

C/C-CrSi₂-Si 복합재 마찰·마모 특성 연구

구병춘

한국철도기술연구원 차세대철도차량본부

A Study on the Tribological Characteristics of Carbon/Carbon-CrSi₂-Si Composite

Byeong-Choon Goo

Advanced Railroad Vehicle Division, Korea Railroad Research Institute

요약 탄소 기지와 탄소 섬유로 이루어진 탄소/탄소 (C/C) 복합재와 Si를 함침한 C/C-SiC 복합재는 가볍고, 내열성과 내마모성이 우수하여 항공기, 자동차의 제동 마찰재, 클러치 등에서 전통적인 마찰재를 대체하는 신소재로 사용되고 있다. 탄소/탄소 복합재의 성능을 향상하기 위해 Si 외에, Cu, Ti, Zr, B 등 여러 원소를 첨가한 복합재가 개발되고 있다. 본 연구에서는 우선 탄소 섬유와 페놀 레진을 섞어 혼합물을 만들어 이 혼합물을 170 °C까지 가열하여 이 온도에서 30분 동안 유지하여 복합재 전구체를 제작하였다. 탄소/탄소 복합재를 만들기 위해 이 혼합물을 불활성 가스 분위기에서 10 °C/min의 속도로 1,000 °C까지 가열한 후 2,000 °C에서 열처리 하였다. 마지막으로 이 복합재 표면에 CrSi₂와 Si 분말을 넣고 1,550 °C까지 가열하여 분말이 용해되어 함침되게 하여 C/C-CrSi₂-Si 복합재를 제작하고 여러 종류의 시편을 채취하여 특성을 평가하였다. 주사전자현미경과 에너지 분산 X-선 분광기를 이용하여 조직과 성분을 분석하였다. 복합재의 인장강도는 약 10 MPa, 항복강도는 26 MPa 정도였다. 횡방향과 수직방향의 열전도도는 25 °C에서 각각 85.2와 30.7 W/m-K로 C/C-SiC에 비해 더 큰 값을 보였다. CrMoV 합금을 상대재로 하고 C/C-SiC, C/S-SiC-Cu, C/C-CrSi₂-Si 세 종류의 탄소/탄소 복합재 시편을 사용하여 미끄럼마모 시험을 하였다. 마찰계수는 C/C-SiC, C/S-SiC-Cu, C/C-CrSi₂-Si 순서로 작고, 마찰면에는 응착마모와 연삭마모가 관찰되었다.

Abstract Carbon/carbon (C/C) composites have been used as new friction materials for aerospace, automobiles, and clutches because they are light and have good friction and wear characteristics at high temperatures. Other additive elements, such as Si, Cu, Ti, Zr, and B, are added to produce new C/C-based composites to improve the tribological properties of C/C composites. In this study, C/C composites were produced using carbon fibers and resin. Chopped carbon fibers were mixed with a phenol resin powder. The mixture was heated to 170 °C for 30 minutes. The C/C composites were obtained by heating the mixture to 1,000 °C at 10 °C/min in an inert gas, followed by heat-treatment at 2,000 °C. Finally, the C/C composite was infiltrated with molten CrSi₂ and Si at 1,550 °C. Several specimens were extracted from C/C-CrSi₂-Si composites. Scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy analysis were conducted. The tensile and bending strengths were approximately 10 MPa, and 26 MPa, respectively. The heat transfer coefficients in the transverse and vertical directions were 85.2 and 30.7 W/m-K at 25 °C, respectively. Compared to the C/C-SiC composite, the heat transfer coefficient was significantly high. Sliding friction and wear tests were conducted using a CrMoV alloy from a KTX brake disc as a mating counterpart. The test results were compared with those of the C/C-SiC and C/S-SiC-Cu composites. A microscopic examination of the friction surface showed that adhesive wear and abrasive wear occur together.

Keywords : Carbon/Carbon, Composite, Friction, Sliding Friction, CrSi₂, Wear

본 논문은 한국철도기술연구원 주요사업으로 수행되었음.

*Corresponding Author : Byeong-Choon Goo(Korea Railroad Research Institute)

email: bcbgoo@krri.re.kr

Received June 29, 2021

Revised July 19, 2021

Accepted October 1, 2021

Published October 31, 2021

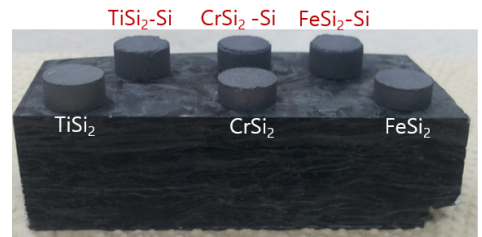
1. 서론

탄소/탄소 복합재 혹은 탄소/탄소 복합재에 SiC를 함침한 C/C-SiC 복합재는 항공기, 자동차 클러치 등 내열성과 내마모성이 요구되는 분야에서 사용되고 있다 [1-5]. C/C-SiC 복합재는 여러 장점을 가지고 있지만, 취성이 단점으로 지적된다. C/C-SiC 매트릭스의 Si 입자는 불안정한 마찰 거동을 일으킬 수 있다. 마찰계수는 복합재의 체적 분율 또는 다공성을 변경하여 제어할 수 있지만, 원하는 대로 마찰계수를 구체적으로 조정하기는 쉽지 않다. 이러한 문제를 개선하기 위해 연구자들은 Cu, Ti, Zr, B 등과 같은 다른 원소를 추가하여 특성을 개선하는 연구를 수행하고 있다 [6-11]. Fan 등은 [6] C/C-SiC에 B₄C 입자를 첨가할 때 고속에서 B₄C가 산화하여 B₄O₃로 되어 탄소섬유를 보호하여 마모를 줄이는 효과가 있고, 습기조건에서 제동 특성이 나빠지지 않고 안정된 결과를 얻었다. Qian et al. [7] 고분자 전구체 침투 및 열분해 공정을 사용하여 C/C 복합재를 생산한 다음, SiC, ZrB₂ 및 ZrC 세라믹의 전구체로 폴리카보실란, Zr 함유 고분자 및 B 함유 고분자를 사용하여 C/C-ZrB₂-ZrC-SiC 복합재 만들었다. 디스크-디스크 마찰시험에 따르면 이 복합재는 건조한 상태보다 습한 상태에서 더 큰 마찰계수를 가지지만 마찰계수의 변화 폭은 더 작은 특성을 보였다. Fan et al. [8]은 화학 증기 침투법을 사용하여 C/C 복합재를 생산한 후 C/C 복합재를 TiC 현탁액에 침투하고, 마지막으로 액체 Si 침투 및 열처리를 통해 C/C-SiC-Ti₃SiC₂ 복합재를 제작하여 마모시험을 한 결과 Ti₃SiC₂ 마모 파편으로 인해 C/C-SiC 복합재보다 더 안정적인 마찰계수와 더 나은 내마모성을 얻었다. Moriyama et al. [9,10] 및 Wang et al. [11]은 C/C 복합재에 Si 대신 액체 Cu를 침투시켜 C/C-Cu 복합재를 생산한 다음 C/C, C/C-Si 및 C/C-Cu 복합재의 기계적 및 피로 특성을 비교하였는데 C/C-Cu 복합재가 가장 높은 강도를 가졌다. 본 연구에서는 C/C 복합재와 잘 결합하면서 마찰·마모 특성을 개선할 수 있는 첨가재를 찾기 위해 6가지 후보 물질을 대상으로 함침성을 확인하고, 함침성이 가장 좋은 첨가재를 첨가한 C/C-CrSi₂-Si 복합재를 제작하여 여러 특성을 평가하였다.

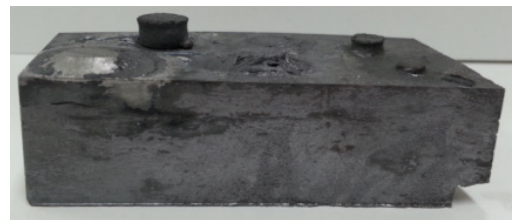
2. 피닝장치 설계 및 제작

2.1 C/C-CrSi₂-Si 탄소복합재 제작

그동안 많은 연구가 수행된 세라믹 탄소복합재는 C/C 복합재에 Si 분말을 고온에서 함침한 C/C-SiC 복합재이다. 본 연구에서는 Si를 대체할 수 있는 함침 소재로 TiSi₂, CrSi₂, FeSi₂를 선정하여 TiSi₂, CrSi₂, FeSi₂, TiSi₂-Si, CrSi₂-Si, FeSi₂-Si와 같이 여섯 가지 조합으로 실린더 형태의 성형체를 제작하여 C/C 복합재에 올려놓고 1,550℃에서 30분간 유지하여 각 소재의 함침성을 조사하였다. C/C 복합재는 우선 3~30 mm 탄소섬유와 레진을 혼합하여 170℃에서 30분간 유지하여 성형체를 만든 후, 10℃/min의 속도로 1,000℃까지 가열하고 2,000℃에서 열처리하여 제작한다 [1]. Fig. 1은 첨가 화합물의 함침 전후의 모습이다. TiSi₂-Si와 FeSi₂-Si가 함침이 잘 안 되고 나머지는 함침이 잘 되었음을 알 수 있다. CrSi₂-Si의 함침성이 가장 좋았다. Fig. 2와 Fig. 3은 함침 후의 시편을 절단하여 C/C 복합재와 첨가재의 경계영역에서 찍은 SEM 사진과 EDS 분석결과를 보여준다. 두 복합재에서 C와 Si의 함량은 유사하고, Cr은 C/C-CrSi₂에서는 10.5 (Wt.%), C/C-CrSi₂-Si에서는 5.6 %로 차이가 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 1. Infiltration of compounds into C/C composite
(a) Before infiltration (b) After infiltration

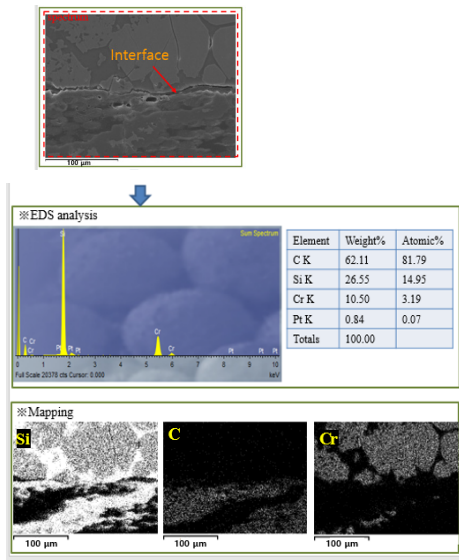


Fig. 2. SEM/EDS analysis of C/C-CrSi₂

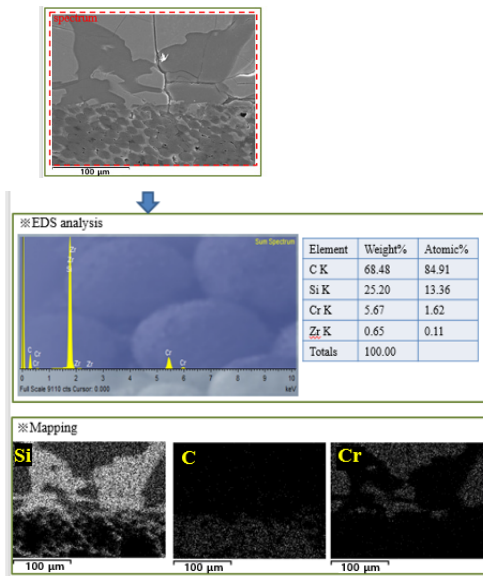


Fig. 3. SEM/EDS analysis of C/C-CrSi₂-Si

6가지 첨가물의 함침성 결과를 참조하여 직경 380 mm, 두께 34 mm 크기의 C/C-CrSi₂-Si 실린더형 시제품을 제작하였다. 1차 함침은 3×10^{-1} torr 이하의 진공 분위기에서 외경 387 mm, 내경 175 mm, 두께 34 mm의 C/C 디스크 상, 하면에 CrSi₂ 분말 1,500g을 펼쳐 놓고 1,550℃에서 90분간 유지하였다. Fig. 4는 CrSi₂ 함침 후 디스크 상면의 모습이다. Fig. 5는 표면의 요철을 제거하기 위해 1 mm 가공한 후의 모습이며

이때 측정된 복합재의 겉보기 밀도는 1.78 g/cm³이었다. 조직을 좀 더 치밀하게 만들기 위해 2차로 Si 분말을 디스크의 상, 하면에 각각 500g씩 펴고 진공 분위기 (3×10^{-1} torr 이하), 1,550℃에서 90분간 유지하였다. 함침 후 이 복합재의 겉보기 밀도는 1.95 g/cm³이었다. 이렇게 만들어진 복합재에서 인장강도, 굽힘강도, 비열, 열전도도, 마찰마모 시험용 시편을 채취하였다.

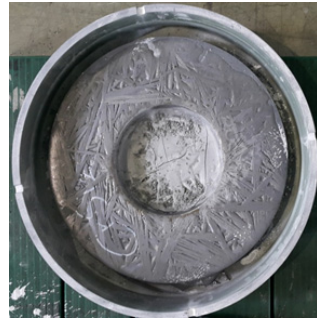


Fig. 4. After CrSi₂ infiltration into the C/C composite

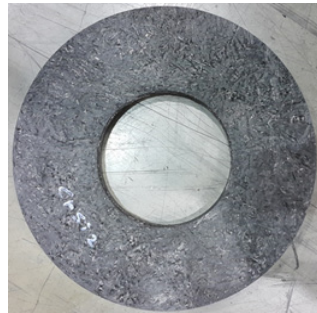


Fig. 5. After machining the surface 1 mm

2.2 C/C-CrSi₂-Si 탄소복합재 특성 평가

디스크 형태의 C/C-CrSi₂-Si 복합재에서 두께 3, 폭 6 mm의 시편 10개를 채취하여 ASTM C1275에 따라 10 mm/min의 속도로 인장 시험을 하였다. 스트레인 계산 시 게이지 길이는 40 mm로 하였다. 굽힘시험은 두께 6, 폭 8, 지지부의 길이 100 mm인 시편을 사용하여 ASTM C1161에 따라 3점 굽힘시험을 하였다. 비열은 KS M ISO 11357-4, 비중은 KS M 3016, 열전도도는 KS L 1604에 따라 측정하였다. 미끄럼 마찰마모 시험은 C/C-SiC 복합재, C/C-SiC-Cu 복합재[13], C/C-CrSi₂-Si 복합재 디스크 표면을 끝단이 지름 10 mm 구형인 합금 핀을 사용하여 수직하중 10 N, 왕복거리 2 mm, 10 Hz 조건에서 60분 동안 수행하였다. 핀 합금은 고속열차 KTX-산천의 제동디스크에 사용되는 CrMoV 강으로 구

성 성분은 C(0.23 Wt.%), Si(0.35), Mn(0.61), Cr(1.1), Ni(0.56), Mo(1.1), V(0.23), Fe(bal.) 이다. 시험 후 마찰표면을 SEM/EDS로 분석하였다. Fig. 6은 마모시험에 사용된 3종류 복합재의 성분 분포를 보여준다.

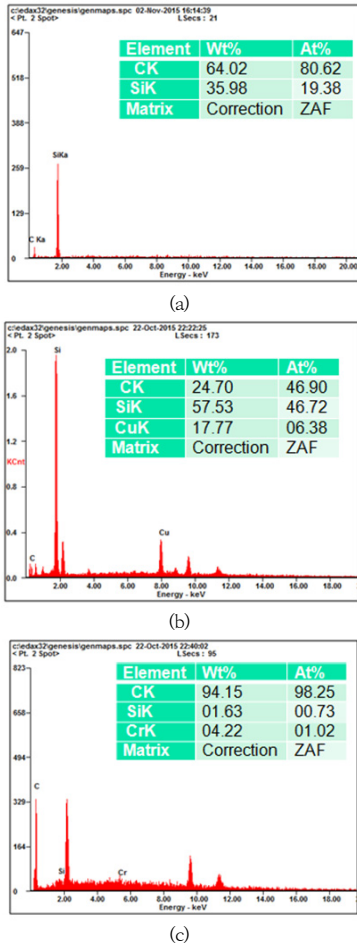


Fig. 6. EDS analysis of specimens before friction tests
(a) C/C-SiC composite (b) C/C-SiC-Cu composite
(c) C/C-CrSi₂-Si composite

3. 피닝 성능평가

3.1 인장 및 굽힘 시험 결과

C/C-CrSi₂-Si 복합재는 3~30 mm의 탄소 섬유와 레진을 혼합하여 성형하고 고온에서 휘발성 물질을 열분해한 후 CrSi₂과 Si를 함침하여 제작하였는데 인장곡선(Fig. 7(a))을 보면 파단 시의 연신률은 1.2 % 정도이다.

굽힘시험의 힘-변위 곡선(Fig. 7(b))을 보면 최대 굽힘력이 작용하여 파단이 시작되어도 바로 파단되지 않고 탄소와 탄소섬유의 접합력에 의해 일정량의 변형을 더 지탱하는 것을 알 수 있다.

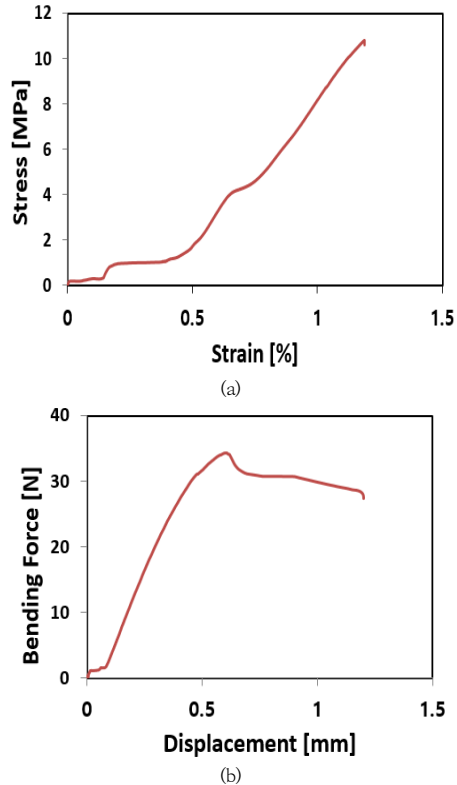


Fig. 7. Tensile and bending curves of C/C-CrSi₂-Si
(a) Tensile curve (b) Bending curve

3.2 열적 특성

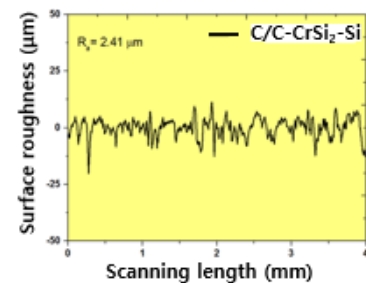
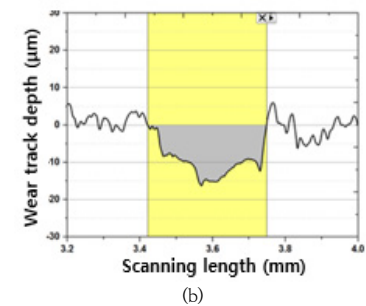
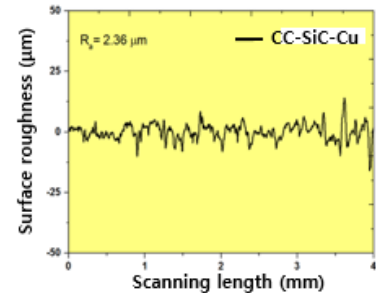
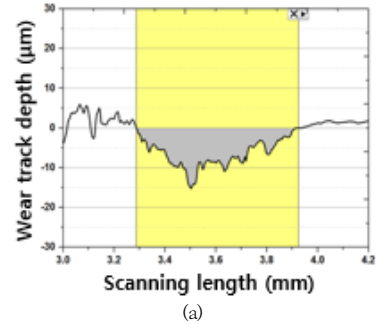
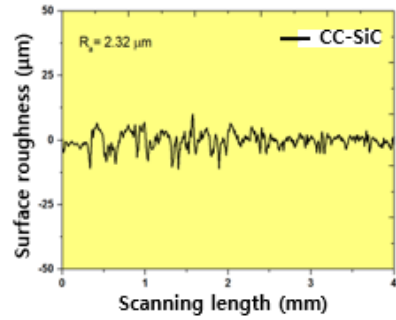
Table 1에 열전달계수, 비열 및 열팽창계수의 측정값을 정리하였다. 온도가 증가하면 열전달계수는 작아지는 경향을 보인다. 수평방향의 열전달계수가 수직방향에 비해 크다. 이는 복합재 제작 시 수직방향으로 힘을 가한 상태로 성형할 때 열전달 특성이 우수한 탄소섬유가 수평방향으로 드러누워 나타나는 현상으로 판단된다. 종전 연구[1]에서 C/C-SiC 복합재의 횡방향과 종방향의 열전달계수는 상온에서 16.5와 45.9 W/m-K 였다. CrSi₂의 첨가가 열전도 성능을 상당히 향상하는 것을 알 수 있다. 열전달계수는 온도가 증가할수록 작아지고, 비열과 열팽창계수는 온도가 높을수록 더 큰 값을 나타낸다.

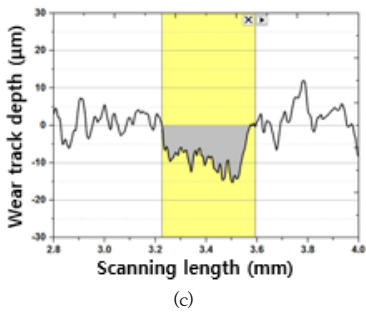
Table 1. Thermal properties of C/C-CrSi₂-Si

Temp. (°C)	K _v (W/m-K)	K _h (W/m-K)	C _p (J/kg-K)	α (10 ⁻⁶ /°C)
25	30.7	85.2	644	-
100	29.2	83.2	746	7.19
150	28.4	81.5	820	-
200	27.5	78.6	886	8.36
250	26.5	76.4	942	
290	26.0	75.1	987	8.91

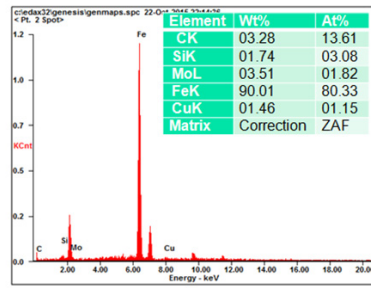
3.3 마찰마모 특성

핀-디스크 미끄럼 마모시험으로 C/C-CrSi₂-Si 복합재의 마찰마모 특성을 C/C-SiC 복합재와 C/C-SiC-Cu 복합재의 마찰마모 특성과 비교하였다. 끝단이 구형인 핀은 동일한 소재를 사용하였다. Fig. 8은 시험 전과 후 세 탄소복합재의 표면거칠기 형상을 보여준다. 시험 전 세 복합재의 Ra 표면거칠기는 각각 2.32, 2.36, 2.41 μm로 유사한 값을 가지며 실제 프로파일도 비슷한 형상인 것을 볼 수 있다. 마모시험 후 마찰면은 요철의 평균값 0을 기준으로 마모로 움푹 파인 모양이다. C/C-SiC와 C/C-CrSi₂-Si 탄소복합재의 마찰면은 여전히 금속 핀과의 마찰로 요철이 관찰된다. 이는 고강도의 탄소섬유 및 첨가 원소와 탄소 기지로 구성된 탄소복합재가 금속 핀과 마찰 시 연삭과 함께 때때로 기지로부터 빠져나오기 때문이라고 판단된다. C/C-SiC-Cu 복합재의 마찰면은 상대적으로 요철이 작다. Fig. 9의 SEM 현미경 사진을 보면 마찰면은 국부적으로 파손된 부분과 매끄럽게 연마된 부분으로 구성되어 있다. Fig. 10에서 마모시험 후 마찰면의 EDS 분석 결과를 보면 상대재 핀의 마모성분이 관찰되고 있다. 금속 핀과 탄소복합재 마찰면의 사진으로 볼 때 (Fig 9, Fig. 11) 응착마모와 연삭 마모가 함께 일어나는 것을 알 수 있다. C/C-SiC와 C/C-SiC-Cu의 마찰면에서는 Fe 성분이 많이 관찰되나 C/C-CrSi₂-Si 마찰면에서는 Fe 함량은 적고 Si 함량이 많이 관찰되고 있다. Fig. 12에서 세 복합재의 마모량 비교 결과를 보면 C/C-SiC의 마모량이 제일 많고 C/C-SiC-Cu와 C/C-CrSi₂-Si의 마모량은 유사한 수준이다. Fig. 13에서 마찰계수를 보면 C/C-CrSi₂-Si의 마찰계수가 제일 작고 미끄럼 시작부터 시험이 종료될 때까지 일정한 값을 갖는다. C/C-SiC의 마찰계수가 제일 큰 값을 갖는다.



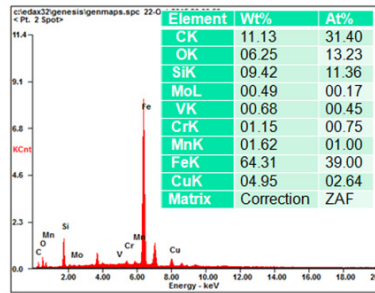


(c)

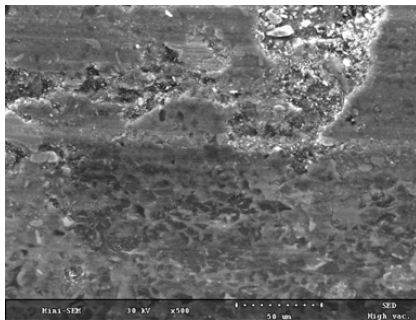


(a)

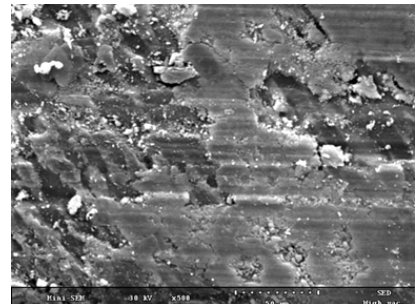
Fig. 8. Surface profiles before and after wear test
 (a) C/C-SiC specimen before and after wear test
 (b) C/C-SiC-Cu specimen before and after wear test
 (c) C/C-CrSi₂-Si specimen before and after wear test



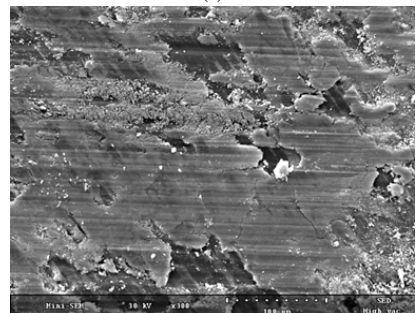
(b)



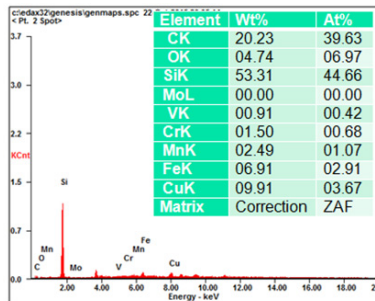
(a)



(b)



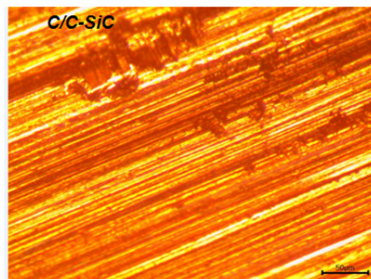
(c)



(c)

Fig. 10. EDS analysis of specimens after wear test
 (a) C/C-SiC composite (b) C/C-SiC-Cu composite
 (c) C/C-CrSi₂-Si composite

Fig. 9. SEM images after wear test
 (a) C/C-SiC specimen (b) C/C-SiC-Cu specimen
 (c) C/C-CrSi₂-Si specimen



(a)

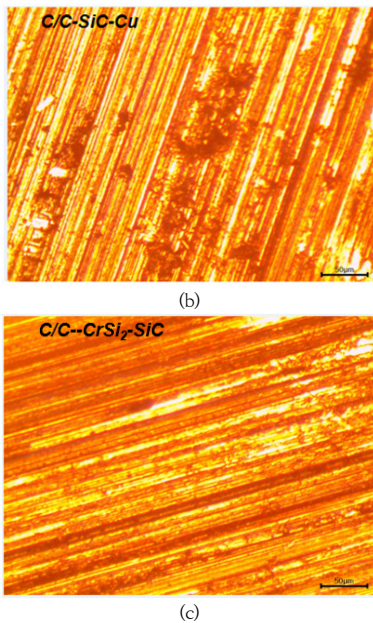


Fig. 11. Optical microscopic images of the pin friction surfaces
 (a) C/C-SiC composite (b) C/C-SiC-Cu composite
 (c) C/C-CrSi₂-Si composite

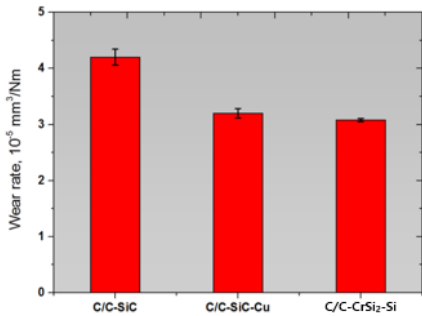


Fig. 12. Comparison of wear rate for three types of composites

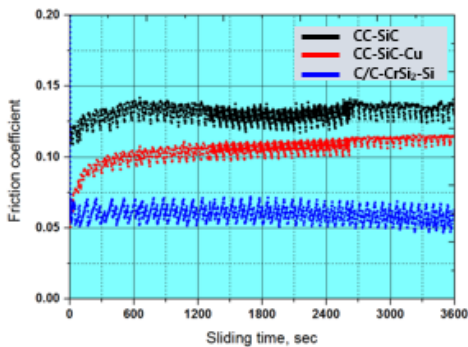


Fig. 13. Comparison of friction coefficients for three types of composites

4. 결론

- 1) C/C 복합재를 대상으로 첨가소재 TiSi₂, CrSi₂, FeSi₂, TiSi₂-Si, CrSi₂-Si, FeSi₂-Si의 함침성을 조사한 결과 TiSi₂-Si와 FeSi₂-Si가 함침이 잘 안 되고 나머지는 함침이 잘 되었다.
- 2) C/C-CrSi₂-Si의 인장 연신율은 1.2 % 정도로 C/C-SiC 복합재에 비해 취성이 개선되었다.
- 3) C/C-SiC 복합재의 횡방향과 수직방향의 열전도도는 상온에서 16.5와 45.9 (W/m-K)이고, C/C-CrSi₂-Si는 30.7, 85.2로 CrSi₂가 열전도도를 크게 향상하였다.
- 4) C/C-CrSi₂-Si의 열전도도는 온도가 증가할수록 감소하고, 비열과 열팽창계수는 온도가 높을수록 더 큰 값을 갖는다.
- 5) CrMoV 강을 상대재로 한 마찰마모 시험에서 내마모성은 C/C-SiC 복합재가 제일 작고 C/C-SiC-Cu와 C/C-CrSi₂-Si는 유사한 수준이었다. 마찰계수는 C/C-Si, C/C-SiC-Cu, C/C-CrSi₂-Si의 순으로 작아졌다.

References

- [1] B. C. Goo, "Development and characterization of C/C-SiC brake disc," *Materials and Manufacturing Processes*, Vol.31, No.8, pp.979-988, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1019112>
- [2] W. Guo, S. Bai, Y. Ye, L. Zhu, S. Li, "A new strategy for high-value reutilization of recycled carbon fiber: Preparation and friction performance of recycled carbon fiber felt-based C/C-SiC brake pads," *Ceramics International*, Vol.45, Issue13, pp.16545-16553, 2019.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.191>
- [3] X. Ma, C. Luan, S. Fan, J. Deng, L. Zhang, L. Cheng, "Comparison of braking behaviors between iron- and copper-based powder metallurgy brake pads that used for C/C-SiC disc," *Tribology International*, Vol.154, February, 106686, 2021.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106686>
- [4] H. Sun, S. Fan, L. Wang, X. Ma, J. Deng, L. Cheng, "Microstructure and tribological properties of PIP-SiC modified C/C-SiC brake materials," *Ceramics International*, Vol.47, No.11, pp.15568-15579, 2021.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.125>
- [5] S. Zhao, X. Zhang, W. Zhong, Y. Wen, Q. Yan, "The wet braking and recovery behaviors of the P/M pad mated with C/C-SiC disc for high-speed trains," *Wear* 468-469, 203609, 2021.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203609>

- [6] S. Fan, X. Ma, Y. Ning, C. Luan, L. He, J. Deng, "Tribological performance of B4C modified C/C-SiC brake materials under dry air and wet conditions", *Ceramics International*, Vol.45, pp.12870-12879, 2019.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.210>
- [7] Y. Quian, W. Zhang, M. Ge, X. Wei, "Frictional response of a novel C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composite under simulated braking," *Journal of advanced ceramics*, vol.2, no.2, pp.157-161, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s40145-013-0055-z>
- [8] X. Fan, X. Yin, S. He, L. Zhang, L. Cheng, "Friction and wear behaviours of C/C-SiC composites containing Ti₃SiC₂," *Wear*, vol.274-275, pp.188-195, 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.08.029>
- [9] M. Moriyama, Y. Takao, W. X. Wang, T. Matsubara, "Fatigue characteristics of metal impregnated C/C composites with slots for load transfer," *International Journal of Fatigue*, vol.32, no.1, pp.208-217, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.02.011>
- [10] M. Moriyama, Y. Takao, W. X. Wang, T. Matsubara, "Strength of metal impregnated C/C under tensile cyclic loading," *Composites Science and Technology*, vol.66, no.15, pp.3070-3082, 2006.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.040>
- [11] W. X. Wang, Y. Takao, T. Matsubara, "Tensile strength and fracture toughness of C/C and metal infiltrated composites Si-C/C and Cu-C/C," *Composites: Part A*, vol.39, pp. 231-242, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.11.004>
- [12] P. Xiao, W. Zhou, Z. Li, X. Xiong, "Fabrication and properties of CuxSiy modified C/C-SiC composites," *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, vol.20, no.2, pp. 2344-2350, 2010.
- [13] B. C. Goo, "Tribological properties of a C/C-SiC-Cu composite brake disc," *Journal of Friction and Wear*, vol.38, no.6, pp.455-461, 2017.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3103/S1068366617060046>

구 병 춘(Byeong-Choon Goo)

[정회원]



- 1987년 2월 : KAIST 기계공학과 (공학석사)
- 1995년 12월 : Uni. of Franche Comté, France (공학박사)
- 1987년 2월 ~ 1992년 8월 : 쌍용 자동차 연구원
- 1996년 5월 ~ 현재 : 한국철도기술연구원 책임연구원

<관심분야>

신소재, 철도차량 제동장치, 피로파괴