

탄소/탄소 복합재료의 마모특성에 대한 탄소섬유 길이의 영향

하헌승 · 김동규 · 박인서 · 임연수 · 윤병일

국방과학연구소 고분자 복합재료연구실

Effects of the Length of Carbon Fiber on the Wear Properties of Carbon/Carbon Composites

Hun Seung Ha, Dong Kyu Kim, In Seo Park, Yun Soo Lim, and Byung Il Yoon

Polymer and Composites Materials Research Team, Agency for Defense Development, Taejon Yuseong

P. O. Box 35, Taejon 305-600, Korea

초 록 : 본 연구에서는 탄소/탄소 복합재료의 마모특성에 대한 탄소섬유 길이의 영향을 고찰하였다. 매트릭스 precursor로 레졸형의 페놀수지와 강화재로 표면처리를 하지않은 PAN계 단섬유형 탄소섬유를 사용하여 액상침범으로 1회의 고온열처리 공정과 4회의 탄화공정을 통하여 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. Disk-on-disk형의 마모시험기를 통하여 상대 마찰재로 AISI 304 stainless steel을 사용하여 0.6MPa($61 \times 10^3 \text{kg/m}^2$)의 압력과 0.71m/sec의 미끄러짐 속도하에서 측정된 탄소/탄소 복합재료의 마찰계수는 0.2-0.3이었다. 마찰계수에 대한 섬유의 길이의 영향은 크게 나타나지 않았지만, 마모 속도는 섬유의 길이가 증가함에 따라 증가하는 경향이 나타났다. 본 실험 결과를 섬유 강화 플라스틱의 마모 모델을 적용하여 고찰하여 본 결과, 섬유의 길이가 증가함에 따라 탄소/탄소 복합재료의 마모 속도가 증가되는 경향은 생성되는 마모조각의 크기가 커지기 때문에 나타난 현상으로 판단되었다.

Abstract : In this paper the effects of the length of carbon fiber on the wear properties of carbon/carbon composites were investigated. Carbon/carbon composites were fabricated by the liquid impregnation method using the resol-type phenolic resin as a matrix precursor and PAN-based, non-surface treated carbon fiber as a reinforcement.

The measured values of the friction coefficient of carbon/carbon composites against AISI 304 stainless steel ranged from 0.2 to 0.3 under the operating condition used in this study. The effect of the length of carbon fiber on the friction coefficient of carbon/carbon composites were not found. But, it was realized that the wear rate of carbon/carbon composites tends to increase, as the length of carbon fiber increases.

1. 서 론

탄소섬유강화 탄소복합재료(Carbon Fiber Reinforced Carbon Composites, CFRC)는 강화재와 매트릭스가 모두 동일한 탄소 물질로 되어있는 독특한 재료로써, 고강도, 고탄성률, 높은 열전도도, 낮은 열팽창계수 및 고온에서의 기계적 물성이 우수할 뿐만아니라 전기전도성, 전자 차폐성, 내부식성, 내약품성 등 여러 우수한 물성을 갖고 있는 첨단 복합재료가

다.¹⁾ 이들 우수한 물성으로 인하여 우주 항공 분야, 핵 반응기 및 생체접합 재료분야에 사용되고, 제동시 흡수 에너지가 크고 고온 특성이 우수하여 안정된 제동 효과를 나타내기 때문에 경주용 자동차나 항공기의 브레이크 디스크 재료로도 각광을 받고 있는 재료이다.^{2, 4)} 일반적으로 고온 마찰재료로 사용되기 위해서는 재료의 내마모성이 우수해야 함으로 마모 특성에 대한 연구가 중요시된다. 현재까지 탄소/탄소 복합재료의 마모 특성에 관한

연구는 실제 항공기의 브레이크 디스크 작동 조건하에서 실험되어 마모를 일으키는 주요 인이 마찰열에 의한 탄소의 산화 반응임이 밝혀졌고, 이에 대한 연구가 중점적으로 진행되었다.⁴⁾ 그러나, 순수한 마찰에 의한 마모도 발생되기 때문에 이에 대한 연구도 중요하다. 산화 반응이 발생되지 않는 낮은 에너지 조건하에서의 탄소/탄소 복합재료의 마모 특성을 이해함으로써 고온에서 발생하는 마찰에 의한 마모 특성을 이해하는데 상당한 도움이 되지만, 이에 대한 연구는 약간의 결과만이 발표되고 있는 실정이다.⁵⁻⁸⁾

탄소/탄소 복합재료의 제조 방법은 탄화수소(Hydrocarbon) 기체를 열분해시켜 탄소섬유 표면에 증착시키는 화학증착법(Chemical Vapor Deposition)⁹⁾과 열경화성 수지(페놀수지나 퓨란수지 등)나 열가소성인 피치류(Pitches) 등을 매트릭스 precursor로 사용하여 탄화시키는 방법¹⁰⁻¹¹⁾으로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 길이가 3.2mm, 6.4mm, 12.7mm 및 25.4mm의 단섬유형의 탄소섬유 보강재와 매트릭스 precursor로 페놀수지를 사용하여 액상함침(Liquid Impregnation)법으로 탄소/탄소 복합재료를 제조한 다음, 마모 시험을 통하여 사용된 섬유 길이 변화에 따른 탄소/탄소 복합재료의 마모 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 재 료

본 연구의 탄소/탄소 복합재료 제조에 사용된 매트릭스 precursor 및 함침용 수지로는 레졸형(Resol-Type)의 페놀수지(코롱유화(주))를 사용하였고, 그들의 물성은 고형분(Solid Content)이 59.8wt%, 25°C에서의 점도가 450cps, 비중이 1.072, 10°C/min의 승온속도로 950°C까지 측정된 탄소수율(Carbon Yield)이 69.5wt%이었다. 탄소섬유는 표면처리하지 않은 PAN계(Polyacrylonitrile-based) 고강도형(High Strength, Type-II)의 탄소섬유(태광산업, ACELAN TZ-307)를 사용하였으며, 그의 물성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Carbon Fiber Used in This Study.

Items	Characteristics Values
Tensile Strength	3.4 GPa(350kg/mm ²)
Tensile Modulus	235GPa(24ton/mm ²)
Ultimate Elongation	1.3%
Density	1.8g/cm ³
Filament Diameter	6.8μm
Filament Counts	12,000
Twist	none
Specific Heat	0.17Cal/g°C
Thermal Conductivity	17 W/m°C(15Kcal/mh°C)
Coefficient of Parallel Expansion	-0.1 × 10 ⁻⁶ /°C
Resitivity	1.5 × 10 ⁻³ Ωcm

2-2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 탄소/탄소 복합재료의

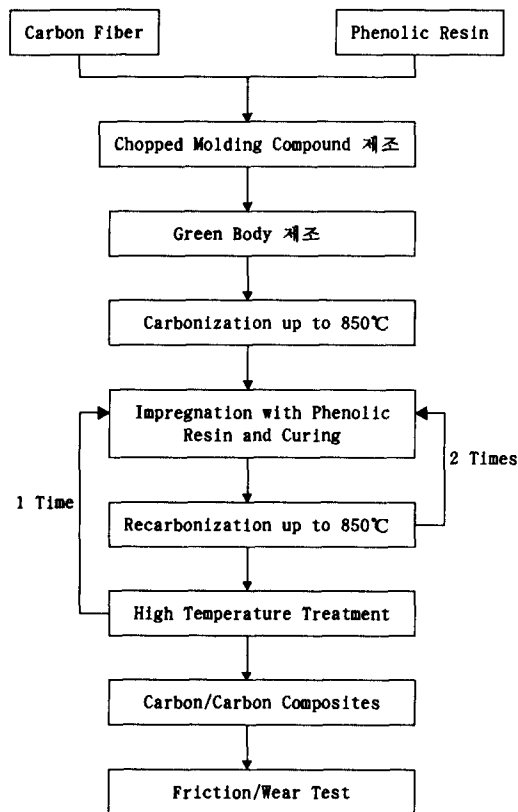


Fig. 1. Flow Chart for the Preparation of Carbon/Carbon Composites.

제조 및 실험방법을 Fig.1에 나타내었다. 여기서 보는 바와같이 4회의 탄화 공정과 1회의 고온열처리 공정을 통하여 탄소/탄소 복합재료를 제조 하였다.

Molding compound 제조 탄소섬유/페놀수지 green body를 제조하기 위한 molding compound는 wet winding방법으로 제조하였다. 탄소섬유를 페놀수지/매탄올의 혼합물(페놀수지/매탄올=100/60 vol%)이 들어있는 용기내에 통과시켜 탄소섬유 필라멘트 사이로 페놀수지를 균일하게 함침시킨 다음 air convection oven을 사용하여 130°C에서 3분간 B-stage 처리를 하였다. B-stage 처리된 molding compound를 3.2mm, 6.4mm, 12.7mm 및 25.4mm로 절단하여 chopped molding compound를 제조하였다.

Green body 제조 탄소/탄소 복합재료를 제조하기 위한 green body는 프레스(Tetrahedron Co., MTP-14)를 사용한 압축성형(Compression Molding) 법으로 제조하였다. Chopped molding compound를 몰드(Mold) 내에 무질서하게 배열하여 green body 내에서의 섬유배향(Orientation)을 Quasi-isotropic random 배향을 나타내도록 하였다.

이때 사용된 탄소섬유/페놀수지 green body의 경화 사이클을 Fig.2에 나타내었다. 제조된 green body는 길이가 100mm, 폭이 100mm, 두께가 10mm이었으며, 섬유의 체적 함유율(Volume Fraction)은 42-46vol%였다.

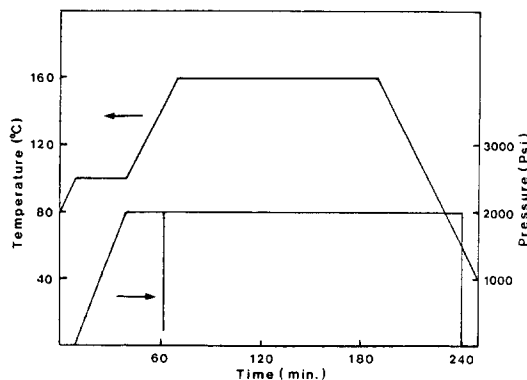


Fig. 2. The Cure Cycle of Carbon/Phenolic Green Body.

탄화 실험 탄소섬유/페놀수지 green body의 탄화실험은 box형의 muffle furnace를 사용하였다. 이때, 시편의 산화를 방지하기 위하여 green body 시편을 탄소분말(Cokes Powder)로 충분히 덮어서 공기중의 산소와 시편과의 접촉을 방지하여 탄화하였다. 본 연구에서 사용된 green body의 1차 탄화사이클은 다음과 같다.

상온 $\xrightarrow{300^{\circ}\text{C/hr}}$ 250°C $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/hr}}$ 450°C
 $\xrightarrow{7^{\circ}\text{C/hr}}$ 600°C $\xrightarrow{60^{\circ}\text{C/hr}}$ 850°C & 3시간
 유지 \longrightarrow 상온

1차 탄화체의 고밀도화(Densification)를 위한 함침/경화 시편의 재탄화 사이클은 다음과 같다.

상온 $\xrightarrow{300^{\circ}\text{C/hr}}$ 250°C $\xrightarrow{24^{\circ}\text{C/hr}}$ 600°C
 $\xrightarrow{60^{\circ}\text{C/hr}}$ 850°C & 2시간 유지 \longrightarrow 상온

함침 및 경화 실험 탄소/탄소 복합재료의 고밀도화를 위해 사용된 함침재(Impregnant)는 매트릭스 precursor와 동일한 레졸형의 페놀수지를 사용하였고, 사용시 수지의 점도는 25°C에서 900cps였다. 함침공정은 100mmHg의 감압하에서 90분간 함침시키는 조건을 사용하였고, 함침된 수지의 경화실험은 air convection oven에서 160°C에서 60분간 상압에서 수행하였다. 경화 후 시편의 표면에 묻어있는 경화된 수지를 완전히 제거한 다음 물성 측정을 하고 다음 실험에 사용하였다.

고온열처리실험 3차 탄화시편의 고온열처리 실험은 흑연저항로(Thermal Technology Inc., 110-3560-W1)를 사용하여 알곤 분위기 하에서 수행하였다. 본 연구에서 사용한 고온열처리 공정은 다음과 같다.

상온 $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}}$ 1200°C & 30분 유지 $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 2000°C & 1시간 유지 \longrightarrow 상온

탄화, 함침 및 고온열처리 시편의 bulk density와 apparent porosity는 ASTM C-373에 의거한 수증치환법을 사용하여 측정하였다.

마모시험 본 연구에서는 다목적 마모시험기

(FALEX Co., Multi-specimen Test Machine)를 사용하여 disk-on-disk형으로 마찰/마모 시험을 하였다. Fig.3에 다목적 마모시험기의 개략도를 나타내었다.

탄소/탄소 복합재료 시편의 크기는 길이 30mm, 폭 30mm, 두께 6mm로 잘라냈으며, 상대 마찰재로 사용된 AISI 304 stainless steel은 지름 25mm, 두께 10mm였다. 시편과 상대 마찰재의 초기 마찰면의 상태를 균일하게 하기 위해 SIC 연마지로 #1200까지 연마한 다음 실험하였다. 시험 조건은 343N (35kg)의 정하중(Normal load)를 가하여 마찰면 상에서 0.6MPa($61 \times 10^3 \text{kg/m}^2$)의 압력이 가해지도록 하였으며, 상대 마찰재 디스크를 500rpm으로 회전시켜 미끄러짐 속도(Sliding velocity)를 0.71m/sec로 유지시켜 60분동안 마모 시험을 하였다.

Load cell로 부터 측정된 torque에서 마찰력(Frictional force)를 계산하여 $F_F = f \cdot F_N$ (F_F : frictional force, f : friction coefficient, F_N : applied normal load)의 식을 이용하여 마찰계수를 계산하였다. 이때, 시편을 준비하는 과정에

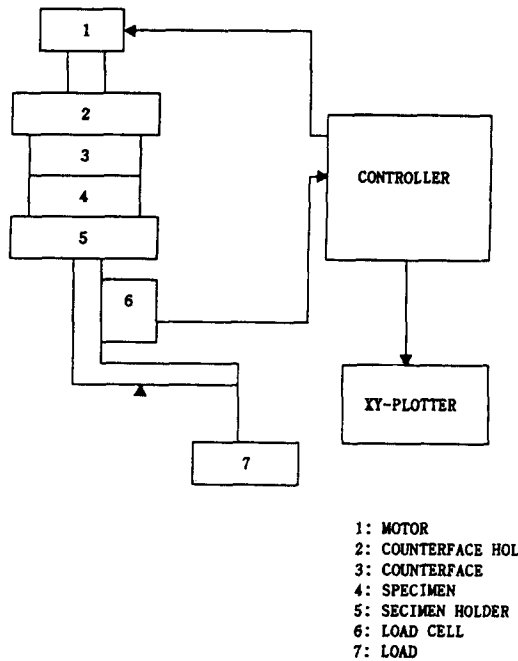


Fig. 3. Schematic Diagram of Wear Test Machine Used in This Study.

서 발생하는 표면 거칠기(Surface roughness)의 영향을 최대로 줄이기 위하여 load cell에서 측정된 torque가 안정된 값을 나타내는 시간 범위를 선정하여 마찰계수를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

페놀수지를 매트릭스 precursor로 사용하여 액상침범법으로 탄소/탄소 복합재료 시편을 제조할 때, 사용된 탄소섬유의 길이에 따라 각 제조공정 단계에서 나타나는 시편의 bulk density의 변화를 Fig.4에 나타내었다. 이 그림에서 보면, 사용된 탄소섬유의 길이가 증가함에 따라 탄소/탄소 복합재료의 전 제조공정을 통하여 높은 bulk density가 나타남을 알 수 있었다.

마찰/마모 시험에 사용된 탄소/탄소 복합재료 시편의 bulk density와 apparent porosity 및 본 실험 조건에서 측정된 각 시편의 마찰계수를 Table 2에 나타내었다.

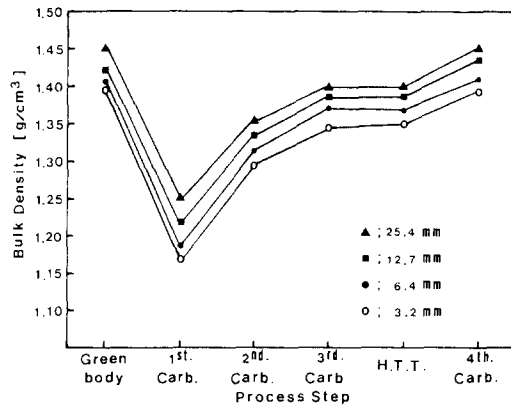


Fig. 4. Bulk Density Change according to the Process Step.

Table 2. Variations of the Friction Coefficient of Carbon/Carbon Composites According to the Length of Carbon Fiber.

Length (mm)	Carbon/carbon Composites		Friction Coefficient
	Bulk Density (g/cm³)	Apparent Porosity (%)	
3.2	1.43	14.13	0.21-0.30
6.4	1.44	14.39	0.17-0.31
12.7	1.46	12.33	0.20-0.29
25.4	1.48	13.27	0.18-0.34

상대재로 AISI 304 stainless steel을 사용하여 본 실험 조건하에서 측정된 탄소/탄소 복합재료의 마찰계수는 0.2-0.3임을 알 수 있었지만, 선정된 길이 범위 내에서는 마찰계수에 대한 섬유 길이의 영향은 크게 나타나지 않았다.

섬유의 길이 변화에 따른 탄소/탄소 복합재료의 마모 속도 변화를 Fig.5에 나타내었다. 여기서, 각 시편에 대한 마모속도는 3개의 시편에 대한 평균값을 취하였다. 마찰계수와는 달리, 탄소 섬유 길이가 길어짐에 따라 탄소/탄소 복합재료의 마모속도는 증가하는 경향이 나타났다. 이와같은 경향이 나타나는 원인을 살펴보기 위하여 탄소/탄소 복합재료의 마찰면을 별도의 polishing을 하지 않고 광학현미경으로 관찰하였다. 마찰면을 polishing할 경우 마찰표면이 손상되어 시편의 마찰/마모 특성이 사라질 위험성이 있기 때문에 polishing을 하지 않은 마찰면의 광학현미경 사진을 Fig.6에 나타내었다. 이 그림에서 보면, 섬유의 길이가 가장 짧은 3.2mm인 시편의 경우 마찰면에 존재하는 거의 모든 크랙들이 마모 조각(Wear Debris)들로 채워져 있음을 관찰할 수 있었지만, 섬유의 길이가 가장 긴 25.4mm 시편에서는 마찰면에 존재하는 대부분의 크랙들에서 마모 조각을 찾기는 어려웠다. 그 외의 시편에서는 비교적 작은 크랙들은 마모 조각으로 채워져 있었지만, 큰 크랙들에서는 약간의 마모 조각들이 존재하고 있음을 관찰할 수 있었다. 또한, 섬유의 길이가 6.4mm인 시편의 경우 다른 시편들에 비해 마찰면 상에 상대적으로 많은 탄소섬유가 노출되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이로 부터, Fig.5에

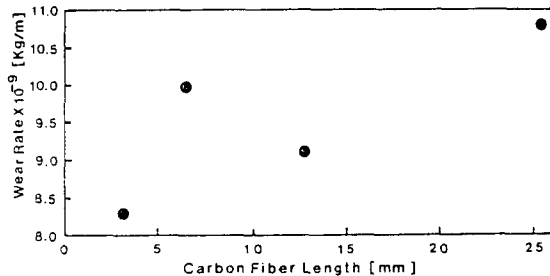


Fig.5. Variations of the Wear Rate of Carbon/Carbon Composites with the Length of Carbon Fiber.

서 섬유의 길이가 6.4mm인 시편에서 비교적 큰 마모 속도를 나타낸 것은 다른 시편에 비해서 마찰면 상에 많은 섬유가 노출되어 미끄럼(Sliding) 마찰작용에 의해 상대적으로 많은 양의 섬유가 마모조각으로 떨어져 나갔기 때문에 나타난 현상으로 생각되었다. 또한, 탄소/탄소 복합재료의 마찰면에 미끄럼 방향에 따라 줄무늬가 생성되어 있음을 볼 수 있는데, 이는 연삭 마모(Abrasive Wear)가 발생되었기 때문에 나타난 것으로 판단 되었다.¹²⁾ 이런 연삭 마모를 일으킨 주요인은 상대 마찰재로 사용된 AISI 304 stainless steel의 마찰면에 존재하는 돌출부(Asperity)나 매트릭스로부터 이탈된 탄소섬유 조각으로 생각되었다.

Fig. 7은 탄소/탄소 복합재료의 마찰면에 존재하는 마모 조각들을 별도의 polishing을 하지 않고 400배율로 관찰한 광학현미경 사진이다. 이 그림에서 보면, 마모 조각들 속에서 탄소섬유 조각들을 볼 수 있었고, 이 조각들의 형태가 섬유의 파괴로 인해서 섬유의 끝이 날카롭고 불규칙한 형상을 나타냄을 알 수 있었다. 그리고, 사용된 섬유의 길이가 길어짐에 따라 마모 조각들 속에 존재하는 탄소섬유 조각의 크기가 증가되는 경향을 관찰할 수 있었다. 섬유강화 플라스틱(Fiber Reinforced Plastics, FRP)의 마모 특성을 설명하기 위해 제시된 모델에 의하면¹³⁾, FRP의 마모는 a) 강화재 섬유의 wear-thinning, b) wear-thinning된 섬유의 절단, c) 매트릭스로부터 절단된 섬유의 이탈 순으로 진행된다. 여기서, 각 항의 진행 과정에 영향을 미치는 주요 인자는 a)항의 경우 작용된 힘(applied Force)과 미끄러짐 거리(Sliding Distance), b)항의 경우 마찰력에 의한 FRP의 변형률(Strain), 작용된 힘과 미끄러짐 거리이고 c)항의 경우에는 섬유와 매트릭스 사이의 계면접착 강도(Interlaminar Shear Strength), 마찰력에 의한 FRP의 변형률, 작용된 힘 및 미끄러짐 거리 등이다. 탄소/탄소 복합재료는 섬유와 매트릭스 사이의 계면접착 강도가 FRP에 비해서 약 10배 정도로 상당히 나쁘다는 사실로부터¹⁴⁾, 매트릭스로부터 절단된 섬유의 이탈이 FRP에 비해서 용이하기 때문에 탄소/탄소 복합재료의 마모는 주로 탄소섬유에 의해 나타나는 것으로 사료된다.

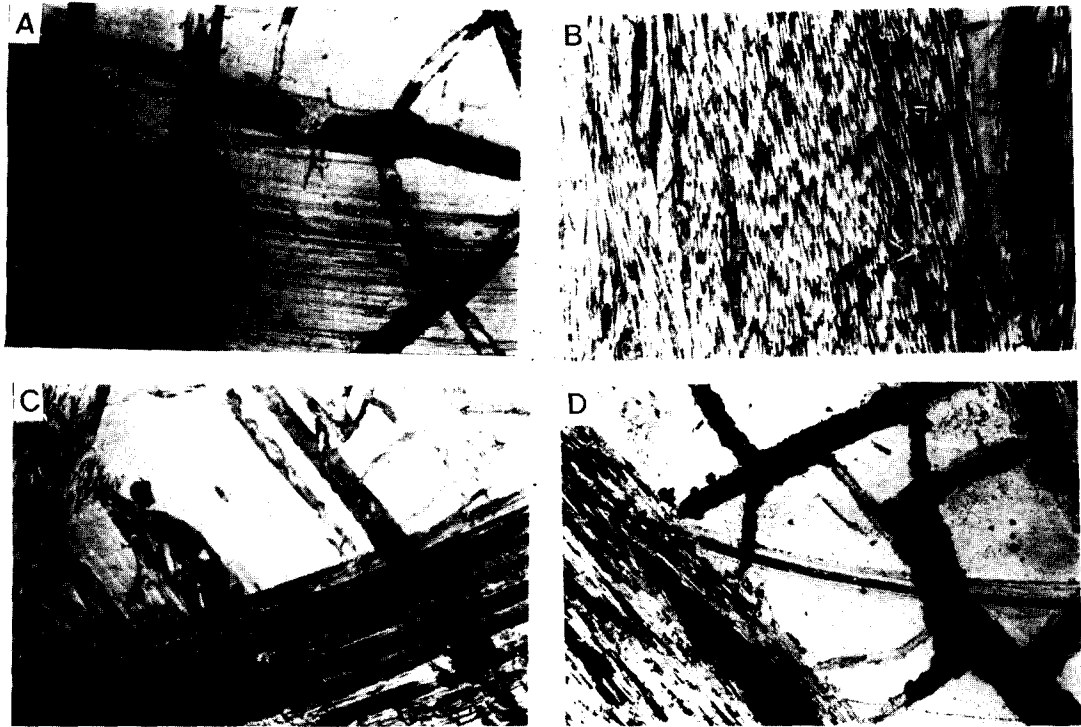


Fig.6. Optical Micrographs of the Friction Surface of Carbon/Carbon Composites(X50).
(A;3.2mm, B;6.4mm, C;12.7mm, D;25.4mm)

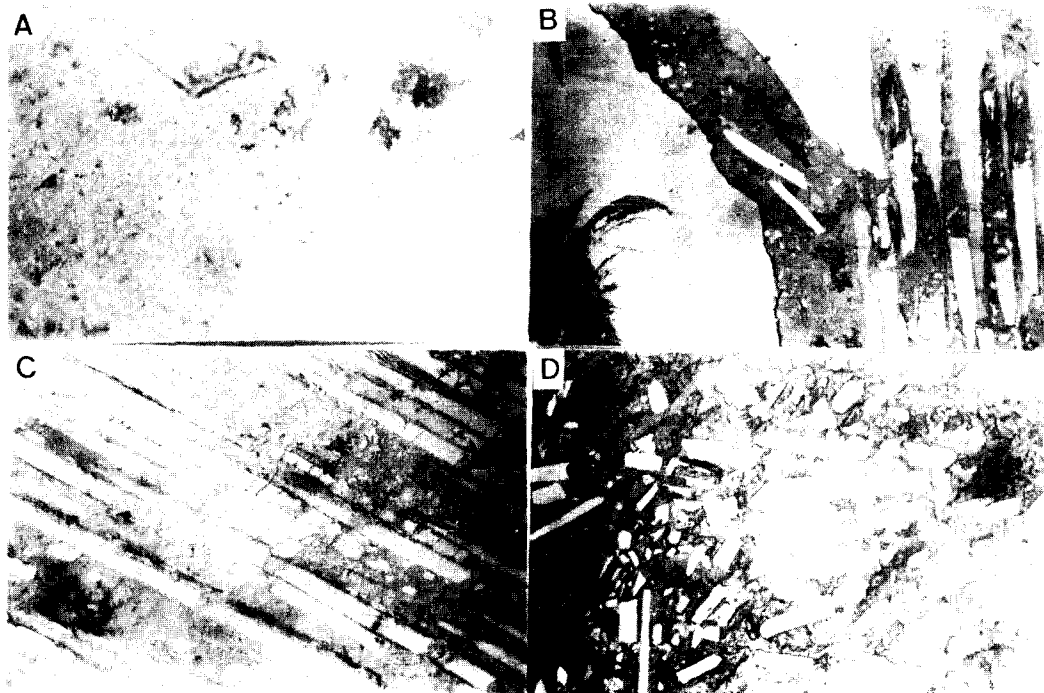


Fig.7. Optical Micrographs of the Wear Debris Found in the Friction Surface of Carbon/Carbon Composites
(X400). (A;3.2mm, B;6.4mm, C;12.7mm, D;25.4mm)

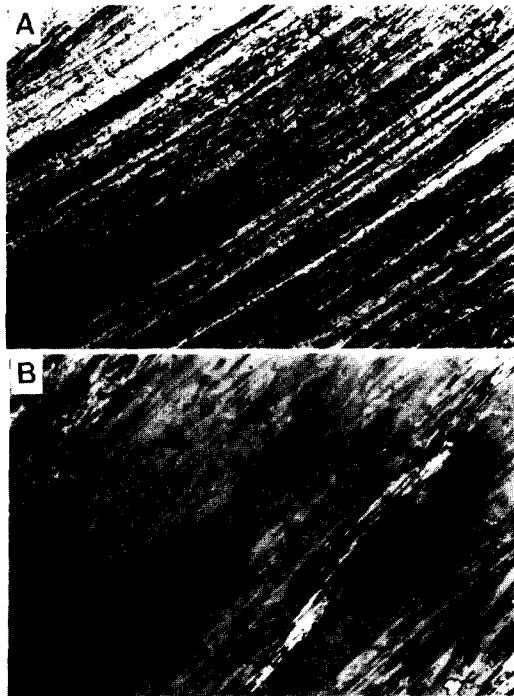


Fig.8. Optical Micrographs of the Friction Surface of AISI 304 Stainless Steel Against the Carbon/Carbon Composites.(A;X50, B;X400)

일반적으로, 섬유와 매트릭스 사이의 계면 접착 강도가 낮으면, 섬유의 길이가 작을수록 섬유가 외력에 대하여 견딜 힘이 작기 때문에 쉽게 매트릭스로부터 pull-out되어 이탈된다. 따라서, 마모시험중 섬유의 길이가 작을수록 매트릭스로 부터 섬유의 이탈이 상대적으로 빨리 발생되며, 매트릭스로 부터 이탈된 섬유 조각들은 계속적인 미끄럼 마찰작용에 의해 연삭(Abrasion) 됨에 따라 보다 작은 마모조각으로 변하여 마찰면에 존재하는 crack속으로 채워지게 된다.

본 연구에서 관찰된 Fig.5, Fig.6 및 Fig.7에서 나타난 현상을 섬유강화 플라스틱의 마모 모델에 비추어 볼 때, 섬유의 길이가 길어짐에 따라 탄소/탄소 복합재료의 마모 속도가 증가되는 경향은 마찰력에 의해 절단되어 매트릭스로부터 이탈되는 섬유의 크기가 커질 뿐만 아니라 섬유의 길이가 작은 경우에 비해서 이탈된 섬유가 계속적인 마찰작용을 받는 시간이 감소하여 상대적으로 큰 마모조각을

형성하여 마찰면에 존재하는 crack 속으로 채워지지 못하고 그대로 시편 외부로 제거되었기 때문에 나타난 현상으로 판단되었다.

상대 마찰재로 사용된 AISI 304 stainless steel 마찰면의 광학현미경 사진을 Fig.8에 나타내었다. 이 그림에서 보면, 상대 마찰면에도 불균일한 마찰 film이 존재함을 관찰할 수 있었는데, 이런 현상은 높은 비율의 Cr을 함유하는 stainless steel과 같은 금속이 상대 마찰재로 사용될 때 마찰 표면에 마찰 film이 형성된다는 연구결과¹⁵⁻¹⁶⁾와 일치됨을 보여준다.

4. 결 론

레졸형의 페놀수지를 사용하여 액상 함침법으로 탄소/탄소 복합재료를 제조하여 탄소섬유의 길이 변화에 따른 마찰/마모 특성을 고찰하여 본 결과 AISI 304 stainless steel을 상대재로 하여 0.6MPa($61 \times 10^3 \text{kg/m}^2$)의 압력과 0.71m/sec의 미끄러짐 속도하에서 측정된 탄소/탄소 복합재료의 마찰계수는 0.2-0.3이었으며, 마찰계수에 대한 섬유 길이의 영향은 크게 나타나지 않았다. 그러나, 사용된 섬유의 길이가 증가됨에 따라 탄소/탄소 복합재료의 마모속도는 증가하는 경향이 나타났는데, 이는 섬유강화 플라스틱의 마모 모델에 적용하여 볼 때 마찰력에 의해 절단되어 매트릭스로부터 이탈되는 섬유의 크기가 커질 뿐만 아니라 이탈된 섬유가 계속적인 마찰작용을 받는 시간이 감소하여 상대적으로 큰 마모 조각을 형성하기 때문에 나타난 현상으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. 林幹夫外, 탄소섬유의 응용기술, 박병기 역, 대한교과서(주), 119(1987).
2. E. Fitzer, High Temperature-High Pressure, **16**, 363-392(1984).
3. S. Awashi and J. L. Wood, Ceramic Eng. Sci. Proc., 553-556(1988).
4. H. W. Chang, Wear, **80**, 7(1982).
5. N. Narita, K. Karosaki, and T. Herai, Int. Symp. on Carbon, 386-389(1990).
6. N. Murdie, J. Don, C. Kocher, R. Liew, and C. P. Ju, 19th Bienn. Conf. on Carbon, 25-30(1989).

7. B. Fu and Q. Huang, 19th Bienn. Conf. on Carbon, 496-497(1989).
8. E. Fitzer, 4th Int. Carbon Conf., 867 (1986).
9. W. V. Kottlensky, Chemistry, and Physics of Carbon, Vol. 9, P. L. Walker, Jr. and P. A. Thrower Ed., Marcel Dekker Inc., New York,(1989).
10. E. Fitzer, E. H. Geigl, and W. Huttiner, 5th London Int. Carbon and Graphite Conf., 1, 493(1978).
11. W. L. Lachman, J. A. Crawford, and L. E. McAllister, Multidirectionally Reinforced Carbon-Carbon Composites, B. Norton, R. Signorelli, K. Street and L. Phillips Ed., New York,(1978).
12. Karl-Heinz Zum Gahr, Microstructure, and Wear of Materials, Tribology Series Vol. 10, Elsevier, 80-131(1987).
13. K. Friedrich, Friction and Wear of Polymer Composites, Composite Material Series 1, Elsevier, 219(1986).
14. W. Baur, 4th Int. Carbon Conf. Proceeding, 673-675(1986).
15. W. T. Clark and J. K. Lancaster, Wear, **6**, 467(1963).
16. J. K. Lancaster, Wear, **16**, 359(1970).