

# 國內 석산골재 알카리反應調查

玄 錫 訓

〈雙龍洋灰 中央研究所〉

## 1. 서 론

1940년 미국의 Stanton<sup>1)</sup>에 의해 시멘트 중의 알칼리와 골재 중의 반응성 실리카와 반응하여 콘크리트 구조물에 피해를 입히는 알칼리·실리카 반응의 피해 예가 보고된 이후 전세계적으로 그 피해 예가 보고되고 있다. 한편 시멘트 중의 알칼리와 도로마이트질 석회석 골재와 반응을 일으켜 콘크리트 팽창 파괴를 일으키는 알칼리·탄산염 반응도 보고되고 있으며,<sup>2)</sup> 또한 1975년 최근에 알칼리·실리카 반응, 알칼리·탄산염 반응과 다른 현상을 갖는 alkali silicate 반응도 발표되었다.<sup>3)</sup>

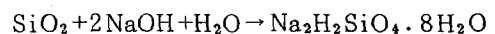
이처럼 알칼리 골재 반응에 대한 연구가 선진외국에서는 활발하게 진행되고 있으나, 우리나라에서는 이에 대한 연구가 전무한 실정이며 특히 콘크리트 구조물 건설 증가 및 댐 건설 등으로 양질의 자연 골재원이 고갈됨으로 인하여 사용 실적이 없는 석산 골재 사용이 증가됨에 따라 우리나라 골재원에 대하여 알칼리 골재 반응성에 대한 기초 자료가 절실한 형편이다. 한편 염소이온 침투가 용이한 구조물에 알칼리·실리카 반응이 촉진된다는 보고가<sup>4)</sup> 있으며 Na 이온을 함유한 혼화제를 첨가하면 공극액상 중에 Na 농도가 증가하여 콘크리트 팽창을 촉진한다는 보고가<sup>5)</sup> 발표되고 있기 때문에, 해양구조물과 혼화제 사용이 증가 추세로 있을 뿐만 아니라 외국인이 관련된 국내의 건설 공사가 많은 우리나라의 경우에는 더욱 대두되어야 할 문제로 부각되었다.

본 조사는 국내 50개소 골재원 및 한국수출시멘트가 사용되고 있는 외국지역의 골재 8개소에 대한 알칼리·골재 반응성을 조사하고자, XRD분석, ASTM C 289의 화학적 방법, ASTM C 227의 몰탈봉 길이변화 방법, ASTM C 586의 탄산염암 알칼리 잠재 반응 시험을 실시하고 몰탈 양생기간 경과별 반사 현미경과 SEM 관찰 및 반응물 원소 분석으로 팽창균열을 일으키는 원인이 알칼리·실리카 반응에 의해 생성된 반응물이라는 것을 확인 하고자 하였다. 아울러 시험 결과로써 국내 골재원의 알칼리·골재 반응성 유무해 지역 판별 지도 작성과 양질의 석산 골재를 확보하여 콘크리트 품질 우수성 제고 및 국내의 시멘트 사용 기술자 기술지도의 자료로서 이용하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 화학적 메카니즘

Opal 골재 등에 포함되어 있는  $\text{SiO}_4^{4-}$ 의 3차원적인 4면체 그물망 구조를 갖는 비정질실리카 입자가  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 혹은  $\text{CaO}$ 에 의해 생긴  $\text{OH}^-$ 의 공격으로 Si-O-Si 결합 파괴에 의한 구조 이완 및 화학 반응에 의해서, 다음과 같은 알칼리·실리카겔의 생성과 물의 흡수에 의한 팽창을 일으키는 것이 알칼리·실리카 반응의 기본 메카니즘이다.<sup>6-8)</sup>



Powers & Steinouer<sup>6,9)</sup>는 경합 반응이론 (Com

petitive relation theory) 은 다음과 같은 가설을 발하고 있다.

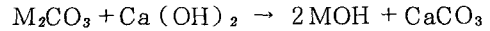
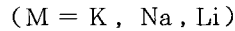
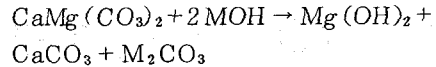
즉, 우선 반응성 입자와 시멘트 페이스트와의 세면 근처에 생긴 반응 생성물은 얇은 층을 형성하며 그후 반응이 입자 내부로 진행하면서 겔의 층 두께가 증대한다. 콘크리트의 간극용액층의 각종 이온은 그 증대와 함께 연속해서 겔층을 통과하여 반응이 진행되는 위치까지 이동하는 것에 의해 반응이 진행되는데, 이때  $Ca^{++}$  이온, 알칼리( $Na^+$ ,  $K^+$ ) 이온과는 겔층을 이동하는 속도가 다르기 때문에 조건에 따라 팽창성이 높은 알칼리·실리카겔이 생성되거나 비팽창성의 Calcium 함량이 높은 겔이 생성된다 하며  $Ca^{++}$  이온과  $Na^+$  ( $K^+$ ) 이온의 이동속도는 반응성 입자를 둘러싼 시멘트 페이스트 층의  $Ca^{++}$  이온과  $Na^+$  ( $K^+$ ) 이온과의 농도에 의존한다고 생각할 수 있다고 말하고 있다.

French<sup>10)</sup>는 알칼리·실리카 반응에 의한 18 종류의 겔의 평균 조성은  $SiO_2$  양이 약 60%, 알칼리량이 약 12% 로써  $SiO_2/R_2O$  비가 약 5가 된다고 보고하고 있으며, Idorn<sup>11)</sup>는 실제 구조물에서 알칼리·실리카 반응의 피해를 받아서 생성된 겔을 조사했는데, 화학조성에 의해서 3 그룹으로 분류할 수 있다고 했다. 그룹 1은 CaO 함유량이 1% 정도의 순수한 알칼리·실리카겔에 상당하는 것이고 그룹 2는 낮은 CaO 함유량의 알칼리·칼슘·실리카겔(CaO 양: 2~5%)이다. 또한 그룹 3에서는 2개의 예에 지나지 않지만 높은 CaO 함유량의 알칼리·칼슘·실리카겔(CaO 양: 약 20%)도 발견되었다.

일본의<sup>12)</sup> 실제 피해 콘크리트 구조물에서 얻은 겔의 화학조성도 마찬가지로 CaO 함유량이 일정치가 않다. 이것처럼 겔이 생성할때의 조건에 따라 여러 종류의 화학조성의 겔이 실제 피해 콘크리트 중에 생성되고 있기 때문에 비팽창성 겔과 팽창성겔을 결정하는 칼슘양의 한계는 불분명하여 통일된 견해가 없다.

한편 위와 같은 실리카 반응과는 근본적으로 다른 알칼리·탄산염 반응이 있는데, 이것은 알칼리와 도로마이트질 석회암이 반응하여 콘크리트가 이상 팽창 현상을 일으켜 그물망 모양의 균열을 발생시키는 것으로 이 현상을 Dedolomit-

ization 이라고 말하며 다음 식으로 표현한다.<sup>13)</sup>



팽창의 주 원인은 생성한  $Mg(OH)_2$ 의 용적 증가(약 239%)에 기인한다.

## 2.2 팽창 메카니즘

Hansen<sup>14)</sup>은 알칼리·실리카 반응에 의한 경화체의 팽창 기구를 다음과 같은 침투압이론으로 설명하고 있다.

실리카와 NaOH에서 생성하는 화합물은 일반적으로 재증합이 용이하기 때문에 주변에 존재하는 시멘트 페이스트 안으로 침투하기가 어려우나 외부에서 공급되는 물은 페이스트 안으로 확산, 이동하는 것이 가능하기 때문에 시멘트 페이스트가 일종의 반투막으로 되어 알칼리·실리카 반응 생성물은 팽창한다고 말하고 있다.

한편, Struble 과 Diamond<sup>15)</sup>는 인공적으로 합성한 여러 종류의 alkali.(Calcium) Silica 겔의 흡수에 의한 팽창 압력을 측정 한 결과 팽창 압력은 겔의 점성 및 강성에 의존하여 alkali.(Calcium). Silica 겔의 화학조성에 의해서 팽창 압력은 0.1~11 Mpa 까지 광범위하게 변화할 뿐만 아니라 재하 하중에 의해서도 팽창 또는 수축이 발생된다고 실험실적으로 보고 하고 있으며, 이러한 불규칙한 거동은 비평형 상태에 있는 겔의 분자 구조의 다양성에 관계가 있다고 추정하고 있다.

이와 같은 결과는 알칼리·실리카 반응에 의해서 피해를 받았던 콘크리트 구조물에서 보여주는 여러가지 복잡한 현상(이를테면, 큰 재하 하중하에서 국부적인 팽창 발생과 겔이 급격히 액화하여 균열을 통해 콘크리트 구조물의 표면에 나타나는 Sol 등)이 겔의 특이한 팽창 거동에 의한 것이라는 것을 시사하고 있다.

이러한 특이한 팽창 거동이 알칼리·실리카 반응에서만 나타나는 Pessimum 조건을 보여주고 있다.<sup>10)</sup> Pessimum 조건이 존재하는 이유는

알칼리·실리카 반응물질이 많아지면 팽창량이 증가하지만, 한편 반응 총 표면적이나 반응 중심지가 늘어남에 따라 반응할 수 있는 알칼리나 물이 상대적으로 줄어들어 감소하기 때문이다. Pessimism 조건은 직접적으로  $R_2O/SiO_2$ 비에 관계가 되나 W/C, 습도, 온도, 골재조건, Paste Porosity 등의 많은 요인이 복합적으로 작용하며 변화하기 때문에 어떤 특정한 조건을 말하기가 어렵다.

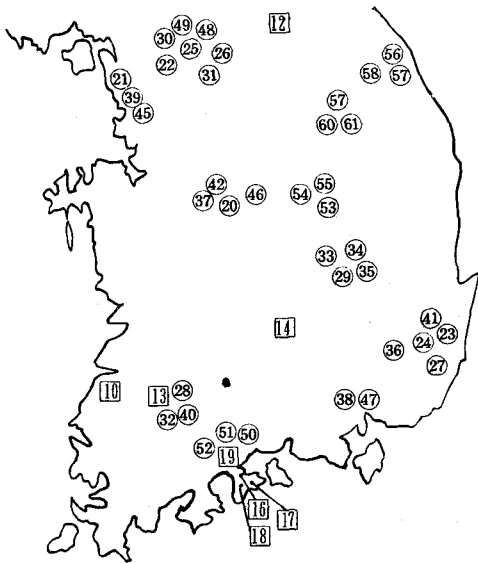
### 2.3 반응조건

알칼리 골재 반응에 의해 일어나는 팽창이 조절되는 요인을 크게 분류하여 (1)반응 실리카가 함유된 암석 (2)반응 실리카의 량 (3)반응 물질의 입자 크기(4) 이용될 수 있는 알칼리량(5) 온도 및 습도 (6)W/C비의 영향 등으로 분류될 수 있다.

## 3. 실험

### 3.1 대상시료

대상시료는 국내 채석 골재원 50 개소로써 채취 장소는 <그림-1>과 같다. 또한 한국 수출시멘트가 사용되고 있는 외국지역의 골재원 8개



<그림-1> 국내 골재의 채취장소

소도 포함을 시켰으며, 기준 골재는 ASTM C 441의 기준 골재인 Pyrex 골재를 대상으로 하였다.

### 3.2 실험방법

#### 3.2.1 XRD 분석

알칼리·실리카 반응성 물질 및 알칼리·탄산염 반응성 물질 존재 여부를 조사하기 위해서 대상 시료에 대해 XRD 분석을 실시 하였다.

#### 3.2.2 화학적 방법에 의한 실험

ASTM C 289 시험방법에 의해 실시하여 측정된 용해 실리카량과 알칼리 감소량과의 관계로써, 그 대상 골재원의 알칼리·실리카 반응성 유무해 또는 잠재적 유해 판정을 하였다.

#### 3.2.3 몰탈봉 길이 변화에 의한 실험

ASTM C 227 시험방법에 의해 시료조제 및 몰탈봉을 제작하여 기간 경과에 따라 온도 38°C, 습도 90% 이상의 습기함 조건에서 12개월간 몰탈봉 길이 변화를 측정 하였다. 시험에 사용시멘트의 알칼리 수준은  $Na_2O$  base로써 0.70%, 1.20%, 2.00%를 임의로 조절하여 실험을 하였다.

여기서 0.70% 수준은 Type I 시멘트 중 알칼리 함량이 낮은 수준이며, 1.20% 수준은 Type I 시멘트 중 최대로 함유될 수 있는 수준 또한 주위 환경이 극도로 나빠서 알칼리가 콘크리트에 침투되는 조건으로 2.00%를 실험 수준으로 정하였다.

#### 3.2.4 탄산염 암석 길이 변화에 의한 실험

ASTM C 586 시험방법에 의해 탄산염 암석 시료의 가로×세로×높이를 9×9×35mm 로써 연마한 다음 1N NaOH 용액 속에서 기간 경과에 따라 길이 변화를 측정 하였다.

#### 3.2.5 반응물질 관찰 및 원소분석

앞의 실험에 의해 제작된 몰탈봉을 기간경과에 따라 골재와 페이스트 경계면을 반사 현미경과 SEM관찰을 통해 알칼리·실리카 반응현상을 확인 하였다.

또한 알칼리·실리카 반응에 의해 생성된 반응 생성물을 SEM에서 x-ray line scanning

을 통해 원소 함량 변화 상태를 측정하였고, 반응 부분의 여러 지점을 점 분석하여 그 화학조성의 평균치로써 반응물의 화학조성을 구하였다.

4. 실험결과

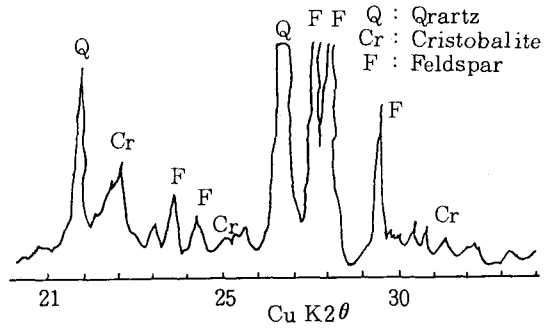
4.1 XRD 분석에 의한 결과

알칼리 반응성 물질 존재 여부를 조사한 결과 <그림-2>에서 보여 주듯이 외국 골재인 L.A. 골재에서 알칼리·실리카 반응을 일으킬 수 있는 Cristobalite가 확인 되었으며, 그 외의 골재 대상 시료에서는 알칼리·실리카 반응성 물질 존재 여부를 확인 하기가 어려웠다.

석회석 골재 시료 중에서 YW NO.2 MK NO. 2가 알칼리·탄산염 반응을 일으킬 수 있는 Dolomite 성분이 확인 되었다.

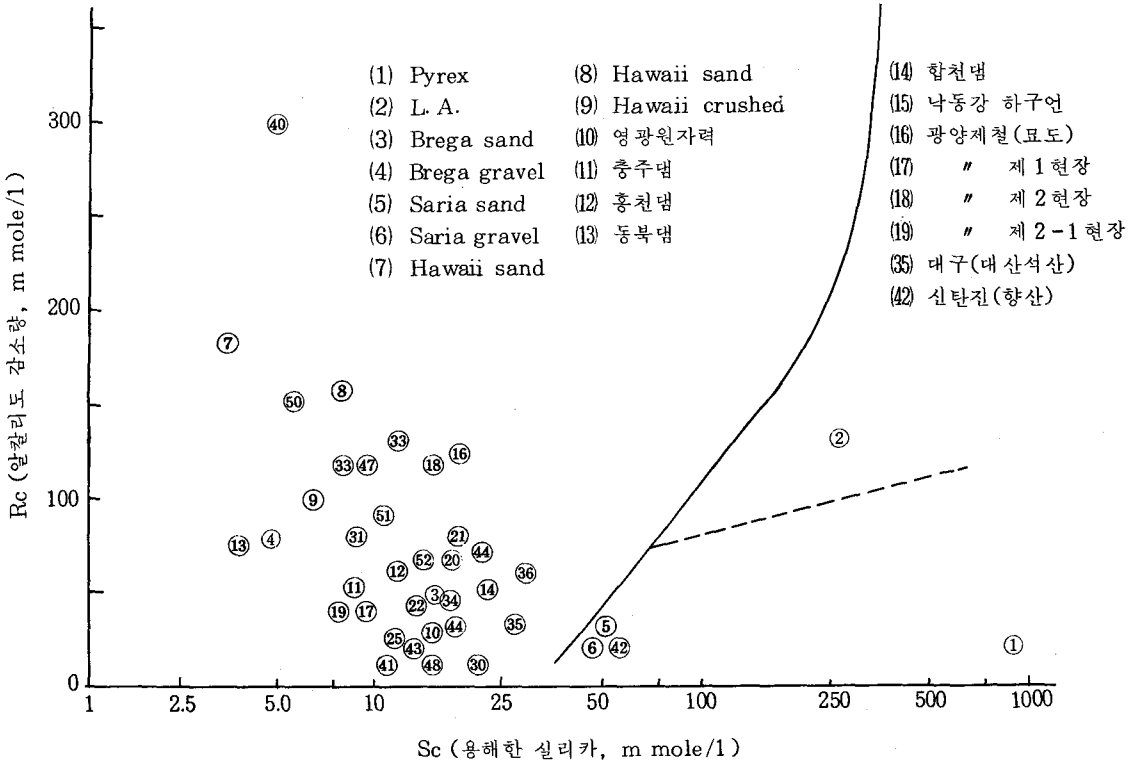
4.2 화학적 방법에 의한 결과

<그림-3>은 Appendix 에 기재되어 있는 화



<그림-2> L.A. 골재의 X선 회절분석

학적 방법에 의한 결과를 그림으로 표시한 것으로 번호는 골재 번호와 같다. 국내 43건의 골재 중에 신탄진 향산 석산골재 한개소만 유해한 결과를 나타냈으며, 외국 골재 8건 중에서 리비아의 SARLR 굵은 골재 및 모래는 유해한 결과를 나타냈고 L.A. 굵은 골재는 잠재적 유해한 결과를 보여 주었다.



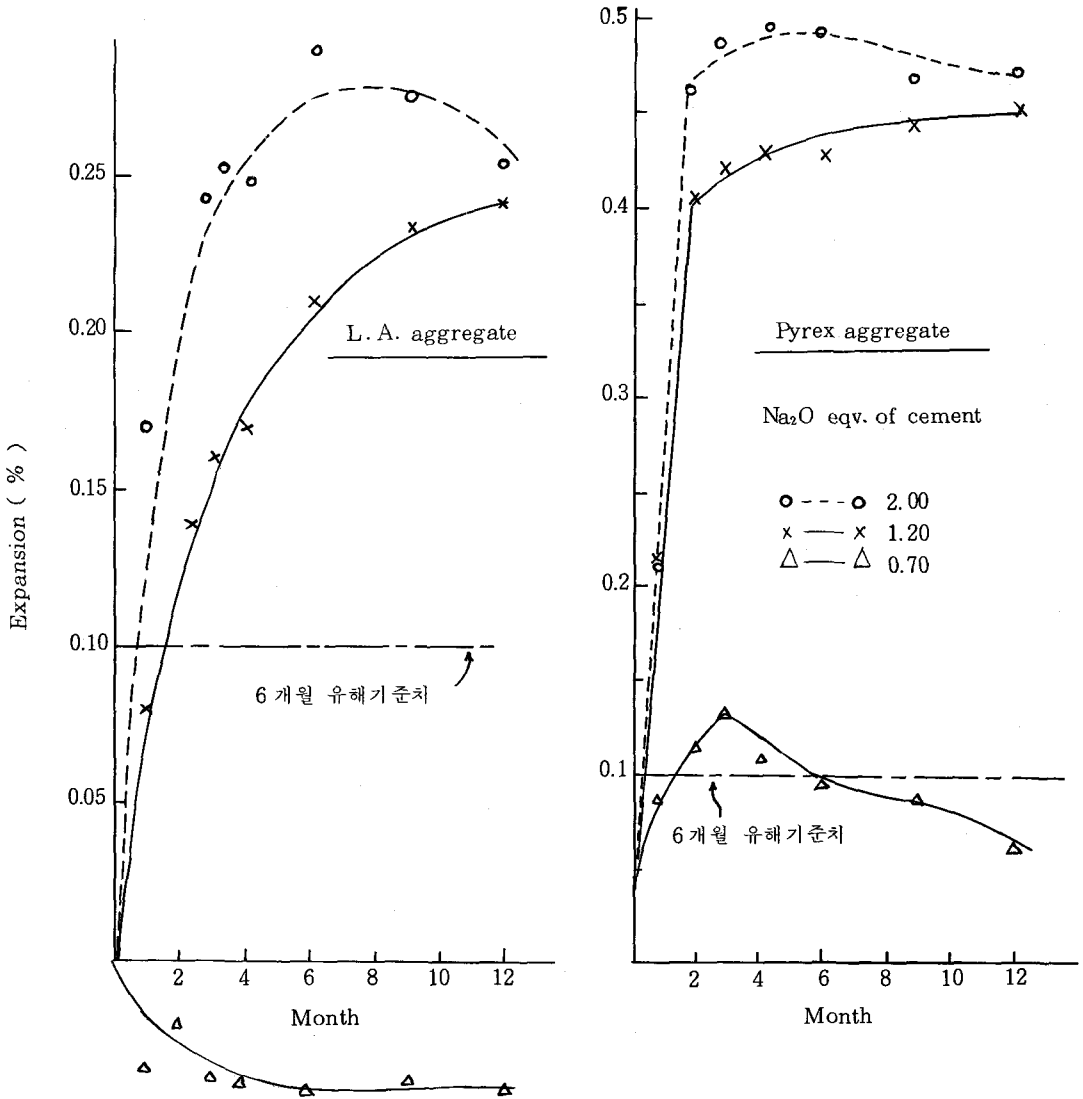
<그림-3> 화학적 방법에 의한 유무해 골재판정

4.3 몰탈봉 길이변화 및 반사 현미경 관찰결과

Appendix 에 기록된 것처럼 12개월간 몰탈봉 측정결과 기준 골재인 Pyrex 골재와 L.A.골재 이외에 대상 골재는 12개월 경과후 시멘트 중의 알칼리 함량 2.00% (Na<sub>2</sub>O base 로써 시멘트 중량 %)에서도 6개월 팽창 유효기준치 0.10%보다 훨씬 적은 결과를 나타내어 골재로써 문제가 없는 것으로 확인 할 수 있었다.

특히 화학적 방법에 의한 결과에서 유해한 판

정 결과가 나타난 리비아의 SARIR 굵은 골재, 모래 및 신탄진 향산 석산골재가 시멘트 중의 알칼리 함량 2.00%에서도 12개월 경과팽창량이 6개월 팽창 유효기준치 0.10%보다 훨씬 적은 결과를 나타낼 뿐만 아니라 XRD분석에서 알칼리·실리카 반응을 일으킬 수 있는 유해 광물도 존재하지 않았으며, 양생기간 경과마다 몰탈 시편의 SEM 관찰에서 알칼리·실리카 반응물이 확인 되지 않는 것으로 보아 알칼리·실리카 반응에 의한 유해 골재가 아닌 것으로 판명



<그림-4> 시멘트중의 알칼리 함량에 따른 몰탈봉 팽창 %

할 수 있었다.

〈그림-4〉에 나타난 것처럼 L.A. 골재의 몰탈봉 팽창량은 시멘트 알칼리 수준 0.70%에서 팽창이 거의 일어나지 않으나 1.20%인 경우는 6개월 팽창 유효기준치 0.10%를 훨씬 초과하는 결과를 보여 주고 있다. 또한 Pho. 1의 반사 현미경 관찰결과, 6개월 경과후 L.A. 골재가 붕괴된 현상을 확인할 수 있었으며 앞의 XRD 분석 결과에서 알칼리·실리카 반응성 광물인 Cristobalite 확인 및 화학적 방법에 의한 판정 결과에서도 잠재적 유해를 나타낸 것으로 보아 L.A. 골재는 알칼리·실리카 반응성 골재인 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 시멘트 알칼리 수준 0.70%에서 몰탈봉 팽창이 일어나지 않은 것은 L.A. 골재는 알칼리·실리카 반응에 잠재적 유해성을 갖고 있기 때문이라고 생각 할 수 있다. 즉 L.A. 골재는 반응성으로 보아 사용 시멘트의 알칼리 수준 관리 및 시공상 Fly ash, Slag 첨가로써<sup>16)</sup> 알칼리·실리카 반응에 의한 팽창피해 방지 대책을 철저히 하면 사용할 수 있다고 생각된다.

#### 4.4 반응물질 관찰 및 원소 분석결과

Pho. 3은 Pyrex 골재로써 제작된 몰탈 시편의 1개월, 6개월 양생후의 SEM 관찰 사진으로써 6개월 경과후의 골재 부분에 흰색 반응물이 관찰되고 있으며 반응물을 Pho. 4처럼 x-ray Line Scanning 을 한 결과 반응물에 알칼리함량이 높아진 것을 보여 주고 있다. 또한 〈표-1〉에서 알 수 있듯이, 반응부분, 골재부분, Paste 부분의 몇개소를 SEM에 의한 원소 분석을 통해, 그 평균치 값에서 알칼리 수준이 높아진 것을 확인 할 수 있었으며, 반응부분의  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ 비가 약 5정도로써 선행 연구자<sup>10)</sup>의 결과와 잘 일치되는 것으로 보아 이 반응물은 알칼리·

〈표-1〉 Chemical Composition of Pho. 3 (after 6 month)

	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
aggregate zone	80.49	0.00	5.67	0.34
reaction zone	72.19	1.82	6.82	7.66
paste zone	30.04	42.51	7.50	0.25

실리카 반응에 의해 생성된 반응물이라고 생각 할 수 있다.

#### 4.5 탄산염 암석 길이 변화에 의한 결과

Appendix에 나타난 것처럼, 알칼리·탄산염 반응을 일으킬 가능성이 있는 Dolomite를 함유한 석회석 골재도 팽창 반응이 없는 것으로 보아 국내 석회석은 알칼리·탄산염 반응에 의한 팽창 피해는 없을 것으로 생각되며 골재로써 사용은 무방하다고 사료된다.

### 5. 결 론

1) 국내 골재 대상 시료 50건 모두 XRD 분석, 화학적 방법, 반응물질 관찰 및 12개월간 몰탈봉 길이변화 시험결과와 또한 탄산염 암석의 길이변화 결과에서 알칼리, 골재반응에 의한 팽창 피해는 없을 것으로 생각된다. 특히 화학적 방법에 의한 결과에서 유해한 판정을 내린 신탄진 향산 석산골재도 몰탈봉 결과에서 무해한 결과가 나타난 것으로 보아 본 조사대상으로 한 국내 골재원은 알칼리, 골재반응 피해가 없을 것으로 사료된다.

2) 외국 골재중 화학적 조기 측정결과, 유해 결과를 나타낸 리비아의 SARIR 조골재, 모래의 12개월간 몰탈봉 팽창 결과는 시멘트 중의 알칼리 함량( $\text{Na}_2\text{O}$  base) 2.00%에서도 유무해 6개월 팽창 기준치 0.1%이하로 무해한 결과를 나타냈으며, 또한 XRD 분석, 반응물질 관찰을 통해 종합적인 판단으로 무해한 골재로 생각 된다.

3) 화학적 조기 측정결과, 잠재적 유해한 L.A. 골재는 시멘트 중의 알칼리 함량( $\text{Na}_2\text{O}$  base) 0.70%에서 12개월 몰탈봉 팽창량은 기준치 이하로 무해 하였으나, 1.20%이상에서는 몰탈봉 팽창량이 1개월 경과에서도 기준치를 넘어서 유해한 결과를 나타내고 있으며 이 결과로 보아 시멘트 알칼리 함량을 적게 하는 것이 팽창량을 적게하는 절대 조건이며 L.A. 골재 사용시 팽창반응 방지 대책이 요구된다.

4) 몰탈봉 팽창량이 큰 Pyrex 골재에서 알칼리 함량이 높은 반응물을 확인할 수 있었으며 팽



1 month

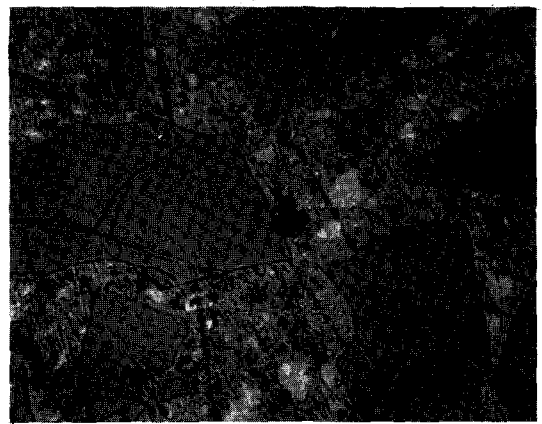


6 month

Pho. 1 L.A. 골재의 광학현미경 사진(100 배) (시멘트중의 알칼리 함량 :  $\text{Na}_2\text{O}$  당량으로 1.20 %)

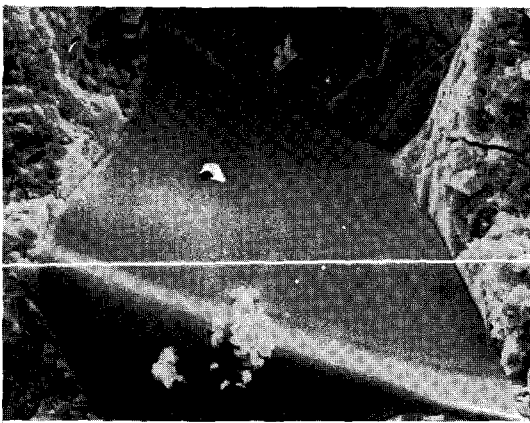


1 month

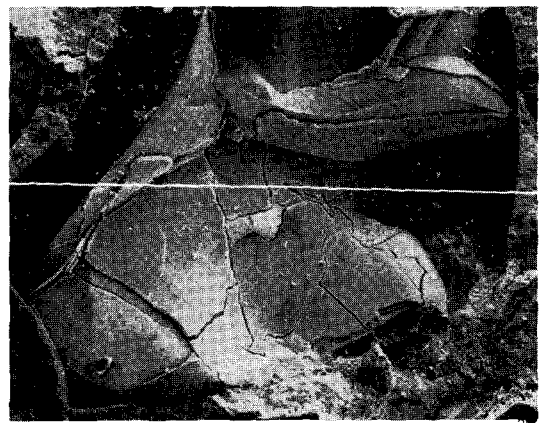


6 month

Pho. 2 Pyrex 골재의 광학현미경 사진(100 배) (시멘트중의 알칼리 함량 :  $\text{Na}_2\text{O}$  당량으로 1.20 %)

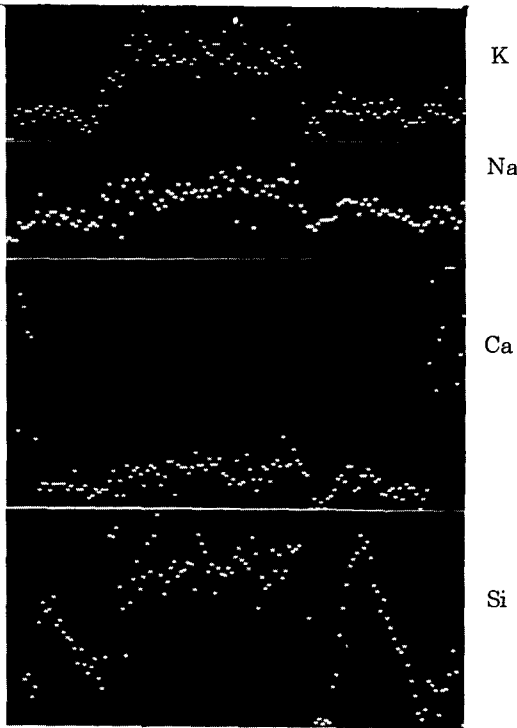


1 month (x 455)



6 month (x 85)

Pho. 3 Pyrex 골재의 SEM 현미경 사진 (시멘트중의 알칼리 함량 :  $\text{Na}_2\text{O}$  당량으로 1.20 %)



Pho. 4 X-ray line scanning of pho. 3, K, Na, Ca, Si

창 균열의 주 원인은 알칼리 함량이 높은 반응물의 팽창에 의한 영향이라고 생각된다.

#### REFERENCE

- 1) Stanton, T. E., Proc. ASCE, 66, 1781 (1940).
- 2) Swerson, E. G., A Reactive Aggregate Undetected by ASTM Tests, ASTM Bull., Dec., pp. 48-51 (1957).
- 3) Gilliott, J. E., Practical Implications of the Mechanisms of Alkali-Aggregate Reactions, Symp. Alkali-Aggregate Reaction, Protective Mesure, Reykiavic, Iceland, pp. 213-231 (1975).
- 4) Schatterji, S., An Accelerated Method for the Detection of Alkali-Aggregate Peactivities of Aggregates, C. C. R., Vol. 8, pp. 647-650 (1978).
- 5) Lenzner, D., Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete S252/26, Cape Town (1981).
- 6) Powers, T. C. and H. H. Steinouer, An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction-Part 1, J. of ACI, Vol. 51, pp. 491-514 (1955).
- 7) Hirsch, D. and G. Wolff, Diffusion und Ionenaustausch bei der, Aldali-kieselsaurereaction, C. C. R., Vol. 4, No. 4, pp. 609-621 (1974).
- 8) Dent Glasser, L. S. and Kataoka, N. Proceedings of the 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete S252/23, Cape Town, (1981).
- 9) Powers, T. C. and H. H. Steinouer, An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction-Part 2, J. of ACI, Vol. 51, pp. 785-811 (1955).
- 10) French, W. J., Reactions Between Aggregates and Cement Paste-an Interpretation of the Pessimum, Q. J. eng. Geol., Vol. 13, pp. 231-247 (1980).
- 11) Idorn, G. M., Studies of Disintegrated Concrete-Part 1, Progress Report N2, Committee on Alkali Reactions in Concrete, Danish Nat. Inst. of Build. Res. and Acad. of Tech. Sci. pp. 27-30 (1961).
- 12) 川村満經・竹本邦夫・何場重正：我國におけるろルカリ骨材反應の2.3の實例，第37回セメント技術大會講演要旨 pp 84～85 (1983).
- 13) David, W. Hadley, Alkali Reactivity of Dolomitic Carbonate Rocks, P. C. A. R & D. Bull 176.
- 14) Hansen, W. C., Studies Relating to the Mechanism by Which the Alkali-Aggregate Reaction Produces Expansion in Concrete, ACI jour., Vol. 15, No. 3, Jan., pp. 213-227 (1944).
- 15) L. Struble and S. Diamond, Unstable Swelling Behavior of Alkali Silica Gels, C. C. R. Vol. 11, No. 4, pp. 611-617 (1981).
- 16) 内川 浩, 硬化 セメントペースイ中のろルカリイオンの擴散に及ぼす 高爐水碎スラグおよびフライろッミュ混合の効果, セメント・コンクリト No. 460, pp 20～27 (1985)