

크라이오 처리(1)

大和久 重雄

김문일 박사(본 학회 고문)역
한국열처리공학회 명예회원

Cryogenic Treatment (1)

Shigeo Owaku

1. 머리말

크라이오 처리란?

크라이오 처리는 서브제로(영도이하;SZ) 처리의 일종으로 초저온(cryogenic)에서의 공정을 말한다. 크라이오 처리에는 보통 크라이오 처리(csZ)와 초크라이오 처리(ssZ)의 2종류가 있으며 SSZ는 약 -100°C 이하에서의 처리이다. SSZ는 Cryo treatment라고 하며 Cryo-tec, Cryotough, Ellenite, Perm-O-Bond 등의 상표명으로 공업화되어 있다.

SSZ처리는 한제(寒劑)로서는 액체질소(LN2)를 사용하는 것이 일반 적이며 이 것에는 액체법과 가스법이 있다(그림 1 참고).

SSZ는 주로 급냉경화부품에 적용되는 것으로서 급냉경화 직후에 시행하면 subzero crack를 일으키는 일이 많다. 그러므로 100°C×1h열탕(熱湯)에서 저온처리(tempering)한 후 SZ처리하는 것이 좋다. 급냉경화 직후(약 6분이내)에 SZ처리하지 않으면 잔류 오스테나이트(γ_R)가 안정화됨으로 좋지 않은 것으로 알려져 있다.

그러나 subzero crack를 일으키는 것보다는 낫다. 100°C의 열탕에서 처리하면 SZ냉각을 계단식으로 할 필요는 없으며 갑자기 LN₂ 액에 침지하여도 무방하다. LN₂ 속에 유지하는 시간은 잔류 오스테나이트(γ_R)가 마르텐사이트(M)로 변화할 때는 연속냉각(anisothermal)에 의한 변화임으로 유지시간은 필요 없다.

그러나 탄화물의 석출을 필요로 할 때는 등온(isothermal)적 변화임으로 유지시간이 필요하다. SZ 온도부터 상온으로 올릴 때는 자연해동이 아니라 열탕 속에서 또는 스팀의 고속분사로 하는 것이 좋다. 이것을 승온침지(up-hill quenching)라 한다. 승온침지로 급냉처리하면 잔류응력(δ_R)이 해소 경감됨으로 내마모성, 내충격성의 향상에 도움이 된다. SZ 처리 후는 소정의 저 가열(tempering)을 해야 한다. 다만 이 템퍼처리도 SSZ처리 후 멀티처리할 필요 없이 싱글템퍼로 충분하다.

그림 2는 필자가 추천하는 SSZ처리의 작업도이다. SZ처리의 이점은 $\gamma_R \rightarrow M$ 에 의한 경도의 상승, 내마모성의 향상, 치수의 안정화 등을 들 수 있다. 이 처리의 대상은 공구강과 스테인리스강만이 아니라 초경합금, 구리합금, Al합금에도 적용된다.

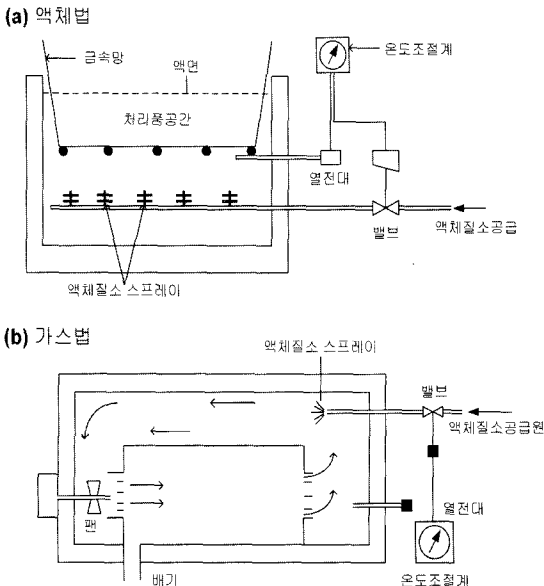


그림 1. 초서브제로처리방법.

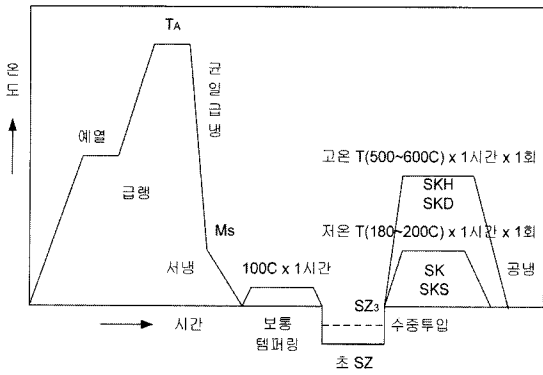


그림 2. 초서브제로 처리의 작업도

2. 지금까지 크라이오처리에 관해 발표된 논문 및 그 중요내용

2.1 E.A.Carlson: Cold Treatment and Cryogenic Treatment of Steel¹⁾

2.1.1 강 of 서브제로 처리

강을 서브제로 처리(SZ) 하면 경도의 향상, 치수의 안정화, 내마모성의 향상, 잔류응력의 해소 등의 이점을 얻을 수 있다.

이에는 두께 1인치(25.4 mm)에 1h 처리함이 필요하다. 급냉 경화 강재를 SZ처리하면 잔류 오스테나이트(γ_R)가 없어지고, 이 순수(fresh)마르텐사이트를 저온 가열(tempering) 함으로써 그라인더 연마 균열이 없어져 연삭이 용이하게 된다.

(1) 급냉경화와 잔류 오스테나이트

강재는 급냉경화시 마르텐사이트(M)로 변태하나 이때 약간의 오스테나이트가 잔류한다. 이것이 잔류 오스테나이트(γ_R)이며, 고합금강(高合金鋼)일수록 많아진다. 이 γ_R 은 M로 변태하고 이를 저온 가열(temper)함으로써 여러 응용면이 나타난다.

(2) SZ처리와 저온 가열(Tempering)

급냉직후에 SZ처리하면 $M \rightarrow \gamma_R$ 의 변태를 충분히 일으킬 수 있다. 그러나 이때 균열(subzero crack)을 일으키는 일이 있다. 그러므로 급냉경화처리 직후에 SZ처리하는 것 보다 오히려 저온템퍼 하는 것이 좋을 때가 있다. 또한 강종에 따라서는 손으로 만져서 따뜻한 온기가 있을 때 템퍼하는 것이 좋다. 일반적으로는 SZ처리는 저온 템퍼 후에 이루어지나

SZ처리 한 후에도 템퍼링처리를 한다. 즉 SZ처리와 템퍼처리를 되풀이한다는 뜻이 된다.

SZ처리는 공구강, 마르텐사이트계 스테인리스강, 침탄고합금강과 같이 γ_R 이 많은 것은 내마모성이 향상된다. 사용 중 변태가 일어나면 균열과 치수 변화를 일으킬 수 있으며 마모의 원인이 된다. γ_R 이 50%가 되면 SZ처리 후 바로 템퍼처리 하지 않으면 균열이 발생 할 수도 있다.

(3) 예외의 것도 있다

γ_R 이 있는 것이 좋을 때에는 SZ처리는 오히려 해롭다. 더욱이 SZ-temper의 되풀이보다도, 템퍼링만을 되풀이하는 것이 실용적으로 γ_R 의 변태에 유효한 경우가 있다. 이것은 SKH나 SKD11의 경우가 되었다.

(4) 경도측정

경화경도(HRC)가 낮을 때는 γ_R 이 많음을 뜻하고 있다. 이럴 때는 SZ처리를 하면 γ_R 이 마르텐사이트로 변태함으로 경도가 상승한다.

(5) 석출경화강

석출 경화강에 대해서는 용체화 처리 후 시효처리 전에 SZ처리를 하는 것으로 규정되어 있다.

(6) 잔류응력의 제거

열응력 또는 변태응력으로 발생하는 잔류응력 δ_R 은 SZ처리에 의해 경감 또는 해소시킬 수도 있다. 그 이유는

- * 제품 각 부위의 변태는 약 -84°C에서 끝난다.
- * 제품 표면 부위의 마르텐사이트 변태에 의한 팽창은 SZ처리에 의한 열수축에 의해 다소 완화된다.
- * 재 가열시간은 냉각시간 보다 조절이 쉽다.
- * 내부변태에 기인하는 팽창과 표면부위의 팽창($\gamma_R \rightarrow M$)에 의해 완화된다.
- * SZ처리품은 취급하기 쉽다.
- * 부품의 표면은 SZ처리 온도의 영향이 없다.
- * SZ온도는 균일 유지가 용이하다.

(7) 서브제로 처리의 이점

SZ처리 온도는 -84°C로 충분하다. SZ온도에 유지하는 시간은 부품의 내부와 외부가 SZ처리 온도가 유지되면 그 이상 길게 유지 할 필요는 없다. 또한 실온에 돌아오는 속도도 그다지 중요하지 않다.

(8) 크라이오처리(CSZ) 장치

냉동실에 드라이아이스(-78°C)를 넣고, 제품은 드라이아이스 밑에 놓는 형식(on the rock)으로 사용하는 것이 좋다. 즉 드라이아이스를 물건 위에 올려놓는 것이다. 용기내의 온도는 약 -60°C가 된다.

냉동기를 사용하면 -87°C를 이용 할 수 있다. 용적은 2.7M3, 온도범위는 5~-95°C, 처리량 11.1~163 Kg/h, 열용량 최고 8870 KJ/h, 액체질소(-195°C)의 경우는 코스트 면을 고려하여 그다지 사용되지 않는다.

2.1.2 강의 크라이오 처리

(1) 크라이오 처리의 싸이클

일반적인 크라이오 처리에 있어서는 실온부터 LN₂ 온도까지 서냉(약 2.5°C/min)하여 약 -193°C가 되면 약 24h 유지 후 집어내어 실온에 방치한다.

크라이오처리 후는 단일템퍼(single tempering) 또는 되풀이템퍼(multi-tempering)을 한다. 이 템퍼링으로 내충격성이 향상된다.

(2) 크라이오처리의 키네틱(kinetic)

크라이오처리의 원리는 ① $\gamma_R \rightarrow M$ 의 완전 변태 ② 탄화물의 초미립자 석출에 의한 강도의 상승으로, 이에 따르는 내부응력의 완화로 미세 균열의 발생이 방지된다.

(3) 크라이오처리한 강재의 실 예.

크라이오처리의 평가는 내마모성으로 비교하는데, 있으며 5종류의 공구강에 관해 종래의 열처리, 보통의 서브제로(-85°C)처리, 크라이오처리(-196°C)한 내마모성의 비교를 그림 3과 표 1에 표시하였다.

이에 따르면 -85°C 처리품은 내마모성이 18~104%이상이고, SSZ처리품은 104~560% 이상이 됨을 알 수 있다. 스테인리스강과 공구강의 내식성에 대한 크라이오처리의 영향은 표2와 같이 부식

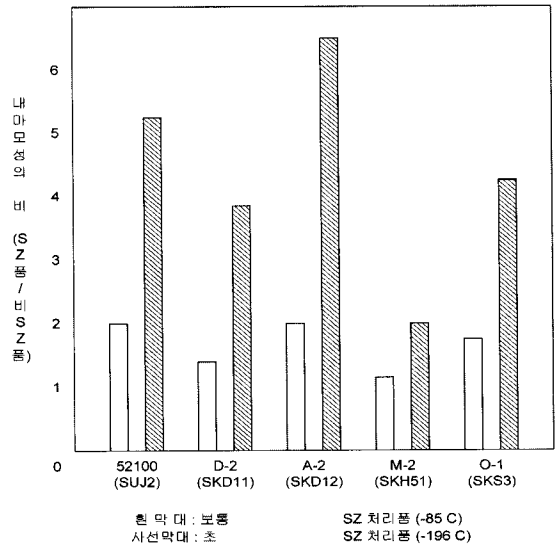


그림 3. 서브제로 처리에 의한 내마모성의 향상.

속도의 감소는 0.97~0.56%로 내식성이 향상됨을 알 수 있다. 이것은 결정립의 미세화에 기인하는 것으로 생각되고 있다. 오스테나이트계의 스테인리스강(316)은 입계 부식이 용이하며 결정립의 미세화는 그다지 효과적인 것이 못 된다.

(4) 크라이오 처리 장치

액체질소(LN₂)식이 일반적이며 이에 는 두 가지 시스템이 있다.

① 열교환 시스템; LN₂를 열교환기를 통해 챔버내로 보내는 시스템과 직접 LN₂를 스프레이하는 방식이 있다.

② 직접 스프레이하는 시스템; 챔버에 직접 LN₂를 스프레이 하는 방식으로 팬으로 가스를 순환시킨다. 이 시스템에서는 LN₂가 직접 제품에 접촉하지 않으므로 열충격이 적다. 온도조절은 두 시스템모두 LN₂

표 1. 서브제로 처리에 의한 내마모성 변화

강종		내마모성		
AISI	JIS	미서브제로	보통크라이오처리 (CSZ) (-85°C)	초크라이오처리 (SSZ) (-196°C)
52100	SUJ 2	25.2	49.3	135
D-2	SKD 11	224.	308	878
A-2	SKD 12	85.6	174.9	565
M-2	SKD 51	1,961	2,308	3,993
O-1	SKS 3	237	382	996

표 2. 내식성의 비교 (황산)

강 종	부식속도 $\mu\text{m}/\text{년}$		부식속도 비
	비 SZ	SSZ	SSZ / 비 SZ
316 (SUS 316)	8.28	8.00	0.97
410 (SUS 410)	11.35	10.69	0.94
4142 (SCM440)	14.43	13.31	0.92
S 2 (SKS)	8.89	4.98	0.56
M 1 (Mo 하야스)	4.32	3.51	0.81

의 유량의 조절 및 물품온도의 모니터에 의한 열싸이클 차트도 비치 되어있다.

2.2 C.Woldmann : Cryogenic Tempering Extends Tool Life²⁾

크라이오 템퍼로 드릴, 브로우치, 엔드밀 등의 공구는 내마모성을 증가시키고 잔류응력을 감소시킨다. 올바른 열처리에 의해 오스테나이트(A)의 85%를 마르텐사이트(M)로 변화시킬 수 있다. 크라이오처리로 다시 8~15%의 γ_R 를 M로 만들 수 있다. 이 때문에 내마모성을 향상시키게 되는 것이다. 이것은 조직이 균일하게 되고 탄화물이 석출하기 때문인 것으로 주사전자현미경(SEM)으로 확인되었다.

(1) 싸이클 조정

크라이오처리에 의한 공구의 수명효과는 0~1,000%의 변동이 있는 것으로 보인다. 이것은 공정관리가 잘 되지 않았기 때문이다. 공구는 LN₂에 담그면 된다는 단순한 생각을 했기 때문이다. 이 때문에 결과가 제 멋대로 나온 것이다. 현재는 컴퓨터 제어에 의해 -195°C까지 서냉하여 20~60h 유지 후, +150°C까지 승온, 실온까지 서냉의 싸이클을 채택하고 있다. 예로 M2하이스(SKH51)은 보냉(保冷) 40h, 기타 금속은 20~30h이며 제품의 두께, 형상 및 강종에 따라 차이가 난다. 이것은 열 충격을 피하기 위해 LN₂를 드라이형태로 사용한 경우이다.

최근의 연구에 의하면 크라이오처리에 의해 M2는 탄화물의 수가 mm²당 2.5배가 증가하여(1 mm이하의 탄화물은 3배) 이에 따라 경도, 인장강도, 굽힘강도가 현저히 증가함을 알았다. Dr. R. Barron은 -85°C의 보통 서브제로처리(Shallow 크라이오)로 성능이 향상되나 -195°C의 초 서브제로에 의하면 그 효과는 6.6~20배나 향상된다고 한다.

(2) 크라이오 처리의 현장 결과

컴퓨터 제어에 의한 크라이오처리의 현장결과는 다음과 같다.

- * 8%Co의 엔드밀은 컷트수가 3배. 재 연마량은1/3.
- * 초경합금은 2배
- * M7 드릴은 2.2배(TiN 드릴은 미처리품의 73%)
- * TiN 공구에도 유효함.

2.3 곤도마사오(近藤正雄); SZ 처리³⁾

(1) SZ 처리와 변태량

강재를 급냉 경화하면 Ms 점에서 과냉 오스테나이트(γ_R)는 M로 변태 하는데, 상온에서 계속 SZ 처리하면 M화가 계속 되나, 상온에서 냉각이 중지되어 어느 시간 경과 후 냉각하면 다시 변태가 시작하는 온도는 강종에 따라 다르나, 상온에서의 유지 시간이 길수록 낮아진다. 이를 γ_R 의 안정화라고 한다. 따라서 SZ의 처리효과를 높이기 위해서는 상온에서의 방치 없이 빨리 심냉처리하는 것이 좋다.

또한 M_s 변태종료 온도(M_f)는 유지시간에 관계없이 거의 일정 하나, 변태가 종료되어도 그 온도에서 잔류하는 γ_R 는 유지 시간이 길수록 많아지고 있다.

(2) SZ 처리에 의한 경도의 상승

SZ 처리하면 $\gamma_R \rightarrow M$ 에 의해 경도는 상승한다. 따라서 γ_R 가 많은 것은 국부적으로는 경도가 불균일적으로 되나 SZ처리로 경도를 균일화 할 수 있다.

(3) SZ 처리에 의한 경년 변화 방지

급냉 경화된 제품은 상온에 유지하면 γ_R 의 분해에 의한 팽창과 불안정 M의 분해에 의한 수축이 중합되어 변형을 일으킨다. 따라서 SZ 처리를 하면 γ_R 은 소멸됨으로 시효 변형은 없어지나 M의 분해에 의한 수축 변형만이 나타난다. 그러므로 SZ 처리 후는 템퍼링처리로 M를 안정화 시켜야할 필요가 있다.

(4) 기계적 성질의 변화

SZ로 경도는 증가하므로 내마모성은 증가 하나 취약해 진다. 따라서 오스테이퍼링과 SZ 처리를 조합하면 기계적 성질을 양호하게 만들 수 있다.

2.4 D.M.K. Grinberg 등

M7 하이스강의 써브제로 처리와 기계적성질⁴⁾, M7 하이스강(JIS SKH58)을 SZ처리(-20~-196°C)시의 기계적성질(경도, 비틀림 강도, 충격값) 및 변형(Navy C 시편)을 통상의 중복템퍼링(double tempering)품과 비교 검토하였다. 하이스강은 일반적으로 γ_r 이 15~30% 있으므로 SZ처리가 검토 대상이 된다. TA는 1190°C×5 mm로 유냉(유온 65°C)과 열욕침지(550°C)를 행하고 중복템퍼링은 560°C×2h, 540×2h 행했다.

SZ 처리는 1회 템퍼(560°C)후 수행하고, 그 후 제 2회의 템퍼(540°C)를 하였다. (필자주석; SZ처리를 제 1회의 고온 템퍼후에 수행하였는지는 알 수 없다. 즉 이 연구에서는 중복템퍼사이에 SZ처리를 삽입한 것으로 본다.

이 결과에 따르면 경도는 모두 중복템퍼처리품 보다 높으나 비틀림 강도나 충격값은 -20~-60°C에서 는 좋으나, -80~-196°C에서는 오히려 나빠진다. 변형에 대해서는 -40°C의 SZ품이 가장 좋으며 다음이 -60°C, 또 다음이 -20°C이고 -80, -100°C의 것은 좋지 못하다. 따라서 공업적 견지에서 본다면 -40°C의 SZ 처리가 경도 +2.5%, 충격값 +43.6%, 비틀림강도 +22.38%, 변형율도 작음으로 최적조건이라 생각된다.

참고문헌

1. E. A Carson : Metal Handbook: A. S. M., Vol.4, 1991, P. 203.
2. C. Waldmann: Advanced material & Processes: A.S.M., 1994-12, P. 63.
3. 近藤正男 : 鋼의 熱處理, 基礎七 作業標準; 日本鐵鋼協會, 昭和 32, P. 98.
4. D.M.K. Grinberg: Conference Proceedings, Quenching and Distortion Control; A.S.M., 1992, P. 51.