

# 알카리 환경하에서 유리섬유의 내구성

김태진\*, 김기수\*, 최 통\*

Durability of glass fiber under the alkali environment

T. J. Kim\*, K. S. Kim\*, L. Choi\*

Key words : GF durability, GRC, optical fiber, alkali resistance

## 1. 서론

각종섬유를 연속섬유 보강재로 사용하는 경우, 일반적으로 수지를 매트릭스로 하여 봉제 형상(FRP rod)으로 제조하고 있다. 성형된 섬유는 수지가 섬유의 보호재 역할을 하기 때문에, 콘크리트내의 알칼리와 결연되어 열화가능성이 작다고 고려된다. 그러나, 일반적으로 섬유를 둘러싼 수지는 그 두께가 수  $\mu\text{m}$ 이하로 특히 얕고, 운반이나 보관시에 수지가 물리적 변형 및 자외선에 의한 열화가 일어날 가능성이 높다. 또 알칼리에 의하여 에스테르의 가수분해반응에 따른 폴리머의 부식 등, 수지에 알칼리의 침입을 완전히 막는 것이 불가능하게 여겨진다.

그리고 알칼리에 의하여 FRP rod의 강도저하가 생기는 경우에는 그 원인이 섬유 자신의 열화에 있다고 생각되기 때문에 섬유자체의 내알칼리성을 파악하는 것이 중요하다. 즉 아라미드 섬유와 탄소섬유의 경우는 내화학성이 우수하지만, 유리섬유에 있어서는 알칼리성에 대한 내구성이 현저히 저하되기 때문이다.

또한 유리섬유보강 시멘트 복합재료(GRC, GFRC)는 습윤 환경하에 장기간 노출되면, 초기의 우수한 강도, 인성 및 내구성이 시간경과에 따라 저하된다. 이 내구성의 문제는 일반적으로, 유리섬유 자체가 알칼리성에 민감하여 기인하는 알칼리 침식과, 유리 섬유 스트랜드 내부의 필라멘트간 및 섬유-매트릭스 계면 영역의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 석출에 동반하는 미시적 구조변화의 2 가지 메커니즘으로부터 설명되고 있으며, 각각의 메커니즘에 대한 내구성 개선 방안이 연구되고 있다[1].

아울러 최근 건축.토목분야에 광섬유(optical fiber) 센서의 적용성 연구가 활발해지고 있기 때문에 시공 또는 취급시 광섬유 센서의 최선단부 폴리머(coating 부)가 손상을 받게되면, glass 부위가 시멘트 콘크리트에 직접 접촉되기 때문에 내알칼리성 검토가 요구되고 있다.

따라서 유리섬유 자체의 시멘트 콘크리트내에서 열화성을 검토하고자 본 실험에서는 일반 유리섬유, 내알카리성 유리섬유, 광섬유를 대상으로 알카리 용액을 PH별로 제조하여 온도 수준별 침지시켜 시간경과에 따른 섬유의 경시변화를 SEM 및 강도 시험을 통하여 검토하였다.

---

\* 쌍용 중앙연구소

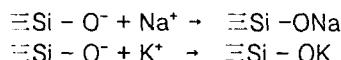
## 2. Glass-Silica 반응

유리섬유보강 시멘트 복하체(GRC)에서 유리섬유-시멘트 페이스트 계면 및 필라멘트 사이에 다량의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  석출이 발생되어 이것이 GRC의 취성화의 원인이 되고 있다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  석출은 강섬유-시멘트 페이스트 계면에서도 일어나며, 유리섬유 시멘트 페이스트 계면 및 필라멘트간의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  석출이 필연적이므로 massive한 상태는 없어도 GRC 취성화가 발생될 수 있으며,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의하여 유리섬유가 화학적 침식을 받아서 열화되기 때문에 인장 및 휨 특성이 저하되어 취성화를 일으키는 것이다.

이때 알칼리-실리카(alkali-silica reaction)반응의 매카니즘[2]은 Fig.1에서와 같이 설명 할수있다. 비록  $\text{SiO}_2$ 는 안정한 광물이지만 PH가 높은 용액에서는 용해도가 크게 증가된다. 즉 용해도가  $\text{PH}=7$ 에서 결정질 실리카 5ppm, 비정질 실리카 100ppm인반면,  $\text{PH}>10$ 에서는 결정질 실리카 100ppm, 비정질 실리카 1000ppm으로 급 증가된다.

1)  $\text{OH}^-$ 이온농도가 높게되면 실리카의 시독산 결합이 절단되고, 용출된 실리카는  $\text{OH}^-$ 이온농도가 현저히 높은 경우에는 실리케이트 이온( $\text{Si(OH)}_6^{2-}$ ) 상태로 되지만 용액의 PH가 11이하에서는  $\text{Si(OH)}_4^-$ 라는 모노머가 주체가 된다

2) 이 모노머는 콘크리트 세공 용액중의  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 등이 촉매로 작용하여 알카리 규산염겔을 형성한다



3) 알카리 규산염 체적은 반응전에 실리카와 수산화 알카리 용액의 체적보다도 작게되나 시간이 경과하면 물을 흡수하여 팽윤하고 콘크리트 내부에 국부적으로 팽창압을 발생시킨다

4)수분 흡수에 의한 팽창 거동은 젤이 생성하는 시기와 물이 공급된 시기와의 상대적 관계, 젤조성, 수산화칼슘의 생성량, 구속 압력등에 의하여 다르며, 알카리 함량이 많은 시멘트를 사용한 콘크리트중에 시멘트 경화조직은 저알카리의 시멘트를 이용한 경우와 비교하여 다공질 확률이 높은데 이것은 시멘트중의 알카리가 많게되면 C-S-H gel의 조직이 불균질하게 되고 젤입자간에 모세관 공극이 잔류하게 되어 알카리의 확산이동을 쉽게하며 알카리 실리카 반응 진행은 이런면에서 촉진된다

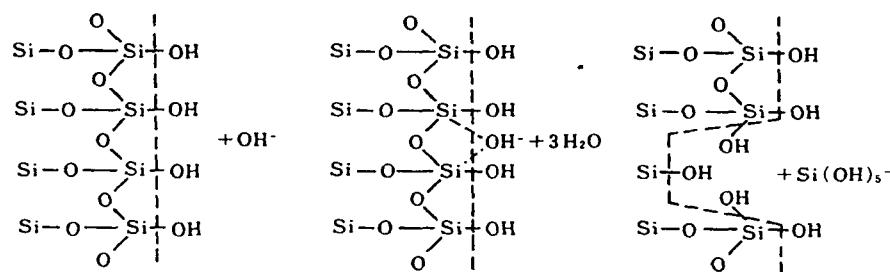


Fig.1. Reaction mechanism of alkali-silica reaction.

전형적인 유기계 유리는 비정질의 silicon-oxygen network 구조를 갖고 있지만 이것을 fiber로 하면 matrix 보다 탄성계수가 크진다. 반면 alkaline 환경하에서 노출되면 필라멘트 직경이 작을수록 급속하게 강도와 무게가 감량된다. 이과정은 alkaline pore solution에서 고농도화가된  $\text{OH}^-$ 이온에 의하여 glass network 구조에서 network 구조가 파괴되고 glass 표면이 손상을 받으며 유리표면에 침식반응의 생성물이 분해 또는 축적되는것이다.

### 3. 실험 방법

#### 3.1 PH 별 알카리 수용액 제조

Table 1.에서와 같이 PH 수준별 알카리 용액은 실제 시멘트 페이스트(PH 12.5-13)을 고려하여 PH 10, 12, 14 수준으로 제조하였으며, 비교적 용해도가 큰 NaOH(first grade)을 이용하였다.

그리고 시멘트 페이스트와 유사한 분위기 조성을 만들기 위하여 Ca(OH)<sub>2</sub> 시약을 사용 PH 12 수준을 만들었다. 그리고 PH 별 용액 제조후 PH 미터(ORION 920A)로 실제 PH를 측정을 하였으며, 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. PH value of various alkaline solution

항 목	PH 10	PH 12	PH 14
Ca(OH) <sub>2</sub>	-	12.1	-
NaOH	10.5	12.5	13.8

#### 3.2 섬유종류

실험에 사용된 유리섬유는 E glass(Vetrotex, P122-2200, 섬유직경 15 μm) 와 ARG(Vetrotex, 섬유직경 17 μm)섬유의 번들(bundle)형상을 이용하였고, Optical fiber(LG acrylate coated single mode fiber)의 형상은 Fig. 2와 같이 코팅을 벗기지 않은 원상태(섬유직경 250 μm) 와 polymer coating을 임의로 제거한 수준(섬유직경 125 μm)을 선정하였고, 기타 알카리 환경에 매우 안정한 Carbon fiber(Toray, T-800, 섬유직경 7 μm)등 총 5 수준을 선정하였다.

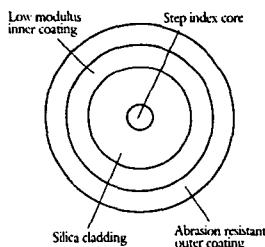


Fig. 2 Description of optical fiber(acrylate coated single mode fiber[3])

- a) Core diameter 8.3 μm,
- b) Cladding diameter 125± 2.0 μm,
- c) Coating diameter 245± 10 μm

#### 3.3 실험방법

섬유종류별 각각 제조된 PH 수준별 알카리 용액에 각각 섬유번들 또는 모노필라멘트 갯수 200 개씩 넣고 실온과 40°C 건조기에 보관하며, 시간 경과(6시간, 12시간, 24시간, 3일, 7일, 14일, 28일, 56일)마다 시료갯수 10 개씩 샘플링하여 종류수로 세정하고 데시케이터에 1일 보관후 SEM 관찰 및 인장강도 시험을 실시하였다.

섬유인장강도는 섬유 1 가닥씩(필라멘트) JIS R 7601 방법에 따라 Instron 4467(capacity 5Kgf) 장비를 이용하여 샘플 수준당 8 개씩 재하속도 0.5mm/min 으로 측정하였으며 8 회 측정하여 중간값 5 개의 평균값을 취하였다.

그리고 세정된 3 개의 모노필라멘트를 가지고 섬유표면에서의 알카리 접촉에 의한 계면반응성 및 섬유열화정도를 관찰하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 유리섬유의 알카리성 환경하에서 경시변화

유리섬유의 알카리성 용액하에서 경시변화관찰은 실온과 하절기 온도상승을 고려하여 40°C의 2수준을 선정 비교 검토하였다. 40°C의 경우에 일반유리섬유(E glass)는 3일 침적시 Fig.3.(a), (b), (c)에서와 같이 섬유의 침식을 받아 표면이 손상받고 있으며, 7일(d), (e), (f)에서는 많은 부분이 침식당하여 반응이 일어나 표면일부에 수화물 형상이 나타나고 있다. 반면 8주(Fig.3.g, h, l) 정도 시간이 경과되면 PH가 클수록 침식정도가 매우 심하며, PH14의 경우는 거의 다 침식에 의한 손상을 받는 것으로 나타났다. 즉 침식공이 생성되고 단면이 감소된 것으로 관찰되기 때문에 이로인한 기계적강도가 큰 폭으로 저하되었을 것으로 추정되며, 알카리-실리카 반응의 잔재물이 섬유표면에 수화물 형상으로 대량 부착된 것이 관찰되었다.

아울러 PH=12 Ca(OH)2 용액에서 8주 침지실험 결과도 매우 많은 부분의 표면이 손상을 받고 있는 것으로 관찰되었다. 그리고 실온에 보관한 일반유리섬유역시 40°C보다는 손상정도가 작지만 많은 부분이 침식을 당하였고, 8주 알카리 용액에 침지후 침식정도는 시료 40°C 수준의 2주~4주 정도에서 침식당한 결과와 유사하였다.

반면 내알카리성 유리섬유(ARG)의 경우에는 Fig.3.(j)~(l)과 같이 온도수준에 관계없이 침식흔적없이 8주까지는 표면상태가 매우 청결히 유지되었으며, 알카리 수용액에 매우 안정한것으로 나타났다.

또한 비교시험차원에서 검토한 탄소섬유의 경우에는 표면상태가 매우 청결한것으로 보아 알카리 용액으로부터 어떠한 영향도 받지않은 것으로 확인 되었다.

그리고 광섬유의 경우에 SEM 관찰 결과는 피복의 손상에 관계없이 표면이 매우 깨끗하였으며, 침식을 전혀 받지않은 것으로 관찰되었다. 즉 SiO2 순도가 높고 불순물이 적기 때문에 OH-에 의한 침식영향이 작은 것으로 추정되었다.

상기의 결과로 볼 때 시멘트 콘크리트내에 유리섬유를 보강시 일반유리섬유의 경우에는 섬유자체의 많은 부분이 침식을 받을수 있기 때문에 침식방지를 위한 첨가제류 및 요구 시멘트 광물의 변경, 저알카리함량 시멘트등 선정이 신중히 검토되어야 하며, ARG 섬유나 기타 알카리용액에 안정한 섬유를 사용함이 필요하다.

그리고 시멘트 콘크리트 구조물내 광섬유 센서를 매립하여 계측시스템으로 활용시 광섬유 피복부위가 비록손상을 받았을지라도 시간경과에 따라 섬유자체의 glass 부(SiO2 cladding)가 시멘트에 의하여 침식을 거의 받지않는 것으로 볼수있기 때문에 장기적 사용이 기대된다.

### 4.2 섬유 인장시험

일반 유리섬유의 알카리 용액내 침지 실험이 섬유번들을 가지고 하였으나 실험후 관찰결과 필라멘트의 직경이 차이가 크고, 침식의 영향이 매우 크기 때문에 기계적 강도의 급저하로 인장강도 측정이 곤란하였으며, ARG 와 탄소섬유는 알카리 용액내에서 거의 표면에 대한 침식변화가 없어서 인장시험을 생략하였다.

반면 광섬유의 경우 single mode 섬유이므로 섬유직경이 일정하고 glass 부가 직접 시멘트 콘크리트와 접촉할수있기 때문에 표면부위는 청결해도 손상을 받을수 있다는 가정하에 실험을 실시하였으며 그결과 Fig. 4 에 나타내었다. 그결과 PH=14에서 광섬유센서의 피복이 손상을 받지않은 경우에, 시간경과에의한 인장강도변화는 초기에 급격히 저하되다가 7일이후에는 매우 완화되는 것으로 나타났다. 이것은 아크릴수지 코팅이 강알카리 용액에 의하여 서서히 침식되는 것을 의미한다. 그리고 피복이 손상된 경우에는 피복강도를 제외하면 그의 유사하게 나타났으며, 저하율은 역시 매우 작게 나타났다.

따라서 시공시 또는 센서 매립시 광섬유 센서의 아크릴 수지부가 손상을 받아 피복이 제거되거나 silica cladding부와 시멘트 콘크리트의 반응성이 매우 낮게될것으로 판단된다.

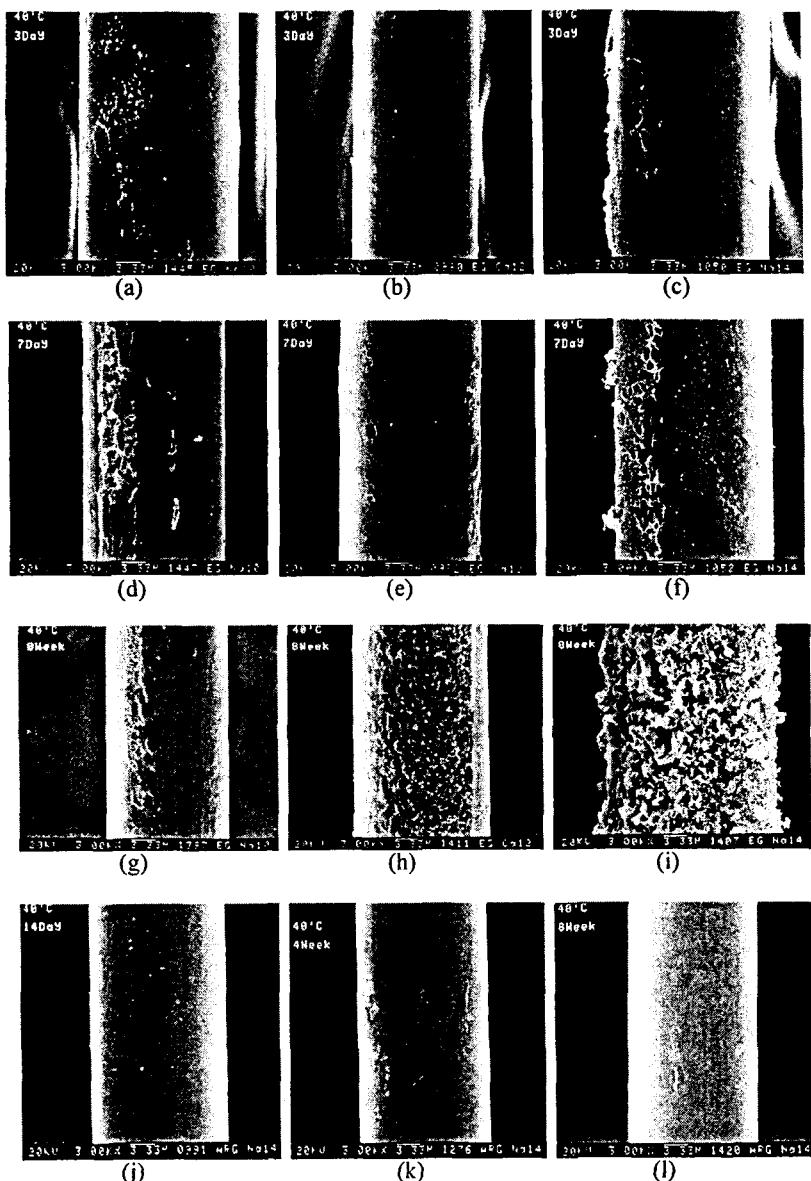


Fig. 3. SEM observations of glass fibers surface after passing times in alkali solution ;  
 (a)-(I) : E glass fiber, (j) ~ (l) : ARG fiber

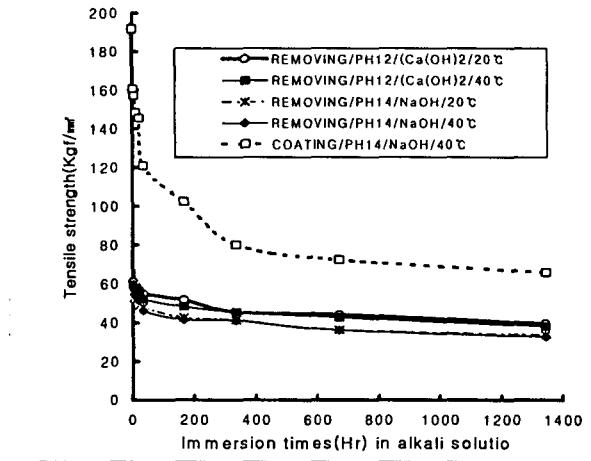


Fig. 4. Tensile strength and immersion times in alkali solution of optical fiber.

## 5. 결 론

유리섬유의 알카리 환경하에서 표면경시변화에 따른 내구성 검토결과 다음과 같은 결과를 추론하였다.

- 1) 일반유리섬유(E-glass)의 경우 알카리 용액에 침적시 침적 2일부터 섬유표면에서 알카리-실리카반응이 표출되기 시작하여 급격히 진행되는 것을 알수 있었고, 반면 내알카리성 유리섬유(ARG)의 경우에는 8주정도에서 서서히 반응이 진행 되는것으로 관찰되었다.
- 2) 탄소섬유는 알카리 용액에 매우 안정한것으로 확인되었다.
- 3) 광섬유의 경우는 섬유의 보호용 외부 폴리머가 파손에 관계없이 내알카리성이 매우 크게 나타났으며, 즉 시멘트 콘크리트내에 매립시 장시간 사용이 가능할 것으로 추정된다.

## 참고문헌

- 1) T. uomoto and F. Miyazaki " Properties of fiber reinforced plastic rods for processing tendons of concrete(7)", SEISAN-KENKYU, Vol.45(9), 1993, p53-57
- 2) 소림일보와 3인, "알카리 골재반응의 진단", (일)임북출판, 1990
- 3) LG Fiber Optic Catalogue