

<연구논문>

## 강판 표면의 Temper Color층 분석

홍재화 · 강정수 · 정재인 · 전인준 · 이영백

산업과학기술연구소 기초과학연구분야, 포항공대 물리학과  
(1992년 4월 30일 접수)

### Analysis of the Temper-Colored Layer at the Surface of Steel Sheet

J.H. Hong, J.S. Kang, J.I. Jeong, I.J. Jeon and Y.P. Lee

Basic Science Branch, Research Institute of Industrial Science and Technology, and  
Department of Physics, Pohang Institute of Science and Technology  
(Received April 30, 1992)

**요 약**—냉연강판의 성능은 그 표면 상태에 의해서 많은 영향을 받는다. Temper-color(T/C)층은 tempering 과정 중 형성되는 다양한 색깔의 얇은 산화층으로서, 우수한 표면 품질을 갖기 위해서는 방지 또는 제어되어야 한다. T/C 현상을 이해하기 위하여 여러 가지 표면 분석방법이 동원되었다. 유백색 T/C층의 표면은 1 $\mu$ m 크기의 구형의 미세구조로 구성되어 있었다. 소둔과정 중 C, Si, Mn과 Al이 표면으로 농화됨을 알았고, Mn과 C은 정상시료에서 보다 T/C 시료에서 농화가 심하였다. T/C 시료에서의 산화층 두께는 정상시료의 60-100 Å 보다 매우 두꺼웠으나, 발생 정도에 따라 변화하였다. T/C층 내의 각 원소 산화 상태는, Si은 SiO<sub>2</sub>의 상태로, Mn은 MnO나 MnO<sub>2</sub>의 상태로 Fe는 극표면층의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상태를 제외하고는 metallic 상태로 분석되었다.

**Abstract**—The performance of the cold-rolled steel sheet is affected strongly by the surface conditions. Temper-colored (T/C) layer, which is the formation of a thin colored layer on the surface in the tempering process, is one of the phenomena which should be overcome to secure the improved surface quality. The layers were exposed to a variety of surface-analysis techniques for the characterization. The surface of milky-color T/C film consists of droplet-shaped microstructures in the size of around 1 $\mu$ m. C, Si, Mn and Al are segregated to the surface during annealing. Mn and C are found to be more enriched at the surface of T/C sample than the normal one. The thickness of the oxide of T/C sample is much larger than the normal one of 60-100 Å, but varies in a wide range according to the degree of T/C. The oxidation state of Si in T/C film was analyzed to be SiO<sub>2</sub>, and that of Mn to be MnO or MnO<sub>2</sub>. On the contrary, Fe was metallic with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase only at the extreme surface.

#### 1. 서 론

냉연강판(cold-rolled steel sheet)의 표면은 소둔(annealing)시의 온도, 분위기 개스의 조성, 시간 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1]. 특히 강이 상

대적 저온 분위기 또는 수증기가 포함된 분위기에서 tempering될 때 그 표면이 다양한 색깔을 띠게 되는데, 이러한 현상을 temper color(T/C)라 한다. 이는 부착력이 강한 산화물에 의한 것으로 알려져 있으며, 그 두께에 따라 여러 가지 색깔을 나타낸다[2,3].

이러한 T/C 현상은 일반 저탄소강(low carbon steel)에서 보다 최근 개발된 고장력 Si-Mn-Cr강, low-grade Si강, Ribband강 등에서 더 많이 일어나고 있다[4].

냉연강판의 소둔 과정 중 강중원소의 표면농화(surface enrichment) 및 선택 산화에 관한 연구들에 따르면 강중의 Si, Mn, Al 등 미량 성분이 표면에 확산하여, 표면으로부터의 O의 확산과 내부로부터의 Si, Mn, Al 등의 확산이 서로 교차된 위치에  $1000 \text{ \AA}$  이하의 표면 선택 산화층을 형성한다[5, 6]. 한 예로서, Mn 1%와 Ni 1%를 포함한 합금을  $590^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 소둔하면, 그 중 Mn만이 표면으로 편석(segregation) 되어 1-2  $\mu\text{m}$  두께의 표면농화층을 형성하고, 그 아래는 Mn-고갈층(depletion layer)이 형성된다. 다른 예로서,  $\text{C} \leq 0.1\%$ ,  $\text{Si} \leq 0.1\%$ ,  $\text{Mn} \leq 1.0\%$ ,  $\text{Al} \leq 0.1\%$ 이 포함된 강판을  $T=0.7 \text{ DP} + 130$ 의 조건 하에서 소둔하면(여기서  $T(^{\circ}\text{C})$ 는 소둔로(annealing furnace)에서 꺼냈을 때의 강판온도,  $\text{DP}(^{\circ}\text{C})$ 는 소둔시 사용된 분위기 개스의 노점(dew point)), 강판 표면에 두께  $200 \text{ \AA}$  이하의, 주로 Si과 Mn의 표면농화에 의한 산화막이 형성된다[3].

이런 바탕하에서, T/C의 원인이 냉간 압연(cold rolling) 후의 소둔과정(특히 batch 소둔)에서의 강중미량 원소의 과다 표면농화라는 연구 보고들[4, 7]과 다수의 실용적 방지책들[8-12]이 제시되었다. 그러나 냉연 강판의 표면산화층은 그 두께가 매우 얇아서, 그 확실한 이해 및 성인을 밝히기 위해서는 다양한 현대적 표면분석 기법이 포괄된 종합적인 분석이 필수적이나, 이와 같은 연구는 국내외적으로 미진한 상황이다. 본 연구에서는, 정상적인 냉연 강판과 유백색(milky color)의 T/C가 발생된 시료에 대하여 Auger 전자 분광분석(AES), X선 광전자 분광분석(XPS), 이차 이온 질량분광분석(SIMS) 및 주사전자현미경 분석(SEM, EPMA) 등을 수행하여, T/C 현상에 대한 종합적 이해를 도모하였다.

## 2. 실험방법

분석용 시료로 실제 냉연 공장에서 BAF(batch annealing furnace) 소둔후 T/C가 발생한 CQ(commercial quality)재와 DQ(drawing quality)재 및 BP(black plate)재를 선정하였다. T/C는 주로 강판 coil edge부에서 발생되므로, 비교재로서 동일 coil내 cen-

ter 부위의 T/C 미발생 시료도 채취하였다. 분석된 시료의 강종, 강종 원소농도(소둔전 bulk의)와 coil상 T/C 발생여부를 Table 1에 나타내었다. 채취시료는 분석전, 대기중 표면 산화의 진행을 막기 위하여 진공내에 저장하였으며, 분석전에는 어떠한 종류의 청정(cleaning)도 하지 않았다.

실제시료에 대한 현상 분석종합결과에 따라 이해된, 중요 process 변수의 영향을 확인하기 위하여, T/C의 실험실적 모의(simulation)가 가능한 진공로(vacuum furnace)를 설계 제작하였다. 제작된 모의 실험로는 진공 중에서 뿐만 아니라 산화성 가스 분위기에서도 가열이 가능하도록 제작되었다. T/C 모의를 위하여서는, 실제 냉연 공장에서 압연된 full-hard 냉연 coil을 채취하여  $100 \times 50 \text{ mm}^2$ 의 크기로 절단 후, 압연유를 산업용 wiper로 제거하고 trichloroethane, acetone 및 methanol에서 각각 5분간 초음파 세척하였다. 청정된 시료는 각 재질별로 8-10매씩 묶어 모의 실험로내 stainless-steel inner box 속에 장입시켰다. 분위기 개스 사용시  $\text{H}_2$ 와  $\text{N}_2$ 의 유량을 10 ml/min 및 90 ml/min로 설정하여 공급하였으며, 이때 노점은 Omega dew-point meter로써 측정하였다. 진공 소둔의 경우, 진공도는  $1 \times 10^{-3}$  및  $1 \times 10^{-5}$  Torr에서 행하였다. 소둔시 승온속도는  $1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었으며, 600, 650 및  $700^\circ\text{C}$ 에서 10시간씩 유지시킨 후 20시간에 걸쳐  $70^\circ\text{C}$ 까지 냉각시켰다.

실제 T/C 시료 및 실험실에서 모의 소둔한 시료의 표면분석을 위하여 다양한 종류의 표면분석 방법이 동원되었다. 표면산화층의 조성 및 그 깊이방향 분석을 위해서는 AES를 행하였는바, Perkin-Elmer사의 PHI-610 SAM(scanning Auger multiprobe)을 사용하였다. 표면 미소 불순물과 소둔에 따른 미량원소의 표면농화 정도를 보기 위하여서는 SIMS(Perkin-Elmer, 3600 SIMS)를 사용하여 depth profile을 행하였다. 이때 Ar 이온을 여기원(excitation source)으로 사용하였으며, 이차이온의 수율을 높이기 위해 산소 개스를 시료 표면에 주입시켰다. 표면산화층 및 T/C층내의 Fe, Mn, Si 등의 산화 상태 조사에는 XPS(Perkin-Elmer 5400 ESCA)에 의한 분석을 행하였다. 또한 SEM과 광학현미경으로 표면 morphology를 조사하였으며, 산화층내 산소 mapping에는 EPMA(electron probe for microanalysis), (JEOL, JXA-8600)를 사용하였다.

**Table 1.** 분석시료에 대한 설명

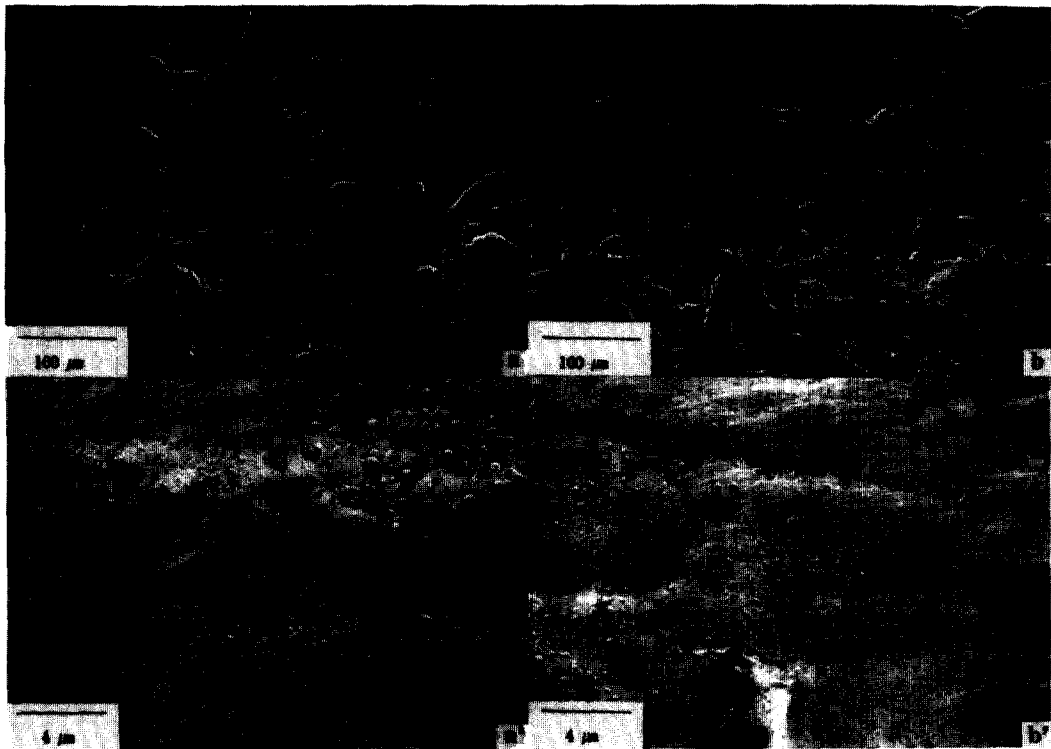
시료번호	강종	미량원소 농도(wt.%)						T/C 발생여부
		C	Si	Mn	P	S	N	
#1	CQ	0.045	0.03	0.21	0.012	0.009	0.007	약한 T/C 발생시료
#2	CQ	0.045	0.03	0.21	0.012	0.009	0.007	정상시료
#3	CQ	0.049	0.03	0.21	0.012	0.009	0.007	약한 T/C 발생시료
#4	BP	0.039	0.01	0.24	0.013	0.014	0.0031	정상시료
#5	DQ	0.089	0.02	0.48	trace	trace	trace	심한 T/C 발생시료
#6	DQ	0.089	0.02	0.48	trace	trace	trace	심한 T/C 발생시료

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 표면 morphology

실제 냉연 공장에서 BAF 소둔후 T/C가 발생한 시료표면에 대한 SEM 관찰결과는 다음과 같다. Photo 1은 T/C가 심하게 발생한 Table 1의 5번과 6번 시료에 대한 SEM 사진이다. 이들 시료의 경우, 저배율의 사진(a, b)을 보면 일반적으로 압연후 관측

되는 압연 roll의 흔적을 찾아볼 수 없고, 강판 표면의 대부분이 희게 보이는 산화막으로 덮여있음을 알 수 있다. 이들 시료를 고배율로 자세히 관측하면(a', b'), 이 희게 보이는 부분의 표면 microstructure를 볼 수 있는데, 1 $\mu$ m 이하 크기의 구형의 형상을 한 표면이 보인다. 이러한 형상은 정상시료에서는 찾아볼 수 없는 것으로, 이들에 의하여 T/C막이 유백색을 나타냄을 알 수 있다. Photo 2에서는 Table 1의 1번과



**Photo 1.** SEM morphologies of heavily temper-colored steel sheets (a, a': sample #5, b, b': sample #6).

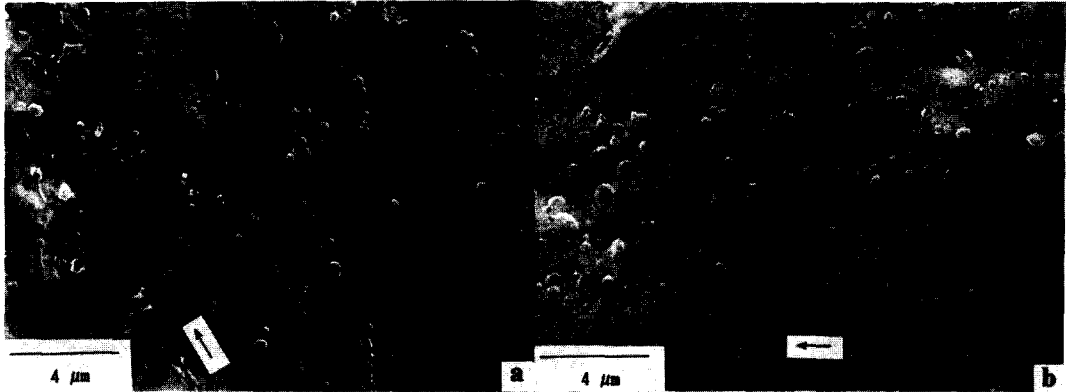


Photo 2. SEM morphologies of slightly temp-colored steel sheets of (a) sample #1 and (b) sample #3. Arrow indicates the cold-rolling direction.

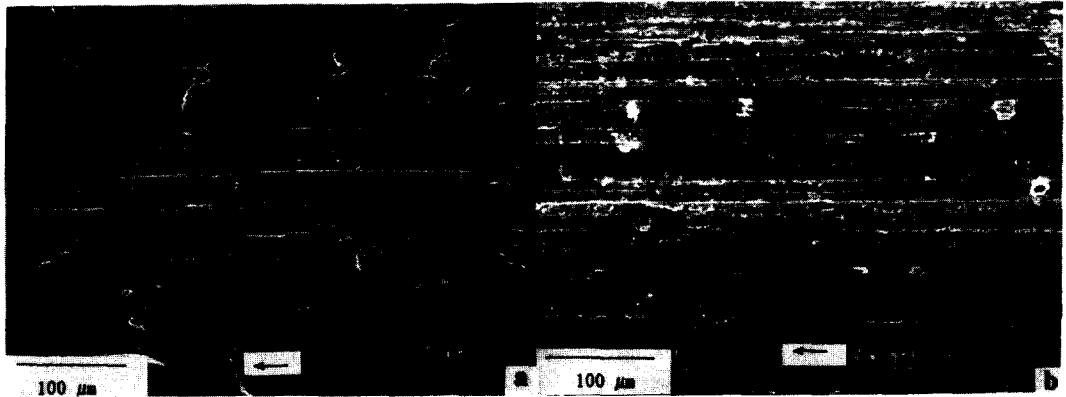


Photo 3. SEM morphologies of normal steel sheet of (a) sample #2 and (b) sample #4. Arrow indicates the cold-rolling direction.

3번 시료에 대한 SEM 사진을 보여 주고 있다. 이들 시료는 육안으로는 구별이 어려울 정도의 약한 유백색 T/C가 발생한 시료인데, 이들 시료에서도 구형의 표면 형상이 관측되지만, 압연 roll의 흔적이 약간 보인다. 그러나 Photo 3에서 보이는 2번과 4번의 정상시료에서는 압연 roll의 흔적 뚜렷이 보일 뿐만 아니라, T/C 발생시료에서 보이는 바와 같은 구형의 회계 보이는 알갱이들을 찾아볼 수 없다. 정리하자면, 1 μm 이하 크기의 구형 미세구조로 구성된 산화물이 강판의 표면을 덮고 있으며, 이로 인하여 압연 roll의 흔적이 보이지 않게 되고 육안상 유백색 T/C로 나타난다고 볼 수 있다.

실제시료들의 이러한 T/C 형상이 BAF로 인하여 서가 아니라, BAF process에 앞선 전해 청정 pro-

cess에서 압연유가 완전히 제거되지 않았을 경우와 시료채취후 여러 가지 요인을 말미암아 시료표면이 오염되었을 가능성도 있으므로, 압연 과정만 거친 CQ, DQ재 강판을 채취하여 실험실내 모의 소둔로에서 T/C를 모의하였으며, 이들 시료에 대한 표면 morphology 또한 광학현미경 및 SEM을 관찰하였다.

Photo 4는 진공도  $1 \times 10^{-3}$  Torr에서 700°C로 모의한 CQ재 시료에 대한 광학현미경, SEM 및 EPMA 산소 mapping 결과를 보여주고 있다. T/C 발생위치는 현장시료와 마찬가지로 edge 부근에서 발생하였으며, center 부근에서는 발생하지 않았다. (a), (b), (c)는 유백색 T/C가 발생한 시료의 edge 부근의 사진이며, (a'), (b'), (c')은 시료의 center 부위의 정상표면이다. 광학현미경과 SEM 사진에 의하면 T/C 발생시

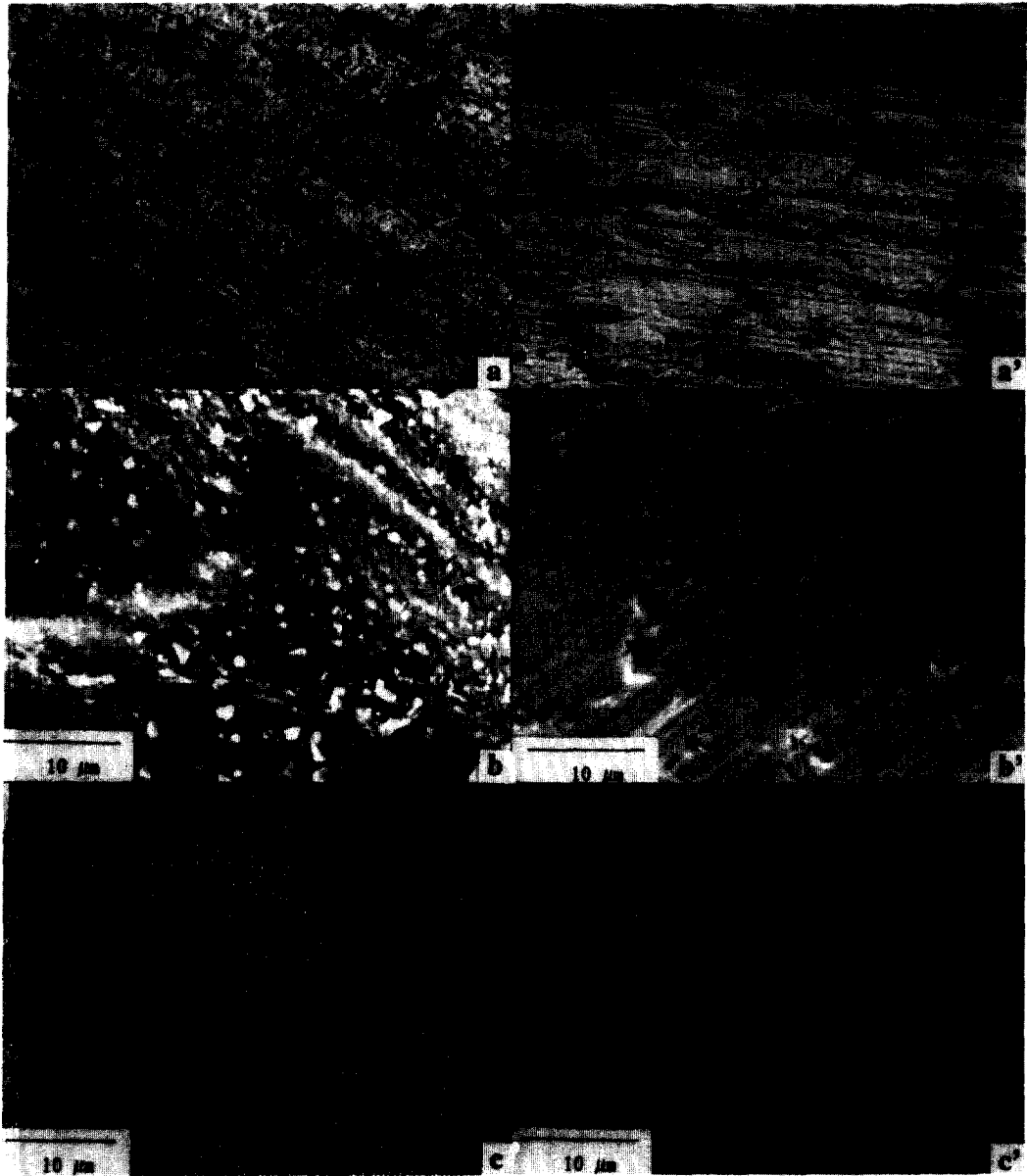


Photo 4. Optical micrographs (magnification= $\times 200$ ), SEM morphologies and EPMA oxygen mappings of temper-colored samples (a, b, c) and normal samples (a', b', c') after  $700^{\circ}\text{C}$  annealing at  $1 \times 10^{-3}$  Torr for 10 hours.

료의 경우 표면이 매우 거칠으며, 작은 알갱이들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 한편 정상적인 시료의 경우 표면이 매끄러우며, 압연 roll의 흔적이 보이는데, 이러한 현상은 실제시료와 비슷한 결과이다. 이 두 부위에 대하여 동일한 조건하에서 EPMA에 의한 산소 mapping을 한 결과, T/C 시료에서 산소가 정상시료

에서 보다 다량 검출됨을 확인할 수 있었다. C, Si 및 Mn에 대하여도 mapping을 하여 보았으나 EPMA 검출 한계내에서 검출이 불가능하였다. 이는 이들 원소들의 농도가 매우 적음을 의미하며, 미량원소들에 대한 분석에는 원소 감도(elemental sensitivity)가 우수한 SIMS의 적용이 필요함을 나타내 주고 있다.

3.2. 모의실험 process 변수의 영향

소둔중 강판의 산화를 저감시키기 위하여 사용하는 분위기 개스는 현장에서 사용하는 것과 동류의 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합개스를 사용하고 소둔 온도를 700℃로 하였을 경우에는 모든 강판 표면에 극심한 유백색 T/C가 발생하였고, 이는 노내 공간의 부피 대 장입된 시료 총표면적 비가 매우 낮고, 개스의 최소 노점(-25℃)에서도 강판의 환원 경계치에 도달하지 못하여 표면에 극심한 산화현상이 발생한 것으로 이해되었다. 분위기 개스중 H<sub>2</sub>의 함량을 증가시키거나, 소둔온도를 600℃로 낮추어도 동일하게 발생하였다.

노내 공간의 부피 대 시료의 총표면적 비를 증가시켜 소둔하면 T/C의 정도를 줄일 수는 있었지만, 여전히 모든 시료에서 T/C가 발생하였다. 그러나 분위기 개스의 노점을 낮추고 노내 H<sub>2</sub>O의 절대량을 감소시키기 위하여, 1×10<sup>-3</sup>Torr에서 진공소둔한 결과, 전체 강판 표면적중 T/C의 발생 면적을 상당히

줄일 수 있었으며(700℃에서 30%), 1×10<sup>-5</sup>Torr에서는 T/C가 전혀 발생하지 않았다. 이와 같이, 소둔 process 변수 중 분위기 개스 중의 H<sub>2</sub>O의 절대적 함량이 T/C 발생에 가장 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

3.3. 강중원소의 표면농화

냉연 강판의 소둔에 의한 강중미량 원소의 표면농화 현상은 잘 알려진 사실인 바[13], 그 농화 정도는 분위기 개스의 노점, 원소의 bulk 농도, 소둔온도 및 시간 등 여러 가지 요인에 의해 영향을 받고[14, 15]. 이들 원소의 표면농화에 의해 강판의 내식성, 표면성질 등이 변화하는 것으로 알려져 있다[8]. C와 Mn의 강판 표면농화에 대한 연구는 Hudson 등[3]에 의해 행하여진 바 있으나, 강중미량 원소의 표면농화와 T/C와의 정밀한 관계에 대하여는 지금까지 알려진 바가 없다. 따라서 본 실험에서는 T/C가 발생한 시료와 정상시료와의 강중미량원소의 표면농화 정도

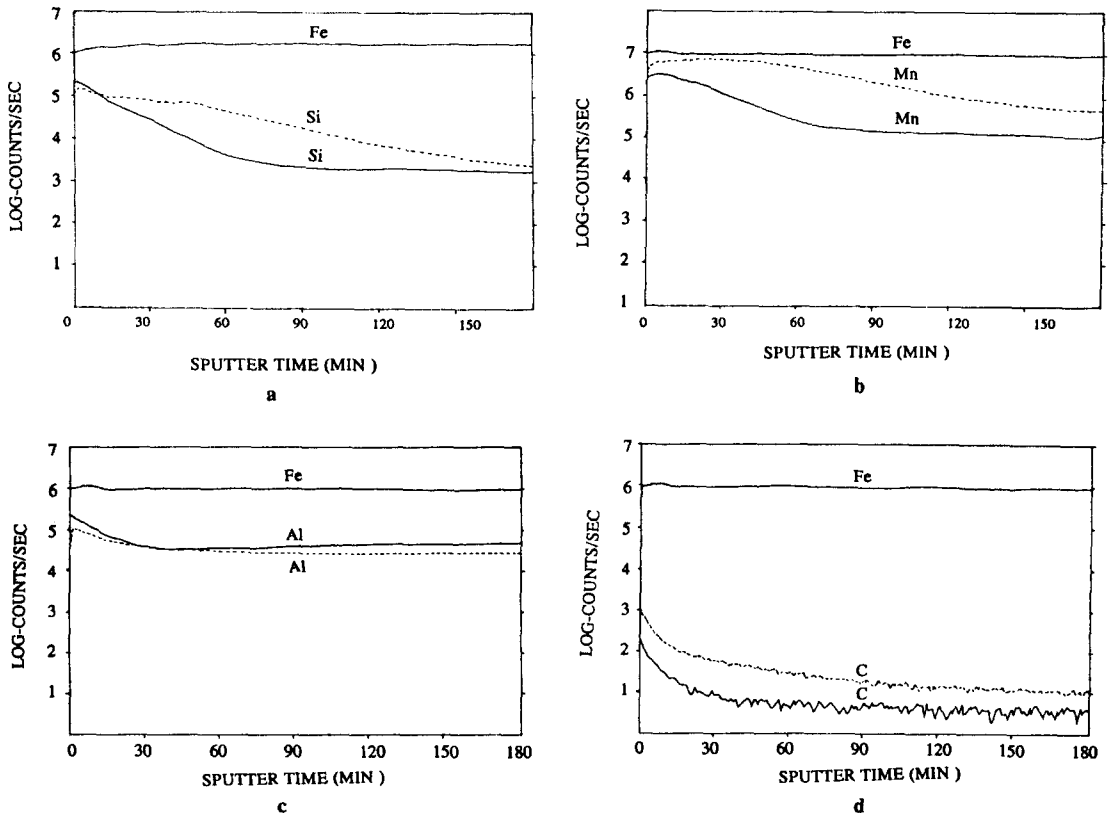


Fig. 1. SIMS depth profiles of (a) Si, (b) Mn, (c) Al and (d) C for temper-colored (···) and normal (—) sample.

를 비교해 보기 위하여, 특히 극미량 표면구성 원소의 검출이 가능한 SIMS를 사용하여 분석을 행하였다.

Table 1의 5번 시료와 동일 coil내 정상부위 시료에 대하여, SIMS를 행하였는바, Fig. 1에 각 시료에 대한, 강종 주요 원소인 Fe, Si, Mn, Al 및 C의 SIMS depth profile을 나타내었다. Si의 경우, 정상시료에서는 극 표면층에서만 농화현상이 나타나다가 급격히 감소하여, 모재내에서의 거의 일정한 농도를 유지하고 있는 반면, T/C 발생시료에서는 Si의 표면농화량이 많을 뿐만 아니라 일정한 깊이까지 농화된 현상을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Mn의 경우 특히 두드러지게 나타나는데, 이 경우 T/C 발생시료와 정상시료와의 차이가 가장 현저하게 관측되어 진다.

Fig. 1(c)에서 보이는 Al의 경우는 그 차이가 별로 없으나, Mn과 Si의 경우와는 반대로 오히려 정상시료에서 Al의 표면농화가 약간 크게 보인다. 또한 C의 경우, 표면농화의 양상은 양 시료에서 비슷하게 나타나지만 T/C 발생시료가 미 발생시료에서 보다 전반적으로 농도가 크게 나타남을 알 수 있다. 그러나 그 양은 극미량이고 그 농화의 양상이 Si이나 Mn의 경우와는 달리 T/C 발생 여부에 따라 변화하지 않으므로, insoluble graphite 석출에 의한 표면 흑화와 유백색 T/C는 구별된다.

이들 분석결과를 정리하여 볼 때, T/C층에는 Si, Mn 및 C가 정상시료보다 다량 함유되어 있으며, 상대적으로 Al은 적은 양이 함유되어 있다. 이들 중 가장 큰 차이를 보이는 것은 Mn이고, 그 다음이 Si과 C로 나타났다. 결국 T/C는 강종 미량원소 특히 Mn과 Si이 표면에 심하게 농화된 산화층으로 확인되었고, 동일 강종에서도 Si과 Mn의 표면농화의 정도는 T/C 발생 여부에 따라 크게 다르며, 이것이 T/C 발생의 주요 원인이 하나임을 알 수 있다.

### 3.4. 산화상태 및 산화층 두께

T/C층 두께 및 조성을 분석하기 위하여 AES를 동원하였다. 또한 XPS를 사용하여 산화상태를 분석하였다. Fig. 2는 T/C 표면의 AES survey spectrum을 보인다. 시료 5번과 6번은 심한 유백색 T/C가 발생한 시료로서 표면 구성원소로는 Fe, O, C, Si 등이 주요 원소로 나타나며, 기타 Mn, Ca, S 등이 소량 포함되어 있음을 알 수 있다.

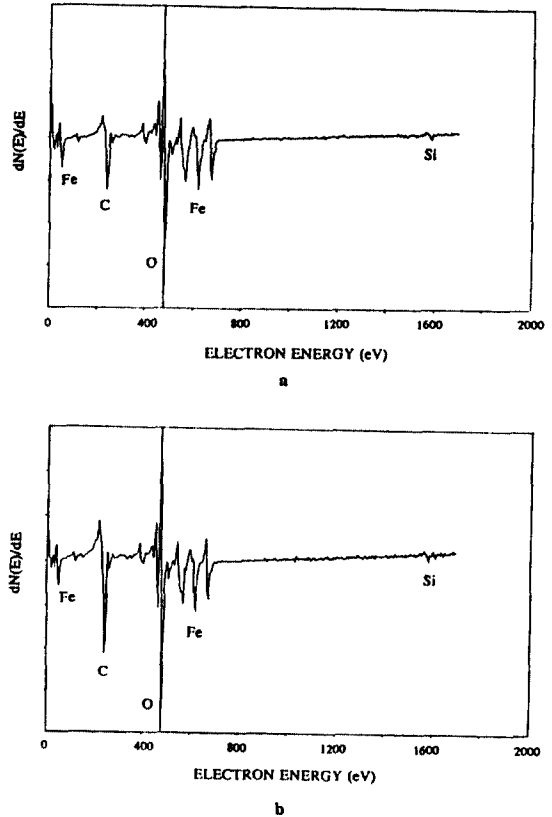
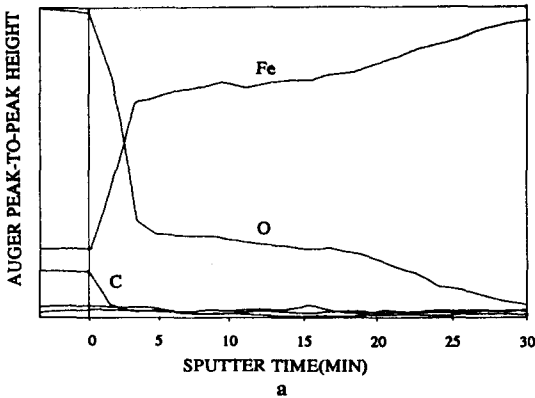
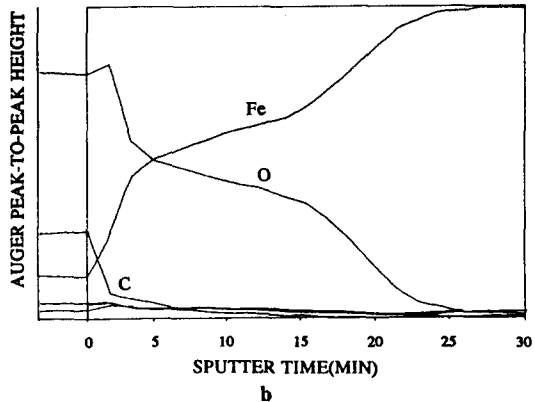


Fig. 2. Auger survey spectrum of heavily temper-colored steel sheet of (a) sample #5 and (b) sample #6.

T/C 발생 정도에 따른 표면산화층의 두께를 조사하기 위하여, Ar 이온으로 Auger depth profile한 결과를 Fig. 3에 보인다. Sputtering rate(35 Å/min)에 의해 계산된 산화층의 두께는 5번 시료의 경우 600 Å이고 6번 시료의 경우 800 Å 정도로 다른 시료에 비하여 상대적으로 가장 두꺼운 산화층을 형성하고 있었다. 산화층의 두께는 산소피이크의 세기가 산화층내에서의 세기의 반으로 줄어들 때로 정의하였다. 이들 산화층내 산소의 함량은 각 시료마다 상이하지만, 일정한 깊이까지 존재하다가 사라지는 양상은 T/C 발생시료에서는 모두 동일함을 알 수 있었다. 한편 이들 산화층내의 기타 강종원소들은 AES 분석 검출 한계에 이를 정도로 매우 적게 존재하였다. Fig. 4에는 정상시료에 대한(Table 1의 #2와 #4) 산화층 AES depth profile을 나타내고 있다. 표면 산화층의 두께가



a

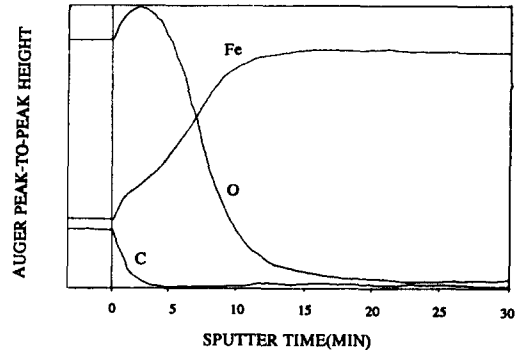


b

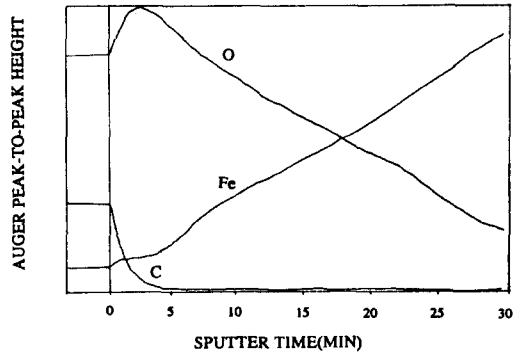
Fig. 3. Auger depth profile of temper-colored steel sheet of (a) sample #5 and (b) sample #6.

T/C 발생시료와 달리, 100 Å 이하이며(sputter rate = 5 Å/min), 깊이방향으로 산소의 함량이 연속적으로 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이는 정상시료의 표면 산화층이 매우 얇으며, 표면으로부터의 깊이에 따라 그 산화상태가 연속적으로 低價化( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^+$ ) 된다는 말로 다시 설명할 수 있다.

T/C 시료는 정상시료에 비해 두꺼운 산화층을 형성하고 있으며, 산화층 내에서는 Fe 외에 Si와 Mn이 농화되어 있음이 AES 및 SIMS에 의해 밝혀졌으므로, 이들 원소가 산화층내에서 어떠한 산화상태로 되어 있는지를 알기 위하여 특히 화학적 결합상태에 민감한 XPS를 행하였다. Fig. 5는 심한 T/C가 발생한 7번 시료에 대한 표면 XPS survey 결과를 보여준다. 표면 구성원소들로, AES 경우에서와 같이 Fe, O, C, Si 및 Mn의 peak가 보인다. 특히 AES에서는 Mn의 peak가 모재인 Fe의 peak와 겹쳐서 구별이 잘 안되었지만,



a



b

Fig. 4. Auger depth profile of normal steel sheet of (a) sample #2 and (b) sample #4.

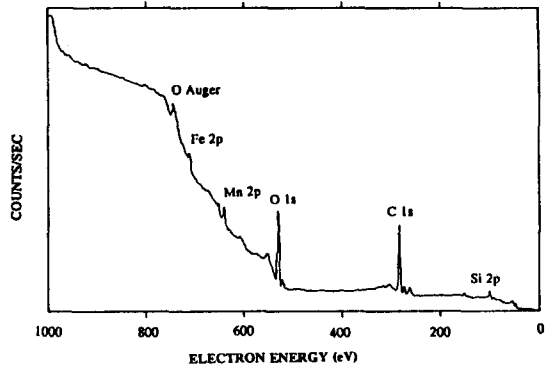


Fig. 5. XPS survey spectrum of heavily temper-colored steel sheet of sample #5.

XPS의 경우는 뚜렷한 Mn의 peak를 볼 수 있다.

T/C층 내의 Fe, Si 및 Mn의 산화상태 변화를 조사하기 위한 Ar 이온 XPS depth profile 결과를 Fig. 6에 보인다. Fig. 6(a)에서 보이는 peak는 Fe 2p<sub>1/2</sub>와



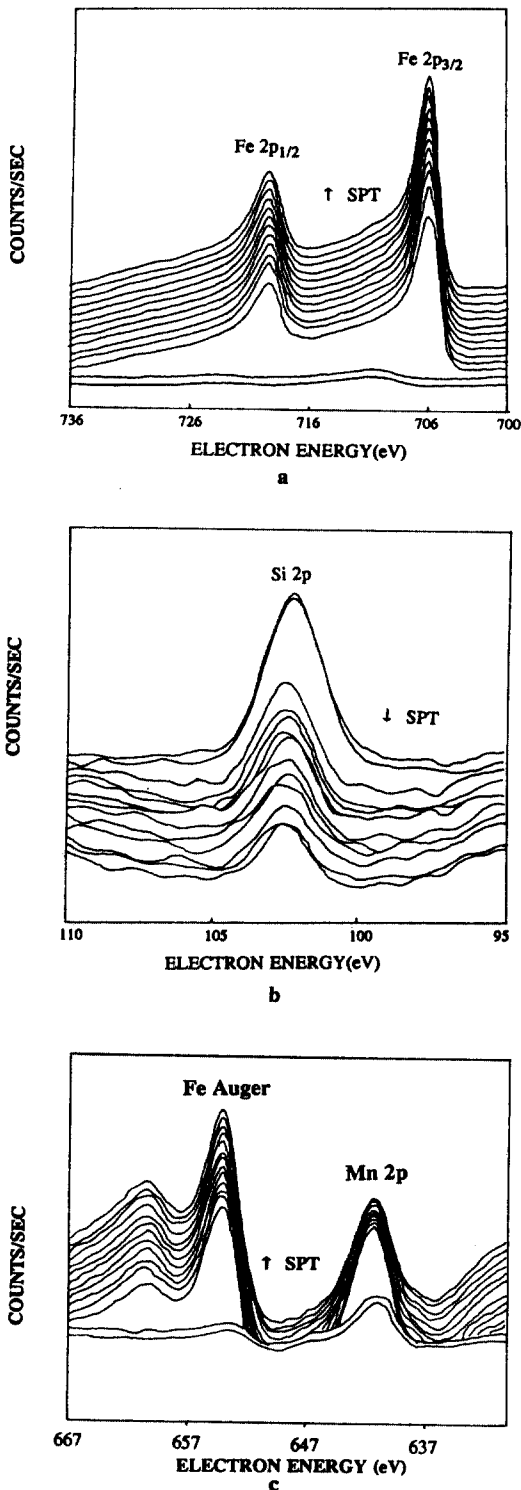


Fig. 6. The change in (a) Fe, (b) Si and (c) Mn XPS spectrum as a function of sputter time (SPT).

Fe 2p<sub>3/2</sub> peak인데, sputtering 하기 전의 스펙트럼에서는 725 eV와 712 eV에서 각각 나타나고 있다. 이들 피크의 위치를 기 보고된 문헌[16, 17]과 비교해 보면 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화상태임을 알 수 있다. 그러나 극표면층을 제거하고 나면 719.8 eV 및 706.8 eV에서 peak가 보이는데, 이는 실험오차 범위내에서 metallic Fe에 의한 것으로 볼 수 있다. 즉 Fe는 극표면층을 제외한 T/C층 내에서는 metallic 상태로 존재하는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 6(b)에서 보이는 Si 2p peak는 102.6 eV에서 보여지는데, 이는 SiO<sub>2</sub>의 결합에너지에 해당되는 값이다. Pure Si의 결합에너지에 해당하는 약 99 eV에서 shoulder가 보이기는 하나 상대적으로 매우 적은 양으로 보여진다. 한편 Fig. 6(c)에서 보이는 Mn의 peak는 sputtering 전에는 654.6 eV와 641.6 eV에서 보여지는데, 이는 pure Mn보다는 산화상태의 Mn으로 보여지며 MnO나 MnO<sub>2</sub>의 형태임을 알 수 있으나, 그 결합에너지의 차이가 매우 작으므로 이들을 구별해 내기는 실험오차 범위내에서 불가능하였다. 또한 sputtering 후에는 산화상태의 Mn peak가 Fe LMM Auger 전이와 겹쳐 나타나고 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

T/C 현상을 보다 확실히 이해하려는 목적으로, 실제 T/C 시료를 채취하고 이들 시료들에 각종 현대적 표면분석 기법을 적용하여 T/C층의 표면 morphology, 표면산화물 종류, 산화상태, 강중원소의 표면분석과 농화, 이들의 미세 깊이에 따른 변화, 산화물의 두께 등을 조사하였다. 또한, 상기 현상 분석결과로부터 이해된 T/C 발생원인을 실험실적으로 재확인하고, 동시에 T/C 발생에의 BAF 외적 요인 관여 여부를 확실히 하기 위하여 모의실험로를 제작하여 T/C 모의를 수행하였다. 진공도 및 노내 체적 대 시료 총 표면적 비 조절에 의해 유백색 T/C 모의를 성취하였으며, 소둔온도 등 소둔 및 분위기 변수에 따른 변화도 관찰하였는바, 분위기 가스의 노점 또는 H<sub>2</sub>O의 절대적 함량이 T/C 발생에 가장 중요한 영향을 미침을 알았다.

유백색 T/C는 표면의 1 μm 크기의 구형 미세구조로 구성된 산화층으로 관측되었으며, T/C가 발생한 시료는 상대적으로 두꺼운 산화층을 형성하고 있으며,

그 두께는 T/C의 정도에 따라 큰 변위를 가졌다. 정상시료의 경우는 강판표면에 자연 산화층만이 존재하며, 그 두께는 60 Å에서 100 Å 정도에 불과하였다.

소둔중 C, Si, Mn, Al 등의 원소가 표면에 농화되며, 실제시료에서는 T/C가 발생한 시료에서 Mn과 C의 농화 정도가 정상시료 보다 크게 나타났으며, 모의 소둔한 시료에서는 Mn과 Si의 농화 정도가 컸다. 그러나 Al의 경우에는 모두 정상시료에서 더 많이 농화됨을 관찰하였다. T/C층내에 농화된 강중원소의 산화 상태는 Si이 SiO<sub>2</sub>의 형태로 존재하고 있으며, Mn은 MnO 또는 MnO<sub>2</sub>의 형태로 존재한다. 그러나 Fe의 경우는 극표층부의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상태를 제외하고는 T/C층 내에서도 metallic 상태로 존재하는 것으로 분석되었다.

결국 T/C는 소둔 분위기중 H<sub>2</sub>O 등 산화성 개스가 일정량 이상 존재하거나 적정보다 높은 소둔온도(650 °C 이상) 등의 분위기 및 소둔 조건에서, 강중 Mn, Si, C 등이 다량 및 지속적으로 표면농화되어 수천 Å 두께의 MnO 또는 MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 metallic Fe의 혼합 산화물을 형성하는 것으로 규정지를 수 있었으며, 생성기구 및 조건의 보다 정량적 이해를 위한 다원계 system의 표면분석 및 선택 산화 modeling과 계산, 실험결과와의 비교를 진행 중에 있다.

## 참고문헌

1. G. R. Speich and W. C. Leslie, *Met. Trans.* 3, 1043

- (1972).
2. K. E. Thelning, *Steel and Its Heat Treatment* (Butterworth & Co., 1984), p.285.
  3. R. M. Hudson, H. E. Biber, E. J. Oles Jr. and C. J. Warning, *Met. Trans.* 7A, 1857 (1976).
  4. 望月, 番, 原田, 鐵と鋼 66, A93 (1980).
  5. K. Yoshihara and K. Nii, 日本金屬學會誌, 45, 283 (1981).
  6. M. A. Kearns and G. T. Burstain, *Acta Met.* 33, 1143 (1985).
  7. 蛇目, 原, 松島, 高野, 神原, 鐵と鋼 66, A85 (1980).
  8. U. S. Patent No. 4210469 (11 July, 1974).
  9. Japan Patent No. 61279627 (10 Dec., 1986).
  10. Japan Patent No. 6070168 (20 Apr., 1985).
  11. Japan Patent No. 57137428 (25 Aug., 1982).
  12. Japan Patent No. 59205419 (21 Nov., 1984).
  13. J. F. Smith and H. N. Southworth, *Surf. Technol.* 21, 205 (1984).
  14. J. F. Smith, J. H. Reynolds and H. N. Southworth, *Acta Meta.* 28, 1555 (1980).
  15. M. A. Kearns and G. T. Burstain, *Acta Meta.* 33, 1143 (1985).
  16. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics, Perkin Elmer Corp., 1976).
  17. V. I. Nefedov, Ya. V. Salyn, G. Leonherdt and R. Schelbe, *J. Electron Spectrosc.* 10, 121 (1977).