

고체윤활막 형상에 따른 마찰특성의 변화에 관한 연구

임 현 우 · 장 호

고려대학교 재료금속공학부

A Study of Friction Characteristics according to the Morphology of Solid Transfer Film

Hyun Woo Lim · Ho Jang

Division of Materials Science and Engineering, Korea University

Abstract – Tribological properties of friction materials containing different volume ratios of solid lubricants (graphite and MoS₂) were studied using a pad-on-disk type friction tester. Morphology and thickness of the friction film were carefully examined to correlate the friction performance with the property of the friction film. Results showed that the friction materials containing 16vol. % of graphite and 5 vol. % of MoS₂ exhibited best friction stability among others. In particular, the thickness of the friction film decreased as the amount of MoS₂ increased and severe friction oscillation was observed when the friction material contained MoS₂ only (21 vol. %). Microscopic observations and friction tests suggested that the coherent thick transfer film improved the friction stability.

Keywords—Transfer film, Friction stability, Solid lubricants.

1. 서 론

자동차의 제동 시 온도상승과 함께 물질의 전이(materials transfer)가 이루어진다. 전이된 물질은 마찰재와 로터 사이의 계면에서 막의 형태로 존재하게 되며 이를 윤활막(solid transfer film)이라 부른다. 일반적으로 자동차용 마찰재의 마찰특성은 로터 표면에 형성되는 윤활막의 특성에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1-3]. 균일하고 안정된 윤활막의 형성은 로터 표면의 asperity 와 wear track 의 영향을 최소화하여 마모량 감소와 마찰계수의 안정성(friction stability)을 향상시킨다[4-6].

윤활막의 형성을 좌우하는 주된 인자는 고체윤활제(solid lubricant), 응착(adhesion), 표면거칠기(surface roughness)가 있다. 또한

연마제의 종류와 함량도 윤활막의 형성에 중요한 영향을 미친다[7,8]

고체윤활제는 마찰계수를 조절하고 내마모성을 향상시키며 소음을 감소시키는 역할을 한다. 일반적으로 자동차용 마찰재에 사용되는 고체 윤활제는 분말 형태로 되어 있는 흑연(graphite), MoS₂, Sb₂S₃, ZnS, CuS 와 일부에서는 pitch 와 cokes 도 사용되고 있다.

흑연과 MoS₂ 는 동일한 층상구조(lamellar layer structure)를 가지며, 각 층간 결합은 약한 Van der -Waals 결합을 이루고 있다. 이들 결합은 작은 전단응력에도 쉽게 분해되어 윤활제로서의 역할을 하며, 흑연은 상대적으로 습도가 높은 상온에서 향상된 윤활효과를 나타낸다. 또한 마찰 계면의 습기, 탄화수소등과 함께 더욱 더 향상된 윤활 효과를

나타내며 깨끗한 마찰 계면에서는 오히려 마찰계수가 감소하는 것으로 알려져 있다. 상온과 500°C 사이의 온도 구간에서는 마찰 계면의 습기와 탄화수소가 분해되기 때문에 윤활성능이 저하되고, 700°C 이상의 온도에서는 산화되어 CO 가스 또는 CO₂ 가스가 발생된다.

MoS₂ 는 S-Mo-S 는 강한 공유결합을 하나 S-S 결합이 약한 결합을 지니고 있어 쉽게 벽개면(cleavage plane)을 형성하는 것으로 알려져 있다. 마찰 계면이 깨끗할 때 좋은 윤활성능을 나타내며 이 물질은 370°C 에서 산화가 일어나기 시작하여, 560°C 이상의 온도에서는 급격히 산화가 일어나는데, 마찰 계면에 습기나 산소 등의 이물질이 있으면 마찰계수가 증가하는 것으로 알려져 있다[10-12]

응착에 의한 윤활막의 성장은 마찰 시 로터 표면의 홈에 마찰재로부터 분리된 성분(transfered particles)이 압축응력에 의해 물리적으로 채워지거나(physical trapping) 온도상승에 따른 각 구성 성분간의 화학작용으로 인해 이루어지게 된다[7].

표면 거칠기가 윤활막의 형성에 미치는 영향은 그 거칠기의 정도가 작을수록 윤활막의 형성에 유리하나 거칠기가 매우 작은 매끈한 표면의 경우는 오히려 윤활막의 형성에 적합하지 않으며, 마모량의 증가를 수반하는 것으로 알려져 있다[8].

윤활막의 파괴(transfer film failure)는 마찰 시 지속적으로 윤활막에 가해지는 열응력(thermal stress), 전단응력(shear stress), 압축응력(compressive stress) 등에 의해 윤활막 형성에 기여하는 성분인 고체 윤활제가 열분해 되어 발생하거나, 결합제로 사용되는 페놀수지가 열적 손상을 받아 구성 원료간의 결합력의 약화(loss of cohesion)를 초래하여 발생하기도 한다[2].

본 연구에서는 로터에 형성된 고체윤활막의 형상이 마찰특성의 변화에 미치는 영향을 고찰하기 위해 마찰재의 기본원료 중에서 고체 윤활제인 흑연과 MoS₂ 의 상대량을 변화시켜가며 총 5 개의 마찰재 시편을 제조하여 pad-on-disk 형태의 정속마찰시험기를 이용하여 실험하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 마찰재 시편은 강화섬유, 페놀수지, 연마제, 충전재의 함량을 고정하고 2 가지 고체윤활제의 상대량을 변화시키며 총 5 개의 시편을 제작하였다. 고체 윤활제는 흑연(graphite)과 몰리브덴이황화물(MoS₂)을 사용하였고, 총 고체윤활제의 함량이 21vol.%가 되도록 하였다. 본 연구에 사용된 마찰재 시편의 조성과 경도를 Table.1 에 나타내었다.

마찰재 시편의 제조는 원료의 계량 및 혼합, 열성형, curing 과 연마를 통해 시편을 완성하였으며, 자세한 공정은 이미 발표된 바 있다[13].

끌기 및 마모시험은 pad-on-disk 형태의 정속마찰시험기로 시험하였다. 마찰시험기에 사용된 시편의 크기는 가로 2cm, 세로 2cm, 높이 0.7cm 이며 마찰재의 상대재는 지름 12cm, 두께 2.5cm 로 주물 가공한 회주철 로터를 마찰시험기에 장착할 수 있도록 제작하였고, 윤활막의 두께를 측정하고자 wear track 의 중심부위에 회전중심에서 4cm 떨어진 지점에 가로 1cm, 세로 1cm, 높이 2.5cm 직육면체의 형태로 두개의 구멍을 레이저가공을 통해 제조하였다. 또한 미세구조가 동일한 다른 로터를 구멍과 동일한 크기의 두개의 삽입물(insert)을 레이저가공을 통해 제조하여 구멍에 삽입한 후 320grit 의 연마지로 polishing 하여 높이차가 발생하지 않도록 하였다. 각각의 끌기 시험 시 다이얼 게이지를 통해 삽입물과 로터 사이의 높이차가 3μm

Table 1. Composition and hardness of the friction materials used in this work[vol.%]

Specimen ID.		SL1	SL2	SL3	SL4	SL5
Fiber	Aramid fiber			5		
	Steel fiber			4		
	Mineral fiber			6		
Resin	Unmodified.			6		
	Modified.			64		
Abrasive	MgO			3		
	ZrSiO ₄			2		
Filler	Cashew dust			8		
	Rubber			76		
	Vermiculite			4		
	BaSO ₄			20		
	Ca(OH) ₂			4		
	Steel powder			3		
Solid lubricant	Graphite	21	16	105	5	0
	MoS ₂	0	5	105	16	21
Hardness		67	75	70	77	68

이내가 되도록 하였다. 실제로 금속반사현미경의 고배율(840 배)로 확인한 결과 높이 차는 거의 없으며 삽입물과 주위 로터와의 틈새(gap)도 10 μ m 이내가 됨을 알 수 있었다. 가공한 로터와 삽입물을 Fig. 1 에 나타내었다.

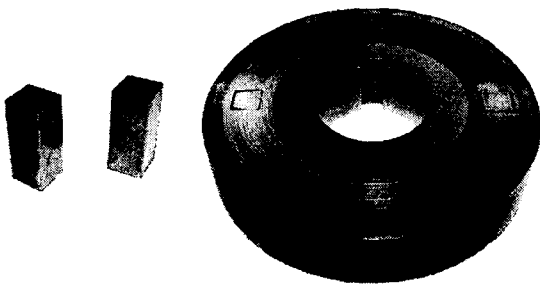


Fig. 1. Photographs of inserts and rotor.

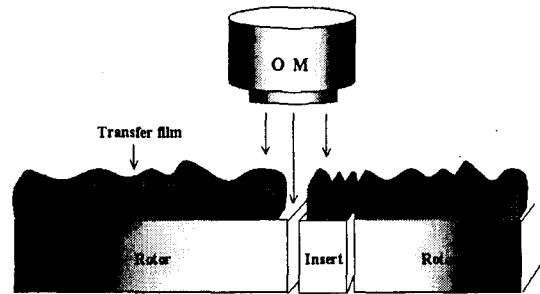


Fig. 2. Thickness measurement method used in this study.

윤활막의 두께측정은 금속반사현미경의 고배율(840 배)을 이용하여 측정하였다. 먼저 840 배로 시편을 관찰할 경우 미세조절 knob의 한 눈금은 실제 시편에서 14.7 μ m 에 해당함을 눈과 표준시편과의 환산(calibration)을 통해 알 수 있었으며, 가공한 로터의 틈새주위(gap)를 관찰하여 기지표면과 생성된 윤활막의 높이차를 현미경상의 미세조절 knob의 눈금수로 환산 함으로서 윤활막의 두께를 측정하였다. 측정상의 오차를 줄이기 위해 총 10 지점을 측정하였고 평균값과 오차값(SD:standard deviation)을 기록하였다. 윤활막 두께측정에 관한 대략적인 방법을 Fig. 2 에 나타내었다.

원료혼합의 균일도, 섬유류의 해면여부, 그리고 마찰시험이 끝난 후의 마찰표면은 광학현미경과 SEM 을 사용하여 관찰하였다. 원료의 혼합상태 및 열처리의 균일성을 확인하기 위하여 Rockwell 경도기(Akashi Rockwell ARK-600, S scale)를 사용하여 각 시편의 상, 하, 좌, 우 및 중앙의 다섯 지점을 측정하였다. 온도는 비접촉식 적외선 온도계(infrared heat tracer, 3M IR-16)로 로터의 온도를 측정하였다. 마찰시험의 순서는 Table 2 에 나타내었으며, 예비실험을 통하여 윤활막 형성이 가장 용이하였던 시험조건을 택하여 표준 시험 모드로 채택하였다.

Table 2. Experimental procedure used in this work

Leveling	(0.20Mpa, 0.63m/s, 2~3sec)
Burnishing	(0.82Mpa, 6.9m/s, 600sec)
Dragging	(0.82MPa, 6.9m/s, 600sec) 10sec drag, 10sec duration

3. 실험 결과

3-1. 마찰계수의 거동

고체윤활제의 상대량 변화에 따른 마찰계수의 거동을 고찰하기 위해 시간에 따른 마찰계수와 온도분포를 Fig. 3 에 나타내었다. 흑연만 사용한 SL1(Fig. 3(a))은 전체 마찰재 시편 중에서 마찰계수의 감소가 가장 빠르게 나타났으며(100 초), 그 때의 온도 또한 가장 낮았다(150°C). 온도가 상승함에 따라 마찰계수 진폭의 변화($\Delta\mu$:Max-Min)와 torque oscillation(끌기 시험의 각 10 초 구간 내에서의 마찰계수의 변화)도 심하였다. 흑연의 상대량이 많은 SL2(Fig. 3(b))는 5 개 마찰재 시편 중에서 마찰계수의 진폭의 변화가 가장 작았으며, 마찰계수의 수준도 가장 높게 유지되었다. torque oscillation 도 가장 작았다. 흑연과 MoS₂ 의 상대량이 같은 SL3(Fig. 3(c))의 경우 비교적 초기부터 마찰계수의 감소가 나타났으며(120 초), 온도가 상승함에 따라 마찰계수의 진폭의 크기가 심화되었다. MoS₂ 의 상대량이 많은 SL4(Fig. 3(d))의 경우 끌기의 전 영역에서 torque oscillation 의 정도가 심화되었으며, 고체윤활제로 MoS₂ 만 사용된 시편 SL5(Fig. 3(e))는 전체 마찰재 시편 중 가장 마찰계수 진폭의 변화와 torque oscillation 의 정도가 심하였다.

3-2. 마찰표면의 형상

고체윤활제로 흑연만 첨가되었던 SL1(Fig. 4(a))은 윤활막이 로터의 전 표면영역에 걸쳐 비교적 균일하게 생성되었으나 로터와 삽입물(insert)사이의 틈새(gap)에서는 균일한 성장을 하지 못하였다. 흑연의 상대량이 많은 SL2(Fig. 4(b))는 가장 안정되고 균일한 윤활막이 형성되었으며, SL3(Fig. 4(c))는 윤활막의 성장이 균일하지 못했다. SL4(Fig. 4(d))는 윤활막의 붕괴가 로터 전 영역에 걸쳐 불균일하게 형성되었으며, 틈새에서도 부분적인 윤활막의 성장이 관찰되었다. SL5 는 마찰표면의 형상이 SL4 와 크게 다르지 않았다. Fig. 4 에서 보듯이 흑연의 상대량이 많은 SL2(Fig. 5(a))가 마찰표면이 균일하고 안정적이었으며, MoS₂ 만이 첨가된 SL5(Fig. 5(b))는 로터의 전 표면영역에 걸쳐 wear track 이 관찰되었으며, 윤활막의 형상 또한 균일하지 못하였다.

4. Discussion

윤활막의 성장(transfer film growth)과 안정성 유지를 위해서는 마찰 시 온도상승에 따라 고체윤활제의 기능이 지속되어야 하며, 마찰재에서 이탈된 성분이 로터에 강하게 고착되어야 한다. 또한 이탈된 성분간에서 강한 화학적 결합(chemical cohesion)을 이루어야 추가적인 윤활막의 성장이 가능하며, 열응력과 압축응력을 받아 윤활막의 강도가 약해지면 연마제에 의해 제거됨으로써 추가적인 윤활막 성장을 위한 근원(source)이 제공되어야 지속적인 윤활막의 유지가 가능하다. 충분히 성장한 윤활막은 마찰 시 외부로부터 로터에 가해지는 열응력, 압축응력, 전단응력 등을 완화시키는 능력(load carrying capacity)이 윤활막의 두께가 얇은 경우보다 크다. 따라서 본 연구에서는 끌기 시험의 온도가 같은 영역(150°C~200°C)에서 각 마찰재 시편의 마찰계수 진폭(최고값과 최저값의 차

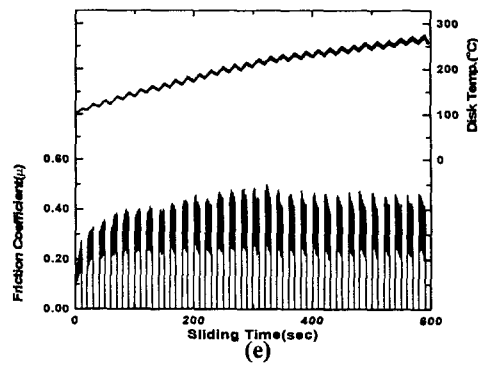
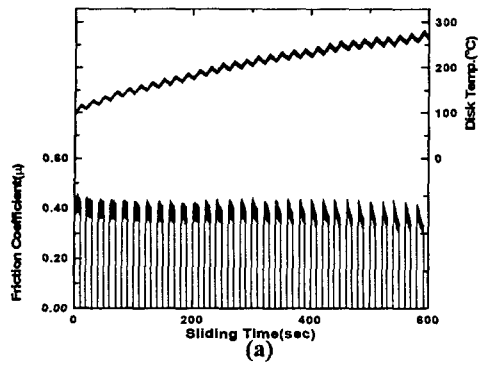
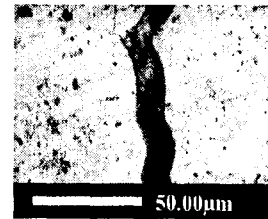
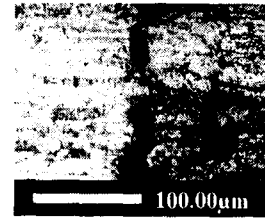
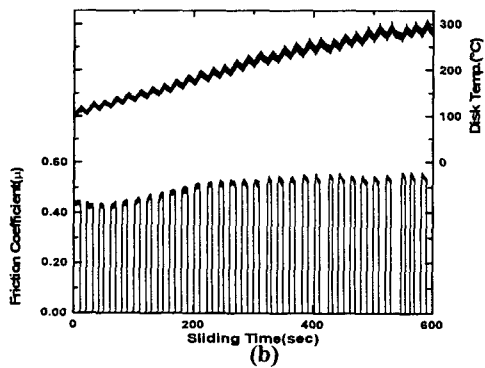
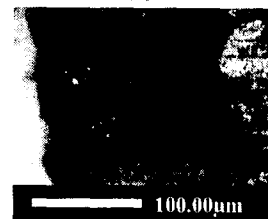
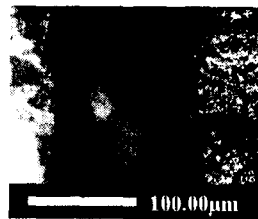
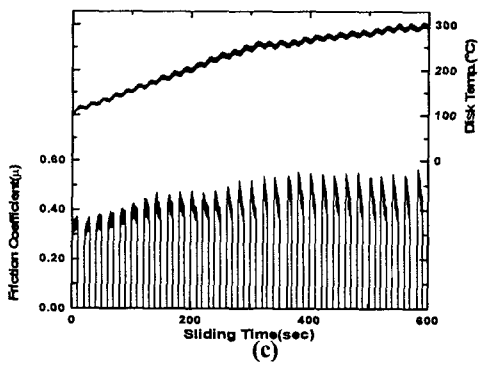


Fig. 3. Coefficient of friction and disk temperature as a function of dragging time for each friction material:(a) SL1, (b) SL2, (c) SL3, (d) SL4, (e) SL5.



(a)

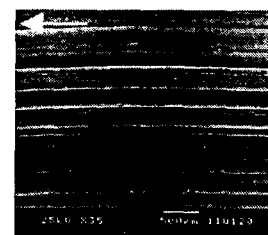
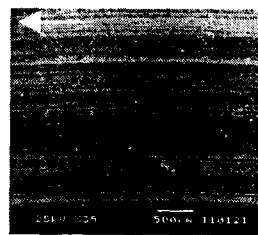
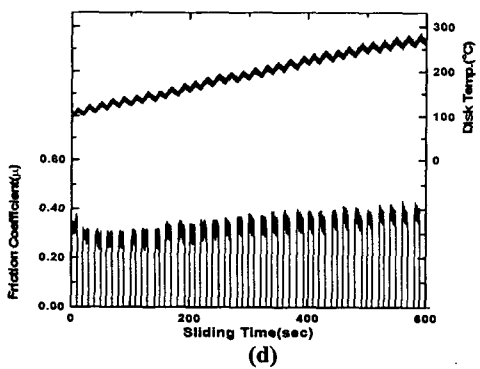
(b)



(c)

(d)

Fig. 4. Optical micrographs of gap between rotor and insert : (a) SL1, (b) SL2, (c) SL3, (d) SL4.



(a)

(b)

Fig. 5. SEM micrographs of rubbing surfaces (a) SL2, (b) SL5. The arrows show sliding direction.

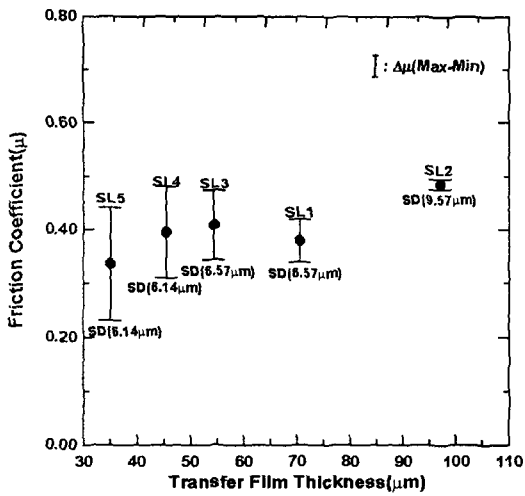
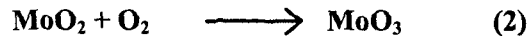


Fig. 6. Friction coefficient deviation ($\Delta\mu$: Max-min) as a function of transfer film thickness.

과 평균마찰계수와 윤활막 두께와의 연관성도 고찰해 보았다.

고체윤활제로서 흑연(graphite)만 첨가한 시편 SL1 은 Fig. 3(a)에 나타냈듯이 끌기의 초기부터 마찰계수의 감소가 나타나는데 이는 온도가 상승함에 따라 흑연과 함께 윤활성능에 도움을 주었던 수증기 입자나 탄화수소등이 증발되어 나타나는 현상이며, 끌기의 말기에는 마찰계수의 변화정도가 커졌다. 윤활제로서 흑연의 역할감소는 균일한 윤활막의 성장에 장애가 되었고 (Fig. 6), 불균일하고 안정적이지 못한 윤활막은 끌기의 전 영역에서 friction oscillation 을 초래하였다고 사료된다.

흑연의 상대량이 많은 SL2 는 매우 안정적인 마찰계수의 거동을 보였는데(Fig. 3(b)) 이는 고온에서 윤활성능이 우수한 MoS_2 가 흑연의 온도상승에 따른 역할감소를 보완했기 때문이다. MoS_2 는 370°C 부터 산화가 일어나기 시작하여 금속표면에서 마찰시 식 1 과 같은 반응을 한다[12]. 생성된 MoO_2 는 다시 산소와 반응을 하여 MoO_3 가 되며 두 산화물은 안정적이다. 따라서 마찰시 두 산화물이 동시에 마찰 계면에 존재



존재할 수 있으며, MoO_2 는 연마제로서 작용하여 마찰계수를 높이는 역할을 하는데 반해 MoO_3 는 윤활효과에 기여하는 바가 크다. 온도상승에 따른 흑연의 역할감소를 생성된 MoS_2 의 산화물들이 적당하게 연마제와 윤활제의 역할을 하며 마찰계수 유지에 기여했다고 사료되며(Fig. 3(b)) 이러한 상호보완 효과(synergistic effect)에 의해 윤활막이 로터의 전 영역에 걸쳐 균일하고 두껍게 성장하였고, 두터운 윤활막은 friction oscillation 을 감소시키고 마찰계수의 안정성(friction stability)에 기여하였다고($\Delta\mu:0.02$) 사료된다(Fig. 6).

시편 SL3, SL4, SL5 는 흑연의 상대량이 적어짐에 따라 상대적으로 온도가 낮은 끌기의 초기부터 friction oscillation 이 증가되었으며, 온도가 상승함에 따라 생성된 MoO_2 의 연마작용과 MoO_3 의 윤활작용이 심화됨으로써 진폭의 변화(friction oscillation)가 더욱 커졌다. (Fig. 3, Fig. 6). 심한 마찰계수의 진폭의 변화($\Delta\mu:0.12 \rightarrow 0.17 \rightarrow 0.23$)는 안정한 윤활막의 형성을 저해하는 중요한 원인이 되었으며, 또한 식 2 에서 알 수 있듯이 마찰 계면에 생성된 H_2S (sulfuric acid)의 부식작용도 불균일한 윤활막 형성의 원인이 되었다. 이에 따라 MoS_2 의 상대량이 많아질수록 윤활막의 두께는 얇아졌으며(SL3:54.4 μm →SL4:45.5 μm →SL5:35.0 μm) 특히 Fig. 7 에서 보듯이 MoS_2 만 첨가된 시편 SL5 는 시편 SL2 에 비해 윤활막의 두께가 상당히 차이가 있었다. 윤활막의 두께가 얇아짐에 따라 외부에서 가해지는 충격 압축응력,전단응력등에 대한 저항력(load carrying capacity)이 감소됨으로써 마찰계수의 불안정성(friction instability)을 증가시키는 원인이 되었다고 사료된다.

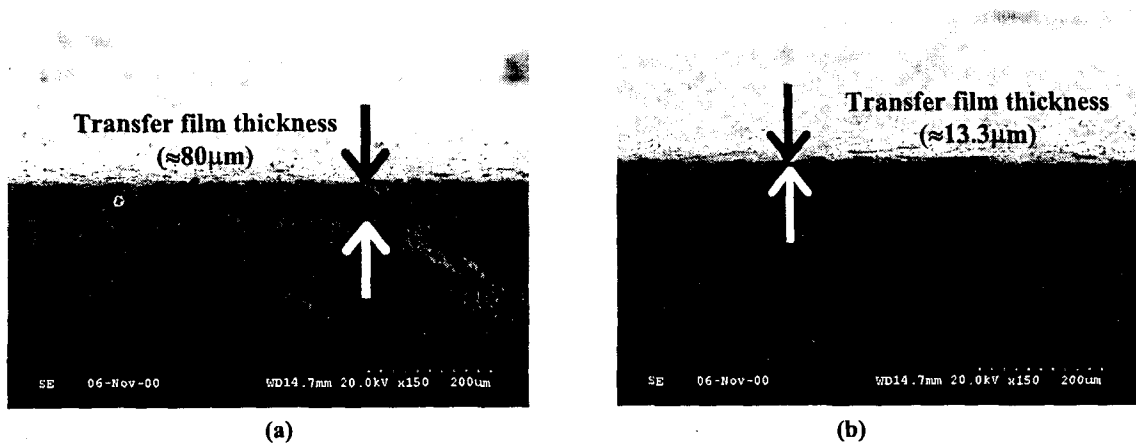


Fig. 7. SEM micrographs of transfer film(rotor insert side view) (a):SL2, (b):SL5

4. 결 론

본 연구에서는 고체윤활막의 형상이 마찰 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 고체윤활제인 흑연과 MoS₂의 상대량을 변화시켜가며 5개의 마찰재 시편을 제조하여 pad-on-disk 형태의 정속마찰시험기로 시험하였다.

흑연만을 첨가한 시편 SL1은 다른 마찰재 시편에 비해 끌기의 초기부터 마찰계수의 감소가 나타났으며, 흑연의 상대량이 MoS₂보다 많은 시편 SL2의 경우는 상호보완 효과에 의해 가장 이상적인 마찰특성을 나타내었다. 이는 로터 표면에 윤활막이 균일하고 두껍게 형성되어 열응력, 압축응력, 전단응력 등의 외부로부터의 자극을 윤활막이 감소시키는 능력(load carrying capacity)이 시편 SL2가 가장 우수함을 입증한다.

MoS₂ 상대량이 증가할수록 동일 온도영역에서 마찰계수의 수준은 낮아지나 이는 윤활막의 두께와 직접적인 관련은 없다. MoS₂의 상대량 증가는 마찰 계면에 산화물의 증가로 인해 윤활막의 성장에 방해요소가 되었으며, 마찰계수의 불안정성(friction instability)은 더욱 증가되었다. 마찰계면에 형성되는 윤활막의 두께가 얇아질

수록 friction oscillation도 증가함을 알 수 있다.

후 기

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

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. 임현우, 윤호규, 장 호, "자동차용 마찰재의 성능에 미치는 강화섬유의 역할," 한국윤활학회, 제 31 회 춘계학술대회, pp.173-179, 2000.
3. A. Wirth, D. Eggleston, R. Whitaker, "A Fundamental tribological Study of the Third Body Layer formed during Automotive

- Friction Braking,” *Wear*, Vol.179, pp.75-81, 1994.
4. S. Bahadur, L. Zhang, and J.W. Anderegg, “The Effect of Zinc and Copper Oxides and Other Zinc Compounds as Fillers on the Tribological Behavior of Thermosetting Polyester,” *Wear*, Vol.203-204, pp.464-473, 1997.
 5. V. K. Jain and S. Bahadur, “Material Transfer in Polymer-Polymer Sliding,” *Wear*, Vol.46, pp.177-188, 1978.
 6. Yi-Min Gao, Liang Fang and Jun-Yi Su, “The Effect of Tribofilm Formation on the Tribological characteristics of Ceramic-Cast Iron Sliding Pairs,” *Wear*, Vol.210, pp.1-7, 1997.
 7. J. K. Lancaster, “Transfer Lubrication for High Temperatures,” *Journal of Tribology*, Vol.107, pp.437-443, 1985.
 8. S. Ramachandra, T.C, “The Effect of Controlled Surface Topographical Features on the unlubricated Transfer and Wear of PEEK,” *Wear*, Vol.206, pp 94-99, 1997.
 9. 김성진, 임현우, 장 호, “자동차용 마찰재에 사용되는 아라미드 섬유와 티탄 산칼륨 섬유의 역할,” 한국윤활학회, 제 30 회 추계학술대회, pp.213-218, 1999.
 10. 최낙천, “고체윤활제의 상대량에 따른 마찰재의 마찰 및 마모 특성에 관한 연구,” 고려대학교 석사학위논문, 1999.
 11. F. P. Bowden and D Tabor, “The Friction and Lubrication of Solids,” Part 2, Oxford University Press, 1964, pp.186-199.
 12. A. R. Lansdown, “Molybdenum Disulphide Lubrication,” Elsevier, 1999.
 13. 김성진, “마찰조건에 따른 자동차용 마찰재의 마찰특성에 관한 연구,” 고려대학교 석사학위논문, 1998.