

전기 분사 증착 방식을 이용한 탄소 나노 튜브 박막의 트라이볼로지적 특성에 관한 연구

김창래¹ · 김대은² · 김해진^{3,*}

¹조선대학교 기계공학부, ²연세대학교 기계공학부, ³경상대학교 기계항공공학부

Tribological Properties of Carbon Nanotube Thin Films by using Electrodynamic Spraying Method

Chang-Lae Kim¹, Dae-Eun Kim² and Hae-Jin Kim^{3,*}

¹Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

²Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul 03772, Korea

³School of Mechanical and Aerospace Engineering, Gyeongsang National University, Korea

(Received October 10, 2018; Revised November 25, 2018; Accepted November 25, 2018)

Abstract – Carbon-based coatings, including carbon nanotubes (CNTs), graphene, and buckyball (C₆₀), receive much interest because of their outstanding mechanical and electrical properties for a wide range of electromechanical component-based applications. Previous experimental results demonstrate that these carbon-based coatings are promising solid lubricants because of their superior tribological properties, and thus help prolong the lifetime of silicon-based applications. In this study, CNT coatings are deposited on a bare silicon (100) substrate by electrodynamic spraying under different deposition conditions. During the coating deposition, the applied voltage, CNT concentration of the solution, distance between the injecting nozzle and the substrate and diameter of the injecting nozzle are optimized to control the thickness and surface roughness of the CNT coatings. The surface morphology and thickness of the coatings are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), respectively. The friction and wear properties of the coatings are investigated by using a pin-on-reciprocating-type tribotester under various experimental conditions. The friction coefficient of the CNT coating is as low as 0.15 under high normal loads. The overall results reveal that CNT coatings deposited by electrodynamic spraying provide relatively uniform with superior lubrication performance.

Keywords – solid lubricants(고체 윤활), carbon nanotube(탄소나노튜브), friction(마찰), wear(마모)

1. 서 론

탄소 기반 나노 소재는 비교적 높은 기계적 물성과 우수한 전기적 특성으로 인하여 다양한 응용 분야에 광범위하게 적용되고 있다. 특히, 1차원 구조를 갖는 탄소 나노 튜브(Carbon Nanotube)의 경우, ~1 TPa의 탄성 계수

와 최대 인장 강도가 ~30 GPa로 우수한 기계적 특성을 보일 뿐 아니라, 탄소 나노 튜브의 구름 특성으로 인하여 우수한 윤활 특성을 기대할 수 있어 마찰 및 마모를 저감시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-5].

기존의 관련 연구 중, 강성을 제어하기 위한 목적으로 Ag 박막 하부 층에 CNT 박막을 적층하여 상대 운동시 발생하는 응력을 효과적으로 분산시켜 저마찰 및 내마모성을 도출하는 실험 방법들이 보고된다[6]. 또한, 철강재(steel) 표면에 특정한 돌기 구조를 형성시켜 외부 응력이 가해지고 상대 운동이 진행됨에 따라 고체 윤활제

*Corresponding author: hjk@gnu.ac.kr

Tel: +82-55-772-1638, Fax: +82-55-772-1577

<http://orcid.org/0000-0002-3443-3184>

© 2018, Korean Tribology Society

인 CNT박막이 모체에 고정되는 효과(entrapping effect)를 유도하는 방법도 보고된다[7]. 이러한 과정을 통하여 CNT 박막의 박리 현상을 방지하고 수명을 연장시켜 실질적으로 CNT박막을 고체윤활제로 응용하고자 하는 연구를 수행하였다. 뿐만 아니라, CNT의 우수한 기계적 강도를 활용하고자 비교적 강도가 낮은 금속 또는 폴리머 matrix에 CNT를 filler로 적용하여 내구성이 높고 우수한 윤활 특성을 갖는 박막 복합 재료를 도출하였다 [3]. 이외에도 상대 운동을 하는 두 개의 Ag블록 사이에 단일 층의 CNT가 있는 경우 특정 하중 범위에서 CNT가 구름 접촉 거동이 가능하고, Ag 블록에 가해지는 수직 하중과 방향에 따라 마찰 저감 효과가 나타나는 메커니즘을 분자 동역학(molecular dynamics) 시뮬레이션을 이용하여 규명하였다[8]. 앞서 언급한 이러한 다양한 연구들은 CNT가 향후 다양한 기계 시스템에 적용되어 내구성을 향상시키는데 기여할 수 있는 높은 가능성을 제시하는 연구라 볼 수 있다[9-11].

본 연구에서 채택한 전기 분사 방식을 이용한 박막 증착 방식은 간단한 용액 공정으로 균일하고 우수한 품질의 박막을 형성시킬 수 있는 장점으로 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[12]. 뿐만 아니라, 고분자, 금속 등 소재에 관계없이 대면적에 대량 생산이 가능하다는 장점으로 실용화 가능성이 높다. 따라서, 본 연구에서도 전기 분사 방식을 이용하여 탄소 나노 소재 중 하나인 CNT 박막을 증착하고, 박막의 윤활 특성을 도출하여 트라이볼로지 응용 분야로의 적용 가능성을 검증하고자 하였다. 이를 위하여 전기 분사 방식을 이용하여 서로 다른 두께를 갖는 CNT 박막을 실리콘 웨이퍼 (100)에 증착하고, 다양한 하중과 박막 두께 조건에 따른 트라이볼로지적 특성을 비교 분석하였다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 전기 분사 방식을 이용한 CNT 박막 증착

전기 분사 방식을 사용하여 박막을 제작하기 위하여 Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 일정한 비율의 용액에 2 mg/mL의 농도로 균일하게 분산된 CNT 용액을 준비하였다. 본 실험에서 사용된 CNT는 Multi-wall Carbon NanoTube (MWCNT)이며, Fig. 1(b)에 도시한 것과 같이, 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과 그 직경은 약 10~15 nm 정도로 측정되었다. CNT의 분산도를 일정하게 유지하기 위하여 전기 분사 증착을 진행하기 전에 sonication을 2분 정도 진행하였다. 전기 분사 방식

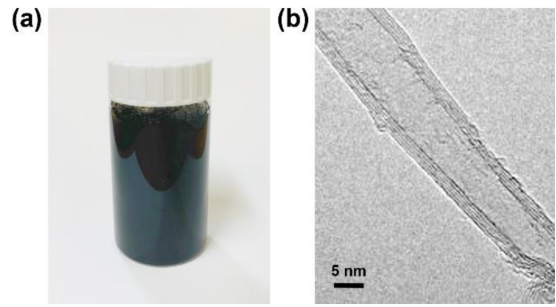


Fig. 1. (a) MWCNTs dispersed in the mixture of EtOH/H₂O (v:v=7:3) solution for the electrodynamic spraying process. (b) TEM image of a MWCNT.

Table 1. Parameters used for the electrodynamic spraying method for CNT deposition on Si wafer

Parameters	Value
Distance from nozzle to the substrate	7 cm
Nozzle diameter	200 μm
Applied voltage	18 kV
Injecting speed	50 μL/min
Total injection volume (300 nm)	5 mL
Total injection volume (100 nm)	2 mL
Environmental condition	25°C, 50% RH

을 활용한 CNT 제작 시 표면 조도 및 균일성에 주요한 인자는 용액 주사 속도, 증착 시간, 인가 전압, 노즐 크기 및 외부 환경 습도로 알려져 있다[13, 14]. 따라서, 본 실험의 경우, 시편의 전체 면적에 대해 균일하고 표면 조도가 낮은 박막을 도출하기 위해 앞서 언급한 주요 인자를 활용하였으며, Table 1에 그 공정 조건을 나타내었다. 또한, 본 연구에서는 모체의 표면에 의한 마찰 및 마모 영향을 최소화하기 위하여 실리콘 웨이퍼 (100)에 CNT를 증착하였으며, 두께에 의한 트라이볼로지적 특성을 파악하기 위하여 100 nm, 300 nm로 두께를 달리하였다.

2-2. CNT 박막의 표면 조도 분석 및 트라이볼로지적 특성 평가

전기 분사 방식으로 증착된 박막의 표면 조도(surface morphology)를 분석하기 위하여 3D laser confocal microscope (Keyence, VK-X200)을 이용하여 표면을 관찰하고 정량 비교를 하기 위한 표면 거칠기(average

surface roughness, R_a) 값을 도출하였다. 또한, 박막의 트라이볼로지적 특성을 분석하기 위하여 왕복동 방식의 마찰마모시험기(CETR tribometer)를 사용하였다.

트라이볼로지적 특성평가 실험에서는 하중에 따른 마찰 및 마모 거동을 알아보기로 직경 1.6 mm 철강재 볼에 10 mN에서 400 mN의 범위에서 7가지 경우의 하중을 가하여 마찰 실험을 진행하였다. 마찰 실험 거리, 속도 및 반복 횟수는 각각 2 mm, 0.5 Hz와 50 cycles로 지정하여 실험을 진행하였다. 결과의 신뢰성을 확보하기 위하여 모든 실험은 3번 진행하여 평균값과 표준편차를 도출하였다. 또한, 모든 실험은 외부 환경에 대한 영향을 최소화하기 위하여 Class 100의 클린룸에서 진행하였으며, 온도 및 습도를 각각 $\sim 25^\circ\text{C}$, 50% RH로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전기 분사 방식 기반 CNT 박막의 표면 특성

Fig. 2(a)의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이, 앞서 언급한 전기 분사 증착 조건을 토대로 모재에 CNT 박막을 형성하였다. 이를 공초점 현미경(confocal microscope)를 이용하여 관측한 결과, 평균 표면 거칠기(R_a)는 60 nm와 300 nm의 두께를 가지는 것으로 나타났다. 측정은 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 의 면적에 대하여 실시하였으며, 측정 결과는 Fig. 2(b)에 나타내었다.

3-2. CNT 박막의 트라이볼로지적 특성

3-2-1. 하중에 따른 CNT 박막의 마찰 마모 특성

전기 분사 방식을 이용하여 증착된 300 nm 두께를 갖는 CNT 박막의 트라이볼로지적 특성을 평가하기 위하여 마찰 시험을 진행하였다. 하중에 대한 영향을 파악하기 위하여 시험에서 사용된 하중은 10, 30, 40, 100, 200, 300 및 400 mN으로 총 7가지 경우에 대하여 마찰 계수를 도출하였으며, 하중 외의 시험 조건은 모두 동일하게 유지하였다. Fig. 3(a)은 하중에 따른 마찰력과 마찰계수를 나타내며 각 값은 3번의 시험에 대한 평균과 표준편차 값이다.

Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 300 nm 두께를 갖는 CNT 박막은 10 mN에서 400 mN으로 하중이 증가함에 따라 마찰력이 증가하였으며, 마찰 계수의 경우에는 0.37에서 0.15로 비선형적으로 감소하였다. 이러한 마찰 거동을 분석하고자 광학 현미경을 이용하여 마찰 시험에 사용된 볼과 시편을 각각 관찰하였다. 10 mN의 경

우에는 볼에 적은 양의 CNT가 확인되었고, 시편의 마모 트랙에는 CNT 박막이 박리된 부분과 하중으로 인해 국부적으로 압입된 부분이 관찰되었다. 이러한 관찰 결과로 미루어 볼 때, 볼에 전이된 CNT와 시편에 부분적으로 남아 있는 CNT 간의 상대운동으로 상대적으로 높은 마찰력이 측정되었을 것으로 예상된다.

400 mN의 경우에는 Fig. 3(c)에 나타난 바와 같이 많은 양의 CNT가 볼로 전이되었고, 시편의 경우에는 전체 마모 트랙에 대하여 완전히 박리가 일어난 것을 확인할 수 있었다. 이로 인하여 볼에 전이된 CNT와 실리콘 웨이퍼 간의 상대 운동이 일어날 것으로 보이며, 이러한 원인으로 인하여 비교적 낮은 마찰 계수가 측정되었을 것으로 추측된다.

하중이 낮은 경우 마찰 계수가 높은 이유는 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 완전히 박리가 되지 않아 CNT와

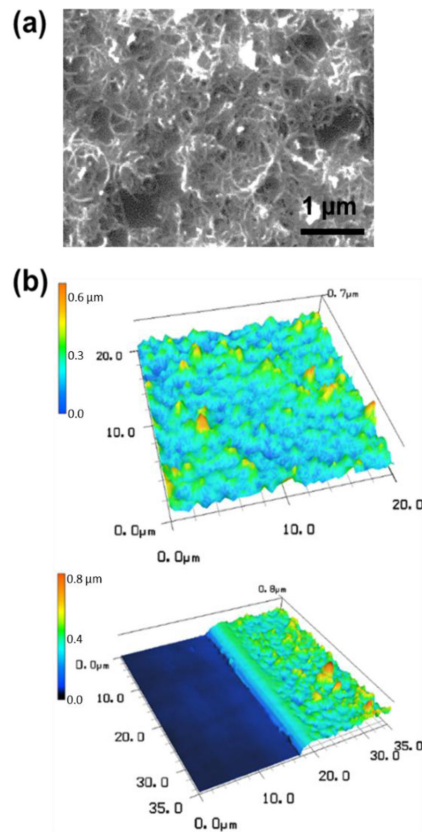


Fig. 2. (a) SEM image of the resulted CNT coating by using the electrodynamic spraying method. (b) Surface morphology (up) and thickness (down) of the resulted CNT coating by using a confocal microscope.

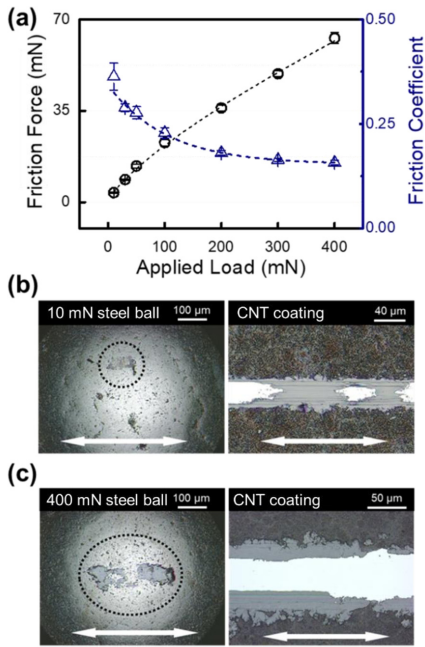


Fig. 3. (a) Friction force and corresponding friction coefficient of the 300 nm-thick CNT coating under different normal loads. Optical microscope images of the steel ball and the wear track under (b) 10 mN and (c) 400 mN normal loads.

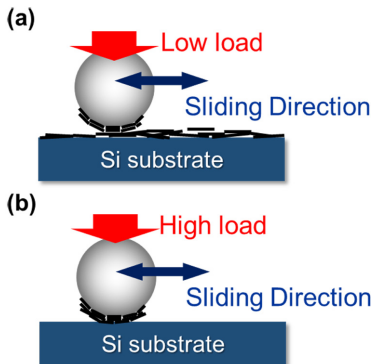


Fig. 4. Schematics of the sliding test and mechanism of the friction behaviors during the tests under relatively (a) low load and (b) high load.

CNT의 상대 운동이 일어나고 이러한 원인으로 비교적 높은 마찰 계수가 측정된 것으로 추측된다. 반면, 하중이 충분히 높아 CNT가 모두 박리되어 볼에 전이된 경우, Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이, 전이된 CNT와 실리콘 간의 상대 운동으로 인하여 비교적 낮은 마찰계수가

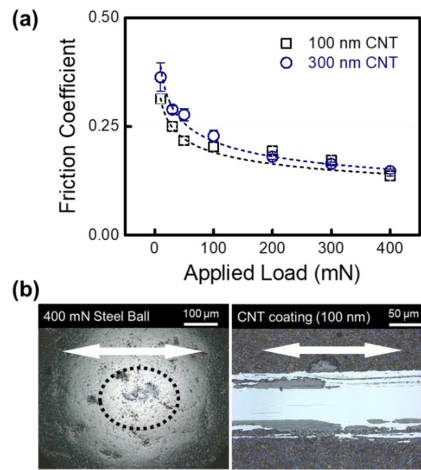


Fig. 5. (a) Friction coefficient of the 100 nm (black square) and 300 nm (blue circle) thick CNT coating under different normal loads. (b) Optical microscope images of the steel ball and the wear track under 400 mN normal loads.

도출된 것으로 보인다.

3-2-2. CNT 박막 두께에 따른 마찰 마모 특성

박막의 두께에 따른 트라이볼로지적 특성을 파악하고자 같은 조건의 전기 분사 방식을 이용하여 100 nm 두께의 CNT 박막을 형성하였다. 또한, 앞서 언급한 마찰 시험 조건과 동일하게 설정하여 마찰 시험을 진행하였다. Fig. 5(a)에 나타난 그래프는 100 nm와 300 nm 두께 CNT 박막의 마찰 시험 결과를 동시에 나타낸 것이다. 실험 결과에서도 알 수 있듯이, 100 mN 이하의 하중에서는 100 nm 두께의 CNT 박막이 비교적 낮은 마찰계수가 측정되었으며, 100 mN 이상의 하중에서는 유사한 마찰 계수가 도출되었다. 이러한 결과는 두께가 100 nm인 경우, 비교적 적은 CNT 양으로 인하여 더 빠르게 CNT 박막이 박리되고, 이로 인하여 100 mN 이하의 하중에서도 CNT와 Si의 상대 운동이 일어나 비교적 낮은 마찰력이 측정된 것으로 파악된다. 이러한 현상은 Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이, 광학 현미경으로 관찰한 결과와 일치한다.

5. 결 론

본 연구에서는 전기 분사 방식을 이용하여 균일한 CNT 박막을 형성하고, 박막 두께와 하중에 따른 트라

이볼로지적 특성을 분석하였다. CNT 박막은 하중이 증가함에 따라 마찰 계수가 0.37에서 0.15로 감소하는 경향을 나타내었으며, 두께에 따른 영향은 크게 나타나지 않았다. 그러나 CNT가 쉽게 박리되는 점은 윤활제의 수명에 있어 매우 치명적이기 때문에 전기 분사 방식을 이용하여 볼에 직접 증착하거나 모재의 표면 특성을 개선하여 CNT와 모재 간에 보다 더 우수한 점착 특성을 갖도록 개선하는 것이 필요할 것으로 보인다. 결론적으로, 본 연구에서 수행한 실험 결과에 나타난 바와 같이 CNT의 우수한 트라이볼로지적 특성을 활용하고 개선하여 향후 광범위한 기계시스템에 고체윤활제로서의 적용이 가능할 것으로 기대된다.

Acknowledgements

이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0018289).

References

- [1] Umeda, J., Fugetsu, B., Nishida, E., Miyaji, H., Kondoh, K. "Friction behavior of network-structured CNT coating on pure titanium plate", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 357, pp. 721-727, 2015.
- [2] Miyoshi, K., Street Jr, K., Vander Wal, R., Andrews, R., Sayir, A. "Solid lubrication by multiwalled carbon nanotubes in air and in vacuum", *Tribol. Lett.*, Vol. 19, No. 3, pp. 191-201, 2005.
- [3] Reinert, L., Suárez, S., Rosenkranz, A. "Tribo-mechanisms of carbon nanotubes: Friction and wear behavior of CNT-reinforced nickel matrix composites and CNT-coated bulk nickel", *Lubricants*, Vol. 4, No. 2, pp. 11, 2016.
- [4] Jeong, Y., Kim, K., Lee, H., Jeong, M., Lee, J., Kim, J., Lee, H., Kim, K. "Effects of multi-walled carbon nanotubes on electrical and wear characteristics of high impact polystyrene composites", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol. 31, No. 3, pp. 95-101, 2015.
- [5] Lee, H., Kim, K., Lee, J., Kim, H., Kim, J., Oh, D., Ryu, S., Jang, Y., Kim, J., Lee, H., Kim, K. "Evaluation of MWCNT exposure and the wear characteristics of MWCNT-containing PC/ABS composites", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol. 30, No. 5, pp. 278-283, October, 2014.
- [6] Kim, D.-E., Kim, C.-L., Kim, H.-J. "A novel approach to wear reduction of micro-components by synthesis of carbon nanotube-silver composite coating", *CIRP Ann. Manuf. Technol.*, Vol. 60, No. 1, pp. 599-602, 2011.
- [7] Reinert, L., Lasserre, F., Gachot, C., Grützmacher, P., MacLucas, T., Souza, N., Mücklich, F., Suarez, S. "Long-lasting solid lubrication by CNT-coated patterned surfaces", *Sci. Rep.*, Vol. 7, pp. 42873, 2017.
- [8] Kim, H.-J., Kim, D.-E. "MD simulation of the frictional behavior of CNTs with respect to orientation", *Tribol. Int.*, Vol. 50, pp. 51-56, 2012.
- [9] Koumoulos, E. P., Charitidis, C. A. "Lubricity assessment, wear and friction of CNT-based structures in nanoscale", *Lubricants*, Vol. 5, No. 2, pp. 18, 2017.
- [10] Dorri Moghadam, A., Omrani, E., Menezes, P. L., Rohatgi, P. K. "Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene - A review", *Compos. Part B Eng.*, Vol. 77, pp. 402-420, 2015.
- [11] Cumings, J., Zettl, A. "Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes", *Science*, Vol. 289, No. 5479, pp. 602-604, 2000.
- [12] Mai, Y., Ling, H., Chen, F., Liu, C., Zhang, L., Jie, X. "Electrochemically reduced graphene oxide nanosheet coatings as solid lubricants in humid air", *Materials Research Bulletin*, Vol. 102, pp. 324-329, 2018.
- [13] Kim, H.-J., Penkov, O. V., Kim, D.-E. "Tribological properties of graphene oxide nanosheet coating fabricated by using electrodynamic spraying process", *Tribol. Lett.*, Vol. 57, No. 3, pp. 27, 2015.
- [14] Kim, H.-J., Kim, D.-E. "Water lubrication of stainless steel using reduced graphene oxide coating", *Sci. Rep.*, Vol. 5, pp. 17034, 2015.