

알칼리 환경에 대한 GFRP 복합재료의 내구성 향상에 관한 연구(1)

박창호* · 김형열** · 박영환** · 문창권*

*부경대학교 신소재공학부

**한국건설기술연구원

Study on the durability improvement of GFRP composites in alkaline environment(1)

CHANG-HO PARK*, HYOUNG-YUL KIM**, YOUNG-HWAN PARK** AND CHANG-KWON MOON*

*Major of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea.

**Structure Research Department, Korea Institute of Construction Technology, Gyeonggi-Do, Korea.

KEY WORDS: GFRP composites 복합재료, durability 내구성, strand type 스트란드 타입, additive 충전제, tensile strength 인장강도

ABSTRACT: The effect of alkaline environmental condition on durability of GFRP composites according to additives has been investigated. Additives used were polyvinyl alcohol (PVA), kaolin and alumina powder. Weight gains increased with immersion time in all GFRP composites at 80 °C. But weight gain of specimen added PVA did not differ through the whole immersion time in both tap water and alkaline solution at 20 and 80 °C. Tensile strength decreased with immersion time in all environment conditions. Tensile strength of GFRP composites regardless of additives decreased rapidly up to 5 days of immersion and then decreased slowly up to 30 days in alkaline solution environment at 80 °C. The weight gains were not much difference in both tap water and alkaline solution at 20 °C. But the ones of GFRP composites added PVA was smaller than the composites without additive in all aqueous at 20 °C. Test strength of GFRP composites added polyvinyl alcohol has improved through the whole immersion time in both tap water and alkaline solution environment at 20 °C.

1. 서 론

최근 산업 전반에 걸쳐 구조물의 유지관리 및 성능 최적화를 위한 새로운 재료의 개발과 적용이 요구되는 가운데, 섬유강화 복합재료(fiber reinforced plastics, FRP)는 기존의 철근, 세라믹 구조재료에 비해 비강도, 비탄성 및 내부식성 등이 우수하여 대체 재료로서 그 이용분야가 폭넓어지고 있다. 특히 건설재료에 있어서는 이러한 이점을 살려 경량화와 수명연장을 위한 섬유강화 복합재료의 사용이 점차 기대되고 있다(A. Abbiassi et al.).

현재 외국에서는 철근 대체 재료로서 콘크리트 구조물에 적용할 수 있는 FRP 보강근의 개발이 활발히 진행 중에 있으며, 우리나라에서도 한국건설 기술 연구원 등에서 2003년부터 열악한 외부환경에 노출, 가설되는 콘크리트 구조물의 보강근으로써 기존재료인 철근을 대체할 수 있는 FRP 보강근의 개발 및 적용기술에 대한 연구를 진행 중에 있다(김형열 등, 2004).

일반적으로 FRP 복합재료는 주변의 온도와 습도, 자외선 및 강한 pH 등의 특정 유해환경요소에 노출되는 경우 복합재료의 매트릭스에 가소화와 체적팽창 등으로 인한 균열이 발생되고 swelling된 수분은 매트릭스와 섬유의 계면에서 복합재료의 화학적 결합을 분리시켜 접합강도(bonding strength)를 저하시키기도 한다. 이러한 손상으로 인해 섬유, 매트릭스 수지 및 계면

등에 열화(degradation)가 발생되어 복합재료의 기계적 성질이 저하된다는 것은 잘 알려진 사실이다(J.W. Chin et al.).

그러나 최근 섬유강화 복합재료의 내구성에 대한 연구는 GFRP laminates을 이용한 수분환경에서 침지시간과 온도가 미치는 영향, GFRP rebar의 다양한 열화환경에서의 내구성에 관한 시험 등은 조사되고 있지만, 특정 유해환경요소에 노출되는 문제를 해결하기 위한 근본적인 대책은 아직 마련되지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 앞서 발표한 특수 환경에 대한 스트란드형 유리섬유/비닐에스테르 수지 복합재료의 내구성 시험평가의 결과를 토대로 중성·알칼리 환경에 대한 strand type의 GFRP 복합재료에 각종 충전제(additive)를 첨가하여 중성·알칼리 환경에 대한 복합재료의 내구성 향상정도를 검토 하였다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 시험편 제작

본 실험에 사용된 강화 섬유는 E-glass fiber (Owens corning fiber glass co. 111A Type 30 Roving, RS300-111A(300tex (g/km))를 사용하였다. 매트릭스는 polyvinylester 수지로, 주제는 HETRON -922LV(쥬에이피에스)를, 경화제는 저온경화제, 중온경화제, 고온경화제를 함께 사용하였다. mixing을 충분히 한 후 내구성 향상을 위하여 polyvinyl alcohol, kaolin, alumina powder 3종류의 충전제를 매트릭스에 첨가하였다. 이때의 수지,

교신저자 문창권: 부산광역시 남구 용당동 산100번지

051-620-1654 moonck@pknu.ac.kr

저온경화제, 중온경화제, 고온경화제, 충전제의 배합비는 차례대로 100:0.5:0.5:10의 중량비로 혼합하였다.

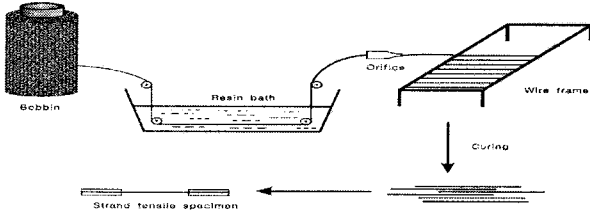


Fig. 1 Making processes of tensile specimen

인장시험을 위한 strand type의 시험편을 제작하기 위해 충분히 혼합된 수지는 진공오븐을 이용하여 상온에서 15분간 탈포시켜 resin bath에 준비하였다. Fig. 1과 같이 유리섬유 bundle을 롤러 가이드가 설치된 resin bath에 함침시킨 후 섬유를 유리 orifice에 통과시킴으로서 섬유의 중량 함유율이 40~50wt.%가 되도록 잉여 수지를 제거하였다. 함침된 bundle은 준비된 wire frame에 감아 80℃의 열처리오븐에 넣어 10분간 중온경화 시킨 후, 130℃까지 승온하여 10분간 고온경화 시켜, 130℃의 가압열처리오븐에 넣어 질소 5기압을 30분간 유지시킨 후 로냉하였다.

경화가 완료된 시험편을 wire frame에서 일정한 길이로 잘라내어 strand type의 시험편을 제작하였다. 이때 만들어진 시험편의 상태에 따라 시험결과의 정도가 크게 좌우되기 때문에 광학 현미경으로 표면을 관찰하여 양호한 시험편만을 선별한 뒤, 시험을 행하였다.

2.2 내구성 향상시험

내구성 향상시험은, 1차 실험으로 충전제에 따른 4가지 조건으로 제작한 strand type의 시험편을 각각 나누어 항온오븐에 넣고 시험온도 80℃의 알칼리 환경조건에 단기간(30일)동안 침지시켜 가속화된 환경에서의 내구성 향상정도를 비교하여 내알칼리성이 향상되는 충전제 조건을 관찰하였다.

2차 실험에서는 내알칼리성이 향상되는 충전제 조건을 검토하여 20℃, pH7 정도의 중성(tap water) 환경조건과 알칼리(alkaline) 환경조건에 단기간동안 침지시켜 내구성 향상정도를 비교검토 하였다. 이때 알칼리 환경조건은 0.16%Ca(OH)₂ + 1%NaOH + 1.4%KOH의 용액을 사용하여 pH12~13 정도로 콘크리트 내부의 pH와 동일시하여 묘사하였다.

2.3 무게변화를 측정

각종 충전제를 첨가하여 제작된 strand type의 시험편을 내구성 시험 조건에 따라 1차 실험으로 80℃ 알칼리 환경조건에 일정시간 침지시킨 후의 무게변

화율을 측정하였으며, 충전제를 첨가하여 내구성 향상을 가져온 충전제 조건과 no additive 조건으로 20℃ 중성, 알칼리 환경조건으로 2차 실험을 행하여 동일하게 측정하였다.

이때, 무게변화율은 각 조건별로 10개의 기준 시험편을 정하여 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30일 간격으로 인장시험과 병행하여 측정하였다. 그리고 기준 시험편의 무게 측정은 환경조건에서 빼어 내자마자 표면의 수분을 제거하고 10분 후를 기준으로 0.0001g의 정밀도를 가진 전자저울(AT400, Mettler)을 사용하여 측정하였다. 무게변화율(%)은 (1)식으로 구하였다.

$$\emptyset(\%) = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, \emptyset 는 무게변화율, W_i 는 일정시간 침지 후의 시험편의 무게, W_0 는 침지 전 80℃에서 72시간 건조시킨 시험편의 초기무게이다.

2.4 인장강도 측정

80℃ 알칼리 환경의 용액에 일정시간 침지시킨 후, 건져낸 strand type의 시험편은 Fig. 3과 같이 시험편이 인장시험 시 chuck 부분에서 손상을 입는 것을 방지하기 위해 양단에 접착제를 이용해 종이 tab을 부착시켜 인장 시험편으로 제작하였고, 인장시험기의 지그(jig) 안쪽으로 가축 판을 부착시켜 시험편의 손상과 응력집중을 최대한 감소시켰다.

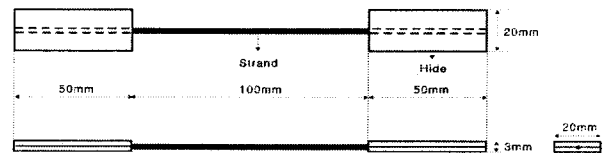


Fig. 2 Schematic of tensile specimen

인장시험은 Micro 350, Testometric Materials Testing Machines의 인장 시험기에서 실시하였으며, 이때 cross head speed는 2mm/min, 게이지 길이(gauge length)는 100mm로 하였다.

또한 인장 시험기의 상하 시험편 고정부에 마찰계수가 큰 천연 소가죽을 부착하여 chucking 할 때에 strand type 시험편의 접촉부 손상과 응력집중을 최소화하였다.

인장 시험은 상온에서 행하였으며 시험에 사용된 각 조건별 시험편의 수는 10개로 하였다. 인장강도의 계산은 수지가 섬유에 비해 인장강도가 매우 작으므로 수지의 기여 분은 무시하고 최대 인장하중을 strand 섬유다발의 단면적만으로 나누어 구하

였다. 그리고 선밀도를 부피밀도(2.54cm³)로 나누어 0.00119cm²의 strand 섬유다발의 단면적을 구하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 무게변화를 측정

Fig. 3, 4는 충전제를 첨가한 strand type의 GFRP 복합재료 시험편을 여러 환경조건에서 일정시간 침지시킨 후 침지시간에 따른 무게변화율을 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 polyvinyl alcohol 조건의 경우 다른 세 조건에 비해 거의 무게변화율을 보이지 않았다. 이는 후술하겠지만, 4종류의 충전제 조건 중 보다 높은 인장강도 값을 가져오는 요인으로 여겨진다. 그러나 kaolin 조건에서는 침지시간 2일까지 높은 무게변화율을 보였으나 그 이후부터 거의 무게변화율을 보이지 않고 0.07~0.08wt.% 정도에 수렴하였다. 또한 no additive 조건은 적은 무게변화율의 증가를 보였다. Alumina powder 조건은 전반적으로 급격한 무게변화율의 증가를 보였다. 이는 strand type 시험편의 표면을 관찰해 보았을 때 Fig. 8, 9, 11, 12에서처럼 표면의 섬유와 수지 사이에서 발생한 횡 방향으로의 미세균열과 macro, micro void와 같은 결함에 의한 수분의 침투 및 매트릭스 수지에 발생한 자유체적으로의 수분확산, 섬유와 수지사이의 표면적 증가로 인해 이와 같은 현상이 발생한 것으로 사료된다.

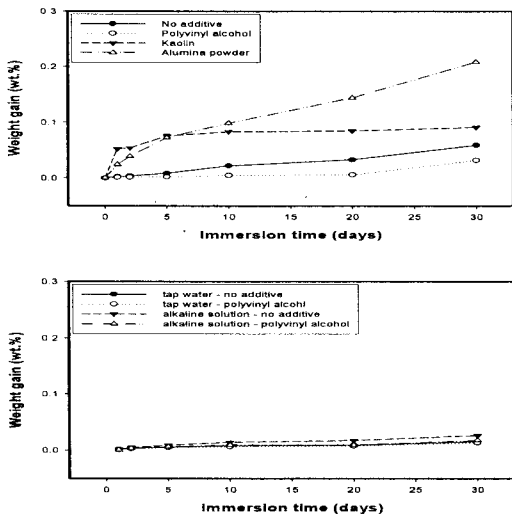


Fig. 4 Weight gain of GFRP composites as a function of immersion time in both tap water and alkaline solution environment at 20°C

3.2 인장강도 측정

Fig. 5, 6은 충전제를 첨가한 strand type의 GFRP 복합재료 시험편을 여러 환경조건에서 일정시간 침지시킨 후 침지시간에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 주목할 것은 충전제를 첨가한 4조건 모두 침지 전의 인장강도 값에서 차이를 보였으며, 전반적으로 침지 후의 충전제를 첨가한 4조건 모두 2일까지는 급격한 감소경향을 보였고 그 이후부터 30일까지는 점차적인 감소경향을 보였다. 이는 Fig. 8에서처럼 80°C 환경에서의 수분흡수에 따른 무게변화율의 증가와, 취약한 알칼리 환경에의 직접적인 노출에 의한 유리섬유 자체의 알칼리 이온에 의한 손상, 비교적 내식성이 뛰어난 vinylester resin이지만 일반적인 열경화성 수지의 산과 알칼리에의 취약성을 감안했을 때 매트릭스 수지의 열화 등의 복합적인 영향에 의한 감소로 여겨진다.

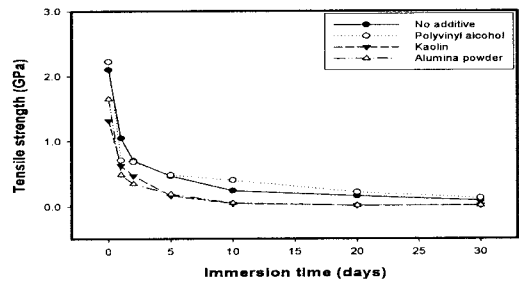


Fig. 5 Tensile strength of GFRP composites as a function of immersion time in alkaline solution environment at 80°C

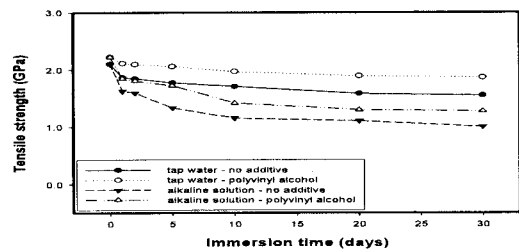


Fig. 6 Tensile strength of GFRP composites as a function of immersion time in both tap water and alkaline solution environment at 20°C

3.3 표면 관찰

Fig. 7은 환경처리 전의 GFRP 복합재료 표면 전자 현미경 사진을 나타낸다. 모든 환경조건에서 침지시간이 길어짐에 따라 시험편 표면이 열화되는 것을 볼 수 있었다. 80°C 환경조건의 Fig. 8에서 polyvinyl alcohol을 충전제로 사용한 경우가 다른 것에 비

해 적게 열화되는 것을 알 수 있었으며, kaolin, alumina powder의 경우 많은 횡단면 크랙이 형성된 것을 볼 수 있었다.

그리고 20°C 환경조건의 Fig. 9의 경우 중성 환경조건과 알칼리 환경조건 각각에서 polyvinyl alcohol을 첨가한 조건이 no additive 조건보다 좀 더 깨끗한 표면을 가졌으며 침지 전의 시험편과 비교하여 열화정도가 적음을 볼 수 있었으며 이로 인해 무게 변화율의 감소와 인장강도의 증가를 가져온 것으로 사료된다.

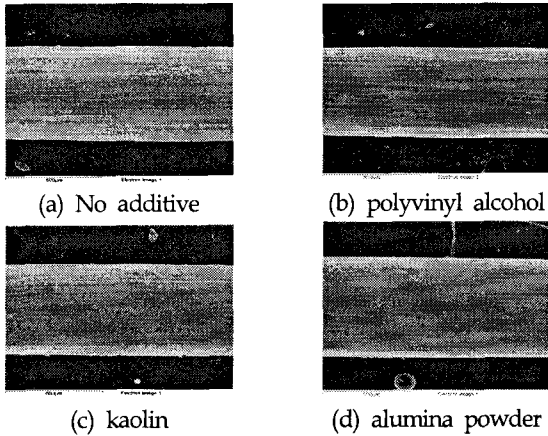


Fig. 7 Photos of specimen surface of GFRP composites according to additives ($\times 70$)

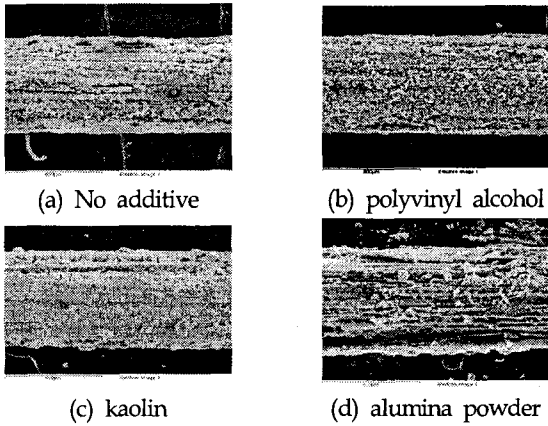


Fig. 8 Photos of specimen surface of GFRP composites according to additives immersed in alkaline solution environment at 80°C for 30days ($\times 70$)

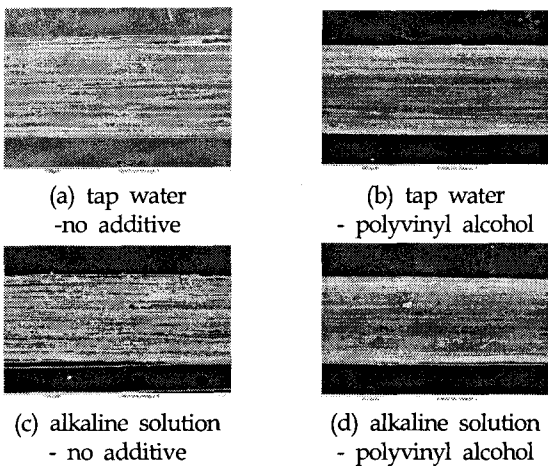


Fig. 9 Photos of specimen surface of GFRP composites according to additives immersed in both tap water and alkaline solution environment at 20°C for 30days ($\times 70$)

3.4 파단면 관찰

Fig. 10은 환경처리 전의 strand type GFRP 복합재료의 인장 시험 후의 파단면 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다. 또한 Fig. 11, 12는 일정환경에 침지시킨 후의 시험편을 인장시험한 후의 파단면 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다. 80°C 환경조건의 Fig. 11의 경우 침지시간에 따라 kaolin과 alumina powder를 첨가한 시험편은 pull-out된 섬유길로부터 거의 저항을 못하고 파단한 양상을 하고 있는 것을 볼 수 있었으며 특히, alumina powder를 충전제로 첨가한 시험편은 알칼리 환경에서 열화가 가장 심하게 일어난 것을 알 수 있었다. 반면 no additive 조건과 polyvinyl alcohol을 첨가한 조건에서는 외력에 저항한 흔적으로 hackle이 관찰되어 Fig. 5에서처럼 약간의 인장강도의 증가를 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 12에서처럼 no additive 조건과 polyvinyl alcohol을 첨가한 조건을 비교하였을 때 80°C의 환경조건에 비하여 어느정도 외력에 저항한 흔적을 살펴볼 수 있으며 특히 polyvinyl alcohol의 경우 no additive 조건에 비하여 좀 더 많은 양의 hackle을 살펴볼 수 있었다.

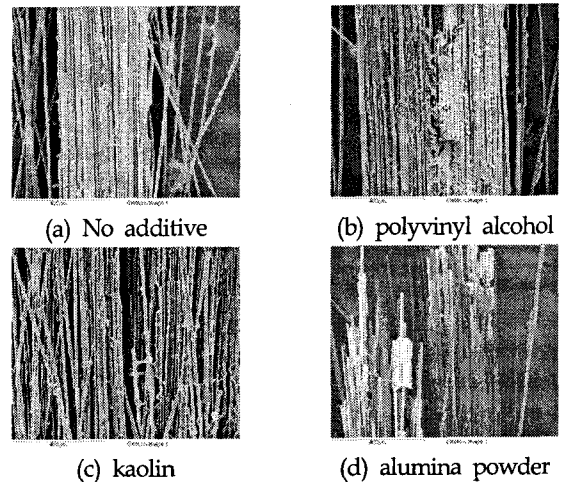


Fig. 10 Tensile fracture surface of GFRP composites according to additives ($\times 100$)

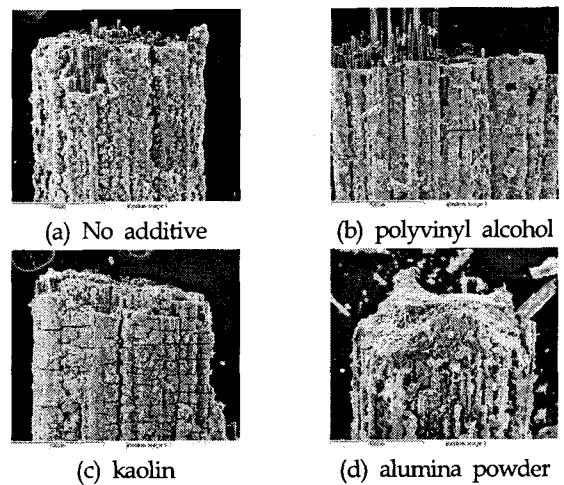


Fig. 11 Tensile fracture surface of GFRP composites according to additives immersed in alkaline solution environment at 80°C for 30days (×100)

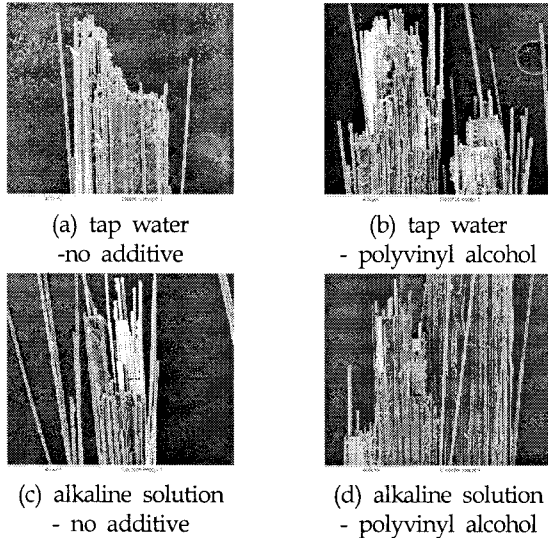


Fig. 12 Tensile fracture surface of GFRP composites according to additives immersed in both tap water and alkaline solution environment at 20°C for 30days (×100)

4. 결 론

본 연구에서는 알칼리 환경에 대한 GFRP 복합재료의 내구성 향상을 위해 strand type의 인장 시험편을 제작하여 침지시간에 따른 무게변화율과 인장강도의 측정, 표면 및 파단면을 관찰한 결과 다음과 같은 주요한 결론을 얻었다.

(1) 무게변화율은 GFRP 복합재료의 침지시간에 따라 모든 환경 조건에서 증가하였다. 그러나 20, 80°C의 중성, 알칼리성의 환경 조건에서의 polyvinyl alcohol을 첨가한 시험편의 무게변화율은 전체 침지시간에 따라 그 변화량이 거의 없었다.

(2) 인장강도는 충전제에 따른 모든 환경조건에서의 침지시간에 따라 감소하였다. 80°C의 알칼리 환경조건에서 GFRP 복합재료의 인장강도는 충전제에 상관없이 침지 5일까지는 급격하게 감소하였으며 그 이후 30일까지 점차 감소하였다.

(3) 무게변화율은 20°C의 중성, 알칼리성의 두 환경조건에서 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 같은 환경조건에서 polyvinyl alcohol을 첨가한 GFRP 복합재료의 시험편은 충전제를 첨가하지 않은 복합재료보다 그 변화량이 적었다.

(4) 20°C의 두 환경조건에서 polyvinyl alcohol을 첨가한 GFRP 복합재료의 인장강도는 전체 침지시간에 따라 향상되었다.

참 고 문 헌

A. Abbasi, P.J. Hogg. "Temperature and environmental effects on glass fiber rebar: modulus, strength and interfacial bond strength with concrete", *Composites*, Vol 36, No 2,

pp 394-404.

김형열, 유영준, 박영환, 박종섭, 유영찬, 김공환 (2004). GFRP보 강근의 내구특성, 2004년 대한토목학회 정기학술대회 논문집.

J.W. Chin, T. Nguyen, and K. Aouadi. "Effect of Environmental Exposure on Fiber-Reinforced Plastic(FRP) Materials Used in Construction", *J. Comp. Tec., Res.*, Vol 19, pp 205-213.

C.K. Moon, J.S. Goo. "Study on the Durability of Fiber Reinforced Plastics by Moisture Absorption", *J. Ocean Engineering and Technology*, Vol 11, No 5, pp 48-56.

J.H. Kim, C.K. Moon. "Effect of Long-Term Water Absorption on the Mechanical Properties of E-Glass Fiber/Epoxy Resin Composites", *J. Korean Fiber Soc.*, Vol 35, No 3, pp 301-308.

L. Gautier, B. Mortaigne, and V. Bellenger. "Interface damage study of hydrothermally aged glass-fiber-reinforced polyester composites", *Comp. Sci., Tech.*, Vol 59, No 9, pp 2329-2337.

V.M. Karbhari, S. Zhang. "E-Glass/Vinylester Composites in Aqueous Environments-I : Experimental Results", *Appl. Comp. Mater.*, Vol 10, No 3, pp 19-48.

K. Liao, C.R. Schultheisz, D.L. Hunston. "Effects of environmental aging on the properties of pultruded GFRP", *Composites: Part(B)*, Vol 30, No 9, pp 485-493.

Y. Miyano, M. Nakada, N. Sekine. "Accelerated testing for long-term durability of GFRP laminates for marine use", *Composites: Part(B)*, Vol 35, No 4, pp 497-502.

C.K. Moon, Y.H. Kim, and Y.H. Park. "A Study on the Durability of Glass Fiber Reinforced Plastic Rebars", *J. Kor. Soi. for Power System Eng.*, Vol 9, No 5, pp 50-56.

S.Y. Lee et al.. "Durability Test of E-Glass Fiber/Vinylester Resin Composites for Specific Environments", *Textile Science and Engineering*, Vol 42, No 6, 2005 pp 405-411.

D. Sagi-Mana, M. Narkis, A. Siegmans, R. Joseph, and H. Ddirk. "The Effect of Marine Environment on a Vinyl Ester Resin and Its Highly Filled Particulate Quartz Composites", *J. Appl. Polymer, Sci.*, Vol 69, No 1, pp 2229-2234.

E.P. Gellert, D.M. Turley. "Seawater immersion aging of glass-fiber reinforced polymer laminates for marine applications", *Composites Part A: Vol 30*, pp 1259-1265.

한국건설 기술연구원 (2004). FRP 복합재료 보강재 및 이를 활용한 콘크리트 구조물 건설기술개발, 1차년도 보고서.

2006년 00월 00일 원고 접수

2006년 00월 00일 최종 수정본 채택