

탄소나노튜브 강화 SKD11 냉간금형용 하이브리드 탄소나노소결체 제조 및 특성 평가

정성실* · 문제세 · 이대열 · 윤국태^{a,*} · 박춘달^a · 송재선^a
(주)어플라이드카본나노, ^a(재)대구기계부품연구원 차세대금형기술혁신센터

Fabrication and Characteristic Evaluation of Hybrid Carbon Nanotubes Reinforced SKD11 Cold Work Tool Steel

Sung-sil Jung*, Je-se Moon, Dae-yeol Lee, Kuk-tae Youn^{a,*},
Chun-dal Park^a and Jae-sun Song^a

Applied Carbon Nanotechnology, CO., LTD. No.104, Pohang Technopark 4th Venture Bldg, 601 Jigok-dong,
Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-834, Korea

^aDie and Mold Technology Center, Daegu Mechatronics and Materials Institute 12,
Horim-dong, Dalseo-gu, Daegu 704-240, Korea

(Received August 20, 2013; Accepted August 26, 2013)

Abstract SKD11 (ASTM D2) tool steel is a versatile high-carbon, high-chromium, air-hardening tool steel that is characterized by a relatively high attainable hardness and numerous, large, chromium rich alloy carbide in the microstructure. SKD11 tool steel provides an effective combination of wear resistance and toughness, tool performance, price, and a wide variety of product forms. The CNTs was good additives to improve the mechanical properties of metal. In this study, 1, 3 vol% CNTs was dispersed in SKD11 matrix by mechanical alloying. The SKD11+ CNT hybrid nanocomposites were investigated by FE-SEM, particle size distribution, hardness and wear resistance. The CNT was well dispersed in the SKD11 matrix and the mechanical properties of the composite were improved by CNTs addition. It shows good feasibility as cold work die tool.

Keywords : SKD11, Cold work die tool, Carbon nanotubes, Mechanical alloying, Spark plasma sintering

1. 서 론

최근 석유가격의 상승, 환경오염에 대한 규제 강화 등으로 자동차 등의 수송기기 산업은 연비향상을 위한 경량화 등에 많은 노력을 기울이고 있고, 인장강도가 1GPa이 넘어가는 초고장력강 등의 채용이 점차 늘고 있고 있는 상황이다. 이에 따라 기계, 금속산업 등에서는 기존소재가 구현하기 힘든 고강도, 고인성의 소재에 대한 수요가 급증하고 있고 이들 소재의 가공에 필요한 차세대 금형기술 및 소재 또한 시급히 요구되고 있다.

최근 철계분말을 중심으로 철계소재의 기계적 물성을 개선하기 위해 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소나노소재

를 이용한 철계 탄소나노복합체가 개발 중이다.

냉간금형강의 물성을 개선하는 첨가제로서 탄소나노튜브[1~10]는 그 자체의 인장강도가 70~100 GPa에 이르는 등 아주 탁월한 기계적 특성을 가지고 있는 재료이다. 기존의 재료와 복합화할 경우 우수한 특성을 나타낼 것으로 예측되었고 또 일부 실험 결과가 나오고 있으나 대량생산된 탄소나노튜브는 촉매를 중심으로 뭉쳐진 형태로 합성되기 때문에 탄소나노소재의 분산이 어려워 아직까지 산업적으로 적용이 되지 못하고 있는 실정이다.

상업적으로 판매가 되고 있는 탄소나노튜브의 경우, 다수의 양산공급업체가 있어 기존의 카본블랙 등의 탄소재료와도 가격경쟁을 할 수 있을 정도로 일반화되었고, 1차

*Corresponding Author : Sung-sil Jung, TEL: +82-54-223-2492, FAX: +82-53-70-8895-9441, E-mail: jsungsil@acntech.co.kr, younkt@dmi.re.kr

원의 함유상으로 존재하기 때문에 0차원의 분산강화제에 비해 소량의 첨가로도 기계적 물성치를 향상시킬 수 있어 본연구의 강화제로서 적합할 것으로 판단되었다.

탄소나노튜브를 활용한 금속계 탄소나노복합체는 상대적으로 기계적 물성이 낮은 비철금속 특히 알루미늄 [11, 12]과 구리[13-15]를 중심으로 다수의 연구결과가 확보되어 있고 현재 Bayer, Alcan, ZOZ Group, GE 등의 다국적 기업을 중심으로 알루미늄계 탄소나노복합체를 개발하고 있다.

따라서 본 연구에서는 금속내 탄소나노소재 삽입 분산 기술을 이용하여 탄소나노튜브를 철계 합금인 SKD11내에 분산하여 SKD11 탄소나노 복합분말을 제조하고 방전 플라즈마 소결[16-18]로 소결체를 제조하고 이를 차세대 금형용 공구강으로의 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 복합분말 제조

SKD11 탄소나노 복합분말 제조는 탄소나노튜브의 분산 및 기계적 물성의 향상을 위해 물리적 삽입분산을 목적으로 한 기계적 합금법으로 제조하였다. 제조된 SKD11 탄소나노 복합분말은 방전플라즈마소결 소결을 통해 소결한 후 경도, 마모성 등의 기계적 물성을 평가하였다.

SKD11 탄소나노 복합분말 제조에 사용된 탄소나노튜브는 촉매기상합성법으로 합성한 다중벽 탄소나노튜브를 사용하였다.

탄소나노복합분말 제조에 사용된 SKD11분말은 표 1의 일본 ATMIX사에서 제조된 분말로서 Tap density가 4.5 g/cm³, D50이 10 μm인 분말을 사용하였다.

그림 1은 기계적 밀링법을 이용한 금속계 탄소나노 복합분말 제조공정 모식도이다. 금속계 탄소나노복합체를 제조하는 경우, 원료입도가 미세할수록 탄소나노튜브의 분산성이 좋을 것으로 판단되나, 현재상업적으로 판매가 되는 금속분말의 종류가 한정적이고 복합화하는 과정에서 금속입자의 미분화 및 조대화가 일어나기 때문에 복합화

Table 1. Properties of SKD11 powder

Chemical properties		Screen analysis	
Element	Contents (Mass%)	Particle size (μm)	Contents (Mass%)
Fe	Bal.	+30	6.4
C	1.57	30~20	12.6
Si	0.36	20~10	33.1
Mn	0.42	10~99	47.9
P	0.014	D50 (9~11)	10.4
S	0.01		
Ni	0.09	Tap density (g/cm ³)	4.48
Cr	11.98		
Mo	1.01		
Cu	0.02		
V	0.34		
O	2.20		

가 용이한 적정 입도가 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 실험에서는 SKD11입자가 비철금속에 비해 단단한 점을 감안하여, 평균입도가 10 μm내외인 것을 선택하여 복합화를 진행하였다. 내용적 6L의 포트에 직경 5 mm의 열처리된 스테인레스볼을 원료대비 15:1의 비율로 장입하고, 탄소나노튜브의 함량에 맞추어 탄소나노튜브를 SKD11 분말과 사전혼합한 후 포트에 장입한 후 기계적 밀링을 실시하였다.

SKD11내 탄소나노튜브의 분산효과를 분석하기 위한 방전플라즈마소결용 분말은 SKD11 원료분말, 탄소나노튜브가 첨가없이 기계적 밀링처리된 SKD11 분말 (0 vol%), 탄소나노튜브가 각기 1, 3 vol.%로 혼합된 복합분말을 제조하여 사용하였다.

SKD11 탄소나노 복합분말 제조조건 중 가장 중요한 것은 복합화를 위한 투입에너지량으로서 투입에너지를 조절하는 방법으로는 밀링시간과 회전수를 들 수 있다. 비교적 경도가 높은 SKD11 분말을 사용하여 탄소나노복합분말을 제조하기 때문에 장시간 밀링에 따른 탄소나노튜브의 손상을 방지할 수 있는 조건을 검토하였다.

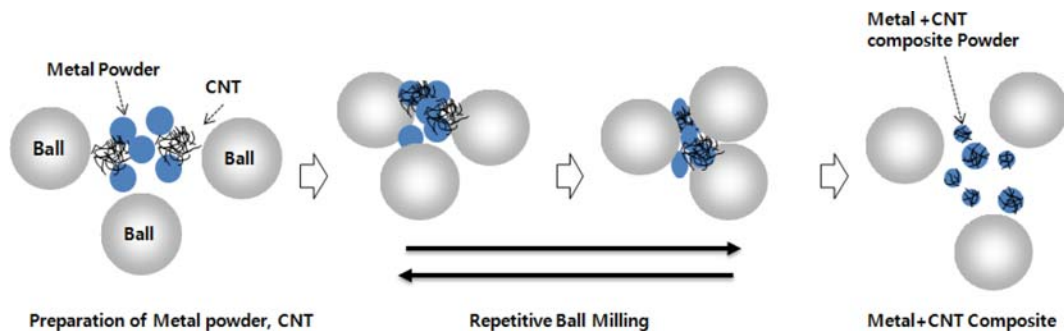


Fig. 1. Schematic Diagram of SKD11 CNT nanocomposite fabrication process.

Table 2. Spark plasma sintering conditions of SKD11+CNT nano-composite

Sintering mold	Inner dia.(mm)	30	
	Hight(mm)	120	
	Out dia.(mm)	65	
load weight(g)		200	
Sintering condition	Pres.	KN	21.2
		MPa	30
	Sinter temp.(°C)		950
	Time (min)	Elevation	14
		Duration	10

불밀링시간이 1.5시간을 경과하면서 밀링 소음이 증가하고 밀링에 소요되는 전류치가 상승하는 현상이 나타나 복합화가 진행됨을 확인할 수 있었으며, 소음과 불밀링 소요 전류치를 관찰한 결과, 2시간을 정점으로 최적화되는 것으로 판단되어 탄소나노복합분말의 복합화시간은 2시간으로 설정하여 복합화 하였다.

2.2. 복합분말의 소결

SKD11 탄소나노 복합분말 소결체는 방전플라즈마소결설비(SPS-825, SPS Syntex사)를 이용하여 제조하였다. 소결용 몰드는 내경 $\Phi 30$ mm, 두께 65 mm, 높이 120 mm의 그라파이트 몰드를 사용하였다. SPS소결은 금형의 크기, 소결체의 크기, 소결온도 등의 조건에 따라 달라지기 때문에 시편 소결 재현성 확보를 위해 Auto tuning을 통해 자동운전조건을 확립하고 소결체를 제조하였다.

표 2는 SKD11 탄소나노복합분말 소결조건을 요약한 것이다. 온도 편차가 +8, -2°C의 범위로 SKD11 탄소나노 복합분말 소결체를 제조하였다.

이때 장입량은 200 g, 가압력은 21.2 KN으로 단위면적

당 30 MPa을 가하여 제조하였다. 소결온도는 소결시의 용융방지를 위해 950°C로 설정하여 소결하였으며 승온속도는 800°C까지 분당 80°C/min으로 승온하고 이후 승온속도를 40°C/min으로 감속하여 총 14분 동안 승온한 후, 10분간 유지하여 소결하였다.

2.3. SKD11 탄소나노소결체 물성평가

복합화 거동에서 SKD11 분말내 탄소나노튜브 분산거동을 관찰하기 위해 주사식전자 현미경분석(JSM-7401F JEOL), 로크웰 경도측정(C-scale)을 실시하였다.

SKD11 탄소나노 복합분말 소결체 제조에는 그라파이트 몰드와 이형용 시트로 그라파이트 시트를 사용하였기 때문에 잉여의 카본이 소결체로 혼입될 가능성과 CNT 배합 비율에 따른 부피비와 중량비간의 상관관계를 확인을 위해 소결체의 탄소분석을 실시하였다.

SKD11 탄소나노복합분말 소결체내 CNT의 부피비는 SKD11의 진밀도와 다중벽 탄소나노튜브의 함유에 따른 이론밀도의 비율로 산출하였고, 소결체의 탄소분석과 이론계산을 통한 material balance와 비교하여 확인하였다. 소결체의 소결밀도는 아르키메데스법으로 산출하였으며, SKD11 탄소나노 복합분말 소결체의 탄소나노튜브 함량에 따른 이론밀도와 소결밀도를 비교하여 상대밀도를 산출하였다. 마모시험은 tribometer(ball on disk, CSM)를 사용하였으며, 마모특성은 소결체의 마모폭을 관찰하여 내마모성을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 조직 및 입도분석

그림 2는 SKD11 원료분말, 0, 1, 3 vol.% 탄소나노 복합분말의 SEM 사진이다. 전체적으로 원료분말에 비해 입

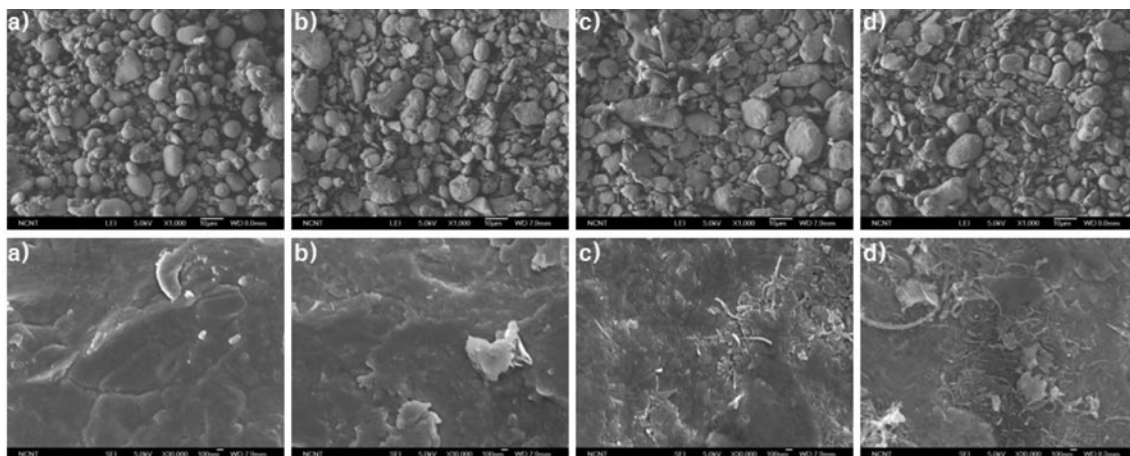


Fig. 2. TEM photograph of SKD11+Carbon nanocomposite. (a) SKD11 raw material, (b) CNT 0 vol.%, (c) CNT 1 vol.%, (d) CNT 3 vol.%

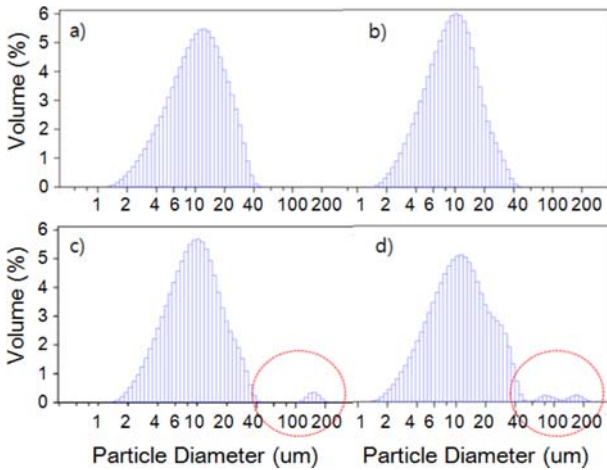


Fig. 3. Particles size distribution of SKD11+ Carbon nanocomposite powder. (a) raw material, (b) CNT 0 vol%, (c) CNT 1 vol%, (d) CNT 3 vol%

도변화는 크지 않으며 원료입자가 눌러진 형태로 가공경화를 받았음을 확인할 수 있었다. 또한 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 탄소나노튜브의 부피가 증가하는 것을 볼 수 있으며, SKD11 원료입자의 표면에 분산되어 있음을 볼 수 있다.

그림 3은 복합분말의 입도분석을 실시한 결과로서, 원료분말의 평균 입도는 10 μm 내외임을 볼 수 있으며, 전체적으로 입도변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 100 μm 이상의 조대입자가 생성됨을 볼 수 있었다. 이는 탄소나노튜브의 함량이 비교적 적고 또한 탄소 나노튜브가 뭉쳐진 형태로 합성되기 때문에 미세입자보다는 조대입자를 우선적으로 복합되면서 밀링에너지를 전달하기 때문인 것으로 판단된다.

따라서 일부 SKD11 탄소나노 복합분말의 경우 입자의 표면에 탄소나노튜브가 분산되어 복합화 되는 것으로 판단되었다.

표 3은 SKD11 탄소나노 복합분말 소결체의 탄소분석 결

Table 3. Carbon analysis of SKD11 carbon nanocomposite

Vol%	CNT contents (wt.%)	Theoretical carbon (wt.%)	Measured carbon (wt.%)
Raw	0	1.57	1.59
0	0	1.92	2.06
1	0.17	2.14	2.14
3	0.51	2.48	2.46

과이다. 소결체의 탄소함량은 크게 3가지로 우선 SKD11의 모재가 가진 탄소함량으로 Mill sheet상에서 탄소함량 1.57 wt.%와 일치함을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브의 배합없이 단순히 기계적 밀링만 실시한 0 vol.% 탄소나노 복합분말 소결체의 경우, 윤활제로서 그래파이트 분말을 밀링용 볼 표면에 코팅하여 탄소나노 복합분말을 제조하였기 때문에 SKD11 분말에 비해 탄소함량이 0.4 wt.% 증가하였다. 1, 3 vol.%의 경우 각각 0.17 wt.%, 0.51 wt.%의 탄소나노튜브가 배합되었기 때문에 총 탄소함량은 이에 따라 증가하는 것으로 확인되었으며 분석오차가 거의 없어 소결물드 및 이형체의 탄소가 소결체로 혼입되지 않았음을 확인하였다.

그림 4는 탄소나노튜브의 존재를 확인하기 위한 SKD11 3 vol.% 탄소나노복합분말 소결체의 파단면 SEM사진이다. 입계를 중심으로 탄소나노튜브가 탄화물로 분해되지 않고 입계에 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

따라서 모재내 탄소나노튜브의 삼입분산 강화, 입계를 따라 고르게 분산되는 탄소나노튜브의 분산성 개선 등을 통해 인장강도 등의 기계적 물성은 보다 향상될 것으로 판단되었으며 탄소나노튜브의 전처리 등을 통한 분산성 개선 등의 후속연구가 필요한 것으로 판단된다.

표 4는 SKD11 탄소나노복합분말 소결체의 소결밀도비를 측정결과로서, 직경 30mm 높이 4 mm의 디스크시편을 제조하여 소결체의 소결밀도를 측정하였다. 소결체의 소결밀도는 7.6 g/cm³을 넘는 것으로 나왔으며, 상대밀도는

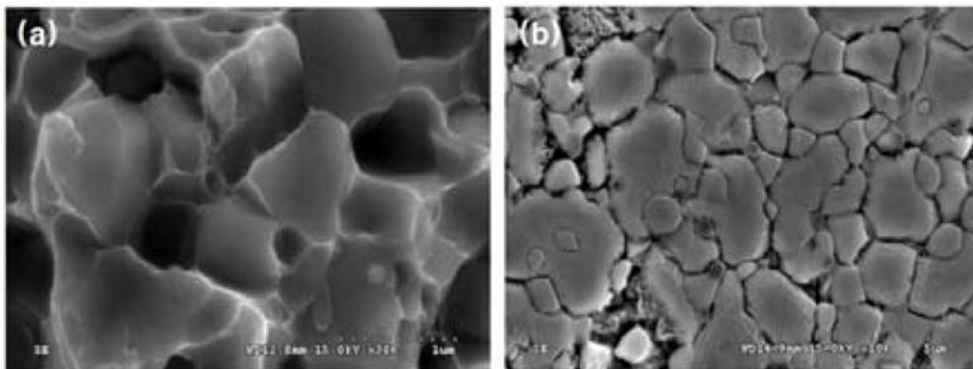


Fig. 4. SEM Photograph of consolidated SKD11 3 vol% CNT nanocomposite. (a) fracture surface, (b) polished fracture surface

Table 4. Relative density analysis of SKD11+Carbon nanocomposite

Vol%	Sintering density (g/cm ³)	Relative density
Raw	7.61	98.8%
0	7.63	99.1%
1	7.66	99.5%
3	7.62	99.0%

모두 99% 내외로 거의 기공이 없이 잘 소결되었음을 확인하였다.

3.2. 경도 측정 및 마모특성 분석

그림 5는 SKD11 탄소나노복합분말 소결체의 물성을 확인하기 위해 직경 30 mm 높이 4 mm의 디스크를 제조하여 로크웰 C-scale 경도측정을 실시하였다. 측정결과 모든 시편에서 로크웰경도는 59을 넘는 것으로 확인되었다. 냉간금형용으로 사용되는 열처리된 SKD11 부품의 경우 로크웰경도가 56~62 사이인 점을 감안하면 경도치는 냉간금형강으로 사용하기에 적합한 것으로 판단되었다. 또한 탄소나노튜브 함량의 증가에 관계없이 거의 동일한 경도를 가진다는 것을 볼 수 있었다.

일반적으로 금속소재에 탄소나노튜브가 분산됨에 따라 인장강도 등 대부분의 기계적 물성이 증가하는 것이 비해 다른 경향으로 나타난 것으로 이는 탄소나노튜브의 형상이 튜브형으로 존재하기 때문에 외력이 가해질 경우, 탄소나노튜브가 구부러지거나 압축되어 외력을 흡수함으로써

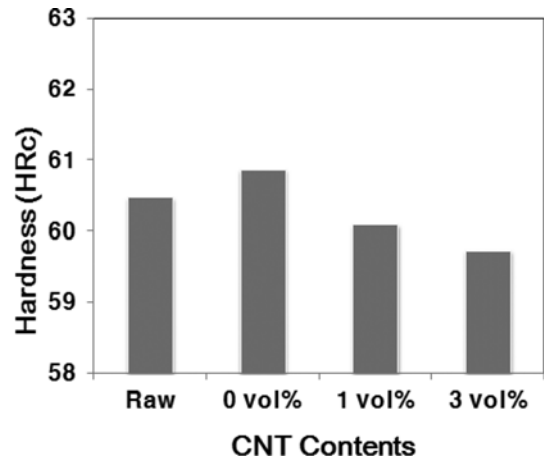


Fig. 5. Rockwell hardness result of SKD11 carbon nanocomposite.

다른 기계적 물성에 비해 경도 향상효과가 나타나지 않는 것으로 판단된다.

그림 6은 SKD11 탄소나노복합분말 소결체의 마모시험 결과이다. 직경 3 mm의 알루미늄을 상대재로 사용하였으며, 회전반경 8 mm, 마모하중 7N으로 마모거리를 700 m로 설정하여 실험하였다.

마모특성은 열처리된 SKD11이 높은 마모성을 가지고 있어 마모폭의 상대비교를 통해 마모특성을 분석하였다. SKD11 원분말, 0 vol% 소결체가 비슷한 마모폭을 가지는 것에 비해 1, 3 vol%의 탄소나노튜브가 복합화된 복합분말 소결체의 마모폭이 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히 탄소나노튜브가 3 vol.% 함유된 복합분말 소결체의 경우, 마

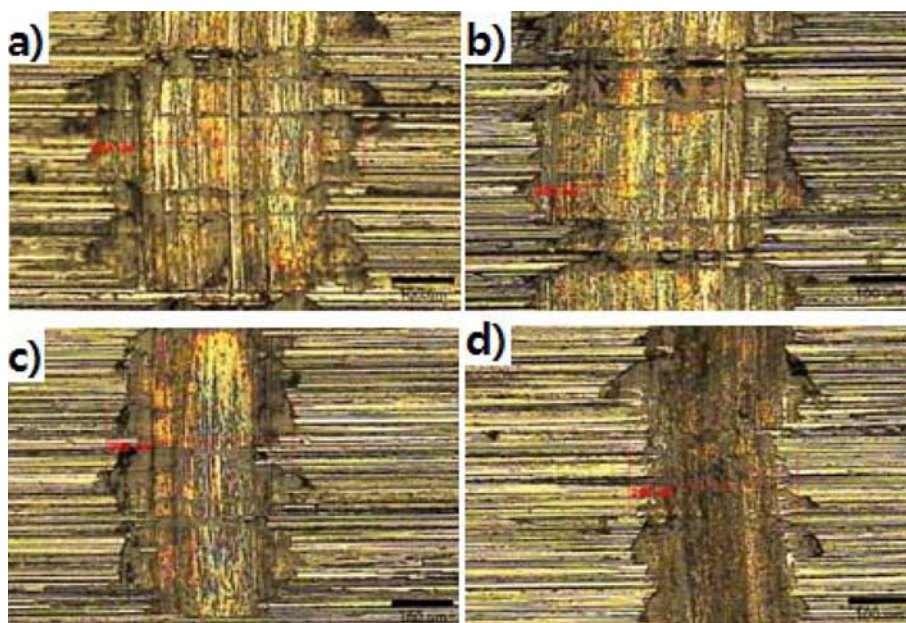


Fig. 6. Wear test of SKD11 carbon nanocomposite. (a) raw material, (b) CNT 0 vol.%, (c) CNT 1 vol.%, (d) CNT 3 vol.%

모퓌이 가장 적어지는 것을 볼 수 있다. 따라서 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 마모특성이 개선됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

냉간금형강으로 사용하는 SKD11강을 대상으로 SKD11 분말에 탄소나노튜브를 기계적 합금법으로 복합화하고 방전플라즈마 소결한 후 탄소나노튜브의 분산거동을 관찰하였다. 방전플라즈마소결법으로 소결된 SKD11 탄소나노복합체는 950°C에서 소결되었음에도 불구하고 탄소나노튜브가 분해되지 않았으며 입계를 중심으로 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

또한 SKD11 탄소나노복합체의 로크웰경도는 평균 59로서 냉간금형강의 경도와 유사하게 나왔으며 탄소나노튜브의 함량증가에 따른 경도차는 거의 없었으나 마모성은 개선되어짐을 확인할 수 있었다.

향후, 분말시장이 형성되어 있는 하이스강 또는 초경분말을 대상으로 탄소나노튜브 강화 금속계 탄소나노복합체의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 대경지역사업평가원을 통해 산업통상자원부의 광역경제권 선도산업 육성사업 첨단융합소재 연구과제에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

[1] S. Iijima: Nature, **354** (1991) 56.

- [2] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and Gibson, J. M.: Nature, **381** (1996) 678.
- [3] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos and Treacy, M. M. J.: Phys. Rev., B, **58** (1998) 14013.
- [4] E. W. Wong, P. E. Sheehan and Lieber, C. M.: Science, **277** (1997) 1971.
- [5] O. Lourie and Wagner, H. D.: J. Mater. Res., **13** (1998) 2418.
- [6] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte and de Heer, W. A.: Science, **283** (1999) 1513.
- [7] J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham and Forro, L.: Adv. Mater., **11** (1999) 161.
- [8] J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard and Kulik, A. J.: Phys. Rev. Lett., **82** (1999) 944.
- [9] M. F. Yu, O. Laurie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and Ruoff, R. S.: Science, **287** (2000) 637.
- [10] M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli and Ruoff, R. S.: Phys. Rev. Lett., **84** (2000) 5552.
- [11] A. M. K. Esawi and Borady, M. A. E.: Sci. Tech., **68** (2008) 486.
- [12] A. Esawi and Morsi, K.: Composites A, **38** (2007) 646.
- [13] X. H. Chen, W. H. Li, C. S. Chen, L. S. Xu, Z. Yang and Hu, J.: Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **15**(2) (2005) 314.
- [14] K. T. Kim, S. I. Cha, and Hong, S. H.: Mater. Sci. Eng. A, **449** (2007) 46.
- [15] K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, and Hong, S. H.: Mater. Sci. Eng. A, **430** (2006) 27.
- [16] D. M. Hulbert, A. Anders, E. J. Lavernia and Mukherjee, A. K.: Scripta Mater., **60** (2009) 835.
- [17] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini and Ohyanagi, M.: J. Mater. Sci., **41** (2006) 763.
- [18] 이진규, 김택수, 김정곤, 한국분말 야금학회지, **14-3** (2007) 197.