

수산화칼슘 용해도와 공극률 감소를 고려한 간략화 된 탄산화 모델

Simplified Carbonation Model Considering $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Solubility and Porosity Reduction

이 윤¹⁾
Yun Lee

권성준^{2)*}
Seung-Jun Kwon

박기태³⁾
Ki-Tae Park

Abstract

Carbonation is one of the most critical deterioration phenomena to concrete structures exposed to high CO_2 concentration, sheltered from rain. Lots of researches have been performed on evaluation of carbonation depth and changes in hydrate compositions, however carbonation modeling is limitedly carried out due to complicated carbonic reaction and diffusion coefficient. This study presents a simplified carbonation model considering diffusion coefficient, solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, porosity reduction, and carbonic reaction rate for low concentration. For verification, accelerated carbonation test with varying temperature and MIP (Mercury Intrusion Porosimetry) test are carried out, and carbonation depths are compared with those from the previous and the proposed model. Field data with low CO_2 concentration is compared with those from the proposed model. The proposed model shows very reasonable results like carbonation depth and consuming $\text{Ca}(\text{OH})_2$ through reduced diffusion coefficient and porosity compared with the previous model.

Keywords : Carbonation model, Diffusion coefficient, Calcium hydroxide, Porosity reduction

1. 서론

콘크리트는 경제적이면서 고내구성인 건설재료로서 물 다음으로 많이 사용되는 것으로 알려져 있다. 최근 들어 RC (Reinforced Concrete) 구조물의 사용수명의 증가와 내구성에 대한 관심이 증가하면서 지하구조물의 탄산화가 중요하게 평가되고 있다 (Verikari, 1988; CEB, 1997; KCI, 2004). 탄산화란 외부 이산화탄소의 유입을 통하여 공극수의 pH가 저감하고 이로 인해 철근이 부식하는 열화현상을 의미한다. 탄산화는 콘크리트 구체만 고려하면 크게 문제가 되지 않는다고 알려져 있지만 콘크리트 내부의 수산화칼슘이 탄산칼슘으로 변화하면서 증가된 체적으로 인해 공극이 감소하며 (Papadakis et al., 1991a; 1991b), 이는 투수성 감소, 중량의 증가, 표면강도 증가 등을 야기한다 (Song and Kwon, 2007; Saeki et al., 1991). 그러나 내부 공극수 pH저감으로 인해 매립철근의 부동태 피막이 활성상태로 바뀌고 이로 인해 전

면부식 상태로 부식이 진행된다. 실제로 인장부 콘크리트의 거동은 철근이 지배하게 되므로 철근부식관점에서 탄산화는 매우 심각한 열화인자이다. 탄산화 진행을 예측하기 위해 많은 연구가 수행되었는데, 1980년대에는 반경험식 형태의 예측식들이 많이 제안되었다. 이러한 식들은 촉진 및 장기 실험을 통하여 제안되었는데 주로 실험상수를 도입하여 탄산화 깊이를 시간의 제곱근에 비례하도록 고안되었다 (Izumi et al., 1986; Abe, 1999). 1990년대 초반에야 비로소 물리-화학적 탄산화 반응을 고려한 탄산화 모델링이 시작되었다. 이는 이산화탄소와 수산화칼슘의 반응 뿐 아니라, CSH 겔과 이산화탄소의 반응, 미수화된 광물질 (C_2S , C_3S)과 이산화탄소의 반응을 포함하는 것으로 수학적 모델링을 통한 획기적인 연구라고 할 수 있다 (Papadakis et al., 1991a; 1991b). 이러한 연구는 OPC (Ordinary Portland Cement) 뿐 아니라 FA (Fly Ash)와 SF (Silica Fume) 등을 포함한 혼화 재료에도 적용하여 탄산화 모델의 영역을 확장하였으며, 이

1) 정회원, 대전대학교 토목공학과
2) 정회원, 한남대학교 건설시스템 공학과, 교신저자
3) 정회원, 한국건설기술연구소

* Corresponding author : jjuni98@hannam.ac.kr

• 본 논문에 대한 토의를 2015년 2월 28일까지 학회로 보내주시면 2015년 3월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

론적으로 탄산화 깊이가 시간의 제곱근에 비례한다는 식을 유도하였다 (Papadakis, 1999a; 1999b; 1999c).

기존의 탄산화 모델링이 경화된 콘크리트를 가정하여 해석 기법을 제시한 반면 (Izumi et al., 1986; Abe, 1999), 1990년대 후반부터는 공극률 및 포화도와 같은 초기재령 콘크리트의 거동을 그대로 이용하고 탄산화 반응을 고려한 정량적인 탄산화 모델링이 수행되었는데, 이러한 해석기법은 구조해석 기법과 연동되어 철근부식으로 인한 내력저하까지 예측할 수 있는 연성모델들로 발전하였다 (Maekawa et al., 1999; Ishida and Maekawa, 2001; 2003; Maekawa et al., 2003). 그러나 이러한 물리-화학적 반응을 고려한 기법은 너무 복잡한 이온 평형식 및 질량보존식을 가지고 있으므로 엔지니어가 직접 사용하기에는 많은 제약을 가지고 있으며 입력변수가 너무 많은 단점을 가지고 있다.

본 논문에서는 초기재령 콘크리트의 대표적인 열화모델인 Ducom FE 프로그램에 대하여 개선된 탄산화 모델을 제안하였다. 프로그램내의 이산화탄소 확산계수의 변화, 공극률 감소 (Deacy function), 장기 탄산화 반응을 등이 개선되어 실험 및 실태조사 결과와의 비교가 수행되었다.

2. 탄산화 모델 개요 (Ducom FE Program)

2.1 Ducom 탄산화 해석모델의 개요

Ducom에서는 수산화칼슘과 이산화탄소와의 반응만을 고려하고 있으므로 Papadakis 모델 (1991a; 1991b)에 비하여 간략화된 반응식을 사용하고 있다. 그러나 초기재령 콘크리트에서 유도되는 수화도, 공극구조, 포화도 등을 각각 복잡 다상수화 발열모델 (Multi-Component Hydration Heat Model), 공극구조형성모델 (Micro Pore Structure Formation Model), 수분이동모델 (Moisture Transport Model) 등을 통하여 각 단계에서의 공유하며 이 정보를 염화물 해석 및 탄산화 해석에 사용할 수 있도록 고안되었다. 위의 초기재령거동 모델링은 다음의 문헌에 상세히 수록되어 있다 (Maekawa et al., 1999; Ishida and Maekawa, 2003; 2001; Ishida et al., 1996).

이산화탄소 유입과 반응을 통한 탄산화 해석 지배방정식은 식 (1)과 같다 (Ishida and Maekawa, 2001).

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \phi [(1-S)\rho_g + S\rho_d] \} + \text{div} J_{CO_2} - Q_{CO_2} = 0 \quad (1)$$

여기서, ϕ 는 이산화탄소의 이동경로 및 보유공간인 공극

률, S 는 공극의 포화도, ρ_g 및 ρ_d 는 기체상 및 액체상의 이산화탄소 농도 [kg/m^3], J_{CO_2} 는 기체 및 용존 이산화탄소의 플럭스항 [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$], Q_{CO_2} 는 용존 이산화탄소의 반응·소멸항을 나타낸다.

2.2 이산화탄소 확산계수, 공극률 감소, 이온 평형방정식

2.2.1 콘크리트의 확산계수 모델링

콘크리트의 확산성은 내부공극뿐 아니라 포화도에 매우 민감하게 의존한다. 적용된다. 기존의 모델들 (Papadakis et al., 1991a; Houst et al., 1994)에서는 공극률과 포화도의 함수식으로 간단히 구성되었으나, Ducom에서는 기체상 및 액체상의 이산화탄소 이동을 각각 고려하여 식 (2)와 같이 플럭스항을 제안하였다.

$$J_{CO_2} = - \left(\frac{\phi D_0^d}{\Omega} \int_0^{r_c} dV \frac{\partial \rho_d}{\partial x} + \frac{\phi D_0^g}{\Omega} \int_{r_c}^{\infty} \frac{dV}{1 + N_k} \frac{\partial \rho_g}{\partial x} \right) \quad (2)$$

여기서, J_{CO_2} 는 이산화탄소의 플럭스 [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$], V 는 공극체적, Ω 는 공극의 굴곡도, D_0^d 및 D_0^g 은 액상 및 기상 이산화탄소 확산계수, r_c 는 수분이 포화되는 임계공극반경 [m], N_k 는 분자간의 충돌을 통해 확산하는 Knudsen diffusion 상수를 나타낸다. 식 (2)의 플럭스항에 대해 부분적인 상평형을 고려하는 정수인 K_{CO_2} 를 고려하면 하나의 변수인 액상의 이산화탄소로 정리할 수 있는데 이는 식 (3) 및 식 (4a, b)로 나타낼 수 있다 (Ishida and Maekawa, 2001).

$$J_{CO_2} = - \left(D_{dCO_2} \nabla \rho_d + D_{gCO_2} \nabla \rho_g \right) = - \left(D_{dCO_2} + D_{gCO_2} \cdot K_{CO_2} \right) \nabla \rho_d \quad (3)$$

$$D_{dCO_2} = \frac{\phi S^4}{\Omega} D_0^d \quad (4a)$$

$$D_{gCO_2} = \frac{\phi}{\Omega} D_0^g \frac{(1-S)^4}{1 + l_m/2(r_m - t_m)} \quad (4b)$$

여기서, D_0^d 및 D_0^g 은 액상 및 기상의 기본확산계수로서 각각 $1.9 \times 10^{-9} [\text{m}^2/\text{s}]$ 및 $1.34 \times 10^{-5} [\text{m}^2/\text{s}]$ 의 값을 갖는다. r_m 는 불포화 공극의 평균반경 [m], t_m 은 반경 r_m 의 공극내의 흡착수층 두께 [m], l_m 은 기체분자간의 자유거리 [m]를 나타낸다.

또한 상평형 상수 K_{CO_2} 는 식 (5)와 같이 제안되었다 (Ishida and Maekawa, 2001; Welty et al., 1989).

$$K_{CO_2} = \frac{\rho_g}{\rho_d} = \frac{M_{CO_2}}{RT} \cdot H_{CO_2} \quad (5)$$

여기서, M_{CO_2} 는 이산화탄소의 몰분자량 (0.044[kg/mol]), H_{CO_2} 는 Henry상수 [1.45×10^8 Pa/mol at 25°C], R 는 기체상수 [J/molK], T 는 절대온도[K]를 나타낸다.

Ducom 프로그램 내의 이산화탄소 확산계수는 시멘트 페이스트 및 모르타르에 대한 확산계수로서 습도가 낮거나 높은 경우 콘크리트 구체의 확산계수와 큰 차이를 보이게 된다 (Jung et al., 2011; Jung, 2002; Kwon and Song, 2007). 최근 들어 합리적인 콘크리트의 이산화탄소 확산계수 도출을 위하여 NN (Neural Network) 및 GA (Genetic Algorithm)를 이용한 탄산화 해석방법이 제시되기도 하였다 (Kwon et al., 2010; Kwon et al., 2014).

2.2.2 공극률 감소 모델링 (Decay function)

이산화탄소의 확산계수가 질소 및 산소의 확산계수를 실험적으로 도출하는 것보다 어려운 이유는 실험도중 공극구조의 변화로 인해 이산화탄소의 확산성이 감소되기 때문이다. 기존의 탄산화모델링에서는 (Ishida and Maekawa, 2001; 2003)에서는 Saeki et al. (1991)모델을 이용하여 공극률 감소모델을 적용하였으나, 탄산화 거동은 시멘트제조 방식 및 각 나라의 특성에 따라 다르다. 실제로 시멘트 제조방식이 건식에서 습식으로 바뀌에 따라 탄산화 깊이가 더욱 증가하였다가는 보고가 있으며 이는 각국에서 제조되는 시멘트 특성이 다르므로 이를 고려하는 것이 바람직하다 (Kobayashi and Uno, 1990). 또한 탄산화 전후 OPC 콘크리트의 공극구조 변화와 혼화재료 (슬래그, FA)를 사용한 콘크리트의 공극구조 변화는 매우 다르다. 이는 수산화칼슘의 잔존량에 기인하기 때문인데 이러한 변화에 대해서는 좀 더 심도있는 연구가 필요하다. 기존의 연구에서 공극률 감소모델은 식 (6)과 같이 구성되어 있다 (Ishida and Maekawa, 2001).

$$\phi(R) = \begin{cases} \phi(-1.25R_{Ca(OH)_2} + 1) & 0.0 \leq R_{Ca(OH)_2} < 0.4 \\ 0.5\phi & 0.4 \leq R_{Ca(OH)_2} \leq 1.0 \end{cases} \quad (6)$$

여기서, ϕ 은 탄산화반응 전의 공극률, $\phi(R)$ 은 탄산화반

응을 고려한 공극률, $R_{Ca(OH)_2}$ 는 총 수산화칼슘량에 대한 탄산화에 의한 수산화칼슘 소비량의 비를 나타내고 있다.

2.2.3 탄산반응과 이온평형 방정식

Ducom내의 탄산화 모델중 가장 복잡하게 구현되어 있는 부분은 탄산화이온 반응모델로 수산화칼슘과 탄산칼슘의 용해도 및 용해도적을 고려하고 있다 (Ishida and Maekawa, 2001; 3003). Papadakis (1991a; 1991b)의 연구와는 다르게 CSH의 용해도가 수산화칼슘의 용해도보다 매우 낮으므로 이를 고려하지 않고 있으며, 수산화칼슘과 이산화탄소의 반응만을 고려하였다. 최근들어 CSH와 이산화탄소의 반응을 고려한 연구도 진행중이지만 아직 프로그램에 차용되지는 않은 상태이다 (Maekawa et al., 2009). 전체 시스템 내의 공극수에서의 수산화칼슘 및 탄산칼슘은 용해전후의 이온평형을 이루어야 하는데 탄산화 반응에 대한 이온간의 평형식은 식 (7)~식 (10)과 같이 나타낼 수 있다 (Ishida and Maekawa, 2001; 2003).

$$C_0 + S_1 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (7)$$

$$[H_2CO_3] = \alpha_0(C_0 + S_1) \quad (8)$$

$$[HCO_3^-] = \alpha_1(C_0 + S_1) \quad (9)$$

$$[CO_3^{2-}] = \alpha_2(C_0 + S_1) \quad (10)$$

여기서, C_0 는 용존 이산화탄소농도[mol/L], S_1 은 탄산칼슘의 용해도[mol/L], $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ 는 각각 탄산, 탄산수소이온, 탄산이온의 *fractile*을 나타내고 있다.

식 (8)~식 (10)에서의 탄산, 탄산수소이온, 탄산이온의 농도는 S_1 의 함수이기 때문에, 임의의 시점에 있어서 탄산칼슘의 용해도를 구할 필요가 있다. 필요한 용해량은 탄산칼슘과 수산화칼슘의 용해도적을 이용하여 도출하였는데, 공통이온 효과를 고려한 각 성분의 용해도적 (solubility product)구성은 식 (11), 식 (12)와 같다 (Ishida and Maekawa, 2003; Song et al., 2007).

$$K_{sp}^1 = (S_1 + S_2)\alpha_2(C_0 + S_1) \quad (11)$$

$$K_{sp}^2 = (S_1 + S_2)[OH^-]^2 \quad (12)$$

여기서, S_2 는 수산화칼슘의 용해도[mol/L], K_{sp}^1 는 탄산칼슘의 용해도적 (4.7×10^{-9} , 25°C), K_{sp}^2 는 수산화칼슘의 용해도적 (5.5×10^{-6} , 25°C)을 나타낸다.

최종적으로 시스템내에서의 이산화탄소, 탄산칼슘, 수산화칼슘의 용해과정과 질량보전식 (mass balance) 및 전하평형식 (proton balance)을 이용하여 수소이온 [H^+]을 도출하게 되는데, 그 과정은 식 (13)과 같은 전하평형식을 사용한다. 또한 도출된 각각의 이온농도를 이용하여 시간당 발생하는 탄산칼슘의 농도를 식 (14)와 같이 도출하였다 (Ishida and Maekawa, 2003; Song et al., 2007).

$$[H^+] + 2(S_2 + S_1) + 2S_1\alpha_0 + S_1\alpha_1 = \frac{K_w}{[H^+]} + \alpha_1 C_0 + 2\alpha_2 C_0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial(C_{CaCO_3})}{\partial t} = k[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (14)$$

여기서, K_w 는 물의 평형정수 (1.00×10^{-14}), C_{CaCO_3} 는 탄산칼슘농도[mol/L], k 는 반응속도정수 [$2.04\text{L/mol}\cdot\text{sec}$]이며 단위시간당 발생한 탄산칼슘농도는 대표체적내에서 소비되는 칼슘이온과 탄산이온의 곱으로 구현되었다.

위의 반응식에 대해서도 많은 개선점 들이 보고 되었는데, 이산화탄소 반응시 온도의존성을 고려하지 않은점, 낮은 이산화탄소에 노출될 경우 k 의 과소평가성, 각 용해도 및 용해도적의 온도의존성을 고려하지 않는 점 등이 개선점으로 평가되었다 (Song et al., 2007; Ishida et al., 2004).

3. 개선된 탄산화 모델의 제안

3.1 콘크리트의 확산계수 변화

기존의 연구결과에서 알 수 있듯이 콘크리트의 정확한 이산화탄소 확산계수 평가는 매우 중요하다. Ducom에서 사용되는 확산계수는 기상 및 액상 이산화탄소 이동을 공학적, 과학적으로 모사한 것에 대해서는 매우 높게 평가되지만 습도가 낮거나 높은 영역에서는 실험값과 큰 차이를 나타내고 있다 (Kwon and Song, 2010; Kwon et al., 2014). 기존의 연구에서는 콘크리트내의 유효확산계수 (D_{CO_2})는 다음과 같이 포화도와 공극률의 함수로 구현하였다 (Jung et al., 2011; Houst and Wittmann, 1994).

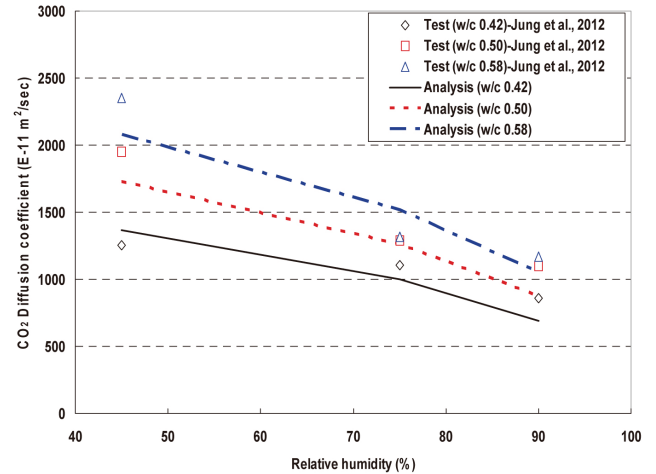


Fig. 1 CO₂ diffusion coefficient (test and regression results)

$$D_{CO_2} = AD_g \phi^n (1 - S/100)^m \quad (15)$$

여기서 A 는 실험상수, D_g 는 기본 이산화탄소 확산계수, ϕ 는 공극률, S 는 포화도 (상대습도 %), n 및 m 은 실험상수를 나타낸다. 국내 OPC 콘크리트에 대하여 w/c 0.42, 0.50, 0.58에 대하여 이산화탄소 확산실험을 수행한 결과와 비교하면 식 (15)에서의 각 실험 상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다 (Jung et al., 2011). Fig. 1에서 기존의 실험자료와 제안된 확산계수와의 비교를 나타낸다. 단 상대습도가 낮은 10%의 경우는 확산계수가 비선형적으로 증가하므로 본 분석에서는 제외하였다.

$$D_{CO_2} = 4.743 \times 10^{-8} \phi^{0.9} (1 - S/100)^{0.4} \quad (16)$$

콘크리트 구체를 대상으로 직접 유효확산계수를 실험적으로 도출한 연구는 매우 희박하므로 다양한 배합을 이용하여 실험적으로 이산화탄소의 확산계수를 도출하는 것은 매우 중요하다.

3.2 이산화탄소의 선형 용해 및 잔존 수산화칼슘

기존의 모델에서는 식 (13)에서처럼 전하평형식을 사용하였는데, 매우 복잡한 이온모델식이므로 적용에 제한성을 가진다. 실제로는 pH에 따라 수산화칼슘 (S_2) 및 탄산칼슘 (S_1)의 용해도가 달라지지만, 이산화탄소 농도의 반응이 일정하고 탄산칼슘이 없는 초기조건일 때 ($S_1 = 0$), 수산화칼슘의 용해도는 일정하게 된다. 또한 이 경우 수산화칼슘의

감소량은 용해된 이산화탄소량에 비례하게 된다. 일정한 수산화칼슘의 용해도를 가정하면 탄산화로 소비된 수산화칼슘량은 식 (17)과 같이 나타낼 수 있다 (Kwon et al., 2007).

$$W_{used} = \sum S_2 V_{sol}(\phi S) M_{Ca(OH)_2} \quad (17)$$

여기서, W_{used} 는 탄산화로 소모된 수산화칼슘량[kg/m^3], $V_{sol}(\phi S)$ 는 공극수의 체적, ϕS 는 공극률과 포화도의 곱으로 공극수의 보유량, $M_{Ca(OH)_2}$ 는 수산화칼슘의 몰중량[0.074kg/mol]을 나타낸다.

3.3 공극률 감소모델의 개선

이산화탄소 유입에 따라 콘크리트 구조는 밀실해지는데 주된 원인은 수산화칼슘과 탄산칼슘의 물체적의 변화로 11.4% 정도로 알려져 있다 (Ishida and Maeakawa, 2001). 기존의 연구에서는 (Kwon and Song, 2010) 국내 OPC에 대하여 탄산화 이후 80% 수준으로 공극률이 감소하여 이러한 특성을 고려한 decay function을 고려하였으나 실제로 공극률 감소는 배합조건에 따라 다르다. 이는 배합에 따라 이산화탄소와 반응하는 수화물 (carbonatable material)인 수산화칼슘의 생성량이 다르기 때문이다. 물-시멘트비가 다른 시멘트 모르타르에 대하여 탄산화 전후로 분류하여 공극률실험 (MIP: Mercury Intrusion Porosimetry)을 수행하였다. 본 연구에서는 시멘트 모르타르 시편을 분석이 가능하도록 파쇄후 수화정지를 위해 아세톤에 침지시켰다. 이후 건조로 (105°C)에서 24시간동안 건조시킨 후 미세공극을 측정하였다 (Park et al., 2009). Table 1에서는 사용된 시멘트 모르타르의 배합표를 나타내었으며, Table 2에서는 공극률 시험결과를 나타내고 있다.

Table 1 Mix proportions for cement mortar

w/c	Cement (kg/m^3)	Water (kg/m^3)	Sand (kg/m^3)
0.45	593	267	1,255
0.55	485	267	1,353
0.65	410	267	1,445

Table 2 Measured porosity through MIP

Type	w/c	After carbonation	Before carbonation (28days curing)
Total porosity	0.45	13.26	19.07
	0.55	16.61	22.26
	0.65	18.08	24.01

물-시멘트비가 증가하면서 공극률이 증가하고 또한 탄산화에 따른 Decay function이 비선형적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. Fig. 2에서는 배합에 따른 탄산화 전후의 공극률 변화와 Decay function (탄산화 전후의 공극률비)를 나타내었다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 배합내에서 단위 시멘트량이 많은 배합에서는 수산화칼슘이 많이 생성되고 이로 인해 탄산화가 진행될 경우 탄산칼슘이 조밀하게 생성되어 공극률이 비선형적으로 감소하게 된다. 본 연구에서는 이러한 특성을 고려하여 식 (18)과 같이 회귀분석식을 나타내었으며 제안된 감소함수는 기존의 모델식 (Kwon and Song, 2010)보다 약간 낮게 평가되었으나, 다른 실험결과 (Saeki et al., 1991)보다는 높게 나타났다. Fig. 3에서는 각 배합에 따른 Decay function을 실험값 및 기존 제안식과 함께 나타내었다.

$$\phi(R) = \begin{cases} \text{linear decrease} & R_{Ca(OH)_2} < 0.4 \\ 0.759 / (1 + 67.77e^{-14.72w/c}) \phi & R_{Ca(OH)_2} \leq 1.0 \end{cases} \quad (18)$$

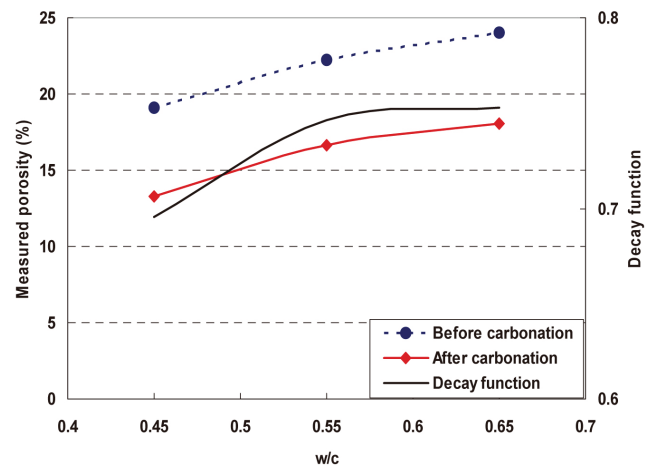


Fig. 2 Porosity changes in cement mortar before/after carbonation

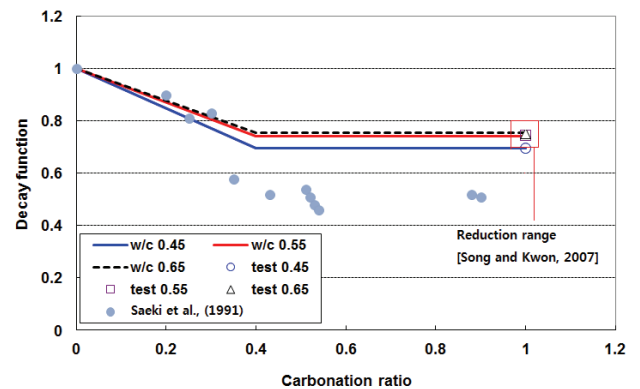


Fig. 3 Test results and decay function

잔존하는 수산화칼슘량에 따른 공극률의 변화를 도출할 수 없었으므로 잔존 수산화 칼슘이 40% 이하인 경우 공극률은 탄산화에 의해 충분히 감소한다는 기존의 이론을 본 연구에서도 인용하였다 (Saeki et al., 1991). 탄산화에 따라 감소하는 공극률량을 명확하게 모델링하기는 어렵지만 w/c가 감소할수록 수산화칼슘량이 많아지고 이에 따라 공극률이 더욱 감소하게 된다. MIP 시험을 어떤 시료 (시멘트 모르타르, 콘크리트)로 하는지에 따라라도 공극률의 변화가 다르고 w/c의 변화에도 다르게 된다. 본 연구에서는 선형적으로 감소하는 하는 공극률이 아닌 w/c의 변화에 따른 공극률 변화를 도입하였으며, 혼화재료를 사용한 콘크리트에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

3.4 장기 반응률을 고려한 모델

Ducom 모델에서 적용성 문제는 용해성에 대한 온도의존성과 반응률에 대한 농도의존성이다 (Song et al., 2006; Ishida et al., 2004). 특히 외부의 이산화탄소 농도가 대기과 같이 낮은 경우에는 탄산화 깊이가 초기에 낮게 평가되어 실험조사 결과와 비교적 큰 차이가 발생한다. 기존의 연구에서는 민감도 분석을 통한 반응값을 가정하여 사용하였는데 (Maekawa et al., 2009; Song et al., 2006), 본 연구에서는 식 (19)와 같이 농도의존 반응률을 이산화탄소의 농도의 함수로 가정하였다.

$$\frac{\partial(C_{CaCO_3})}{\partial t} = \lambda k [Ca^{2+}][CO_3^{2-}], \lambda = 12.02 C_{CO_2} \quad (19)$$

여기서, λ 는 저농도를 고려한 보정계수, C_{CO_2} 는 이산화탄소의 농도 (%)를 나타낸다.

4. 탄산화 해석 시스템 및 제안된 모델의 검증

4.1 간략화된 탄산화모델의 제안

4.1.1 탄산화 해석 프레임 (Maekawa et al., 1999)

본 연구에서 사용한 해석 프레임은 기존의 모델과 동일하다. 식 (20)에서는 공극률, 포화도 등의 정보를 순차적으로 연성해석을 하기 위해 온도, 증기압, 이산화탄소 농도를 각각의 해로 하는 지배방정식을 나타낸다.

Table 3 Variables in mass-energy conservation equation

	Capacity (α_i)	Flux (J_i)	Sink (Q_i)
T	ρc [Kcal/K.m ³]	$-K_H \nabla T$ [Kcal/m ² .s]	Q_H [Kcal/m ³ .s]
P	$\phi \rho \partial S / \partial P$ [kg/Pa.m ³]	$-(K_l + K_v) \nabla P$ [kg/m ² .s]	$-Q_{hyd}$ $-\partial(\rho S \phi) / \partial t$ [kg/m ³ .s]
C_0	$\phi(1-S) \cdot K_{CO_2}$ $+ \phi S$ [mol./mol.m ³]	$D_{CO_2} = 4.743 \times 10^{-8} \phi^{0.9} (1-S/100)^{0.4}$ [mol/m ² .s]	$\lambda k [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ [mol/m ³ .s]

$$\alpha_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} + div J_i - Q_i = 0 \quad (20)$$

여기서 α_i 는 비용량 (specific capacity), θ_i 는 자유도 i 의 향으로 각각 온도 (T), 증기압 (P), 이산화탄소 농도 (C_0)를 나타낸다. Q_i 는 자유도 i 의 반응소멸항을 나타내는데, 각 항에서의 질량 에너지 보존은 Table 3과 같이 나타낼 수 있다 (Maekawa et al., 1999).

Table 3에서 ρc 는 열용량, K_H 는 열전도계수, K_l 는 액상수 이동계수, K_v 는 수증기 이동계수, Q_H 는 복합수화발열 모델로 구한 열에너지의 생성열, Q_{hyd} 는 복합수화발열 모델로 구한 수화에 의한 수분 소비량을 나타낸다.

기존의 연구 (Maekawa et al., 2009; Ishida and Maekawa, 2001; 2003)와 마찬가지로 갤러킨법 (Galerkin Method)를 사용하여 편미분 지배방정식의 해를 수립시켰으며, 경계상에서 열플럭스, 수분플럭스, 이온플럭스와 열전달계수, 수분전달계수 등을 통하여 체적적분 및 표면적분이 계산된다. 입력시 필요한 정보는 해석대상의 구조제원 (치수 및 형태), 사용재료, 배합, 양생, 경계조건 등이며, 초기조건 및 경계조건이 고려되면 각 현상에 기초한 재료모델을 통해서 각 시간과 공간상에서 변동하는 초기제령콘 크리트의 재료 물성값이 도출된다.

도출된 재료특성값은 식 (20)의 지배방정식의 각항 $\alpha_i(\theta_i)$, $J_i(\theta_i)$, $Q_i(\theta_i)$ 에 대입해서 시스템내의 온도, 간극수압, 이산화탄소 이온 농도에 대한 해를 시간 및 공간마다 도출한다. 본 해석프레임에 대한 자세한 정보는 기존의 문헌을 참고하는 것이 바람직하다 (Maekawa et al., 1999; Song et al., 2006; Kwon and Song, 2007).

4.1.2 개선된 탄산화 모델링

본 연구에서 제안한 기법은 기존의 Ducom의 해석프레임을 그대로 사용하는데, 이산화탄소 확산계수, 수산화칼슘 소

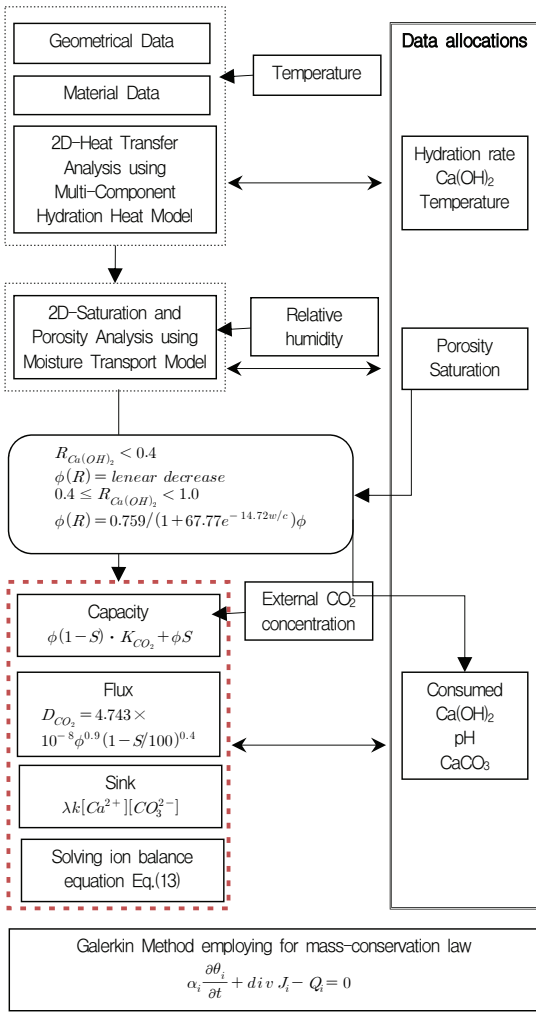


Fig. 4 Flowchart for modified carbonation model

모양, 공극률 감소, 저농도 이산화탄소의 반응률을 개선한 것이다. Fig. 4에서는 개선된 탄산화 모델링의 개요를 나타낸다.

4.2 제안된 모델의 검증

기존의 실험자료 및 실태조사 결과를 이용하여 본절에서는 개선된 탄산화 모델의 검증을 수행하였다. Table 4에서는 기존의 실험배합과 촉진이산화탄소 시험사양을 (Kwon et al., 2007) 나타내고 있으며, Fig. 5에서는 탄산화 진행에 따른 수산화칼슘의 소모를 나타내었다. 기존의 모델에 비하여 탄산화에 따른 수산화칼슘 상변화를 정확하게 예측하고 있었으며, 특히 w/c가 높은 배합에서 더욱 합리적인 결과를 제시하고 있다.

Fig. 5(c)의 그림에서는 일부 수산화칼슘량이 낮게 평가되

Table 4 Mix proportions for Ca(OH)₂ evaluation

w/c	Cement (kg/m ³)	Water (kg/m ³)	Gravel (kg/m ³)	Sand (kg/m ³)	S/a (%)
0.55	485	267	-	1353	100
0.65	410		-	1445	100
Temp. (°C)		R.H. (%)		CO ₂ Concentration (%)	
25		65		5	

었는데 (○ 표시), 이는 시료 샘플링이 잘못되어 수산화칼슘량이 작게 평가된 것으로 판단된다. Fig. 6에서는 촉진실험을 통한 탄산화 깊이에 대한 검증을 수행하였는데, 온도의존성을 고려하기 실내온도를 25°C와 40°C로 고려하여 촉진탄산화 실험을 수행하였다. 또한 Table 5에서는 촉진탄산화 실험 사양을, Table 6에서는 실험시편의 배합표를 나타낸다.

온도의존성을 고려하기 위해 Saeki et al. (1991)의 활성화에너지 변화를 식 (21)과 같이 고려하였다.

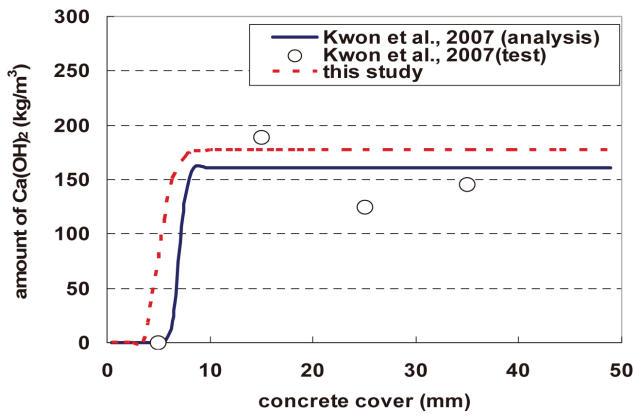
$$D(T) = D_{ref} \exp\left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (21)$$

여기서 $D(T)$ 및 D_{ref} 는 콘크리트의 온도변화 및 기준온도에서의 이산화탄소 확산계수[m²/sec], U 는 이산화탄소의 활성화에너지로 8,500[Cal/mol.K] T_{ref} 는 기준온도인 298[K]를 나타낸다.

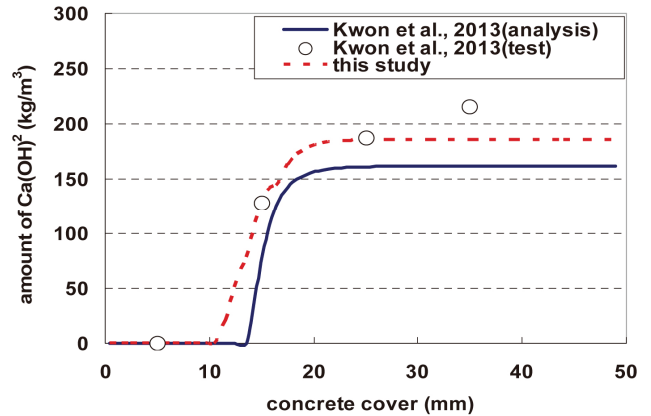
Fig. 6에서 알 수 있듯이 제안된 모델의 해석결과는 기존의 탄산화 해석결과보다 실험값에 더욱 근접하고 있음을 알 수 있는데, 콘크리트 확산계수의 감소와 탄산화에 따른 공극률 감소를 적절히 고려하였기 때문이다. 실태조사결과와의 비교는 Fig. 7에서 나타내었으며 외부 환경조건은 Table 7과 같다. 실태조사결과 및 환경조건은 모두 기존의 문헌을 이용하여 실측조사결과를 사용하였다 (KSCE, 1999).

기존 해석에서는 실태조사 및 장기폭로 결과와 같이 외부의 CO₂농도가 낮을 때 탄산화 깊이가 과소평가되므로 보정계수 (λ)를 도입하여 탄산화깊이를 평가하였다 (Ishida and Maekawa, 2003; Song et al., 2006). 본 연구에서는 보정계수를 식 (19)과 같이 외부 이산화탄소 농도의 함수로 고려하여 합리적인 해석을 수행하였다.

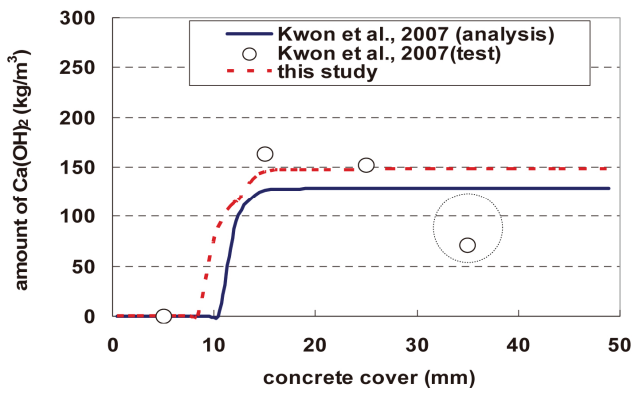
시간의 제공근과 같은 그래프가 구현되지 않는 이유는 시간에 따른 수화도 및 공극률의 변화, 온도, local saturation이 지속적으로 확산계수에 영향을 주기 때문이며, 특히 저농도의 외부조건인 경우 이러한 수치해석결과가 많이 발생한다 (Song et al., 2006; Maekawa et al., 2003).



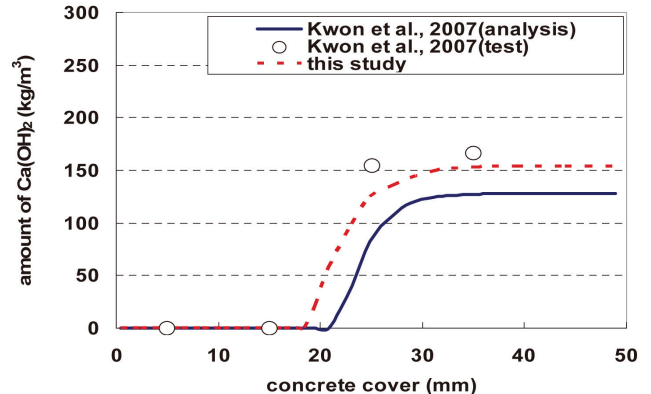
(a) w/c 0.55 (1 month)



(b) w/c 0.55 (4 months)

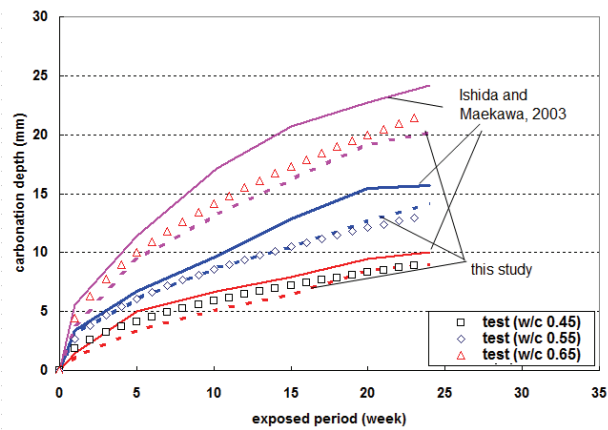


(c) w/c 0.65 (1 month)

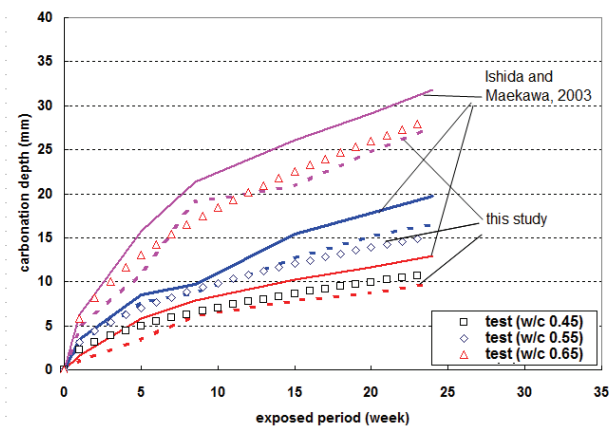


(d) w/c 0.65 (4 month)

Fig. 5 Variation of Ca(OH)_2 during carbonation



(a) Verification at 20°C condition



(b) Verification at 40°C condition

Fig. 6 Verification of the proposed model (carbonation depth)

최근들어 초기재령 콘크리트 거동 모델링을 기반으로, 이산화탄소와 Ca(OH)_2 의 반응뿐만 아니라 CSH와의 반응까지 고려하고 이에 따른 공극구조까지 고려하는 모델링도 진행되고 있다 (Maekawa et al., 2009). 탄산화 해석 및 평가시

가장 큰 어려움은 콘크리트 재료 자체의 불균일성에 기인하므로 최근들어 재료 및 실험에 따른 불확실성을 고려하기 위해 확률론적인 연구도 뒷받침되고 있다 (Na et al., 2012; Stewart and Mullard, 2007; Kwon et al., 2009).

Table 5 Accelerated carbonation conditions considering temperature

Temperature (°C)	Relative humidity (%)	CO ₂ Concentration (%)
20, 40	65	10%

Table 6 Concrete mix proportions for accelerated carbonation test

w/c	Water (kg/m ³)	Cement (kg/m ³)	Sand (kg/m ³)	Gravel (kg/m ³)
0.45	191	424	668	1058
0.55	184	335	762	1058
0.65	182	280	829	1041

G_{max}: 25mm, Slump: 150mm

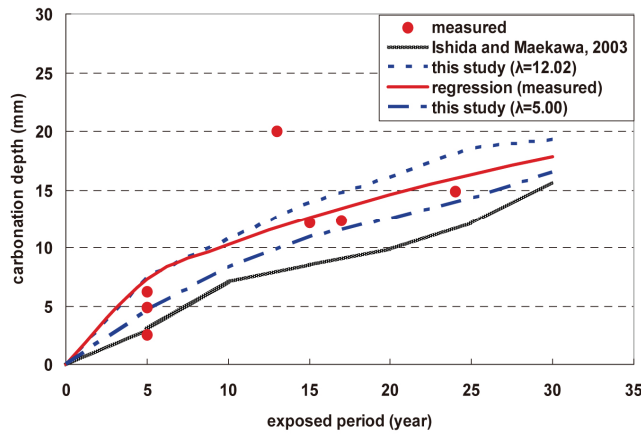


Fig. 7 Comparison of the proposed model with field investigation and the previous study

Table 7 Exposure conditions of underground structure (KSCE 1999)

CO ₂ concentration (ppm)	Temperature (°C)	Relative humidity (%)
542.8	21.13	54.3

본 연구에서는 Ducom 탄산화 해석모델에 대하여 콘크리트 확산계수 및 온도의존성 확산계수 개선, Decay function의 개선, 장기반응률 개선 등을 통하여 합리적인 탄산화 해석모델을 제안하였다. 보다 엄밀한 탄산화 해석을 위해서는 시멘트 모르타르나 페이스트의 확산계수가 아닌 콘크리트 구조체의 습도 및 습도의존성 이산화탄소 확산계수, 탄산화에 따른 공극분포의 변화, 수화도에 따른 수화물 생성 (CSH, Ca(OH)₂) 및 온도의존성 탄산화 반응 모델링, 수화물의 온도의존적 용해도 등 추가적인 연구가 많이 필요하다고 판단된다.

5. 결론

- (1) 본 연구에서는 이산화탄소 확산계수 및 온도의존적 확산계수, 배합특성을 고려한 공극률 감소, 저농도에서의 이산화탄소 반응률 등을 개선하여 합리적인 탄산화 해석모델을 제안하였다. 확산계수 모델에서는 시멘트 모르타르의 확산계수가 아닌 콘크리트 확산계수식을 적용하였으며, 공극률 감소모델에서는 탄산화 전후의 공극률을 평가하여 물-시멘트비의 함수로 구현하였다.
- (2) 실험온도를 20°C 및 40°C로 고려하여 촉진 탄산화 실험을 수행하였으며 기존의 해석결과와 비교하였다. 제안된 모델은 기존의 모델에 비해 이산화탄소의 확산성을 감소시켜 실험값에 더욱 근접한 해석결과를 나타내었다. 또한 실제 지하구조물의 실태조사 및 실측자료를 이용하여 탄산화 깊이를 평가하였는데, 제안된 모델은 외부 이산화탄소의 낮은 농도를 고려할 수 있으므로 합리적인 해석결과를 나타내었다. 또한 이산화탄소 유입에 따른 수산화칼슘의 소모량을 더욱 정확하게 예측하고 있었다.
- (3) 제안된 모델은 공극률과 포화도와 같은 초기재령 모델링을 기본으로 한 물리-화학적 탄산화 모델이다. 그러나 더욱 합리적인 모델이 되기 위해서는 온도, 습도 변화에 따른 확산계수의 변동성과 장기 실태조사 자료의 축적이 필요하다. 또한 온도의존성 탄산화반응 모델링 및 수화물의 용해도 등이 고려되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 한국건설기술연구원의 주요사업 (FRP Hybrid Bar를 활용한 해양항만구조물 수명향상 기술 개발)의 지원에 의해 수행 되었으며 저자는 이에 감사드립니다.

References

1. Abe, T. (1999), Result of reference review on crack width effect to carbonation of concrete, *Proceedings of Symposium on Rehabilitation of Concrete Structures*, Jan., 7-14.
2. CEB (1997), *New Approach to Durability Design*, CEB, Bulletin 238, Lausanne, 96-102.
3. Houst, Y. F., Wittmann, F. H. (1994), Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste, *Cement and Concrete Research*, 24(6), 1165-1176.
4. Ishida, T., Chaube, R. P., Maekawa, K. (1996), Modeling of

- pore content in concrete under generic drying wetting conditions, *Concrete Library of JSCE*, 18(1), 113-118.
5. Ishida, T., Maekawa, K. (2001), Modeling of PH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory, *Concrete Library of JSCE*, 37(6), 151-166.
 6. Ishida, T., Maekawa, K. (2003), Modeling of durability performance of cementitious materials and structures based on thermo-hygro physics, *RILEM Proceedings PRO 29, Life Prediction and Aging Management of Concrete Structures*, 39-49.
 7. Ishida, T., Soltani, M., Maekawa, K. (2004), Influential parameters on the theoretical prediction of concrete carbonation process, *Proceedings 4th International Conference on Concrete Under Severe Conditions*, Seoul, Korea, 205-212.
 8. Izumi, I., Kita, D., Maeda, H. (1986), Carbonation, Kibodang Publication, 35-88 (in Japanese).
 9. Jung, S. H. (2002), Diffusivity of carbon dioxide and carbonation in concrete through development of gas diffusion measuring system, Ph.D. thesis, Department of Civil Engineering, Seoul National University, Seoul, Republic of Korea, 2002.
 10. Jung, S. H., Lee, M. K., Oh, B. H. (2011), Measurement device and characteristics of diffusion coefficient of carbon dioxide in concrete, *ACI Materials Journal*, 108(6), 589-595.
 11. KCI-Korea Concrete Institute (2004), Concrete Specification-Durability Part, 637-672 (in Korean).
 12. Kobayashi, K., Uno, Y. (1990), Mechanism of carbonation of concrete, *Concrete Library of JSCE*, 16(12), 139-151.
 13. KSCE-Korea Society of Civil Engineering (1999), Report for durability guarantee of underground structure, Seoul Metro, June, 82-122 (in Korean).
 14. Kwon, S. J., Lee, B. J., Kim, Y. Y. (2014), Concrete mix design for service life of RC structures under carbonation using genetic algorithm, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014(653753), 1-13.
 15. Kwon, S. J., Na, U. J., Park, S. S., Jung, S. H. (2009), Service life prediction of concrete wharves with early-aged crack: probabilistic approach for chloride diffusion, *Structural Safety*, 31(1), 75-83.
 16. Kwon, S. J., Song, H. W. (2010), Analysis of carbonation behavior in concrete using neural network algorithm and carbonation modeling, *Cement and Concrete Research*, 40(2), 119-127.
 17. Kwon, S. J., Song, H. W., Park, S. S. (2007), A Study on change in cement mortar characteristics under carbonation based on tests for hydration and porosity, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 19(5), 613-621 (in Korean).
 18. Maekawa, K., Chaube, R., Kishi, T. (1999), Modeling of Concrete Performance: Hydration, Microstructure Formation and Mass Transport, Routledge, London and New York, 81-152.
 19. Maekawa, K., Ishida, T., Kishi, T. (2003), Multi-scale modeling of concrete performance-integrated material and structural mechanics, *Advanced Concrete Technology*, 1(1), 91-119.
 20. Maekawa, K., Ishida, T., Kishi, T. (2009), Multi-Scale Modeling of Structural Concrete, Taylor & Francis, 86-105.
 21. Na, U. J., Kwon, S. J., Chaudhuri, S. R., Shinozuka, M. (2012), Stochastic model for service life prediction of RC structures exposed to carbonation using random field simulation, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 16(1), 133-143.
 22. Papadakis, V. G. (1999a), Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete, *Cement and Concrete Research*, 29(1), 79-86.
 23. Papadakis, V. G. (1999b), Effect of fly ash on portland cement systems, part II. high-calcium fly ash, *Cement and Concrete Research*, 30(10), 1647-1654.
 24. Papadakis, V. G. (1999c), Effect of fly ash on portland cement systems, Part I. low-calcium fly ash, *Cement and Concrete Research*, 29(11), 1727-1736.
 25. Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., Fardis, M. N. (1991a), Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *ACI Materials Journal*, 8(2), 186-196.
 26. Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., Fardis, M. N. (1991b), Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation, *ACI Materials Journal*, 88(4), 363-373.
 27. Park, S. S., Kwon, S. J., Kim, T. S. (2009), An experimental study on the durability characterization using porosity, *Journal of KSCE*, 29(2A), 171-179.
 28. Saeki, T., Ohga, H., Nagataki, S. (1991), Change in microstructure of concrete due to carbonation, *Concrete Library of JSCE*, 18(1), 1-11.
 29. Song, H. W., Kwon, S. J. (2007), Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure, *Cement and Concrete Research*, 37(6), 909-915.
 30. Song, H. W., Kwon, S. J., Byun, K. J., Park, C. K. (2006), Predicting carbonation in early-aged cracked concrete, *Cement and Concrete Research*, 36(5), 979-989.
 31. Stewart, M. G., Mullard, J. A. (2007), Spatial time-dependent reliability analysis of corrosion damage and the timing of first repair for RC structures, *Engineering Structure*, 29(2), 1457-1464.
 32. Vesikari, E. (1988), Service Life of Concrete Structures with regard to Corrosion of Reinforcement, Technical Reports 533, Technical Report Center of Finland, 29-128.
 33. Welty, J. R., Wicks, C. M., Wilson, R. E. (1989), Fundamental of Momentum, Heat, and Mass Transfer, John Wiley & Sons, Inc., 102-158.

Received : 05/22/2014

Revised : 07/14/2014

Accepted : 09/26/2014

요 지

탄산화는 지하구조물과 같이 이산화탄소의 농도가 높고 강우로부터 보호되는 콘크리트 구조물에 매우 심각한 열화현상이다. 탄산화 깊이 및 수화물의 변화를 평가하기 위해 많은 연구가 진행되고 있으나 해석모델의 복잡성, 이산화탄소 확산계수 모델링 등의 어려움으로 인해 실제 탄산화 거동을 제한적으로 모사하고 있다. 본 연구에서는 기존의 탄산화 모델링 (Ducom)에 대하여 확산계수 모델링, 공극률 감소 모델, 이산화탄소의 장기반응률 등을 개선하여 개선된 탄산화 모델을 제시하였다. 검증을 위하여 온도변화를 고려한 촉진탄산화 시험, 공극률 평가 시험 (수은압입법)을 수행하였으며, 탄산화 깊이를 개선되기 전/후의 모델과 비교하였다. 또한 수산화칼슘의 증량변화와 신태조사 결과를 이용하여 낮은 이산화탄소에 노출된 콘크리트 구조물의 탄산화 깊이를 제안된 모델과 비교하였다. 제안된 모델은 확산계수 감소성, 공극률 감소성을 적절하게 반영하여 기존의 모델에 비해 합리적인 결과 (수산화칼슘 소모량, 탄산화 깊이)를 나타내었다.

핵심 용어 : 탄산화, 해석모델, 확산계수, 수산화칼슘, 공극률 감소
