

PTFE-폴리이미드 복합 재료의 마찰과 마모 특성

심현해 · 권오관

한국과학기술연구원 기전연구부

Friction and Wear Characteristics of PTFE-Polyimide Composite

Hyun-Hae Shim and Oh-Kwan Kwon

Division of Mechanical & Control, Korea Institute of Science and Technology

Abstract—PTFE has good mechanical and chemical stability at wide temperature range, and more over, shows a low value of friction coefficient. On the other hand, it shows cold flow and high wear rate. However, these short comings can be overcome by adding various fillers. In this experiment, PTFE and polyimide powder were mixed into composite and its tribological characteristics was investigated. 100% polyimide was also tested for comparison. The counterface material was a stainless steel (SUS304). Friction and wear tester of ring-on-block type was used at room temperature and under atmosphere. After the wear test, the worn surfaces were examined by optical microscope. The test results show that PTFE-polyimide composite generates the wear transfer film on both sides of the friction surfaces, and, the friction coefficient and the wear rates are relatively low. 100% polyimide generated little wear transfer films, showed high friction and wear rates, and also showed some problems of vibration and noise. It even damaged the stainless steel counterface. It was concluded that 100% polyimide does not generate transfer film well because its shear resistance is high and it stick-slips, thus, friction coefficients and wear rates are high. In case of PTFE-polyimide composite, on the other hand, transfer film containing sufficient PTFE adheres and remains on both wear surfaces well enough because PTFE has low shear resistance. Polyimide particles in the composite were proved to be able to bear normal load and does not show stick-slip because they are covered with transfer film containing much PTFE.

1. 서 론

PTFE (Polytetrafluoroethylene)계 복합 재료는 마찰 계수도 낮고 다양한 충전재들을 첨가함으로써 내마모 성과 아울러 내열성, 내화학성 등을 향상시킬 수 있으므로 [1]-[4] 고급 오일레스 베어링 재료로 사용되고 있으며, 많은 연구가 되어오고 있다.

PTFE는 매우 낮은 마찰 계수를 나타내고, -260°C 부터 $+260^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 계속적으로 사용할 수 있는 유용한 기계적 성질들을 유지한다. 결정 용융점은 327°C 로서, 대부분의 다른 준결정(semicrystalline) 복합 재료들 보다 훨씬 높다. 더욱이, PTFE는 화학적으로 거의 불활성이며 흡습성이 없어서, 뛰어난 형상적 안정성을 갖는다. 반면, PTFE는 응력 상태에서 냉간

유동성을 보이며, 준결정 고분자들 중에서 가장 높은 마모율을 보인다. 하지만, 이러한 단점들은 PTFE 내에 충전재(filler)를 첨가함으로써 매우 향상될 수 있다. PTFE의 독특한 특성의 하나는 충전재가 함유될 때의 내마모성의 증가가 다른 준결정 고분자 보다 대단히 큰 것이다. 위에서 언급된 특성으로 인하여, PTFE는 마찰에 응용되는 고분자계 복합 재료들 중에서 매우 중요한 매트릭스 고분자이다. PTFE의 독특한 트라볼로지적 성질들은 고유의 분자적 그리고 형태적 구조에 기인한다 [5]-[11].

PTFE에 다양한 충전재들이 첨가함으로써 마찰 계수가 낮고 내마모성을 향상시킬 수 있는데 [1]-[4], 특히, 충전재로서 강도와 내열성이 가장 높은 고분자 재료인 폴리이미드(polyimide)를 사용하면, 복합 재료

전체가 고분자 재료이므로 상대 마찰면에 대한 손상을 최소화할 수 있어서 알루미늄과 같은 연한 금속도 상대면으로 사용할 수 있다. 폴리이미드의 유리화 온도, T_g 는 427°C 이고 과열될 때에는 연화되기 보다는 분해되며, 상온에서의 탄성계수는 51700 Mpa 이고, 로크웰 경도는 118R로서 PTFE의 값들인 414 Mpa 와 5R에 비하면 대단히 경하다. 본 연구에서는 폴리이미드로 충전된 PTFE 복합 재료와 비교를 위하여, 100% 폴리이미드에 대하여 마찰 실험을 하고, 이 재료들의 마찰과 마모 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험 장치 및 시편

실험 장치는 미국 ASTM의 마찰 실험 장치의 하나인 LFW-1을 사용하였다. LFW-1 마찰 시험기는 블록-온-링의 마찰 운동을 하는 마찰 시험기로서 블록 시편의 형상이 직육면체이면 링 외경면과 선 접촉, 한 쪽면이 링 외경면과 같은 곡면을 이루도록 하면 면접촉의 마찰이 가능하다. 본 실험에서는 면접촉하도록 블록 시편의 마찰면의 곡률 반경을 링 외경과 같도록 가공하여 사용하였다. 링 시편의 외경은 34.9 mm , 폭은 8.73 mm 이다. 링과 블록 시편 간의 마찰면의 원주 방향, 즉, 마찰 방향 투영 길이는 15.75 mm , 축 방향 폭은 6.35 mm 이다.

본 연구를 위하여 사용한 실험 재료는 PTFE-폴리이미드 복합 재료와 100% 폴리이미드이었다. PTFE-폴리이미드 복합 재료는 미국 Dixon 사의 Rulon J의 상품명으로서 유명하며, 이와 같은 복합 재료가 국내의 어느 중소 업체에 의하여 상품화되었는데, 이것의 성분비는 PTFE 80%-폴리이미드 20%를 기준으로 용도에 따라 다소의 변화를 주고 있다. 본 실험에서는 PTFE 80%-폴리이미드 20%를 사용하였으며, PTFE-폴리이미드 복합 재료와 100% 폴리이미드의 비중은 각각 1.81과 1.34이다.

상대 마찰면의 재료로는 스테인레스 강 (SUS304)을 사용하였다. 마찰면은 거친 사포 순으로 물을 뿌리며 연마하였으며, 마지막 사포의 번호는 800 번이었고, 연마 후의 표면 조도는 $Ra=0.05\ \mu\text{m}$ 이었다.

시편들은 기름기를 제거하기 위하여 헥세인 (hexane)으로 세척하였으며, 복합 재료 블록 시편의 마모량을 알기 위하여 시험 전후로 0.0001 g 의 정밀

도를 갖는 디지털 전자 저울로 무게를 측정하였다.

2-2. 실험 조건

마찰 속도는 0.30 m/s 으로 고정하고 수직 하중을 변화시켰다. 실험은 대기중에서 하였는데, 기온은 18°C 정도, 습도는 50% 정도이었다. PTFE-폴리이미드 시편에 대한 하중은 88, 268, 535, 803 N을 가하였으며, 폴리이미드 100% 시편에 대한 하중은 59, 118, 177, 235 N이었다. 두 재료에 가한 최대 하중이 다른 이유는, 각 재료에 대하여 상기한 최대 하중에서, PTFE-폴리이미드의 경우는 시편에 변형이 일어나기 시작하였고, 폴리이미드 100%의 경우는 시편의 양 마찰면 전체에 심한 손상이 일어났기 때문이었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. PTFE-폴리이미드 복합 재료의 마찰과 마모

PTFE-폴리이미드 시편의 경우는 본 실험의 수직 하중 범위 내에서 전반적으로 금속 링의 표면에는 갈색의 마모 이착막 (transfer film)이 생성되었으며, 금속의 링과 복합 재료의 블록 시편의 마찰 표면에 있어서 육안으로는 매끄러운 마찰면을 나타내었다. 이 마모 이착막은 PTFE-폴리이미드로부터 마모된 물질이고 금속 링은 마모가 일어나지 않은 것으로 보인다.

803 N의 하중에서는 시편이 옆으로 블록 튀어나오는 변형이 일어났는데, 이는 하중의 증가에 따라 압축 응력이 증가할 뿐 만 아니라, 마찰열의 증가로 인한 블록 온도의 상승에 따라, 열가소성 고분자 재료들의 일반적인 특징이듯이, 재료의 소성 항복 응력이 낮아지기 때문인 것으로 보여진다. 또한, 마찰면으로부터 검은 색의 마모 입자들이 떨어져나오거나 마찰면의 출구 부분과 시편 옆 표면에 접촉되었는데, 이 또한

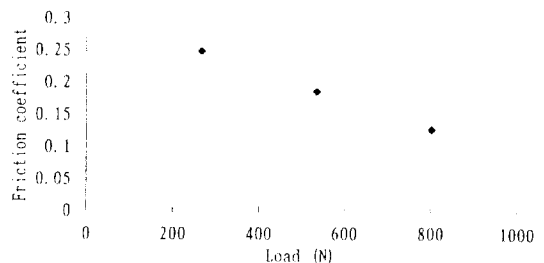


Fig. 1. Friction coefficient of the PTFE-polyimide composite.

높은 마찰 온도에 의하여 마모 입자들이 탄화되었기
때문으로 보여진다.

Fig. 1은 PTFE-폴리이미드 시편의 수직 하중의 증
가에 따른 마찰 계수의 변화를 나타낸다. Fig. 1에서
하중의 증가에 따라 마찰계수가 감소하는 이유는, 실
접촉 점들의 마찰면에서 수직 방향 응력이 증가에 따
른 마찰열의 증가와 아울러, 순간 마찰 온도의 증가에
따라, 열가소성 고분자 재료들의 일반적인 특징이듯

이, 전단 항복 응력이 감소하기 때문인 것으로 보여진
다.

재료의 온도에 따른 분해 상태를 알기 위하여
TGA(Thermo-gravimetric analysis)를 행하였다. Fig. 2
(a)와 (b)는 각각 PTFE 100%와 폴리이미드 100%에
대한 TGA 결과들이다. 이들로부터 알 수 있는 것은
PTFE는 510°C 정도에서 열분해가 시작해서 610°C 정
도에서 끝난다. 폴리이미드는 460°C 정도에서 열분해

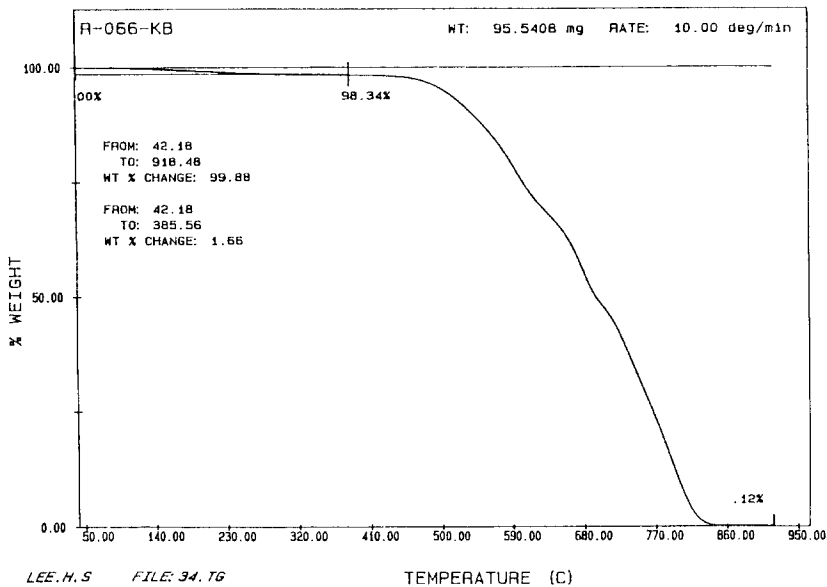
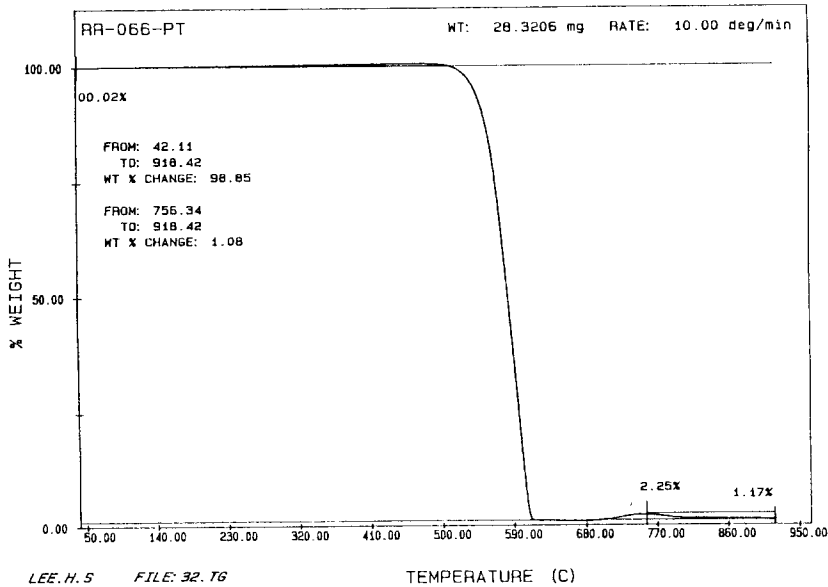


Fig. 2. TGAs of (a) PTFE 100%, and (b) polyimide 100%.

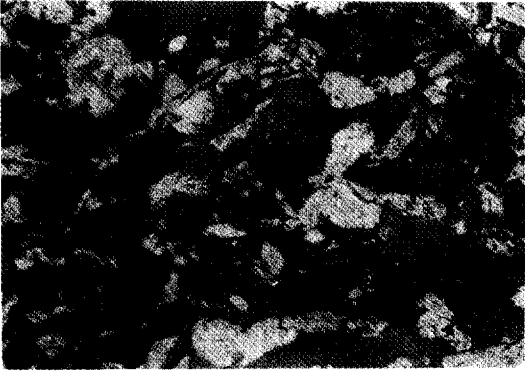


Fig. 3. Micrograph of polished surface of the PTFE-polyimide composite before friction test (Horizontal width of the micrograph represents about 250 μm).

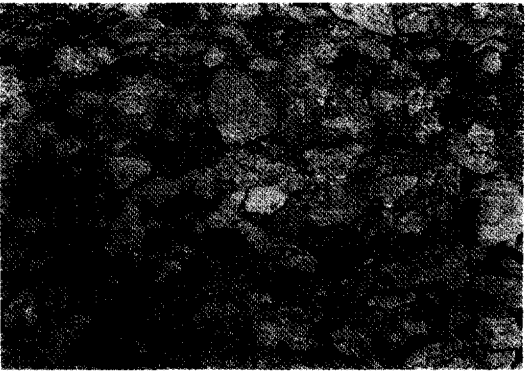


Fig. 4. Micrograph of worn surface of the PTFE-polyimide composite (Horizontal width of the micrograph represents about 250 μm).

가 시작해서 840°C 정도에서 끝나는 비교적 넓은 온도 범위에 걸쳐 열분해되는 성질을 갖는다. 폴리이미드는 PTFE에 비하여 열분해가 조금 일찍 시작하지만 대부분의 질량은 PTFE 보다 더 높은 온도에서 열분해 된다. PTFE-폴리이미드 복합 재료는 PTFE가 주성분이므로 PTFE와 거의 비슷한 열분해 특성을 갖는 것으로 나타났다.

마찰면들과 마모 입자들에 대한 광학 현미경 관찰 결과는 Fig. 3부터 Fig. 7까지에 나타내어져 있다. Fig. 3은 마찰 실험 전 PTFE-폴리이미드 시편의 연마한 면이다. 흰 입자들은 폴리이미드이고 매트릭스는 PTFE이다. 폴리이미드 입자들의 크기는 작은 것들은 10 μm 정도, 큰 것들은 30 μm 정도이다.

Fig. 4는 마찰 실험 후의 복합 재료 마찰면이다.



Fig. 5. Micrograph of relatively thick transfer film of the PTFE-polyimide composite presenting the shear flow of the transfer film (Horizontal width of the micrograph represents about 250 μm).

PTFE와 폴리이미드의 표면의 색깔이 실험 전에 비하여 비슷하여진 점으로 미루어 마모 이착막이 고르게 덮여지는 것을 알 수 있다. 마모 이착막의 성분은 PTFE와 폴리이미드의 혼합물로 보여진다. 즉, 원래의 복합 재료면에 있던 PTFE와 폴리이미드의 각각의 물질들이 마찰 과정에서 떨어져나와 이들이 연이어 두 마찰면 간의 마찰 작용에 의해 혼합된 것이 다시 마찰면에 물리적인 힘에 의하여 접착된 것이다. 이 마모 이착막은 블록과 링의 마찰면 양 쪽에 접착된다. Fig. 5는 블록 시편의 마찰면에 더 두껍게 형성된 마모 이착막의 모습을 보이고 있으며, 이 마모 이착막이 마찰 방향(Fig. 5에서는 오른쪽)으로 물결 무늬의 형상을 이루는 것으로부터 이것이 두 마찰면의 마찰 운동에 따라 소성 전단 변형 또는 흐름이 일어남을 알 수 있다. Fig. 6과 7은 두 마찰면에서 이탈된 마모 입자들을 보이고 있다. 이들은 마모 이착막이었던 것으로 보여진다. 전자는 마찰 방향으로 미세한 홈들이 형성되어 있으며 반짝이는 것으로 보아 마모 이착막의 마찰면 쪽을 나타내고 있고, 후자는 거칠고 마찰 흔적이 없는 것으로 보아 마모 이착막이 복합 재료면에 접착되어 있던 면 쪽을 나타내고 있는 것으로 보인다. 또한, 색이 검은 것으로 보아 높은 마찰 온도에 의해 탄화된 것으로 보인다. TGA 분석에 의하면 PTFE-폴리이미드의 탄화 온도 범위는 510°C 내지 610°C 정도이다. 이로 부터 알 수 있는 것은 PTFE-폴리이미드와 상대 마찰면과의 순간 마찰 온도(flash temperature)는 탄화 온도 범위인 510°C 내지 610°C 정도 까지 올라갈 수 있음을 알 수 있다.

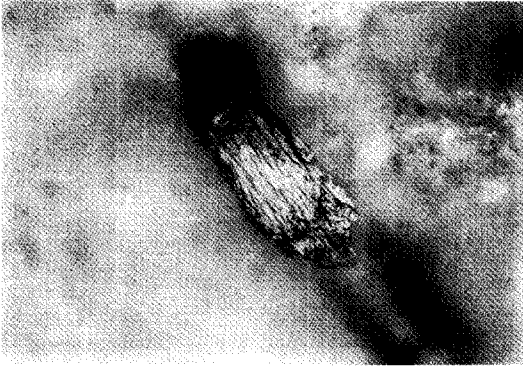


Fig. 6. Micrograph of carbonized wear debris detached from the transfer film showing the side which was slid with the counterface (Horizontal width of the micrograph represents about 250 μm).



Fig. 7. Micrograph of carbonized wear debris detached from the transfer film showing the side which has been attached to the composite (Horizontal width of the micrograph represents about 250 μm).

Fig. 8은 PTFE-폴리이미드 시편의 마모 지수를 나타내고 있다. 이 마모 지수 값들은 나중예 보여지겠지만 100% 폴리이미드의 마모 지수 보다 상당히 낮은 값이다. Fig. 4에 의하면 폴리이미드 입자면들이 메트릭스 면 보다 더 앞으로 나와 있으며 대체로 폴리이미드 입자 위에 마찰 방향으로 미세한 홈들이 파여 있다. 이는 폴리이미드의 탄성 계수와 강도가 PTFE의 것 보다 높기 때문이며, 폴리이미드가 대부분의 하중을 지탱하고 있음을 나타낸다[1].

3-2. 100% 폴리이미드의 마찰과 마모

폴리이미드 100% 시편의 마찰 실험에 대한 육안 관찰에 의하면, 수직 하중이 59, 118, 177, 235 N으로

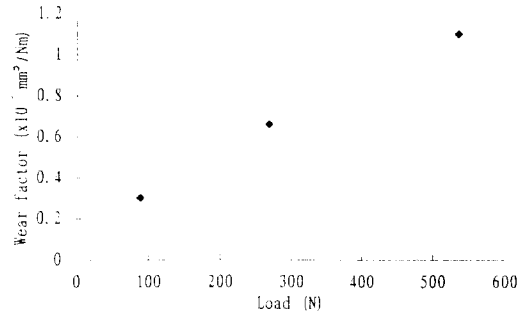


Fig. 8. Wear factor of the PTFE-polyimide composite.

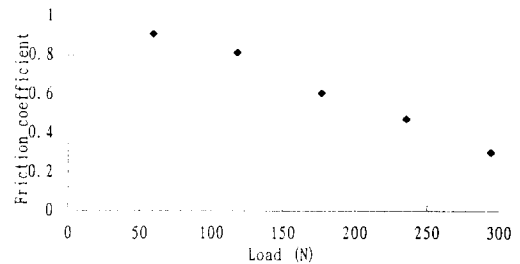


Fig. 9. Friction coefficient of the 100% polyimide.

하중이 증가함에 따라 스테인레스 강 링의 마찰 트랙과 아울러 이와 맞닿는 폴리이미드 시편의 마찰면에 심한 손상의 흔들이 증가하였다. 즉, 59 N의 하중에서는 10%이내의 마찰 트랙이 심한 손상이 생겼으나, 235 N의 하중에서는 50% 정도 이상의 마찰 트랙이 심한 손상을 입었다. 어쨌든, 전체 마찰 트랙이 손상되지 않았으므로 손상되지 않은 트랙 부분이 대부분의 하중을 지탱하며 마찰하였을 것이다. 손상이 일어나지 않은 금속 링의 표면에는 옅은 검은 색의 마모 이착막이 약간 생성되었으나, 마찰이 비교적 높고 스틱-슬립(stick-slip)에 의한 진동과 소음이 발생하는 등 마찰 특성이 비교적 좋지 않았다.

마찰 시험 중의 시편 표면에 대한 온도 측정은 비접촉식의 적외선 온도계를 사용하였다. 측정의 방법상 마찰면 자체의 온도는 측정하지 못하였으며, 폴리이미드 시편의 마찰 표면에서 인접한(1 mm 이내) 옆 표면의 온도는 대략 140-160°C 정도이고, 더 멀어질수록 80°C 정도 까지 내려가는 온도 분포를 나타내었다. 마찰면의 중심 위치에서 가장 높은 온도를 나타내었는데 이는 이 곳에서의 압력이 가장 높을 것이기 때문이다. 링은 마찰면 출구 가까운 곳에서 72°C 정도의 온도를 나타내었다. 링의 온도가 블록의 온도 보다 낮

은 이유는 링은 금속이기 때문에 열전도가 높아 마찰 열이 빨리 방출되기 때문일 것이다.

Fig. 9는 100% 폴리이미드 시편의 수직 하중의 증가에 따른 마찰 계수의 변화를 나타낸다. 이것도 앞에서 설명한 PTFE-폴리이미드의 경우와 같이 마찰 온도의 증가에 따른 전단 변형 흐름 저항의 감소로 설명될 수 있을 것이다.

폴리이미드 100%의 마찰면에 대한 광학 현미경 관찰의 대표적인 예는 결과는 Fig. 10과 같다. 마찰 방향으로 미세한 홈들이 나있다. 마모 이착막이 잘 형성되지 않으며, 마모 입자들은 두 마찰면 사이의 마찰로 인하여 얇게 변형하지만 마찰면에 접착하지 않고, 취성을 가지며 여러 조각들로 깨어져 있는 것을 볼 수 있다. 폴리이미드는 금속 표면 또는 같은 재료인 폴리이미드 연과의 부착성이 낮은 것으로 보인다.

Fig. 11은 100% 폴리이미드 시편의 마모 지수를 나

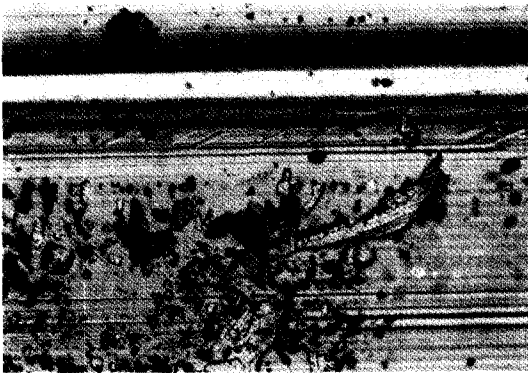


Fig. 10. Micrograph of sheared and fractured wear debris on the 100% polyimide wear surface (Horizontal width of the micrograph represents about 250 μm).

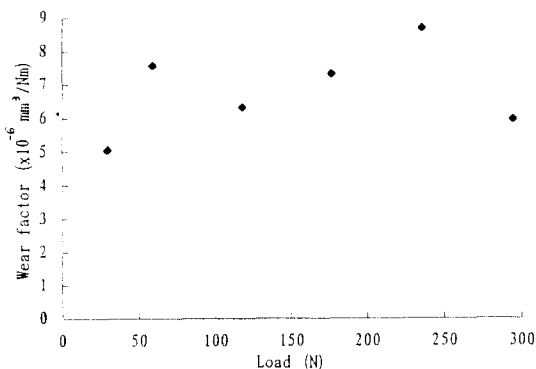


Fig. 11. Wear factor of the 100% polyimide.

타내고 있다. 이 재료의 마모 지수가 비교적 높은 이유는, 금속 상대면과의 접착성이 좋지 않아서 마모 이착막이 잘 형성되지 않을 뿐만 아니라, 이와 형성된 마모 이착막도 스틱-슬립의 스틱 과정중 높은 마찰 온도에 의하여 같은 폴리이미드 간에 접착력이 증대하여 쉽게 떨어져 나갈 것이기 때문인 것으로 보여진다. Fig. 8과 Fig. 11을 비교해 보면 알 수 있듯이 폴리이미드 100%의 마모 지수는 PTFE-폴리이미드 복합 재료 시편에 비하여 10 배 이상 높다.

4. 결 론

PTFE-폴리이미드 복합 재료와 100% 폴리이미드에 대하여 상온의 대기중에서 마찰과 마모 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 100% 폴리이미드는 전단 저항이 높아 마찰 계수가 높으며, 순간 마찰 온도가 높아서 스틱-슬립을 나타내므로 진동 및 소음이 크게 발생하며 상대 마찰면과 자신의 마찰면에 마모 이착막을 잘 형성시키지 못하여 마모율이 높으며, 접촉 상태가 불안정하여 폴리이미드 표면이 순간적으로 거칠어 질 수 있으며, 이어서, 거칠어진 강한 폴리이미드 표면 돌기들이 스테인레스강의 상대 마찰면에 심한 손상을 입히고 이는 다시 폴리이미드 표면을 손상시킨다고 설명할 수 있다.

(2) PTFE-폴리이미드 복합 재료와 스테인레스강의 마찰에서는, 양 마찰면 전체에 마찰 계수가 낮은 PTFE 성분을 충분히 갖는 마모 이착막이 얇게 형성되는데, 경하고 강한 폴리이미드 입자들의 마찰면에도 마모 이착막이 잘 형성되기 때문에 100% 폴리이미드와 같이 스틱-슬립이 일어나지 않으며 하중을 지지하므로 마모율이 낮아지고 마찰 계수가 낮아진다.

(3) PTFE-폴리이미드 복합 재료에 대한 고하중의 마찰에서 검게 탄화된 마모 입자들이 생성되었으며, TGA 결과와 결부시켜보면, 이 때의 실접촉 마찰부의 순간 마찰 온도는 510°C 내지 610°C 정도 까지 올라갈 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 100% 폴리이미드의 마찰에서도 그 이상의 실접촉 순간 마찰 온도를 예상할 수 있으므로, 100% 폴리이미드의 스틱-슬립은 이와 같은 높은 순간 마찰 온도로 인하여 재료의 전단 저항이 급격히 변동함에 따라 일어남을 유추할 수 있다.

(4) PTFE-폴리이미드 복합 재료가 우수한 베어링

재료가 될 수 있음을 확인하였다.

후 기

이 논문은 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구 결과의 일부이며 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. K. Tanaka, "Effects of Various Fillers on the Friction and Wear of PTFE-Based Composites," in K. Friedrich (Ed.), Friction and Wear of Polymeric Composites, pp.137-174, Esevier, 1986.
2. K. Tanaka and S. Kawakami, "Effects of Various Fillers on the Friction and Wear of POLYTETRAFLUOROETHYLENE-Based Composites," Wear, Vol. 79, pp.221-234, 1982.
3. K. Tanaka, "Friction and Wear of Glass and Carbon Fiber-Filled Thermoplastic Polymers," J. Lubr., Vol. 99, pp.408-414, 1977.
4. J.K. Lancaster, "The Effect of Carbon Fiber Reinforcement on the Friction and Wear of Polymers," J. Phys. D. Vol. 1, pp.549-559, 1968.
5. C.M. Pooley and D. Tabor, Proc. R. Soc. London Ser. A. Vol. 329, pp.251, 1972.
6. P.H. Geil, Polymer Single Crystals, Interscience, pp. 183, New York, 1963.
7. B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. 1, pp. 332, Academic Press, New York, 1973.
8. C.W. Bunn, A.J. Cobbold and R.P. Palmer, J. Polym. Sci., Vol. 38, pp.363, 1958.
9. C.J. Speerschneider and C.H. Li, J. Appl. Phys., Vol. 33, pp.1871, 1962.
10. K.R. Makinson and D. Tabor, Proc. R. Soc., London Ser. A, Vol. 281, pp.49, 1964.
11. K. Tanaka, Y. Uchiyama and S. Toyooka, Wear, Vol. 23, pp.153, 1973.