

용융가압함침 공정으로 제조한 TiC-SKD11 복합재료의 미세조직 및 내마모 특성

조승찬* · 조일국* · 이상관* · 이상복*†

Microstructure and Wear Characteristics of TiC-SKD11 Composite Fabricated by Liquid Pressing Infiltration Process

Seungchan Cho*, Ilguk Jo*, Sang-Kwan Lee*, Sang-Bok Lee*†

ABSTRACT: Titanium carbide (TiC) reinforced SKD11 matrix composites were successfully fabricated by a novel liquid pressing infiltration process. Microstructure, mechanical properties, and wear characteristics of the fabricated 60 vol% TiC-SKD11 composite are analyzed. The composite exhibits superior mechanical properties, such as hardness and compressive strength with 24% lower density as compared with SKD11. Improved wear resistance of the TiC-SKD11 composite originates from uniformly reinforced TiC having strong interfacial bonding strength between TiC/SKD11 interface.

초 록: 본 연구에서는 용융가압함침 공정을 통해 고체적울의 TiC 입자가 균일 분산된 SKD11 금속복합재료를 제조하고, 미세조직, 기계적 특성 및 내마모 특성에 대해 분석하였다. 약 60 vol%의 TiC가 균일하게 분산된 TiC-SKD11 복합재료를 제조함으로써 SKD11 대비 약 24% 경량화에 성공하였고 경도 및 압축항복강도는 증가하였다. 내마모 시험 결과 복합소재의 우수한 내마모 특성을 확인하였으며, 이는 높은 경도를 가지는 TiC 입자가 SKD11 기지와 강한 계면 결합력을 가지면서 높은 체적율로 존재함으로 인한 분산강화 효과와 TiC에 의한 SKD11의 산화 억제에 원인으로 판단된다.

Key Words: 금속복합재료(Metal matrix composite), 탄화 타이타늄(Titanium carbide), SKD11, 용융가압함침(Liquid pressing infiltration)

1. 서 론

최근 기계, 금속산업 등에서는 기존소재가 구현하기 힘든 고강도, 고인성의 소재에 대한 수요가 급증하고 있고 이들 소재의 가공에 필요한 차세대 금형강 및 공구강 소재에 대한 수요 또한 증가하고 있기 때문에 SKD11(AISI D2)과 같은 기존 냉간 금형강 대비 경량이면서 고강도와 우수한 내마모 특성을 가지는 소재에 관심이 증가하고 있다[1].

세라믹 입자 강화 Fe계 금속복합재료(metal matrix composite; MMC)는 Fe계 합금 기지에 세라믹 강화재(TiC, TiB₂, Al₂O₃ 등)를 분산시켜 금속보다 가벼우면서, 우수한 고온 강도, 경도, 내마모성, 내산화성을 가지는 소재이다. 특히, 탄화 타이타늄(TiC)은 높은 경도(92 HRC)와 탄성율(439 GPa), 고융점(3160°C) 특성으로 인해 내마모 소재로 기대되었으나 치밀화가 어렵고 인성이 낮은 이유로 주로, Ni, Fe 등의 철이 금속들과의 복합재료 형태로 사용되어져 왔

Received 27 March 2017, received in revised form 14 June 2017, accepted 26 June 2017

*Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon, Korea

*†Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon, Korea, Corresponding author (E-mail: leesb@kims.re.kr)

다[2-4]. 특히, Fe계 합금과의 우수한 젖음성과 열적 안정성을 갖고 있기 때문에 Fe계 금속복합재료의 강화제로 많이 사용되고 있다. TiC-Fe 복합재료는 철강 소재나 텅스텐 카바이드(WC) 입자강화 금속복합재료에 비해 낮은 밀도와 우수한 구조강도를 가질 뿐 아니라 내산화, 내부식성이 우수하여 우주, 항공, 군수 분야의 고온 구조용 소재로 적합하며, 높은 경도 및 내마모 특성으로 인해 금형, 압연롤, 공구 등 다양한 분야에 적용이 가능하다.

TiC 입자 강화 금속복합재료는 일반적으로 반응 소결, 방전 플라즈마 소결(SPS)[6-10] 등의 분말야금공정으로 제조되고 있으나, 제품 크기 및 형상에 한계가 있고 net-shaping을 위해서는 후가공이 필수적이며 난삭 가공으로 인해 제조비용이 높은 단점이 있다.

본 연구에서는 액상의 가압공정으로 공정이 단순하며 저비용으로 제조가 가능할 뿐만 아니라, 대형 및 near-net 형상의 복합소재 제조가 가능한 용융가압함침 공정을 이용하여 TiC가 균일 분산된 고체적용의 TiC-SKD11 복합재료를 제조하고 미세조직을 분석하였으며, 내마모 특성, 압축강도, 경도 특성을 평가하였다. 이를 기존 소재(SKD11)와 비교, 분석함으로써, TiC-Fe 복합재료의 우주, 항공, 군수 및 민수 산업분야에의 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 TiC 프리폼(preform)

강화재료는 평균 입도가 $3.2 \mu\text{m}$ 인 TiC 분말(Changsha Langfeng Metal Materials Co., Ltd.)을 이용하였다. TiC 분말을 일축가압 성형기를 이용하여 80 MPa 압력을 가해 직경 100 mm, 높이 50 mm 크기의 프리폼 형상을 만들고 아르곤 분위기에서 1400°C , 2시간 동안 소결하여, TiC의 체적율이 약 60%인 TiC 프리폼을 제작하였다.

Fig. 1의 SEM에서 보듯이 TiC 프리폼의 입자들은 약한 결합력(weak-bonded TiC preform)을 유지하기 때문에, 액상의 SKD11이 함침되는 단계에서 TiC 입자들 사이의 결합만 끊어질 뿐 초기 형상은 유지하면서 균일 분산/분포를 가지도록 하였다.

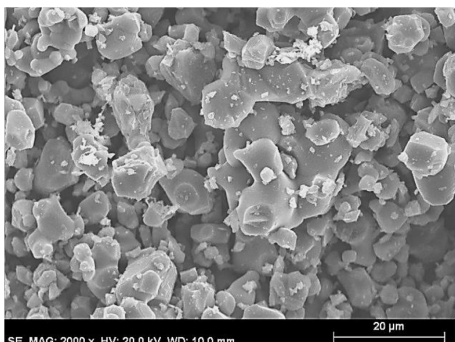


Fig. 1. SEM image of TiC preform

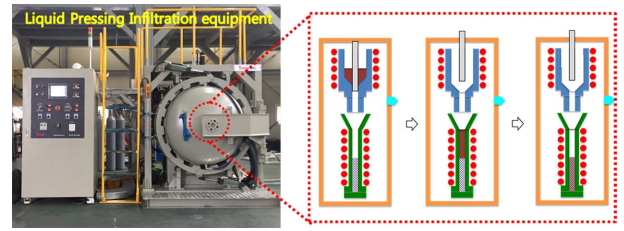


Fig. 2. Photograph of liquid pressing infiltration (LPI) equipment and schematic of the process

2.2 용융가압함침 TiC-SKD11 복합재료

본 연구에서는 독자 개발한 용융가압함침장비(Fig. 2)를 이용하여 TiC-SKD11 복합재료를 제조하였다. 챔버의 경우 최대 30 bar까지 가압이 가능하게 설계되어 있고, 최대 가열 온도는 약 1800°C 로 고온에서 고압의 압력을 부가할 수 있는 장비이다. 상부 몰드에 SKD11 합금, 하부 몰드에 강화재 프리폼을 장입한 후 챔버 내부를 10^{-2} torr 수준의 진공 상태로 유지시키면서 분당 8°C 의 승온속도로 1600°C 까지 가열하였다. 고온고속 기지합금이 용해된 후 상부의 SKD11 용탕을 하부 프리폼이 있는 몰드로 장입시킨 후에 아르곤 가스를 이용하여 가압 함침하고 일정 시간을 유지한 후 냉각하였다. 이러한 과정으로 직경 100 mm, 높이 50 mm 크기의 용융가압함침 TiC-SKD11 복합재료를 제조하였다.

2.3 미세조직 및 특성 평가

용융가압함침 공정으로 제조된 TiC-SKD11 복합재료의 건전성을 평가하기 위해 주사전자현미경(JSM-6610LV, JEOL)을 이용하여 미세조직을 분석하였으며, 아르키메데스 방법을 이용하여 밀도를 측정하였다. TiC-SKD11 복합재료의 압축강도 실험은 시편을 $\Phi 5 \times 10$ mm 크기로 방전 가공하고 연마 후 만능 시험기(5882 model, Instron)를 이용하여 진행하였고, 경도는 로크웰 경도기(HR-210MR, mitutoyo)를 사용하여 5회 측정하고 평균값을 계산하였다. 또한, 용융가압함침 TiC-SKD11 복합재료의 내마모 특성을 평가하기 위하여 Ball on Disk 타입 Tribometer(JLTB060, J&L Tech) 장비를 이용하여 하중 30 N, 시간 1800초, WC 볼의 조건에서 마모시험을 수행하여 마찰계수를 측정하였으며, 접촉식 3차원 표면분석기(Dektak XT, Bruker) 및 광학현미경, 주사전자현미경(SEM-EDS; JSM-6610LV, JEOL)을 이용하여 미세조직을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

용융가압함침 공정으로 제조된 TiC-SKD11 복합재료의 미세조직을 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 저배율 SEM 이미지(Fig. 3a)에서 알 수 있듯이 TiC가 SKD11 기지합금내에 전체적으로 균일하게 분산되어 있고, TiC 입자 크기는

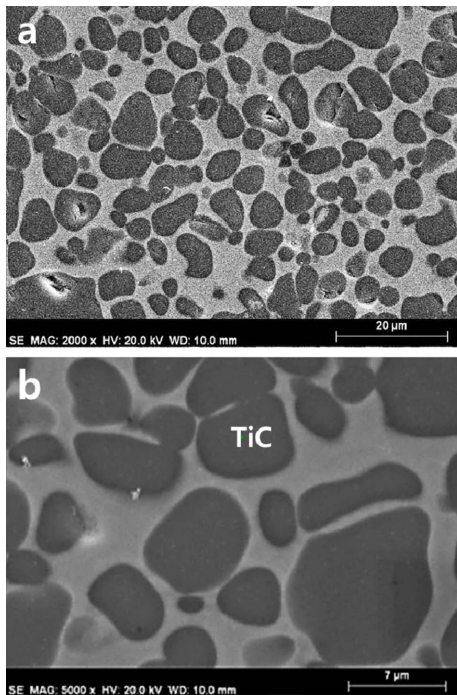


Fig. 3. SEM images of TiC particulate reinforced SKD11 composite fabricated by LPI process

대부분 10 μm 이하이며 일부 20 μm 이하의 조대한 TiC 입자도 관찰되었다. 이는 프리폼 제조 및 고온에서의 함침 공정 중의 일부 TiC 입자간 확산에 의한 입성장으로 판단된다. 프리폼의 TiC 분말이 각진 형상을 나타내는 반면, 함침 이후 TiC 입자들은 다소 곡선의 원형 모양(Fig. 3b)으로 관찰되었다. 상기의 결과로부터, 함침과정에서 TiC 입자의 계면은 액상의 SKD11과 반응하여 TiC 가장자리(rim) 부위는 용해되고, 응고 과정 중에 steel 기지로부터 가장자리가 재석출된 것으로 예상된다[3,4]. As-cast TiC-SKD11 복합재료의 SEM 이미지에 대해 이미지분석 프로그램으로 체적율을 분석한 결과 TiC의 체적율은 약 60%임을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 TiC 프리폼의 TiC 체적율이 약 60%이므로 제조된 용융가압함침 복합재의 경우 TiC 체적율의 변화가 없음을 알 수가 있었다.

TiC-SKD11 복합재료의 SEM-EDS 성분 분석을 실시한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Ti, V 맵핑 이미지에서 알 수 있듯이 TiC 부분의 Ti 농도가 높은 것을 알 수 있으며, TiC 입자내에 V이 존재하는 것을 확인하였다. 기지내에 존재하던 V이 고온에서 TiC 입자로 확산하게 되어 (Ti, V)C 고용체 형태로 존재하는 것으로 판단되며, 이러한 V 고용에 의해 TiC의 인성이 향상된다는 연구도 보고되고 있다[11-13]. 또한, 선행 연구 결과에서 TiC와 SKD11기지의 계면에서 50~300 nm 두께로 Mo-rich 밴드가 형성된 것을 확인하였다[4]. 따라서 TiC 강화 금속복합재료에 Mo이 첨가될 때, TiC와 금속 기지 간의 젖음성이 향상되는 것으로 판단된다.

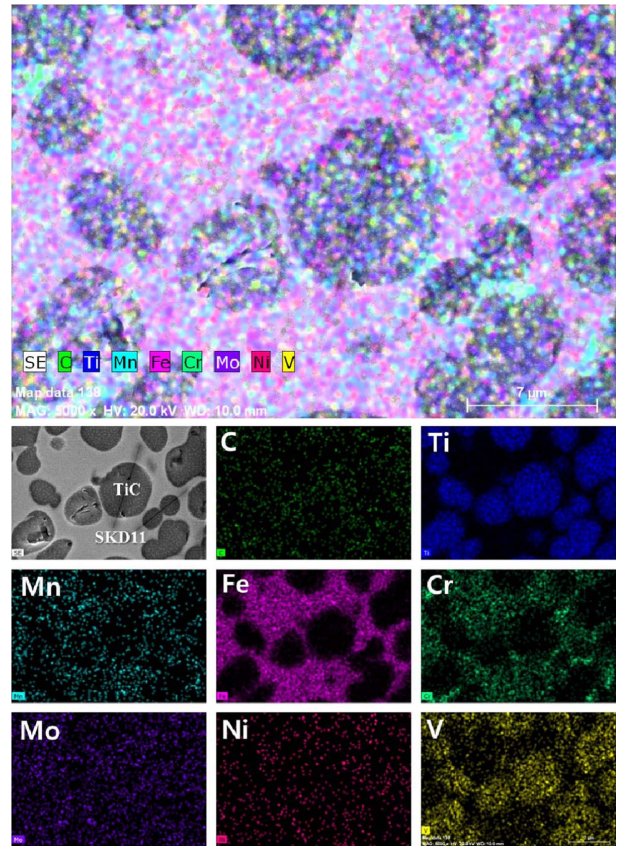


Fig. 4. SEM-EDS mapping images of TiC-SKD11 composite

Table 1. Density and compressive yield strength of SKD11 and TiC/SKD11 composite

Properties	SKD11	TiC/SKD11
Density (g/cm^3)	7.87	6.03
Compressive yield strength (MPa)	444	2,311

SKD11 및 TiC-SKD11 복합재료의 밀도, 상온 압축항복강도를 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한, 아르키메데스 방법에 의해 측정된 TiC-SKD11 복합재료의 밀도는 $6.03 \text{ g}/\text{cm}^3$ 으로 SKD11의 밀도인 $7.87 \text{ g}/\text{cm}^3$ 대비 약 24% 경량화되었음을 확인하였다. 이미지 분석에 의해 확인된 TiC 강화재의 체적율 60%를 기준으로 계산된 이론밀도는 $6.08 \text{ g}/\text{cm}^3$ 으로 복합소재의 상대밀도가 약 99.2%로 예상되어 이 결과로부터 미량의 미세결함은 존재하지만 이론밀도 수준으로 치밀화된 TiC-SKD11 복합재료 제조에 성공한 것을 알 수 있다. 따라서 용융가압함침 공정으로 제조된 TiC-SKD11 복합재료의 경우 결함을 최소화하면서 기존 함침설계에 의한 방법으로는 달성할 수 없는 경량화에 성공하였음을 확인하였다. 압축항복강도를 측정된 결과 SKD11의 경우 압축항복강도가 약 450 MPa 이하인 반면 용융가압함침 TiC-SKD11 복합재료의 압축항복강도는 약 2,311 MPa로 SKD11

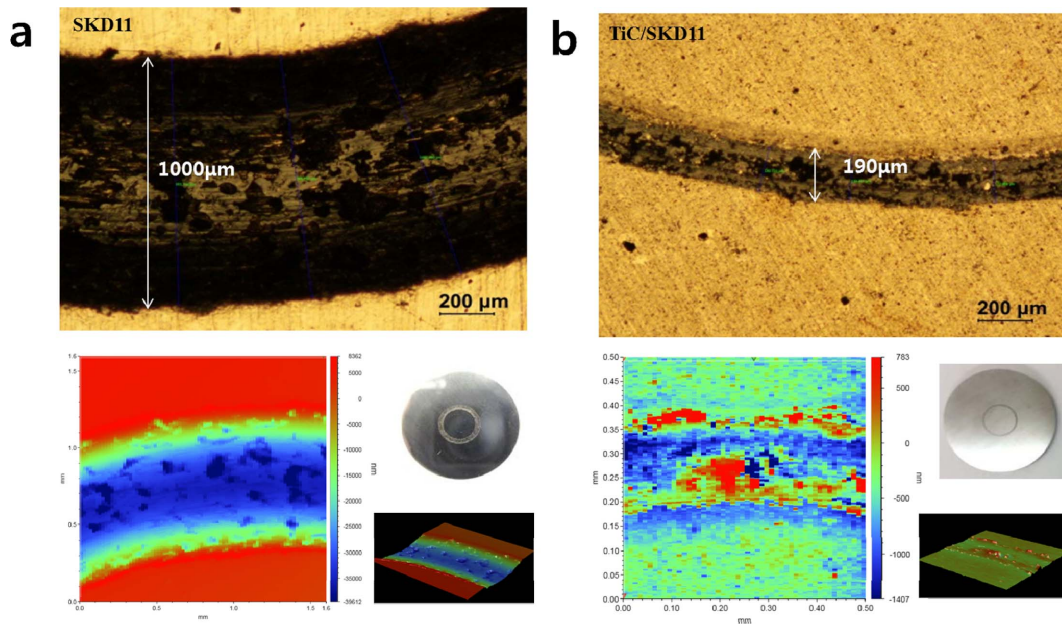


Fig. 5. OM image and 3D surface image of (a) SKD11 and (b) TiC-SKD11 composite

대비 우수한 물성을 나타내었다. 또한, HRC 경도 역시 약 70으로 우수한 경도를 나타내어 내마모 특성 또한 우수할 것으로 예상되었다.

Fig. 5는 Ball on disk 방식 내마모 시험후의 SKD11 및 TiC-SKD11 복합재료의 표면 형상을 광학현미경 및 3차원 표면 분석기를 이용하여 분석한 결과이다. Si_3N_4 볼을 사용할 경우 TiC-SKD11 복합재료의 마모가 거의 일어나지 않아 WC 볼을 이용하여 마모시험을 진행하였다. SKD11의 경우 마모폭이 약 $1000 \mu\text{m}$ 이며 마찰 표면의 마모가 심하게 일어났으며 표면 역시 매우 거친 것을 알 수 있다. 하지만 TiC-SKD11 복합재료의 경우 마모폭은 약 $190 \mu\text{m}$ 이며 마모 또한 거의 일어나지 않은 것을 알 수 있다. 내마모 특성을 파악할 수 있는 마찰계수와 마모 깊이 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 마찰계수의 경우, SKD11이 0.4 이상이고 TiC-SKD11 복합재료의 경우 0.3 이하로 마찰계수 역시 우수함을 알 수 있다. 또한 마모 깊이는 SKD11이 약 $35 \mu\text{m}$ 정도인

반면 TiC-SKD11 복합재료의 경우 마모 깊이가 약 200 nm 수준으로 거의 마모가 일어나지 않은 것을 알 수 있다. SKD11 및 TiC-SKD11 복합재료의 마모거동을 분석하기 위하여 SEM-EDS를 이용하여 마찰 표면을 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7a와 7b에서 알 수 있듯이 SKD11의 경우 마모 표면에서 매끈한 부분과 표면이 거친 부분이 존재하였으며, 거친 부분의 경우 마모에 의해 박리된 부분으로 판단되었다. 각각에 대해 EDS 포인트 분석을 진행한 결과 매끈한 표면에서 산소의 및 텅스텐의 함량이 높게 분석되었고, 거친 표면에서는 상대적으로 산소 및 텅스텐의 함량이 낮게 측정되었다. 이 결과로부터 마모 시험중 WC볼과 마찰에 의해 SKD11 표면의 산화가 발생하며 치밀하지 않은 Fe 산화층이 발생하게 되고, 마모 과정에서 성장한 Fe 산화층은 표면에서 박리되면서 불규칙한 마모 표면을 형성한 것으로 예상할 수 있다. 이러한 일련의 과정이 반복되면서 SKD11의 마모가 진행되는 것으로 생각된다. 따라서 마모 특성의

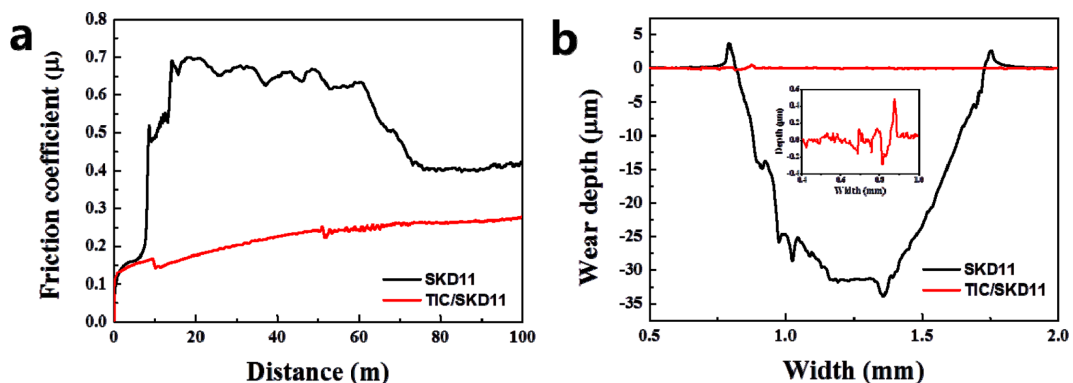


Fig. 6. (a) Friction coefficient, and (b) wear depth of SKD11 and TiC/SKD11 composite

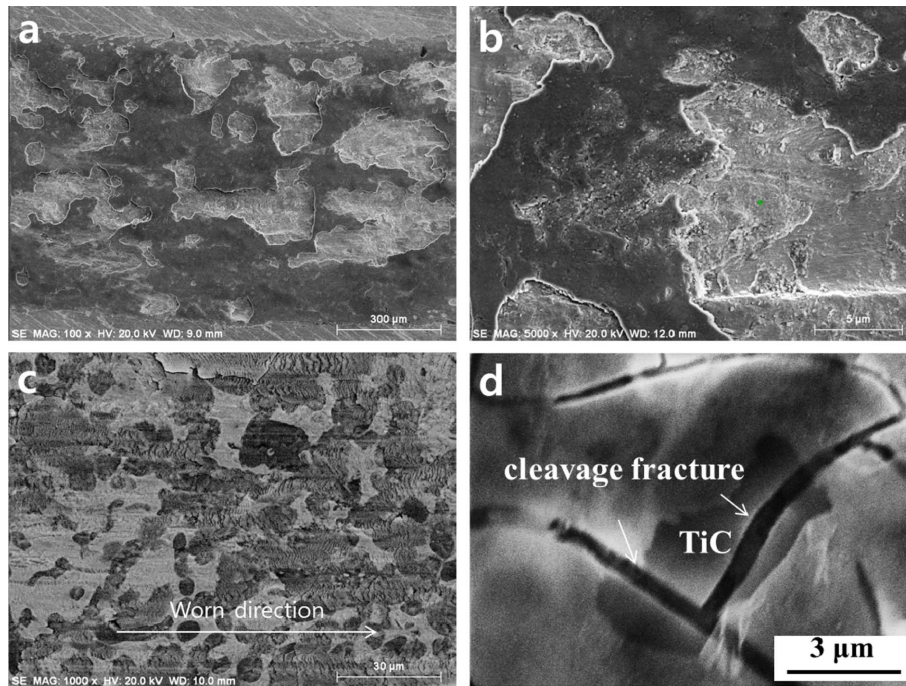


Fig. 7. SEM images of worn surface of (a, b) SKD11, and (c, d) TiC-SKD11 composite

경우 표면의 경도나 윤활성과 함께 산화 특성이 미치는 영향도 큰 것으로 판단된다. 한편 TiC-SKD11 복합재료의 마모 표면을 분석한 결과, Fig. 7c에서 보듯이 TiC가 SKD11 기지내에 균일하게 분포하고 있고 표면에 Fe 산화층이 거의 형성되지 않은 것을 알 수 있다. 이전 연구에서 TiC-SKD11 복합재료와 SKD11의 내산화 특성을 연구한 결과, 고체적울의 TiC가 존재함으로써 TiC가 TiO_2 로 산화되고 표면에 치밀한 산화층을 형성하면서 Fe의 산화를 억제한다고 보고된 바 있다[5,14]. 이러한 우수한 내산화 특성 때문에 마모 표면에서의 Fe의 산화가 억제되고 낮은 마찰계수를 나타낸 것으로 판단된다. 또한, Fig. 7d의 마모표면 SEM 이미지에서 일부 TiC 입자 파단이 관찰되었다. 이러한 TiC의 벽계 파괴는 TiC와 SKD11 기지합금이 우수한 계면 강도를 가지고 있음을 나타낸다.

상기 결과로부터 용융가압함침 공정을 이용하여 제조된 TiC-SKD11 복합재료의 경우 V, Mo 확산에 의한 우수한 계면 형성과 고체적울로 분산된 TiC에 의한 우수한 기계적 특성 및 내산화 특성 개선으로 SKD11 대비 우수한 내마모 특성을 가지는 것으로 판단된다. 따라서 개발된 경량, 고강도 TiC-SKD11 복합재료의 경우 압연롤, 공구, 금형 등에 적용이 가능할 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 용융가압함침 공정을 이용하여 고체적울의 TiC입자가 균일하게 분산된 TiC-SKD11 복합재료를 개

발하였다. 용융가압함침 TiC-SKD11 복합재료의 경우, SKD11 대비 약 24% 경량이면서 우수한 기계적 특성(2.2배의 경도 향상, 5.2배의 압축항복강도 향상)을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 V, Mo의 확산 및 국부적인 표면 용융에 의하여 우수한 계면을 가지는 구형화된 TiC 입자가 형성되었고, 이에 의하여 내산화 특성 또한 향상되었다. 마모표면 TiC 입자의 벽계 파괴는 TiC/SKD11간 건전한 계면 형상으로 인해 효과적인 응력전달이 이루어져 비교적 강한 TiC 입자에서 파단이 일어난 것으로 판단된다. 따라서 개발된 경량 TiC-SKD11 복합재료의 경우 고온구조 소재 및 공구소재 등에 적용 가능성이 높다고 판단된다.

후 기

본 연구는 방위사업청, 산업통상자원부가 공동으로 추진하는 민군겸용기술사업 (14-CM-MP-04)의 재원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Moon, J.-S., Jung, S.-S., Lee, D.-Y., Jeong, Y.-K., Kang, M.C., Park, C.-D., and Youn, K.-T., "Powder Sintering Characteristics of Carbon Nanotubes Reinforced SKD11 Tool Steel Sintered by Spark Plasma Sintering", *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, Vol. 22, No. 3, 2015, pp. 157-162.
2. Qi, Q., Liu, Y., and Huang, Z., "Promising Metal Matrix Composites (TiC/Ni-Cr) for Intermediate-temperature Solid Oxide

- Fuel Cell (SOFC) Interconnect Applications”, *Scripta Materialia*, Vol. 109, 2015, pp. 56-60.
3. Oh, N.R., Lee, S.K., Hwang, K.C., and Hong, H.U., “Characterization of Microstructure and Tensile Fracture Behavior in a Novel Infiltrated TiC–steel Composite”, *Scripta Materialia*, Vol. 112, 2016, pp. 123-127.
 4. Oh, N.-R., Lee, S.-K., Cho S.-C., Jo, I.-G., Hwang, K.-C., Kim, D.-H., Cho, Y.-T., Sur, D.-W., and Hong, H.U., “Temperature Dependency of the Tensile Characteristics and Transition of Fracture Behaviors in a Novel Infiltrated TiC-SKD11 Composites”, *Korean Journal of Metals and Materials*, Vol. 55, No. 3, 2017, pp. 156-164.
 5. Cho, S., Jo, I., Kim, H., Kwon, H.-T., Lee, S.-K., and Lee, S.-B., “Effect of TiC Addition on Surface Oxidation Behavior of SKD11 Tool Steel Composites”, *Applied Surface Science*, Vol. 415, 2017, pp. 155-160.
 6. Jam, A., Nikzad, L., and Razavi, M., “TiC-based Cermet Prepared by High-energy Ball-milling and Reactive Spark Plasma Sintering”, *Ceramics International*, Vol. 43, No. 2, 2017, pp. 2448-2455.
 7. Lee, Y.-H., Huynh, X.-K., and Kim, J.S., “Spark Plasma Sintering of Fe-TiC Composite Powders”, *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, Vol. 21, No. 5, 2014, pp. 382-388.
 8. Wang, Z., Lin, T., He, X., Shao, H., Zheng, J., and Qu, X., “Microstructure and Properties of TiC-high Manganese Steel Cermet Prepared by Different Sintering Processes”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 650, No. 25, 2015, pp. 918-924.
 9. Kim, Y.-I., An, G.S., Lee, W., Jang, J.M., Park, B.-G., Jung, Y.-G., Choi, S.-C., and Ko, S.-H., “In-situ fabrication of TiC-Fe₃Al cermet”, *Ceramics International*, Vol. 43, No. 8, 2017, pp. 5907-5913.
 10. Wang, Z., Lin, T., He, X., Shao, H., Zheng, J., and Qu, X., “Microstructure and Properties of TiC-high Manganese Steel Cermet Prepared by Different Sintering Processes”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 650, No. 25, 2015, pp. 918-924.
 11. Kwon, H., Jung, S.-A., Suh, C.-Y., Roh, K.-M., and Kim, W., “Mechanical Properties of (Ti,V)C-Ni Composite Prepared Using Ultrafine Solid-solution (Ti,V)C Phase”, *Ceramic International*, Vol. 40, 2014, pp. 12579-12583.
 12. Jung, J., and Kang, S., “Sintered (Ti,W)C Carbides”, *Scripta Materialia*, Vol. 56, 2007, pp. 561-564.
 13. Park, S.H., and Kang, S.H., “Toughened Ultrafine (Ti,W)(CN)-Ni Cermets”, *Scripta Materialia*, Vol. 52, 2005, pp. 129-133.
 14. Wu, Q.L., Zhang, J.Q., and Sun, Y.S., “Oxidation Behaviour of TiC Particle-reinforced 304 Stainless Steel”, *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, pp. 1003-1010.