「접착 및 계면」
논문(original article)
제4권 (제3호), 2003

진공증착법과 치환도금법으로 제조한 구리박막 피복철판과 배합고무의 접착

문 경 호* · 한 민 현* · 서　곤**,†

Adhesion between Rubber Compound and Copper-Film-Coated Steel Plate Prepared by Vacuum Sputtering and Substitution Plating Methods

Kyung-Ho Moon*, Min-Hyun Han*, and Gon Seo**,†

요 약

철판에 도금한 아연을 구리이온으로 치환하는 치환도금법과 철판에 직접 구리를 증착하는 진공증착법으로 두께가 다른 구리박막 피복철판을 제조하여 배합고무와 접착성질을 조사하였다. 구리박막 피복철판과 배합고무의 접착세기는 제조방법에 관계없이 구리박막 두께에 따라 결정되었다. 구리박막이 75 nm보다 얇으면 안정한 접착층이 형성되어 황동판에 못지 않게 고무와 강하게 접착되었으나, 90 nm보다 두터우면 구리황화물이 지나치게 성정하여 접착세기가 약하였다.

ABSTRACT

Adhesion between rubber compound and copper-film-coated steel plate (abbreviated hereafter as copper film plate) with different thicknesses of copper film was investigated. Two different methods were employed for the preparation of the copper film plates: a substitution plating of preelectroplated zinc with copper ion and a vacuum sputtering of copper on steel plate. Adhesion strength of the copper film plates with rubber compounds was largely dependent upon the thickness of copper film, regardless of their preparation methods. The copper film plates with thinner thickness than 75 nm showed high adhesion comparable to brass, while those with thicker copper film showed poor adhesion due to excessive growth of copper sulfide at adhesion interface.

KEYWORDS : ADHESION, COPPER-FILM-COATED STEEL PLATE, RUBBER COMPOUND

• 2003년 5월 19일 접수(received), 2003년 7월 23일 채택(accepted)
• *금호산업주식회사 타이어사업부 R&D Center(Kumho Research and Development Center, Gwangju 506-711, Korea).
• **전남대학교 공업화학과(Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea)
†주저자(Corresponding author): e-mail: gseo@chonnam.ac.kr

1. 서 론

타이어는 자동차의 하중을 지지하고 충격을 흡수하면서 주행하여야 하므로, 충격이나 하중에 의한 변형을 최소화하고 구조를 유지할 수 있도록 스틸코드나 섬유코드 등을 벨트와 카카스 부위에 삽입하여 구조를 보강한다. 이들 보강재는 배합고무와 잘 접착하여야 구조 보강 효과가 제대로 나타날 수 있으므로, 스틸코드 표면에는 황동을 피복하고 섬유코드 표면에는 유기 접착제를 도포하여 보강재와 배합고무를 강하게 접착시킨다.

스틸코드 표면에 피복된 황동층의 구리와 배합고무의 황이 반응하면 계면에 구리황화물이 생성된다. 가황반응이 진행되면서 처음에는 유동 상태였던 고무가 점차 딱딱해지면 계면의 구리황화물과 밀착 고정되어 스틸코드와 배합고무가 접착된다.[1,3] 그러나 주행 중 발생하는 열에 의해서 또 수분과 산소의 접촉으로 접착층을 이루는 구리황화물과 아연산화물이 추가로 성장하거나 황동층에서 탈아연화(dezincfication)가 진행되어 배합고무와 황동피복 스틸코드의 접착은 필연적으로 열화된다. 따라서 황동층의 구리 함량을 줄이고 황동을 얇게 피복하여 접착층의 추가 성장이나 변형을 억제하여 접착 안정성을 증진시킨다.[2,7] 이와 함께 배합고무의 황, 가황촉진제, 접착강화제, 충전제 등 첨가제의 종류와 함량을 최적화하거나, 가황시간과 가황온도 등 가황조건을 조절하여 접착의 열화를 지연시킨다.[5,7,10]

이러한 노력에도 불구하고 황동을 스틸코드의 접착물질로 사용하면 접착의 열화를 억제하는데 한계가 있으므로, 황동에 니켈이나 코발트가 첨가된 삼성분 합금(Cu/Zn/Ni 또는 Cu/Zn/Co)을 스틸코드에 피복하여 구리와 아연의 반응성을 조절한다. 이와 반대로 수분에 안정하고 황과 반응성이 우수한 구리만을 철 표면에 얇고 균일하게 피복하여 접착층의 추가 성장을 근원적으로 억제하는 구리박막 스틸코드도 개발되었다.[2] 구리는 화학적으로 안정할 뿐 아니라 가공하기 용이하고 철에 대한 전착성도 우수하여 스틸코드의 접착물질로서 가능성이 높다. 그러나 피복된 구리 층이 두터우면 구리황화물 층이 과도하게 성장하여 쉽게 파열되므로, 구리를 얇고 균일하게 피복하여야 접착성질이 우수하다.

진공증착 방법으로 구리를 철 표면에 박막 형태로 피복할 수 있으나, 스틸코드에 적용하기는 쉽지 않다. 이와 달리 전기 도금 방법으로도 구리를 전도성 물질 표면에 피복시킬 수 있다. 구리는 환원성이 강하므로 산화성이 강한 물질과 치환도금하는 방법으로도 구리박막을 피복할 수 있다. 아연을 스틸코드에 먼저 얇게 도금하여 구리용액과 접촉시키면 치환반응을 통해 구리박막을 스틸코드에 피복시킬 수 있다.

이 연구에서는 치환도금법과 진공증착법으로 구리의 피복두께가 다른 구리박막 피복철판을 제조하여 이들과 배합고무의 접착성질을 조사하였다. 제조방법과 박막두께가 접착성질에 미치는 영향을 검토하여 스틸코드의 접착물질로서 구리박막의 가능성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 재 료

정도기기(Jundo Testing Co.)에서 구입한 길이 100 mm, 폭 70 mm, 두께 0.4 mm인 철판에 구리박막을 피복하여 접착시험에 사용하였다. 같은 크기의 황동판도 구입하여 비교용 시편으로 사용하였다. 제조사에서 알려준 철판의 철 함량은 99.9%이고, 황동판의 구리 함량은 67.0%, 아연 함량은 33.0%이었다.

접착시험에 사용한 고무는 천연고무(SMR-20, 100 phr)에 카본블랙(N326, 60 phr), 황(80% oil crystex, 1.8 phr), 스테아린산(1.5 phr), 산화아연(8.0 phr), 가황촉진제(DZ, 0.8 phr), 접착제(Cyrez-964, 3.5 phr), RF 레진(B185, 2.0 phr), 코발트 염(Manoband 680C, 0.5 phr) 노화방지제(1.0 phr), 공정유(3.0 phr) 등을 가하여 ASTM D3184-91 방법에 따라 배합하였다.

2.2. 구리박막 피복철판의 제조

치환도금법으로 구리박막 피복철판을 제조하는 과정을 Figure 1에 보였다. 세척한 철판을 0.3 M 황산아연 용액에 넣고 10 V 직류 전원에 연결하여 철판에 아연박막을 먼저 도금하였다. 아연 도금량이 충분하도록 도금시간을 60초로 길게 설정하였다. 아연박막 피복철판을 0.2 M 황산구리 용액에 담그면 금속 아연은 산화되어 용액에

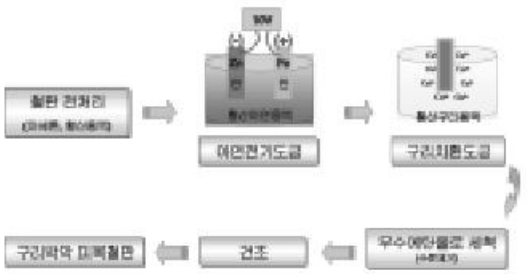

Figure 1. Preparation of copper-film-coated steel plates by the substitution plating method.

녹고 대신 용액의 구리 이온이 환원되어 철판 표면에 금속 상태로 석출된다. 치환도금 시간을 조절하여 구리 도금량을 조절하였으며, 2 L 치환도금조를 사용하여 도금 중 구리 농도의 변동을 최소화하였다.

Figure 2에 보인 진공증착장치(PECVD & Sputter System., Sam-Han Vacuum Development Co., Ltd.)로 철판에 구리박막을 피복하였다. CVD 반응기에 철판을 넣고 10^{-4}~10^{-5} Torr로 배기한 후 50 W 조건에서 알곤 기체 플라즈마를 발생시켜 구리 타켓에 조사하므로 구리를 철판에 진공증착하였다. 증착시간과 전력세기를 바꾸어 구리 증착량을 조절하였다.

구리박막 피복철판의 구리 피복량은 오제전자분광기(AES, Perkin-Elmer, PHI 670)로 측정한 깊이별 성분 분포(depth profile)에서 결정하였다.

2.3. 배합고무의 가황 및 물성조사

배합고무의 가황곡선을 Monsanto사의 rheometer(model R 100)로 그렸다. 160℃에서 그린 가황곡선에서 ASTM D-2084-91 방법에 따라 t_{90} 시간을 결정하였다. 160℃와 13 MPa 조건에서 가황압축기(Osaka press)로 배합고무를 가황하여 물성조사용 시편을 제작하였다. Durometer(Testing Machine Inc. model 41~50)을 이용하여 ASTM D-2240-91 방법에 따라 고무의 경도를 측정하였다. 인장시험기(Instron model 6021)로 배합고무 시편을 300 mm/min 속도로 잡아당기면서 모듈러스(modulus), 인장강도(tensile strength: T.S), 신율(elongation at break: E.B) 등을 측정하였다.

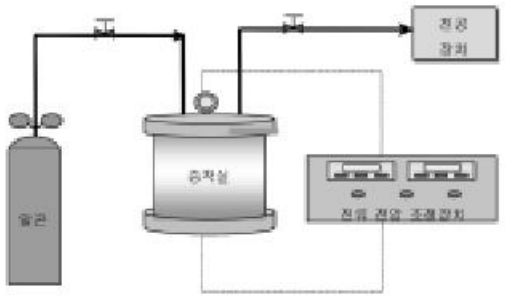

Figure 2. Preparation of copper-film-coated steel plates by the vacuum sputtering method.

2.4. 접착시편의 제조 및 평가

구리박막 피복철판과 배합고무의 접착성질을 뜯어내기 방법(peel-test)으로 조사하였다. 뜯어내기 시험용 접착시편은 160℃와 13 MPa에서 구리박막과 고무를 밀착 가황하여 제작하였다. 160℃에서 측정한 배합고무의 t_{90} 시간은 10분이지만 고무의 열전달을 고려하여 15분 동안 접착시편을 가황하였다. 300 mm/min의 crosshead speed로 철판에서 고무를 뜯어내는 과정에서 측정한 최대 힘을 뜯어내기 힘(peel-out force)으로, 뜯어내기 시험 후 구리박막 피복철판에 고무가 붙어있는 비율을 고무부착율(rubber coverage)로 나타내었다. 뜯어내기 힘과 고무부착율은 접착시편 4개에서 측정한 값을 평균하여 나타내었다. 뜯어내기 시험 후 배합고무의 파열 상태는 광학현미경(MHT, model KH-2200)으로 조사하였다. 같은 방법으로 배합고무와 황동판의 접착시편을 만들어 접착성질을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구리박막 피복철판의 구리 피복 상태

구리박막을 피복한 철판 표면은 매우 균일하고 깨끗하였다. 구리박막의 피복 두께와 오염 여부를 AES로 조사하였다. Figure 3에는 진공증착법으로 제조한 구리박막 피복철판의 깊이별 성분 분포를 보였다. 7분 동안 증착하여 제조한 구리박막 피복철판(A)의 겉 표면에서 탄소와 산소가 검출되고, 이어 구리와 철이 나타난다. 구리와 철 사이에서 소량이긴 하지만 탄소와 산소가 검출된

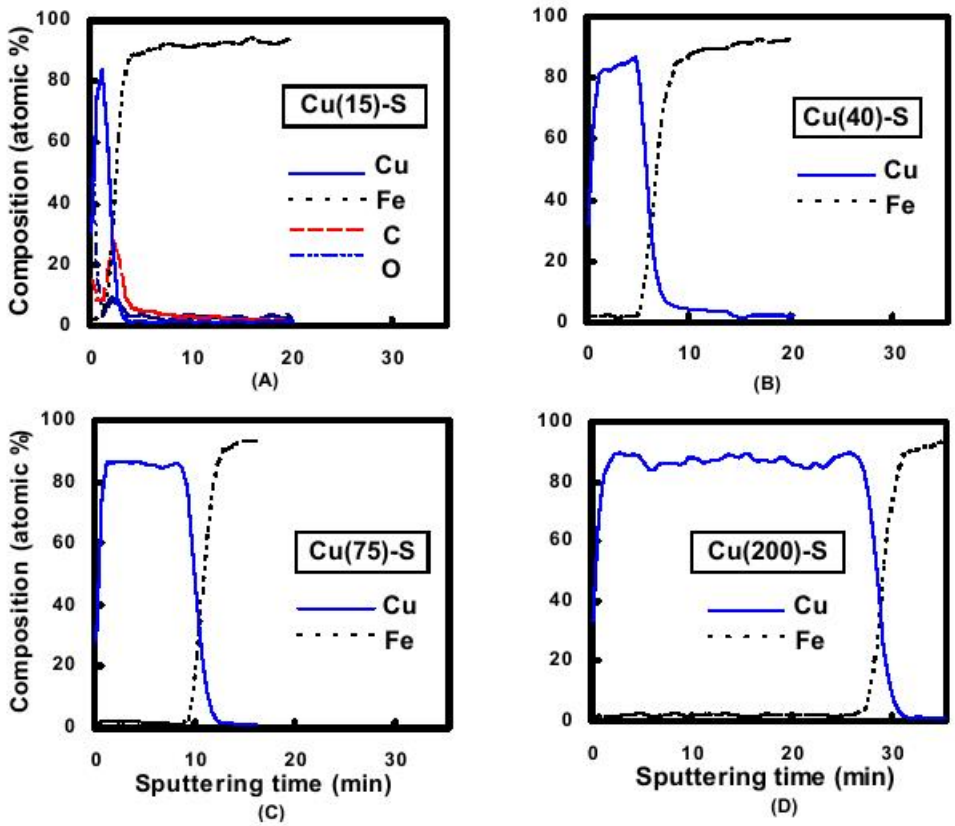

Figure 3. AES depth profiles of copper-film-coated steel plates prepared by the sputtering method (Sputtering times are (A); 7 min, (B); 20 min, (C); 40 min and (D); 120 min).

다. 철판 표면에 존재하는 탄소와 산소 위에 구리가 증착되었기 때문이다.

20분, 40분, 120분으로 증착 시간이 길어지면 구리박막이 두터워진다. Figure 3에 보인 AES 깊이별 성분분포에는 구리의 피복 상태를 비교하기 편리하도록 산소와 탄소 신호는 배제하고 구리와 철의 신호만 나타내었다. 구리박막의 두께와 무관하게 구리박막은 균일하게 피복되어 있다. AES 분석 조건에서 구리판의 파내는 속도가 초당 7.5 nm이므로, 깊이별 성분분포에서 구한 구리박막의 피복 두께는 15 nm, 40 nm, 75 nm, 200 nm이었다. 구리박막 두께와 증착(sputtering)의 뜻으로 "S"를 넣어 진공증착법으로 만든 구리박막 피복철판을 Cu(15)-S, Cu(40)-S, Cu(75)-S, Cu(200)-S로 표기하였다.

치환도금법으로 제조한 구리박막 피복철판의 도금 상태도 AES로 조사하였다. 치환도금 시간을 10초, 20초, 30초, 40초로 달리하여 만든 구리박막 피복철판의 깊이별 성분분포를 Figure 4에 보였다. 겉 표면에서는 산소와 탄소가 검출되나 그 밑에는 구리가 막 상태로 철판 표면에 피복되어 있다. 진공증착법으로 만든 시편과 달리 치환도금법으로 만든 시편에서는 구리와 철 사이에서는 산소와 탄소가 나타나지 않는다. 용액 상태에서 아연이 용해되고 구리가 석출되면서 치환도금될 때 오염물질이 제거되었기 때문이다. 반면 구리와 철의 경계면은 진공증착법으로 만든 시편에 비해 명확하지 않다. 용해와 석출이 같이 진행되므로 구리와 철이 섞여 있는 층이 상당히 두텁다.

도금시간이 길어지면 구리박막의 두께가 두터워진다. 구리박막의 피복 두께는 도금시간이 길어지면 90 nm, 150 nm, 170 nm, 260 nm로 두터워졌다. 구리박막의 두께와 도금(plating)의 뜻으로 "P"를 넣어 치환도금법으로 만든 구리박막 피복철판의 명칭을 Cu(90)-P, Cu(150)-P,

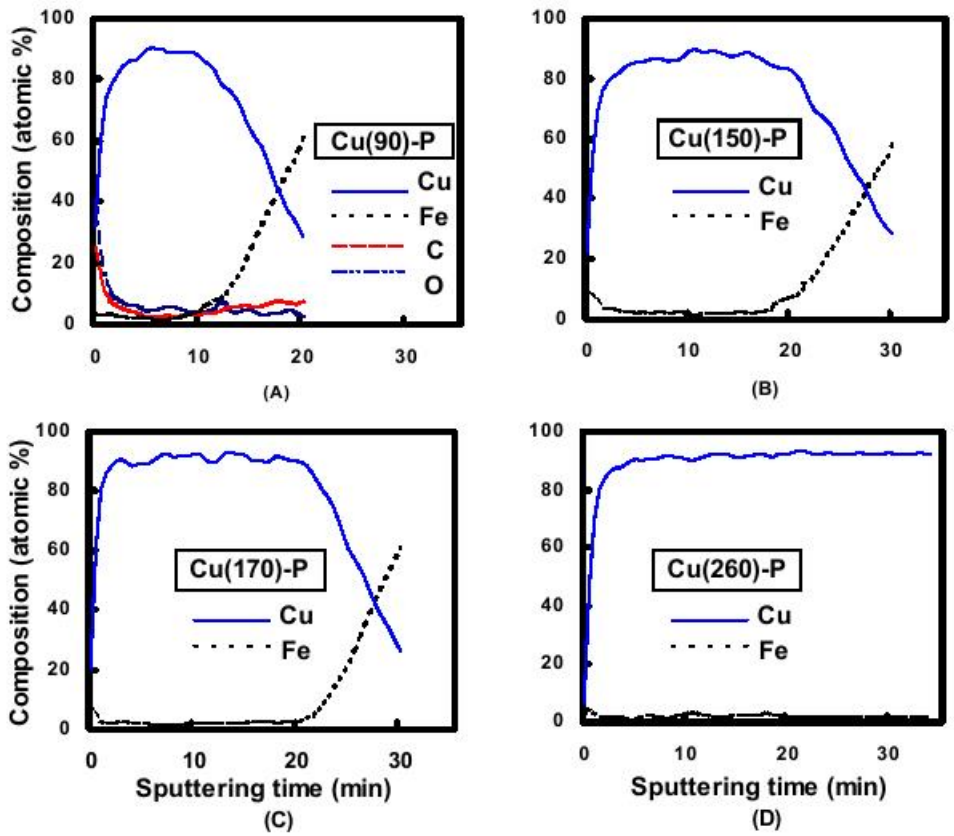

Figure 4. AES depth profiles of copper-film-coated steel plates prepared by the substitution plating method (Substitution times are (A) 10 s, (B) 20 s, (C) 30 s and (D) 40 s).

Cu(170)-P, Cu(260)-P로 표기하였다.

진공증착법과 치환도금법으로 철판 표면에 구리박막을 피복할 수 있다. 아연도금한 후 구리를 치환하는 치환도금법보다는 구리를 직접 증착하는 진공증착법에서 구리박막의 두께를 조절하기 쉬웠고 구리와 철의 경계면이 뚜렷하였다. 진공증착법에서는 탄소와 산소로 소량 붙어 있는 철판 표면에 구리를 증착시키므로 구리와 철 층 사이에서 산소와 탄소가 소량 들어 있다. 그러나 치환도금법에서는 용해과정에서 이들이 제거되므로 경계면에 다른 물질이 끼어 있지 않았다.

3.2. 배합고무의 물리적 성질

구리박막 피복철판과 접착할 배합고무의 가황성질과 물성을 조사하였다. 가황곡선에서 결정한 가황성질은 Table 1에 정리하였다. 가황온도가 높아질수록 가황속도가 아주 빨라진다. 가황온도가 높아지면 유동성이 좋아져서 최소토크가 낮아지나 가황반응과 함께 해중합도 빨라져 최대토크는 도리어 조금 낮아졌다.

Table 1. Cure Properties of the Rubber Compound Cured at Various Temperatures

Cure temperature (℃)	Time (min) t_2	Time (min) t_{90}	Torque (J) min	Torque (J) max
145	7.6	28.2	1.42	5.05
160	2.9	10.3	1.31	4.83
180	1.2	3.3	1.29	4.58

180℃에서는 t_{90} 시간이 3분으로 너무 짧아서 고무 조성의 균일성을 기하기 어려우므로, 접착시편은 160℃에서 가황하였다. 160℃에서 15분간 가황한 배합고무의 물성은 Table 2에 정리하였다. 인장강도가 20 MPa보다 높아서 구리박막

Table 2. Physical Properties of the Rubber Compound Cured at 160℃ for 15 min

Hardness	Modulus (MPa)			T.S	E.B
	50%	100%	300%	(MPa)	(%)
70	2.0	3.7	9.3	20.1	366

피복철판과 고무의 접착성질을 조사하는데 고무의 인장강도가 충분하다고 판단하였다.

3.3. 구리박막 피복철판의 접착성질

진공증착법과 치환도금법으로 만든 구리박막 피복철판과 배합고무의 접착성질을 조사하였다. 구리박막의 두께에 따라 접착성질이 크게 다르다. Figure 5는 진공증착법으로 제조한 구리박막 피복철판의 접착시편에서 배합고무를 뜯어낸 접착 파열면의 광학현미경 사진이다. 구리박막의 두께가 75 nm보다 얇은 Cu(15)-S, Cu(40)-S, Cu(75)-S 구리박막 피복철판에는 고무가 두텁게 붙어 있으나, 구리박막의 두께가 200 nm인 Cu(200)-S 시편에는 고무가 거의 붙어 있지 않았다. 붙어 있는 고무에서는 파열 무늬가 아주 뚜렷히 나타나 고무가 강하게 접착되어 있고 고무물성도 강함을 보여준다.

치환도금법으로 만든 구리박막 피복철판에서도 구리박막의 두께에 따라 접착성질이 크게 달랐다. Figure 6에서 보듯이 구리박막의 두께가 90 nm인 구리박막 피복철판에는 고무가 두텁게 많이 붙어 있으나, 구리박막이 더 두터운 Cu(150)-P, Cu(170)-P, Cu(260)-P 시편에는 고무가 거의 붙어 있지 않았다. 즉 구리박막이 얇으면 배합고무와 강하게 접착되나 구리박막이 두터우면 접착이 약해진다.

구리박막의 두께에 따라 구리박막 피복철판과 배합고무의 접착성질이 크게 달라지는 현상은 구리박막 두께에 대해 뜯어내기 힘과 고무부착율을 그린 Figure 7에서 검증할 수 있다. 구리박막이 75 nm보다 얇은 구리박막 피복철판에서는 뜯어내기 힘이 450 N 이상으로 컸고 고무부착율도 90% 이상으로 높았다. 구리박막이 90 nm로 두터워진 Cu(90)-P 시편에서는 뜯어내기 힘은 370 N 정도로 조금 낮아지나, 고무부착율은 90%로 아주 높다. 그러나 구리박막이 더 두터운 Cu(150)-P와 Cu(170)-P 시편에서는 접착세기가 더 약해지고, 구리박막 두께가 200 nm와 260 nm인 Cu(200)-S와 260Cu(260)-P 시편은 배합고무와 접착되지 않았다. 즉 구리박막이 얇아서 배합고무와 철판 사이에 접착층이 얇게 형성되면 접착성질이 우수하지만, 구리박막이 두터워서 구리황화물 층이 두텁게 형성되면 접착이 이루어지지 않는다.

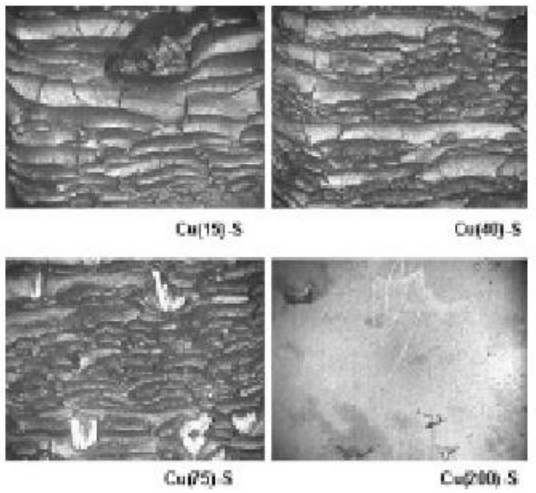

Figure 5. Optical microscope photos of the fracture surface of the copper-film-coated steel plates prepared by the vacuum sputtering method.

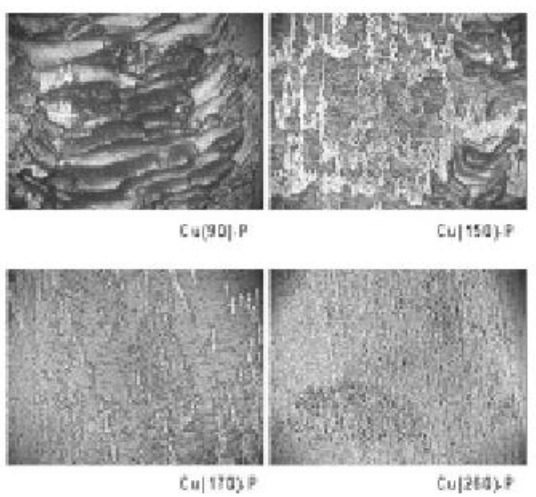

Figure 6. Optical microscope photos of fracture surface of the copper-film-coated steel plates prepared by the substitution plating method.

같은 조건에서 제조한 황동판과 배합고무의 접

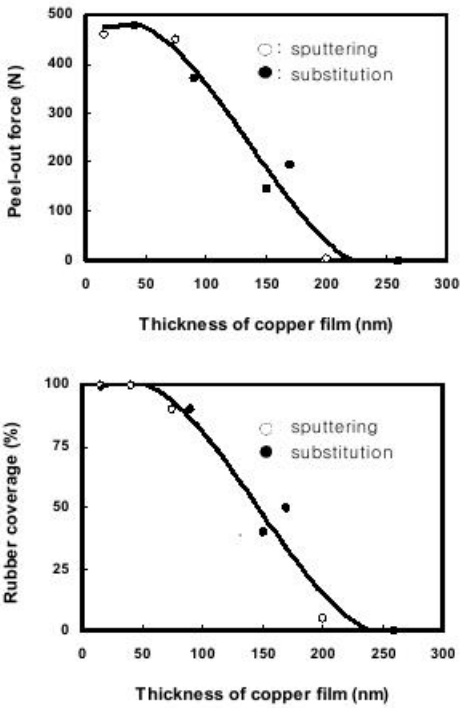

Figure 7. Variations of peel-out force and rubber coverage of copper-film-coated steel plates with their thickness of copper film.

착시편에서 측정한 뜯어내기 힘은 470 N이고 고무부착율은 100%로 Cu(40)-S 구리박막 피복철판의 접착시편에서 측정한 결과와 거의 같다. 즉 구리박막이 75 nm보다 얇으면 구리박막 피복철판의 접착성질은 황동판과 비슷하게 아주 우수하였다.

치환도금법과 진공증착법으로 제조방법은 달라도 구리박막 피복철판과 배합고무의 접착성질은 구리박막의 두께에 따라 달라졌다. 제조방법에 따라 계면에서 산소와 탄소의 혼입 정도가 다르고 구리와 철의 경계면의 구분정도가 다르나 접착성질이 구리박막의 두께에 의해서 주로 결정된다는 점에서, 구리황화물 층의 성장과 파열이 접착성질을 결정하는 주요 인자임을 확인할 수 있었다. 구리박막이 얇아서 구리황화물이 두텁게 생성될 수 없으면 접착성질이 우수하나, 구리박막이 두터워서 구리황화물이 두텁게 생성될 수 있으면 접착성질이 나쁘다. 즉 구리황화물 층이 파열될 수 있을 정도로 구리박막이 두터우면 접착성질이 나쁘다. 구리황화물이 고무와 철판 사이에 접착

Table 3. Adhesion Properties of the Cu(20)-S Plate and the Brass Plate with Rubber Compounds cured at Different Temperatures

Plate	Cure temperature (℃)	Peed-out force (N)	Rubber coverage (%)
Cu(20)-S	145	441	80
	160	451	100
	180	167	90
Brass	145	431	100
	160	470	100
	180	137	40

은 매개하되 파열될 정도로 성장하지 않아야 고무와 잘 접착될 수 있다.

구리박막의 두께가 20 nm인 Cu(20)-S 구리박막 피복철판과 배합고무의 접착시편에서 가황온도가 접착성질에 미치는 영향을 조사하였다. 황동판도 같은 조건으로 가황하여 비교하였다. 적정 가황온도인 160℃를 기준으로 미가황(under-cure)온도는 145℃로, 과가황(over-cure)온도는 180℃로 설정하여 각 가황온도에서 결정한 t_{90} 시간에 5분을 더한 시간동안 가황하여 접착시편을 제조하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 160℃에서 가황한 구리박막 피복철판이나 황동판의 접착시편에서 뜯어내기 힘은 모두 450 N 근처로 강하고 고무부착율도 100%로 높았다. 145℃에서 가황하여도 뜯어내기 힘이나 고무부착율이 모두 높다. 그러나 180℃에서 가황한 접착시편에서는 접착성질이 크게 낮았다. 구리박막 피복철판의 고무부착율은 90%로 높으나, 황동판의 고무부착율은 40%로 상당히 낮았다.

가황온도는 접착층 형성뿐 아니라 고무 성질도 같이 고려하여 설정한다. 145℃나 160℃에서 가황하면 고무의 가황반응과 접착층 형성반응이 균형을 이루어 접착성질이 좋다. 그러나 180℃에서는 접착층 형성속도와 가황속도 모두 빨라서 접착성질이 나쁘다. 구리박막 피복철판에서는 구리 피복량이 작아 접착층이 과도하게 생성될 수 없는데 비해 황동판에서는 구리황화물이 과도하게 성장할 수 있어 고무부착율이 아주 낮아진다. 이런 점에서 구리 피복량이 적은 구리박막 피복철판은 가황온도나 시간에 따른 접착층의 과도 성장이 원천적으로 억제되므로 황동판에 비해 접착

안정성이 높다.

4. 결 론

치환도금법이나 진공증착법으로 만든 구리박막 피복철판과 배합고무의 접착성질은 제조방법에 무관하게 구리박막의 두께에 따라 달라졌다. 구리박막의 두께가 75 nm보다 얇으면 황동판과 비슷하게 접착성질이 아주 우수하였다. 반면 90 nm보다 구리박막이 두터우면 접착세기가 낮았으며, 구리박막 두께가 200 nm보다 더 두터우면 구리박막 피복철판을 배합고무와 접착되지 않았다. 구리박막이 얇은 구리박막 피복철판은 가황온도에 따라 접착 안정성이 황동판보다 우수하였다. 이런 실험 결과를 종합하여 구리박막은 배합고무와 접착을 위한 스틸코드의 피복물질로 사용가능하다고 평가되었다.

참 고 문 헌

1. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 52 (1978).
2. P. L. Cho, G. Seo, G. S. Jeon, and S. K. Ryu, *J. Adhesion*, **73**, 43 (2000).
3. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 421 (1984).
4. G. R. Hamed and T. Donatelli, *ACS*, 122th Annual meeting, 24 (Sep. 1983).
5. G. Seo, S. Y. Kaang, M. W. Park, J. M. Kim, M. H. Kim, and J. C. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 297 (1991).
6. W. J. van Ooij, W. E. Weening, and P. F. Murray, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 227 (1981).
7. G. S. Jeon and G. Seo, *J. Adhesion*, **76**, 201 (2001).
8. S. Buchan, Rubber to Metal Bonding. *Crosby Lockwood & Son, London* (1959).
9. G. Haemers and J. Mollet, *J. Elast. Plast.*, **10**, 241 (1978).
10. G. S. Jeon, M. H. Han, and G. Seo, *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 317 (1998).
11. G. Seo and B. Y. Son, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **5**, 630 (1994).