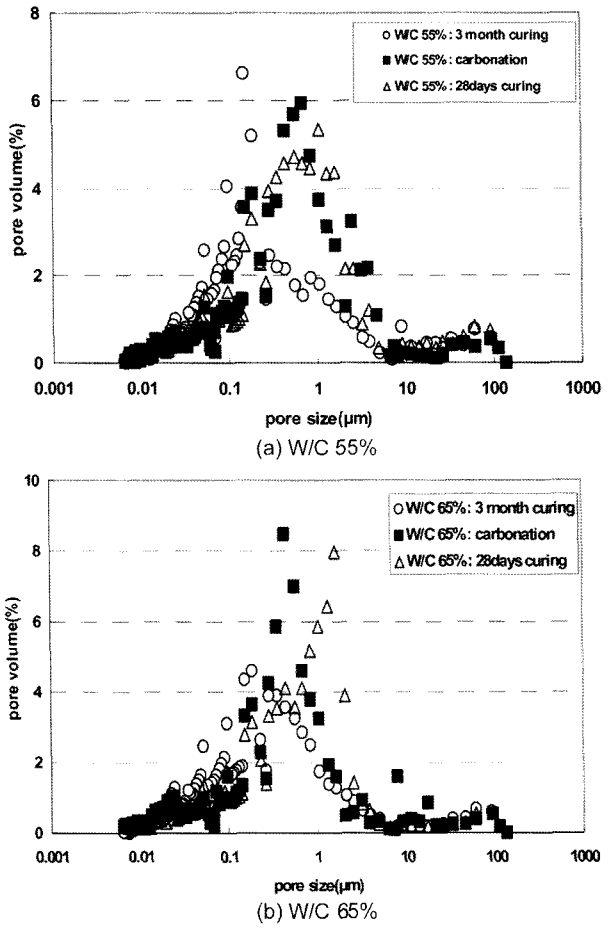


Fig. 2 Porosity distribution for specimens

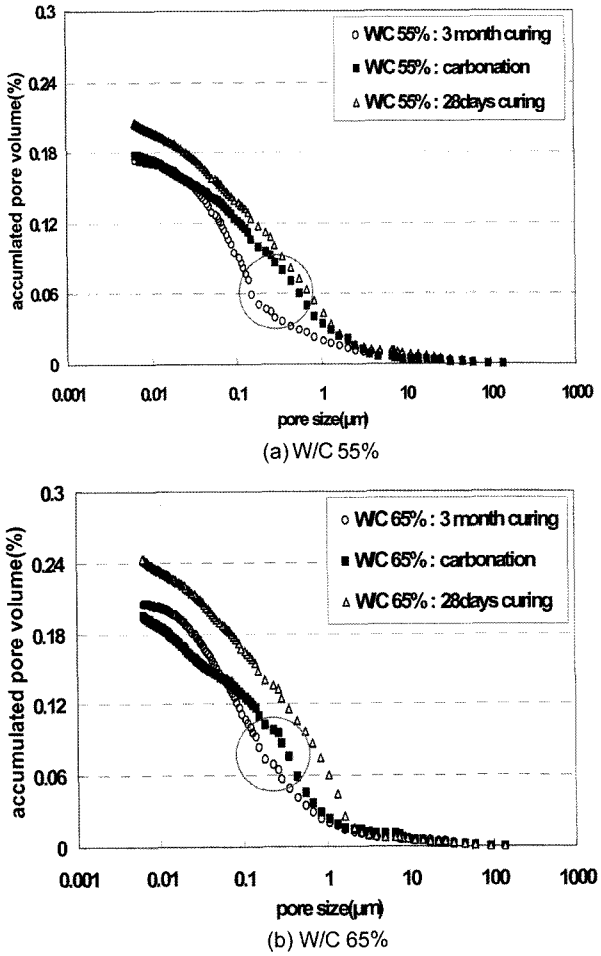


Fig. 3 Accumulated pore volume for specimens

Fig. 3에서 알 수 있듯이, 완전히 탄산화된 시편의 공극률은 28일 양생된 시편에 비하여 감소하였으며, 대략 3개월 수중양생된 시편의 공극률 수준으로 감소하고 있었다. 한편 공극이 0.1 μm 이상의 공극률은 3개월 수중양생된 시편에 비하여 약간 증가함을 알 수 있다. 생성된 수화물보다 탄산화로 형성된 탄산칼슘의 체적이 크므로 전체 공극률은 감소하게 되지만, 계속적인 이산화탄소 노출에 의해 CSH 조직의 재분해가 발생하고 추가적으로 실리카겔이 형성됨에 따라 비교적 큰 모세관 공극에서 이러한 현상이 발생된다고 보고되고 있다[18]. Table 4에서는 공극률의 변화 및 침투수은량의 변화를 나타내고 있으며, Fig. 4에서는 공극률 변화 분포를 나타내었다.

Table 4 및 Fig. 4에서처럼 탄산화된 시편의 경우, W/C 55%에서는 20.561에서 17.876으로 감소하여 86% 수준으로, W/C 65%에서는 24.363에서 19.548로 감소하여

Table 4 Porosity measured through MIP test

Type	W/C	3 month curing	Carbonation	28days curing
Total capillary porosity	55%	17.386	17.876	20.561
	65%	20.583	19.548	24.363
Total intrusion volume(ml/g)	55%	0.1009	0.0867	0.1050
	65%	0.1251	0.0975	0.1333

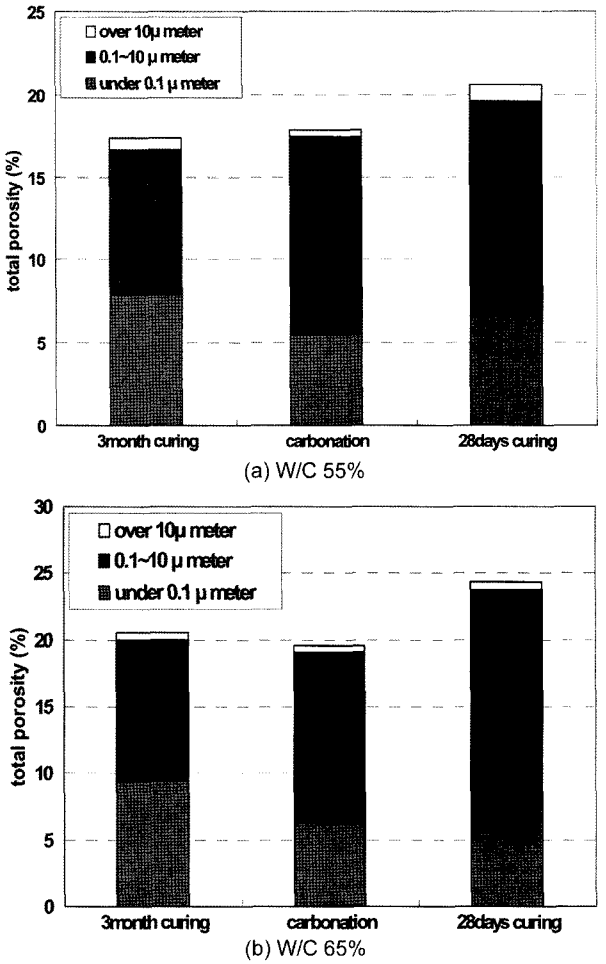


Fig. 4. Distribution of porosity in volume

80% 수준으로 공극률이 감소하였다. 즉 OPC를 사용한 시멘트모르타르에서 탄산화 이후의 공극률 감소는 3달 수중양생한 시편과 거의 같은 수준으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 탄산화된 시편은 물-시멘트비에 관계없이, 0.1 μm 이하의 공극 구조가 감소하고 있음을 알 수 있다.

침투 수은량 변화에서는 오히려, 탄산화된 이후의 침투량이 3달 수중양생시킨 시편보다 감소하고 있음을 알 수 있는데, 28일 수중양생된 시편에 비하여, W/C 55%에서는 82% 수준으로, W/C 65%에서는 73% 수준으로 감소함을 알 수 있었다. 감소율은 W/C가 큰 시편의 경우에서 발생하였으나, W/C 55%인 경우, 65% 시편보다 공극률은 91% 수준이었으며, 침투수은량은 88% 수준으로 평가되었다. 이는 단위시멘트량의 증가에 따라 생성된 수화물량이 많아지고 이에 따른 조밀한 공극 구조가 주된 원인이라고 할 수 있다.

3.2.2 모델링 및 해석 결과와의 비교

미세공극구조형성모델 (MPSFM)에서는 수화발열모델(MCHHM)에서 도출된 내부 및 외부 생성물을 고려한 다공질 매체에서의 공극 구조를 식 (1)과 같이 공극 분포 밀도함수로 나타내고 있다[19].

$$\phi(r) = \phi_{cp} V_{cp}(r) + \phi_{gl} V_{gl}(r) + \phi_{lr} \quad (1)$$

여기서, $V_{cp}(r)$, $V_{gl}(r)$ (m^3/m^3)은 시멘트 경화체 중의 모세관공극 (ϕ_{cp}) 및 겔공극 (ϕ_{gl})에 대한 공극경 분포를 규정한 함수이고 ϕ_{lr}은 층간 공극을 나타낸다. 각각의 공극 i에 대해서 공극경 분포 함수는 식(2)와 같은 형태로 정의할 수 있다.

$$V_i = 1 - \exp(-B_i r),\ (0 \leqq V_i(r) \leqq 1) \quad (2)$$
$$dV_i = B_i r \exp(-B_i r) d\ln r$$

여기서, B_i는 함수 형상을 결정하는 변수인데 수학적으로 풀기가 어렵기 때문에 많은 수치해석 결과에 의해 구한 B를 S/ϕ(포화도/공극률)의 함수로서 다룬 관계를 실제의 수치계산에 이용한다[19]. International union of pure and applied chemistry (IUPAC)에서 분류하고 있는 공극분포 기준에 의하면[20] 식 (1)에서 층간공극률 (ϕ_{lr}) 및 겔공극률 (ϕ_{gl})은 10^{-8}m 이하의 매우 작은 영역이고, MIP 실험으로 도출된 모세관공극 범위보다 매우 작은 값이므로 식 (1)에서 모세관 공극 크기 이상의 공극에 대한 변수만을 Table 5와 같이 나타내었다.

도출된 공극률은 탄산화 이전의 공극률을 나타내고 있으며, 탄산화 이후의 공극률 감소는 식(3)과 같이 나타날 수 있다.

$$\phi(R) = A\phi[1 - \exp(-B \cdot r)] \cdot [W_{Ca(OH)_2}]^{-1} \quad (3)$$

여기서, $\phi(R)$은 완전히 탄산화가 진행된 후의 감소된 공극률, A는 수산화칼슘량과 관련된 비례상수 (= 112), $W_{Ca(OH)_2}$는 생성된 수산화칼슘량을 나타낸다. 식 (3)의 수산화칼슘량은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$W_{Ca(OH)_2} = \alpha_T \alpha_{Ca(OH)_2} (1 - C\phi - V_{agg}) \rho_{CSH} \quad (4)$$

여기서, $W_{Ca(OH)_2}$는 생성된 수산화칼슘량 (kg/m^3), α_T는 전체수화도, $\alpha_{Ca(OH)_2}$는 수화물 중 수산화칼슘의 체적 fraction, $(1 - C \cdot \phi - V_{agg})\rho_{CSH}$는 전체 수화물 중량으로서, 전체 단위부피 (m^3/m^3)에서 골재 및 공극률의 비를 제한 체적과 수화물의 비중 (ρ_{CSH})과의 곱으로 나타내었으며, C는 상수 (= 0.5)로 가정하였다. 수화물의 비중 (ρ_{CSH})은 완전포화시에는 거의 일정하지만 부분포화일 경우는 습도에 따라 다르게 되므로 일반적인 범위인 2,500 kg/m^3을 가정하였다[21]. 공극률의 변화에 대해서는 공극밀도함수 (pore size distribution)의 탄산화 변화를 고려하여 이를 적분한 함수를 사용하는 것이 바람직하지만, 본 연구에서는 공극밀도함수는 일정한 크기로 감소하는 것을 가정하였다. 실제로 물질 이동에 사용되는 변수가 주로 최대 공극으로 함수화되기 때문에 탄산화 전후의 공극 구조 변화에 대한

Table 5 B parameter and porosity (ϕ) in this study

W/C (%)	V = 1 - exp(-Br), (0 ≦ V(r) ≦ 1)		
	ϕ	B	r (μm)
55	0.2089	0.492107	0.001~1,000
65	0.2803	0.305107	

연구는 매우 희박하다. 만일 탄산화 전후에 공극 구조 모델링 변화를 고려한다면, Fig. 3과 같이 일정 영역에서의 공극률 증가와, 최대 공극률 감소가 동시에 고려될 수 있을 것이다.

기존의 연구에서는[22] 공극률의 감소를 물-시멘트비로 회귀분석하여 0.5~0.9의 감소율을 사용하였으나, 이러한 결과는 혼화재료를 사용한 경우 또는 물-시멘트비가 아주 높은 경우에는 신뢰성 있는 값을 제시하지 못하므로, 생성되는 수산화칼슘량에 반비례하도록 모델링하였다. Fig. 5에서는 공극률에 대한 해석값 및 실험값을 도시하였으며 탄산화 전후의 공극 분포를 비교적 잘 예측한다고 할 수 있다.

3.3 수화물 (수산화칼슘)의 탄산화 반응량 실험 및 해석

3.3.1 TGA 실험의 개요

1) 탄산화 전후의 수화물 평가를 위한 연구의 개요

탄산화가 진행됨에 따라 수산화칼슘은 감소되고, 이 영역에서는 pH가 10.5 이하로 감소하여 철근이 부식하기 쉬운 상태가 지속된다. 현재 탄산화 예측식에서는 주로 피복두께와 탄산화 깊이와의 비교를 수행하므로 탄산화 깊이가 주된 평가지표가 되지만, 수화물과 이산화탄소 반응을 고려하지 못한 정성적인 평가가 주를 이루고 있다. 탄산화 진행에 따른 수화물 (수산화칼슘)의 변화를 평가하기 위한 개요는 Fig. 6과 같다.

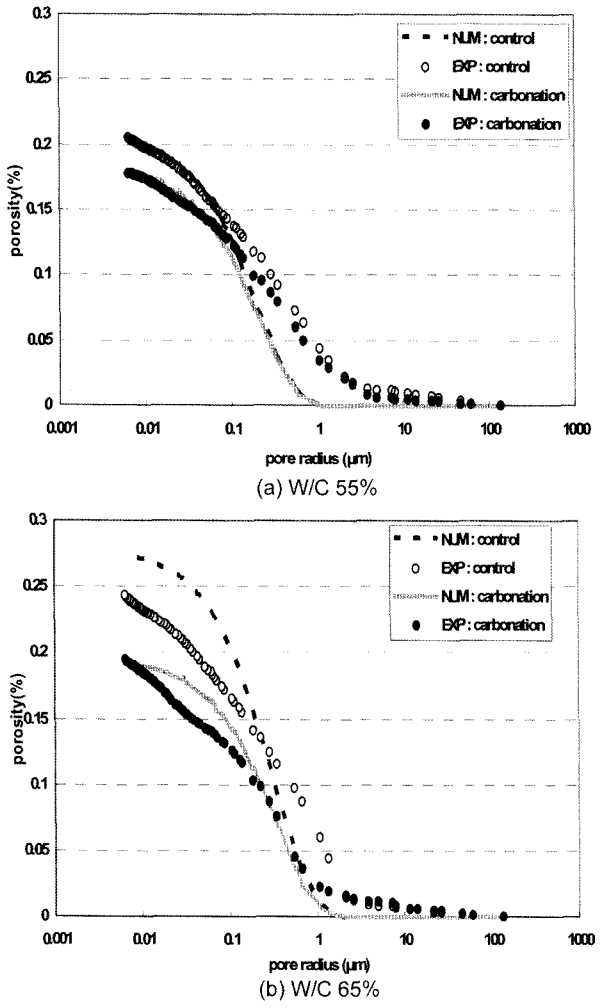


Fig. 5 Comparison with numerical and experimental data

2) TGA 실험을 통한 수화물 측정 방법

시간에 따라 시료를 가열하여 일정 온도에서 분해되는 물 및 이산화탄소의 양에 따라 콘크리트내의 수산화칼슘 및 탄산칼슘의 양을 평가할 수 있다. 수산화칼슘은 일반적으로 450~500°C 사이에서 열분해되고 식 (5)와 같이 산화칼슘과 물로 변하게 된다.

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O \tag{5}$$

TGA에 나타낸 중량 감소는 수산화칼슘으로부터 탈수에 의한 것으로 그 값으로부터 수산화칼슘의 정량이 가능하다. 수산화칼슘 및 물분자량은 각각 74.09 (g/mol), 18.02 (g/mol)이고 수산화칼슘과 물이 1 mol 대 1 mol 의 비율로 생성되기 때문에 탈수에 의한 감량으로부터 수산화칼슘을 계산하기 위해서는 환산계수 (=4.11)를 이용하여 탈수에 의한 감량에 곱한다. 한편 탄산칼슘은 850~950°C의 사이에서 식 (6)에 따라 산화칼슘과 이산화탄소로 분해된다.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \tag{6}$$

TGA에 표시된 온도사이의 중량감소는 탄산칼슘에서 이산화탄소의 탈탄산에 의한 것이므로 이 값으로부터 탄산칼슘의 정량이 가능하다. 먼저 이 온도간의 중량감소를 TGA곡선으로부터 구하고 탄산칼슘 및 이산화탄소의 분자량은 각각 100.09 (g/mol), 44.01 (g/mol)이고 탄산칼슘 100.09 g으로부터 이산화탄소 44.01 g까지 방출된 것을 표시하기 때문에 환산계수 (=2.27)를 사용하여 감량에 곱한다[2,23]. 이상의 실험은 사용 샘플의 불균질성, 기계의 오차등으로 직접적으로 수산화칼슘량을 평가하기는 많은 오차가 발생하게 되지만 최근에는 주로 탄산화 진행에 따라 탈탄산되는 CO_2량 등에 의한 정성적인 평가도 시

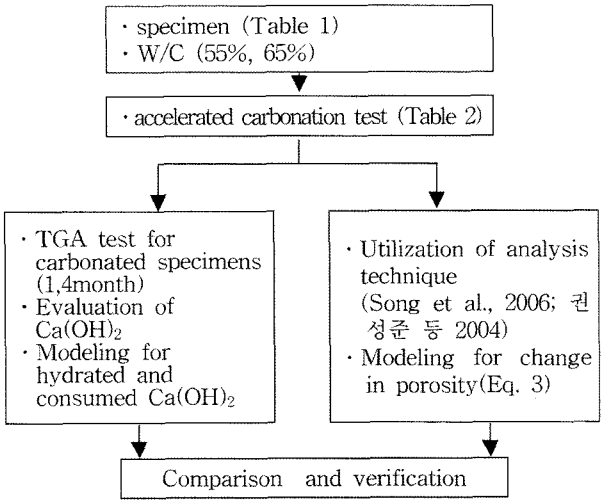


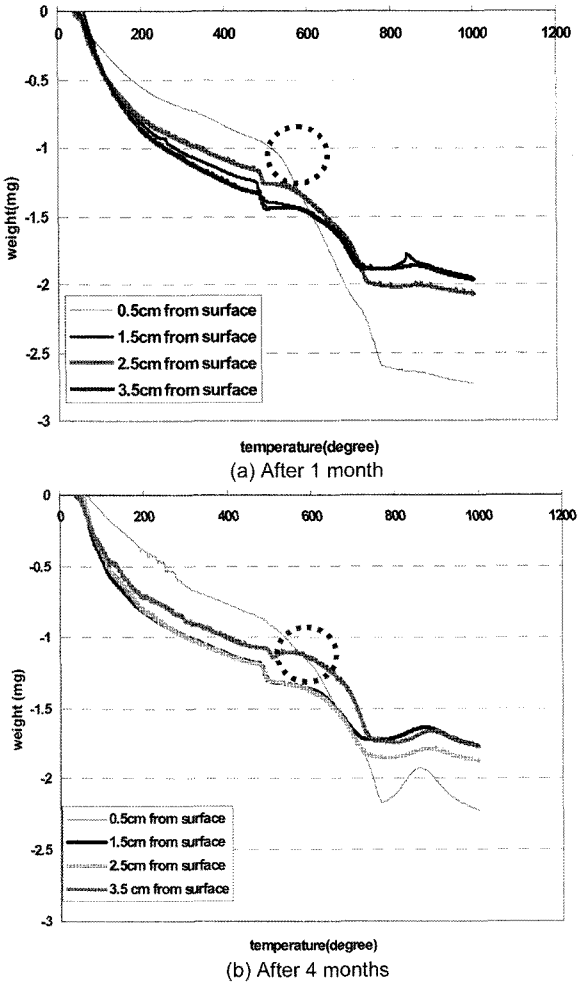
Fig. 6 Scheme for evaluation of hydrated and consumed $Ca(OH)_2$

도되고 있다[13]. 본 논문에서는 수화반응을 거친 수산화칼슘이 탄산화 진행에 따라 감소하는 거동을 평가하도록 한다. 각 시편의 샘플들은 10 mm 간격으로 수집되었는데 기계적인 커터를 사용할 경우 마찰열에 의하여 수산화칼슘이 산화할 수 있으므로 끌을 이용하여 채취하였다. 각 시편에 대한 TGA 실험 결과는 Figs. 7 및 8과 같으며 탄산화 진행에 따라서 탄산화 영역에서 수산화칼슘이 완전히 소모하는 것을 알 수 있다. 탄산칼슘의 열분해 영역에서는 명확한 값을 실험적으로 도출하기가 어려웠다. 시멘트페이스트를 기준으로 하여, TGA와 DGA를 같이 이용하여 분석한다면 더욱 명확하게 탄산화 전후의 수화물 변화를 평가할 수 있는 것으로 사료된다.

3.3.2 모델링 및 해석 결과와의 비교

탄산화 해석의 전반적인 개요 및 지배방정식은 Fig. 9 및 식 (7)과 같다. 본 논문에서는 시멘트모르타르 및 콘크리트에 모두 적용할 수 있는 수산화칼슘 모델링을 이용하여 탄산화 진행에 따른 거동을 구현하였으며, 탄산화 해석의 주된 내용은 기존의 문헌을 참고하는 것이 바람직하다[3,7,8,22].

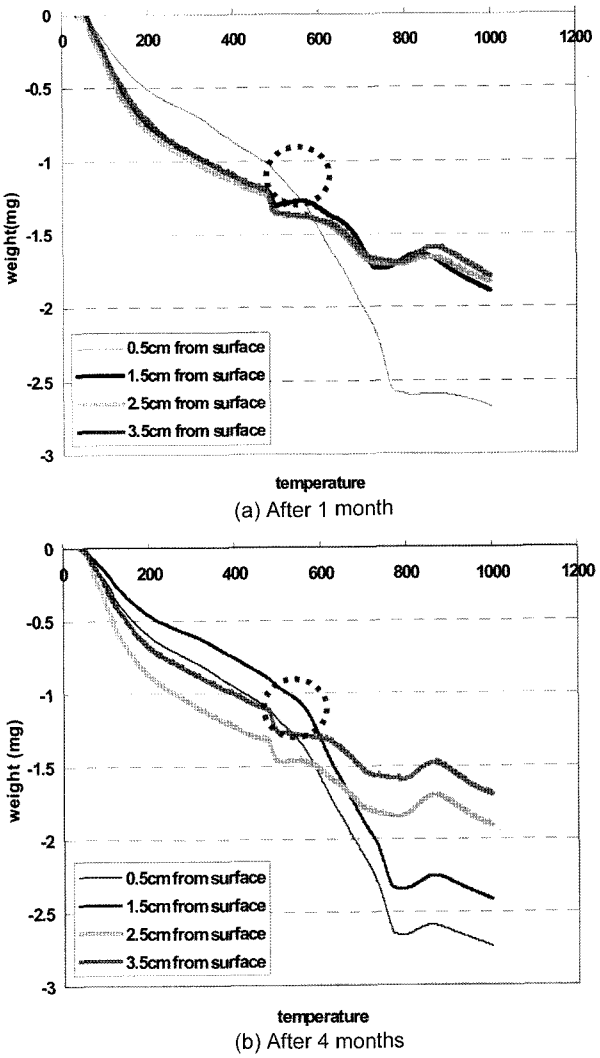
$$\frac{\partial}{\partial t}\{\phi[(1-S)\rho_g + S\rho_d]\} + divJ_{CO_2} - Q_{CO_2} = 0 \qquad (7)$$



(a) After 1 month

(b) After 4 months

Fig. 7 Weight loss measured by TGA (W/C 55%)



(a) After 1 month

(b) After 4 months

Fig. 8 Weight loss measured by TGA (W/C 65%)

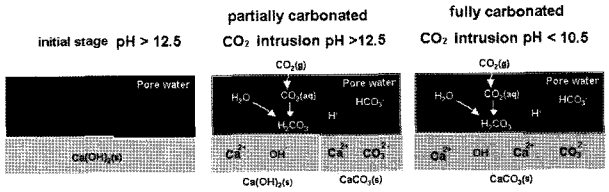


Fig. 9 Scheme for carbonic reaction[8]

여기서, ϕ는 이산화탄소의 이동 경로·보유 공간인 공극률, S는 공극의 포화도, ρ_g 및 ρ_d는 기상 및 액상의 이산화탄소 밀도 (kg/m^3), J_{CO_2}는 기체 및 용존 이산화탄소의 유속항 (kg/m^2·s)을 나타낸다. 식 (4)를 만족하는 이산화탄소 용해량에 대하여 식 (8)과 같은 탄산칼슘의 소모량이 발생하게 되는데, 진행되는 이산화탄소의 유입에 대하여 수산화칼슘의 용해도 및 탄산칼슘의 재용해도에 근거하게 된다. 식 ((9a), (9b))에서는 탄산화 반응에 사용되어지는 수산화칼슘 및 탄산칼슘의 용해도적에 대하여 각각 나타내고 있다[3].

$$Q_{CO_2} = \frac{\partial(C_{CaCO_3})}{\partial t} = k[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \qquad (8)$$

여기서, C_{CaCO_3}는 탄산칼슘농도 (mol/l), k는 반응속도정수 (l/mol.sec)이며 단위시간당 발생한 탄산칼슘농도를 나타낸다.

$$K_{sp}^{1} = (S_1 + S_2) \cdot \alpha_2 (C_0 + S_1) \quad (9a)$$

$$K_{sp}^{2} = (S_1 + S_2) \cdot [OH^-]^2 \quad (9b)$$

여기서, K_{sp}^{1}는 탄산칼슘의 용도해적 (4.7×10^{-9}, 25°C), S_1은 탄산칼슘의 용해도 (mol/l), S_2는 수산화칼슘의 용해도 (mol/l), α_2는 계내에서의 탄산이온의 fraction, C_0는 이산화탄소의 농도 (mol/l), K_{sp}^{2}는 수산화칼슘의 용해도적 (5.5×10^{-6}, 25°C)을 나타낸다. 즉 일정 온도에서, 탄산화 진행에 따라 식 ((9a), (9b))를 만족하는 수산화칼슘 용해도 (=S_2)만큼 각 단계에서 용해되어 탄산화 면에서는 소멸하게 되는데 식 (10)과 같이 잔존수산화칼슘에 대한 식을 제안할 수 있다.

$$W_{residual} = W_{Ca(OH)_2} - W_{used} \quad (10)$$

여기서, $W_{residual}$은 잔존수산화칼슘량 (kg/m^3), $W_{Ca(OH)_2}$는 식 (4)에서 나타난 생성된 수산화칼슘의 량 (kg/m^3), W_{used}는 탄산화 반응에 따라 소모된 수산화칼슘으로 식 (11)과 같이 나타난다.

$$W_{used} = \sum S_2 V_{sol} \phi S M_{Ca(OH)_2} \quad (11)$$

여기서, V_{sol}(=1,000 l/m^3)은 공극수의 체적변화율, ϕS는 공극률과 포화도의 곱으로 공극수의 체적율, $M_{Ca(OH)_2}$는 수산화칼슘의 물중량으로서 0.074 kg/mol을 나타낸다.

Figs. 10 및 11에서는 본 해석 결과와 실험에 따른 탄산화 진행시의 수산화칼슘 거동을 탄산화 깊이의 진전과 함께 나타내었다. Fig. 11에서 알 수 있듯이 샘플을 10 mm 단위로 채취하여 실험값의 분산이 다소 크지만 수산화칼슘량이 0.0이 되는 깊이, 즉 탄산화가 진행되는 깊이를 잘 예측한다고 할 수 있다. 한편 W/C가 증가할수록 생성되는 수산화칼슘의 양이 작으며, 수산화칼슘이 소모되는 시점, 즉 탄산화가 빨라지는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 11(a)에서 다소 작은 값 (깊이 35 mm 위치) 실험시 측정되었는데, 실험상의 오차로 판단되며 시멘트페이스트가 충분하게 혼입되지 않은 샘플이 포함되어 수산화칼슘량이 작게 나온 것으로 예상된다.

4. 결 론

수화물 및 공극률 관측 실험을 통한 시멘트모르타르의 탄산화 특성 변화에 대한 연구를 통해 도출된 결론은 다음과 같다.

1) 시멘트모르타르 (W/C 55%, 65%)를 대상으로 하여, 탄산화 전후의 모르타르 특성 (공극률, 수산화칼슘량)을 실험적으로 분석하였으며 이러한 구체 특성 변화는 복합열화, 비말대에서의 확산 특성 등에 고려되어야 함을 알 수 있었다.
2) MIP 실험을 통하여 탄산화 후의 공극률을 분석한 결과, 28일 수중양생 후 탄산화된 공극의 변화는 W/C 55%의 시편에서는 16%, W/C 65%에서는 20%의 공극률 감소를 나타내며 장기간 (3개월) 동안 양생된 시편의 공극률 수준으로 감소함을 알 수 있었다. 이후 초기재령 거동 모델링 (MCHHM, MPSFM)을 기본으로 하여 수화물의 양에 비례한 공극률 감소식을 구현하였으며, 실험 결과와 비교하여 그 적용성을 평가하였다.
3) TGA를 이용하여 탄산화 반응에 따라 변화하는 수화물의 감소를 실험적으로 평가하였으며, 초기재령 거동 모델링을 이용한 수산화칼슘의 생성 및 소모량을 모델링 하였다. 제안된 식은 생성 및 탄산화 반응에 따라 소모된 수산화칼슘량을 비교적 잘 예측하고 있으며, 탄산화 영역이 발생하는 시점을 정확히 나타내었다.

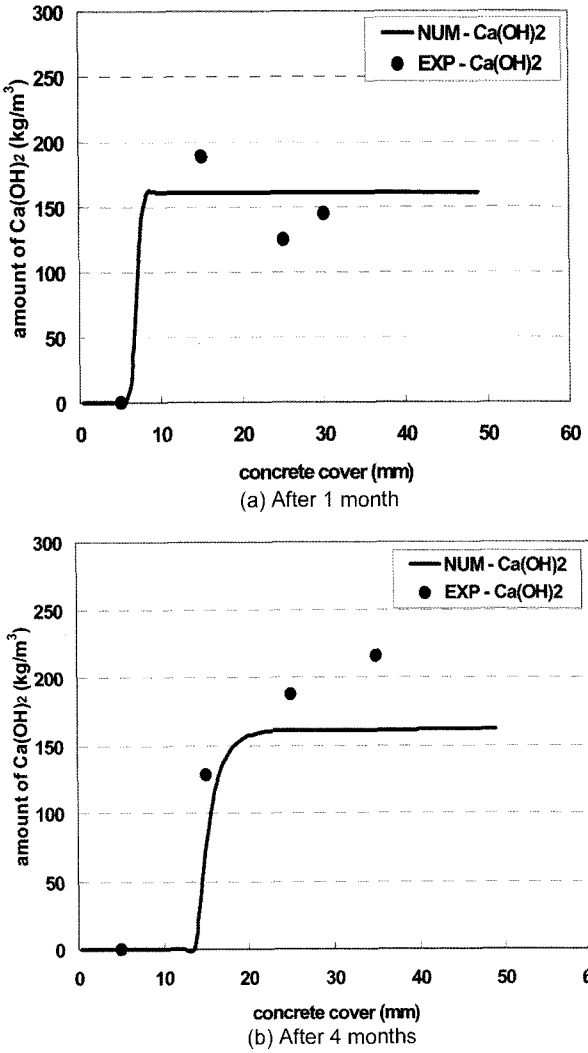


Fig. 10 Change in $Ca(OH)_2$ under carbonation (W/C 55%)

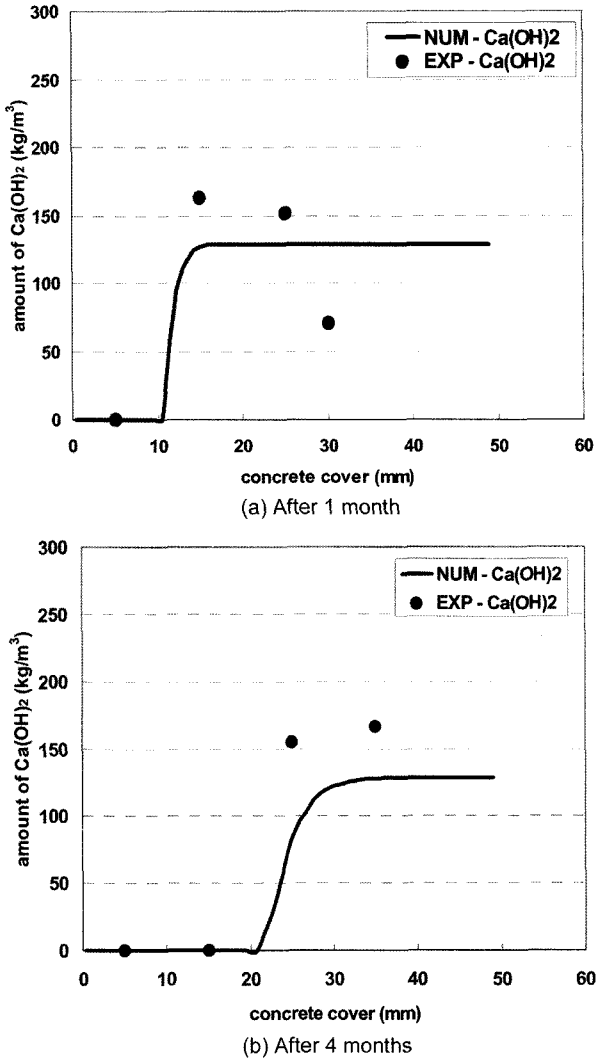


Fig. 11 Change in $Ca(OH)_2$ under carbonation (W/C 65%)

참고문헌

1. Kishitani, K., *Durability of Reinforced Concrete*, Gibo Press, 1963, pp.45~50.
2. 和泉意登志, 喜多達夫, 前田熙信, 中性化, 技報堂出版, 1986, pp.62~75.
3. Ishida, T. and Maekawa, K., "Modeling of PH Profile in Pore Water Based on Mass Transport and Chemical Equilibrium Theory", Concrete Library of JSCE, No.37, June, 2001, pp.151~166.
4. Papadakis, V, G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N., "Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation", *J. of AICHE*, Vol.35, No.10, 1989, pp.1639~1650.
5. Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M.N., "Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation", *ACI Materials Journal*, Vol.88, No.4, 1991, pp.363~373.
6. Papadakis, V, G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N., "Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete", *ACI Materials Journal*, Vol.8, No.2, 1991, pp.186~196.
7. Song Ha-Won, Kwon Seung-Jun, Byun Keun-Joo, and Park Chan-Kyu, "Predicting Carbonation in Early-Aged Cracked Concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol.36, Issue5, May 2006, pp.979~989.
8. 권성준, 송하원, 변근주, 이승훈, "균열을 가진 초기재령 콘크리트의 탄산화 해석", 대한토목학회 논문집, 24권 5-A호, 2004, pp.1011~1022.
9. 송하원, 이승훈, 권성준, 김호진, 변근주, 손유신, "해양 및 항만 구조물 콘크리트의 열화 해석", 대한토목학회 정기 학술대회, Oct. 2003, pp.87~92.
10. 권성준, 송하원, 변근주, 박찬규, "공극구조를 고려한 탄산화된 콘크리트의 투수특성에 대한 연구", 대한토목학회논문집, 25권 3A호, 2005, pp.577~583.
11. RILEM TC 14m CPC18, "Measurement of Hardened Concrete Carbonation Depth", Material and Structures, Vol.21, No.126, 1988, pp.56~58.
12. Saeki, T., Ohga, H., and Nagataki, S, "Change in Micro-Structure of Concrete due to Carbonation", *Concrete library of JSCE*, No.18, Dec. 1991, pp.1~11.
13. Houst, Y. F. and Wittmann, F. H., "Depth Profiles of Carbonates Formed during Natural Carbonation", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.1165~1176.
14. Johannesson, B. and Utgenannt, P., "Microstructural Changes caused by Carbonation of Cement Mortar", *Cement and Concrete Research*, Vol.31, 2001, pp.925~931.
15. Ngala, V. T. and Page, C. L., "Effects of Carbonation on Pore Structure and Diffusional Properties of Hydrated Cement Paste", *Cement and Concrete Research*, Vol.27, No.7, 1997, pp.995~1007.
16. Houst, Y. F. and Wittmann, F. H., "Influence of Porosity and Water Content on the Diffusivity of CO_2 and O_2 through Hydrated Cement Paste", *Cement and Concrete Research*, Vol.24, No.6, 1994, pp.1165~1176.
17. Isgor, O. B. and Razaqpur, A. G., "Finite Element Modeling of Coupled Heat Transfer, Moisture Transfer and Carbonation Processes in Concrete Structures", *Cement and Concrete Composites*, Vol.26, Issue1, 2004, pp.57~73.
18. Bier, T. A., Mater. Res. *Soc. Symp. Proc.*, Boston, 85, 1986, 18pp.
19. Maekawa, K., Chaube, R., and Kishi, T., *Modeling of Concrete Performance: Hydration, Microstructure Formation and Mass Transport*, Routledge, London and New York., 1999, pp.38~48.
20. CEB, *Durable Concrete Structures*, CEB Design Guide, Thomas Telford, UK, 1992, pp.3~7.
21. Metha, P. K. and Monteiro, P. J. M., *Concrete : Structure, Properties, and Materials*, 2nd Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993.
22. Ishida, T., Soltani, M., and Maekawa, K., "Influential Parameters on the Theoritical Prediction of Concrete Carbonation Process", *Proceedings 4th International Conference on Concrete Under Severe Conditions*, Seoul, Korea 2004, pp.205~212.
23. 시설안전기술공단, 콘크리트 내구성 평가절차 수립, 연구보고서, 1999, pp.305~310.

요 약 내구성에 대한 중요성이 부각됨에 따라, 주요 열화현상인 탄산화에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나 탄산화에 대한 연구는 주로 탄산화 깊이의 도출에 국한하고 있으며 경화된 콘크리트를 가정하므로 실제적인 탄산화 거동과는 많은 차이를 보이고 있다. 강재와는 다르게 콘크리트는 공극률과 내부의 수화물의 거동이 매우 중요한데, 탄산화 진행에 따라 초기재령에서 결정되어지는 거동 (공극률 및 수화물)이 다르게 변화한다. 열화 물질의 이동은 주로 콘크리트의 공극률 및 포화도에 의존하므로, 탄산화 후의 거동 평가는 장기열화해석 및 복합열화해석 등에 고려되는 것이 바람직하다. 공극률의 경우, 변화된 공극률이 고려되지 않으면 확산계수의 감소가 구현될 수 없으며 이에 따라 과다한 탄산화 해석을 야기하게 된다. 한편 수화물, 특히 수산화칼슘의 잔존량 평가는 탄산화 깊이의 평가 및 내부 공극수의 특성 변화를 결정하기도 하며, 복합열화에서 발생하는 고정화 염화물량에 큰 영향을 주게 된다. 그러므로 실내 실험들을 통한 공극률 및 수화물 분석은 최근들어 탄산화에 대해서도 많이 적용되고 있다. 본 연구는 미세 관측 실험을 통하여, 탄산화 전후의 공극률 분포 변화, 수화물 거동의 변화를 실험적으로 수행하였다. 공극률 측정으로는 MIP 실험을, 수화물 변화에서는 TGA 실험을 수행하였으며, 기존의 해석 모델인 다상복합수화발열모델 및 미세 공극 구조 형성모델을 개선하여 각각의 탄산화 이후의 공극률 변화 및 수화물 변화를 개발하였다. 개발된 각각의 모델의 결과는 탄산화 전후의 공극률 및 수화물의 변화를 잘 예측하였으며, 탄산화 이후의 열화현상 등에 기초적으로 사용될 수 있을 것으로 평가되었다.

핵심용어 : 탄산화, 초기재령 콘크리트 거동, 공극률, 수화물