

폴리머 合成 炭素纖維 補強 시멘트 複合體의 力學的 特性

A Study on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Impregnated Cement Composites

○ 박 승범* 윤 의식** 송 용순***

ABSTRACT

In order to discuss the mechanical properties of carbon fiber reinforced polymer impregnated cement composites with silica powder, experimental studies on CFRC were carried out. The types of fiber used which are in CFRC are PAN-based carbon fiber and Pitch-based carbon fiber. To examine the effects of types, length, contents of carbon fibers and matrices, their properties of fresh and hardened CFRC were tested.

According to the test results, compressive, tensile flexural strength of polymer impregnated CFRC were remarkably increased more than that of air cured and autoclaved CFRC. Also, polymer impregnated CFRC were considerably effective in improving toughness, freezing-thaw resistance and loss of shrinkage compared with air cured and autoclaved CFRC.

1. 서 론

건설용 시멘트 복합체로서 물리적·역학적 성능 및 내구성 등이 우수한 경량·고강도의 탄소섬유보강 시멘트 복합체(CFRC)의 개발·응용을 위한 연구가 미국, 일본 및 구라파 등 선진국에서는 활발히 진행되고 있으며, 국내에서도 Pitch계 탄소섬유의 개발과 Pilot건설이 시작되어 생산이 예견되며, 이미 생산되고 있는 PAN계 고성능 탄소섬유 및 정유공장의 부산물인 석유피치와 콜탈피치은 역학적·물리적 성질이 탁월하여 건설용 신소재로의 개발활용과 저렴한 부산물로 부가가치가 높은 선진국 수준의 고성능 폴리머 함침 CFRC은 관련산업에의 응용이 크게 기대된다. 따라서 본 연구에서는 고강도·고내구성이면서 신뢰성이 높은 폴리머 함침 CFRC의 개발을 위하여 조강시멘트와 PAN계 및 Pitch계 탄소섬유, 그리고 폴리머 함침재에 의한 CFRC의 역학적 성능과 내구성 및 견조수축 변형특성에 관한 실험연구를 통하여 그 연구결과를 보고한다.

2. 시험 개요

2.1 사용재료

(1) 탄소섬유 : KOSKA(주)제품의 PAN계 CF(직경 6.8×10^{-3} mm, 비중 1.78, 인장강도 $35,000 \text{kgf/cm}^2$) 및 Kureha(주)제품의 Pitch계 CF(직경 14.5×10^{-3} mm, 비중 1.63, 인장강도 $7,800 \text{kgf/cm}^2$) 단섬유($3,6,10,20$ mm)를 사용하였다.

(2) 시멘트 및 골재 : 시멘트는 국내 S사 제품의 조강포틀랜드시멘트를 사용하였으며 그 물성은 Table 1.과 같고, 골재는 G사 제품의 Silica Powder(비중 2.70, 입경 $0\text{-}80\mu\text{m}$)를 사용하였다.

2.2 배합 및 시험방법

(1) 배합 및 믹싱

시멘트 매트릭스의 배합은 Table 2.와 같고, 믹싱은 용량 30ℓ의 섬유분산용 고성능 Omni-Mixer를 사용하였고, 비빔시간은 Dry blend: 30초, Primary blend: 3~5분, Secondary blend: 4.5~6.5분으로 평균 10분간 혼합하였다.

(2) 양생 방법 및 폴리머 함침 종합방법

양생은 공시체 성형후 재령 24시간에 탈형하여, a) 기건양생은 $23 \pm 2^\circ\text{C}, 60 \pm 5\% \text{ RH}$ 의 조건에서 재령 7일에 시험을 행하였고, b) autoclave양생은 최고온도 180°C (10기압)에서 3시간으로 하여 양생을 종료한 후 $23 \pm 2^\circ\text{C}, 60 \pm 5\% \text{ RH}$ 의 조건에서 재령 7일에 시험을 행하였다. c) autoclave양생을 행한 후 재령 28일에서 폴리머 함침을 하여 재령 12주에서 시험을 행하였는데 폴리머 함침을 위한 함침재로서 함침용 Monomer System은 Table 3.과 같은 비율로서 공업용 Styrene monomer(St)에 가교제로써 TMPTMA, 촉매로써 AIBN, Coupling제로써 SILANE을 사용하였고, 이들 함침용재료의 성질은 Table 4.와 같다. 또한 폴리머 함침은 가압함침용기를 사용하여 공시체를 넣고 Vacuum장치를 이용하여 $5 \pm 1 \text{mmHg}$ 이하의 조건으로 1시간 탈기한 후 Table 3.과 같은 함침재를 넣고 $8 \pm 1 \text{kgf/cm}^2$ 의 가압하에서 3시간 함침 후 다시 $20 \pm 1 \text{kgf/cm}^2$ 의 가압하에서 1시간 가압하여

* 충남대학교 토목공학과 교수

** 충남대학교 대학원 박사과정

*** 충남대학교 대학원 석사과정

Table 1. Properties of Early Strength Cement

Specific Gravity (cm^3/g)	Blane	Setting Time (Initial hr. min.) / (Final hr. min.)	Compressive Strength (kg/cm^2)		
			1 hr.	3 hr.	7 hr.
3.14	4,500	3 hr 20 min / 5 hr 20 min	197	338	373
					448
SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO_3 (%)
19.2	5.8	2.6	81.7	3.6	4.2
					1.37
					1.08
					0.15

Table 2. Mix Proportions of Cement Matrix for CFRC

W/C (%)	S/C	Unit Weight (kg/m^3)				
		Water	Cement	Silica Powder	S.P.	M.C.
35.0	0.10	477	1363	136	13.6	6.8
45.0	0.25	502	1116	279	11.2	5.6
50.0	0.30	478	955	478	9.6	4.8
55.0	0.30	502	912	456	9.1	4.6
110.0	0.70	653	594	416	5.9	3.0

Table 3. Monomer System

Styrene monomer (St)	Cross-linking agent trimethylolpropane trimellitate (TMPTMA)	Catalyst α, α' -azobisisobutyronitrile, AIBN	Coupling agent γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (SILANE)
86	II	I	I

Table 4. Properties of Chemicals for Impregnant

Type of Chemicals	St	TMPTMA	AIBN	SILANE
Constitutional Formula	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	CH_3 CH_3 CH_3	$\text{NC}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{C}-\text{CN}$ $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$
Molecular Weight	103.15	337.8	165.1	249.2
Boiling Point (°C)	105.0	200°C / 1mm Hg 185°C / 5mm Hg	—	256
Specific Gravity, 20°C	0.910	1.063	1.120 (25°C)	1.043
Frost Point (°C)	30.8	152	—	139
Viscosity (120°C, CP)	0.734	13.1	—	2.1

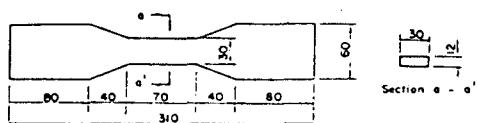


Fig. 1. Shapes and Dimensions of Test Specimens for Direct Tensile Strength

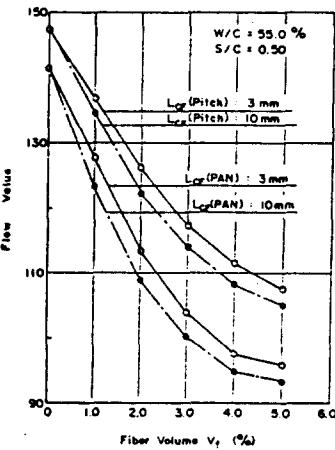


Fig. 2 Relation between Flow and Fiber Volume

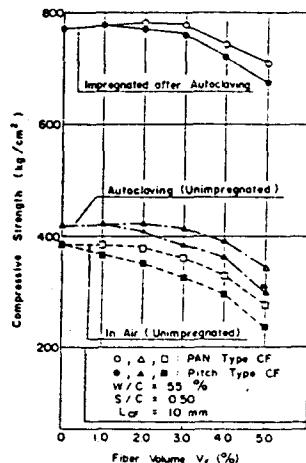


Fig. 3 Relation between Compressive Strength and Fiber Volume

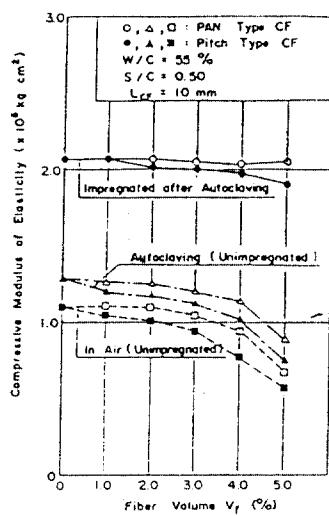


Fig. 4. Relation between Compressive Modulus of Elasticity and Fiber Volume

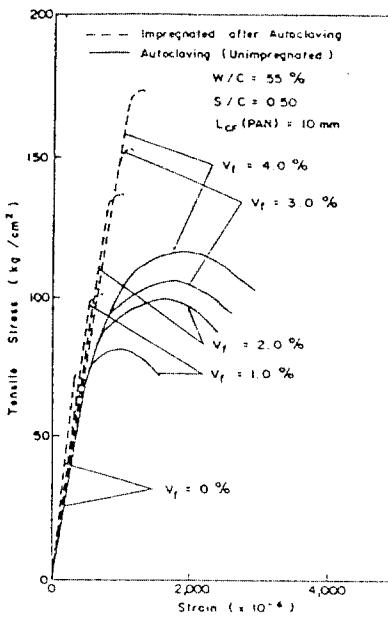


Fig. 5. Tensile Stress - Strain Curves

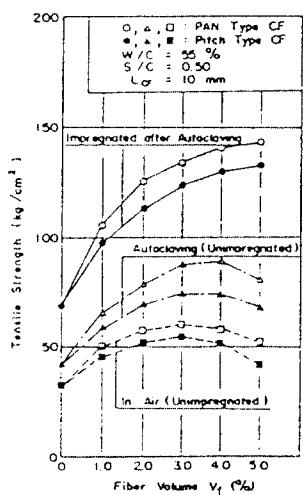


Fig. 6. Relation between Tensile Strength and Fiber Volume

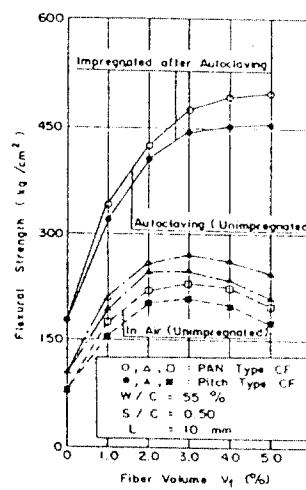


Fig. 7. Relation between Flexural Strength and Fiber Volume

함침을 종료하였다. 종합은 함침종료 후 80±2°C의 수중에서 2시간 가열종합을 행하였으며, 건조는 100°C의 건조로내에서 1일간 건조해 상온에서 냉각하였다.

(3) 시험방법

Flow시험은 KS L 5105에 준하였고, 압축, 인장, 휨강도는 KS L 5105, 5104 및 JIS R 5201에 준하여 공시체를 제조해 재령별, 양생조건별로 재강도를 측정하였으며, 압축응력-변형율관계를 파악하기 위하여 $\Phi 5 \times 10\text{cm}$ 의 원주공시체를 제작하고 공시체 중앙부에 Wire Strain Gage(길이 30mm)를 부착해 용량 100ton UTM을 사용하여 변형율을 측정하였다. 인장응력-변형율관계를 측정하기 위하여 Fig.1과 같은 직접인장공시체를 제조하고 공시체 중앙부분양면에 Wire Strain Gage(길이 30mm)를 부착해 용량 10ton Instron을 사용하여 X-Y recorder에 의하여 응력-변형곡선을 구하였고, 휨응력-처짐곡선을 조사하기 위하여 5x1.2x50cm(bxtxL)의 휨공시체를 제조하여 양생조건별, 재령별로 전술한 Instron을 사용하여 3등분점재하에 의한 하중-처짐곡선을 recorder로 구하였다. 그리고 폴리머 함침 CFRC의 내동해성을 파악하기 위하여 배합요인, 양생조건별로 ASTM C 666-2의 급속동결용해 시험방법에 준하여 -18°C - +10°C에서 1일 6-8cycle로 300cycle까지 행하였고, 공시체의 질량과 1차 공명주파수의 변화를 조사함과 아울러 표면상태를 고찰하였다. 건조수축시험은 4x4x16cm 공시체를 제조하여 3가지 양생조건하에서 ASTM C 157의 콤퍼레터법에 준하여 측정하였다.

3. 시험결과에 대한 고찰

3.1 Flow값과 CF흔입율과의 관계

PAN계 CF 및 Pitch계 CF 단섬유 흔입율과 Flow값과의 관계는 Fig.2에 나타낸바와 같다. CF단섬유의 흔입율 증가에 따라 Flow값은 거의 직선적으로 저하하는 경향을 보였고, 섬유직경이 작고 에스펙트비가 큰 PAN계 CF의 경우가 Pitch계 CF에 비하여 CF흔입율 증가에 수반하여 현저히 저하하는 경향을 나타내었으며, CF길이가 3, 6, 10, 20mm로 증가함에 따라 Flow값은 크게 저하하는 경향을 나타내었다.

3.2 압축강도 및 압축탄성계수

CFRC의 양생조건별 압축강도와 섬유흔입율 관계 및 압축탄성계수와 섬유흔입율 관계는 Fig.3, 4와 같다. 압축강도는 양생방법에 관계없이 CF흔입율에 의한 현저한 증가는 나타나지 않았고 거의 동등수준이거나 CF흔입

율증가에 수반하여 다소 저하하였으나, 폴리머 함침에 의한 경우의 압축강도는 약 1.8-2.0배의 현저한 증가경향을 나타내었다. 또한 압축탄성계수는 기건양생 및 autoclave양생의 경우 CF흔입율의 증가에 따라 감소하였고, 폴리머 함침의 경우 섬유흔입율에 의한 영향은 거의 받지 않고 기건양생 및 autoclave양생의 경우에 비하여 현저한 증가경향을 나타내었다.

3.3 인장강도 및 인장응력-변형율관계

CFRC의 양생조건별 인장강도와 CF흔입율과의 관계는 Fig.5와 같다. PAN계 및 Pitch계 CF 공히 기건양생보다는 autoclave양생이, 또 autoclave양생의 경우에 비하여 폴리머 함침의 경우가 월등히 높은 인장강도를 나타내었다. 또한 고탄성·고강도의 PAN계 CF를 사용한 경우보다 높은 인장강도를 나타내었으며, CF흔입율증가에 수반하여 Pitch계 CF의 경우는 인장강도가 거의 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있으나 PAN계 CF의 경우는 $V_f=2.0\%$ 이상에서 현저히 둔화하였는데 이는 PAN계 CF의 경우 에스펙트비 ($1/d=441$)가 Pitch계 CF의 경우 ($1/d=206$)에 비하여 현저히 큰 관계로 섬유의 분산이 잘 이루어지지 못하기 때문인 것으로 판단된다. 그리고, 인장응력-변형율관계는 Fig.6과 같다. 폴리머 함침의 경우 최대인장응력의 약 90%까지는 직선적으로 나타나고 섬유흔입율 약 2.0%까지는 최대응력까지 직선적으로 증가하였다. 또한 폴리머 함침의 경우는 인장응력-변형율곡선이 거의 직선적인데 비하여 autoclave양생의 경우는 현저한 비선형으로 연성적인 경향을 나타내었다.

3.4 휨강도 및 휨응력-처짐관계

CFRC의 양생조건별 휨강도와 CF흔입율과의 관계는 Fig.7과 같다. 휨강도는 양생방법에 관계없이 CF흔입율의 증가에 따라 $V_f=1.0-3.0\%$ 의 PAN계 및 Pitch계 CF 공히 현저히 증가하였고, $V_f=3.0\%$ 이상에서는 저하하는 경향을 보였는데 이는 CF흔입율의 증가에 수반하여 섬유의 분산성이 악화되고 부착강도가 저하하기 때문인 것으로 판단된다. 또, PAN계 CF의 경우 Pitch계 CF의 경우보다 약 1.5-2.1배의 높은 휨강도를 나타내었다. 그리고, Fig.8은 하중-처짐곡선을 나타낸 것으로 CF흔입율의 증가에 따라 휨인성은 현저히 개선됨을 알 수 있고, 폴리머 함침 CFRC의 처짐량은 감소하여 기건양생 및 autoclave양생의 경우에 비하여 현저히 저하하였는데, 이는 매트릭스 자체가 고강도화됨과 함께 섬유와 매트릭스의 부착력이 현저히 증대하여 섬유가 매트릭스로부터 인발이 감소하고 파단섬유가 증가하기 때문인 것으로

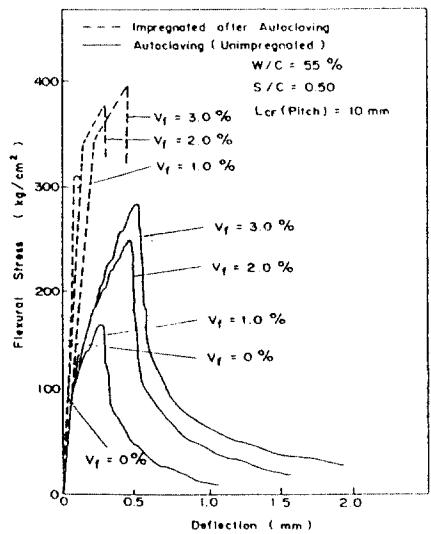


Fig. 8. Relation between Flexural Stress and Deflection

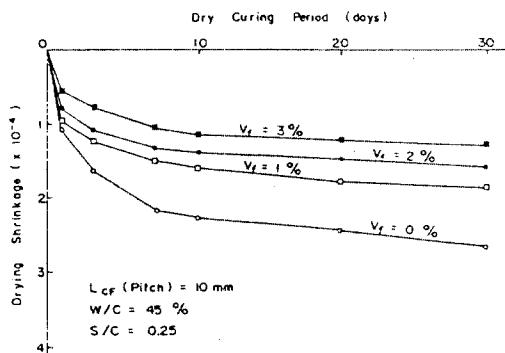


Fig. 10. Relationship between Drying Shrinkage and Dry Curing Period of CFRP Impregnated in Polymer after Autoclaving

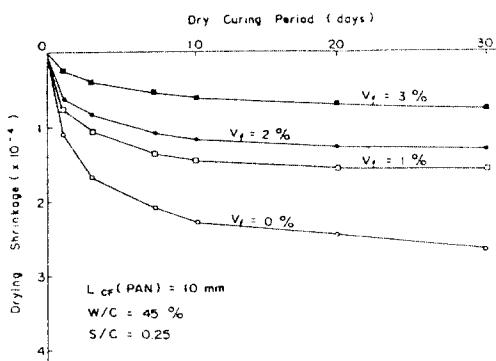


Fig. 9. Relationship between Drying Shrinkage and Dry Curing Period of CFRP Impregnated in Polymer after Autoclaving

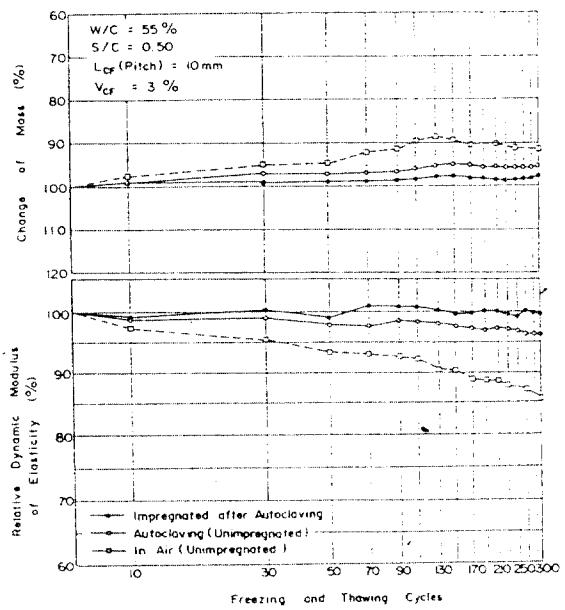


Fig. 11. Results of Freezing - Thawing Test of CFRP

판단된다.

3.5 건조수축 및 동결융해 저항성

폴리머 함침 CFRC의 박판 프리캐스트제품을 제조함에 있어 이들 제품의 제작 및 취부후에 판넬의 변형, 비틀림 및 곡률변화 등으로 구조적·미관상의 문제가 발생하게 되므로, 이런 관점에서 양생조건별 건조수축변화를 조사하였는데 그 시험결과는 Fig.9, 10과 같다. 시험결과, 폴리머 함침 CFRC의 경우 autoclave양생의 경우에 비하여 약 30%의 수축저감효과를 나타내었고, 재령 6개월까지의 길이변화가 $\pm 1.5 \times 10^{-4} \text{mm}$ 정도로 다른 양생의 경우에 비하여 매우 안정됨이 확인되었으며, 이들로부터 건조수축을 최소화하기 위해서는 autoclave 양생후 폴리머 함침이 요망되는 것으로 판단된다. 또한 한랭지에서 폴리머 함침 CFRC이 옥외부재로의 개발응용을 위해 내동해성 파악을 위한 수중동결융해 시험결과는 Fig.11와 같다. 폴리머 함침 CFRC의 경우 다른 양생방법에 비하여 질량감소 및 상대동탄성계수의 저하현상이 현저히 작고, 열화현상이 적게 나타나 내동해성의 향상을 위하여 autoclave양생후 폴리머 함침이 매우 중요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

폴리머 함침 CFRC의 제조성형, 제강도 및 응력-변형, 건조수축 및 동결융해 저항성 등 역학적 특성은 섬유 및 매트릭스요인, 양생 조건에 의해 크게 영향됨이 확인되었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1)CFRC의 Flow값은 CF혼입율이 증가함에 따라 거의 직선적으로 저하하였고, PAN계 CF의 경우가 Pitch계 CF에 비하여 CF혼입율의 증가에 따라 현저히 저하하였으며, CF의 길이가 3, 6, 10, 20mm로 증가함에 따라 저하하였다.

(2)CFRC의 압축강도는 기건양생 및 autoclave양생의 경우 CF혼입율에 의한 현저한 증가는 나타나지 않고 거의 동등하거나 저하하였으나, 폴리머 함침의 경우는 약 1.8-2.0배의 현저한 증가경향을 보였다. 또한 압축탄성계수는 기건양생 및 autoclave양생의 경우 CF혼입율 증가에 따라 감소하였고, 폴리머 함침의 경우는 CF혼입율에 의한 영향은 거의 받지 않고 다른 양생법에 비하여 현저히 증가하였다.

(3)CFRC의 인장강도는 폴리머 함침의 경우가 autoclave양생 및 기건양생의 경우에 비해 현저히 증대하였고, PAN계 CF의 경우 Pitch계 CF의 경우보다 높은 인장강도를 나

타내었으며, Pitch계 CF의 경우 CF혼입율증가에 따라 거의 비례하여 증가하였지만, PAN계 CF의 경우 강도증가율이 $V_f = 2.0\%$ 이상에서 현저히 둔화되었는데 이는 에스펙트비(1/d)가 PAN계의 경우 Pitch계 CF보다 현저히 커 균등분산이 잘 이루어지지 못하기 때문으로 판단된다. 그리고 폴리머 함침 CFRC의 인장응력-변형률관계는 최대인장응력의 약 90%까지는 직선적이고, CF혼입율 약 2.0%까지는 최대응력까지 직선적으로 증가하는 경향을 보였으나, autoclave양생의 경우는 현저한 비선형으로 양성적인 경향을 나타내었다.

(4)CFRC의 흡강도는 CF혼입율 증대에 수반하여 $V_f = 1.0-3.0\%$ 의 범위에서는 섬유형태에 관계없이 현저히 증대하였으나, $V_f = 3.0\%$ 이상에서는 저하하는 경향을 나타내었으며, PAN계 CF의 경우가 Pitch계 CF사용의 경우보다 약 1.5-2.1배의 높은 흡강도를 나타내었다. 그리고 폴리머 함침에 의하여 처짐량은 감소하고 기건양생 및 autoclave양생에 비하여 현저히 저하하는 경향을 나타내어 흡인성은 현저히 개선됨을 알 수 있었다.

(5)폴리머 함침 CFRC의 건조수축에 의한 길이 변화율은 autoclave양생에 비해 약 30%의 수축저감효과를 나타내었고, 재령 6개월까지의 길이변화도 $\pm 1.5 \times 10^{-4} \text{mm}$ 정도로 다른 양생법에 비하여 매우 안정적이었다. 또한 동결융해 저항성 시험결과, 폴리머 함침의 경우 기건양생 및 autoclave양생에 비하여 질량감소 및 상대동탄성계수의 저하가 현저히 작고, 열화현상도 적게 나타나 내동해성의 향상을 위하여 autoclave양생후 폴리머 함침이 매우 중요한 것으로 판단된다.

- 본 연구는 NSF-KOSEF 국제공동연구비 지원하에 이루어진것으로 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Seung Bum Park, "Experimental Study on the Eng. Properties of Carbon Fiber reinforced Cement Composites", J.of KCI, Vol.1 No.1, pp. 95-104, 1989
- 2) Ali, M.A., Majumdar, A.J. and Rayment, D.L "Carbon Fiber Reinforced", Cement and Concrete Research, Vol. 2, pp. 201-212, 1972
- 3) Ohama, Y., "Durability and Long-Term Performance of FRC", Proc. of the International Symposium on Fiber Reinforced Concrete, Dec., 1987, pp. 5.3-5.16