1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 응고편석 및 균질화 거동

김동배^{1,3}·나영상^{2,*}·서성문²·이재현³

¹대구기계부품연구원

²한국기계연구원 부설 재료연구소

³창원대학교 나노신소재공학과

Solidification Segregation and Homogenization Behavior of 1Cr-1.25Mo-0.25V Steel Ingot

Dong-Bae Kim^{1,3}, Young-Sang Na^{2,*}, Seong-Moon Seo², and Je-Hyun Lee³

¹Dae-gu Mechatronics & Materials Institute, Daegu 42714, Republic of Korea

²Korea Institute of Materials Science, Gyeongnam 51508, Republic of Korea

³Changwon National University, Department of Metallurgy & Materials Engineering, Gyeongnam 51140, Republic of Korea

Abstract: As a first step to optimizing the homogenization heat treatment following high temperature upset forging, the solidification segregation and the homogenization behaviors of solute elements were quantitatively analyzed for 1Cr-1.25Mo-0.25V steel ingot by electron probe micro-analysis (EPMA). The random sampling approach, which was designed to generate continuous compositional profiles of each solute element, was employed to clarify the segregation and homogenization behaviors. In addition, ingot castings of lab-scale and a 16-ton-sized 1Cr-1.25Mo-0.25V steel were simulated using the finite element method in three dimensions to understand the size effect of the ingot on the microsegregation and its reduction during the homogenization heat treatment. It was found that the microsegregation in a large-sized ingot was significantly reduced by the promotion of solid state diffusion due to the extremely low cooling rate. On the other hand, from the homogenization point of view, increasing the ingot size causes a dramatic increase in the dendrite arm spacing, and hence the homogenization of microsegregation in a large-sized ingot appears to be practically difficult.

(Received November 18, 2015; Accepted March 17, 2016)

Keywords: 1Cr-1.25Mo-0.25V steel, solidification segregation, homogenization, secondary dendrite arm spacing, residual segregation index

1. 서 론

합금의 응고 시 고상과 액상간 용질원소의 고용도 차이에 기인한 편석은 응고된 잉곳 내에서 수지상 발생을 촉진시키고 이들 수지상 사이에서의 미세편석을 필연적으로 발생시킨다 [1]. 산업현장에서 대형 잉곳의 열간 단조에 앞서 초기 업셋 단조 또는 별도의 균질화처리 시 고온에서 장시간 유지시키는 것은 이 같은 조성적 편석을 제거하기 위한 것이다. 합금강에 있어서 일반적인 균질화 처리는 약 1200 ~ 1300 °C 범위에서 이루어진다. 그러나 균질화처리 시 유지시간은 잉

곳의 편석 정도에 대한 확인 없이 잉곳의 직경에 의존하여 경험적으로 아래와 같은 Stanfield 식을 적용하여 결정하는 경우가 많다 [2]:

$$t = \frac{d^2}{169} + \frac{d}{8} + \frac{d^2}{285} \quad [1]$$

여기서 d 는 잉곳의 직경(inch), 그리고 t 는 유지시간(hr.)을 나타낸다.

1Cr-1.25Mo-0.25V 강은 발전용 증기터빈의 로터 샤프트(Rotor Shaft) 제조에 사용되는 소재이다. 최근 원자력 및 화력발전소의 효율과 신뢰성 향상을 위해 로터를 비롯한 요소부품들을 대형화하거나 일체화 시키는 추세에 대응하여 약

*Corresponding Author: Na, Young-Sang

[Tel: +82-55-280-3377, E-mail: nys1664@kims.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical composition of 1Cr-1.25Mo-0.25V steel used in the present work.

Elements	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
Wt%	0.29	0.25	0.89	-	0.001	0.41	1.05	1.25	0.26

Fig. 1. Homogenization heat treatment cycle applied to investigate the homogenization behavior of solute elements.

10 ~ 100 톤 중량의 대형 잉곳들이 사용되고 있다. 만약 Stanfield 경험식을 적용하여 무게 40 ton, 직경 70 인치 정도의 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳을 1250 °C에서 단조 또는 균질화처리 시 유지시간은 약 2 일 이상이 소요된다는 것을 알 수 있다. 하지만 이 같은 열처리를 통해 잉곳 편석이 어느 정도 균질화 되었는지는 확인할 수 없다. 결과적으로 이것은 에너지 과소비와 이산화탄소 과다배출에 의한 환경/에너지 문제를 악화시키는 결과를 가져온다. 따라서 열간 단조 공정에 있어서 에너지 사용량 및 이산화탄소 배출량을 줄이기 위해 균질화 유지시간에 따른 잉곳 편석 변화에 대한 정량분석적 접근은 매우 유용한 연구가 될 것으로 기대된다.

합금의 응고 편석 분석에는 다양한 방법들이 사용된다. 이중 직접적인 방법으로는 일방향응고 도중 급냉하여 성장하는 고상의 고/액 계면을 얻은 후 계면에서의 고상 및 액상의 조성을 측정하여 응고 편석 정도를 구하는 일방향응고 급냉 (Directional Solidification followed by Quenching, DSQ)법과 합금을 고/액 공존구간으로 가열한 후 급냉하여 급냉한 고상 및 액상의 조성을 측정함으로써 편석 정도를 구하는 고/액 공존구간 급냉 (Mushy zone quenching, MZQ)법 등이 있다 [3-5]. 하지만 위에 언급한 직접적인 방법들은 추가적인 응고 실험이 필요할 뿐만 아니라 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 등과 같이 응고 후 냉각도중 $\gamma \rightarrow \alpha$ 등의 고상 변태를 거치는 합금의 경우 이에 따른 조성 변화를 반영하지 못하는 단점이 있다. 이와는 달리 합금의 응고편석 분석을 위한 간접적인 방법으로는 Flemings에 의해 제안된 무작위 추출 (Random sampling, RS)법을 들 수 있다 [6,7]. RS 법은 응고가 완료된 합금 시험편 일부분을 임의의 기준선망 (grid)으로 나누고 각각의 위치

에서 조성분석을 행한 후 용질원소의 편석 방향에 따라 오름차순 혹은 내림차순으로 정렬하여 응고 미세조직에서 각 원소의 연속적인 조성변화를 얻는 방법으로써 로그 변환한 Scheil 혹은 고상의 확산을 고려한 modified Scheil 식의 선형 회귀분석을 통해 각 용질원소의 분배계수를 얻을 수 있다 [7,8]. 이 같은 RS 법은 DSQ 혹은 MZQ 법과는 달리 추가적인 응고실험을 필요로 하지 않기 때문에 응고 시 용질원소의 편석거동 분석을 위해 널리 사용되고 있다 [7,9-12]. 다만, RS 법을 적용하기 위해서는 조성분석을 위한 기준선망의 크기가 합금의 전체 응고 조직을 대변할 수 있을 정도 즉, 수지상 간격 이상으로 커야만 한다. 또한 Al-Si 합금 및 니켈계 초내열합금과 같이 응고 미세조직 내에 정출 혹은 석출한 Si 입자 및 탄화물들이 존재하는 경우 조성 분석 결과를 통계 처리할 때 노이즈로 작용할 가능성이 높기 때문에 세심한 주의가 요구되며, 정출 혹은 석출상이 없는 단상의 미세조직을 갖는 합금에의 적용이 보다 용이하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 응고 편석 및 편석 저감에 미치는 1250 °C에서의 균질화처리 유지시간의 영향을 파악하기 위해 약 5 kg 중량의 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳을 진공유도용해를 통해 제조하고, 주조상태에서 주요 용질원소들의 응고 편석을 RS 법을 적용하여 조사하였다. 이와 함께 1Cr-1.25Mo-0.25V 강의 균질화처리가 이루어지는 1250 °C에서의 유지시간이 응고 편석의 저감에 미치는 영향을 동일한 형태의 RS 법을 사용하여 조사한 후 1Cr-1.25Mo-0.25V 강의 조성 균질화에 미치는 열처리 유지시간의 영향을 파악하였다. 아울러 실험실용 소형 잉곳에 대해 얻은 본 실험결과를 토대로 실제 산업현장에서 사용되는 수십 톤 크기를 갖는 대형 잉곳으로의 확대 적용을 위한 방법론적 측면에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 시편 제조

본 연구에 사용한 합금은 1Cr-1.25Mo-0.25V 합금강으로 진공유도용해를 통해 5.3 kg 용량의 실험실용 소형 잉곳을 제조하였다. 제조한 잉곳은 몸체의 크기가 폭 70 mm x 70 mm x 높이 130 mm 인 사각 바 (Bar) 형태이고, 직경 60 mm

Fig. 2. 3-dimensional model for the prediction of SDAS in large ingot casting.

x 높이 50 mm 크기의 단열시킨 압탕을 사각 바 위쪽에 설치하여 압탕 쪽으로 최종 응고가 진행되도록 설계하였다. 또한 사각 바 형태의 잉곳 주조에는 저탄소강 주형이 사용되었다. 표 1은 실험실용 잉곳의 분광분석을 통해 측정한 조성을 나타낸 것이다.

제조된 잉곳은 길이방향으로 중심부를 절단하여 거시조직을 관찰하고, 중심부와 잉곳 하부 영역에서 각각 시험편을 준비한 후 균질화 열처리의 영향을 파악하기 위해 열처리를 진행하였다. 그림 1은 균질화 열처리 사이클을 보인 것으로 열처리 시험편은 승온 시 mass effect를 고려하여 중심부와 표면의 온도편차를 최소화하고, 응력에 따른 결함요인을 억제하기 위하여 680 °C에서 12 시간 유지하고 900 °C에서 5 시간 유지한 후 균질화 열처리 온도인 1250 °C에서 각각 1, 5, 10, 18시간 열처리 후 공냉하여 준비하였다.

2.2 거시/미세 조직 분석

진공유도용해한 잉곳은 길이방향으로 중심부를 절단하여 연마한 후 2% Nital 시약을 사용하여 거시조직을 관찰하였다. 아울러 거시조직 관찰결과를 바탕으로 잉곳의 각 위치에서 시험편을 채취하고 에칭한 후 광학현미경과 EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer, Cameca, SX-100)의 BSE

(Back-scattered Electron) 화상을 통해 응고 미세조직을 관찰하였다. 1250 °C에서 각각의 유지시간별로 열처리가 완료된 시험편 또한 응고 미세조직과 동일한 방법으로 시험편을 준비하고 균질화 열처리에 따른 미세조직 변화를 관찰하였다.

2.3 정량분석 방법 및 편석 데이터 분석

잉곳의 응고 편석 및 균질화에 따른 편석 저감 효과를 분석하기 위한 조성분석에는 Cameca 사의 SX-100 장비와 Shimadzu 사의 EPMA-1600 EPMA 장비를 사용하였다. EPMA 정량 분석 시 X-선 샘플링은 가속전압 20 kV, Beam 크기 5 μm를 사용하여 에칭하지 않은 경면 연마한 시험편에서 수행하였으며, 정량 분석을 위한 표준 시료로는 고순도 원소를 사용하였다.

잉곳 응고 시 냉각속도가 가장 낮은 부분인 잉곳 중심부에서 측정한 2차 수지상 간격은 약 80 μm 정도를 갖는 것으로 확인되었다. RS 법 적용을 위한 EPMA 정량분석은 주조상태의 잉곳 시험편과 각 시간별로 균질화된 열처리 시험편 등에서 수행하였다. 주조 상태 잉곳에서 측정한 2차 수지상 간격을 고려하여 잉곳 중심부 V 편석 영역과 잉곳 하부의 역편석 영역에서 각각 무작위로 120 μm × 120 μm의 기준 선망을 3 곳 설정하고, 각 기준 선망에서 30 μm 간격으로 25 부분씩 전체 75 부분에서 정량 데이터를 수집하였다. 측정된 정량 분석 결과는 Flemings [6]와 Gungor [11]에 의해 제안된 방식을 기반으로 응고 시 용질원소의 분배계수 (partition coefficient, k)에 의존하여 $k < 1$ 인 경우 오름차순, 그리고 $k > 1$ 인 경우 내림차순으로 정렬하였다. 이 때 용질원소의 k 값은 TCFE6 (Thermo-Calc Software AB) 데이터베이스를 사용하여 계산한 Thermo-Calc Scheil 해석 결과 값을 참조하였다. 정렬된 용질원소 i 의 EPMA 정량 데이터는 1에서 전체 데이터 개수 N ($N=75$)까지 각각의 데이터에 상응하는 등변 (rank number) R_i 를 부여하고, 응고 시 고상 분율 (f_s)의 변화 범위 $0 < f_s < 1$ 에서 $f_s(i) = (R_i - 0.5)/N$ 의 식을 적용하여 f_s 에 따른 용질원소의 연속적인 조성변화 값을 얻었다 [7,8]. 이와 같이 얻은 용질원소 조성변화 값을 토대로 주조상태의 용질원소 편석 정도와 균질화 열처리 시 유지 시간에 따른 균질화 정도를 비교, 분석하였다.

2.4 잉곳의 응고해석

본 연구에서 사용한 실험실용 소형 잉곳의 냉각속도 변화, 이에 따른 수지상 간격 및 2차 수지상 간격 변화 등을 예측하기 위해 상용 유한요소 해석 프로그램인 ProCAST를 사용하

Fig. 3. Typical microstructures ((b) ~ (g)) of as-cast 1Cr-1.25Mo-0.25V steel observed at the positions marked with white solid points in (a). Macrostructure showing macroscopic segregation is also exhibited at (a).

여 잉곳 제조 공정을 유동/응고 해석하였다. 해석에 사용한 1Cr-1.25Mo-0.25V 강의 열물리적 특성은 표 1에 보인 화학 조성을 기반으로 ProCAST 내부의 Computherm 모듈을 사용해 계산한 값을 사용하였으며, 그 외 금속재 주형 및 단열 슬리브 등의 열물리적 특성은 ProCAST 내부에 DB화 되어 있는 값을 사용하였다 [13]. 각 소재 사이의 열전달은 열전달계수 h 를 사용하여 처리하였으며 각 소재 사이의 열전달 정도 등을 고려하여 금속 주형과 용탕 사이의 열전달에는 $h = 1,000 \text{ W/m}^2/\text{C}$, 그리고 용탕 및 주형과 단열슬리브 사이의 열전달계수는 $h = 500 \text{ W/m}^2/\text{C}$ 의 값을 가정하여 사용하였다. 실험실용 잉곳과 함께 그림 2에 보인 것과 같이 1Cr-1.25Mo-0.25V 합금강으로 제조되는 길이 약 2.1 m × 직경 1.25 ~ 1.07 m의 약 16 톤 급 대형 잉곳에 대한 주조 공정 해석을 함께 수행하고, 응고 미세편석 및 균질화 처리에 미치는 잉곳 크기의 영향을 조사하였다. 대형 잉곳의 주조는 잉곳의 하부로부터 용탕이 주입되는 하주법에 의해 제조되었으며, 용탕의 주입속도는 170 mm/min.의 값을 갖는 것으로 가정하고 해석하였다. 대형 잉곳 해석 시 각 소재 사이의 열전달계수는 주물/주형의 경우 $600 \text{ W/m}^2/\text{C}$ 의 값, 그리고 금속 소재인 주물 및 주형과 단열재 사이의 열전달계수는 $100 \text{ W/m}^2/\text{C}$ 의 값을 사용하였다 [14].

3. 실험결과

3.1 거시 조직 및 미세조직 분석

1Cr-1.25Mo-0.25V 잉곳의 주조 후 단면 거시조직 및 잉곳 각 위치에서의 미세조직을 그림 3에 나타내었다. 잉곳의 거시조직은 길이 약 180 mm의 소형임에도 불구하고 전형적인 주조 잉곳의 단면 구조를 보였다 [15]. 그림 3(a)에 표시한 것과 같이 잉곳의 중심부에는 V 편석대와 일부 수축 결함이 관찰되었으며, 잉곳의 하부에는 아래쪽으로 폭이 넓어지는 역 편석대가 뚜렷하게 관찰되었다. 반면에 대형 잉곳 중심부 V 편석대와 잉곳의 chill 영역 사이에서 관찰되는 A 편석대의 경우 본 소형 잉곳의 거시조직에서는 명확하게 관찰되지는 않았다.

잉곳의 각 위치별 미세조직 관찰 결과 그림 3(b) ~ 그림 3(g)에 보인 것과 같이 잉곳의 전체 위치에서 수지상 응고 조직을 확인할 수 있었으며, 주형과 접하는 잉곳의 최 외곽 표면부를 제외하고는 잉곳의 위치에 상관없이 비슷한 형태의 미세조직을 나타냈다. 잉곳의 냉각속도를 유추해 볼 수 있는 2차 수지상 간격의 경우 잉곳의 중심부 (그림 3(d))와 잉곳의 하부 (그림 3(f)) 및 하부 표면 근처 (그림 3(g))에서 각각 $86.5 \mu\text{m}$, $80 \mu\text{m}$ 및 $79.4 \mu\text{m}$ 로 각 위치별로 큰 차이를 나타내지 않았지만, 냉각속도가 빠를 것으로 예상되는 잉곳의 하부와 표면 근처로 갈수록 수지상 간격이 감소하는 경향을 나타내었다. 다만, 그림 3(d), (f) 및 (g)에 보인 영역을 제외한 부분에서는 응고 후 냉각 시 고상에서의 상변태 및 결정립의 방향성으로 인해 명확히 2차 수지상 간격을 측정하기 어려웠다.

Fig. 4. Optical micrographs showing the influence of homogenization treatment times at 1250 °C on the microstructural changes of V-segregation zone of the 1Cr-1.25Mo-0.25V steel ingot: (a) as-cast, (b) 1 hr., (c) 5 hr., (d) 10 hr., (e) 18 hr., and (f) sampling position.

Fig. 5. EPMA compositions measured at various locations of the as-cast 1Cr-1.25Mo-0.25V steel ingot.

그림 4는 1250 °C에서 균질화처리 시 열처리 시간에 따른 잉곳의 V 편석 영역의 미세조직 변화를 보인 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 1250 °C에서의 열처리 시간이 증가함에 따라 초기 오스테나이트 결정립 크기가 상대적으로 빠르게 조대화 되는 경향을 나타냈다. 1250 °C에서 18 시간으로 열처리 시간이 더욱 증가한 경우 약 $600 \pm 200 \mu\text{m}$ 까지 초기 오스테나이트 크기가 증가하는 것으로 확인되었으며, 열처리 후 냉각 시 오스테나이트 결정립계를 따라 페라이트 형성이 관찰되었다. 이 같은 경향은 본 연구와 동일한 합금을 사용하여 1200 °C에서 균질화 처리한 시험편의 미세조직 관찰결과

와도 잘 일치한다 [16]. 아울러, V 편석 영역에서 균질화 처리 시 관찰된 결정립 조대화는 잉곳 하부에 형성된 역편석대 영역의 열처리 결과에서도 비슷한 형태로 나타났다.

한편, 그림 4(a)의 미세조직에서 부분적으로 밝게 관찰되는 영역은 응고 시 형성된 수지상간 영역이다. 이들 수지상간 영역은 그림 5에 보인 EPMA 결과에서 확인할 수 있듯이 V 편석대 및 역편석대를 포함한 잉곳 전체 위치에서의 용질원소 평균 조성에 비해 망간 (Mn), 바나듐 (V), 크롬 (Cr), 몰리브덴 (Mo) 및 실리콘 (Si) 등의 조성, 특히 V 및 Mo의 조성이 매우 높은 것으로 측정되었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 이 같은 수지상 응고 조직은 그림 4(b) 및 그림 4(c)에서 확인할 수 있듯이 점차 감소하는 경향을 보였으며 1250 °C에서 10 시간 이상 열처리한 시편에서는 조성적 편석의 확산 균질화가 진행됨에 따라 수지상 응고 조직이 거의 사라진 것을 확인할 수 있었다 (그림 4(d), (e)).

3.2 응고 편석 분석

잉곳 주조 시 응고 편석은 실제 잉곳의 크기 스케일에서 발생하는 거시편석과 수지상 간격 스케일에서 발생하는 미세 편석으로 구분할 수 있다. 이 중 거시편석은 용탕 주입 시의 유동, 용탕 및 주형의 온도 분포, 중력, 용질원소의 밀도 차이에 따른 부력 등 주로 대류 현상과 관련된 인자들에 의존해 발생하는 것으로 알려져 있다 [17-19]. 그림 5는 주조 후 잉곳의 각 위치에서 측정한 EPMA 분석 결과를 나타낸 것이다. 잉곳의 V 편석 영역, V 편석 영역과 잉곳의 표면 사이에 위치하는 A 편석 영역 및 역편석대 등 잉곳의 각 위치에서 측정한 EPMA 조성 분석 결과 망간 (Mn)을 제외한 V, Cr, Mo 및 Si

Table 2. Initial partition coefficients of solute elements predicted by Thermo-Calc Scheil model at $f_s = 0$.

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
Partition coefficient (k_i)	0.15	0.66	0.7	-	0.02	0.81	0.92	0.73	0.73

Fig. 6. (a) Solidification paths simulated by Thermo-Calc Scheil model and (b) the predicted liquid compositions during solidification. **Fig. 7.** Flemings-Gungor sorted EPMA compositional profiles based on the segregation tendency of each solute element. EPMA analyses were performed on the as-cast samples.

등 대표적인 용질원소 조성은 V 편석 영역에서 가장 높고, A 편석 영역 및 역편석 영역으로 갈수록 감소하는 경향을 나타내었다. 그림에도 불구하고 대부분의 용질원소 조성은 모두 표준편차 범위 내에 위치하는 것으로 측정되었으며, 이 같은 결과는 그림 3(a)에 보인 것과 같이 본 연구에 사용한 잉곳의 크기가 상대적으로 작아 대형 잉곳에 비해 거시편석을 유발

하는 용탕의 대류 현상이 상대적으로 적게 발생했기 때문인 것으로 판단된다.

1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 응고 거동을 파악하기 위해 Thermo-Calc Scheil 모델을 통해 계산한 1Cr-1.25Mo-0.25V 강의 응고 경로 및 응고 도중 액상의 용질원소 분포를 그림 6에 나타내었다. Thermo-Calc 해석 결과 1Cr-1.25Mo-0.25V 강은 액상으로부터 δ 페라이트 형성으로 응고가 시작하여 $L + \delta \rightarrow \gamma$ 의 포정 반응을 거쳐 최종적으로 MnS를 형성함으로써 응고가 완료되는 것으로 예측되었다 (그림 6(a)). 또한 그림 6(b)에서 볼 수 있듯이 1Cr-1.25Mo-0.25V 강의 응고가 진행될 때 액상에서의 용질원소가 지속적으로 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 응고 도중 용질원소의 편석이 모두 액상으로 진행되는 것을 의미한다. Thermo-Calc 해석 결과를 바탕으로 응고 초기 δ 페라이트 형성 시에 용질원소의 분배계수 ($k_i = C_s/C_L$) 값을 계산하여 표 2에 나타내었다. 1Cr-1.25Mo-0.25V 강의 용질원소 중 황 (S) 및 탄소 (C) 등은 각각 $k_S = 0.02$ 및 $k_C = 0.15$ 로 편석이 가장 심할 것으로 예측되었다. Si 또한 $k_{Si} = 0.66$ 으로 편석이 심할 것으로 예측되었고, Cr의 경우 $k_{Cr} = 0.92$ 로 주요 합금 원소 중 액상에서의 편석 정도가 가장 적을 것으로 예측되었다.

이 같은 용질원소의 편석 경향을 토대로 주조 상태 잉곳의 V 편석 영역 및 역편석 영역에서 각각 측정된 75개의 EPMA

Fig. 8. Influence of heat treatment times at 1250 °C on the homogenization behavior of solute elements in the V segregation zone of the 1Cr-1.25Mo-0.25V steel ingot: (a) Cr, (b) Mo, (c) Si, (d) V, (e) Mn profiles, and (f) EPMA sampling position.

정량 분석 데이터를 2.3 절에서 설명한 것과 같이 응고 시 고상 분율에 따라 정렬하고 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 응고 초반에 비해 응고 후반기로 갈수록 용질원소의 조성 구배가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. V 편석 영역과 역편석 영역의 미세편석 정도 즉, 용질원소의 최대 조성 ($C_i^{\max}$)과 용질원소의 최소 조성 ($C_i^{\min}$)의 차이를 비교해 보면, V 편석 영역에서의 용질원소 미세편석이 역편석 영역에서보다 상대적으로 크게 발생하는 것을 알 수 있다. 이는 이곳이 응고할 때 역편석 영역에 비해 V 편석 영역의 응고순서가 늦고, 이로 인해 상대적으로 늦게 응고하는 이곳 중심부의 V 편석 영역에 용질원소들의 축적이 늘어났기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 응고가 진행함에 따른 용질원소의 조성 변화는 V 편석 영역과 역편석 영역 모두 그림 6(b)에 보인 Thermo-Calc Scheil 모델에 의해 예측된 결과와 유사한 경향을 가짐을 알 수 있다. 다만, 그림 6(b)와 그림 7의 비교를 통해 알 수 있듯이 고상에서의 확산이 없는 것으로 가정하는 Scheil 모델과는 달리 실제 응고 시 수지상 스케일에서 발생하는 고상 확산으로 인해 실제 실험을 통해 측정된 V 편석 영역과 역편석 영역에서 각 용질원소의 $C_i^{\max}$ 값은 Scheil 모델에 의해 예측된 값에 비해 크게 낮은 값을 나타내었다.

3.3 편석 균질화 거동

그림 8은 1250 °C에서 균질화 열처리 시간에 따른 주요 용질 원소의 균질화 거동을 나타낸 것으로 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 V 편석 영역에서 측정한 EPMA 분석결과를 나타낸 것이다. 균질화 처리 초기에는 주조상태에서 조성 구배가 큰 부분인 $C_i^{\max}$ 부근의 조성 감소를 통한 균질화가 주도적으로 발생하였다. 그림 8(b)에서 확인할 수 있듯이 주조상태에서 $C_{Mo}^{\max} = 3.82$ wt%로 측정된 Mo의 경우 1250 °C에서 1시간 열처리를 통해 $C_{Mo}^{\max} = 1.86$ wt%로 1.96 wt%의 확연한 조성 감소가 관찰되었다. 반면에 최소 조성인 $C_{Mo}^{\min}$ 의 경우 $0.84 \rightarrow 0.78$ wt%로써 거의 변화가 없는 것으로 측정되었으며, 그 결과 Mo의 편석 정도 $\Delta C_{Mo} (C_{Mo}^{\max} - C_{Mo}^{\min})$ 는 $2.98 \rightarrow 1.08$ wt%로써 응고편석의 약 60% 이상이 주로 $C_{Mo}^{\max}$ 감소를 통해 균질화 된 것을 알 수 있다. 이 같은 $C_i^{\max}$ 감소를 통한 이곳의 초기 균질화 경향은 각 용질원소별로 정도의 차이는 있지만 Mo 뿐만 아니라 Cr, Si, V, Mn 등 모든 용질원소에서 유사한 것으로 나타났다(그림 8).

1250 °C에서의 균질화 열처리 시간이 5시간 이상으로 더욱 증가함에 따라 이곳 내부의 미세편석은 열처리 초기에 비

Fig. 9. EPMA compositional profiles shows the homogenization behavior of major alloying elements in the negative segregation zone of the 1Cr-1.25Mo-0.25V steel ingot: (a) Cr, (b) Mo, (c) V, (d) Mn profiles, and (e) EPMA sampling position.

Fig. 10. Influence of heat treatment times at 1250 °C on the homogenization behavior of solute elements in 1Cr-1.25Mo-0.25V steel ingot.

해 더디게 발생하는 것으로 관찰되었다. 또한 열처리 초기와는 달리 대부분의 용질원소에서 $C_i^{\min}$ 의 증가와 $C_i^{\max}$ 감소를 통해 균질화가 진행되는 양상을 나타냈다. 이는 균질화 열처리 초반에 $C_i^{\max}$ 값이 급격히 감소함으로써 일정 시간 균

질화 처리 이후에는 그림 8에서 확인할 수 있듯이 $C_i^{\max}$ 근처와 $C_i^{\min}$ 근처에서의 조성 구배가 비슷해질 뿐만 아니라, 균질화 열처리 시 확산의 구동력이 되는 이들 두 조성의 차인 ΔC_i 가 지속적으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

V 편석 영역에서의 균질화 처리 시간에 따른 응고 편석의 균질화 경향은 잉곳의 역편석 영역에서도 비슷한 형태로 관찰되었다. 그림 9는 1250 °C에서 5 시간 열처리한 역편석 영역의 균질화 정도를 주조 상태의 편석 상태와 함께 비교하여 나타낸 것이다. 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 주요 용질원소 중에서는 특히 Mo의 균질화 정도가 가장 뚜렷하게 관찰되었으며, $\Delta C_{Mo} = 1.68 \rightarrow 0.41$ wt%로써 1250 °C/5hr.의 열처리를 통해 약 75% 정도의 응고 편석이 균질화 된 것으로 나타났다. 아울러 V, Cr, Mn의 경우 동일한 열처리를 통해 각각 67%, 58%, 40%의 순으로 응고 편석의 균질화 정도가 감소하는 것으로 나타났다.

그림 8 및 그림 9에 보인 V 편석 영역과 역편석 영역에서 측정된 균질화처리 유지시간별 균질화 정도를 그림 10에 정리하여 나타내었다. 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 응고 편석은 1250 °C에서 균질화 처리 시간이 증가함에 따라 약 5 시간의 열처리 시간까지 빠르게 감소한 것을 볼 수 있으며, 이후

Fig. 11. Predicted (a) cooling curves at different positions, (b) cooling rate and (c) secondary dendrite arm spacings in the 1Cr-1.25Mo-0.25V steel ingot.

에는 열처리 시간 증가에 따른 ΔC_i 의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 이 같은 용질원소의 균질화 거동은 그림 10에서 확인할 수 있듯이 V 편석 영역과 역편석 영역에서 뚜렷한 차이 없이 비슷한 형태로 진행됨을 알 수 있었다. 이는 수지상 응고 시 분배계수가 1보다 작은 용질원소의 경우 응고 편석이 2차 수지상 코어 및 수지상간 영역에서 각각 최소값과 최대값을 보이고, 이에 따라 2차 수지상 간격의 1/2 거리가 응고편석의 확산 거리라는 점을 고려할 때 그림 3에 보인 것과 같이 V 편석 영역 및 역편석 영역에서 측정된 2차 수지상 간격 즉, 용질원소의 확산거리가 거의 비슷하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 고 찰

4.1 잉곳 주조 공정 해석

응고 편석의 균질화는 확산 제어 공정이기 때문에 응고 편석의 균질화 속도는 부위별 편석 정도 및 확산거리에 의존하며, 균질화 처리 온도 및 시간, 각 용질원소의 확산계수와 밀접한 관련이 있다. 앞선 결과에서 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 V 편석 영역과 역편석 영역의 균질화 열처리 시 편석 저감 효과가 비슷하게 나타난 점도 이들 두 영역에서의 확산거리 즉, 2차 수지상 간격이 비슷하게 관찰되었기 때문으로 해석된다. 일반적으로 알루미늄 및 니켈 합금 등 비철합금을 포함한 다양한 철계 합금에서 2차 수지상 간격은 응고 시 냉각속도의 함수로 알려져 있다 [20-23]. 아울러, 복잡한 조성을 갖는 저합금강에 있어도 합금에 첨가된 탄소 함량에 따라 2차 수지상 간격을 예측하기 위한 다양한 형태의 식이 보고되고 있다

Fig. 12. Predicted cooling rate variation in large sized 1Cr-1.25Mo-0.25V steel ingot.

[24-27]. 이 중 El-Bealy와 Thomas [25]는 Suzuki 등 [24]과 Jacobi 등 [27]의 실험 결과를 사용하여 $0 \leq C_c \leq 0.53$ 의 탄소 함량을 갖는 저합금강에서 2차 수지상 간격이 아래의 식 [2]와 같은 냉각속도 의존성을 갖는다고 제시한 바 있다:

$$\lambda_2 = 148(C_R)^{-0.38} \quad [2]$$

여기서 λ_2 는 2차 수지상간격 그리고 C_R 은 냉각속도이다. 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 2차 수지상 간격 예측을 위해 실험에 사용한 잉곳을 상용 유한요소 해석 소프트웨어인 ProCAST를 사용하여 해석 하고 그 결과를 그림 11에 나타내었다. 그림 11(a)는 잉곳 각 위치에서 예측된 냉각곡선을 보인 것으로 잉곳의 표면으로부터 주상정 결정립 생성이 예상되는 “b”, “d”, “f” 부분의 경우 용탕의 주입부터 응고 완료 온도인 T_f 이하까지 균일하게 냉각이 진행되는 것으로 예측되었으나, 등축정 결정립 형성이 예상되는 잉곳의 중심부인 “a”, “c”, “e”의 경우 액상선 온도 (T_l) 근처에서 응고잠열 방출에 따라 냉각 곡선의 기울기가 감소하고, 이후에 상대적으로 빠른 기울기로 급격한 냉각이 발생하는 것으로 나타났다. 1Cr-1.25Mo-0.25V 강의 응고 구간인 $T_l - T_f$ 온도 구간에서의 냉각속도는 그림 11(b)에 보인 것과 같이 hot top 부분의 경우 단열 슬리브 설치 효과로 인해 약 2 °C/sec. 이하의 느린 냉각속도를 갖는 것으로 예측되었다. 반면에 잉곳 몸체의 경우 약 2.7 ~ 10 °C/sec. 이상까지의 냉각속도를 갖는 것으로 예측되었으며, 잉곳 중심부에서 잉곳 하부의 역편석 영역과

Fig. 13. Cooling rate dependence of secondary dendrite arm spacing in 1Cr-1.25Mo-0.25V steel.

모서리 부분으로 갈수록 즉, 잉곳 상부의 hot top 부분에서 멀어질수록 상대적으로 빠른 냉각속도를 갖는 것으로 예측되었다. 그림 11(c)는 그림 11(b)에 보인 냉각속도와 식 [2]의 관계식을 이용해 예측한 잉곳의 2차 수지상 간격을 보인 것으로서 냉각속도에 의존하는 2차 수지상 간격 또한 hot top 부와 접하는 잉곳 몸체 상부에서 하부로 갈수록 103.7 μm에서 50.3 μm로 수지상 간격의 감소 경향이 뚜렷이 나타났다.

1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳은 주로 10 톤 이상의 크기를 갖는 증기터빈의 대형 로터 샤프트 제조에 사용된다. 이 같은 대형 잉곳 주조에 있어 2차 수지상 간격을 예측하기 위해 그림 2에 보인 약 16 톤급 잉곳의 주조 공정해석을 진행하고, 예측된 잉곳 각 위치에서의 냉각속도를 그림 12에 나타내었다. 그림 11에 보인 실험실용 잉곳의 냉각속도와 비교했을 때 대형 잉곳의 위치별 냉각속도 변화 양상은 소형 잉곳과 비슷한 것으로 관찰되었다. 하지만, 16톤급 대형 잉곳의 냉각속도는 실험실용 잉곳의 냉각속도에 비해 극도로 느린 것으로 나타났다으며, 가장 냉각속도가 느릴 것으로 예측된 hot top부 근처 잉곳 상부에서의 냉각속도는 약 0.007 °C/sec.의 매우 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다.

그림 11 및 그림 12에 보인 것과 같이 주조 공정해석을 통해 예측된 냉각속도 값을 식 [2]에 대입하여 얻은 냉각속도에 따른 1Cr-1.25Mo-0.25V 강의 2차 수지상 간격 예측결과를 그림 13에 나타내었다. 실험실 규모 잉곳에서 측정한 2차 수지상 간격은 El-Bealy와 Thomas [25]가 제시한 식 [2]의 예측 값과 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 또한 그림 13에서 확

Fig. 14. Calculated compositional profiles of Mo in solid using Clyne-Kurz model with various cooling rates. The inset shows the magnified region near the end of solidification.

인할 수 있듯이 식 [2]를 통해 16 톤급 대형 잉곳의 냉각속도로 예측된 2차 수지상 간격은 실험실용 잉곳의 10배 이상인 약 975 μm 까지 조대해 질 수 있는 것으로 예측되었다.

4.2 대형 잉곳의 응고 미세편석 및 균질화 거동

응고 편석 측면을 고려했을 때 대형 잉곳의 조대한 2차 수지상 간격과 특히 극도로 느린 냉각속도는 응고 시 수지상간 영역에서의 고상 확산을 촉진시켜 응고 편석을 다소 감소시킬 것으로 예상된다. 이 같은 점을 확인하기 위해 응고 시 고상에서의 용질원소 조성 변화를 Clyne-Kurz 모델을 사용하여 계산하였다 [28]. 액상으로부터 초정 δ 상이 생성될 때 고상에서 용질원소의 조성 변화는 Clyne-Kurz 모델에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$C_s = kC_0[1 - (1 - \alpha'k)f_s]^{(k-1)/(1-\alpha'k)} \quad [3]$$

여기서, C_s 는 고상에서의 용질조성, C_0 는 초기 용질원소의 조성, 그리고 α' 은 고상에서의 확산정도를 나타내는 무차원 변수이다. α' 은 포물선 형태로 성장하는 수지상 tip을 가정했을 때 다음과 같이 정의 된다:

$$\alpha' = 2\alpha \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{\alpha}\right) \right) - \exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \quad [4]$$

여기서,

$$\alpha = \frac{D_s t_f}{L^2} = \frac{4D_s \Delta T_0}{\lambda_2^2 C_R} \quad [5]$$

로 정의되며, D_s 는 고상에서 용질원소의 확산계수, t_f 는 국부 응고시간, L 은 확산거리, ΔT_0 는 비평형 응고 구간, 그리고 λ_2 는 2차 수지상 간격을 나타낸다. 식 [3]에서 α' 이 0인 경우 고상에서의 확산이 없는 것으로 가정하는 Scheil 모델이 되고, $\alpha' = 1$ 인 경우 평형상태 응고조건이 된다. 그림 14는 식 [3]에 의해 계산한 응고 시 고상에서의 Mo 조성의 변화를 대표적으로 보인 것으로, k_{Mo} 는 표 2에 보인 값을 사용하였고, D_s 는 T_l 과 T_f 의 중간 온도인 1400 °C에서의 값 $1.32 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 를 사용하였다 [29]. 그림 14에서 확인할 수 있듯이 냉각속도가 감소할수록 응고 후반기 $C_{Mo}^{\max}$ 의 값이 크게 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 결국 잉곳 크기가 대형화됨에 따라 응고 시 냉각속도가 급격히 감소하게 되고 이 같은 결과는 미세편석 관점에서 볼 때 응고 시 고상에서의 확산을 조장하여 응고 후반기 $C_i^{\max}$ 값을 감소시키므로써 주조 상태의 미세편석을 상대적으로 감소시키는 것으로 판단된다.

이와는 달리 주조상태의 잉곳의 균질화 측면을 고려해 보면 잉곳의 대형화에 따른 느린 냉각속도와 이에 따른 2차 수지상 간격의 급격한 조대화는 용질원소의 균질화를 위한 확산거리를 크게 증가시키므로써 응고편석의 균질화를 어렵게 할 것으로 예상된다. 균질화 열처리에 따른 응고 편석의 저감 효과를 알아보기 위해 Flemings 등 [6,30]에 의해 다음의 식 [6]과 같이 정의된 잔류 편석 계수 δ_i 를 계산하고, 응고 시 냉각속도의 영향을 조사하였다:

$$\delta_i = \frac{C_{\max}^t - C_{\min}^t}{C_{\max}^0 - C_{\min}^0} \quad [6]$$

여기서, $C_{\max}^t$ 와 $C_{\min}^t$ 은 각각 t 시간 후의 용질원소 최대조성과 최소 조성을 나타내고, $C_{\max}^0$ 와 $C_{\min}^0$ 은 초기 용질원소의 최대 및 최소 조성을 나타내며 δ_i 값이 0에 근접할수록 균질화 정도가 커짐을 의미한다. 균질화 처리 시간에 따른 $C_{\max}^t$ 와 $C_{\min}^t$ 값은 시간 및 거리에 따른 1차원 확산 방정식의 사인 함수 및 지수함수를 사용한 근사 해를 통해 구하였다 [1]:

Fig. 15. Influence of cooling rate on the variation of residual segregation index of Mo during homogenization heat treatment at 1250 °C.

$$C(x,t) = C_0 + \delta C \cos\left(\frac{\pi x}{\lambda_2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad [7]$$

여기서, C_0 는 초기 용질원소의 조성, δC 는 초기 조성변화 폭, 그리고 $\tau = \lambda_2^2 / \pi^2 D_s$ 로 표현되는 완화시간 (relaxation time)이다. 식 [7]에 따라 초기 상태 및 t 시간 이후의 최대 및 최소 조성을 구해 식 [6]에 대입하면 잔류편석 계수 δ_i 는 다음과 같이 표현 된다:

$$\delta_i = \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s t}{\lambda_2^2}\right) \quad [8]$$

식 [8]을 통해 예상할 수 있듯이 δ_i 는 용질원소의 확산계수에 비례하고, 2차 수지상 간격의 제곱에 반비례하게 감소하는 것을 알 수 있다.

그림 15는 1250 °C에서 균질화 처리 시 Mo의 경우에 있어서 식 [8]에 의해 계산된 잔류편석 계수 δ_{Mo} 의 냉각속도 의존성을 보인 것이다. Mo의 확산계수는 1250 °C에서의 값인 $2.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 를 사용하였고 [29], 2차 수지상 간격의 경우 식 [2]를 통해 계산된 값을 사용하였다. 그림에서 확인할 수 있듯이 잉곳의 대형화에 따른 냉각속도 감소와 이로 인한 수지상 간격의 조대화는 용질원소의 균질화 처리를 매우 어렵게 하는 것을 알 수 있다. 그 예로 약 407 μm ($C_R = 0.07 \text{ }^\circ\text{C/sec}$)의 2차 수지상 간격을 갖는 영역의 경우 그림에서 확인할 수

있듯이 1250 °C에서 약 20 시간의 열처리를 통해 약 10% 정도의 응고편석만이 균질화 되는 것을 볼 수 있으며, $\lambda_2 = 975 \text{ } \mu\text{m}$ 로 증가하는 경우 응고편석의 약 2% 정도만이 균질화 되는 것을 알 수 있다. 이 같은 결과는 결국, 그림 2에 보인 약 16 톤 급 대형 잉곳에 있어서 Mo의 응고편석을 50% 이상 균질화 시키는데 약 800 시간의 열처리 시간이 필요함을 의미한다. 하지만, 고온에서의 균질화 열처리 시간 증가는 Kwon 등 [16]이 보고한 것과 같이 초기 오스테나이트 결정립의 급속한 결정립 조대화를 야기하기 때문에 이를 고려하여 균질화 열처리 시간이 결정되어야 할 것으로 판단된다.

한편, Mo는 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 of 주요합금 원소 중 V와 함께 가장 확산계수가 낮은 원소이다. Mo에 비해 약 10배 정도 높은 확산계수를 갖는 Cr의 경우 Mo에 비해 매우 빠른 균질화 거동을 나타내지만, 식 [8]을 통해 예상할 수 있듯이 δ_i 값이 2차 수지상 간격에 의존하는 경향이 크기 때문에 2차 수지상 간격이 커질수록 즉, 냉각속도가 감소할수록 균질화 정도는 상대적으로 감소할 것임을 예상할 수 있다. 다만, Mo에 비해 102 ~ 104배 이상의 확산계수를 갖는 침입형 원소인 황 (S) 및 탄소 (C)의 경우 각각 1250 °C에서 20 시간 및 1 시간의 열처리를 통해 98% 이상의 응고 편석을 균질화 시킬 수 있을 것임을 알 수 있었다.

5. 결 론

1. 길이 180 mm급 소형 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 응고 편석 분석결과 망간 (Mn)을 제외한 V, Cr, Mo 및 Si 등 대표적인 용질원소 조성은 V 편석 영역에서 가장 높고, A 편석 영역 및 역편석 영역으로 갈수록 감소하는 경향을 나타냈으나, 각각의 조성은 모두 표준편차 이내에 존재하여 거시 편석은 무시할 수준인 것으로 판단된다.

2. 1Cr-1.25Mo-0.25V 강 잉곳의 응고 편석 균질화는 균질화 초기 단계의 경우 주조상태에서 조성 구배가 큰 영역인 $C_i^{\max}$ 의 감소를 통해 주도적으로 빠르게 발생하였고, 이후 균질화 시간이 증가함에 따라 확산의 구동력이 되는 ΔC_i 가 지속적으로 감소할 뿐만 아니라 $C_i^{\max}$ 근처와 $C_i^{\min}$ 근처에서의 조성 구배가 비슷해짐에 따라 $C_i^{\min}$ 의 증가와 함께 $C_i^{\max}$ 감소를 통해 균질화가 진행됨을 확인하였다.

3. 1Cr-1.25Mo-0.25V 강에 첨가된 주요 합금 원소 중 Mo는 고상에서의 확산계수가 가장 낮음에도 불구하고 1250 °C에서 5 시간의 균질화 열처리를 통해 약 75% 정도의 응고 편

석이 균질화 된 것으로 나타났고, V, Cr, Mn의 경우 각각 67%, 58%, 40%의 순으로 응고편석이 균질화되었다.

4. 실험실용 소형 잉곳에서 측정한 1Cr-1.25Mo-0.25V 강의 2차 수지상 간격과 잉곳의 주조공정 해석으로부터 얻은 냉각속도로 유추한 2차 수지상 간격의 냉각속도 의존성은 El-Bealy와 Thomas [25] 등이 제안한 $\lambda_2 = 148(C_R)^{-0.38}$ 의 식과 매우 잘 일치하는 것을 확인하였다.

5. 주조공정 해석 및 modified Scheil 모델을 사용한 응고 편석 분석, 그리고 균질화 처리에 따른 잔류 편석 계수를 계산한 결과 잉곳이 대형화됨에 따라 주조 시 냉각속도가 급격히 감소하고, 이에 따라 응고 시 수지상간 고상에서의 확산이 촉진되어 응고 미세편석은 소형 잉곳에 비해 상대적으로 감소하는 것으로 나타났다. 반면에 대형 잉곳의 극도로 느린 냉각속도는 응고편석의 확산거리와 관련 있는 수지상 간격을 급격히 증가시킴으로써 잉곳의 균질화 열처리를 매우 어렵게 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 2010년 통상산업부 부품소재기술개발사업과 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며(2011-0030058) 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 4th ed., pp. 117-132, 289, TRANS TECH PUBLICATIONS, Switzerland (1998).
- K. S. Cho, *Forging data, Part I*, pp. 25-32, Hyunjin Materials, Seoul (2004).
- M. A. Taha and W. Kurz, *Z. Metallkunde* **72**, 546 (1981).
- P. K. Sung and D. R. Poirier, *Metall. Mater. Trans. A* **30**, 2173 (1999).
- A. Kagawa, M. Hirata, and Y. Sakamoto, *J. Mater. Sci.* **25**, 5063 (1990).
- M. C. Flemings, D. R. Poirier, R. V. Barone, and H. D. Brody, *J. Iron Steel I.* **208**, 371 (1970).
- M. Ganesan, D. Dye, and P. D. Lee, *Metall. Mater. Trans. A* **36**, 2191 (2005).
- S. M. Seo, H. W. Jeong, Y. K. Ahn, D. W. Yun, J. H. Lee, and Y. S. Yoo, *Mater. Charact.* **89**, 43 (2014).
- R. A. Hobbs, S. Tin, and C. M. F. Rae, *Metall. Mater. Trans. A* **36**, 2761 (2005).
- G. E. Fuchs, *Mater. Sci. Eng. A* **300**, 52 (2001).
- M. N. Gungor, *Metall. Trans. A* **20**, 2529 (1989).
- A. Thirumalai, A. Akhtar, and R. C. Reed, *Mater. Sci. Tech.* **22**, 1 (2006).
- ESI Group, *ProCAST user's manual*, The virtual space company (2012).
- A. Kermanpur, M. Eskandari, H. Purmohamad, M.A. Soltani, and R. Shateri, *Mater. Design* **31**, 1096 (2010).
- A. Hultgren, *Scand. J. Metall.* **2**, 217 (1973).
- K. Y. Kwon, Y. S. Na, S. M. Seo, J. K. Yang and Y. D. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 883 (2013).
- A. Ludwig, M. Wu, and A. Kharicha, *Metall. Mater. Trans. A* **46**, 4854 (2015).
- J. P. Gu and C. Beckermann, *Metall. Mater. Trans. A* **30**, 1357 (1999).
- E. J. Pickering, *ISIJ International* **53**, 935 (2013).
- Y. Zhang, B. Huang, J. Li, *Metall. Mater. Trans. A* **44**, 1641 (2013).
- K. P. Young and D. H. Kirkwood, *Metall. Trans. A* **6**, 197 (1975).
- D. Eskin, Q. Du, D. Ruvalcaba and L. Katgerman, *Mater. Sci. Eng. A* **405**, 1 (2005).
- M. C. Flemings, *Solidification Processing*, pp.146-154, McGraw-Hill, New York (1974).
- A. Suzuki, T. Suzuki, Y. Nagaoka and Y. Iwata, *Nippon Kingaku Gakkai Shuho* **32**, 1301 (1968).
- M. El-Bealy and B. G. Thomas, *Metall. Mater. Trans.* **27B**, 689 (1996).
- Y. M. Won and B. G. Thomas, *Metall. Mater. Trans. A* **32**, 1755 (2001).
- H. Jacobi and K. Schwerdtfeger, *Metall. Trans. A* **7**, 811 (1976).
- T. W. Clyne and W. Kurz, *Metall. Trans. A* **12**, 965 (1981).
- W. F. Gale and T. C. Totemeier, *Smithells Metals Reference Book*, 8th Ed., pp. 13-1~13-120, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (2004).
- T. Z. Kattamis and M. C. Flemings, *Trans. AIME* **233**, 992 (1965).