

碎石 骨材의 알칼리-실리카 反應에 關한 實驗的 研究 (第2報 : 添加 알칼리量 및 種類가 알칼리-실리카 反應에 미치는 影響)

A Experimental Study on the Alkali-Silica Reaction of Crushed Stones
(Part 2 : The Influence of the Alkali Content and the Kind of Added Alkali
to the Alkali-Silica Reaction)

○ 이영수* 윤재환** 정재동*** 노재호**** 이양수**** 조일호*****
Lee, Young Su Yoon, Jai Hwan Jaung, Jae Dong Noh, Jae Ho Lee, Yang Soo Cho, Il Ho

ABSTRACT

The term Alkali-Silica Reaction(ASR) is used to describe a reaction between certain siliceous aggregates and hydroxyl ions present in the pore fluid of a concrete. The ASR is affected by the content of alkali, the particle size and the content of reactive aggregate, water-cement ratio, humidity, temperature and so on. In this paper, the influence of alkali content and kind of added alkali to the ASR was studied.

As a result, the more the content of alkali was increased, the more the mortar-bar was expanded and the expansion of mortar-bar was showed differently with the added alkali kinds. The reaction products by ASR were observed by SEM(Scanning Electron Microscope) and analyzed by EDXA(Energy Dispersive X-ray Analysis) also and showed a gel composed of alkali(Na^+ , K^+), silica and calcium.

1. 序論

알칼리-실리카 反應은 시멘트에 含有된 알칼리와 캔자갈 속에 含有된 非結晶質의 실리카가 水分의 存在下에서 反應하여 알칼리-실리케이트 겔이 生成 및 膨脹되어 콘크리트의 龜裂 및 pop out이 발생하거나 심한 경우에는 콘크리트構造物이 崩壊되는 콘크리트의 早期性能低下 要因들 중의 하나이다.

國內產 骨材中에서도 알칼리-골재 反應性 骨材가 存在한다는 것이 제1보에서 나타남에 따라 國內에서도 알칼리-골재 反應에 關한 研究의 必要性이 檢討된다.

알칼리-실리카 反應에 影響을 주는 要因들은 本研究의 主題인 알칼리量 외에 反應骨材量의 混入率 및 粒徑이 있으며, 環境條件(度, 温度), 물시멘트비 등, 多樣하다.

外國에서 發表된 研究資料는 一般 시멘트의 등

가 알칼리量(Na_2O eq.= $\text{Na}_2\text{O}+0.658 \text{ K}_2\text{O}$)과 모르터바의 膨脹率이 대체로 比例하는 것을 볼 수 있으며, Na_2O eq. 가 같더라도 添加 알칼리의 種類에 따라 그 膨脹率이 달리 나타남을 볼 수 있다.^{1,2)} 그러나 骨材의 種類 및 特性에 따라 그 값이 相異함으로 반드시 이러한 結果가 나타난다고는 할 수 없다.

本研究는 알칼리-실리카 反應性 判定을 위해 國내產 骨材의 이와같은 特性을 파악하고자 實驗的研究를 行하였다.

2. 實驗概要

本研究는 제1보에서 알칼리-실리카 反應性의 存在가 確認된 國내產 캔자갈을 사용하여 시멘트의 Na_2O eq.의 變化와 이 등가알칼리量을 調整하기 위해 添加되는 알칼리의 種類를 多樣하게 하여 이것이 모르터바의 膨脹에 미치는 影響을 파악하기 위해 ASTM C 227(모르터바법)의 試驗方法에 따라 實驗的研究를 實施하였다. 또한, 각 添加 알칼리에 따른 모르터바 中에서 가장 높은 膨脹率을 보인 모르터바에 대해서는 SEM(Scanning Electron Microscope)에 의한 觀察 및 EDXA(Energy Dispersive X-ray Analysis)에 의한 成分分析을 行하였다.

* 정복원, 원대대학교 대.교, 석사과정

** 경희원, 수원대학교 부교수, 工博

*** 정희원, 동양중앙연구소, 연구실장, 工博

**** 단체회원, 同, 주임연구원

***** 단체회원, 同, 연구원

◆ 본 연구는 수원대학교와 동양중앙연구소가 공동연구한
결과의 일부임.

2.1 실험자료

本研究에서 사용된 骨材는 제1보에서 사용한 國內產 火成岩系 骨材 2種으로 하였으며, 시멘트는 自體 알칼리量 0.724%를 含有한 T사 製品을 사용하였다 (표 1참조). 모르터바를 製作하는데 있어서 등가알칼리量의 조절은 NaOH, KOH 및 NaCl로 하였다.

표 1. 시멘트의 化學成分

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	In Sol.	Loss
21.43	3.04	6.07	63.67	2.47	2.3	0.076	0.985	0.13	0.75

2.2 실험방법

ASTM C 227(모르터바法)에 따라 다음 표 2의 配合으로 각각의 조건마다 3개씩 모르터바를 제작하여 40℃, RH>95%의 밀폐저장용기에 보관하였으며, 모르터바의 길이팽창률은 2주에 한번씩 길이를 측정하여 계산하였다.

표 2. 配合條件

骨材	A 종	B 종
骨材混入率(%)	100	
A/C	2.25	
W/C	0.5	
添加 알칼리 및 Na ₂ O eq. (%)	NaOH 0.8, 1.2, 1.6, 2.0	
	KOH 0.8, 1.2, 1.6	NaOH 1.2, 1.6, 2.0
	NaCl 0.8, 1.2, 1.6	

3. 實驗結果 및 考察

3.1 Na₂O eq.의 影響

모르터바의膨脹에 등가알칼리量이 미치는 영향에 대한 실험 결과를 그림 1에 나타내었다. A골재로 제작된 NaOH이 添加된 모르터바(이하 NaOH로 表記), KOH이 添加된 모르터바(이하 KOH로 表記) 및 NaCl이 添加된 모르터바(이하 NaCl로 表記)는 6개월에 0.1%以上의膨脹을 有害로 하는 ASTM C 227의 规定에 따르면 Na₂O eq.=0.8~2.0% 모두 有害로 判定을 할 수 있다. 그러나 B골재로 제작된 모르터바의 경우 Na₂O eq.가 增加할 수록膨脹이 증가하나 그量이 미비하고 6개월에 0.1%未滿의膨脹을 보임으로 無害로 判定된다.

그림 1에서 NaOH, KOH 및 NaCl의 경우 critical Na₂O eq.를 구하려 했으나 Na₂O eq.=0.8%에서도 6

개월에 0.1%以上의 길이팽창을 했으므로 그 정확한 값은 알 수가 없다. 그러나 自體의 Na₂O eq.가 높은 시멘트의 使用으로도 알칼리-실리카反應으로 인한異常膨脹이 발생할 가능성이 높을 것으로 사료된다.

또한 그림 2에서 A골재로 제작된 모르터바의膨脹량은 낮은 알칼리量에서는 서서히膨脹하여 反應速度가 느리게 나타나나 3개월 以後 6개월까지도 계속膨脹량이 증가함을 알 수 있다. 그러나 알칼리量이 많아지면 反應速度가 빨라 초기에 높은膨脹량을 보이나 5개월 이후는膨脹이 거의 멈춘 상태를 나타낸다.

A골재를 함유한 모르터바의膨脅에 비해 B골재를 함유한 모르터바의膨脅이 적은 이유는, 표 3의 ASTM C 289(화학법)에 따른 시험결과, 실리카의量을 A골재에 비해 B골재가 적게 함유하고 있으므로 나타난 결과라고 推定된다.

표 3. 化學法 實驗結果

骨材種類	溶解 实利卡量 (Sc) (mmol/l)	알칼리농도 減少量(Rc) (mmol/l)	判 定
A	121.99	87.50	有 害
B	72.15	42.50	有 害

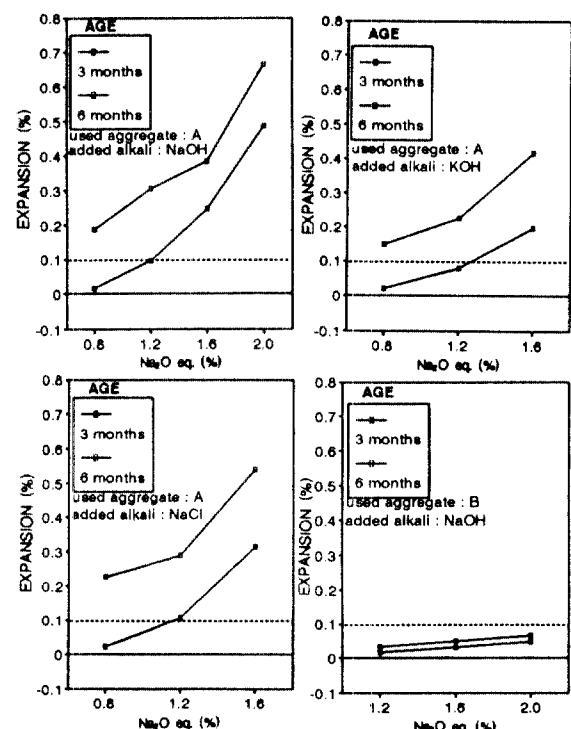


그림 1. 알칼리의種類 및 알칼리量이 모르터바의膨脹에 미치는 影響

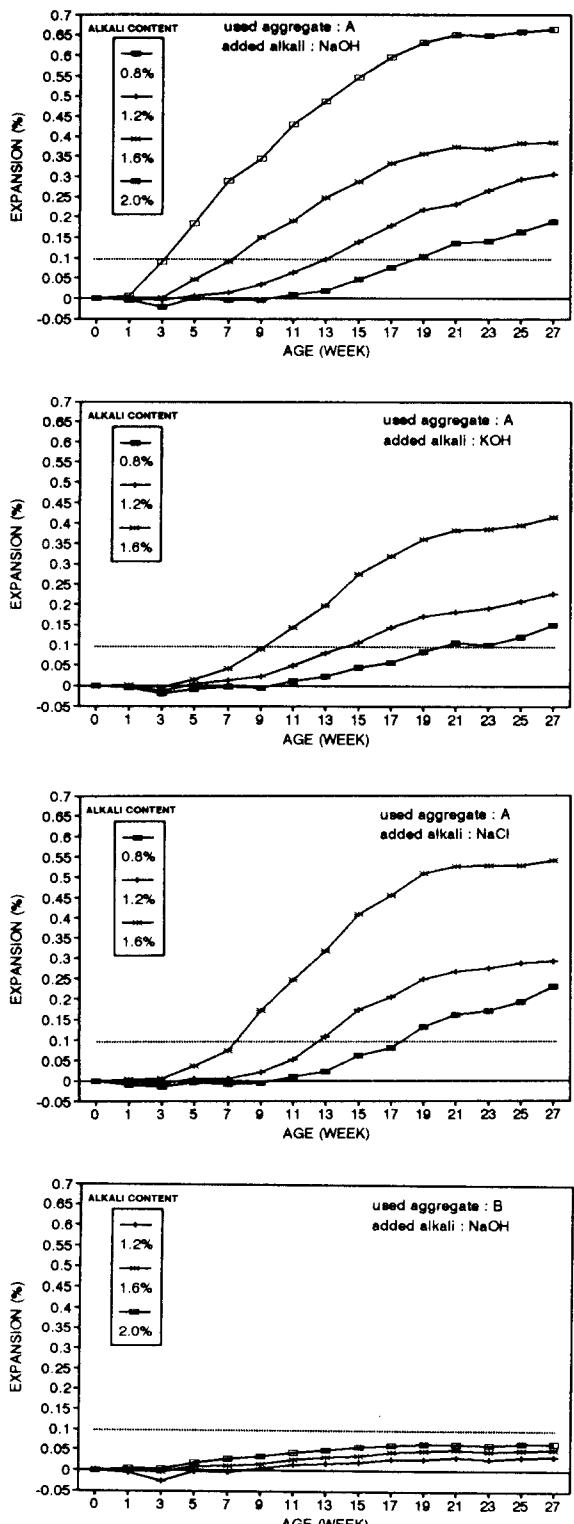


그림 2. 각 재령에 따른 알칼리량과 모르터바 길이
膨胀率과의關係

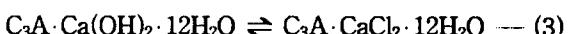
3.2 添加 알칼리種類의 影響

등가알칼리量을 調整하기 위해 添加되는 알칼리의 種類가 모르터바의 膨脹에 미치는 影響에 대한 實驗結果를 그림 3에 나타내었다.

같은 Na_2O eq.일 경우 대체적으로 NaCl 이 NaOH 나 KOH 보다 팽창량이 많음을 볼 수 있다. 여기에 대한 理論으로서 가장 有力한 것은 CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 C_3A 를 含有한 시멘트페이스트의 水和過程에 있어서 다음 식(1)에 따라 mono sulphate와 $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot12\text{H}_2\text{O}$ 가 반응하여 固溶體를 生成한다는 것이다.



따라서 NaCl 이 添加되면 Cl^- 이온이 固定化되고 OH^- 이온이 增加하는 다음과 같은 이온置換反應에 의한 것으로 推論된다. 다시 말하면 Cl^- 이온은 固定化되고 Na^+ 이온은 固定化되지 않아 다음 식(2)에 따라 CaCl_2 이 生成되어 다음 식(3)에 따른 이온置換에 의한 것으로 考慮된다.³⁾⁴⁾⁵⁾



Na_2O eq.=1.6%에서 NaCl 이 NaOH 와 KOH 보다 높은 膨脹을 보이고 있으며, NaOH 와 KOH 를 비교하여 보면 재령 3개월에서 KOH 보다 NaOH 가 더 많은 膨脹을 보이고 있으나 그 以後 KOH 가 急速한 膨脹을 하여 재령 6개월에서 NaOH 보다 KOH 가 높은 膨脹을 보이고 있다. 재령 3개월의 Na_2O eq.=1.2%에서는 NaOH 가 NaCl 에 비해 적은 膨脹을 보이나 재령 6개월에서는 NaOH 가 NaCl 보다 조금 높게 膨脹했음을 알 수 있다.

3.3 모르터바의 SEM觀察

사진 1~9는 A種 골재를 함유한 모르터바 中에서 각 添加 알칼리별로 가장 높은 팽창을 보인 모르터바의 表面龜裂 및 表面과 内部의 反應生成物을 SEM撮影한 것으로서 알칼리-실리카 反應에 의한 반응생성물 즉, 알칼리-실리케이트겔을 나타낸다. 表面으로 浸出되거나 内部의 細孔으로 스며든 알칼리-실리케이트겔의 形狀은 전형적인 알칼리-실리카 반응의 1次 反應生成物인 massive gel을 나타내고 있으며, 2次 反應生成物인 spongy gel도 觀察되었다.

그 反應生成物을 分析한 結果, NaOH 와 NaCl 에서 觀察된 反應生成物에서는 Na^+ , Si^{4+} , K^+ 및

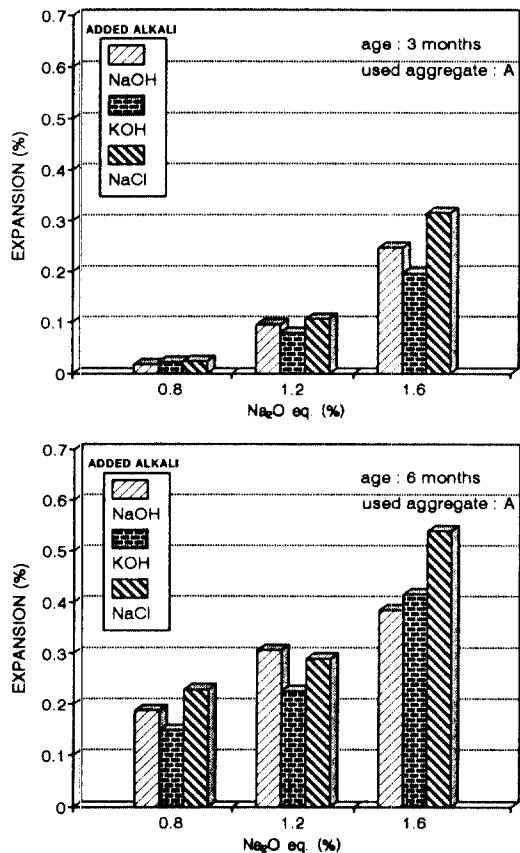


그림 3. 添加알칼리에 따른 모르터바의膨脹

Ca^{2+} 이온이 검출되었으나, KOH에서 관찰된 反應生成物에서는 Na^+ 성분은 검출되지 않고 Si^{4+} , K^+ 및 Ca^{2+} 이온이 검출되어 添加 알칼리에 따라 그 成분이 달리 검출되었다. 그러나 反應生成物의 모양은 사진 4~9에서와 같이 서로類似한 1次 및 2次 反應生成物의 形狀을 하고 있을 뿐만 아니라 알칼리 금속이온과 실리카가 검출됨으로써 알칼리-실리카 反應에 의한 反應生成物임을 알 수 있다.



사진 1. 모르터바(NaOH) 表面의龜裂

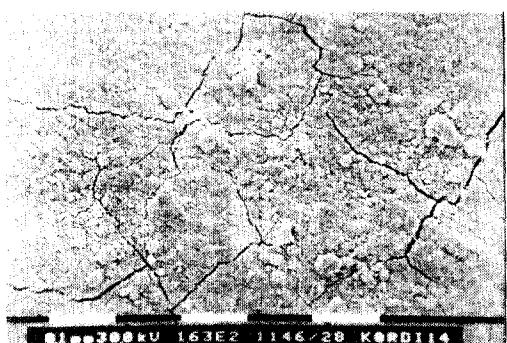


사진 2. 모르터바(KOH) 表面의龜裂

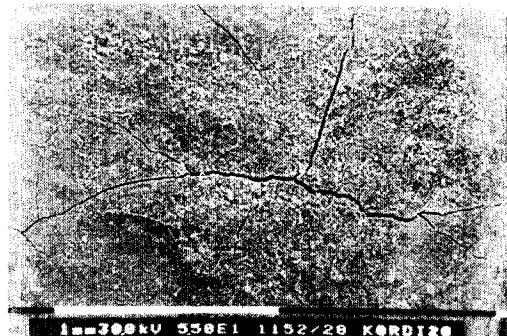


사진 3. 모르터바(NaCl) 表面의龜裂

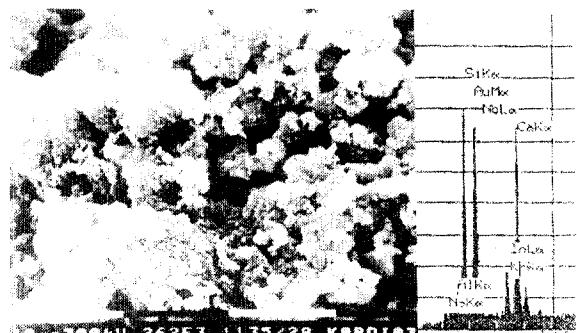


사진 4. 모르터바(NaOH)의 表面으로 漏出한 反應生成物 및 成分分析



사진 5. 모르터바(KOH)의 表面으로 漏出한 反應生成物 및 成分分析

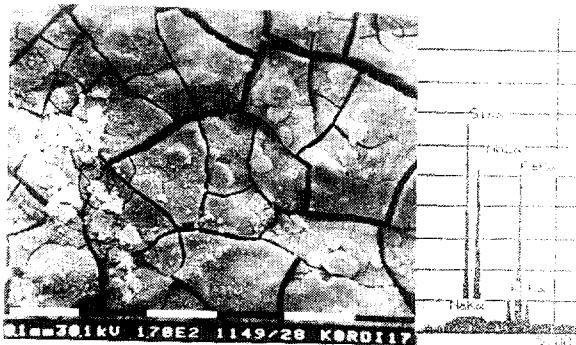


사진 6. 모르터바(NaCl)의 표면으로 浸出한
反応生成物 및 成分分析

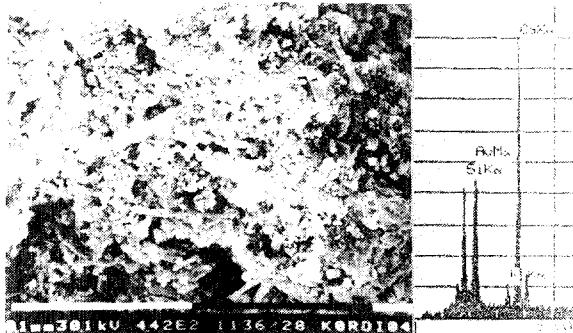


사진 7. 모르터바(NaOH) 内部의 反応生成物 및
成分分析

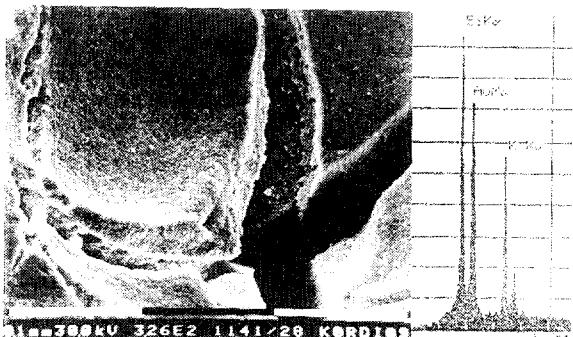


사진 8. 모르터바(KOH) 内部의 反応生成物 및
成分分析

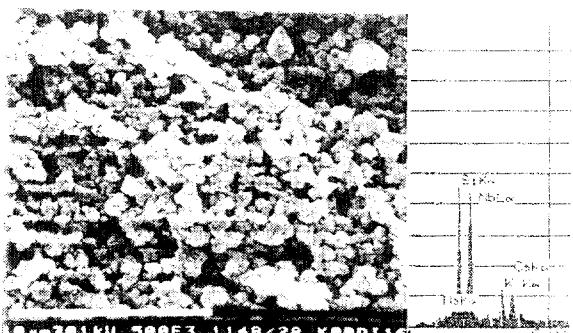


사진 9. 모르터바(NaCl) 内部의 反応生成物 및
成分分析

4. 結論

國內產 火成岩系 骨材 2種으로 알칼리量과 添加 알칼리의 種類가 모르터바의 膨脹에 미치는 影響에 關한 實驗結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 알칼리量이 増加할 수록 모르터바의 膨脹量 또 한 增加 했으며, A骨材를 사용했을 경우 알칼리-骨材 反應으로 인한 異常膨脹을 보일 수 있는 알칼리量은, Na_2O eq.=0.8%에서도 6개월에 0.1%以上膨脹을 했으므로 상당히 낮은 등가알칼리量에서도 異常膨脹을 할 수 있다고 思料된다.
- 2) 添加 알칼리의 種類를 NaOH , KOH 및 NaCl 의 3種類로 하여 實施한 모르터바法에 의한 實驗結果, NaCl 이 添加된 모르터바의 膨脹이 가장 높은 膨脹을 보여 굽은골재로 A骨材를 사용하고 잔골재로 鹽分을 含有하고 있는 海砂를 사용할 경우 알칼리-실리카 反應에 의한 異常膨脹이 發生할 可能성이 높을 것으로 思料된다.
- 3) 가장 높은 膨脹率을 보인 모르터바를 SEM觀察한 結果, 알칼리-실리카 反應에 의한 反應生成物이 觀察되어, 그 反應生成物을 成分分析한 結果 NaOH 및 NaCl 을 添加한 모르터바에서 生成된 反應生成物에서는 Na^+ , Si^{4+} , K^+ 및 Ca^{2+} 이 檢出되었으며, KOH 를 添加한 모르터바에서의 反應生成物에서는 Na^+ 을 除外한 Si^{4+} , K^+ 및 Ca^{2+} 이 檢出되어 添加 알칼리의 種類에 따라 生成된 反應生成物의 成分이 달리 나타났으나, Na^+ , K^+ 의 알칼리금속이온과 Si^{4+} 가 檢出됨으로써 알칼리-실리카 反應에 의한 膨脹임이 밝혀졌다.
- 4) 國內에서도 알칼리-실리카 反應性 骨材가 存在함으로, 이에 대한 研究가 활발히 進行되어 알칼리-骨材 反應에 대한 對策이 시급히 마련되어야 할 것으로 思料된다.

참 고 문 헌

- 1) M. Abe, F. Tomosawa, T. Mano and K. Togasaki, "A Study on the Simple Rapid Test Method Used to Judge the Alkali Reactivity of Aggregate", 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, 1989, pp369~374.
- 2) 田村 博, "コンクリート用材料とアルカリ骨材反応", コンクリート工学, Vol. 24, No. 11, Nov. 1986, pp23~28.
- 3) 米澤敏男 外2, "セメント水和物によるモルタル細孔溶液中の Cl^- 固定のメカニズム", コンクリート工学年次論文報告集 10-2, 1988, pp475~480.
- 4) T. Yonezawa, V. Ashworth, R.P.M. Procter, "The Mechanism of Fixing Cl^- by Cement Hydrates Resulting in the Transformation of NaCl to NaOH ", 8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, 1989, pp153~160.
- 5) 二村誠二 外1, "鹽素イオンガルカリ反応に及ぼす影響", コンクリート工学年次論文報告集 12-1, 1990, pp789~794.

○ 本論文은 大韓建築學會 '93 秋季學術發表大會論文集에 發表된 論文을 補完한 것임.