

콘크리트 구조물에서 석영,장석의 알카리-골재반응의 연구

A study on the Alkali-Aggregate Reaction of Quartz and Feldspars in Concrete Structure

하성호(Seong-Ho HA)* · 김무한(Moo-Han Kim)** · 유신애(Shin-Ae Yoo)*
정지곤(Ji-Gon Jeong)*

ABSTRACT: Cracks in the concrete structure are known to develop by various mechanisms, including an alkali-aggregate reaction. The alkali-silicate reaction between aggregates and cement is studied using polarized microscope, electron probe microanalyser and electron microscope. Metamorphosed, biaxial quartz and feldspars grains appear to have reacted readily with alkali from cement. For a given mineral, fine-grained minerals tend to react readily over the coarse-grained ones. A chemical analysis shows that the elements K, Na, Ca, and Si migrated, in most cases, from the portion of high concentration to the low. Some clay minerals, including smectite and illite are newly formed as one of the reaction products. The continual expansion and shrinkage of the expandible clay minerals, probably due to repeated absorption and loss of water within the structure, plays an important role in the development of cracks within the concrete structure.

서 언

알카리-골재반응이란 콘크리트의 골재로 사용되는 각종 암석이 시멘트의 알카리성분(Na^+ , K^+)과 장기간에 걸쳐 그들의 계면에서 화학적으로 반응하는 현상을 말한다. Stanton(1940)에 의해 최초로 보고된 이 현상은 반응으로 야기되는 콘크리트 구조물의 체적팽창 및 열화현상으로 인한 피해가 급증함에 따라 관심을 끌게 되었다.

본 연구는 알카리-골재반응에 의한 국내 기존 콘크리트 구조물의 피해소개와 콘크리트 구조물과 쇄석골재에 대한 암석학적 연구를 통하여 골재의 구성 광물이 어떠한 양상으로 반응하는가를 규명하여 알카리-골재반응을 일으키는 여러 가지 요인을 밝히는 데 있다.

이를 위하여 알카리-골재반응에 의한 열화현상이 뚜렷히 나타나는 기존 콘크리트 구조물에서 시료를 채취하여 편광현미경 관찰을 통하여 알카리-골재 반응을 확인하고 알카리반응에 민감한 광물과 그렇지 않은 광물을 분류하였다. 골재와 시멘트간의 반응으로 야기되는 성분간의 이동상태를 정성 및 정량적으로 알아보기 위하여 X-ray emission image 관찰과 E.P.M.A.분석을 실시

하였으며 알카리-골재반응 결과 새로 형성된 광물을 확인하기 위하여 X.R.D. 및 SEM사진 연구를 하였다.

알카리

시멘트의 알카리도를 비교할 때는 특별히 Na_2O 당량을 이용한다. 알카리 금속에는 Li, Na, K, Rb, Cs등이 있다. 상업용 시멘트에는 이들 중 Na와 K만이 상당량 존재한다. 각각의 알카리금속산화물에 의해 생성된 수산화 이온농도는 물질의 분자량에 비례한다.

즉 K(원자량 39.10)는 동일한 수산화 이온농도의 알카리 용액을 만들기 위하여 Na(원자량 22.99)보다 더 큰 질량을 필요로 한다. 따라서 아래와 같은 식으로 시멘트 내의 총 알카리 함량을 계산할 수 있다(Davis, 1979; Figg, 1981).

$$\%R_2O(\text{알카리 함량}) = \%Na_2O + (0.658 \times \%K_2O)$$

일반적으로 Na_2O 로 환산한 알카리의 함량 0.6%를 고알카리와 저알카리 시멘트를 구분짓는 경계로 간주한다.

피해구조물의 암석학적 연구

골재의 반응유형에는 가상교대형(pseudoreplacement type), 반응연형(rim type), 용식형(corro-

* 충남대학교 지질학과

** 충남대학교 건축공학과

sion type), 맥상형(vein type), 잔류물형(relics type) 및 망상형(grid type)이 관찰된다. 이들은 모두 시멘트에 함유된 알칼리(Na^+ , K^+)와 골재와의 반응에 의한 것으로 교대작용에 속한다.

정장석과 미사장석의 반응부분은 $12\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 의 폭을 갖고 반응연, 가상교대 및 맥상형 등 다양하게 나타난다.

반응한 전체 광물 중에 50% 이상을 차지하는 석영입자에 대한 과상소광각은 최저 31° 에서 최고 70° 에 이르며 평균 40° 정도의 아주 높은 과상소광각을 보였으며 대부분 이축성 석영이다. 따라서 집편암, 전매암, 편암, 편미암, 규암, 그레이와기, 편마상화강암, 사암, 규암 등과 같은 변성석영이 함유된 암석은 마모저항성이나 비준 등이 물리적으로 안정한 골재라 할지라도 화학적으로 알칼리-골재반응을 일으킬 잠재성이 있는 골재로 판단된다.

반응 골재의 화학성분

현미경 관찰결과 확인된 알칼리-골재반응의 이차적인 반응물에 대한 화학성분의 변화양상을 알기 위하여 정성 및 정량분석을 실시하였다. 분석은 반응이 가장 두드러진 석영, 정장석, 미사장석 및 사장석을 선정하여 순수한부분, 반응부분 및 시멘트부분에 대하여 K, Na, Si 및 Ca 성분을 분석함으로써 성분의 변화를 확인하였다.

석영의 알칼리-골재반응

Fig. 1에 소개한 석영은 편마암의 구성광물로서 재결정된 2축성의 광물이다. 알칼리-석영반응이 잘 관찰된다.

Fig. 1의 우측부분에는 석영과 시멘트간에 알칼리 반응이 진행되었음이 잘 관찰되는데 반응폭은 약 $200\mu\text{m}$ 이다. Fig. 1에 표시한 점 Q 및 순수한 석영으로부터 시작한 점 1-5에 대한 E.P. M.A. 분석결과는 Table 1에, 그리고 이들 성분의 반응위치에 따른 성분변화 양상은 Fig. 3에 각각 나타내었다. 석영으로부터 반응부분으로 감에 따라 SiO_2 는 감소하며 앞에 설명한 R_2O 와 CaO 는 증가한다. 특히 반응부분의 중심부에 해당하는 점 3, 4(Fig. 3의 midposition)에서의 알칼리양은 11.30%~11.09%로서 주변의 반응부분에서 보다 농집되어 있음을 알 수 있다. 반응부분에서 SiO_2 성분은 순수한 석영입자에서 시멘트풀로 이동하고 알칼리성분(R_2O)과 CaO 는 시멘트풀로부터 순수한 석영입자 내로 침투에 들어가는데 전자는 후

자에 비하여 침투거리가 약 3배이다. 이러한 사실로 보아 시멘트에 함유되어 있는 알칼리 성분이 다른 어떤 성분보다 반응을 활성화시키는 역할을 한다. R_2O 의 경우 시멘트에 근접된 위치에서 지극히 낮은 값을 갖는데 이는 반응의 중심부에 농집되는 효과를 가져온 것으로 본다.

Fig. 2에 소개한 성분사진과 성분의 정량적 분석에 의한 결과는 대체로 일치한다.

Fig. 1의 네모로 표시한 부분의 확대사진은 Fig. 2A인데 순수한 석영 위치(Q), 반응위치(R) 그리고 시멘트 부분(C)이 각각 표시되어 있다. 또한 이부분에 대한 K, Na 및 Si 성분 촬영은 Figs. 2B, C, D에 각각 나타내었다.

K와 Na는 반응부분에 농집되어 있음이 관찰되는데 동일위치에 두 성분이 공존된 것이 아니라 K가 농집된 위치에는 Na분포가 적고 반대로 Na가 농집된 위치에는 K가 적음으로서 대체로 중첩되어 있지 않다. 이러한 현상은 반응결과 생성된 광물내에 K 혹은 Na가 각각 선택적으로 치환되어 있음을 의미한다. 그 외에 순수한 석영과 시멘트부분을 비교할 때 K, Na성분 모두 전자보다는 후자에 더 많이 함유되어 있음이 관찰되나 반응부분에 농집된 양으로 보아 K, Na 성분은 석영으로부터 공급된 것이 아니고 시멘트로부터 공급되었으므로 반응부분에 인접한 시멘트의 알칼리양은 순수한 시멘트의 알칼리 양보다 현저히 감소되었음을 알 수 있다. Si의 분포는 순수한 석영부분보다는 반응부분에서 훨씬 감소되었음이 관찰되는데 반응의 정도에 따라 반응이 심한부분에 Si의 양이 적음을 알 수 있다.

K 장석의 알칼리-골재반응

알칼리 장석에 대한 성분변화 양상은 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 검토할 때 R_2O 의 값은 순수한 알칼리장석(10.97%, 11.25%)에서 반응부분(8.09%, 9.78%)으로 감에 따라 감소함을 알 수 있다. SiO_2 의 값 역시 순수한 알칼리장석 부분(63.63%, 64.67%)으로부터 반응부분(62.52%, 59.69%)으로 감에 따라 약간 감소하였다. 이와는 반대로 CaO 는 점차 증가하는 양상을 보인다.

사장석의 알칼리-골재반응

K 성분은 순수한 사장석보다 반응부분에 높은 값을 나타내는 반면 SiO_2 , CaO 및 R_2O 는 순수한 부분에서보다 반응부분에서 감소되는 양상을 보인다(Fig. 5).

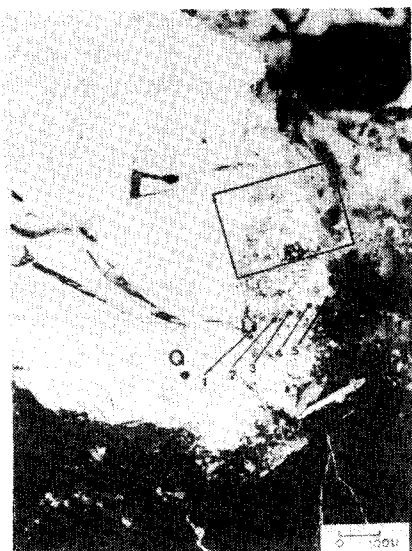


Table I. E.P.M.A. data of alkali-quartz reaction illustrated in Fig. 1

(wt%)

Element	Quartz (Q)	Reaction zone (●)						Cement paste
		1	2	3	4	5	AV	
SiO ₂	99.62	77.48	68.07	64.20	63.89	62.48	67.22	20.50
TiO ₂	0.00	0.00	0.07	0.02	0.00	0.04	0.13	0.00
Al ₂ O ₃	0.02	2.10	16.59	18.28	18.35	23.34	17.73	6.10
FeO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.01	0.02	3.10
MnO	0.01	0.00	0.16	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.10
CaO	0.04	0.14	0.08	0.07	0.08	4.97	1.07	62.90
Na ₂ O	0.02	0.38	0.64	0.70	0.71	8.21	2.13	0.13
K ₂ O	0.01	9.02	13.93	16.11	15.77	0.09	10.98	0.86
BaO	0.00	0.24	0.39	0.33	0.38	0.05	0.28	0.00
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.40
Total	99.72	99.40	99.93	99.71	99.26	99.19	99.60	99.09
R.O	0.03	6.31	9.80	11.30	11.09	8.27	9.35	0.70

$$\% R.O = \% Na_2O + 0.658 \times \% K_2O$$

Fig. 1. Microphotographs suggesting the area of X-ray emission image (X.E.I.) and the spots of microprobe analysis.

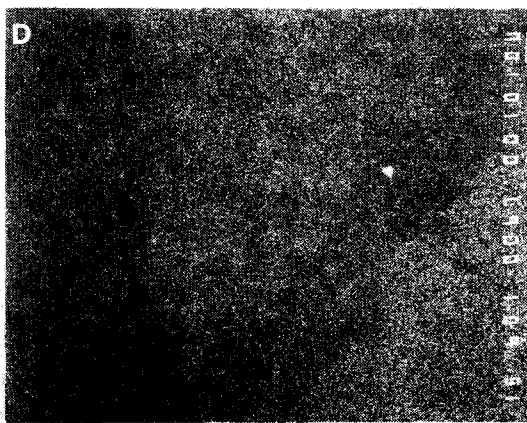
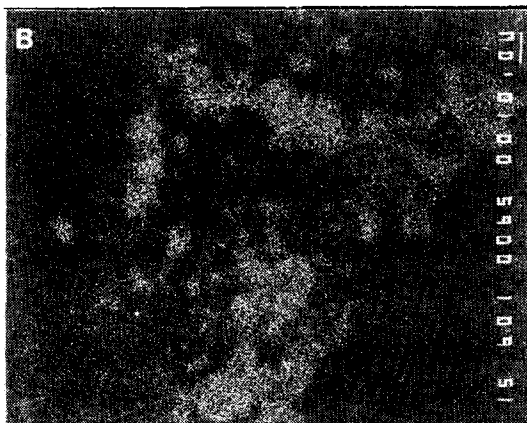
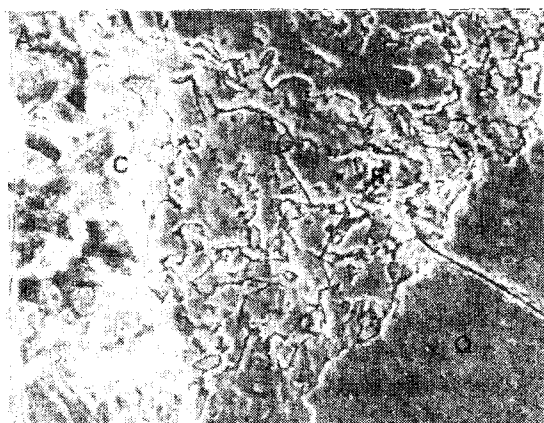


Fig. 2. Microphotographs of X-ray emission images for alkali-quartz reaction. A: The same site as the square illustrated in Fig. 3A, B: K distribution; C: Na distribution; D: Si distribution.

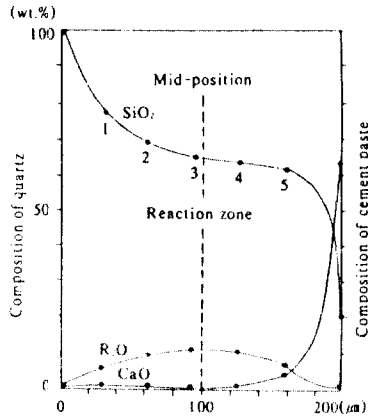


Fig. 3. Compositional change at the reaction zone of quartz (data from table 2) showing increasing or decreasing trends.

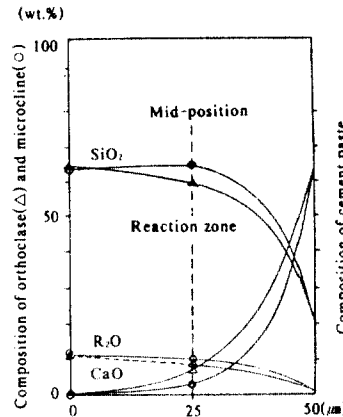


Fig. 4. Compositional change in the reaction zone of alkali feldspars showing increasing or decreasing trends.

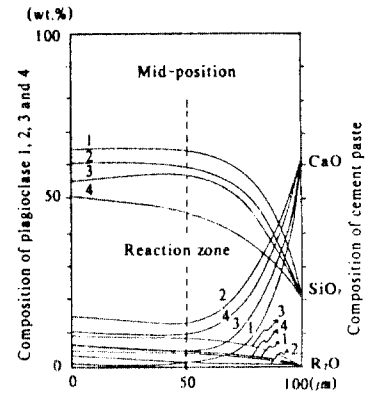


Fig. 5. Compositional change in the reaction zone of plagioclase showing increasing or decreasing trends.

반응생성물의 실체

알카리-골재반응결과 시멘트와 골재의 계면에 생성된 반응물질에 대한 수산화미경 관찰에 의하면 반응물질은 형태에 따라 점상, 스폰지상, 괴상의 세 가지로 분류되는데 이들 결정은 골재의 종류에 관계없이 유사한 형태로 관찰된다(Fig. 6). 반응광물에 대한 편광현미경 관찰에 의하면 점토와 유사한 비정질 내지 음미정질의 광물군으로서 연한 녹색 내지 황색의 다색성을 보인다. 양각의 정도는 석영보다는 낮고 잘석과는 유사하다. Fig. 6에 소개한 광물외에 미정 내지 음미정질의 결정이 관찰되는데 이는 X-선 회절분석 결과 석영으로 밝혀졌다. 반응과정에서 생성된 것으로 보인다.

반응결과 생성된 광물의 성분을 고려할 때(Fig. 1, 2, 3) 함유되는 성분을 나열하면 (Mg, Ca)-Al-Si-H₂O, (K, Na)-Al-Si-H₂O로 요약할 수 있다. 이 중 H₂O는 최초의 양생과정이나 빗물에 의하여 충분히 공급이 가능하며 K와 Na는 상호 치환에 의하여 두 성분중 한 성분만이 함유되는 특징을 보인다. 그의 Mg와 Ca는 석회석을 원료로한 시멘트로부터 공급된 성분이다.

이와 같은 모든 사실을 감안할 때 반응부분에 생성된 광물은 점토 광물의 일종으로서 smectite, (Mg, Ca)O · Al₂O₃ · 5SiO₂ · nH₂O와 illite, KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂인 것으로 보인다.

반응부분의 광물에 대한 X-선 회절분석에 의하여 반응부분은 주로 illite(2M₁ type; 10.01, 4.

92, 4.30, 3.34, 3.19, 2.99, 2.84, 1.99Å)와 소량의 석영 또는 칼세도니(3.35, 1.82, 1.54Å) 및 smectite(13.0, 4.26, 3.30, 3.29, 3.02, 2.98, 2.58, 1.98Å)로 구성되어 있음을 확인하였다.

고찰

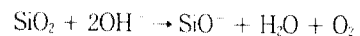
성분의 균질화 현상

이 현상은 골재와 시멘트 간에 주로 고체에 의한 반응이 진행되는 동안 반응결과 생성되는 광물의 성분이 골재와 시멘트 성분의 중간에 해당되는 성분을 갖게 된다(Hansen, 1944). 이는 다시 말해서 반응의 과정에서 성분이 많은 쪽에서 적은 쪽으로 상호 이동됨을 의미한다. 예를 들어 석영의 경우 SiO₂함량은 100%에 가까우며 시멘트에서는 20% 정도인데 반응부분은 65-75%이다.

대부분의 성분들이 반응부분에서 균질화되었으나 석영의 반응부분에서 Al₂O₃, K₂O 및 Na₂O는 제외로 골재와 시멘트에 함유된 양보다 더 농축된 현상을 보였다. 이와같은 석영에서의 K와 Na 농집현상은 Powers와 Steimour(1955)의 연구결과로 아래와 같이 설명할 수 있다.

첫째, 시멘트 공극 내 알카리(Na, K)가 확산이동해 석영골재의 표면에 도달한다.

둘째, 수산화이온(OH⁻)과 반응실리카(SiO₂)가 반응한다.



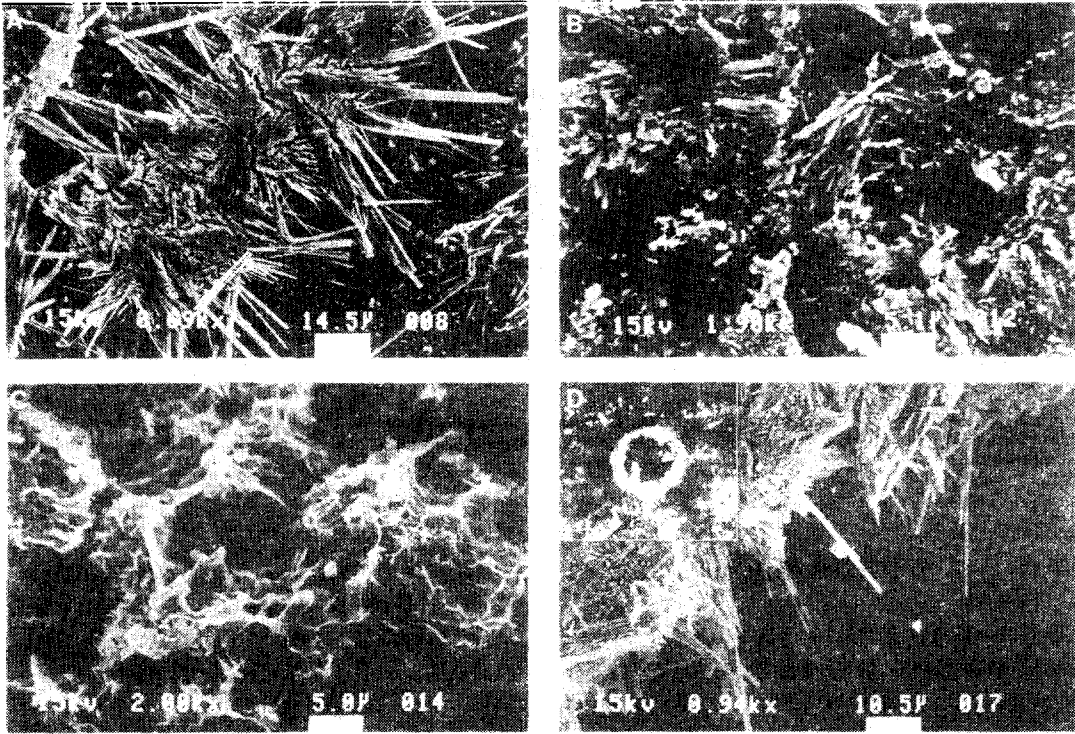
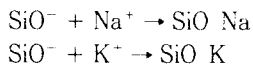


Fig. 6. SEM microphotographs of quartz alkali-reaction material showing acicular crystal (A), massive crystal (B), sponge crystals (C) and acicular crystal in a circular void of cement (D)

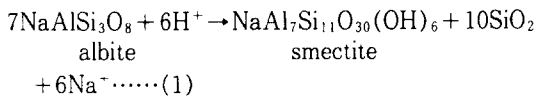
셋째, SiO₂와 알칼리이온이 반응해 알칼리 규산염 결정을 생성한다.



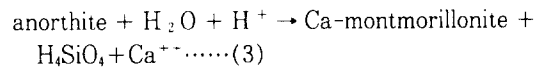
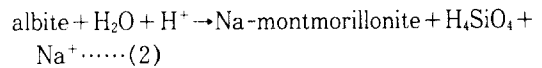
즉 Na₂O, K₂O 및 CaO에 의해 생긴 OH⁻의 공격으로 Si-O-Si 결합을 파괴하여 알칼리 규산염을 만든다. 이 반응은 실리카 입자의 구조를 이완시키고 입자의 내부로 진행함에 따라 알칼리-석영반응에 의한 성분의 농집현상이 일어난다.

반응생성광물과 그 영향

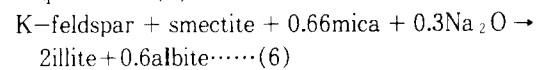
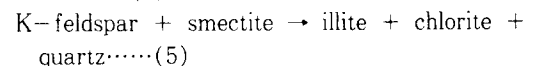
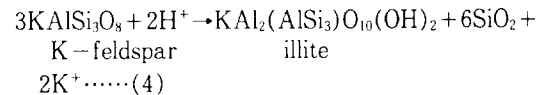
골재 중의 사장석은 아래와 같은 반응에 의하여 smectite를 형성한다(반응식 1).



때로는 Na-사장석과 작용하여 Namontmorillonite를(반응식 2), Ca-사장석과 반응하여 Ca-montmorillonite(반응식 3)를 형성한다.



반응결과 생성된 H₄SiO₄는 약산으로서 골재의 용해작용을 촉진한 것으로 본다. 골재 중의 알칼리 장석은 수소이온과 직접 반응하여 illite를 형성하거나(반응식 4), 이미 형성된 smectite와 반응하여 illite를 형성하기도 한다(반응식 5, 6).



반응결과 생성된 석영은 앞에서 설명한 바와 같이 X-선 회절분석에서 그 존재를 확인한 바 있다.

풍화가 진행되는 동안 습한 환경과 건조한 환

경이 교차되는 과정에서 smectite는 illite로 전환된다(반응식 5, 6). 그 이유는 2:1의 층상구조(2사면체층+1팔면체층)를 갖는 두 광물에서 후자가 층간 양이온에 의한 결합력이 다소 강하여 좀더 안정된 상태로 존재할 수 있었기 때문이다.

Hathaway(1979)는 smectite의 격자간격은 건조환경에서 12~15Å인데 ethylene glycol을 첨가시키면 17Å으로 변한다. 그러나 illite의 경우, 격자간격 10Å, 5Å은 유기용매의 첨가에 의하여 변화를 보이지 않는다.

콘크리트 구조물에서 부피팽창을 야기시키는 광물은 smectite임을 추정할 수 있다(Keller, 1979).

반응과정

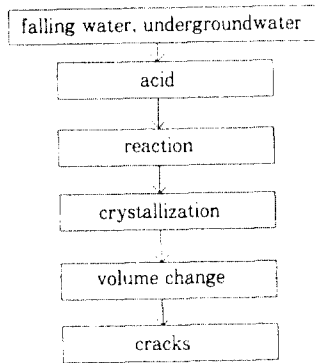


Fig. 7. A schematic flow chart showing each stage of development of cracks.

반응성 골재의 특징

첫째, 단일결정보다는 미세한 결정의 결합이 반응에 민감하다.

둘째, 안정된 저온석영보다는 불안정한 고온석영이 알칼리 반응에 민감하다.

셋째, 화성암의 구성광물보다는 변성작용을 받은 광물이 반응에 민감하다.

넷째, Na, K 및 Ca와 같이 시멘트에 함유된 성분으로 구성된 광물이 알칼리 반응에 민감하다.

Meilenz (1958)와 Brown (1955)은 위에서 소개한 세번째 항의 재결정작용과 같은 변성작용의 결과 야기되는 결정격자손실로 인한 파상 소광각의 정량적 처리로써 반응골재와 비반응골재의 기준을 삼았다. 그에 의하면 파상소광각 25°를 기준으로 그 이상인 경우 반응성 골재로 간주하였다. 본 논문의 앞부분에 있는 반응유형의 분류에서

소개한 22개의 반응을 일으킨 변성석영에 대한 파상소광각은 평균 40°로서 위 연구자의 분류에 의하면 highly strained 골재에 속한다.

결론

- 1) 알칼리반응에 민감한 광물은 주로 재결정된 석영과 사장석 및 정상석이다. 석영은 반응 광물의 50% 이상을 차지하고 재결정을 받았거나 변성작용을 받아 파상소광각이 평균 40°이고 2축성을 보인다.
- 2) 반응부분의 성분은 일반적으로 순수한 광물과 시멘트 성분의 중간 값을 갖는데 이는 알칼리-골재반응결과 성분이 균질화 방향으로 변함을 의미한다.
- 3) 반응결과 생성된 점토광물의 결정형태는 침상, 스폰지상, 파상의 3가지로 구분되며, 이는 콘크리트 구조물의 반응 환경에 따라 결정형태에 다소 차이를 보인다. 결정은 비정질 내지 음비정질로서 수분을 흡수하여 팽창을 일으킬 수 있는 점토광물의 일종인 smectite이다.

참고문헌

Brown, L.S. (1955) Some observations on the mechanics of alkali-aggregate reactions. A.S.T.M. Bull., 205, p.40.

Davis, C.E.S. (1979) Studies in cement-alkali aggregate reaction XXVI. Composition of effect of soda and potash on expansion. Aust. J. Appl. Sci. 9(1), p.52-62.

Figg, J. (1981) Concrete, August, p.18.

Hansen, W.C. (1944) Studies relating to the mechanism by which the alkali-aggregate reaction produces expansion in concrete. Am. Concr. J., Proc., 40, p.213-227.

Hathaway, J.C. (1979) Reviews in mineralogy. Marine mineralogy, 6, p.139.

Keller, E.A. (1979) Environmental geology. 2nd edition, p.55-63.

Meilenz, R.C. (1958) Chemical test for alkali reactivity of concrete aggregate. In: The alkali-aggregate reaction in concrete. Highway Res. Board, Res. Rep., 18-C, p.26-28.

Powers, T.C. and Stainour, M.H. (1955) An interpretation of published researches on the alkali-aggregate reactions, 2. A hypothesis concerning safe and unsafe reactions with reactive silica in concrete. J. Am. Concr. Inst., 52, p.785-810.

Stanton, T.E. (1940) Expansion of concrete through reaction between cement and aggregates. Proc. of the Am. Soc. for Civil Engineering, vol. 66, p. 1781-1811.