

## Ce화합물로 표면처리한 Al도금강판의 표면 분석 연구

이도형\*

포항산업과학연구원 재료물성분석팀  
(2001. 9. 27 접수)

### Surface Characterization of Al Coated Steel Treated with Cerium Nitrate

Do-Hyung Lee\*

Advanced Analytical Laboratory, Research Institute of Industrial science and Technology, Pohang, 790-600 Korea  
(Received Sep. 27, 2001)

**요 약 :** 크로메이트를 대체하기 위한 새로운 표면처리 화합물로서 cerium nitrate를 사용하고 Al도금강판에 적용하였을 때, 그 표면의 특성을 정밀하게 분석하였다. 그 결과, cerium nitrate로 처리된 Al도금강판의 표면층에서 cerium은 (+4) 산화 상태와 (+3) 산화 상태의 혼합된 형태로 존재하며 각각의 상대적 비율은 57 % 및 43 %인 것으로 나타났다. 이러한 cerium 화합물의 피막은 Al도금층의 자연산화막과 더불어 도금강판의 표면에 보호 피막을 형성하여 Al도금강판의 표면 부식을 방지하게 된다.

**Abstract :** In this study, cerium nitrate was used as an alternative to chromate for the surface-treatment of Al coated steel to improve the corrosion resistance. The surface of Al coated steel was characterized by means of a X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). It was found that cerium on the surface of Al coated steel had a mixture of oxidation states such as Ce(+4) and Ce(+3), and the relative concentration of each state was 57 % and 43 %, respectively. The surface film consisting of these cerium compounds played an important role for achieving the corrosion resistance of Al coated steel.

**Key words :** Al coated steel, cerium nitrate, surface characterization

### 1. 서 론

알루미늄, 아연, 또는 철강재료의 표면 부식을 방지하기 위해서 크로메이트 표면처리 방법을 광범위하게 사용하고 있다. 크로메이트 화합물은 금속 재료에 대한 수용성 corrosion inhibitor로서 매우 우수한 내식성 효과를 가지고 있는데, 이러한 내식성 효과는 크로메이트 화합물과 금속 재료의 상호 작용에 의해서 크롬 산화물과 금속 산화물의 얇은 보호 피막이 금속 재료의 표면에 형성되기 때문이다. 이러한 크롬 산화물과

금속 산화물의 혼합된 표면 피막이 금속 산화물 단독의 피막보다 훨씬 좋은 내식성을 부여하는 것으로 알려져 있다. 그러나 크로메이트 표면처리에 사용되는 크롬 화합물은 인체와 환경에 유해한 물질이므로 앞으로 점점 더 사용하는 데에 규제를 받게 된다. 이에 대하여 환경과 인체에 나쁜 영향을 주지 않는 보다 안전한 표면처리 화합물에 대한 연구가 최근 활발하게 이루어지고 있다.<sup>1,5</sup> 그 중에 대표적인 화합물들을 예를 들면 주기를 표 상에서 크롬과 같은 족에 속하는 몰리브덴과 텅스텐의 화합물 등을 들 수 있다.<sup>6-11</sup> 그리고 silicon oxide, zirconium oxide 또는 alkoxide 화합물의 sol-gel coating 방법도 새로운 환경친화적인 표면처리 방법으로 연구되고 있다.<sup>12</sup> 한편, 희토류 원소의 화합

★ Corresponding author  
Phone : +82-(0)54-279-6580, Fax : +82-(0)54-279-6589  
E-mail : dhlee@rist.re.kr

물들도 매우 효과적인 corrosion inhibitor로서 사용될 수 있다는 연구 결과가 보고되었다.<sup>13,14</sup> 이러한 희토류 원소 화합물 중에서 cerium 화합물에 대한 연구가 가장 주목을 받고 있는데, 이러한 cerium 화합물은 corrosion inhibitor 외에도 heavy oil의 분해<sup>15</sup>에도 사용되고, 알콜의 합성<sup>15</sup>, electroluminescent 박막 소자의 제조<sup>16</sup>등에도 사용되고 있다. 이러한 cerium 화합물의 특성을 파악하기 위해서 cerium의 chemical state를 조사하는 것은 매우 중요한 일이라고 본다.

본 연구에서는 Al도금강판의 표면 부식을 방지하기 위하여 cerium nitrate 화합물로 표면처리를 하였을 때, 표면에서의 chemical state를 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 분석하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 Al도금강판은 포항도금강판주식회사로부터 제조된 것으로서 Al도금층은 20 $\mu$ m의 두께를 가지는 소재이다. 이 소재를 100 mm X 200 mm 크기로 절단하여 표면을 증류수와 아세톤으로 세정한 다음에, 20 g/L Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액에 5분 침적시켜 표면처리 실험을 상온에서 실시하였다. 이때 사용된 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>는 관동화학의 특급시약(순도: 99.99%)이었다. 그리고 나서 시료 강판을 100 °C oven에서 1분 동안 건조하였다. 이와 같이 표면처리된 도금강판의 표면에 대해서 ESCA LAB 250 spectrometer (VG, United Kingdom)를 사용하여 survey 및 narrow scan XPS 분석을 실시하였다. 이때 사용된 X-ray source는 monochromatic Al K $\alpha$  (1486.6 eV)이었으며 analyzer로는 hemispherical analyzer를 사용하였다. Survey scan 및 narrow scan 스펙트럼의 측정을 위해서 analyzer의 pass energy는 각각 150 eV 및 20 eV로 하였다. 그리고 모든 peak의 binding energy는 285 eV에 나타나는 C 1s peak를 기준으로 보정한 후 표시하였으며 analysis chamber 내의 진공은 10<sup>-9</sup> torr 이하로 유지되도록 하였다. Narrow scan 스펙트럼 중의 일부는 기기 자체의 curve fitting 프로그램을 이용하여 component peak로 분리되었으며 이때 component peak의 parameter로는 binding energy, peak 높이, 그리고 반가폭(full width at half maximum) 등을 사용하였다. 그리고 크로메이트 처리 도금강판과 cerium nitrate로 표면처리한 도금강판의 내식성을 비교검토하기 위하여 BS 3900(British

Standard)에 근거한 방법으로 3% NaCl 용액을 도금강판에 분무하면서 표면에 발생하는 부식 정도를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Cerium nitrate로 표면처리한 Al도금강판의 XPS survey 스펙트럼을 Fig. 1에 표시하였다. 이 그림으로부터 Al도금 표면에는 Ce, O, N, C, Si, Al 등의 원소들이 존재함을 알 수 있다. Ce, O, N peak들은 표면처리에 사용된 cerium 화합물에 기인하는 것이고 O peak의 일부는 Al도금 표면의 산화층으로부터 나온다고 보며 carbon peak는 표면 오염 물질에 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 Si peak는 Al도금층에 포함되어 있는 Si 원소로부터 나타나는 것이며 이 Si는 Fe 소재와 Al 사이의 합금화 현상을 억제하기 위한 목적으로 첨가되는 원소이다.<sup>17</sup>

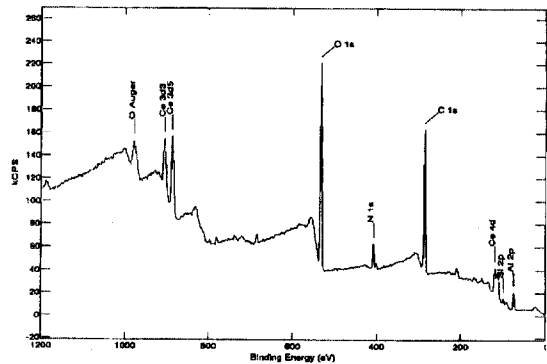


Fig. 1. XPS survey spectrum of Al coated steel treated with cerium nitrate.

한편 이러한 Al도금강판의 표면의 chemical state를 좀 더 정밀하게 조사하기 위하여 측정한 narrow scan Al 2p 및 Ce 3d 스펙트럼을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 표시하였다. 먼저 Al 2p 스펙트럼으로부터 73 eV영역의 metallic Al peak와 75 eV 영역에서 나타나는 Al oxide peak가 함께 존재함을 알 수 있다. 이 경우의 Al oxide peak는 Al도금강판의 표면층에 있는 자연 산화층에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 한편 Fig. 3의 Ce 3d 스펙트럼의 경우에 있어서는 905 eV와 885 eV 영역에서 두 개의 strong peak를 볼 수 있고 또한 916 eV 영역에서 작은 satellite peak가 나타남을 볼 수 있다. 이 중에

서 905 eV 영역의 peak는 Ce 3d<sub>5/2</sub>에 해당되는 것이고 885 eV 영역의 peak는 Ce 3d<sub>3/2</sub>에 해당되는 것이다.

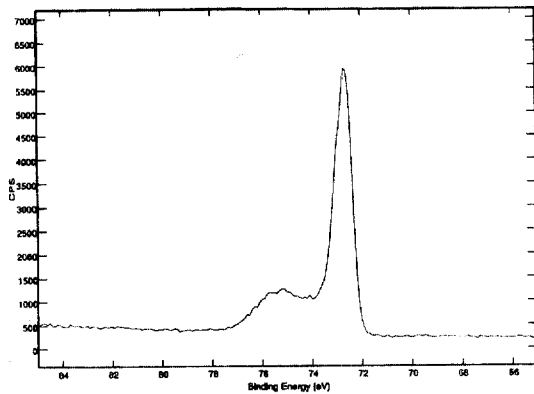


Fig. 2. Al 2p XPS spectrum of Al coated steel treated with cerium nitrate.

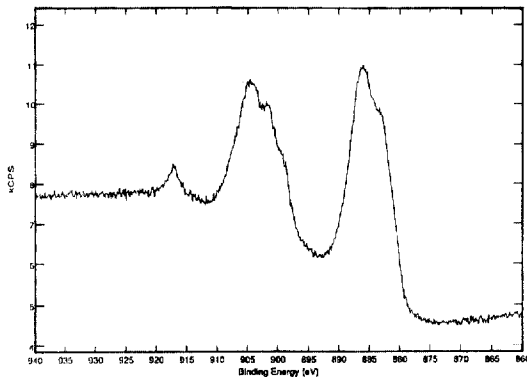


Fig. 3. Ce 3d XPS spectrum of Al coated steel treated with cerium nitrate.

Kasten<sup>15</sup> 등도 XPS를 이용하여 여러 가지 cerium 화합물로 표면처리한 Al 합금의 표면을 연구하였는데, 이들의 연구 결과에 있어서도 905 eV와 885 eV 영역의 strong peak와 더불어 916 eV 영역에서 satellite peak가 나타나고 이것은 Ce(+4) 산화 상태와 관련이 있는 것으로 보고되었다. 이것은 본 연구의 결과와 유사한 것으로 판단되며 Ce의 산화 상태를 좀 더 정밀하게 조사하기 위하여 curve fitting 프로그램을 이용하여 Ce 3d<sub>5/2</sub> peak를 두 개의 component peak로 구분하였다. 그 결과를 Fig. 4에 표시하였는데, 이 그림에서 보는 바와 같이 886.4 eV 위치에 나타나는 component peak는 Ce(+4) 산화 상태에 해당되는 것이고 882.6 eV 위치

나타나는 component peak는 Ce(+3) 산화 상태에 해당하는 것이다. 그리고 이 두 component peak의 상대적 비율은 각각 57 % 및 43 %인 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 (+3) 산화 상태의 cerium 화합물의 상당 부분이 (+4) 상태로 산화되었음을 알 수 있다. 이때 Ce(+4)화합물은 표면처리 후, oven에서 가열하는 과정에서 Ce(+3) 화합물이 산화되어 생성된다고 추정된다. 이러한 cerium 화합물의 피막이 Al도금강판의 표면에서 Al oxide와 더불어 보호 피막으로 작용하여 도금강판의 표면 부식을 억제하는 작용을 하는 것으로 생각된다. Cerium nitrate로 처리한 Al도금강판과 비교하기 위해서, 일반적으로 제품화되고 있는 크로메이트 처리 Al도금강판에 대해서도 XPS분석을 실시하였는데 특별히 관심의 대상이 되고 있는 Cr에 대한 narrow scan XPS 스펙트럼을 Fig. 5에 표시하였다.

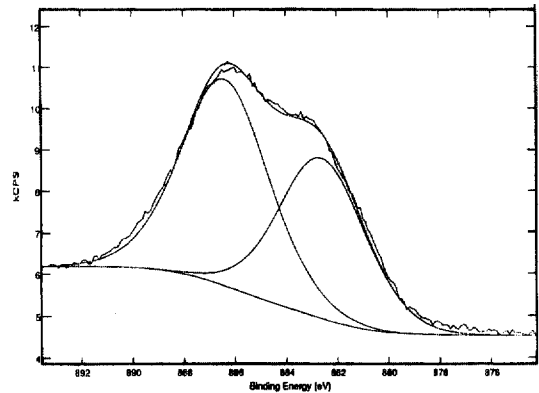


Fig. 4. Curve fitting result for Ce 3d<sub>5/2</sub> peak.

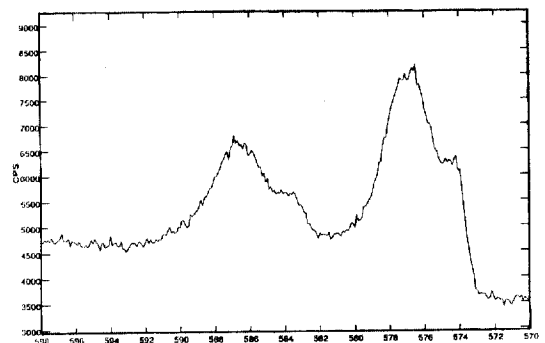


Fig. 5. Cr 2p XPS spectrum of chromate-treated Al coated steel.

이 그림에서 보는 바와 같이 576 eV 영역과 586 eV

영역에서 두 개의 broad한 peak가 존재하는데 전자는 Cr 2p<sub>3/2</sub>에 해당하는 것이고 후자는 Cr 2p<sub>1/2</sub>에 해당하는 것이다. 이러한 Cr 2p<sub>3/2</sub> peak에 대해서도 curve fitting 프로그램을 이용하여 두 개의 component peak로 구분할 수 있는데, Cr 2p<sub>3/2</sub> peak의 fitting 결과를 Fig. 6에 표시하였다. 이 그림에서 Cr 2p<sub>3/2</sub> peak는 576.7 eV의 binding energy를 가지는 Cr(+3) 화합물에 해당하는 component peak와 574.2 eV의 binding energy를 가지는 metallic Cr(0)에 해당하는 component peak로 구성됨을 알 수 있다. 이 두 component peak의 상대적 비율은 각각 82 %, 18 %로 나타났다.

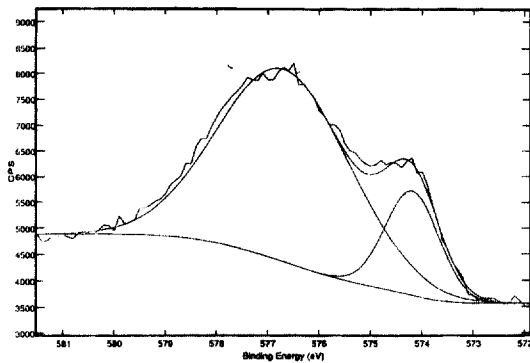


Fig. 6. Curve fitting result for Cr 2p<sub>3/2</sub> peak.

이러한 결과로부터 Al도금층 표면의 피막을 구성하는 크로메이트 화합물이 대부분 (+3) 산화 상태를 가지고 일부분이 (0) 산화 상태의 metallic Cr형태로 존재함을 알 수 있다. 이러한 크로메이트 처리 강판의 경우, 주로 크롬 3가 산화 상태의 화합물이 도금강판의 표면에 부동태 피막을 형성하여 부식을 방지하는 것으로 판단된다. 이것과 비교하여 앞에서 기술한 cerium nitrate화합물로 표면처리한 도금강판의 경우에는 상대적 비율이 43 %와 57 %로 나타난 Ce(+3)화합물과 Ce(+4)화합물의 복합체가 보호피막을 형성하여 부식을 방지하는 것으로 생각된다. 그리고 3 % NaCl 용액의 조건 하에서 내식성을 비교 조사하였을 때, 72시간까지 cerium nitrate로 처리한 Al도금강판과 크로메이트 처리 Al도금강판의 표면에는 부식으로 인한 표면 결함 현상이 발생하지 않았는데, 일반적으로 도금강판에 대한 관리 기준치로 NaCl용액과 접촉하여 72시간동안 표면의 부식 현상이 일어나지 않으면 내식성이 양호하다고 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 크로메이트를 대체하기 위한 새로운 표면처리 화합물로서 cerium nitrate 용액을 사용하고 Al도금강판에 적용하였을 때, 그 표면의 특성을 정밀하게 분석하였다. 본 연구 결과에 의하면, cerium nitrate 용액으로 처리된 Al도금강판의 표면층에서 cerium은 (+4) 산화 상태와 (+3) 산화 상태의 혼합된 형태로 존재하고 각각의 상대적 비율은 57 %, 43 %로 나타났다. 이러한 cerium 화합물의 피막은 Al oxide피막과 더불어 도금강판의 표면에 보호 피막을 형성하여 Al도금강판의 표면 부식을 방지하는 것으로 생각된다.

## 참고 문헌

1. G. M. Treacy, G. D. Wilcox and M. O. W. Richardson, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 647-654 (1999)
2. E. Almeida, T. C. Diamantino, M. O. Figueiredo and C. Sa, *Surf. Coat. Technol.*, **106**, 8-17 (1998).
3. J. L. Fang, J. K. Wang, T. Q. Liu and Y. Wu, *Plat. Surf. Finish.*, **82**(6), 77-80 (1995).
4. P. T. Tang, G. Bech-Nielsen and P. Moller, *Plat. Surf. Finish.*, **81**(11), 20-23 (1994).
5. G. D. Wilcox and D. R. Gabe, *Metal Finish.*, **86**(9), 71-74 (1988).
6. G. D. Wilcox, D. R. Gabe and M. W. Warwick, *Corrosion Sci.*, **28**, 577-587 (1988).
7. K. Kurosawa and T. Fukushima, *Corrosion Sci.*, **29**, 1103-1114 (1989).
8. D. R. Gabe and S. E. Gould, *Surf. Coat. Technol.*, **35**, 79-91 (1988).
9. D. Bijimi and D. R. Gabe, *Br. Corrosion J.*, **18**, 138-141 (1983).
10. G. D. Wilcox and D. R. Gabe, *Br. Corrosion J.*, **19**, 196-200 (1984).
11. G. D. Wilcox and D. R. Gabe, *Br. Corrosion J.*, **22**, 254-258 (1987).
12. X. F. Yang, D. E. Tallman, V. J. Gelling, G. P. Bierwagen, L. S. Kasten and J. Berg, *Surf. Coat. Technol.*, **140**, 44-50 (2001).
13. B. R. W. Hinton, *Metal Finish.*, **89**(9), 55-61 (1991).
14. B. R. W. Hinton, D. R. Amott and N. E. Ryan,

- Materials Forum, **9**, 162-173 (1986).
15. L. S. Kasten, J. T. Grant, N. Grebasch, N. Voevodin, F. E. Arnold, and M. S. Donley, Surf. Coat. Technol., **140**, 11-15 (2001).
  16. R. H. Mauch, K. O. Velthaus, G. Bilger, H. W. Schock, J. Cryst. Growth, **117**, 964-968 (1992).
  17. 조남용, "알루미늄도금강판의 품질향상", 9, 산업과학기술연구소, 1995.