

알칼리 환경에 대한 GFRP 복합재료의 내구성에 관한 연구 (1)

문용재* · 박창호* · 문창권*

*부경대학교 신소재공학부

Study on the Durability of GFRP Composites in Alkaline Environment (1)

YONG-JAE MOON*, CHANG-HO PARK* AND CHANG-KWON MOON*
Major of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea.

KEY WORDS: Grass fiber reinforced plastics (GFRP), Composites 복합재료, Durability 내구성, Strand sype 스트랜드 타입, Additive 충전제, Tensile Strength 인장강도

ABSTRACT: The effect of alkaline environmental condition on durability of GFRP composites according to additives was 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. Weight gains had not much difference in both tap water and alkaline solution at 20 °C. And weight gain of GFRP composites added polyvinyl alcohol had smaller than the others through the whole immersion time in both tap water and alkaline solution at 20 °C and 80 °C. Tensile strength of GFRP composites added polyvinyl alcohol had higher than the others through the whole immersion time in both tap water and alkaline solution at 20 °C and 80 °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 재료로 그 이용분야가 폭넓어지고 있다. 특히 건설재료에 있어서는 이러한 이점을 살려 경량화와 수명연장을 위한 섬유강화 복합재료의 사용이 점차 기대되고 있다(Abbiasi and Hogg, 2005).

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(Kim et al, 2004).

일반적으로 FRP 복합재료는 주변의 온도와 습도, 자외선 및 강한 pH 등의 특정 유해환경요소에 노출되는 경우 매트릭스 수지의 가수분해와 체적팽창 등으로 인한 균열이 발생되고 Swelling 된 수분은 매트릭스 수지와 섬유의 계면에서 복합재료의 결합을 분리시켜 접합강도(Bonding strength)를 저하시키기도 한다.

(Gautier et al,1999; Gellert et al, 1999; Karbhari et al, 2002).

교신저자 문창권: 부산광역시 남구 용당동 산100
051-620-1654 moonck@pknu.ac.kr

이러한 손상으로 인해 섬유, 매트릭스 수지 및 계면 등에 열화(Degradation)가 발생되어 복합재료의 기계적 성질이 저하된다는 것은 잘 알려진 사실이다(Chin et al., 1997; Moon et al, 1997; Sagi-Mana et al, 1998; Moon et al, 2005).

그러나 최근 섬유강화 복합재료의 내구성에 대한 연구는 GFRP laminates를 이용한 수분환경에서 침지시간과 온도가 미치는 영향, GFRP rebar의 다양한 열화환경에서의 내구성에 관한 시험(Kim et al, 1998; Liao et al, 1999; Miyano et al, 2004; Lee et al, 2005) 등은 조사되고 있지만, 특정 유해환경요소에 노출되는 문제를 해결하기 위한 근본적인 대책은 아직 마련되지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 앞서 발표한 특수 환경에 대한 유리섬유/비닐 에스테르 수지 복합재료의 내구성 시험평가(Kim et al., 2007)의 결과를 토대로 Strand type의 GFRP 복합재료에 각종 충전제(Additive)를 첨가 제작하여 중성 및 알칼리 환경에 대한 복합재료의 내구성 향상정도를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 시험편 제작

본 실험에 사용된 강화 섬유는 E-glass fiber (Owens coming fiber glass co., R5300-111A)를 사용하였다. 매트릭스는 Polyvinylester 수지로, 주제는 HETRON -922LV(㈜에이피에스제작)를, 경화제는 저온경화제, 중온경화제, 고온경화제를 함께 사용하였다. Mixing을 충분히 한 후 특수 환경에 대한 내구성 향상

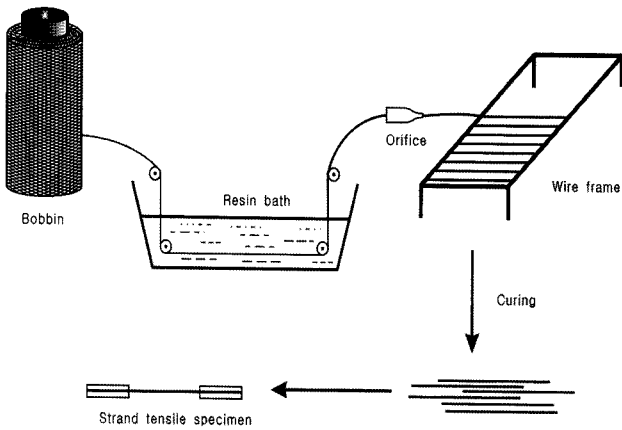


Fig. 1 Making processes of tensile specimen

을 위하여 Polyvinyl alcohol, Kaolin, Alumina powder 3종류의 충전제를 매트릭스 수지에 첨가하였다. 이때의 수지, 저온경화제, 중온경화제, 고온경화제, 충전제의 배합비는 차례대로 100:0.5:0.5:0.5:10의 중량비로 혼합하였다.

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 함침 시킨 후 섬유를 유리 Orifice에 통과시킴으로서 섬유의 중량 함유율이 40~50wt.%가 되도록 잉여 수지를 제거하였다. 함침 된 Bundle은 준비된 Wire frame에 감아 80℃의 열처리 오븐에 넣어 10분간 경화, 130℃에서 10분간 경화 시킨 후, 130℃의 가압 열처리 오븐에 넣어 5기압의 질소 분위기에서 30분간 유지시킨 후 로냉하였다.

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

2.2 내구성 시험

내구성 시험은, 먼저 충전제가 다른 4가지 조건으로 제작한 Strand type의 시험편을 가속화된 열악한 환경 조건인 80℃의 알칼리 수용액에 일정 시간 동안 침지시켜 충전제가 알칼리 환경에서의 내구성에 미치는 영향에 대해서 비교 관찰하였다.

그리고 전술한 열악한 환경조건의 실험에서 얻은 내알칼리성이 우수한 시험편의 조건(No additions, PVA)으로 시험편을 제작하여, 20℃, pH7 정도의 Tap water 환경과 알칼리 환경 조건에 일정 시간 동안 침지시켜 내구성 시험을 행하였다. 이때 알칼리 환경조건은 0.16%Ca(OH)₂ + 1%NaOH + 14%KOH의 용액을 사용하여 pH 13로 콘크리트 내부의 pH와 동일하게 하였다.

2.3 무게 변화율 측정

각종 충전제를 첨가하여 제작된 Strand type의 시험편을 내구성 시험 조건에 따라 무게 변화율을 측정하였다.

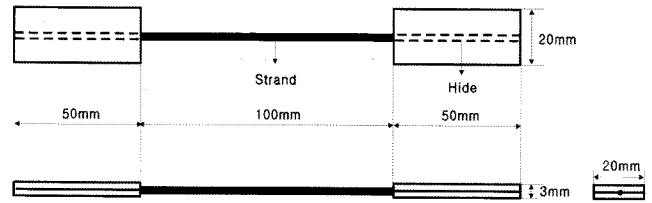


Fig. 2 Schematic of tensile specimen

이때, 무게 변화율은 각 조건별로 10개의 기준 시험편을 정하여 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30일 간격으로 인장시험 조건과 병행하여 측정하였다. 그리고 기준 시험편의 무게 측정은 각 환경조건에서 시험편을 꺼내어 표면의 수분을 제거한 후, 0.0001g의 정밀도를 가진 전자저울(AT400, Mettler)을 사용하여 측정하였다. 무게 변화율(%)은 식(1)로 구하였다.

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

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

2.4 인장강도 측정

Strand type의 시험편은 Fig. 2와 같이 시험편이 인장시험 시 Chuck 부분에서 손상을 입는 것을 방지하기 위해 양단에 접착제를 이용해 종이 Tab을 부착시켜 인장 시험편으로 제작하였고, 인장 시험기의 지그(Jig) 안쪽으로 천연 가죽 판을 부착시켜 시험편의 손상을 최대한 감소시켰다.

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

인장 시험은 상온에서 행하였으며 시험에 사용된 각 조건별 시험편의 수는 10개로 하였다. 인장강도의 계산은 복합법칙에서 수지가 섬유에 비해 인장강도가 매우 작으므로 수지의 기여분은 무시하고 최대 인장하중을 Strand 섬유다발의 단면적만으로 나누어 구하였다. 그리고 선밀도를 밀도로 나누어 Strand 섬유다발의 단면적을 구하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 무게 변화율

Fig. 3은 각 충전제를 첨가한 Strand type의 GFRP 복합재료의 시험편을 가속화된 환경 조건인 80℃의 알칼리 수용액에 일정 시간 동안 침지시킨 후 침지시간에 따른 무게 변화율을 나타낸 것이다.

그림에서 충전제가 PVA인 경우가 다른 세 조건에 비해 침지시간에 따라 무게 변화율이 많은 증가를 보이지 않았고 다음으로 충전제를 첨가하지 않았던 No additive의 경우가 충전제가

PVA인 경우 보다는 무게 변화율이 크게 나타나 있지만, 다른 두 조건보다는 크지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 충전제가 Kaolin인 경우는 침지시간 5일까지 가장 높은 무게변화율을 보였으나, 그 이후부터 거의 무게 변화율을 보이지 않았고, 충전제가 Alumina powder인 경우는 전반적으로 침지시간에 따라 급격한 무게 변화율의 증가를 보였다. 이는 Strand type 시험편의 표면을 침지 후에 관찰해 보면(Fig. 8 참조) 시험편 표면에 발생한 횡방향으로의 미세균열과 같은 결함에 의한 수분의 침투로 인해 발생한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 Fig. 3에서 무게 변화율이 적은 두 종류의 Strand type GFRP 복합재료의 시험편을 20°C의 수돗물과 알칼리 수용액에 일정 시간 동안 침지시킨 후 침지시간에 따른 무게 변화율을 나타낸 것이다. 그림에서 침지시간에 따라 전반적으로 약간증가를 보이고 있으나 큰 변화는 없는 것을 알 수 있고, 알칼리 수용액에서는 충전제가 없는 것(No additives)보다는 충전제가 PVA인 경우가 무게 변화율이 적게 나타난 것을 알 수 있다. 그리고 80°C고온에서와 다르게 20°C상온 부근에서는

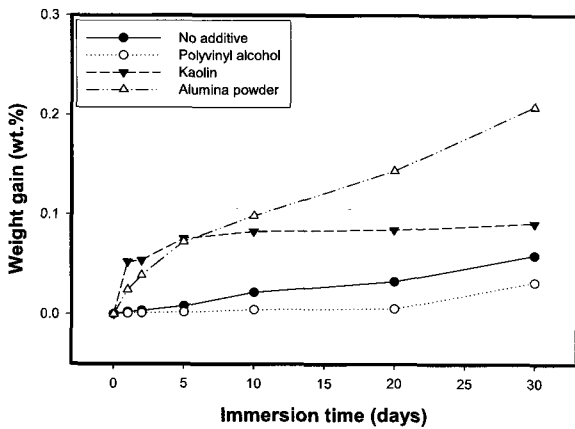


Fig. 3 Weight gain of GFRP composites as a function of immersion time in alkaline solution at 80°C

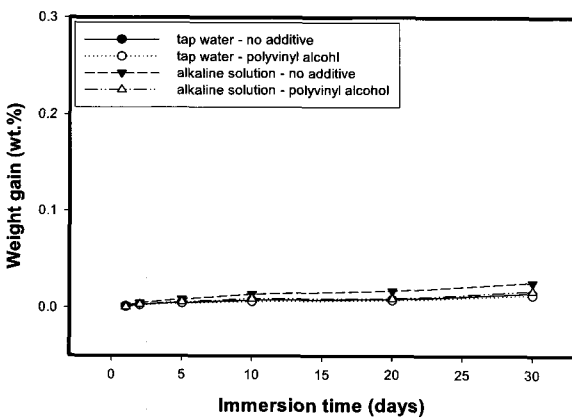


Fig. 4 Weight gain of GFRP composites as a function of immersion time in tap water and alkaline solution at 20°C

침지시간이 30일 정도에서는 무게 변화율에 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다.

3.2 인장강도

Fig. 5와 6은 Fig. 3과 4와 같은 환경조건에 일정시간 침지시킨 후의 Strand type의 GFRP 복합재료 인장강도의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 5에서 전반적으로 침지 후 모두 5일까지는 인장강도의 급격한 감소를 보였고 그 이후 30일까지는 점차적인 감소하는 경향을 보였는데 Fig. 3의 무게 변화율은 거의 반비례하는 경향이 있다. 즉, 침지시간에 따라 무게 변화율이 증가할수록 인장강도는 감소하고 있다. 이는 수분흡수에 따른 매트릭스 수지의 가수화로 인한 섬유와 수지의 계면 열화와 알칼리 환경에 의한 직접적인 노출에 의한 유리섬유 자체의 손상 등이 원인으로 생각된다.

그리고 Fig. 6에서 역시 침지시간에 따라 인장강도는 전반적으로 감소하고 있고 충전제에 따라 좀 차이는 있으나 고온에서와 같이 심한 감소가 일어나지 않은 것을 알 수 있다. Fig. 4에서 각

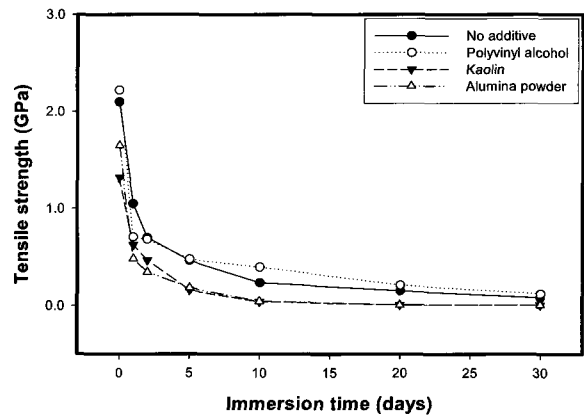


Fig. 5 Tensile strength of GFRP composites as a function of immersion time in alkaline solution at 80°C

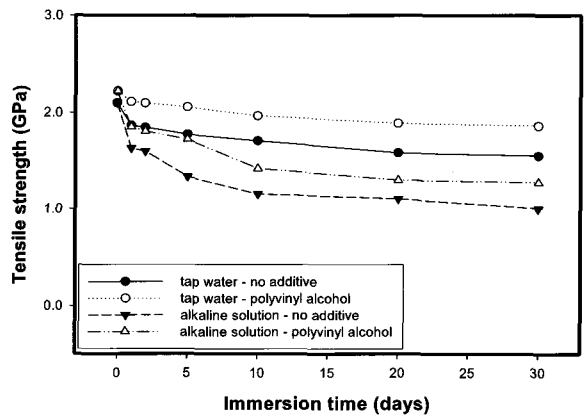


Fig. 6 Tensile strength of GFRP composites as a function of immersion time in tap water and alkaline solution at 20°C

환경조건에 따른 무게 변화율은 침지시간에 따라 큰 차이는 없었지만 Fig. 6에서 인장강도는 침지시간에 따라 감소하고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 5와 Fig. 6에서 수돗물 보다는 알칼리 환경이 더 심한 감소를 하고 있는 것을 알 수가 있고 충전제가 PVA인 경우가 가장 감소가 적은 것을 알 수 있다. Fig. 5 및 Fig. 6에서 PVA를 충전제로 사용한 것이 중성 및 알칼리 환경에서 다른 충전제를 사용한 것보다 우수한 결과를 보이고 있는데, 이는 열가소성 수지가 열경화성 수지에 비해 보통 산과 알칼리 환경에 강한 것에 기인한다고 생각된다.

3.3 표면 관찰

Fig. 7은 특정 환경조건에 침지시키기 전 Strand type의 GFRP 복합재료의 표면을 관찰한 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다. 모든 시험편이 충전제의 종류에 상관없이 표면이 깨끗이 성형이 잘 된 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 80℃ 알칼리 환경조건에서 30일 침지시킨 시험편의 전자 현미경 사진으로 시험편 표면이 Fig. 7과 비교하면 많이 열화된 것을 알 수 있다. 그림에서 충전제가 Alumina powder인 경우가 가장 많이 손상된 것을 알 수 있고 충전제가 Kaolin인 경우 많은 횡단면 크랙이 형성된 것을 볼 수 있으며 No additives인 경우 종방향 크랙이 형성된 것을 볼 수 있으며 PVA를 충전제로 사용한 경우가 다른 것에 비해 적게 열화되어 있는 것을 알 수 있다. 시험편의 표면손상이 침지시간에 따라 많을수록 무게변화율이 증가하고 인장강도도 감소한 것이다.

Fig. 9는 20℃의 수돗물 및 알칼리 수용액에서 No additives와 PVA를 충전제로 사용한 Strand 시험편을 30일 침지시킨 것의 전자 현미경 사진이다. 수돗물 및 알칼리 환경조건에서 PVA충진제를 사용한 경우의 시험편 표면이 적게 손상되어 있는 것을 알 수 있고, 침지 전의 시험편의 표면과 비교하면 표면 손상이 어느 정도 증가한 것을 알 수 있다. 특정한 환경조건에서 침지시간에

따라 시험편 표면이 많이 손상되고 이로 인해 시험편의 인장강도는 감소되고 있는 데 이것은 인장강도의 데이터의 경향과 일치하고 있는 것이다.

3.4 파단면 관찰

Fig. 10은 특정 환경에서 내구성 시험 전에 Strand type의 GFRP 복합재료의 인장시험 후의 파단면 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다. 충전제에 따라 모양은 약간 차이가 있으나 파단면의 섬유가 빗자루 모양으로 잘 분산 된 것으로부터 외력에 대하여 충분히 저항을 한 것을 알 수 있다.

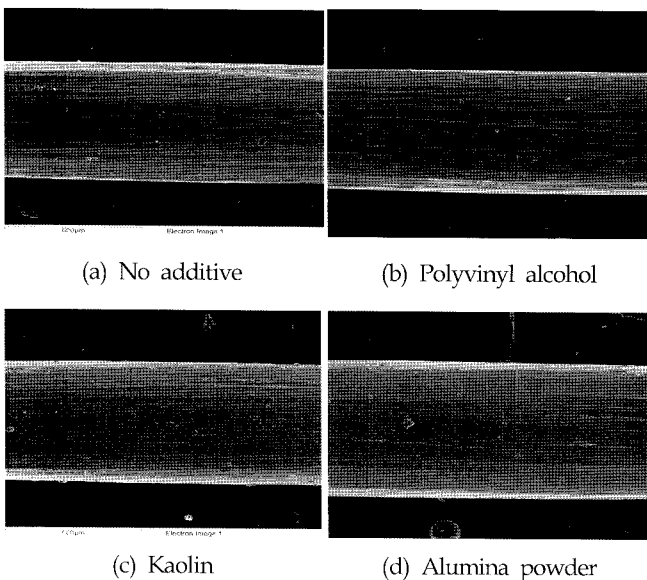


Fig. 7 Photos of specimen surface of GFRP composites according to additives (×70)

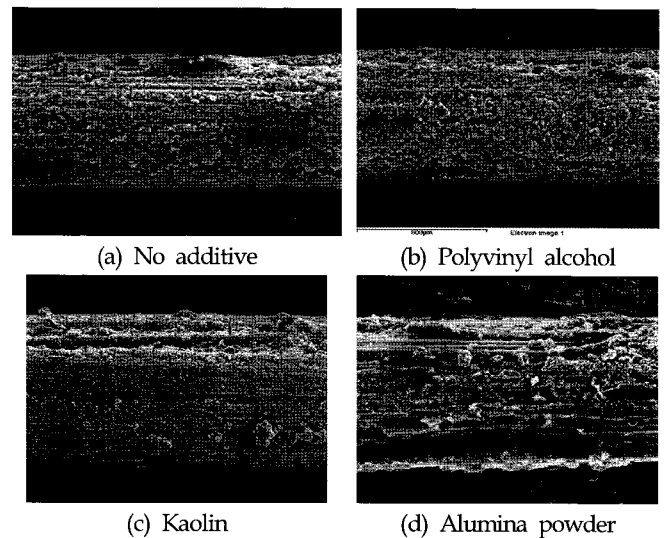


Fig. 8 Photos of specimen surface of GFRP composites immersed in alkaline solution at 80℃ for 30days (×70)

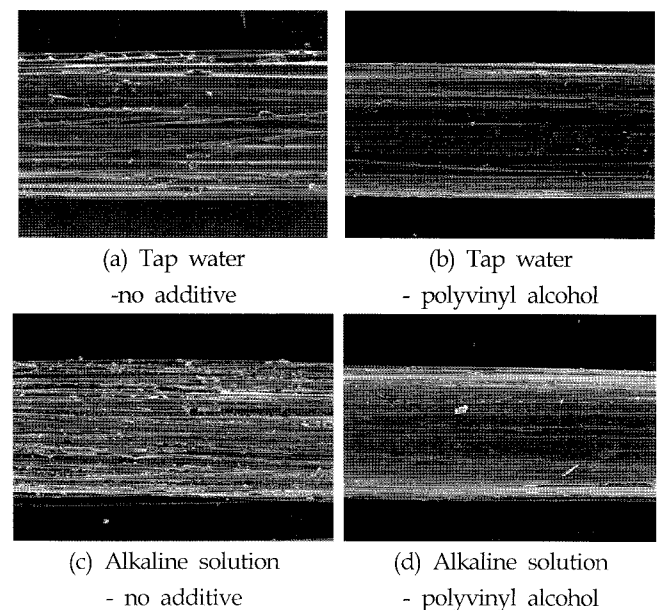


Fig. 9 Photos of specimen surface of GFRP composites immersed in tap water and alkaline solution at 20℃ for 30days (×70)

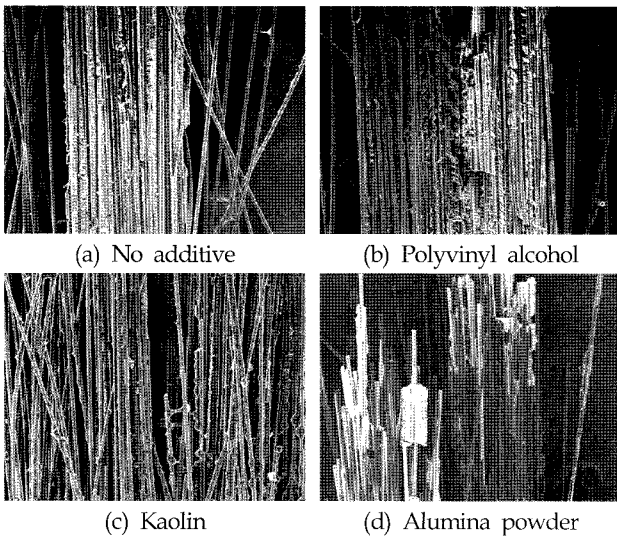


Fig. 10 Tensile fracture surface of GFRP composites (×100)

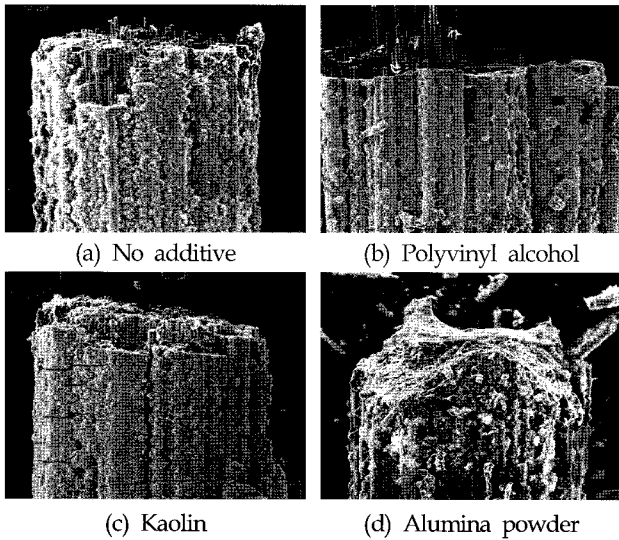


Fig. 11 Tensile fraction surface of GFRP composites immersed in alkaline solution environment at 80°C for 30days (×100)

Fig. 11은 80°C 알칼리 환경조건에서 30일 침지시킨 Strand type의 GFRP 복합재료의 인장시험 후의 파단면 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다. 충전제 PVA를 사용한 경우 파단 후에도 Pull out 된 섬유를 볼 수가 있고 No additives인 경우 Pull out된 섬유길이가 매우 짧은 것을 알 수 있으며, Kaolin의 경우는 Pull out된 섬유가 거의 볼 수 없고 횡방향 크랙이 형성된 것을 볼 수 있다. 특히, Alumina powder를 충전제로 첨가한 시험편은 알칼리 환경에서 열화가 가장 심하게 일어난 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 20°C의 수돗물 및 알칼리 수용액에서 No additives와 PVA를 충전제로 사용한 Strand 시험편을 30일 침지시킨 것의 인장시험 후의 파단면 전자 현미경 사진을 나타

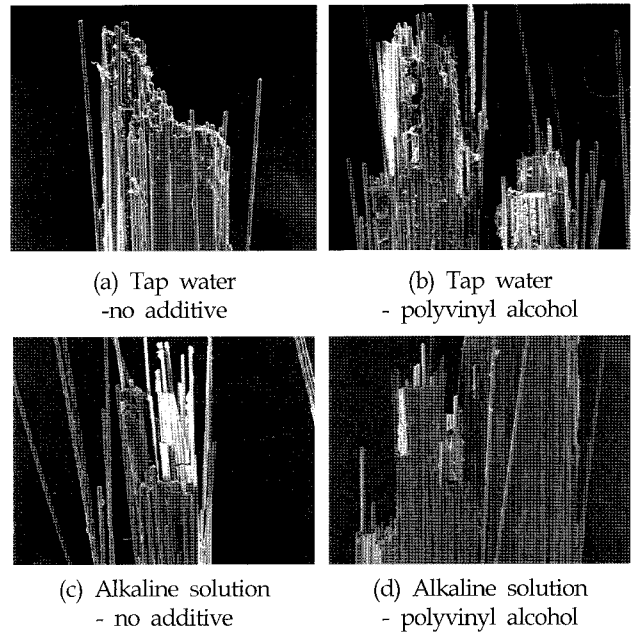


Fig. 12 Tensile fracture surface of GFRP composites immersed in tap water and alkaline solution environment at 20°C for 30days (×100)

낸 것이다. 침지 전의 같은 조건의 시험편의 파단면 사진과 비교하면 외력에 대하여 큰 저항을 못 한 것으로 보인다.

4. 결 론

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

(1) 무게 변화율은 GFRP 복합재료의 침지시간에 따라 모든 환경조건에서 증가하였다. 그러나 20, 80°C의 중성, 알칼리성의 환경조건에서의 Polyvinyl alcohol을 충전제로 첨가한 시험편의 무게변화율은 전체 침지시간에 따라 그 변화량이 가장 적었다.

(2) 모든 환경조건에서 인장강도는 침지시간에 따라 감소하였다. 이는 시험편 표면은 물론, 계면 및 섬유자체의 손상으로 발생한다.

(3) 80°C의 알칼리 환경조건에서 GFRP 복합재료의 인장강도는 충전제의 종류에 상관없이 침지 5일까지는 급격하게 감소하였으며, 그 이후 30일까지 완만하게 감소하였다.

(4) 20°C의 중성 및 알칼리 수용액의 환경조건에서 무게 변화율은 침지시간에 따라 큰 차이는 보이지 않았다. 그러나 같은 환경조건에서 Polyvinyl alcohol을 첨가한 GFRP 복합재료의 시험편은 충전제를 첨가하지 않은 복합재료보다 그 변화량이 적었다.

(5) 20℃의 환경조건에서 Polyvinyl alcohol을 첨가한 GFRP 복합재료의 인장강도는 전체 침지시간에 따라 가장 적게 감소되었다.

참 고 문 헌

- 김형열, 유영준, 박영환, 박종섭, 유영찬, 김공환 (2004). "GFRP 보강근의 내구특성", 2004년 대한토목학회 정기학술대회 논문집.
- 한국건설 기술연구원 (2004). FRP 복합재료 보강재 및 이를 활용한 콘크리트 구조물 건설기술개발, 1차년도 보고서.
- Abbasi, A. and Hogg, P.J (2005). "Temperature and Environmental Effects on Glass Fiber Rebar: Modulus, Strength and Interfacial Bond Strength with Concrete", *Composites*, Vol 36, No 2, pp 394-404.
- Chin, J.W., Nguyen, T. and Aouadi, K. (1997). "Effect of Environmental Exposure on Fiber-Reinforced Plastic(FRP) Materials Used in Construction", *J. Comp. Tec., Res.*, Vol 19, pp 205-213.
- Gautier, L., Mortaigne, B. and Bellenger, V. (1999). "Interface Damage Study of Hydrothermally Aged Glass-fiber-reinforced Polyester Composites", *Comp. Sci., Tech.*, Vol 59, No 9, pp 2329 -2337.
- Gellert, E.P. and Turley, D.M. (1999). "Seawater Immersion Aging of Glass-fiber Reinforced Polymer Laminates for Marine Applications", *Composites Part A: Vol 30*, pp 1259-1265.
- Karbhari, V.M. and Zhang, S. (2002). "E-Glass/Vinylester Composites in Aqueous Environments-I : Experimental Results", *Appl. Comp. Mater.*, Vol 10, No 3, pp 19-48.
- Kim, H.Y., Park, Y.H. and Moon, C.K. (2007). "Short-term Durability Test for GFRP Rods under Various Environmental Conditions" *Composite Structure*, in press
- Kim, J.H. and Moon, C.K. (1998). "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.
- Lee S.Y., Park, C.H., Kim, H.Y., Kim, Y.H., S대, S.H., Kim, Y.U., Choi, H.L. and Moon, C.K. (2005). "Durability Test of E-Glass Fiber/Vinylester Resin Composites for Specific Environments", *Textile Science and Engineering*, Vol 42, No 6, 2005 pp 405-411.
- Liao, K., Schultheisz, C.R. and Hunston. D.L. (1999). "Effects of Environmental Aging on the Properties of Pultruded GFRP", *Composites: Part(B)*, Vol 30, No 9, pp 485-493.
- Miyano, Y., Nakada, M. and Sekine, N. (2004). "Accelerated Testing for Long-term Durability of GFRP Laminates for Marine Use", *Composites: Part(B)*, Vol 35, No 4, pp 497-502.
- Moon, C.K., Kim, Y.H. and Park. Y.H. (2005). "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.
- Moon, C.K. and Goo, J.S. (1997). "Study on the Durability of Fiber Reinforced Plastics by Moisture Absorption", *J. Ocean Engineering and Technology*, Vol 11, No 5, pp 48-56.
- Sagi-Mana, D., Narkis, M., Siegmann, A., Joseph, R. and Ddirk, H. (1998). "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.

2007년 10월 29일 원고 접수

2008년 2월 19일 최종 수정본 채택