

## PTFE계 복합재료의 마찰과 마모에 대한 다양한 충전재들의 영향\*

심 현 해

한국과학기술연구원 기전연구부

### 1. 서 론

PTFE(Polytetrafluoroethylene)은 매우 낮은 마찰계수를 나타내고,  $-260$ 부터  $+260^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 계속적으로 사용할 수 있는 유용한 기계적 성질들을 유지한다. 결정 용융점은  $327^{\circ}\text{C}$ 로서, 대부분의 다른 준결정(semicrystalline) 복합 재료들 보다 훨씬 높다. 더욱이, PTFE는 화학적으로 거의 불활성적이며 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 트라이볼로지적 성질들은 고유의 분자적 그리고 형태적 구조에 기인한다.

마찰에 응용되는 PTFE계 복합 재료는 많은 종류가 있는데, 그 이유는 PTFE에는 다양한 충전재들이 함유되고, 하나 또는 그 이상의 재료들이 동시에 사용될 수 있기 때문이다. 그에 더하여, 제조 기술의 변화에 의하여 고분자 복합 재료들의 많은 성질들이 변경될 수 있다. 따라서, 본 해설에서는 PTFE계 복합 재료들의 기본적인 트라이볼로지적 성질들을 이해하기 위하여, 비 충전 PTFE의 마찰과 마모 특성들을 간단히 기술한 다음, 충전된 PTFE의 마찰과 마모에 대한 다양한 충전재들의 기본적인 영향들을 설명한다.

### 2. PTFE의 분자적 형태적 특성

PTFE 분자의 반복 단위는 온도에 따라 13 또는 15개의 화학적 반복 단위들( $-\text{CF}_2-$ 그룹)을 가지며, 그 분자는 가지들을 갖지않고 부피가 크지 않아서 가장 매끄러운 분자 외형을 나타낸다. 이 매끄러운 분자 외형으로 인하여 PTFE의 마찰에서 마찰력이 낮고 상대마찰면에 천이된 얇은 막이 수월하게 형성되는 것으로 지적되고 있다[1]. 주조물에 사용되는 PTFE의 분자 무게는 일반적으로  $10^6$  또는  $10^7$  정도로서 다른 어느 선형 고분자 보다 훨씬 더 높다. 하지만, 금속의 충전재 또는 고분자 복합 재료로 사용되는 PTFE 분말들에서는 분자 무게가 훨씬 더 작다. PTFE의 단결정은  $20\sim 50\text{ nm}$  두께의 육각형 판상층들(lamellae)로 이루어져 있고 그 분자들은 판상층들에 수직이며 따라서 이들 안에서 접혀져 있다[2]는 것으로 보여지고 있다.

많은 준결정 고분자들이 갖는 형태적 구조는 소구체(spherulite)라고 불리우는 것은 잘 알려져 있다. 하지만, PTFE의 형태는 아직 완전히 이해되지 않고 있다. PTFE는 연장된 고리 결정들을 형성하여 고압에서 성장된 폴리에틸렌과 유사하며, 판상층들이 소구체의 모양으로 흩어져 있다고 알려져 있다[3]. 한편, PTFE는 묽음 구조(banded structure)라고 일컬어지는[4] 독특한 형태 구조를 갖는다고 지적되고 있다. Fig. 1이 보이고 있는 것은 본 해설을 위한 실험에서 사용된 PTFE 시편의 파단면의 전자현미경 사진이다. 묽음 구조가 선명히 보이며, 묽음들의 폭, 즉, 결정 판상들의 길이는 약  $0.3\ \mu\text{m}$ 로서 비교적 작으며, 이것이 시사하는 것은 판상들이 완전히 연장된 고리 결정들로 이루어지지 않은 것을 나타내며, 그 이유는  $0.3\ \mu\text{m}$ 의 길이가 보통의 PTFE 보다 훨씬 낮은 분자 무게를 갖는 PTFE의 연장 고리 분자에 상응하기 때문이다.

\*Kyuichiro Tanaka가 Friction and Wear of Polymer Composites (K. Friedrich, Editor; 1986, Elsevier)에 기고한 것을 요약 번약한 것임.



Fig. 1. Electron micrograph of a fractured PTFE surface.

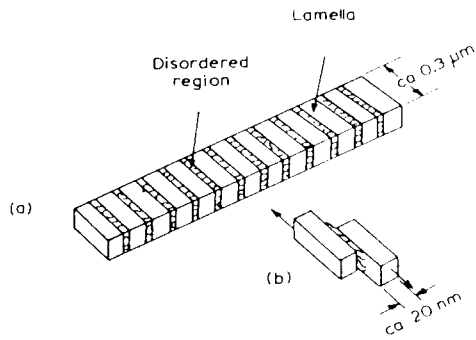


Fig. 2. Schematic representation of (a) the banded structure of PTFE and (b) the slipping of lamellae.

Speersneider와 Li [5]는 이 묽음들이 약 20 nm 두께의 결정 판상들로 이루어져 있으며, 이들은 묽음의 길이에 수직으로 배열되고 각 판상들 사이에 미끄럼이 쉽게 일어날 수 있다고 보고하였다. PTFE의 형태에 대한 이 모델은 Makinson과 Tabor [6]에 의하여 천이(transfer) 특성을 설명하기 위하여, 또한 Tanaka 등[7]에 의하여 PTFE의 높은 마모를 설명하기 위하여 적용되었다. Fig. 2는 PTFE의 묽음 구조와 층상들 간의 미끄러짐에 대한 모형도이다. Fig. 1에서 보이는 묽음들의 줄무늬들로부터, 층상의 두께는 약 20 nm로 보인다.

### 3. PTFE의 트라이볼로지적 특성

#### 3-1. 천이(Transfer)

고분자들의 미끄럼 중 상대마찰면에 고분자 천이가 일어나는 것과 천이된 물질이 그들의

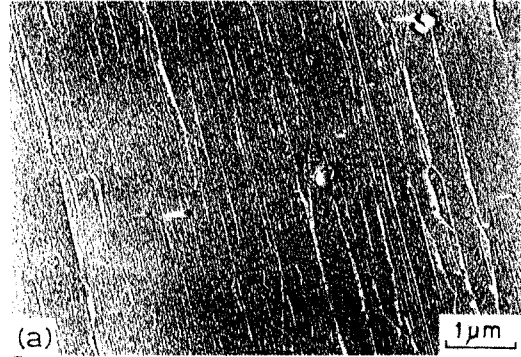


Fig. 3. Electron micrograph of the transferred materials after the first traverse of PTFE.

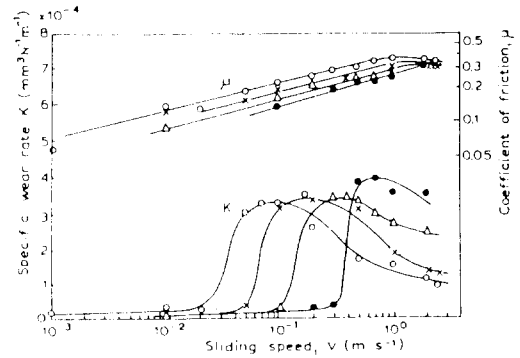


Fig. 4. Variations in specific wear rate,  $K$ , and coefficient of friction,  $\mu$ , with sliding speed for PTFE sliding against a glass surface at  $\circ$ , 23°C;  $\times$ , 50°C;  $\triangle$ , 70°C;  $\bullet$ , 100°C.

마모 특성들에서 중요한 역할을 하는 것은 잘 알려져 있다. PTFE가 매우 매끄러운 유리 또는 강 면에 매우 느린 속도로 마찰되면, 매우 얇은 천이막이 생성된다. Pooley와 Tabor[1]는 PTFE와 HDPE(high density polyethylene)의 마찰과 천이 성질들은 분자 고리에 부피가 나가는 측방 그룹들을 갖는 다른 고분자들의 것들과 다르다는 것을 발견하였다. 그들은 2.5 nm의 지극히 얇은 PTFE 막의 천이를 관찰하였고, PTFE와 HDPE의 마찰중의 낮은 마찰과 소량의 천이는 근본적으로 그들의 매끄러운 분자 외형들에 기인한다고 제안하였다. Tanaka와 Miyata[8] 또한 유리 표면에서  $0.18 \text{ mm s}^{-1}$  속도의 마찰에서 Fig. 3에 나타난 바와 같이 지극히 얇은 PTFE 천이막을 관찰하였다.

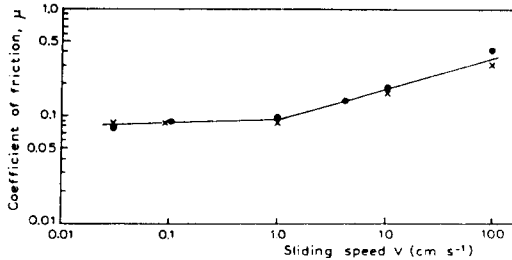


Fig. 5. Variations of coefficient of friction of PTFE with sliding speed at ×, 280°C; and ●, 330°C.

### 3-2. 마찰

PTFE의 유리 디스크에 대한 다양한 속도들과 온도들에서의 마찰실험으로부터, 마찰속도에 따른 마찰계수와 마모율의 변화가 얻어졌다[7]. 그 결과가 Fig. 4에 나타나 있으며, 여기에는 유리 디스크의 온도가 매개 변수로 취하여졌다. 마찰계수는 마찰속도의 감소에 따라 작아지고 온도의 증가에 따라 감소한다. 이들이 PTFE의 중요한 특성들이다. 고온에서의 PTFE의 마찰에 대한 속도의 영향은 PTFE 핀을 스테인레스 강에 대하여 마찰함으로써 연구되었다[9]. 그 결과는 Fig. 5에 나타내어져 있다. 이로부터 알 수 있는 것은 속도와 함께 마찰의 증가가 심지어 용융점 이상의 온도에서도 일어나는 것이다.

### 3-3. 마모

Fig. 4에서 알 수 있는 것은 마모율 대 속도의 곡선이 극대점을 갖고 이들이 온도의 증가에 따라 더 높은 속도 쪽으로 이동하는 것이다. 이 온도 상승분으로부터  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$ 의 값을 갖는 활성화 에너지를 유도할 수 있는데, 유도된 활성화 에너지는 묽음들의 결정층들 사이에서의 마찰을 위한 활성화 에너지라고 가정될 수 있고,  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$ 의 작은 값이 시사하는 바는 PTFE의 묽음 구조의 파괴가 결정 층들의 수일한 미끄러짐의 결과에 따라 마찰면의 용융 없이 쉽게 일어난다는 것이다.

PTFE가 유리 디스크 면에 대하여 다양한 속도와 다양한 디스크 온도에서 마찰될 때, PTFE의 마찰면에 대한 전자현미경 관찰이 상세하게 이루어졌다[7]. Fig. 6은 마찰면의 전자현미경 사진의 예이다. 이 사진에서, 묽음 조직이 매우 선명하게 보이고 긴 막들과 섬유들이 그



Fig. 6. Electron micrograph of the worn surface of PTFE (load, 1.5 kg; sliding speed,  $0.3 \text{ m s}^{-1}$ ; in vacuum).

위에 놓여져 있다. 현미경 관찰 시편의 준비 중 사용된 그림자 각도를 기초로 하여, 막들의 두께는  $30 \text{ nm}$  정도로 추정되었다. 이 값은 유리 디스크 상대마찰면에 부착한 매우 얇은 막들의 두께들과 유사했다. Fig. 6이 시사하는 바는 섬유들이 묽음 조직의 변형과 파괴에 의하여 형성되고, 막은 섬유들의 측방향 연결에 의해 형성되는 것이다. 묽음이 선명히 노출된 부분은 막들이 유리면으로 천이에 의하여 제거된 후 마찰되지 않은 곳에 해당함에 틀림없다. 묽음의 폭이 PTFE 시편의 파단면에서 관찰된 것과 유사하므로, 마찰표면에서 용융이 일어나지 않음이 분명하다. 그 이유는 만약에 용융이 표면에서 일어난다면 마모 실험의 종료시 표면에서의 급속한 냉각으로 인하여 더 작은 폭들이 관찰되어야 하기 때문이다.

마찰면에서  $30 \text{ nm}$  정도의 막이 쉽게 이착되므로, 마모는  $30 \text{ nm}$  정도의 기본 두께의 제거에 의하여 불연속적으로 진행된다. 앞에서 언급된 마모 메커니즘에 의하여, PTFE의 마모율은 소구체 구조를 갖는 다른 준결정 고분자들에 비하여 매우 높은 값을 가지는데, 그 이유는 소구체 조직의 파손은 쉽게 일어나지 않으면서 얇은 표면 층의 용융이 일어나기 때문이다.

PTFE는 용융점 이상의 온도에서 소량만의 유동을 나타내며, 이 점 때문에 높은 온도에서의 마모율 측정이 가능하다. 그러므로, PTFE의 마찰과 마모에 대한 온도와 속도의 영향의 연구가 온도 범위  $280 \sim 380^\circ\text{C}$ 에서의 스테인레스 강 디스크와의 마찰에 대하여 이루어졌다[9]. 온도

변화에 따른 마찰변동은 약간인 반면 용융점에서 마모율이 급격히 상승하였다. 온도에 따른 마모율의 변동이 Fig. 7에 나타내어져 있다. 하지만, 용융점 이상의 온도 범위에서는 온도에 따라 마모율이 증가하지 않으며 이 점은 다른 준결정 고분자들과 매우 다르다. 전형적인 준결정 고분자들의 경우는 공업적인 속도에서 마찰열로 인한 표면의 용융이 쉽게 일어나고 각 고분자 유형에 의존하는 어떤 한계 마찰속도 이상에서는 더 높은 마모율을 나타내는 것이 일반적으로 지적된다[10].

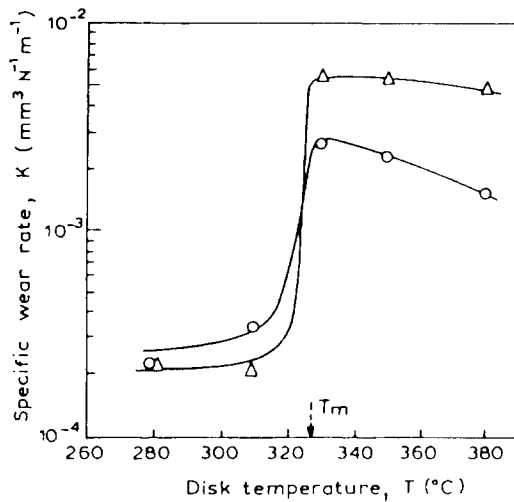


Fig. 7. Effect of temperature on the specific wear rate of PTFE at high temperatures and sliding speeds of ○,  $0.01 \text{ m s}^{-1}$  and △,  $0.1 \text{ m s}^{-1}$ .

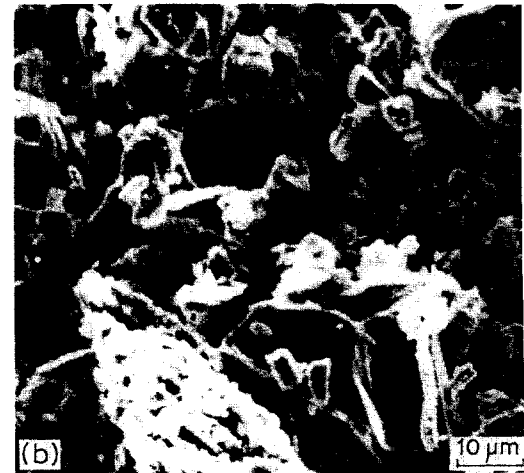
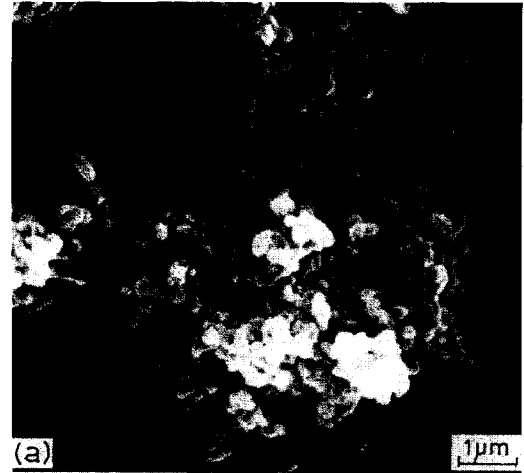


Fig. 8. SEM micrographs of the fractured surfaces of (a)  $\text{TiO}_2$ -PTFE and (b)  $\text{ZrO}_2$ -PTFE.

Table 1. PTFE-based composite specimens

Specimen	Filter material	Filter content(wt%)	Shape and size of filter
GF-PTFE	Glass	25	Fiber; mean diameter, $7 \mu\text{m}$ ; mean length, about $100 \mu\text{m}$
Bronze-PTFE	Bronze	40	Particle; several microns in size
$\text{ZrO}_2$ -PTFE	$\text{ZrO}_2$	40	Particle; passed through 350 mesh sieve
$\text{TiO}_2$ -PTFE	$\text{TiO}_2$	20	Particle; passed through 350 mesh sieve but is an agglomeration of fine particles of less than $0.3 \mu\text{m}$ in size
$\text{MoS}_2$ -PTFE	$\text{MoS}_2$	20	Powder; a few microns in size
Graphite-PTFE	Graphite	15	Powder; a few microns in size
Turcite B (commercial product)	Unknown but contains Cu and Sn atoms	Unknown	Mainly particle; about $30 \mu\text{m}$ in size; Matrix is a fluorocarbon

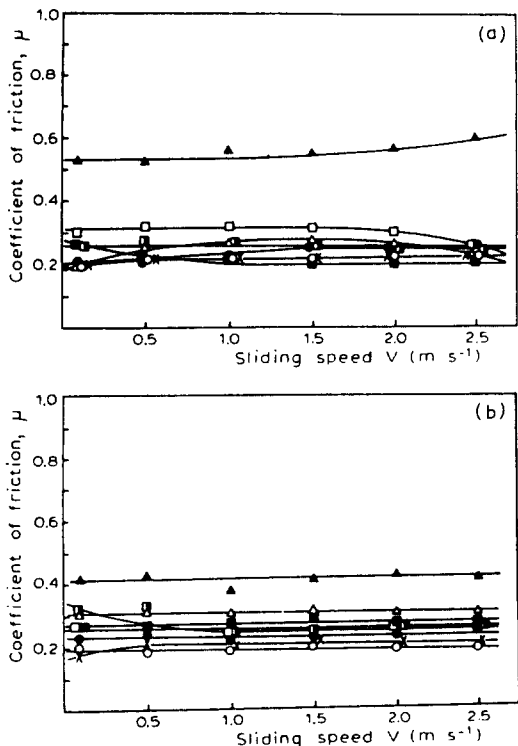


Fig. 9. Relationships between the coefficient of friction and sliding speed for loads of (a) 10N and (b) 50N.  $\Delta$ ,  $\text{TiO}_2$ -PTFE;  $\blacktriangle$ ,  $\text{ZrO}_2$ -PTFE;  $\square$ , glass fiber-PTFE;  $\blacksquare$ , bronze-PTFE;  $\circ$ , graphite-PTFE;  $\bullet$ ,  $\text{MoS}_2$ -PTFE;  $\times$ , unfilled PTFE;  $\blacksquare$ , Turcite.

#### 4. 다양한 충전재들을 함유하는 PTFE의 마찰과 마모

Tanaka와 Kawakami[11]는 PTFE계 복합재료들 내의 다양한 종류의 충전재들의 마찰과 마모 거동 특성을 연구하였고 충전재들의 마모 경감 작용들에 영향을 미친 인자들을 결정하였다. 실험이 시행된 속도 범위는  $0.1 \sim 2.5 \text{ m s}^{-1}$  이고, 하중은 10과 50N이며 실험실 온도였다. 3 mm 직경의 PTFE계 복합 재료 편들의 평평한 끝단이 연강 디스크 표면들(조도  $0.03 \mu\text{m}$ )에 대하여 마찰되었다. 시편으로 사용된 PTFE계 복합 재료들은 Table 1에 열거되어 있다.  $\text{ZrO}_2$ -PTFE와  $\text{TiO}_2$ -PTFE 시편들에 함유된 충전재들은 입자들로서 350 메쉬를 통과하였지만,  $\text{TiO}_2$  입자들은 크기가  $0.3 \mu\text{m}$  보다 작은 매우 작은 입자들로 이루어진 덩어리들이다.  $\text{ZrO}_2$  입자들

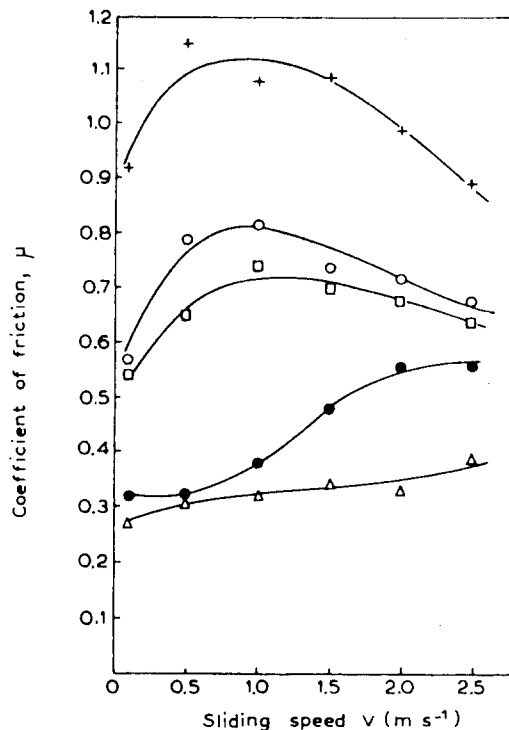


Fig. 10. Variation of coefficient of friction with sliding speed for various filled polyacetals rubbed against a steel disk under a load of 50N.  $+$ , unfilled PAC;  $\circ$ , glass fiber-PAC;  $\bullet$ , carbon fiber-PAC;  $\triangle$ , PTFE-PAC;  $\square$ , glass beads-PAC.

은 크기가 수 마이크론으로부터  $50 \mu\text{m}$ 의 범위이다. Fig. 8(a)와 (b)가 보이는 것은  $\text{ZrO}_2$ -PTFE와

$\text{TiO}_2$ -PTFE 각각을 액체 질소 온도에서 충격에 의하여 얻어진 파단면들의 전자현미경 사진들이다. 여기서 보이는 것은 매우 미세한  $\text{TiO}_2$  입자들이  $\text{TiO}_2$ -PTFE 시편에 함유된 것과  $\text{ZrO}_2$ 의 큰 입자들이  $\text{ZrO}_2$ -PTFE 시편에 있는 것이다. 고분자계 복합 재료 Turcite B는 상업용 베어링 재료로서 시편으로 사용된 이유는 그것의 매트릭스 고분자 재료가 PTFE로 보여졌기 때문이다. Turcite B에 대한 X-ray 분석에 의하면 충전재의 재료는 청동이다.

##### 4-1. 마찰

Fig. 9(a)와 (b)가 보이는 것은 하중 10과 50N 각각에서 다양한 시편들에 대한 마찰계수와 마

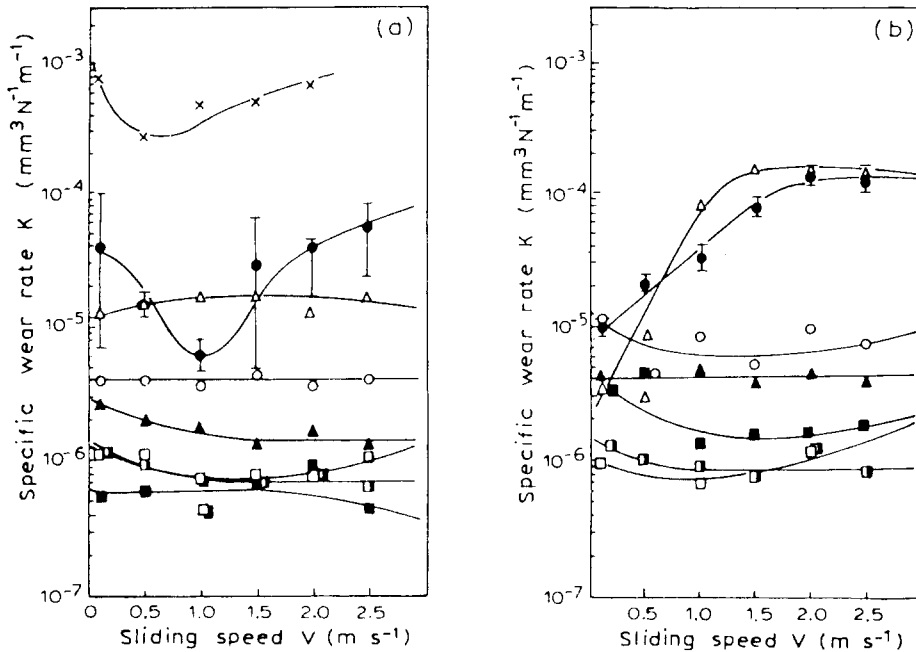


Fig. 11. Variation in specific wear rate with sliding speed for loads of (a) 10N and (b) 50N.

△, TiO<sub>2</sub>-PTFE; ▲, ZrO<sub>2</sub>-PTFE; □, glass fiber-PTFE; ■, bronze-PTFE; ○, graphite-PTFE; ●, MoS<sub>2</sub>-PTFE; ×, unfilled PTFE; ◼, Turcite.

찰속도와 관계들이다. ZrO<sub>2</sub>-PTFE를 제외하고는, 마찰계수가 속도에 약간만 의존한다. 대부분의 시편들은 마찰계수를 0.2~0.3의 범위에서 가졌으며, 이는 비충전 PTFE의 마찰계수와 유사하다. 많은 시편들의 마찰 계수는 하중이 증가함에 따라 감소하는 경향이 있었지만, TiO<sub>2</sub>-PTFE, MoS<sub>2</sub>-PTFE, 그리고 흑연-PTFE 시편들에 대해서는 하중이 마찰계수에 거의 영향을 미치지 않았다. ZrO<sub>2</sub>-PTFE은 다른 시편들 보다 상당히 높은 마찰계수를 나타내었다. Turcite B의 마찰성질들은 청동-PTFE 것들과 매우 유사했다.

PTFE계 복합 재료들과 대조적으로, 폴리아세탈계 복합 재료들의 마찰계수들은 충전재로 사용된 재료에 매우 많이 의존하며, 일부의 경우 Fig. 10에서 보이는 바와 같이 마찰속도에 매우 의존한다. 폴리아세탈계 복합 재료들의 마찰의 그러한 특성은 용융점 이상에서 쉽게 유동하는 준결정 고분자들의 충전 복합 재료들의 공통점으로 보여진다.

#### 4-2. 마모

Fig. 11(a)와 (b)가 보이는 것은 하중 10과 50N 각각에서 다양한 시편들에 대한 비마모율(specific wear rate)과 마찰속도와 관계들이다. 마찰계수와 대조적으로, 비마모율이 충전재의 종류에 강하게 의존한다. PTFE계 복합 재료들의 비마모율은 일반적으로 마찰속도에 약간 의존한다. MoS<sub>2</sub>-PTFE와 TiO<sub>2</sub>-PTFE의 고하중에서의 마모는 속도와 함께 대폭적으로 변하며 상당히 높다. 청동-PTFE는 가장 낮은 마모를 보였다. Turcite B의 마모율은 청동-PTFE의 것과 유사하였다. 유리 섬유-PTFE를 제외한 모든 시편들의 비마모율은 일반적으로 하중과 함께 증가하여, PTFE계 복합 재료들의 마모 부피는 일반적으로 하중과 비례하게 증가하지 않을 수 있다.

Fig. 12가 보여주는 것은 하중 15N에서 다양한 충전재들을 함유하는 폴리아세탈계 복합 재료들의 시편들에 대한 비마모율과 마찰속도와 관계들이다[12]. 주목할 것은 폴리아세탈의 마

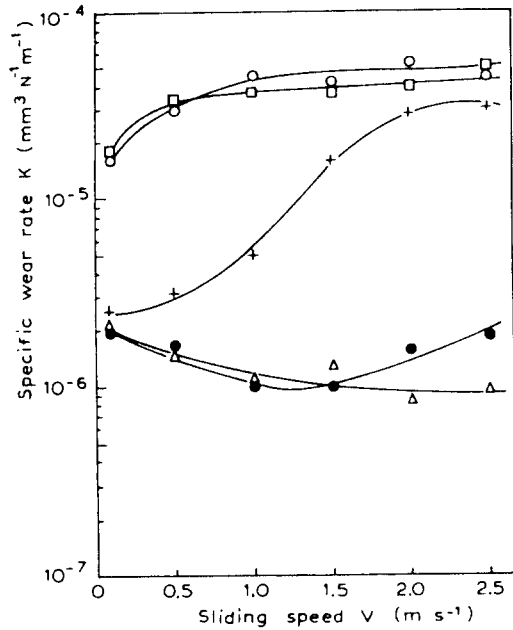


Fig. 12. Variation of specific wear with sliding speed for various filled polyacetals rubbed against a steel disk under a load of 50N.

+, unfilled PAC; ○, glass fiber-PAC; ●, carbon fiber-PAC; △, PTFE-PAC; □, glass beads-PAC.

모 경감에 미치는 충전재들의 영향은 PTFE의 것과 뚜렷하게 다르다는 점이다. 탄소 섬유 충전 폴리아세탈은 고속도에서 비충전 폴리아세탈보다 매우 낮은 마모율을 나타낸다. 이와 대조적으로, 유리 섬유와 구슬(bead)을 함유하는 폴리아세탈 복합 재료는 낮은 속도에서 비충전 폴리아세탈보다 더 높은 마모를 나타낸다. 역시 주목할 것은 PTFE 분말이 폴리아세탈의 마모율을 대폭 감소시키는 것이다. Tanaka와 Uchiyama[10]에 의하면, 폴리아세탈계 복합 재료들의 표면층 위의 매트릭스 고분자, 즉 폴리아세탈은 비록  $0.1 \text{ m s}^{-1}$ 의 속도에서도 마찰열로 인하여 용융이 마찰 중 일어남에 틀림 없다. 그러므로, 이 복합 재료 내의 충전재와 상대마찰면, 즉, 강 사이에 마찰 중 많은 직접 접촉들이 있을 것이며, 이것이 유리 섬유와 구슬 충전 폴리아세탈 복합 재료들이 높은 마모를 나타내는 이유임에 틀림 없다. 앞에서 설명된, 폴리아세탈계 복합 재료의 마모 특성에 대한 다양한 충전재들의 영향은 매트릭스 고분자가 용융점 이상의 온도



Fig. 13. SEM micrographs of the worn surfaces of PTFE-based composites (load, 10N; sliding speed,  $0.1 \text{ m s}^{-1}$ ); (a) glass fiber-PTFE; (b) bronze-PTFE; (c)  $\text{ZrO}_2$ -PTFE; (d)  $\text{TiO}_2$ -PTFE.

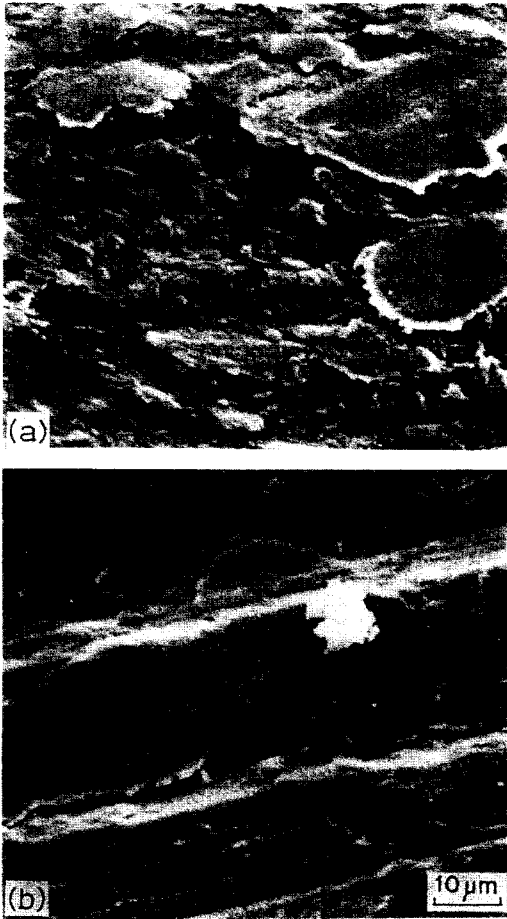


Fig. 14. SEM micrographs of the worn surfaces of (a) MoS<sub>2</sub>-PTFE and (b) graphite-PTFE (load, 50N; sliding speed, 1.5 m s<sup>-1</sup>).

에서 쉽게 이동할 수 있는 다른 충전 고분자들의 경우에도 나타난다.

#### 4-3. 복합 재료들의 연마성

다양한 마찰조건에서 얻어진 마찰트랙들의 외형 측정들에서 지적된 것은 다양한 충전재를 함유하는 PTFE계 복합 재료들의 연마성이, 경한 충전재들의 경우일지라도 일반적으로 매우 낮으며, 그 중 유리 섬유, 청동 또는 ZrO<sub>2</sub> 입자들을 함유하는 복합 재료들은 TiO<sub>2</sub> 입자들, MoS<sub>2</sub> 또는 흑연으로 충전된 복합 재료 보다 더 큰 연마성을 보였다. 하지만, 섬유 충전 폴리아세탈의 연마성이 섬유 충전 PTFE의 것보다 더 큰 것이 밝혀졌다[13].

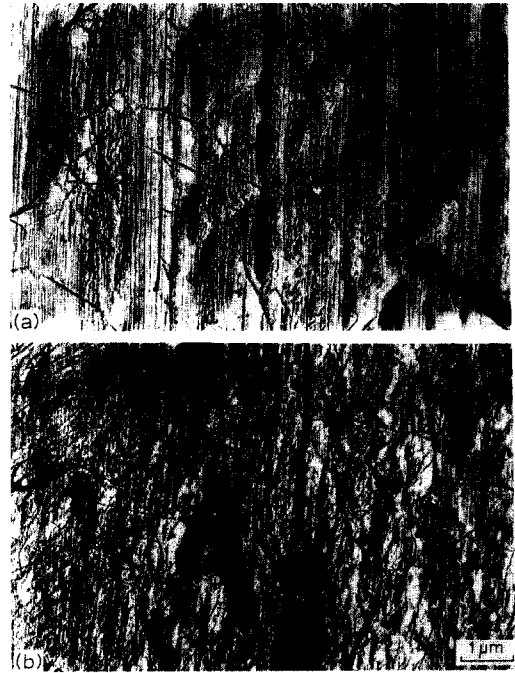


Fig. 15. Electron micrographs of the worn surfaces of (a) MoS<sub>2</sub>-PTFE (10N; 0.1 m s<sup>-1</sup>) and (b) TiO<sub>2</sub>-PTFE (10N; 1.5 m s<sup>-1</sup>).

#### 4-4. 마모 과정의 현미경 조사

다양한 복합 재료 시편들의 마찰 표면들에 대한 주사 전자현미경(SEM) 조사에서는 PTFE계 복합 재료 시편들의 마모에서 다양한 충전재들의 작용에 관한 중요한 정보들이 드러났다. Fig. 13이 보이는 것은 일부 복합 재료 시편들의 마모 표면에서 나타난 전형적인 전자현미경 사진들이다. 유리 섬유-PTFE와 청동-PTFE에서, 전자현미경 사진으로부터 나타난 것은 복합 재료들의 마찰표면들 위의 유리 섬유와 청동의 표면이 부분적으로 PTFE 막으로 덮여 있는 것이다. ZrO<sub>2</sub>-PTFE의 마모 표면은 유리 섬유-PTFE와 청동-PTFE의 것과 매우 달랐다. Fig. 13(c)가 보여주는 것은, 일반적으로 ZrO<sub>2</sub>-PTFE의 마모 표면 위의 ZrO<sub>2</sub> 입자들 위에는 아무런 막도 관찰되지 않은 것이고, ZrO<sub>2</sub> 입자들의 마모 표면은 매우 매끄럽고 굽힌 자국이 없는 것이다. 이와 대조적으로, 접착 복사 필름(replica)의 SEM과 TEM에 조사에 의하면 TiO<sub>2</sub>-PTFE의 마모 표면 위에는 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 입자가 관찰되지 않았다. 하지만, X-선 조사를 Ti Ka 선



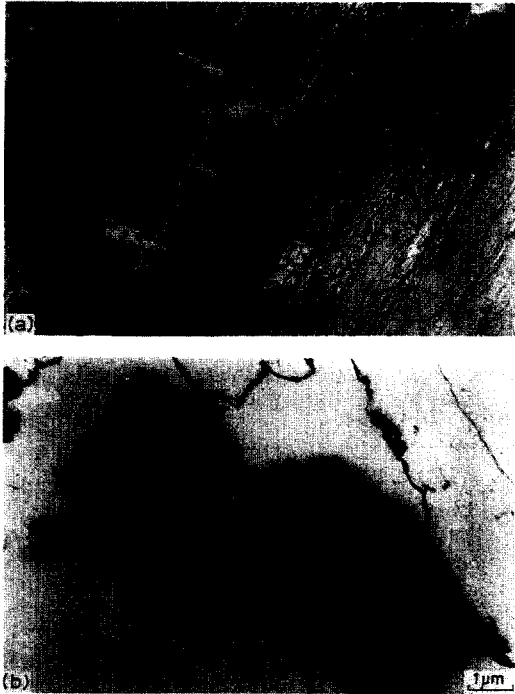


Fig. 16. Electron micrographs of the wear fragments that adhered to the replica of the frictional tracks in (a) MoS<sub>2</sub>-PTFE (50N; 0.5 m s<sup>-1</sup>) and (b) TiO<sub>2</sub>-PTFE (10N; 0.5 m s<sup>-1</sup>).

으로 하여 나타난 것은 많은 미세한 TiO<sub>2</sub> 입자들이 마모 표면에 분포되어 있었다.

MoS<sub>2</sub>-PTFE의 마모 표면은 가벼운 마찰조건 하에서 흑연-PTFE의 것과 매우 유사했다. 하지만 심한 마찰조건 하에서는 달랐다. MoS<sub>2</sub>-PTFE에서 커다란 얇은 조각들의 물질이 마찰 표면들에 형성되었으며, 이는 Fig. 14에 나타내져 있다. 마찰표면의 흑연 충전재는 PTFE 매트릭스 위에 묻히는 것으로 보인다. 얇은 조각의 물질은 MoS<sub>2</sub>-PTFE로 이루어져 있으며, 마찰표면으로부터 쉽게 이착될 수 있는데, 이 점이 심한 마찰조건에서 MoS<sub>2</sub>-PTFE의 마모율을 증가시킬 수 있다.

TiO<sub>2</sub>-PTFE와 MoS<sub>2</sub>-PTFE의 마모 표면들로부터 채취한 접착 복사 필름들의 전자현미경 사진들이 Fig. 15에 보여져 있다. 이 복합 재료들의 마모 표면들은 비충전 PTFE의 것과 유사하다. 많은 긴 섬유들이 있으며 이들은 PTFE의 묽음 구조의 대규모 파괴에 의하여 생성된다.

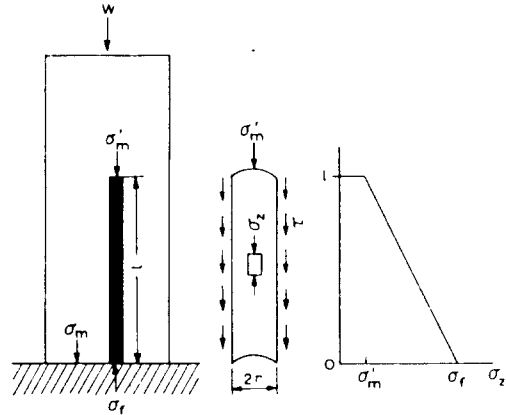


Fig. 17. Theoretical analysis of the load-supporting action of fiber-filled polymer. (a) Contact model of the polymer-based composite incorporating fiber; (b) build-up of compressive stress  $\sigma_z$  in a fiber due to a tangential surface stress  $\tau$ ; (c) variation in compressive stress  $\sigma_z$  with position in a fiber contacted at the counterface.

그런 긴 섬유들은 유리 섬유, 청동, ZrO<sub>2</sub> 입자들을 함유하는 복합 재료들의 마모 표면들에서는 관찰되지 않았다.

TiO<sub>2</sub>-PTFE와 MoS<sub>2</sub>-PTFE에 마찰된 디스크 표면들의 접착 복사 필름들에 접착된 마모 조각들의 전자현미경 사진들이 Fig. 16에 보여져 있다. Fig. 16(b)에 보이는 조각의 검은 점들은 TiO<sub>2</sub> 입자들임에 틀림 없고 Fig. 16(a) 안의 조각으로부터 취한 전자회절 무늬가 나타내는 것은 그 조각이 MoS<sub>2</sub> 분말을 포함하는 것이다. 이것이 나타내는 바는, TiO<sub>2</sub> 입자들과 MoS<sub>2</sub> 분말들과 같은 작은 충전재들은 상대마찰면으로 천이되는 PTFE 막과 함께 이동된다는 것이다.

### 5. PTFE에 함유된 다양한 충전재들의 역할

#### 5-1. PTFE에 함유된 충전재들에 의한 마모 경감의 주된 메커니즘

Fig. 11(a)에 보이는 바와 같이, PTFE 안의 충전재들에 의한 마모 경감은 매우 뚜렷하다. Lancaster[14]는 다양한 고분자들의 마모에 대한 탄소 섬유 보강의 영향을 조사하였으며, 마찰 중 노출된 섬유들이 선택적으로 하중의 일부를 지지하고 보강 고분자들의 마모율을 감소시키는

것을 지적하였다. 섬유들의 이 하중 지지 작용은 섬유 충전 PTFE의 초기 마찰단계를 거치면서 섬유가 많은 표면층이 생성되는 사실에 의하여 증진될 것이다. Briscoe 등은[15] 고무도 폴리 에틸렌계 복합 재료 내의 충전재의 마모 경감 작용은 상대마찰면에 전이되는 강한 접촉성의 고분자 막의 형성에 기인하는 것으로 사료하였다. 이 메커니즘이 또한 PTFE계 복합 재료의 마모에 적용될 수 있는 이유는 PTFE계 복합 재료들에 의해 마찰된 상대마찰면에 전이된 막의 두께가 비충전 PTFE의 경우에 비해서 더 크기 때문이다.

하지만, 다른 중요한 메커니즘이 PTFE 내의 충전재에 의한 마모 경감에 기여한다. 앞에서 설명되었듯이, 비충전 PTFE는 묽음의 결정 층들 간의 수월한 미끄러짐에 기인한 묽음 구조의 파괴의 결과로서 매우 높은 마모를 보인다. 비충전 PTFE와 대조적으로, 복합 재료의 마모 표면들의 전자현미경 조사에서는 큰 규모의 PTFE 막이 보이지 않았다. 이것이 나타내는 바는 PTFE의 묽음 구조의 큰 규모 파괴가 PTFE계 복합 재료의 마모 과정 중에는 일어나지 않는 것이다. PTFE가 어떠한 충전재로는 충전될 때 PTFE 자체의 마모가 상당히 줄어드는 것을 생각하면, PTFE에 함유된 어느 충전재는 묽음 구조의 대규모 파괴의 발생을 방지한다고 간주하는 것은 이치에 맞다. PTFE 내의 충전재들에 의한 마모 경감이 다른 고분자들의 경우 보다 매우 더 큰 것은 보고되어져 있다. PTFE의 묽음 구조 특성은 다른 고분자들의 구조들과 매우 다르다. 그러므로, 충전재에 의한 마모 경감의 가장 중요한 메커니즘은 묽음 구조의 큰 규모 파괴의 감소임에 틀림 없다.

## 5-2. 충전재의 하중 지지 작용

고분자들에 첨가된 섬유들의 마모 경감 작용을 설명하기 위하여 Lancaster에 의하여 제안된 섬유들의 하중 지지 작용은 타당하며, 이의 이론적 설명은 복합 재료의 강화에 대한 불연속 섬유의 영향에 대한 해석[16]을 원용함으로써 가능하다.

간결함을 위하여, Fig. 17(a)에 보이는 바와 같이 섬유가 하중 방향에 평행하고 끝단이 상대마찰면에 접촉하는 경우를 생각해 보자. 보통

은, 매트릭스 고분자의 탄성 계수가 섬유의 것보다 더 낮으며 따라서 섬유와 매트릭스 간의 축방향 스트레인의 차이는 전단 응력  $\tau$ 와 그에 상응하는 섬유의 압축 하중을 Fig. 17(b)와 같이 발생시킬 것이다. 그리하여, 접촉 하중은 매트릭스로부터 섬유의 끝단면 뿐만 아니라 실린더면을 통하여 섬유로 전달될 것이다. 섬유 내의 압축 응력  $\sigma_z$ 는 대략 Fig. 17(c)에 보이는 바와 같이 형성될 것이다. 섬유 내의 최대 응력  $\sigma_r$ 는 섬유의 접촉면인 아래 끝단에서 얻어진다. 응력  $\sigma_r$ 는 섬유의 접촉응력이며 다음과 같이 표현되어질 수 있다.

$$\begin{aligned}\sigma_r &= \frac{2\pi r \tau}{\pi r^2} + \sigma'_m \\ &= \frac{2\tau}{r} + \sigma'_m\end{aligned}\quad (1)$$

여기서  $\sigma'_m$ 은 복합 재료가 매끄러운 상대면에 하중 W로 압축되었을 때 매트릭스 고분자의 전체적인 압축 응력이고, r은 섬유의 반경이고,  $\tau$ 는 매트릭스에 의하여 가해진 전단 응력이며 대체로 매트릭스 고분자의 전단 강도이다. King과 Tabor[17]에 의하면, 열가소성 고분자들의 전단 강도와 항복 압력의 비는 0.3~0.7의 범위에 있는 것으로 보여진다. 그러므로, 전단 응력  $\tau$ 는 일반적으로 매트릭스의 압축 응력  $\sigma'_m$ 보다 대단히 작지는 않은 것으로 간주되는데, 그 이유는 매트릭스의 압축 응력  $\sigma'_m$ 은 일반적으로 매트릭스 고분자의 항복 압력보다 더 작기 때문이다. 상대면에 접촉하는 매트릭스 고분자의 응력  $\sigma_m$ 은 전체적인 매트릭스 응력  $\sigma'_m$ 과 어느 정도 다르다고 할 수 있다. 어쨌든, 식 (1)이 나타내는 것은 섬유가 선택적으로 가해진 하중을 지지하는 것이다.

섬유들이 충전재들로 사용될 때,  $l/r$ 이 크므로 하중 지지 작용이 가장 효과적이다. 충전재가 청동이나  $ZrO_2$ 와 같이 입자일 때에는,  $l/r$ 의 값이 대체로 1이므로 입자가 선택적으로 하중을 지지한다. 충전재가  $MoS_2$  또는 흑연과 같은 더 작은 고체 윤활제일 때는, 상대면에 대체로 평행한 평평한 표면을 갖는 얇은 조각을 생성하는 경향이 있고,  $l/r$ 값이 극히 작아서 선택적인 하중 지지 작용이 없게 된다.

비록 위의 고찰에서 섬유가 하중 방향과 평

행하다고 가정하였지만, 상대면에 기울어진 섬유일지라도 응력의 성분 분해에 의하여 유사한 결론으로 이끌어질 수 있다.

### 5-3. 섬유의 재료, 형상, 크기의 PTFE계 복합 재료의 마찰에 대한 영향

Fig. 9에 보여진 바와 같이 PTFE계 복합 재료들의 마찰계수는 첨가된 충전재에 약하게 의존한다. 얇은 PTFE막이 일반적으로 충전재와 디스크 표면 간의 경계에 존재하고, PTFE 막의 존재는 다양한 충전재들로 충전된 복합 재료와 강 디스크 사이에 얻어지는 마찰값들이 비슷하도록 하는 원인이 된다. 작은 입자들 또는 분말 충전재들은 일반적으로 복합 재료 마찰값들의 PTFE 매트릭스 내에 묻혀진다(Fig. 15). 결과적으로, 다양한 PTFE계 복합 재료들의 마찰은 일반적으로 충전재의 종류에 약하게 의존한다. 하지만, 관찰에 의하면  $ZrO_2$ 의 표면 위에는 PTFE 막이 없었다. 이것이 시사하는 바는 너무 큰 충전재를 함유하는 PTFE계 복합 재료는 비충전 PTFE와 같은 낮은 마찰을 보이지 않는 것이다. PTFE계 복합 재료들이 일반적으로 비충전 PTFE와 유사한 낮은 마찰을 나타내고 충전재의 크기가 너무 크지 않은 한 그들의 마찰은 충전재의 재질, 형상, 크기에 거의 무관하다고 간주하는 것은 타당하다. PTFE계 복합 재료의 이 특성은 근본적으로 PTFE의 탁월한 막 형성 능력 때문이다.

### 5-4. 섬유의 재료, 형상, 크기의 PTFE계 복합 재료의 마모에 대한 영향

$TiO_2$ -PTFE가  $ZrO_2$ 와 청동 입자들을 함유하는 복합 재료 보다 더 큰 마모를 보인다는 사실이 시사하는 것은 매우 작은 크기의 충전재들의 마모 경감 작용은 열등하다는 것이다.

$MoS_2$ -PTFE의 마모도 또한 일반적으로  $ZrO_2$  입자들을 제외한 다른 충전재들을 함유하는 복합 재료들의 것보다 높았다. 비록 흑연-PTFE의 마모가 일반적으로  $MoS_2$ -PTFE와  $TiO_2$ -PTFE의 것 보다 매우 적었지만, 탄소 섬유-PTFE가 흑연-PTFE 보다 매우 낮은 마모를 나타냈다.  $MoS_2$ ,  $TiO_2$ 와 흑연을 함유하는 복합 재료들의 마모 표면들의 전자현미경 조사로부터 나타난 것은 비충전 PTFE의 것들과 유사한 표면 양상들이

었으며 이 충전재들은 마찰면들 위의 PTFE 매트릭스 안에 묻혀 있었다. 상대마찰면에 천이된 막은 Fig. 16에 보이듯이  $TiO_2$ 와  $MoS_2$ 의 많은 입자들을 포함하였다. 이러한 사실들은 PTFE계 복합 재료에 있어서 매우 작은 크기의 충전재들의 마모 경감 작용은 일반적으로 열등하다는 결론을 강하게 지지한다. 이것의 원인은, 마찰 표면들 위의 매우 작은 충전재들이 PTFE 매트릭스의 묽음 구조의 대규모 파괴를 방지하지 못하고 그리하여 매우 작은 충전재들이 상대마찰면으로 천이되는 PTFE 막과 함께 마찰면으로부터 쉽게 제거되는 사실 때문이다. 하지만, 흑연은  $MoS_2$ 보다 더 강하게 PTFE에 부착할 수 있어 흑연-PTFE는  $MoS_2$ -PTFE 보다 상당히 더 적은 마모를 보일 수 있다.

매우 작은 충전재들과 대조적으로,  $ZrO_2$ , 청동, 유리 섬유, 탄소 섬유와 같은 충전재들은 PTFE의 마모를 대단히 감소시킨다. 이 충전재들은 마찰면 위의 PTFE 매트릭스 안에 확고히 묻혀서 하중을 지지하고, 마찰표면에 노출된 충전재 표면이 상대마찰면에 대하여 마찰한다. 결과적으로, 이러한 충전재들을 함유하는 복합 재료들은 낮은 마모를 보인다. 하지만, 주목하여야 할 점은 매우 높은 경도를 갖는  $ZrO_2$ 의 마모 경감 작용은 청동, 유리 섬유, 탄소 섬유의 것 보다 덜하다. 이것의 원인은 마찰표면에 있는 많은 커다란  $ZrO_2$  입자들이 그들의 마찰경계면에 PTFE 막이 많이 있지 않기 때문에 상대마찰면에 대하여 직접적으로 마찰하기 때문이다. 경계면에 PTFE 막이 부족한 것의 원인은 막이 넓은 면적의 경계면 위에 천이되는 것이 어렵기 때문이다. Fig. 9에 보이는 바와 같이,  $ZrO_2$ 의 높은 마찰의 결과로  $ZrO_2$  입자의 마찰 경계면에는 높은 온도가 발생할 수 있다. 이것 또한  $ZrO_2$ 의 마찰경계면에 PTFE 막이 존재하는 데에 갖는 어려움으로 기여할 수 있다.

이와 대조적으로, 유리 섬유, 탄소 섬유, 청동 충전재들의 마찰 경계면의 많은 부분들은 PTFE 막으로 덮여져서 이것이 유리, 탄소, 청동의 고유 마모를 줄여 결과적으로 이들 충전재들을 함유하는 복합 재료들의 마모 감소로 나타나게 된다. 유리의 기계적 성질들이 청동의 것들과 매우 다르므로, 유리 섬유-PTFE가 청동-PTFE와 유사한 마모율을 보인다는 사실은 충전재 재질이

PTFE계 복합 재료들의 마모 경감 작용에서 중요성이 작다는 것을 나타낸다.

## 6. 결 론

본 해설에서는, 우선 비충전 PTFE의 천이, 마찰, 마모의 기본적인 거동이 PTFE의 분자적 그리고 형태적 구조의 관점에서 간단히 기술되고 고찰되었다. 둘째로, 다양한 충전재들을 함유하는 PTFE의 마찰 및 마모에 있어서의 기본적인 거동이 거론되었고, 비충전 PTFE로부터 얻은 결과들을 기초로 하여 고찰되었다. 비록 PTFE계 복합 재료들의 트라이볼로지적 성질들에 대하여 더욱 연구되어야 할 문제들이 많이 있지만, 본 해설이 마찰에 응용되는 PTFE계 복합 재료들의 트라이볼로지적 거동을 이해하고 예견하는 데에 유용할 것이다.

## 참 고 문 헌

1. C.M. Pooley and D. Tabor, Proc. R. Soc. London Ser. A. 329 (1972) 251.
2. P.H. Geil, Polymer Single Crystals. Interscience, New York, 1963, p. 183.
3. B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. 1, Academic Press, New York, 1973, p. 332.
4. C.W. Bunn, A.J. Cobbold and R.P. Palmer, J. Polym. Sci., 38 (1958) 363.
5. C.J. Speerschnieder and C.H. Li, J. Appl. Phys., 33 (1962) 1871.
6. K.R. Makinson and D. Tabor, Proc. R. Soc. London Ser. A, 281 (1964) 49.
7. K. Tanaka, Y. Uchiyama and S. Toyooka, Wear, 23 (1973) 153.
8. K. Tanaka and T. Miyata, Wear, 41 (1977) 383.
9. K. Tanaka and S. Ueda, Wear, 34 (1976) 323.
10. K. Tanaka and Y. Uchiyama, in L.H. Lee (Ed.), Advances in Polymer Friction and Wear, Vol. 5B, Plenum Press, New York, 1974, pp. 499-530.
11. K. Tanaka and S. Kawakami, Wear, 79 (1982) 221.
12. K. Tanaka, S. Ueda and T. Sasaki, Preprint of the JSLE Annual Meeting (Nagoya), 1977. p. 117 (in Japanese), Part of data has been published in ref. 13.
13. K. Tanaka, J. Lubr., 99 (1977) 408.
14. J.K. Lancaster, J. Phys. D. 1 (1968) 549.
15. B.J. Briscoe, A.K. Pogolian and D. Tabor, Wear, 27 (1974) 19.
16. C.R. Barrett, W.D. Nix and A.S. Tetelman, The Principles of Engineering Materials, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1973, p. 321.
17. R.F. King and D. Tabor, Proc. Phys. Soc. London Sect. B, 66 (1953) 728.