

흑연과 지르콘의 상대적인 함량에 따른 마찰특성에 관한 연구

김 성 진 · 장 호

고려대학교 재료금속공학부

Influence of the Relative Amount of Graphite and Zirconium Silicate on Friction Characteristics

Seong Jin Kim · Ho Jang

Division of Materials Science and Engineering, Korea University

Abstract—Friction characteristics of phenolic resin-based friction composites containing three different relative amounts of graphite and zirconium silicate were investigated by using a pad-on-disk type friction tester. Constant temperature test and constant interval test at three different initial temperatures(100, 200, 300°C) were performed to examine the effects of friction heat on friction characteristics at elevated temperature. The friction composite(FM0.7) with higher content of ZrSiO₄ showed unstable friction force at higher temperature and resulted in larger fluctuations of vibration during friction test. The abrasive action of ZrSiO₄ in friction composite impeded stable transfer film and induced higher friction heat at friction interface. Friction oscillations according to the temperature were associated with the formation of transfer film(3rd body layer) on the friction composite and the counter part.

Key words—graphite, zirconium silicate, friction stability, transfer film, friction oscillation

1. 서 론

자동차 브레이크용 마찰재에 사용되는 흑연(graphite)과 지르콘(ZrSiO₄)은 대표적인 윤활제와 연마제로서 마찰계수의 수준을 조절하며 제동성능을 결정하는 역할을 한다. 일반적으로 마찰재에 첨가되는 윤활제로는 graphite, MoS₂, Sb₂S₃, ZnS 등이 있으며, 연마제는 ZrSiO₄, Al₂O₃, SiO₂, quartz 등이 사용되고 있다[1]. 실제 상용화되는 마찰재는 마찰계수의 안정성을 향상시키기 위해 2~3 종의 윤활제와 연마제

를 혼합하여 제조되고 있다.

고체윤활제는 제동시 상대제와 마찰재의 마찰표면에 윤활막(transfer film)을 형성시키는 원료로서 일정한 마찰력을 유지시키며 고온 제동특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 특히, 흑연은 고체윤활제의 기본원료로 사용되며, 윤활특성은 분자간 결합구조에 기인한다. 흑연은 MoS₂ 와 함께 층상(lamellar layer)구조를 지니고 있으며 층간에는 분자간 결합인 Van der Waals 결합을 이루고 있다. 이러한 층간의 약한 결합은 작은 전단력(shear force)에 의해서도

쉽게 분열되어 우수한 윤활성능을 나타내는 것으로 알려져 있다[2].

연마제는 마찰재의 마찰계수를 증가시키거나 내마모성을 향상시키는 원료로서 미세하고(1~75 μm) 견고한(6~10mohs) 분말 형태를 사용한다. 연마제로 첨가되는 지르콘은 정방(tetragonal)구조로서 ZrO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 등의 화학조성으로 구성되어 있으며, 높은 융점(mp. 2250 $^\circ\text{C}$)을 나타내므로 고온에서 쉽게 열분해되지 않는 특성을 지니고 있다[3].

이와 같이 마찰재에 사용되는 고체윤활재와 연마제는 서로 상반된 효과를 나타내므로 제동성능을 향상시키기 위해서는 상대적인 함량에 따른 마찰특성에 관한 연구가 수반되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 흑연과 지르콘의 상대적 함량에 따른 마찰계수의 안정성 및 마찰력에 의한 떨림현상(friction oscillation)과 윤활막의 표면형상을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 마찰재는 페놀수지, 아라미드 섬유, 티탄산칼륨 섬유, 황산바륨, 흑연, 지르콘을 이용하여 제조되었다(Table 1). 고체윤활제로는 대략 200 μm 의 입도경을 지닌 합성흑연을 이용하였으며, 연마제로는 대략 1 μm 의 입도경을 지닌 분말 지르콘을 사용하였다. 마찰재의 제조공정은 원료혼합, 예비성형, 본성형, 열처리(curing)의 순서로 제작되었으며, 마찰시험기의 개략도는 앞서 발표한 바 있다[4]. 마찰시험기에 장착되는 시편의 크기는 20 \times 20 \times 8mm이며, 마찰재의 상대재는 외주철의 로터를 이용하여 12cm의 직경과 2.5cm의 두께로 제작하였다.

Table 1. The ingredients of simplified friction materials used in this work[vol%]

Raw materials	FM0.3	FM0.5	FM0.7
Phenolic resin	20	20	20
Aramid pulp	10	10	10
Potassium titanate	20	20	20
Barite	40	40	40
Graphite	7	5	3
Zirconium silicate	3	5	7
Hardness, HRS	64.4 ± 2.7	70.4 ± 2.6	70.5 ± 3.1

Table 2. Friction test procedure used in this work

Constant temperature test(CTT)

IBT: 100, 200, 300 $^\circ\text{C}$, Applied load: 1MPa, Sliding velocity: 4m/s(848rpm), Duration: 60sec, Number of brakings: 10

Constant interval test(CIT)

IBT: 100, 200, 300 $^\circ\text{C}$, Applied load: 1MPa, Sliding velocity: 4m/s(848rpm), Duration: 20sec, Interval: 10sec, Number of brakings: 10

Drag test

IBT: 100 $^\circ\text{C}$, Applied load: 1MPa, Sliding velocity: 4m/s(848rpm), Duration: 400sec

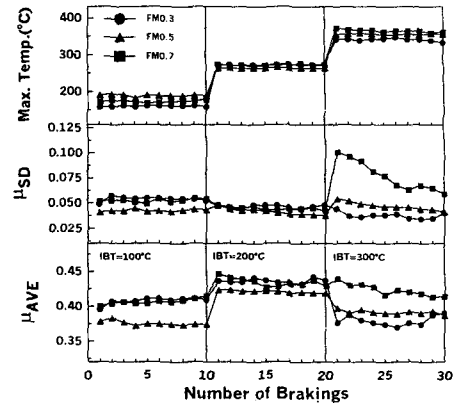
본 연구에서는 pad-on-disk 형태의 정속마찰시험기를 이용하여 시험하였으며, 시험 중의 마찰력, 가압력, 디스크 온도, 회전속도는 PC-based DAQ(LAB-PC-1200, NI) 시스템을 이용하여 100Hz의 데이터 처리속도로 저장하였다. 마찰시험은 각각 100, 200, 300 $^\circ\text{C}$ 의 초기 제동온도에서 3가지 시험방법으로 측정하였으며 구체적인 시험조건은 Table 2에 나타내었다. 마찰시험후 마찰재의 표면형상은 SEM(JEOL JSM 5310LV)을 이용하여 측정하였으며, 상대재의 표면은 digital still camera(SONY DSC-F505)와 stereo microscope(LEICA MZ6)을 이용하여 관찰하였다. 마찰시험시 마찰력의 차이에 따른

떨림현상은 가속도기(Lucas-Schaevitz S05 E)를 이용하여 분석하였다. 마찰재의 경도는 Rockwell 경도기(Akashi Rockwell AR K-600)를 이용하여 HRS 규격으로 측정하였으며, 마찰재의 열분해 특성은 열분석기(Netzsch STA 409EA)를 이용하여 분당 10°C 의 온도 상승률로 1200°C 까지 분석하였다.

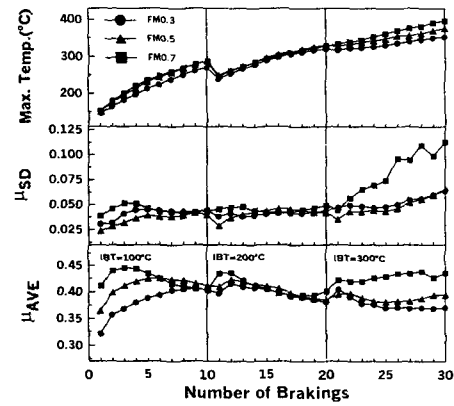
3. 실험결과 및 고찰

3-1. Change of friction coefficient

흑연과 지르콘의 상대적 함량에 따른 마찰계수의 변화를 고찰하기 위해 CTT와 CIT 시험방법을 채택하였다. CTT 방법은 평지에서 나타나는 일반적인 제동상황을 모사한 경우이고, CIT는 내리막길에서 나타나는 연속적인 제동조건으로 FMVSS 105(in-vehicle test) 시험의 fade test와 유사하다. 서로 다른 초기 제동온도에서 CTT 조건으로 시험한 마찰계수의 변화 및 마찰계수의 표준편차, 최고마찰온도를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 운활제인 흑연의 함량이 상대적으로 많은 시편 FM0.3의 경우 300°C의 초기 제동온도에서 높은 마찰계수의 감소현상을 보였으며, 연마제인 지르콘의 함량이 많은 시편 FM0.7은 초기 제동온도와 무관하게 비교적 일정한 마찰계수의 수준을 유지하였다. 그러나, 같은 함량의 흑연과 지르콘이 첨가된 시편 FM0.5는 초기 제동온도에 따라 마찰계수의 변화가 크게 나타났다. 일반적으로 마찰시 온도상승에 따른 마찰계수의 감소현상을 brake fade라고 하며, 이는 주로 결합제로 사용되는 페놀수지와 유기물의 열분해에 기인하는 것으로 알려져 있다[5].



(a)



(b)

Fig. 1. Change of friction coefficient, standard deviation of μ , and maximum disk temperature during (a) constant temperature test and (b) constant interval test.

그러나 초기 제동온도에 따른 평균 마찰계수의 분포가 일정한 것으로 마찰계수의 안정성(friction stability)을 평가할 수는 없다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이 시편 FM0.7은 초기 제동온도의 변화에 따라 일정한 마찰계수의 수준을 나타냈지만 300°C의 초기

제동온도에서 마찰계수의 표준편차가 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 일정한 가압력에서 마찰계수의 진폭이 큰 경우는 마찰력의 차이가 크게 변하고 있음을 나타내며 이는 제동시 떨림현상으로 전가할 수 있는 가능성을 제시하는 것이다. 마찰계수의 진폭이 증가하는 현상은 크게 2 가지로 분류할 수 있다. 우선 상대재의 표면상태로부터 기인되는 DTV(disk thickness variation), run out, 표면거칠기 등의 편차에 따른 마찰계수의 불안정성을 설명할 수 있고, 다른 한가지는 마찰재의 열적효과에 의한 마찰계면의 불안정성을 들 수 있다[6]. 본 실험의 경우는 후자로 설명할 수 있는데, 이는 윤활제의 상대적인 부재로 인해 고온에서 균일한 윤활막을 유지하지 못한 결과로 평가된다.

CTT 시험방법과 달리 CIT 시험은 일정한 시간간격으로 연속적인 마찰시험을 시행함으로써 지속적인 온도상승에 따른 마찰계수의 변화를 고찰할 수 있다. CIT 시험조건으로 분석한 마찰계수의 분포를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 100°C의 초기 제동온도에서는 마찰온도가 상승함에 따라 열적연화현상(thermal softening)에 따른 마찰계수의 증가를 나타내었으며, 200°C의 초기 제동온도에서는 일정한 마찰계수의 분포를 보여주었다. 그러나 300°C의 초기 제동온도에서 시편 FM0.7은 다른 시편들과 달리 온도상승에 따라 오히려 증가하였으며 그에 따른 마찰계수의 표준편차도 큰폭으로 증가하였다. 실제로 윤활막이 형성된 후 온도상승에 따른 마찰계수의 거동은 마찰재를 구성하는 원료의 열적특성이 아닌 윤활막의 분포와 특성에 기인한다. 시편의 열분해 특성을 고찰해

보면 열적으로 안정한 지르콘의 함량이 많을수록 가장 적은 열분해량을 보여주었다(Fig. 2). 그러나 열분해 특성과 달리 마찰계수의 불안정성을 나타낸 것은 300°C까지 유지되었던 윤활막이 그 이상의 온도로 상승되면서 약화되거나 분열되어 마찰계면에 불균일한 분포를 나타내기 때문이다.

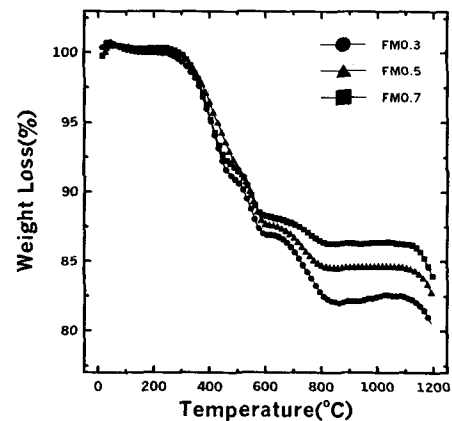


Fig. 2. Weight loss from thermogravimetric analysis(TGA).

3-2. Friction oscillations

마찰력의 변화량(진폭)은 일정한 가압력 상태에서 마찰재와 상대재의 마찰을 통한 지속적인 끌기시험으로 분석할 수 있다. 본 연구에서는 PV factor를 4MPa·m/s로 고정하였으며, 시편 장착부분에 가속도기를 설치하여 마찰력과 가속도(감속도)의 변화량을 함께 측정하였다.

Fig. 3은 300°C의 초기 제동온도에서 CTT 시험방법으로 측정된 마찰력과 가속도의 변화량을 나타낸 것이다. 시편 FM0.7은 다른 시편과 달리 마찰력의 진폭이 크게 증가하였으며 이와 함께 가속도의 변화도 증폭됨을 알 수 있었다.

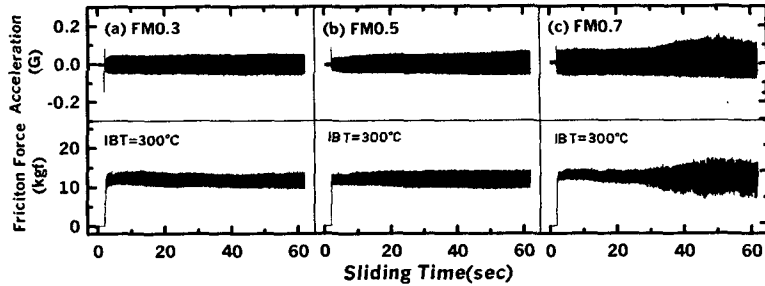


Fig. 3. Variations of friction force and acceleration(or deceleration) at initial brake temperature(IBT) of 300°C during a constant temperature test.

가속도의 변화가 증가하는 것은 마찰력이 크게 변하고 있음을 나타내며 이는 자체 떨림현상이 가중되고 있음을 의미한다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 마찰력의 진폭이 커질수록 가속도의 변화도 증가하였으며, 0.5 초의 마찰시간동안 마찰력과 가속도의 변화도 일정한 형태의 규칙성을 나타내었다.

Fig. 5는 100°C의 초기 제동온도에서 400초 동안 끌기시험을 통해 나타난 마찰력과 온도의 변화를 보여주고 있다. 윤활제의 함량이 적은 시편 FM0.7은 온도상승에 따라 새로운 마찰계면에 충분한 윤활제가 보충되지 않아서 상대적으로 불안정한 마찰력의 분포를 나타내고 있다.

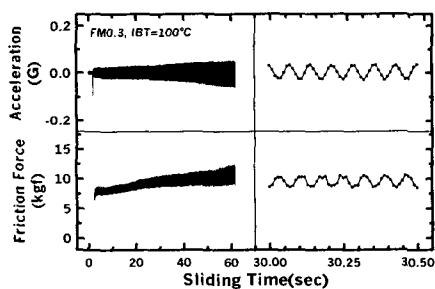


Fig. 4. Variations of friction force and acceleration during a CTT (IBT=100°C).

이러한 현상은 마찰계면에 축적된 마찰열이 지속적으로 안정한 윤활막을 변형시키기 때문이며, 이로 인해 마찰재와 상대재에 형성되는 불균일한 윤활막은 일정한 마찰력을 상실하게 된다.

CTT와 CIT 시험에서도 알 수 있듯이 연마제는 마찰계수의 수준을 유지하는데 도움을 주지만 상대적으로 윤활제보다 함량이 많아질 경우 고온 제동시 마찰계면에서 연마효과를 증폭시킴으로써 마찰력의 안정성을 저해하는 것으로 평가된다.

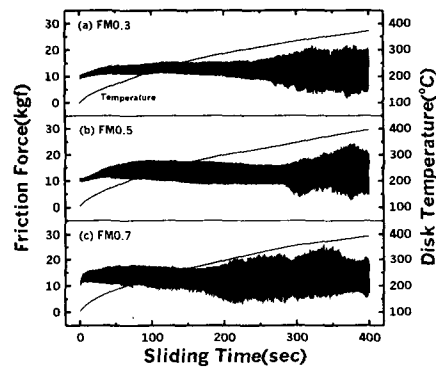


Fig. 5. Friction oscillations and change of disk temperature during drag test for specimen FM0.3, FM0.5, and FM0.7.

3-3. Worn surface topography

마찰시험후 마찰재와 상대재에 형성된 윤활막의 형태를 고찰하였다. Fig. 6(a)은 시편 FM0.7의 마찰시험후 상대재의 표면 형상을 관찰한 것이다.

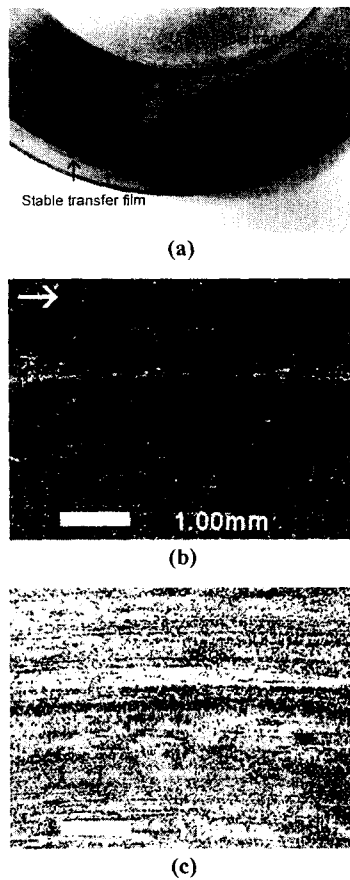


Fig. 6. Rubbing surfaces of counter part for FM0.7 after friction test: (a) a photograph showing non-uniform transfer film, (b) the stable transfer film, and (c) the undesirable transfer film.

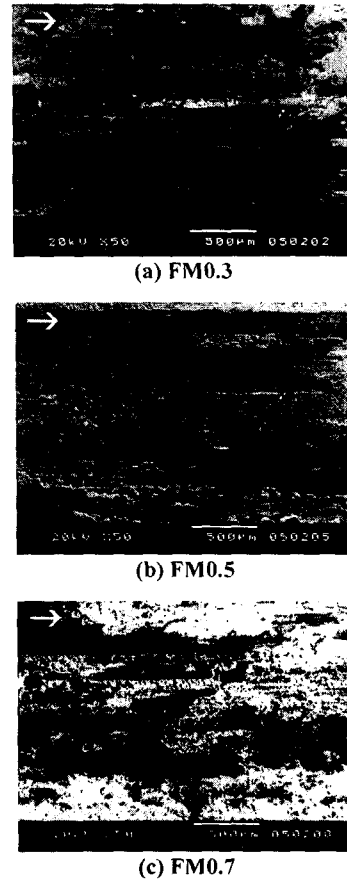


Fig. 7. Worn surfaces of friction materials after friction test. Arrows indicate sliding direction.

윤활제의 함량이 적은 시편 FM0.7의 경우 상대재의 마찰표면은 균일한 윤활막을 형성한 부분과 윤활막이 손상된 부분으로 구분되었다. 균일한 부분은[Fig. 6(b)] 윤활막이 일정하게 도포되어 있었으며, 손상된 부분은[Fig. 6(c)] 윤활막이 분해된 상태였다. 상대재의 표면에 불균일한 윤활막이

형성되는 것은 윤활제의 부족으로 인해 마찰열이 상승됨으로써 윤활막이 열분해되어 보충되지 않기 때문이다. 이러한 불균일한 윤활막은 마찰력의 차이를 유발시키며 judder 와 같은 떨림현상의 원인이 된다. 윤활막의 차이는 마찰재의 표면에서도 관찰할 수 있었다. Fig. 7 에서 볼 수 있듯이 상대적으로 윤활제의 함량이 많은 시편 FM0.3 의 경우 마찰표면이 분리되지 않고 균일한 윤활막이 유지되어 있었으나 시편 FM0.7 은 마찰표면이 손상되어 있으며 윤활막이 서로 분리되어 있음을 보여주었다. 이와 같이 마찰계수의 안정성은 마찰계면에 형성되는 윤활막과 밀접한 관계를 가지며, 상대적으로 윤활제의 함량이 적을 경우 안정된 윤활막의 형성이 저해되고 이로 인해 연마제에 의한 연마효과가 증가함으로써 마찰열의 상승을 가속시키는 것으로 평가된다.

4. 결 론

Pad-on-disk 형태의 마찰시험기를 이용하여 흑연과 지르콘의 상대적인 함량에 따른 고온 마찰특성을 고찰하였다. 자동차용 마찰재는 윤활제와 연마제의 상대적인 조성에 따라 마찰력의 차이를 나타내었으며, 이러한 마찰력의 진폭은 제동시 떨림현상과 밀접한 관계를 가지고 있었다. 또한 상대재와 마찰재의 표면에 형성되는 윤활막의 분포와 특성에 따라 마찰계수의 안정성이 결정되었으며 균일한 윤활막을 형성할수록 마찰력의 안정성이 향상되어 일정한 수준의 마찰계수를 유지하였다. 특히, 고온 제동시 연마제의 함량이 상대적으로

많은 경우 마찰계수의 수준을 유지하는데는 도움을 주었지만 마찰계면에 불균일한 윤활막이 형성됨으로써 마찰계수의 불안정성을 가속화시켰다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 98-0200-02-01-3)지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. H. Jang, J.J. Lee, S.J. Kim and K.Y. Jung, "The Effect of Solid Lubricants on Friction Characteristics," SAE Transactions 982235, pp.1-8, 1998.
2. F.P. Bowden and D. Tabor, "The Friction and Lubrication of Solids-Part II," Oxford Univ. Press, London, 1964.
3. K. Friedrich, "Advanced in Composite Tribology," Elsevier, Amsterdam, 1993.
4. S.J. Kim and H. Jang, "Friction and Wear of Friction Materials Containing Two Different Phenolic Resins Reinforced with Aramid Pulp," Tribology International, in press, 2000.
5. H. Jang and S.J. Kim, "The Effects of Antimony Trisulfide(Sb_2S_3) and Zirconium Silicate($ZrSiO_4$) in the Automotive Brake Friction Material on Friction Characteristics," Wear, Vol.239, No.2, pp.229-236, 2000.
6. 장 호, "자동차 제동시 나타나는 마찰특성에 관한 연구 1," 한국윤활학회지, 제 13 권, 제 1 호, pp.34-41, 1997.