

에폭시 기지 나노복합재료의 마모 특성 Wear Properties of Epoxy Matrix Nanocomposites

김재동 · 김형진 · 고성위 · 김영식
J. D. Kim, H. J. Kim, S. W. Koh and Y. S. Kim

(접수일 : 2010년 9월 2일, 수정일 : 2010년 11월 29일, 채택확정 : 2010년 12월 1일)

Key Words : Epoxy(에폭시), Nanocomposites(나노복합재료), Wear Property(마모 특성), Coefficient of Friction (마찰계수), Specific Wear Rate(비마모율)

Abstract : The wear behavior of epoxy matrix composites filled with nano sized silica particles is discussed in this paper. Especially, the variation of the coefficient of friction and the wear resistance according to the change of apply load and sliding velocity were investigated for these materials. Wear tests of pin-on-disc mode were carried out and the wear test results exhibited as following ; The epoxy matrix composites showed lower coefficient of friction compared to the neat epoxy through the whole sliding distance. As increasing the sliding velocity the epoxy matrix composites indicated lower coefficient of friction, whereas the neat epoxy showed higher coefficient of friction as increasing the sliding velocity. The specific friction work of both materials were increased with apply load. In case of the epoxy matrix composites, the running in periods of friction were reduced as increase in apply load. The epoxy matrix composites were improved the wear resistance by adding the nano silica particles remarkably. It is expected that the load carrying capacity of the epoxy matrix composites will be improved by increase of Pv factor.

1. 서 론

폴리머 복합재료는 경량, 내식성, 가공의 용이함 및 낮은 생산단가 등의 이점으로 기존 금속재료의 대체재료로 항공기, 자동차 및 화학 산업의 구조재료로의 적용이 꾸준히 증가되고 있다. 폴리머 복합재료는 충전재를 첨가하여 재료의 특성을 조절함으로써 적용 범위를 넓히는 것이 가능하므로 앞으로 공업용 재료로의 사용이 더욱 증가될 전망이다. 또한 폴리머 복합재료는 폴리머가 갖는 자기윤활의 성질로 인해 기어, 캠, 베어링 및 씨일과 같은 마모 부품으로 많이 이용되고 있다¹⁻³⁾. 에폭시는 고강도, 고탄성, 높은 결합력 및 우수한 화학적 안정성을 지닌 우수한 폴리머이다. 그러나 에폭시는 취성적이고 3차원 망상구조로 인하여 미소 균열에 민감하고, 인

성과 피로강도가 낮아 응용에 제약을 받는다. 미끄럼마찰에 사용될 때 순수 에폭시는 열가소성 폴리머보다도 낮은 내마모성능을 갖는다⁴⁾. 그러므로 에폭시가 마모제품에 이용되어 지려면 마모저항을 향상시키는 것이 필요하다⁵⁾.

폴리머의 내마모특성 개선을 위한 충전재는 윤활 충전재와 강화 충전재로 구분된다. 윤활 충전재로는 흑연, PTFE(poly-tetrafluoroethylene) 및 MoS₂ (molybdenum) 등이 있고, 강화 충전재로는 유리섬유, 탄소섬유 등이 있다. 윤활 충전재는 표면 에너지를 감소시켜 마모저항을 증가시키나 결합력을 약화시켜 재료의 강도에 영향을 미친다. 반면에 강화 충전재는 재료의 강도를 증가시켜 내마모성을 개선시키나 상대재의 마멸을 증가시킨다⁶⁾. 나노복합재료의 마찰과 마모에 영향을 주는 인자는 실험재료 측면과 실험환경 측면으로 대별하여 생각할 수 있다. 마모에 영향을 미치는 재료의 성질은 재료의 기계적 및 화학적 특성, 표면 거칠기, 경도 등과 충전재의 형상, 크기 및 부피분을 등을 들 수 있다. 실험환경은 마모 모드, 상대재, 미끄럼 속도 및 거리, 작

김형진(교신저자) : 경상대학교 기계시스템공학과, 해양산업연구소
E-mail : jdkim@gsnu.ac.kr, Tel : 055-640-3168
김재동 : 경상대학교 해양산업연구소
고성위 : 부경대학교 기계시스템공학과
김영식 : 부경대학교 기계자동차공학과

용 하중, 온도 및 습도 등이 영향을 준다. 특히 재료 측면에서 볼 때 충전재의 균등한 분산과 충전재와 모재의 우수한 계면 결합은 충전재 첨가에 의한 마모저항 개선의 필수적인 요건이 된다.

최근 나노 스케일의 무기물 충전재를 첨가하여 폴리머 복합재료의 마찰 및 마모 특성을 개선하는 연구가 활발히 진행되고 있다⁷⁻¹⁰⁾. 폴리머 나노복합재료는 적어도 한쪽 치수가 100 nm 미만의 충전재를 갖는 복합재료를 의미한다¹¹⁾. 마모의 관점에서 볼 때 나노복합재료는 동일한 충전재 체적분율일 때 마이크로 스케일 복합재료와 비교하여 큰 계면면적과 많은 수의 충전재를 갖으며, 또한 첨가된 나노 충전재는 둘러싸고 있는 폴리머 체인과 비슷한 크기이므로 마찰에 의한 재료의 손실이 작아져 마모저항이 개선될 것으로 예측된다¹²⁾.

전술한바와 같이 많은 선행 연구에서 폴리머 모재에 나노 충전재를 복합화함으로써 마모 및 스크래치 특성이 개선되어짐이 보고되어지고, 개선의 원인으로 나노 충전재 자체의 효과, 탄성계수나 경도와 같은 기계적 특성의 향상 및 트랜스퍼 필름의 형성 등으로 분석하고 있다. 그러나 나노 충전재의 첨가와 기계적 특성의 향상에 의해 마모가 증가하는 결과를 나타내는 연구도 상당수 보고되어지고, 특히 마모의 관점에서 나노 입자의 마이크로 사이즈 입자에 대한 우월성은 아직도 의문이 여지가 남아있다¹¹⁾¹³⁾¹⁴⁾.

본 연구에서는 나노 사이즈의 무기물 실리카 입자를 순수 에폭시에 첨가하여, 나노 입자의 첨가량에 따른 나노 복합재료의 마모저항의 변화를 조사하였다. 특히 마모 특성에 미치는 작용하중과 미끄럼 속도의 변화에 따른 마찰계수와 비마모율의 변화에 대하여 고찰하였다. 본 연구는 나노 복합재료의 마찰과 마모의 기본 메카니즘을 밝히는데 도움이 될 것이다.

2. 실험방법

2.1 복합재료의 제조

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 Sigma-Aldrich사의 Araldite-F(diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)와 독일산의 중량비 40% nano-silica/bisphenol A(Nanopox® F400, nanoresins AG)이다. 두 가지 원재료를 Table 1과 같은 양으로 혼합한 후 교반기를 사용하여 60℃에서 30분 교반하고, 80

℃에서 2시간 동안 진공을 유지하며 가스를 제거시킨 다음 서서히 교반하면서 경화제를 넣었다. 적당량의 나노 실리카가 혼합된 복합재를 예열된 스텐리스강 주형에 각각 넣은 후 120 ℃에서 16시간 유지한 다음 상온까지 서냉시키며 경화시켰고, 잔유응력을 제거하기 위해 100 ℃에서 2시간 후경화 처리를 하였다¹⁵⁾.

Table 1 Material compositions

Matrial code	Epoxy (wt%)	Nanosilica (wt%)
ES0	100	0
ES2	98	2
ES4	96	4
ES8	92	8
ES10	90	10
ES12	88	12
ES20	80	20

2.2 마모실험

마모실험은 핀 온 디스크형 마모시험기 (NANOVI, USA)를 사용하였으며 Fig. 1은 마모시험기의 개략도를 나타내고 있다. 그림에서 보이는 바와 같이 마모 시험편은 회전하는 디스크의 위에 고정되고 공구강으로 만들어진 반경 1 mm 핀 형상의 상대마모재와 건식 마찰을 한다. 마모에 의한 마모 트랙 두께의 감소는 변위 센서에 의해 감지되고, 마찰계수는 접선력과 작용하중간의 비로 계산되어 기록되어진다. 마모 시험편은 1,000번 사포로 연마 후 0.3 μm의 알루미나 분말로 폴리싱한 다음 초음파 세척기에서 아세톤 용액으로 세척하여 사용하였다. 시험조건은 미끄럼 마찰거리를 360 m로 일정하게 유지하고, 작용하중을 3, 6 및 9 N로, 미끄럼 마찰속도를 0.1, 0.2 및 0.3 m/s로 각각 변화시켜 미끄럼 마찰시킨 후, 마모 트랙의 질량 손실을 0.1 mg의 정도를 갖는 정밀분석저울로 측정된 후 식 1에 의해 비마모율을 계산하였다. 마모된 시험편 역시 질량 측정 전에 초음파 세척기에서 아세톤으로 세척한 후 계측하였다.

$$W_s = \frac{\Delta m}{\rho F_N L} (mm^3/Nm) \quad (1)$$

여기서, F_N 은 시험편에 작용한 법선하중, L 은 총 미끄럼 마찰거리, ρ 는 시험편의 밀도, Δm 은 시험편의 질량 손실이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 마찰계수

Fig. 2는 작용 하중을 6 N으로 일정히 유지하였을 때, 미끄럼 거리에 대한 마찰계수의 변화를 나타내고 있다. 마찰계수는 미끄럼 속도에 관계없이 순 에폭시의 경우가 충전재를 첨가한 에폭시 복합재료보다 전체 미끄럼 거리에 걸쳐 높게 나타났다. 또한 모든 실험 재료에서 미끄럼 거리 약 80 m까지의 길들이기 기간(running in period)은 마찰계수가 계속 상승하다가 이후 큰 변화가 없는 마찰계수를 나타내고 있다.

Fig. 3은 작용 하중을 6 N으로 일정히 유지하였을 때, 여러 가지 미끄럼 속도에 대한 마찰계수의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 재료 코드 뒤의 숫자 03, 02 및 01은 미끄럼 속도를 나타낸다. 즉, ES0-03은 순 에폭시의 미끄럼 속도 0.3 m/s의 조건을 나타낸다. 순 에폭시와 에폭시 복합재료의 미끄럼 속도에 따른 마찰계수는 다른 양상을 나타내고 있다. 즉, 순 에폭시의 경우는 미끄럼 속도가 빨라짐에 따라 마찰계수가 높아지는 경향을 보이고 있는 반면에, 에폭시 복합재료의 경우는 미끄럼 속도가 0.1 m/s에서 0.3 m/s로 빨라짐에 따라 마찰계수가 낮아지는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 작용 하중과 미끄럼 속도를 각각 6 N과 0.3 m/s로 일정히 유지하였을 때 각 재료의 마찰계수 추이를 나타내고 있다. 전반적으로 충전재의 첨가에 의해 마찰계수는 낮아지는 경향을 보이고, 특히 20 wt% 실리카 첨가 복합재료의 경우 상대적으로 낮은 마찰계수를 나타내고 있다.

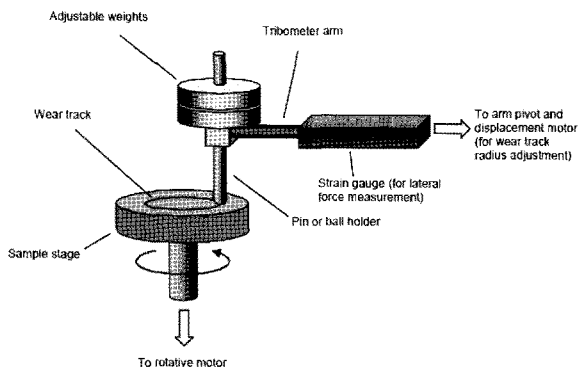


Fig. 1 Schematic of pin-on-disc type tribometer

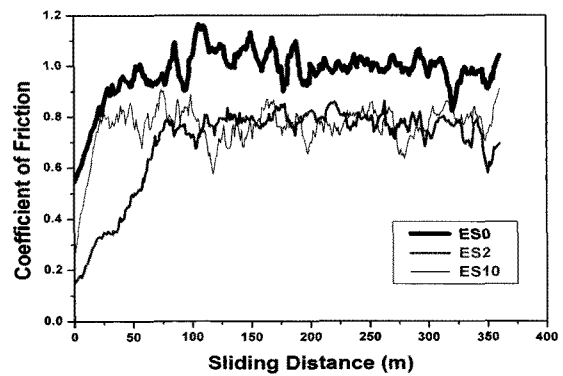
3.2 마찰일

재료의 마찰과 마모에 영향을 주는 실험 조건상

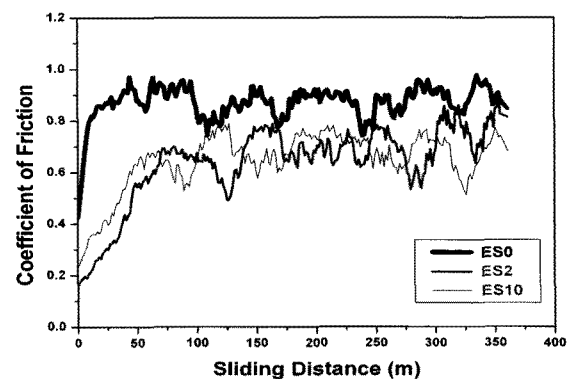
의 인자로는 마모 모드, 상대재의 경도 및 형상, 미끄럼 속도와 거리, 작용 하중, 온도 및 습도 등을 들 수 있다. 이들 중 작용 하중과 미끄럼 속도의 곱(product)을 Pv 계수라 하며, Pv 계수는 마찰실험 조건의 결정에 중요한 변수로 작용한다. 마찰에 의한 마찰일을 분석하기 위해 비마찰일(specific frictional work: Wf)의 개념을 식 2와 같이 정의할 수 있다⁶⁾.

$$Wf = \rho Pv (Nm/m^2s) \quad (2)$$

여기서 ρ 는 마찰계수이다.



(a)

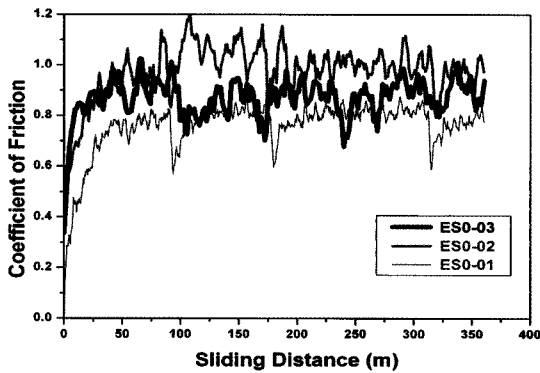


(b)

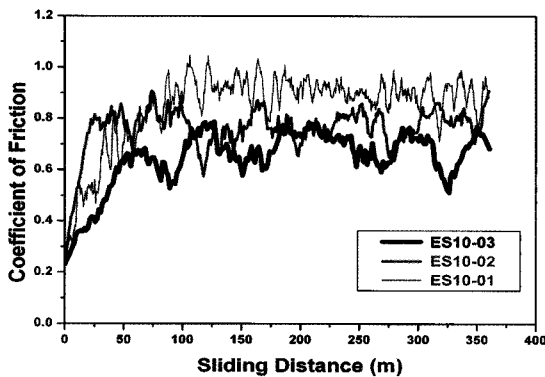
Fig. 2 Plots of COF vs sliding distance under various sliding velocity when applied load is constant at 6 N (a) sliding velocity : 0.3 m/s, (b) sliding velocity : 0.2 m/s

Fig. 5는 여러 작용 하중 하에서 미끄럼 거리에 대한 비마찰일의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 재료 코드 뒤의 숫자 3, 6 및 9는 작용 하중(N)을 나타낸다. 순 에폭시와 20 wt% 실리카 첨가 복합재료 모두 작용 하중이 증가함에 따라 비마찰일이 증가하는 것으로 나타났다. L. Chang 등은 에폭시 모재에 TiO_2 등의 나노 입자를 첨가한 에폭시 복합재

료의 마찰 실험에서 마찰일과 마찰하는 양 재료의 접촉면 온도가 잘 일치함을 보고하고 있다⁶⁾. 충전재가 20 wt% 첨가된 에폭시 복합재료의 경우는, Fig. 5 (b)에서 알 수 있는바와 같이 작용 하중의 증가에 의해 초기 길들이기 기간이 줄어드는 결과를 보이고 있다.



(a)



(b)

Fig. 3 Plots of COF vs sliding distance under various sliding velocity when applied load is constant at 6 N (a) ES0, (b) ES10

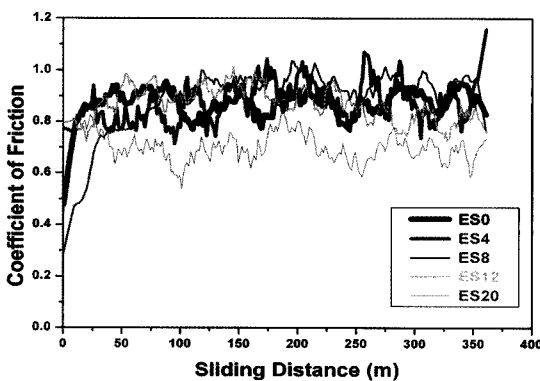


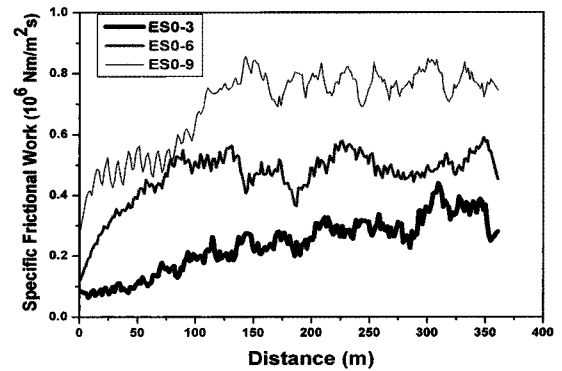
Fig. 4 Plots of COF vs sliding distance when applied load and sliding velocity are constant at 6 N and 0.3 m/s respectively

3.3 비마모율

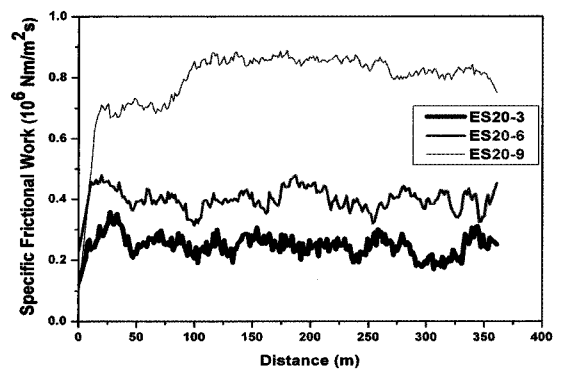
Fig. 6은 작용하중이 9 N 일 때 실리카 충전재의 첨가에 따른 비마모율의 변화를 나타낸다. 실리카 충전재의 첨가에 의해 마모저항이 크게 상승하는 것을 알 수 있으며, 특히 12 wt% 이상의 첨가에서는 비마모율이 약 25배 감소하는 결과를 나타내고 있다.

Fig. 7은 미끄럼 속도가 0.3 m/s 일 때 순 에폭시와 에폭시 복합재료의 여러 작용 하중에서의 비마모율을 비교한 것이다. 에폭시 복합재료의 경우 작용 하중이 9 N에 이를 때 까지 큰 변화가 없는 작은 비마모율을 보이는 반면에, 순 에폭시의 경우는 작용 하중이 증가함에 따라 마모가 증가되고 9 N의 작용 하중에서는 상당량의 마모를 나타내고 있다.

Fig. 8은 작용 하중과 미끄럼 속도가 각각 9 N 및 0.3 m/s로 일정 할 때, PV 계수의 함수에 따른 순 에폭시와 에폭시 복합재료의 비마모율을 비교한 것이다. PV 계수의 함수에 따른 비마모율 역시 하중 변화에 따른 변화와 유사한 경향을 나타내고 있다.



(a)



(b)

Fig. 5 Plots of specific frictional work vs sliding distance under various applied load (a) ES0, (b) ES20

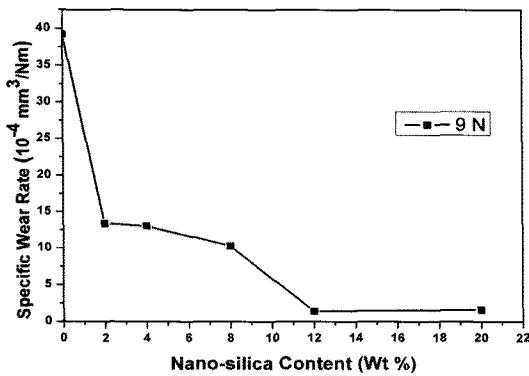


Fig. 6 Wear rate of epoxy matrix nanocomposites with filler content

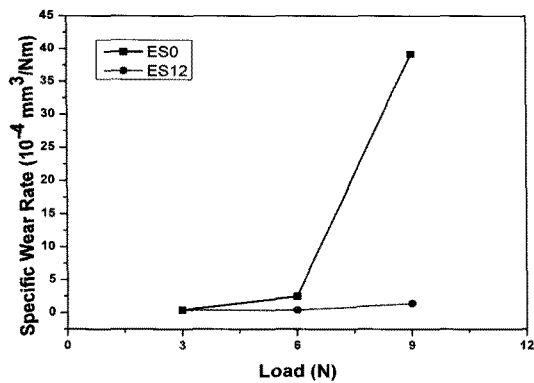


Fig. 7 Comparison of wear rate under various applied load when sliding velocity is constant at 0.3 m/s

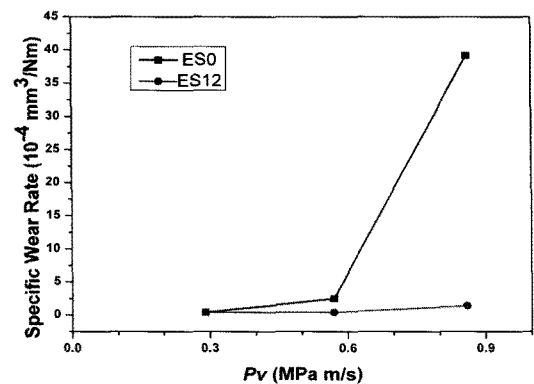


Fig. 8 Comparison of wear rate as a function of PV factor when applied load and sliding velocity are constant at 9 N and 0.3 m/s respectively

PV 계수는 하중을 지탱하는 재료에 대한 하중 지지능력의 마모공학적 기준이 된다. 실험의 결과에 의해 실리카 충전재의 첨가에 의해 에폭시 복합재

료는 PV 계수 값을 상당량 증가시키는 것이 가능한 것으로 나타났다.

Praveen Bhimaraj 등은 폴리머 복합재료의 마모 저항 개선 메카니즘을 다음과 같은 세가지로 제안하고 있다. (1) 탄성계수, 강도 및 인성과 같은 기계적 특성의 변화 (2) 분자 중량, 결합밀도 및 결정도와 같은 폴리머 지형의 변화 (3) 트랜스퍼 필름의 부착력 개선과 같은 충전재의 직접적인 효과¹⁶⁾. 본 재료의 충전재의 첨가에 의한 마모저항 개선 메카니즘은 나노 실리카의 직접적인 효과에 의한 것으로 사료되나, 이에 대한 마모면의 지형학적 분석 등이 필요할 것이며 차후 계속되는 연구에서 밝힐 것이다.

4. 결 론

나노 사이즈의 무기물 실리카 입자를 첨가한 에폭시 기지 나노복합재료에 대하여, 나노 입자의 첨가량에 따른 마찰계수와 마모저항의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 실리카 나노 입자의 첨가에 의해 에폭시 기지 나노복합재료의 마찰계수는 미끄럼 거리 전체에 걸쳐 순 에폭시에 비하여 낮아졌다. 순 에폭시의 경우는 미끄럼 속도가 빨라짐에 따라 마찰계수가 높아지는 경향을 보이고 있는 반면에, 에폭시 복합재료의 경우는 미끄럼 속도가 빨라짐에 따라 마찰계수가 낮아지는 것으로 나타났다.

(2) 작용 하중이 증가함에 따라 순 에폭시와 에폭시 기지 나노복합재료 모두 비마찰일이 증가하였다. 에폭시 기지 나노복합재료의 경우 작용 하중의 증가에 의해 초기 길들이기 기간이 줄어드는 것으로 나타났다.

(3) 실리카 나노 입자의 첨가에 의해 에폭시 기지 나노복합재료의 마모저항이 순 에폭시에 비해 크게 상승했다. 에폭시 기지 나노복합재료는 PV 계수의 상승에 의해 하중 지지 능력이 크게 향상되어 질 것으로 예측된다.

후 기

이 연구는 2010년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구지원비에 의하여 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Aravind Dasari, Zhong-Zhen Yu, Yiu-Wing Mai, 2009, "Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites", *Materials Science and Engineering*, Vol. 63, pp. 31~80.
2. B.N. Ravi Kumar, B. Suresha, M. Venkataramareddy, 2009, "Effect of particulate fillers on mechanical and abrasive wear behaviour of polyamide 66/polypropylene nanocomposites", *Materials and Design*, Vol. 30, pp. 3852~3858.
3. H. J. Kim, J. D. Kim, S. W. Koh and Y. S. Kim, 2009, "Impact and Wear Behavior of Side Plate of FRP Ship", *Journal of the Korea Society For Power System Engineering*, Vol. 13, No. 6, pp. 123~128.
4. Shi G, Zhang MQ, Rong MZ, Wetzel B, Friedrich K, 2003, "Friction and wear of low nanometer Si₃N₄ filled epoxy composites". *Wear* 2003, Vol.254, pp. 784~796.
5. Sirong Yu, Haixia Hu, Jun Ma, Jian Yin, 2008, "Tribological properties of epoxy/rubber nanocomposites", *Tribology International*, Vol. 41, pp. 1205~1211.
6. L. Chang, Z. Zhang, C. Breidt, K. Friedrich, 2005, "Tribological properties of epoxy nanocomposites I. Enhancement of the wear resistance by nano-TiO₂ particles", *Wear*, Vol. 258, pp. 141~148.
7. L.C. Zhang, I. Zarudi, K.Q. Xiao, 2006, "Novel behaviour of friction and wear of epoxy composites reinforced by carbon nanotubes", *Wear*, Vol. 261, pp.806~811.
8. Bernd Wetzel, Frank Hauptert, Ming Qiu Zhang, 2003, "Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance", *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 2055~2067.
9. L. Chang, Z. Zhang, H. Zhang, A.K. Schlarb, 2006, "On the sliding wear of nanoparticle filled polyamide 66 composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 3188~3198.
10. Zhenyu Jiang, Lada Antonova Gyurova, Alois K. Schlarb, Klaus Friedrich, Zhong Zhang, 2008, "Study on friction and wear behavior of polyphenylene sulfide composites reinforced by short carbon fibers and sub-micro TiO₂ particles", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 734~742.
11. W. Gregory Sawyer, Kevin D. Freudenberg, Praveen Bhimaraj, Linda S. Schadler, 2003, "A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles", *Wear*, Vol. 254, pp. 573~580.
12. X.S. Xing, R.K.Y. Li, 2004, "Wear behavior of epoxy matrix composites filled with uniform sized sub-micron spherical silica particles", *Wear*, Vol. 256, pp. 21~26.
13. Yu Sirong, Yu Zhongzhen, Mai Yiu-Wing, 2007, "Effects of SEBS-g-MA on tribological behaviour of nylon 66/organoclay nanocomposites", *Tribology International*, Vol. 40, pp. 855~862.
14. Aravind Dasari, Zhong-Zhen Yu, Yiu-Wing Mai, Guo-Hua Hu, Joe'l Varlet, 2005, "Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6 nanocomposites processed by different routes", *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 2314~2328.
15. Ging-Tao Wang, Hong-Yuan Liu, Nicolas Sainter, Yiu-Wing Mai, 2009, "Cyclic fatigue of polymer nanocomposites", *Engineering Failure Analysis*, Vol. 16, pp. 2635~2645.
16. Praveen Bhimaraj, David Burris, W. Gregory Sawyer, C. Gregory Toney, Richard W. Siegel, Linda S. Schadler, 2008, "Tribological investigation of the effects of particle size, loading and crystallinity on poly(ethylene) terephthalate nanocomposites", *Wear*, Vol. 264, pp. 632~637.