creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사학위논문

순차적 연마를 이용해 구축된 고스 조직의 3차원적 형상

Three dimensional morphology of abnormally-growing Goss grain constructed by serial sectioning

2015 년 8 월

서울대학교 대학원

재료공학부

조 다 희

초록

이 논문에서는 2 차 재결정 기구에 대한 다양한 이론들 중 서브 입계에 의한 고상 젖음 (Sub-boundary enhanced solid state wetting)이라는 이론을 바탕으로 비정상 결정립의 성장 메커니즘을 설명하였다. 서브 입계에 의한 고상 젖음 이론에 따르면 Goss 결정립의 선택적인 비정상 성장 거동은 성장 억제제(inhibitor)로서의 석출물과 Goss 결정립 내부에만 존재하는 서브 입계가 필수적이다.

비정상 성장한 결정립은 정상 결정립과 비교하여 형상학적으로 매우 특이한 특징을 갖는데 몇 가지 비정상 입자만의 특징은 다음과 같다. 첫 번째, 결정립 내부에 한 개 또는 여러 개의 클러스터 형태의 결정립들을 가지는 아일랜드 결정립(island grain)과 반도 모양의 페니슐라(peninsular grain) 결정립을 갖는다. 두 번째, 불규칙한 결정립 형상(irregular grain morphology)을 가지고 있다. 이러한 비정상 성장한 입자의 불규칙적인 형상의 관찰은 고상 젖음 이론의 직접적 증거가 된다.

이전 연구에서 석출물과 실제 방위가 적용된 모델을 적용하여 비정상 입자 성장 거동을 3D 적으로 관찰하였고, 이는 형상학적으로 실제와 유사할 것으로 예측되었다. 그러나 수 백 마이크로미터 이상으로 큰 비정상 결정립의 실제 형상을 관찰할 방법이 없어 실제 이미지를 확인할 수 없었다.

이번 논문에서 비정상 성장 결정립의 실제 형상을 확인하기 위하여 Robo-Met.3D 장비를 이용하여 규소강판의 serial sectioning 작업을 수행하였고, Avizo 프로그램을 이용하여 3-D 이미지로 구축되었다.

2-D 이미지에서 이미 확인되었던 아일랜드 결정립이나 페니슐라

결정립을 3-D 이미지상에서도 관찰하였고, 시뮬레이션을 통해 표면이 울퉁불퉁하고 불규칙적일 것이라는 예상과 동일하게 실제 결정립의 표면도 시뮬레이션 결과와 일치하였다. 또한, 고상 젖음 이론을 뒷받침할 직접적 증거를 말해주는 여러 가지 형상(wetting morphology)을 관찰하였다.

결과적으로 석출물과 실제 방위를 고려한 시뮬레이션 이미지와 실제 이미지가 동일하다는 것을 확인하였고, 이는 서브 입계에 의한 고상 젖음에 의해 비정상 입자 성장한다는 것을 확인할 수 있는 결과이다.

주요어: 방향성 전기강판, Fe-3%Si steel, Goss, serial sectioning, solid state wetting

학번: 2013-20623

목 차

초록 · i

목차 · iii

List of Figures · vi

List of Tables · ix

제 1 장 본 연구의 필요성 · · · · · · · · · · · · · · · · 1

제 2 장 이론적 배경 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 3

2.1 비정상입자성장 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 3

2.2 규소강에서 고스 입자의 선택적 성장 · · · · · · · · 5

2.3 서브 입계에 의한 고상젖음이론 · · · · · · · · · · · 7

2.4 고상젖음이론의 미세조직상의 증거 · · · · · · · · · 8

2.4.1 Island grain 과 Peninsular grain · · · · · · · · · 8

2.4.2 2 차원적 wetting morphology · · · · · · · · · 10

2.5 몬테 카를로 시뮬레이션을 이용한 비정상입자성장 · 12

2.5.1 시뮬레이션에 적용된 방위 정보 · · · · · · · · 12

2.5.2 Sub-boundary 를 가지는 비정상 입자 · · · · · 14

제 3 장 실험 방법 · · · · · · · · · · · · · · · · 15

3.1 실험목적 · 15

3.2 실험시편의 준비 · · · · · · · · · · · · · · · · 15

3.2.1 1 차 재결정과 2 차 재결정 열처리 · · · · · · 15

3.2.2 화학적 식각 및 마운팅 · · · · · · · · · · · · 16

3.2.3 Robo-Met.3D · · · · · · · · · · · · · · · · 16

3.2.4 3D 이미지 구축 · · · · · · · · · · · · · · · 19

제 4 장 결과 및 고찰 · · · · · · · · · · · · · · · 20

4.1 Goss grain 의 3 차원적 이미지 구축 · · · · · · 20

4.1.1 Goss grain 의 광학 현미경 사진 · · · · · · · 20

4.1.2 Goss grain 과의 3-D 구축 이미지 · · · · · 22

4.2 실제 Goss grain 과 시뮬레이션 비교 · · · · · · 26

4.2.1 Normal grain 비교 · · · · · · · · · · · · · 26

4.2.2 Abnormal grain 비교 · · · · · · · · · · · · 26

4.3 Wetting morphology · · · · · · · · · · · · · 29

4.3.1 음의 곡률을 가지는 Goss grain boundary · · 29

4.3.2 3 차원적 wetting morphology · · · · · · · 31

4.3.3 Island grain 과 peninsular grain · · · · · · 33

제 5 장 결론 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 34

제 6 장 참고문헌 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 35

Abstract · 37

List of Figures

Figure 1. Grain growth 모식도 (a) Triple junction이 움직이지 않을 때, (b) Triple junction이 움직일 때 · · · · · · · · · · · · · · · 6

Figure 2. 낮은 에너지에서 높은 에너지를 가지는 입계로 침투하는 모식도 · 7

Figure 3. Goss grain의 island grain과 peninsular grain · · · · · 9

Figure 4. Island grain과 Peninsular grain의 misorientation을 나타낸 EBSD 이미지 · 9

Figure 5. Quadruple junction을 따라 wetting한 3차원적 비정상입자의 2-D 모식도 (a) parallel (b) vertical · · · · · · 11

Figure 6. 2차원적 wetting morphology · · · · · · · · · · · · · 11

Figure 7. φ2-section ODF plot (a) Fe-3%Si steel 1차 재결정 시편의 실제 방위 (b) 시뮬레이션에 적용된 1차 재결정 방위 · · · · · · 13

Figure 8. Sub−boundary 를 적용하여 시뮬레이션한 비정상 입자 · 14

Figure 9. Hot press mounting · 15

Figure 10. Robo−Met.3D 자동박리 장비 · · · · · · · · · · · · · · 17

Figure 11. 3 차원 구축에 사용된 Goss grain 의 광학 현미경 사진 21

Figure 12. 실제 Goss 의 3−D 형상 (AGG 1) · · · · · · · · · · · 22

Figure 13. 실제 Goss 의 시편 표면부 확대 모습 · · · · · · · · · 24

Figure 14. 실제 Goss 의 3−D 형상 (a) 시편 표면부, (b) 시편 측면부, (c) 시편 안쪽 growth front 모습 · · · · · · · · · · · · · · · · · · 24

Figure 15. 실제 Goss 의 3 차원 형상 (AGG 2) · · · · · · · · · · 25

Figure 16. 실제 Goss 의 3 차원 형상 (AGG 3) · · · · · · · · · · 25

Figure 17. 정상 정상한 결정립 (a) MC 시뮬레이션, (b) 순차적 박리를 통해 구축된 Pure Fe 결정립 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 26

Figure 18. 비정상 성장한 결정립 (a) MC 시뮬레이션, (b) 순차적 박리를 통해 구축된 실제 결정립 · · · · · · · · · · · · · · · · · 27

Figure 19. MC simulation 에 나타나는 curved boundary (cross section) · 28

Figure 20. Goss grain 에 나타나는 curved boundary (cross section) · 28

Figure 21. 음의 곡률을 가지는 Goss grain boundary · · · · · · · 29

Figure 22. 2 차원 결정에서 교차하는 입계의 모양 · · · · · · · · 30

Figure 23. Fe-3% 규소강판의 1 차 재결정 미세 조직 · · · · · · 30

Figure 24. MC simulation 으로 구현한 3 차원적 wetting morphology · 31

Figure 25. Goss grain 의 표면 확대 모습 · · · · · · · · · · · · · 31

Figure 26. Solid state wetting 으로 자란 Quardruple junction · 32

Figure 27. Island grain 과 peninsular grain 의 3 차원 형상 · · · 33

List of Tables

표 1. 2 차 재결정 열처리 사이클 · · · · · · · · · · · · · · · · · 15

표 2. 순차적 박리 실험 조건 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 19

제 1 장 본 연구의 필요성

자성재료로서 사용되는 전기강판은 집합조직 제어를 통해 에너지 변환 효율을 높일 수 있다. BCC 구조를 갖는 철은 결정 방위에 따라 자화 정도가 다른 자기 이방성을 가지며, 여러 방위 중 [100]방향은 가장 자화가 잘 되는 방위이다. 따라서 대표적으로 변압기에 사용되는 방향성 전기강판의 경우 압연방향으로 [100] 방향으로 결정립을 정확하게 배열하는 것이 전기에너지 소모를 최소화하는 최적화된 집합조직이라고 할 수 있다.

1934 년 Goss 에 의해 MnS 석출물을 이용하여 규소 강판에서 (110)[001]방위를 가지는 결정립이 비정상 입자 성장하는 것을 발견하였고, 이것을 Goss 결정립 혹은 그 방위를 Goss 방위 등으로 부르게 되었다.

전기강판 제조 기술은 현재까지 많은 발전을 이루어 AlN, MnS 의 석출물을 이용하여 <100>방위로 배향된 결정립의 각도 편차가 ±3° 정도의 고자속밀도 방향성 전기강판(HGO) 제조가 가능해졌다. 하지만 Goss 결정립의 발견 이후, 약 80 년이 지난 지금 비정상 결정립의 형성 메커니즘에 대한 이해는 부족한 상태이며 비정상 입자 성장에 대한 다양한 해석들이 존재한다.

여러 대표적인 이론들 중, '서브 입계에 의한 고상 젖음 이론(sub-boundary enhanced solid state wetting)' 이 있다. 이 이론은 현재까지 Sub-boundary 의 관찰, 입계 방위 관계 조사를 통한 에너지분석 등을 통해 Goss 의 비정상입자성장을 설명하는 주요한 메커니즘으로써 검증되어 왔다. 이와 더불어 Goss grain 이 가지고 있는 여러 미세조직적 특징은 고상 젖음 이론에 대한 중요한 증거로 제시

되고 있다. 하지만 이러한 미세조직적 관찰은 2 차원적 평면에 나타나는 모습으로 한정이 되어 있어서 보는 각도에 따라 실제와 다르게 보일 수 있다는 한계를 가지고 있었다.

또한, 현재까지 시뮬레이션을 통한 3 차원 형상 관찰은 이루어지고 있으면서도 사실상 실제 Goss grain 의 실제 형상이 어떨 것인지에 대한 확인은 어려운 상황이었다. 따라서 Goss 의 3 차원적 형상 관찰은 Goss grain 만이 가지는 특이한 형상들을 2 차원적 한계 없이 정확하게 관찰을 하고, 시뮬레이션을 통해서만 보았던 실제 Goss 의 3 차원적 형상을 최초로 관찰을 하였다는 것에 의의가 있다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 비정상입자성장

냉간 가공된 금속을 가열하면, 회복을 일으키며 변형이 되지 않은 새로운 결정립이 생성되어 성장하기 시작함으로써 재결정구조가 형성된다. 이러한 현상을 통상 재결정 또는 2 차 재결정과 구분하여 1 차 재결정이라고 부르며, 1 차 재결정의 주요한 구동력은 냉간 가공 동안 축적된 변형에너지이다. 따라서, 새로운 결정립의 성장으로, 변형된 영역이 변형이 되지 않은 영역으로 바뀜으로써, 금속의 전체적인 내부 에너지가 감소하게 된다. 일반적으로 한 재료 내에 결정립들은 같은 열처리 과정을 거칠 때 비슷한 결정립 크기를 갖는다. 그리고 이러한 거동을 보이는 것을 정상입자성장이라고 한다.

반면 결정립 성장시 몇몇 결정립들만이 선택적으로 큰 직경을 가지며 자라는 현상이 있다. 이는 비정상입자성장 혹은 2 차재결정, 불연속 결정립 성장이라고도 불린다. 비정상 결정립은 빠른 속도로 주변의 작은 결정립들을 소모하며 자라며, 전체가 비정상 결정립으로 덮일 때까지 자라게 된다.

이러한 비정상입자성장은 Cu 합금[1], Zr 합금[2,3], 스테인레스 강판[4,5], Ni 합금[6-8], Al 합금[9] 등 다양한 합금에서 발견되며, 대부분의 경우에는 재료의 균일한 물성에 악영향을 끼치기 때문에 그러한 재료에서는 비정상입자성장을 제어하는 것이 중요하다.

전기강판으로 사용되는 Fe-3%Si steel 에서 또한 비정상입자성장이 일어나고, 그 생성 메커니즘에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 하지만

다른 재료들과 다르게 Fe-3% Si steel 에서는 비정상입자성장에 따른 물성 향상에 대한 연구가 진행되고 있다. 그 이유는 다음과 같다. 첫째, {110}<100>인 특별한 방위를 가지는 결정립만이 비정상입자성장을 일으킨다. 둘째. 특별히 Goss 방위, Goss 결정립이라고 부르는 {110}<100>방위는 전기강판의 자성 특성에 이로운 영향을 준다.

철은 자기이방성을 가지고, <100>방향으로의 자화 용이 방향을 갖기 때문에 변압기에 사용되는 방향성 전기강판의 경우 압연방향으로 Goss texture 를 만들어 주면 변압기에 자화되는 방향으로 <100>방향이 놓이게 된다. 따라서 방향성 전기강판의 제조시에는 Goss texture 형성이 제품의 특성과 품질을 결정하는 가장 중요한 요인이 되며, 전기강판 제조 기술은 현재까지 많은 발전을 이루어 AlN, MnS 의 석출물을 이용하여 <100>방위로 배향된 결정립의 각도 편차가 ±3° 정도의 고자속밀도 방향성 전기강판(HGO) 제조가 가능해졌다. 하지만 Goss 결정립의 발견 이후, 약 80 년이 지난 지금 비정상 결정립의 형성 메커니즘에 대한 이해는 부족한 상태이며 비정상 입자 성장에 대한 다양한 해석들이 존재한다.

2.2 규소강에서 고스 입자의 선택적 성장

Fe-3%Si steel 에서 Goss 입자만이 선택적으로 성장하는 요인에 대해 설명하기 위해 여러 연구그룹에서는 Goss 입자만이 빠르게 성장할 수 있는 특징에 대해서 발표해 왔다. 대표적으로 J.Harase[10]는 Σ 5~Σ 9 boundary(Coincidence site lattice: CSL boundary)의 높은 입계 이동도에 의한 Goss grain 의 비정상 성장 모델을 제안하였다. 반면, Y.Hayakawa and J.A.Szpunar[11]는 Goss grain 에 CSL boundary 가 아닌 고경각 입계가 높은 입계 이동도를 가진다고 주장하였다. 또한, Ushigami[12]는 Goss grain 의 $\Sigma 9$ boundary 가 낮은 에너지를 가지며, 석출물의 pinning force 를 다른 결정립들보다 극복하며 성장할 수 있다고 하였다. 위 이론들은 공통적으로 빠른 성장 입계의 빠른 이동도와 특정 방위의 낮은 에너지만으로 설명했으나, 그 설명에는 한계점을 가진다.

Grain boundary velocity 는 결정립의 이동도와 곡률에 의해 결정되며 곡률은 Triple junction 의 Force balance 에 의해 결정된다. 곡률을 가지는 입계는 곡률의 중심방향으로 성장하며 곡률이 모두 회복되면 곡률에 의한 성장 구동력은 '0' 이 된다. 따라서 그림 1 의 (a)와 같이 Triple junction 이 움직이지 않으면 곡률이 모두 회복된 평형상태의 입계는 Triple junction 에서 120°를 가지면서 더 이상 자라지 않게 된다. 그러므로 비정상입자성장처럼 결정립이 지속적인 성장 구동력을 갖는다는 것은 곡률의 회복보다 빠르게 Triple junction 의 이동이 일어난다는 것을 의미한다(그림 1(b)). 따라서 Goss 결정립의 선택적 비정상입자성장을 설명하기 위해서는 반드시 Triple junction 의 이동을

증가시키는 요인에 대해서 이야기해야 할 것이다. 결과적으로 단순히 Goss 입계의 이동도가 아닌 Triple junction 의 이동을 빠르게 해주는 무엇인가가 Goss grain 내부에 존재해야 할 것이다.

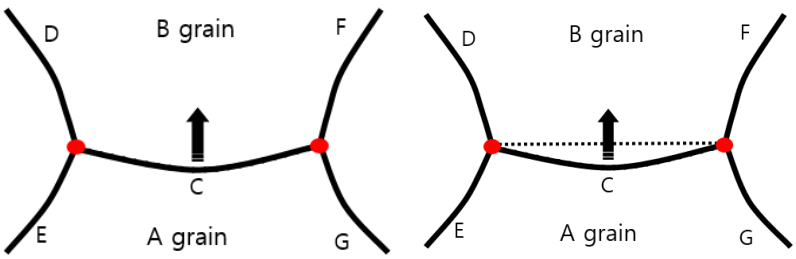
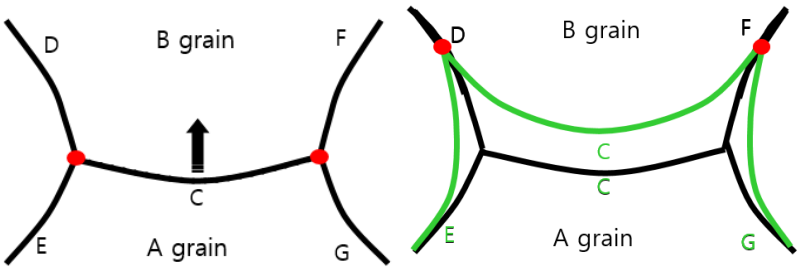


그림 1. (a) Triple junction 이 움직이지 않을 때



(b) Triple junction 이 이동할 때

입계이동속도(v)=이동도(M)*구동력
구동력=grain boundary stiffness*curvature

2.3 서브 입계에 의한 고상젖음이론

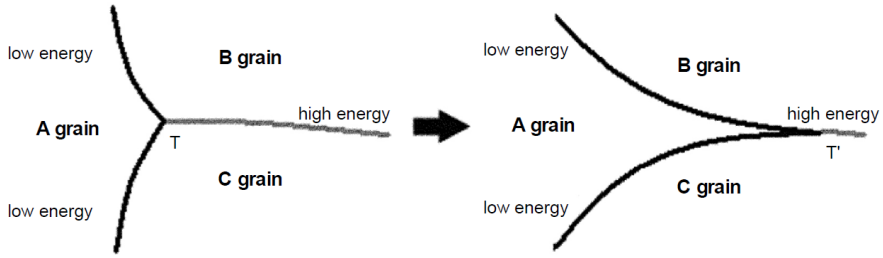


그림 2. 낮은 에너지를 가지는 입계가 높은 에너지를 가지는 입계로 침투하면서 성장하는 모식도 [13]

시편 내부에 존재하는 결정립계는 내부에너지를 증가시키는 요인이다. 따라서 grain boundary migration 을 통해 결정립이 성장하는 것은 결국 입계 면적을 감소시키면서 전체 내부에너지를 줄이는 과정이다. 그림 2 는 $\gamma_{AB} + \gamma_{AC} < \gamma_{BC}$ 일 때, triple junction 에서 높은 에너지를 가지는 입계로 낮은 에너지를 가지는 입계가 침투하면서 triple junction 이 이동하게 되는 모식도이다. 결과적으로 이러한 과정을 통해 입계에너지를 줄이면서 계속해서 성장해 나갈 것이다. 이러한 에너지에 의한 입계 침투 현상을 고상젖음(Solid-state wetting)이라고 한다.

Goss 결정립 내부에는 이러한 wetting 가능성을 높여주는 sub-boundary 가 존재한다. Sub-boundary 는 1°이내의 미세한 misorientation 을 가지며, boundary energy 또한 굉장히 낮다. 따라서 결정립 내부에 sub-boundary 가 있게 되면 결정립 주변의 입계(기지조직)보다 극도로 낮은 에너지를 갖게 되면서 wetting 이 일어나게 되고, 이를 sub-boundary enhanced solid state wetting 이라고 한다.

2.4 고상젖음이론의 미세조직상의 증거

Goss 결정립은 정상성장입자와는 다르게 매우 특이한 미세조직들을 가지고 있다. 첫 번째, island grain 과 peninsular grain 이라고 하는 기지조직을 결정립 내부에 가지고 있다. 두 번째, triple junction line 을 따라 자란 wetting morphology 를 가지고 있다. 따라서, 이러한 morphology 는 wetting 방향에 수직한 단면을 보면, 기지조직과 만나는 면이 3 면, 4 면이 되는 경우에도 입계 곡률이 음의 곡률을 갖게 되며, 이 또한 강력한 wetting 의 증거이다.

2.4.1. Island grain 과 Peninsular grain

Goss 결정립 내부에는 island grain 과 peninsular grain 이 존재한다. 그림 3 에 Goss grain 내부에 고립되어 있는 island grain 과 기지조직에서 Goss grain 내부로 반도모양으로 나와있는 peninsular grain 이 표시되어 있다. 이러한 grain 들은 비정상 입자만이 가지는 특이한 형상이고, 이에 대한 해석이 비정상입자의 성장 메커니즘을 설명할 수 있을 것이다.

그림 4 는 island 와 peninsular grain 의 방위를 표시해 놓은 EBSD 이미지다. EBSD 이미지를 보면 island grain 과 peninsular grain 모두 15°이하의 misorientation 을 가지는 소경각입계를 가지는 것을을 알 수 있다. Misorientation angle 이 작을수록 주변 grain 과의 낮은 에너지 관계를 갖기 때문에 결과적으로 이러한 grain 들도 wetting 을 거친 후 남겨진 low energy grain boundary 라는 것을 알 수 있다.

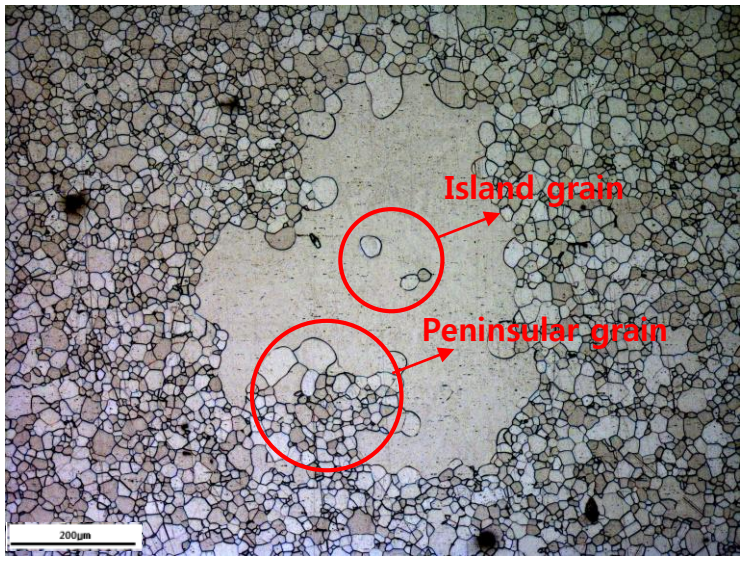


그림 3. Goss grain 의 Island grain 과 Peninsular grain

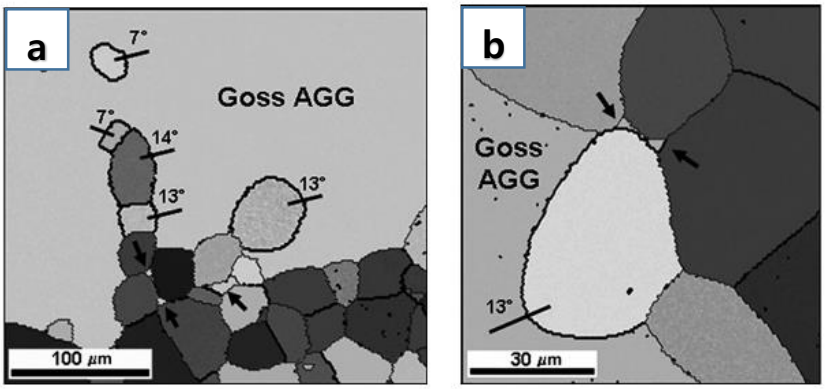


그림 4. Island 와 Peninsular grain 의 misorientation 을 나타낸 EBSD 이미지 [14]

2.4.2. 2 차원적 wetting morphology

그림 5 는 Phase field model(PFM) 시뮬레이션을 이용하여 구축한 비정상입자의 wetting 모습이다. Grain A 가 Grain B, C, D 와 만나는 quadruple junction을 따라 wetting한 모습이 그림5(c)에 나타나 있다. 그리고 이 형상을 각각 wetting 방향에 평행하게 자른 모습, 수직하게 자른 모습이 그림 5(b), (d)에 각각 나타나 있다. Wetting 의 결과, 비정상입자의 growth front 는 quadruple junction 에서 triple junction 을 따라 자란다. 한 가지 특이한 점은 그림 5(d)를 보면, grain A 가 grain B, C, D 와 접하고 있는 grain boundary 가 모두 음의 곡률(negative curvature)를 가지고 있다는 점이다.

이러한 음의 곡률을 갖는 미세조직은 실제 Goss grain 을 관찰해 보면 쉽게 나타나게 된다. 그림 5(b)의 실제 형상을 관찰한 SEM 사진은 그림 6 에서, 그림 5(d)의 실제 형상은 그림 4(b)에서 관찰할 수 있다.

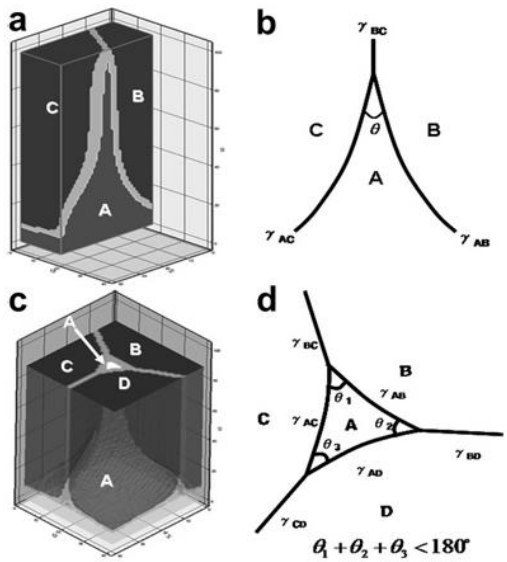


그림 5. Triple junction 을 따라 wetting 한 3 차원적 비정상입자의 2 D section 모식도(a) parallel (b) vertical [14]

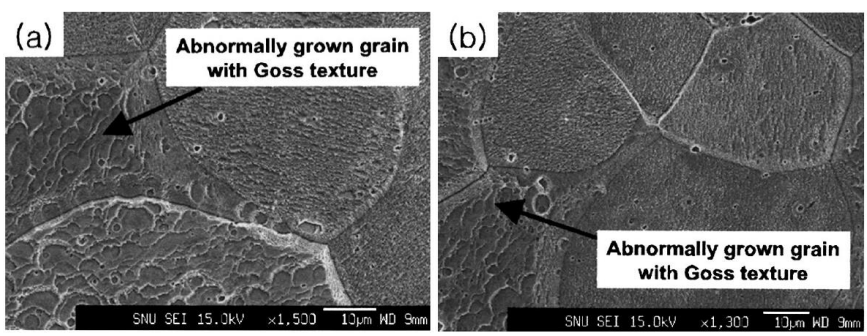


그림 6. 2 차원적 Wetting morphology [15]

2.5 몬테 카를로 시뮬레이션을 이용한 비정상 입자 성장

앞 절에서는 비정상입자가 triple junction line 을 따라 자라는 모습을 PFM 시뮬레이션을 이용하여 보여주었고, 이에 따라 나타나는 wetting morphology 를 scanning electron microscope (SEM)상에서 관찰하였다.

그렇다면 sub-boundary 가 존재하는 조건에서, 실제와 비슷한 형상을 가지면서 3 차원적인 성장을 일으킬 것인지를 확인해보기 위해 몬테 카를로 시뮬레이션(Monte carlo simulation: MC simulation)을 이용하여 비정상 입자 성장을 실험해 보았다.

2.5.1 MC simulation 에 적용된 방위 정보

그림 7(a)는 Fe-3%Si steel 시편의 두께 방향으로 1/8 정도를 갈아낸 후 관찰한 1 차 재결정 방위에 대한 φ2-section ODF(orientation distribution function) plot 이다. 그림 7(b)는 시뮬레이션에 적용된 ODF 이다. 그림 7 은 시뮬레이션에 적용된 방위 정보가 실제 시편에 나타난 방위 정보와 유사하게 적용되었다는 것을 의미한다.

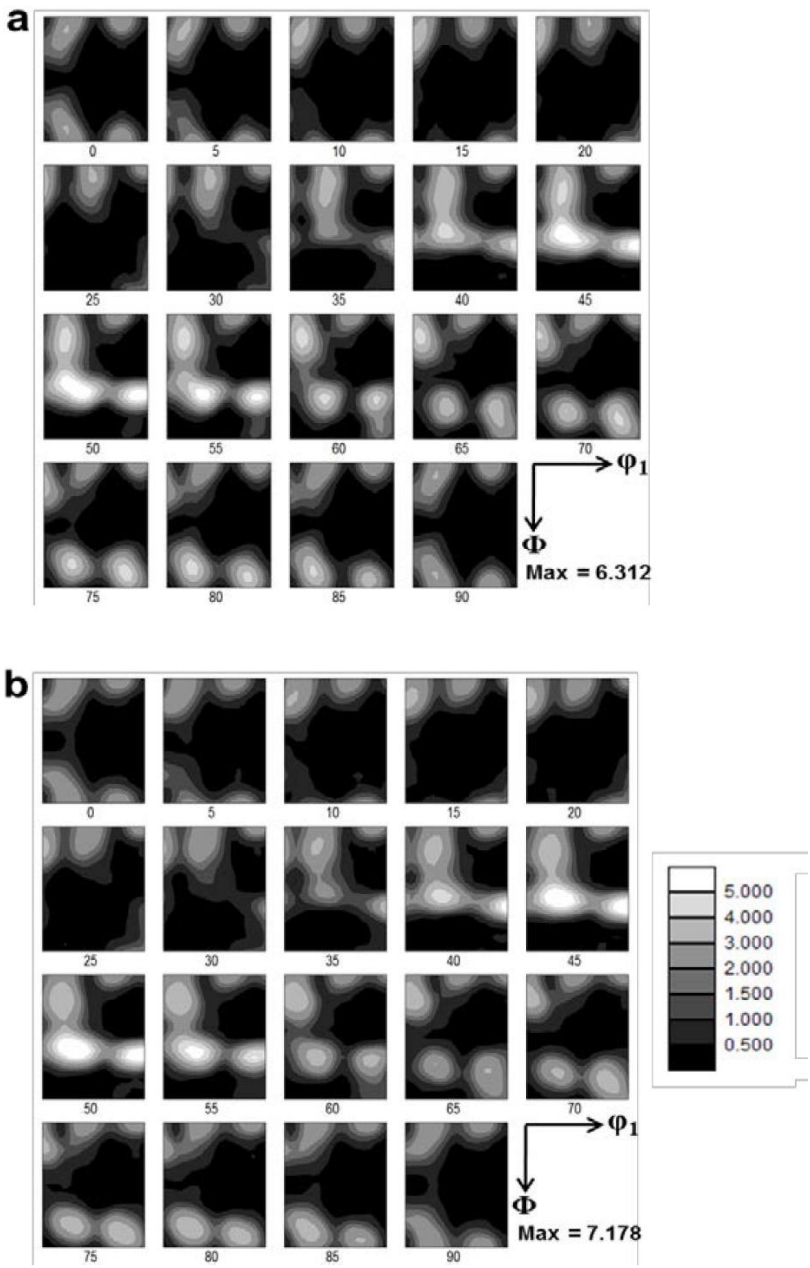


그림 7. φ2-section ODF plot (a) Fe-3%Si steel 1 차 재결정 시편의 실제 방위 (b) 시뮬레이션에 적용된 1 차 재결정 방위

2.5.2 Sub-boundary 를 가지는 비정상 입자

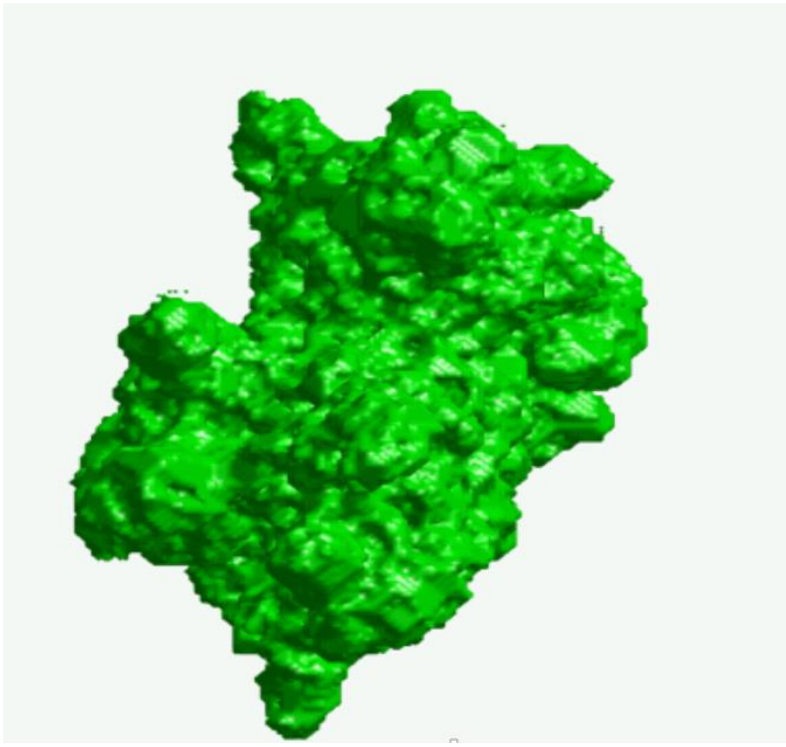


그림 8. Sub-boundary 를 적용하여 시뮬레이션한 비정상 입자

그림 8 은 실제와 비슷한 ODF 가 적용되었고, 결정립 내부에 sub-boundary 가 존재할 때 비정상 입자 성장을 일으킨 결정립의 모습이다. Sub-boundary 가 존재할 때, 비정상입자성장이 일어난다는 것을 그림 8 을 통해 알 수 있고, 형상적인 측면에서 전체적으로 irregular 한 형상을 가지면서 매우 울퉁불퉁한 표면을 가지고 있는 것을 볼 수 있다.

제 3 장 실험방법

3.1 실험 목적

이 실험의 목적은 순차적 연마 방법을 통해 Goss grain 의 3 차원적 이미지를 구축하고, Goss 입자의 wetting morphology 를 3 차원적으로 관찰하는 것이다. 이로써 Sub-boundary 에 의한 solid state wetting 이 Goss grain 의 주요 성장메커니즘으로 작용한다는 것을 확인하는 것이다.

3.2 실험 시편의 준비

3.2.1. 1 차 재결정과 2 차 재결정 열처리

두께 300μm 의 Fe-3%Si 냉간 압연 시편은 회복 및 1 차 재결정을 위해 850°C 에서 150s 열처리 과정을 거쳤다. 열처리가 완료된 1 차 재결정 시편은 2 차 재결정을 위해 다음과 같은 추가적인 열처리를 실시하였다.

	승온속도	목표온도	유지시간	냉각	분위기
1	5°C/min	1050°C	5min	상온	수소
2	5°C/min	1070°C	5min	상온	수소
3	5°C/min	1080°C	5min	노냉	수소

표 1. 2 차 재결정 열처리 사이클

다양한 크기와 모양을 갖는 비정상 성장 입자 획득을 위해 임의의 세 온도를 선택하여 2 차 재결정 열처리를 수행하였고, 냉각은 상온으로 냉각 혹은 노냉 등의 방법으로 실시되었다. 온도와 냉각법에 따라 (110)[001]방위를 가지는 Goss grain 만이 선택적으로 비정상 성장한다는 것은 변함이 없다.

3.2.2 화학적 식각 및 마운팅

그림 9. Hot press mounting

2 차 재결정이 완료된 시편은 macro etching 을 통하여 비정상 성장한 grain 의 위치 및 크기를 확인하였다. Macro etching 은 35~37% HCl 용액을 hot plate 에서 100 도 이상으로 끓인 후, 10 초에서 20 초 정도를 담가 눈으로 grain 을 확인할 수 있을 때까지 표면을 부식시키는 방법이다. 에칭 후 시편 표면에 미세한 matrix Grain 은 부식이 되어 보이지 않지만 mm 단위로 큰 비정상 성장한 입자들은 눈으로 그 크기와 위치를 쉽게 확인할 수 있다.

에칭 후 직경 1mm 이하 크기의 선별된 grain 들은 Durston heavy duty guillotine shear 절단공구를 이용하여 5mm x 5mm 크기로 절단되고, 마운팅 되었다. 그림 9 는 실험에 사용된 Hot press mounting 기계이다. 마운팅 직경은 1 inch 이지만 직경 축소를 위해 17mm 까지 둘레를 갈아주었고, 이를 통해 serial sectioning 동안의 단계별 폴리싱 시간을 단축할 수 있었다.

3.2.3 Robo-Met.3D

미국 UES 사의 Robo-Met.3D 는 순차적 연마(Serial sectioning) 자동화 장비로서 3 차원적인 재료의 미세구조 해석을 통해 입자, 입계, 석출물, 기공, 미세구조 등의 미세조직적 관찰 및 해석을 용이하도록 하게 한 장비이다. 이 장비 하나로 시편연마 ➔ 세척 ➔ 에칭 ➔ 세척 ➔ 건조 ➔ OM 이미지 획득까지 자동으로 가능하며, 획득한 2D 이미지는 Avizo Fire 7 프로그램을 이용하여 3 차원 이미지를 구축 및 시각화하였다.

그림 10. Robo-Met.3D 자동박리 장비

[자동 4 단계]

- **자동 박리**

  단계별 박리 두께는 폴리싱 판의 종류, 시간, 하중으로 조절이 가능하며, 최소 0.2um 에서 최고 9.5mm 까지 가능하다. 시편 크기는 최대 50.8mm 까지 가능하다.

- **시편 세척 및 건조**

  세척은 흐르는 물 또는 에탄올로 가능하며, 세척 시간, 유량 등을 조절할 수 있다. 건조는 압축된 공기를 이용하여 실시된다.

- **화학적 식각**

  화학적 식각은 초음파 세척기 안에서 dipping 하여 진행되며, dipping 시간은 최소 3 초부터 조절 가능하다.

- **이미지획득**

  에칭 및 건조까지 모두 완료된 시편은 광학현미경으로 옮겨지며, 자동 포커스 기능을 이용하여 박리 두께를 자동으로 측정하여 데이터화한다. 박리 두께가 일정하지 않을 때에도 매 단계별 정확한 두께를 저장된 데이터를 통해 알 수 있다.

순차적 박리(Serial sectioning) 실험 조건	
소재	Fe-3%Si steel
하중(N)	15
연마 용액	1um diamond suspension & Blue lubricant
단계별 두께	1.5~2μm
에칭 용액	에탄올 + 5% 질산
세척	에탄올

표 2. 순차적 박리 실험 조건

실험에 사용된 규소강판은 물에 굉장히 취약하여 물로 세척했을 때, 이미지에 오염이 상당부분 관찰되었다. 따라서, 반드시 에탄올을 바탕으로 한 에칭 용액과 세척을 실시하여야만 한다.

3.2.4 3D 이미지 구축

광학 현미경으로 획득된 100 여장의 2D 이미지는 Avizo Fire 7 프로그램을 이용하여 3 D 로 구축되었다.

<3D 이미지 구축 단계>

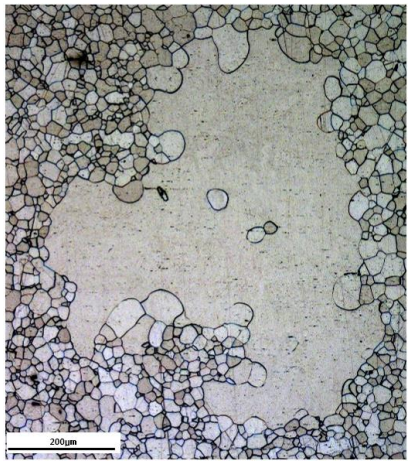
2D 이미지 ➔ 이미지 정렬(Align) ➔ Crop ➔ Smoothing ➔ Segmentation ➔ 이미지 필터링 ➔ 3D view

제 4 장 결과 및 고찰

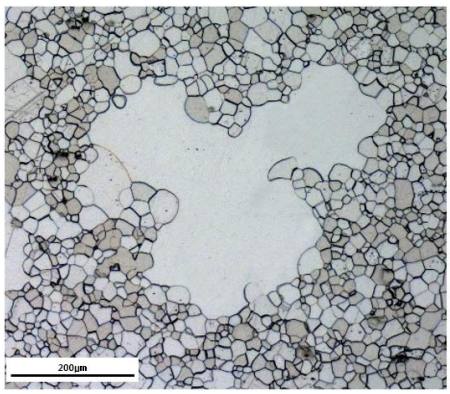
4.1 Goss grain 의 3 차원 이미지 구축

4.1.1 Goss grain 의 광학 현미경 사진

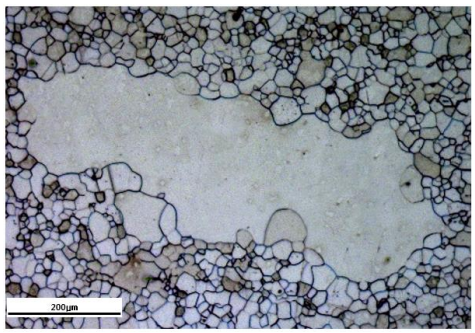
그림 11 은 실험에 사용된 Goss grain 들의 광학 현미경 사진이다. 각각의 grain 들은 각기 다른 2 차 재결정 판에서 추출된 grain 들이다. 비정상 성장한 입자의 미세조직을 관찰해 보면 어떠한 결정립도 동일한 모양을 갖고 있지 않고, 그 형상이 매우 불규칙하다는 특징이 있다. 이렇게 선택된 grain 들은 표면에서부터 1.5~2.187μm 두께로 순차적 연마되었다. 각각의 연마 두께는 (a)는 2.187 μm, (b)는 1.62 μm, (c)는 1.501 μm 이고, 각각의 grain 은 다음 절부터 (a)는 AGG1, (b)는 AGG2, (c)는 AGG3 이라고 구별하기로 한다. Goss grain 은 기지 조직만 남아있을 때까지 두께방향으로 약 100 여장이 연마되었다.



(a)



(b)



(c)

그림 11. 3 차원 구축에 사용된 Goss grain 의 광학 현미경 사진

(a) AGG 1, (b) AGG 2, (c) AGG 3

4.1.2 Goss 의 3-D 구축 이미지

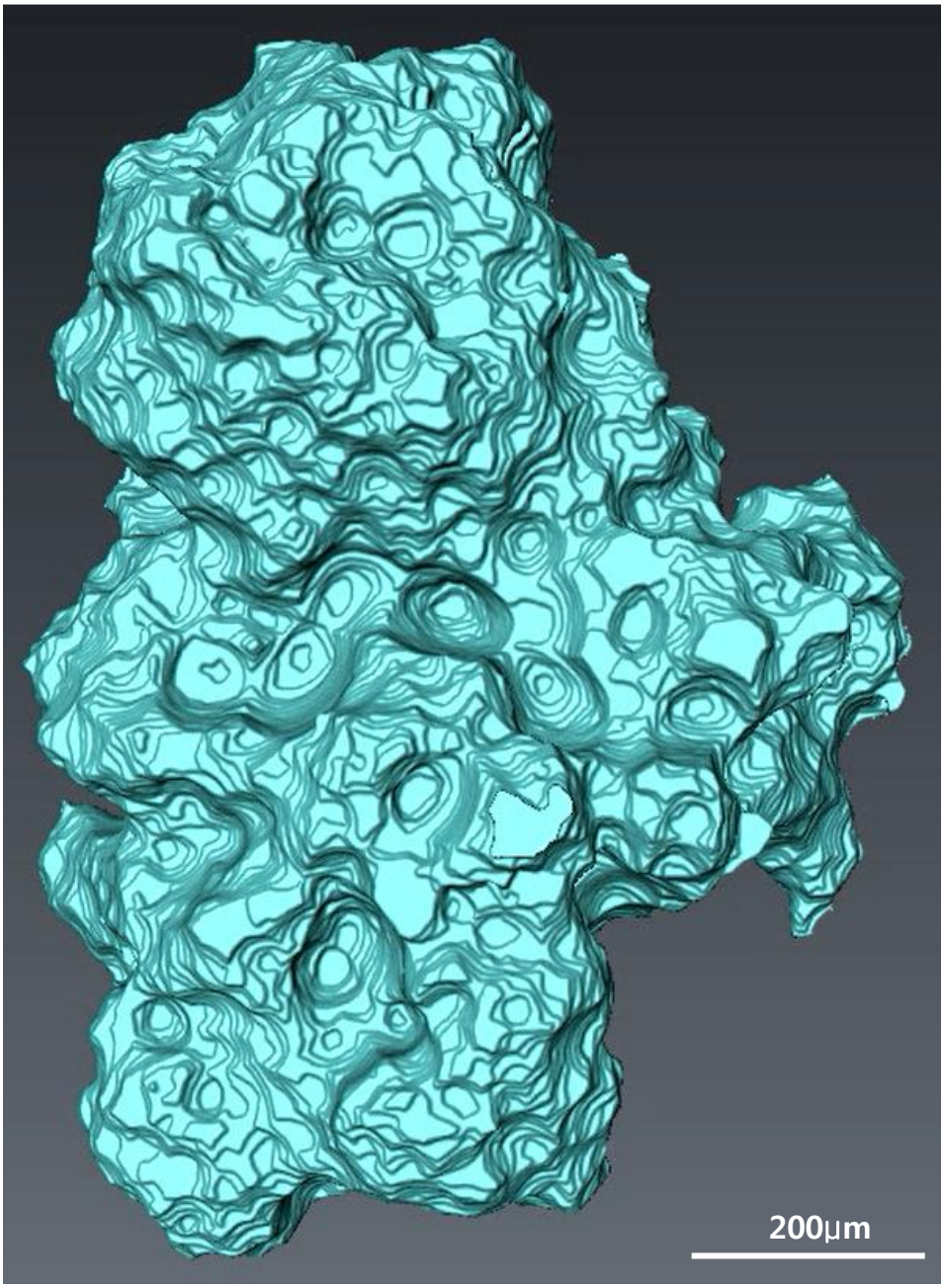


그림 12. 실제 Goss 의 3-D 형상 (AGG 1)

Robo-Met.3D 를 이용하여 얻어진 약 100 여장의 serial sectioning 이미지를 Avizo Fire 7 을 이용하여 3 차원 구축하였다. 그림 12 는 AGG 1 의 serial sectioning 이미지를 3 차원 구축한 모습이다. 각 단계별 Slice 간격은 2.187μm 이고, 결정립 두께는 약 186 μm 이다. 반면에, 결정립 직경은 약 1mm 정도이다.

Goss 결정립은 두께방향으로의 성장속도가 느리고, 시편 표면부의 빠른 2-D 성장으로 인해 쐔케이크 형상으로 자라는 특징이 있다. 시편 표면 직하에서 자라기 시작한 Goss 결정립은 시편 표면부와 맞닿아 성장을 하면서 절단면처럼 나오게 되어 그림 13 과 같은 모습을 지니게 된다. 그림 14 는 Goss 결정립의 측면부로서 Goss grain 의 불규칙적이고 거친 표면 특성을 보여준다. Goss 결정립은 울퉁불퉁한 표면 특성뿐 아니라, 형상 자체도 매우 불규칙적이어 보인다. 그림 17 의 평평하고 다각화된 정상 성장 입자 이미지를 보면 이러한 현상은 굉장히 흥미롭다. Goss grain 의 이러한 흥미로운 형상은 그림 11(b)와 (c)의 AGG 2 와 AGG 3 을 3 차원 구축한 이미지(그림 15, 16)에서도 나타난다.

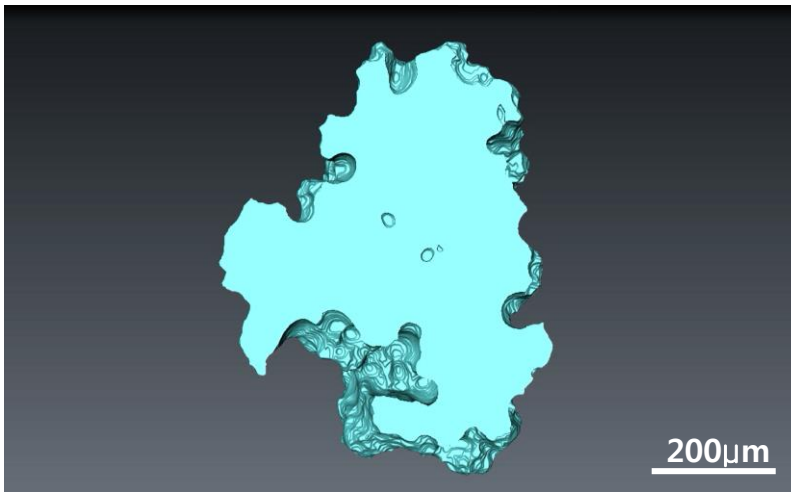
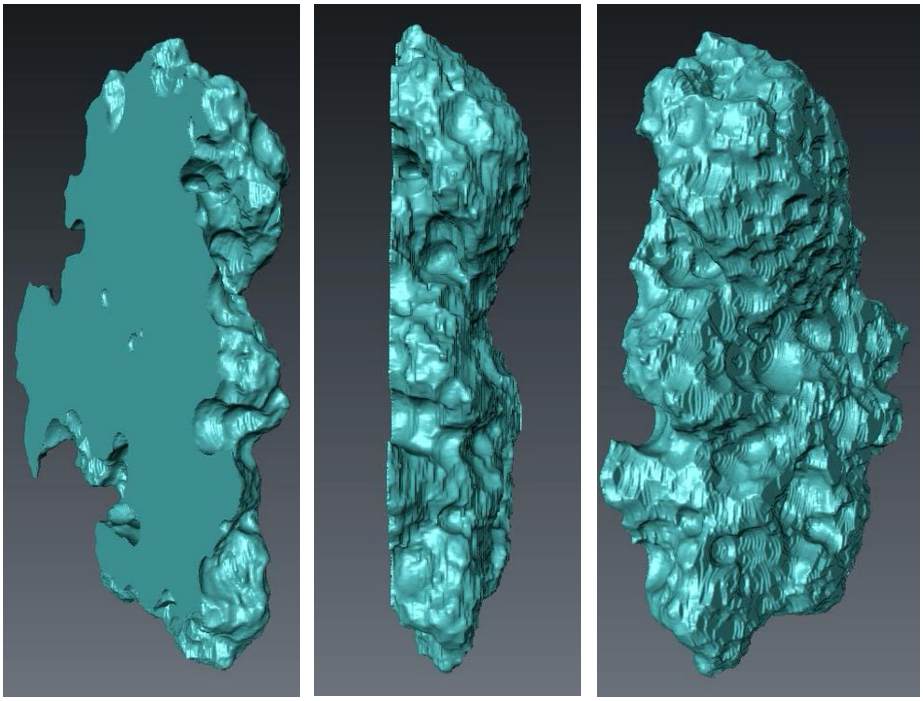


그림 13. 실제 Goss 의 시편 표면부 확대 모습



(a) (b) (c)

그림 14. 실제 Goss 의 3-D 형상 (a)시편 표면부, (b) 시편 측면부, (c) 시편 안쪽 growth front 모습

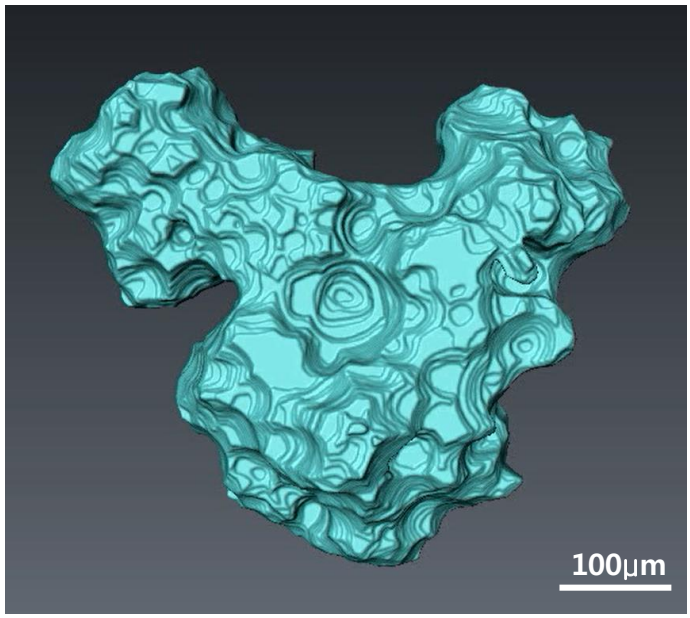


그림 15. 실제 Goss 의 3 차원 형상 (AGG 2)
1.62 μm per slice

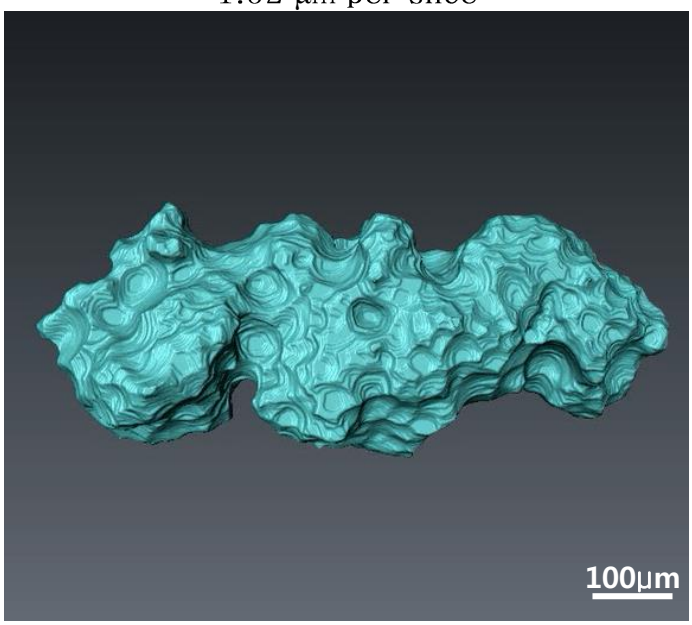


그림 16. 실제 Goss 의 3 차원 형상(AGG 3)
1.501 μm per slice

4.2 Goss grain 과 시뮬레이션 비교

4.2.1 Normal grain

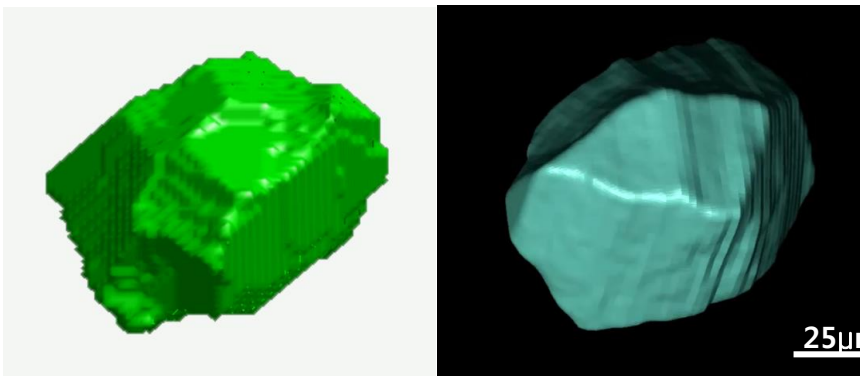


그림 17. 정상 성장한 결정립 (a) MC 시뮬레이션,
(b) 순차적 박리를 통해 구축된 Pure Fe 결정립

그림 17 은 MC simulation 과 순차적 연마를 통해 구축된 정상 성장 결정립의 모습이다. 그림 17(b)에 사용된 결정립은 정상 성장을 한 Pure Fe 의 결정립 중 하나를 구축한 이미지이다. 정상 성장을 한 결정립은 시뮬레이션 결정립과 공통적으로 주변 결정립과 만나는 면이 매우 평평하고 고르다.

4.2.2 Abnormal grain

Goss grain 의 불규칙적인 3 차원적 형상은 그림 18 (a)와 같이 MC 시뮬레이션으로 구축한 이미지에서도 동일하게 나타난다. 시뮬레이션은 실제 방위를 고려한 모델로서 Orientation distribution function(ODF)이 실제와 가깝게 적용되었다. 또한 AGG grain 내부에 sub-boundary 가 존재하는 조건에서 실시한 시뮬레이션이다. 이러한 시뮬레이션 이미지와 Goss grain 의 구축 이미지는 울퉁불퉁한 표면과

불규칙적인 형상을 보았을 때 굉장히 유사함을 알 수 있다. 표면의 형상의 유사성은 비정상 성장 입자의 boundary 가 curved boundary 를 갖기 때문인 것으로 설명되는데, 이는 그림 19 와 그림 20 을 관찰함으로써 확인할 수 있다.

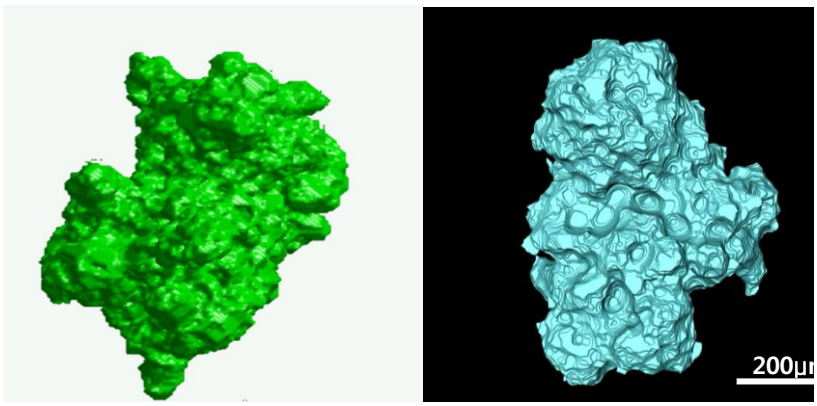


그림 18. 비정상 성장한 결정립 (a) MC 시뮬레이션,
(b) 순차적 박리를 통해 구축된 실제 결정립

그림 19 는 시뮬레이션으로 얻어진 이미지를 Avizo 를 이용하여 3D 구축한 이미지를 cross section 한 그림이다. 그림 20 은 AGG1 의 결정립의 한 부분을 cross sectioning 한 이미지이다. 두 그림을 비교해 보면, 시뮬레이션 이미지와 실제 Goss grain 모두 움푹하게 패인 부분이 동일하게 관찰이 되는 것을 알 수 있고, 이는 Goss grain 의 비정상 성장이 sub-boundary enhanced solid state wetting 에 의해 일어난 것임을 말해주는 결과이다.

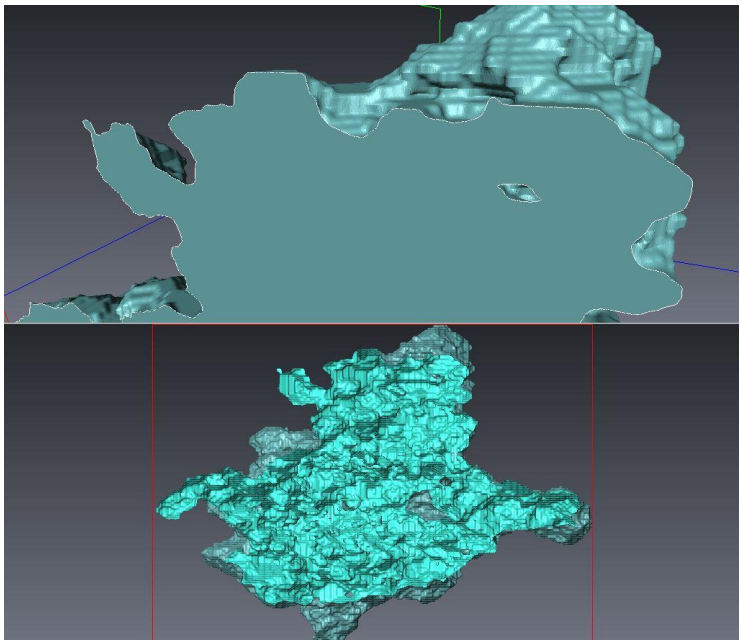


그림 19. MC simulation 에 나타나는 curved boundary (cross section)

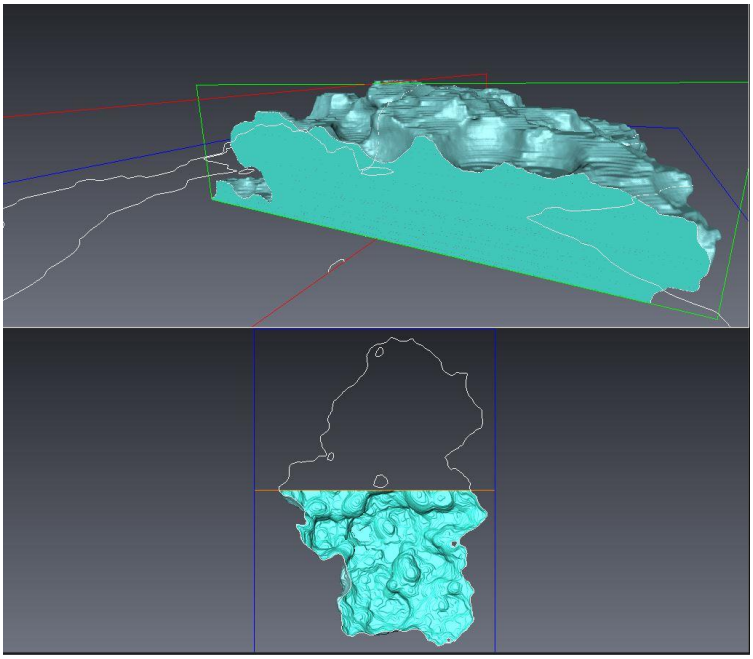


그림 20. Goss grain 에 나타나는 curved boundary (cross section)

4.3 Wetting morphology

Goss grain 의 표면부를 자세히 관찰해보면 움푹하게 들어간 부분이 존재한다. 이러한 형상은 기지조직과 만나는 Goss 결정립계가 음의 곡률(negative curvature)을 가지기 때문에 나타나는 형상이다. 이러한 곡률의 형성은 triple junction 과 quadruple junction 의 이동에 의해 만들어진 것이다.

4.3.1. 음의 곡률을 가지는 Goss grain boundary

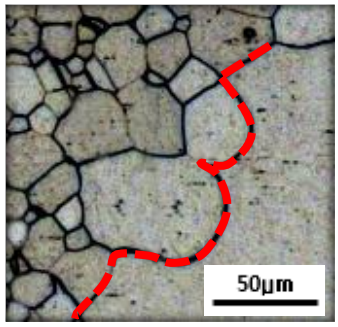


그림 21. 음의 곡률을 가지는 Goss grain boundary

Goss grain 및 비정상성장입자의 한 가지 특이한 미세조직적 특징은 비정상성장입자 곡률 대부분이 음의 곡률을 나타낸다는 점이다. 그림 21 은 그림 11 에 나타나 있는 Goss grain의 한 부분을 확대한 이미지이다. 음의 곡률을 가지는 grain boundary 란 그림 21 에 빨간색 점선으로 표시된 부분을 말한다. 주변 결정립에 비해 크게 성장한 한 결정립이 음의 곡률 결정립계를 갖는 것은 놀랍지 않을 수 있다. 왜냐하면 그림 22 를 보면 한 결정립이 7 개 이상의 결정립과 만나고 있을 때, 주변 결정립이 음의 곡률을 갖는 것은 정상입자성장에서도 나타나는 일반적인 형상(그림 23)이기 때문이다. 하지만 만일 결정립 성장시에 triple junction 이 움직이지 않는다면 결정립 성장 속도는 점차 감소할 것이다. 따라서 Goss 결정립 성장의 경우, 빠른 성장 속도를 위해서는 빠른 triple junction 이동이

필수적임을 의미한다. 그러므로 Goss 결정립의 빠른 성장속도는 mobility 에 의한 것이 아니라, triple junction wetting 에 의해 설명되어야 할 것이다.

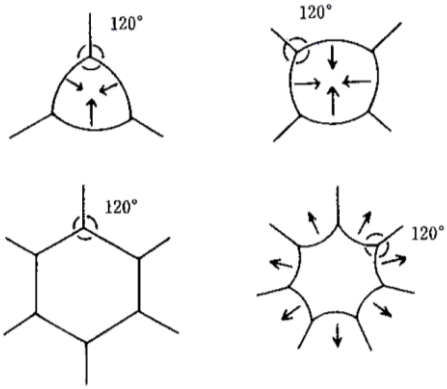


그림 22. 2 차원 결정에서 교차하는 입계의 모양, 여기서 화살표는 결정립 성장시 입계가 이동하는 방향을 나타냄 [16]

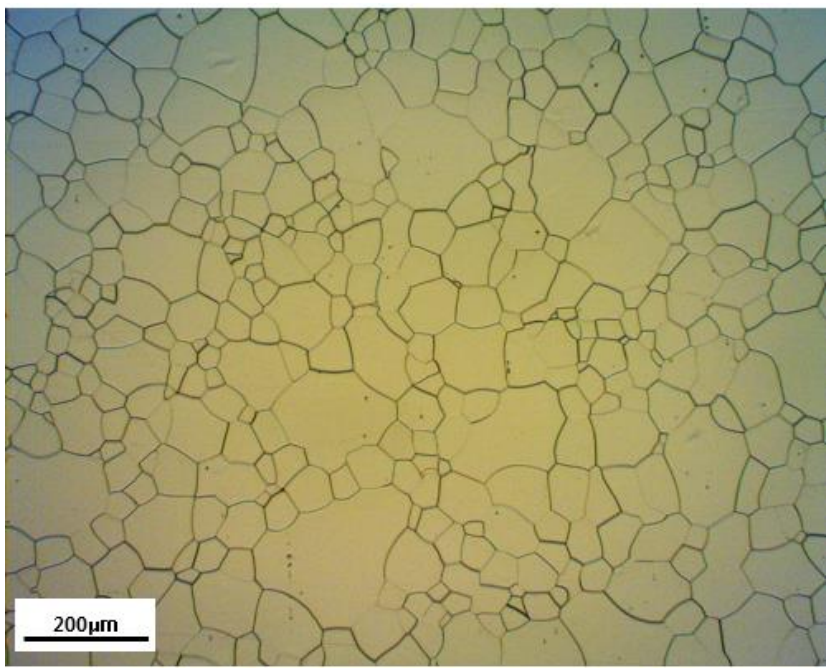


그림 23. Fe-3% 규소강판의 정상 성장 미세 조직

4.3.2. 3 차원적 wetting morphology

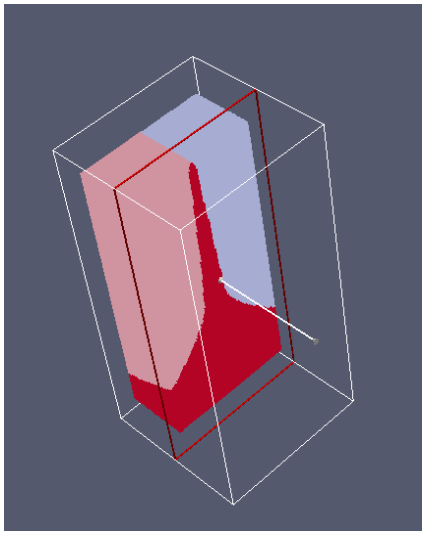


그림 24. MC simulation 으로 구현한 3 차원적 wetting morphology

Goss 표면 형상은 굴곡 입계와 면으로 이뤄져 있다. 이러한 굴곡 입계와 면 자체는 triple junction 이나 quadruple junction 을 따라 자란 wetting morphology 에 의한 것이다. 그림 24 는 MC simulation 으로 구현한 3 차원적 wetting morphology 의 모습이다. 그림에서 보는 것처럼 wetting 이 일어남에 따라 quadruple junction 은 뾰족하게 튀어나온 형상을 갖는 것을 볼 수 있다. 이러한 형상은 실제 3 차원적 Goss grain 표면에서도 동일하게 관찰된다. 그림 25 는 Goss grain (AGG 3)의 표면을 확대한 모습이다. Goss grain 표면에 기지조직 3 개와 AGG 가 만나고 있는 부분은 quadruple junction 이고, 그림에 빨간색으로 표시된 부분이다. 그림 26(a)는 표시된 부분을 확대한 그림이고, (b)와 (c)는 Goss grain 표면에서 찾은 다른 quadruple junction 모습이다. 그림에 보는 것과 같이 quadruple junction 에서 뾰족하게 튀어나온 wetting morphology 를 관찰할 수 있다.

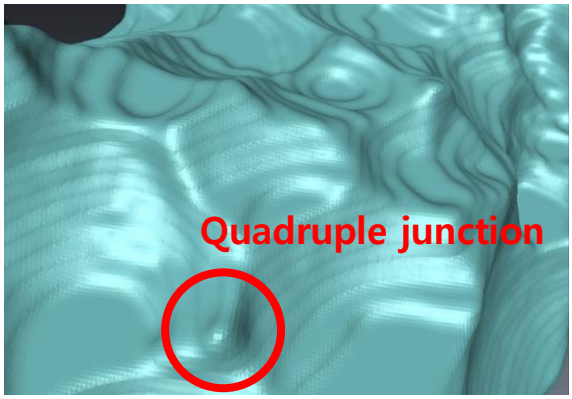
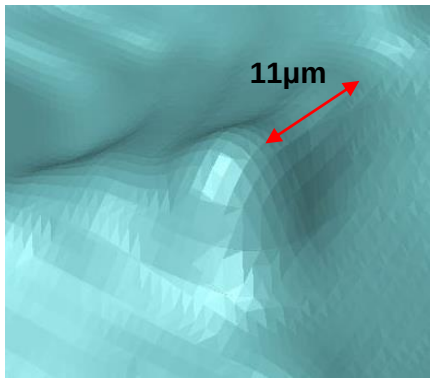
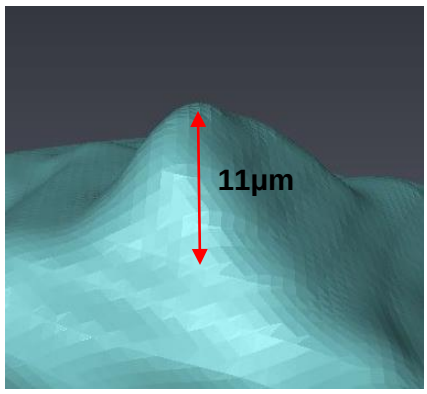


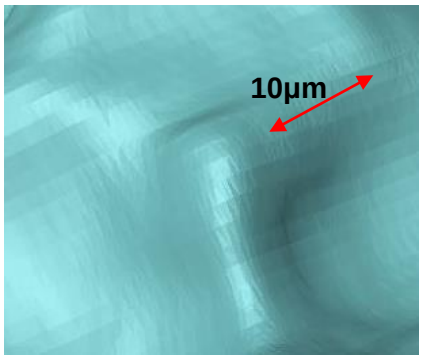
그림 25. Goss grain 의 표면 확대 모습.



(a)



(b)



(c)

그림 26. Solid state wetting 으로 자란 quadruple junction 모습

4.3.3. Island grain 과 peninsular grain

Island grain 과 peninsular grain 의 방위 관계를 조사해보면 AGG 와 low angle misorientation 을 갖는다는 것이 이미 알려졌다. Wetting 의 결과 low energy 를 갖는 boundary 가 남기 때문에 남겨진 island grain 과 peninsular grain 역시 low angle misorientation 을 갖게 된다. 따라서, island grain 과 peninsular grain 의 형상은 강력한 wetting 의 증거로서 지금까지 2 차원 평면상에서 관찰되었다. 그림 27 은 3%Si steel 에서 Goss grain 부분을 떼어내고 matrix grain 만 남겼을 때의 3 차원 구축 모습이다. 이를 통해서 AGG 에 가려졌던 island grain 이나 peninsular grain 을 관찰할 수 있다. 그림에 빨간색으로 표시한 부분이 각각 peninsular grain 과 island grain 이다.

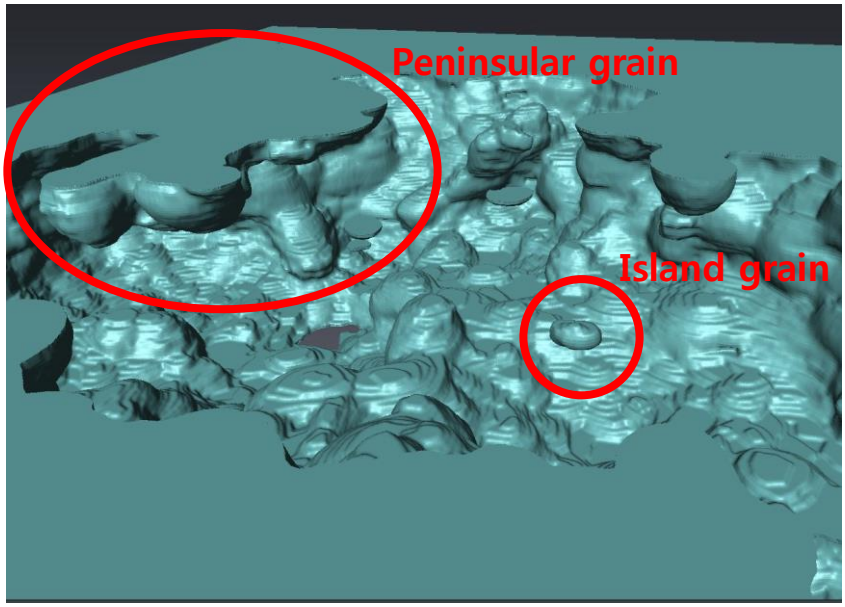


그림 27. Island grain 과 peninsular grain 의 3 차원 형상

제 5 장 결론

순차적 연마 과정을 통해 Goss grain 의 3 차원적 이미지를 구축하였다. 이를 통해 Goss grain 의 표면 형상은 울퉁불퉁하고, grain 마다 다양한 형상을 갖는다는 것을 확인하였다. 울퉁불퉁한 표면 형상은 curved boundary 에 기인한 것이며, 비정상 입자 성장한 결정립만의 독특한 형상이라는 것을 밝혔다.

비정상 성장한 입자의 독특한 형상은 sub-boundary wetting 에 의한 결과인데, 그 이유로서 두 가지를 설명하였다. 첫 번째, sub-boundary 를 적용한 몬테 카를로 시뮬레이션 AGG 에서 동일한 형상이 관찰된다. 두 번째, quadruple junction 에서 뾰족하게 튀어나온 wetting morphology 가 관찰된다.

따라서 비정상성장입자에서 나타나는 curved boundary 는 Goss grain 이 sub-boundary enhanced solid state wetting 으로 자랐음을 말해주는 주요한 결과이다.

제 6 장 참고문헌

[1] T. Omori, T. Kusama, S. Kawata, I. Ohnuma, Y. Sutou, Y.Araki, K. Ishida, and R. Kainuma, *Science* **341**, 1500 (2013).

[2] B. Sarrail, C. Schrupp, S. Babakhanyan, K. Muscare, J.Foyos, J. Ogren, S. Sparkowich, R. Sutherlin, J. Hilty, R.Clark Jr, and O. S. Es-Said, *Eng. Fail. Anal.* **14**, 652 (2007).

[3] Y. B. Chun, S. K. Hwang, S. I. Kwun, and M. H. Kim,*Scripta Mater.* **40**, 1165 (1999).

[4] S. H. Lee, J. S. Choi and D. Y. Yoon, *Z. Metallkd.* **92**, 655 (2001).

[5] J. S. Choi and D. Y. Yoon, *ISIJ Int.* **41**, 478 (2001).

[6] R. Messina, M. Soucail, T. Baudin, and L. P. Kubin, *J. Appl. Phys.* **84**, 6366 (1998).

[7] S. B. Lee, N. M. Hwang, D. Y. Yoon, and M. F. Henry, *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 985 (2000).

[8] K. I. Moon, H. S. Park, and K. S. Lee, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **323**, 293 (2002).

[9] H. K. Park, H. G. Kang, C. S. Park, M. Y. Huh, N. M. Hwang, *Metall. Mater. Trans. A*, 43A, 5218 (2012)

[10] J. Harase, R. Shimizu, J. K. Kim, and J. S. Woo, *Met. Mater. Int.* **5**, 429 (1999).

[11] 57. Y. Hayakawa and J. A. Szpunar, *Acta Mater.* **45**, 4713 (1997).

[12] 62. Y. Ushigami, S. Nakamura, S. Takebayashi, and S. Suzuki, *Mat. Sci. Forum* **408**, 973 (2002).

[13] N. M. Hwang, D. K. Lee, K. J. Ko, B. J. Lee, J. T. Park, B. D. Hong, J. K. Kim, and D. Y. Kim, *Proc. Intl. Conf. Solid-Solid Phase Transform*, 591-608, TMS, USA (2005)

[14] 113. K. J. Ko, J. T. Park, J. K. Kim, and N. M. Hwang, *Scripta Mater.* **59**, 764 (2008).

[15] H. Park, D. Y. Kim, N. M. Hwang, Y. C. Joo, C. H. Han, and J. K. Kim, *J. Appl. Phys.* **95**, 5515 (2004).

[16] D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase transformation in Metals and Alloys, second edition, 44

Abstract

As the core material in transformers, the energy conversion efficiency of Fe-3%Si steel can be increased by texture control. Ferrous metal has magnetic anisotropy with different crystal directions. Especially [100] direction of many crystal directions is the easiest direction of magnetization in ferrous metal. Therefore, sharpness of Goss texture to the rolling direction is the most important factor to optimize texture minimizing the electrical energy consumption.

In 1934, abnormal grain growth in silicon steel was discovered by N.P Goss. Surprisingly, these grains grew with only one orientation, (110)[100]. Since the first discovery of this abnormal grain, we call this Goss grain or Goss texture.

Advanced manufacturing technique of electrical steel has been developed, and it became possible to manufacture high permeability grain oriented electrical steel (HGO) which the deviation angle of <100>axis of grains from the rolling direction is smaller than 3^{0}~7^{0}. At present, there are many theories to explain the growth mechanism of Goss grain. But, the understanding of the mechanism lags behind.

In this study, the growth mechanism of abnormally growing Goss grains is explained in the basis of Sub-boundary enhanced solid state wetting. According to Sub-boundary enhanced solid state wetting, the existence of sub-boundaries in Goss grain and inhibitors to inhibit the normal grain growth are essential.

Abnormally growing grains have morphologically many unique characteristics and these are followings. At first, it has island grain, one or cluster of normal grains, and peninsular grains inside Goss grain. Second, abnormal grain has very irregular morphologies. These unique morphologies which only abnormal grains have are the direct evidences of solid state wetting.

In the previous study, abnormal grains having sub-boundaries and precipitates are simulated if they grow well matching with real Goss grain. This simulated morphology was predicted to be similar with real Goss grain. However, there have not been any methods to observe real Goss grain grown with the hundreds micro-meter sizes.

Presently, however, serial sectioning automation equipment was developed and serial sectioning process of Fe-3%Si steel was conducted by this, Robo.Met-3D. Serially sectioned images were constructed by Avizo program. The diameter of abnormal grain size used for experiment is about 1mm, and the thickness is about 186μm.

Island and peninsular grains which already observed in two dimensional images are also observed in three dimensional constructed image. More importantly, real Goss grain has irregular surfaces and morphologies in the same with simulated grains. Simulated abnormal grain and real Goss grain were compared with their serial sectioning images and the direct evidences of solid state wetting were found.

As a result, the similarity of simulated abnormal grains and real Goss grains were confirmed and this is the evident result that abnormal

grain grows by sub boundary enhanced solid state wetting.

Key words: Grain oriented electrical steel, Fe-3%Si steel, Goss, serial sectioning, solid state wetting

Student number: 2013-20623