

자동차용 마찰재에 사용되는 결합제와 강화섬유에 따른 마찰 및 마모특성에 관한 연구

김성진 · 장 호

고려대학교 재료금속공학부

A Study of Binder Resins and Reinforcing Fibers in Automotive Friction Materials on Friction and Wear

Seong Jin Kim and Ho Jang

Division of Materials Science and Engineering, Korea University

Abstract—Friction and wear characteristics of phenolic resin-based friction materials reinforced with aramid pulp and potassium titanate were investigated using a pad-on-disk type friction tester. Friction characteristics such as friction stability, thermal stability, and wear rate varied according to the type of phenolic resins and the relative amount of aramid pulp and potassium titanate. The modified novolac resin-based friction materials showed better heat resistance and friction stability than those with the unmodified(straight) novolac resin. Compared with friction materials filled with potassium titanate or aramid pulp only, the friction materials reinforced with both aramid pulp and potassium titanate showed good friction stability and wear resistance. Increment of aramid pulp from 10 to 20 vol.%, however, showed little difference in friction stability.

Abstract—aramid pulp, potassium titanate, phenolic resin, friction characteristics, wear, friction stability

1. 서 론

자동차 브레이크용 마찰재는 복합재료로서 마찰온도(제동온도), 차량속도, 가압력, 습도 등의 다양한 제동조건에서 일정한 마찰력을 유지해야 하며, 제동시 안전성과 내구성 그리고 안락성 등이 요구된다. 현재 마찰재에 대한 다양한 요구조건을 만족시키기 위해 12~20종의 기본원료를 사용하여 마찰재를 제조하고 있으며, 크게 결합제, 강화섬유, 고체윤활제, 연마제, 마찰조절제, 충전재로 구성된다[1].

마찰재를 형성하는 구성원료는 마찰재의 마찰특성을 결정하므로, 제동성능을 향상시키기 위해서는 기본원료의 재료적 특성분석과 함께 혼합된 마찰재의 마찰 및 마모현상을 고찰해야 한다. 특히, 마찰재에 사용되는 결합제(binder)와 강화섬유(reinforcing fiber)는 마찰재의 강도와 열적 안정성(thermal stability)의 증가를 위해 사용되며, 마찰특성에 상당한 영향을 미

치는 것으로 알려져 있다[2-4]. 결합제는 주로 페놀수지(phenolic resin), 캐슈수지(cashew resin), 고무변성수지(rubber modified resin) 등이 사용되고 있으며, 일반적으로 노볼락(novolac)계열의 페놀수지가 상용화되어 있다. 자동차용 마찰재에 사용되는 결합제가 고온 제동시 쉽게 열분해(thermal decomposition)될 경우에는 마찰계수의 감소현상(brake fade)을 나타내기 때문에, 최근에는 고온에서 열적 안정성과 인성을 향상시키기 위해 교차결합밀도(crosslinking density)를 증가시킨 열경화성 수지가 개발되고 있다[2]. 마찰재에 첨가되는 강화섬유는 예비성형체(preform)의 강도 증가와 마찰계수의 안정성(friction stability) 및 내마모성을 향상시키기 위해 사용되는 것으로 알려져 있으며, 주로 아라미드 섬유(aramid pulp), 탄소섬유(carbon fiber), 금속섬유(metallic fiber), 세라믹 섬유(ceramic fiber), 유리섬유(glass fiber) 등이 사용되고 있다. 현재 상용화되어 있는 마찰재는 아라미드 섬유와 함께 2~3종

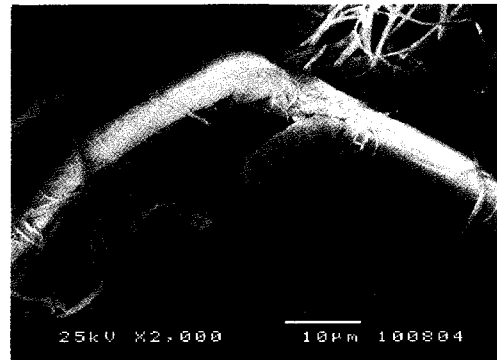
의 금속 및 세라믹 섬유를 혼합하여 제조되고 있다. 특히, 세라믹 섬유인 티탄산칼륨 섬유(potassium titanate whisker)는 $K_2O((TiO_2)_n)$ 의 일반식을 지닌 단결정 섬유로서 n에 따라 층상구조(layer structure)와 터널구조(tunneling structure)를 나타내며 단열성, 내산성, 내알칼리성이 우수한 인조광물로 알려져 있다 [5,6]. 그러나, 자동차용 마찰재에 첨가되는 티탄산칼륨 섬유의 마찰 및 마모특성은 거의 알려져 있지 않으며, 결합제와 강화섬유와의 상호작용에 대해서도 집중적인 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 pad-on-disk 형태의 정속 마찰시험기를 이용하여 결합제와 강화섬유에 따른 자동차용 마찰재의 마찰특성을 분석하였으며, 강화재로 아라미드 섬유만을 사용한 경우와 아라미드 섬유와 티탄산칼륨 섬유를 함께 사용한 경우를 비교 분석하여 강화섬유들의 상호효과를 고찰하였다. 결합제로는 2종의 노블락 페놀수지를 이용하였으며, 강화섬유로서 각각 다른 함량의 아라미드 섬유와 티탄산칼륨 섬유를 사용하여 재료적 특성과 마찰계수의 안정성 및 마모특성을 고찰하였다.

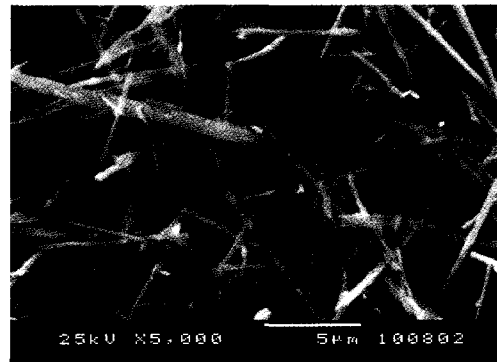
2. 실험방법

본 실험에서 사용된 마찰재는 페놀수지, 아라미드 섬유, 티탄산칼륨 섬유, 황산바륨($BaSO_4$, barite), 흑연(graphite)을 이용하여 제조되었다. 결합제로 사용된 페놀수지는 상용(straight)페놀수지(Bakelite™, Bakelite Inc.)와 변성(modified)페놀수지(Xylok™, Mitsuiotsu Chemical Co.)를 이용하였으며, 강화섬유로는 아라미드 섬유(Kevlar® Type #979, DuPont Inc.)와 티탄산칼륨 섬유($K_2O(6TiO_2)$ Tismo-D Type, Otsuka Chemical Co.)를 이용하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 아라미드 섬유는 2~3 mm의 pulp 형태를 지니고 있으며, 티탄산칼륨 섬유는 침상(needle-like)형태로서 10~20 μm 의 평균섬유길이와 0.2~0.5 μm 의 평균직경을 지니고 있다[5].

마찰재의 제조공정은 원료혼합, 예비성형, 본성형, 열처리(curing)의 순서로 제작되었으며, 본 연구에서 사용된 시편들의 구체적인 조성 및 재료적 특성은 Table 1에 나타내었다. 마찰시험기에 장착되는 시편의 크기는 1 cm×1 cm×0.7 cm이며, 마찰재의 상대재는 상용화된 회전축의 로터(rotor)를 주물가공하여 마찰시험기에 장착할 수 있도록 6 cm의 직경과



(a) aramid pulp



(b) potassium titanate

Fig. 1. SEM micrographs of raw material used in this work.

2.5 cm의 두께로 제작하였다.

본 연구에서는 pad-on-disk 형태의 정속 마찰시험기를 이용하여 시험하였으며, 시험중의 디스크 온도, 회전속도, 토크(torque), 가압력은 PC-based DAQ 시스템을 이용하여 데이터를 실시간으로 저장하였다. 마찰재의 구성원료에 따른 마찰특성의 변화를 고찰하기 위해서 일정 초기온도(constant initial temperature) 시험방법[7]을 채택하였다. 일정 초기온도시험은 일반적으로 평지에서 나타나는 제동현상을 모사한 방법이며, 50°C의 초기제동온도(IBT)에서 300초 동안 1.84 m/sec(800 rpm)의 속도와 10 kgf/cm²의 가압력의 조건으로 10회의 반복실험을 하였다. 강화섬유의 상호효과를 고찰하기 위해서는 일정 초기온도시험으로 5회의 반복시험을 하였으며, 마찰표면의 형상(morphology)을 고찰하기 위해 각각 2회와 5회 마찰시험후 마찰재의 마모된 표면(worn surface)을 SEM 전자현미경을 통해 관찰하였다.

마찰재와 구성원료의 고온 열분해 특성을 고찰하

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

Raw materials	BF1	BF2	BF3	BF4	BF5	XF1	XF2	XF3
Straight novolac phenolic resin	30	20	10	20	10	0	0	0
Modified novolac phenolic resin	0	0	0	0	0	30	20	10
Aramid pulp	0	10	20	10	20	0	10	20
Potassium titanate	20	20	20	0	0	20	20	20
Barite	45	45	45	65	65	45	45	45
Graphite	5	5	5	5	5	5	5	5
Rockwell hardness, HR-S	103.1	68.6	19.5	88.7	45.8	103.1	73.1	13.9
Porosity, %	10.48	33.30	46.09	19.73	20.14	7.55	27.08	44.89

기 위해 열분석기(thermal analyzer, Netzsch model STA 409EA)를 이용하여 1000°C까지 측정하였다. 마찰재의 재료적 특성을 분석하기 위해 Rockwell 경도기(Akashi® Rockwell ARK-600)를 이용하여 마찰재의 경도(hardness)를 HR-S규격으로 측정하였으며, 수은 기공계측기(mercury porosimetry, AutoporeII 9220 V3.03)를 이용하여 50ksi의 고압으로 마찰재의 기공률(porosity)을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 페놀수지의 종류에 따른 마찰특성

두 종류의 페놀수지에 따른 마찰특성을 고찰하기 위해 50°C의 초기 제동온도에서 300초 동안 10회의 마찰시험을 하였다. Fig. 2에 상용 페놀수지로 제조한 시편 BF1과 변성 페놀수지를 사용하여 제조한 시편 XF1의 마찰계수의 분포를 나타내었다. 결합제의 종류에 따른 마찰특성만을 고찰하기 위해 두 시편 모두 유기질 강화섬유를 제외하고 마찰재를 제조하였다. 상용 결합제를 사용한 BF1은 4회의 마찰시험까지 매우 불안정한 마찰계수의 분포를 나타내었으며, 온도상승에 의해 마찰계수의 급격한 감소현상(fading)을 보여주었다. 그러나, 변성 결합제를 사용한 XF1은 상대적으로 안정한 마찰계수의 분포를 나타내었고, 온도상승에도 급격한 마찰계수의 감소현상을 나타내지 않았다. 일반적으로 마찰계수의 감소현상은 250°C이상에서 결합제와 유기질 원료의 열적 분해현상과 그에 따른 기체발생에 기인하는 것으로 알려져 있다[8]. 결합제로 사용되는 페놀수지의 열분해(thermal degradation)는 메틸렌 결합(methylene linkage)의 분해에 기인하여 발생되며, 이러한 현상으로 인해 숯(char)의 형태로 변형된 결합제는 마찰계수의 감소현상을 유발하는 것으로 판단된다.

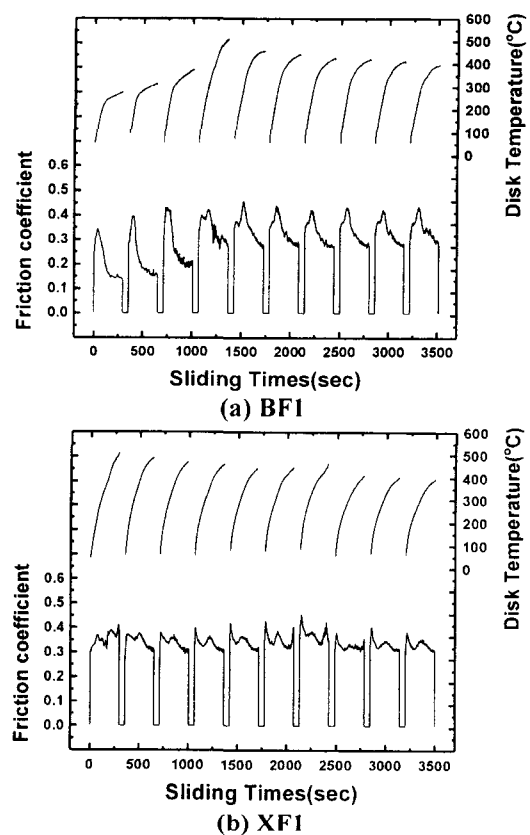


Fig. 2. The variations of friction coefficient and disk temperature as a function of sliding time under constant initial temperature test (applied pressure=10 kgf/cm², sliding speed=800 rpm).

이러한 온도상승에 따른 마찰특성을 고찰하기 위해 온도의 함수로 마찰계수의 분포를 분석하였다(Fig. 3). 두 시편 모두 80°C 근처에서 급격한 마찰계수의 감소현상을 나타내었는데, 이러한 결과는 결합제가 더 높은 실제 계면온도(flash temperature)로 인해 유리전이온도(glass transition temperature)를 겪으면서

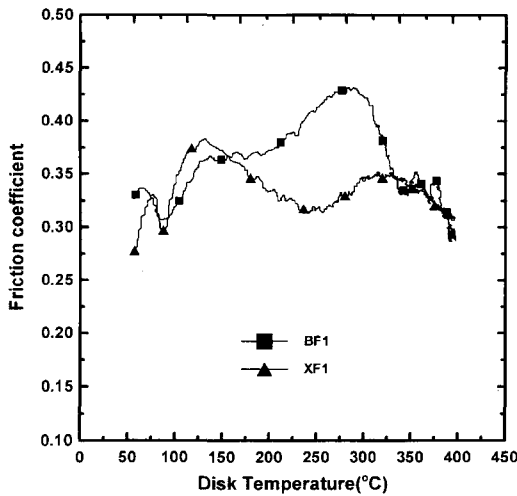


Fig. 3. The variation of friction coefficient as a function of disk temperature.

결합력이 상실되어 나타나는 현상으로 평가된다. 특히, 상용 페놀수지를 사용한 시편BF1은 온도상승에 따라 마찰계수가 큰 폭으로 증가하다가 급격히 감소하는 현상을 보여주었다. 이러한 결과를 간접적으로 고찰하기 위해 온도에 따른 결합제의 열분해 경향을 열분석기(thermal analyzer)를 이용하여 비교해 보았다. Fig. 4는 열처리공정을 마친 페놀수지(cured resin)의 TGA(thermogravimetric analysis)분석결과이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 변성 페놀수지가 상대적으로 50°C이상의 높은 온도까지 열적 특성을 유지하였으며, 400°C이상의 온도에서는 대략 10%의 열분해 차이를 나타내었다. 이러한 결과를 비추어 볼 때 온도상승에 따른 마찰계수의 분포는 티탄산칼륨 섬유가 첨가

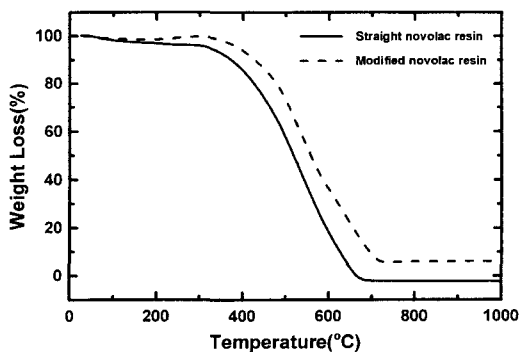


Fig. 4. TGA(thermogravimetric analysis) results of binder resins.

되었음에도 불구하고 결합제의 열적 특성에 의해 상당한 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다.

3-2. 강화섬유에 따른 마찰특성

강화섬유에 따른 마찰계수의 변화를 고찰하기 위해 시편BF1과 XF1에 황산바륨의 함량을 줄이고 아라미드 섬유를 각각 10, 20 vol.% 첨가하여 마찰재를 제조하였다. 황산바륨은 외부조건에 안정한 충전재(space filler)이므로 아라미드 섬유와 함량을 조절하였다. 10 vol.%의 아라미드 섬유와 20 vol.%의 티탄산칼륨 섬유로 강화시킨 마찰재의 마찰계수의 분포를 Fig. 5에 나타내었다. 티탄산칼륨 섬유로만 강화시킨 시편BF1과 XF1에 비하여 시편BF2와 XF2는 초기안정화가 이루어지기 전 2~3회의 경우를 제외하면 마찰계수의 안정성이 상당히 향상되었다. 이러한

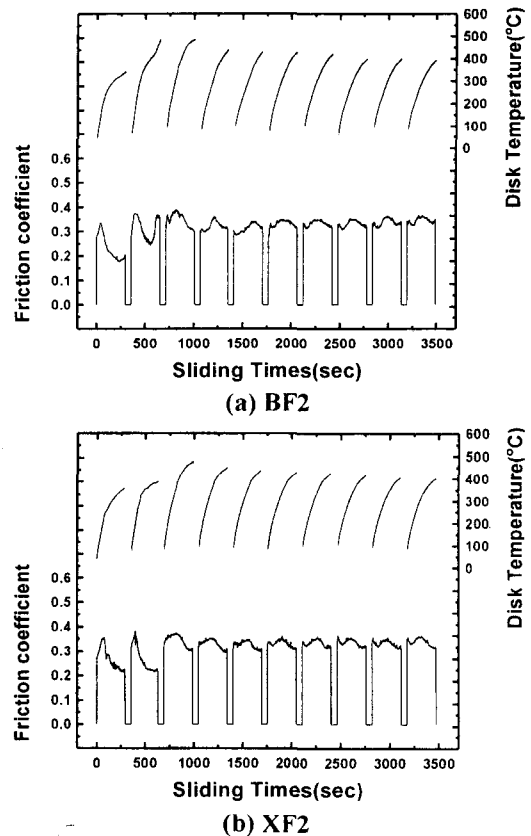


Fig. 5. The variations of friction coefficient and disk temperature as a function of sliding time under constant initial temperature test (applied pressure=10 kgf/cm², sliding speed=800 rpm).

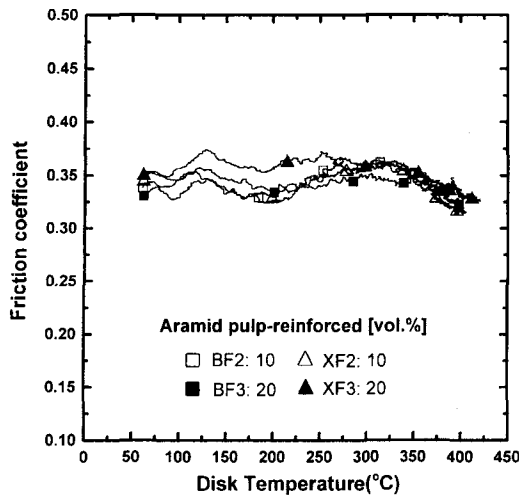


Fig. 6. The change of friction coefficient as a function of disk temperature for friction materials reinforced with aramid pulp and potassium titanate.

현상은 두 종의 강화섬유로 강화시킨 시편들이 고온에서도 매우 우수한 열적 안정성(thermal stability)을 나타낸 결과라고 평가된다. 특히, Fig. 6에서도 볼 수 있듯이 아라미드 섬유를 각각 10, 20 vol.%를 첨가

한 모든 시편에서 온도상승에 따라 안정한 마찰계수의 거동을 나타내었다. 그러나, 아라미드 섬유의 함량에 따른 마찰계수의 차이는 나타나지 않았으며, 20 vol.%의 아라미드 섬유를 첨가한 XF3의 경우 XF2에 비해 마찰계수가 오히려 약간 증가하는 경향을 보여 주었다.

아라미드 섬유와 티탄산칼륨 섬유가 마찰재의 마찰계수에 미치는 영향을 좀 더 구체적으로 고찰하기 위해 티탄산칼륨 섬유를 첨가하지 않고 아라미드 섬유로만 강화시킨 마찰재와 티탄산칼륨 섬유와 아라미드 섬유를 함께 강화시킨 마찰재를 제조한 후, 일정 초기온도시험으로 5회에 걸쳐 분석하였다. Fig. 7에 BF2, BF3, BF4, BF5시편의 마찰계수의 분포와 온도변화를 나타내었다. 티탄산 칼륨과 아라미드 섬유로 강화시킨 시편BF2와 BF3은 마찰계수의 변화폭이 작았으며, 상대적으로 안정한 마찰계수의 분포를 나타냈다. 그러나, 아라미드 섬유로만 강화시킨 시편BF4와 BF5는 온도상승에 따라 급격한 감소현상과 더불어 불규칙한 마찰계수의 진폭을 나타내었다. 시편BF4와 BF5에 비해 BF2와 BF3이 우수한 마찰계수의 안정성을 나타낸 것은 티탄산칼륨 섬유와 아라

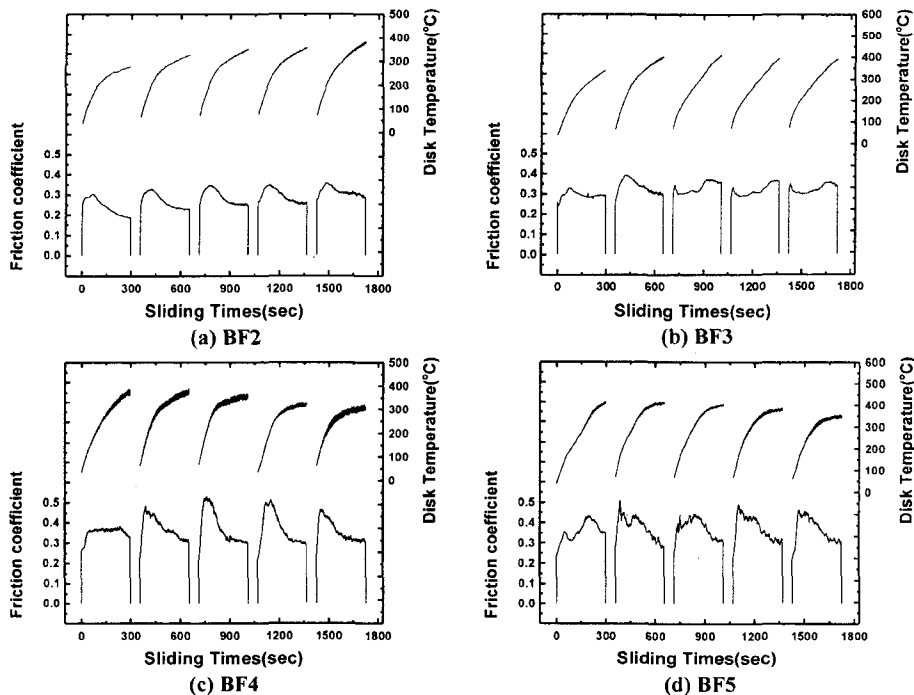


Fig. 7. The variations of friction coefficient and disk temperature as a function of sliding time under constant initial temperature test(applied pressure=6.3 kgf/cm², sliding speed=800 rpm).

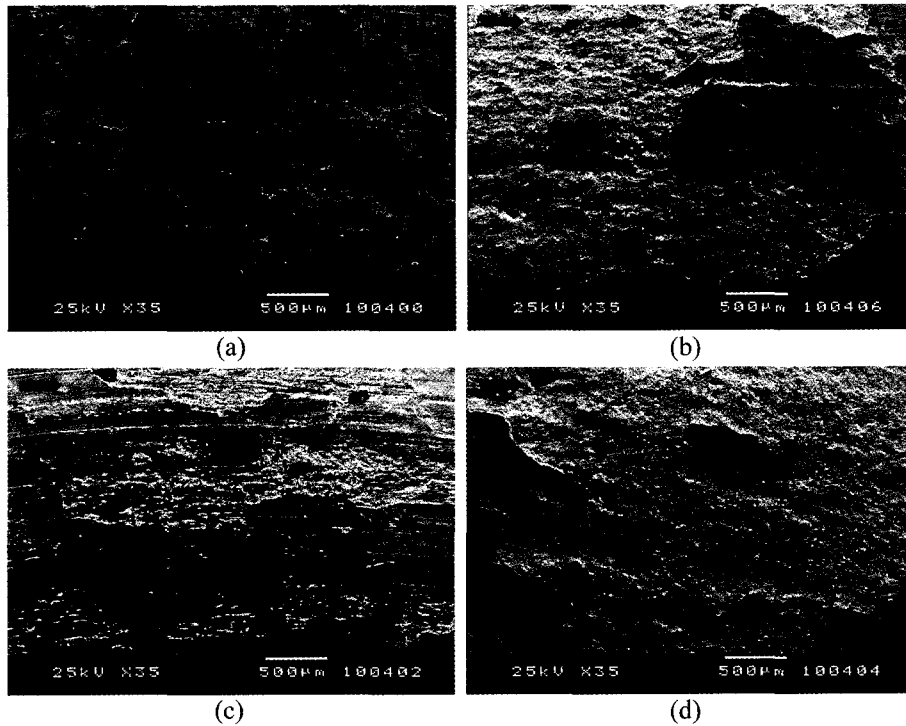


Fig. 8. Worn surface of friction materials (a) BF2 and (b) BF4 after 2nd drag test, (c) BF2 and (d) BF4 after 5th drag test. Arrows indicate sliding directions.

미드 섬유에 유기적인 강화효과로 설명할 수 있다.

마찰시험시 티탄산칼륨 섬유와 아라미드 섬유의 강화효과를 고찰하기 위해 각각 2회와 5회의 끌기시험을 마친후 마찰재의 표면을 SEM을 통해 관찰하였다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이, 티탄산칼륨 섬유와 아라미드 섬유로 강화시킨 시편BF2는 2회의 마찰시험후 균일한 표면막을 형성하였으며, 5회의 마찰시험후에도 윤활막이 유지됨을 보여주었다. 그러나, 아라미드 섬유로만 강화시킨 시편BF4는 2회의 마찰시험후에 이미 많은 표면막이 분리되었으며 5회의 시험후에는 대부분의 마찰표면이 손상되어 있음을 나타내었다. 내열성이 우수하고 미세한 침상형태의 티탄산칼륨 섬유와 단섬유의 pulp형태를 지닌 아라미드 섬유는 서로 균일하게 충전되어 강한 윤활막(transfer layer)을 형성하므로 온도상승에 따라 마찰표면이 쉽게 탈착되지 않고 일정한 마찰계수를 유지하는 것으로 사료된다. 특히, 터널구조를 지닌 6티탄산칼륨($K_2O \cdot 6TiO_2$) 섬유내의 K^+ 이온은 팔면체의 TiO_2 에 의해 고정되어 있는데, 이러한 K^+ 이온이 결합제의 열분해를 억제하여 마찰계수의 안정성에 기여하는 것

으로 보고되고 있다[9].

3-3. 강화섬유에 따른 마찰재의 마모특성

티탄산칼륨 섬유와 아라미드 섬유의 첨가에 따른 마찰재의 마모율을 고찰하기 위해 표면 균일화처리를 마친후 초기시편의 두께와 마찰시험후 시편의 두께를 측정하였다. 마모율은 시험전후의 시편두께로부터 측정된 마모된 부피(volume loss), 시험시간 동안 마찰계수의 변화량에 대한 면적분포를 이용하여 시간에 따른 손실마모량(volume loss/times)으로 마모특성을 분석하였다. Fig. 9에 아라미드 섬유만 첨가시킨 마찰재와 티탄산칼륨 섬유와 아라미드 섬유를 함께 강화시킨 마찰재의 마모율을 나타내었다. 마찰재의 마찰계수의 분포를 고려하여 마모율을 분석한 결과 강화제로 아라미드 섬유만을 첨가한 시편 BF4와 BF5는 상대적으로 시편BF2와 BF3에 비해 높은 마모율을 나타냈으며, 아라미드 섬유와 티탄산칼륨 섬유를 함께 강화시킨 마찰재의 경우, 아라미드 섬유가 10 vol.%의 함량에서 우수한 내마모성을 보여주었다. 두 종의 강화섬유를 첨가하였을 때 나타나는

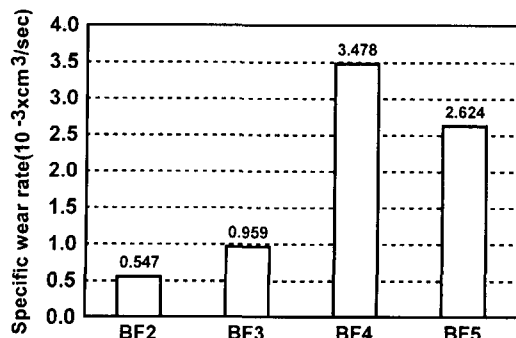


Fig. 9. The specific wear rate of friction materials during constant initial temperature test.

마모율의 감소현상은 마찰계면의 강한 윤활막에 기인된 결과라고 판단된다. 특히, 마찰시 부드러운 표면을 형성시키고 다른 구성원료와의 결합력을 유지시키는 아라미드 섬유와 경도가 낮고(mohs=4) 충전(filling)성과 내열성이 우수한 티탄산칼륨 섬유의 역할로 인해 마찰계면에 균일한 윤활막을 형성하고 고온에서 쉽게 탈착되지 않는 특성을 지니는 것으로 평가된다.

4. 결 론

Pad-on-disk형대의 마찰시험기를 이용하여 자동차 브레이크용 마찰재에 사용되는 결합제와 강화섬유에 따른 마찰특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고온 열분석을 통해 변성페놀수지는 상용페놀수지에 비해 상대적으로 50°C 높은 온도에서 열분해를 나타냈으며, 변성결합제를 사용한 마찰재가 쉽게 일정한 마찰계수로 접근하였고, 고온에서 안정한 마찰계수의 분포를 확인할 수 있었다.

2. 티탄산칼륨 섬유로만 강화시킨 마찰재에 비해 강화섬유로 아라미드 섬유를 첨가하였을 경우 온도 상승에 따라 우수한 열적 안정성을 나타내었으며, 아라미드 섬유의 함량에 따른 마찰계수의 차이는 나타나지 않았다.

3. 아라미드 섬유나 티탄산칼륨 섬유가 단일로 사용되었을 경우보다는 아라미드 섬유와 티탄산칼륨 섬유를 함께 강화시킨 마찰재가 보완적인 강화효과(synergistic effect)로 인해 강한 윤활막을 형성하였으며, 우수한 마찰계수의 안정성과 내마모성을 보여주었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 98-0200-02-01-3)지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- H. Jang, J. J. Lee, S. J. Kim, and K. Y. Jung, "The Effect of Solid Lubricants on Friction Characteristics," SAE, 982235, pp.1-8, 1998.
- A. Knop and W. Schieb, Chemistry and Application of Phenolic Resins, Chap.3, pp.226-232, Springer-Verlag, New York, 1979.
- T. Kato and A. Magario, "The Wear of Aramid Fiber Reinforced Brake Pads: The Role of Aramid Fibers," Tribology Transactions, Vol.37, pp.559-565, 1994.
- P. Gopal, L. R. Dharani, and F. D. Blum, "Hybrid Phenolic Friction Composites Containing Kevlar Pulp," Wear, Vol.193, pp.199-206, 1996.
- H. C. Gullledge, "Fibrous Potassium Titanate," Industrial and Engineering Chemistry, Vol.52, No.2, pp. 117-118, 1960.
- 윤종규, "Potassium Titanate Whisker 충전복합재의 기계적 성질에 관한 연구," 석사학위논문, 한양대학교 대학원, 1985.
- Y. Handa and T. Kato, "Effects of Cu Powder, BaSO₄ and Cashew Dust on the Wear and Friction Characteristics of Automotive Brake Pads," Tribology Transactions, Vol.39, pp.346-353, 1996.
- T. Liu and S. K. Rhee, "High Temperature Wear of Semimetallic Disk Brake Pads," Wear, Vol.46, pp.213-218, 1978.
- K. Ko, H. Ohtaki, and Y. Ishikawa, "Frictional Properties of a Frictional Material Compositing with Fibres of K₂O(TiO₂)₆," 日本機械學會論文集(C編), 第57卷, 第540號, pp.248-253, 1991.