

자동차용 마찰재에 사용되는 페놀수지의 종류에 따른 마찰특성의 영향에 관한 연구

김 성 진 · 홍 영 석 · 장 호

고려대학교 공과대학 재료금속공학부

Effects of the Phenolic Resins in the Automotive Friction Materials on Friction Characteristics

Seong Jin Kim · Young Suk Hong · Ho Jang

Division of Materials Science and Engineering, Korea University

Abstract—Friction characteristics of automotive friction materials according to the types of phenolic resin were investigated by using a pad-on-disk type friction tester. Four different simplified friction materials bound with Bakelite™ and Xylok™ phenolic resin were studied in this work. Two different modes of drag test(constant initial temperature test and constant interval test) were employed to analyze the effects of the binders on friction characteristics. Friction materials containing modified Xylok™ resin showed good heat resistance and friction stability. The results also showed that aramid fiber played important roles in improving friction stability and wear resistance.

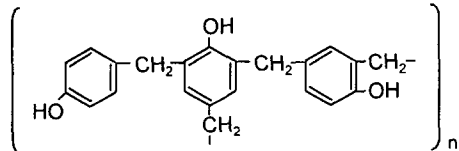
Key words—phenolic resin, friction material, friction characteristics, friction stability, pad-on-disk

1. 서 론

자동차 브레이크 시스템의 핵심 부품인 마찰재는 여러 구성원료가 혼합된 복합재료로서 안전성(safety), 내구성(durability), 안락성(comfort) 등이 요구되며, 다양한 마찰조건 하에서 일정한 마찰계수를 유지하고 우수한 내마모성을 지녀야 한다[1]. 마찰재의 마찰특성을 정확히 파악하기 위해서는 구성원료들의 집중적인 연구가 필요하며, 제동시 나타나는 제반현상과 연관지어 고찰해야 한다.

자동차 브레이크용 마찰재의 결합제(binder)로 사용되는 페놀수지는 내마모성과 내열성이 요구되며, 주로 15~20vol%의 함량이 첨가되어 마찰재의 구성원료를 서로 결합시켜 주는 역할을 한다. 현재 자동차용 마찰재에 사용되는 페놀수지는 주로 노볼락(novolac)계열의 수지와 경화제인 헥사(hexamethylenetetramine)가 혼합된 형태로써 열처리를 통해 결합제로 사용된다[2]. 페놀수지는 산이나 알칼리 촉매에 의해 페놀과 포름알데히드의 축합중합반응으로 얻어지며, 메틸렌 결합(methylene bridge)의 위

치, 경화조건(curing condition), 산도(pH), 촉매의 농도에 의해 페놀수지의 성질이 결정된다. 일반적인 노블락 페놀수지의 구조식은 다음과 같다.



노블락 페놀수지는 과량의 페놀과 포름알데히드에 황산과 같은 강산을 촉매로 열가소성 수지를 제조한 후, 경화제와 함께 열처리공정을 거쳐 제조되므로 2 단계 수지(two stage resin)로 분류된다[3,4]. 최근에는 페놀수지의 내열성과 인성(toughness)을 향상시키기 위해 알킬변성시키거나 교차결합밀도(crosslinking density)를 향상시킨 변형된 열경화성 수지가 개발되고 있다[5,6]. 특히, 자동차용 마찰재에 사용되는 페놀수지는 우수한 고온성질이 요구되며, 다른 원료와 혼합되어 안정된 마찰계수를 유지해야 한다.

본 연구에서는 자동차용 마찰재의 결합제로 널리 사용되는 Bakelite™ 수지와 Xylok™ 수지를 이용하여 마찰재를 제조한 후, pad-on-disk 형태의 마찰시험기를 이용하여 온도에 따른 영향과 마찰특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 마찰재는 충전제(filler), 고체윤활제(solid lubricant), 마찰조절제(friction modifier), 강화섬유(reinforcing fiber)와 두 종류의 결합제(binder)를 혼합

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

Raw materials	BF1	BF2	XF1	XF2
Phenolic resin, Bakelite™	30	20	-	-
Phenolic resin, Xylok™	-	-	30	20
Aramid fiber, Kevlar™	-	10	-	10
K ₂ O ₈ TiO ₂ , Tismo-D™	20	20	20	20
BaSO ₄ , BA™	45	45	45	45
Graphite, SGS3083™	5	5	5	5
Total	100	100	100	100

하여 마찰재를 제조하였다.

마찰재의 제조공정은 예비성형, 본성형, 열처리(curing)의 작업순서로 제작하였으며, 구체적인 조건은 생략하였다[7]. 본 연구에서 사용된 시편들의 구성원료와 조성은 Table 1에 나타내었으며, Fig. 1에 SEM 조직사진을 나타내었다. BF1과 XF1은 두 종류의 수지의 마찰특성을 고찰하기 위해 제조하였으며, BF2와 XF2는 아라미드 섬유 영향의 고찰하기 위해 제조하였다.

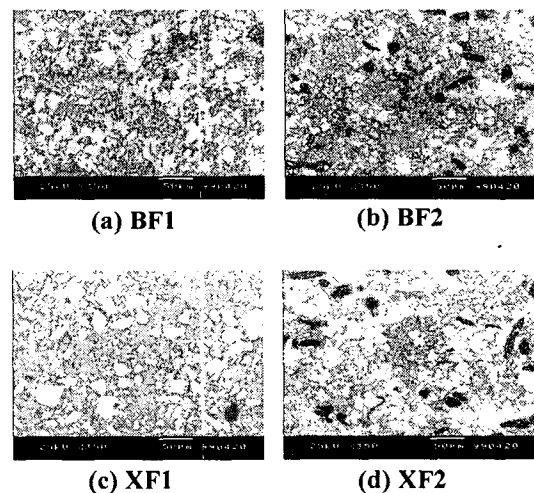


Fig. 1. SEM micrographs(secondary electron image) of friction materials bound with Bakelite™(a), (b) and Xylok™(c), (d) resin.

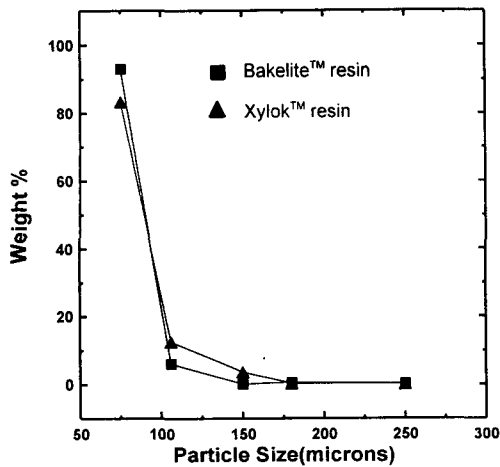


Fig. 2. Weight percent particle size distributions for Bakelite™ resin and Xylok™ resin.

모든 제조공정을 거친 마찰재의 물성치를 고찰하기 위해 경도(Rockwell hardness), 기공률(porosity), 밀도(bulk density)를 측정하였다. 입도 분석용 체(Sieve, ASTM E11 specification)를 이용하여 페놀수지의 입도 크기에 따른 무게분포를 고찰하였다. Fig. 2에 나타내었듯이 Bakelite™ 수지가 Xylok™ 수지보다 미세한 입도(75 μm 이하)에서 높은 분포를 나타냈으며, 미세한 Bakelite™ 수지를 사용한 마찰재가 높은 기공률을 나타내었다[8]. 이와 같이 페놀수지의 입도차이와 강화섬유의 유무는 마찰재의 재료적 특성에 상당한 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다(Table 2).

마찰시험기에 장착되는 시편의 크기는 1cm×1cm×0.7cm이며, 마찰재의 상대재는 상용화되어 있는 회주철의 로터를 주물가공하여 마찰시험기에 장착할 수 있도록 6cm의 직경과 2.5cm의 두께로 제작하였다.

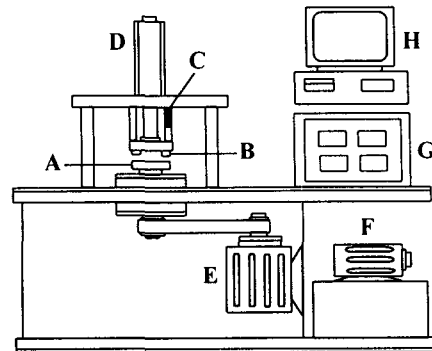


Fig. 3. Schematic diagram of pad-on-disk type friction tester.

A: Friction material specimen, B: Disk specimen, C: Load cell, D: Pressure cylinder, E: Driving motor, F: Motor for oil pressure, G: Electronic control panel, H: Data acquisition PC

페놀수지의 종류에 따른 마찰재의 마찰특성을 고찰하기 위해 pad-on-disk 형태의 정속 마찰시험기(Fig. 3)를 이용하였으며, 두 가지 시험방법을 채택하였다. 일정 초기온도(constant initial temperature)시험은 50℃의 초기제동온도(IBT)에서 300초 동안 800 rpm의 속도와 10kgf/cm²의 가압력으로 10회의 반복된 끌기시험을 하였으며, 일정 시간간격(constant interval)시험은 동일 제동 조건에서 30초의 시간 간격으로 50초 동안 10회의 연속적인 끌기시험을 하였다.

고온에서의 열분해 특성을 분석하기 위해 열분석기(thermal analyzer, Netzsch STA 409 EP)를 이용하여 온도에 따른 영향을 고찰하였다. 마찰계수를 환산하기 위해 필요한 토크량(torque)은 load cell를 이용하여 측정하였으며, 회전하는 상대디스크의 온도는 적외선 온도측정기(infrared heat tracer, 3M IR-16)를 사용하였다.

Table 2. Physical properties of friction materials used in this study

Properties	BF1	XF1	BF2	XF2
Hardness, HR-S	103.1	103.1	68.63	73.09
Porosity, %	10.48	7.55	33.30	27.08
Bulk density, g/cm ³	3.802	3.559	2.911	3.258

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 온도에 따른 마찰계수의 영향

온도에 따른 마찰계수의 변화를 고찰하기 위해 50℃의 초기제동온도에서 300초 동안 끌기시험을 하였다. Bakelite™ 수지와 Xylok™ 수지로 제조한 시편 BF1 과 XF1 의 온도에 따른 마찰계수의 분포를 Fig. 4 에 나타내었다. 두 시편 모두 페놀수지가 녹기 시작하는 80℃ 무렵에서 순간적인 마찰계수의 감소현상을 나타냈으며, Bakelite™ 수지를 사용한 시편 BF1 은 온도상승에 따라 급격한 마찰계수의 감소현상을 나타냈다. 강화섬유를 첨가하지 않은 시편에서 나타난 마찰계수의 증가현상은 stick-slip 에 의한 강한 adhesion wear 의 특성[9]이라고 평가되며, 온도상승에 따라 표면막(surface film)이 쉽게 분해되어 마찰계수를 유지하지 못하는 것이라고 판단된다. 그러나 Xylok™ 수지를 사용한 시편 XF1 은 BF1 에 비해 온도상승에 따라 비교적 완만한 마찰계수의 분포를 보여주었으며, 특히 고온에서 마찰계수의 변화가 작게 나타났다. 마찰계수의 감소현상은 250℃ 이상에서 발생하는 페놀수지와 유기질 재료의 열적분해와 그에 따른 기체발생에 기인하는 것으로 판단된다.

일반적으로 유기질 원료와 페놀수지는 상대재와 마찰시 저온에서도 열적 손상을

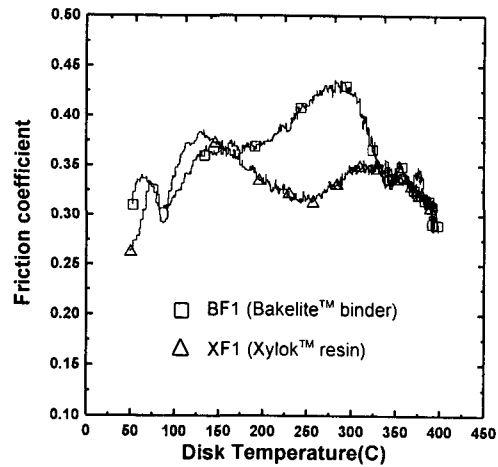


Fig. 4. The variation of friction coefficient as a function of disk temperature.

받게 되며, 마찰계면의 온도가 300℃ 이상으로 상승하게 되면 쉽게 탄소로 변형되고 다시 산화물인 이산화탄소로 변성된다 [10,11]. 이러한 열분해 현상을 고찰하기 위해 각각의 원료들과 시편 BF1, XF1 에 대해 열분석을 시행하였으며, 그에 따른 TGA(thermogravimetric analysis) 분석결과를 Fig. 5 에 나타내었다. 페놀수지의 TGA 곡선은 300℃ 무렵에서 무게변화를 일으키기 시작하여 600℃의 온도에서는 50% 이상이 분해된다. 페놀수지의 열분해는 밀도의 변화와 수축, 기공형성 등으로 나타나며, 440℃ 이상에서는 메틸렌 결합의 분해로 인해 숯(char)의 형태로 변형된다[3]. Xylok™ 수지는 크실렌(*p*-xylylene)과 함께 알킬변성되어 메틸렌 결합의 내산화성을 증가시킨 열경화성 수지[6]로서 Fig. 5(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 더 높은 열분해 온도구간을 나타내었다. Xylok™ 수지를 사용한 마찰재가 350℃ 이상에서는 열분해되어 마찰계수가 감소하지만 상대적으로 완만한 마찰계

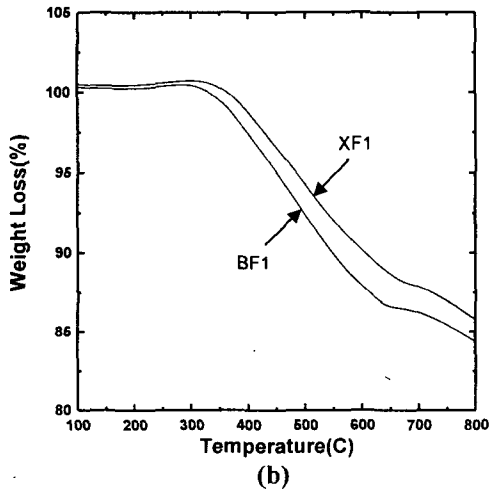
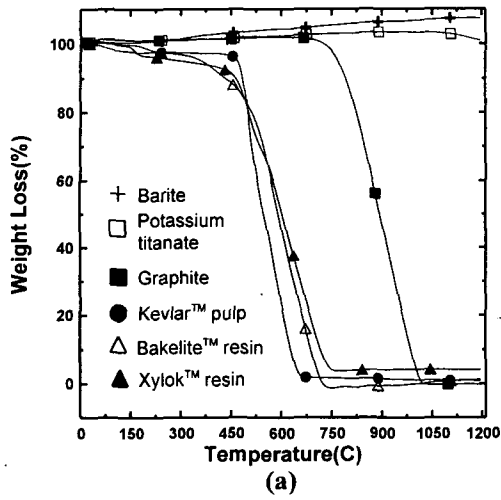


Fig. 5. The weight loss of (a) raw materials and (b) friction materials as a function of temperature.

수의 분포를 나타낸 것은 이러한 Xylok™ 수지의 내열 특성에 기인된다고 판단된다. 그러나, 페놀수지의 종류에 따른 마찰계수의 차이는 강화섬유를 첨가하였을 경우 거의 나타나지 않았으며, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 온도상승에 따라 우수한 마찰계수의 안정성을 나타냈다. 자동차용 마

찰재의 강화재로 첨가되는 아라미드 섬유는 2mm의 단섬유로서 마찰시 쉽게 마찰 표면과 평행하게 배열되어 강한 윤활막 (transfer film)을 형성한다. 또한, 다른 구성 원료와 강한 결합력(bridging action)을 유지하며, 편석(segregation)을 방지하여 마찰재의 강도를 증가시킨다[9,12,13,14]. 이러한 아라미드 섬유의 역할로 인해 시편 BF2와 XF2는 온도상승에도 불구하고 안정된 마찰계수의 분포를 나타내었다.

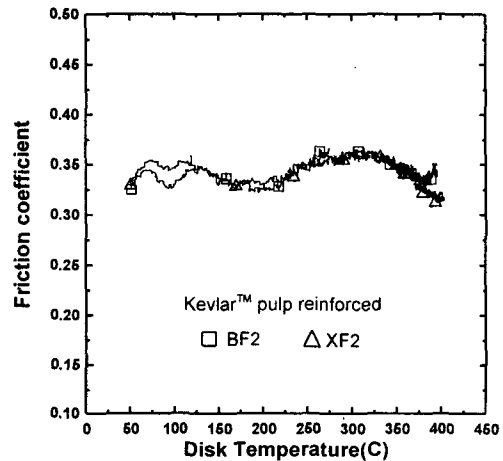


Fig. 6. The variation of friction coefficient as a function of temperature for friction materials reinforced with Kevlar™ pulp.

3-2. 끝기시험시 마찰계수의 안정성

일정 초기온도 시험과 일정 시간간격 시험을 통해 끝기시험시 나타나는 마찰계수의 변화량을 고찰하였다. 전자는 평지에서 나타나는 제동조건을 모사하기 위해 반복적인 시험을 하였으며, 후자는 비탈길에서 나타나는 제동조건을 모사하기 위해 연속적인 시험을 시행하였다.

마찰계수의 안정성(friction stability)이란 다양한 마찰조건 하에서 마찰계수가 일정하

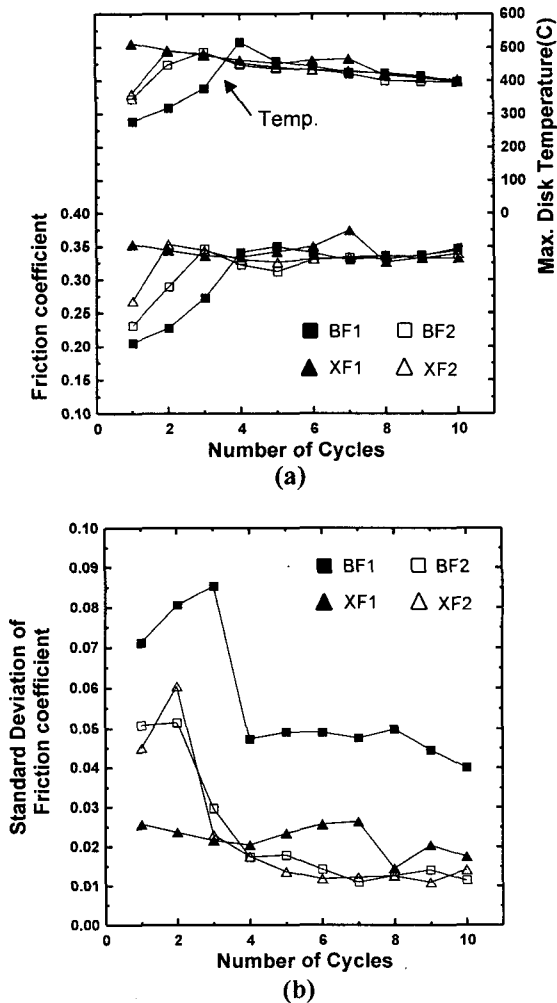


Fig. 7. The variation of friction coefficient, max. temperature(a), and standard deviation of friction coefficient(b) as functions of cycles under constant initial temperature test.

게 유지되는 정도를 지칭하며, 일반적으로 마찰계수들의 표준편차(standard deviation)로 그 안정도를 나타낸다[1]. 마찰계수의 표준편차가 클 경우에는 제동시 운전자가 전방으로 치우치거나 지나치게 밀리는 느낌을 받게 되므로 승차감에 좋지 않은 영향을 받게 된다.

일정 초기온도 시험시 반복횟수에 따른 마찰계수의 분포와 각각의 최대온도를 Fig. 7(a)에 나타내었으며, 그에 따른 표준편차의 변화량을 Fig. 7(b)에 표시하였다. Fig. 7에 표시된 마찰계수는 800rpm의 속도와 10kgf/cm²의 가압력 하에서 300초 동안 끌기시험한 평균값이며, 불균일한 초기 2%를 제외하였다. 내열성이 우수한 Xylok™를 결합제로 사용한 시편 XF1과 XF2는 Bakelite™수지를 사용한 시편보다 쉽게 안정된 마찰계수의 수준으로 접근하였으며, 우수한 마찰계수의 안정성을 보였다. 특히, Bakelite™수지를 사용한 시편에 강화섬유가 첨가되었을 경우에는 향상된 마찰계수의 안정성을 나타내었다.

일정시간 간격으로 제동시 나타나는 마찰 특성을 고찰하기 위해 30초 간격으로 50초 동안 10회의 끌기시험을 하였다. Fig. 8(a)에 지속적인 끌기시험시 나타나는 마찰계수의 변화량과 제동시 초기온도와 최종온도를 각각 표시하였다. Bakelite™수지를 사용한 시편 BF1은 초기제동온도가 약 250°C가 되었을 때 마찰계수의 감소현상(fading)을 나타냈으며, Xylok™수지를 사용한 시편 XF1은 300°C의 초기온도에서 감소현상을 나타냈다. 특히, Fig. 8(b)와 (c)에서 볼 수 있듯이, 페놀수지에 의해 형성된 표면막은 약한 결합력을 지니므로 온도상승으로 인해 쉽게 분해되어 불규칙한 마찰계수의 분포를 나타내었다. 또한, 새롭게 형성된 표면막은 다시 마찰계수를 안정화시키며, 이와 함께 마찰계수의 표준편차도 큰 폭으로 상승하였다가 감소하는 반복적인 형태를 볼 수 있었다.

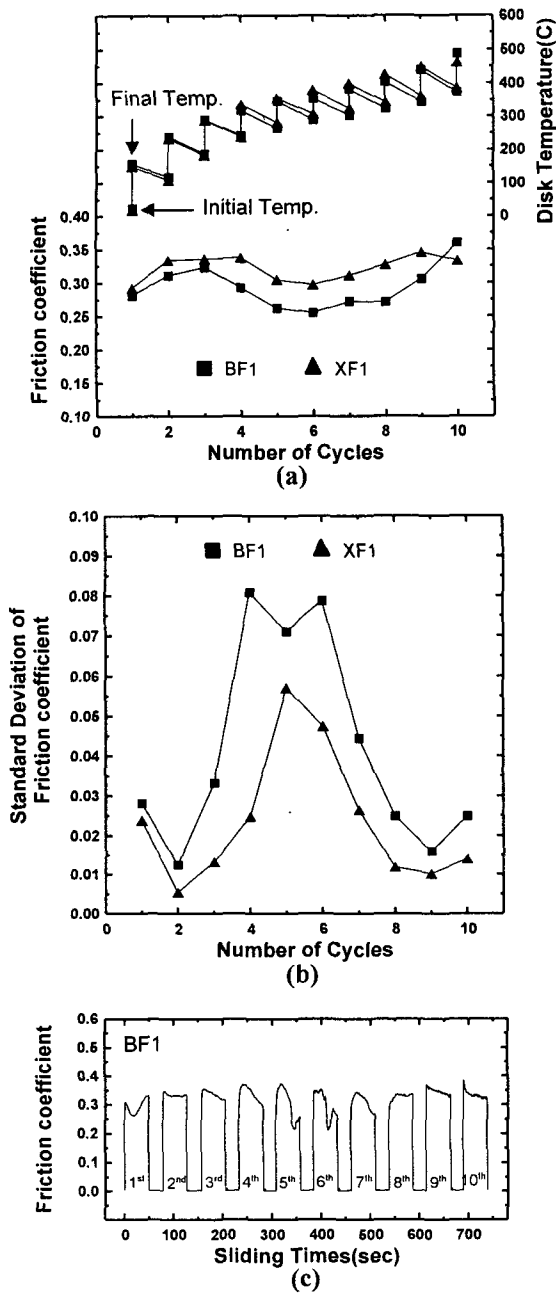


Fig. 8. The variation of friction coefficient, temperatures(a), and standard deviation of friction coefficient(b) as functions of cycles under constant interval test. (c) The change of friction coefficient as a function of sliding time under constant interval test.

3-3. 페놀수지에 따른 마찰재의 마모율

끝기시험시 나타나는 마찰재의 마모율을 고찰하기 위해 표면균일화 처리를 마친후 초기시편의 두께와 마찰시험후 시편의 두께를 측정하였다. 마모율은 밀도, 마모된 부피(volume loss), 시험시간(application time)을 이용하여 시간에 따른 마모량(weight loss/times)으로 환산하였다. Fig. 9에 일정 초기온도 시험과 일정 시간간격 시험시 마찰재의 마모율을 나타내었다. Xylok™ 수지를 사용한 시편이 Bakelite™ 수지를 사용한 시편보다 높은 마모율을 나타내었다. 이러한 현상은 기공률이 낮은 시편 XF1이 마찰계면에서 발생하는 마찰열을 흡수하지 못하고 지속적으로 열적 손상을 받기 때문 [15]에 나타난 결과라고 평가되며, 특히 높은 초기 제동온도에서 연속적인 시험을 한 경우에서 높은 마모율을 나타내었다. 그러나, 10vol%의 아라미드 섬유를 첨가한 시편 BF2와 XF2의 경우 마모율이 감소하는 경향을 보여 주었다. 일반적으로 아라미드 섬유를 첨가한 시편은 250~350℃의 온도구간에서 마모율이 향상된다고 보고된 바 있으며 [16], 25vol% 이상의 아라미드가 첨가되

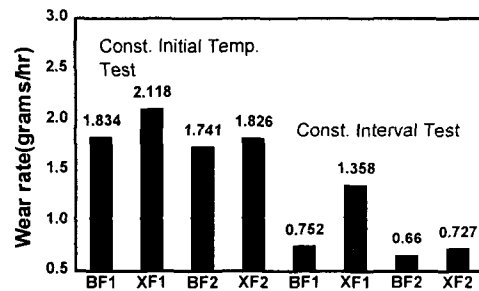


Fig. 9. The wear rate of friction materials under constant initial temperature test and constant interval test.

었을 경우에는 오히려 섬유들이 마찰계면에서 상대 윤활막을 손상시키는 abrasive 역할을 함으로써 마모율을 증가시킨다고 알려져 있다[13]. 강화섬유를 첨가하였을 경우 마모율이 감소하는 현상은 마찰계면에 형성되는 윤활막(transfer film)과 관계가 있다. 아라미드 섬유로 강화시킨 시편은 부드러운 표면상태를 유지하며, 계면에서 형성되는 wear debris에 의해 강한 윤활막을 형성한다[12,16]. 이러한 윤활막은 윤활제(lubricant)와 유사하게 상대 디스크로부터 쉽게 탈착되지 않고 마찰계면에 남아 시편의 마모율을 감소시키는 역할을 한다.

4. 결 론

Pad-on-disk 형태의 마찰시험기를 이용하여 페놀수지의 종류에 따른 자동차용 마찰재의 마찰특성을 고찰하였다. 마찰재에 함유되는 결합제와 강화섬유는 마찰재의 재료적 특성과 마찰특성을 결정하는 중요한 구성원료임을 알 수 있었다. Xylok™ 수지를 사용한 마찰재는 강화섬유를 첨가하지 않았을 경우 상대적으로 우수한 열적특성과 마찰특성을 나타냈지만, 강화섬유를 첨가하였을 경우에는 결합제와 무관하게 일정한 마찰계수의 안정성을 확인할 수 있었다. 또한 강화섬유를 제외하고 Xylok™ 수지로 제조된 마찰재는 우수한 내열성과는 달리 마모면에서는 취약한 결과를 나타내었으나, 강화재를 첨가하였을 경우에는 강한 윤활막을 형성함으로써 향상된 마모율을 나타냈다. 따라서 강화섬유를 첨가하여 마찰재를 제조할 경우 경

화시간이 짧고 가격이 저렴한 Bakelite™ 수지를 사용하는 것이 경제적이라고 판단되며, 고온마찰특성이 요구되는 경우에는 Xylok™ 수지가 적합하다고 평가된다.

후 기

본 연구는 1998년도 한국과학재단 지원 특정기초연구(과제번호: 98-0200-02-01-3)에 의한 결과의 일부입니다. 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김성진, 장 호, “자동차 제동시 나타나는 마찰재의 마찰특성에 관한 연구(II. 비석면계 유기질 마찰재와 반금속 마찰재의 마찰특성 비교),” 한국윤활학회지, 제 13권, 제 3 호, pp.10-19, 1997.
2. Gedoran, Facts about Friction, Chap.16, pp. 167, Desktop, Croydon, 1995.
3. J. Wiley, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol.10, John Wiley & Sons, 1969.
4. J. C. Salamone, Polymeric Materials Encyclopedia, vol.7, CRC press, 1996.
5. J. J. Mcketta, W. A. Cunningham, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, vol.2, Marcel Dekker, 1977.
6. A. Knop, W. Scheib, Chemistry and Application of Phenolic Resins, vol.3, Springer-Verlag, NewYork, 1979.
7. 김성진, 최낙천, 장 호, “습도에 따른 자동차용 마찰재의 마찰특성에 관한 연구,” 제 28 회 추계윤활학회 학술대회, pp.323-329, 1998.

8. J. S. Hirschhorn, Introduction to Powder Metallurgy, pp.38-46, The Colonial Press, 1969.
9. S. K. Sinha, S. K. Biswas, "Friction and Wear Behaviour of Continuous Fibre as Cast Kevlar-Phenolic Resin Composite," Journal of Materials Science, vol.27, pp.3085-3091, 1992.
10. M. G. Jacko, R. T. DuCharme, "Simulation and Characterization of Used Brake Friction Materials and Rotors," SAE Transactions, 730191, pp.746-754, 1973.
11. T. Liu, S. K. Rhee, "High Temperature Wear of Semimetallic Disk Brake Pads," Wear, vol.46, pp.213-218, 1978.
12. T. Kato, A. Magario, "The Wear of Aramid Fiber Reinforced Brake Pads: The Role of Aramid Fibers," Tribology Transactions, vol.37, pp.559-565, 1994.
13. A. Bolvari, S. Glenn, R. Janssen, C. Ellis, "Wear and Friction of Aramid Fiber and Polytetrafluoroethylene Filled Composites," Wear, vol.203-204, pp.697-702, 1997.
14. P. Gopal, L. R. Dharani, F. D. Blum, "Hybrid Phenolic Friction Composites Containing Kevlar Pulp," Wear, vol.193, pp.199-206, 1996.
15. Y. Yamashita, H. Asano, M. Kawase and K. Iwata, "High Performance Asbestos-Free Friction Material for Disk Brake Pads with The Controlled Grain Structure," SAE Transactions, 890861, pp.962-969, 1989.
16. A. E. Anderson, "Fibres in Friction Materials Symposium," SAE Proceedings, 1987.