

PMMA (Poly Methyl Methacrylate) 코팅층 두께 및 적용하중에 따른 마멸기구 분석

강석하* · 김용석*

Effects of thickness and applied load on wear mechanisms of PMMA (Poly Methyl Methacrylate) coating layers

S. H. Kang and Y. S. Kim

Abstract

Effects of sliding speed, applied load, counterpart radius and thickness of PMMA (Poly Methyl Methacrylate) coating layers on their dry sliding frictional and wear behavior were investigated. Sliding wear tests were carried out using a pin-on-disk wear tester. The PMMA layer was coated on Si wafer by a sol-gel technique with two different thicknesses, 1.5 μm and 0.8 μm . AISI 52100 bearing steel balls were used as a counterpart of the PMMA coating during the wear. Normal applied load and sliding speed were varied. Wear mechanisms were investigated by examining worn surfaces by an SEM. Under most of sliding test conditions, the thicker layer with the thickness of 1.5 μm showed lower friction coefficient than the thinner layer. Effects of sliding speed and counterpart's radius on the frictional behavior were varied depending on the thickness of the coating layer.

Key Words : friction, sliding wear, PMMA, coating thickness, Si,

1. 서론

Polymer는 경량성, 광학성, 가공의 편이성, 화학적 안정성 등의 이점을 지녀 산업 전반에 널리 사용되고 있다. 그러나, Polymer는 낮은 내마멸성을 지니므로 그 적용 분야 및 사용 수명은 매우 제한된다. 이에 따라 polymer의 마찰 및 마멸 연구는 polymer의 적용 범위를 넓히고, 그 사용 수명을 높이는 데 필수적이다.

Polymer의 마찰 및 마멸 특성은 이미 많은 연구

자들에 의해 연구, 보고되었는데⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾, 온도 및 습도 등의 환경적 요소, 그리고 적용 하중 및 미끄럼속도 등 마멸 조건 요소에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁾

C. Gauthier, B.J. Briscoe 등은 PMMA 등 여러 polymer의 점탄성 거동에 주목하여 긁힘시험 (scratch test)을 행하고, polymer의 긁힘경도 (scratch hardness)가 긁힘 속도의 변화에 따라 변화하는 것을 보였다.⁽²⁾⁻⁽⁵⁾ 그들은 또한 변형율에 따른 PMMA의 변형 거동을 분석하고 각 마멸 조건에서의 마

* 국민대학교 신소재공학부

멸 지도(map)를 도출해 내었다. 그러나 이들의 연구는 일회 굽힘시험에 국한되어, 반복적인 변형을 받을 때 나타나는 마멸 거동은 예측할 수 없는 문제점을 지닌다. 또한 연구에 사용된 PMMA는 벌크 소재에 국한되었다. 최근 PMMA가 초집적 저장재료로 활용될 가능성이 커짐에 따라, 수 nm 두께의 PMMA를 증착시킨 소재의 연구가 활발하다.⁽⁶⁾

본 연구는 반복적인 전단 변형에 따른 박막 PMMA 코팅층의 마찰 및 마멸 거동을 규명하는 목적으로 수행되었다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 PMMA 코팅층은 분자량 350,000g/mol PMMA 분말을 톨루엔 용매에 용해한 후, 2.5cm×2.5cm 크기의 Si-wafer에 spin-coater를 이용하여 도포하여 제조되었다. 도포 후, 코팅층 내의 잔류 톨루엔을 120℃에서 24시간 진공 열처리하여 제거하였다. PMMA 코팅층의 두께에 따른 마멸 거동의 변화를 연구하기 위하여, spin-coating 시 RPM은 각각 2500과 7000으로 변화되었다. FESEM을 이용하여 관찰한 PMMA 코팅층의 두께는 이들 RPM에서 각각 1.5μm와 0.8μm 이었다.

미끄럼 마멸 시험은 pin-on-disk 형태의 마멸 시험기를 사용하여 상온 대기 중에서 실시되었다. PMMA 코팅층의 마멸 상대재로는 지름 12.7mm의 AISI 52100 베어링강 ball이 사용되었다. 마멸 시험 시 습도는 40~45%로, 시험 온도는 20~25℃로 고정되어 마멸 시험 조건이 전 시험에 대하여 일정하도록 하였다. 코팅층 위의 마멸 트랙 반경은 1cm로 고정시켰다. 미끄럼속도는 3.14cm/sec와 12.56cm/sec의 두 속도로 변화되어, 미끄럼속도에 따른 마멸 거동 변화를 관찰하였다. 적용하중은 0.25, 0.5, 1N의 세 하중이 사용되었고, 마멸 거리는 반복 마멸에 따른 마멸 기구 분석을 위하여, 6.28cm에서 50cm까지 변화되었다.

시험된 시험편의 마멸면을 SEM을 이용하여 관찰하여, 마멸면의 변형과 마멸 기구 규명에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 적용하중 및 sliding speed에 따른 마찰계수 변화

그림 1에 적용하중 및 미끄럼속도 변화에 따른 두께가 다른 PMMA 코팅층의 마찰계수 변화를 나타내었다.

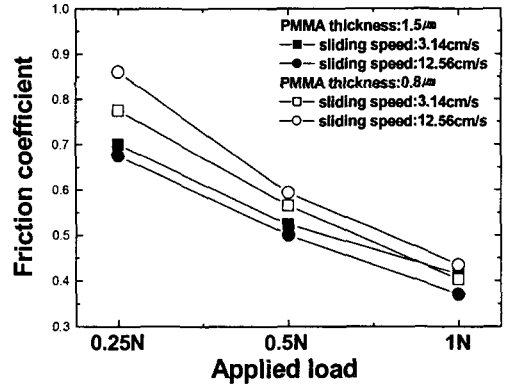


Fig. 1 Friction behavior of PMMA as a function of the applied load and layer thickness

적용하중이 증가함에 따라 PMMA 코팅층의 마찰 계수는 코팅층의 두께와 상관 없이 모두 감소하였다. 그러나, 미끄럼속도에 따른 마찰계수의 변화는 1.5μm 두께 코팅층의 경우에는 미끄럼속도가 증가하면서 감소하는 경향을, 0.8μm 두께 코팅층은 함께 증가하는 서로 상반된 결과를 나타내었다. 하중 증가에 따른 마찰계수 감소는 B.H. Stuart의 연구 결과에서도 관찰되었다.⁽⁷⁾

이미 보고 되어진 바와 같이 마찰계수는 적용하중에 대한 당김 힘(tangential force)의 비로써, 당김 힘은 표면의 변형과 점착(adhesion)의 정도에 의해 결정된다. 폴리머의 마멸 시 변형에 의한 당김 힘의 변화는 $W^{4/3}$ (하중)에 비례하고⁽⁸⁾, 점착에 따른 당김 힘은 상대재와 polymer 간의 실제 접촉면적 A에 비례한다.⁽⁹⁾ Hertz 접촉이론⁽¹⁰⁾은 상대재가 구형일 때 기지와 상대재 간의 접촉면적은 $W^{2/3}$ 에 비례하는 것으로 예측한다. 이들 이론식들을 근거로, 하중에 따른 전체 마찰계수는 다음과 같은 식으로 나타내어진다.

$$\mu = aW^{1/3} + bW^{-1/3}$$

a와 b는 마멸 시험 시 변형과 점착의 정도를 나타내는 상수로, 이들 상수는 소재의 기계적 성질, 마멸 조건, 마멸 기구, 마멸 계(system)등의 영향을 받는다. 위 식에 따르면 polymer의 마찰계수는 하

중이 증가함에 따라 감소하게 되고, 최소의 마찰 계수를 나타내는 임계 하중 이후 다시 증가한다. 본 실험에서 적용하중 증가에 따라 폴리머의 마찰 계수가 감소하는 경향이 관찰된 것은 본 실험에 적용된 하중 범위가 임계 하중보다 낮은 하중 범위에 속한 때문으로 사료된다.

각 마멸 조건에서 시험된 시편의 마멸면을 SEM으로 관찰한 결과를 그림 2에 나타내었다.

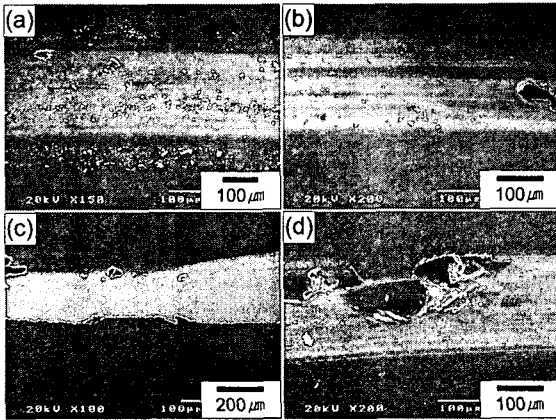


Fig. 2 SEM micrographs of worn surfaces of the PMMA coating layers: PMMA thickness: 1.5 μ m (a, b), 0.8 μ m (c, d); sliding speed 3.14cm/s (a, c), 12.56cm/s (b, d)

그림 2 (a), (b)는 1.5 μ m 두께의 PMMA 코팅층이 0.5N 하중 하에서, 각각 3.14cm/s와 12.56cm/s의 미끄럼 속도로 마멸 시험된 후 관찰된 마멸면이다. 그림 2 (a)는 그림 2 (b)에 비해 더 격렬한 마멸 양상을 나타내고 있다. 이는 점탄성 거동을 보이는 PMMA가 3.14cm/s의 속도로 마멸 시험될 때 12.56cm/s의 미끄럼 속도로 시험될 때에 비해 더 많은 시간 동안 변형을 받게되고, 이에 따라 더 격렬한 마멸 양상을 나타낸 것으로 설명된다. 결국 이와 같은 변형량의 차이에 의해 3.14cm/s의 경우 12.56cm/s보다 더 높은 마찰계수를 나타내었다.

0.8 μ m 두께의 PMMA 코팅층을 1N의 하중으로 3.14cm/s와 12.56cm/s의 미끄럼 속도로 마멸 시험하고 관찰한 마멸면을 그림 2 (c)와 (d)에 각각 나타내었다. 그림 2 (c)는 격렬한 마멸에 의해 PMMA 코팅층이 벗겨져 나가고, 기지인 Si-wafer가 드러난 것을 보인다. 그림 2 (d) 또한, 상대재에 의해 PMMA 코팅층이 밀려나간 듯한 격렬마멸 양상의

마멸면을 보인다. 그러나 그림 2 (d)에서는 PMMA 코팅층의 박리는 관찰되지 않는다. 이 같은 마멸면은, 1.5 μ m 두께의 PMMA 코팅층의 마멸 거동에 서와 같이, 0.8 μ m 두께의 PMMA 코팅층 또한 낮은 미끄럼 속도에서 더 격렬한 변형 양상을 보이나, PMMA 코팅층이 박리되면서 상대적으로 낮은 마찰계수를 나타낸 것을 설명한다.

3.2 반복 하중에 따른 변형율의 변화와 마멸 지도(map)

본 연구에서 채택된 마멸면의 변형율을 측정 한 방법을 그림 3에 도식적으로 나타내었다.

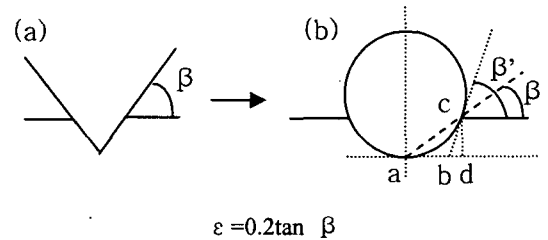


Fig. 3 A schematic diagram of the surface-strain-measuring during a sliding wear test

그림 3 (a)에 나타낸 것처럼 β 는 굽힘 시험 중 굽힘 팁(tip)과 표면 간의 각도를 나타낸다. 본 연구에서 사용된 상대재는 원형의 볼(ball)이었으므로, 그림 3 (b)와 같은 방법으로 β 를 정의 하였다. 그림 3 (b)에서 상대재와 표면과의 각도는 $\angle dbc$ 이지만, 본 실험의 경우 변형율은, 마멸 시험 초기에, 시편의 1 회전부터 8 회전까지 회전 수의 증가와 함께 증가하였다. 그러므로 1~8 회전까지의 평균 변형율을 구하기 위하여 $\angle dac$ 를 β 로 두어 계산하였다. 마멸면을 기초로 작성된 마멸 지도(map)에, 시편 회전 수의 증가에 따른 평균 변형률(mean strain)의 변화를 하중의 함수로 그림 4에 나타내었다. 그림 4의 마멸 지도는 각 하중과 변형율 조건에서의 PMMA 코팅층의 마멸 기구를 보여준다.

1.5 μ m 두께의 PMMA 코팅층은 미끄럼속도가 감소함에 따라, 그 표면 평균 변형율이 증가하며 더욱 격렬한 마멸 양상을 나타내었다. 그러나 Si wafer로부터 PMMA 층이 벗겨지거나, 층이 파괴되는 양상은 관찰되지 않았다. 또한 동일한 변형율에서도 하중에 따라 마멸 기구가 변화하는 현상은 적용 하중이 변형율보다 마멸 기구의 변

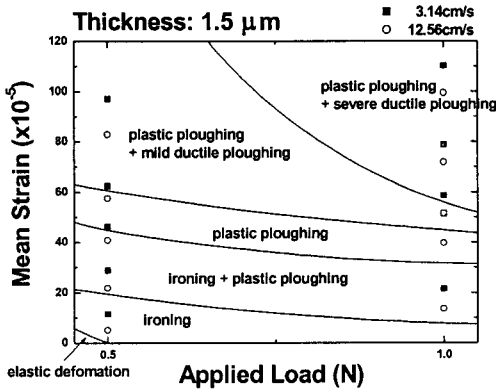


Fig. 4 Wear mechanisms of the PMMA coating layer as a function of applied load and mean strain

화에 더 큰 영향을 준다는 것을 시사한다. 마멸 기구에 대한 적용하중 및 평균 변형율의 기여는 0.8 μ m 두께의 PMMA 코팅층에서도 동일하게 나타났다. 3.14cm/s의 미끄럼속도에서 시험된 경우에는 낮은 변형율에서부터 코팅층의 파괴가 관찰되었다. 3.14cm/s의 속도에서는 비록 더 격렬한 마멸 양상이 관찰되었으나, 동일한 하중에서 파괴에 도달하는 평균변형율이 상대적으로 낮았고, 이에 따라 12.56cm/s의 경우보다 더 낮은 마찰계수가 측정되었다.

4. 결론

- (1) 적용하중이 증가함에 따라 PMMA 코팅층의 마찰계수는 감소하였다.
- (2) 미끄럼 속도가 감소함에 따라 1.5 μ m 두께 코팅층의 마찰 계수는 증가하였고, 0.8 μ m 두께의 코팅층의 경우에는 감소하였다. 이는 각 조건에서 마멸기구가 다른 때문으로 설명된다.

(3) PMMA 코팅층의 마찰계수는 코팅층 위에 형성되는 마멸 자국의 폭에 비례하여 증가하였다.

(4) PMMA 코팅층의 두께 및 미끄럼 속도, 적용하중이 코팅층의 마멸 기구 및 마찰 계수의 변화에 복합적으로 영향을 끼치는 것이 확인되었다.

참고 문헌

- (1) A.M.S. Hamouda, 2002, "The influence of humidity on the deformation and fracture behavior of PMMA", J. Mater. Pro. Tech., Vol. 124, pp. 238~243.
- (2) C. Gauthier, 2001, "Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface: experiments and analysis", Tribol. Int., Vol. 34, pp. 469~479.
- (3) B.J. Briscoe, 1996, "Scratching maps for polymers", Wear., Vol. 200, pp.137~147.
- (4) B.J. Briscoe, 1998, "Isolated contact stress deformations of polymer: the basis for interpreting polymer tribology", Tri. Int., Vol. 31, No. 1~3, pp. 121~126.
- (5) B.J. Briscoe, 1996, "The hardnesses of PMMA", Tribol. Int., Vol. 29, No 2, pp. 93~104.
- (6) M.J. Adams, 2001, "An experimental study of the nano-scratch behaviour of PMMA", Wear., Vol. 251, pp. 1579~1583.
- (7) B.H. Stuart, 1997, "Surface plasticisation of poly(ether ether ketone) by Chloroform", Poly. Test., Vol. 16, pp. 49~57.
- (8) I.M. Hutchings, 1992, Tribology: friction and wear of engineering material.
- (9) E. Rabinowicz, 1995, Friction and wear of materials.
- (10) K.L. Johnson, 2001, Contact mechanics.