

탄소나노튜브가 첨가된 UHMWPE의 마찰·마멸 거동 Friction and Wear Behaviour of CNT added UHMWPE

주영석, 안정옥, 임대순
고려대학교 재료금속공학부

Abstract

CNTs were added to Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) to improve the tribological properties of UHMWPE. CNTs which have a diameter of about 10-50nm, while their length is about 3-5 μ m were produced by the catalytic decomposition of the C₂H₂ using a tube furnace. UHMWPE/CNTs composites were fabricated by hot pressing method. It is shown that friction coefficient was increased and wear resistance was improved as CNTs were added to UHMWPE because of excellent mechanical properties of CNTs located on UHMWPE surface.

Key Words : UHMWPE, CNT, Wear, Hip joint, Composite

1. 서론

1960년대 이래로 ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)은 베어링, 기어, 캠, 메카니컬 씰, 인공 관절 등 내마모 특성이 요구되는 부품에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되었다[1,2]. 일반적인 고분자와 달리 UHMWPE은 마모 특성이 우수하고 생체 친화도가 좋으며 상대적인 부피 비 질량이 작기 때문에 인체에 이식시키기에는 매우 적절한 물질이었고 사실상 이러한 기계적 특성을 요구로 하는 인공 관절 분야에서 좋은 반응을 얻어왔다. 실제로 지금까지 다양한 마모 실험들이 전개되었고 그 결과는 만족스러웠다. 그러나 현대에 오면서 실험실

내에서의 결과와는 달리 UHMWPE의 이상 반응이 나타나기 시작했다. 특히 젊은 환자나 활동적인 환자의 경우 UHMWPE의 마모가 증가하였고 마모에 의해 발생하는 UHMWPE의 파편들이 체내에 남게 되면서 많은 문제를 일으키게 되었다[3,4].

이러한 UHMWPE의 실패로 인해 많은 연구자들은 이것의 마모·마찰 특성을 향상시키기 위한 노력을 하게 되었다. 마모를 적게 하면서 마찰을 최소화하기 위해서 과학자들은 제 2의 물질을 첨가하는 시도를 하고 있다[5,6]. 그리고 윤활 현상을 활발하게 하기 위하여 UHMWPE 마찰면의 roughness를 최소화 하는 실험과 UHMWPE 표면에 이온을 주입하는 실험 등이 전개되고 있다[7,8].

본 실험에서는 carbon nanotube (CNT) 첨가에 의한 UHMWPE의 마멸 특성 향상에 대하여 실험을 진행하였다. 1991년에 발견된 CNT는 graphite가 말려 있는 tube형태로 carbon간의 강한 공유 결합에 의해 높은 기계적 강도를 갖고, 높은 Young's modulus, 높은 aspect ratio로 인하여 매우 우수한 기계적 특성을 나타내는 물질이며 이러한 특성은 여러 가지 복합체로서 응용될 때 물성 향상을 꾀할 수 있는 잠재적인 가능성이 있다 [9,10]. 그리고 CNT는 carbon으로 구성되어 있어서 이 물질의 물성에 비해 질량이 매우 낮은 물질이다. 그러므로 다른 첨가제에 의한 UHMWPE의 기계적 특성 향상을 기대하는 것보다 훨씬 우수한 장점들을 갖추고 있다고 할 수 있다. 본 실험에서는 CNT 첨가에 따른 UHMWPE의 마모·마찰 특성 변화를 알아봄으로써 UHMWPE과 CNT 복합체의 응용 가능성을 알아보고자 한다.

2. 실험 방법

UHMWPE의 강화제로 쓰인 CNT는 튜브로에서 아세틸렌 가스의 촉매 열분해 방법에 의해 합성되었다[11]. 합성 후 CNT가 붙어 있는 석영판을 에탄올에 넣어 초음파세척기를 사용하여 석영판에서 CNT를 분리후 에탄올을 증발시켜 CNT를 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 CNT의 길이, 직경, 균일성을 SEM (Hitachi, S-4300)으로 관찰하였다. TEM 관찰을 위해서 합성된 CNT를 carbon tetrachloride (CCl₄) 용액에 분산시킨 후 마이크로 탄소 그리드를 이용하여 CNT를 그리드 위에 위치시켰다. HRTEM (H9000-NAR, Hitachi) 으로 300 kV, 0.18 nm의 해상도로 CNT의 내부 구조를 확인하였다. CNT의 결합구조를 알기 위해서 micro -

Raman spectrophotometer (T64000, Jobin Yvon)를 사용하여 Raman spectra를 얻었다.

합성된 CNT는 분말 형태의 고상으로 존재하는 UHMWPE과 mixing을 하였는데 UHMWPE에 각각 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.5 wt%의 CNT를 첨가하여 CNT 첨가 시편 3개를 준비하였다. 그리고 비교 시편으로 CNT를 첨가하지 않은 UHMWPE 시편도 준비하였다. 이 때 CNT와 UHMWPE의 원활한 mixing을 위해 toluene을 첨가하는데 이는 비중이 가벼운 CNT의 액상내 응집을 막고 UHMWPE에 균질하게 섞이게 하는 효과를 준다. 이렇게 준비된 재료는 ultrasonic bath에서 약 1시간 정도 두어 균질하게 mixing 하였다. 그 후 후드 안에 이틀 정도 방치하여 액체인 toluene을 모두 증발시켰다. 이러한 방법으로 mixing된 시편 재료를 hot press에서 성형을 하였다. hot press의 온도는 180 °C로 하였고 압력은 25 MPa, 그리고 성형 시간은 1시간으로 하여 50×50×2 mm 크기의 시편을 제작하였다. 마모실험을 위하여 15×15 mm의 작은 시편으로 cutting 후에탄올에 넣어 초음파세척기에서 cleaning 하였다. 마모·마찰 실험은 본 실험실에서 제작된 ball-on-disc 형태의 마모시험기를 사용하였다. 이 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 지름이 30 cm이고, 높이가 10 cm인 분위기를 조절할 수 있는 chamber가 있고, 그 속에 DC motor에 의해 회전되는 판을 부착하였다. 이 판 위에 시편을 부착하고, 그 위에 상대재로 사용된 ball을 장착하였다. load는 상대재인 ball 위로 가할 수 있도록 하였다. 상대재로 사용된 ball은 hot press로 제작된 질화규소 상용볼(NBD100, Norton)로 직경이 6.35mm인 것을 사용하였다. 회전하는 판의 회전수는 5000 rpm 까지 변화시킬 수 있는 DC motor를 사용하였다.

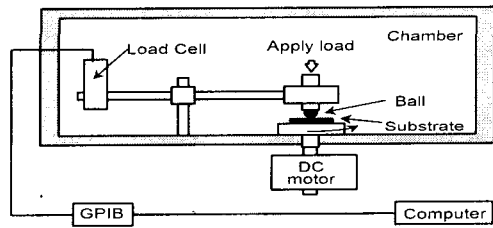


Fig. 1. Schematic diagram of wear tester.

외부에서 가해진 load에 따라 시편과 ball 사이의 마찰력으로 인해 발생하는 tangential force를 120 g 까지 감지하는 load cell로 변위를 측정하여, 이를 General Purpose Interface Bus-board (GPIB)를 통해 컴퓨터에 저장하게 하였다. 실험조건은 Normal load는 5 N, 회전속도는 0.3 m/s로 7200 초 동안 실험하였다. 그리고 실험 전후에 시편의 질량을 측정하여 실험에 의해 발생하는 마모량을 계산하였다. 시편의 마모부위는 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

2시간동안 750°C에서 촉매를 이용해 실험을 한 결과물로 외관상 그을음(soot-like) 형태로 보이는 CNT를 합성하였다. 합성된 CNT의 SEM image는 Fig. 2에 나타내었다. 이 CNT의 직경은 약 10-50nm, 길이는 약 3-5 μ m로 나타났다. CNT의 내부와 외부 구조를 살펴보기 위해서 HRTEM을 사용하였는데 이것의 image는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)를 살펴보면 본 실험실에서 합성한 물질이 fiber의 형태가 아니라 다층의 벽으로 이루어진 미세한 tube(multi wall nanotube)의 형상임을 확인할 수 있었다. 그리고 tube의 양단에는 실험에서 촉매로 사용하였

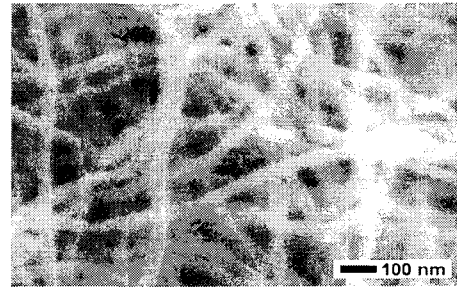
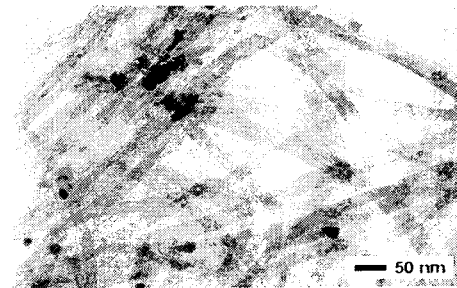
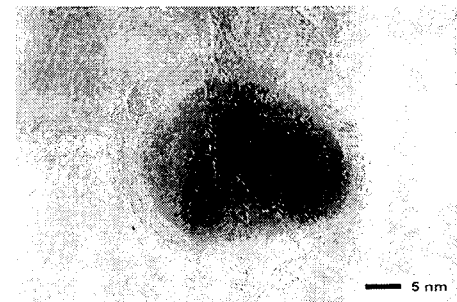


Fig. 2. SEM image of the CNT produced by the catalytic pyrolysis of hydrocarbon (C_2H_2) at 750°C.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) TEM image of carbon nanotubes, showing multi-walled hollow nanotube. (b) HRTEM image of multi-walled carbon nanotube.

던 물질인 $Fe(CO)_5$ 의 Fe particle들이 채워져 있는 것을 볼 수 있었다. Fig. 3(b)에서

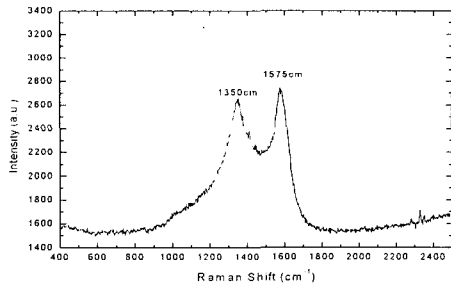


Fig. 4. Raman spectra of the as-grown CNT.

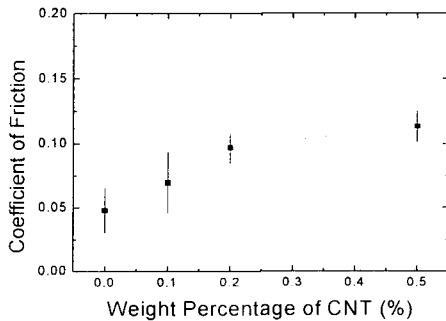


Fig. 5. Variations of friction coefficient as a function of CNT addition during wear test.

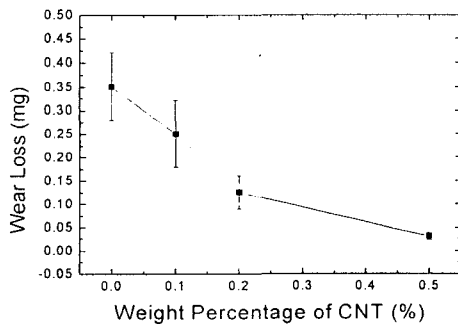


Fig. 6. Variations of weight loss as a function of CNT addition after wear test.

는 하나의 tip의 구조를 보여준다. 이 그림에서 가장 안쪽에 위치한 tube의 직경은 대략

3-5nm이다. 각각의 벽들은 관 형태의 graphitic layer이며 이것들은 12-15개 정도가 겹쳐져서 다층 벽 CNT가 이루어져 있다. 그리고 이 tube들의 양단에는 Fe particle로 채워져 있다. 다른 학자들에 의해서도 제안되었듯이 이 Fe particle는 CNT tip의 성장을 촉진하며 nanotube의 형성에 필수적인 요건임을 알 수 있다.[12,13]

또한 micro-Raman spectroscope에 의해 얻어진 합성된 CNT의 micro-Raman spectra를 Fig. 4에 나타내었다. 이 다층 벽 CNT의 micro-Raman spectra에서 보면 두 개의 광학적으로 활성화된 phonon mode를 볼 수 있다. 여기에서 1575cm⁻¹에 있는 line은 G-line이며 이것은 광학적으로 활성화된 면 내부의 E_{2g} mode이다. 그리고 1350cm⁻¹에 있는 line은 D-line이고 이것은 원자 배열의 부질서에 의해 생기는 line이다. 이 D-line은 nanotube 내에 존재하는 defect나 tube의 곡률(curvature)과 같은 defect들의 존재 때문에 발생한다.[14,15]

CNT의 첨가량을 변화시키면서 UHMWPE /CNT 복합체를 합성하여 마모 마찰실험을 한 결과 마찰계수에 대한 그래프를 Fig. 5에 나타내었다. CNT가 첨가되지 않은 UHMWPE의 마찰계수는 대략 0.05 이다. CNT를 첨가함에 따라 마찰계수는 서서히 증가하여 경향을 보임을 알 수 있다. Fig. 6은 CNT가 첨가됨에 따른 마모량에 대한 결과이다. 예상했던 바와 같이 CNT가 첨가되면서 마모량이 감소하고 있다. 시편의 크기가 작고 마모 실험 시간이 길지 않았지만 CNT가 계속 첨가되면서 마모량이 감소하는 경향성을 보여주고 있다.

CNT가 UHMWPE에 첨가됨에 따라 우수한 기계적 특성을 갖는 CNT가 UHMWPE의 표면에 많이 위치하여 이것이 마찰력을 약간 증가시켰으나 내마모 특성의 향상에 영향을 미친 것으로 생각된다. CNT 첨가에 의

한 복합체는 마모량 감소라는 측면과 비중이 여타 첨가제보다 낮다는 점에서 인공 이식체로서의 활용 가능성이 크다고 보여진다. 실제로 긴 수명이 요구되는 인공관절 분야에 활용되기 위해서는 장기간에 걸친 가속 실험 등의 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

UHMWPE과 CNT 복합체의 기계적 특성을 알아보기 위해서 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

아세틸렌 가스의 촉매 열분해 방법에 의해 합성된 물질은 SEM, TEM, Raman으로 확인한 결과 그 직경은 약 10 - 50nm, 길이는 약 3 - 5nm로 다층의 벽을 이루고 있는 CNT 입이 확인되었다. 이렇게 합성된 CNT를 UHMWPE에 첨가하여 복합체를 제조하였고 이 복합체 시편에 대한 마모 실험을 한 결과 CNT가 첨가됨에 따라 마찰계수는 증가하였고 내마모 특성은 향상되었음을 알 수 있었다. CNT 첨가에 의한 복합체는 인공관절분야 및 내마모 특성이 요구되어지는 부품에 응용 가능성이 있음을 알 수 있었다.

5. 참고 문헌

1. P.S.M. Barbour, M.H. Stone, J.Fisher, "A study of the wear resistance of three types of clinically applied UHMWPE for total replacement hip prostheses," *Biomaterials*, 20, 2101-2106 (1999)
2. A. Wang, "A unified theory of wear for ultra-high molecular weight polyethylene

in multi-directional sliding," *Wear*, 248, 38-47 (2001)

3. L. Costa, P. Bracco, E. brach del Prever, M.P. Luda, L. Trossarelli, "Analysis of products diffused into UHMWPE prosthetic components in vivo," *Biomaterials*, 22, 307-315 (2001)

4. D.A. Baker, R.S. Hastings, L. Pruitt. "Compression and tension fatigue resistance of medical grade ultra high molecular weight polyethylene: the effect of morphology, sterilization, aging and temperature," *polymer*, 41, 795-808 (2000)

5. A. chanda, A.K. Mukhopadhyay, D. Basu & S. Chatterjee, "Wear and friction behaviour of UHMWPE -Alumina combination for total hip replacement," *Ceramics International*, 23, 437-447 (1997)

6. J.-P. Van Loon, G.J. Verkerke, L.G.M. de Bont, R.S.B. Liem, "Wear-testing og a temporomandibular joint prosthesis: UHMWPE and PTFE against a metal ball, in water and in serum," *Biomaterials*, 20, 1471-1478 (1999)

7. D. Jalali-Vahid, M. Jagatia, Z.M. Jin, D. Dowson, "Prediction of lubricating film thickness in UHMWPE hip joint replacements," *J. Biomechanics*, 34, 261-266 (2001)

8. A. Wang, A. Essner, C. Stark and J.H. Dumbleton, "Comparison of the size and morphology of UHMWPE wear debris produced by a hip joint simulator under serum and water lubricated conditions," *Biomaterials*, 17, 865-871 (1996)

9. T. W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, CRC Press, Boca Raton, 1997, p. 277

10. Ch. Laurent, A. Peigney, E. Flahaut and A. Rousset, "Synthesis of carbon nanotubes-Fe-Al₂O₃ powders. Influence of the characteristics of the starting Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ oxide solid solution," Mater. Res. Bull., 35, 661 (2000)
11. 안정욱, 임대순, "탄소 나노튜브의 첨가가 C/C 복합체의 마모·마찰 특성에 미치는 효과," 2001년도 춘계 학술연구발표회 초록집, p.163 (2001)
12. S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov and J. B. Nagy, Science, 265, 635 (1994)
13. S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey and F. Derbyshire, "Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition," Chem. Phys. Lett., 315, 25 (1999)
14. R. J. Nemanich and S. A. Solin, Solid State Comm., 23, 1417 (1977)
15. A. M. Rao, E. Richer, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smally, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Science, 275, 187 (1997)