

## 산처리에 의해 수지결합질 탄소재의 마찰거동

조광연 · 김경자<sup>†</sup> · 박윤창\* · 임연수\*\* · 정윤중\*\*

요업기술원

\*성균관대학교 화학과

\*\*명지대학교 세라믹화학공학부

(2000년 6월 12일 접수; 2001년 5월 16일 승인)

## Friction Behavior of Resin-bonded Carbon by Acid Treatment

Kwang-Youn Cho, Kyung-Ja Kim<sup>†</sup>, Yoon-Chang Park\*, Yun-Soo Lim\*\* and Yun-Joong Chung\*\*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

\*Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

\*\*Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received June 12, 2000; Accepted May 16, 2001)

### 초 록

흑연과 수지의 결합력 증진을 위해 산세척을 통해 표면에 활성을 도입하였다. 흑연표면의 FTIR 관찰결과, 초산의 농도에 비례하여 탄소표면에 -O-C=O 와 -OH 흡수 띠의 강도가 증가되었다. 시편의 마찰계수는 높은 밀도와 경도 및 강도를 나타내는 조성의 시편에서 낮고 안정된 마찰계수를 보였다. 거리에 따른 마찰계수를 측정된 결과, 흑연블록은 마찰초기에 낮은 마찰계수 값을 가지나 거리가 증가함에 따라 안정되지 못한 마모거동을 나타내었다. 반면 수지결합질 탄소재는 마찰초기에는 높은 마찰계수를 나타내었지만 마모가 진행되면서 윤활층 형성으로 인해 안정된 마찰거동을 나타내었다.

### ABSTRACT

In order to improve the binding strength of graphite and resin, surface of the graphite was activated with acid treatment. FTIR analysis showed that the intensity of -O-C=O and -OH absorption band peak were increased with the acetic acid concentration. The samples with high density, hardness, strength generally exhibited low and stable friction coefficients. When the friction coefficient was measured with the measurement distances (m), unstable behavior was recorded for graphite blocks. On the contrary, the resin-bonded carbon showed quite stable friction behavior except the initial period. The transition to stable behavior was attributed to the formation of lubricant layer at the surface with the increase of measurement distances.

**Key words :** Friction, Resin-bonded carbon, Acid treatment

### 1. 서 론

탄소는 결정구조의 차이 또는 결정성장 정도에 따라 분류된다. 결정구조로 나누자면 다이아몬드와 흑연이 있으며 탄소는 결정의 발달정도에 따라 탄소질과 흑연질로 구별되고 있다.<sup>1)</sup> 탄소는 상온부근에서 화학적으로 안정된 원소로서 화학공업재료로 중요한 역할을 하고 있다. 그리고 물리적으로 탄소는 금속적 성질과 세라믹적 성질을 지니고 있다.<sup>1)</sup> 결정의 정도가 크면 금속적 성질로 기우는 경향이 있다. 이러한 경향으로 인해 화학 및 물리적으로 광범위하게 변화하여 독특한 성질을 나타내게 된다. 이들 물성이 요구되는 공업재료로 기계, 자동차 분야는 물론 정밀전자, 반도체 등에

이르기까지 다양하다.<sup>2)</sup>

기계용탄소는 금속이나 세라믹소재에서 볼 수 없는 윤활성, 내열성, 내열충격성, 열전도성, 내식성 등이 우수하여 기계용 축수, vane 및 seal 등에 적합하다.<sup>2)</sup> 기계부품의 대부분은 상대제와 점동접촉하여 사용되고 있다. 따라서 점동접촉시 윤활성은 중요한 요소이다. 탄소재료는 c축방향으로 약한 결합을 하고 있으며 a, b면으로 결정이 발달된 육각능면을 가지고 있어 미끄러지기 쉬워 자기윤활성<sup>3)</sup>을 띤다. 일반적으로 마찰마모특성은 마모기구를 포함한 기초적 이해, 물질의 마모 특성과약, 윤활제의 평가 및 실제조건에서의 시뮬레이션이 대부분으로 마찰마모 조건이 매우 다양하여 아직도 많은 연구가 필요한 분야이다. 미국의 윤활학(American Society of Lubrication Engineers)의 소위원회는 보고서에 의하면 234종류 시험방법이 소개되었다. 마모실험 중에 마

<sup>†</sup>Corresponding author : kjkim@kicet.re.kr

모의 변화, 마찰계수, 온도 등이 측정되며 마찰마모실험 후에는 보통 마모부위의 재료손상 정도가 분석된다. 마찰마모를 수치적으로 표현하기 위해서는 마찰계수(Coefficient of friction)와 비마모량(specific wear rate)이 잘 이용된다. 고체 표면상을 어떤 물체가 하중 P로 접촉하고 있다고 할 때 운동방향과 반대로 마찰력 F가 생겨  $\mu = F/P$ 로 마찰계수가 정의된다. 접촉에 의하여 물체의 질량이 연속적으로 제거되는 현상을 마모라 부른다. 마모량 W(체적으로 표시함)는 접촉거리 X와 하중 P에 비례하므로 단위 접촉거리, 단위하중에 대한 마모량으로 비 마모량  $W_s$ 가 정의 된다. 기계용품으로 사용되는 수지결합질 탄소재의 경우 윤활유 주입이 어려운 장치에 매우 유용하다. 그러나 탄소는 물리적으로 기계적강도가 약하다. 따라서 탄소결합재와 수지결합재 등으로 보완하는 제조 공정이 알려져 있다.<sup>3)</sup> 탄소결합재로 제조한 탄소재는 열처리하여 결정정도를 높이는 방법으로 탄소질과 흑연질로 구별된다. 흑연질을 결합재로 제조한 탄소재는 함침에 의한 방법과 hot press에 의한 방법이 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 수지결합재에 의한 방법은 제조공정에서 기계적 강도와 더불어 윤활성이나 내마모성, 불통기성 등의 향상을 도모할 수 있다는 점에서 유리하다. 수지결합재에 의한 방법 중 hot press방법은 출발원료에 흑연분말과 결합재인 수지를 동시에 함유하고 있어서 경화가 끝난 상태에서도 수지에 의해 강도가 유지되고 흑연에 의해 윤활성을 띠게되는 방법이다.

본 연구에서는 증진제인 흑연의 표면을 개질하고자 산세척을 통해 표면에 -O-C=O, -OH 등의 활성기를 도입하였다. 도입된 활성기들은 바인더인 수지와 결합력을 증진하여 결과적으로 기계적 물성을 증진시켰고 마찰마모 특성 또한 개선된 마찰마모 양상으로 향상되었다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제조

실험에 사용한 흑연분말은 Lonza사의 T44이며 물성은 Table 1과 같다. 흑연분말은 초산에 넣고 2시간 초음파 세척한 후 170°C의 건조기에서 12시간 건조하였다. 수지는 성형성과 최종시편의 강도를 고려하여 레졸과 노블락수지를 1:1의 비율로 혼합하여 사용하였다. 사용된 레졸과 노블락수지의 물성은 Table 2와 같다. 준비된 흑연분말과 수지, 그리고 각 첨가제를 조성 wt%별로 배합하여 메탄올 속에서 혼합하였다. 배합된 혼합물을 80°C로 유지된 hot plate 위에서 수지가 완전히 녹을 때까지 stirring 하였다. 메탄올이 충분

Table 1. Characteristics of Graphite Powder

Moisture (%)	Crystallite size, Lc (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Specific surface (m <sup>2</sup> /g)
<0.1	>100	2.19	11

Table 2. Characteristics of Phenol Novolac Resin

Melting point (°C)	80~90	Capillary
Flowability (mm)	27~39	125°C
Hardening time (sec)	48~58	155°C

Table 3. Characteristics of Phenol Resol Resin

Non-volatile content (%)	58~62	135°C 1 hrs
Viscosity	A~E	Gardner
Density	1.05~1.09	-
Hardening time (min)	10~20	130°C

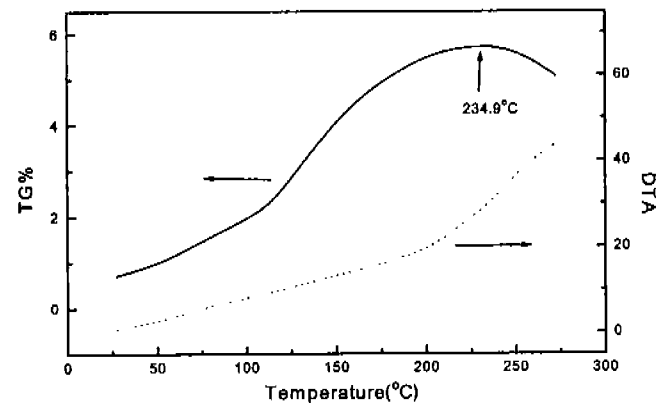


Fig. 1. TG-DTA curve of sample material.

히 날아가고 배합된 혼합물이 어느 정도 건조되었을 때, 70°C의 건조기에 넣고 12시간 건조하였다. 완전히 건조된 혼합물을 70 mesh 이하로 분쇄하였다. 분말은 지름 14 mm의 원형몰드에 넣고 압력을 달리하며 성형하였다. 최종 분말은 Fig. 1의 TG-DTA 곡선에 의거하여 성형된 시편을 6°C/min의 속도로 휘발량이 가장 크게 발생하는 230°C까지 승온한 후 3시간 baking 과정을 거쳐 최종시편을 제조하였다.

2.2. 물성측정

최종시편은 경도, 강도, 밀도, 마찰계수 등의 물성을 측정하였다. 밀도측정은 경화 전후에 측정하여 값을 비교하였다. 휘발분은 경화전후의 무게차이로 휘발분을 측정하였으며 강도값은 시편 5개에 대해 3점 꺾임강도를 측정하였다. 꺾임강도<sup>10)</sup>는 다음과 같은 공식으로 측정하였다.

$$\sigma_3 = \frac{3PL}{2b d^2}$$

여기서  $\sigma$  : 꺾임강도, P : 하중, L : Span거리, b : 시편의 폭, d : 시편의 두께

경도값은 탄소재 및 연질의 경도를 측정하는 Shore Tester를 이용하여 시편의 앞뒤면 각각 3회씩 측정하여 경도값을 결정하였다. 그리고 마찰계수는 하중 1 kg 회전속도 1200

rpm로 유지하면서 마찰계수<sup>4,10)</sup>가 안정화되는 4 km 거리에 서 마찰력을 측정하여 구했다. 그 공식은 다음과 같다.

$$\mu = \frac{F}{P}$$

여기서  $\mu$  : 마찰계수, P : 하중, F : 마찰력

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 초산에 의한 표면처리

흑연의 표면상태는 수지 matrix와의 결합상태에 중요한 변수<sup>5)</sup>가 된다. 일반적으로 흑연은 젖음성이 나빠 수지와 복합하여 사용될 경우 계면의 결합력이 약하다.<sup>5)</sup> 이 계면의 결합상태를 증진시키기 위해서는 흑연표면의 비표면적, 관공기 등을 개선해야 한다.

Fig. 2는 초산농도를 달리하여 세척한 흑연분말들의 표면상태를 파악하고자 FTIR 측정한 결과이다. 일반적으로 탄소재료는 2920 cm<sup>-1</sup>에서 Aliphatic C-H stretch, 1590 cm<sup>-1</sup>의 Aromatic C=C가 약한 흡수밴드로 나타나는데<sup>2,5)</sup> 초산처리한 시편에서는 탄소재료에서 볼 수 있는 흡수 피크 외에 3300-3500 cm<sup>-1</sup>에서 넓은 -OH와 2300-2400 cm<sup>-1</sup> 부근의 -O-C=O밴드가 보였다. 그리고 초산의 농도가 높아질수록 -O-C=O와 -OH 밴드의 강도가 강해지는 경향을 보이고 있다. 그러나 초산농도 50 v/o 이상에서는 더 이상 -O-C=O와 -OH 밴드의 강도증진이 없었다. 이는 탄소표면의 제한된 결합<sup>3,10)</sup>으로 인해 탄소표면에 -OH나 -O-C=O 등의 활성기로 남지 못하고 분해되어 날아가버리기 때문으로 판단된다. Fig. 3은 초산농도별 경도값을 나타내었다. 초산의 농도가 높아질수록 경도값이 증가하는 것을 관찰하였다. 흑연표면에 초산세척으로 인해 생긴 활성기(-O-C=O와 -OH)가 수지(페놀 포름알데히드)<sup>6)</sup>의 -OH와 수소결합하여 좀더 나은 결합상태를 보인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 초산농도에 따른 성형전후의 밀도차이와 휘발분

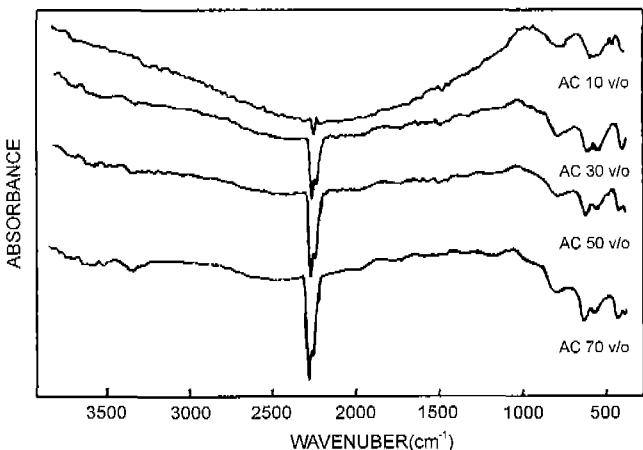


Fig. 2. FTIR spectra as a function of acetic acid concentration.

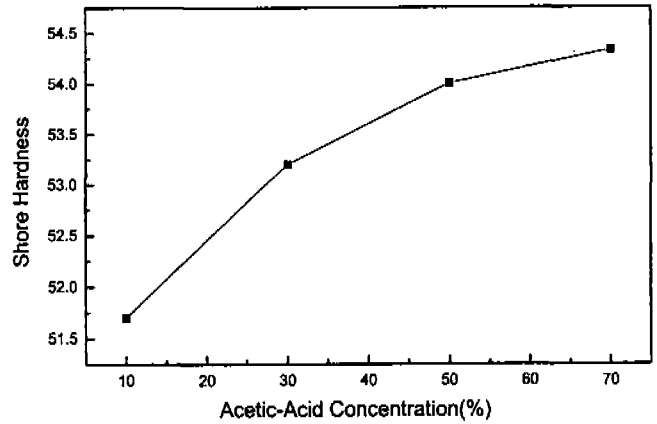


Fig. 3. Hardness of sample according to acetic acid content (wt%).

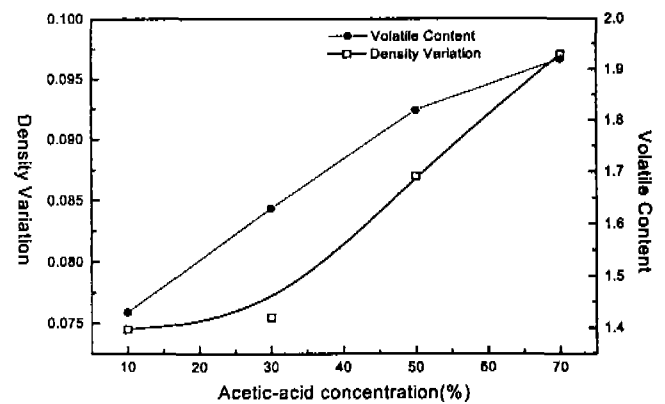


Fig. 4. Density difference and volatile content of samples according to acetic acid content (%).

의 측정치이다. 초산의 농도가 높아갈수록 성형전후의 밀도값의 차이와 휘발분의 값이 높아 가고 있음을 알 수 있다. Fig. 3에서 설명한대로 초산농도 50 v/o 이상에서 경도값이 더 이상 증가하지 않는 것과 관련이 있음을 알 수 있는데 초산농도 50 v/o까지는 흑연표면에 도입된 활성기(-O-C=O, -OH)들이 수지의 -OH와 수소결합하여 결합강도가 증진되었으나 그 이상의 초산농도에서는 경화온도(240°C)에서 휘발되면서 물성저하를 가져온 것으로 판단된다.

#### 3.2. Matrix에 따른 물성과 마찰거동

Fig. 5는 수지함량별 휘발량과 밀도값을 나타낸 것이다. 본 실험은 경화시 수지에서 휘발되는 메탄올을 비롯한 저비점화합물을 50 wt%에서 30 wt%로 낮춘 것으로 경화시 휘발가스로 인한 시편의 물성에 미치는 영향을 최소화 한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수지 중의 휘발분 30%의 영향으로 휘발분은 증가하였고 이에 따라 밀도값은 감소하였다. Fig. 6은 수지함량에 따른 경도값과 강도값이다. 수지는 matrix의 역할을 감당하고<sup>7)</sup> 있어 시편의 주된 강도값과 경도값을 좌우하고 있다. 따라서 수지의 함량이 증

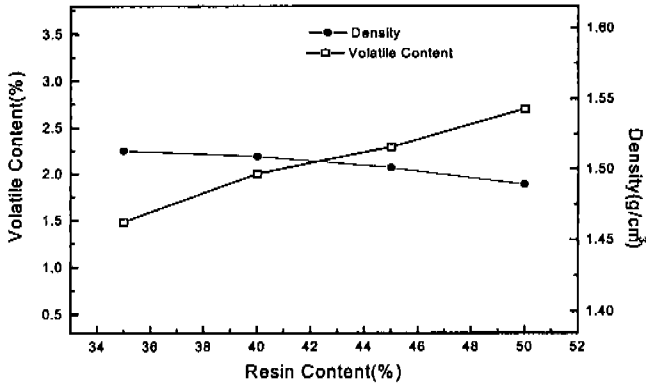


Fig. 5. Volatile content and density of samples according to resin content (%).

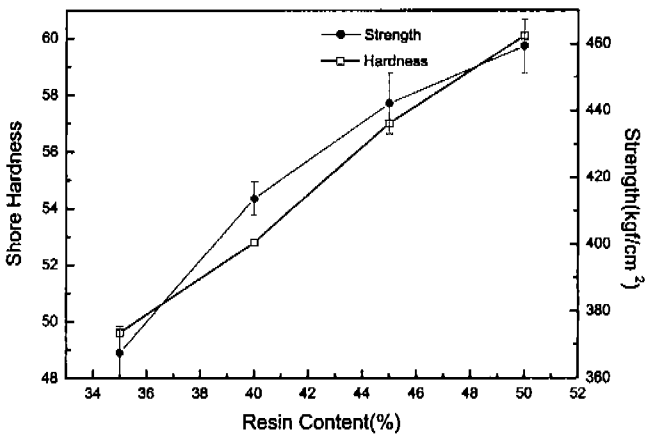


Fig. 6. Strength and hardness of samples according to resin content (%).

가할수록 강도값과 경도값이 증가함은 당연하다. 50 wt% 이상 수지의 함량이 증가하면 계속해서 경도값과 강도값이 증가할 것으로 예상되나 분말제조시 수지의 양이 많아지면 혼합과 건조, 분쇄과정에서 작업이 용이하지 못하게 된다. 그리고 일반적으로 경도값과 마찰계수는 반비례하는데<sup>4)</sup> 본 실험에서 제조하는 쉘은 접동접촉하는 부위에 장착하여 사용되어 낮은 마찰계수를 가져야 한다.

3.3. 조직제어에 따른 물성 및 마찰거동

Fig. 7은 첨가제 활성탄의 함량에 따른 시편의 경도편차이다. 흑연분말과 matrix인 수지간의 낮은 계면결합으로 인해 원형시편의 위치별 경도차이가 심하게 나타나고 있다. 본 실험에서 이를 보완하기 위해 비표면적이 커서 비교적 강한 계면결합이 가능한 활성탄을 첨가하였다. 그림에서 보듯이 활성탄이 증가할수록 시편의 위치별 경도차이가 급격하게 개선되고 있음을 알 수 있다. 이는 활성탄은 본래 흡착성이 크고 흑연과는 달리 재료 자체가 활성화<sup>8)</sup>되어 있기 때문에 수지와의 계면결합을 보다 용이하게 했을 것으로 판단된다.

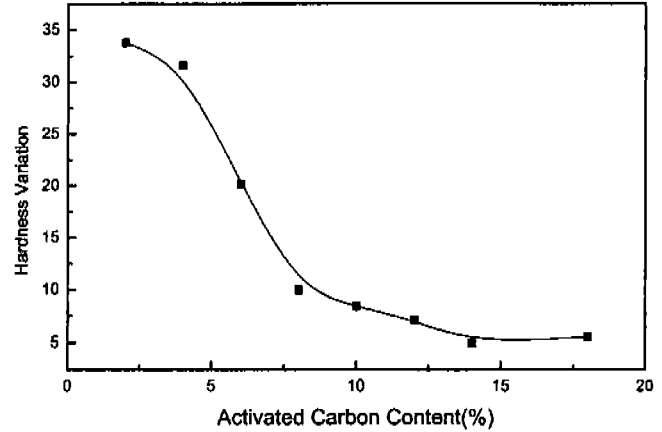


Fig. 7. Hardness variation of samples according to activated carbon.

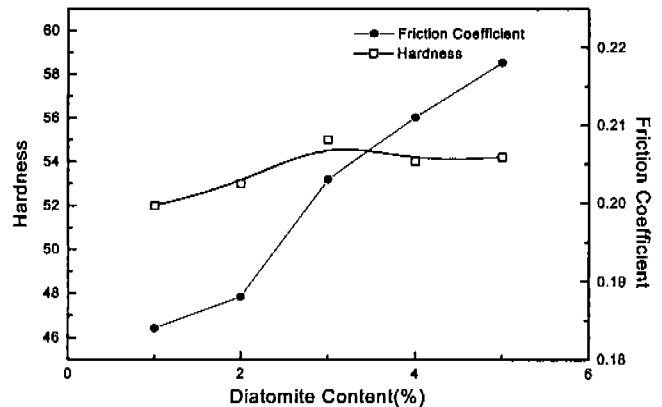


Fig. 8. Hardness and friction coefficient of samples according to diatomite content (%).

그리고 활성탄 15 wt% 근방까지는 경도편차를 현저하게 줄이고 있으나 그 이상 활성탄함량에서는 줄어들지 않고 있어 첨가제 활성탄의 적절한 함량으로 생각된다.

Fig. 8은 규조토 함량별 경도값과 마찰계수의 값을 나타내었다. 규조토는 그 입자 표면이 판상으로<sup>9)</sup> 미세한 구멍을 많이 지니고 있으며 활성탄보다는 젖음도와 가소성이 좋고 상대적으로 높은 경도를 가지고 있어서 최종시편의 경도증진에 기여할 것으로 판단된다. 그림에서 보면 경도값은 규조토의 함량이 3 wt%까지 증가하고 있으며 그 이상의 함량에서는 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다. 따라서 규조토의 함량은 3 wt%가 적정함을 알 수 있다. 그리고 마찰계수는 규조토 자체가 높은 마찰계수를 가지고 있으므로 규조토 함량이 증가할수록 비례하여 증가하였다.

Fig. 9은 성형압력에 따른 마찰계수와 경도편차를 나타내었다. 성형압력에 비례하여 마찰계수와 경도편차가 낮은 값으로 변해가고 있음을 알 수 있다. 마찰계수의 경우는 성형압력이 증가할수록 흑연분말과 matrix 수지 간에 양호한 계면결합<sup>10)</sup>을 가지게 되어 안정된 마모양상을 나타내어 마찰

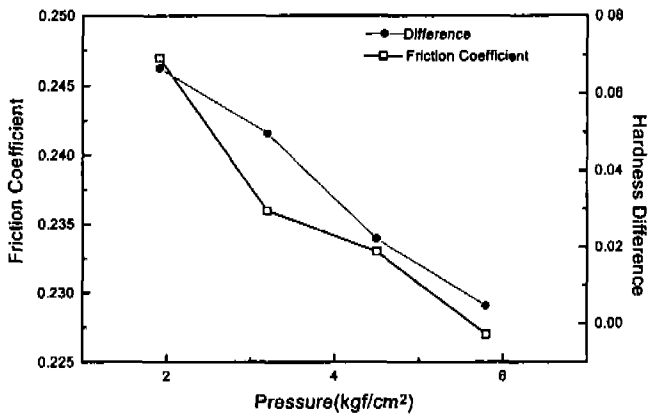


Fig. 9. Friction coefficient and hardness difference of samples according to pressure.

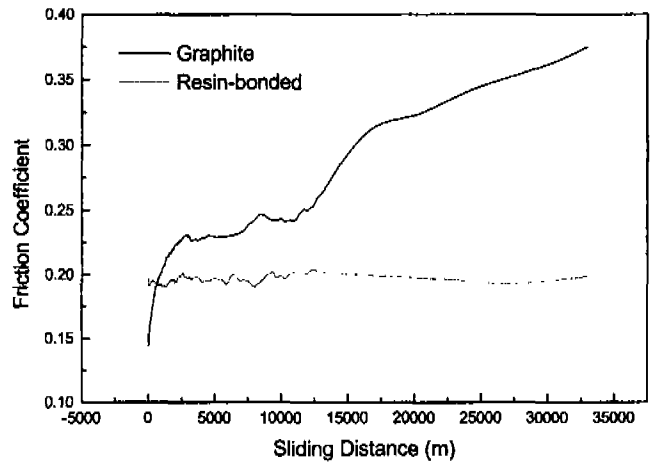


Fig. 11. Friction coefficient as a function of sliding distance (m).

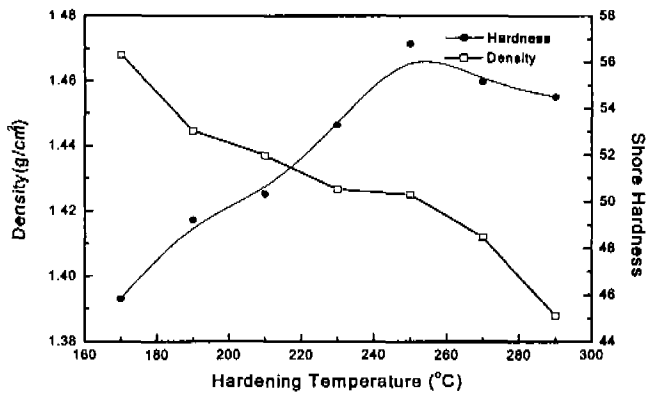


Fig. 10. Density and hardness of samples according to hardening temperature.

계수의 값을 낮추는 것으로 판단된다. 경도편차의 경우에 있어서도 흑연과 수지의 양호한 계면결합으로 인해 개선되는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 경화온도에 따른 밀도값과 경도값을 나타내었다. 밀도값의 경우 경화온도가 높아갈수록 비례하여 꾸준히 감소하고 있다. 이는 앞에서 보았듯이 수지의 TG-DTA 곡선과 같이 수지의 경화과정 내내 휘발량이 생겨 무게감소를 초래한 것이다. 그리고 경도값의 증가는 온도에 비례하여 경화과정이 효과적으로 진행되고 있음을 알 수 있다. 그러나 경화온도 250°C를 지나서는 급격하게 경도값이 떨어졌다. 이는 Fig. 1의 TG-DTA 곡선에서 234.9°C에서 수지의 분해가 시작되고 있는 것과 일치하는 것으로 234.9°C까지는 분말의 경화과정이라 판단되고 이 온도 이후는 분해과정<sup>6)</sup>이라 생각된다. 따라서 240°C 이하가 적정 경화온도임을 알 수 있다.

Fig. 11는 최종시편과 흑연블럭 단체의 거리에 따른 마찰계수값의 변화를 측정하였다. 흑연은 마찰마모 초기에 낮은 마찰계수값을 나타내며 시작하다가 흑연블럭 자체의 낮은 경도값과 많은 기공들로 인해 안정적인 마찰마모 양상을 나

타내지 못하고 마찰계수의 기록이 생긴다. 연속된 마찰면의 뜯김과 파임으로 시간이 지날수록 마찰계수가 높아지고 있다. 이와 대조적으로 본 실험에서 제조한 수지결합질 탄소재는 마모초기에는 불안정한 마찰계수값을 나타내다가 시간이 지나면서 마찰계수의 값이 안정되었다. 그리고 마모초기에 나타난 마찰계수 기록은 시간이 지나면서 그 폭이 작아지고 일정거리 이후부터는 거의 기록이 없는 낮은 마찰계수값을 나타낸다. 이는 수지결합질 탄소재는 마모가 시작되면 치밀한 조직과 적정 강도값으로 인해 안정적인 마모양상이 일어나고 마모가 진행되면서 서서히 흑연입자에 의한 윤활층이 형성되어 시간이 지날수록 안정적인 마찰계수와 낮은 마찰계수를 나타낸 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

초산 세척한 흑연분말과 수지, 각종 첨가제를 혼합하여 압력과 경화온도를 달리 하며 제작한 시편에 대한 물성 및 마찰거동은 다음과 같다.

1. 초산세척한 흑연분말의 FTIR 관찰결과 3300~3400 cm<sup>-1</sup>과 2300~2400 cm<sup>-1</sup>에서 각각 -OH 피크와 -O-C=O의 흡착 피크를 나타냄으로써 흑연분말 표면에 초산세척에 의한 관능기의 도입을 확인하였다.

2. 성형압과 경화온도의 실험에서는 성형압이 증가할수록 물성이 함께 증가함을 보였다. 그러나 0.57 MPa를 정점으로 증가추세가 감소하였다. 그리고 250°C이하 즉, 240°C가 가장 적합함을 알았다.

3. 마찰계수의 측정에 있어서 전반적으로 경도와 강도의 증진에 비례하여 마찰계수가 낮아지는 모습을 보였다. 이는 점동부위에서 마찰시 마모 양상이 안정되기 때문으로 판단된다. 거리별 마찰계수의 측정에서 흑연블럭은 낮은 경도와 강도, 치밀하지 못한 조직으로 인해 거리가 증가할수록 마

찰계수가 불안정하게 증가하였으며 대조적으로 수지결합질 탄소재는 치밀한 조직과 높은 강도로 인해 안정적인 마찰마모 양상을 나타내 거리가 증가하면서 낮고 안정적인 마찰계수를 나타내었다.

4. 실험을 통해 확인된 최적의 배합비는 수지 45 wt%~50 wt%, 흑연분말 35 wt%, 활성탄 13 wt%~15 wt%, 규조토 2 wt%~3 wt%, 에칠렌글리콜 1.5 wt%~2 wt%이었다. 그리고 혼합 용매는 메탄올이 양호하였으며 수지와 흑연, 첨가제를 동시에 넣고 70°C~80°C의 Hot-Plate 위에서 행하므로 공정 시간을 단축하였다.

#### REFERENCES

1. 석천민공, 장중 “기계용탄소재료의 동향,” 일본기계학회지, **76(661)**, 67-73 (1984).
2. 본전 영창, 소림 화부 “High tech. 탄소재료,” 일본 탄소재료학회, 48-62 (1987).
3. 삼택간부 외 35인 “신탄소재료입문” 일본 탄소재료학회, 60-67 (1996).
4. D. H. Bulkley and K. MIYOSHI, “Friction and Wear of Ceramic,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51(12)**, 120-131 (1972).
5. K. L. Mittal, “Adhesion Aspects of Polymeric Coatings,” *Plenum Press.*, 45-106 (1983).
6. A. Knop and L. A. Pilato, “Phenolic Resins-chemistry, Phenol-formaldehyde Polymers,” *Springer-Verlag. Berlin*, 12-647 (1986).
7. N-G. Yun, Y-C. Kim, S-K. Chung and B. Jung, “*Polymer (KOREA)*,” 438-444 (1995).
8. 박종규, 이진용, 윤병일 “핏치/CVI계 및 페놀/CVI계를 Matrix로 하는 탄소/탄소 복합재료의 마찰특성 연구,” *Kor. J. of Mater. Research*, **6(10)**, 979-985 (1996).
9. K-W. KIM, S-H. JUNG, Y-S. LIM and Y-J. CHUNG, “KOH 활성화에 의한 PAN계 활성탄소섬유의 제조,” *Kor. J. of Mater. Research*, **36(6)**, 577-582 (1999).
10. J-K. PARK, J-Y. LEE, H-S. HA and Y-S. LIM, “메조페이스 핏치계 탄소/탄소 복합재료의 제조 및 마찰마모 특성,” *Kor. J. of Mater. Research*, **35(9)**, 974-980 (1998).