

화학법에 따른 쇄석골재의 알칼리 반응성 분석

A Study on the Alkali-Aggregate Reactivity in Crushed Stone by Chemical Method

이 장 화 * ○ 김 성 욱 **

Lee, Jang Hwa Kim, Sung Wook

ABSTRACT

Since the first report on the damage of concrete structures due to alkali-aggregate reaction by T.E. Stanton in 1940, cases of the damage are being reported in many countries. In the country, it is necessary to research the alkali-aggregate reaction of the crushed stone because of the short comings of natural aggregate and increasing needs of crushed stones. In this research, crushed stones from 63 local sites are collected and tested by ASTM C 289 chemical method. The results show that most of the crushed stones are innocuous. However, the crushed stones from three sites are deleterious to the reaction by JIS A 5308. Petrographic and Mortar-Bar test will be carried out to find out any possibility of deleteriousness of the crushed stones.

1. 서 론

1940년 T.E Stanton에 의해서 알칼리-골재 반응이 최초로 보고된 이후 미국을 비롯하여 유럽과 일본 등지에서 알칼리-골재 반응에 의한 콘크리트 구조물의 열화손상이 꾸준히 발견되었다. 국내에서도 알칼리-골재 반응과 건조수축, 동결융해 작용의 복합적인 요인으로 추측되는 대전근교의 콘크리트 구조물의 열화손상이 보고되었고(1) 국내 레미콘용 쇄석 골재의 알칼리-실리카 반응에 대한 연구가 수행된 바 있다(2).

콘크리트 구조물의 건설이 급격히 증대됨에 따라 천연골재의 고갈이 심화되고 골재의 수요특성상 운송거리가 가까운 해당지역의 쇄석을 개발 사용하는 현실을 감안할 때 전국에서 생산되는 쇄석골재의 알칼리-골재 반응에 대한 실험적 연구가 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 콘크리트용 골재를 생산하는 570여군데의 석산 쇄석골재 중 일차적으로 63군데의

쇄석골재를 채취하여 알칼리-골재반응을 조사하는 한 방법 중 화학법에 따라 유해가능성을 분석하였다.

2. 골재화학반응(2-3)

골재속에 포함된 반응성 광물이 시멘트 경화체의 공극중 알칼리, 물과 반응하여 콘크리트 경화체가 팽창되어 균열이나 분열(Pop out)이 발생하는 현상이다.

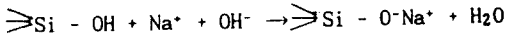
2.1 알칼리-실리카 반응 (alkali-silica reaction)

콘크리트 중에 존재하는 알칼리 이온, 수산기 이온이 골재중에 포함되어 있는 비결정질 실리카, 혹은 열역학적으로 불안정한 상태의 실리카 사이에 발생하는 대표적인 골재의 화학반응이다.

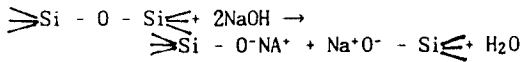
이 반응은 시멘트의 알칼리(Na_2O 와 K_2O)에서 파생된 알칼리 수화물에 의해 골재의 규소 광물질이 반응하는 과정에서 알칼리-실리카 겔이 형성되고 겔이 수분을 계속 흡수함으로써 체적 팽창을 일으켜 콘크리트에 균열이 발생된다. 알칼리-실리카 반응식을 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

* 정희원, 한국건설기술연구원 선임연구원

** 정희원, 한국건설기술연구원 연구원



수산화나트륨의 농도가 충분히 높을 경우는 다음 반응으로 진행된다.



2.2 시멘트 - 골재 반응 (cement - aggregate reaction)

콘크리트에 저알칼리 시멘트를 사용한 경우에도 화학반응이 일어나는 특수지역 (미국 Kansas, Nebraska 등)의 특수한 알칼리-실리카 반응으로서 심한 건조와 수분이동으로 인해 콘크리트의 국부영역으로 알칼리를 집중시킴에 따라 발생하는 것으로 실질적으로 알칼리-실리카 반응이다.

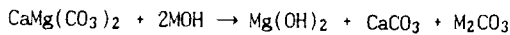
장기간에 걸쳐 반응이 서서히 발생하고 생성되는 겔의 양도 적은 특징을 갖고 있으며 천연 골재에서도 발생할 수 있는 점이 알칼리-실리카 반응과 다르다.

2.3 알칼리-탄산염 반응(alkali-carbonate reaction)

1955년 Canada Ontario주의 Kingston에서 발생하여 1957년 Swenson에 의해 처음 보고된 것으로서 점토질의 돌로마이트 석회석과 시멘트 알칼리 사이에서 유해한 반응이 일어난다. 시멘트가 수화될 때 발생하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 대기 중의 이산화 탄소가 반응해서 탄산 칼슘을 형성한다.

탄산염과 알칼리가 반응하거나 또는 암석중의 점토광물이 수분을 흡수, 팽창하여 콘크리트에 균열을 일으킨다.

실리카겔의 생성물이 없고 반응 고리를 가진 골재입자가 적은 점이 알칼리-실리카 반응과 구분된다. 알칼리-탄산염 반응식의 일례를 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 M은 K, Na 혹은 Li

2.4 알칼리-실리케이트 반응(alkali - silicate Reaction)

Canada의 Nova Scotia 지방의 greywackes, agrillites, Phyllites 등의 골재를 사용한 콘크리트에서 비교적 장기간에 걸쳐 반응이 진행되며, 생성 겔의 양도 적다. 정확하지는 않지만 암석중의 층상 구조인 Vermiculite가 알칼리와 수분의 존재 하에 팽창하는 것이 그 원인으로 알려져 있다.

2.5 골재화학반응 시험방법

지금까지 골재의 화학반응, 특히 주를 이루는 알칼리-실리카 반응에 대한 시험방법은 ASTM C 289 (화학법), ASTM C 295 (광물학적 방법) ASTM C 227 (모르터-바법)의 3가지 시험법이 가장 많이 적용되고 있으며 이들을 종합하여 알칼리-실리카 반응성 여부를 판정하는 것이 일반적이다. JIS A 5308 부속서 7의 화학법 시험방법은 ASTM C 289와 비슷하나 판정기준에서 차이를 나타낸다.

표 1은 각국의 알칼리-골재 반응성에 대한 각국의 시험규준을 나타낸 것이다.

3. 화학시험 절차

3.1 실험개요

전국에 분포되어 있는 570군데의 쇄석골재를 생산하는 석산 중에서 일차적으로 제주도도를 제외한 63곳의 석산에서 쇄석골재 시료를 채취하여 실험하였다.

쇄석골재 채취원은 대한 지질도(한국 동력자원연구소 발행)에 근거하여 암석의 종류가 다양하게 분포되게 하였다.

골재의 알칼리-골재 반응성 판정을 위한 광물학적 방법, 화학법, 모르터바법 중 우선 화학법에 따라 시험 및 결과를 분석하였으며 계속적으로 광물학적 방법 및 모르터바법에 따라 시험 및 분석할 계획이다.

3.2 시료 및 시약 준비

본 실험에 사용된 시료 및 시약은 다음과 같다.

(1) 골재시료

25mm 또는 47mm 규격의 쇄석골재를 소형 크러셔로 분쇄한 다음 No 50체(0.3mm)를 통과하고

표 1. 알칼리골재반응에 관한 시험방법의 비교(4-5)

| NO | 시험명 | 시험 및 판정방법 |
|----|---------------------------------|--|
| 1 | ASTM C 289 (화학법) | 골재시료와 NaOH를 반응시켜서 알칼리 감소량(Rc), 용해 실리카량(Sc)를 구하여 판정 |
| 2 | ASTM C 227 (모르터-바법) | 공시체를 온도 37.8°C, 상대습도 100%에서 3개월, 6개월 경과후 팽창량으로 판정 |
| 3 | ASTM C 295 (광물학적 방법) | 편광현미경, 분말 X선 회절시험, 적외선 분석, E.P.M.A 시험 등을 통해서 암석이 유해 광물질을 포함하는지 여부 판정 |
| 4 | 콘크리트 프리즘법 (CSA CNA 3A 23-1-M77) | 23°C±3°C, 상대습도 100%에서 습윤3개월 팽창 : 0.02%, 건조3개월 : 0.04%, 재령무관 : 0.03% 이상 일 때 유해 판정 |
| 5 | 독일법 | 4mm 이하 : 4% NaOH 용액시험, 4mm 이상 : 암석학적 방법 opal 사암 : 10% NaOH용액시험을 실시하고 참고표로 판정 |
| 6 | gel pad 법 | W/C = 0.4인 시멘트 플 중에 골재를 넣고 Ca(OH) ₂ 포화용액 + 0.5 NaOH + 0.5N KOH의 용액에 침적 gel의 형상을 보고 판정 |
| 7 | Gratten - Bellew 법 | 38°C수중에 길이가 일정할 때까지 담근 후 38°C 2N NaOH용액 중에 침적, 팽창량 측정 |
| 8 | 중국 auto-Clave 법 | 100°C 4시간 장기양생 후 6시간 10% KOH 용액속에 150°C auto-clave 양생후 팽창량 측정 |
| 9 | 덴마크법 | 28일까지 수중양생 후 50°C NaCl 포화용액에 침적, 20°C에서 팽창 측정 |

No 100(0.15mm)체에 남은 시료를 모은다. 이 체가름 된 시료의 미분을 없애기 위하여 물세척을 한다음 다시 체가름하여 입도 조정이 완료된 시료를 준비한다.

- (2) 증류수
- (3) 암모늄 몰리브데이트 용액 (100ml 증류수 + 10g Ammonium Molybdate)
- (4) 농축염산 (비중 1.18, 함유율 35%)
- (5) 염산 (0.05N) 표준 용액
 - 농축염산 4.417ml + 증류수 1 Lt

- (6) 염산 (1:1)용액
 - 농축염산 (비중 1.18) : 증류수 = 1: 1
- (7) 수산용액 (Oxalic Acid)
 - 수산 이수화물 10g + 증류수 100ml
- (8) 페놀프탈레인 (phenolphthalene) 지시용액
 - 페놀프탈레인 1g+에탄올 50ml+증류수 50ml
- (9) 실리카 (silica) 표준용액
 - Sodium meta-silicate (Na₂SiO₃ · 9H₂O) 4.73 g + 증류수 1 Lt (1000 ppm 실리카 표준 용액)
- (10) 수산화 나트륨 (Sodium Hydroxide)표준 용액
 - NaOH 92.105 g + 증류수 1 Lt

3.3 반응과정

- (1) 시료골재 (0.15~0.3 mm) 25.00±0.05 g과 25 ml의 NaOH (1.0 N)를 3개의 반응용기에 각각 넣고 1개의 반응용기에는 25ml NaOH를 넣어 밀봉시킨 후 부드럽게 흔든다.
- (2) 80°C±1°C의 액체수조에 24±1/4시간 넣어 반응시킨다.
- (3) 수조에서 꺼낸 반응용기를 30°C 이하의 냉각수로 15±2분 동안 냉각시킨다.
- (4) 반응용기의 내용물은 스페큘러로 적절히 누른 다음 15in.Hg (51kpa)로 진공상태를 유지하면서 10초 간격으로 1방울 떨어질 때 까지 여과한다.
- (5) 여과액을 첫고 난뒤 피펫으로 10ml의 여과액을 취한 후 200ml (10ml 여과액 + 190ml 증류수)로 희석시킨다. 희석용액을 4시간 안에 분석하지 않을 경우는 폴리에틸렌 용기에 담아 보관한다.

본 실험에서는 유리시험기의 실리카 성분의 용해성을 없애기 위하여 피펫, 매스플라스크, 여과기 등의 모든 실험기구를 재질이 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌인 것을 사용하였다.

3.4 광도 측정법 (Photometric method)에 의한 용해 실리카량 측정

3.4.1 검정곡선 작성

- (1) 실리카 표준 용액을 0, 1, 2, 5, 10, 20 ppm으

로 농축도를 조정하여 100ml 플라스크에 각각 분리하여 담는다.

- (2) 암모늄 몰리브데이트 용액 2ml 와 HCl (1:1) 1ml를 각각의 실리카 표준 용액에 가한 후 실온에서 15분간 방치한다.
- (3) 다시 1.5 ± 0.2 ml 의 수산용액 (Oxalic acid)을 가하고 혼합한 뒤 5.0 ± 0.1 분간 실온에서 방치한다.
- (4) 분광광도계 (UV - Visible Recording Spectro Photometer)의 파장이 410nm 상태에서 증류수를 비교 기준 용액으로 하여 반응이 완료된 각 용액의 빛의 전달도를 읽는다.
- (5) 각 용액의 실리카 농축도와 전달도를 대비, 상관관계를 검정곡선으로 만든다. 본 실험에서 구한 실리카 농축도 C는 다음식과 같다.

$$C = 40.287 \times \text{ABS} + 0.0181 \quad (\text{ppm})$$

그림 1은 실리카 농축도와 빛의 전달도를 나타내는 검정곡선과 적용식이다.

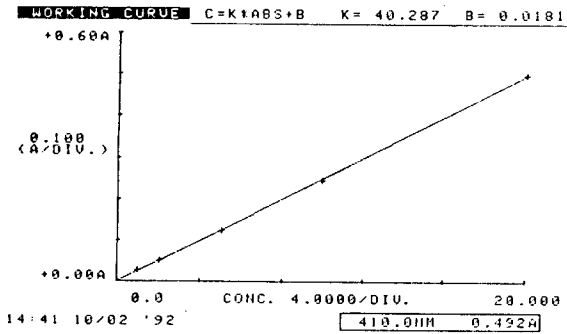


그림 1. 실리카 농축도와 빛의 전달도 검정곡선

3.4.2 용해 실리카량 측정

- (1) 3.3 (5)항의 200ml 희석용액에서 10ml를 취해서 다시 100ml로 희석시킨다.
- (2) 이 희석용액을 3.4.1 (2) (3) (4)의 과정을 거쳐 희석용액의 빛의 전달도 (ABS at 410nm)를 읽는다.
- (3) 용해 실리카량 계산(S_c)

$$S_c = 20 \times (100/V) \times C$$

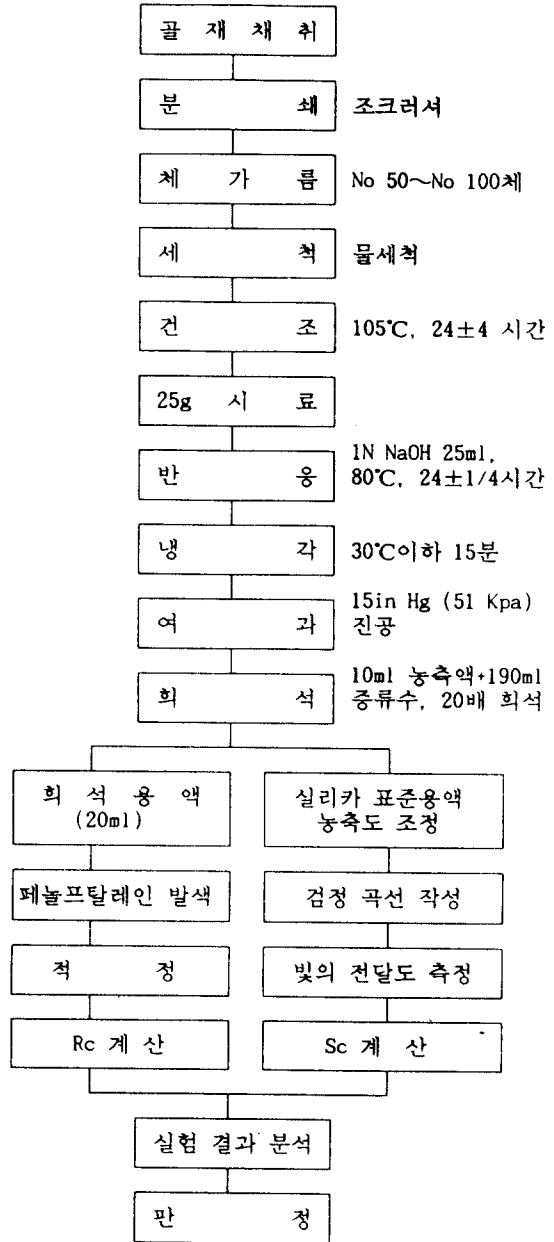


그림 2. 화학법 시험 흐름도

여기서, S_c = SiO_2 의 농축도 (최초의 여과액 1l당 millimols)

C = 광도계로 측정된 용액의 실리카 농축도 (millimols/l)
 $(0.0167 \times (40.287 \times \text{ABS} + 0.0181))$
 (mmol/l)

V = (1)항에서 사용된 희석용액의 용적 (10ml)

3.5 알칼리도 감소량 측정

- (1) 3.3 (5)항의 희석용액에서 20ml를 취한다.
- (2) 여기에 2~3방울의 페놀프탈레인 지시용액을 떨어뜨린다.
- (3) HCl (0.05 N)을 종말점까지 적정시킨다.
- (4) 알칼리 감소량 계산

$$R_c = (20N/V_1) (V_3 - V_2) \times 1000$$

여기서, R_c = 알칼리도 감소량 (mmol /cl)

N = 적정에 사용된 염산 (HCl)의 농도
(= 0.05N)

V_1 = 3.3 (5)항에서 사용된 희석용액의 용적 (= 20ml)

V_2 = 시료 희석용액의 페놀프탈레인 종말점을 얻는데 사용된 염산의 용적(ml)

V_3 = NaOH 공 시료의 페놀프탈레인 종말점을 얻는데 사용된 염산의 용적 (ml)

4. 실험결과 분석

4.1 실험결과

위의 실험과정을 통하여 얻어진 63개 시료골재의 용해 실리카량(Sc)과 알칼리 감소량(R_c)의 값은 표 2와 같다.

표 2: Sc 와 R_c 실험결과치

| 일련 번호 | 시료 채취원 | 용해실리카량(Sc) (m mol/Lt) | 알칼리도 감소량(R_c) (m mol/Lt) |
|-------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------------|
| * 경기 지역 (8) | | | |
| SK - 1 | 양주은현 | 16.08 | 118.1 |
| SK - 2 | 강화불은 | 18.27 | 10.5 |
| SK - 3 | 김포검단 | 28.82 | 238.6 |
| SK - 4 | 화성팔탄 | 12.25 | 76.5 |
| SK - 5 | 화성비봉 | 23.62 | 90.4 |
| SK - 6 | 광주실촌 | 19.87 | 83.4 |
| SK - 7 | 안양석수 | 18.88 | 134.4 |
| SK - 8 | 안성대덕 | 10.01 | 97.3 |
| * 강원 지역 (6) | | | |
| KW - 1 | 정선남면 | 2.14 | 210.9 |
| KW - 2 | 정선읍 | 10.62 | 48.7 |
| KW - 3 | 평창진부 | 16.10 | 86.9 |
| KW - 4 | 원주귀래 | 17.07 | 85.7 |
| KW - 5 | 영월북면 | 0.38 | 420.0 |
| KW - 6 | 평창용평 | 12.88 | 140.0 |

| | | | |
|-----------------|--------|-------|-------|
| * 충북 지역 (9) | | | |
| CN - 1 | 음성금왕 | 11.98 | 250.2 |
| CN - 2 | 음성읍 | 32.01 | 66.0 |
| CN - 3 | 증원이류 | 16.71 | 246.8 |
| CN - 4 | 증원이류 | 38.37 | 27.8 |
| CN - 5 | 제원봉양 | 26.11 | 66.0 |
| CN - 6 | 제원송학 | 10.76 | 38.3 |
| CN - 7 | 증원소태 | 10.53 | 154.9 |
| CN - 8 | 증원양성 | 20.48 | 95.5 |
| CN - 9 | 충주목행 | 22.80 | 10.5 |
| * 충남 지역 (14) | | | |
| CS - 1 | 서산해미 | 17.70 | 250.3 |
| CS - 2 | 서산고부 | 20.37 | 65.0 |
| CS - 3 | 서천판교 | 37.92 | 170.3 |
| CS - 4 | 당진면천 | 22.06 | 130.0 |
| CS - 5 | 공주유구 | 17.57 | 128.6 |
| CS - 6 | 공주반포 | 28.35 | 114.7 |
| CS - 7 | 공주계룡 | 15.29 | 27.8 |
| CS - 8 | 보령웅천 | 22.13 | 55.6 |
| CS - 9 | 금산진산 | 41.55 | 150.0 |
| CS - 10 | 대진 rem | 21.99 | 83.5 |
| CS - 11 | 논산은진 | 14.48 | 137.5 |
| CS - 12 | 부여내산 | 23.82 | 86.9 |
| CS - 13 | 아산엄치 | 7.78 | 132.1 |
| CS - 14 | 아산배방 | 19.19 | 69.5 |
| * 경북 지역 (10) | | | |
| KN - 1 | 선산고아 | 25.51 | 146.0 |
| KN - 2 | 선산도계 | 21.86 | 232.9 |
| KN - 3 | 칠곡가산 | 21.77 | 141.3 |
| KN - 4 | 칠곡기산 | 22.03 | 69.6 |
| KN - 5 | 성주선남 | 26.09 | 229.4 |
| KN - 6 | 성주용암 | 24.43 | 250.2 |
| KN - 7 | 성주초전 | 30.38 | 215.5 |
| KN - 8 | 경주안강 | 23.66 | 86.9 |
| KN - 9 | 안동남선 | 19.05 | 201.6 |
| KN - 10 | 안동남후 | 28.29 | 205.1 |
| * 경남 지역 (10) | | | |
| KS - 1 | 김해주촌 | 41.25 | 102.0 |
| KS - 2 | 김해상계 | 25.55 | 192.3 |
| KS - 3 | 양산어곡 | 32.59 | 83.4 |
| KS - 4 | 양산용상 | 44.28 | 66.0 |
| KS - 5 | 양산신기 | 47.75 | 238.3 |
| KS - 6 | 울주범서 | 32.23 | 127.4 |
| KS - 7 | 창원북면 | 25.28 | 267.6 |
| KS - 8 | 합천묘산 | 19.78 | 128.5 |
| KS - 9 | 거창마리 | 20.32 | 171.5 |
| KS - 10 | 창녕부곡 | 19.78 | 267.6 |
| * 전남 · 전북지역 (6) | | | |
| J1 - 1 | 정읍고부 | 21.90 | 48.7 |
| J1 - 2 | 정읍고부 | 17.59 | 92.5 |
| J1 - 3 | 담양월산 | 33.36 | 225.0 |
| J1 - 4 | 니주남평 | 28.53 | 131.7 |
| J1 - 5 | 니주남평 | 62.33 | 242.5 |
| J1 - 6 | 여천율촌 | 41.83 | 115.0 |

4.2 결과분석

실험결과와 Sc와 Rc의 값을 ASTM C 289의 유해성 판정 기준도표와 비교하여 볼 때(그림 3 참조) 대부분의 시험골재가 화학적으로 알칼리-골재 반응에 대해 안정한 것으로 나타났으며 1989년에 개정된 JIS 5308 부속서 7의 골재의 알칼리 골재반응 시험 방법(화학법)의 기준에 따르면 $Rc \leq Sc$ 인 경우 유해가능성이 있는 것으로 규정하고 있는데 이 기준에 따르면 시험골재중 총복 중원 이류, 총복 충주 목행, 경기 강화 불운 3곳의 골재가 유해 가능성이 있는 것으로 나타났다.

5. 결론

국내 채석골재의 알칼리-실리카 반응에 대한 골재의 유해 가능성에 대한 연구의 일환으로 국내에서 현재 생산되는 채석 골재중 63개를 화학법으로 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) ASTM C289의 기준에 의하면 모든 시험골재가 무해한 것으로 나타났다.
- (2) 비록 ASTM C289에 의해서 실험을 수행하였지만 JIS 5308 부속서 7의 기준을 적용할 경우 3곳의 골재는 유해가능성이 있는 것으로 나타났다.

- (3) 현재 나타난 결과만으로 국내채석 골재의 반응성을 규정하는 것은 지극히 성급한 것으로 판단되며 계속적으로 보다 많은 시료에 대해 충분한 소요시험을 거쳐 반응성을 규명해야 할 것으로 사료된다. 아울러 알칼리 골재반응의 징후가 있는 기존 콘크리트 구조물에 대해 정밀조사 및 분석이 요구된다.

참고문헌

1. 김무한, 정지곤, "콘크리트 골재용 각종 암석의 알칼리-골재 반응에 대한 연구" 한국광물학회지 제 3권 제 1호, 1990, pp 18 - 33
2. 이양수, 노재호, 정재동, "국내채석골재의 알칼리-실리카 반응성 판정에 관한 실험적연구(1)" 한국콘크리트 학회지 논문집 제 3권 1호, 1991, pp 73 - 98
3. 김해인, 이장화, "국내 콘크리트 구조물의 내구성 평가를 위한 조사 연구" 한국건설기술연구원, 1989. 12, pp 55 - 67
4. 西林新藏, "알칼리骨材反應, いま" ユンワリート工學 Vol. 28, No. 5, May 1990, pp 30- 39
5. 小野紘一 外, "알칼리骨材反應, 技報堂出版

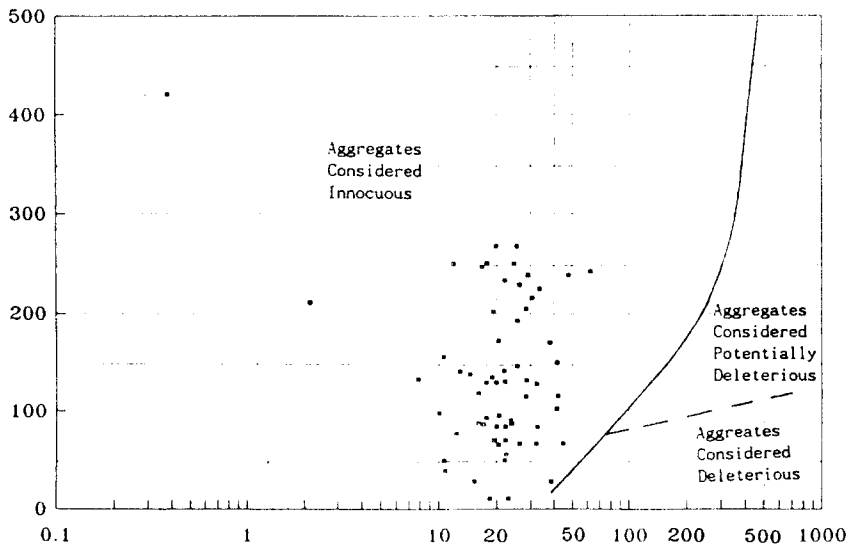


그림 3. Sc와 Rc값에 따른 유해성 판정도