

Graphene Nanoplatelets을 첨가한 탄소직조복합재료의 제조 및 마모 특성 평가

김상진* · 박승빈* · 허선철** · 송정일*†

Fabrication and Evaluation of Wear Properties of CF/GNP Composites

S. J. Kim*, S. B. Park*, C. H. Huh**, J. I. Song*†

ABSTRACT: CNT and GNP have several excellent mechanical properties including, high strength, Young's modulus, thermal conductivity, corrosion resistance, electronic shielding and so on. In this study, CF/CNT, GNP/epoxy composites were manufactured by varying the CNT weight ratio at 2 wt% and 3 wt%, GNP weight ratio at 0.5 wt% and 1 wt%. The composites were manufactured by mechanical method (3-roll-mill). Tensile, impact and wear tests were performed according to ASTM standards D638, D256 and D3181 respectively. The results showed that, CF/GNP0.5 wt%/epoxy composites gave good mechanical property in all composites, e.g., tensile strength, impact and wear resistance.

초 록: CNT 및 GNP는 고강도, 고강성, 열전도율, 내부식성, 전자 차폐성 등 여러 우수한 기계적 특성을 갖기 때문에, 우주 항공분야, 전자기기 소재 및 에너지 소재에 사용되고, 제동 시 흡수 에너지가 크고 안정된 제동 효과를 나타내기 때문에 경주용 자동차나 항공기의 브레이크 디스크 재료로도 각광받고 있다. 본 연구에서는 CNT 중량비를 2 wt% 및 3 wt%, GNP 중량비를 0.5 wt%, 1 wt% 변화시켜 CF/CNT, GNP/Epoxy 복합재료를 제조하였다. 복합 재료는 기계적 방법(3-롤밀)에 의해 제조되었다. 기계적 특성은 인장, 충격 및 마모 테스트를 각각 ASTM D638, D256과 D3181에 따라 수행하였다. 시험 결과 CF/GNP0.5 wt%/Epoxy 복합재료가 인장, 충격, 마모시험에서 우수한 특성을 보였다.

Key Words: 에폭시(Epoxy resin), 탄소 나노튜브(CNT), 그래핀 나노플레이트렛(GNP), 3-롤밀(3-roll-mill), 마모 특성(Wear Property)

1. 서 론

최근 고분자 복합재의 물성적 한계를 극복하기 위하여 수지에 나노크기의 다양한 입자를 첨가함으로써 구조적/기능적 특성을 향상하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 탄소나노튜브(CNT)[1] 및 그래핀(Graphene)[2] 등 나노크기의 탄소소재는 최근 복합재 연구에서 가장 주

목받는 물질로 부각되고 있다. 본 연구에서는 강화제 종류(CNT, 그래핀)에 따른 마모 특성을 비교해 보고자 한다.

CNT 및 그래핀의 경우 기존 재료에서 찾아 볼 수 없었던 뛰어난 기계적 물성, 높은 전도성을 보유하고 있지만, 분자간 힘인 반데르발스 힘에 따른 응집현상으로 인해 낮은 분산성, 재응집성, 높은 점도로 인해 균일 복합재 제조에 큰 걸림돌이 되고 있다. 이로 인해 균일 분산의 중요성이 증가

Received 26 June 2015, received in revised form 30 June 2015, accepted 30 June 2015

*Department of Mechanical Engineering, Changwon National University

*†Department of Mechanical Engineering, Changwon National University, Corresponding author (E-mail: jisong@changwon.ac.kr)

**Department of Energy and Mechanical Engineering, Gyeongsang National University

하고 있으며 또한 분산성을 제어하는 기술이 요구되고 있다. 이를 위해 탄소나노소재 표면의 기능화나, 강력한 전단력을 가지는 기계적 교반방법 등을 통해 CNT 분산성을 향상하려는 연구들이 활발히 진행되고 있으며, 분산상태가 복합재 물성에 영향을 미친다고 보고되고 있다[3,4]. CNT 및 그래핀은 고강도, 고 탄성률, 높은 열전도도, 높은 전기전도도, 전자 차폐성, 내 부식성 등 우수한 물성으로 인해 우주 항공분야, 전자기기 소재 및 에너지 소재에 사용되고, 제동 시 흡수 에너지가 크고 안정된 제동 효과를 나타내기 때문에 경주용 자동차나 항공기의 브레이크 디스크 재료로도 각광을 받고 있는데, 이러한 기계 부품들은 장시간 사용하면 소음이 발생하고 성능이 떨어지게 된다. 이는 마모로 인해 기계부품이 파괴되지 않았음에도 불구하고 사용하지 못하는 원인이 된다.

일반적으로 마찰재료로 사용되기 위해서는 재료의 내마모성이 우수하여야 하므로 마모 특성에 대한 연구가 중요시된다. 현재까지 실제 항공기의 브레이크 디스크 작동 시 마모를 일으키는 주원인은 마찰열에 의한 탄소산화반응임이 밝혀졌다. 그리고 순수마찰에 의한 마모 또한 발생하게 되는데, 이러한 마모의 원인들을 보완하기 위해 강화제 종류에 따른 복합재료를 제조한 뒤 마모시험을 통해 마모 특성 향상에 효과적인 강화제를 알아보고, 실제 사용하는 기계의 부품에 적용을 하여 마모 특성을 향상시킨 복합소재를 개발하는데 목적이 있다.

2. 이론적 배경

2.1 마모

마찰 부분이 많아서 손상되는 현상. 기계부품을 장시간 사용하면 마찰 부분이 많아서 기능이 저하되어 더 이상 사용할 수 없게 되는 경우가 있다. 2개의 개체 사이에 상대운동이 있을 때 미끄러짐이나 굴림에 의해 표면이 닳게 되는 현상을 마모라고 한다. 마모의 크기는 재료의 조합, 하중, 속도, 재료의 굳기 및 표면 거칠기 등의 영향을 받는다. 마모는 일반적으로 마찰계수가 작을수록 적지만, 마찰계수가 크더라도 마찰에 의하여 표면에 보호막이 형성되어 마모가 억제되는 경우도 있다.

2.2 탄소나노튜브

탄소나노튜브(CNT)는 육각형 고리로 연결된 탄소들이 긴 대롱 모양을 이루는 지름 1 nm(1 nm는 10억분의 1 m) 크기의 미세한 분자이다. 탄소원자가 3개씩 결합해 벌집 모양의 구조를 갖게 된 탄소평면이 도르르 말려서 튜브모양이 됐다고 해서 붙여진 이름이다.

CNT는 흑연, 다이아몬드 등 다른 탄소동소체와 동일하게 탄소성분으로 구성되어 있으나 모양과 성질에 차이가 있다.

2.3 그래핀

그래핀은 탄소 원자들이 sp^2 결합을 통해 육각형 구조를 이루고 있는 평면형의 분자구조이다. 두 개의 최외각 전자는 단일결합을, 나머지 두 개는 이중결합을 형성한다. 흑연은 그래핀들 간의 인력인 반데르발스 힘의 영향으로 그래핀이 서로 겹쳐져있는 상태이다. 꿈의 신소재로 불리며 플렉서블 디스플레이의 가능성을 열어준 것이 바로 그래핀이다. 그래핀은 탄소 원자로 이루어져 있으며, 원자 1개의 두께인 0.35 nm의 얇은 막으로 물리적 화학적 안정성이 매우 높다. 전기적, 기계적, 열적 특성이 매우 우수한 장점이 있으나, 생산 공정이 복잡하고 대량생산이 어렵다는 단점이 있다.

3. 연구 방법

3.1 사용 재료

본 연구에 사용한 수지는 열경화성 수지이다. 열경화성 수지의 종류는 폴리에스터 수지, 아미노 수지, 실리콘 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지 등 여러 가지가 있지만, 페놀 수지와 에폭시 수지를 사용하였다. 사용된 수지는 페놀(B2413, Borden Chemical, Inc., USA)과 에폭시(YD-128, Kukdo Chemicals, Korea) 그리고 에폭시의 경화제(KBH-1089, Kukdo Chemicals, Korea)을 사용하였으며 에폭시와 경화제의 혼합 비율은 중량비로 10:9이다. 그리고 강화제로 탄소 섬유(Mitsubishi TR30, 3k)와 탄소나노튜브(MWNT, Hanwha Nanotech, Korea) 그리고 그래핀의 종류에는 여러 가지가 있는데, 본 연구에서는 그래핀 나노플레이트렛(N002-PDR, Angstrom Materials, USA)을 사용하였다. 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트렛의 물성은 Table 1과 같다.

3.2 복합재료 제조

본 연구의 복합재료는 수지(에폭시)와 강화제(그래핀 나노플레이트렛, 탄소나노튜브)를 3-롤밀, 필름 캐스팅, 그리고 핫 프레스 장비를 통해 제조되었다. 3-롤밀은 기계적인 방법으로 비벼짐의 원리로 나노 입자를 분산시키는 방법이고, Fig. 1을 통해 개략적인 3-롤밀의 사용법을 설명하고 있다. 그 다음 필름 캐스팅 장비를 통해 필름 위에 혼합용액을 원하는 두께만큼 퍼뜨리는데, 필름 캐스팅 장비의 사용조건은 롤러 간격 0.3 mm, 회전속도는 60 RPM으로 설정하여 사용하였다. 필름 캐스팅이 끝난 뒤의 필름은 오븐 120°C

Table 1. List of GNP and CNT properties

	Graphene Nanoplatelet	Carbon Nanotube
Diameter	0.2 nm	1 nm
Electric Conductivity	100 times of the copper	Similar to copper
Thermal Conductivity	2 times of the diamond	Similar to diamond
Strength	200 times of the steel	100 times of the steel

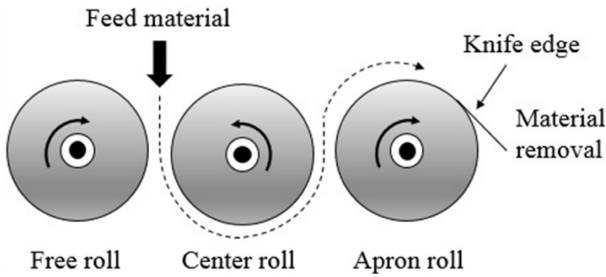


Fig. 1. Schematic diagram of 3-roll-mill

Table 2. Manufactured composites

Using Materials
Carbon Fabric + CNT2 wt% + Epoxy Resin + Hardener
Carbon Fabric + CNT3 wt% + Epoxy Resin + Hardener
Carbon Fabric + GNP0.5 wt% + Epoxy Resin + Hardener
Carbon Fabric + GNP1 wt% + Epoxy Resin + Hardener

의 온도에 9분간 넣어 반경화 상태로 만든다. 제조의 마지막 단계로 수지, 강화제 혼합물과 탄소섬유를 적층한 뒤 수지의 경화조건에 맞게 온도, 압력 그리고 시간을 설정하여 핫 프레스로 120°C의 온도에서 하중을 0.5톤에서 10톤까지 변화시키며 복합재료를 제조한다. 이러한 제조과정을 총 4회에 걸쳐 Table 2에 나타난 조건 표와 같이 CF/CNT2 wt%/epoxy 복합재료, CF/CNT3 wt%/epoxy 복합재료, CF/GNP0.5 wt%/epoxy 복합재료, CF/GNP1 wt%/epoxy 복합재료로 4가지 종류의 복합재료를 제조하였다. 복합재료 시험편은 해당 실험(인장시험, 아이조드(Izod) 충격시험, 마모시험)에 적합한 ASTM 규격을 참고하여 제조하였다.

3.3 강화제의 분산도 측정

탄소나노튜브나 그래핀의 경우 복합재료를 제조했을 때, 분산 정도는 매우 중요하다. 탄소나노소재는 분자내의 강한 인력인 반데르발스 힘에 의해 서로 응집하려는 특성을 가지고 있다. 탄소나노튜브의 경우 반데르발스 힘에 의해 분산이 제대로 되지 않는다면, 응집된 부위에 비해 적은양의 탄소나노튜브가 있는 부위는 기계적 특성이 많이 떨어지게 될 것이다. 그래핀의 경우는 탄소나노튜브와는 다르게 응집된 부위의 기계적 특성이 떨어질 것이다. 그래핀은 흑연의 구조 중 하나의 층(Layer)을 분리한 형태인데, 응집이 된다면 그 순간 그래핀의 고유 물성을 잃게 될 것이다.

본 연구에서는 강화제(탄소나노튜브, 그래핀 나노플레이트렛)의 분산도 측정을 위해 3-롤밀을 통해 수지와 강화제를 혼합한 용액의 FE-SEM(ZEISS, Germany) 장비로 촬영하였다.

3.4 복합재료의 기계적 특성 시험

제조한 복합재료의 기계적 특성을 조사하기 위해서 인

장시험, 아이조드 충격시험, 그리고 마모시험을 수행하였다. 기계적 특성 실험은 복합재료 제조의 완성도를 확인하기 위해 수행하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

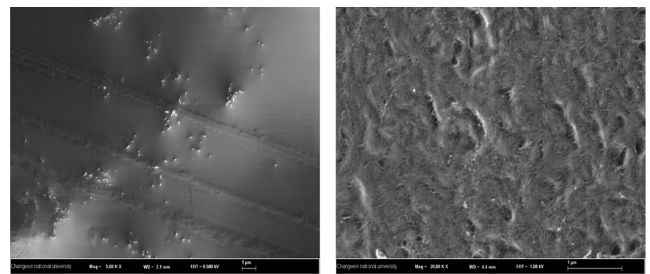
4.1 분산도 측정

Fig. 2는 FE-SEM을 이용하여 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트렛의 분산도를 측정한 것이다. Fig. 2의 (a)는 이미지 속 밝은 부분이 탄소나노튜브이며 어두운 부분은 수지이다. 이미지 상으로 탄소나노튜브가 없는 부분이 더 많은 것으로 보이나, FE-SEM 촬영으로는 표면만 보이기 때문에 탄소나노튜브의 분산을 완벽히 확인하는 데는 어려움이 있다. 탄소나노튜브의 분산정도를 평가하면 소량의 응집되어 있는 부분이 있으나 대부분 고르게 분포되어 있는 것을 볼 수 있었다. Fig. 2의 (b)는 FE-SEM을 이용하여 그래핀 나노플레이트렛의 분산도를 나타내고 있다. 이미지 속 울퉁불퉁한 부분은 그래핀 나노플레이트렛이며 어두운 부분은 수지이다. 탄소나노튜브의 분산도를 측정한 이미지를 보면 수지 표면에 탄소나노튜브가 존재하지 않는다면 수지 부분은 매끈하게 나오는 것을 알 수 있다. 반면, 그래핀 나노플레이트렛의 경우 거의 모든 부분에 고르게 분포되어 있어 모든 표면이 고르지 않고 울퉁불퉁하게 측정되었다.

따라서 FE-SEM 이미지를 통해 같은 조건으로 혼합 시 그래핀 나노플레이트렛의 분산도가 탄소나노튜브보다 높다고 판단된다.

4.2 인장 거동

Fig. 3에 강화제 종류에 따른 인장거동을 나타내었다. CF/GNP0.5 wt%/Epoxy 복합재료의 인장강도, 탄성계수가 가장 높은 것을 볼 수 있다. 탄소나노튜브의 질량비가 증가할수록 기계적 특성이 향상되었으나, 그래핀 나노플레이트렛의 경우 질량비가 증가함에 따라 기계적 특성이 감소하였다. 그래핀은 그래파이트의 구조 중 하나의 레이어만 분리해 낸 것이다. 그리고 탄소 나노소재는 서로간의 인력인 반데르발스 힘이 존재한다. GNP1 wt%는 양이 너무 많아 분자



(a) Carbon nanotube

(b) Graphene Nanoplatelet

Fig. 2. FE-SEM image of nano particle dispersion in epoxy resin

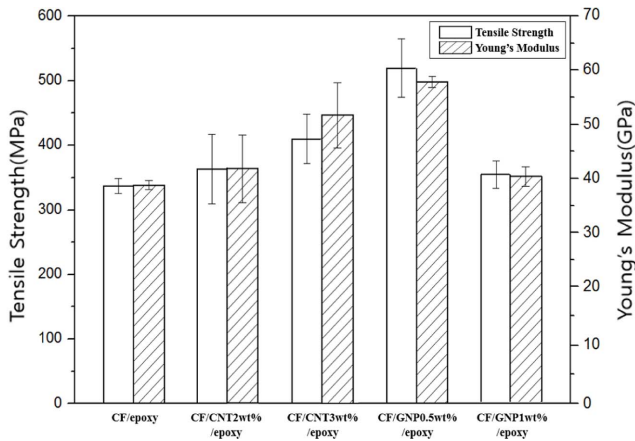


Fig. 3. Tensile strength and young's modulus of composites based on reinforcing agent type

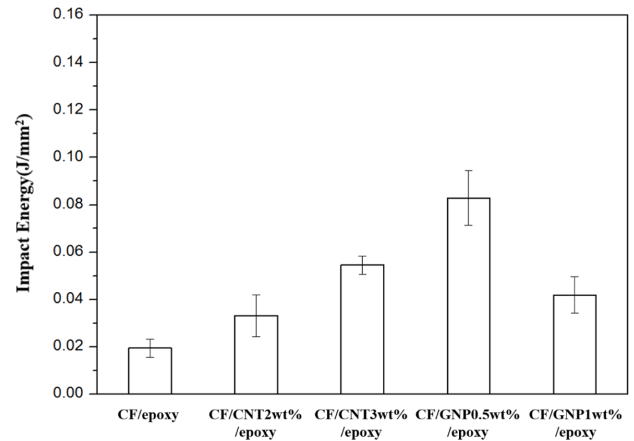
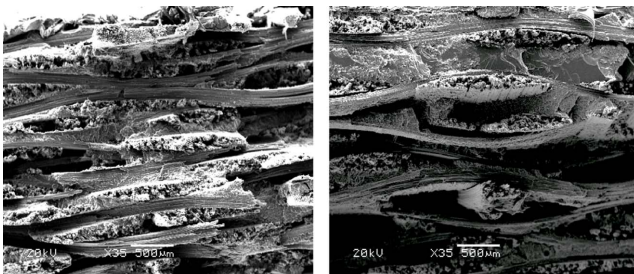


Fig. 5. Impact energy of composites based on reinforcing agent type



(a) CF/GNP0.5wt%/Epoxy

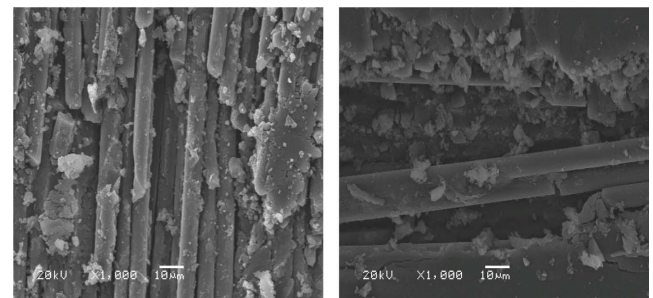
(b) CF/GNP1wt%/Epoxy

Fig. 4. SEM image of fracture surface

간의 인력이 많이 작용하여 그래핀 고유의 물성을 잃고 그래파이트와 같은 효과를 본 것이라 판단된다. CF/GNP0.5 wt%/Epoxy 복합재료와 모재인 CF/Epoxy 복합재료를 비교하였을 때, 인장강도는 54%, 탄성계수 48%가 향상되었다. Fig. 4는 인장시험의 파단면을 SEM 이미지 나타내고 있는 사진이다. SEM 이미지 분석 결과 CF/GNP0.5 wt%/Epoxy 복합재료가 CF/GNP1 wt%/Epoxy 복합재료에 비해 수지와 보강재의 간극이 더 적게 벌어져 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 CF/GNP0.5 wt%/Epoxy 복합재료가 혼합물과 섬유간 결합력이 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

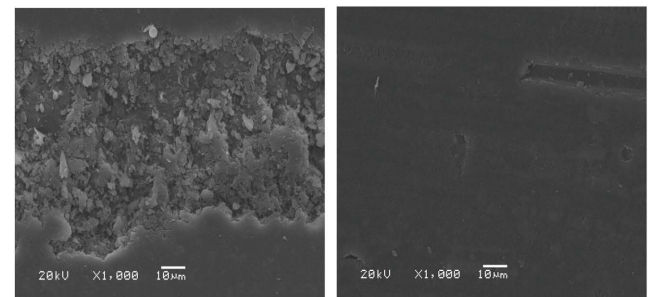
4.3 충격 거동

CF/GNP0.5 wt%/epoxy 복합재료와 모재인 CF/epoxy 복합재료 충격에너지를 비교하였을 때, 약 320% 향상되었다. CF/CNT3 wt%/epoxy 복합재료 충격에너지가 CF/CNT2 wt%/epoxy 복합재료보다 높은 이유는 탄소나노튜브를 첨가함으로써 재료의 경도가 증가하였기 때문이다. CF/GNP0.5 wt%/epoxy 복합재료의 충격에너지가 CF/GNP 1 wt%/epoxy 복합재료보다 높은 것은 그래핀 나노플레이트렛의 반데르발스 힘에 의해 원래 구조인 하나의 층이 아닌 여러 층이 되어 그래핀 고유 물성을 잃었기 때문이다.



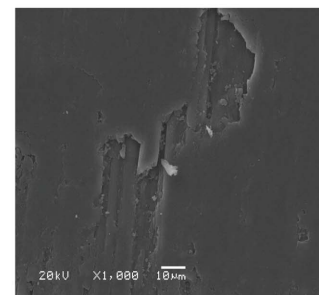
(a) CF/Epoxy

(b) CF/CNT2wt%/Epoxy



(c) CF/CNT3wt%/Epoxy

(d) CF/GNP0.5wt%/Epoxy

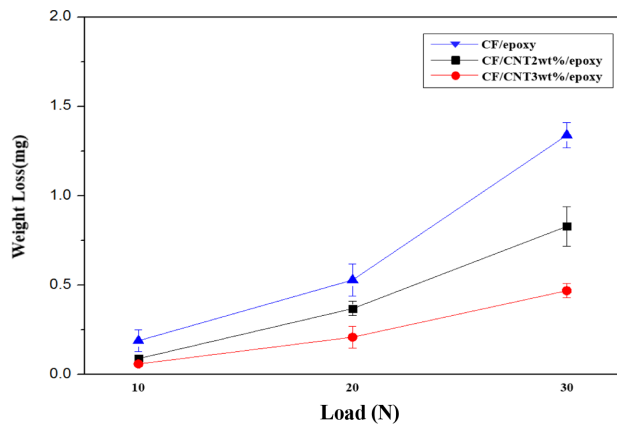


(e) CF/GNP1wt%/Epoxy

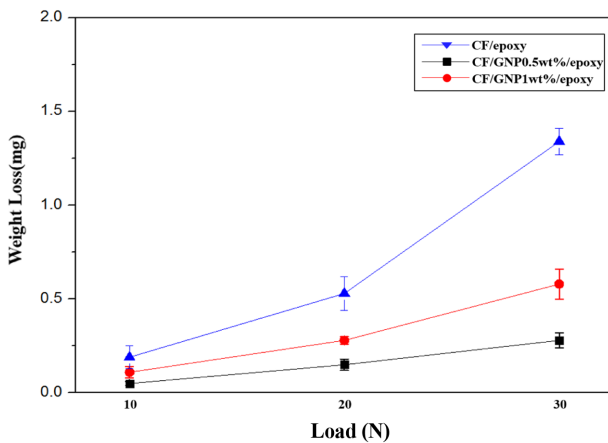
Fig. 6. SEM images of morphologies of worn surfaces

4.4 마모 거동

강화제 종류에 따른 마모 특성을 알아보기 위해 CF/CNT/Epoxy 복합재료와 CF/GNP/Epoxy 복합재료의 마모시험



(a) CF/CNT/Epoxy composites



(b) CF/GNP/Epoxy composites

Fig. 7. Wear Behavior of Composites

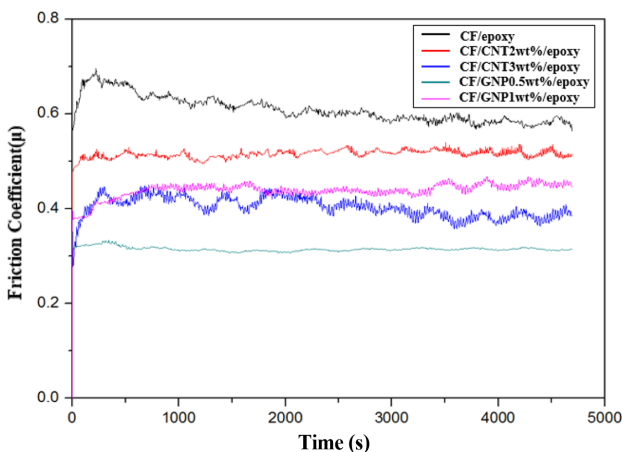


Fig. 8. Friction coefficient of Composites

(Reciprocating)을 수행하였다. Fig. 6은 SEM 분석을 통해 강화제의 함유량 및 종류가 다른 마모시험편의 마모 트랙 부위를 나타내고 있는 사진이다. 시험편의 손상부위는 GNP0.5 wt%에서 가장 적게 나타났음을 확인할 수 있다. CNT함유량이 증가할수록 하중의 크기에 따른 중량 손실 비율은 감소하는 것을 Fig. 7의 (a)를 통해 확인할 수 있다. 이와 마찬가지로

로 Fig. 7의 (b)를 통해 GNP 함유량이 증가할수록 하중의 크기에 따른 중량 손실 비율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 8은 마모 시험시 측정되는 각 시험편의 마찰계수를 나타내고 있다. 마찰계수는 CF/GNP0.5 wt%/Epoxy에서 가장 적게 측정되었으며, CF/CNT3 wt%/Epoxy, CF/GNP1 wt%/Epoxy, CF/CNT2 wt%/Epoxy, CF/Epoxy 순으로 측정되었다. 마모시험 결과를 비교하였을 때, 모든 하중에서 CF/GNP0.5 wt%/Epoxy 복합재료의 마모 특성이 가장 우수하게 나타났다.

6. 결 론

본 연구에서는 마모 특성이 우수한 복합재료를 개발하기 위해 강화제(탄소나노튜브, 그래핀 나노플레이트렛) 종류에 따라 4가지 CF/CNT2 wt%/epoxy, CF/CNT3 wt%/epoxy, CF/GNP0.5 wt%/epoxy, CF/GNP1 wt%/epoxy 복합재료를 제조하여 분산도측정, 기계적 특성(인장, 충격) 그리고 마모시험을 수행하였다.

그래핀 나노플레이트렛은 탄소나노튜브에 비해 분산이 잘되는 특성을 가지고 있으므로 우수한 기계적 특성이 측정되었다. 그래핀 나노플레이트렛의 경우, 탄소나노튜브와는 반대로 질량비가 증가할수록 기계적 특성이 감소하는 경향을 보였다. 이는 그래핀 나노플레이트렛의 질량비가 증가하여 분자간의 인력인 반데르발스 힘에 의해 서로 응집되어 고유물성을 잃고, 탄소나노튜브는 다중벽나노튜브(MWNT)로 서로 응집이 되더라도 고유물성은 잃지 않기 때문이다.

마모 시험 결과 CF/GNP0.5 wt%/epoxy 복합재료의 마모 특성이 가장 우수하게 나타났다. FE-SEM을 이용하여 분산도 측정 이미지를 보면 탄소나노튜브의 경우 서로 응집되어 있는 경향을 보이기 때문에 상대적으로 소량의 탄소나노튜브가 있는 부분에서는 마모량이 많았다. 반면 그래핀 나노플레이트렛의 경우, 전체적으로 고르게 분포가 잘 되어 있으므로 마모가 모든 부위에 균일하게 발생하였다. CF/GNP1 wt%/epoxy 복합재료의 경우 인장거동과 마찬가지로 분자간의 인력인 반데르발스 힘이 GNP0.5 wt%보다 많이 작용하여 그래핀 구조인 1개의 층이 아닌 여러 개의 층이 되면서 그래핀 고유의 물성을 잃기 때문에 좋지 않은 마모 특성이 나타났다.

본 연구를 통해 그래핀 나노플레이트렛의 우수한 기계적 및 마모 특성을 확인하였다. 탄소나노튜브를 사용한 복합재료에서 3 wt% 질량비로 혼합한 복합재료의 물성이 우수하게 나타났는데, 그래핀 나노플레이트렛의 경우 0.5 wt%인 탄소나노튜브의 1/6 양으로 더 우수한 물성을 보인다는 것을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브가 사용되는 자동차나 항공, 우주산업에서 탄소나노튜브의 대체제로 그래핀 나노플레이트렛을 사용한다면 성능 및 가격적인 측면에서 효과적일 것이라 생각한다.

후 기

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0030058).

REFERENCES

1. Iijima, S. and Ichihashi, T., "Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter", *Nature*, Vol. 363, 1993, pp. 603.
2. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A.A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, Vol. 306, 2004, pp. 666.
3. Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K., and Windle, A.H., "Development of a Dispersion Process for Carbon nanotubes in an Epoxy Matrix and the Resulting Electrical Properties", *Polymer*, Vol. 40, 1999, pp. 5967-5971.
4. Zhu, J., Kim, J., Peng, H., Margrave, J., Khabashesku, V., and Barrera, E., "Lithographically Cut Single-Walled Carbon Nanotubes: Controlling Length Distribution and Introducing End-Group Function", *Nano Letter*, Vol. 3, 2003, pp. 1107.
5. Dong, B., Yang, Z., Huang, Y., and Li, H.L., "Study on Tribological Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes/epoxy Resin Nanocomposite", *Tribology Letters*, Vol. 20, 2005, pp. 251-254.
6. Antisari, M.V., Marazzi, R., and Krsmanovic, R., "Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes by Electric Arc Discharge in Liquid Environments", *Carbon*, Vol. 41, 2003, pp. 2393-2401.
7. Zhu, J., Kim, J., Peng, H., Margrave, J., Khabashesku, V., and Barrera, E., "Lithographically Cut Single-Walled Carbon Nanotubes: Controlling Length Distribution and Introducing End-Group Function", *Nano Letter*, Vol. 3, 2003, pp. 1107.
8. Hong, W., Bai, H., Xi, Y., Yao, Z., Gu, Z., and Shi, G., "Preparation of Gold Nanoparticle/Graphene Composites with Controlled Weight Contents and Their Application in Biosensors", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 114, No. 4, 2010, pp. 1822-1826.
9. Liu, K., Chen, L., Chen, Y., Wu, J., Zhang, W., Chen, F., and Fu, Q., "Preparation of Polyether/reduced Graphene Oxide Composites via in situ Melt Polycondensation and Simultaneous Thermos-reduction of Graphene Oxide", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, 2011, pp. 8612-8617.
10. Kim, J., Park, S.-J., and Kim, S., "Capacitance behavior of Polyaniline/Graphene Nanosheet Composites Prepared by Aniline Chemical Polymerization", *Carbon Letters*, Vol. 14, No. 1, 2013, pp. 51-54.