

## 크라이오 처리의 전망(3)

大和久 重雄

김 문 일 박사 역(본 학회고문)

한국열처리공학회 명예회원

### 2. 서브제로처리의 사례집

#### 2.1 공 구 강

공구강에 대한 SZ처리의 사례는 많으나 그 대부분은 공구의 내마모성 향상과 수명연장 효과에 관한 것들이다.

하이스의 드릴 컷터에 SZ처리를 하면 2차 경화시  $\gamma_R \rightarrow M$  화와 탄화물의 미세석출에 의해 경도가 상승하여 절삭 성능이 향상된다[1-3].

Dies강(SKD 11)을 -25, -130, -180°C에서 SZ처리 후 150~560°C에서 템퍼처리 하면 템퍼 온도 500°C 이상 일 때 인성과 내마모성이 향상된다고 한다[4]. 또한 12% Cr 금형강은 급냉경화 후 SZ처리함으로써  $\gamma_R \rightarrow M$  화로 냉간 금형으로서의 수명이 1~3배 향상되었다[5].

M계의 스테인리스강(SUS420 J2, 440C) 재의 칼 재료는 SSZ처리하면 칼날이 예리해진다. 독일 헨켈사의 칼종류는 모두 이 SSZ(-100°C) 처리를 하고 있다. 이 증거로서 Friodur라고 철인이 찍혀 있다. Frio란 냉(冷)함을 뜻하고, dur은 경(硬)함을 뜻하여 SSZ처리를 의미하고 있다.

#### 2.2 Roll

냉연(冷延) 용의 SKD 11의 Roll에 SSZ처리를 하면 경도는 상승하고 수명은 약 2~3배 연장된다고 한다[6]. 또한 9% Cr의 Roll용강에 SZ처리하면  $\gamma_R$ 이 감소하여 경도가 상승하고 조직이 안정됨으로 성능이 향상된다[7].

#### 2.3 Gear

고 침탄(1.15%)처리한 기어는 급냉 경화 후 CSZ

(-73°C)처리 후 200°C에서 템퍼 처리하면  $\gamma_R$ 가 감소하여 경도가 증가하므로 치면의 소성유동이 없어지고 표면의 균열도 없어짐으로서 수명 연장에 도움이 된다.

또한 SSZ처리로 그라인다 연마균열이 없어지고 시효변형도 적어지고 소음도 적어지고 높은 하중에도 견디게 된다고 한다[8].

그러나 SZ는 침탄부품에 대해서는 충격치는 그다지 큰 영향은 없으나 고싸이클 피로강도는 반감함으로 침탄 기어에 대해서는 SZ처리는 이점이 있다는 보고도 있다[9].  $\gamma_R$ 이 있으면 치면의 침착이 좋아지며 Hertz 압력이 떨어진다. 게다가 TRIP에 의해 경도가 증가하고 인성이 상승함으로 기어에 대해서는 SSZ처리가 좋다고 하는 설도 있다.

#### 2.4 초경합금

WC+Co의 초경합금에 SSZ처리하면 절삭성능이 2~9배가 상승한다. Co 5%인 WC 초경합금은 LN<sub>2</sub>에 20분 침지함으로써 미세화하고[10], Co 6%의 WC초경합금으로 만든 엔드밀은 LN<sub>2</sub>에 3 h SSZ처리하면 가공수가 300→2700으로 상승하였다<sup>[11]</sup>. 또한 초경제 슬리터(목재용)는 SSZ에 의해 절삭 수명이 배로 증가하였다[11]고도 한다. 초경 합금이 SSZ로 성능이 향상되는 이유는 잘알 수 없으나 실적은 확인되어지고 있다.

#### 2.5 Cu 합금

5% Cr의 Cu 합금은 스폿트용접기의 전극에 사용되나 이를 SSZ하면 소성 변형량이 적어지고 단면의 재연마량이 적게됨으로 사용 수명이 2~6배나 길어진다고 한다(일본 : 2배, 미국 : 6배).

### 3. 크라이오 처리의 응용 예

#### 3.1 Cryoquenching[11]

액체질소(LN<sub>2</sub>)에 급냉 하는 처리를 크라이오 켄칭 이라 한다. 주로 Al합금의 박판의 변형 방지를 위한 급냉에 적용되고 있다. LN<sub>2</sub>는 -196°C에서 가스화 되어 서서히 균일하게 열을 뺏으므로 Al합금판의 용체화 처리에 응용하면 변형방지 나가서는 잔류응력의 경감에 유익하게 된다. 이 처리 방법은 수중 급냉법과 같다. T6, T4처리에 아주 적합하다.

급냉시의 변형이 적으므로 용체화처리 전에 구멍 가공 또는 용접조립 해도 별 문제가 없다. 미국에서는 6001합금의 T4, T6처리(후판 3.2 mm이하) 2024크라트 Al 합금의 T6처리(후판 1.6 mm이하)에 적용하고 있다.

#### 3.2 Cryo uphill Quenching

Al합금은 용체화처리(500~550°C, 수냉)하며, 수냉으로 잔류응력( $\delta_R$ )이 발생하여 이것이 시효변형을 유발하는 원인이 된다.  $\delta_R$ 를 제거하는데는 열에 의한 방법과 기계적인 방법이 있다.

$\delta_R$ 를 열적으로 제거하는데는 재결정온도 이상으로 가열함이 필요하며, 기계적 방법으로는 인장과 압축을 되풀이 가하는 것이 좋다고 한다.

Al합금일 때는 stretch 1.5~3%가 필요하다고 한다. 또한 기계적 진동에 의한 방법(VSR)도 유효하다. 그러나 기계적 방법은 형상이 복잡한 제품에는 적당하지 않다. Al 합금의 응력 제거를 열적으로 처리하는 데는 비교적 온도가 높음으로 강도의 저하를 면할 수가 없다. 여기서 생각한 것이 uphill quenching이다. Uphill quenching이란 SZ온도에서 급가열 하는 방법으로서 Tricycle stress relieving 법이라고도 한다. 처음에는 dry ice에서 처리 한 후에 끓는 물에 투입하였으나 만족한 결과를 얻지 못 하였다. 그러나 1950년대에 Alcoat가 LN<sub>2</sub> → 고속 증기법 개발하여 이것이 성공하였다. 즉 down hill Quenching에 의한 응력은 그 반대처리 uphill quenching에 의한 제거를 시도 한 것이 그 목적이었다.

Al합금에 발생하는 응력은 부품의 두께와 용체화 냉각에 의해 표 9와 같이 변화하며 얇을수록 또한 냉각이 늦을수록 저하한다. Uphill quenching에 의한

표 9. Al합금의 용체화냉각과 잔류 응력

제품두께 (mm)	용체화냉각	잔류응력 (Kg/mm <sup>2</sup> )
50	냉수	23.5
	66°C 물	15.1
	100°C 물	1.6
25	냉수	23.5
	66°C 물	6.7
13	냉수	23.5
	66°C 물	2.5
7	냉수	11.2
	66°C 물	1.8

표 10. 잔류응력의 제거율

Uphill Quenching	응력제거율 (%)
LN2 → 승기 (고속)	82
Dry ice → 궁기 (고속)	48
LN2 → 승기 (저속)	44
LN2 → 100°C 물	19
Dry ice → 100°C	19

50×50×300 mm  
용체화처리 후 1.5 h 이내 uphill quenching

응력 제거율은 표 10과 같이 변화한다. 따라서 uphill quenching을 효과적으로 활용하기 위해서는

- (가) 용체화 처리 후 1 h 이내에 LN<sub>2</sub> 처리를 한다.
- (나) 처리품의 내외부가 같은 온도가 되게 유지 해 준다.
- (다) 고압 수증기의 브라스트 또는 비등 수증에서 처리한다.
- (라) 그 후는 소정의 시효(tempering) 처리를 한다.

Uphill quenching에 의한 잔류 응력의 제거는 Al합금만이 아니라 강재, Cu합금에 대해서도 효과적이다.

#### 3.3 Cryogenic Stretch Forming[14]

A(Austenite)계 스테인리스강(SUS304, 301)을 LN<sub>2</sub>(-196°C)로 인장(13%)을 주어 성형 후 약 420°C에서 템퍼링 한다. 이 방법은  $\gamma$ 의 TRIP(변태유기 소성)을 이용한 처리법으로서 성형과 동시에 강도를 향상시킬 수 있다.

#### 3.4 Cryo-cutting

A계 스테인리스강(SUS304)은 연하고 점성이 있으

므로 절삭에 어려운 재료이다. 따라서 절삭시 LN<sub>2</sub>액을 뿌리면서 절삭하면 비교적 쉽게 절삭 가공이 이루어진다. 이를 Cryo-cutting이라 한다.

### 3.5 Cryo-therapy

이는 Cryo 처리에 의한 치료법으로서 크라이오 크리닉 이라고도 한다. 이는 미리 냉각(-100°C×10초), 본 냉각(-192°C×10~20초), 2회/1일 함으로서 냉각 후 더워진다는 원리로 요통, 신경통, 류마티스 등의 치료에 유효하다고 한다.

최근에는 크라이오 스펀다라 하여 -170°C의 극저온 냉기를 몸에 분사하여 혈액순환을 정상시의 4~5배로 증가(사우나는 1.5배) 시킴으로서 신진대사를 향상 시켜 피하지방의 분해 연소로 건강미용에 좋다고 한다. 이들은 모두 찬 것은 더워진다는 반동작용을 이용한 것이다.

### 3.6 Shrink Fit

감합(嵌合)이란 삽입물을 크라이오 처리로 지름을 작게 하고 이에 외곽링을 끼워 상온으로 복귀시킴으로 팽창 감합 하는 방법이다. 이는 열을 수반하지 않으므로 작업이 안전하고 간단한 이점이 있다.

### 3.7 Press Subzero

급냉 변형을 작게 하기 위해 급냉시 제품을 프레싱하는 방법을 press quenching이라 한다. 또한 텀퍼링(400°C 이상) 시 가압하여 소정의 형을 유지시키는 방법을 프레스 텀퍼링이라 하여 스프링의 성형에 이용하고 있다. Press subzero는 SZ(SSZ,CSZ)처리때  $\gamma_R$ 이 M화 할 때의 TRIP을 이용하여 성형하는 방법이다. 텀퍼 온도가 400°C 이하의 제품을 바로 잡는데는 이 press subzero가 유효하다. SK 또는 SKS의 경화 변형에 많이 이용된다.

## 4. 앞으로의 연구

### 4.1 Battle Memorial Institute의 제안(Gary 박사의 제안)

SSZ처리에 관해서는 아직 미해결의 문제가 많으므로 연구 부회를 발족하여 이들을 해명할 계획을 세우고 있다 그중 하나가 미국의 Battle Memorial

Institute의 소장인 Gary 박사의 제안이다. Gary 박사는 SSZ연구회를 발족시키기 위해 연구 찬조 회원 모집을 시작하였다. 취지는 과거 SSZ는 공구강, Al 합금, Cu합금 등의 내마모성 향상, 시효 변형 방지 등에 활용되고 있으나, 효과가 있다는 것과 없다는 것 등 결과가 제멋대로다. 따라서 이를 확인하기 위한 연구부회로 발족(1987년 4월 30일)하여

(1) 종래의 연구결과 및 문헌수집과 정리(8개월)

(2)공구강(15종류)과 구리합금(4종류)에 관한 SSZ의 효과를 실험연구 한다(8개월).

(3)현미경조직 변화, X선 해석, 탄화물의 석출, 전기저항의 변화, 비중측정 (8개월)등

공구강에는 탄소 공구강, 합금 공구강, 다이스강, 고속도강등 15강종이 포함되어 있고 SSZ에 의한 충격치, 열간 경도, 잔류오스테나이트( $\gamma_R$ ), 내마모성 등의 변화를 시험하게 되어 있다.

또한 SSZ 온도(-196°C)에 유지하는 시간은 1시간 과 4시간으로 나누어 실시한다.

Spot용 접기용 전극용 구리 합금에 대해서는 Cd-Cu합금, Zr-Cu합금 Cr-Cu합금, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu합금의 4종류에 대해 SSZ처리를 하여 압축강도, 열간 경도, 적전도도 등의 변화를 측정한다. 또한 SSZ처리 후의 315°C의 텀퍼링의 영향에 대해서도 시험한다. SSZ처리는 -196°C와 -269°C로 하고 냉각 유지시간은 1h와 4일간의 2종류로 한다.

이상의 시험 연구를 2년간 시행한다. 연구비 염출을 위해서는 찬조 회원을 많이 모집한다. 회비는 2년간 2만불이며 연구 결과는 2년간 대외비로 하나 찬조회원에게는 정보 제공을 할 수 있게 되어 있다.

이미 23개 국가에 취지서가 발송되어 활동을 시작하고 있다. 그러나 찬조 회원수도 적고 자금 부족으로 중지상태에 있다고 한다.

### 4.2 일본 열처리 기술협회 연구부회(大和 久 박사의 안)

일본에서도 연구부회를 발족하여

(1) SSZ에 의한  $\gamma_R$ 의 M화 비율

(2) 탄화물의 석출

(3) 결정립의 미세화

등을 확인하기 위해 경도의 변화, 조직의 변화, 전기 저항 변화, 내 마모성 변화 등을 시험한다. 대상

재료는 각종 강재, Al합금, Cu합금, 초경합금(WC+Co)으로 한다. 또한 과냉 오스테나이트와 잔류 오스테나이트는 어떻게 다른가, 또한  $\gamma_R$ 의 안정화 TRIP에 의한 마르텐사이트 등에 관해 검토하고자 한다. 최근 연구\*에 의하면  $\gamma_R$ 의 TRIP에 의한 Martensite는 Q-T에 의한 M와 달리 특수 부식으로  $\gamma_R$ 은 백색, Q-T처리에 의한 Ms는 검은색, TRIP에 의한 Ms는 적갈색으로 식별이 가능하다고 한다. 이들의 성질은 어떠한런지 검토 해보고 싶은 것이다.

\*G. Krauss: Austenite & Fatigue; Advanced Material & Processes, Vol. 148. No. 3, 1995-Nov., P42EE,

### 참고문헌

1. Bulancea, V, et: The Fine microstructure of the Cryogenic treated, Rp10 rapid Steel; Metallurgia, Now-Dec., 1992.
2. J. Yong: Study on Subzero Treatment Process for Drill; Processing of the 5th Annual Conference of CMES HTI, 1991-4, China p. 603.
3. Z. Zhiua. et; Subzero Treatment and Vacuum Heat Treatment; Processing of the 5th Annual Conference of CMES HTI, 1991-4 China, p. 617.
4. C H Lin, et; A Study of Sub-zero Treating SKD 11 Die Steel ; Metal Industry (China), 1989-1.
5. A. Zhou, et; Study and Application of Cryogenic Treatment Technique on Cr 12 punching Die Steel; Conference Proceeding of 4th Annual Conference of Heat Treatment, 1987.
6. Huan. G. et; The microstructure Transformation and Fatigue Fracture Analysis of Cold Working Die Steel LD in the Subzero Treatment; Heat Treatment of Metals(China), 1992-1.
7. Yaegashi; On the Subzero Treatment of Forged Cold mill; Conference International de Termicos Tratamientos, Barselona, 1978.
8. Dymchenco, V, et; Refrigeration Treatment of Quenching Roll Steel ; Tyazheloe Machimostroenic, 1993-9.
9. L. E. Arnold: Gear are made Stronger with Cold Treatment; Metal Progress, 1964-Oct. p. 143.
10. C. Kim et. Influence of subzero and Shot peening Treatment on Impact and Fatigue Fracture of case Hardened Steel; J. Heat Ttreating, No1, 1981, p. 43.
11. 오와꾸(大和 久)박사의 사신(미발표).
12. E. M Holub: Cryoquenching Eliminate Distortion; Metal Progress, 1969-July, P. 62.
13. T. Croucher: Uphill Quenching of Aluminium : rebirth of a little-known Process; Heat Treating 1983-Oct., P. 30.
14. A Cozewith: Cryogenic Stretch Forming improves Strength of vessels; Metal Progress, 1969 July, P. 64.