

X-ray Photoelectron Spectroscopy를 이용한 냉연 강판의 표면 분석 연구

이도형[†] · 소재춘

산업과학기술연구소

(1994. 3. 14. 접수)

Surface Analysis of Cold Rolled Steel Sheets by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Do Hyung Lee[†] and Jae Choon So

Chemical Analysis Laboratory, Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang, 790-600, Korea

(Received Mar. 14, 1994)

요약 : 탈지과정을 거친 냉연 강판을 순수로 세정하는 과정에서 발생하는 rust와 이러한 rust 발생을 방지하기 위하여 0.05% (wt) Na₅P₃O₁₀ 용액으로 표면처리한 냉연 강판의 표면을 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 방법으로 비교 분석하였다. Rust가 발생한 냉연 강판의 표면은 Fe₂O₃ 및 FeO, 그리고 Fe(OH)₃ 등으로 구성되는 산화층이 1500Å 정도의 두께로 존재함을 알 수 있었고, 한편 Na₅P₃O₁₀ 용액으로 표면처리한 냉연 강판의 표면은 60Å 정도의 인산염 피막이 얇은 Fe 산화층 위에 존재함으로써 보호 피막의 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.

Abstract : The corroded surface of cold rolled steel sheet in the process of rinsing after alkali-cleaning was examined by means of X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS). In addition, the surface-treated cold rolled steel with 0.05wt% Na₅P₃O₁₀ solution for the purpose of preventing the corrosion was examined by means of XPS and the results were compared with those for the non-treated cold rolled steel.

It was found that the corroded surface consists of Fe₂O₃, FeO and Fe(OH)₃ and the thickness of the oxide layer is about 1500Å. On the other hand, in the case of surface-treated cold rolled steel, the phosphate layer of 60Å thickness was found to act as a protective film over the relatively thin Fe oxide layer.

Key words : Surface Analysis, Cold Rolled Steel, XPS

1. 서 론

일반적으로 냉연 강판은 표면의 청정도 및 조도 등이 매우 중요시되는 철강재료이다. 냉연 강판은 대부분의 경우 도장 및 도금 등의 후처리 공정을 거쳐 최종 제품화되기 때문에 표면의 물성은 기계적 성질과 함께 제품의 품질을 결정하는 주요 요인으로 되고 있으며, 강

판 표면에 부착된 각종 오염물질들을 완전히 제거하는 것이 우수한 제품을 생산하기 위한 필수적인 과정이다. 냉간 압연 공정을 거친 강판의 표면에는 압연유, 철분 등 여러 가지 물질이 부착되어 있는데, 이러한 부착 물들을 완전히 제거하지 않고 소둔공정으로 넘어갈 경우, 강판 표면에 이들이 잔류하여 후처리 공정에서 나쁜 영향을 미치게 된다. 따라서 이들 부착물들은 알칼

리 세정 및 mechanical brushing을 이용한 탈지 공정에서 제거시켜 주어야 한다. 이러한 탈지 공정에서 사용되는 용액은 일반적으로 가성소오다 또는 규산소오다에 첨가제를 혼합한 것으로서 첨가제 중에는 탈지를 보다 효과적으로 수행하기 위한 계면활성제와 금속이온들의 화학적 활성을 봉쇄하기 위한 퀄레이트 화합물, 그리고 탈지과정에서 과다하게 발생하는 거품의 제거를 위한 소포제 등이 포함되어 있다. 위와 같은 과정을 거친 냉연강판을 순수로 세정하는 과정에 표면에 rust가 발생하는 경우가 있는데, 본 연구에서는 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) technique을 이용하여 이러한 냉연강판의 표면과 아울러 인산염 용액으로 표면처리한 냉연 강판의 표면을 비교 분석하고자 한다. XPS는 수십 내지 수백 Å 정도의 표면층에 대한 chemical state 분석 방법으로서 각종 재료의 표면분석에 널리 이용되고 있다.^{1~8}

2. 실험방법

본 연구에 사용된 냉연강판 시료는 탈지공정을 거친 것으로서 두 종류의 시료를 준비하였는데, 한 종류는 80°C의 순수 중에서 10분간 침적하여 rust가 발생된

것이고 다른 한 종류는 80°C의 0.05% Na₅P₃O₁₀ 용액 중에서 10분간 침적하여 표면처리된 것이다. 이 두 종류의 시료에 대하여 XPS spectrum을 측정하였는데, 본 연구에 사용된 XPS 기기는 Perkin-Elmer 사에서 제작한 것으로 PHI5400 model이다. X-ray source로는 Al과 Mg anode로 구성된 dual type인데, 본 실험에서는 Mg anode를 사용하였고 power는 350watt, characteristic X-ray(Mg K_α)의 energy는 1253.6eV이다. 그리고 electron energy analyzer는 hemispherical type이다. 그리고 survey scan의 energy range를 0~1000eV로 해서 표면에 존재하는 모든 원소를 1차적으로 조사한 다음, 각 원소에 대한 high resolution spectrum을 측정하였다. 이들 각 원소의 high resolution spectrum으로부터 curve fitting program을 이용하여 chemical state에 대한 information을 얻었다. 또한 깊이별 변화를 조사하기 위하여 Ar ion으로 표면을 sputtering하면서 각 원소별 peak profile의 변화를 조사하였다. 이때 사용한 Ar ion gun의 전압은 3.5kV였고 ion current는 10μA/cm², 그리고 ion beam의 incidence angle은 45°였다. 시료 chamber의 basic pressure는 10⁻⁹ torr 정도였다.

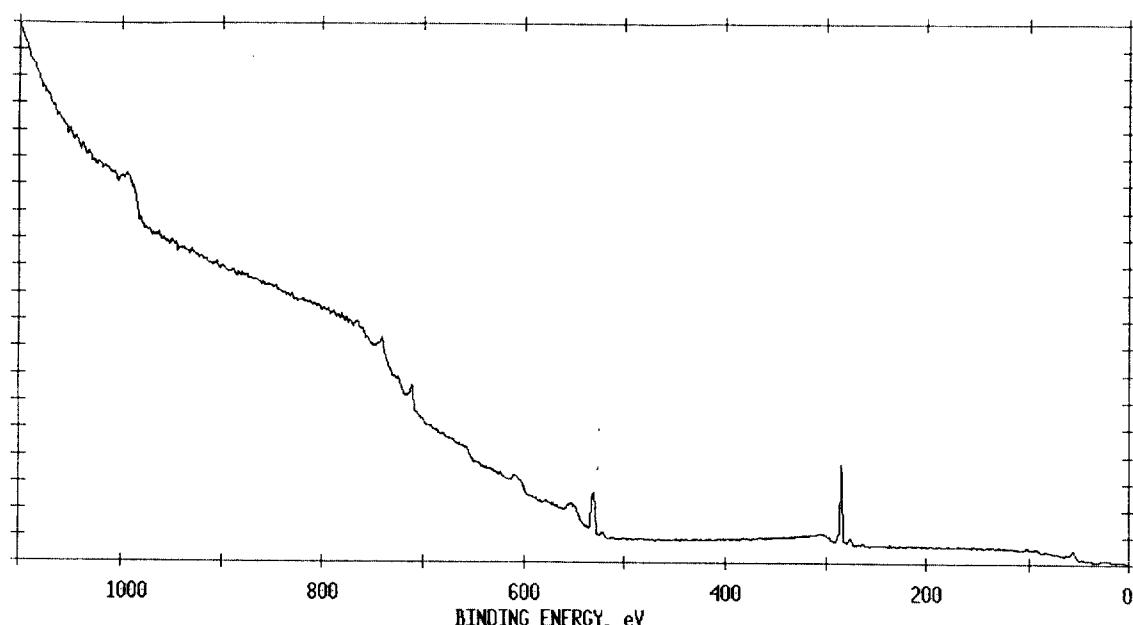


Figure 1. Overall XPS spectrum of the corroded surface of cold rolled steel sheet.

3. 결과 및 고찰

먼저 순수 중에서 10분간 침적하였을 때 냉연 강판의 표면에 발생한 rust에 대한 XPS overall scan spectrum을 Fig. 1에 표시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 시료 표면의 주 성분은 C, O, Fe 등이다. 즉, 결합에너지 285eV 위치에 C ls peak, 530 eV 위치에 O

ls peak, 그리고 710 eV 부근에 Fe 2p peak가 존재하고 그밖에 C, O, Fe의 Auger peak들이 각각 존재함을 알 수 있다. carbon peak는 거의 대부분 표면에 오염된 유기물질에 의한 것이라고 판단되며, 실제로 11.5Å 정도 표면을 sputter-cleaning하였을 때 carbon peak의 intensity는 거의 나타나지 않았다. 이렇게 가벼운 sputtering으로 surface를 cleaning한 다음, Fe 2P와 O ls

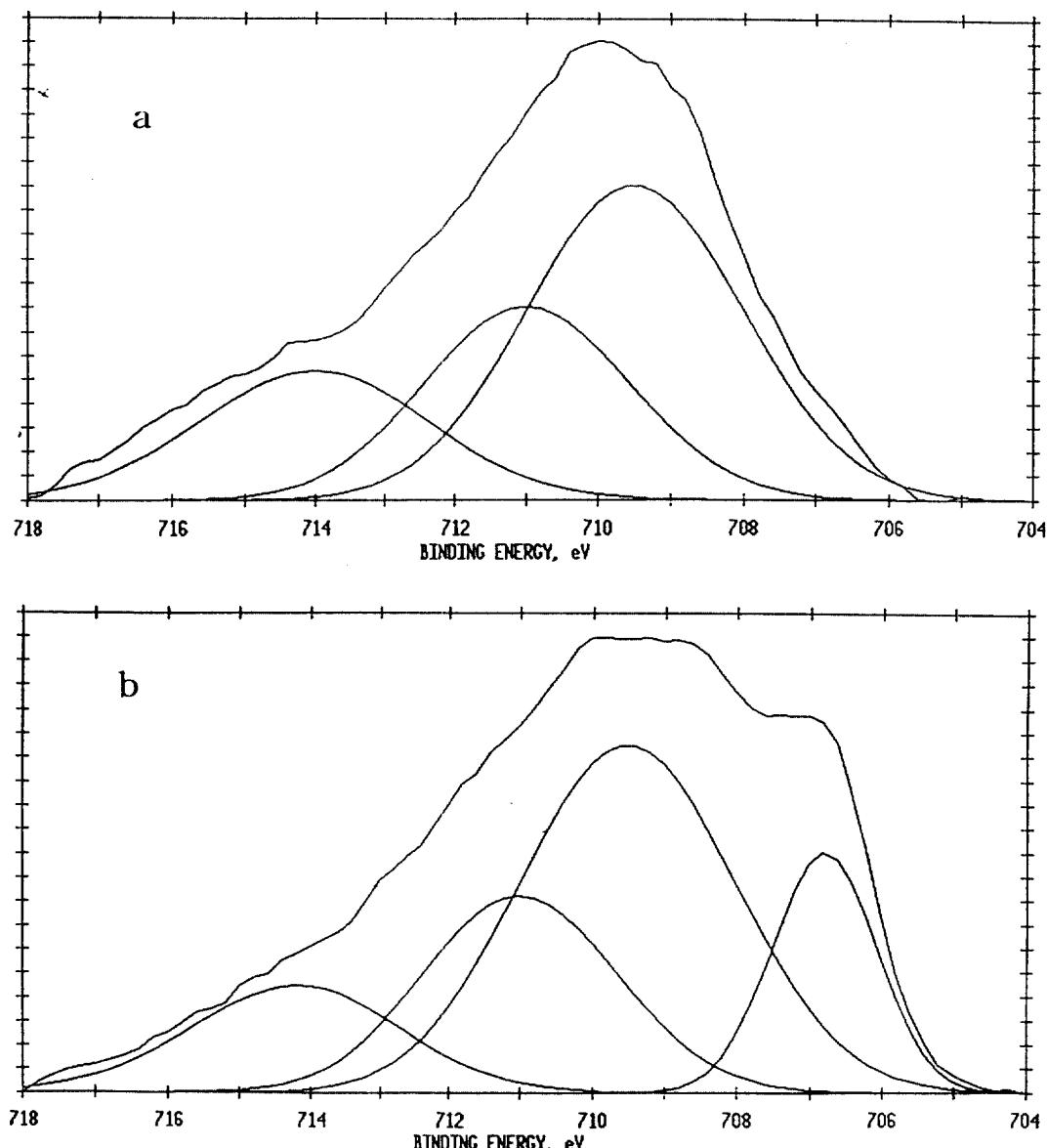


Figure 2. Fe 2p spectrum of the corroded surface of cold rolled steel sheet.

(a) after light sputtering,

(b) after 1 min sputtering

peak에 대한 high resolution spectrum을 측정하였다. Fig. 2는 Fe 2p의 high resolution spectrum을 보여 주고 있는데, non-linear least square 방법에 의한 curve fit analysis 결과도 함께 보여 주고 있다. 이때 사용한 component peak의 line shape는 Gaussian line shape으로 하였다. Fig. 2(a)의 경우는 표면을 sputter-cleaning하였을 때의 spectrum으로서 709.5eV 위치의 FeO component와 711 eV 위치의 Fe_2O_3 component, 그리고 714 eV 위치의 또 하나의 component 등으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 714 eV 위치의 component는 물과 산소의 존재 하에서 생성된 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 화합물에 기인하는 것으로 판단되는데, 실제로 이 영역에서는 Fe 2p level에서 형성된 unpaired electron과 valence band의 unpaired electron들의 exchange interaction에 의한 multiplet splitting 때문에 일어나는 peak broadening과 asymmetry 효과가 함께 포함되어 있다. 한편 Fig. 2(b)의 경우는 표면을 1분 sputtering 하였을 때의 spectrum으로서 Fig. 2(a)와 비교해 볼 때 714 eV 영역의 component는 현저하게 감소하였고 그 대신 707 eV 위치의 metal Fe component의 peak 가 뚜렷이 나타남을 알 수 있다. 이때 sputtering rate

는 Ta_2O_5 를 기준으로 하여 $34.5\text{\AA}/\text{min}$ 인데, 이러한 sputtering rate로 계속 sputtering을 하면서 Fe 2p peak의 변화를 조사하였는데, 그 결과는 Fig. 3과 같다.

점점 metal Fe component의 peak가 main peak로 남게 됨을 알 수 있는데, 여기서 metal Fe peak는 high binding energy side에 peak asymmetry를 나타내는데, 이것은 Fe 2p electron이 방출될 때 valence band의 electron들이 Fermi level 위의 energy level로 shake up되는 현상으로 나타나는 satellite peak들에 의한 것이다. 그리고 O 1s electron의 high resolution spectrum은 Fig. 4와 같은데, 이 경우에도 curve fit analysis 결과를 함께 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Ar ion으로 표면 오염물질을 cleaning한 표면층의 oxygen은 거의 대부분 530 eV 위치의 Fe_2O_3 및 FeO의 화학결합상태로 존재하고 531 eV 부근의 일부 Fe ($\text{OH})_3$ 의 contribution이 존재하는 것으로 나타남을 알 수 있다. 이 경우 hydroxyl oxygen의 binding energy는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 등의 경우와 매우 유사하다.⁹ 그리고 Fe_2O_3 와 FeO의 O 1s electron은 같은 binding energy를 가지기 때문에 두 chemical state의 정확한 구별은 어렵다. 그러므로 Fe 산화물의 chemi-

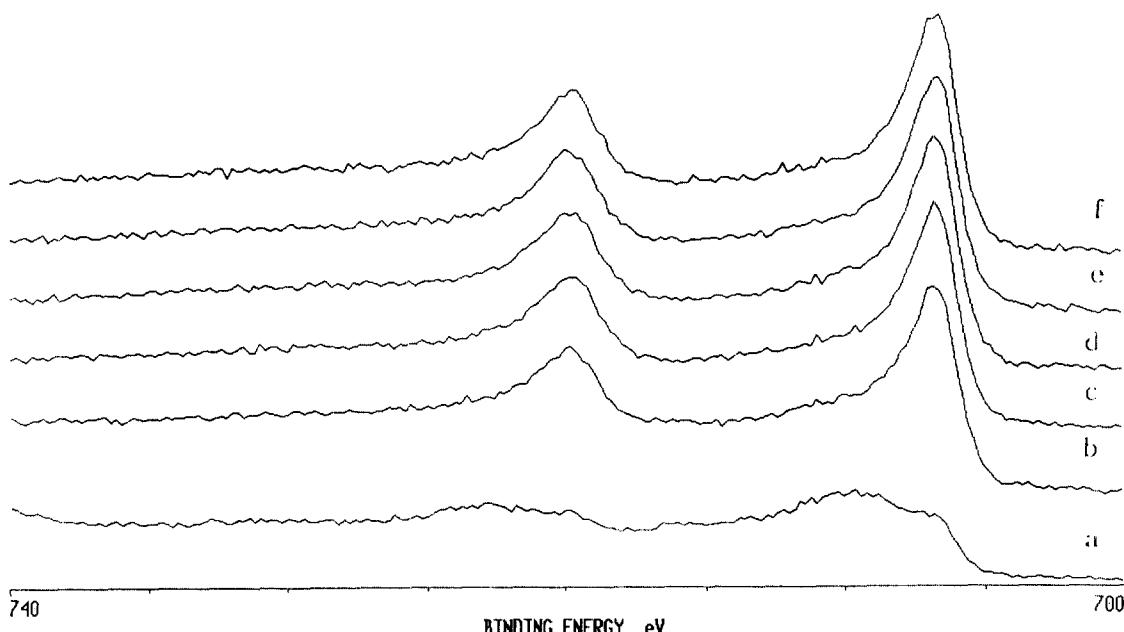


Figure 3. Fe 2p spectra of the corroded surface at various sputtering times.

(a) 1 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 40 min, (f) 50 min.

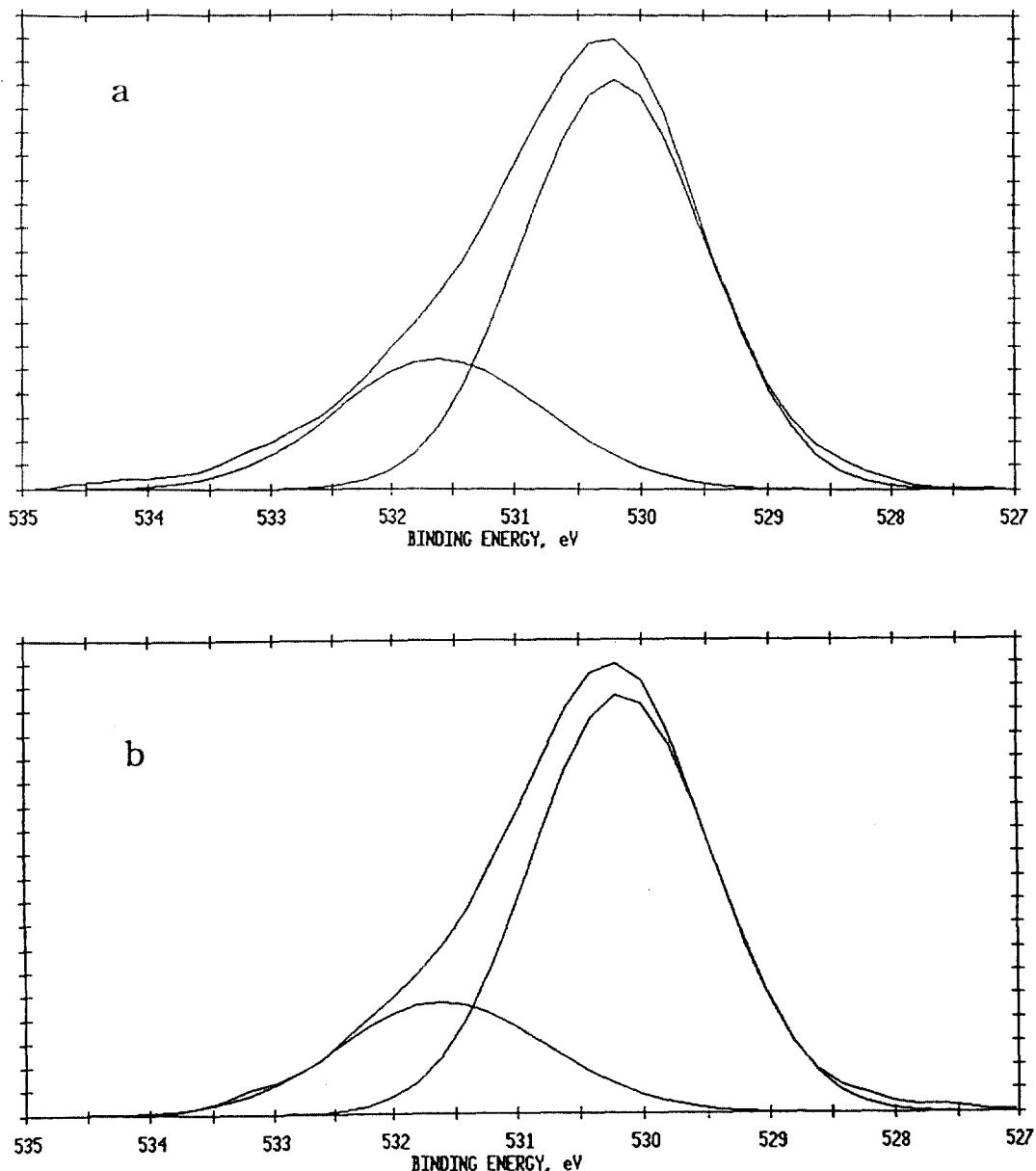


Figure 4. O 1s spectrum of the corroded surface of cold rolled steel sheet.

(a) after light sputtering,

(b) after 1 min sputtering

cal state 분석은 O 1s spectrum보다는 Fe 2p spectrum을 이용하는 것이 바람직하다. 좀 더 표면층을 sputtering하면서 sputtering time에 따른 oxygen peak의 변화를 조사한 결과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 상당히 두터운 산화층이 형성되어 있음을 알 수 있다.

이러한 depth profile 자료를 바탕으로 해서 Fe 산화층의 두께는 약 1500Å 정도임을 추정할 수 있다.

한편, rust 발생의 방지를 위하여 0.05% Na₅P₃O₁₀ 용액 중에서 10분 동안 침적하여 표면처리된 냉연 강판의 XPS overall scan spectrum은 Fig. 6과 같다. 이

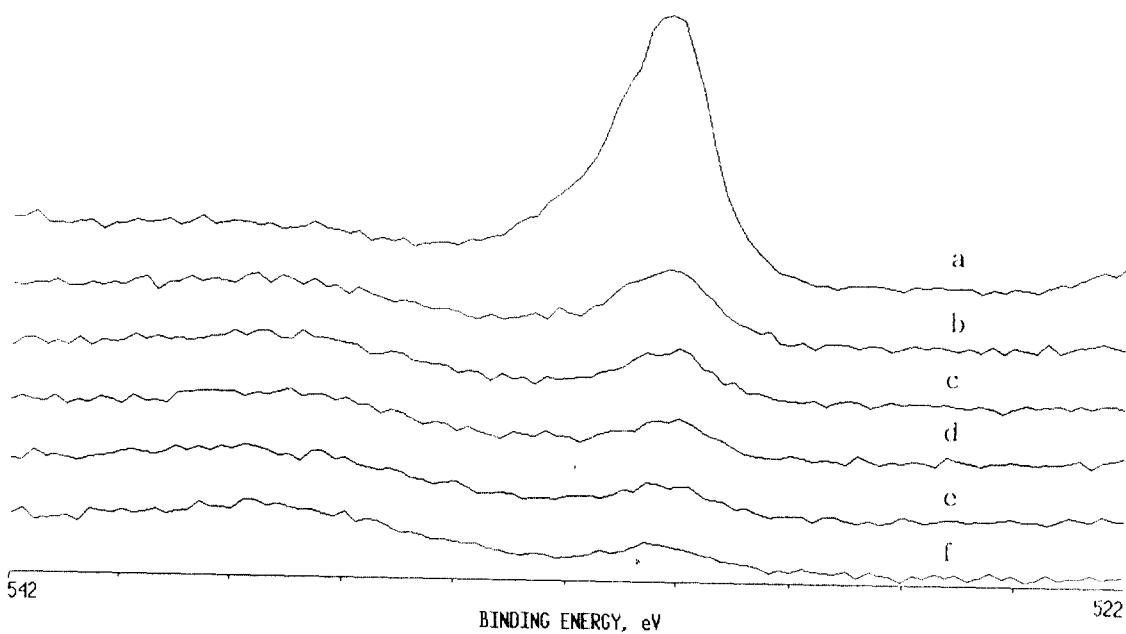


Figure 5. O 1s spectra of the corroded surface at various sputtering times.

(a) 1 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 40 min, (f) 50 min.

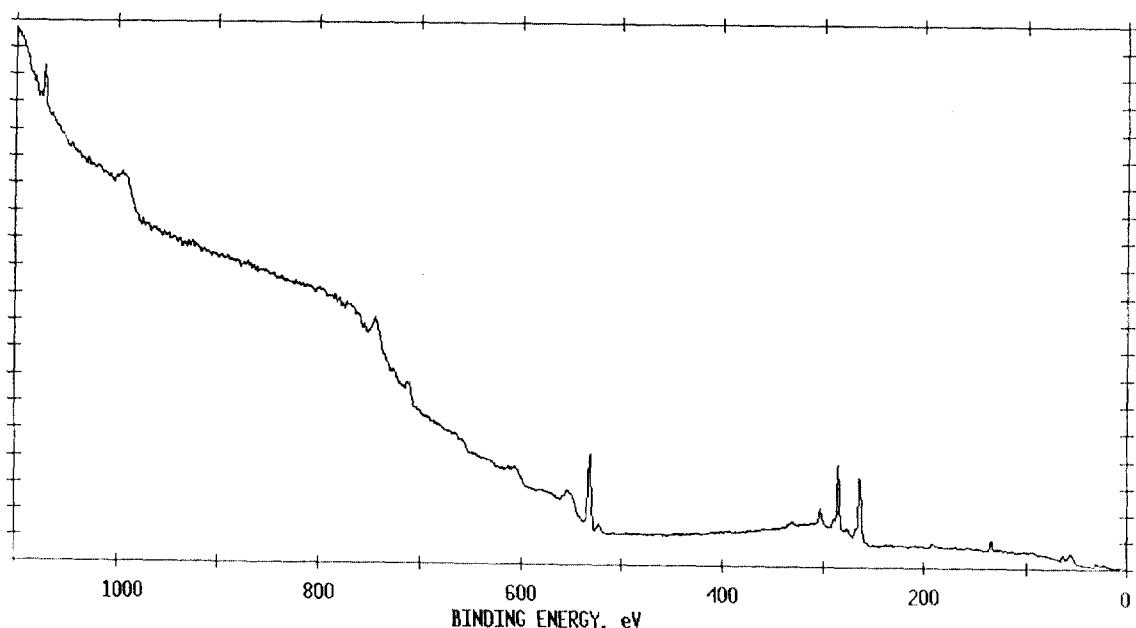


Figure 6. Overall XPS spectrum of the surface-treated steel with $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ solution.

경우에는 앞에서 설명한 순수 중에서 침적한 냉연 강판의 경우에 나타났던 C, O, Fe와 관련된 peak들 외에 예상했던 대로 Na와 P 원소의 photoelectron peak와 Auger peak들이 함께 나타나 있다. 즉, 1072 eV 부근의 Na ls peak, 264 eV 부근의 Na KLL Auger peak, 그리고 134 eV 부근의 P 2p peak 등이 존재함을 알 수 있다. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 이 표면층에 존재하는 chemical state 를 알아보기 위하여 Na ls peak와 P 2p peak의 profile 변화를 조사한 결과 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 이 Fe와 화학적으로 반응하여 생성된 peak의 존재는 찾아볼 수 없었다. 실제로 Na ls peak의 sputtering time에 따른 변화를 Fig. 7에 나타내었는데, 이 결과로부터 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 이 존재하는 표면층의 깊이는 약 60Å 정도임을 추정할 수 있다. 그리고 Fig. 8의 Fe 2p spectrum과 그것의 curve fit analysis 결과를 이용하여 Fe의 chemical state 변화를 조사하였는데, Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이 표면의 오염물질을 제거한 초기 표면층에는 Fe 산화층으로 Fe_2O_3 (binding energy : 711 eV) 및 FeO (binding energy : 709.5 eV), 그리고 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (binding energy : 714 eV) 등이 존재함을 알 수 있다. 이것은 순수 중에 침적한 시료의 경우와 유사하며 다만 707 eV 위치에서

metal Fe component의 signal이 약하게나마 초기 표면층에서부터 나타나는 것이 다른 점이다.

이것은 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 용액으로 표면처리한 경우에는 rust가 발생하지 않았기 때문에 표면 Fe 산화층의 두께가 비교적 얕다는 것을 의미한다. 1분 sputtering하였을 때 나타난 표면층에서는 Fig. 8(b)에서 보는 바와 같이 metal Fe component가 FeO component와 함께 main peak로 나타남을 알 수 있다. 한편, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 용액으로 표면처리된 냉연 강판 시료의 O ls spectrum은 Fig. 9와 같다. 이 경우의 O ls peak는 Fe oxide 의 oxygen과 인산염의 oxygen으로부터 나온 signal이 함께 중첩되어 있는데, 앞에서와 같은 curve fit analysis 방법을 이용하여 O ls peak는 적어도 3개의 component로 deconvolution될 수 있다. 즉, Fe_2O_3 및 FeO 의 oxygen(binding energy : 530 eV), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 및 P-O-P group(인산염화합물의 bridge oxygen)의 oxygen(binding energy : 531 eV), 그리고 P=O group(인산염화합물의 non-bridge oxygen)의 oxygen(binding energy : 532 eV) 등이 그것이다.¹⁰

초기 표면층에는 인산염, 즉, P-O-P 및 P=O group의 contribution이 상당한 비중을 차지하다가 보다 더

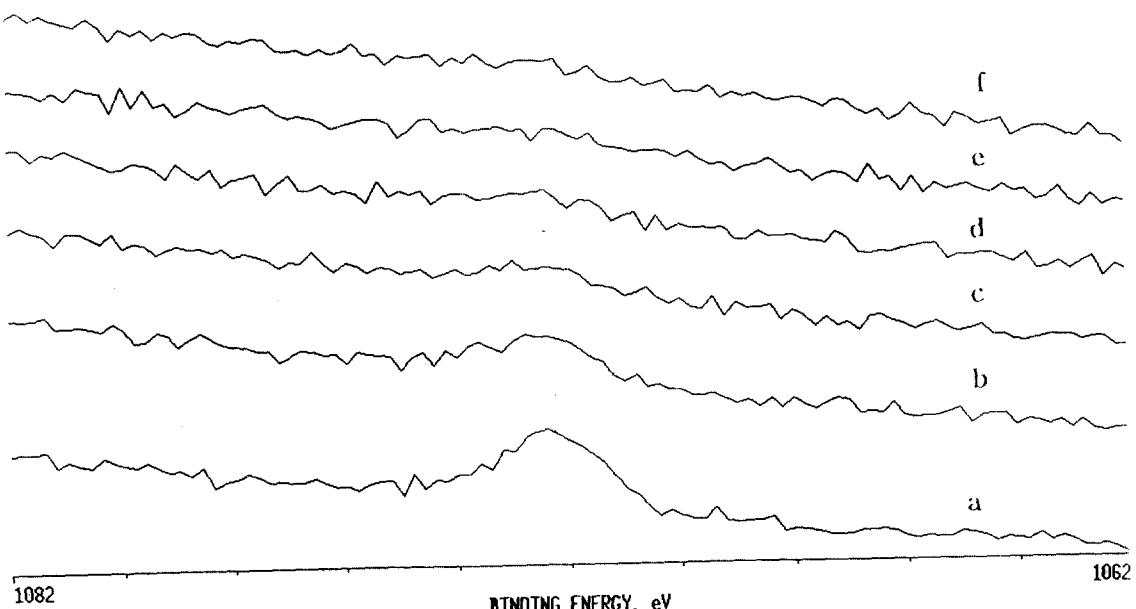


Figure 7. Na ls spectra of the surface-treated steel with $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ solution at various sputtering times.
(a) 1 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 6 min, (e) 8 min, (f) 10 min.

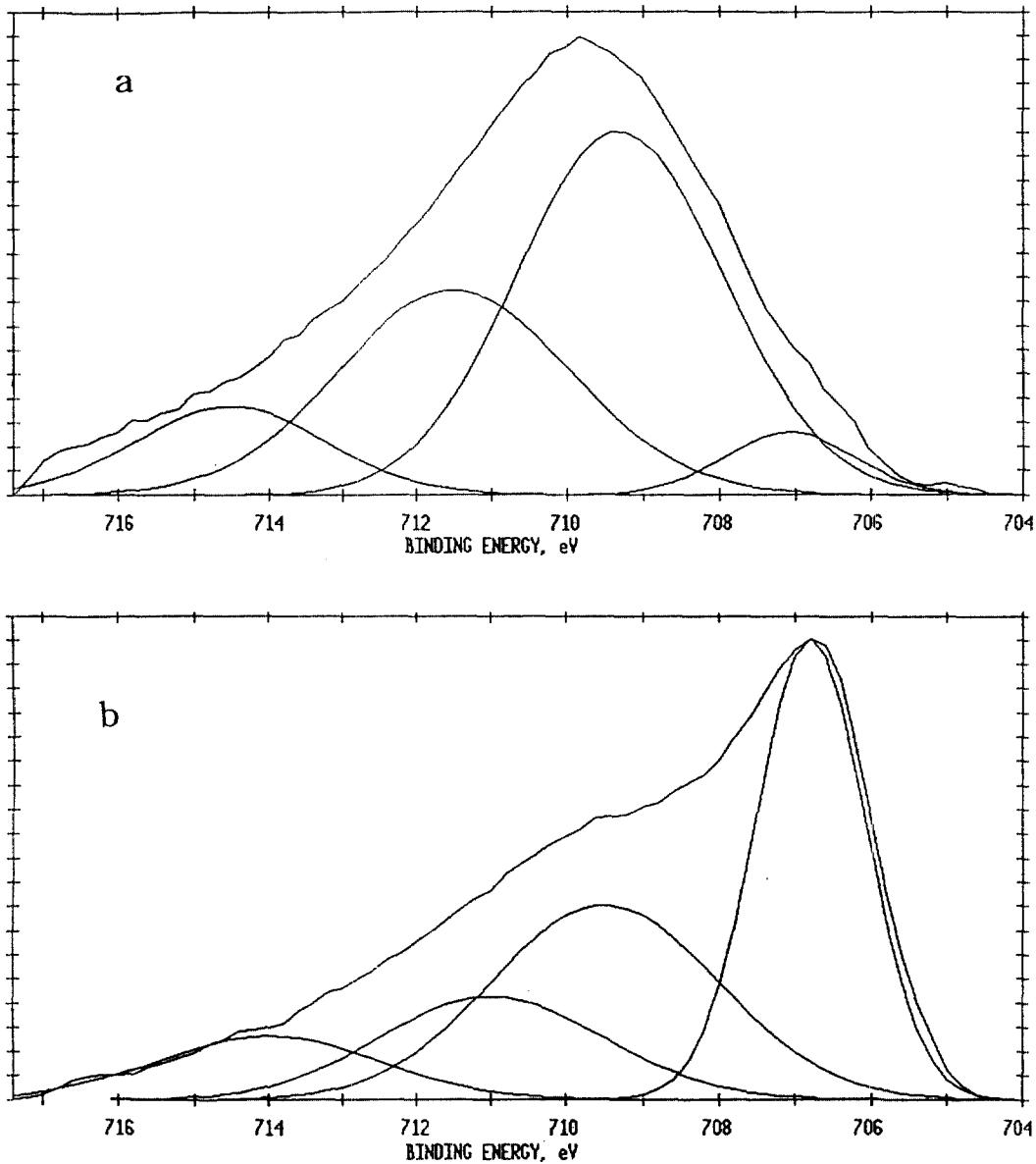


Figure 8. Fe 2p spectrum of the surface-treated steel with Na₅P₃O₁₀ solution.

(a) after light sputtering, (b) after 1 min sputtering.

sputtering하였을 때 그 비중이 점점 줄어드는 것으로 보아 Fe 산화층 위에 인산염 피막이 존재함으로써 rust 발생을 방지하는 보호피막의 역할을 한다고 판단된다. 이러한 인산염 피막과 Fe 산화층의 변화를 깊이 별로 조사하기 위하여 $34.5\text{A}/\text{min}$ 의 sputtering 속도

로 sputtering하면서 O ls peak의 profile 변화를 측정하였는데, 그 결과는 Fig. 10과 같다. 이 결과로부터 인산염 용액으로 표면처리된 냉연 강판의 Fe 산화층의 두께는 약 200Å 정도임을 추정할 수 있다.

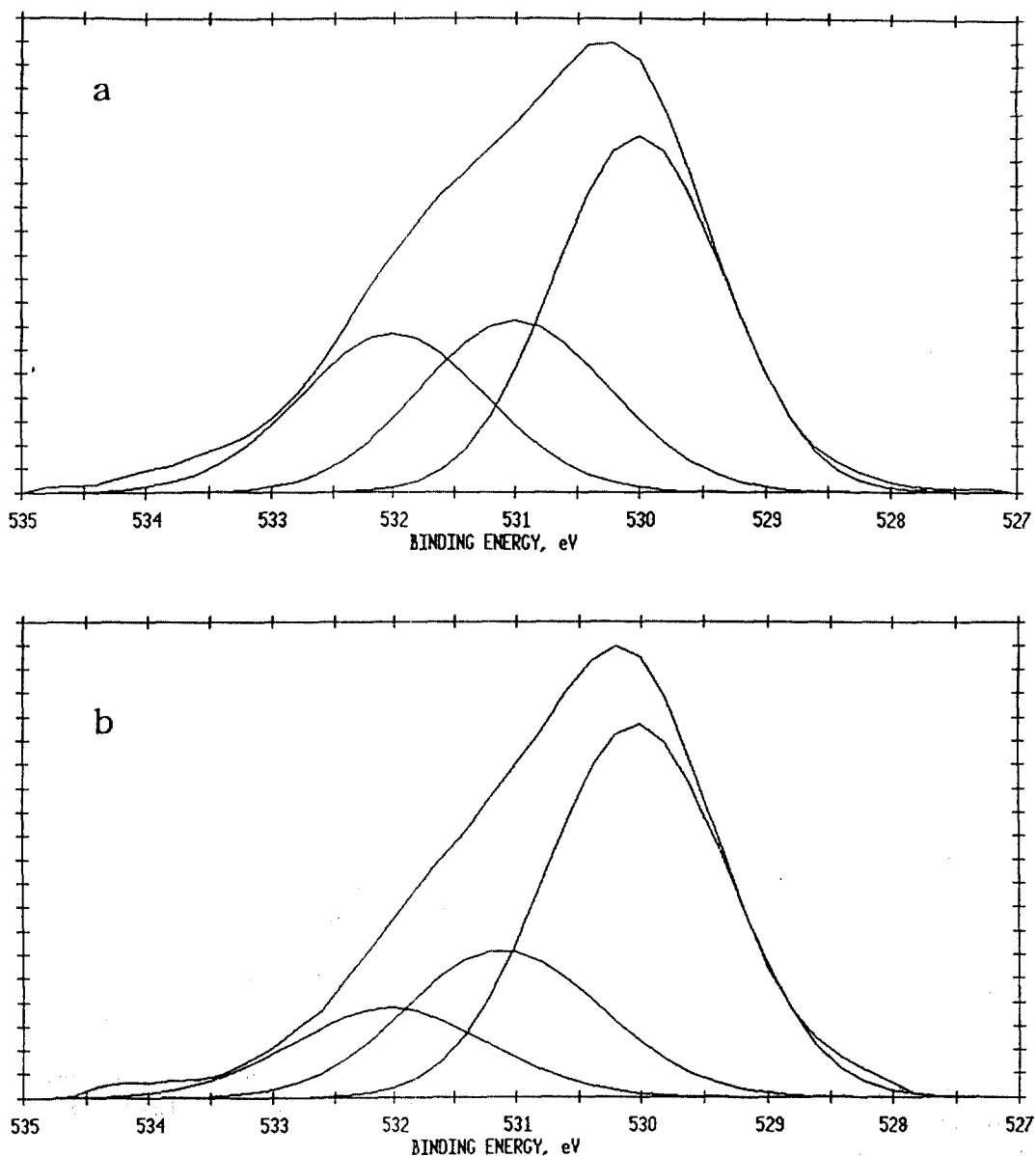


Figure 9. O 1s spectrum of the surface-treated steel with $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ solution.

(a) after light sputtering,

(b) after 1 min sputtering.

4. 결론

냉연강판의 표면에 발생한 rust와 이를 방지하기 위하여 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 용액으로 처리한 냉연강판의 표면을 XPS로 분석한 결과 rust는 Fe_2O_3 및 FeO , 그리고 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 등의 chemical state로 구성되어 있으며, 그 두

께가 비교적 두터워서 약 1500\AA 정도인 것을 알 수 있었다.

한편, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 용액으로 처리한 냉연 강판의 표면은 비교적 얇은 산화층 위에 인산염 피막이 형성되어 이것이 보호피막의 역할을 한다고 판단된다. 이러한 인산염은 linear polyphosphate 화합물의 일종으로서

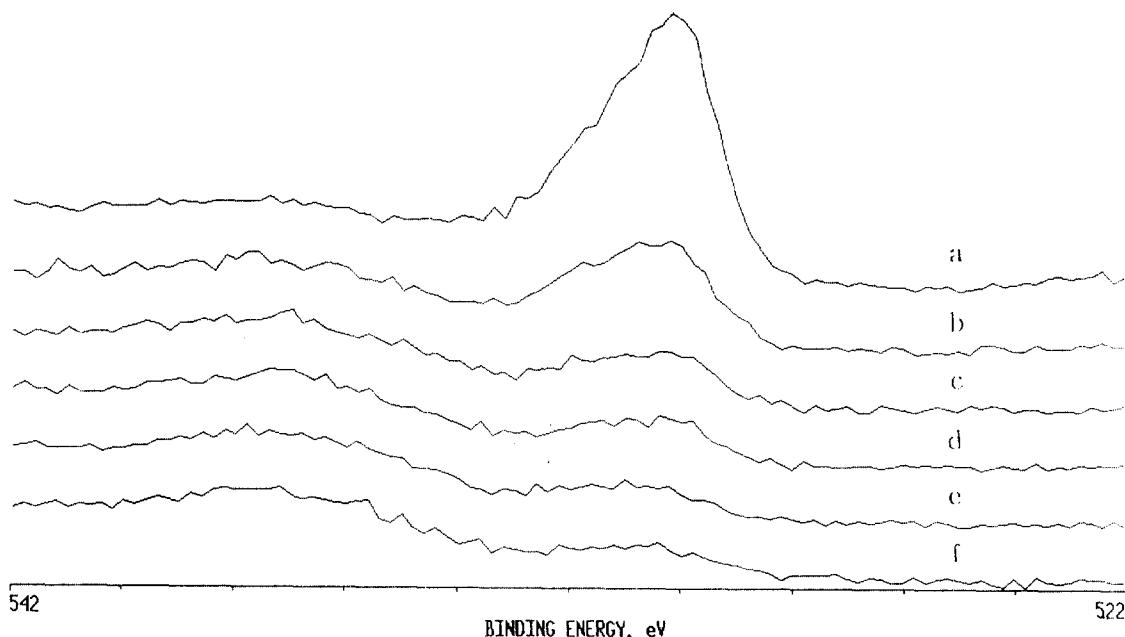


Figure 10. O ls spectra of the surface-treated steel at various sputtering times.

(a) 1 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 6 min, (e) 8 min, (f) 10 min.

금속재료 등에 강한 흡차력을 가지면서 표면의 부식을
방지하는 데 활용될 수 있다고 본다.

참고문헌

1. A. S. Lim and A. Atrens, *Suppl. Phys. A*, **54**, 500 (1992).
2. N. S. McIntyre, *Anal. Chem.*, **49**, 1521(1977).
3. A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Surface and Interface Anal.*, **4**, 212(1982).
4. J. S. Brinen, *Surface and Interface Anal.*, **14**, 245 (1989).
5. A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *J. Electron Spectr.*, **27**, 39(1982).
6. J. S. Hammond, *Corrosion Sci.*, **21**, 239(1981).
7. J. Harvey, *J. Material Sci.*, **22**, 1585(1987).
8. Y. Xie, *Applied Spectrosc.*, **43**, 1153(1989).
9. N. S. McIntyre and M. G. Cook, *Anal. Chem.*, **47**, 2208(1975).
10. C. D. Wagner, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer(1979).