

플루오르화에 의해 표면개질된 탄소섬유의 시멘트 매트릭스 내 매입인발거동

Effect of Fluorination on Pull-out Response of Carbon Fiber Embedded in Cement Matrices

전 에스더* 한 병 찬** 양 일 승** 박 완 신*** 이 영 석*** 윤 현 도****
Jeon, Esther Han, Byung-Chan Yang, Il-Seung Park, Wan-Shin Lee, Young-Seak Yun, Hyun-Do

ABSTRACT

This paper aimed at the development of hydrophilic carbon fiber with improved tensile strength and ductility, numerous single fiber pullout tests from different cement matrices were performed. Fiber debonding and pullout have a large influence on the tensile stress - crack opening behavior of fiber concrete. Both debonding and pullout depend on the quality of the matrix, as well as on the embedded length of the carbon fiber. In this paper, all fiber pullout tests were carried out using high strength carbon fibers, both without fluorinated and with fluorinated carbon fiber.

1. 서론

최근 건축물의 LCC 개념에 비추어 내구성 향상을 위한 브수보강재료 또는 고 내구성의 건설재료 개발에 대한 욕구와 그 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 관점에서 고인성 섬유보강시멘트복합체(High Performance Fiber Reinforced Cement Composites, 이하 HPRCCs)는 취성적인 시멘트 매트릭스를 섬유로 보강함으로써 획기적으로 인성능력을 개선시킨 새로운 건설재료 중 하나라고 할 수 있다. 시멘트 복합체에 고인성 특성을 부여하기 위해서는 복합체에 발생하는 균열을 섬유로 적절하게 보강하여 균열이 국부적으로 집중되지 않도록 하여 미소균열을 폭넓게 확산시킴으로써 복합체에 변형경화 특성을 갖도록 하여야 한다. 또한 균열면에 교차되는 섬유는 시멘트 매트릭스에 적정하게 정착될 수 있도록 강하고 길어야 한다. 시멘트 복합체 내에서 인장응력은 섬유와 섬유를 둘러싸고 있는 매트릭스 사이의 계면에 전단응력으로 정의할 수 있는 계면 부착력을 통해서 전달된다. 그러므로 섬유-매트릭스사이의 부착력은 고인성 섬유보강 복합체 내에서 합성작용의 매우 중요한 요소가 된다. 이러한 부착은 시멘트 복합체와 섬유의 물리/화학적 접촉, 마찰저항, 섬유의 기하학적 조건이나 형태에 관련되는 기계적 요소에 의해 좌우되며, 시멘트 복합체내 단일섬유의 매입인발(Pull-Out)시험을 통하여 정량화 할 수 있다. 그러나 탄소섬유 등과 같은 소수성을 갖는 섬유는 기본적으로 시멘트 매트릭스와의 부착성능이 친수성을 갖는 재료에 비하여 낮은 것이 사실이며 이러한 섬유의 표면을 개질함으로써 부착성능을 개선하려는 일련의 연구가 진행 중이다.

그러므로 본 연구에서는 탄소섬유의 표면에 갖는 소수성을 개선함으로써 섬유와 시멘트 매트릭스의 부착강도를 증가시키기 위한 표면개질 방법으로 플루오르화(Fluorination)기법을 적용하고자 하였다. 또한 플루오르화 정도에 따른 탄소섬유의 매입인발거동을 평가하기 위하여 4가지 수준의 플루오르화 정도를 정하여 플루오르화 처리를 하지 않은 시험체와 비교·분석하였다. 이를 통하여 탄소섬유의 적정 표면 개질 정도를 찾아 HPRCCs를 제조하기 위한 기초 자료로 제시하고자 하였다.

* 정회원, 충남대 대학원 석사과정

** 정회원, 충남대 대학원 박사과정

**** 정회원, 충남대 건축공학과 교수, 공학박사

** 정회원, 충남대 건축공학과 강사, 공학박사

**** 정회원, 순천대학교 화학공학과 교수, 공학박사

본 연구는 건설교통부 2003년 건설핵심기술연구개발사업 연구비 지원(과제번호 03산학연A10-01)에 의한 연구의 일부임

2. 플루오르화(Fluorination)의 개념

플루오르화는 불소가스를 재료의 표면에 직접 흘려 넣음으로써 재료의 표면에 불소원소를 삽입 혹은 치환시키는 반응으로 불소로 처리된 재료의 표면은 다양한 기능성을 갖게 된다. 불소는 대부분의 원소 및 재료와 반응하기 때문에, 플루오르화는 ① 대부분의 무기·유기 재료의 표면처리에 응용 가능하고 장치가 간단하며, ② 불소가스의 확산에 의해 표면처리가 진행하므로 재료의 형태에 관계없이 복잡한 소재의 표면처리가 가능하다. 또한 ③ 처리조건을 쉽게 변화시킬 수 있으며, ④ 조건에 따라 친수성 혹은 발수성을 부여할 수 있는 장점을 가지고 있다. 상기와 같이 다양한 특징을 갖는 플루오르화는 불소가스 단독 혹은 불소가스와 비활성가스를 혼합하여 사용하는 fluorination과 불소가스와 산소가스의 혼합가스를 사용하는 oxyfluorination으로 구분된다. 이러한 fluorination의 용도 중에서 가장 중요한 것은 탄화수소 고분자로부터 불소고분자의 합성과 탄화수소 고분자의 표면을 불소고분자 표면으로 변화시키는 것이다.¹⁾

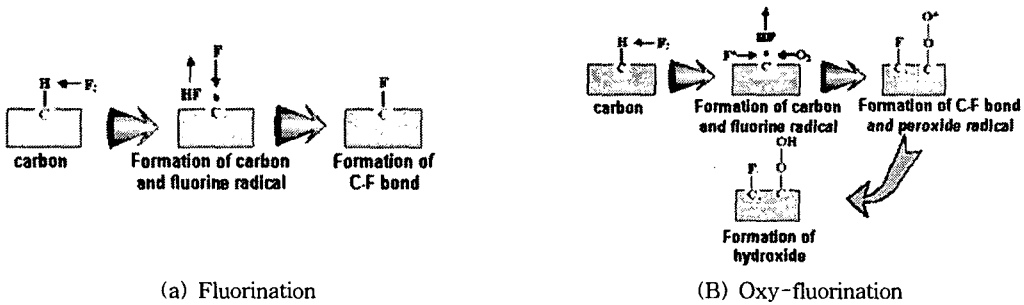


그림 1 플루오르화의 메카니즘^{3,4)}

3. 실험 계획 및 방법

표 1은 본 연구의 실험계획을 나타낸 것으로 탄소섬유의 플루오르화정도, 물시멘트비, 매입길이를 변수로 하여 실험계획을 하였고 본 연구에 사용된 시멘트는 1종 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며, 잔골재의 경우 조립률 2.64, 입도 0.1~0.3mm의 규사를 사용하였다. 플라이애시는 분말도 2976cm²/g의 보령산 제품을 사용하였으며, 고성능 감수제는 폴리카르본산계 제품을 사용하였다. 또한 본 연구에 사용된 탄소섬유의 물리적 성질을 표 2에 나타내었고, 플루오르화처리 전후의 형상과 섬유 분산정도를 그림 2, 3에 나타내었다. 시멘트 매트릭스의 비빔은 그림 4와 같다.



그림 2 탄소섬유의 형상(SEM)
(a) 플루오르화처리 전 (b) 플루오르화처리 후

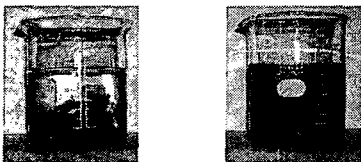


그림 3 섬유의 분산정도
(a) 플루오르화처리 전 (b) 플루오르화처리 후

표 2 탄소섬유의 물리적성질

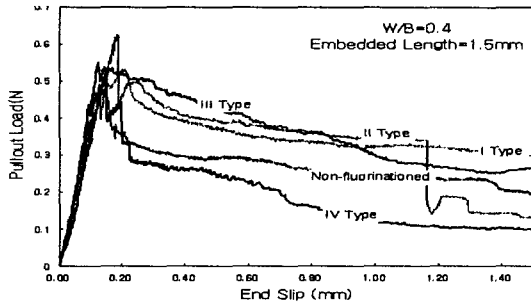
직경 (μm)	길이 (mm)	형상비	인장강도 (MPa)	탄성계수 (Gpa)
7	6	857	3500	120

표 1 실험계획

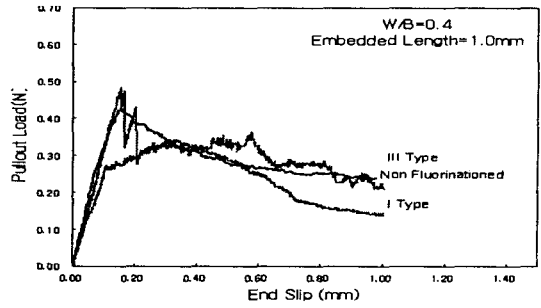
Specimen ^{*1)}	W/B (wt.)	플루오르화 정도 ^{*2)}	S/M (vol.)	FA/B (wt.)	Embedded Length (mm)
CF0.4-3.0-O	0.4	-	0.25	0.20	3.0
CF0.4-1.5-O	0.4	-	0.25	0.20	1.5
CF0.4-1.0-O	0.4	-	0.25	0.20	1.0
CF0.5-3.0-O	0.5	-	0.25	0.20	3.0
CF0.5-1.5-O	0.5	-	0.25	0.20	1.5
CF0.5-1.0-O	0.5	-	0.25	0.20	1.0
CF0.4-1.5-I	0.4	I	0.25	0.20	1.5
CF0.4-1.5-II	0.4	II	0.25	0.20	1.5
CF0.4-1.5-III	0.4	III	0.25	0.20	1.5
CF0.4-1.5-IV	0.4	IV	0.25	0.20	1.5
CF0.4-1.0-I	0.4	I	0.25	0.20	1.0
CF0.4-1.0-III	0.4	III	0.25	0.20	1.0

*1) CF(Carbon Fiber)0.4(W/B Ratio)-3.0(Embedded Lengths)-I(플루오르화 정도)

*2) 상은 20°C에서 10분간 반응 (등급 : F2 : 표준 에어 bar); I=(0.1:0.9), II=(0.1:0.4), III=(0.2:0.8), IV=(0.2:0.6)

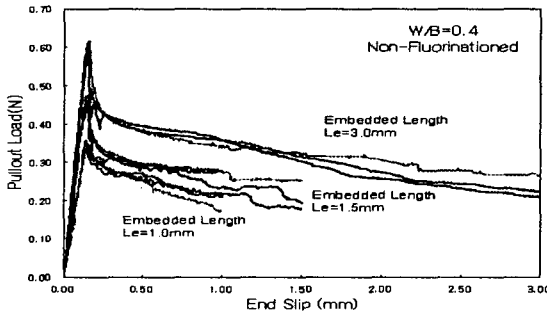


(a) W/B=0.4, Le=1.5mm

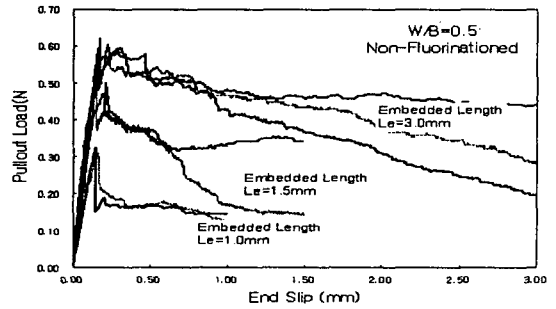


(b) W/B=0.4, Le=1.0mm

그림 4 플루오르화 정도에 따른 영향

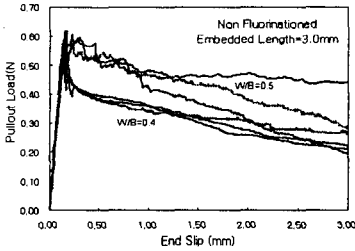


(a) W/B=0.4, Non fluorinated

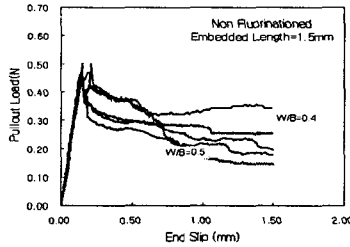


(b) W/B=0.5, Non fluorinated

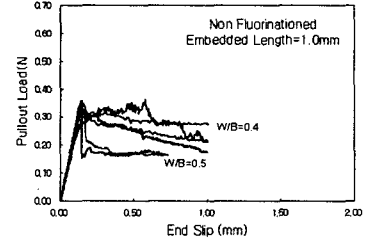
그림 5 매입길이의 영향



(a) Le=3.0mm, Non fluorinated



(b) Le=1.5mm, Non fluorinated



(c) Le=1.0mm, Non fluorinated

그림 6 물결합재비(W/B)의 영향

4. 실험결과

그림 4는 플루오르화에 의한 표면개질 정도에 따른 단일섬유의 매입인발거동 특성을 나타낸 것이다. 매입길이가 1.5mm인 시험체(그림 4(a))를 분석해보면, 플루오르화 처리가 IV타입인 시험체를 제외하고 모든 시험체에서 부착강도가 플루오르화 처리가 되어 있지 않은 시험체에 비하여 증가하고 또한, 최대하중이후 완만한 하중저하를 나타내었다. 가장 높은 부착강도 특성을 보인 표면개질 정도는 플루오르화 II로 나타났지만 IV타입에서는 최대하중이후 급격한 섬유 파단과 함께 강도가 감소됨을 알 수 있었다. 매입길이가 1mm인 시험체의 경우(그림 4(b))에 있어서도 이와 같은 현상은 동일하게 관찰되었다. 플루오르화에 의한 적정 표면개질정도를 분석하기 위하여 매입인발 거동시의 일량을 분석하여 표 3에 정리하였다. 표로부터 표면개질 II타입인 CF0.4-1.5-II 시험체는 $0.0042N \cdot mm$ 로써 표면개질 되지 않은 CF0.4-1.5-0($0.0022N \cdot mm$)시험체 및 III, IV타입($0.0024, 0.0025N \cdot mm$) 보다 우수한 사실을 알 수 있었다. 이를 통하여 표면개질 II타입이 탄소섬유의 부착거동을 향상시키는데 가장 적절한 것으로 판단되었다.

표 3 실험결과

Specimen	Embedded Length(mm)	P_u (N)	δ_u (mm)	Pullout work (N · mm)	$0.8P_u$ (N)
CF0.4-3.0-O	3.0	0.6160	0.1498	0.027576	0.4928
CF0.4-1.5-O	1.5	0.4600	0.1427	0.021506	0.3680
CF0.4-1.0-O	1.0	0.3396	0.1370	0.013602	0.2717
CF0.5-3.0-O	3.0	0.6034	0.2217	0.030950	0.4827
CF0.5-1.5-O	1.5	0.5034	0.1498	0.023154	0.4027
CF0.5-1.0-O	1.0	0.3092	0.1547	0.016583	0.2473
CF0.4-1.5-I	1.5	0.5298	0.2042	0.026635	0.4238
CF0.4-1.5-II	1.5	0.6219	0.1873	0.041531	0.4975
CF0.4-1.5-III	1.5	0.5502	0.1264	0.023310	0.4401
CF0.4-1.5-IV	1.5	0.5285	0.1498	0.024320	0.4228
CF0.4-1.0-I	1.0	0.4817	0.1548	0.024781	0.3854
CF0.4-1.0-III	1.0	0.4248	0.1541	0.020251	0.3399

그림 5에는 플루오르화 처리를 하지 않은 탄소섬유의 매입길이별 인발거동특성을 나타내었다. 시멘트 매트릭스의 W/B=0.4인 시험체(그림 5(a))의 매입길이별 거동을 분석하면 섬유 매입길이가 증가할수록 매입인발 강도 또한 증가하는 것을 알 수 있으며 이러한 경향은 W/B=0.5인 시험체에서도 동일하게 나타났다(그림 5(b)). 또한 동일조건에서 W/B가 낮은 경우의 부착강도가 큰 것으로 관찰되었다.

플루오르화 처리를 하지 않은 탄소섬유의 물결합재비에 따른 매입인발거동특성을 그림 6에 나타내었다. 모든 시험체에서 물결합재비에 상관없이 최대하중은 유사한 것으로 나타났지만 물결합재비가 0.5인 경우의 시험체에서 최대하중이후 완만한 하중저하가 나타나는 것을 알 수 있었다. :

5. 결론

고인성 시멘트 복합재료를 제조하기 위하여 본 연구에서 사용하고자 하는 탄소섬유의 부착특성을 파악하고자, 단일 섬유의 매입 인발실험을 수행하였으며, 플루오르화를 통한 섬유의 표면 개질 정도에 따른 섬유의 부착 거동 특성을 분석함으로써 표면개질 정도를 결정하고자 한 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 플루오르화처리를 통하여 탄소섬유의 표면을 소수성에서 친수성으로 개질함으로써 시멘트 매트릭스 내의 탄소섬유의 부착강도를 개선시킬 수 있다.
- (2) 플루오르화 처리를 하지 않은 시험체는 섬유의 매입인발하중-미끄러짐 거동에서 탄소섬유와 시멘트 매트릭스의 부착특성 및 미끄러짐에 의한 점착력 상실로 최대인발하중이후 급격한 하중감소를 보이나, 플루오르화 처리를 한 시험체의 경우에는 최대인발하중이후 완만한 하중감소를 보였다.
- (3) 시멘트 매트릭스의 강도가 증가할수록, 단일섬유 매입길이가 증가할수록 매입인발 하중은 증가하는 것으로 나타났으며 인발하중의 최대값은 단일섬유의 인장파단강도와 같다.
- (4) 플루오르화를 통한 탄소섬유의 표면 개질 정도는 팬(PAN)계 7 μ m직경 탄소섬유의 경우 상온에서 불소 : 공기의 비율을 20 : 80으로 적용하는 II타입이 가장 우수한 부착거동 특성을 보이고 있는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. J. Lagow, J. L. Margrave, "The Controlled Reaction of Hydrocarbon Polymers with Elemental Fluorine", Polymer Letters Edition, Vol.12, pp.177-184 (1974)
2. T. Nakajima, Y. B. Chong, Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials, Marcel Dekker, Inc., pp.381-393 (1995).
3. A. P. Kharitonov. "Practical Applications of the Direct Fluorination of Polymers", Journal of Fluorine Chemistry, Vol.103, pp.123-127(2000)
4. Yoshihiko Ohama, "Carbon-Cement Composites", Carbon, Vol. 27, No5, pp.729-737 (1989)
5. S. Ito, M. Deguchi and K. Suzuki. In semento Gijuesu Nempe 1986, pp479-482 The Cement Association of Japan, Tokyo(1986)