

금속표면의 개질 효과 분석을 위한 산처리 방법의 공인규격 간 비교연구

김 중 학*** · 주 혁 중* · 송 시 용** · 최 길 영** · 변 두 진**[†]

Comparative Investigation into the Effect of Surface Modification of Metal with Acid-treatments in Public Standards

Jong-Hak Kim***, Hyeok-Jong Joo*, Si-Yong Song**,
Kil Yeong Choi**, and Doo-Jin Byun**[†]

요 약

ISO 4588, ASTM D2651 등에 규정된 금속 표면의 산처리에 의한 개질 방법을 다양한 분석조건
의 변화로부터 비교하고 그 효과와 방법의 적정성을 분석하고자 하였다. 스테인리스 스틸과 카본 스
틸을 위한 각각 4가지의 산용액을 적용하여 처리 온도의 변화 및 처리 시간의 변화에 따른 영향을
접촉각의 감소, 표면 조도 및 morphology의 변화, 부식에 의한 시편 두께의 감소, 대기 노출에 의한 표
면 열화 관측을 수행하는 방법으로 파악하였다. 실험결과, 각각의 산 처리 방법의 특징에 따라 다양
한 표면 개질 효과가 나타났으며, 전반적으로는 스테인레스 스틸의 경우에는 83℃의 처리온도로, 카
본 스틸의 경우에는 63℃의 처리온도로 가열된 산용액에서 좋은 개질 효과를 얻을 수 있었다. 또한
산처리 방법에 따라서는 금속표면의 개질을 위한 산처리 과정에서 부식에 의한 금속편의 심각한 두
께 감소와 표면 morphology의 변화가 수반함을 확인하였고, 더하여 산처리 이후의 대기노출에 의한 표
면의 열화 특성 역시 산처리 방법에 크게 좌우됨을 확인하였다.

ABSTRACT

Using the methods which described in ISO 4588, ASTM D2651 and the selected literature,
we investigated the best conditions of acid treatment for stainless steel and carbon steel.
The acid treatments were conducted with four different acid solutions which were prepared
for stainless steel and carbon steel specimen. We observed the contact angle and morphology
and roughness of the metal surface and the thickness change at various treatment
conditions as treatment temperature and time. Also, we investigated the characteristics of

• 2004년 월 일 접수(received), 2004년 월 일 채택(accepted)

• *충남대학교 고분자공학과

**한국화학연구원 신뢰성평가센터

[†] 주저자(Corresponding author):

the surface aging according to air exposure after surface treatment. As a result, the optimal temperature of the acid treatment for stainless steel and carbon steel were each obtained at 83°C and 63°C. Also, it was confirmed that the acid treatments for the metal surface were accompanied with the decrease of thickness and the change of surface morphology due to significant erosion that depend on treatment methods. And also, it was characterized that the aspect of surface aging by air exposure was highly depended on the method of acid treatment.

KEYWORDS: ADHESION, METAL SURFACE, ACID TREATMENT, CONTACT ANGLE

1. 서 론

20세기에 큰 발전을 한 유기고분자 화학에 의해 고기능성 접착제가 개발되면서 접착제의 용도는 항공기와 자동차, 전자기기 등 많은 조립산업에 확대되고 있다. 이러한 다양한 용도에 대한 접착제의 진보와 더불어 여러 피착재에 따른 다양한 표면처리 방법이 개발되어서 접착강도 및 접착 품질의 균질성, 그리고 장기 내구성 및 신뢰성의 향상에 기여하고 있다.^[1]

미시적 관점에서 금속의 표면은 많은 경우 금속 내부를 형성하고 있는 고유의 재질과는 다른 산화물 및 수화물의 피막층으로 덮혀 있고, 노출 환경에 따라서는 흔히 다양한 가스의 흡착 및 오일 등의 오염원의 부착을 수반하게 된다. 한편, 플라스틱과 같은 유기 고분자 소재의 경우에는 성형 시에 사용된 저분자량의 이형제 및 여러 첨가제가 표면에 존재하여 접착 계면에서의 물리화학적 결합을 방해하거나 접착제의 피착재에 대한 젖음을 열화시키게 된다. 따라서 보다 안정적이고 강한 접착의 형성을 위해서는 이와 같은 표면 오염층의 제거에 의한 접착계면의 안정과 적절한 접착계면의 형상제어를 목적으로 피착재 표면의 화학적, 물리적 처리가 사용되는 경우가 많으나, 사용될 수 있는 표면처리 방법의 종류 및 조건에 따라 접착력 및 접착의 열화인자에 대한 내구성 등이 크게 변화하는 문제점이 있게 된다.

피착재의 표면처리 방법으로는 세정,^[2] 연마,^[3] 화학적 처리,^[4] 플라즈마 처리,^[5-9] 프라이머처리^[10] 방법 등의 다양한 방법이 있어 피착재의 종류와 사용하고자 하는 접착제의 특성 및 요구되는 접착의 성능에 따라 선택 되어지고 있다. 이 중 세정 방법은 물과 세제 또는 유기용제로 세척하여 이물질을 제거하는 방법이고, 연마 방법은 연마제 및 연마지를 이용하여 기계적 마모에 의한

방법으로 부착된 이물질을 제거하고 표면의 거칠기를 조절하는 방법이다. 또한 화학적 처리는 산, 알칼리 및 화학 산화제 등으로 표면의 이물질을 제거하는 동시에 표면을 화학적으로 변화시켜 표면의 화학적, 물리적 특성을 개질시키는 방법이고, 플라즈마 처리는 고전압의 플라즈마로 활성화된 가스를 사용해서 표면의 이물질을 제거하는 동시에 표면의 화학적 특성을 개질하는 방법이다. 마지막으로 프라이머 처리는 접착제와 피착재에 모두 친화력을 갖는 개질제를 피착재와 접착제 사이에 도포하는 방법으로 표면 특성을 개질하는 방법이다.

금속 피착재의 표면처리 방법으로는 상기한 방법 중, 연마에 의한 방법과 산에 의한 화학적 처리방법이 처리의 효율성과 개질효과의 우수성 때문에 가장 선호되고 있으며, 특히 고 신뢰성이 요구되는 금속의 접착에 대해서는 산처리에 의한 엄밀한 표면 개질방법이 요구되고 있다. 그러나 이와 같은 금속 접착을 위한 산처리에 의한 표면처리 기술의 중요성에도 불구하고 이에 대한 연구는 충분하지 못한 상황이며, 국제적으로 공인된 시험규격들조차 동일 소재에 대해 서로 다른 처리방법을 규정하고 있어 이에 대한 검증 및 비교연구의 필요성이 꾸준히 제기되어 왔다. 본 연구에서는 금속 피착재, 그 중에서도 산업적으로 가장 중요한 금속소재인 스테인리스 스틸과 카본 스틸에 대한 산처리에 의한 표면개질 방법을 규정하고 있는 국제 및 국가규격으로서 가장 널리 인용되고 있는 ISO 및 ASTM의 처리방법(ISO 4588,^[11] ASTM D 2651^[12])과 柳原榮一 등의 연구자가 제시한 처리방법의^[1,13-17] 효율성과 처리조건의 적절성을 비교 분석하고자 시도하였다. ISO 4588에 규정된 산처리 시험법은 알루미늄 및 알루미늄 합금, 크롬강, 구리와 니켈 그리고 그들의 합금, 마그네슘과 마그네슘 합금, 스틸,

Table 1. Methods of Acid Treatment

Methods		Components	Ratio	Conditions
Stainless Steel	SUS A ^[12]	Sulfuric Acid (sp gr 1.84) Saturated Sodium Dichromate solution	100 phr 30 phr	63±2°C 15 min
	SUS B ^[11]	Distilled Water Oxalic Acid Sulfuric Acid (sp gr 1.84)	35 phr 5 phr 30 phr	63±2°C 10 min
		Distilled Water Sulfuric Acid (sp gr 1.84) Sodium Dichromate	30 phr 10 phr 2 phr	63±2°C 5 min
	SUS C ^[12]	Hydrochloric Acid (sp gr 1.2) Orthophosphoric Acid (sp gr 1.8) Hydrofluoric Acid (sp gr 1.15)	200 phr 30 phr 10 phr	93°C 2 min
	SUS D ^[1,13]	Hydrochloric Acid (sp gr 1.2) Distilled Water	30 phr 70 phr	23°C 15 min
Carbon Steel	Steel A ^[11]	Methanol Orthophosphoric Acid (sp gr 1.8)	2 L 1 L	60°C 10 min
	Steel B ^[12]	Nitric Acid Phosphoric Acid (85%) Surfactant Distilled Water	5% 30% 0.01% 64.99%	23°C 5 min
	Steel C ^[1,13]	Sulfuric Acid (sp gr 1.84) Distilled Water	100 phr 100 phr	23°C 10 min
	Steel D ^[1,14]	Hydrochloric Acid (sp gr 1.2) Distilled Water	100 phr 100 phr	23°C 10 min

스테인리스 스틸, 주석, 아연과 아연 합금 등의 금속에 대한 표면처리 규정을 제시하고 있으며, ASTM D 2651에 규정된 시험법에서는 알루미늄 합금, 스테인리스 스틸, 카본 스틸, 티타늄 합금, 마그네슘 합금, 구리와 구리 합금 등의 금속에 대해서 접착을 위한 금속표면의 산처리 방법에 대해서 규정하고 있다.

본 실험에서는 상기한 규정의 산처리 시험법 중, 스테인리스 스틸 및 카본 스틸에 대한 산처리 시험법만을 발취하고, 규격 외에 이 분야의 전문 연구자들이 시도한 또 다른 산처리 방법을 다양한 조건으로 시도하고 이 결과를 표면 접촉각과 표면 물폴로지 및 표면 조도 그리고 표면 안정성 등을 측정하여 분석하는 방법으로 비교하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 금속시험편

피착재로 사용한 금속은 포항제철에서 생산된 두께가 1.5 mm의 스테인리스 스틸(SUS 304)과 카본 스틸(냉연강판, 탄소 함량 0.5%)을 사용하였으며, 각각의 금속원판을 25 mm×100 mm로 절삭 가공한 금속편을 제작하여 사용하였다.

2.2. 산용액

표면처리용 산용액은 Table 1과 같이 ASTM, ISO의 공인규격에 의한 방법 및 비교를 위해 선택된 柳原榮一의 문헌방법에 준하여 제조하였다. 스테인리스 스틸의 경우에는 황산을 기본으로 하는 2가지 용액과 염산을 기본으로 하는 2가지 용액이 사용되었고, 카본스틸의 경우는 인산, 질산,

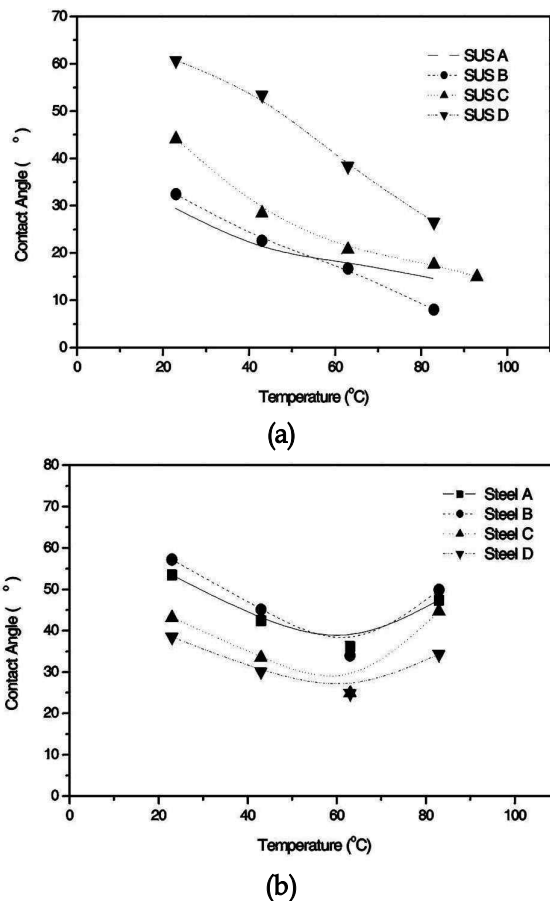


Figure 1. Effect of treatment temperature on contact angle of metal surface; (a) stainless steel, (b) carbon steel.

황산, 염산의 서로 다른 4가지 산용액이 사용되었다.

2.3. 산처리 방법

금속시험편에 대한 산처리는 3가지의 처리조건을 변화시키는 방법으로 수행하였다. 첫째로, 표면처리 온도가 미치는 표면처리 효과를 관찰하기 위해서 처리온도를 23°C, 43°C, 63°C, 83°C (Table 1의 SUS C방법은 93°C까지 처리)로 변화시켜 산처리 온도에 따른 시료 표면의 개질 효과를 분석하였다. 이때의 산처리 시간은 각 규격 및 문헌에서 규정한 방법을 그대로 기준하여 사용하였다. 또한 표면처리 시간에 따른 표면처리 효과를 관찰하기 위해서 최적화된 산처리 온도에서 1분, 2분, 5분, 10분, 15분, 30분, 45분, 60분으로 나누어 변화를 관측하였다. 더하여 산처리에 의해 개질된 금속표면의 안정성을 평가하기

위해 산처리 직후, 처리된 금속편을 표준 조건 (23°C 및 50%의 상대습도)으로 조절된 항온항습기에서 보존하면서 시간에 따른 접촉각 변화를 24시간 동안 측정하여 관측하였다.

2.4. 표면분석

접촉각 측정은 (주)에스이오의 접촉각 측정기 (모델 SEO 300A)를 이용하였다. SEO 300A는 768×576의 해상도를 가진 CCD카메라 방식으로 연속 이미지의 캡처 능력이 있으며, 6.4배의 렌즈를 부착하고 있다. 측정은 화학분석용 증류수를 사용하여 방울 부피가 평균 10 μ L가 되도록 만들어 사용하였으며, 측정치는 3회 이상의 반복 시험에 의한 평균값으로 처리되었다. 표면의 물폴로지 관측 및 조도 측정은 Carls Zeiss사의 레이저 공초점 현미경 LSM 5 PASCAL 모델을 사용하였으며, 543 nm의 He·Ne 레이저에 의한 50배율 대물렌즈(Epiplan 50X/0.80HD)를 이용한 1,000배율의 확대 이미지로 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 표면처리 온도에 따른 효과

접착을 위한 금속표면의 개질방법에 있어 산처리 방법은 가장 우수한 처리방법으로 알려져 있으나, 대개의 규정된 방법은 ISO규격에 규정된 방법^[11]에서와 같이 고온으로 가열된 고농축된 산용액을 사용하는 방법으로 공업적으로 요구되는 대량생산을 위한 빠르고 간편한 방법으로 사용되기 어려운 문제점을 가지고 있다. 특히 고농축의 산용액을 특정온도로 가열하여 사용함에 기인하는 작업상의 불편함과 위험성 때문에 본 연구에서는 국제적으로 공인된 두 가지의 규격에 의한 가열방법^[11-12]을 상온의 산용액을 사용하는 비가열방법^[13]과 비교하고, 상온에서부터 83 및 93°C까지의 산용액의 온도가 개질효과에 미치는 영향을 산처리후의 접촉각 변화로 조사하였다. 스테인리스 스틸과 카본 스틸의 시험편을 23, 43, 63, 83 및 93°C의 온도로 유지시킨 각각의 산용액에 10분간 침지하여 산처리한 직후, 증류수에 의한 표면 접촉각을 측정한 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1의 (a)에 나타낸 스테인리스

스 스틸의 산처리 결과는 전반적으로 산용액의 종류에 관계없이 산용액의 온도가 증가할수록 스테인레스 스틸의 표면 접촉각이 감소하는 결과를 보여줌으로써 산용액의 온도가 주어진 범위에서 증가할수록 보다 좋은 젖음성을 기대할 수 있는 표면개질 효과를 보여주고 있음을 알 수 있었다. 이는 산용액의 온도가 증가할수록 산에 의한 금속표면의 반응이 활성화되는 효과와 황산용액의 경우 산용액을 형성하는 중크롬산나트륨과 같은 조성물의 용해도 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 이와 같은 개질효과의 산처리 온도에 대한 의존성은 두 종류의 산용액, 즉 황산용액에 의한 방법과 염산용액에 의한 방법이 현저하게 달라서 염산용액이 처리온도에 보다 크게 의존하는데 반하여 황산용액은 상대적으로 처리온도에 덜 의존하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 염산용액의 경우에는 63℃ 이상의 고온에서만 좋은 개질효과를 얻을 수 있음을 의미하는 것이며, 황산용액의 경우에는 가열되지 않은 23℃의 상온에서도 어느 정도의 개질효과를 얻을 수 있다는 것을 의미하는 것이다. 결론적으로, 실험한 온도구간에서의 접촉각 측정결과 황산용액이 염산용액에 비해서 표면처리 효과가 양호하며, 특히 그 차이는 고온보다는 상온에서 크게 나타남으로써 상온에서의 처리를 위해서는 황산용액에 의한 방법이 효과적으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 상온에서의 산처리 방법을 사용한 柳原榮^[13] 등의 방법(SUS D)은 실험결과 상온에서는 물론 열처리된 고온에서도 표면처리 효과가 상대적으로 미미함이 확인되었다. 이것은 희석된 염산을 사용함으로 스테인레스 스틸 표면을 개질하는 반응성이 부족함에 기인하는 것으로 판단된다.

또한 Figure 1의 (b)가 보여주는 카본스틸의 산처리 온도에 따른 접촉각 변화의 양상은 스테인레스 스틸과 달리 산용액의 종류에 관계없이 63℃까지는 모두 처리온도가 증가할수록 큰 접촉각의 감소를 보여주다가 그 이상의 온도(83℃)에서는 접촉각이 다시 증가하는 양상을 보여주고 있다. 특히 메탄올을 사용하는 Steel A 방법의 경우 83℃의 처리온도는 용액의 비등점에 가까운 문제점이 있었다. 또한, 스테인레스 스틸의 산처리 효과와는 달리 산용액 종류에 관계없이 비교적 처리온도에 크게 의존하는 효과를 보여주고 있으나 ISO 등의 공인규격에 의한 방법보다 柳原榮^[13] 등이 사용한 처리방법이 보다 큰 개질효

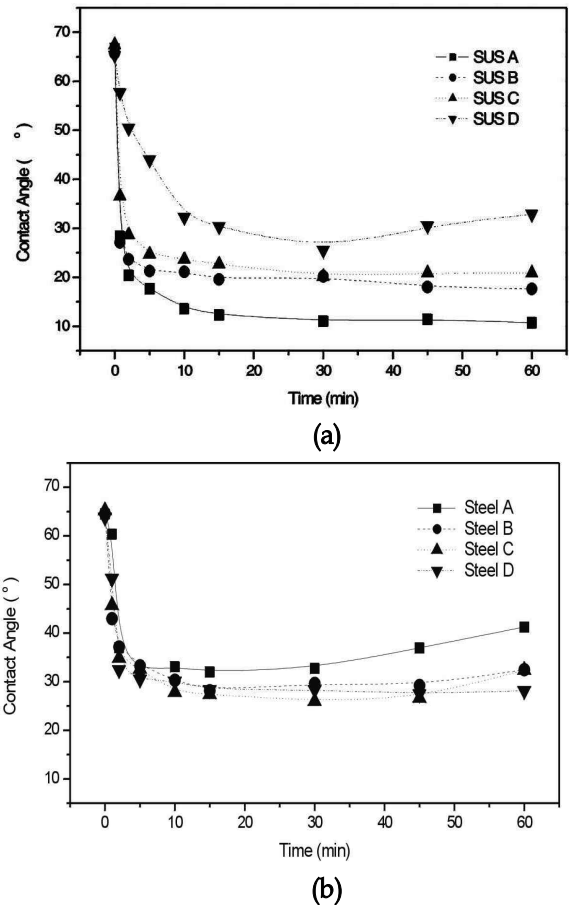


Figure 2. Effect of treatment time on contact angle of metal surface; (a) stainless steel, (b) carbon steel.

과를 보여주고 있는데 이는 상대적으로 고농도의 산용액을 사용함에 기인하는 것으로 판단된다.

3.2. 표면처리 시간에 따른 효과

스테인리스 스틸과 카본스틸의 표면처리 시간에 따른 접촉각 변화는 Figure 2에 나타내었다. 실험에서 사용한 산처리 온도는 상기한 3.1항에서 나타난 각 산용액별 최적 처리온도를 사용하였는데, 스테인레스 스틸의 경우 SUS A용액은 63℃이며 SUS B 및 SUS D용액은 83℃, SUS A용액은 93℃를 사용하였다. 또한 카본 스틸의 경우에는 4가지의 용액 모두 최적온도로 결과된 63℃를 사용하였다. 실험의 결과는 Figure 2에서 볼 수 있듯이 스테인레스 스틸과 카본 스틸 모두 5분 이내의 짧은 처리시간만으로도 급격한 접촉각의 감소를 관찰하게 하는 것이었다. 더하여 그 이상의 표면처리 시간에 의한 접촉각 변화

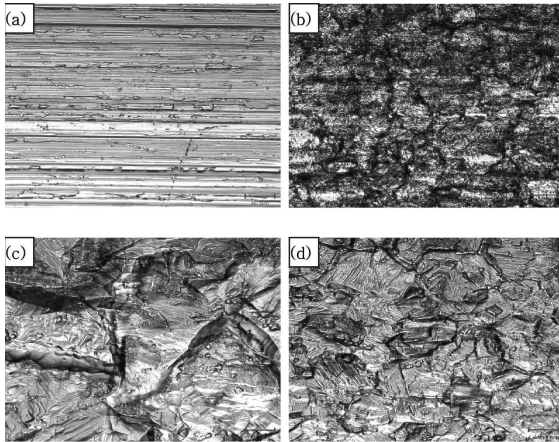


Figure 3. Microscopic images of metal surface after acid treatment (magnification: $\times 1,000$); (a) SUS A method, (b) SUS B Method, (c) SUS C method, (d) SUS D method.

는 10분 이내에 모두 안정화 되고 그 이상의 표면처리 시간은 접촉각 변화에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 확인하였다. 산용액의 종류에 따른 효과는 산처리 온도에 따른 효과에서와 마찬가지로 스테인레스 스틸의 경우에는 황산용액에 의한 방법들이 염산에 의한 방법보다 큰 폭의 접촉각 감소를 보여 주어 보다 우수한 개질효과를 보여 주었고, 카본 스틸의 경우에는 스테인레스 스틸 처럼 뚜렷한 결과를 보여주지는 않았지만 상대적으로 柳原榮^[13] 등이 사용한 처리방법이 공인규격에 의한 방법보다 나은 결과를 보여 주었다.

표면개질을 위한 산처리에서 고려해야 할 또다른 효과는 산에 의한 금속 시편의 부식에 의한 치수변화이다. 본 연구에서는 이를 파악하기 위하여 상기한 용액별 산처리 시간에 따른 시험 후 (60분 처리 후) 각 시험편의 두께 변화를 측정하였다. 그 결과, 스테인레스 스틸의 경우 각각의 용액에서 60분 동안 표면처리한 후 두께의 변화는 SUS A, SUS B, SUS C, SUS D의 순으로 0.07%, 0.20%, 63.36%, 1.71%로 황산 용액보다는 염산용액이 스테인레스 스틸에 심각한 부식에 의한 두께 감소를 일으킨다는 것을 알 수 있었으며, 특히 고농도의 황산, 인산, 불산 혼합용액을 사용하는 SUS C용액의 경우 부식에 의한 두께 감소가 심각하여 이 방법을 사용할 경우에는 이에 대한 충분한 고려가 필요함을 확인하였다. 또한 카본스틸의 경우에는 Steel A, Steel B, Steel C, Steel D의 순으로 2.50%, 33.59%, 0.45%, 23.67%의 두께 변화를 나타내고 있어

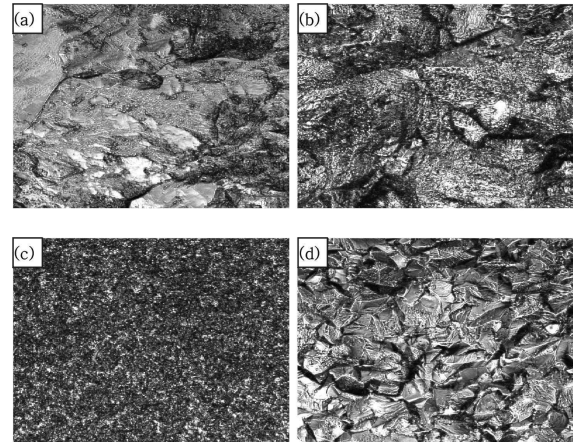


Figure 4. Microscopic images of metal surface after acid treatment (magnification: $\times 1,000$); (a) steel A method, (b) steel B method, (c) steel C method, (d) steel D method.

산용액의 종류에 따른 부식효과가 크게 차이나는 것을 확인하였다. 질산과 인산을 혼합한 용액과 염산 수용액을 사용한 Steel B 및 Steel D의 방법에 있어 이러한 부식에 의한 치수변화가 크게 나타나므로, 카본 스틸의 산처리에 있어 상기한 방법들을 사용할 경우에는 이러한 문제점을 충분히 고려할 필요가 있다.

Figure 3, 4는 상기한 두께변화가 관측된 각 시험편의 표면 몰폴로지를 레이저 공초점 현미경으로 관측한 사진이다. 관측 결과는 Figure 3에서 볼 수 있듯이 스테인레스 스틸의 경우 SUS A 용액에 의한 방법을 제외한 모든 방법이 산처리에 의해서 표면 몰폴로지를 크게 변화시키는 것으로 관찰되었다. 특히 큰 부식에 의한 두께 감소가 관측된 SUS C 방법의 경우(Figure 3(c)), 크게 패인 울퉁불퉁한 요철구조를 보여 주고 있음을 알 수 있었는데 부식에 의해 각여진 구조를 나타내는 것으로 판단된다. 함께 측정된 표면 조도의 관측 결과는 SUS A 방법이 $0.595 \mu\text{m}$, SUS B 방법이 $0.520 \mu\text{m}$, SUS C 방법이 $1.460 \mu\text{m}$, SUS D 방법이 $0.610 \mu\text{m}$ 으로 나타나 표면조도 역시 현미경의 사진에서 관측된 표면 몰폴로지의 결과와 일치하는 SUS C 방법의 큰 요철구조를 확인케 하였다.

또한 카본 스틸의 경우에 있어서도 산처리에 의한 표면 몰폴로지의 변화가 관찰되었는데, 스테인레스 스틸과 마찬가지로 큰 두께 감소가 관측되었던 Steel B 및 D 방법에서 크게 패인 요철구조가 관측되었다. 함께 측정된 표면조도 역

시 Steel A가 0.652 μm , Steel B가 2.901 μm , Steel C가 0.435 μm , Steel D가 1.510 μm 로 나타나 Figure 4의 현미경에 의한 물폴로지 구조를 반영하는 용액 B 및 D의 큰 요철구조를 정량적으로 나타내고 있다. 이와 같은 실험결과를 통하여 스테인리스 스틸 및 카본스틸에 있어 산처리의 부식효과에 의한 식각의 정도는 이들 금속표면의 젖음성(접촉각의 감소)과는 큰 관계가 없으나 표면조도 및 물폴로지 변화와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 통상적으로 표면의 큰 요철구조는 접촉면적을 증가시키고 기계적 접합의 효과를 증대시킴으로 초기 접착력을 증가시키는 효과를 갖는 것으로 알려져 있지만 지나치게 큰 표면의 요철구조는 불충분한 젖음을 야기하고 장기적인 수분 침투의 경로로 사용되는 문제점을 야기하여 장기적인 접착내구성의 저하를 야기시킨다는 보고가 있다.^[18]

결론적으로, 스테인레스 스틸과 카본 스틸을 금속 시험편으로 사용한 본 실험의 결과에서 적절한 표면처리 시간은 금속 시험편 및 산용액의 종류에 관계없이 금속 표면의 접촉각 감소를 기준으로 할 때 5~10분으로 나타났으며, 특히 보다 큰 접촉각 감소를 나타내는 처리방법의 경우에는 5분 이내의 산처리로도 충분한 효과를 갖는 것이 확인되었다. 상기한 시간 이상의 추가적인 처리는 표면 젖음성의 개선효과는 큰 변화없이 부식에 의한 표면 물폴로지의 변화와 두께 감소와 같은 부작용을 유발하게 된다.

3.3. 산처리 후 금속표면의 대기노출에 의한 효과

산처리에 의하여 표면 특성이 개선된 금속표면의 젖음성은 상기한 실험의 결과처럼 크게 개선되지만, 산처리 직후 필요한 작업에 따라 또다시 대기 중에 노출되므로 산화 및 수화된 표면을 형성하게 된다. 이러한 산처리 직후의 대기노출에 의한 표면 특성의 변화를 관측하기 위하여 각 산용액별로 최적화된 온도에서 10분간 산처리된 금속 시험편을 23°C, 50% RH의 표준 온습도 조건으로 조절된 항온항습기에 보존하면서 보존시간에 따라 처리면의 접촉각이 변화하는 양상을 관측하여 Figure 5에 나타내었다. 산처리된 금속 시험편의 대기에 노출되는 시간이 접촉각에 미치는 영향은 스테인리스 스틸 및 카본스틸 모두에서 크게 나타나고 있음을 알 수 있는데, 특히 노

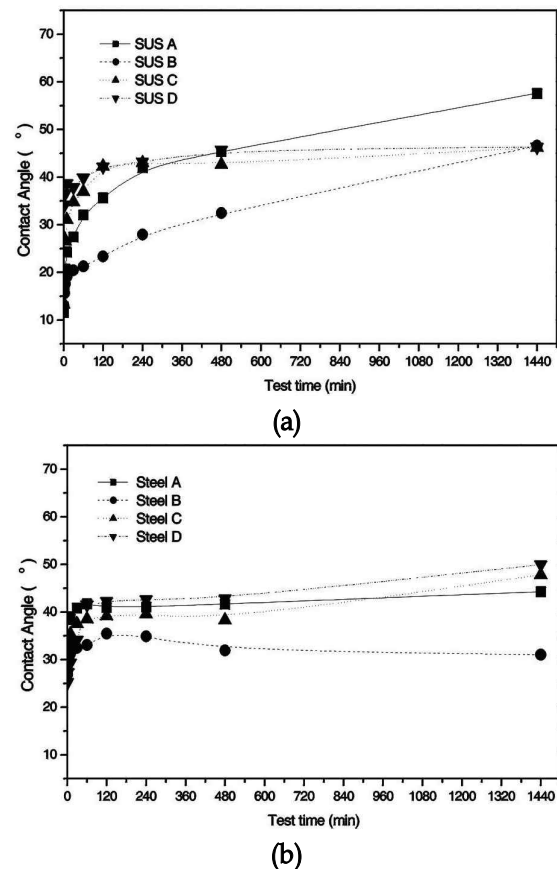


Figure 5. Dependence of the contact angle on the time of air-exposure after acid treatment; (a) stainless steel, (b) carbon steel.

출 초기에 접촉각이 급속하게 증가함으로써 노출 초기에 빠르게 대기 중의 산소 및 수분과의 반응에 따른 표면의 변화가 이루어지고 있음을 알 수 있다. 스테인리스 스틸의 경우에, 이와 같은 표준 조건의 대기에 노출되어 나타나는 접촉각의 증가 양상은 처리된 산용액의 종류에 따라 다소 상이하게 나타나는데 염산에 의한 방법보다는 황산에 의한 방법이 완만한 접촉각 증가를 보여주며, 특히 ISO에 규정된 SUS B 방법^[11] 타 산용액에 의한 방법과는 크게 구별될 정도로 완만한 증가 양상을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 SUS B 방법이 지속적이고 완만한 접촉각 증가 양상을 보여주는데 반하여, 염산용액을 사용한 SUS C, D 방법은 초기 2시간까지는 급속하게 증가하다가 그 이후에는 일정하게 안정화되는 양상으로 2시간 이후에는 보존시간에 관계없이 24시간까지 거의 일정하게 접촉각이 유지되는 것을 알 수 있다. 초기의 낮은 접촉각과는 달리 24시간 보존 처리된 후의 접촉각으로써 가장 높은 접

촉각을 나타내는 것은 SUS A 방법에 의한 시험편이었다. 이것은 스테인레스 스틸의 산처리 온도 및 시간 변화 실험에서 가장 낮은 접촉각을 나타내어 상대적으로 가장 우수한 표면개질 효과를 나타낸 SUS A 방법이 산처리 후의 대기 노출에 의하여 가장 급격한 표면 특성의 열화과정을 거치게 됨을 의미하게 된다. 이러한 결과로써 스테인레스 스틸의 SUS A 방법은 다양한 산처리 온도 및 시간에서 보다 낮은 접촉각을 보여줌으로써 개질효과가 염산에 의한 방법은 물론 SUS B방법보다 우수함을 보여주었으나, 이는 산처리 직후만의 개선 효과만을 의미하여 표준조건의 대기 노출에 의하여 노출 5분 이내에 SUS B 방법보다 높은 접촉각을 나타내고 노출 4시간 이후에는 염산용액에 의한 방법과 유사한 접촉각을 나타내며 최종적으로 노출 8시간 이후에는 염산용액에 의한 방법들보다도 높은 접촉각을 나타내게 됨을 알 수 있다.

이 결과는 산처리에 의한 표면의 개질효과 분석에 있어 단순히 산처리 직후의 접촉각 감소 등의 개질효과만을 고려함보다는 산처리 이후 금속표면의 보존방법과 보존시간 등을 함께 고려하여야 함을 시사하는 것이다. 즉, 산처리 이후 대기 노출이 불가피한 경우에 노출 시간에 따른 급격한 표면 특성의 변화가 수반하므로 재현성 있는 접착특성을 얻기 위해서는 노출 시간 제어를 보다 엄밀하게 관리할 필요가 있으며, 이것이 작업환경 상 불가능할 경우 차라리 노출시간에 따른 변화가 완만하게 안정화되는 노출시간의 범위를 규정하여 접착 작업을 수행함이 보다 실용적인 방법이 될 수도 있음을 의미하는 것이다. 이러한 의미에서 산처리 직후 초기 30분 이내에는 보다 개선된 표면특성을 얻을 수 있지만, 작업시간에 따른 급격한 변화를 수반하므로 접착 특성의 재현성을 얻는 데에는 크게 불리한 조건이 형성될 수 있다. 따라서 본 실험의 결과는 공인규격 등에서, 접착을 위한 금속 표면의 산처리 방법을 규정함에 있어 산처리 용액의 종류와 온도 및 시간을 규정하는 것에 더하여 산처리 이후의 처리된 표면의 보존 방법 및 보존시간 등이 명기될 필요가 있음을 명시하고 있다.

카본스틸의 경우에도 스테인레스 스틸과 마찬가지로 산처리 직후 표준조건의 대기환경에서 보존되는 경우에 노출초기 급격한 접촉각의 증가양상을 보여주다가 이후 안정화되는 양상을 보여주고 있다. 그러나 카본 스틸의 경우에는 스테인레

스 스틸의 황산용액이 보여주는 것과 같은 지속적인 증가양상이 나타나지 않고 산처리 용액의 종류에 관계없이 노출시간 1시간 경과 이후에 거의 일정한 값으로 안정화되는 경향을 보이며, 특히 Steel B 방법의 경우에는 24시간 정도의 보존시간에도 불구하고 노출 1시간만에 도달한 34°의 접촉각이 변화없이 유지되는 특성을 보여주고 있다. 이러한 산용액에 따른 산처리 이후의 표면 특성 변화의 차이는 처리하는 산용액에 따라 금속표면에 형성된 산화층의 제거 정도와 표면에 형성되는 몰폴로지 구조가 달라지는 것과 더불어 다시 재생되는 표면 산화층의 구조와 특성이 달라지게 됨을 의미하는 것으로 추측되나 이에 대한 보다 구체적이고 직접적인 분석을 위해서는 극표면의 화학분석과 같은 추가적인 실험이 요구된다.

결론적으로, 금속표면의 개질을 위해 시행되는 산처리 방법은 처리 직후 표면특성이 급격히 변화하는 불안정한 상태를 이루고 있기 때문에 가능한 한 빠르게 접착에 사용되는 것이 바람직하나 보다 엄밀하게는 단순히 빠르게 하는 것보다는 산처리 방법에 따른 산처리 이후의 표면 특성 변화를 관측하고 그에 기초한 작업 시간대를 규정하여 수행하는 것이 바람직하다. 柳原榮^[13] 등의 보고에 의해서도 표면처리 후 대기에 노출시키는 경우, 특히 수분이 높은 상태에 보존하게 되면 쉽게 수분을 흡착하여 접착성능이 떨어진다 는 결과가 보고되어 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 접착을 위한 금속표면의 개질방법으로서 잘 알려진 ISO 및 ASTM의 공인규격에 의한 산처리 방법과 일부 문헌에서 소개된 산처리 방법을 다양한 처리조건의 변화를 통해서 비교하여 각 처리방법의 효율성 및 처리조건의 적정성을 분석하고자 하였다. 실험의 결과는 규정된 산용액의 종류에 따라서는 물론 산용액의 처리온도 및 처리시간에 따라서도 표면의 개질효과와 표면의 몰폴로지 및 금속편의 부식정도가 크게 달라지는 것을 확인하는 것이었는데, 스테인레스 스틸의 경우에는 ASTM에 규정된 황산용액에 의한 방법이 금속 표면의 젖음성을 가장 효과적으로 개선하는 개질효과를 보여주었지만, 산처리 후 대기 노출에 의하여 가장 빠르게 표면

특성이 열화되는 문제점이 확인되었고, 카본 스틸의 경우에는 ISO 및 ASTM 규격에 의한 방법 보다는 문헌에 소개된 비교 방법이 보다 효과적으로 금속 표면의 젖음성을 개선하는 개질효과를 보여 주었으나 산처리 이후에 처리된 표면이 다시 대기 중에 노출되는 경우에는 오히려 ASTM에 규정된 산처리 방법이 개선된 표면의 특성을 보다 잘 유지함을 확인하였다. 그러나 인산 수용액을 사용하는 ASTM의 방법은 규정에 의한 상온에서의 산처리로는 유효한 개질효과를 거의 얻을 수 없었으며 63°C에서 가장 적절한 개질효과를 얻을 수 있음을 확인하였다. 상온에서의 산처리를 하여야 한다면 오히려 황산 및 염산의 50% 수용액을 산처리 용액으로 사용한 방법들이 보다 좋은 개질효과를 보여 줄 수 있었다. 이와 같이 상이한 산처리 용액을 사용하는 각각의 산처리 방법은 산처리 조건에 따라 다양한 개질효과를 보여주고 있기 때문에 특정 방법이 작업환경의 다양성에 관계없이 일률적으로 선호되는 것보다는 개별적인 접착의 작업 환경 및 공정을 고려하여 선택될 수 있도록 조정되어야 한다. 이러한 관점에서, 본 연구의 결과는 각 금속편의 재질별로 산처리 시에 고려되어야 할 여러 가지 처리조건의 변수에 따른 영향을 보여줌으로써 개별 접착 공정이 고려될 수 있는 표면처리 조건에 대한 가이드를 제시하는 의미가 있다.

참 고 문 헌

1. 柳原榮一, *日本接着學會誌*, **28**(9), 17 (1992).
2. 中島常雄, *工業材料*, **33**(13), 51 (1985).
3. 沖津俊直, *工業材料*, **18**(13), 14 (1970).
4. Anamelia S. Vasconcellos, *Eur. Polym J.*, **33** (10-12), 1731 (1997).
4. 柳原榮一, *接着の技術*, **1**(2), 11 (1981).
5. 柳原榮一, *日本接着協會誌*, **21**(9), 369 (1985).
6. W. Polini and L. Sorrentino, *Applied Surface Science*, **214**, 232 (2003).
7. I. De Iorio, C. Leone, L. Nele, and V. Tagliaferri, *J. Materials Processing Tech.*, **68**, 179 (1997).
8. J. Comyn, L. Masca, G. Xiao, and B. M. Parker, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **16**(2), 97 (1996).
9. K. M. Baumgartner, J. Schneider, and A. Schulz, *Surface and Coatings Tech.*, **142-144**, 501 (2001).
10. 柳原榮一, *溶接學會誌*, **70**(4), 409 (2001).
11. ISO 4588.
12. ASTM D2561.
13. 柳原榮一, *接着の技術*, **23**(1), 7 (2003).
14. 山口秀敏, 湯淺眞, *接着の技術*, **23**(1), 52 (2003).
15. 山口秀敏, *表面*, **41**(1), 29 (2003).
16. 柳原榮一, *接着の技術*, **13**(1), 7 (1993).
17. 山口秀敏, *色材*, **66**(10), 605 (1993).
18. G. W. Critchlow and D. M. Brewis, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **15**(3), 173 (1995).