

콘크리트 골재용 각종 암석의 알카리-골재반응에 대한 연구

A Study on the Alkali-Aggregate Reaction of the Rocks in Concrete Structure

하성호(Seong-Ho Ha)* · 김경수(Kyung-Su Kim)** · 김무한(Moo-Han Kim)***
정지곤(Ji-Gon Jeong)*

*Department of Geology, Chungnam National University (충남대학교 지질학과)

**Siting and Environment Department, Korea Atomic Energy Research Institute (한국원자력연구소 입지환경실)

***Department of Architecture Engineering, Chungnam National University (충남대학교 건축공학과)

요약 : 각종 콘크리트 구조물의 기초공사에서 생기는 문제점 외에 시멘트와 골재자체의 반응, 즉 알카리-골재반응에 의한 물리, 화학적인 변화가 구조물에 피해를 주는 일차적인 요인으로 작용된 사례가 최근 10년간 외국에서는 잇달아 보고 되고 있다. 국내산 콘크리트 구조물에 대한 본 연구에 의하면 변성작용을 받은 이축성 석영, 장석류가 시멘트로부터 공급된 알카리 용매에 쉽게 반응, 붕괴되며 조립질보다 세립질 골재에 더 큰 영향이 나타난다. 골재와 시멘트 사이의 반응에 의하여 K, Na, Ca 및 Si 성분이 함량이 높은 부분으로부터 낮은 곳으로 상호 교환 이동되는데 그 과정에서 smectite와 illite같은 점토광물이 반응생성물로 정출된다. 이러한 광물은 구조물 내에서 수분의 흡수와 방출에 의하여 부피의 팽축이 거듭됨으로써 콘크리트 구조물에 심각한 손상을 야기시킨다.

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. 국내에서는 아직까지 본 현상에 대한 연구나 피해의 실례가 보고된 바는 없으나, 콘크리트 구조물의 내구성의 저하가 심각하게 나타나고 있어 알카리-골재반응에 대한 조사 및 그의 실험적 연구가 요망되고 있다. 특히 구조물의 약 70%를 차지하는 골재가 각종 암석으로 구성되어 있기 때문에 암석, 광물, 지화학적 측면에서 다루어지고 있다.

본 연구는 알카리-골재반응에 의한 국내 기존 콘크리트 구조물의 피해소개와 콘크리트 구조물과 세석골재에 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 실시하였으며 알카리-골재반응 결과 새로 형성된 광물을 확인하기 위하여 X.R.D. 및 SEM사진 연구를 하였다.

알카리

시멘트에 함유된 알카리는 대부분 시멘트 제조과정 중 천연원료로 사용되는 석회암과 이질암에 함유되어 있는 장석, 운모, 그리고 점토광물에서 유래된다. 일반적으로 알카리는 소성로(kiln)에서 소성과정을 거치는 동안 약간은 휘발되지만 황산염 때문에 완전히 제거되지는 않는다. 이 황산염은 소성과정에 소요되는 연료에서 나오기도 하고 응결지연제로 첨가되는 석면, 그리고 적제는 천연원료에 함유된 황철석에서 유래된다. 따라서 시멘트 내에는 항상 알카리황산염이 존재하게 된다. 또한 알카리는 시멘트소괴 내에서 발견되는 주요 광물의 양이온들과 고용체를 이루기도 한다. 알카리황산염은 시멘트가 수화작용을 받음으로써 쉽게 용해되어 Na와 K이온이 유리된다. 그러나 가용성 총 알카리 함량의 비율은 시멘트마다 상당한 차이가 있다. 일반적으로 시멘트 간극용액 중의 알카리는 높은 pH 상태를 보여주는 수산화물로서 존재한다. 수산기는 규산석회의 수화물 중의 하나로 형성되는 석회에서 유래된다. 황산염은 대부분 석고와 황산알루미늄산석회로 침전된다(Gillot, 1945).

시멘트의 알카리도를 비교할 때는 특별히 Na₂O 당량을 이용한다. 알카리 금속에는 Li, Na, K, Rb, Cs 등이 있다. 상업용 시멘트에는 이들 중 Na와 K만이 상당량 존재한다. 각각의 알카리금속산화물에 의해 생성된 수산화 이온농도는 물질의 분자

량에 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 Na₂O로 환산한 알카리의 함량 0.6%를 고알카리와 저알카리 시멘트를 구분짓는 경계로 간주한다. 알카리-골재반응을 고려할 때 시멘트 내의 알카리를 제거할 수도 있겠으나, 시멘트 생산을 위해서는 일정 비율의 알카리금속이 필요하다. 왜냐하면 알카리 금속은 소괴용해를 위한 용제로 작용하기 때문이다(Figg, 1981).

국내산 시멘트의 알카리함량

알카리-골재반응에 영향을 주는 요인은 매우 다양하다. 즉, 반응암석(광물)의 종류, 광물조직, 입도, 콘크리트의 배합설계, 시멘트 내의 알카리량, 반응성골재의 혼입률, 환경, 습도 및 온도 등이 있으며 이와같은 많은 요인들이 복합적으로 작용, 변화하여 팽창량이 증대 되는데 이것을 팽창에 대한 pessimum조건이라 한다.

pessimum조건을 최소한도로 낮추는 방법 중의 하나로 위의 여러 가지 요인 가운데 콘크리트 중의 알카리함량을 제한하기 위해 저알카리 시멘트 사용을 권장하고 있다. 국내 8개 시멘트회사제품의 시멘트의 화학조성을 알아보았다(Table 1). 알카리 함량은 최저 0.73%에서 최고 1.02%, 평균 0.84%로서 모두 0.6% 이상이므로 고알카리 시멘트에 해당된다.

콘크리트 구조물의 피해소개

최근 10년간 각국에서 알카리-골재반응에 의해 뿔, 콘크리트 포장도로, 교량, 각종 건물의 콘크리트구조물이 피해를 입었다는 잇따른 사례보고가 있다. 즉, 기초공사에서 생기는 문제점 외에 시멘트와 골재자체에서 생기는 반응결과에 의한 물리, 화학적인 변화가 구조물에 피해를 주는 일차적인 요인으로 작용함을 보고하였다.

이를 확인하기 위하여 대전 근교의 열화현상이 심한 콘크리트건축물을 대상으로 조사하였다. 균열형태는 반응성골재의 중앙으로부터 120°를 이루며 불규칙한 방사상으로 발달됨이 관찰된다

Table 1. Chemical composition of the normal Portland cements (Type I) manufactured in Korea (The Korea Ceramic Society, July, 1987). (wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O
A	20.78	5.51	3.20	63.08	2.67	2.45	1.07	0.09	1.14	0.84
B	a	20.15	6.09	3.20	63.03	2.94	1.33	0.17	0.94	0.79
	b	21.78	5.71	3.16	61.56	2.92	2.28	0.84	1.38	1.00
	c	20.41	5.82	3.28	62.63	2.85	2.61	1.40	0.13	0.91
C	21.53	5.20	3.93	62.76	2.53	2.07	0.84	0.09	0.98	0.74
D	21.68	5.84	3.39	62.07	2.44	2.15	1.06	0.09	1.05	0.78
E	21.77	5.90	3.44	61.43	2.81	2.25	1.12	0.11	0.97	0.74
F	21.50	5.89	3.25	59.56	3.74	2.67	1.72	0.19	1.26	1.02
G	21.00	6.20	3.09	61.75	3.51	2.07	1.12	0.29	0.97	0.93
H	21.18	5.80	3.33	61.99	2.93	2.28	1.17	0.14	1.07	0.84

* Manufacturing Co. cannot be designated by the request of supplier.

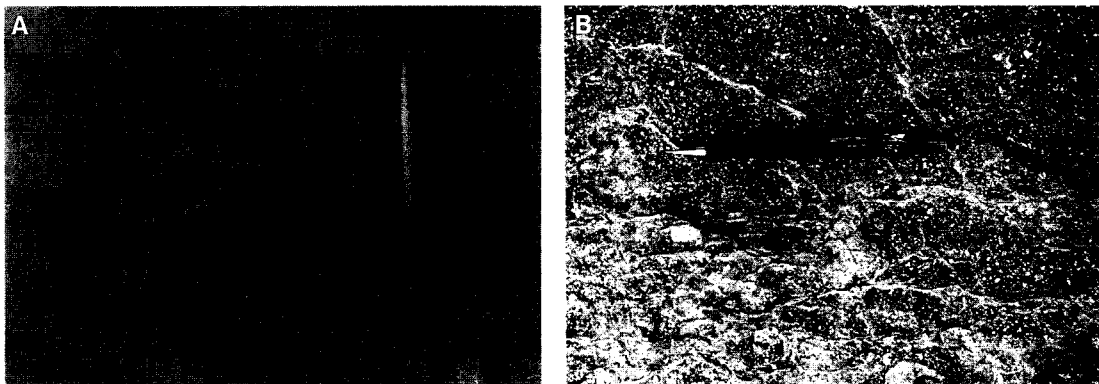


Fig. 1. Concrete deterioration of wall (A) and pavement blocks (B) due to alkali-aggregate reactions.

(Fig. 1A). 균열의 폭은 1-2mm 이하의 미세한 것이 대부분이며 폭이 큰 것은 3-4mm인 것도 있는데 이는 알카리-골재반응과 동시에 건조수축, 동결융해작용과 같은 팽창 및 수축의 반복에 의한 것으로 사료되며 심한 경우 거북이등 형태와 유사한 심한 균열을 나타낸다(Fig. 1B). 알카리-골재반응에 의한 균열은 균열에 따라 반응생성물이 삼출되어 백색의 응고물이 관찰되므로 건물의 구조적 결함에서 야기된 단순한 형태의 균열과는 구분된다. 그러나 삼출물이 보이지 않는 경우, 즉 구조물 내에 팽창조건이 한정되어 단순한 형태로 균열이 발생하는 경우도 있으므로 용이하게 식별할 수 없는 경우도 있다. 이러한 알카리-골재반응에 의한 균열은 배수시설에 결함이 있는 콘크리트

구조물과 항상 다습한 환경의 구조물에서 균열의 피해가 현저하게 발생된다.

피해구조물의 암석학적 연구

암석기재학적 조사(ASTM-C295, 1983)는 암석의 알카리 반응의 잠재성을 판단하기 위한 중요한 방법의 하나로서 화학적인 방법(ASTM-C289, 1983), 모르타르바 방법(ASTM-C227, 1983)과 병행하여 사용되는 콘크리트용 골재의 암석 분류시험 방법이다. 본 논문에서는 기존 콘크리트 구조물 중 알카리-골재 반응에 의해 피해를 입은 대전 근교의 7개소에서 구조물을 추출하여 박편을 제작하였으며 편광현미경을 통하여

알카리-골재반응

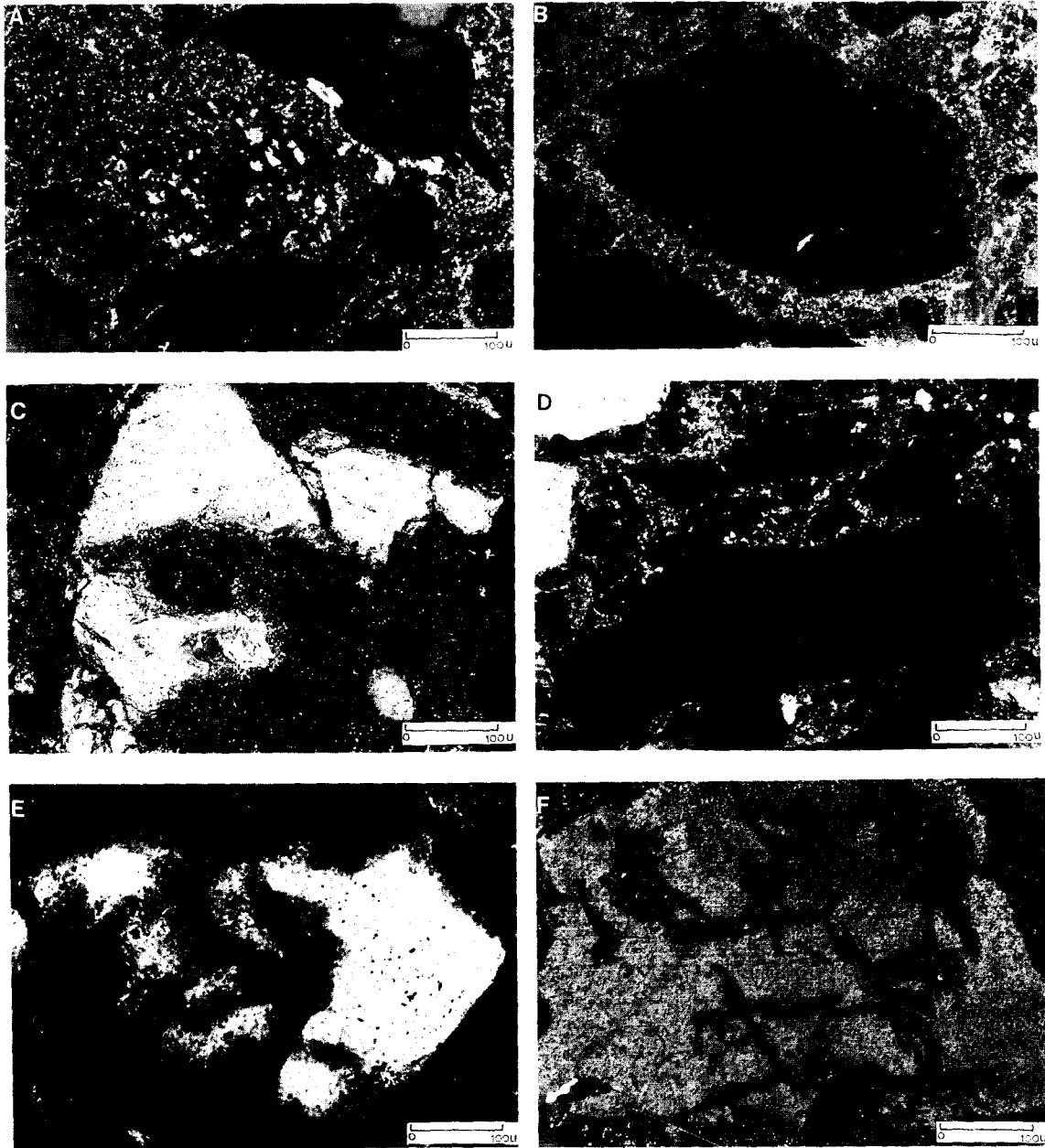


Fig. 2. Various types of alkali-aggregate reactions. (A) pseudoreplacement type: Orthoclase is intensely replaced by gel material; (B) rim type: Microcline is replaced along its border and microfractures; (C) corrosion type: Quartz shows discriminative corrosion; (D) vein type: Orthoclase is altered along its fractures; (E) relics type: Part of quartz grain is remained as relics in gel material; (F) grid type: Quartz shows irregular replacement as gridiron.

골재의 어떤 광물이 어떤 양상으로 반응하는가를 관찰하였다.

골재의 반응유형에는 가상교대형(pseudoreplacement type), 반응연형(rim type), 용식형(corrosion 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.

1. 가상교대형 - 특정한 단일광물이 시멘트의 교질물질에 의해 거의 모두 교대되거나 소규모의 잔류물이 남아 있음으로써 원래의 결정형태가 이 물질로 충전되어 있어 명명된 것이다. 이는 정장석과 석영의 알칼리-골재반응에서 주로 관찰된다(Fig. 2A).

2. 반응연형 - 미사장석골재와 시멘트풀과의 계면에서 알칼리-골재반응 결과 생성된 겔이 결정의 외곽을 따라 반응부분을 형성시켰으며 골재입자의 내부로 반응이 진행됨을 관찰할 수 있다(Fig. 2B). 또한 알칼리-골재반응 물질이 골재의 외연을 형성한 후 반대로 시멘트풀로 유동한 흔적이 관찰된다.

3. 용식형 - 알칼리-골재반응에 의해 광물이 차별적인 용식을 당한 경우이다. 용식을 당한 석영골재입자의 경계는 점이적이며 새로운 은미정질의 이차적인 실리카가 산포되어 있다. 심한 파상소광($40^\circ - 53^\circ$)을 보이며 2축성의 광학적 특징을 나타낸다(Fig. 2C).

4. 맥상형 - 광물의 경계면보다는 광물의 격자구조상 불연속면을 따라 쉽게 시멘트/알칼리용액이 침입하여 알칼리-골재반응을 일으킴으로써 결정내에 세맥을 형성하였다. 정장석에서 관찰된다(Fig. 2D).

5. 잔류물형 - 심한 알칼리-골재반응으로 잔류물이 잔존한 구조를 잔류물형이라 하였다. 사진에 소개한 석영은 파상소광각이 50° 이상인 2축성의 광학적 특징을 나타낸다(Fig. 2E).

6. 망상형 - 격자구조에 따른 세맥상 교대를 보이는 유형이다. 특히, 석영(소광각 54°)에서 관찰되는데 구조적으로 재결정을 받은 입자에 교대현상이 두드러진다(Fig. 2F).

이와 같이 알칼리-골재반응은 주로 석영을 비롯하여 사장석, 정장석, 미사장석이 시멘트와의 전체적인 계면 혹은 국부적인 균열을 따라 일어난다.

사장석은 반응부분의 폭이 $35\mu\text{m}$ 내지 $90\mu\text{m}$ 범

위에 있으며 석영보다는 반응폭이 좁은 편이다. 대부분 균열을 따라 골재의 내부로 점점 용식해 들어가는 용식형으로 나타난다.

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 파상소광각은 최저 31° 에서 최고 70° 에 이르며 평균 40° 정도의 아주 높은 파상소광각을 보였으며 대부분 이축성 석영이다. 따라서 점판암, 천매암, 편암, 편마암, 규암, 그레이와키, 편마상화강암, 사암, 규암 등과 같은 변성석영이 함유된 암석은 마모저항성이나 비중 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. 3에 소개한 석영은 편마암의 구성광물로서 재결정된 2축성의 광물이다. 알칼리-석영반응이 잘 관찰된다.

Fig. 3A의 네모로 표시한 부분의 확대사진은 Fig. 4A인데 순수한 석영 위치(Q), 반응위치(R) 그리고 시멘트 부분(C)이 각각 표시되어 있다. 또한 이부분에 대한 K, Na 및 Si 성분 촬영은 Figs. 4B, 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 중복되어 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 반응

알카리-골재반응

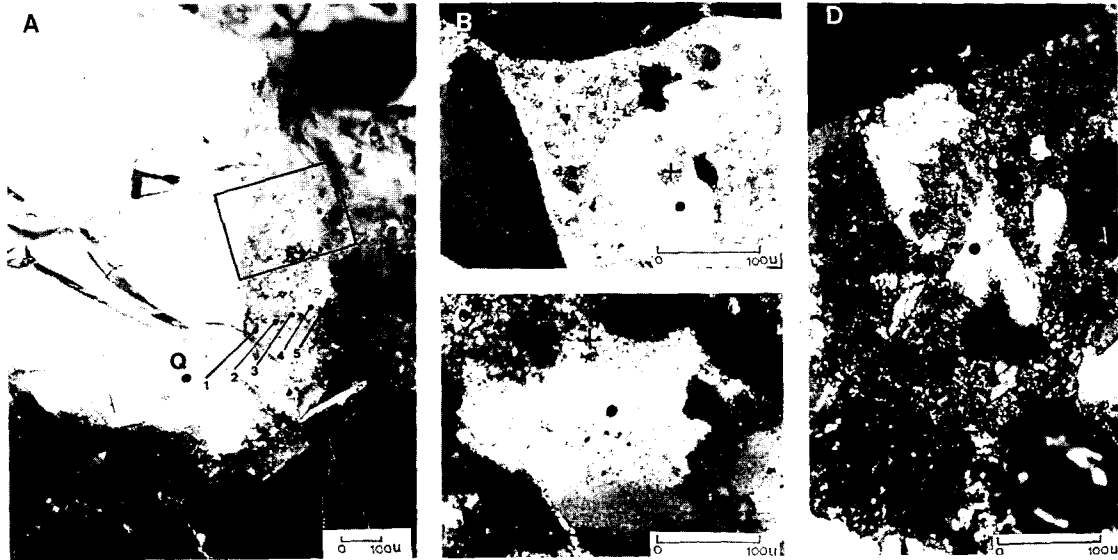


Fig. 3. Microphotographs suggesting the area of X-ray emission image (X.E.I.) and the spots of microprobe analysis. A: The square for X. E. I. and sport 1 to 5 for E. P. M. A.. B, C and D: solid circle at non-reaction zone and cross at reaction zone for E. P. M. A..

Table 2. E.P.M.A. data of alkali-quartz reaction illustrated in Fig. 3A. (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 ₂ O	0.03	6.31	9.80	11.30	11.09	8.27	9.35	0.70

$$\% R_2O = \% Na_2O + 0.658 \times \% K_2O$$

부분에 농집된 양으로 보아 K, Na 성분은 석영으로부터 공급된 것이 아니고 시멘트로부터 공급되었으므로 반응부분에 인접한 시멘트의 알카리양은 순수한 시멘트의 알카리 양보다 현저히 감소

되었음을 알 수 있다. Si의 분포는 순수한 석영부분보다는 반응부분에서 훨씬 감소되었음이 관찰되는데 반응의 정도에 따라 반응이 심한부분에 Si의 양이 적음을 알 수 있다.

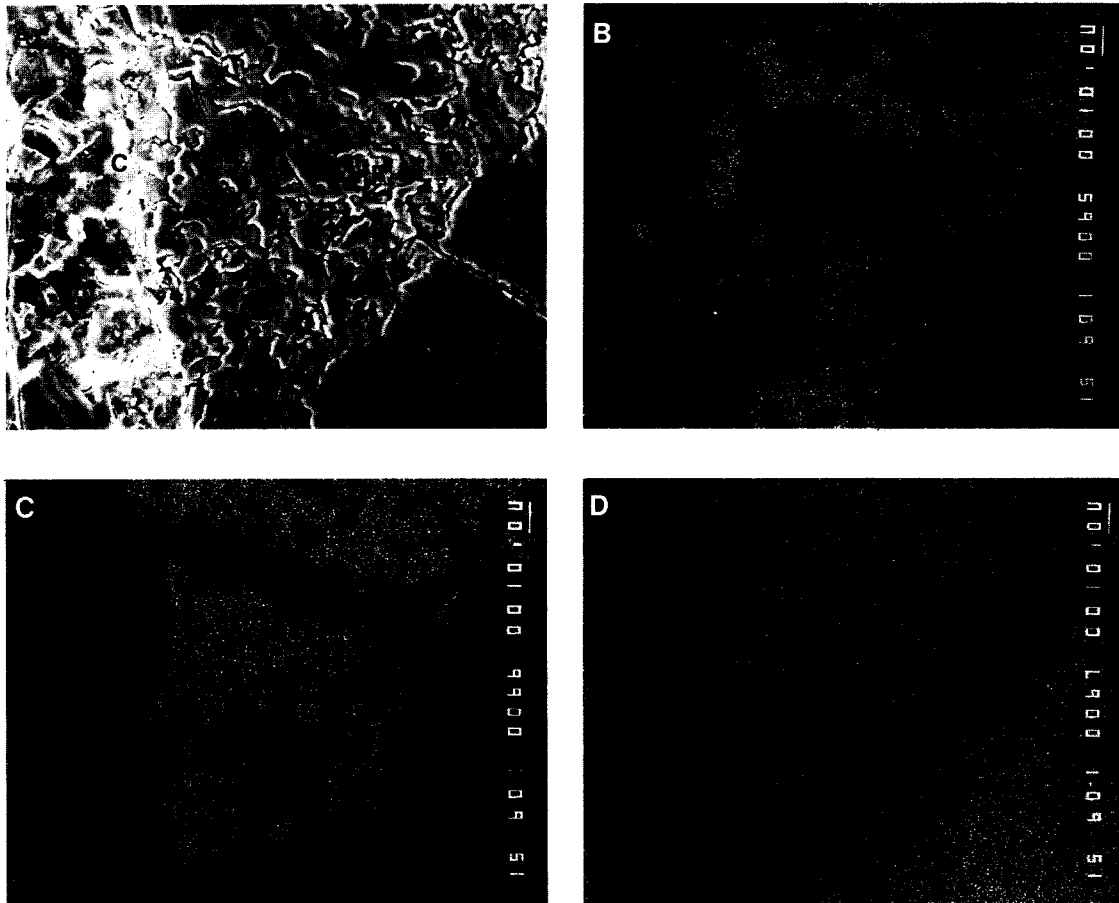


Fig. 4. Microphotographs of X-ray emission images for alkali-quartz reaction. A: The same site as the square illustrated in Fig. 3A, B: K distribution; C: Na distribution; D: Si distribution.

Fig. 3A의 우측부분에는 석영과 시멘트간에 알카리 반응이 진행되었음이 잘 관찰되는데 반응폭은 약 $200\mu\text{m}$ 이다. Fig. 3A에 표시한 점 Q 및 순수한 석영으로부터 시작한 점 1-5에 대한 E.P.M.A. 분석결과는 Table 2에, 그리고 이들 성분의 반응위치에 따른 성분변화 양상은 Fig. 5에 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. 5의 midposition)에서의 알카리량은 11.30%~11.09%로서 주변의 반응부분에서 보다 농집되어 있음을 알 수 있다. 반응부분에서 SiO_2 성분은 순수한 석영입자에서 시멘트풀로 이동하고 알카리성분(R_2O)과 CaO 는 시멘트풀로부터 순수

한 석영입자 내로 침투에 들어가는데 전자는 후자에 비하여 침투거리가 약 3배이다. 이러한 사실로 보아 시멘트에 함유되어 있는 알카리 성분이 다른 어떤 성분보다 반응을 활성화시킴을 알 수 있다. R_2O 의 경우 시멘트에 근접된 위치에서 지극히 낮은 값을 갖는데 이는 반응의 중심부에 농집되는 효과를 가져온 것으로 본다.

Fig. 4에 소개한 성분사진과 성분의 정량적 분석에 의한 결과는 대체로 일치한다.

서로 다른 3개의 박편에서 관찰된(Figs. 3B, C, D) 석영의 골재반응에 대한 분석결과(Table 3)도 앞에 소개한 성분변화와 전반적으로 유사한 SiO_2 의 감소와 R_2O 의 증가양상을 보인다.

Table 3. E.P.M.A. data of alkali-quartz reaction illustrated in Figs. 3B, C and D.

(wt.%)

Element	Pure Quartz (●)	Reaction zone (+)			Cement paste
		Quartz B	Quartz C	Quartz D	
SiO ₂	99.62	63.59	63.51	64.99	20.50
TiO ₂	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00
Al ₂ O ₃	0.02	22.36	22.36	19.44	6.10
FeO	0.00	0.05	0.11	0.30	3.10
MnO	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.01	0.09	3.10
CaO	0.04	3.63	3.91	1.27	62.90
Na ₂ O	0.02	9.10	9.26	10.69	0.13
K ₂ O	0.01	0.08	0.07	0.67	0.86
BaO	0.00	0.04	0.09	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	2.40
Total	99.72	98.86	99.33	97.47	99.09
R ₂ O	0.03	9.15	9.31	11.13	0.70

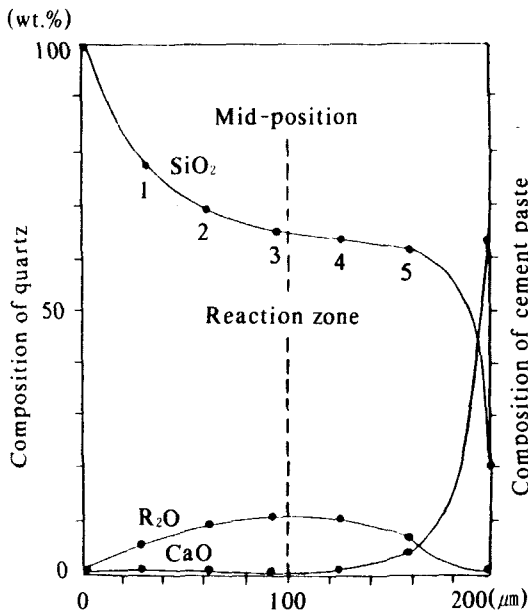


Fig. 5. Compositional change at the reaction zone of quartz (data from table 2) showing increasing or decreasing trends.

K 장석의 알카리-골재반응

알카리 장석에 대한 정량분석위치는 Fig. 6에, 그리고 Fig. 6A의 검게 탄 네모진 부분에 대한

각 성분(K, Si, Ca) 촬영사진은 Figs. 7B, C, D에 각각 나타내었다. Fig. 6A의 검게 탄 부분과 Fig. 7A는 동일 위치이다.

Fig. 6A에서 소개한 정장석은 기원을 알 수 없는 결정으로 부분적으로 견운모화되었다. 정장석과 시멘트 사이는 용식형의 반응연이 관찰되며 사각형의 검은 부분은 X선 사진촬영에 의한 일종의 다색성이다. 미사장석(Fig. 6B)은 string type의 퍼사이트로서 평행한 쪼개짐이 발달되어 있으며 전반적으로 견운모화되었다. 시멘트와의 반응에 의하여 미사장석은 고립되어 있으며 E.P.M.A. 분석은 고립된 미사장석과 모체와의 사이부분에서 실시하였다.

Fig. 7A는 성분촬영 위치로서 순수한 정장석부분(O), 반응부분(R) 그리고 시멘트 부분(C)을 각각 사진에 표시하였다. 반응부분의 폭은 약 50μm이다. K 성분은 정장석 내에 다량 함유되어 있으나 반응부분에서는 감소 되었으며 양자의 경계는 점이적이다. Si 성분은 반응부분에서 약간 감소되었다. Ca 성분은 반응부분에서 증가되었음을 나타낸다. 특히 반응부분에서 잔존된 정장석(반응부분에 산재한 검은부분)에는 순수한 정장석보다 Ca 성분이 침투되었음이 관찰된다. 반응부분에서 K 성분의 감소에 반하여 Ca 성분의 증가가 눈에 띄는데 이는 반응과정에서 K를 Ca가 치환하였음을 의미한다. 이에 대하여는 고찰에서 상세히 논

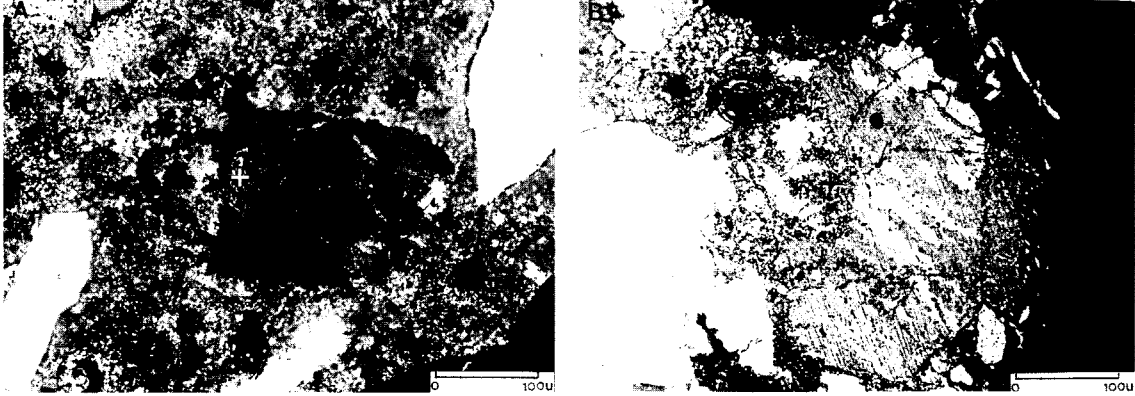


Fig. 6. Microphotographs suggesting the area for X-ray emission image (A) and the spots of solid circle (non-reaction zone) and cross (reaction zone) for E.P.M.A. on orthoclase (A) and microcline (B).

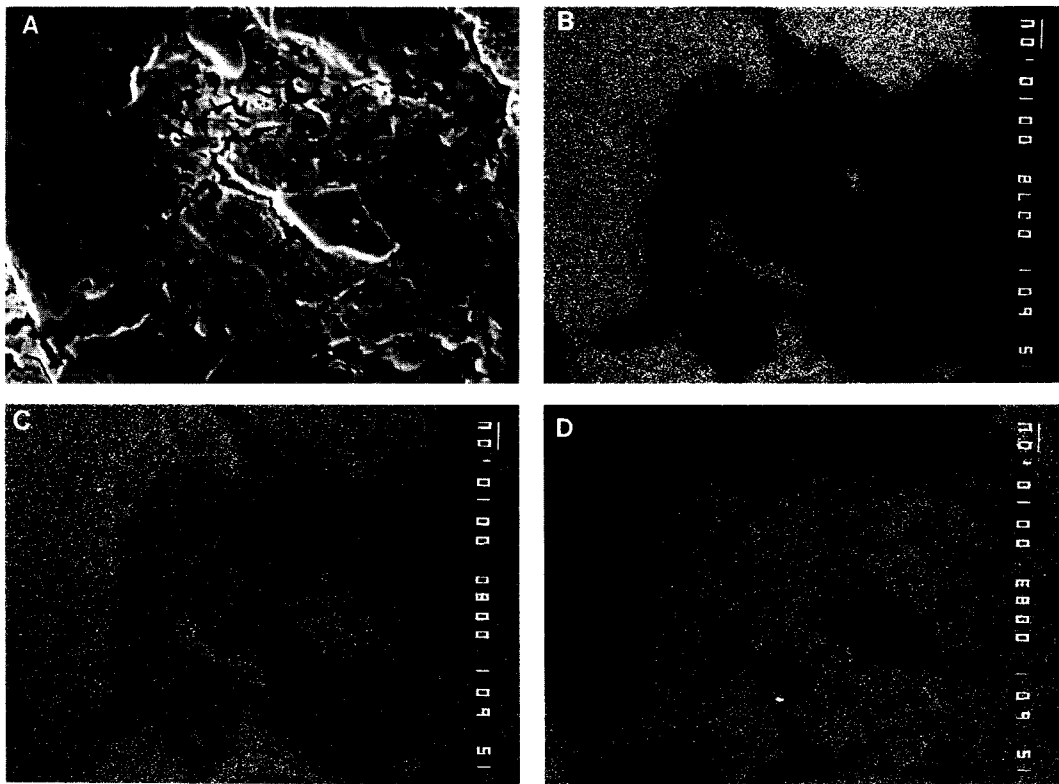


Fig. 7. Microphotographs of X-ray emission image for alkali-orthoclase reaction. A: the same site as the rectangle illustrated in Fig. 6A; B: K distribution; C: Si distribution; D: Ca distribution.

하기로 한다. 사진으로 보이지는 않았으나 Na 성분은 반응결과 K 성분에서와 같이 미약한 감소가 있었는데 순수한 정장석에 함유되어 있는 Na의

양(1.05%) 자체가 적기 때문에 변화폭이 적은 것으로 보인다.

Fig. 6에 표시한 검은 점(순수한 알카리장석)과

Table 4. E.P.M.A. data of alkali-alkali feldspar reaction illustrated in Fig. 6A and B. (wt.%)

Element	Pure feldspars (●)		Reaction zone (+)		Cement paste
	Or A	Mi B	Or A	Mi B	
SiO ₂	64.67	63.63	59.69	62.52	20.50
TiO ₂	0.05	0.00	0.01	0.03	0.00
Al ₂ O ₃	18.82	17.26	17.48	20.34	6.10
FeO	0.06	0.00	0.23	0.14	3.10
MnO	0.03	0.01	0.07	0.02	0.00
MgO	0.00	0.00	0.14	0.05	3.10
CaO	0.13	0.02	7.16	3.63	62.90
Na ₂ O	1.05	0.46	0.08	9.71	0.13
K ₂ O	15.09	16.41	12.18	0.12	0.86
BaO	1.62	0.01	1.65	0.01	0.00
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	2.40
Total	101.52	97.88	98.69	96.57	99.09
R ₂ O	10.97	11.25	8.08	9.78	0.69

Or : orthoclase, Mi : microcline

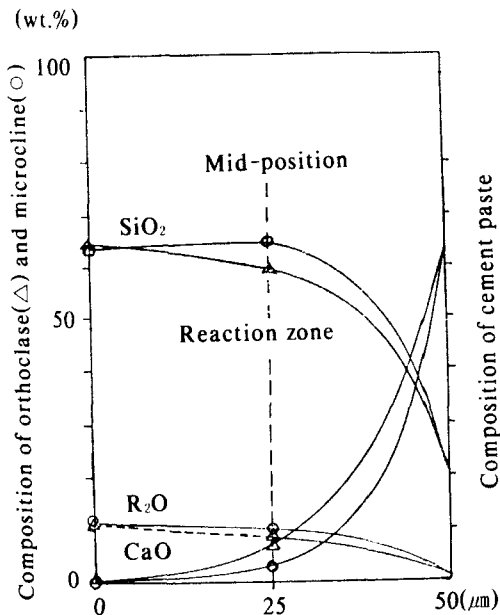


Fig. 8. Compositional change in the reaction zone of alkali feldspars(data from Table 4) showing increasing or decreasing trends.

십자표시(반응 알카리장석)에 대한 정량분석결과

는 Table 4에, 그리고 이들 성분의 반응위치에 따른 성분변화 양상은 Fig. 8에 각각 나타내었다. 두 개의 시료에 대한 정량분석 결과는 앞에 소개한 성분 촬영 결과와 거의 동일하다. 즉, R₂O의 값은 순수한 알카리장석(10.97%, 11.25%)에서 반응부분(8.09%, 9.78%)으로 감에 따라 감소함을 알 수 있다. SiO₂의 값 역시 순수한 알카리장석 부분(63.63%, 64.67%)으로부터 반응부분(62.52%, 59.69%)으로 감에 따라 약간 감소하였다. 이와는 반대로 CaO는 점차 증가하는 양상을 보인다.

사장석의 알카리-골재반응

Fig. 9에 소개한 사장석은 기원을 알 수 없는 독립된 결정이다. 부분적으로 견운모화되었으며 시멘트와 사장석 사이에는 반응연이 관찰된다(Fig. 9A). 사장석 C는 평행한 쪼개짐이 잘 발달되어 있으며 부분적으로 시멘트의 교대작용을 받아 용식형의 반응양상을 보인다. 쌍정면이 관찰되지 않는다.

Fig. 10A는 성분촬영위치로서 Fig. 9C의 네모표시 부분에 해당된다. 순수한 사장석부분(PI), 반응부분(R) 그리고 시멘트 부분(C)을 각각 사진에 표시 하였으며 네모표시 부분에 대한 각각의

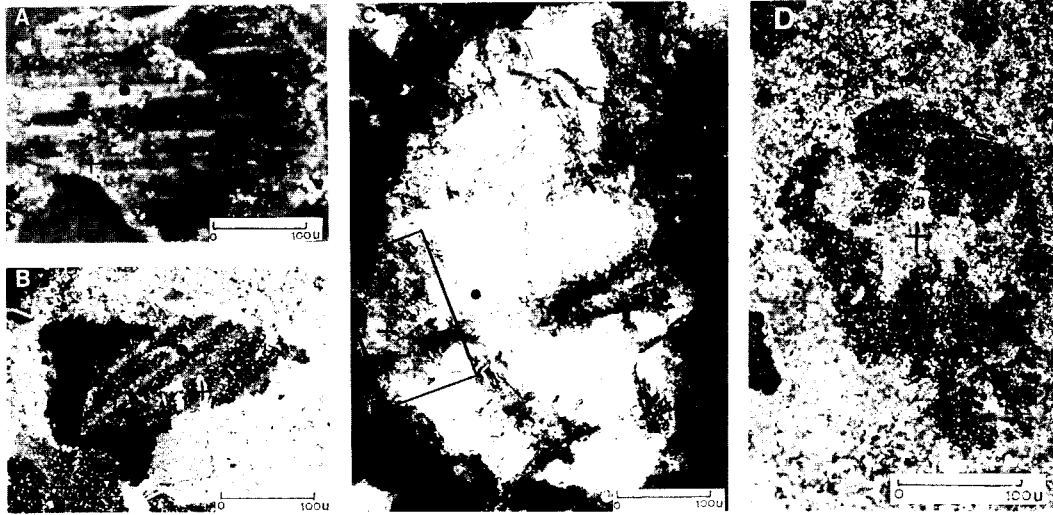


Fig. 9. Microphotographs suggesting the area for X-ray emission image (C) and the spots of solid circle (non reaction zone) and cross (reaction zone) for E. P. M. A. analysis on plagioclases.

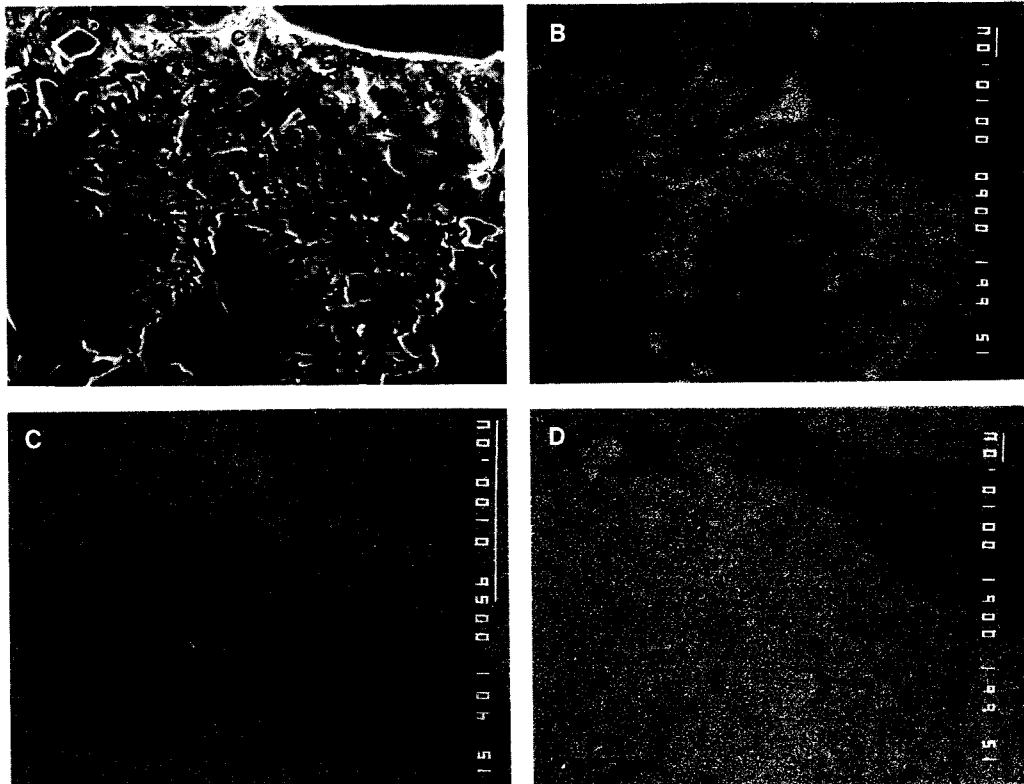


Fig. 10. Microphotographs of X-ray emission image for alkali-plagioclase reaction. A: the same site as the rectangle illustrated in Fig. 9C; B: K distribution; C: Ca distribution; D: Si distribution.

Table 5. E.P.M.A. data of alkali-plagioclase reaction illustrated in Figs. 9A, B, C and D. (wt.%)

Element	Pure plagioclase (●)				Reaction zone (+)				Cement paste
	Pl.A	Pl.B	Pl.C	Pl.D	Pl.A	Pl.B	Pl.C	Pl.D	
SiO ₂	65.48	50.48	61.27	55.84	64.89	46.60	59.63	57.25	20.50
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.07	0.05	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	27.13	30.84	24.05	27.29	27.60	26.51	24.09	26.66	6.10
FeO	0.06	0.05	0.01	0.05	0.03	5.81	0.88	0.03	3.10
MnO	0.04	0.00	0.03	0.04	0.02	0.06	0.06	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	3.91	0.35	0.00	3.10
CaO	0.13	15.21	5.92	10.37	0.11	13.29	4.58	9.41	62.90
Na ₂ O	5.56	3.27	8.66	5.96	1.49	0.05	5.57	0.08	0.13
K ₂ O	0.09	0.08	0.11	0.09	4.42	2.00	4.21	6.41	0.86
BaO	0.09	0.00	0.00	0.08	0.05	0.01	0.36	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.40
Total	98.58	99.93	100.05	99.74	98.62	99.31	99.78	99.84	99.09
R ₂ O	5.62	3.32	8.73	6.02	4.40	1.37	8.34	4.30	0.70

Pl: plagioclase

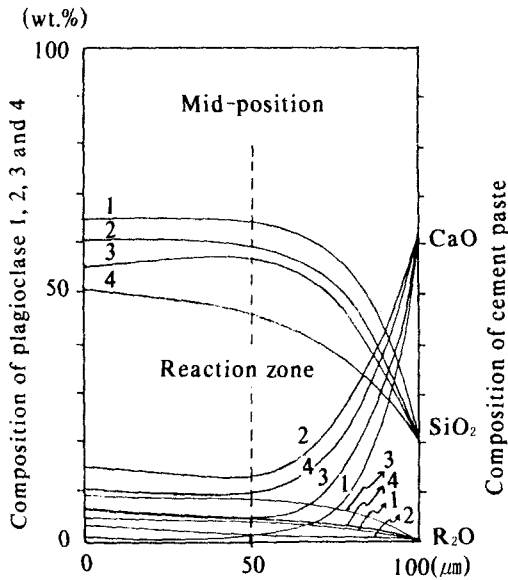


Fig. 11 Compositional change in the reaction zone of plagioclase (data from Table 5) showing increasing or decreasing trends.

성분(K, Ca, Si) 촬영 Figs. 10B, C, D에 각각 나타내었다.

K 성분은 반응부분에 다량 농집되었으며 시멘트 부분과 반응부분의 경계는 점이적이다. 사장석의 순수한 부분에서는 시멘트 부분에서보다 낮은 K 성분 분포를 나타낸다. Ca 성분은 순수한 사장

석보다 시멘트부분에서 약간 많은 반면 반응부분에서는 감소되어 검게 나타난다. Si 성분은 반응부분에서 약간 감소하고 시멘트 부분에서는 상대적으로 적은 양을 보인다.

Figs. 9A, B, C 및 D에 표시한 검은점(순수한 사장석)과 십자표시(반응사장석)에 대한 정량분석결과는 Table 5에, 그리고 이들 성분의 반응위치에 따른 성분변화 양상은 Fig. 11에 각각 나타내었다.

4개의 시료에 대한 성분변화양상(Fig. 11)은 앞에 소개한 성분 촬영결과와 거의 동일하다. 즉 K 성분은 순수한 사장석에서보다 반응부분에서 높은 값을 나타내는 반면 SiO₂, CaO 및 R₂O는 순수한 부분에서보다 반응부분에서 감소되는 양상을 보인다. Ca는 시멘트에 62.90%가 함유되어 있어 앞에서 소개한 석영이나 알카리 장석에서와 같이 반응부분에서 증가의 폭이 클 것으로 예상하였으나 시료 1,3과 4는 소폭증가, 시료 2는 반대로 적은 양의 감소를 보인다.

반응생성물의 실체

알카리-골재반응결과 시멘트와 골재의 계면에 생성된 반응물질에 대한 주사현미경 관찰에 의하면 반응물질은 형태에 따라 침상, 스폰지상, 괴상의 세 가지로 분류되는데 이들 결정은 골재의 종류에 관계없이 유사한 형태로 관찰된다(Fig. 12). 예를 들어 Fig. 12A는 석영의 알카리-골재반응

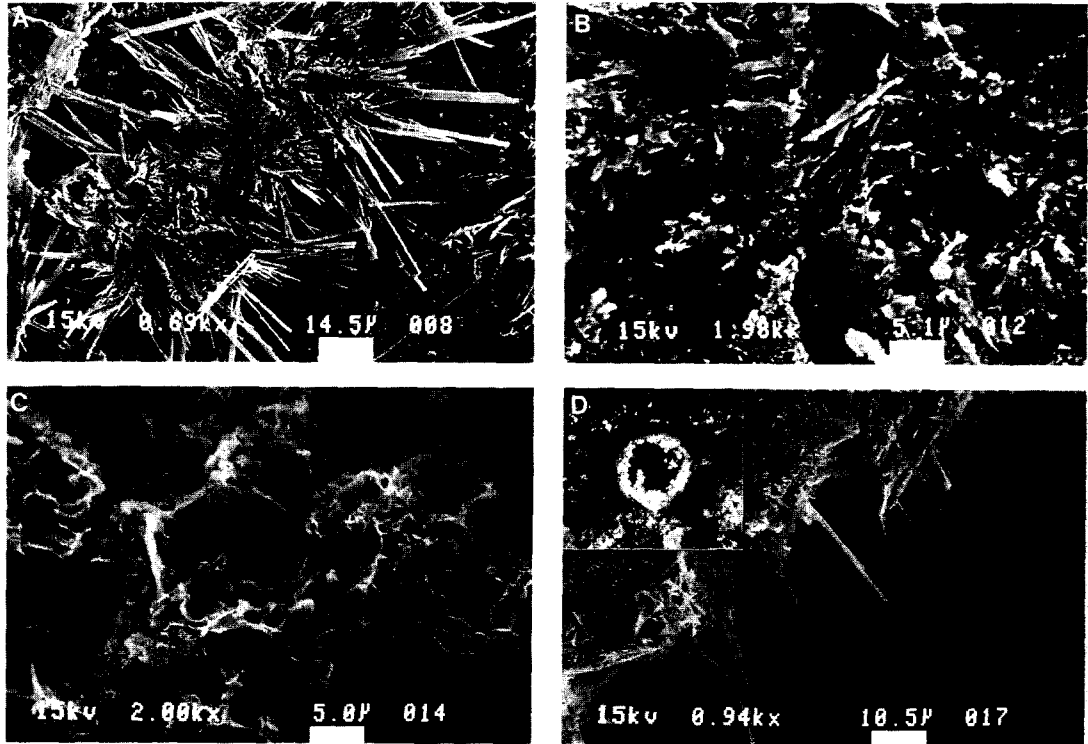


Fig. 12. SEM microphotographs of quartz alkali-reaction material showing acicular crystal (A), massive crystal (B), sponge crystals (C) and acicular crystal in a circular void of cement (D)

결과 생성된 광물을 촬영한 것이나 이러한 형태는 정장석, 사장석 및 시멘트 내의 공동에서 생성된 광물(Fig. 12D) 역시 이와 동일한 결정 형태로 관찰된다. 따라서 반응결과 생성된 광물의 성분에는 미세한 차이가 있으나 결정형태는 결정의 생성환경에 지배를 받은 것으로 보인다. 침상(Fig. 12A)은 가장 많이 관찰되는 형태로서 결정의 중심부는 비정질의 교질물질로 형성되어 있으며 아주 작은 균열이 발달되어 있다. 괴상(Fig. 12B)은 침상의 중심부분과 불규칙한 반응물질로 구성되며 스폰지상(Fig. 12C)은 다공성의 반응물질로 보인다.

시멘트 내의 정동에서 성장한 결정은 일반적으로 구조물의 고결과정에서 반응물질의 유동이 가능함과 동시에 시멘트 자체에 함유된 미세한 광물질과의 알칼리-골재반응도 진행되기 때문에 이들 물질이 공동에 침투하여 자유롭게 성장함으로써 침상결정을 이룬 것이다. 따라서 공동에 형성된 반응생성 광물의 성분 역시 앞에 소개한 결정들의 성분과 다르지 않은 것으로 본다.

반응광물에 대한 편광현미경 관찰에 의하면 점토와 유사한 미정질 내지 은미정질의 광물군으로서 연한 녹색 내지 황색의 다색성을 보인다. 양각의 정도는 석영보다는 낮고 장석과는 유사하다. Fig. 12에 소개한 광물외에 미정 내지 은미정질의 결정이 관찰되는데 이는 X-선 회절분석 결과 석영으로 밝혀졌다. 반응과정에서 생성된 것으로 보인다.

반응결과 생성된 광물의 성분을 고려할 때(Fig. 4, 7, 10) 함유되는 성분을 나열하면 (Mg, Ca)-Al-Si-H₂O, (K, Na)-Al-Si-H₂O로 요약할 수 있다. 이중 H₂O는 최초의 양생과정이나 빗물에 의하여 충분히 공급이 가능하며 K와 Na는 상호 치환에 의하여 두 성분중 한 성분만이 함유되는 특징을 보인다. 그외 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

이상의 연구과정을 통하여 다음과 같은 문제들이 거론된다.

- 첫째, 반응부분의 성분에 있어서 균질화 현상
- 둘째, 반응생성광물과 그 영향
- 셋째, 반응과정
- 넷째, 반응성골재의 특징

고찰에서는 이상 4가지 문제에 관하여 검토하기로 한다.

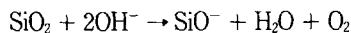
성분의 균질화 현상

이 현상은 골재와 시멘트 간에 주로 교대에 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.

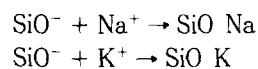
대부분의 성분들이 반응부분에서 균질화되었으나 석영의 반응부분에서 Al₂O₃, K₂O 및 Na₂O는 예외로 골재나 시멘트에 함유된 양보다 더 농집된 현상을 보인다. 이와같은 석영에서의 K와 Na 농집현상은 Powers와 Steinour(1955)의 연구결과로 아래와 같이 설명할 수 있다.

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

둘째, 수산화이온(OH⁻)과 반응실리카(SiO₂)가 반응한다.



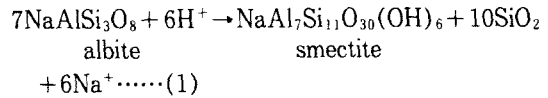
셋째, SiO₂와 알카리이온이 반응해 알카리 규산염 겔을 생성한다.



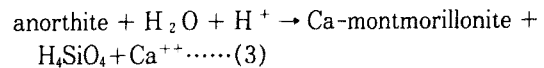
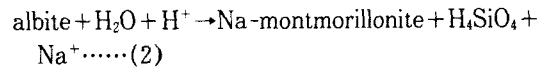
즉 Na₂O, K₂O 및 CaO에 의해 생긴 OH⁻의 공격으로 Si-O-Si 결합을 파괴하여 알카리 규산염을 만든다. 이 반응은 실리카 입자의 구조를 이완시키고 입자의 내부로 진행함에 따라 알카리-석영반응에 의한 성분의 농집현상이 일어난다.

반응생성광물과 그 영향

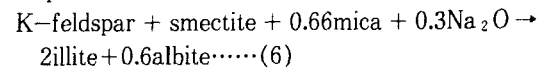
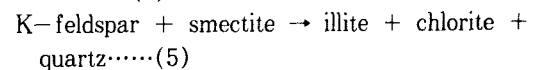
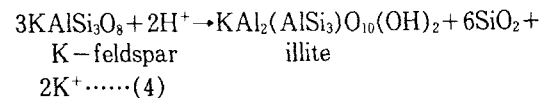
골재 중의 사장석은 아래와 같은 반응에 의하여 smectite를 형성한다(반응식 1).



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 알카리 사장석은 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 환경이 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 첨가

시키면 17Å으로 변한다. 그러나 illite의 경우, 격자간격 10Å, 5Å은 유기용매의 첨가에 의하여 변화를 보이지 않는다. 이와 같은 사실은 알카리-골재반응이 진행되는 동안 최종으로 illite가 생성됨을 의미하는데 앞서 설명한 X-선 회절분석에서 illite의 회절선의 강도로서 짐작할 수 있다. 또한 콩크리트 구조물에서 부피팽창을 야기시키는 광물은 smectite임을 추정할 수 있다(Keller, 1979).

반응과정

시멘트는 최초의 양생과정에서 첨가되는 물과 빗물 그리고 지하수로부터 수분이 충분히 공급된다. 이 수분은 시멘트에 함유되어 있는 K, Na, Ca와 결합하여 NaOH, KOH 및 Ca(OH)₂와 같은 염기를 생성하고 이 염기는 골재를 공격하여 반응을 일으킴으로서 새로운 광물을 형성시킨다. 그 결과 새로운 광물에 의한 부피의 팽창은 구조물에 균열을 야기시킨다. 이상 설명한 내용을 단계별로 요약하면 Fig. 13과 같다.

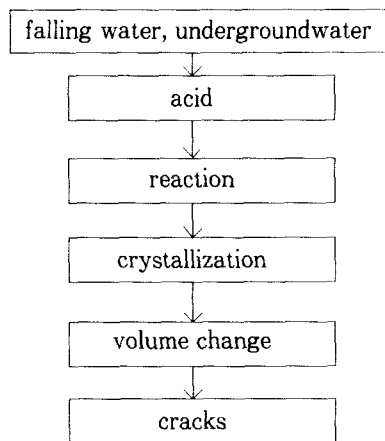


Fig. 13. A schematic flow chart showing each stage of development of cracks.

반응성 골재의 특징

석영, 정장석 및 사장석은 중요한 조암광물이다. 우리나라에 분포되어 있는 암석의 종류로 보아 실제 골재로 쓰이는 대부분의 암석은 위에 소개한 광물이 주성분에 해당된다. 따라서 반응성 골재여부에 관한 연구는 위에 소개한 광물에 대한 연구로서 충분할 것으로 생각된다. 일반적으로

반응성 광물의 특징은 다음과 같이 요약할 수 있다.

첫째, 단일결정보다는 미세한 결정의 결합이 반응에 민감하다. 이 경우는 단일결정의 석영보다는 쳐어트나 유문암 혹은 반화강암과 같이 미세한 석영 혹은 석영과 장석의 집합체가 반응을 잘 일으킴을 의미한다.

둘째, 안정된 저온석영보다는 불안정한 고온석영이 알카리 반응에 민감하다. 이는 결정구조적으로 고온석영이 알카리 이온에 의해 침투되어 반응을 일으킬 수 있는 비표면적이 많기 때문이다.

셋째, 화성암의 구성광물보다는 변성작용을 받은 광물이 반응에 민감하다. 예를 들면 재결정 작용을 받은 이축성 석영과 변성암에 함유된 장석류가 이에 속한다.

넷째, Na, K 및 Ca와 같이 시멘트에 함유된 성분으로 구성된 광물이 알카리 반응에 민감하다. 장석류가 이에 속한다.

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.

결 론

- 1) 국내 포틀랜드 시멘트 제조회사 8개 제품에 대한 알카리량은 평균 0.84%로 고알카리 시멘트에 해당된다.
- 2) 알카리-골재반응에 의한 균열은 다습한 환경에서 흔히 관찰되며 반응 생성물이 균열에 따라 백색의 응고물이 침전된다.
- 3) 알카리반응에 민감한 광물은 주로 재결정된 석영과 사장석 및 정장석이다. 석영은 반응 광물의 50% 이상을 차지하고 재결정을 받았거나 변성작용을 받아 파상소광각이 평균 40° 이고 2축성을 보인다.
- 4) 알카리-골재반응의 유형에는 가상교대형, 반응연형, 용식형, 맥상형, 잔류물형, 망상형 등 6가지가 관찰된다.

- 5) 반응부분의 성분은 일반적으로 순수한 광물과 시멘트 성분의 중간 값을 갖는데 이는 알카리-골재반응결과 성분이 균질화 방향으로 변함을 의미한다.
- 6) 반응결과 생성된 점토광물의 결정형태는 침상, 스폰지상, 괴상의 3가지로 구분되며, 이는 콘크리트 구조물의 반응 환경에 따라 결정형태에 다소 차이를 보인다. 결정은 비정질 내지 은미정질로서 수분을 흡수하여 팽창을 일으킬 수 있는 점토광물의 일종인 smectite이다.
- 7) 알카리-골재반응에 의하여 구조물에 미치는 피해는 반응결과 정출되는 광물에 의한 부피팽창 및 파괴된 광물 외곽에 미치는 압력이 주 원인이다.

사사 : 본 연구는 한국 과학재단 일반 연구비(수행년도 1987~1989, 과제번호 871-0504-016-2)에 의하여 수행되었음을 밝히며 동 재단에 감사 드린다. 또한 본 논문을 정독하여준 충남대학교 지질학과 김원사 교수에게도 감사드린다.

참고문헌

- ASTM Designation C227(1983) Standard method for potential alkalireactivity of cement aggregate combination (mortar bar method). American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM standards, Part 14, Concrete and Mineral Aggregates, pp. 143-148.
- ASTM Designation C289(1983) Standard test method for potential reactivity of aggregates (chemical method). American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM standards, Concrete and Mineral Aggregate, pp. 186-193.
- ASTM Designation C295(1983) Standard test method for petrographic examination of aggregates of concrete. American Society for Testing and Material, Annual Book of ASTM standards, part 14, Concrete and Mineral Aggregates, pp. 220-231.
- Brown, L. S. (1955) Some observations on the mechanics of alkaliaggregate 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), pp, 52-62.
- Figg, J. (1981) Concrete, August, p. 18.
- Gillott, J.E. (1945) Alkali-aggregate reactions in concrete, engineering geology. pp. 303-326.
- Hansen, W. C. (1944) Studies relating to the mechanism by which the alkali-aggregate reaction produces expansion in concrete. Am. Concr. J., Proc., 40, pp. 213-227.
- Hathaway, J. C. (1979) Reviews in mineralogy. Marine mineralogy. 6, p. 139
- Keller, E. A. (1979) Environmental geology. 2nd edition, pp. 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, pp. 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, pp. 785-810.
- Stanton, T. E. (1940) Expansion of concreat through reaction between cement and aggregates. Proc. of the Am. Soc. for Civil Engineering, vol. 66, pp. 1781-1811.