

## 핏치/CVI계 및 페놀/CVI계를 Matrix로 하는 탄소/탄소 복합재료의 마찰특성 연구

박종규 · 이진용 · 윤병일

국방과학연구소 고분자 복합재료 연구실

### A Study on the Friction Characteristics of Pitch/CVI and Phenolic Resin/CVI Hybrid Matrix Derived Carbon/Carbon Composites

Jong-Kyoo Park, Jin-Yong Lee and Byung-Il Yoon

Polymer Composite Lab., Agency for Defense Development, Taejeon

초 록 본 논문에서는 정속마찰 시험기를 사용하여 공기중에서 핏치/CVI계와 페놀/CVI계 탄소/탄소 복합재료의 마찰특성을 평가하고 상호 비교하였다. 운용조건(마찰거리, 마찰속도, 마찰압력)에 관계없이 페놀/CVI계의 평균 마찰계수가 핏치/CVI계 보다 높은 값을 나타내었다. 마찰거리가 4km이하 일때는 평균 마찰계수가 불안정한 경향을 나타내고 그 이후에서는 안정한 평균 마찰계수 값을 갖는다. 또한 마찰속도와 마찰압력이 증가할수록 평균 마찰계수는 감소하는 경향을 나타내며, 페놀/CVI계의 평균 마찰계수가 핏치/CVI계 보다 높고 마찰면 온도 상승률과 최대 마찰면 온도도 높다. 마찰계수는 마찰면 온도의 영향을 받으며, 마찰속도와  $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 이하에서 마찰압력이 커질수록 최대 마찰계수를 갖는 마찰면 온도는 높아진다.

**Abstract** In this paper we investigated and compared the friction characteristics of the pitch/CVI and the phenolic resin/CVI hybrid matrix derived carbon/carbon(C/C) composites in ambient air using a constant speed type of friction tester. The average friction coefficient of the phenol/CVI is higher than that of the pitch/CVI regardless of the operation conditions (friction distance, friction speed, friction pressure). The average friction coefficient is unstable with the friction distance of below 4km and stable with that of upper 4km. The average friction coefficient has tendency to decrease with friction speed and friction pressure. The elevated temperature rate and the maximum temperature of friction surface of the phenol/CVI are higher than those of the pitch/CVI. The friction coefficient is dependent on temperatures with sliding time. As the friction speed and the friction pressure at below  $3\text{kg}/\text{cm}^2$  increase, the temperature of friction surface that appears the maximum friction coefficient becomes higher.

### 1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는  $2500^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서도 기계적 특성이 우수하고 가벼우면서 내열충격성과 열전도도 등의 열적특성이 뛰어나며 마찰 및 마모특성이 우수하기 때문에 로켓트 노즐, 우주 왕복선의 내열재료, 항공기 브레이크 등의 우주 항공용 재료로 널리 사용되고 있다.

특히 탄소/탄소 복합재료를 항공기의 브레이크 디스크에 응용하면 기존의 금속계 디스

크보다 자기 윤활성, 고온 기계적 강도, 내마모성 등이 우수하며, 제동할 때 마찰 모우멘트가 착륙 초기부터 완전 제동까지 일정하게 유지되며 사용 수명이 금속계 브레이크에 비하여 2배이상 길어지는 장점이 있다<sup>1)</sup>.

현재 항공기 브레이크 디스크에는 Polyacrylonitrile(PAN)계 탄소섬유/핏치 또는 chemical vapor infiltration(CVI) 탄소/탄소 복합재료나 매조페이스 핏치계 탄소섬유/페놀 또는 CVI 탄소/탄소 복합재료를 많이 사용한다<sup>2)</sup>. 탄소/탄소 복합재료의 마찰/마모거동에

Table 1. Two carbon/carbon composites tested in this study

	Pitch/CVI matrix derived C/C	Phenolic resin/CVI matrix derived C/C
Carbon fiber	PAN type (ACELAN TZ-307)	PAN type (ACELAN TZ-307)
Carbon fabric	8H/satin	8H/satin
Matrix Precursor	Coal tar pitch+CVI	resole type Phenolic resin+CVI
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.75	1.67
Porosity (%)	10-12	-
CMC layer		
Fabric prepreg		
CMC layer		

Fig. 1. Preform for carbon/carbon composites in this study

미치는 인자들로는 복합재료의 형태, 마찰속도, 접촉 하중, 마모필름의 구조와 안정성, 접촉면의 온도와 분위기 등 여러 가지가 있다<sup>3)</sup>. 마찰속도와 마찰하중의 곱으로 정의되는 기계적 에너지가 클수록 마찰계수는 감소하며, 같은 기계적 에너지 조건에서는 열유동(heat flux)이 클수록 마찰계수가 증가한다<sup>4)</sup>.

J.D. Chen 등<sup>2)</sup>의 연구에 의하면 2D 강화재 형태보다 3D 강화재 타입의 탄소/탄소 복합재료가 마찰계수 및 마모량이 크며 윤활필름의 생성이 용이한 밀도에서 우수한 마찰/마모 특성을 나타낸다. 특히 마찰후 마찰표면에 형성된 자기 윤활 마모필름의 발달 양상이 마찰/마모 특성에 큰 영향을 미친다.

항공기 브레이크의 관성 제동 마찰특성을 보면 에너지 조건에 따라서 마찰거동이 달라진다. 초기 낮은 에너지 조건인 taxi조건에서 마찰계수와 마모량이 크며 정상 중량 제동 및 최대 중량 제동 에너지 조건에서 오히려 작은 마찰계수와 마모량을 나타낸다고 알려졌다<sup>6)</sup>.

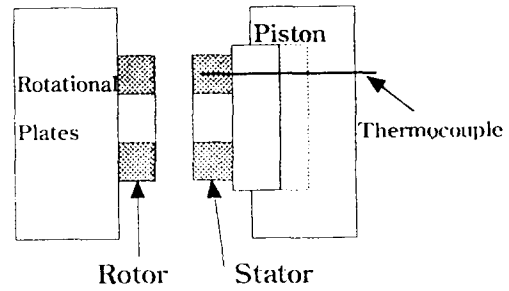


Fig. 2. Schematic diagram of friction tester

또한 탄소/탄소 복합재료의 마찰 성능은 마찰면 온도나 습도 등의 마찰 환경 조건과 마찰면 상태에 따라서 달라지며 마찰거리, 상대 마찰속도, 마찰면에서의 압력, 단위 면적당 운동에너지 흡수능력 등의 마찰시험 운용조건에 대하여도 영향을 받는다<sup>1~3,7)</sup>.

현재 마찰시험에 많이 사용하고 있는 관성 제동 마찰시험은 제동시 마찰속도가 변할 뿐만 아니라 제동시간이 20~30초 정도의 짧은 시간에 이루어지기 때문에 마찰재료의 마찰특성 및 마찰 메커니즘을 분석하기가 매우 어렵다<sup>7)</sup>.

따라서 본 연구에서는 비교적 운용이 간편하고 마찰특성에 영향을 미치는 인자를 용이하게 변화시키면서 시험할 수 있는 disk on disk타입의 정속 마찰 시험기를 이용하여 서로 다른 공정과 물성을 나타내는 피치/CVI계와 페놀/CVI계 탄소/탄소 복합재료에 대하여 마찰 시험 인자-마찰거리, 마찰속도, 마찰압력-를 변화시키면서 마찰특성을 평가하고 상호 비교하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 시험재료

본 연구에서는 PAN계 탄소섬유 강화 페놀/CVI혼합 기지 탄소/탄소 복합재료(페놀/CVI계)와 PAN계 탄소섬유 강화 피치/CVI기지 탄소/탄소 복합재료(피치/CVI계)를 사용하였다.

사용된 재료의 특성은 Table 1과 같다.

탄소/탄소 복합재료를 제조하기 위한 프리폼은 Fig. 1과 같이 양 표면부의 chop moulding compound(CMC)층과 중심부의 load bearing층으로 구성되었는데, CMC층은 제동할 때 마찰/마모특성을 향상시키기 위해 임의 방향의 단섬유층을 사용하였으며 중심부의 load bearing

Table 2. Conditions for friction test in this study

Variable	Condition				Fixed condition
Friction distance (km) (cycles)	1 (3,978)	2 (7,957)	4 (15,915)	6 (23,878)	P: 2kgf/cm <sup>2</sup> S: 2,000rpm
Friction pressure (kgf/cm <sup>2</sup> )	1	2	3	4	D:3km S:2,000rpm
Friction speed (rpm)	2,000	3,000	4,000	5,000	P: 2kgf/cm <sup>2</sup> D: 2km

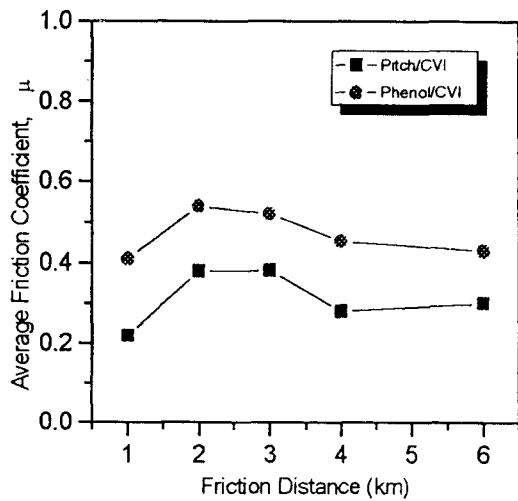


Fig. 3. Variation of average friction coefficient with friction distances at a pressure of 2kg/cm<sup>2</sup> and a speed of 2000rpm

층은 우수한 기계적 강도를 나타내도록 8매 주자직(8 harness satin) 프리프레그를 사용하였다.

페놀/CVI계의 CMC층에는 2100℃에서 1시간 흑연화 처리된 PAN계 탄소섬유를 pultrusion공정에 의해 제조된 chopped rod를 10mm 이상 잘게 자른 것을 사용하였고, 핏치/CVI계의 경우에는 페놀/CVI계와 동일한 공정으로 제조된 chopped rod를 수mm로 잘게 자른 것을 사용하였다. Green body는 프리프레그를 적층한후 160℃에서 6.9MPa로 120분 동안 가압 성형하여 제조하였다. 1기압의 질소 분위기 하에서 1000℃로 24시간 동안 탄화하였으며, 고밀도화를 하기 위한 함침공정을 탄화공정과 더불어 수회 반복하여 처리한 후 약 2000~2100℃에서 흑연화 열처리를 하였다.

최종적으로 100시간 동안 CVI에 의한 표면 치밀화를 하여 줌으로써 2종의 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다.

마찰시험

본 연구에 사용한 마찰 시험기는 disk-on-disk타입의 정속 마찰 시험기로서 Fig. 2의 개념도에서 보여 주는 바와 같이 회전축에는 회전편(rotor)이, 상대축에는 고정편(stator)이 고정되어 있어 마찰시험시 상대적인 미끄럼운동을 하도록 되어 있다. 마찰면 온도는 마찰면으로부터 3mm내부의 온도를 측정할 수 있도록 열전대(thermocouple)를 설치하였으며, 질연을 위해 열전대 끝을 테프론으로 감았다.

마찰시험은 마찰거리, 마찰압력 및 마찰속도를 Table 2와 같이 변화시키면서 각 조건마다 3회이상 수행하였으며, 마찰시간에 따라 마찰 토크로부터 계산된 마찰계수와 마찰면 온도를 측정하였다. 안정된 마찰곡선으로부터 평균 마찰계수를 계산하였다.

마찰시험이 끝난 후 마찰표면을 분석하기 위하여 UBM사의 Profilometer로 2~3회씩 표면 거칠기를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

마찰 거동

마찰거리의 영향

Fig. 3은 2kgf/cm<sup>2</sup>의 마찰압력과 2000rpm의 마찰속도 조건하에서 마찰거리의 변화에 따른 평균 마찰계수를 나타낸 그림이다.

마찰거리가 4km이하 일 때는 평균 마찰계수는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내고 그 이후에서는 안정한 평균 마찰계수 값을 갖는다. 마찰 초기에는 탄소/탄소 복합재료가

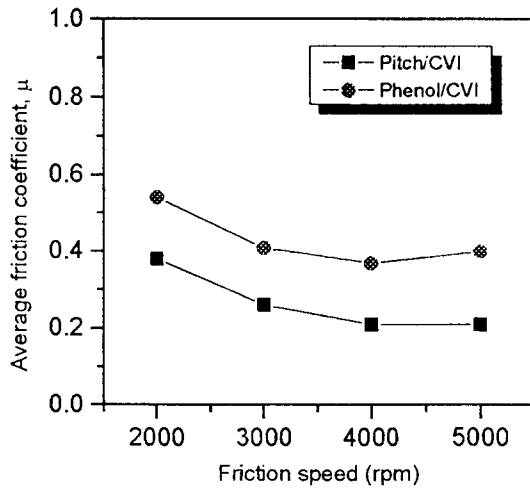


Fig. 4. Variation of average friction coefficient with friction speeds at a pressure of  $2\text{kg}/\text{cm}^2$  and a distance of  $2\text{km}$

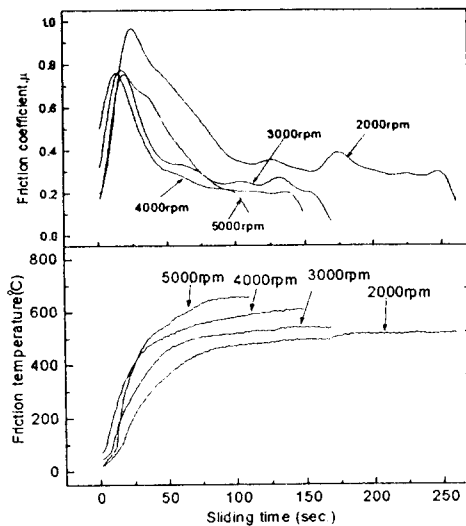


Fig. 5. Variation of friction coefficient and friction temperature with sliding time for pitch/CVI at a pressure of  $2\text{kg}/\text{cm}^2$  and a distance of  $2\text{km}$

습도의 영향을 많이 받을 뿐만 아니라 서로 다른 마찰표면이 마모되고 마모필름이 형성되어 안정화 되기까지의 과도구간이 존재하는데<sup>7,8)</sup>, 마찰거리가 짧을 경우 안정화 되기전 과도구간에서 시험이 종료되므로서 평균 마찰계수 값의 변동으로 나타난다.

또한 페놀/CVI계가 핏치/CVI계 보다 높은 평균 마찰계수를 갖는데, 이는 페놀/CVI계 매트릭스의 탄소 결정구조가 많은 isotropic구조

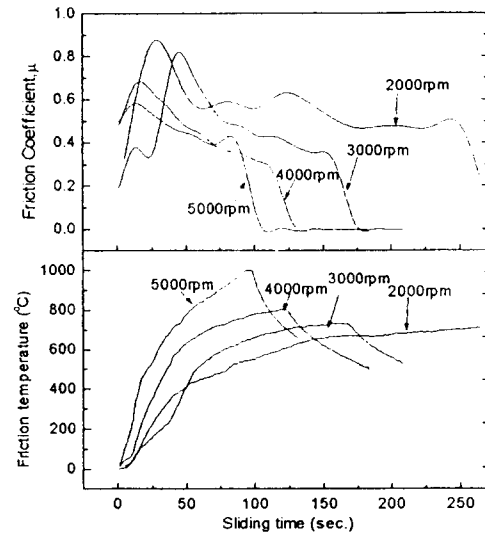


Fig. 6. Variation of friction coefficient and friction temperature with sliding time for phenol/CVI at a pressure of  $2\text{kg}/\text{cm}^2$  and a distance of  $2\text{km}$

를 갖기 때문에 brittle한 파괴가 일어나고, 흑연화 열처리시 매트릭스 수축이 일어나서 쉽게 chopped rod 형태의 섬유 조각이 쉽게 떨어져 나와 마찰면에 거친 마모입자로 존재하여 윤활 억제 작용을 하기 때문이며, 또한 탄소 매트릭스의 결합력이 약하여 마모필름의 형성 및 제거되는 현상이 빠르게 일어남으로써 거친 표면(bare surface) 상태가 자주 나타나기 때문인 것으로 판단된다<sup>9,10)</sup>.

#### 마찰속도의 영향

Fig. 4는 페놀/CVI계와 핏치/CVI계에 대하여  $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 마찰압력과  $2\text{km}$ 의 마찰거리의 조건하에서 마찰속도 변화에 따른 평균 마찰계수를 나타낸 그림인데, 마찰속도가 증가할수록 평균 마찰계수는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 마찰압력이 일정할 때 마찰속도의 증가에 따라 마찰계수가 감소한다는 N. Narita 등 여러 연구자들의 연구 결과와 일치한다<sup>4)</sup>. 이러한 결과에 대한 마찰메커니즘은 아직도 밝혀지지 않았다.

페놀/CVI계가 핏치/CVI계 보다 높은 평균 마찰계수를 가지며, 평균 마찰계수의 감소율은 유사하다. 이와 같은 경향은 탄소/탄소 복합재료의 열전달계수나 열전도도 등 마찰표면에서의 에너지 분산 능력과 밀접한 관계가 있다. 뿐만 아니라 마모입자의 형태가 마찰계수

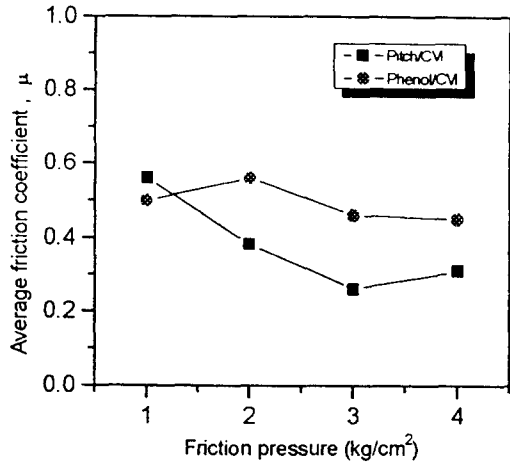


Fig. 7. Variation of average friction coefficient with friction pressure at a distance of 3km and a speed of 2000rpm

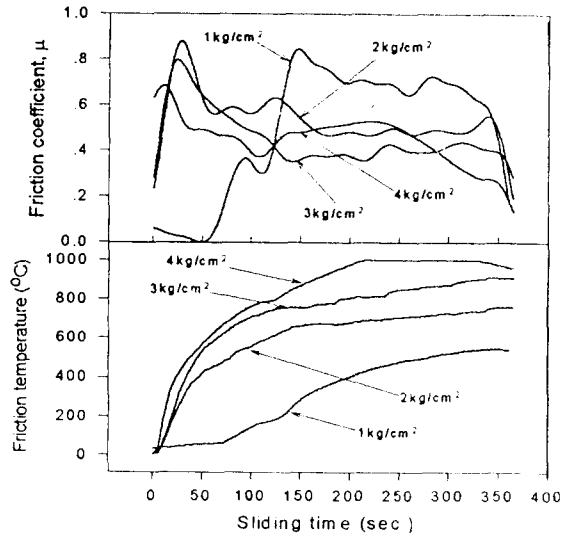


Fig. 9. Variation of friction coefficient and friction temperature with sliding time for Phenol/CVI at a speed of 2000rpm and a distance of 2km.

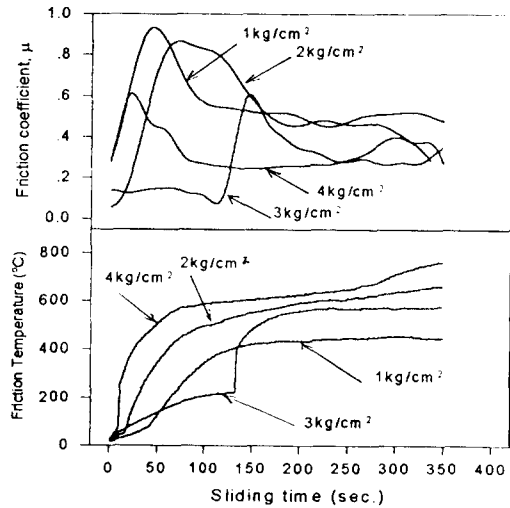


Fig. 8. Variation of friction coefficient and friction temperature with sliding time for Pitch/CVI at a speed of 2000rpm and a distance of 2km

에 큰 영향을 미치는데 특히 마찰 초기에 마찰계수가 급상승하는 주 원인이 된다<sup>2,7)</sup>.

Fig. 5~6은 마찰시간의 변화에 따른 핏치/CVI계와 페놀/CVI계의 마찰계수와 마찰면 온도를 보여준다. 마찰 초기에 마찰계수와 마찰면 온도가 급상승하며 마찰시험 시작후 약 75초 이 후에 비교적 안정화가 된다는 것을 알 수 있다. 이것은 마찰면에서 윤활제의 부족으로 인한 dusting마모가 일어나 윤활 억제 작용을 하므로써 마찰계수가 급상승하며, 이

때 발생한 마찰열에 의해 마찰면 온도도 급상승하는 것으로 알려졌다<sup>7)</sup>. 또한 마찰속도가 커질수록 마찰면 온도 상승률이 커지며 전체적으로 페놀/CVI계가 핏치/CVI계보다 마찰면 온도 상승률과 최대 마찰면 온도가 높다는 것을 알 수 있다.

마찰압력의 영향

Fig. 7은 마찰압력을 변수로 하였을 때 평균 마찰계수를 나타낸 그림으로 2000rpm의 마찰속도와 3km의 마찰거리 조건하에서 마찰시험을 수행하였다. 마찰압력이 증가할수록 평균 마찰계수 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 핏치/CVI계의 경우 3kgf/cm<sup>2</sup> 이하에서는 마찰압력이 증가함에 따라 평균 마찰계수가 급격히 감소하며, 3kgf/cm<sup>2</sup> 이상에서는 약간 증가한다는 것을 알 수 있다.

이와 같은 경향은 마찰압력이 증가하면 평균 마찰계수가 낮다는 일반적인 이론과 일치하며, N. Narita<sup>2)</sup> 등이 제시한 바와 같이 마찰속도가 일정하고 열 유량(heat flux)보다 기계적 에너지(마찰압력X마찰속도)의 영향이 클 때 마찰압력이 커질수록 평균 마찰계수가 작으나 정확한 마찰 메커니즘은 밝혀지지 않았다.

Fig. 8~9는 마찰압력이 변할 때 마찰시간에 따른 핏치/CVI계와 페놀/CVI계의 마찰계

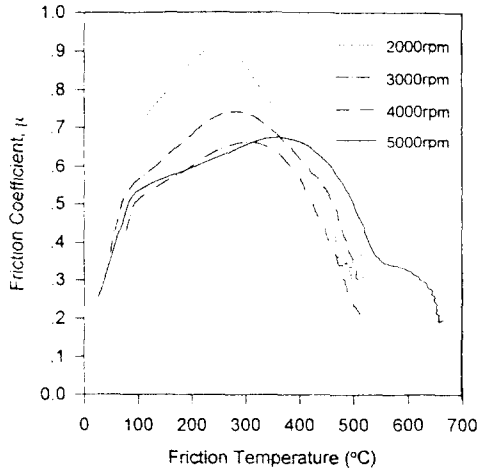


Fig. 10. Friction coefficient with friction temperature for Pitch/CVI at various speeds

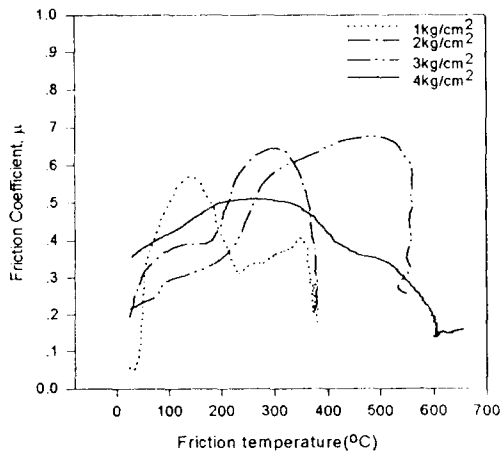


Fig. 11. Friction coefficient with friction temperature for Pitch/CVI at various pressures

수와 마찰면 온도를 보여준다. 마찰압력이 증가할수록 온도 상승률과 최고 마찰면 온도가 높아지며, 피치/CVI계보다 페놀/CVI계의 온도 상승률과 최고 마찰면 온도가 높다는 것을 알 수 있다. 이것은 Phenol계 탄소/탄소 복합재료의 열전도도가 Pitch계 보다 약 2.5배 낮으므로<sup>11)</sup> Fourier의 법칙에 따라 열 유량(heat flux)이 작아서 마찰표면에서 발생된 열을 재료가 많이 보유하기 때문인 것으로 생각된다.

페놀/CVI계의 마찰압력이 4kg/cm<sup>2</sup> 일 때는 최고 마찰면 온도가 1000°C 이상인 것으로 보아 산화에 의한 마모가 크게 나타날 것이라고 예상된다. 또한 피치/CVI계의 마찰압력이 3km

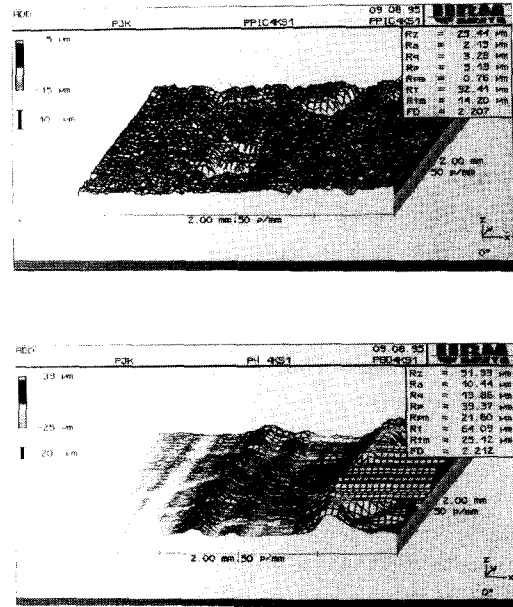


Fig. 12. Topographic maps from the surfaces of the worn C/C composites ((a) pitch/CVI, (b) phenol/CVI) after test at a distance of 4km, a speed of 2000rpm and a pressure of 2kg/cm<sup>2</sup>

/cm<sup>2</sup>일 때와 페놀/CVI계의 마찰압력이 1kg/cm<sup>2</sup> 일 때는 습도의 윤활작용에 의한 미끄러짐 현상도 보인다.

마찰계수와 마찰면 온도와의 관계

피치/CVI계 일 때 마찰속도의 변화에 대한 마찰계수와 마찰면 온도의 관계를 Fig. 10에, 마찰압력의 변화에 대한 마찰계수와 마찰면 온도의 관계를 Fig. 11에 나타내었다.

마찰속도의 변화에 따라 마찰계수와 마찰면 온도는 마찰면 온도가 250~400°C일 때 최대 마찰계수를 갖는 포물선 관계를 보였다. 또한 마찰속도가 증가할수록 최대 마찰계수를 갖는 마찰면 온도가 높아지는 것을 알 수 있다.

이와 같은 경향은 마찰초기에 서로 다른 마찰 표면 거칠기에 의해 마찰열이 많이 발생하여 마찰면 온도가 급상승하고 초기에 발생한 마모입자는 표면 거칠기 차에 의해 거칠고 크기 때문에 마찰면 사이에서 윤활 억제작용을 하여 마찰계수가 커지며 마모입자들의 소성변형에 의해 마모필름이 형성되면 마모필름의 윤활작용에 의해 다시 마찰계수가 작아진다고 판단된다.

마찰압력의 변화에 대한 마찰계수와 마찰면

온도의 관계는 마찰속도의 변수로 할 때와 유사한 관계를 보였다.

3kg/cm<sup>2</sup>이하에서 마찰압력이 커질수록 최대 마찰계수를 갖는 마찰면 온도는 큰 폭으로 높아지는 것을 알 수 있다.

표면 거칠기(roughness) 측정

Fig. 12는 마찰압력 2kg/cm, 마찰속도 2000 rpm 조건하에서 4km동안 마찰시험한 후의 마찰표면을 mapping한 사진이다.

핏치/CVI계의 표면에는 마모필름이 덮여 있어 균일한 표면을 보이며 페놀/CVI계의 경우는 미끄럼 방향으로 track 모양의 굴곡이 형성된것을 볼 수 있는데, 이것으로 보아 표면돌기들(asperities)의 변형에 의한 마찰성분이 마찰계수에 큰 영향을 미쳤을 것으로 판단된다<sup>12)</sup>.

## 5. 결 론

Disk on disk타입의 정속 마찰 시험기를 이용하여 서로 다른 공정과 특성을 나타내는 핏치/CVI계와 페놀/CVI계 탄소/탄소 복합재료에 대하여 마찰거리, 마찰속도와 마찰압력을 변화시키면서 마찰특성 시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 마찰거리가 4km이하 일 때 평균 마찰계수는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내고 그 이후에서는 안정한 평균 마찰계수 값을 갖는다. 페놀/CVI계가 핏치/CVI계보다 높은 마찰계수를 나타낸다.

2) 마찰속도와 마찰압력이 증가할수록 평균 마찰계수는 감소하는 경향을 보였다. 또한 마찰속도와 마찰압력을 변수로 할 때 페놀/CVI계의 평균 마찰계수가 핏치/CVI계 보다 높고 마찰면 온도 상승률과 최대 마찰면 온도도 높다.

3) 마찰속도를 변수로 하였을 때 마찰계수는 마찰면 온도의 영향을 받으며 250~400℃의 마찰면 온도에서 최대 마찰계수를 갖는다. 또한 마찰속도와 3kg/cm<sup>2</sup>이하에서 마찰압력이 커질수록 최대 마찰계수를 갖는 마찰면 온도는 높아진다.

## 참 고 문 헌

1. S. Awasthi et al. "C/C composite materials for aircraft brakes", Advanced ceramic

materials **3**(5), p449-451 (1988)

2. J.D. Chen and C.P. Ju, "Friction and wear of PAN/Pitch-, PAN/CVI-, and Pitch/resin/CVI-based carbon/carbon composites", wear, **174**, p129-135 (1994)

3. C.P. Ju, J.D. Chen, J.H. Chern Lin, "Effect of break-in speed on early stage sliding behavior of two-dimensional PAN-pitch based carbon-carbon composite", J. mat. sci. letters, **14**, p740-743 (1995)

4. Nobuhiko Narita, Kazuaki Kurosaki, Toshio Herai, "Friction mechanism of C/C composites", International symposium on carbon, p386-389 (1990)

5. E. Fitzer, W. Fritz, A. Gkogkidis, K.D. Morgenthaler, "Tribological behavior of carbon/carbon composites" 4th Intl Carbon Conference, p867-872 (1986)

6. Yuao Ku, "Stopping characteristics and problem of C/C Disk", p618-619 (1986)

7. B.K. Yen, and T. Ishihara, "An investigation of friction and wear mechanisms of carbon-carbon composites in nitrogen and air at elevated temperatures", Carbon, **34** (4), p489-498 (1996)

8. E.M. Tarazycki, "Friction characteristics of some graphite and carbon composites sliding against themselves", 19th Pro. of Bienn. Carbon conf., p138-139 (1989)

9. Eiichi Yasuda and Y. Tanabe, "Microstructure and strength of C/C composites", The 34th Japan congress on materials research, p35-40 (1991)

10. B.K. Yen and T. Ishihara, "The surface morphology and structure of C/C composites", Wear, **80**, p7-14 (1982)

11. 이진용외 "탄소/탄소 복합재료의 열전도도에 관한 연구", ADD Report ATRC -411-93989, (1993)

12. H.M. Hawthorn, "on the role of interfacial debris morphology in a conforming contact tribosystem", Wear, **149**, p169-185