

가압소결에 의한 PTFE/Al 복합재료 제조

이길근 · 김우열
부경대학교 공과대학 재료공학부

Fabrication of PTFE/Al Composite Materials by Hot Press Process

Gil-Geun Lee and Woo-Yeol Kim

Division of Materials Science & Engineering, College of Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Pusan 608-739, Korea

(Received 25 February 2002 ; Accepted form 9 April 2002)

Abstract - To investigate the fabrication possibility of a polymer particle dispersed metal matrix composite, polytetrafluoroethylene (PTFE) particles were incorporated into the Al by the powder metallurgy process. The characteristics of a PTFE/Al composite were evaluated by measuring the density and hardness, and analysis of XRD, FT-Raman and microstructure. And wear properties of these composites were evaluated under the dry wear condition. It was possible to obtain the PTFE particles stably dispersed Al matrix composites by the hot press process at the sintering temperature of 500°C. The wear coefficient of a PTFE/Al composite decreased with increasing of the volume fraction of PTFE. The wear weight of a PTFE/Al composite increased with increasing of the volume fraction of PTFE in the range of 0~10 vol.%PTFE, and showed maximum value at 10 vol.%PTFE, and then decreased at 20 vol.%PTFE.

Keywords : Metal matrix composite, Polymer disperse, Polytetrafluoroethylene (PTFE), Wear, Wear coefficient

1. 서 론

금속기지 복합재료는 1960년대에 미국 NASA가 주축이 되어 우주항공분야에 적용할 신소재 개발 연구가 본격적으로 착수되면서 급속히 세계의 주목을 끌기 시작하였다. 그 후 복합화기술, 강화재개발, 미시역학 해석 등의 기초·응용기술이 확립되고 동시에 제조공정이 관한 기본기술이 확립되어, 자동차 부품, 항공소재 부품, 전자, 방산(防産) 및 인공관절 등에 활용되고 있다.^{1,2)}

금속기지 복합재료의 기지재료로는 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg)과 타이타늄(Ti)이 주종을 이루고 있으며, 강화재료는 일반적으로 기지재료보다 고온 안정성과 기계적 특성이 우수한 금속, 세라믹, 금속간화합물 등이 이용되고 있다. 이와 같이 종래의 금속기지 복합재료는 낮은 고온 안정성을 가지는 기지재료

에 높은 고온 안정성을 가지는 강화재를 첨가하여 높은 비강도, 비탄성율, 피로강도, 내열성, 내마모성 및 낮은 열팽창계수 등을 달성하는 데 연구의 초점이 맞추어져 왔다.³⁾

최근에는 촉매, 전자기적 특성 등의 고기능 특수 용도용 제품의 신수요가 지속적으로 증가하고 있는 추세로, 종래의 금속기지 복합재료에서는 기대할 수 없었던 기능을 가진 기능성 복합재료의 개발이 요구되고 있다. 이에 일부에서는 자기(自己) 진단/복구 능력을 가진 smart materials (intelligent materials)⁴⁾ 과 금속, 무기, 유기물질이 동시에 복합화된 inter-materials^{5,6)} 등에 대한 연구개발이 시도되고 있다. 그 중 금속, 세라믹, 폴리머의 조합으로 이루어진 intermaterials은 기존 재료에서는 구현하기 어려운 새로운 기능이 발현될 것으로 기대되고 있으나, 아직 기초개념 정립단계에 머물러 있다. 이와 같은 새로운

개념의 복합재료들은 기존의 재료기술과는 다른 새로운 재료설계, 재료공정기술을 요구하고 있다.

따라서 본 연구에서는 기지재료보다 경질이고 높은 고온 안정성을 가지는 재료가 분산상으로 존재하는 기존의 일반적인 금속기지 복합재료와는 정반대의 미세구조를 가지는 복합재료, 즉 기지재료보다 연질이고 낮은 고온 안정성을 가지는 재료가 분산상으로 존재하는 금속기지 복합재료를 제조하고자 하였다. 이를 위해 분산상으로는 폴리머재료의 일종으로서 고체 윤활특성이 우수한 polytetrafluoroethylene (PTFE)⁷⁾을, 기지재료로서는 알루미늄(Al)을 선정하여, 분말재료 공정기술의 일종인 가압소결 공정기술에 의한 이들의 복합화 여부를 검토하였으며, 제조된 복합 소결체의 마모특성을 평가하였다.

2. 실험방법

Al 분말(창성, 평균입경 63 μm)과 polytetrafluoroethylene 분말(PTFE; Daikin Co., 평균입경 25 μm)을 원료분말로 하여 PTFE의 체적분율이 0~20 vol.%가 되도록 유발(mortar)을 사용하여 혼합하였다. PTFE/Al 혼합분말을 금형 다이스를 이용하여 98 MPa의 성형압력으로 직경 35 mm, 높이 10 mm의 원주형 성형체를 성형한 후, hot press를 이용하여 50 MPa의 압력으로 300~500°C 범위에서 Ar 분위기 중에서 1시간동안 가압소결하였다.

PTFE의 체적분율과 소결조건에 따른 소결체의 미세조직 변화를 알아보기 위하여 PTFE/Al 소결체 단면을 경면 연마한 후 주사전자현미경으로 소결체의 미세조직을 관찰하였다. 또한 원료분말과 소결체의 XRD, TG-DTA, FT-Raman 분석을 통하여 소결조건에 따른 PTFE의 분해 및 Al과의 반응 여부를 조사하였다.

또한 제조된 PTFE/Al 소결체의 마모특성을 알아보기 위하여, 소결체로부터 5×5×8 mm의 직육면체의 시편을 채취하여, pin-on-disk 방식의 마모시험기를 이용하여 전식마모실험을 하였다. 이때 상대 마찰재는 표면경도 HRc 45±2인 SM45C를 사용하였으며, 상대 마찰재와 마모시험편의 표면은 #2000의 연마지로 연마하여 초기 표면조도를 일정하게 유지하였다. 마모실험 후 마모면과 마모면의 단면을 SEM 관찰하여 마모거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PTFE와 Al의 복합화

그림 1에 10 vol.%PTFE-Al 혼합분말의 가압소결 온도에 따른 소결체의 상대밀도 변화를 나타내었다. 상대밀도는 소결온도가 300°C에서 500°C로 증가함에 따라 88%에서 98%로 증가하고, 소결온도 500°C 이상에서는 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그림 2에 10 vol.%PTFE/Al 소결체의 소결온도에 따른 단면 연마시편의 SEM 사진을 나타내었다. 미세조직은 Al, PTFE 입자, 기공으로 대별되며, 기공은 Al-Al 입자사이에 존재하는 기공과 Al-PTFE 사이에 존재하는 기공으로 구분된다. 소결온도 300°C에서는 대부분의 기공이 Al-Al 입자 사이에 존재하고 있어, 소결온도 300°C에서는 아직 기지재료인 Al의 소결이 충분히 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다. 소결온도 400°C에서는 Al-Al 입자 사이의 기공 이외에 Al-PTFE 사이에 기공이 존재하고 있으며, 이러한 Al-PTFE 사이에 존재하는 기공의 전체기공에 대한 상대적 양은 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다.

이와 같은 PTFE/Al 소결체의 소결온도에 따른 상대밀도 변화와 미세조직 변화는 소결 도중의 PTFE의 거동과 밀접한 관계가 있을 것으로 판단되어, 원료인 PTFE 분말을 열분석하였다. 그림 3에 PTFE 원료분말의 TG-DTA 분석 결과를 나타내었다. 분석 결과 PTFE는 약 327°C에서 용융하며, 열분해반응은 500°C 부근에서 시작됨을 알 수 있다. 일반적으로

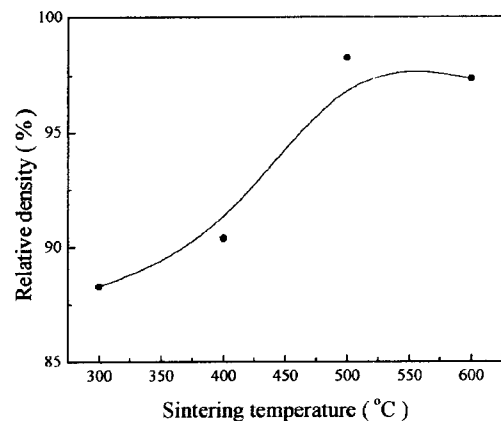


Fig. 1. Change of the relative density of hot pressed 10 vol.%PTFE/Al composite with sintering temperature.

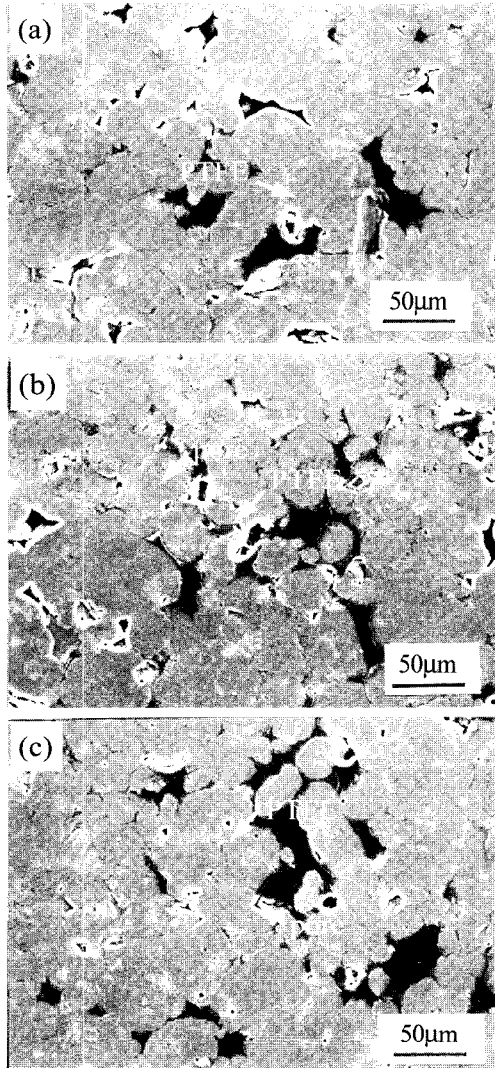


Fig. 2. SEM micrographs of cross section of hot pressed 10 vol.%PTFE/Al composite for various sintering temperatures of (a) 300°C (b) 400°C and (c) 500°C.

PTFE는 액상으로 되어도 유동도가 좋은 액상의 급속과는 달리 강한 점성유동거동을 나타내며, 용융하면 급격한 부피팽창(용점 직상에서 고상에 비하여 약 5배의 선팽창율)을 일으킨다.⁷⁾ 소결온도 300°C의 경우에는 PTFE 용점 이하의 온도로서 PTFE의 급격한 상변화를 수반하지 않고, Al-Al 입자간의 소결이 활발히 진행되지 않는 온도로서 PTFE/Al 소결체의 내부구조는 성형체의 내부구조와 크게 변화가 없을 것으로 판단된다. 그러나 소결온도가 증가하여 PTFE의

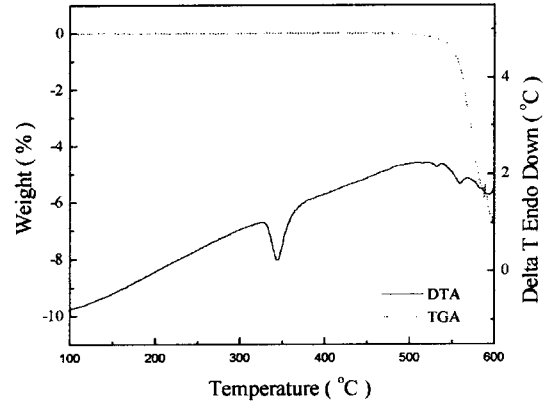


Fig. 3. TG-DTA analysis curves of the polytetrafluoroethylene (PTFE) powder.

용점(327°C) 이상의 온도가 되면, 소결 도중에 PTFE가 고상에서 액상으로 상변화하며, PTFE의 급격한 부피팽창이 일어나게 되어, Al-PTFE간의 공극을 채우게 된다. 또한 이 온도에서는 Al-Al간의 소결도 활발히 진행되어, 소결 도중에 많은 기공이 소멸되게 된다. 그러나 소결 후 냉각 중에는 용융된 PTFE가 고상으로 상변화하게 되고, 이에 따라 PTFE의 급격한 수축이 일어나게 된다. 또한 냉각 중에는 가압을 하지 않는 소결 공정조건으로 소결을 하였으므로, 소결체내의 Al은 PTFE와는 달리 온도에 따른 체적변화 이외에는 체적변화(수축)를 일으키지 않게 된다. 이와 같이 PTFE 용점 이상의 온도에서 가압소결한 경우에는 PTFE와 Al간의 큰 팽창계수 차이에 의해 냉각도중에 Al-PTFE 사이에 분리현상이 일어나게 되어, 그림 2와 같이 소결온도가 증가함에 따라 Al-PTFE 사이에 존재하는 기공의 상대적 양이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 Al-PTFE 사이에 분리현상이 일어나는 것으로 보아 Al 과 PTFE 사이의 젖음성은 양호하지 못한 것으로 생각된다. 소결온도 500°C 이상에서 소결체의 상대밀도가 약간 감소하는 것은 이 온도에서의 PTFE의 분해반응에 수반된 분해가스의 발생에 의한 것으로 생각된다.

그림 4에 PTFE/Al 소결체 내의 PTFE 부분의 소결온도에 따른 FT-Raman 분석 결과를 나타내었다. FT-Raman 분석은 각종 무기, 유기화합물을 구성하고 있는 원자들의 상호 결합상태에 관련된 정보를 제공한다.⁸⁾ 소결체내의 PTFE의 FT-Raman 분석치는 소결온도에 무관하게 원료인 PTFE의 분석치와 같은

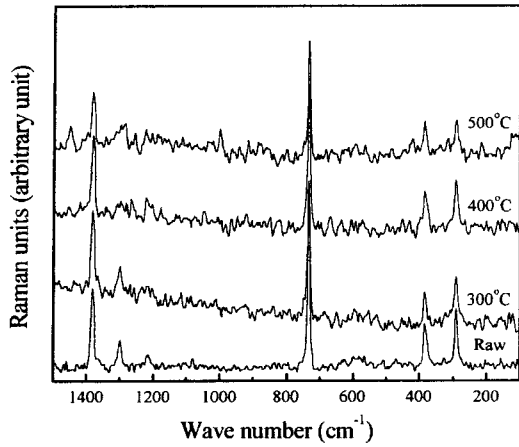


Fig. 4. Changes of FT-Raman diffraction patterns of the polytetrafluoroethylene (PTFE) with sintering temperature.

결과를 나타내어, 소결체내에 존재하는 PTFE를 구성하는 원자(C, F)들의 결합상태는 열이력을 받기 전의 원자들의 결합상태와 같은 결합상태를 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 소결공정조건에서는 소결 중에 폴리머인 PTFE의 특성변화가 크게 일어나지 않으며, PTFE/Al 혼합분말의 소결성과 분해성을 고려해 볼 때 PTFE/Al 혼합분말의 가압소결은 500°C가 적당한 온도로 판단된다.

3.2 PTFE/Al 복합재료의 마모거동

본 실험에서 확립된 가압소결조건(500°C/1시간)으로 소결된 PTFE/Al 소결체의 PTFE 체적분율에 따른 경도변화를 그림 5에 나타내었다. PTFE의 체적분율이 5 vol.%인 경우의 경도값은 순수한 Al과 큰 차이를 보이지 않고 있으나, 5 vol.% 이상에서는 PTFE의 체적분율의 증가와 함께 경도값이 선형적으로 급격하게 감소하고 있다. 이러한 PTFE의 체적분율의 증가에 따른 경도값의 저하는 PTFE의 낮은 기계적 성질에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 6에 PTFE의 체적분율을 0~20 vol.% 변화시켜 제조된 PTFE/Al 소결체를 pin-on-disk 형태의 마모시험기로 전식 마모실험한 경우의 각 소결체의 마모거리에 따른 마찰계수의 변화(a)와 마모량의 변화(b)를 나타내었다. 이때의 마모조건은 수직하중 4.9 N, 활주속도 0.5 m/s로 하였다. 각 소결체는 활주거리 약 0.1 km 이상에서는 마찰계수가 거의 일정한 값을 나타내어 정상마모상태에 있음을 알 수 있으며, PTFE

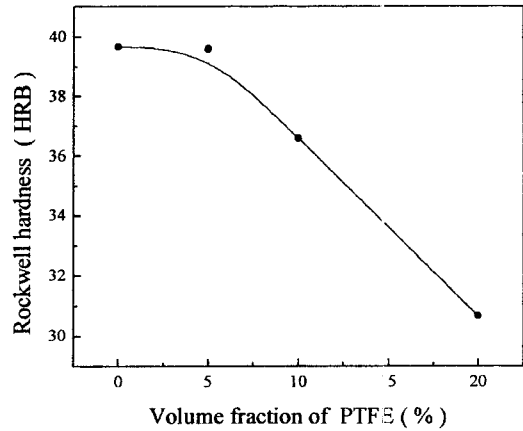


Fig. 5. Variation of hardness of hot pressed PTFE/Al composite with volume fraction of polytetrafluoroethylene (PTFE).

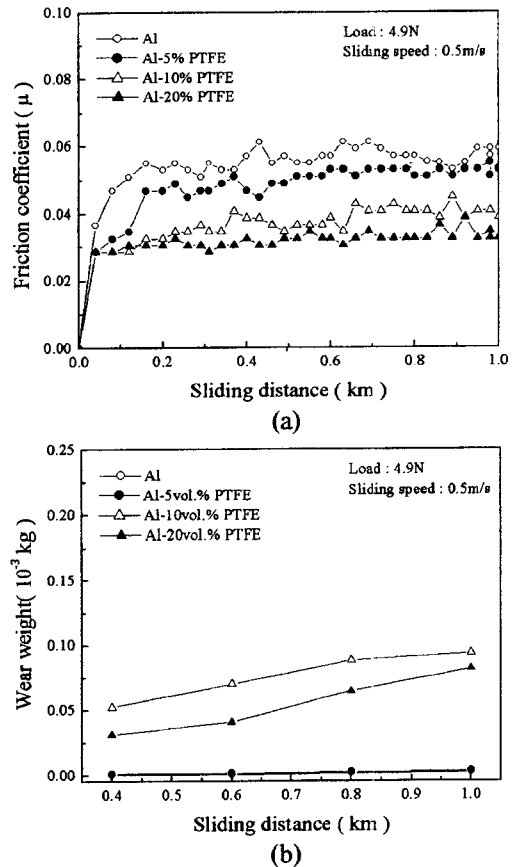


Fig. 6. Variations of (a) friction coefficient and (b) wear weight of a PTFE/Al composite with sliding distance for various volume fraction of polytetrafluoroethylene (PTFE).

의 체적분율이 증가함에 따라 마찰계수가 감소함을 알 수 있다. 이러한 PTFE의 체적분율 증가에 따른 마찰계수의 감소는 분산재로 첨가된 PTFE 고유의 윤활특성⁷⁾에 기인하는 것으로 판단된다. 순수 Al과 5 vol.%PTFE/Al 소결체의 마모량은 활주거리에 따라 큰 변화를 보이지 않고 있으나, 10 vol.%PTFE/Al 소결체와 20 vol.%PTFE/Al 소결체는 활주거리가 증가함에 따라 마모량이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 PTFE의 체적분율 10 vol.%까지는 PTFE의 체적분율이 증가함에 따라 마모량이 증가하였으나, PTFE의 체적분율 20 vol.%에서는 오히려 마모량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 PTFE/Al 소결체의 PTFE 체적분율에 따른 마모량의 변화는 전술한 PTFE 체적분율에 따른 경도값 및 마찰계수 값의 변화거동과는 다른 거동을 나타내었다.

일반적으로 마모실험에 있어서 재료의 마모량은 경도가 높고 마찰계수가 작을수록 감소하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ PTFE/Al 소결체의 경우 PTFE의 체적분율이 증가함에 따라 경도값이 감소하여, 경도측면에서는 PTFE의 체적분율이 증가함에 따라 마모량이 증가할 것으로 생각된다. 반면 PTFE/Al 소결체의 마찰계수는 PTFE의 체적분율이 증가함에 따라 감소하여, 마찰계수 측면에서는 PTFE의 체적분율이 증가함

에 따라 마모량이 감소할 것으로 생각된다. 일반적인 입자분산 복합재료의 경우에는 기지재료보다 경질의 입자를 분산시켜, 분산재의 분산강화효과에 의해 경도를 증가시켜 마모특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{1,3)} 이와 같은 경우에는 분산재 첨가에 따른 재료의 기계적특성(경도, 탄성계수 등)의 변화가 마모특성(마모량, 마찰계수)의 변화거동과 일반적으로 일치하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러나 본 연구의 PTFE/Al 소결체의 경우에는 분산재 첨가에 따른 재료의 기계적특성(경도)의 변화가 마모특성의 변화거동과 일치하지 않았다. 이와 같은 불일치는 분산재로 첨가된 PTFE가 기지재료인 Al 보다 낮은 강도(경도)를 가지고 있으면서, 기지재료인 Al 보다 낮은 마찰계수를 가지고 있기 때문이다. 즉 PTFE/Al 소결체의 경우에는 PTFE의 첨가량이 증가함에 따라 경도값의 감소에 의한 마모량의 증가효과와 마찰계수 감소에 의한 마모량의 감소효과가 동시에 나타나게 될 것으로 생각된다. 따라서 10 vol.%PTFE 이하에서는 PTFE 첨가량이 증가함에 따라 경도감소의 효과가 크게 작용하여 마모량이 증가하였고, 10 vol.%PTFE 이상에서는 PTFE 첨가에 따른 마찰계수 감소의 효과가 크게 작용하여 마모량이 감소한 것으로 판단된다.

그림 7에 수직하중 4.9 N, 활주속도 0.5 m/s, 활주

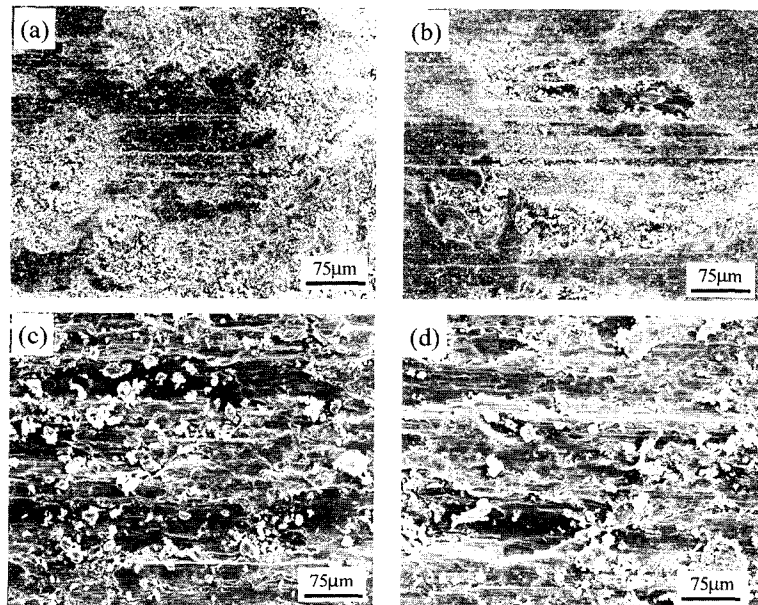


Fig. 7. SEM micrographs of wear surface of (a) pure Al, (b) 5 vol.%PTFE/Al, (c) 10 vol.%PTFE/Al and (d) 20 vol.% PTFE/Al composites. (Load, sliding speed and sliding distance are 4.9 N, 0.5 m/s and 1000 m, respectively.)

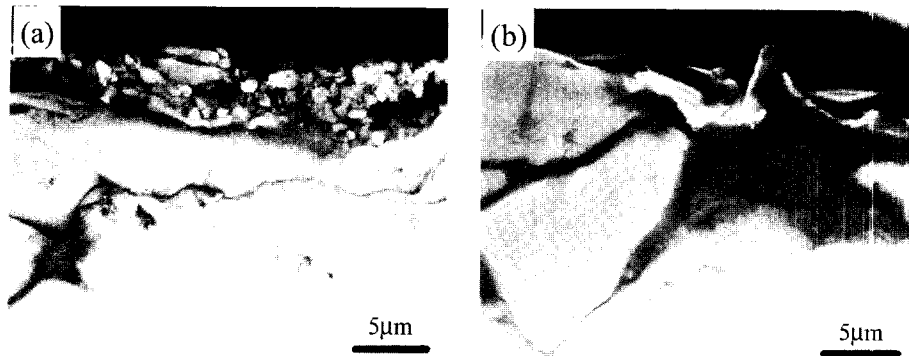


Fig. 8. SEM micrographs of cross section of wear layer of (a) 5 vol.%PTFE/Al and (b) 20 vol.%PTFE/Al composites.

거리 1000 m의 조건으로 마모실험한 PTFE/Al 소결체의 PTFE 체적분율에 따른 마모면의 SEM 사진을 나타내었다. 순수 Al(a)과 5 vol.%PTFE/Al 소결체(b)는 상대적으로 경도가 높은 상대재질(SM45C)에 급한 연삭마모(abrasive wear)거동⁹⁾을 나타내고 있으며, 10 vol.%PTFE/Al(c)과 20 vol.%PTFE/Al 소결체(d)는 마모면이 응착되는 응착마모(sticking wear)거동⁹⁾을 나타내고 있다. 그림 8에 마모실험 한 PTFE/Al 소결체의 마모면의 수직단면의 SEM 사진을 나타내었다. 5 vol.%PTFE/Al 소결체(a)의 경우에는 마모층에 많은 마멸입자가 존재하고 있고, 20 vol.%PTFE/Al 소결체(b)의 경우에는 마모층에 마멸입자가 적고 마모층에 PTFE가 응착되어 있는 것을 알 수 있다. PTFE가 응착된 부분은 PTFE의 첨가량이 증가할수록 넓어지는 경향을 나타내었다. 마모층내에 존재하는 이러한 PTFE는 수직하중에 의해 마모층을 넓게 피복하여 마모시 모재와 상대재질과의 접촉을 방해할 뿐만 아니라, 마찰계수를 감소시키는 고체윤활작용을 할 것으로 판단된다. 이와 같은 PTFE의 고체윤활효과에 의해 20 vol.%PTFE/Al 소결체가 10 vol.%PTFE/Al 소결체에 비하여 경도값이 낮음에도 불구하고, 상대적으로 낮은 마모량을 나타낸 것으로 판단된다.

4. 결 론

열적 안정성이 낮은 PTFE와 열적 안정성이 높은 Al을 각각 분산재와 기지재료로 하여 가압소결에 의한 이들의 복합화 여부와 이에 따른 마모특성의 변화를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가압소결공정에 의해 열적 안정성이 높은 Al 기지 내에 열적 안정성이 낮은 PTFE 입자를 균일 분산시킬 수 있었으며, 이때의 가압소결 온도는 500°C가 적당한 것으로 판단된다.

2) PTFE/Al 소결체의 마찰계수는 PTFE의 체적분율이 증가할수록 감소하였다. 또한 PTFE/Al 소결체의 마모량은 PTFE의 체적분율이 증가함에 따라 증가하여, PTFE 체적분율 10 vol.%일 때 최대치를 나타낸 후, PTFE 체적분율 20 vol.%일 때에는 감소하였다.

3) PTFE/Al 소결체의 PTFE 체적분율에 따른 마모특성의 변화는 PTFE 체적분율에 따른 경도값의 변화와 일치하지 않았으며, 이러한 마모특성과 경도값의 변화거동의 차이는 PTFE 고유의 기계적특성과 윤활특성에 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 "부경대학교 발전기금 지원 학술연구비"에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. M. Schwartz: Composite Materials Handbook 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1992).
2. 이호인: 재료마당, **14** (2001) 3.
3. 조경목, 이성학: 기계와 재료, **6** (1994) 97.
4. B. S. Tompson and M. V. Gandhi: Smart Materials and Structures Technologies, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania (1990).
5. T. Sekino, H. Kondo and K. Niihara: J. of Korean

- Powder Metallurgy Institute, **8** (2001) 186.
6. T. Sekino, S. Etoch, H. Kondo, T. H. Choa and K. Niihara: Ceram. Soc. of Japan Series, **2** (1998) 489.
7. 김박윤: 플라스틱재료강좌(6) 플루오르수지, 대광서림, 서울 (1994).
8. 문선식, 박민기, 이용문, 조정혁: 분광학적분석입문, 자유아카데미, 서울 (2000) 26.
9. ASM International Handbook Committee: ASM Handbook Vol.18, ASM International, New York (1992) 175.
10. 김홍물, 홍순직, 천병선: 대한금속·재료학회지, **38** (2000) 905.