

흑연과 삼황화안티몬의 상대적인 함량에 따른 비석면 유기질 마찰재의 제동특성에 관한 연구

김성진 · 장 호[†]

고려대학교 신소재공학과

Effects of the Relative Amounts of Graphite and Antimony Trisulfide (Sb_2S_3) on Brake Performance of Non-asbestos Organic (NAO) Type Brake Linings

Seong Jin Kim and Ho Jang[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Korea University

Abstract – Tribological behavior of NAO type brake linings containing different volume ratios of graphite and Sb_2S_3 was investigated using a scale dynamometer. Three different test modes consisting of stop, drag, and fade tests were employed to elucidate the effect of the solid lubricants on brake performance. Results of this work showed that the two solid lubricants, graphite and Sb_2S_3 , significantly affected friction characteristics at various braking situations. Compared with the brake linings containing a single lubricant, the brake linings containing both solid lubricants showed better friction stability due to the synergistic effect of the two disparate lubricants during the stop and the drag test. In particular, in the case of containing two solid lubricants, the brake lining with higher contents of graphite showed better fade resistance than others.

Key words – brake lining, graphite, antimony trisulfide (Sb_2S_3), friction stability, stick-slip, fade resistance.

1. 서 론

흑연(graphite)과 삼황화안티몬(Sb_2S_3)은 자동차용 마찰재(brake lining)에 사용되는 대표적인 고체윤활제(solid lubricant)로서 마찰계수의 고온 안정성 및 떨림현상, 소음특성 등의 제동특성(brake performance)과 밀접한 연관성을 지니고 있다[1-4]. 특히, 고체윤활제는 제동시 로터표면에 균일한 전이막(transfer film)을 형성시킴으로써 마찰력의 안정성과 내마모성을 향상시키는 역할을 한다. 제동시 형성되는 전이막의 발생기구(mechanism)는 정확히 알려진 바가 없으나 초기 전이막은 주로 고체윤활제에 의해 형성되며 전이막의 내구성(durability)은 고체윤활제와 강화섬유(reinforcing fiber) 및 첨가된 유기질(organiacs)의 종류와 함량에 따라 결정

된다.

자동차용 마찰재에 첨가되는 고체윤활제는 주로 결정도(crystallinity)와 순도가 높은 인조흑연(synthetic graphite)을 기본으로 하여 Sb_2S_3 , MoS_2 , ZnS , Cu_2S 중 2~3종이 흑연과 혼합되어 사용되고 있다[1,3]. 이와 같이 여러 종의 고체윤활제를 혼합하여 마찰재를 제조하는 이유는 단일의 고체윤활제만을 사용하였을 경우 온도, 압력, 속도, 습도 등의 다양한 제동조건에서 우수한 마찰특성을 만족시키지 못하기 때문이다.

고체윤활제들의 상호 상승효과(synergistic effect)에 관한 연구는 고체윤활제를 포함한 코팅층(binder-bonded lubricating film)의 마찰 및 마모특성을 위주로 발표되어 왔다[5-8]. 고체윤활제간의 상승효과는 마찰시 화학반응에 의해 생성되는 산화물의 상호역할(interaction)에 기인하는 것으로 알려져 있으며, 이들의 마찰 및 마모특성은 전이막의 표면형상(surface morphology)을 통해

[†]주저자(책임저자) : hojang@korea.ac.kr

분석되어 왔다. Gardos[9]에 의하면 흑연이 MoS_2 와 혼합되었을 경우 기저면(basal plane)내에서 산화 확산층(oxidized diffusion layer)을 형성함으로써 내마모성이 향상된다고 발표하였으며, Lavik[10] 등은 Sb_2O_3 와 MoO_3 의 산화물들이 저온에서 쉽게 결합되어 공정 산화물(eutectic oxide)을 형성함으로써 우수한 윤활성능을 나타낸다고 보고하였다. 그러나 지금까지 마찰재에 사용되는 다양한 고체윤활제의 선택은 주로 경험적인 결과에 의해 결정되었으며, 마찰재의 윤활특성에 관한 문헌자료도 거의 찾아보기 힘든 실정이다.

본 연구에서는 scale dynamometer를 이용하여 다양한 제동조건의 마찰시험을 통해 흑연과 삼황화안티몬의 상대적 함량에 따른 마찰특성을 분석하였다. 특히, 고체윤활제를 단일로 사용한 경우와 두 종을 첨가한 경우를 비교 평가하였으며 이들의 상호효과를 마찰재의 표면형상(worn surface morphology)과 연관지어 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 마찰재는 비석면 유기질(non-asbestos organic) 재료로서 결합제, 강화섬유, 고체윤활제, 연마제, 충전제 및 마찰조절제 등을 혼합하여 제조하였다. 고체윤활제에 따른 제동특성을 고찰하기 위해 흑연과 삼황화안티몬의 상대적인 함량을 변화시켜 4종류의 마찰재를 제작하였으며, 마찰시험에 사용된 시편들의 구체적인 조성은 Table 1에 나타내었다. 마찰재에 첨가한 고체윤활제의 함량은 모두 9 vol.%로 고정

Table 1. The NAO formulation of the brake linings investigated in this work [vol.%]

Ingredients	9G	6G3S	3G6S	9S
Graphite	9	6	3	0
Sb_2S_3	0	3	6	9
Phenolic resin			20	
Aramid pulp			10	
Rockwool			5	
Potassium titanate			15	
Copper fiber			2	
Cashew particle			15	
Rubber particle			5	
ZrSiO_4			4	
Ca(OH)_2			3	
BaSO_4			12	

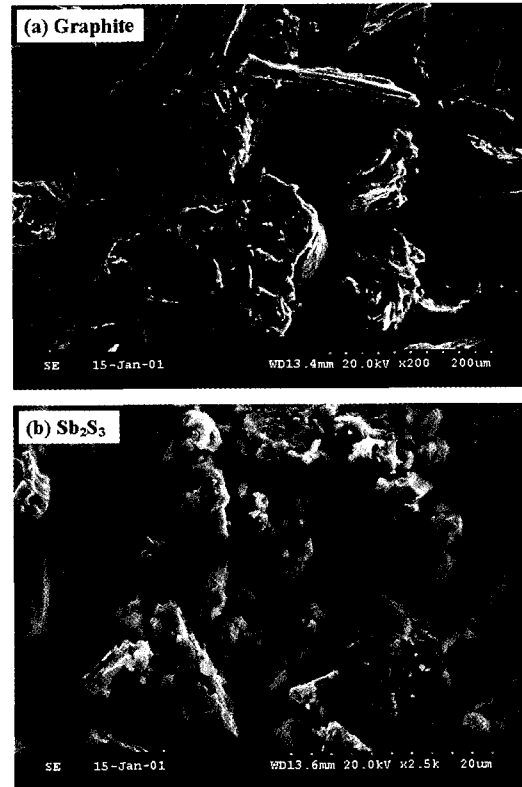


Fig. 1. SEM micrographs of (a) graphite and (b) Sb_2S_3 used in this work.

하였다. 본 연구에서 사용된 고체윤활제는 모두 분말 형태로서 인조흑연(SGS 3083, SEC Co.)은 $250\ \mu\text{m}$ 이하의 입도분포를 지니고 있으며, 삼황화안티몬(P2, Ilsung Antimony Co.)은 $45\ \mu\text{m}$ 이하의 입도크기를 지니고 있다(Fig. 1).

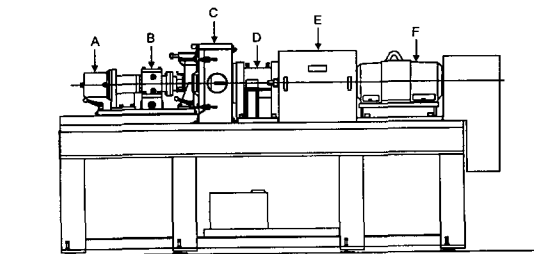


Fig. 2. A schematic diagram of the scale dynamometer (Link® Model 1200).

A: Hydraulic pressure, B: Torque transducer, C: Specimen chamber, D: Slip-ring assembly, E: Inertia weight, F: Main driving motor.

Table 2. A scale dynamometer test procedure used in this study

1. Burnish	Number of applications: 100 stops, Speed: 80 km/h (22.2 m/s), Deceleration: 0.34G, Initial brake temperature (IBT): 100°C
2. Stop test	Pressure: 1, 2, 3, 5, 7 MPa, Speed: 80 km/h (22.2 m/s), IBT: 80°C
3. Re-burnish	Number of applications: 5 stops, Pressure: 3 MPa, Speed: 80 km/h (22.2 m/s), IBT: 100°C
4. Drag test	Duration: 10 sec, Pressure: 3 MPa, Speed: 5 (1.4), 10 (2.8), 20 (5.6), 40 (11.1), 60 (16.7), 80 (22.2), 100 km/h (27.8 m/s), IBT: 80°C
5. Re-burnish	Number of applications: 5 stops, Pressure: 3 MPa, Speed: 80 km/h (22.2 m/s), IBT: 100°C
6. Fade test	Number of applications: 15 stops, Interval: 60 sec, Speed: 100 km/h (27.8 m/s), Deceleration: 0.4G, 1st IBT: 80°C

마찰재의 제조공정은 건식혼합, 예비성형, 본성형, 열처리(curing)의 순서로 제작되었다[11]. 마찰재와 상대재의 겉보기 접촉면적(apparent contact area)은 9 cm²이며, 마찰재의 표면경도는 Rockwell 경도기의 HRS 규격으로 85.4±3.8을 나타내었다. 마찰재의 상대재(disc)는 회주철로 제조되었으며 마찰시험기에 장착할 수 있도록 90 mm의 직경과 9 mm의 두께로 제작되었다.

본 연구에서는 실차의 조건을 기준으로 $1/\sqrt{10}$ 으로 축소된 scale dynamometer를 이용하여 마찰재의 제동 성능을 측정하였으며, 마찰시험기의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 마찰시험중 휠하중(wheel load)은 476.1 kg으로 고정하였으며 관성력(inertia)은 0.44 kgm²으로 설정하였다. 마찰특성은 크게 정지시험(stop test)과 끌기시험(drag test) 그리고 fade시험방법을 통하여 분석되었으며, 시험 중간에 re-burnish를 시행함으로써 전 단계 시험에 의한 영향을 최소화하였다. Table 2에 구체적인 시험조건을 요약하여 나타내었다. 마찰시험중 마찰계면의 온도는 상대재의 중심부에 1 mm의 깊이로 K-type열전대를 장착하여 실시간으로 측정하였다. 고체윤활제와 마찰시험후 마찰재의 표면형상은 주사전자현미경(HITACHI S-4300)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 압력변화에 따른 마찰계수의 거동

정지시험시 고체윤활제의 상대적인 함량에 따른 마찰특성을 고찰하기 위해 다양한 압력조건에서 마찰시험을 행하였다. Fig. 3는 제동시 압력에 따른 평균 마찰계수의 분포를 나타낸 것이다. 압력의 변화에 따른 마찰계수는 크게 두가지 형태로 구분되었으며 고체윤활제의 함량에 따라 상이한 마찰계수의 수준을 나타내었다. 삼황화안티몬을 첨가한 시편이 흑연을 첨가한 시

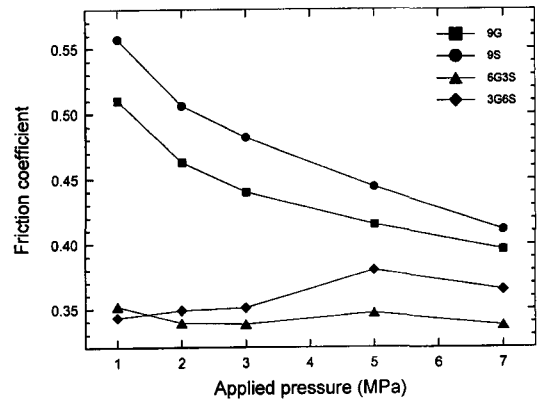


Fig. 3. Change of average friction coefficient as a function of applied pressure during stop test.

편보다 높은 마찰계수를 나타내었으며 두 종을 첨가하였을 경우 상대적으로 낮은 마찰계수를 보여주었다. 특히, 단일 고체윤활제를 첨가한 시편 9G와 9S는 압력의 증가에 따라 급격한 마찰계수의 감소현상을 나타낸 반면에 두 종의 고체윤활제를 첨가한 시편들은 비교적 안정된 마찰계수의 분포를 보여주었다. 또한, 흑연의 함량이 상대적으로 많은 시편(6G3S)이 가장 우수한 마찰계수의 안정성을 나타내었다.

흑연은 CO₂ 또는 CO로 산화되기 전까지는 윤활특성을 유지하는 장점을 지니고 있으나 주변 습기나 오염인자에 매우 민감한 것으로 알려져 있다[12]. 이와 달리 삼황화안티몬은 고온에서 Sb₂O₃ 또는 Sb₂O₅ 등으로 산화된 후에 오히려 윤활특성이 향상되는 특징을 지니고 있다. 따라서 두 종의 고체윤활제를 첨가한 시편에서 나타난 마찰계수의 안정성은 서로 다른 온도 대역에서의 윤활특성에 기인한 것으로 평가된다. 일반적으로 마찰재에 첨가하는 고체윤활제는 제동시 마찰계면에 균일한 마찰막(friction film)을 형성함으로써 마

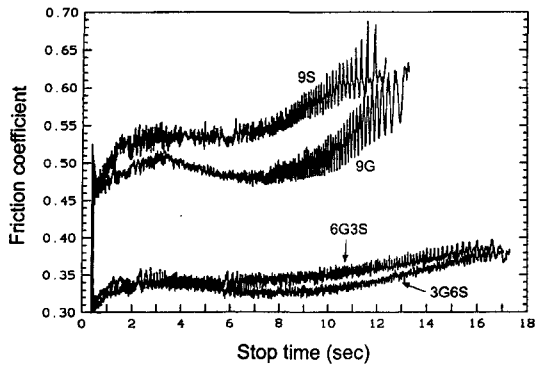


Fig. 4. Change of friction coefficient during stop test at 1 MPa of applied pressure. The brake linings 9G and 9S show anti-fading phenomena at the end stage of stop.

찰계수의 수준을 일정하게 유지시키는 역할을 한다. 본 실험결과에서 시편 9G는 모든 압력조건에서 삼황화안티몬을 첨가한 시편 (9S)보다 낮은 마찰계수를 나타내었으며 저압에서는 두 시편 모두 상대적으로 높은 마찰계수를 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 시편 9G와 9S의 경우 제동말기에 급격한 마찰계수의 증가와 함께 진폭(friction oscillation)의 변화가 증가하여 나타난 결과로 사료된다. 제동말기에 속도가 감소하면서 마찰계수가 증가하는 현상은 stick-slip에 기인한 결과로서 anti-fading(or rooster tailing)이라 불리운다[13]. 이러한 현상은 낮은 면압에 의해 마찰막이 안정되게 형성되지 않은 경우에 주로 발생되며 가압력이 증가하면서 마찰계수의 감소현상을 초래한다. 이는 저압에서의 불안정한 마찰막이 가압력이 증가함에 따라 조밀한 마찰막으로 변화하여 나타난 현상으로 추정된다. 이러한 압력에 따른 마찰계수의 변화는 두 종류의 고체윤활제를 사용한 마찰재들의 경우에는 나타나지 않았으며, 이는 저압에서도 균일하게 형성된 마찰막에 의한 영향으로 사료된다.

3-2. 속도변화에 따른 마찰계수의 거동

고체윤활제에 따른 마찰계수의 변화를 고찰하기 위해 속도를 변화시키면서 10초 동안 마찰시험(끝기시험)을 행하였다. Fig. 5는 속도에 따른 평균 마찰계수의 분포를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 마찰계수는 속도의 증가에 따라 감소하였으며 높은 속도에서는 마찰계수의 변화가 상대적으로 작게 나타났다. 특히, 낮은 속도 구간에서(5 m/s 이하) 단일 고체윤활제를 첨가

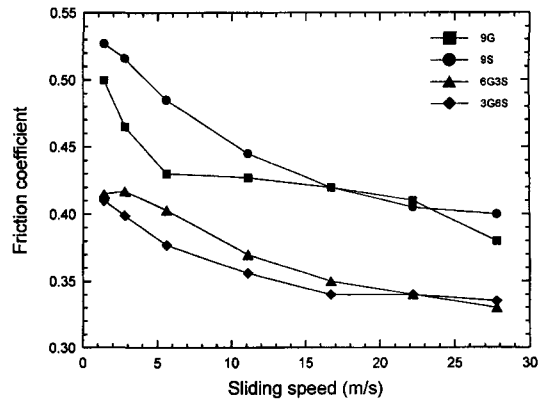


Fig. 5. Change of average friction coefficient as a function of sliding speed during drag test.

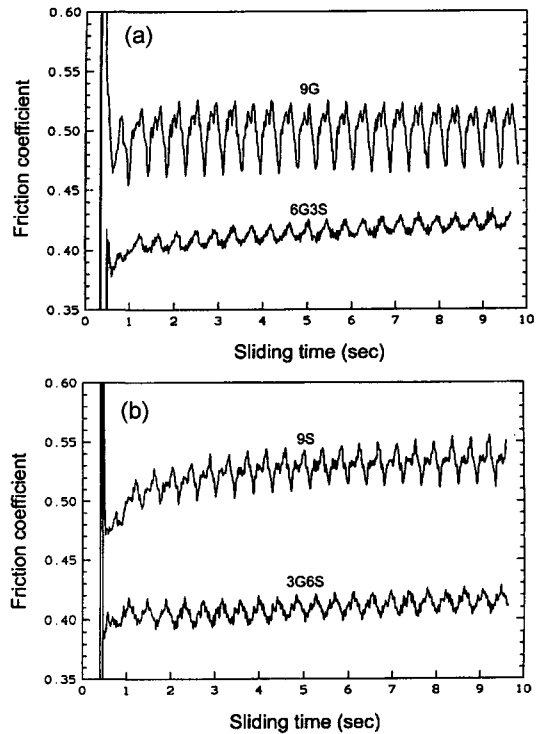


Fig. 6. Change of friction coefficient during drag test at 1.4 m/s of sliding speed for the brake linings: (a) 9G and 6G3S; (b) 9S and 3G6S.

한 시편이 두 종의 윤활제를 첨가한 시편보다 높은 음의 $\mu-v$ 기울기를 나타내었다. 일반적으로 마찰계수와 속도의 관계가 음의 기울기를 나타낼수록 stick-slip 현상이 가중되는 것으로 알려져 있다[14]. Stick-slip 현상이 커질 경우에는 제동시 높은 토크의 진폭을 나타

냄으로써 차체의 떨림현상(judder)이나 creep groan을 유발하여 제동 승차감에 좋지 않은 영향을 미치게 된다. 이러한 결과는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 저속에서 높은 음의 $\mu-v$ 기울기를 나타낸 시편 9G와 9S가 상대적으로 높은 마찰계수의 진폭을 나타내고 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 저속에서 발생하는 stick-slip 현상에 기인된 결과라고 평가된다. 이러한 stick-slip 현상을 줄이기 위해서는 크게 2가지 해결방법이 제시되고 있다. 우선 차체의 감쇠능(damping capacity)을 향상시키거나 관성(inertia) 및 강성(stiffness)을 증가시키는 방법이 있다. 이러한 방법은 근본원인을 해결하기 보다는 stick-slip 현상에 의한 영향을 어느 정도 상쇄시키는 방법으로 제시되고 있다. 다른 방법은 재료적인 측면을 고려하여 양의 $\mu-v$ 기울기를 가지거나 비교적 낮은 음의 $\mu-v$ 기울기를 나타내도록 고안하는 것이다. 본 연구에서는 후자의 경우를 고찰한 결과 고체윤활제의 종류와 함량이 $\mu-v$ 관계에 영향을 미침을 알 수 있었다. 즉, 단일 고체윤활제를 첨가한 시편은 저속에서 stick-slip 현상이 증가함으로써 높은 음의 $\mu-v$ 기울기를 나타내었으며 진폭의 변화도 심하게 나타났다. 그러나 두 종의 고체윤활제를 첨가한 경우에는 상호 윤활역할로 인해 저속에서도 작은 진폭의 변화를 보여주었으며 비교적 낮은 음의 $\mu-v$ 기울기를 나타냄을 확인할 수 있었다.

3.3. 온도변화에 따른 마찰계수의 거동

고온에서 열이력(thermal history)에 따른 마찰계수의 감소현상을 고찰하기 위해 60초의 일정 시간간격으로 15회의 연속적인 fade 시험을 행하였다. Fade 시험은

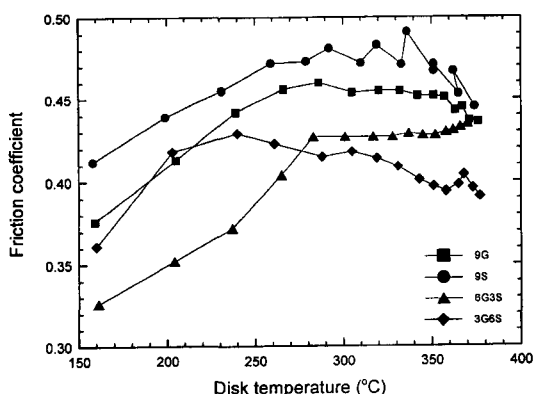


Fig. 7. Change of friction coefficient as a function of disk temperature during fade test.

마찰재의 열적 효력을 평가할 수 있는 방법으로서 마찰시 형성되는 마찰막의 내구성에 의해 마찰특성이 크게 좌우된다. Fig. 7는 fade 시험시 온도상승에 따른 마찰계수의 분포를 나타낸 것이다. 300°C의 마찰온도까지는 온도상승에 따라 마찰계수가 상승하였으며 300°C 이상에서는 고체윤활제에 따라 서로 다른 고온 마찰특성을 보여 주었다. 300°C 이하의 온도에서 나타난 마찰계수의 증가현상은 마찰온도가 상승함에 따라 마찰막이 조밀해짐으로써 상대재와의 응집력(cohesion)이 증가하여 나타난 결과라고 추정된다. 고온에서의 마찰계수의 거동을 살펴보면 단일 고체윤활제를 사용한 경우 시편 9G는 350°C의 온도까지 마찰계수의 안정성을 유지하지만 그 이상의 온도에서는 급격히 마찰계수가 감소하는 경향을 보여주었다. 그러나 시편 9S는 300°C부터 마찰계수의 감소와 함께 불규칙한 증감현상을 나타내었다. 또한 상대적으로 삼황화안티몬의 함량이 많이 함유된 시편 3G6S의 경우 불규칙한 거동은 감소하였으나 전반적으로 마찰계수가 감소하는 경향을 보여 주었다. 그러나 시편 6G3S는 윤활제의 효과적인 상호작용으로 인해 고온에서도 우수한 마찰계수의 안정성을 나타내었다. 이는 두 종의 고체윤활제를 사용하더라도 상대적인 함량에 따른 산화물의 상호작용이 고온 마찰특성에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 각 제동횟수에서 측정된 마찰계수의 감소량에서도 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 시편 3G6S의 fade 시험 결과로서 10번째 정지시험시 마찰계수의 변화와 온도분포를 나타낸 것이다. Fade 시험시 마찰계수의 감소량(fade amount)은

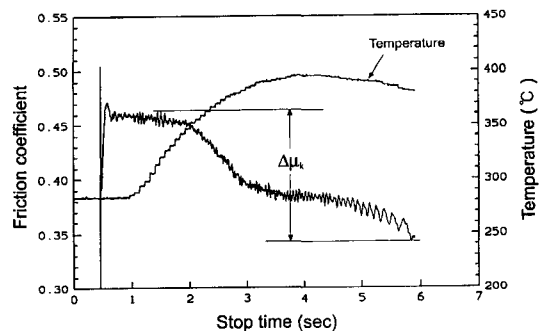


Fig. 8. Changes of friction coefficient and disc temperature during 10th fade test for the brake lining 3G6S. The fade amount was obtained by measuring the difference ($\Delta\mu_k$) between the steady and minimum values of the kinetic friction coefficient.

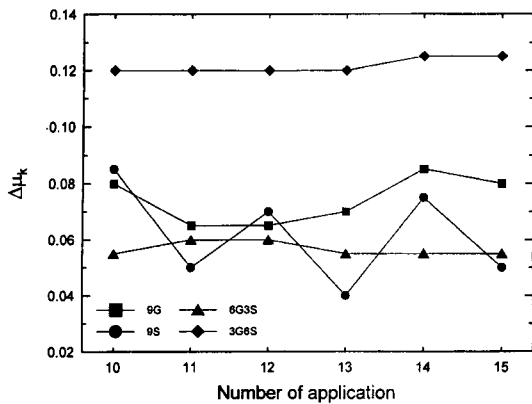


Fig. 9. The change of the fade amount as a function of number of application during 10th~15th fade test.

그림에 나타난 바와 같이 일정한 수준의 마찰계수에서 최소값까지의 변화량($\Delta\mu_k$)으로 계산하였다. Fig. 9은 10~15회 fade시험시 각 제동횟수에서의 마찰계수의 감소량을 나타낸 것이다. Fig. 7의 결과에서도 볼 수 있듯이 시편 9G는 14~15회 각 제동구간에서 비교적 높은 변화량을 나타내었으며 시편 9S의 경우에서도 불규칙한 마찰계수의 감소량을 확인할 수 있었다. 또한 제동횟수에 따라 높은 마찰계수의 감소현상을 나타낸 시편 3G6S는 각 제동횟수에서 측정된 결과에서도 가장 높은 마찰계수의 감소폭을 보여주었다. 그러나 시편 6G3S의 경우에는 마찰온도의 상승에도 불구하고 안정한 마찰막을 유지함으로써 고온 마찰계수의 안정성이 향상된 것으로 평가된다. 이러한 결과를 확인하기 위해 마찰시험후 두 시편의 표면형상을 관찰하였다. Fig. 10(a)와 (b)는 각각 시편 6G3S와 3G6S의 마찰 표면이며 (c)는 (b)의 사각부분을 고배율로 관찰한 SEM 조직사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 시편 6G3S는 비교적 마찰막이 분리되지 않고 균일한 형태를 유지하고 있었으나 시편 3G6S의 마찰막은 서로 격리되어 불규칙한 분포를 나타내었다. Fig. 10(c)에서 볼 수 있듯이 마찰시험후 마찰재의 표면은 마찰막(primary friction film)과 마찰막이 열분해된 하부표면층(sub-surface)으로 구성되어 있으므로 실질적으로 접촉하는 마찰막의 분포와 형상에 따라 마찰특성이 결정된다. 따라서 시편 3G6S의 경우 마찰특성에 직접적으로 기여하는 마찰막이 쉽게 분리됨으로써 마찰력을 크게 상실한 것으로 평가되며 이에 반해 시편 6G3S는 상대적으로 안정한 마찰막을 유지함으로써 fade에 대한 저항성(fade resistance)이 향상된 것으로 사료된다.

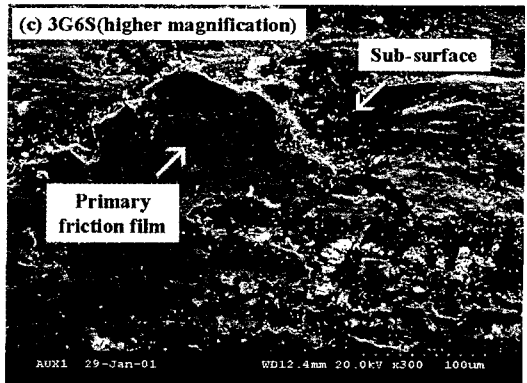
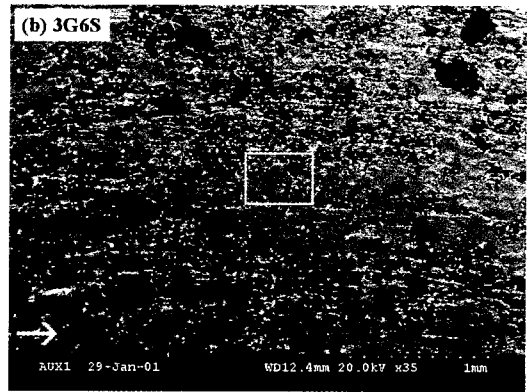
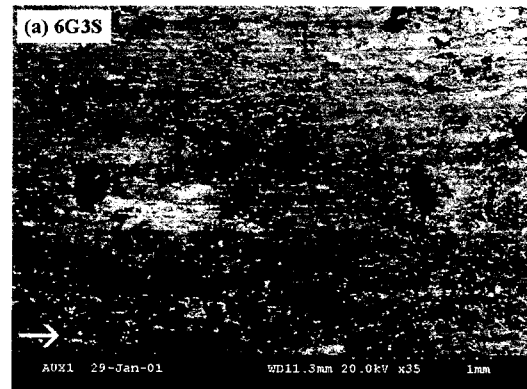


Fig. 10. Worn surface showing a morphology of the friction film on the brake linings (a) 6G3S, (b) 3G6S, and (c) 3G6S (in the higher magnification of specified area in (b)) after friction test.

4. 결 론

Scale dynamometer를 이용하여 자동차용 마찰재의 고체윤활제로 사용되는 흑연과 삼황화안티몬의 상대적 함량에 따른 제동특성을 고찰하였다. 제동상황을 모사

한 정지시험, 끌기시험, fade시험의 3가지 마찰시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 비석면 유기질 마찰재의 제동특성은 고체윤활제의 종류와 상대적인 함량에 따라 크게 영향을 받았으며 두 종의 고체윤활제를 첨가한 경우 정지시험과 끌기시험에서 윤활제간 보완작용에 기인하여 우수한 마찰계수의 안정성을 보여주었다.
2. Fade 마찰시험 결과 두 종의 고체윤활제를 첨가한 시편중 흑연이 상대적으로 많은 경우 효과적인 산화물의 상호작용으로 fade에 대한 저항성이 향상되었다.
3. 온도상승에 따른 마찰막의 분포와 형상은 마찰특성과 밀접한 연관성을 나타내었으며 안정한 마찰막을 형성할수록 우수한 제동성능을 나타내었다.

참고문헌

1. Jang, H., Lee, J. J., Kim, S. J., Jung, K. Y., "The Effect of Solid Lubricants on Friction Characteristics," SAE Transactions 982235, pp.1-8, 1998.
2. Jang, H., Kim, S. J., "The Effect of Antimony Trisulfide (Sb_2S_3) and Zirconium Silicate ($ZrSiO_4$) in the Automotive Brake Friction Material on Friction Characteristics," *Wear*, Vol.239, No.2, pp.229-236, 2000.
3. 김성진, 장 호, "흑연과 지르콘의 상대적 함량에 따른 마찰재의 고온 마찰 및 마모특성," 한국윤활학회지, 제16권, 제5호, pp.365-372, 2000.
4. Longley, J. W., Gardner, R., "Some Compositional Effects in the Static and Dynamic Properties of Commercial Vehicle Disc Brakes," IMechE C453/88, pp.31-38, 1988.
5. Giltrow, J. P., "Factors Affecting the Endurance of

6. Bartz, W. J., Holinski, R., Xu, J., "Wear Life and Frictional Behavior of Bonded Solid Lubricants," *ASLE Lubrication Engineering*, Vol.42, No.12, pp. 762-769, 1985.
7. Hopkins, V., Campbell, M., "Film Thickness Effect on the Wear Life of a Bonded Solid Lubricant Film," *ASLE Lubrication Engineering*, Vol.25, pp.15-24, 1968.
8. Bartz, W. J., Xu, J., "Describing Wear Life of Bonded Solid Lubricants by Laboratory Methods," *ASLE Lubrication Engineering*, Vol.41, No.10, pp. 607-613, 1984.
9. Gardos, M. N., "The Synergistic Effects of Graphite on the Friction and Wear of MoS_2 Films in Air," *Tribology Transactions*, Vol.31, No.2, pp.214-227, 1987.
10. Lavik, M. T., Hubbell, R. D., McConnell, B. D., "Oxide Interaction-A Concept for Improved Performance with Molybdenum Disulfide," *ASLE Lubrication Engineering*, Vol.31, No.1, pp.20-27, 1973.
11. Kim, S. J., Cho, M. H., Lim, D. -S., Jang, H., "Synergistic Effects of Aramid Pulp and Potassium Titanate Whiskers in the Automotive Friction Material," *Wear*, in press, 2001.
12. Bowden, F. P., Tabor, D., *The Friction and Lubrication of Solids-Part II*, Chap.11, pp.186-204, Oxford Univ. Press, London, 1964.
13. Kim, S. J., Jang, H., "Friction Characteristics of Non-Asbestos Organic (NAO) and Low-Steel Friction Materials: The Comparative Study," *KSTLE International Journal*, Vol.1, No.1, pp.1-7, 2000.
14. Rabinowicz, E., *Friction and Wear of Materials*, Chap.4, pp.105-112, John Wiley & Sons, New York, 1995.