

플라즈마 용사법에 의한 금속면에 세라믹 코팅된 표면과 범용고분자와의 접착특성

이경희 · 권순훈* · 조원제 · 하창식[†]

부산대학교 공과대학 고분자공학과
*부산·울산지방중소기업청

Adhesion Characteristics of Polymers and Ceramic Surface Coated on Metal by Plasma Spray

Kyeong-Hee Lee, Soon-Hoon Kwon*, Won-Jei Cho and Chang-Sik Ha[†]

Dept. of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

*Regional Office of Pusan-Ulsan Small and Medium Business Administration, Pusan 616-110

(1999년 4월 20일 받음, 1999년 5월 31일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구는 플라즈마 용사법에 의해 일반구조용 강재 (SS41, 30×40×60mm³)와 연마제로 블래스팅을 실시한 강재 (SS41P) 및 SS41P에 세라믹 분말을 코팅한 강재 (SS41PC)에 대한 SEM, 표면경도, 표면거칠기, 접촉각을 측정하였으며 이들의 표면형태에 대한 기계적·물리적 특성을 고찰하였다. 사용한 세라믹 용사분말은 ① Al₂O₃: alumina ② Al₂O₃ 95%, TiO₂ 5%: alumina titania ③ ZrO₂ 95%, Y₂O₃ 5%: zirconia yttria이었다. 또한 SS41, SS41P, SS41PC에 대해 범용 고분자인 PE, PVC, PP, PET, PS를 접착시킨 후 이들의 표면접착특성을 조사하였다. 그 결과 인장전단강도와 박리강도의 특성에서 SS41보다는 SS41P와 SS41PC의 표면상태가 고분자들을 접착시켰을 때 더 우수한 접착강도특성을 나타내었다. 범용 고분자들의 접착강도는 PE > PET > PP > PS > PVC 순이었다. 그리고 세라믹 표면과 고분자의 접착특성은 세라믹 표면의 표면거칠기 정도와 고분자의 세라믹 표면에 대한 anchor 효과의 크기 순으로 증가하였으며, SS41PC와 PE의 접착강도는 분자표면의 규칙성에 기인된 synergy 효과에 의해서 PVC보다 우수하게 나타난 것으로 판정된다.

Abstract The adhesion characteristics of the thermoplastic resins such as PE, PP, PVC, PET and PS were investigated on the surfaces of conventional steel (SS41), steel (SS41P) treated with ultrasonic waves and the SS41P coated with several ceramic powders (SS41PC) by the plasma spray. Alumina (Al₂O₃), alumina titania (Al₂O₃ 95%, TiO₂ 5%) and zirconia yttria (ZrO₂ 95%, Y₂O₃ 5%) were used for the materials plasma spray. The morphologies, surface hardness, surface roughness, and contact angles on SS41, SS41P, and SS41PC were examined. The tensile shear strength and peel strength of the polymers which were attached to the surfaces of ceramics coated on SS41P also were measured. The tensile shear strength and peel strength of polymers attached to ceramic surface coated on steel were found to be stronger than those of conventional steel. The tensile shear strength and peel strength of the polymers adhered on the surfaces of ceramics coated steel increased in the following order: PE > PET > PP > PS > PVC. The high adhesion strength of PE may be attributed to the surface roughness and its anchor effect on the ceramic surface.

1. 서 론

최근 우주·항공 첨단산업을 비롯한 원자력, 자동차, 전기·전자, 선박 등의 공업기술이 급속히 발전함에 따라 내마모성, 내식성, 내열성 등의 기능을 부여하는 표면개선기술이 기계부품의 고성능, 고온화, 고압화 등의 요구에 부응하여 광범위하게 이용되고 있다.^{1~3)}

표면개선기술의 일반적인 원리는 기상 또는 고상의 적층 반응에 의해 코팅층을 형성하는 기술이다.^{4~7)} 그러나 플라즈마 용사법 (plasma spray)^{8~10)}은 액체미립자의 적층에 의해 코팅층을 형성하는 기술로서 직류전원을 이용하여 음극(W)과 양극(Cu)이 수냉되고 있는 노즐(nozzle)의 내면 사이에 직류 아크(arc)를 발생시키면 후방으로부터 연결시

킨 작동가스(Ar, H₂)가 이것에 의해 열을 받아서 중심부의 온도가 16,000℃ 이상되는 플라즈마 화염을 음속의 2배 이상으로 분출시켜 650m/sec 화염의 비산속도를 발생하여 금속재료 및 고용융점의 세라믹 분말을 플라즈마 열의 한가운데로 공급되어 용융 또는 반응용의 입자상태로 만들고, 이것을 재료의 표면에 고속으로 충돌, 분사시켜 소정의 플라즈마 코팅층을 형성하는 표면가공기술이다.^{11,12)}

현재까지 산업기술에 실용화되고 있는 대표적인 용사법은 열원의 종류에 따라 가스식 용사법과 전기식 용사법으로 크게 분류된다. 가스식 용사법은 연료가스와 O₂의 연소 불꽃을 에너지원으로 한 것이고 용사재료는 선재, 봉재, 분말 등이다.^{13,14)} 그리고 전기식 용사법의 하나인 아크(arc) 용사는 두 가지 형태의 용사재료와 와이어선단간의 아크열을 에

너지원으로 이용한다.¹⁵⁾

플라즈마 용사법의 가장 큰 특징은 분말의 용융, 응고, 경화가 한 과정 중에서 일어나는 것으로¹⁶⁾ 재료를 비교적 저온으로 유지하는 것이 가능하기 때문에 재료의 크기, 형상의 제약이 없으며 코팅층의 두께제어가 용이할 뿐만 아니라 작업이 신속하여 분위기의 제한이 적고 대기중 비활성가스의 분위기하에서도 용사가 가능한 대부분의 재료를 용사할 수 있고 열 에너지를 집중시킬 수 있으며 아크의 안정성이 양호하여 코팅층의 형성속도가 큰 것이 장점이다.^{17,18)}

최근에 세라믹 용사재료로는 산화물계, 탄화물계, 붕화물계, 질화물계 등¹⁹⁾이 있지만 주로 널리 사용되고 있는 alumina (Al_2O_3), cromina (CrO_2), zirconia (ZrO_2) 등²⁰⁾의 산화물계 세라믹은 열 및 전기절연성이 높고 고온강도가 높은 것으로 알려져 있으며 용도와 목적에 대응하여 여러종류의 용사재료가 개발되어 있다.¹⁹⁾

일반적으로 플라즈마 용사법에 의해 형성된 세라믹 층은 롤, 금형, 플란저, 터빈블레이드 등 각종 기계적인 강도 및 내마모, 내식성이 요구되는 부품에 이용되고 있으며,^{1,20)} 부식이 잘되는 화학재질이나 펌프실 등 다양한 부분에 적용되어 현재는 각종 산업분야로 광범위하게 고부가가치의 제품으로 실용화 되어가고 있다.^{16, 21)}

한편, 플라즈마 용사법에 의해 세라믹 코팅된 제품과 고분자와의 접착은 비용을 낮추고 가공성을 향상시키며, 내산화성, 내마모성 및 전기절연성 등이 요구되는 곳에 널리 활용된다. 본 연구에서는 플라즈마 용사법에 의해¹⁶⁾ 고용용점의 산화물계 세라믹 분말을 용사한 후 이들 코팅층에 대한 물리적 기계적 특성을 조사하고 에폭시(epoxy)로 범용고분자들을 접착시켰을 때의 접착강도 특성을 규명하였다.

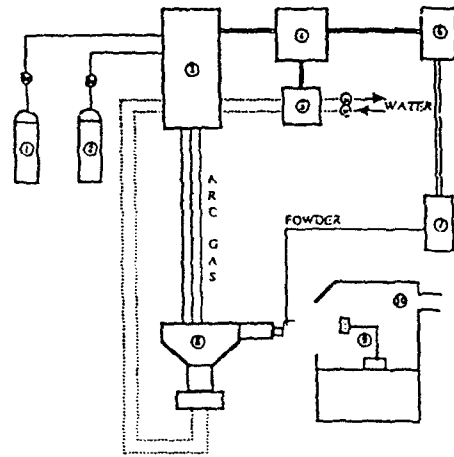
2. 실험 방법

실험장치

플라즈마 용사장치는 그림 1(A)와 같이 미국 METCO 사제의 최대출력 80KW의 에너지 시스템으로서 고용용점의 물질을 작업하는데 이용된다. 장치의 구성은 발전기, 가스조절장치, 진공청정장치, 열 교환장치, 제어장치, 분말이송장치, 플라즈마 gun으로 되어 있다. 그림 1(B)는 METCO 사제로 플라즈마 용사장치에 설비된 9MB gun¹⁶⁾을 나타내었다.

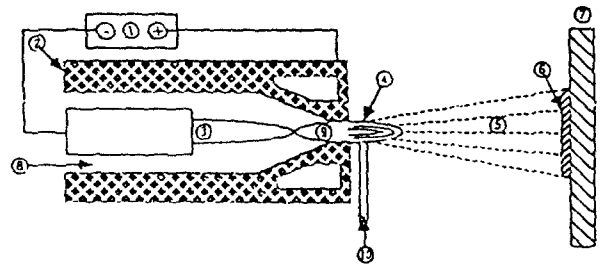
실험재료 (SS41)

실험방법은 그림 2에 나타난 과정으로 수행하였으며, 일반구조용 압연 강재(SS41)는 KS D-3053의 규정에 준한 것으로서 표 1에 화학적 조성을 나타내었다. SS41의 두께는 30mm×40mm×60mm로 가공한 후 흙, 평면도, 이물질 등의 표면 상태를 검토한 다음 SiC sand paper #1200으로 연마하여 가공면의 표면조도를 $R_{max} \approx 0.2\mu m$ 로 되게 하고 아세톤(acetone)으로 초음파 세척을 하였다. 그리고 SS41, SS41P, SS41PC층의 접착에 사용한 고분자의 특성은 표 2에 나타내었다.



(A)

① Ar gas ② H₂ gas ③ control device ④ electrical power source ⑤ circulator of cooling water ⑥ air compressor ⑦ powder supply device ⑧ plasma gun ⑨ specimen holder ⑩ dust collector



(B)

① gun power supply ② water cooled copper anode ③ tungsten cathode ④ plasma jet ⑤ high velocity molten particles ⑥ coating layer ⑦ substrate ⑧ inert gas ⑨ arc ⑩ powder inlet

Fig. 1. Schematic diagrams of plasma spray apparatus (A) and a spray gun (B).

블래스팅 및 예열 (SS41P)

블래스팅은 재료표면에 이물질을 제거하고 재료와 용착물질간의 접착강도를 증가시키기 위해 표면에 요철을 만들어 주는 작업으로 연마제는 alumina grit #60을 사용하였고, 블래스팅 기계는 자동으로 블래스팅 속도 6~7kg/cm², 표면조도 200RMS, Rpm 60으로 전식 블래스팅을 실시하였다. 예열은 가스 분위기에서 용사할 때 재료에 대한 수증기의 응축을 방지하고, 용융입자가 차가운 모재에 부딪힐 때 잔류응력의 완화와 열충격의 감소를 목적으로 100~200℃로 실시하였다.¹⁶⁾

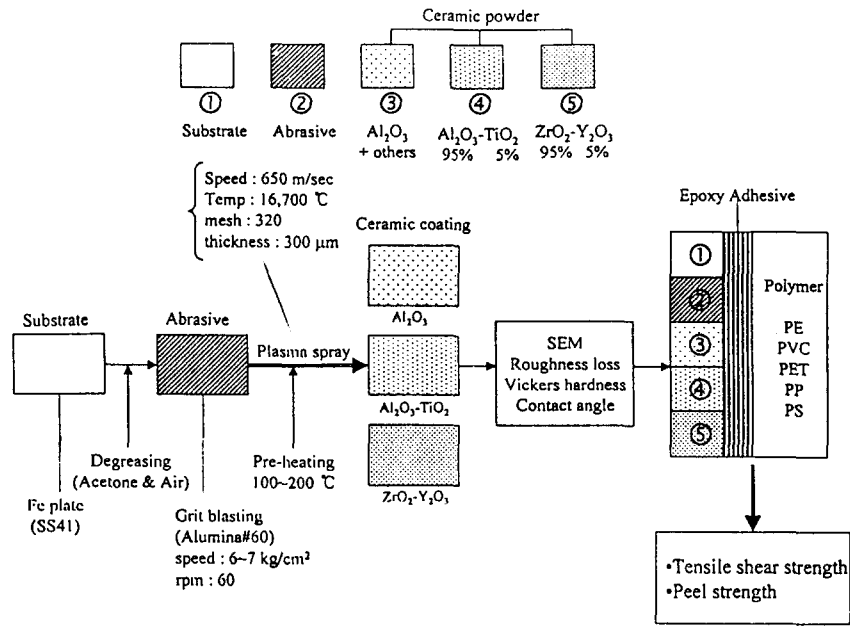


Fig. 2. Block diagram of experimental procedure.

Table 1. Chemical Compositions (wt.%) of the SS41

Substrate	C	Mn	P	S
SS41*	≤ 0.30	≤ 1.60	≤ 0.05	≤ 0.05

* SS41 after blasting and preheating are designated as SS41P, while SS41 after ceramic plasma spray is designated as SS41PC.

Table 2. Characteristics of Polymers

Polymer	Melt index(g/10min)	Source
Polyethylene	6.0	Honam petrochem. 2100J
Poly(vinylchloride)	2.5	LG LS-100
Polystyrene	3.5	LG 55SH
Polypropylene	3.0	Hyundai H-1300
Poly(ethyleneterephthalate)	8.0	Saehan ES LON PET H-2211

Table 3. Characteristics of Powders Used for Ceramic Coating

Ceramics	Major compositions	Hardness		Melting point	Color	Characteristics	Application
		HRC	Hv				
Alumina	Al ₂ O ₃ + others	Max 69	980	2000 °C	White or gray	Heat resistant Wear resistant Corrosion resistant Insulating	Insulation High frequency coil
Alumina Titania	Al ₂ O ₃ 95% + TiO ₂ 5%	Max 70	1000	1830 °C	Dark blue	Wear resistant Good for semiconductor, magnetic tape, synthetic fiber	Textile machine Magnetic tape Feed roll VTR head drum
Zirconia Yttria	ZrO ₂ 95% + Y ₂ O ₃ 5%	Max 45	446	2500 °C	Yellowish brown	Adiabatic Corrosion resistant at high temperature	Aerospace Rocket nozzle continuous die casting

세라믹 용사(SS41PC)
플라즈마 용사분말^{16, 22)}은 METCO사의 제품으로 종류와 조성 및 특성은 표 3에 나타내었다. 용사분말의 입도

(mesh)는 320으로 동일하게 하였고, 물이 함유되지 않도록 100 ± 5 °C에서 충분히 건조시켜 용사속도 650m/sec, 온도 16,700 °C로 실시하였으며 코팅층의 두께는 300 μm가

Table 4. Plasma Spray Parameters

Parameter		Ceramic Coating	
Gun type		9MB	
GAS	Ar	Console	75
		Flow	80
	H ₂	Console	50
		Flow	15
Powder feeder	Carrier gas	37	
	Metal wheel	A Shaft	
Power	Current (A)	500	
	Voltage (V)	62~70	
Spray distance (inch)		3~5	

되도록 균일하게 하였다. 표 4에서는 세라믹 코팅층을 형성하기 위한 플라즈마 용사 파라미터를 나타내었다.

SS41, SS41P, SS41PC의 특성평가시험

주사식 전자현미경(SEM)의 관찰은 METCO사에서 추천한 표준조건하에서 실시하였으며 이들 재료의 표면층과 단면층을 SiC sand paper (#100~#2000)로 차례로 연마한 후 acetone으로 초음파 세척을 하여 관찰하였다.

표면경도(surface hardness)의 측정에서는 플라즈마 용사층의 표면이 기공을 함유하고 탄화물을 포함한 조직으로 되기 때문에 도금 등의 코팅에 비해 어렵다. 또한 표면경도의 측정으로 로크웰 경도기를 사용하면 압력의 큰 분해 및 재료의 영향을 받게 되므로 측정이 곤란하다. 본 실험에서 세라믹 용사층의 두께는 150~300 μ m 정도로 형성되어 있으므로 로크웰 경도와 같이 압입자에 큰 하중을 가하는 경우에는 피막이 깨어져 정확한 표면경도를 측정할 수 없게 된다. 특히 용사관련 물질에는 100~300g의 하중을 가하게 되므로 비커스 경도기로 측정하는 것이 일반적이다.²³⁾ 따라서 표면경도의 측정은 KS B0811-93에 의해 미국 WILSON사제의 마이크로 비커스 경도기로 배울 X550, 하중 300g, 시간 15sec의 조건하에서 12회 측정하여 가장 높은 값과 낮은 값은 버리고 나머지 10회의 평균값을 취하였다.

표면거칠기(surface roughness)의 측정은 KS B016-93에 명시된 바와 같이 표면거칠기의 표시로 R을 사용하고 최대높이를 Rmax, 10점 평균 거칠기 Rz, 중심선 평균 거칠기 Ra를 측정하는 3가지가 규정되어 있다. Rmax는 단면곡선 기준길이 L을 정하고 평행인 두 직선 사이에 있는 단면곡선의 최고의 정점에서 최저의 골짜기까지의 높낮이를 μ m 단위로 나타내고, Rz는 기준길이 L을 정한 부분의 평균선에 평행한 직선중 높은 정도에서 세번째의 정상에 도달하는 것을 선택하여 이 두개 직선의 간격을 측정하여 그 값을 μ m 단위로 나타낸 것을 말하고, Ra는 곡선 f(x)의 부분을 중심선에서 접어서 상부인 사선부분의 면적을 측정길이 L로 나눈 값인 Ra를 μ m 단위로 나타낸 것이다.²⁰⁾ 장치는 영국 TAILER HOPSON사제의 접촉식 표면거칠기를 이용하였고 측정거리 4mm로 하였다.

접촉각(contact angle)의 측정은 미국 ERMA사의 제품을 이용하여 액체가 고체의 표면에 접촉되어 있을 때 액체표면과 고체표면이 이루는 각(θ)을 극성인 H₂O를 사용하여 측정하였으며 시험편의 크기는 20mm×40mm×10mm로 재가공하여 5회의 평균값을 취하였다.

인장전단강도(tensile shear strength)는 KS M3734-96의 규정에 준한 것으로 시험기는 파괴하중이 인장전단강도기 용량의 15~85%에 해당하는 것으로, 그 표준하중에 대하여 허용차 $\pm 1\%$ 인 것을 사용하였다. 플라즈마 용사층과 고분자의 접착은 접착제(epoxy)를 도포한 후 압착시킨 다음 시험편의 자연건조, 예비경화, 시험편 접착 후의 경화 등의 과정을 거친 후 적용하였다.

박리강도(peel strength)의 측정은 KS M3725-87에 의해 측정하였으며 시험기는 시험편의 파괴하중이 용량의 15~85% 이내에 해당하는 것을 사용하고, 박리속도는 clip의 이동속도로서 매분 200 ± 20 mm로 하였으며 시험편의 종류와 조건은 인장전단 강도와 같은 과정으로 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 용사층의 SEM 미세구조

그림 3에서 (a)는 일반구조용 강재인 SS41, (b)는 SS41에 연마제로 블래스팅을 실시한 SS41P, (c)는 SS41P에 세라믹 코팅분말로 용사를 실시한 SS41PC를 SEM으로 본 미세 구조로서, 이들의 표면형태와 입자들의 분포상태는 (a) SS41의 표면보다 (b) SS41P의 표면과 (c) SS41PC의 표면이 구조가 더 치밀하고 규칙적인 분포를 가진 것을 볼 수 있다. 특히 (c)의 플라즈마 용사를 실시한 SS41PC에 대한 미세구조의 영향을 고찰해 보면 플라즈마 용사층의 splat의 형태, 세라믹 코팅분말의 용융상태, 미세균열의 분포, 기공의 크기와 분포, 용사층의 두께, 플라즈마 용사층과 모재와의 결합상태 등이 세라믹 코팅층의 물리적, 화학적, 기계적 특성 및 내구성에 매우 큰 영향을 주게 되고, 또한 이와 관련하여 플라즈마 용사분말 및 용사분말의 입도, 플라즈마 용사장치와 용사거리, 분말이송속도, 전류 및 전압 등과 같은 플라즈마 용사변수에 따라서도 미세구조의 변화가 생기게 되므로 용사시 적절한 표준조건이 매우 중요하다.^{17, 24)}

그림 4는 플라즈마 용사를 행한 시험편에 대해서만 동일한 입도(mesh)의 세라믹 분말과 코팅조건으로 용사를 하였으나 세라믹 용사분말의 종류가 모두 다르므로 표면의 형상과 입자들의 분포상태가 각기 다른 미세구조를 보여준다. 이는 플라즈마 용사분말의 종류에 따른 용융이나 응고현상이 모두 다른 원인으로 설명된다. 즉, 플라즈마 용사된 코팅층은 플라즈마 내로 주입된 세라믹 분말 입자들이 플라즈마와 입자의 경계면을 통한 전도, 대류, 복사, 전자의 충돌, 표면에서 원자의 재결합 등 복잡한 열전달 과정에 의해 순간적으로 가열, 용융됨과 동시에 가속되면서 모재의 표면에 고속으로 충돌하여 응고가 일어나 마지막으로 경화가 일어나

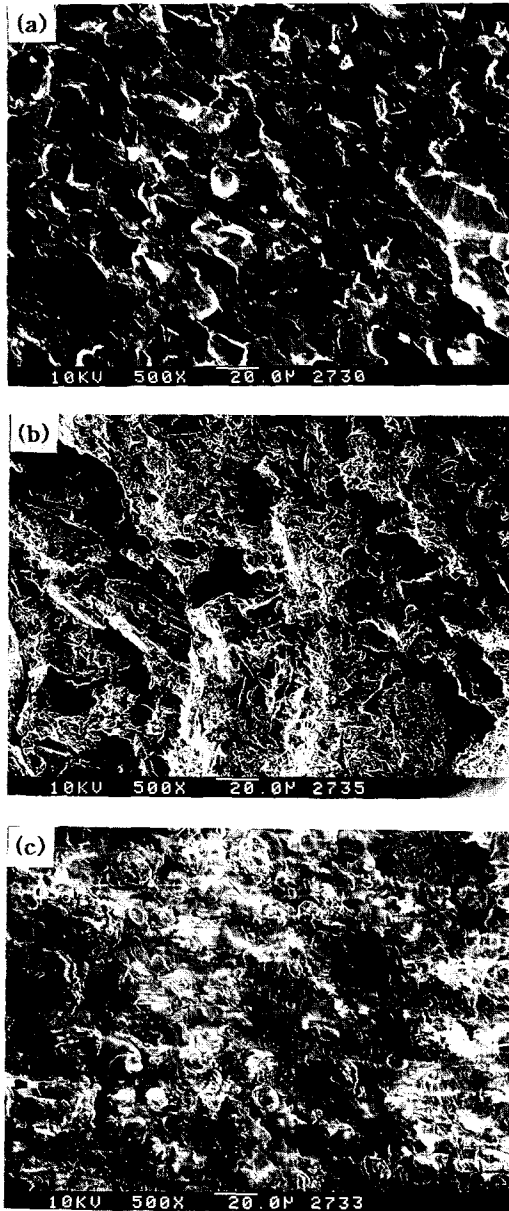


Fig. 3. Typical microstructure vs. the treatment conditions of the substrates. (a) SS41, (b) SS41P, (c) SS41PC(Al_2O_3)

로 양질의 플라즈마 코팅층을 얻기 위해서는 입자의 대부분이 충분히 용융된 상태에 있어야 한다.¹⁶⁾ 따라서 이러한 용융현상(입자-플라즈마간의 상호작용)은 Houben 등²⁵⁾이 에너지 및 질량보존의 법칙과 Bernoulli의 법칙을 이용하여 제시한 플라즈마 jet의 온도와 속도분포, 입자의 화염속 잔류시간 및 입자-플라즈마간의 열전달 기구 등과 밀접한 관련이 있다.²⁶⁾ 한편, Apelian 등¹⁹⁾의 연구에 따른 응고현상(입자-모재 사이의 상호반응)은 모재에 용사된 입자들의 상태는 완전용융상태, 반용융상태, 용융이 전혀 안된 상태로 구분되며 반용융된 입자나 전혀 용융이 안된 입자들이 충돌, 부착될 경우에는 밀도와 피복효율이 크게 저하되나 완전용융된 입자들이 충돌한 경우에는 심한 변형이 일어나면서 급속히 냉각이 진행되어 치밀한 조직의 코팅층을 얻을

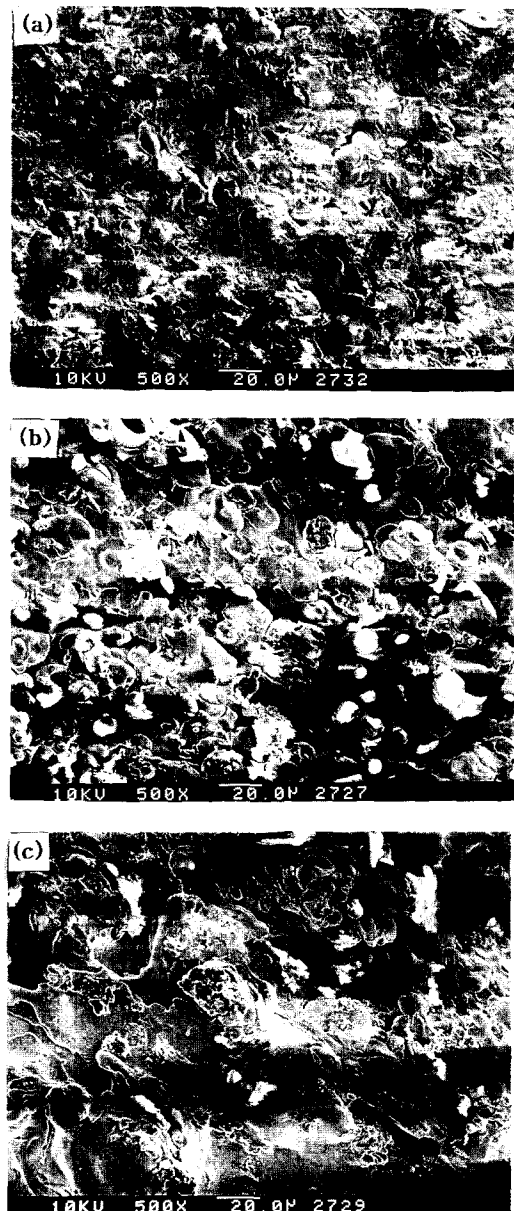


Fig. 4. SEM microstructures of the ceramic coating surfaces (SS41PC). (a) Al_2O_3 (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (c) $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

수 있다. 따라서 완전용융된 입자가 모재에 충돌, 부착될 때 입자들의 퍼짐성, 형상의 변화, 열전달 mode, 입자와 모재간의 상호접촉현상 등 많은 인자에 의해 코팅층의 특성이 달라지므로 표면의 형상이나 미세구조가 모두 다르게 나타난다는 것을 알 수 있다.²⁷⁾

그림 5는 그림 4의 각 처리조건으로 용사를 실시한 SS41PC를 블래스팅 상태인 SS41P의 단면구조와 비교하기 위해 나타내었다. 일반적으로 플라즈마 용사시에 비행중에 있는 용융입자는 공기와 접촉해서 그 주위에 산화피막을 형성한 상태로 모재에 충돌하므로 형성된 용사피막은 산화막을 표면에 형성한 미세입자들이 무수히 퇴적한 것과 같은 단면구조를 갖게 된다.²⁸⁾ 또한 여기서 SS41PC층 (b), (c), (d)는 모두 동일한 입도(mesh)의 세라믹 분말을 용사했는

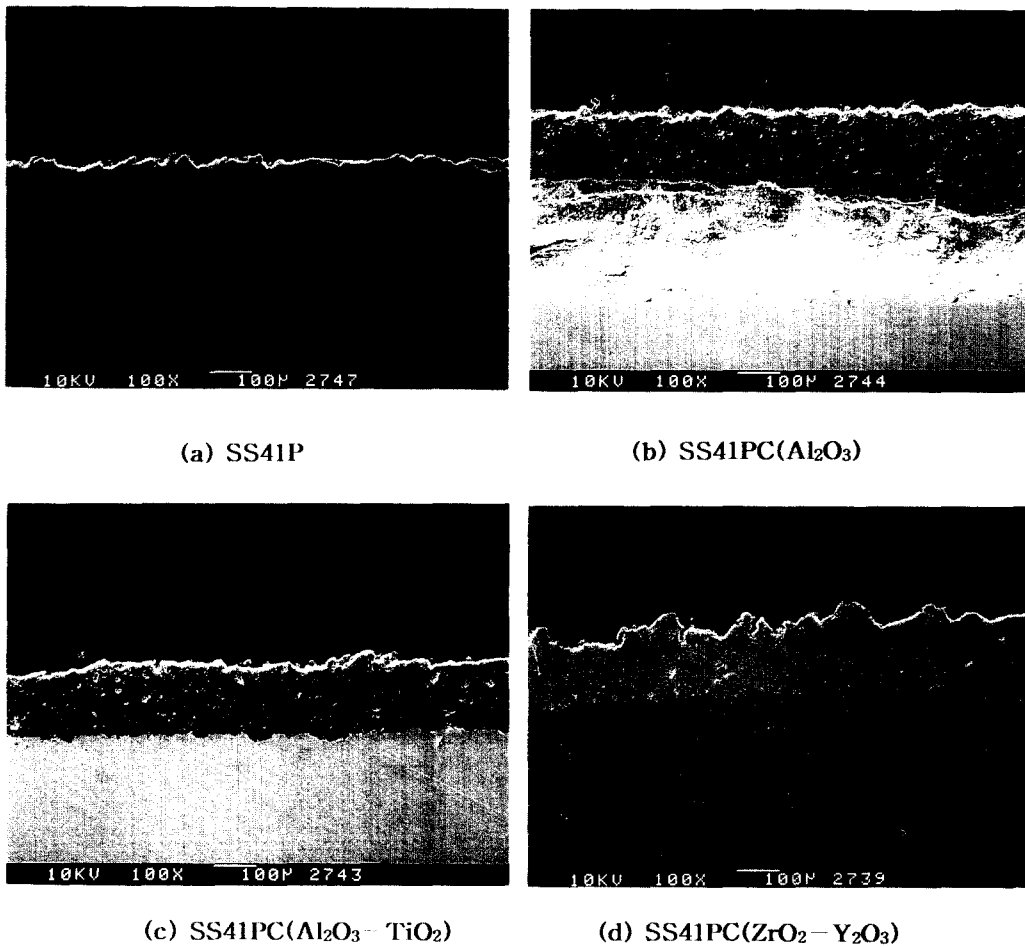


Fig. 5. Cross-section structure of the ceramic coating layers.

데도 플라즈마 코팅층에 대한 두께의 적층된 형태가 각기 다르게 나타났는데, 이것도 앞에서 언급한 바와 같이 입자들의 용융이나 응고상태가 모두 다르기 때문에 코팅층의 미세구조에 영향을 미쳤으며 또한 세라믹 코팅층의 두께가 두꺼울수록 적층현상에 의해 용사된 입자가 접촉으로 인해서 기공의 형성이 많아지게 되었다고 보아진다.¹⁷⁾ 특히, 세라믹 분말로 용사된 SS41PC층의 단면과 표면에 수 %의 기공이 형성되어 있음을 알 수 있는데, 이러한 기공의 형성은 세라믹 코팅분말에 불순물이 묻어있는 경우 기공발생의 큰 원인이 되며, 또한 불균일한 모재의 표면에 코팅할 때나 모재표면에 이물질이 묻어 있는 경우 모재표면의 안쪽이나 표면에 존재하고 있는 이물질이 퓨징(fusing) 하는 동안 가스화 되어 코팅층내로 스며들어 기공을 형성하게 되므로 블래스팅 자체의 크기도 고려해야겠지만 블래스팅할 때 그릿(grit)에 묻어있는 이물질이 표면에 접촉함으로써 이러한 현상이 생겼을 가능성이 많다고 본다.

플라즈마 용사층의 표면경도

플라즈마 용사변수와 코팅층의 미세구조는 표면경도에 많은 영향을 미친다. 즉, 부적합한 용사변수에 의해 생긴 크고 작은 기공이나 미세균열의 생성은 표면경도특성에 치명적인 변수로 작용하는데 여러 가지 열전달 모델로부터 계산된 결과에 의하면 냉각은 몇 μsec내에 이루어지며 완전

히 냉각되는 데에는 겨우 100μsec정도 소요된다. 따라서 플라즈마 용사층은 Young율, 열전도율 등의 물성치가 이방성을 보이기도 하며 또한 필연적으로 플라즈마 용사분말과 여러 가지 조건에 따라 약 5~20%의 기공이 형성된다.²⁾ 다시 말하면 동일한 조건에서 용사가 이루어져도 나중에 용사된 입자들은 먼저 결정화 및 냉각이 이루어진 코팅층 표면에 부착되며 이러한 과정이 연속적으로 반복되어 플라즈마 코팅층을 형성하기 때문이다. 그리고 플라즈마 코팅층의 입자들 사이에 용융이 완전히 되지 않은 입자가 낀 부분이 남아있는 경우가 있으며 또한 코팅층에는 당연히 가스가 개입된 틈새 및 구멍이 반드시 포함되는데, 이러한 과정에서 여러 가지 복합적인 원인으로 인하여 기공이 형성된다. 그림 6은 용사분말에 따라 플라즈마 용사된 세라믹 코팅층(SS41PC)의 표면경도에 대한 측정값을 나타내었다. 표 2에서 보는 바와 같이 플라즈마 용사된 세라믹 코팅층의 이론적인 경도값(Hv)의 분포범위가 400~1000((a) Al₂O₃ + others : 980Hv, (b) Al₂O₃+TiO₂ : 1000Hv, (c) ZrO₂ + Y₂O₃ : 446Hv)으로 그림 6의 본 실험에서와 거의 같은 표면경도를 보였다는 것은 용사시 적합한 표준조건을 선정한 것으로 생각된다. 나중에 자세히 고찰하겠지만 고분자와의 접촉에 있어서 표면경도의 영향을 살펴보면 세라믹 용사분말의 종류가 각기 다른 표면경도를 나타내고 있으므로 이

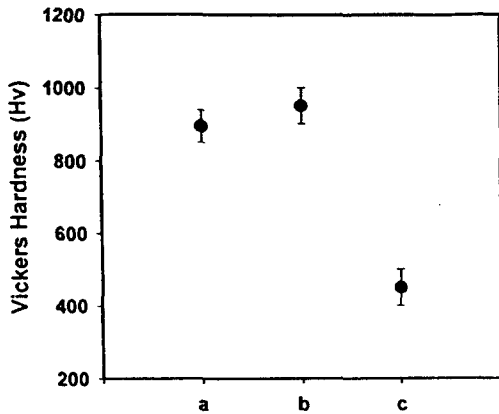


Fig. 6. Vickers hardness value of the ceramic coating layers (SS41PC). (a : Al₂O₃, b : Al₂O₃-TiO₂, c : ZrO₂-Y₂O₃)

것의 영향이 지배적이라 할 수 있고, 또한 입자들이 적층된 용사층 각각의 처리조건에 대응한 미세조직의 변화가 생겨서 이 조직의 변화, 즉 적층된 입자들 상호간의 결합의 증대 또한 코팅층의 표면경도 (Hv) 에 지배적인 역할을 할 것이라 예상된다.

플라즈마 용사층의 표면거칠기

접착에 대한 요철효과 (topology effect) 는 매우 복잡하고 어려운 것으로 보고되고 있다. 조악한 표면은 접착제에 의해 균일하게 메워질 수 없기 때문에 강도가 약하지만 표면이 복잡한 요철을 갖고 있는 경우 조건이 적절하면 매우 높은 것이 가능하다. 즉 저접촉각, 저점도, 저속경화, 외부가압 등에 의해 접착제와 재료간에 양호한 접착강도 특성을 부여한다.^{20, 27} 또한 조악한 면의 거칠기가 높으면 강한 접착강도를 갖게 되지만 smooth한 표면에서도 높은 접착강도가 얻어지는 경우가 있다. 고분자와의 접착강도에 있어서 표면거칠기 효과는 접착제 침투에 대한 표면적의 조건으로 매우 큰 영향을 주게 되므로 전처리 과정에서의 블랙스팅은 매우 중요하다.¹³ 그림 7은 각 처리조건에 따른 표면거칠기의 최대높이 Rmax와 중심선 평균거칠기 Ra의 값으로 측정된 결과를 그래프로 나타내었다. 여기서 측정값 Rmax가 커지면 표면거칠기의 정도가 높아진 것으로, 이러한 차이는 동일한 용사조건과 세라믹 분말의 입도가 같은 경우에도 용사분말의 종류가 다르므로 용융이나 응고현상에 기인한 용사분말 혼합물의 특성에 의해 달리 나타날 수 있다는 것으로 해석된다. 전체적으로 플라즈마 용사법에 의해 세라믹 코팅층을 형성한 경우의 표면거칠기가 SS41의 표면거칠기 보다 높게 나타났는데, 이것을 비교해보면 alumina가 SS41보다 5~6배, alumina titania가 SS41 보다 4배, zirconia yttria가 SS41보다 10배 이상으로 비교값이 가장 높게 나타났다.

플라즈마 용사층의 접촉각 (θ)

그림 8은 각 처리조건에 따른 접촉각 (θ) 을 극성인 H₂O 를 사용하여 측정값을 나타낸 것으로 SS41과 SS41P는 거의 비슷한 각 (angle) 을 형성하였고, 세라믹 코팅층을 형성한 SS41PC는 θ가 모두 큰 차이를 이루었다. 따라서 동일한 입도와 용사조건으로 코팅된 세라믹 용사층의 접촉각

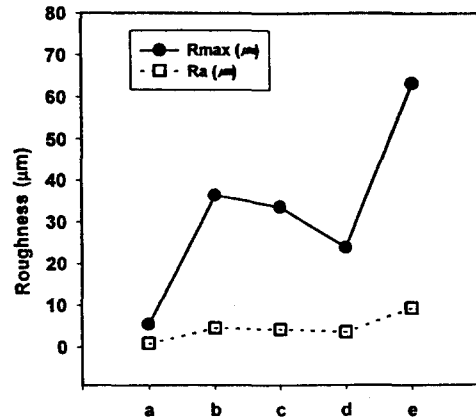


Fig. 7. Roughness vs. the treatment conditions of the substrates. (a) SS41, (b) SS41P, (c) SS41PC(Al₂O₃), (d) SS41PC (Al₂O₃-TiO₂), (e) SS41PC(ZrO₂-Y₂O₃)

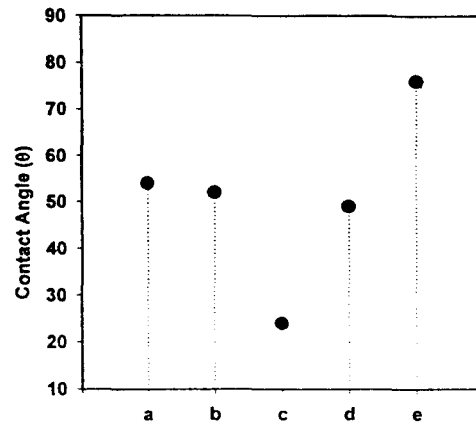


Fig. 8. Contact angles vs. the treatment conditions of the substrates. The alphabets (a~e) are designated as same as for Fig. 7.

(θ) 을 비교해보면 (C) 의 경우에서 가장 θ가 낮게 측정되었는데 이것은 H₂O에서의 젖음성이 가장 좋게 나타난 것으로 시편이 거의 극성에 가깝다는 것을 알 수 있다. 그리고 (e) 의 경우에는 다른 처리조건에 비해 θ가 가장 높게 측정되었는데 (c)와 (d)에 비해 극성에서 멀어짐을 알 수 있다. 또한 고분자와의 접착에 있어서 이들 세라믹 코팅된 층과 고분자를 접착제에 의해 접착시킴으로 접착제 자체의 표면 에너지와 접착하려는 고분자의 종류에 따른 표면에너지가 각각 다르기 때문에, 접착강도 특성을 해석하는데 접촉각의 측정 결과는 중요하게 고려되어야 함을 알 수 있다.

인장전단강도와 박리강도

본 연구에서 고분자와의 접착강도를 지배하는 요인으로 는 SS41, SS41P, SS41PC 표면의 형태(처리조건에 따른 표면거칠기와 요철, 서로 다른 극성물질간의 접착, 극성과 결정화도, 표면의 오염에 따른 micro 상태에 있어 접착제가 재료로 근접하는 것이 불가능하여 접착에 필요한 분자간의 거동 거리를 얻을 수 없을 경우, 표면조도의 영향 등)에 의해 결정되며, 또한 접착제 자체의 경화 및 냉각 과정에서 용매 발산, 냉각, 화학반응에 따른 경화수축에 따라 접

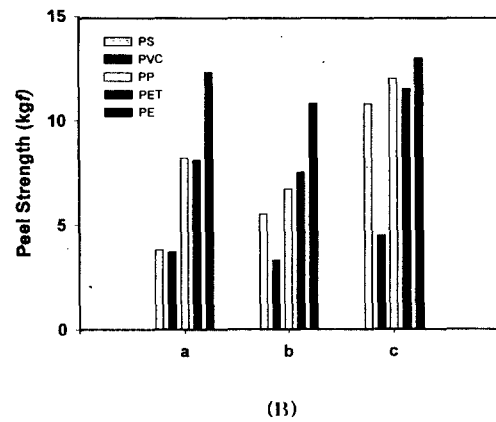
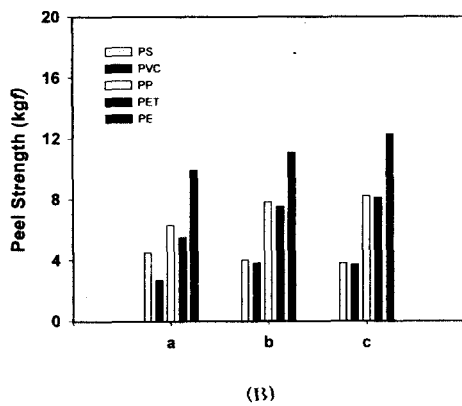
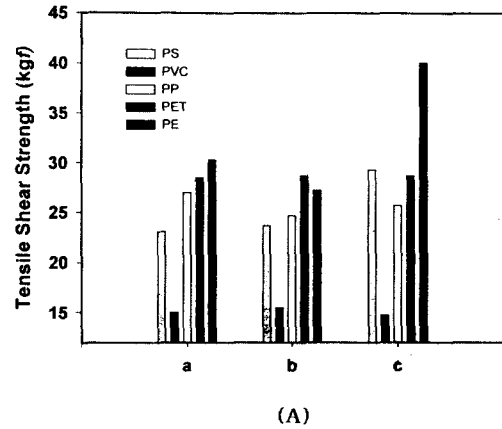
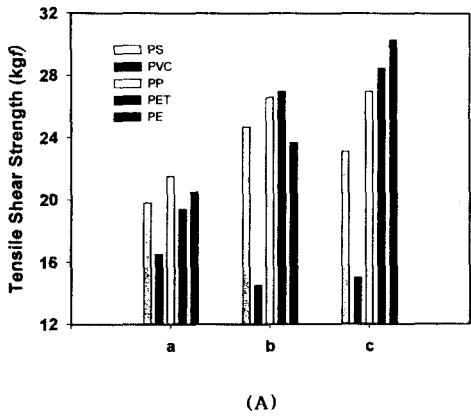


Fig. 9. Tensile shear strength and peel strength vs. the treatment conditions of substrates. (a) SS41, (b) SS41P, (c) SS41PC (Al_2O_3)

Fig. 10. Tensile shear strength and peel strength vs. the kinds of ceramic powders(SS41PC). (a) Al_2O_3 , (b) $Al_2O_3 - TiO_2$, (c) $ZrO_2 - Y_2O_3$.

착제 피막내의 응력분포가 불균일로 되고 응력이 발생되어 본래의 접착강도를 얻을 수 없게 될 수도 있다.²⁷⁾ 그리고 접착 후 실용조건에 영향을 받는 열팽창계수의 차이에 의한 응력의 변형, 즉 외부 온도의 변화에 의해 피착재료가 신축되어 접착피막에 응력을 발생시킬 수도 있다.²⁹⁾

그림 9에서는 SS41, SS41P, SS41PC를 범용고분자와 접착시켰을 때의 인장전단강도(A)와 박리강도(B)를 나타내었다. 여기서 SS41과 SS41P보다 SS41PC(Al_2O_3)가 접착에 사용한 고분자의 종류에 관계없이 전체적으로 높은 강도 값을 볼 수 있다. SS41과 SS41P와는 달리 SS41PC는 플라즈마 용사법에 의해 세라믹 분말로 코팅된 재료이므로 용사시 표면층에 충돌하는 세라믹(Al_2O_3) 입자들의 용융이나 응고 및 경화 현상에 따른 특성이 반영되므로 이것에 의해 표면거칠기가 형성되고 SEM 구조와 표면경도가 달라지며 접촉각에도 영향을 미치게 되어 전체적으로 SS41PC층이 다른 재료에 비해 고분자를 접착시켰을 때 우수한 접착강도가 형성되는 원인이 된다고 보아진다.

그림 10에서는 SS41PC에 대해서만 범용고분자를 접착시켰을 때의 인장전단강도(A)와 박리강도(B)에 대한 결과를 나타낸 것이다. 여기서 이들 두 가지 강도는 고분자와의 접착강도 특성에 있어서 반드시 비례하지 않는다는 것을 알 수 있는데, 이것은 가한 외력의 종류, 즉 인장전단강도와 박리강도의 측정법이 다르기 때문에 파괴시 온도나 시간

의 영향이 지배적이라 할 수 있고, 또한 접착제 자체의 강도나 두께에 따라서도 신율의 증감이 있기 때문에 고분자와의 접착강도가 반드시 비례하지 않는다고 해석된다. 그리고 세라믹 용사층 SS41PC에 대한 접착강도는 (a)와 (b)보다 (c)의 경우에서 두 가지 강도가 우수하게 나타났다. 이를 SEM 구조, 표면경도, 접촉각, 표면거칠기의 특성면에서 고찰해 보면, SEM 미세구조는 그림 4와 같이 플라즈마 용사시 동일한 입도와 용사조건이지만 세라믹 코팅분말의 용융이나 응고현상에 따른 미세균열의 분포상태, 기공의 크기와 분포, 용사층의 두께 및 모재와의 결합상태가 모두 상이하게 나타났으며, 이와 관련하여 그림 5와 같이 용사층의 두께는 150~300 μm 정도로 적층된 상태가 각기 다른 단면구조가 관찰되었으므로 고분자와의 접착강도에 영향을 미쳤다고 보아진다. 또한 표면경도는 세라믹 용사분말 자체의 특성이 잘 반영되므로 적층된 입자들 상호간의 결합의 정도를 나타내는데 중요하다. 여기서 표면경도가 높을수록 플라즈마 용사에 의해 생기는 기공이나 미세균열의 분포가 낮아서 접착강도가 대부분 높아지는 경향이 있으므로 그림 6과 같이 가장 우수한 접착강도를 나타낸 (c)가 400~500Hv 정도로 입자 상호간의 결합의 정도는 가장 낮았으므로 본 연구에서는 표면경도의 영향은 거의 찾아 볼 수가 없게 된다는 결론이다. 그리고 그림 8과 같이 극성인 H_2O 에서의

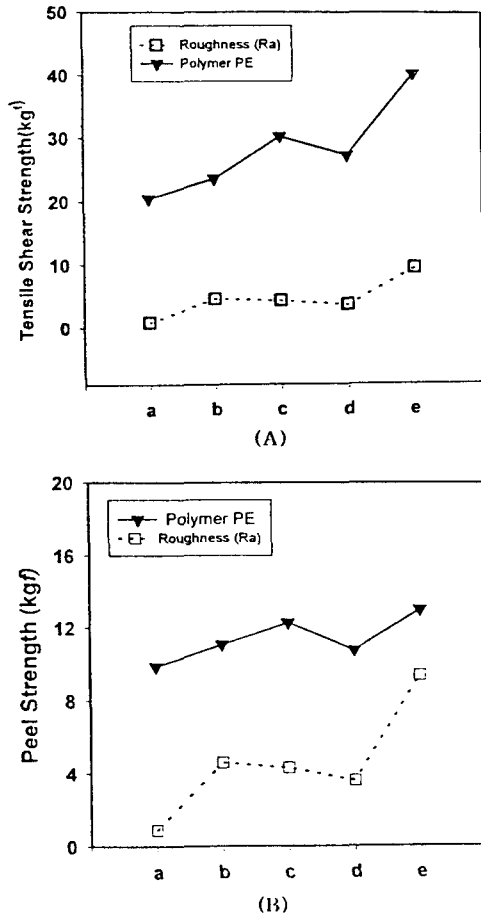


Fig. 11. The relationship of polymer PE and roughness vs. the tensile shear strength and peel strength. The alphabets(a~e) are designated as same as for Fig. 7.

접촉각 (θ)은 (e)의 경우에서 가장 θ 가 높게 측정되어 극성에서의 젖음성이 좋지 못했으나 접착강도는 우수했다. 가령, (e)와 같이 H₂O에서의 접촉각이 높을수록 접착강도가 우수하다면 극성과 가장 가까운 (c)의 경우는 접착강도가 떨어져야 한다는 결론에 도달할 수 있다. 그러나 극성이 큰 (c)의 경우가 오히려 극성이 낮은 (d)의 경우보다 접착강도가 우수하다는 것을 그림 10(B)로부터 알 수 있다. 또한 앞에서 SS41PC층 모두가 극성인 H₂O에서의 접촉각 (θ)이 낮게 측정되어 젖음성이 좋게 나타났으므로 재료가 거의 극성에 가깝다는 것을 알 수 있는데 접착에 사용된 고분자 또한 극성이 클수록 극성과의 접착강도가 우수하게 나타나고, 극성이 낮을수록 접착강도가 떨어질 것으로 예상되나 실제 실험치는 SS41PC층의 극성이 크고 적음에 관계없이 모두 고분자의 접착순서는 동일하게 나타난 것을 볼 수 있으므로 본 연구에서 SS41PC층 자체의 접촉각은 표면경도와 마찬가지로 접착강도에 큰 영향을 주지 못했음을 알 수 있다. 그리고 범용고분자의 접착강도는 전체적으로 PE가 가장 높고, PVC와 PS가 가장 낮은 값을 나타내었다. 여기서 PE의 접착강도가 모두 우수하게 나타난 원인을 생각해 보면 synergy(상승)효과, 즉 PE자체의 분자표면의 규칙성에 기인하여 접착 후 외부압력에 의한 피막내의 응력분포가

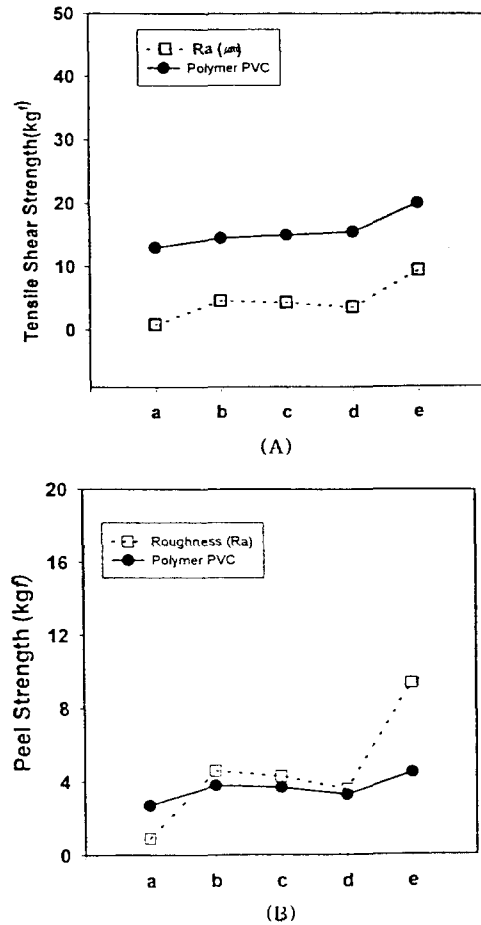


Fig.12. The relationship of polymer PVC and roughness vs. the tensile shear strength and peel strength. The alphabets(a~e) are designated as same as for Fig. 7.

규칙적으로 형성되어 표면의 상태가 접착에 필요한 분자간의 거동거리가 적절히 조화되었을 경우를 고려할 수 있고,²⁷⁾ 또한 anchor(고정) 효과, 즉 세라믹 분말의 용사시 앞에서 언급한 서로 다른 표면거칠기가 형성되어-paint된 plastic이 화학적 효과와 anchor 효과를 가져와 접착강도를 향상시키는 것과 같이-도포시에 액상인 접착제가 topology(요철) 표면의 깊숙한 부분까지 충분히 침투되는 경우 표면적 증가가 이루어져 침투상태에서 경화가 일어난 후 접착강도가 매우 강화될 경우이다. 특히 금속에 대한 접착에 있어서 고분자는 금속의 smooth하고 청결한 표면에 잘 접착되고 고분자의 표면에 대한 침투는 접촉각과 구의 형상에 좌우되므로 충분한 평형상태를 주는 것도 침투를 좋게 할 것이라 여겨진다. 이와 관련하여 표면거칠기 효과는 연구가 이루어지고는 있지만 매우 복잡하고 어렵다. 예를 들면 표면거칠기가 높으면 강한 접착강도를 갖게 되지만 smooth한 표면에서도 높은 접착강도가 얻어지는 경우가 있는데, 이 분야에 대한 연구¹³⁾에 의하면 금속표면과 PE를 접착시키는 경우는 접착강도가 금속표면의 표면거칠기에 역비례한다고 밝혀 표면거칠기 효과는 접착강도특성을 저하시키는 것으로, 이 경우에 불완전한 젖음(wetting)이 생겨 실제의 접착면적을 감소시키고 응력에 취약할 수가 있다고 보고된 바

가 있어 접착강도 특성을 향상시키는 경우에 표면에 존재하는 불순물 또는 접착에 유해한 물질의 제거 작업이 효과가 있는지의 여부는 아직 명확하게 밝혀지지 않아 정확한 기준을 제시하기는 다소 어렵다. 본 연구에서 SS41PC층에 대한 범용고분자의 접착강도는 표면거칠기 형성의 크고 작음이 결정적으로 작용하였으며 가장 우수한 접착강도를 나타낸 PE는 앞에서 언급한 여러 가지 경우로 미루어 보아 synergy 효과에 기인된 것으로 판단되므로 이와 반대로 PVC와 PS는 접착강도가 낮게 나타난 것으로 생각된다.

그림 11에서는 가장 접착강도가 우수한 고분자 PE를, 그림 12에서는 가장 접착강도가 떨어진 고분자 PVC에 대해 접착강도와 표면거칠기와의 관계를 나타내었다. 여기서 PE와 PVC의 인장전단강도(A)와 박리강도(B)가 모두 표면거칠기(Ra) 값과 거의 비례함을 알 수 있다. 이 결과로부터 세라믹 용사층 SS41PC에 대한 접착강도특성은 anchor 효과의 크기 순으로 증가하였으므로 표면거칠기의 영향이 가장 크게 작용하였으며 SS41PC와 범용고분자의 접착강도는 분자표면의 규칙성에 기인된 synergy 효과에 의해서 PVC와 PS 보다 PE의 접착강도가 우수하게 나타난 것으로 판단된다.

4. 결 론

플라즈마 용사법에 의해 내마모, 내식성, 열 및 전기절연성이 우수한 산화물계 세라믹 분말인 ① Al_2O_3 , others ② Al_2O_3 95%, TiO_2 5% ③ ZrO_2 95%, Y_2O_3 5%를 선정, 용사를 하여 일반구조용 강재(SS41), 연마제로 블래스팅한 강재(SS41P), SS41P에 세라믹 분말로 용사를 실시한 강재(SS41PC)를 제작하였다. 이들의 표면구조(SEM), 표면경도, 표면거칠기, 접촉각을 측정, 비교하였다. 이들과 열가소성의 범용고분자인 PE, PET, PP, PVC, PS를 접착시킨 후 인장전단강도와 박리강도에 관한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) SS41강재와 SS41P 표면보다 플라즈마 용사법에 의해 세라믹 코팅된 SS41PC 표면의 구조가 더 치밀하고 규칙적인 분포를 나타내었고, 동일한 입도의 세라믹 분말과 용사조건으로 코팅층을 형성시킨 표면상태는 세라믹 용사 분말의 종류에 따라 각기 다르게 나타났다. 코팅층의 두께는 전체적으로 150~300 μ m 정도로 분포되어 있으며 기공의 형성이 많고 적음에 따라서도 적층된 상태가 각기 다른 단면구조가 관찰되었고, 고분자와의 접착강도에서도 확실한 차이를 나타내었다.

2) 세라믹 용사를 실시한 코팅층의 표면거칠기는 SS41의 표면거칠기보다 4~10배 높게 나타났으며, 표면거칠기 최대높이 R_{max} 와 중심선 평균 거칠기 Ra값이 증가할수록 고분자와의 접착강도는 높게 나타났다.

3) 세라믹 코팅층에 대한 경도값(Hv)의 분포는 400~1000이었다. 세라믹 용사분말 Al_2O_3 95%- TiO_2 5%가 가장 높은 경도값을 나타내었으나 고분자와의 접착강도는 가장 낮았기 때문에 코팅층의 경도는 접착강도에 큰 영향을 주지 못했다.

4) H_2O 에서의 접촉각(θ)은 ZrO_2 95%- Y_2O_3 5%로 용사된 세라믹 코팅층(SS41PC)에서 θ 가 가장 높게 나타났으며 Al_2O_3 (SS41PC)에서는 θ 가 가장 낮게 나타났다.

5) 고분자와 접착에서 인장전단강도와 박리강도는 전체적으로 SS41과 SS41P보다 SS41PC가 모두 높은 값을 나타내었다. 또한 동일한 입도와 용사조건으로 세라믹 분말로 용사를 실시한 표면(SS41PC)의 인장전단강도와 박리강도의 특성은 모두 ZrO_2 95%, Y_2O_3 5%에서 PE가 가장 높은 값을 나타내었고, PVC가 가장 낮은 값을 나타내었다.

6) ZrO_2 95%, Y_2O_3 5%로 용사된 SS41PC의 경도는 400~500으로 낮았으나, SEM으로 관찰한 표면구조는 규칙적으로 분포되어 있었으며, 표면거칠기와 H_2O 에 대한 접촉각(θ)은 높은 값을 나타내었다. 높은 표면거칠기와 접촉각을 가진 SS41PC 용사층에 대한 PE의 anchor 효과와 분자표면의 규칙성에 기인된 synergy 효과에 의해서 접착강도 특성이 PVC보다 우수한 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- O. Yakira and J. G. Lee, *Welding Tech.*, **37**(5) (1989).
- T.C. Willis, J. White, R.M. Jordan, and I.R. Hyghes, 3rd Int. Conf. on Solidification Processing, p.21, Sheffield, U.K., (1987).
- T.C. Willis, *Metals and Mater.*, **4**, 485 (1988).
- M. Hukusia and N. Ichihiro, *JE Tech.*, **89** (4) (1989).
- S.B. Won, *Treatment of Metal Surface*, p.122, J.M. co., Seoul, Korea (1997).
- H.D. Steffens, Z. Baziak, and M. Wewel, *IEEE Trans. on Plasma Sci.*, **18**, 974 (1990).
- Yamada and D. Hirobis, *Metals*, **57**, 11 (1987).
- Y. Dosiro and H. Domoyaki, *J. Korean Institute of Metals*, **27**, 949 (1988).
- E. Lugscheider, T. Weber, *IEEE Trans. on Plasma Sci.*, **18**, 968 (1990).
- S. Yajima, K. Okmura, and J. Hayashi, *Am. Ceram. Soc.*, **59**, 324 (1976).
- E. U. Hellund, "The Plasma State", Chap.1, Reinhold Publishing co., New York, (1991).
- S. Uematsu, S. Amada, T. Senda, and S. Sato : *Proceeding of ATTAC*, Osaka, (1988).
- M. Fukumoto, N. Ueyama, and I. Okane, *Plasma Surface Eng.*, **1**, 327 (1988).
- S. Stecura, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61** (2), 256 (1982).
- M.G. Hocking, A. Vasantasree, and P. S. Sidky, *Longman Sci. & Tech.*, 252 (1989).
- METCO., *Thermal Spray Coating*, p.16, I.W.S.Co., (1990).

17. C. Mc. Donald and R.C. Hendricks, *Thin Solid Films*, **73**, 491 (1980).
18. S. Yasjima, Y. Hayashi, and J. Hayashi, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569 (1978).
19. D. Apelian, M. Paliwal, R. W. Smith, and W. F. Schiling, *Int. Met. Rev.*, **28**(5), 271 (1983).
20. S. Sagai and H. Herman, *Treatise on, Mater. Sci. Tech.*, **20**, 183 (1981).
21. R.F. Bunshah, "Deposition Technologies for Films and Coatings", Noyes Pub., New Jersey, (1980).
22. D.S. Seo, *Journal of the Korean Institute of Metals*, **27**, 816 (1989).
23. G. Hyomenm and G. Gyougai, *J. Japan Soc. of Mechanical Eng.*, **82**, 270 (1979).
24. C.C. Berndt and R. Mc. Pherson, "The Adhesion of Flame and Plasma Sprayed Coatings-A Literature Review", AWRA Report, p.78 (1990).
25. J.M. Houben and J.H Zaat, *Proc. Seventh International Metal Spraying Conference*, Cambridge, p. 280, The Welding Institute, (1974).
26. A. Vardelle, M. Vardelle, J. M. Baronnet, and P. Fauchais, *Rev. Int. Hautes Temper Refract*, **17**, 221 (1981).
27. A.S. James and A. Matthews, *Surface and Coating Tech.*, **44**, 436 (1990).
28. S.W. Kim and C.G. Kim, *Mechanics and Mater.*, **4**, 84 (1992).
29. C.C. Berndt, *J. Mater. Eng.*, **12**, 151 (1990).