

X선 흡수 분광법을 이용한 Ni-Zn 도금 강판에서의 Ni의 국부 구조에 관한 연구

이 도 형

포항산업과학연구원 특성분석팀
(1997. 12. 15 접수)

Local Structure Study of Ni in Ni-Zn Alloy Coating on Steel by X-ray Absorption Spectroscopy

Do-Hyung Lee

*Advanced Analytical Laboratory, Research Institute of Industrial Science and
Technology, Pohang 790-600, Korea*

(Received December 15, 1997)

요 약: X선 흡수 미세구조 분석 기술을 이용하여 Ni-Zn 도금 강판에서의 Ni 주위 국부구조를 연구하였다. 실험적으로 측정된 X선 흡수 미세구조 스펙트럼과 이론적인 스펙트럼을 비교 분석함으로써 Ni-Zn 원자간 거리와 Debye-Waller factor를 결정하였는데 이때 측정 온도의 범위는 80 K로부터 300 K까지이었다. 이 측정 온도 범위내에서는 Ni-Zn 원자간 거리의 온도에 따른 변화는 매우 작았으며 원자간 거리의 평균값은 2.557 Å이었다. 그리고 이러한 Ni-Zn 원자간 거리의 값을 순수한 Zn 금속 재료의 가장 가까운 이웃 원자간 거리의 값과 비교하여 볼 때 Ni-Zn 전기 도금층의 Ni 원자 주위에 약간의 contraction이 있는 것을 알 수 있었다. 한편, Debye-Waller factor는 온도에 따라 0.005-0.011 정도의 값을 가지며 비교적 큰 온도 의존도를 가지는 것으로 나타났다.

Abstract: X-ray absorption fine structure spectroscopic studies at the Ni K-edge have been performed for the Ni-Zn alloy coating layer on steel. The Ni-Zn interatomic distances and Debye-Waller factors were determined by fitting the experimental data with the theoretical spectra in the temperature range of 80 to 300 K. The average Ni-Zn interatomic distance was found to be 2.557 Å and the variation of the Ni-Zn interatomic distance with temperature in this range was insignificant. From the comparison of the Ni-Zn interatomic distance with the nearest neighbor distance of pure Zn lattice it has been suggested that there is an apparent contraction around Ni atom.

Key words: X-ray absorption fine structure, Ni-Zn alloy

1. 서 론

일반적으로 Steel의 표면부식을 방지하기 위해서 Zn coating 방법이 많이 사용되고 있다. 그런데 실제로 충분한 부식방지성을 가지기 위해서는 상당한 두께의 Zn coating 층이 요구된다. 그런데 이러한 두꺼운 Zn coating의 결점은 성형성과 용접성을 나쁘게 하는 것이다. 그래서 Zn과 Fe 또는 Ni과의 합금을 전기화학적으로 도금한 얇은 두께의 합금전기도금방법

이 개발되었다. 특히 Zn과 Ni의 합금전기도금강판은 같은 두께의 순수 Zn 도금의 경우에 비해서 훨씬 우수한 부식방지성을 가지는 것으로 나타났다.^{1,2} 또한 Zn과 Ni의 합금전기도금강판은 우수한 성형성을 가지는 것으로 보고되고 있다.³

본 연구에서는 이러한 Ni-Zn 합금 전기 도금 강판의 미세구조, 특히 Ni이 합금원소로 첨가되면서 Ni원자 주위에 형성되는 국부 구조를 조사하고자 하였다. 어떤 특정 원자 주위의 국부 구조를 조사하는 분석 방

법으로는 X선 흡수 분광법을 사용할 수 있다. 이 X선 흡수 분광법은 여러가지 화합물의 미시적인 구조를 조사하는 기술로서 방사광 광원의 사용과 더불어 최근 급속히 발전하고 있다. 특히 X선 흡수 분광법의 한 분야인 Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS) spectroscopy는 다양한 조성을 가지는 화합물에서 특정 원자들의 X선 흡수계수를 에너지의 함수로서 측정하여 해석함으로써 원자 주위의 미세구조에 관한 정보를 얻을 수 있다. 최근 이러한 EXAFS spectroscopy를 이용하여 여러 가지 화합물 중 구성 원자들의 국부 구조에 대한 연구들이 활발하게 이루어지고 있다.⁴⁻⁸

본 연구에서는 EXAFS spectroscopy를 이용하여 Ni-Zn 합금 전기 도금층에서의 Ni주위 국부 구조를 정밀하게 분석하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 Ni-Zn합금 전기도금강판은 포항 종합제철주식회사에서 생산되는 일반적인 Ni-Zn전기도금강판으로서 Ni의 함량이 11%이고 전기도금층이 2 μm인 것을 사용하였다. EXAFS 측정 실험은 National Synchrotron Light Source의 X-11A beam line에서 실시되었으며 전자의 가속 전압은 2.58 GeV이고 전류는 260~370 mA, 그리고 double crystal Si(111) monochromator를 사용하였다. 시료에 조사되는 입사 X선 빛살의 세기는 투광 이온화 상자(Io chamber)를 이용하여 측정되었으며 Io chamber는 질소 가스로 충전하였다. 그리고 시료에서 발생하는 형광 X선 신호의 세기는 입사 X선의 방향에 90°의 각도로 설치된 또 다른 이온화 상자(I_f chamber)로 측정되었다. 이 chamber는 알곤 가스로 충전하였다. 이와 같이 하여 Ni-Zn 전기 도금 강판의 Ni K 흡수단에 대한 X선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 측정된 X선 흡수 스펙트럼의 재현성을 확인하기 위하여 2번씩 주사하고 스펙트럼을 비교하였다. 이와 같은 실험을 80, 150, 200, 250 및 300 K 온도에서 각각 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

측정된 X선 흡수 데이터로부터 AUTOBK⁹ 프로그

램을 이용하여 background를 제거한 다음에 structural parameter를 구하기 위해서 X선 에너지, E의 함수로 표시되어 있는 X선 흡수계수를 k(photoelectron의 wave vector)의 함수로 변환하였다. 이때 k는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$k = \{(8\pi^2 m/h^2)(E - E_0)\}^{1/2} \quad (1)$$

여기서 m은 전자의 질량, E₀는 Ni 흡수단에서의 threshold energy이다.

이와 같이 하여 k의 함수로 표현된 결과를 Fourier 변환하여 k 영역에서 R(X선 흡수 원자로부터의 거리) 영역으로 변환시켜 방사 분포(radial distribution) 스펙트럼을 구하였다. 이와 함께 fitting도 병행하였는데 이때 사용된 computer 프로그램은 UWXAFS¹⁰라고 불리워지는 package 프로그램으로서 FEFF^{11,12} code에 의해 계산된 이론적 스펙트럼과 실험적으로 구해진 스펙트럼을 비선형 최소 자승법으로 fitting하여 원자간 거리와 Debye-Waller factor와 같은 structural parameter를 구하였다. 각 온도에서 이와 같은 방법으로 구한 방사 분포 스펙트럼이 Fig. 1에 표시되어 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 2 Å 부근에서 강하게 나타나는 first shell peak는 Ni-Zn scattering path에 기인하는 것으로 볼 수 있는데 왜냐하면 Ni의 함량이 11 wt%로서 Zn에 비해 상대적으로 훨씬 적어서 Ni원자의 최근접 이웃 원소들은 거의 모두 Zn 원자로 구성되어 있다고 볼 수 있기 때문이다. 그리고 3.0 Å 이상의 영역에서 나타나는 작은 peak들은 이 영역에서 여러가지 상호작용들이 복잡하게 중첩되어 있으므로 어떤 특정한 산란 광로들과 연관지우기가 관란하였다. 이와 같은 높은 R 영역에서 주위 원자들에 기인하는 뚜렷한 peak들이 없는 것은 구조 결함 밀도가 매우 크거나 short range order가 매우 약하기 때문이라고 생각되는데 이러한 현상은 Al계 합금 재료의 EXAFS 연구¹³에서도 관찰된 바와 유사하다.

그리고 온도를 80 K에서 300 K까지 증가시킴에 따른 변화를 또한 조사하였는데 전체적으로 볼 때 그다지 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 실제로 측정된 스펙트럼을 이론적으로 계산한 스펙트럼으로 fitting하여 얻은 Ni-Zn 원자간 거리의 온도에 따른 변화를 Table 1에 표시하였는데 이 표에서 보는 바와 같이 Ni-Zn 거리의 변화는 실험적 오차범위(±0.03 Å)내

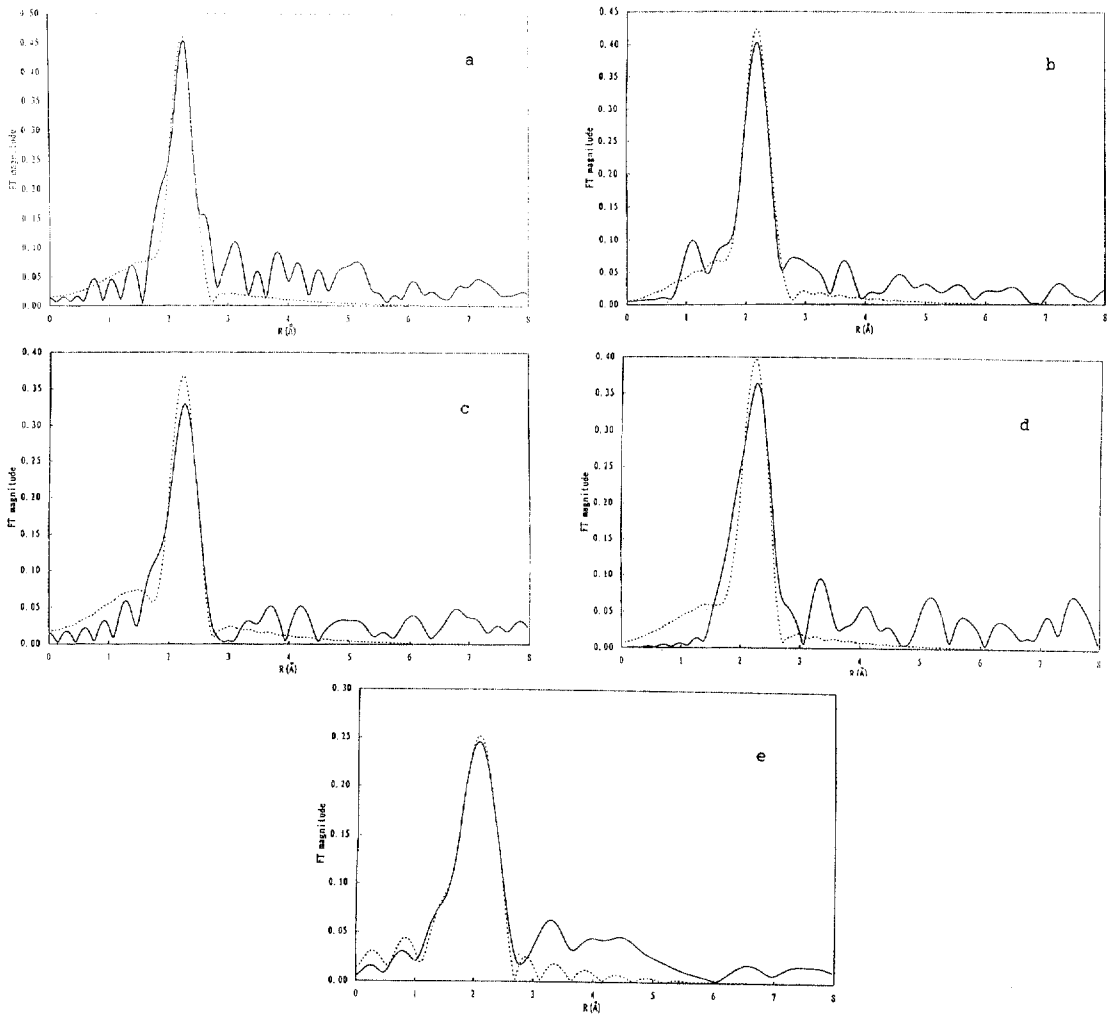


Fig. 1. Comparison of the fitted spectra (dotted line) with the experimental data (solid line) for Ni absorption edge of Ni-Zn alloy. (a) 80 K, (b) 150 K, (c) 200 K, (d) 250 K, (e) 300 K.

에 포함되는 정도로 매우 작았다. 한편 Zn과 Ni의 열 팽창 계수를 이용하여 본 연구의 실험 온도 범위에서 원자간 거리의 변화 정도를 추정해 보았는데 역시 오

Table 1. Structural parameters for Ni-Zn alloy coating layer

Temp. (K)	Ni-Zn interatomic distance (Å)	Debye-Waller factor (Å ²)
80	2.550	0.0057
150	2.561	0.0073
200	2.565	0.0086
250	2.562	0.0101
300	2.557	0.0115

차 범위내에 들어가는 정도이었다. 따라서 Ni-Zn 원자간 거리는 본 연구의 실험 온도 범위에서는 거의 일정하다고 판단된다. 이러한 Ni-Zn 원자간 거리의 평균값은 2.557 Å이므로 순수한 Zn 금속의 최근접 이웃 원자간 거리(2.664 Å)보다 0.107 Å 정도 작게 나타났다. 이와 같은 합금 재료에서 순수 금속의 경우보다 이웃 원자간 거리가 작게 나타나는 것은 Mansour,¹³ Lengeler¹⁴ 등에 의해서도 보고된 바가 있는데 이러한 결과는 순수 금속 중에 다른 합금 원소가 들어감에 따라 그 원소 주위에 약간의 lattice contraction이 일어나기 때문이라고 볼 수 있다.

그리고 first shell peak의 fitting으로부터 결정되는

Debye-Waller factor의 온도에 따른 변화도 Table 1에 표시하였는데 이 표에서 보는 바와 같이 비교적 큰 온도 의존도를 나타내고 있다. 이 Debye-Waller factor는 Ni원자 주위 이웃 원자들의 disorder 정도를 나타내며 bond strength와 밀접한 관련을 가지는 구조 인자로서 그 수치가 작으면 결합이 rigid하다고 볼 수 있고 반대로 그 수치가 크면 결합이 비교적 flexible하다고 볼 수 있다. 그리고 Debye-Waller factor의 온도 의존도가 비교적 크면 그 재료의 연성이 높다고 할 수 있는데 이러한 일반적인 성질을 바탕으로 Ni-Zn bonding의 Debye-Waller factor를 검토하여 볼 때 이 경우의 결합이 비교적 flexible하고 연성이 높다고 판단된다. 이러한 결과가 Ni-Zn alloy coating의 성형성을 좋게하는 데에 중요한 영향을 주는 것으로 본다.

앞에서 설명한 Ni-Zn 원자간 거리는 평균적인 원자간 거리로서 본 연구의 측정 온도 범위내에서는 거의 일정한 값으로 변화가 작은데 비하여 Debye-Waller factor는 온도의 변화에 민감한 영향을 받는 것은 원자들의 움직임이 온도의 증가에 따라 활발해지기 때문이라고 본다. 즉, 평균적인 원자간 거리는 거의 일정하지만 온도의 증가에 따른 thermal fluctuation 정도는 비교적 크다고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 EXAFS spectroscopy를 이용하여 Ni-Zn 전기 도금 강판의 Ni 주위의 국부구조를 연구하였다. Ni 중심 원자와 Zn 이웃 원자들 사이의 원자간 거리는 2.557 Å로서 순수한 Zn 금속의 최근접 이웃 원자간 거리보다 0.107 Å 정도 짧은 것으로 나타났다는데 이것은 Ni-Zn 합금이 형성됨에 따라 Ni 원

자 주위에 lattice contraction이 있음을 의미한다. 그리고 Ni-Zn 이웃 원자간 거리의 온도에 따른 변화는 측정 온도 범위내에서 거의 무시할 수 있을 정도로 매우 작았다. 한편 Ni 원자 주위의 무질서도를 나타내는 Debye-Waller factor는 비교적 큰 온도 의존도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. S. A. Watson, A Nickel Development Institute Review Series, No. 13001 (1988).
2. D. E. Hall, *Plat. Surf. Finish.*, **70**, 59 (1983).
3. N. Miura, *Trans. Iron and Steel Inst. Japan*, **23**, 913 (1983).
4. A. Y. Ignatov, A. P. Menushenkov, and V. A. Chernov, *Physica C*, **271**, 32 (1996).
5. Y. Z. Yang, Y. L. Zhu, and Q. S. Li, *Physica B*, **233**, 119 (1997).
6. P. J. Schilling, J. H. He, J. Cheng and E. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 767 (1996).
7. J. H. Choy, J. B. Yoon, D. K. Kim and S. H. Hwang, *Inorg. Chem.*, **34**, 6524 (1995).
8. A. Frenkel, E. A. Stern, A. Voronel, M. Qian and M. Newville, *Phys. Rev.*, **B49**, 662 (1994).
9. M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr and E. A. Stern, *Phys. Rev.*, **B47**, 14126 (1993).
10. A. Frenkel, E. A. Stern, A. Voronel, M. Qian and M. Newville, *Phys. Rev.*, **B49**, 11662 (1994).
11. J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5135 (1991).
12. J. Mustre de Leon, J. J. Rehr and S. I. Zabinsky, *Phys. Rev.*, **B44**, 4146 (1991).
13. A. N. Mansour, C. P. Wong and R. A. Brizzolara, *Phys. Rev.*, **B50**, 12401 (1994).
14. B. Lengeler and P. Eisenberger, *Phys. Rev.*, **B21**, 4507 (1980).