

수용성 냉매의 선택 기준과 응용기술 Selection of Polymer Quenchants and their Applications

한 상 욱
삼원공업(주)

1. 서 언

담금질 냉매의 적절한 선택과 활용기술은 금속 열처리에 매우 중요한 것으로서 그 기술의 습득 및 수용이 시급한 것으로 재인식되고 있다. 그러나 실제 우리나라의 열처리 현실은 아직도 대부분이 광물성 기름에 담그거나 분사하는 방법만을 모방·답습하고 있는 형편이므로 열처리 기술발전에 하나의 문제점으로 지목되고 있다. 여기에서는 이러한 현실을 타개하기 위한 노력의 일환으로, 최근 활용기술이 폭넓게 개발·응용되고 있는 수용성 합성냉매의 선택기준과 응용기술을 광물성 기름과 비교하여 설명하고자 한다.

2. 냉매의 냉각작용

모든 냉매는 냉각과정이 진행되는 동안 그림 1과 같이 증기막 단계, 비등 단계, 대류 단계의 3단계 과정을 거치게 되며 각 냉매마다 특성이 다르기 때문에 이 3단계 과정에서의 냉각능력(냉각속도)도 달라지게 된다.

강철의 경화이론 상으로 볼 때 고온에서는 냉각속도가 빠르고 Ms점 부근에서는 냉각속도가 느린 것이 바람직하다. 그러나 이 이론에 완전히 부합되는 이상적인 냉매는 실제로 존재하지 않는다. 예를들면, 광물성 기름은 증기막 단계가 길어지므로 고온에서의 냉각속도가 늦어 경도를 높일 수 없는 반면 Ms점 부근의 낮은 온도에서는 냉각속도가 늦으므로 변형이나 크랙의 위험이 감소되는 장점을 지닌다. 반면에 수용성 합성냉매는 증기막 단계를 짧게 하여 고온에서의 냉각속도가 빠르므로 경도를 높게 할 수 있으나 Ms점 부근의 낮은 온도에서 냉각속도가 빠르

므로 발전된 응용기술을 적용하지 않는 한 변형과 크랙의 위험이 증가된다. 따라서 냉각곡선(T.T.Curve)과 냉각속도(Cooling Rate)를 그림 1과 같이 현장에서 직접 측정할 수 있는 후 이를 해석하여 켈칭장치의 구조개선에 응용하고 있다.

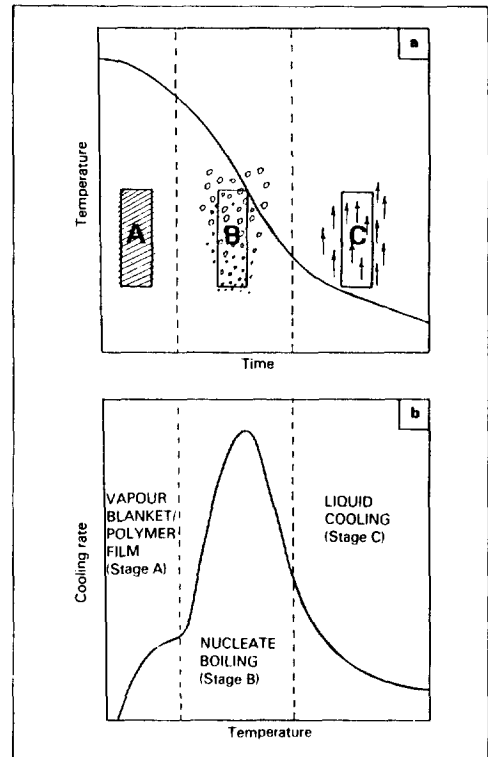


그림 1. 냉각단계에 따른 냉각속도의 3단계 변화

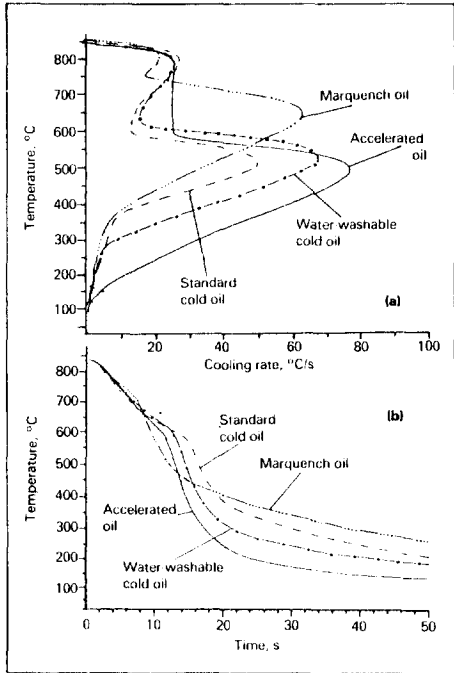


그림 2. 냉각유의 종류에 따른 냉각특성의 비교

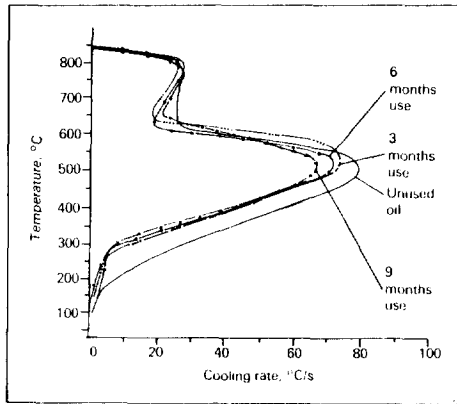


그림 3. 사용기간에 따른 기름의 냉각특성 저하율

3. 광물성 기름의 냉각 특성

광물성 기름은 Base Oil 과 첨가제 종류 및 양에 따라 그림 2 와 같이 냉각속도가 매우 빠르거나 느린 기름, 중속 정도인 기름 및 마르켄칭오일(hot oil) 등의 4 가지로 구분된다. 대부분의 수요자들은 이러한 광물성 기름의 냉각속도가 일정한 것으로 잘못 인식하고 있는데 실제로는

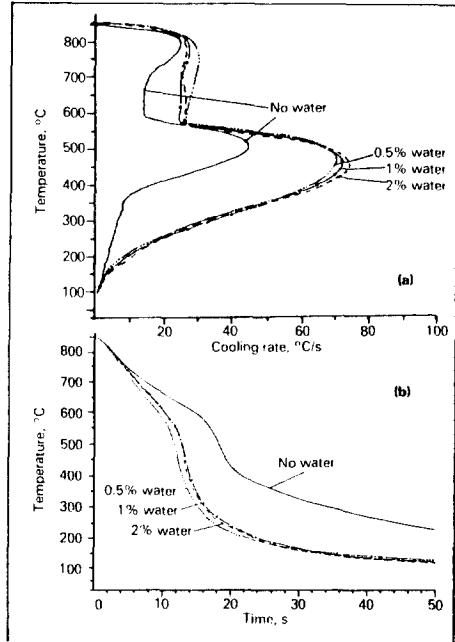


그림 4. 물에 오염된 중속(中速)냉각유의 특성 변화

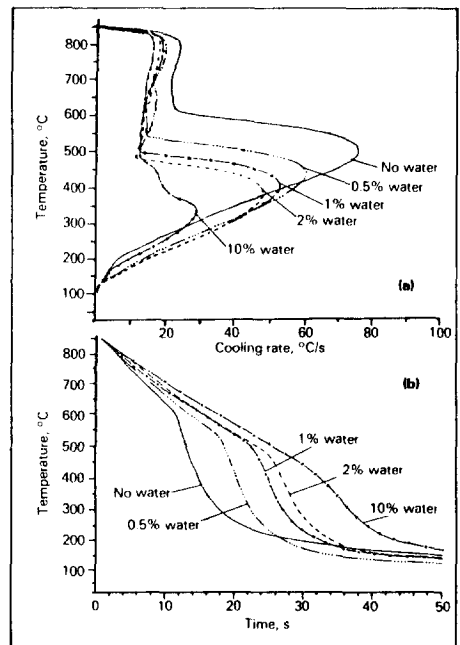


그림 5. 물에 오염된 가속(加速)냉각유의 특성 변화

사용여건에 따라서 상당한 차이가 있다. 예를 들면 그림 3 과 같이 사용기간에 따라서 냉각속도가 달라지며 물이

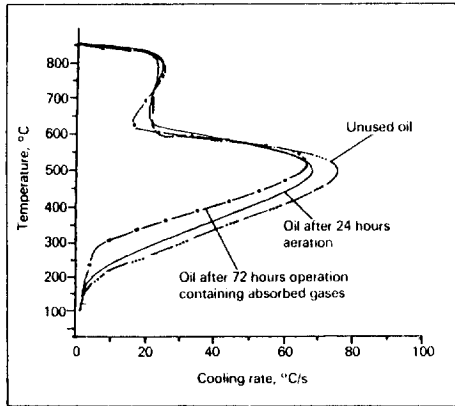


그림 6. 기름에 공기가 오염된 상태에서 장기간 사용하였을 때의 냉각성능 변화

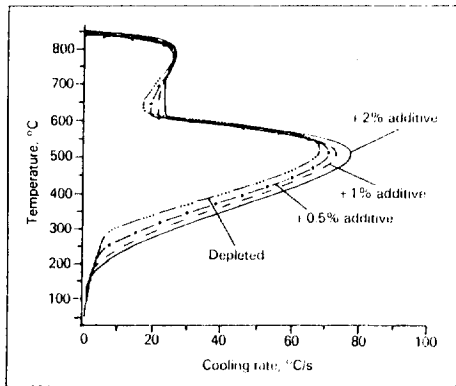


그림 7. 가속 기름의 첨가제 함량에 의한 냉각성능의 변화

오염되었을 때에도 중속의 광물성 기름은 그림 4와 같이 냉각속도가 빨라지지만 반대로 냉각속도가 빠른 기름의 경우는 물이 오염되었을 때 그림 5와 같이 냉각속도가 오히려 늦어진다. 그외에도 빠른 기름의 경우 펄프의 결합으로 공기가 오염되었을 때 그림 6과 같이 냉속도가 늦어지며 첨가제 함량에 따라서도 그림 7과 같이 냉각속도가 변화된다. 뿐만 아니라 그을음(Soot)이 오염되거나 기름이 탄화되거나 해도 냉각속도는 달라진다.

4. 수용성 합성냉매의 종류와 특성

현재 국내에서 공급되고 있는 합성냉매의 종류는 표 1과 같이 여러가지가 있으며 각각 그 물리화학적 성질에 따라 냉각성능도 다르고 장단점에서도 차이가 많으므로 적

표 1. 합성냉매 종류와 냉각속도 조절기능

약 자	명 칭	냉각속도 조절기능
PVA	Polyvinyl Alcohol	점성증가
PEG	Polyethylene Glycol	점성증가
PAG	Polyallylene Glycol	점성 및 역용해성
PVP	Polyvinyl Pyrrolidone	점성증가
P Ac _r	Polyacrylate	점성증가
PEOX	Polyethyl Oxazoline	점성증가

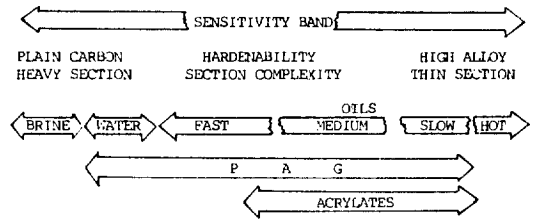


그림 8. 합성냉매의 적용범위 비교

절한 선택기준이 요망된다. 이 중에서 PVA와 PEG는 열분해 생성물의 공해관계로 이미 외국에서 사용이 금지된 예가 많으므로 설명을 생략하고 그의 널리 사용중인 합성냉매의 활용폭을 예시하면 그림 8과 같다.

이들 합성냉매의 선택기준을 열거해 보면 우선 냉각성능이 적절해야 한다는 것은 말할 것도 없고 그의 고려해야 할 부수적인 기준으로서 처리물 표면에 묻어나오는 손실이 적어야 하고 고온으로 인해 변질이나 분해가 일어나지 않으며 냉각성능이 장기간에 걸쳐 일정하게 지속되어야 한다. 처리 후 세척 또한 용이해야 하며 템퍼링 시의 열분해 온도는 낮을수록 좋고 열분해 시에 발생하는 개스가 무공해성이어야 하며 방청성이 우수해야 한다.

대부분의 합성냉매는 점성을 높임으로써 냉각속도를 지연시키는 원리를 응용하고 있는데 이런 경우에는 처리물 표면에 묻어나오는 손실이 많게 된다. 특히 Polyacrylate나 PEOX는 점성이 높기 때문에 PAG에 비해서 처리물 표면에 묻어나오는 손실이 3배 이상이나 된다는 점에 유의해야 한다. 참고로 각각의 수용성 합성냉매의 점도를 비교해 보면 표 2와 같다. 또한 PAG와 달리 PEOX냉매는 고온 처리물과 접촉할 경우 처리물 표면에 물에 잘 녹지 않는 피막이 형성되어 처리 후에 세척이 곤란하다. 이러

표 2. 점도 비교표(10%농도와 40°C액온일 때)

합성냉매의 종류	동점도 (cSt)
PAG	2.5
PVP	2.1
PEOX	12.5
Polyacrylate	8.3

한 현상으로 인해 냉매자체의 열에 대한 안정성이 떨어지며 냉각성능의 지속성에도 좋지 않은 영향을 미친다. Polyacrylate는 열에 대한 안정성은 좋으나 전해질이므로 용수에 포함되어 있는 Ca^{++} 이나 Mg^{++} 등과 결합하여 불용성 침전물을 형성하기 때문에 용수를 잘못 선택할 경우 냉각성능의 지속성이 심각하게 저해된다.

처리 후에는 처리물을 물로 쉽게 씻어낼 수 있어야지 특별한 용제나 공정을 요하는 것이어서는 곤란하다. 표 2에 나타난 바와같이 점성이 높은 냉매일수록 처리 후의 세척이 불편하다.

탭퍼링 시의 열분해 온도가 낮고 생성가스가 무공해성이어야 한다고 했는데, 예를 들어 PAG는 260~280°C에서 완전분해되어 CO_2 와 H_2O 로 되지만 PEOX는 425°C에서 7.5%밖에 분해가 되지 않으며 게다가 질소화합물인 탓으로 산화질소개스가 방출되어 대기오염 기준에 저촉을 받게 된다. 또한 냉매의 방청성이 유지되어야 켈칭설비나 처리물에 녹이 나는 것을 방지할 수 있다.

지금까지 설명한 점들을 참고해서 합성냉매를 적절히 선정해야 한다.

5. PAG 냉매의 냉각 특성

현재까지 사용되는 여러가지 수용성 냉매중에서 PAG만이 열분해성(역용해성)을 가지는 특성때문에 그림 9와 같이 증기막 단계를 극소화시킬 수 있으며 PAG는 그림 10과 그림 11에서 비교할 수 있듯이 기름보다 교반속도에 의해 더 크게 영향을 받는 특성을 지닌다. PAG 냉매도 원료의 중합도와 성분조성에 따라 냉각성능이 다른 여러가지 종류가 있지만 농도, 액온, 교반속도에 따라 냉각속도가 조절되는 공통점이 있으므로 더욱 넓게 활용할 수 있다. 농도변화에 따른 냉각속도의 차이를 보면 그림 12, 그림 13과 같고 액온별 냉각속도의 차이는 그림 14에서 보는 것처럼 시편의 표면경도와 경화층 깊이 시험결과와

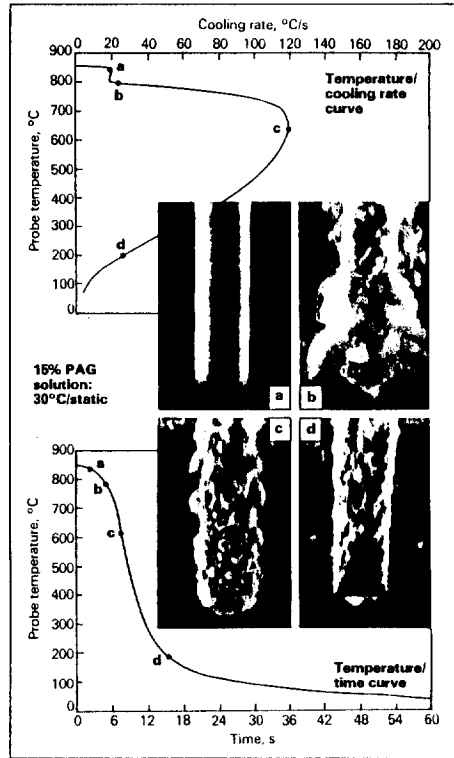


그림 9. 정지상태에서 15%PAG 냉매로 850°C에서 30°C까지 냉각시킬 때의 상태사진과 냉각곡선 및 냉각속도

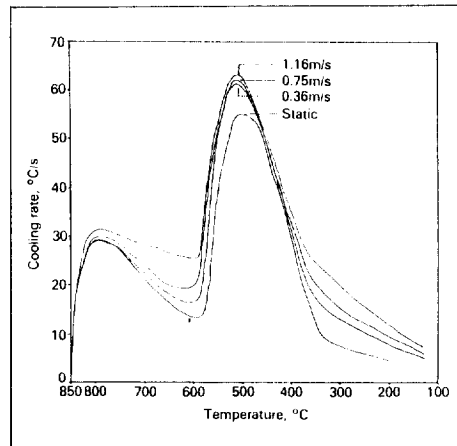


그림 10. 40°C에서의 기름의 교반속도별 냉각속도 비교

같이 차이가 있음을 알 수 있다. 교반형태와 유속에 따른 냉각속도의 차이는 그림 15에서와 같이 조절되므로 농도 조절을 할 경우 유냉에서 수냉의 역할까지 수행할 수 있다.

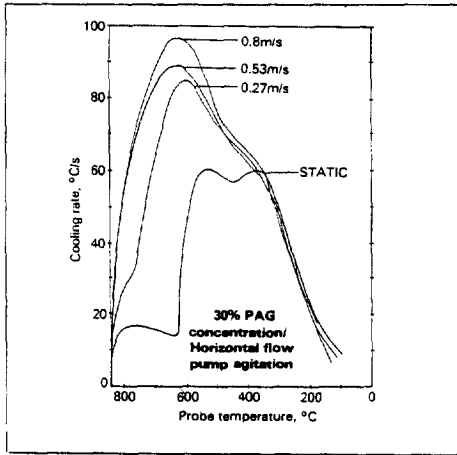


그림 11. 30%PAG 냉매의 교반속도별 냉각속도 비교

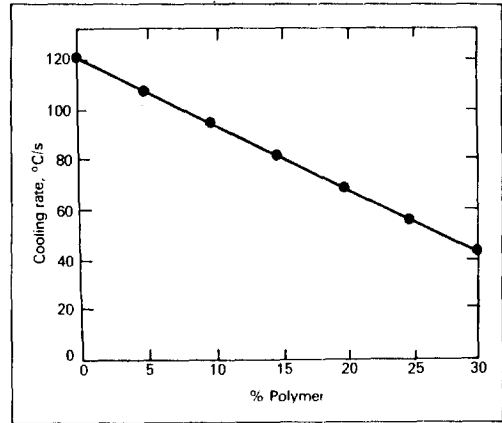


그림 13. PAG 냉매의 농도별 최대 냉각속도 비교

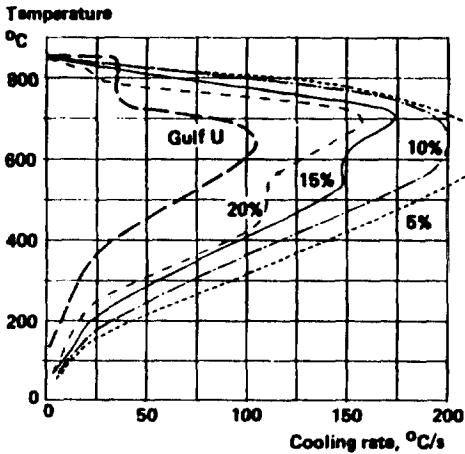


그림 12. PAG 냉매의 농도별 냉각속도와 Gulf 기름과의 비교

상술한 바와같이 PAG 냉매는 냉각속도를 다양하게 조절할 수 있으므로 철계금속재료의 경화능과 처리품의 크기 및 기능에 따라 적합한 열처리가 가능하며 알루미늄 합금의 용체화 처리에서도 변형을 극소화시킬 수 있는 동시에 400~250°C 임계구역의 냉각속도가 물보다 빠르므로 임계응력부식이 방지될 수 있는 장점을 가지고 있다.

많은 사람들이 장기간 사용시 PAG 냉각성능의 지속성에 관해 우려하고 있으나 그림 16에서 보듯이 정상적으로 14년간 사용한 후의 냉각성능 차이가 앞의 그림 3에 나타난 광물성 기름의 6개월 사용 후 냉각성능의 차이보다도 더 적으므로 염려할 필요가 없음을 알 수 있다.

6. 수용성 합성냉매의 장점

수용성 합성냉매가 개발되어 응용되기 시작한 후에도 한 동안은 기본적인 이해와 경험 등의 부족으로 인해 처리상의 문제나 크랙이 유발되는 경우가 있었다. 그러나 그 후 합성냉매의 품질도 무척 향상되고 일반의 이해도 증가되어 지난 10여년동안 수용성 냉매의 사용은 급증하기에 이르렀으며 외국의 연구결과에 의하면 금세기 말을 전후해서는 이 수용성 냉매가 광물성 기름을 대체하게 될 것으로 예측되고 있다. 여기서는 수용성 냉매의 장점으로서 외국자료에 의해 제시된 것을 소개하기로 한다.

- 1) 화재위험 감소 : 수용성 합성냉매의 주요한 장점 중의 하나는 기름을 사용할 때의 화재위험 부담을 없앴다는 것이다.
- 2) 처리상의 용통성 : 농도와 온도 및 교반속도를 조절함으로써 다양한 냉각속도를 낼 수 있고 따라서 열처리 목적에 따라 다양한 처리를 할 수 있다.
- 3) 저렴한 가격 : 원재료가 비교적 저렴하고 용수의 양을 자유로 조절, 희석해서 사용할 수 있으므로 정제된 퀘칭오일에 비해 비용이 비교적 적게 든다.
- 4) 청결한 처리와 안전성 : 종래의 냉매에 비해 열처리 현상이 훨씬 깨끗하고 특정 기름에서와 같이 건강상의 문제가 전혀 없어 매우 안전하다.
- 5) 처리비 절감 : 후처리나 냉매의 지속성 유지, 퀘칭장치 수명이나 보합료 등의 면에서도 수용성 냉매는 그 비용이 절감되어 경제적이다.

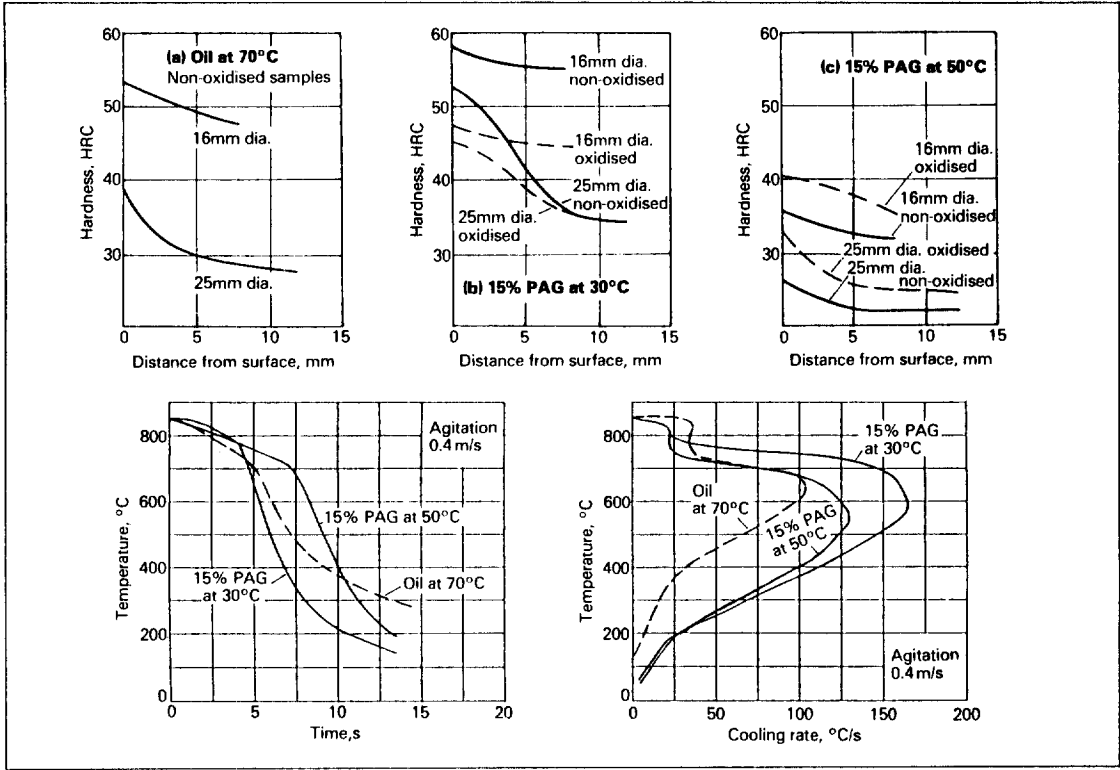


그림 14. 조건이 서로 다른 기름과 PAG 냉매에서의 냉각특성 비교

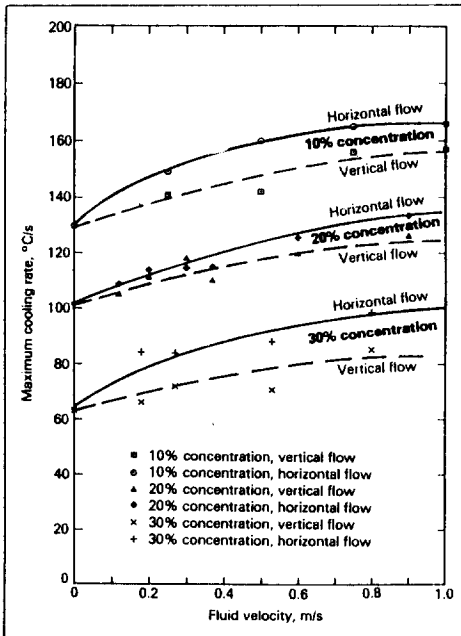


그림 15. 교반속도에 따른 PAG 냉매의 농도별 최대 냉각속도

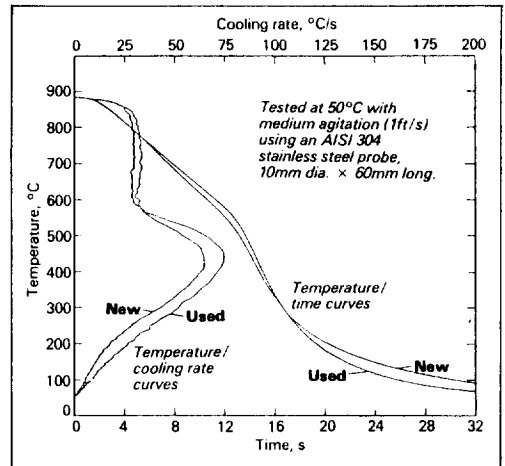


그림 16. 23.5 wt% PAG 냉매의 사용유무에 따른 냉각특성변화

7. 수용성 냉매의 응용기술

위에서 설명한 바와같이 수용성 냉매의 장점이 아무리 뛰어나다 해도 켄칭장치의 보완·개조없이는 더욱 발전된 열처리를 기대하기 힘들다. 따라서 이런 know-how를 많이 축적시킨 회사에서 자문을 받아 적절한 설비투자를 해야만 우수한 열처리 효과를 보장할 수 있는 것이다. 바로 이러한 know-how를 개발하기 위하여 삼원공업(주)에서는 4년간에 걸쳐 1억 5천만원 정도 개발비를 투자한 결과 89년 3월에 이르러 만족할 만한 기술의 완성을 보게 되었다(특허출허완료).

참고문헌

1. Hilder N.A. Polymer Quenchants - a Review. HEAT TREATMENT OF METALS. 1986. 1, Vol.13, 15-26.
2. Hilder N.A. Asscssment of the Cooling Characteristics of Polymer Quenchants. HEAT TREATMENT OF METALS. 1986. 1, Vol.13, 3-4.
3. Lakin J.J. The Use of Polymer Qeunchants in Surface Heat Treatments. HEAT TREATMENT OF METALS. 1982. 3, Vol.9, 73-6.
4. Scgerberg S. Polymer Quenchants : An Evaluation of Technical and Environmental Properties. HEAT TREATMENT OF METALS. 1986. 1, Vol.13, 1-3.
- 5.0 Hilder N.A. A Pump Agitation System for Assessing the Cooling Characteristics of Quenchants. HEAT TREATMENT OF METALS. 1985. 3, Vol.12, 63-68.
6. Burgdorf E.H. and Kopietz K.H. Effect of Contamination on Polymer Quenchants. Industrial Heating. Oct. 1981, Vol.48, No.10, 18-25.