

# 구리 나노 입자가 함침된 PTFE의 윤활 마모 거동 Tribological Wear Behavior of PTFE Impregnated with Cu Nano Particles

김시영 · 김은봉 · 관유 · 주창식  
S. Y. Kim, E. B. Kim, Q. Yoo and C. S. Ju

(접수일 : 2010년 3월 16일, 수정일 : 2010년 7월 15일, 채택확정 : 2010년 7월 19일)

**Key Words** : PTFE(테플론), Copper Nano Particles(구리 나노 입자), Impregnation(함침), Tribological Wear(윤활 마모), Sliding Load and Velocity(슬라이딩 하중 및 속도)

**Abstract** : In order to investigate tribological effects of nano copper particles impregnated(CuN) on surface polytetrafluoroethylene(PTFE) on sealing wear and an experimental study was carried out to determine the wear behavior of copper nano-particles impregnation two kind thickness in super critical CO<sub>2</sub> liquid. Experimental results showed that the friction coefficients of CuN PTFE at the low sliding speed(0.44m/s) and the oil temperature (60°C) were higher than that of virgin PTFE. And a thin nano copper particles impregnated thickness was formed on the surface in the PTFE and the specimen with this treatment has much better friction properties than the original one. Fortunately, at the high load(80 N) and the oil temperature, the friction coefficient of CuN PTFE was lower than that of virgin PTFE. This evidenced the load carrying capacity of CuN PTFE was much better than that of virgin PTFE under the high load condition(80 N) specially. Therefore, it can be concluded that the friction coefficient variation of CuN PTFE is very small but its wear rate decreases greatly with increase in sliding speed.

## 1. 서 론

최근 산업 현장에는 공업용 합성수지가 많이 사용되고, 이중 윤활이나 실링 소재로 테플론(Poly Tetra Fluoro Ethylenel, PTFE)<sup>1~4)</sup>은 각종 볼 밸브, 실링 소재로 사용될 때 소재의 강도 면이나 표면 마모 내구성에 사용 제한이 있으므로 이런 재료 특성의 개선이 요구된다. 강도를 위하여 PTFE에 유리 섬유나 Carbon Fiber 등<sup>5)</sup>을 함유시키며 냉난방 볼밸브 등에 PTFE 를 밸브 시트로 사용 할 때에는 기밀 뿐 아니라 스템의 조임으로 밸브 시트가 파손되어 누설이 증가하는 경향이 있어 탄성 PTFE 소재의 개발이 시급하다<sup>6)</sup>. 그리고 베어링 소재로 사용 될 때에는 윤활 표면 마모성이 떨어져 표면 강도 처리가 필수적이다.

이러한 문제점을 해결하고 마찰, 마모 및 윤활에 적합한 마찰 표면층을 처리하는 여러 가지 방법이 개발되어 왔으며 대표적인 것이 표면 처리 기술이다.

그리고 PTFE는 재료 공학적으로 가공의 편의성, 실링의 특수성 및 가격적인 면에서 많이 활용되고 있으나 연질성 때문에 그 특성을 변화시켜 사용한다. 강도를 높이기 위한 기법으로는 유리 섬유재 혼합, 고강도화 압축 제조 등이 있으나, 탄성 기밀성 및 압축 조임 때문에 축계나 실링 소재<sup>7-8)</sup>로 파괴 등 문제점을 개선할 필요가 있다. 그리고 PTFE 가 각종 볼 밸브, 기밀 재료 및 오링 등 많이 사용 되고 있으나 마모 및 윤활 특성이 좋지 않아 이에 대한 개선이 필요하고 구리나노 함침 특성의 규명이 필요하다.

본 논문에서는 PTFE 소재를 윤활이 일어나는 실링 소재로 사용하기 위하여, 초임계 이산화탄소 용액<sup>9-10)</sup>에 침적하여 구리 유기물을 PTFE에 함침시켜 표면의 내마모성과 기밀성을 증가 시켰다. 처리

김시영(교신저자) : 부경대학교 기계시스템공학과  
E-mail : ksy2107@empas.com, Tel : 051-629-6191  
김은봉, 관 유 : 부경대학교 대학원  
주창식 : 부경대학교 화학공학과

된 PTFE 시료를 윤활유 침적 상태에서 온도, 슬라이딩 하중 및 속도를 변수로 하고 상대 마찰재인 황동 표면에 대한 마찰 마모 특성을 조사 검토하였다.

## 2. 구리 나노입자 함침 및 조직 분석

### 2.1 구리나노 입자 함침

PTFE 표면에 구리나노 입자를 함침 하는 방법은 Fig.1 과 같은 장치를 사용하였다. Fig. 1과 같은 초임계 함침장치가 완성되면 가열기를 이용하여 실린더(cylinder)들을 적정온도(40~60°C)까지 가열하고, 실린더 1에는 함침시킬 구리 유기화합물을 실린더 2에는 테플론 시편을 각각 장입한 후 이산화 탄소를 20분간 흘려보내 장치 내의 산소를 배출(purge) 시킨다. 배출이 완료되면 병렬로 연결된 실린더(cylinder)에서 나온 액체 이산화탄소를 고압 펌프(pump)로 가압한다. 이 때 액체 이산화탄소의 일부라도 기화하면 펌프의 가압능력을 현저하게 저하시키므로 저온수조를 사용하여 냉각시킨 후 배출한다.

그리고 가압된 이산화탄소는 실린더 1에 보내지고, 실린더 1에 장입된 구리 유기화합물을 용해시켜 초임계 이산화탄소 용액을 생성한다. 초임계 이산화탄소 용액이 테플론 시료가 장입된 실린더 2로 보내지면, 실린더 2에서 함침이 이루어진다.

함침은 200~250 기압, 40~60°C에서 약 8시간 정도 진행된다. 함침이 완료되면 valve들을 조작하여 cylinder 내부의 압력을 제거한 후 함침된 시편을 회수한다.

구리 유기화합물이 함침된 테플론 시편이 얻어지면 함침 전후의 물성 변화를 관찰한다. 먼저 전자현미경(SEM)을 이용하여 표면 및 내부의 형상과 세공 생성 여부를 조사하고, EDX를 사용하여 구리 원소의 확인 및 분포를 분석한다. 아울러 경도시험기 등의 재료시험기를 사용하여 경도와 마모도 등의 기계적 물성 변화를 조사하여 함침 정도를 확인한다.

함침 공정의 조작변수들이 생성되는 소재의 물성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하기 위해서 함침 온도와 압력, 함침 시간, 초임계 용액 배출 방법 등을 변화시키면서 그 영향을 조사한다. 아울러 팽윤(swelling)이나 세공 생성 등 초임계 유체에 의한 테플론 소재의 물성 변화도 확인한다.

그리고 테플론 구리 유기화합물의 열분해 과정은 구리 유기화합물이 함침된 테플론 시편을 분위기

로에 넣고 200°C 전후에서 온도를 변화시키면서 구리 유기화합물을 열분해 시킨다. 이 때 생성되는 구리 입자의 산화상태가 테플론 소재의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 대기 중에서 구리 산화물 생성 및 수소 분위기 속에서 구리 원자 생성에 각각 열분해를 행하고 완료된 시편 내부에 존재하게 되는 유기물은 통상적인 방법으로는 제거하기 어렵다. 구리 유기화합물이 열분해하여 구리 원자와 유기물이 생성되면 구리 원자는 초임계 유체에 용해되지 않지만, 대부분의 유기물은 초임계 유체에 쉽게 용해된다. 따라서 본 연구에서는 그림 3과 같은 초임계 추출 장치를 사용하여 추출 제거를 행한다.

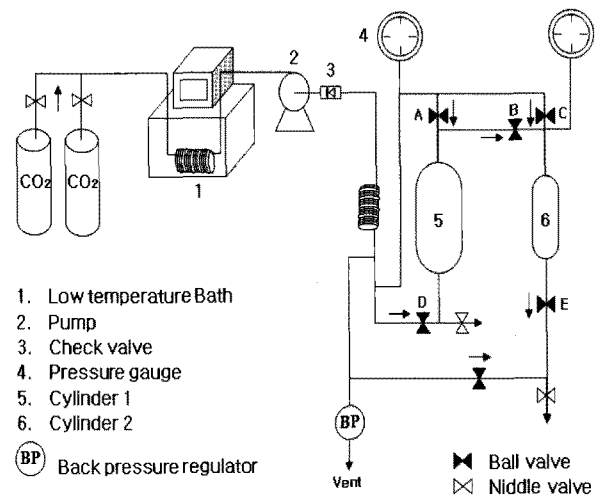


Fig. 1 Schematics apparatus for the impregnation of copper nano particles into PTFE

그리고 구리나노 입자를 함침 시키는 공정도는 Fig. 2와 같다.

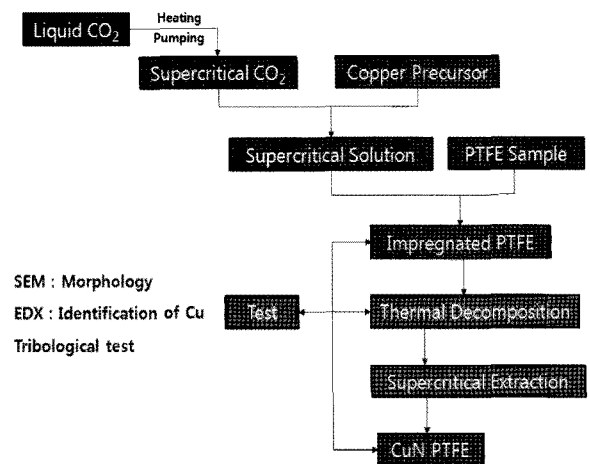


Fig. 2 Impregnation procedure of copper nano particles into PTFE

### 3. 윤활 마모 시험

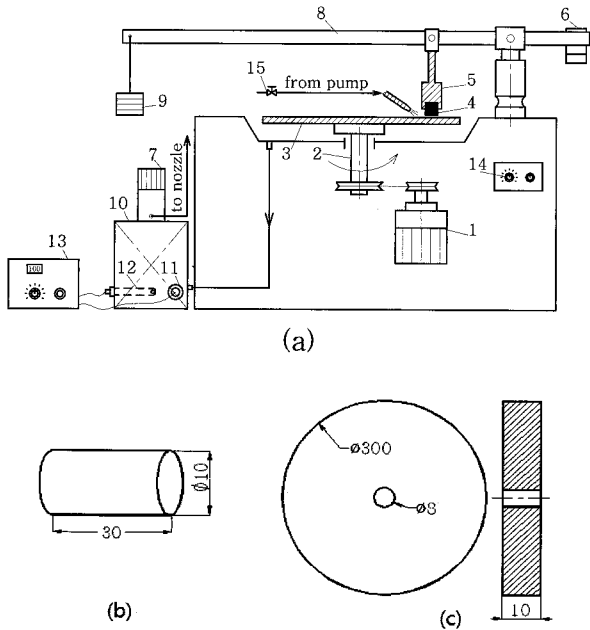


Fig. 3 Schematic diagram of the pin on disc type apparatus(a), specimen(b) and disc (c).

- 1) Drive motor
- 2) Shaft
- 3) Disc
- 4) Pin-specimen
- 5) Specimen holder
- 6) Counter load
- 7) Oil pump
- 8) Load level
- 9) Load
- 10) Oil tank
- 11) Temperature sensor
- 12) Heater
- 13) Control box
- 14) Speed control volume
- 15) Valve

윤활 마모 시험은 Fig.3에 나타낸 바와 같은 핀 온 디스크(Pin on disc) 형 실험 장치(a)를 제작 하여 사용하였으며 시험편(b) 및 상대 마찰 황동 원판(c)를 제작 하였다. 그리고 황동 원판을 모터 장치에 의하여 속도 제어 장치에 의하여 회전 속도를 제어할 수 있게 하였다. 시험편은 Block-on disc type의 Tribological tester를 이용하였으며 실시간으로 마모 시험동안의 마찰계수, 속도를 연속적으로 측정할 수 있게 하였다. 그리고 시험편의 처리 전후 PTFE의 기계적 성질은 Table 1과 같다. 또 나노 구리 입자의 함침 두께가 서로 다르고 마모 부분의 하중 변화 등이 마찰 및 마모 특성에 영향을 미치게 되므로 시험 조건은 Table 2과 같이 하였다.

### 4. 결과 및 검토

PTFE에 Nano-copper를 함침 시킨 후 단면 및

표면을 관찰하여 보았다. 단면과 표면에 함침된 Nano-copper의 현상에 따라 표면경도, 마모 특징 및 강도 등의 특성이 달라진다. 함침층이 두꺼우면 딱딱한 표면층을 이루고 있으며 이는 강도를 증가시키며 표면에 분포되는 현상에 따라 경도 및 내마모성이 달라진다.

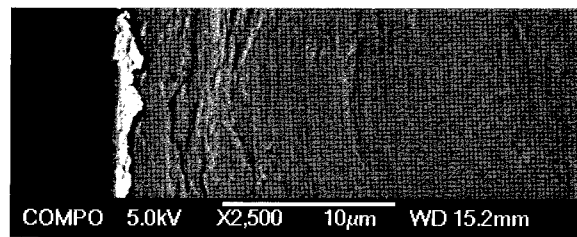
Table 1 Mechanical properties of specimens

Specimens Properties (Unit)	PTFE	CN/PTFE	BRASS
Roughness Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.04	0.06	0.8
Hardness Hv ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	27-32	55-60	118-196
Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.15	2.52	8.4
Tensile Strength/Yield (MPa)	21-34	40-42	124-310
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	327-340	327-340	900-940

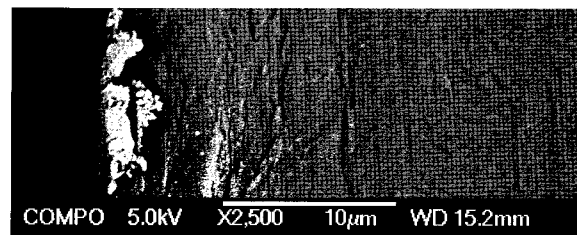
Table 2 Test conditions of PTFE impregnation

Impregnation Thickness	1.5~2.5 $\mu\text{m}$
Linear Velocity	0.24 ~ 0.94 $\text{m}/\text{s}$
Applied Load	20 ~ 80 N
Environments	Lubrication Oil, 60 $^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1 함침 PTFE 단면 조직



(a) 1.5  $\mu\text{m}$



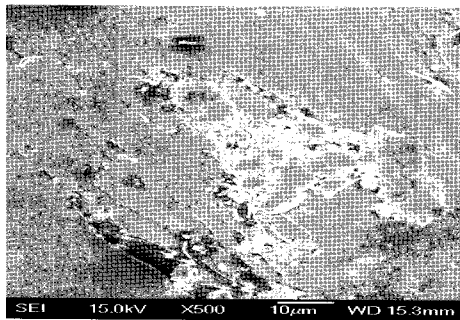
(b) 2.5  $\mu\text{m}$

Fig. 4 Micro cross-sectional structure of PTFE impregnated with nano copper particles.

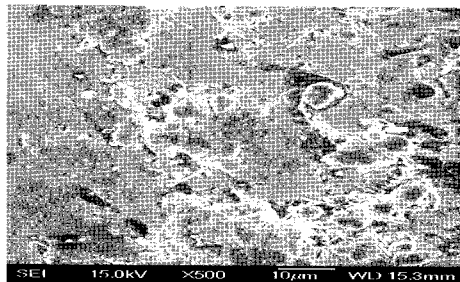
구리 나노 입자가 함침된 PTFE 시험편의 단면에는 초임계 용액이 테플론 시편의 내부로 함침된 후 압력이 해제될 때 석출된 구리 화합물들이 아주 미세한 입자들로 생성되어 나타나는 현상이다.

Fig.4 에 초임계 이산화탄소 내에서 구리 나노 입자를 함침한 PTFE의 시험편을 절단한 후 단면을 SEM 사진으로 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 함침층의 두께는 (a) 1.5  $\mu\text{m}$ 와 (b) 2.5  $\mu\text{m}$  이다. 각각에서 보는 바와 같이 구리 나노 입자가 균일하지는 않으나 두께의 차이가 확인 되었으며 각각에 대하여 조직 관찰 및 마모시험을 수행 하였다.

#### 4.2 함침 PTFE 표면 조직



(a) 1.5 $\mu\text{m}$



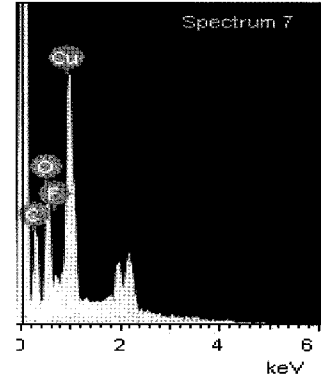
(b) 2.5 $\mu\text{m}$

Fig. 5 Micro surface structure of PTFE impregnated with nano copper particles.

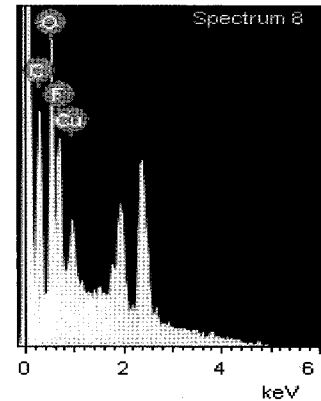
구리 나노 입자가 함침된 PTFE 표면은 함침과 열분해 후 함침조의 압력이 해제될 때 초임계 용액으로부터 석출되어 나온 구리 입자가 균질 분포로 형성되어 나타나는 것이다. 이는 나노 입자 형성이 표면조도 및 경도 등의 특성에 반영되는 것으로서 PTFE의 부품 소재로 사용 시에 매우 중요한 성질을 갖는다. Fig. 5에는 나노 구리 입자가 함침된 PTFE 표면에 존재하는 흰색 반점들을 EDX를 사용하여 관찰 하였다. (a)는 1.5 $\mu\text{m}$ 에 함침된 PTFE 표면의 미세 조직도를 나타낸 것이며, (b)는 2.5 $\mu\text{m}$ 인

경우의 사진이다. 이들은 구리 나노 입자가 함침된 PTFE의 표면에서 구리 나노 입자의 함침 분포를 보인 것이며 균일함침에 대하여는 좀 더 실험 기술이 필요하다.

#### 4.3 구리나노입자 함침 분포 특성



(a) 1.5  $\mu\text{m}$



(b) 2.5  $\mu\text{m}$

Fig. 6. EDX analysis of PTFE impregnated with nano scale copper particles.

Fig. 6은 구리 나노 입자를 함침시킨 PTFE의 단면을 EDX로 분석한 결과를 나타내고 있다. (a)의 경우는 함침층의 두께가 1.5  $\mu\text{m}$ 이고 (b)의 경우는 함침층의 두께가 2.5  $\mu\text{m}$ 인 경우를 각각 나타낸 것이다. (a)와 (b)에서 PTFE 시편의 조직 내부에 구리 나노 입자의 전구체가 함침된 구리 입자를 나타내는 peak 들이 존재하고 있음을 알 수 있다..

#### 4.4 마모시험 결과

PTFE 및 Cu-PTFE를 슬라이딩 속도 0.44 m/s 한 경우 마찰계수의 변화를 Fig. 7 에 나타 내었다. 즉 하중의 증가에 따라 마찰계수가 감소하고 있음을 보이고 있으며 하중 60 N에서 가장 작은 값을

보이나 그 이상의 하중(80N)에서는 PTFE 인 경우가 약간 증가 및 유온 60°C로 고정하고 하중 변화에 대하여 관찰하고 있으나 Cu-PTFE는 완만한 일정 값을 보이고 있는 특징이 있다. 이러한 현상은 PTFE는 최대 탄성 하중이 7 MPa 이므로 이 값 이상에서는 윤활유의 유막변화 및 소재 소성 변형으로 인한 마찰 저항이 증가함을 알 수 있다.

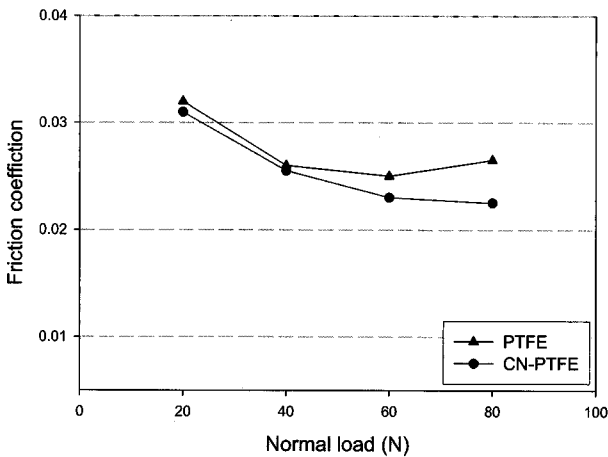


Fig. 7 Variations of friction coefficient with load at sliding speed of 0.44 m/s and 60°C.

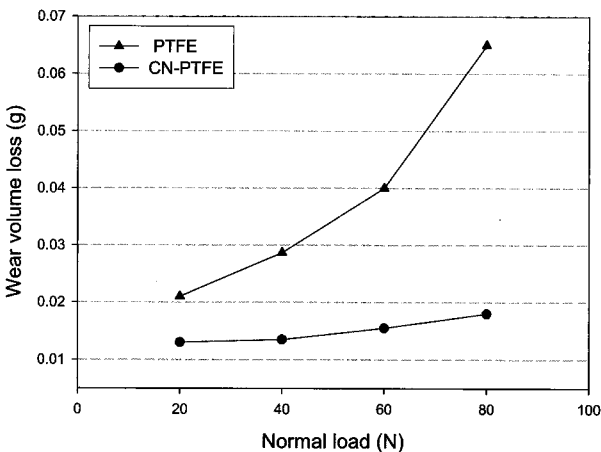


Fig. 8 Variations of wear rate with load at sliding speed of 0.88 m/s and 60°C.

Fig. 8 에는 구리 나노 입자를 함침 시키지 않은 것과 함침 시킨 것에 대하여 하중을 변수로 하여 윤활 마모 시험을 한 결과를 나타낸 것이다. 함침 시킨 것은 하중의 증가에 따라 급격한 마모 증가율을 보이나 함침 시킨 것은 하중의 증가율에 대하여 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이와 같이 서로 다른 마모량 현상을 보이는 것은 함침 시킨 시험편의 경우는 구리 나노 입자의 함침에 따른 내마모성

이 증가 하였으며 함침 시키지 않은 경우는 일반적인 PTFE의 마모현상과 하중증가에 따른 변화라 할 수 있다.

## 5. 결론

PTFE 시편을 초임계 이산화탄소 속에서 구리 나노 입자를 함침 시켜 황동 디스크를 상대 마찰재료 하여 일정 온도의 윤활유 상태에서 서로 다른 함침 두께에 대하여 하중 및 속도 변화를 주어 마모 시험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

PTFE를 초임계 상태에서 구리 나노입자를 함침 시킨 시편은 하중 및 속도 변화에 대하여 구리 나노입자를 함침 시키지 않은 시험편보다 마모율이 현저하게 낮았으며 하중 및 속도 변화에 따른 마모율의 증가도 적은 것으로 나타났다.

그리고 전반적인 운전 조건하에서 매우 안정적인 마모 특성을 나타내었으며 함침 층이 두꺼운 것이 더욱 효과적인 내마모성을 나타 내었으며 마찰계수는 오히려 최대하중 이후 증가하는 것으로 나타났다.

향후의 연구는 조직의 변화, 윤활막의 형성 등이 규명되어야 할 것으로 본다.

## 참고 문헌

1. K. Othmer, 1984, "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley-Interscience, Vol. 26, pp. 875.
2. T. A. Blanchet and F. E. Kennedy, 1991, "Effects of oscillatory speed and mutual overlap on the tribological behavior of PTFE and selected PTFE based self lubricating Composite", Tribol. Trans. 34, pp. 327~334.
3. T. A. Blanchet and F. E. Kennedy, 1992, "Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites", Wear 152, pp. 229~243.
4. W. G. Sawyer, and K. D. Freudenberg, 2003, "A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nano-articles", Wear 254, pp. 573~580.
5. T. Larsen, T. L. Andersen and E. Vigild, 2008, "Changes in the tribological behavior of an epoxy resin by incorporating CuO nano particles and PTFE micro particles", Wear 265, pp. 203~213.

6. Macrotech Polyseal, Inc., 1973, "MPI", pp. 15~20.
7. Yijun Shi, Xin Feng and Xiaohua Lu, 2008, "The effect of surface modification on the friction and wear behavior of carbon nano fiberfilled PTFE composites", *Wear* 264, pp. 934~939.
8. Qian quian and Cheng Xian hua, 2007, "Friction and wear of rare earths modified carbon fibers filled PTFE composite under dry sliding condition", *Applied surface science* 253, pp. 9000~9006.
9. Zhao Zhu Zhang and Wei Chang Shen, 1997, "Friction and wear properties of metal powder filled PTFE composites under oil lubricated conditions", *Wear* 210, pp. 151~156.
10. Y. Zhongqian. L. Manqing and K. Hailing. 1981, "Friction and wear characteristic of water lubricated polymer composites", *Wear of Materials*, ASME, New York, pp. 153.