

첨가 이온종류에 따른 외국 골재의 알카리·골재 반응성 조사연구  
( 한국 시멘트 사용 지역 중심 )

Investigation of Alkali-Aggregate Reaction of Abroad  
Aggregates (Using Area of KOREA Cement )

○ 현 석 훈\*      엄 태 형\*\*  
Hyun , Suk Hoon      Eom , Tae Hyoung

Abstract

The alkali-aggregate reaction is a reaction between the alkali metals in the pore water of a concrete and an unstable mineral of the aggregate. There are three types of alkali-aggregate reaction which causes deterioration of concrete, such as alkali-silicate reaction, alkali-carbonate reaction and alkali-silica reaction. Deterioration due to the alkali-silica reaction is more common than that due to either the alkali-silicate or alkali-carbonate reaction. The alkali-silica reaction is a reaction between the hydroxyl ions in the pore water of a concrete and silica which exists in significant quantities in the aggregate.

In this PAPER, Alkali-aggregate reactions of mortar made with various abroad aggregate were investigated using XRD , microscope , chemical and physical tests. In additions, the effects of the texture of aggregate, Na, K, Cl ion concentrations added to the mortar, on these reactions were studied.

1. 서 론

알카리·골재반응(이하 AAR로 약칭)은 골재중에 포함된 반응성 광물과 콘크리트중의 주로 알카리로 부터 만들어지는 細孔용액과의 화학반응으로써, 특히 세공용액중에서 OH<sup>-</sup> 이온 농도와 밀접한 관계가 있다. 즉 콘크리트 중의 細孔용액의 OH<sup>-</sup> 이온농도가 어떤 수치 이상이면 AAR이 발생하며, 그 반응생성물의 수분 흡수에 의한 팽창에 의해 콘크리트가 팽창하여 인장강도를 초과할때 균열이 발생하게 된다.

세공용액 중에 OH<sup>-</sup> 이온 농도는 시멘트의 알카리량과 비례하여 상승하기<sup>1)</sup> 때문에 알카리량과 AAR은 직접적인 관계가 된다.

골재중에 포함된 AAR을 일으키는 SiO<sub>2</sub> 광물로써는 glass, cristobalite, trypidite, 미소석영, chalcedony, opal과 mica group으로써는 biotite, sericite가 있으며 chlorite도 반응성이 알려져 있는 것 이외에 여러가지 유해한 광물이 있다. Alkali 탄산염 반응을 일으키는 광물은 Dolomite로써 암석에서는 Dolomite을 함유한 Dolomite질 석회석 골재가 반응성이 있다고 알려져 있다. 그러나 위에서 언급된 광물이 골재에 포함되

\* 정희원 , 쌍용 중앙연구소 신제품개발실

\*\* 쌍용 중앙연구소 자원연구실

어 있다고 유해한 팽창을 일으키는 것은 아니기 때문에 물성 시험을 통해 확인이 필요하다.

본 연구는 품질 보증 측면의 일환으로 쌍용시멘트가 사용되는 세계 중요지역의 골재들에 대해서 알카리가 유입되는 환경을 생각하여 알카리 종류와 양 변화에 의한 반응성 시험을 실시하였다. 특히 수출된 쌍용시멘트가 사용되는 지역은 해안지방이 대부분이므로 해사사용이나 해수의 유입등의  $Cl^-$  이온에 의한 알카리 골재 반응성 촉진 여부를 실험하였다.

골재내의 알카리 반응성 유해 물질 존재 여부 확인은 X선 회절 분석과 편광 현미경에 의한 광물학적 방법을 사용했으며, 알카리·골재 반응성 유무해 판단은 ASTM 규격에 의한 화학법, mortar bar 시험방법에 의해 평가 분석하였다. 아울러 AAR이 일어난 골재 주위의 반사현미경 관찰을 통해 반응 Rim 생성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1 시멘트

Total 알카리가  $R_2O$  base(  $R_2O=Na_2O+K_2O \times 0.658$  )로 0.65 인 SS사 포틀랜드 시멘트를 사용했으며 화학분석치는 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical composition of cement

Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>2</sub>
0.10	19.7	6.0	3.4	62.7	3.3	2.1
K <sub>2</sub> O	*( R <sub>2</sub> O )		Free CaO	lg. loss		
0.84	0.65		1.1	1.8		

#### 2.1.2 실험골재

쌍용시멘트가 사용되고 있는 세계 중요지역의 대표적인 골재를 수거하여 실험하였다. 미국골재는 쌍용 시멘트가 유통되는 지역인 캘리포니아 1지역 골재와 하와이 3지역 골재에 대해 실험을 실시하였다. 중동지역 골재로는 한국 동아건설이 시공하고 있는

리비아 대수로 공사에 사용되는 Brega 2지역, Saria 2지역과 카타르 골재의 총 5지역의 골재에 대해 실험을 실시하였다.

쌍용 시멘트가 가장 넓게 유통되는 일본지역에서는 총 14개 골재에 대해 실험을 실시하였다.

본 연구에서 알카리·골재 반응에 미치는  $Cl^-$  이온의 영향 시험의 표준 골재로는 일본 YAMAKADA골재(이하 YM으로 표기)를 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 광물학적 측정 방법

XRD 분석에 의해서 알카리·골재 반응 광물을 확인하였으며, 골재내에 비정질을 확인하기 위해서 신일본 제철화학공업(주) 회사의 관례법인 glass 측정방법으로 하였다.

본 연구의 알카리·골재 반응성에 미치는  $Cl^-$  이온의 영향시험의 표준 골재로 사용한 일본 YAMAKADA Agg.를 대상으로 암석 박편에 의한 편광 현미경 관찰을 실시하였으며, 암석 박편의 제작, 관찰 및 암석학적 평가는 日本 지질광물 Eng.사에서 하였다.

광물의 구성 %는 일본 콘크리트공학협회(JCL), 콘크리트 구조물의 내구성 진단 평가 기법에 관한 기준안, 유해광물의 정량방법(안)에 따라 直線分法으로 하였다.

### 2.2.2 화학적, 물리적 실험방법

ASTM C289의 화학적 실험방법에 의해 골재의 알카리 잠재 반응성을 확인하였으며, ASTM C227의 몰탈바 실험방법에 의해 알카리 종류 및 함량의 변화 실험을 실시하여, 해당 골재로 제작된 몰탈bar의 팽창량을 측정 평가하였다.

알카리·골재 반응에 미치는  $Cl^-$  이온의 영향에 의한 팽창 시험은 표준 골재로 일본 YM Agg.을 사용하여 몰탈bar 시험을 하였다.

### 2.2.3 알카리·골재 반응 Rim 관찰

일본 YM 쇄석의 알카리·골재 반응에 의한

반응 Rim 생성을 반사 현미경을 통하여 확인하였다.

### 2.3 실험계획

Table 2에 나타난것 처럼 실험대상 23개 모든 골재에 대해서는 알카리 첨가량을 시멘트 중량으로 Na<sub>2</sub>O eq. 1.75%까지 첨가하여 AAR에 의한 유해한 팽창을 일으키는 골재를 선별하였으며, 선별된 골재는 Na<sub>2</sub>O eq.로 환산하여 알카리 첨가량을 1.75%까지 알카리 종류 변화조건에서 기간경과에 따른 팽창량을 측정하였다.

또한 Cl<sup>-</sup> 이온의 영향을 알기위하여 Cl<sup>-</sup>화합물 종류 및 첨가량 변화조건에서 기간경과에 따른 팽창량을 측정하였다.

Table 2 Testing plan and conditions

Place of production	Test aggregates				
	All of aggregates			Selected aggregates	
	JAP-AN	AME-RICA	Middle-ASIA	KOR-EA	JAP-AN
Number added	14	4	5	1	5
Alkali	NaOH			NaOH, KOH	
Content	0.65, 1.20, 1.75 % ( Na <sub>2</sub> O eq. )			0.65, 1.20, 1.75%	
Effect test of Cl <sup>-</sup> ion					
YAMAKADA agg. ( JAPAN )					
added	Kind	CaCl <sub>2</sub>		NaCl , KCl	
Alkali	Content	0.1, 0.2%		1.2%	

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 광물학적 평가

Table 3 은 골재의 XRD 분석결과인데 일본 골재 중에서 YAMAKADA(이하 YM으로 표기), ISHIKAWA(IS 로 표기), 미국골재 중에서 CALIFORNIA 골재에서 AAR 일으키는 광물인

Cristobalite가 확인되었으며, 일본 DOJIKI(이하 DJ로 표기)골재에서는 mica 광물이 확인되었고 HIROSIMA(이하 HR로 표기)골재에서는 mica 광물과 chlorite가 발견되었다. 기타 골재에서는 알카리·골재 반응성 광물을 확인하기가 어려웠다.

Pho. 1은 골재내부의 Ground mass중에서 알카리·실리카 반응을 일으키는 glass 질을 분말법에 의해서 편광 현미경으로 확인한 것으로, 일본골재중 YM, HR, IS, DJ골재에서 glass질의 존재를 확인할 수 있었으며 YM과 HR 골재가 glass 화가 잘 된것이 확인 되었고 이것이 몰탈 팽창량이 크게된 이유와 관계가 있다고 생각된다.

표준골재로 사용한 YM Agg. 암석 박편의 편광 현미경 관찰 결과 ( 일본의 지질광물Eng. 분석 결과 ) Two pyroxene glassy andesite였으며, 편광 현미경 하에서 확인된 구성 광물은 Phenocryst의 Plagioclase, Pyroxene(Augite, Enstate), Magnetite, 및 Groundmass을 구성하는 미세한 glass, Plagioclase, Pyroxene, Magnetite, Goethite로 있다. 구성 광물의 비율을 편광 현미경 하에서 측정한 결과가 Table 4에 표시되어 있으며, 편광 현미경 사진이 Pho.2에 있다.

Table 3 골재의 XRD 분석 결과

시 료	Feld-spar	Quartz	Cristobalite	Mica	Chlorite
YAMAKADA	●	◎	△	△	-
ISHIKAWA	●	◎	△	×	-
HIROSIMA	◎	●	-	◎	△
DOJIKI	◎	●	-	△	-
CALIFORNIA	●	◎	△	-	-

◎: 다량, ◎: 중량, △: 소량, ×: 미량, -: 없음

Table 4 YM Agg. 의 구성 광물의 비율 (%)

Plagioclase	Augite	Eustatite
40	19	6
Magnetite	Goethite	Glass (cristobalite함유)
4	1	30



Pho. 1 Glass of Japan aggregate

### 3.2 화학법에 의한 평가

23 여개 골재의 화학법에 의한 골재의 용해 실리카양 (Sc)와 용액중의 알카리 감소량 (Rc)를 측정한 결과, 일본의 YM골재와 리비아의 saria 골재가 유해지역에 위치되었으며, 일본의 IS골재와, 미국 CALIFORNIA골재는 잠재적 유해지역에 위치되었다. 일본 골재중 HR agg.는 유무해 경계선에 근접한 유해쪽에 위치되었고, DJ agg.는 무해쪽에 위치되었다. 이와 같이 23개 골재 중 알카리·골재 반응에 의한 팽창 위험의 가능성이 있다고 의심되는 12개 골재들의 ASTM C289 화학법에 의한 결과는 Table 5과 같다.

Table 5 Result of dissolved silica and reduction of alkalinity

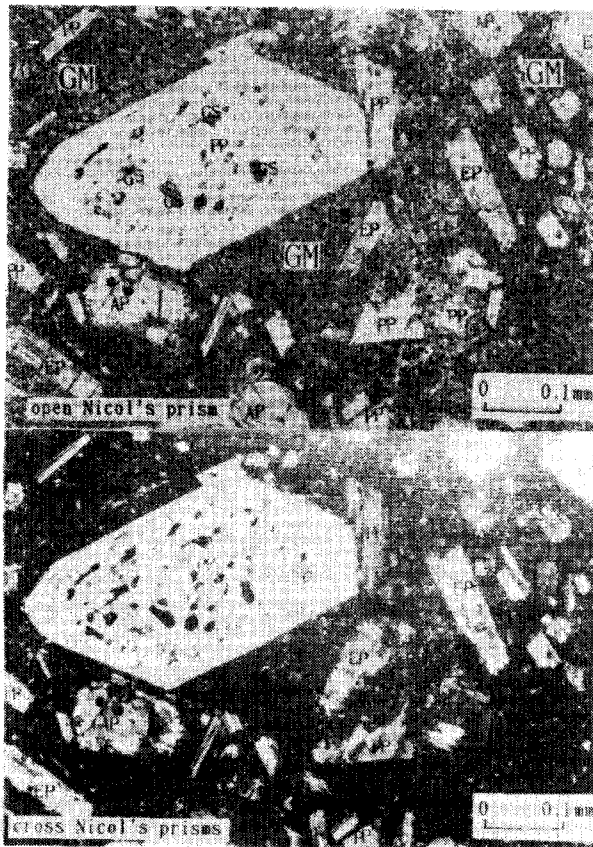
The name of country	Aggregate	(m mole/l)		Sc/Rc	Result
		dissolved silica	Reduction of alkalinity		
Japan	YM(1)	252	91	2.77	D
	YM(2)	206	85	2.42	D
	IS	138	128	1.08	P
	HR	53	37	1.43	D
	DJ sand	97	119	0.82	I
	DJ Agg.	62	116	0.53	I
U.S.A	Calif-ornia	263	135	1.95	P
Rivia	Saria(1)	39	22	1.77	D
	Saria(2)	37	17	2.17	D
Korea	Shin-tanjin	43	10	4.3	D

D : Deleterious  
P : Potentially deleterious  
I : Innocuous

### 3.3 알카리·골재 반응에 의한 몰탈바 실험결과

#### 3.3.1 알카리 함량에 의한 영향

본 실험 대상인 23 개 골재 중 몰탈



PP : Plagioclase Phenocryst  
AP : Augite Phenocryst GM : Groundmass  
EP : Enstatite Phenocryst GS : Glass  
Pho. 2 YM Agg.의 편광 현미경 관찰 결과

bar팽창 기준치 0.1% 이상 팽창하여 알칼리·골재 반응의 유해한 판정이 내려진 골재는 일본의 YM지역골재 2종류, DJ지역골재 2종류, HR, IS골재와 미국의 CALIFORNIA골재 총 7개 이었다.

시멘트 단독 사용에 의해서는 실험 대상 전 골재가 팽창 반응을 일으키지 않았으나, Na<sub>2</sub>O eq. 1.20% 에서는 일본의 YM 골재 2종류와 미국의 CALIFORNIA 골재 1종류가 팽창 기준치 0.1% 이상을 상회하였고, DJ, HR, IS골재는 Na<sub>2</sub>O eq. 1.75%에서 팽창 기준치를 상회하였다. 즉 각 골재 마다 유해한 팽창(0.1% 이상 팽창)을 일으키기 위한 시멘트 중의 알칼리량의 최소치가 서로 다른 것을 의미하며, 저알칼리 시멘트를 사용하더라도 구조물 내의 알칼리 이동 등의 알칼리 농축 환경과 알칼리 외부 유입 등에 의해 유해한 팽창을 일으킬 수 있기 때문에, 따라서 반응성이 없는 골재 선택이 선행 되어야 한다. 화학법 시험에서 Sc 값이 큰 YM Agg.와 CALIFORNIA aggregate 는 Na<sub>2</sub>O eq. 1.20% 에서 유해한 팽창량을 상회하였는데, DJ, HR, IS골재는 Na<sub>2</sub>O eq. 1.20% 에서는 팽창량이 적었지만 1.75% 에서는 유해한 팽창을 하는 것으로 미루어 화학법의 Sc 값과 몰탈법의 유해한 팽창량을 일으키는 최소 알칼리량과는 상관관계가 있다고 생각된다.

광물학적 평가나 화학법 중에서 알칼리·골재 반응의 의심성이 있는 골재가 Table 5에 있다. Table 5의 골재중에서 리비아골재들은 알칼리를 Na<sub>2</sub>O eq.으로 1.75%까지 첨가하여도 6개월의 몰탈바 팽창 기준치 0.1% 보다 훨씬 못미치는 값으로써 문제가 없다고 판단된다. 그러나 화학법에서 무해한 결과로 나타났으나 광물학적 평가에서 유해광물인 cristobalite 와 석기중에 glass 질이 확인되었던 일본의 DJ골재들은 Fig. 3 처럼 알칼리 함량이 1.20%에서는 팽창량이 0.05% 미만이었지만 1.75%에서는 팽창 기준치 0.1%를 훨씬 상회하는 값을 나타내고 있다.

이와 같이 적은 시료량으로 평가하는 화학법은 정성적인 평가 방법이기 때문에 화학법으로 무해한 결론을 얻은 골재라도 몰탈바

시험에서 유해한 결과를 얻을 수 있으며 특히 알칼리 함량이 높아지면 팽창량이 급격히 커져서 유해한 골재도 있으므로 몰탈바 시험 중 알칼리 함량을 높여서 시험할 필요가 있다.

본 연구에서 알칼리·골재 반응을 일으킨 골재들은 9개월 경과 이후에는 팽창량이 증가되지 않는 결과를 보여주고 있으며, DJ골재 처럼 12개월까지도 팽창되는 경우도 있지만 18개월 이후에는 증가되지 않았다. 그러나 온도와 주위 환경이 차이가 있는 실제 구조물에서는 반응 거동이 다르기 때문에 팽창량 및 팽창이 일어나는 기간 등이 다를 것으로 생각된다.

### 3.3.2 알칼리 종류에 의한 영향

첨가한 알칼리 종류에 의한 Fig. 1의 결과를 보면 같은양의 Na<sub>2</sub>O eq.로 첨가하더라도 K<sup>+</sup>이온 보다 Na<sup>+</sup>이온쪽이 몰탈바 팽창량이 큰 것이 5개 골재 중 3개 골재로 나타났는데, 이것은 alkali-silica 염 gel 층을 확산, 이동하는 속도는 이온의 반경, 電荷에 의존하기 때문에<sup>2)</sup> 습기함에서 양생되어 외부로 알칼리 용출이 적은 실험실적 실험에서는, 이온반경이 1.33 Å인 K<sup>+</sup> 이온보다 0.97 Å인 Na<sup>+</sup> 이온쪽이 확산 이동이 용이하여 반응성이 커서 몰탈바 팽창이 컸다고 생각된다. 그러나 외부로의 용출은 Na<sup>+</sup> 이온 쪽이 클수 있기 때문에 양생 여건에 따라 변화될 수 있는 여지가 많으며 본 실험 결과에서도 DJ골재는 Na<sup>+</sup> 이온 용출 등의 습기함에서 양생 여건에 의해 K<sup>+</sup> 이온 쪽이 팽창량이 크지 않았나 생각되나 좀더 연구될 사항이다.

### 3.3.3 Cl<sup>-</sup> 이온의 영향

Fig. 1은 Cl<sup>-</sup> 이온 화합물인 KCl, NaCl쪽의 몰탈바 팽창량이 KOH, NaOH 쪽과 비교하여 초기에는 적고 장기재령에서 크게 나타난 것을 보여주는데, 이것은 알칼리·실리카 반응에 직접적인 영향을 주는 OH<sup>-</sup> 이온이 KCl, NaCl 쪽이 초기에는 적게 존재하므로 반응이 천천히 일어나 알칼리·실리카 gel 의 강성이 KOH, NaOH 보다 KCl, NaCl 쪽

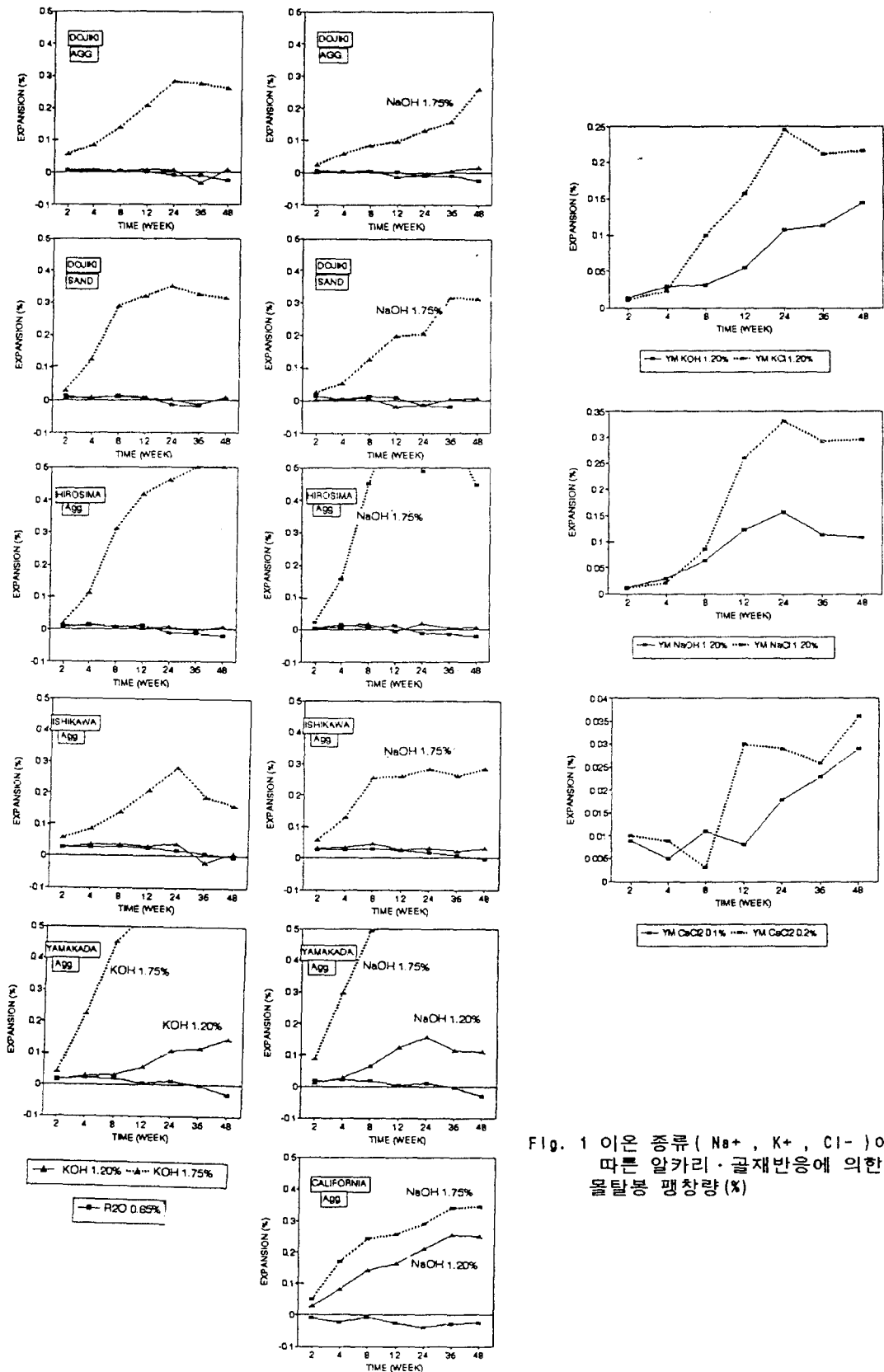
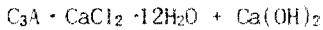
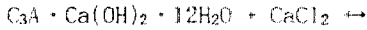
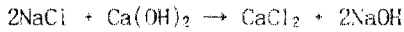


Fig. 1 이온 종류 (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>)에 따른 알칼리-골재반응에 의한 팽창량 (%)

이 커지며, 이후에  $Cl^-$  이온은 다음식과 같이 치환 반응에 의해 Friedel 염으로 고정화가 되면서  $OH^-$  이온이 증가되어 반응이 원활해지기 때문에 오히려 장기 재령에서는 팽창량이 큰 것으로 설명되고 있다. <sup>3)</sup>



$Cl^-$  이온 단독의 효과를 알기 위하여 시멘트 중의  $Ca$  이온과 공통 이온이 있는  $CaCl_2$  를 시멘트 중량에 0.1, 0.2wt% 첨가한 Fig. 1의 결과를 보면 몰탈 팽창량이 0.04% 이하로써 무시할 정도로 적은 값이었다. 즉 시멘트 자체 내의  $Cl^-$  이온량(시멘트 중의 평균  $Cl^-$  이온량은 0.015% 이하) 보다 몇배 혼입 되어도 AAR에 의한 팽창 위험성은 없으나, 앞의 결과 처럼 유해한 팽창을 일으키는 알카리 함량 이상에서는  $Cl^-$  이온은 팽창 촉진 효과를 나타 낼 수 있다.

### 3.4 AAR의 현미경 관찰

pH0.3 은 페이스트와 접촉되는 YM골재 경계면에서 검은 반응 Rim이 형성되고 있는 것을 보여주며, 이것은 AAR이 골재 주변에서 내부로 향하여 진행되는 내부진행설을 <sup>4)</sup> 시사해 주고 있다.



Pho. 3 알카리·골재 반응이 진행되는 일본 YM골재의 반사 현미경 사진

## 4. 결 론

1) 본 실험 대상인 세계 중요 지역 23개 골재 중에서 수출시멘트 알카리 수준 ( $Na_2O$  eq. 0.65%) 에서는 알카리·골재 반응을 일으키는 골재가 존재하지 않았다.

2) 유해한 팽창을 일으키는 몰탈 중의 알카리 함량의 최소치가 각골재 마다 존재하며 몰탈 내의 알카리 함량이 증가하면 몰탈마의 팽창량이 급격히 증가하는 골재가 있으므로 알카리 함량을 높여서 평가 시험할 필요가 있다.

3)  $K^+$ ,  $Na^+$ 의 알카리 이온에 따른 몰탈 팽창량 결과는, 수분에 의한 알카리 유출이 적은 실험실적 실험에서는  $Na^+$  이온 쪽의 팽창량이 큰 것으로 나타났다.

4) 같은 알카리 첨가량이라도  $Cl^-$  이온 알카리 화합물은  $OH^-$  이온 알카리 화합물을 첨가한 경우 보다 초기에는 팽창량이 적으나 장기에서는 몰탈 팽창량이 커진다.

5) 알카리·골재 반응을 일으킨 골재 주위에는 검은 Reacted Rim이 생성되었다.

## References

- 1) 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 (1994)
- 2) 柳場重正, "알카리·실리카 반응에 의한 콘크리트의 팽창 특성과 반응 메커니즘", 세멘트·콘크리트, No. 408, Feb. pp 8~15, (1981)
- 3) 二村誠二, 福島正人, "鹽素 이온과 알카리 실리카 반응에 미치는 영향" 콘크리트 공학 연차 논문 보고서, 12-1, 1990, pp789~794
- 4) Powers, T.C. and H.H. Steinhour, "An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction," Part I. the Chemical Reactions and Mechanism of Expansion, A.C.I., Journal, Vol. 51, No. 2, pp 497~516 (1955)