Journal of the Korea institute for Structural Maintenance and Inspection
Vol.28, No.5, October 2024, pp.54-61
https://doi.org/10.11112/jksmi.2024.28.5.54

pISSN 2234-6937
eISSN 2287-6979

플라이애시가 혼입된 시멘트 페이스트의 탄산화 분석방법에 따른 상관관계 연구

서은아[1], 이호재[2*]

Correlation Study of Carbonation Analysis Methods for Cement Paste with Fly Ash

Eun-A Seo[1], Ho-Jae Lee[2*]

Abstract: This study conducted accelerated carbonation experiments on cement pastes using OPC and FA. It derived the correlation of pH prediction methods through component analysis of the carbonated pastes. Analysis of weight change due to thermal decomposition was performed using TG-DTA, and component analysis was conducted using XRF. A comparative review of each experimental result and pH measurement result was carried out. The study proposed a correlation analysis method between the component ratio of CO_2 and CaO, the component ratio of calcium carbonate and calcium hydroxide, and pH. By analyzing the relationship between the CO_2 components measured by XRF and pH, the correlation coefficients of all mixtures were 0.84 or higher, indicating a strong correlation.The correlation analysis of calcium carbonate and calcium hydroxide with pH using TG-DTA showed that the correlation coefficient for calcium carbonate was more than 0.86 for all formulations. However, the correlation coefficient between calcium hydroxide and pH was low, so a study was conducted to analyze the correlation with pH using the ratio of the results of the two components.

Keywords: Nuclear power plant, Concrete, Carbonation, XRF, TG-DTA

1. 서 론

콘크리트는 시멘트가 물과 수화반응 시 다량의 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)이 생성되어 강알칼리성(pH 12 이상)을 나타낸다. 수산화칼슘은 철근 주변의 부동태 피막(passive film)을 형성하여 철근주변부의 pH 저하를 방지하고 철근 부식을 방지한다. 부동태 피막은 일반적으로 알칼리성 환경에서 안정적으로 유지되며 pH 10 이하의 환경에서는 이 부동태 피막이 파괴되는 것으로 알려져 있다. Pourbaix는 콘크리트 철근 표면의 부동태 피막은 pH 10.4이하에서 파괴되어 철근의 부식이 시작된다고 하였다(Pourbaix, 1966). 콘크리트의 탄산화(carbonation)는 콘크리트 표면의 모세관공극을 통해 내부로 침투하여 탄산칼슘($CaCO_3$)을 형성하는 현상을 의미한다. 콘크리트 내부의 세공용액(pore solution)에 용해되어 있는 수산화칼슘과 접촉과 반응을 통해 탄산칼슘과 물을 생성하고, 탄산칼슘은 콘크리트 내부 공극 벽면에 침착하여 콘크리트 조직을 치밀하게 한다(Cui et al., 2015; Šavija and Luković, 2016). 콘크리트 내부의 수분은 화학반응에 계속 사용되거나 증발된다. 특히, 콘크리트가 높은 상대습도를 유지하며, 콘크리트 탄산화로 인해 내부공극수의 pH는 점차 강알칼리성에서 중성으로 변화한다. 강알칼리성인 콘크리트가 pH 10.4이하로 떨어졌다는 점은 탄산화로 인해 이미 물과 산소가 충분히 유입되었다는 의미이기도 하다.

콘크리트의 탄산화는 콘크리트의 품질측면에서 볼 때 공극이 크고, 수밀성이 낮은, 높은 물-결합재비(water-binder ratio, *W/B*)의 콘크리트에서 촉진되며, 환경측면에서는 탄산가스의 농도가 높고, 적정 습도(50-75 %)가 유지되는 환경에서 촉진된다(Chang and Chen, 2006; Sanjuán et al., 2003). 습도가 높은 경우 공극의 이산화탄소와 탄산가스 유입을 막는 효과가 있어 오히려 탄산화를 저해하며, 건습 반복 환경에서는 탄산화가 촉진된다. Parrott은 탄산화에 의한 부식은 수분과 산소의 공급이 중요한 요소이기 때문에 상대습도 95-98 %에서 가장 빠르다고 했으며, 상대습도 60 %미만에서는 탄산화가 일어나도 부식이 거의 일어나지 않는다고 했다(Parrott, 1994).

콘크리트 탄산화를 측정하는 방법으로 지시약법을 사용하며, 지시약으로는 페놀프탈레인 1 % 용액을 사용한다. 탄산화가 일어난 것으로 예상되는 콘크리트 샘플의 할렬면에 페놀프탈레인 용액을 분무하여 색상 변화 깊이를 측정한다. 할렬면에 페놀프탈레인 용액을 분무 시 pH 8.3-10.0 범위에서 붉은색계열의 색상으로 발색되기 때문에 시각적으로 측정이 용이하기 때문에 널리 사용된다(KS F 2596, 2019).

콘크리트의 탄산화를 분석하기 위해 1970년대부터 시차열분석(differential thermal analysis, DTA)를 이용한 시멘트의

[1]정회원, 한국건설기술연구원 구조연구본부 전임연구원
[2]정회원, 한국건설기술연구원 구조연구본부 수석연구원, 교신저자
***Corresponding author:** h.lee@kict.re.kr
Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Daehwa-Dong, Goyang-Si, Gyeonggi-Do, 10223, South Korea
•본 논문에 대한 토의를 2024년 11월 30일까지 학회로 보내주시면 2024년 12월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

Copyright Ⓒ 2024 by The Korea institute for Structural Maintenance and Inspection. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0)which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

온도특성 분석과 시멘트의 수화에 관련한 연구가 진행되었으며. 그 이후로 열중량(thermogravimetry, TG), 미분열중량분석법(derivative thermogravimetry, DTG)와 시차주사열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC) 또한 사용되고 있다 (El-Jazairi and lston, 1977; El-Jazairi and lston, 1980; Kakali et al., 1998; Moukwa et al., 1992).

열중량 분석(TG)은 일반적으로 시멘트 페이스트와 콘크리트의 탄산화검사 시 사용되며, 분말시료를 일정한 승온속도로 열을 가하여 시료의 흡열 및 발열반응을 일으켜 특정온도 구간에서 반응을 측정함으로써 물질을 분석한다. 콘크리트에 포함된 Ettringite(AFt), C-S-H 및 AFm과 같은 수화물과 물리적으로 결합된 물은 상온으로부터 최대 200 ℃의 온도 범위에서 분해된다. 또한 450 ℃에서 550 ℃ 사이의 온도 범위에서 분해되는 물질은 대표적으로 수산화칼슘이 있다. TG-DTA가 탄산화 분석에 활용되는 이유는 탄산칼슘의 정량적 분석이 가능하기 때문인데, 수산화칼슘이 이산화탄소 또는 탄산가스와 반응하여 생성된 탄산칼슘은 600 ℃에서 800 ℃ 사이의 온도 범위에서는 분해되는 것으로 알려져 있다. 또한 X-선 형광 분석법(X-ray fluorescence, XRF)은 원소 또는 산화물의 양을 정성적으로 분석할 수 있다. 따라서 XRF와 TG-DTA를 이용한 분석법은 성분 분석이 가능하지만 pH는 콘크리트 내의 수소이온의 해리농도를 의미하므로 앞의 두 방법으로 pH를 직접 분석하거나 예측하기에는 어려운 단점이 있다.

콘크리트 구조물의 경년열화 검토 시 외부에서 육안검사를 통해 확인할 수 없는 인자는 매립된 강재의 부식(콘크리트 탄산화, 염화물 함유량)의 측정이며, 이는 콘크리트 내부 시료의 채취를 통해서만 검사가 가능하다. 특히, 원전 콘크리트 구조물의 화학적 침식을 평가하기 위해 사용되고 있는 코어 천공방식은 불가피하게 콘크리트 구조물의 손상을 유발하여 다수의 지점에서의 점검이 어려운 실정이다. 이에 따라 코어채취 방식이 아닌 드릴링 등을 사용하여 구조물 손상을 최소화한 분말 시료 채취를 통한 경년열화 분석기술이 요구되고 있다.

이 연구에서는 시멘트 페이스트의 촉진탄산화 실험에 따른 깊이별 시료의 pH 측정과 TG와 XRF를 이용한 화학적 성분 변화를 분석하여 각각의 상관성을 분석하였다. 이를 위하여 TG-DTA를 이용하여 열분해로 인한 중량변화를 분석하였으며, XRF를 이용한 성분분석을 통하여 비교검토를 수행하였다. 본 연구를 통해 원전 콘크리트 구조물의 탄산화 진단에 대하여 손상을 최소화하고 정밀도를 향상시킬 수 있는 기틀을 마련하는데 중점을 두었다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1 사용재료 및 적용배합

이 연구에 사용한 배합은 기존 원전콘크리트 구조물의 내구수명을 예측하기 위한 연구(Lee et al., 2019)의 배합표를 참고하여 설계하였다(Table 1). 원전 콘크리트 배합은 결합재의 20 %가 플라이애시(fly ash, FA)로 치환된 배합(F20)이며, FA 사용에 따른 영향을 분석하기 위해 결합재로 1종 보통포틀랜드 시멘트(ordinary portland cement, OPC)를 100 % 사용한 Control 배합(C100)과 결과를 비교하였다(Table 2). 탄산화 실험용 페이스트 시편은 ASTM C 109 에 의거하여 50×50×50 mm 크기로 제작하였다. 모든 시편은 제작 후 CO_2 노출 과정에 앞서 20±2.5 ℃의 온도조건으로 28일간 수중양생을 실시해 표준양생 이후 탄산화 영향을 검토했다. *W/B*를 0.40로 배합별 각 5개 시험체, 총 10개의 시편을 제작하였으며, 재령 28일에 양생을 종료하고 탄산화 실험을 실시했다

2.2 탄산화 조건

탄산화 여부에 따른 시멘트 페이스트의 pH와 구성성분분석 간의 상관관계를 분석하기 위해 촉진탄산화 실험을 실시했다. 탄산화 환경을 고온・고압조건으로 조성하여 탄산화 시간을 단축시켜 수화반응으로 인한 화학적 변화를 최소화하였다. 촉진탄산화 시험은 전용 가압챔버를 이용하여 온도 90 ℃, CO_2 농도 99 %, 최대 10 bar의 압력으로 수행했다. 모든 시

Table 1 Mix proportion

Mix	*W/B*	Binder (kg)		Water (kg)	Note
		OPC	FA		
C100	0.4	100	0	40	–
F20		80	20		Lee et al. 2019

Table 2 Chemical composition of binder

Binder	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Ig.loss
OPC	62.41	21.46	5.17	3.24	2.70	3.0	0.79
FA	2.70	60.0	25.76	5.04	1.40	0.49	3.0

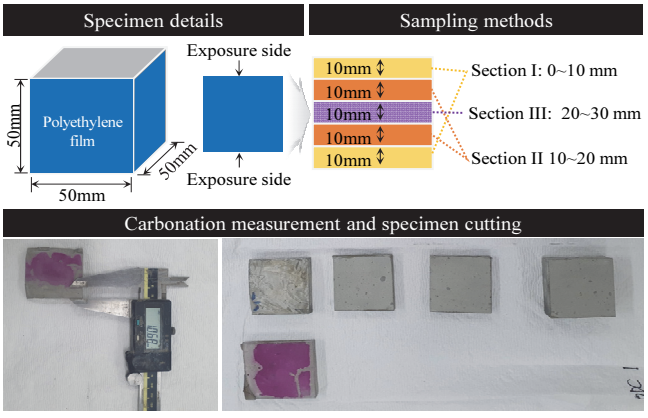


Fig. 1 Test specimen manufacturing and sampling method

험체는 촉진탄산화 챔버에 100 시간 노출 후 페놀프탈레인 용액으로 측정한 탄산화 깊이가 표면으로부터 10 mm 수준에 도달함을 확인하였다.

2.3 시험체 및 분석시료 가공방법

탄산화 적용을 위한 시험체는 상・하면을 노출시키고 4개의 옆면은 폴리에스테르 필름을 이용하여 밀폐하여 제작하였다. 제작한 시험체는 재령 28일의 양생 후 설정한 탄산화 조건에 맞춰 촉진탄산화 실험을 수행하였다. 촉진탄산화 실험이 완료된 시험체는 페놀프탈레인 1 % 용액을 이용하여 탄산화 깊이를 측정하였다. Fig. 1과 같이 하나의 시험체는 표면부(0–10 mm, Sec. 1), 중간부(20–30 mm, Sec. 2), 심부(20–30 mm, Sec. 3)의 3단계로 구분하였으며, PRESI社의 MECATOME T202 절단기를 사용하여 시료를 절단하였다. 3단계로 구분하여 절단된 시료는 분쇄장비를 이용하여 분말형태로 가공을 하여 XRF와 TG-DTA 및 pH를 측정하였다.

2.4 pH 측정방법

시멘트 페이스트, 모르타르, 콘크리트의 pH를 측정하는 방법은 시험법으로 명시된 방법이 없으나, 다수의 연구에서 증류수에 분말시료를 침지시켜 침출된 수용액의 pH를 측정하는 원리를 이용한 측정방식을 사용하고 있다(ICRI Guideline №03740, 2003; ASTM F 710-05, 2005; Bates, 1973). 이와 같은 방식은 흙의 pH 측정방법(KS F 2103, 2023), 고화제의 pH 측정방법(EPA 1315, 2017) 등 다수의 기준에서 사용하고 있으며, 본 연구에서는 폐기물공정시험의 수소이온농도-유리전극법에 준하여 측정하였다(ME, 2016). pH 측정을 위한 각 시험체는 5단계로 절단한 후 300 μm 이하로 분쇄하였다. pH 측정용 시료용액은 분말 시료 10g을 50 ml 비커에 넣고 정제수 25 ml와 교반하여 30분 이상 방치하여 제조하였다. 각 변수에 따른 시료용액은 유리전극을 이용하여 pH를 측정하였다.

2.5 TG-DTA 분석

열중량 분석은 TGA N-1000 system을 이용하여 0-1000 ℃의 온도구간에 대하여 승온속도는 10 ℃/min으로 가스는 Air를 사용하였다. 시멘트 페이스트의 열중량 변화율과 탄산화의 영향을 검토하였다. 중량변화율은 열흐름분석을 통해 흡열구간을 파악하여 H_2O 증발과 C-S-H gel이 분해되는 상온-140 ℃ 구간과 $Ca(OH)_2$ 및 $CaCO_3$의 decomposition이 일어나는 420-500 ℃ 및 600-800 ℃ 구간을 분석하였다. 이 구간에서는 $Ca(OH)_2$ 및 $CaCO_3$ 양을 계산해낼 수 있으며, 105-800 ℃에서의 중량변화율에서 CO_2 분해에 의한 중량감소율을 검토를 통하여 화학적 결합수의 양을 파악할 수 있다(Meng et al., 2024; Mohammed et al., 2024).

2.6 XRF 분석

시멘트 구성성분의 변화 분석을 위하여 재령 28일과 91일에 XRF 분석을 수행하였다. XRF를 이용하여 주 구성 원소들의 분석을 위해 사용된 페이스트는 약 500 μm 크기로 분말화하였으며, 균질성을 향상시키기 위하여 펠릿과 비드형태로 만들었다. 펠릿은 2 g을 취하여 장비를 이용하여 직경 13 mm의 원판형태로 만들었다. 비드는 분쇄된 시료 0.5 g에 리튬 사보레이트(Lithium Tetraborate) 4.5 g과 박리제 브롬화리튬(Lithiumbromide) 0.03 g을 첨가하여 직경 30 mm의 형태로 제작하였다. XRF 분석은 각 시료는 5 회 이상 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 분석에 사용한 XRF 장비는 Rigaku 社 의 ZSX Primus Ⅳ 장비로 원소번호 4번 Be(베릴륨)부터 원소번호 92 U(우라늄) 까지 분석할 수 있는 장비이며 탄산화 분석을 위해 필요한 원소번호 6 C(탄소)를 분석할 수 있어 선정하였다. XRF 성분분석은 정성분석을 통해 산화물 형태로 분석하였으며, 탄소의 분석결과는 이산화탄소를 고압으로 주입하는 탄산화 실험 외 시험체에 함유될 요인이 없으므로 CO_2 형태로 결과를 표현하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 pH 측정결과

탄산화 이후 두 배합의 페이스트 5개 시험체를 이용하여 표면(Sec.1), 중간(Sec.2), 심부(Sec.3)로 절단한 후 pH를 측정하였다(Fig. 2). 모든 시험체의 표면부는 pH가 12 이하이었으나 중간부와 심부의 pH는 12이상에서 거의 비슷한 수준으로 나타났다. C100의 표면부 pH는 11.74로 F20의 표면부 pH 11.36보다 근소하게 높았으며, 표준오차도 0.08 수준으로 F20의 0.20보다 작게 나타났다. 동일 탄산화 조건에서 FA를 20 % 혼입할 경우 상대적으로 탄산화도가 높은 것으로 나타났다.

3.2 TG 분석결과

깊이 별 TG 측정결과는 초기 시료대비 온도구간별 중량을

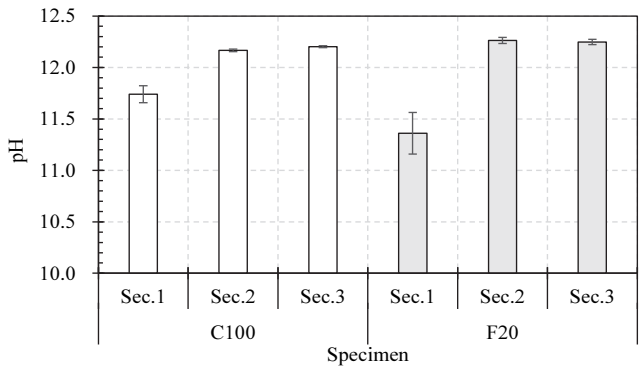
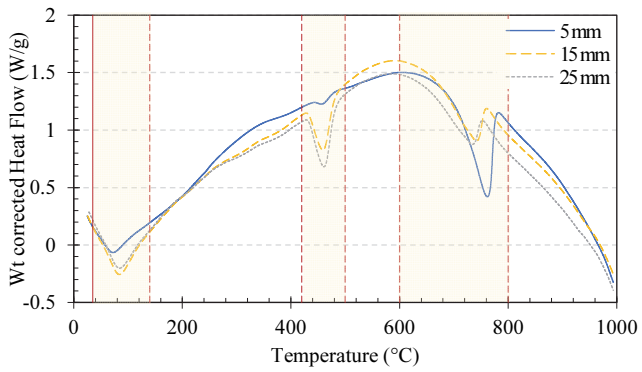


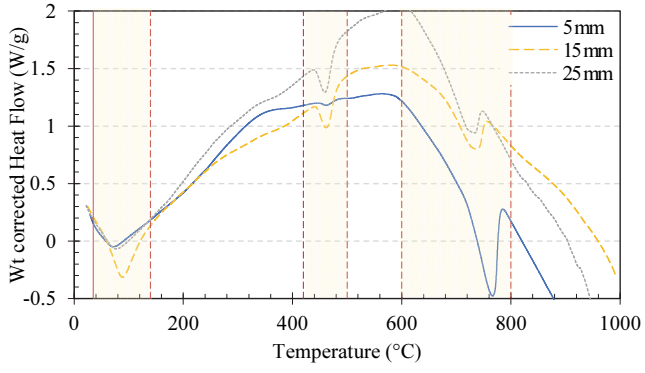
Fig. 2 pH measurement results for each section

이용하여 감소값을 백분율로 나타내었으며, 표면과 중간 및 심부로 나눠 온도구간별로 그래프에 표기하였다(Fig. 3).

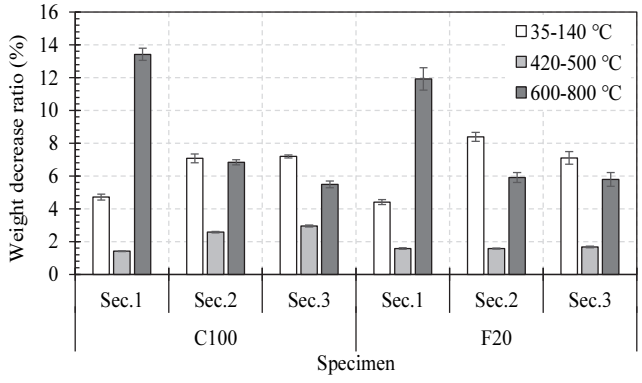
상온-140 ℃ 구간은 C-S-H 겔과 같은 수화물들의 수분이 비등점 이상에서 수증기로 기화되면서 중량감소가 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 420-500 ℃ 구간은 수산화칼슘의 열분해가 발생하며, 600-800 ℃ 구간은 탄산칼슘의 열분해가 발생한다. C100과 F20 배합 모두 표면부의 결과가 내부의 두 구역과 다르게 35-140 ℃ 구간에서의 중량감소율은 5 % 미만으로 상대적으로 감소됐으며, 600-800 ℃ 구간 중량감소율이 12 % 이상으로 나타나 중간부 및 심부와 약 두 배 수준으로 감소했다. 다만 두 배합 모두 표면부에서 420-500 ℃ 구간에서



(a) C100



(b) F20



(c) TG results by section

Fig. 3 Weight redcution ratio by section of C100

의 중량감소율이 근소하지만 중간부와 심부보다 높게 나타났다. 이는 기존연구에서 탄산화 반응 초기에 수산화칼슘의 층상구조 안으로 물이 삽입되는 것으로 최근 밝혀졌으며, 이로 인해 수산화칼슘의 분해구간에서 그 영향이 발현된 것으로 판단된다(Park et al., 2021). 특히, 표면부 결과에서 중량변화 표준오차가 작아 높은 신뢰도가 나타남에 따라 상관관계 도출 시 반영이 필요한 것으로 판단된다.

3.3 XRF 분석결과

시험체 깊이 3구간으로 구분하여 배합별로 분석하였다. 분석결과 29종의 원소가 검출되어 산화물 형태로 분석했는데, 전체 성분 중 80 % 이상을 차지하는 상위 3종의 산화물에 대한 비율을 그래프로 표현하였다(Fig. 4). 두 배합 모두 표면부(Sec. 1)의 CaO 성분이 C100은 약 44 %, F20 배합은 약 37 %로 중간부(Sec. 2)와 심부(Sec. 3)에 비해 낮았다. 표면부(Sec. 1)의 CO_2 분석 결과, C100 배합은 약 26 %, F20 배합은 약 28 %로 중간부와 심부에 비해 상대적으로 높게 나타났다. SiO_2 성분은 중간부와 심부에서 F20배합은 약 21 % 수준, C100 배합은 약 17 % 수준으로 나타나 F20 배합이 높게 나타났다. 이는 원재료수준에서 FA의 SiO_2 성분이 OPC 대비 상대적으로 높았기 때문으로 추측된다. 평균적으로 SiO_2 성분은 표면부에서는 약 2.5 % 수준 감소되는 것으로 나타났다. 이는 탄산화에 관여하지 않으나 XRF 정성분석으로 인해 CaO와 CO_2 성분의 변화로 인해 상대적인 증감이 나타난 것으로 판단된다.

3.4 XRF vs TG 분석결과

C100과 F20 배합별로 각각 5개의 시험체를 이용해 표면으로부터 깊이별 세 단계로 구분하여 측정한 15개씩의 XRF와 TG 분석 데이터를 Fig. 5에 나타냈다. 그래프에서 가로축은 XRF 성분비율, 세로축은 TG의 중량감소율로 나타냈다. 페이스트 시험체는 탄산화로 인해 수산화칼슘은 CO_2와의 반응으로 탄산칼슘이 생성되므로, XRF 분석결과의 CO_2 성분비율과

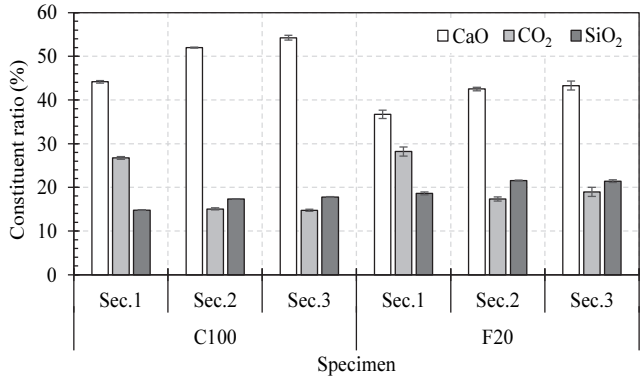


Fig. 4 Constituent ratio by section(XRF)

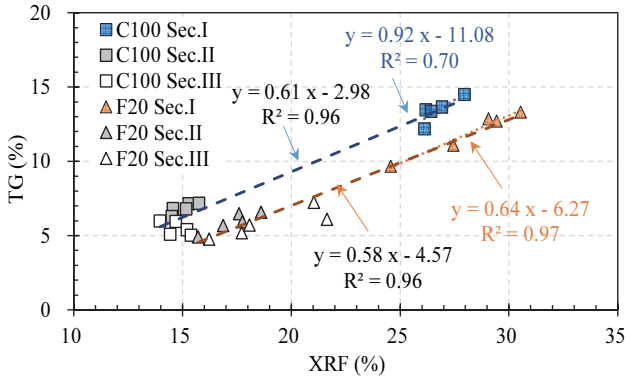
TG의 600-800 ℃ 구간 중량감소율을 비교하여 탄산칼슘의 상관성을 분석하였다. 또한, XRF 분석결과의 CaO 성분비율과 TG의 420-500 ℃ 구간의 중량감소율을 비교하여 수산화칼슘 상관성을 분석하였다(Fig. 5). 각각의 성분분석 결과는 표면부, 중간부, 심부로 구분하여 각각 색상을 이용하여 구분할 수 있도록 표현하였다. 특히, 표면부는 별도로 추세선을 도출하고 관계식과 상관계수(R^2)를 산출하여 그래프에 C100은 파란색으로 F20은 주황색으로 표시하였다. 각 배합별 전체 깊이별 경향을 함께 분석하여 관계식과 상관계수를 검정색으로 표현하였다. XRF에서의 CO_2와 TG에서의 탄산칼슘(600-800 ℃)에 대한 상관성 분석결과, C100 배합은 시료의 채취 위치가 Sec.I, Sec.II, Sec.III 순서에 따라서 XRF, TG 결과의 그룹이 명확하게 구분되어 나타났다.

C100의 Sec.I 결과만을 이용하여 경향을 분석했을 때 선형관계로 상관계수가 약 0.70으로 나타나 전부위의 경향과 비교하여 상대적으로 낮게 나타났다. 반면, C100의 전체 깊이별 분석결과와 F20 배합의 Sec.I과 전체 깊이별 분석결과의 상관계수(R^2)는 0.95 이상으로 상관성이 높게 나타났다. 다만 C100 배합의 경우 Sec.I과 Sec.II, Sec.III간의 결과 간극이 크게 나타났는데 이는 탄산화 깊이의 경계가 약 10 mm 전후로 나타났으나 시료를 10 mm 깊이단위로 분석하여 탄산화 영역이 Sec.I에 집중된 것으로 판단된다.

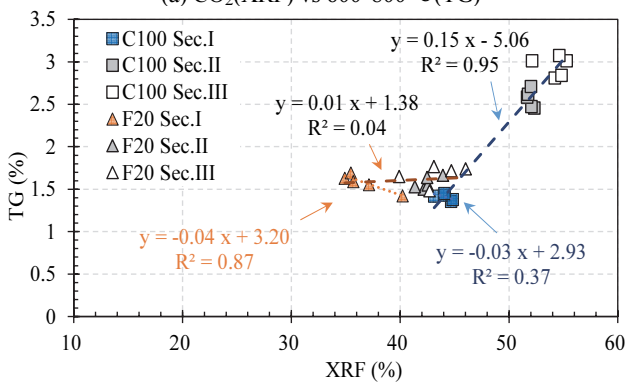
XRF에서의 CaO와 TG에서의 수산화칼슘(420-500 ℃)에 대한 상관성 분석결과, C100 배합은 Sec.I에서 상관계수가 낮은 반비례결과가 나타났으나, 전체시료의 결과에서는 CO_2와 탄산칼슘 분석결과와 같이 시험체의 채취위치에 따라 결과의 그룹이 명확하게 구분되고 전체 시료의 경향 또한 선형으로 분포되는 것으로 나타났다. 반면 F20 배합의 표면부 분석결과 CaO양 증가에 따라 수산화칼슘 양이 감소되는 반비례 경향의 결과가 나타났으나 전체 시료의 결과에서는 XRF 분석결과와 무관하게 TG에서의 중량변화는 유사한 것으로 나타났다. F20의 결과를 통해 FA를 총 결합재의 20 %만 사용했음에도 CaO성분이 상대적으로 적은 FA의 영향이 크게 나타난 것으로 판단된다.

3.5 XRF vs pH 분석결과

XRF와 pH의 상관성은 XRF의 CO_2, CaO 성분과 각각 분석했다(Fig. 6). 측정위치별 CO_2 성분비율과 pH의 결과를 통해 C100과 F20 배합 모두 Sec.I의 경향과 Sec.II, Sec.III와의 경향은 큰 차이가 있음을 확인하였다. 특히 Sec.I과 다른 두 그룹간의 pH 관점에서 약 12, XRF CO_2 성분기준으로 약 23 % 구간을 경계로 구분되어 나타났다. 특히 Sec.I의 경우 CO_2가 증가

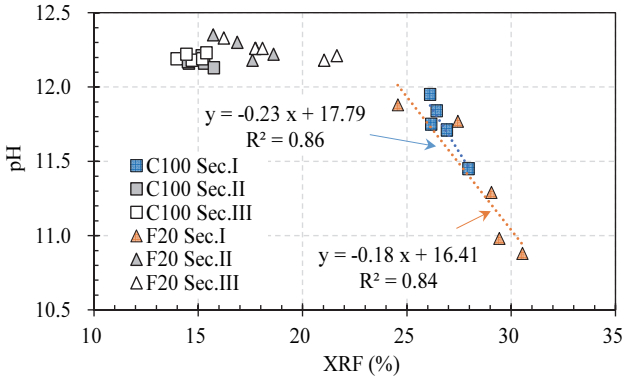


(a) CO_2(XRF) vs 600-800 ℃(TG)

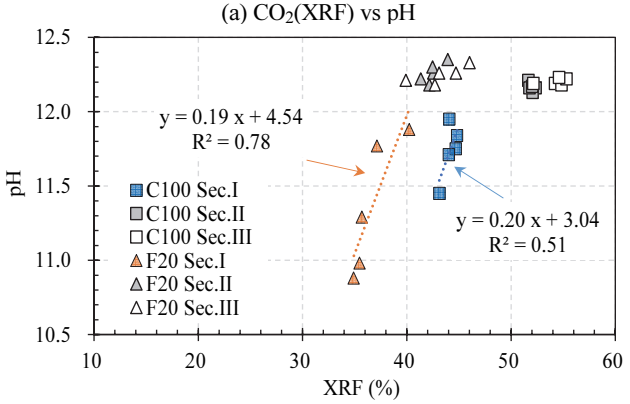


(b) CaO(XRF) vs 420-500 ℃(TG)

Fig. 5 Correlation between XRF and TG



(a) CO_2(XRF) vs pH



(b) CaO(XRF) vs pH

Fig. 6 Correlation between XRF and pH

될수록 pH가 낮아지는 반비례 관계로 나타났으며, 상관계수는 C100이 0.86, F20이 0.84로 나타났다. 이는 Sec.I에서의 결과에서 반비례 관계가 뚜렷한 것으로 판단할 수 있다.

CaO와 pH와의 관계에서도 Sec.I의 결과와 Sec.II, Sec.III간의 결과에서 pH 12를 기준으로 경계가 나눠지는 것으로 추측할 수 있다. Sec.I의 분석결과 CaO 성분이 높을수록 pH가 증가되는 정비례관계에 있는 것을 확인할 수 있었으며, 두 배합의 R^2은 C100 배합이 0.51, F20 배합이 0.78로 나타나 앞서 CO_2와의 상관관계보다 작게 나타났으나 두 배합의 선형관계에서 비례적인 경향이 유사하게 분석되었다.

3.6 TG vs pH 분석결과

TG의 420-500 ℃, 600-800 ℃ 구간의 중량감소율과 pH의 상관성을 분석했다(Fig. 7). 600-800 ℃ 구간의 중량감소율과 pH 측정결과에서 Sec.I과 Sec.II, Sec.III간의 경향이 다르게 나타났는데 앞서 XRF를 이용한 CO_2 분석결과 경향(Fig. 6 (a))과 유사하게 pH 12를 경계로 구분이 가능할 것으로 판단된다. 표면부 Sec.I만을 이용한 분석결과 TG결과와 pH결과는 반비례관계로 나타났으며, 상관계수는 C100은 0.89, F20은 0.86으로 나타나 Fig. 6 (a)의 CO_2 결과와 유사했다.

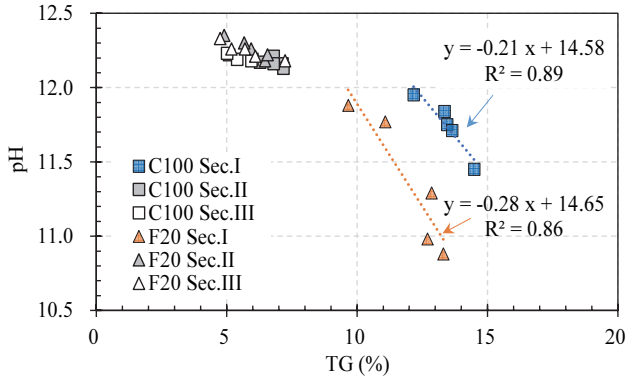
420-500 ℃구간 중량감소율과 pH의 상관관계(Fig. 7(b))에서 Sec.I의 결과와 다른 두 측정위치의 결과 간 차이가 크게 벌어져 앞서 XRF 결과에서 언급한 바와 같이 pH 12를 경계로 구분이 가능한 것으로 판단된다. Sec.I은 매우 독특한 경향이 나타났는데 C100의 분석결과는 5개 시험체간 TG의 분석결과는 비슷하지만 pH는 서로 다르게 나타났으며, F20은 TG분석결과와 pH측정결과가 반비례관계로 나타났다. F20의 Sec.I의 결과는 특별한 상관성이 없는 것으로 판단된다.

3.7 탄산칼슘과 수산화칼슘 비를 이용한 상관성 분석

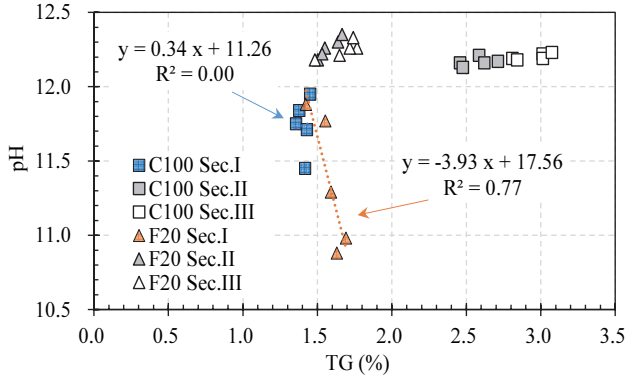
일반적으로 탄산화는 시멘트페이스트의 수산화칼슘이 이산화탄소와 반응하여 탄산칼슘을 생성하는 과정을 포함한다. 탄산화 과정에서 pH가 저하되는 이유는 공극수내의 수소이온농도가 증가하기 때문이며, 수소이온농도가 증가하는 이유는 Eq. 1과 같이 공극수와 반응한 이산화탄소가 수소이온을 배출하기 때문이다(von Greve-Dierfeld et al., 2020; De Weerdt et al., 2019; Hussain et al., 2017).

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+ \quad \text{(Eq. 1)}$$

따라서 수산화칼슘은 감소하고 탄산칼슘은 증가하는 과정에서 생성된 수소이온의 증가로 pH가 감소되므로 pH는 수산

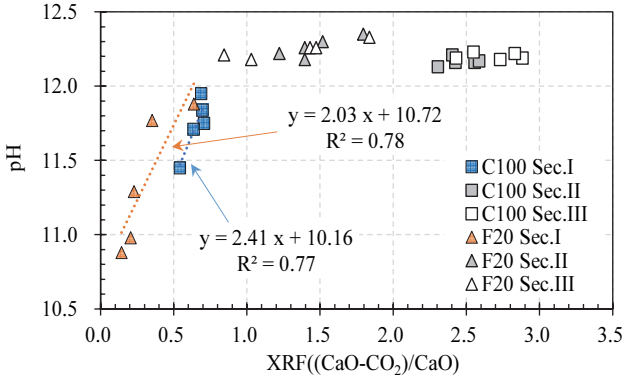


(a) 600-800 ℃(TG) vs pH

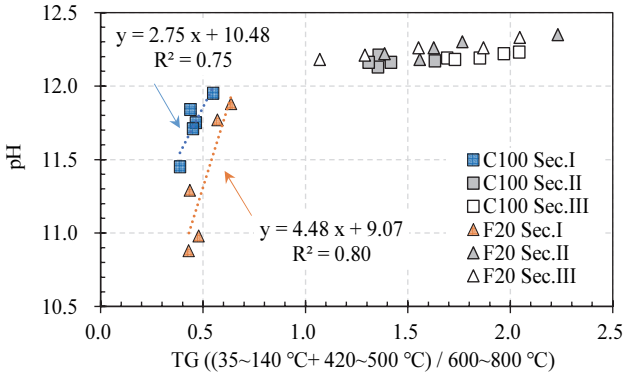


(b) 420-500 ℃(TG) vs pH

Fig. 7 Correlation between TG and pH



(a) $(CaO-CO_2)/CO_2$(XRF) vs pH



(b) $(Ca(OH)_2$+C-S-H gel)/$CaCO_3$(TG) vs pH

Fig. 8 Correlation with XRF, TG vs pH

화칼슘 량과 비례하고 탄산칼슘 량과 반비례하는 것으로 예측할 수 있다. 해당 관계를 이용하여 pH와의 상관관계를 분석하였다. XRF 데이터에서는 수산화칼슘을 대표하는 성분으로 CaO를 사용했는데, 여기서 탄산칼슘에도 CaO 성분이 포함되므로 CaO 성분비율에서 CO_2 성분비율을 감하였다. 탄산칼슘을 대표하는 성분으로 CO_2 성분비율을 사용하여 수산화칼슘 성분과의 상대적인 비율을 그래프로 표현하였다(Fig. 8(a)). TG 분석결과를 이용하여 수산화칼슘성분과 C-S-H gel을 열분해온도인 상온-140 ℃, 420-500 ℃ 중량감소율을 사용하여 탄산칼슘성분의 열분해구간인 600-800 ℃ 중량감소율과의 상대적인 비율을 그래프로 나타냈다(Fig. 8(b)).

XRF 분석결과와 pH 상관관계 그래프(Fig. 8(a))에서 C100 배합의 CaO성분은 상관계수가 0.51에 불과하여 pH와의 상관성을 설명할 수 없었으나, CO_2와의 상대적인 비율로 나타냈을 때 0.78 수준으로 향상되어 충분한 상관성을 갖도록 유도할 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

이 연구는 OPC와 FA를 사용한 시멘트 페이스트를 대상으로 촉진탄산화 실험을 수행하고, 탄산화 된 페이스트의 성분분석을 통해 pH 측정결과와의 상관성을 도출하였다. 탄산화로 인한 pH 분석방법 연구로 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 탄산화 발생은 XRF를 이용한 CO_2, CaO 성분 분석과 TG 열분해 온도구간에 따른 수산화칼슘, 탄산칼슘 분석을 통해 정성적인 평가가 가능하다. 또한 탄산화는 콘크리트의 pH저하와 밀접한 관계가 있기 때문에 본 연구를 통해 성분분석방법을 이용한 pH 예측 방법을 제안했다.
2. XRF-pH 분석을 통해 CO_2, CaO 성분과 pH간의 관계를 분석했다. 표면부에서 C100과 F20 배합의 CO_2와 pH의 R^2은 0.86와 0.84이며, CaO와 pH의 R^2는 0.51와 0.78로 나타나 CO_2 가 상대적으로 pH와의 높은 상관계수를 나타냈다.
3. TG-pH 분석을 통해 탄산칼슘, 수산화칼슘과 pH의 상관성을 분석하였다. C100과 F20 배합의 탄산칼슘의 R^2는 0.89과 0.86으로 나타났다. 반면, 수산화칼슘의 R^2의 경우, C100 배합은 0으로 상관성이 없었으며, F20 배합은 0.77이었으나 일반적인 경향과 반대의 경향을 나타내어 TG 데이터 중 420-500 ℃구간의 데이터를 이용하여 pH와의 상관성 분석을 하는 것은 불가능한 것으로 나타났다.
4. XRF와 TG 분석을 통해 pH와의 상관성을 확인하고, pH의 예측에 대한 충분한 가능성을 확인하였다. 하지만 각 성분만으로 pH를 예측하는 것은 다른 한 성분과의 상관성이 저하될 경우, 결과를 신뢰하기 어렵다는 결론을 얻었다.
5. CO_2와 CaO의 성분비, 탄산칼슘과 수산화칼슘의 성분비와 pH간의 상관성 분석방법을 제안하였다. 특히 TG 분석결과에서 상온-140 ℃, 420-500 ℃ 온도구간 합산 중량감소율과 600-800 ℃ 온도구간의 중량감소율의 비를 제안하여 TG 분석의 pH 예측 신뢰도를 향상시켰다.
6. 이 연구에서는 배합 종류와 분석조건에 따라 15개의 데이터를 이용하여 분석의 신뢰도를 확보한 것으로 판단되나, 페이스트만을 대상으로 수행했으므로 골재가 존재하는 경우 분석결과의 분산은 커질 것으로 예상한다. 따라서 후속 연구에서는 골재를 포함한 다양한 배합비를 대상으로 한 검증연구 수행이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 원자력안전위원회의 재원으로 한국원자력안전재단의 지원을 받아 수행한 원자력안전연구사업의 연구결과입니다(No. 2203025).

References

1. ASTM F 710-05. (2005), Standard Practice for Preparing Concrete Floors to Receive Resilient Flooring, ASTM Standard International.
2. Bates, R.G. (1973), Determination of pH-Theory and Practice, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, NY, 479.
3. Chang, C. F., and Chen, J. W. (2006), The experimental investigation of concrete carbonation depth. *Cement and Concrete Research*, 36(9), 1760-1767.
4. Cui, H., Tang, W., Liu, W., Dong, Z., and Xing, F. (2015), Experimental study on effects of CO_2 concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. *Construction and Building Materials*, 93, 522-527.
5. De Weerdt, K., Plusquellec, G., Belda Revert, A., Geiker, M.R., and Lothenbach, B. (2019), Effect of carbonation on the pore solution of mortar, *Cement and Concrete Research*, 118, 38-56.
6. El-Jazairi, B., and Illston, J. M. (1977), A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry, and its application to cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 7(3), 247-257.
7. El-Jazairi, B., and Illston, J. M. (1980), The hydration of cement paste using the semi-isothermal method of derivative thermogravimetry. *Cement and Concrete Research*, 10(3), 361-366.
8. EPA Method 1315. (2017), Mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure. Test method for evaluating solid waste, physical/chemical methods, U.S. Environmental Protection Agency.
9. Guideline No 03740. (2003), Guideline for Inorganic Repair Material Data Sheet Protocol, International Concrete Repair Institute, Des Plaines, IL, 10.
10. Hussain, S., Bhunia, D., and Singh, S. B. (2017), Comparative

study of accelerated carbonation of plain cement and fly-ash concrete, *Journal of Building Engineering*, 10, 26-31.
11. Kakali, G., Tsivilis, S., and Tsialtas, A. (1998), Hydration of ordinary portland cements made from raw mix containing transition element oxides. *Cement and Concrete Research*, 28(3), 335-340.
12. KS F 2103. (2023), Standard test method for pH of soils, Korean Standards Association (in Korean).
13. KS F 2596. (2019), Standard test method for measuring carbonation depth of concrete, Korean Standards Association (in Korean).
14. Lee, C. M. (2019), Study on the prediction concrete service life for nuclear power plant, Ph.D. Thesis, Department of Civil Engineering Graduate School, Daejin University (in Korean).
15. Meng, D., Feng, J., Yeo, H. X., and Qian, S. (2024), Effect of carbonation on development of reactive MgO-based pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 422, 135839.
16. Ministry of Environment (ME) (2016), Korean standard method for waste, ES 06304.1 (in Korean).
17. Mohammed, T., Torres, A., Aguayo, F., and Okechi, I. K. (2024), Evaluating carbonation resistance and microstructural behaviors of calcium sulfoaluminate cement concrete incorporating fly ash and limestone powder. *Construction and Building Materials*, 442, 137551.
18. Moukwa, M., Farrington, S., and Youn, D. (1992), Determination of $Ca(OH)_2$ in hydrated cement paste by differential scanning calorimetry, *Thermochimica acta*, 195, 231-237.
19. Park, J. H., Kim, S. H., Kim, J. C., Choi, B. Y., Kwak, S. K., Han, D. H., Kim, Y. I., and Lee, S. W. (2021), Role of intercalated water in calcium hydroxide interlayers for carbonation reaction. *Chemical Engineering Journal,* 420, 130422.
20. Parrott, L. J. (1994), A study of carbonation-induced corrosion. *Magazine of Concrete Research*, 46(166), 23-28.
21. Pourbaix, M. (1966), Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE.
22. Sanjuán, M. A., Andrade, C., and Cheyrezy, M. (2003), Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions. *Advances in Cement Research*, 15(4), 171-180.
23. Šavija, B., and Luković, M. (2016), Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials*, 117, 285-301.
24. von Greve-Dierfeld, S., Lothenbach, B., Vollpracht, A., Wu, B., Huet, B., Andrade, C., Medina, C., Thiel, C., Gruyaert, E., Vanoutrive, H., Saéz del Bosque, I.F., Ignjatovic, I., Elsen, J., Provis, J.L., Scrivener, K., Thienel, K. C., Sideris, K., Zajac, M., Alderete, N., Cizer, Ö., Van den Heede, P., Hooton, R.D., Kamali-Bernard, S., Bernal SA, Zhao, Z,, Shi, Z., and De Belie, N. (2020), Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials; a critical review by RILEM TC 281-CCC, *Materials and Structures*, 53, 136.

Received : 08/12/2024
Revised : 10/08/2024
Accepted : 10/08/2024

요 지 : 이 연구는 OPC와 FA를 사용한 시멘트 페이스트를 대상으로 촉진탄산화 실험을 수행하고, 탄산화 된 페이스트의 성분분석을 통해 pH 예측방법의 상관성을 도출하였다. TG-DTA를 이용하여 열분해로 인한 중량변화 분석과 XRF를 이용한 성분분석을 수행하였으며, 각각의 실험결과와 pH 측정결과에 대한 비교검토를 수행하였다. 이 연구에서는 CO_2와 CaO의 성분비, 탄산칼슘과 수산화칼슘의 성분비와 pH간의 상관성 분석방법을 제안하였다. XRF로 측정된 CO_2성분과 pH간의 관계를 분석한 결과, 모든 배합의 상관계수가 모두 0.84 이상으로 높은 상관성을 나타냈다. TG-DTA를 통한 탄산칼슘과 수산화칼슘에 대한 pH의 상관분석결과, 탄산칼슘에 대한 상관계수는 모든 배합에서 0.86 이상으로 나타났다. 다만 수산화칼슘과 pH간의 상관계수가 낮게 나타나 두 성분분석결과의 비율을 이용하여 pH와의 상관관계를 분석하였다.

핵심용어 : 원자력발전소, 콘크리트, 탄산화, XRF, TG-DTA