

$$\text{비례대 } P(\%) = a \cdot \frac{R_1}{R_2} \times 100$$

$$\text{적분시간 } T_I(\text{초}) = C_1 \cdot \frac{R_2 \cdot R_3}{R_2 + R_3}$$

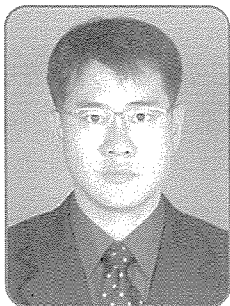
$$\text{미분시간 } T_D(\text{초}) = C_D(R_D + R_d)$$

(b) PID 조절기

[그림 20] 정수를 가변 할 수 있는 조절기

비례대를 변경할 경우  $R_p$  값 변경한다.  $R_2$  값을 바꾸면 적분시간( $T_I$ )까지 바뀌어 버린다.  $R_1$  값을 바꾸면 설계신호와 검출신호의 감도까지 바뀌게 되어서  $R_2$ 도 동시에 바뀌어야 하는 번잡함을 동반한다. 적분시간을 바꾸는  $C_I$  또는  $R_3$ 를 바꾼다.  $R_2$ 를 바꾸면 비례대(P)까지 바뀌어져 버린다. 미분시간을 바꿀 경우  $C_D$  또는  $R_d$ 를 교환한다.  $R_D$ 를 바꾸면 비례대(P), 적분시간( $T_I$ )까지 바뀌어 버린다.

## Nano-Core 합금 기술을 활용한 내마모 및 내부식성 코팅용재 소개



(주)씨머텍코리아  
기술영업팀  
윤 석 조 과장  
Tel : (055)260-2489

### 1. 서론

Nano-Core 합금 기술은 금속 지지 파우더와 나노 사이즈의 입자를 집적(Agglomerated) 시킬 수 있기 때문에 전통적인 심지형(cored) 와이어 기술을 뛰어넘는 매우 진보된 기술이다. 나노 사이즈의 입자들은 WC 혹은 CrC 같은 세라믹 형태이고 사이즈와 분포

는 최종 코팅의 조직, 밀도와 작동 기능에 그대로 영향을 미친다. 현재 Nano-Core 합금으로 만들어지는 제품은 4개군으로 분류된다. : Wear X, Ash X, Corrode X와 Custom X. Wear X는 Fe 계열 재질, Ash X는 텅스텐-니켈 계열 재질, Corrode X는 니켈-크롬 계열 재질이고 Custom X는 이들을 혼합한 재질이다. Nano-Core 합금 기술은 저비용 용사 기술인 Twin Arc Wire Spray에 적용할 수 있도록 1/16" 직경의 Wire 형태로 만들어지며 이들 와이어는 용접과 Single Wire Arc Spray, Wire Flame Spray와 PTWA 장치에 의한 코팅이 가능하다.

그러나 Nano-Core 합금 기술을 적용하는 주된 방법은 Twin Arc Wire Spray이다. 이 방법은 용사 공정 중에 일어나는 반응에 의해 옥사이드 층을 최소로 할 수 있다. 그 이유는 보다 미세한 입자는 우선적으로 산화되고 그 결과로 이런 산화 반응이 일어나는 주변은 부분적인 환원성 분위기가 만들어지기 때문에 중

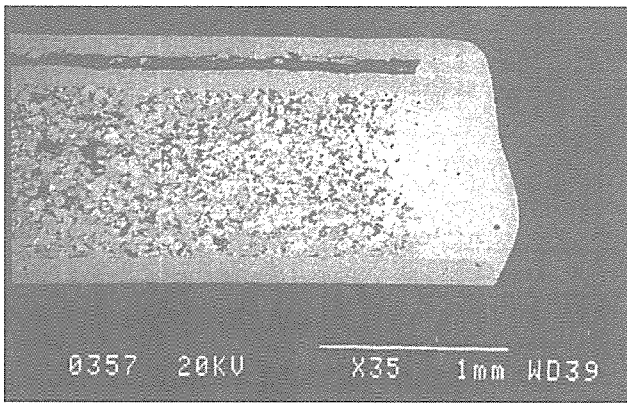
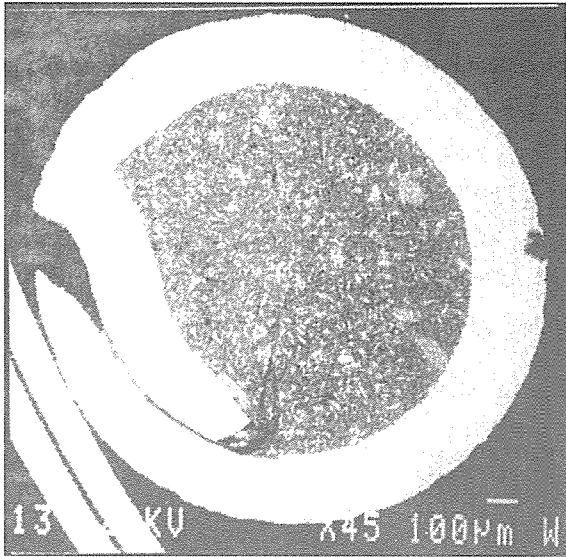


그림 1. Nano-Core 합금 기술로 제작된 와이어 형상

요한 금속 화합물의 산화를 최소화 할 수 있다. 이 때 생긴 용사 코팅층은 옥사이드 함량이 낮은 금속층과 단조 및 주조 등으로 만들 수 없는 원소들과의 혼합층으로 구성되게 된다. Twin Arc Wire Spray법은 HVOF나 플라즈마 용사법에 비해 저비용으로 적용할 수 있는데, Nano-Core 합금 기술을 혼용함으로써 과거에 얻을 수 없었던 우수한 코팅층을 저비용으로 얻을 수 있다.

Nano-Core Alloy의 핵심 기술은 용사 공정 중에 세라믹 나노 사이즈 입자들이 우선적으로 산화되며 이 반응에서 얻어진 CO, CO<sub>2</sub> 가스로 환원성 분위기를 형성하는 것이다. 결과적으로 용사 코팅 층은 우수한 결합력, 낮은 기공도와 용사 공정 중에 얻어진 보호성 옥사이드 층에 의해 강부동태 피막을 가지게 된다. 본드 코팅은 일반적으로 모재면에 기능성 코팅이 강하게 접합되도록 하는 역할을 한다. Nano-Core 합금 기술은 옥사이드 양을 낮추고 옥사이드 현(Oxide

Stringer)을 없앨 수 있기 때문에 접착력이 강한 코팅층을 얻을 수 있고 일반적인 Twin Wire Arc Spray에 비해 연성이 증가된 코팅층을 얻게 된다. 현재 Nano-Core 합금 기술과 결합된 와이어 아크 스프레이는 저비용으로 보다 두꺼운 코팅층을 얻을 수 있기 때문에 HVOF와 APS와 품질과 가격 측면에서 충분한 경쟁력을 가지고 있다.

Nano-Core 합금 기술로 제작된 자재는 Twin Wire Arc Spray로 용사될 때 일반적으로 5%이하의 기공도를 가지며 국부적으로는 3% 이하의 기공도를 가지게 된다.

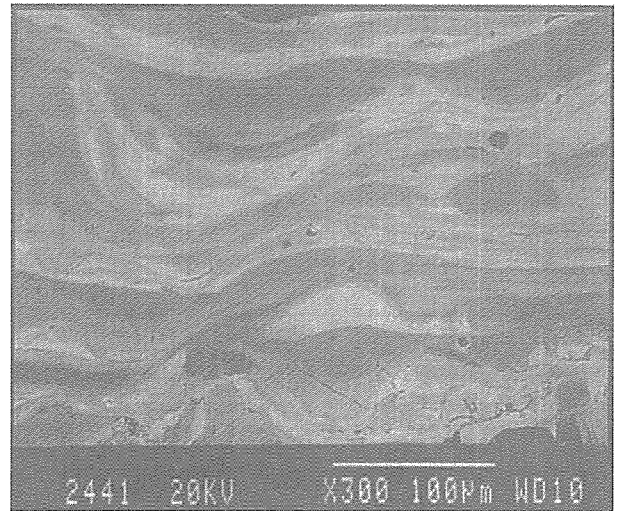


그림 2. Nano-Core 합금 재질의 아크 와이어 코팅 조직 사진

이에 본 자료에서는 Nano-Core 합금 기술로 개발된 자재들의 주요 특성을 알아보고 발전소 및 기타 산업 장치에 어떻게 응용할 수 있는 지를 소개하고자 한다.

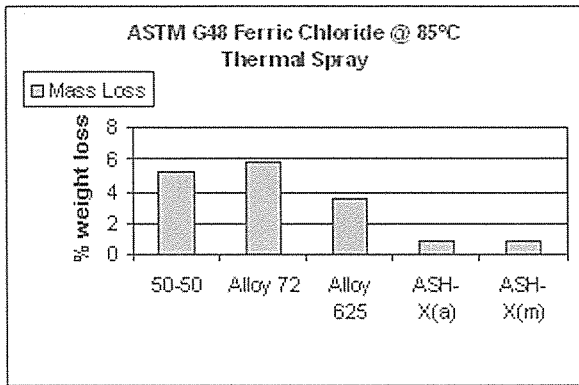
## 2. 적용

Nano-Core 합금 기술에 제작된 재료의 주된 적용 분야는 산화, 황화, 염화 부식 환경 뿐만 아니라 미세 입자에 의한 마모(abrasion wear)와 에로존 마모 환경 등이 있다.

Ash X 코팅의 우수성은 85°C, 염화제이철(FeCl<sub>3</sub>)을 이용한 ASTM G48 방법에 의해 65hr 테스트한 Ash X 자재의 테스트 결과로써 확인할 수 있다. Ash X는 100°C에서 70hr의 추가 테스트가 실시 되었으나 다른

합금들에 비해서 우수한 결과를 얻었다.

Corrode X는 170°C에서 5일 동안 수산화 나트륨 용액에서 부식 시험을 수행한 결과를 alloy 625등 다른 특수 합금과 비교하였을 때 Corrode X는 부식 손상이 없었으며 다른 합금에서 흔히 나타나는 황화물의 침투 현상도 나타나지 않았다. 아래에 이들의 상세한 테스트 결과를 소개하고자 한다.



Ash-X(a) : High Tungsten

Ash-X(m) : Low Tungsten

그림 3. ASTM G48 Ferric Chloride Test

### 가) Ash X (Ni - W Alloy)

Ash X는 우수한 접착력과 일반 금속과 열팽창 계수 차이가 미미하므로 열충격에 견디며 고온 산화 환경에 견딜 수 있는 재질이다. 또한 Ash X는 그림 3에 보이는 것처럼 염화물이 공급되는 환경에서 내식성을 가지고 있다. Ash-X는 텅스텐 함량이 높은 자재로써 충분한 양의 니켈과 안정한 옥사이드 피막을 형성할 수 있을 정도의 크롬을 함유하고 있다. 이들 옥사이드 층은 표준 단조 제품에서처럼 불안정하거나 휘발성을 가지지 않고 강한 인성을 가지고 있다. 보통의

재료들은 ASTM G48 테스트를 통해서 PREN 번호와 CPT 를 부여 받는 데 Ash-X의 특성은 표 1에 잘 나와 있다.

### 나) Corrode X (Ni - Cr Alloy)

용사 코팅의 내부식성은 표면에 형성되는 옥사이드 층의 능력에 달려 있다. 즉 용사 코팅층의 기공양과 함유된 개별 원소들의 내부식 특성에 의존하는 것이다. 기공은 외부에서 유입되는 부식 매체가 코팅층의 기공을 통하여 얼마나 깊은 곳까지 침투하느냐를 결정하고 부식 매체에 코팅이 노출 되었을 때 함유된 원소들이 얼마나 빠르게 균일한 보호성 피막을 형성하느냐에 따라 코팅의 내부식성에 영향을 주게 된다.

Corrode X는 수산화 나트륨 용액에서 White Liquor Test를 통해 내부식성이 증명되었듯이 내황화특성이 우수하다. 황에 의한 부식에 내황화성이 효과적으로 작용하도록 20% 이상의 크롬을 함유하고 있다. 황에 의한 부식은 염화물과 잉여산소의 존재에 의해 가속된다. Corrode X는 보통 내황화 특성을 얻고 침탄을 조절하기 위해 40%~50%의 크롬을 함유하고 있다. Corrode X 계열의 자재는 펄프나 종이 다이제스터와 recovery boiler 분위기에 적합한 재질이다.

침탄은 398°C~1093°C의 고온 분위기에서 발생하며 기지 금속에 최소 40%의 크롬이 존재할 때 탄소에 대한 크롬의 고용도는 거의 0가 된다는 사실은 잘 알려져 있다. 대부분의 침탄은 부식물질이 불안정한 부동태 피막을 형성할 때 가속된다. 다시 말해 Nano-Core 합금 기술을 사용하여 얻어진 고크롬상태와 몰리브데늄, 콜롬비움, 텅스텐, 티타늄 혹은 알루미늄 같은 부동태 피막 강화 원소를 첨가함으로써 인체 Corrode X는 어떠한 강 부식 환경에서도 적용할 수 있다.

표 1. 각종 자재의 PREN 번호

Material	PREN 번호 (Pitting Resistance Equivalency Number)	CPT (Critical Pitting Temperature))
Ash X 100	76.3	> 100 °C
Inconel 625	40.8	> 85 °C
C-276	45.3	> 85 °C
Inconel 686	51.3	> 85 °C

\* PREN 번호가 높을 수록 내부식성이 우수하고 CPT가 높을 수록 더 높은 온도에서 내부식성이 우수하다.

### 다) Wear X (Fe 계열)

Wear X는 미끌림 마모, 에로전(erosion)과 어브레이션(abrasion) 분위기에 견딜 수 있도록 Nano-Core 합금 기술로 만들어진 철 계열 합금이다. Wear X는 거의 모든 재질에서 적용할 수 있고 550°C까지 환경에 사용된다. Wear X는 비커스 값으로 750 이상을 가지는 기지 금속에 900 이상의 값을 가지는 고경도 물질을 조합하여 만들어 졌다. 고경도 기지 금속은 상당한 고온에서 균일하고 매우 안정하기 때문에 기지 금속 자체로도 에로전, 어브레이션과 미끌림 마모 환경에서 사용될 수 있다.

상세한 테스트 결과를 소개하면 아래와 같다.

#### 1) 시험에 사용된 코팅과 재질

와이어 아크 스프레이는 100mm X 100mm X 3mm의 연강에서 코팅 두께 500µm로 코팅되었고 파라미터는 실제 적용하는 코팅회사에서 입수하였고 HVOF 코팅층은 파우더 제작사의 추천된 파라미터를

사용하였다. 시편들은 에로존과 어브레이션 테스트를 위해서 다이아몬드 휠로 그라인딩 처리하였다.

#### 2) 에로전 테스트

HVOF 장치를 사용한 WC-Co 코팅을 제외하고 모든 종류의 시편과 코팅이 입사각 25°와 90°의 25°C와 315°C 환경에서 가스 블라스팅 법에 의해 실험되었다. 에로존 입자들은 오븐에서 건조되었고 32µm~300µm 각진 형태의 철광석 입자가 사용되었다. 알루미늄 노즐에서 10mm 되는 지점에서 레이저 속도계로 입자의 이송 속도를 측정하였다. 노즐의 내경은 1.6mm로써 시편의 매우 좁은 지역에 충돌이 되어 진다. 충돌 지역은 90°에서 대략 3mm 직경의 원형이고 25°에서는 단축 4mm, 장축 8mm의 타원을 형성한다. 표 3은 에로존 테스트의 파라미터를 요약한 것이다. 그림 4와 그림 5는 에로존 테스트 장치와 에로존 입자로 사용된 철광석 입자 형태를 보여 준다.

표 2. 시험에 사용된 코팅과 재질

적용 장비	이름	상표명	제작사
와이어 아크 스프레이	95MXC	-	Hobart Tafa Technologies, Concord, NH
	Mogul SSC #1	오스테나이트 스테인레스 스틸 #1 (Austenitic Stainless Steel #1)	Mogul-Miller Thermal Inc., Appleton, WI
	Tufton 500	-	Mogul-Miller Thermal Inc., Appleton, WI
	440C	마르텐사이트 스테인레스 스틸 (Martensite Stainless Steel)	Aerospace Alloy, New York, YH
	Armaco M	-	Amorphous Technologies International Laguna Niguel, CA
	Armaco 16	-	Amorphous Technologies International Laguna Niguel, CA
	Duocor	-	Amorphous Technologies International Laguna Niguel, CA
	Colmonoy 88	-	Wall Colmonoy, Madison Heights, MI
기타 코팅 방법	97T	-	Metallisation Limited, Dudley, England
	재질	작업 방법	장비 제작사
	WC-10Ni	JP 5000 (HVOF)	Hobart Tafa Technologies, Concord, NH
	WC-12Co	Diamond Jet (HVOF)	Sulzer-Metco, NY
	WC-NiCr	레이저카브(Lasercarb)	Technogenia S.A, Saint-Jorioz, France
Fe-Cr-C overlay	잠함아크 오버레이 (Submerged Arc Overlay)		

표3. 가스-블라스트 에로존 파라미터

항 목	데이터
에로존 입자	철광석 (-300 +32 $\mu$ m)
입자이송 속도	0,044 (±5%) g/s
입자의 평균 속도	97 (±5%) m/s
에로존 시간	300 s
테스트 온도	25 (±5)와 315 (±15)°C

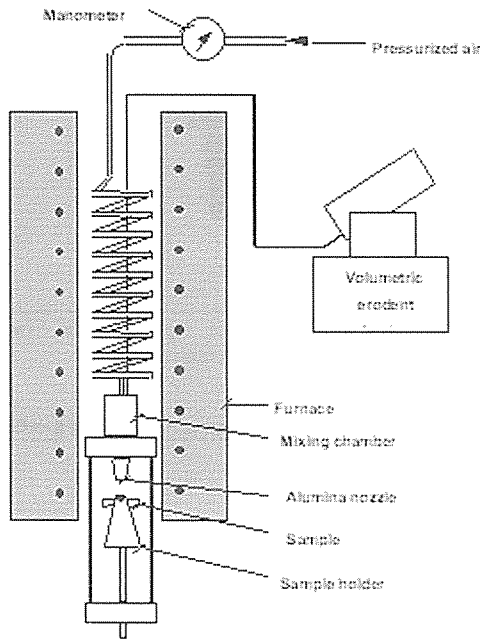


그림 4. 에로존 테스트 장치

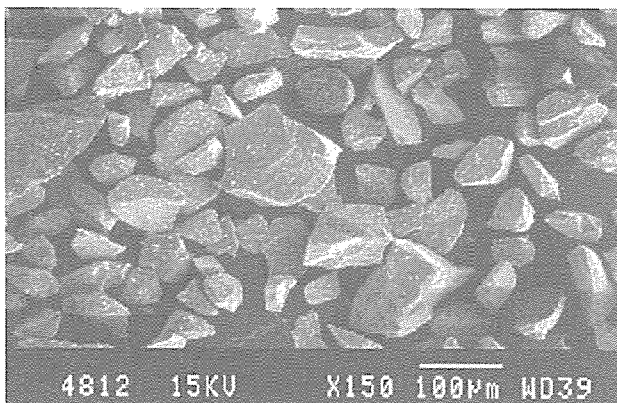


그림 5. 철광석 입자의 SEM 사진

Wear X 코팅은 그림 6과 7에서 보는 것처럼 다른 아크 스프레이된 코팅에 비해 25°와 90°의 충돌각도와 25°C와 315°C의 온도에서 모두 상당한 정도로 마모량이 작다. Wear X 코팅은 이 실험에서 다른 아크 스프레이된 코팅층보다 최소 5배 이상 마모량이 작다. 용사 코팅층, 잠합 아크 오버레이층(Submerged Arc Overlay) 과 다른 재질들은 일반적으로 25°C보다 315°C에서 마모량이 높게 나타나고 있다. 온도가 증가함에 따른 마모량은 90°보다 25°에서 더 크게 영향을 미치는 사실도 알 수 있다. 그러나 Fe-Cr-C 오버레이층은 두 충돌 각 모두에서 25°C보다 315°C에서 3배 이상 마모가 심함을 나타내고 있다.

두 충돌각 모두에서 Wear X는 고가의 HVOF (WC-Ni) 코팅층과 레이저카브(WC-NiCr)층과 비슷한 결과를 보여주고 있다. 25°C 온도와 25°의 충돌 각도에서는 Wear X의 마모량이 가장 낮음을 알 수 있다. 90°에서는 HVOF(WC-Ni) 코팅층과 거의 동등하지만 315°C 환경에서는 두 종류의 충돌각 모두에서 HVOF(WC-Ni) 코팅층이 더 우수한 특성을 나타내고 있다.

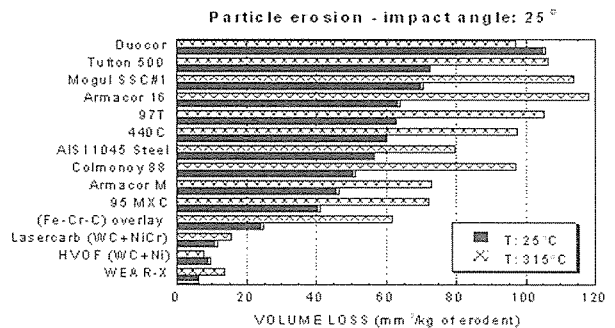


그림 6. 입사각 25°에서의 입자 에로존 테스트

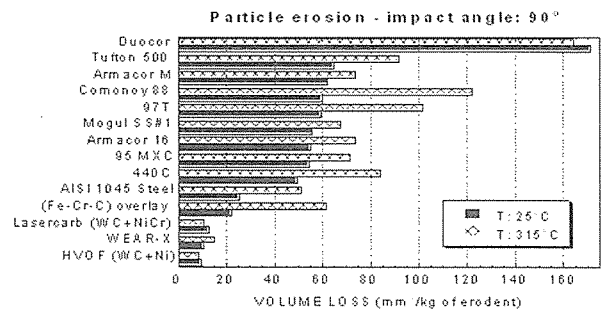


그림 7. 입사각 90°에서의 입자 에로존 테스트

### 3) 슬러리 에로존 테스트

슬러리 에로존 테스트는 슬러리 제트 장치를 사용하여 수행되었다. 공기 펌프를 사용하여 1hr동안 7리터의 슬러리를 사용하고 재생하는 방법으로 행해졌다. 15~20°C 수돗물에 10wt%의 212~300 $\mu$ m의 규사로 이루어진 슬러리를 사용하였다. 슬러리의 속도는 10m/s이고 시편은 1hr 동안 슬러리 jet에 25°와 90°에 노출되도록 놓았다.

그림 8에 보는 것처럼 Wear X의 슬러리 에로존 마모량은 다른 아크 스프레이 코팅보다 작다. 두 충돌 각도에서 모두 Wear X는 Colmonoy 88에 비해서 3.5 배의 작은 마모량을 가진다. HVOF(WC-Co) 코팅이 가장 우수한 슬러리 에로존 값을 가진다. 90°의 충돌 각도에서 Wear X 코팅의 마모량은 HVOF 코팅의 마모량과 거의 비슷하다.

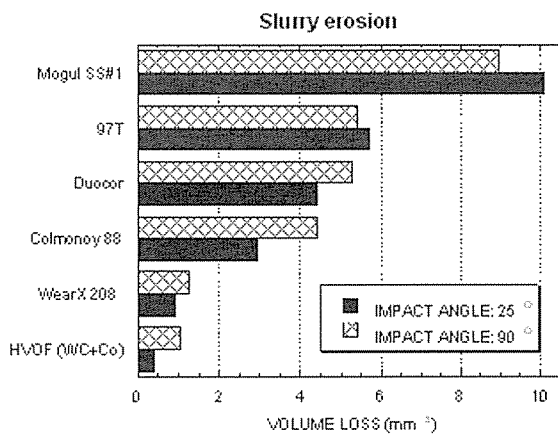


그림 8. 슬러리 에로존 테스트

### 4) 어브레이전 마모 테스트

코팅의 어브레이전 마모 테스트는 ASTM G65, B 절차에 따라 Dry Sand / Rubber Wheel을 사용하여 수행되었다. 테스트 방법은 일정한 사이즈와 조성의 그릿으로 시편을 침식시킨다. 130N의 하중으로 러버가 코팅된 휠에 시편을 누르고 규사 (300  $\mu$ m / 212  $\mu$ m)가 4 ~ 6g/s 속도로 시편과 휠 사이로 유입된다. 휠은 규사가 흐름에 따라 동일한 방향으로 회전하게

되고 2000 회전 후에 테스트가 종료된다.

그림 9에 보이는 것처럼 Wear X 코팅층의 어브레이전 마모량은 다른 아크 스프레이 코팅층이나 다른 종류의 코팅층에 비해서 15 배 이상 마모량이 작다. HVOF (WC-Ni) 코팅과 레이저카브 (WC-NiCr) 코팅 사이의 마모값을 가지며 Wear X의 마모량은 잠함 아크 오버레이 코팅(Submerged Arc Overlay)된 Fe-Cr-C 코팅층보다 2배 가량 작고 AISI 1045 스틸보다는 25배 이상 작다.

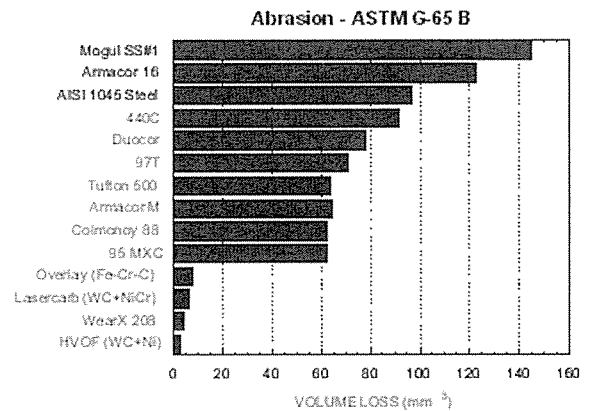


그림 9. 어브레이전(Abrasion) 마모 테스트

### 5) 경도 측정

다이아몬드 압자를 사용한 미세 경도 측정은 코팅의 단면에서 25g의 하중을 사용하여 Knoop 인덴터를 사용하였다.

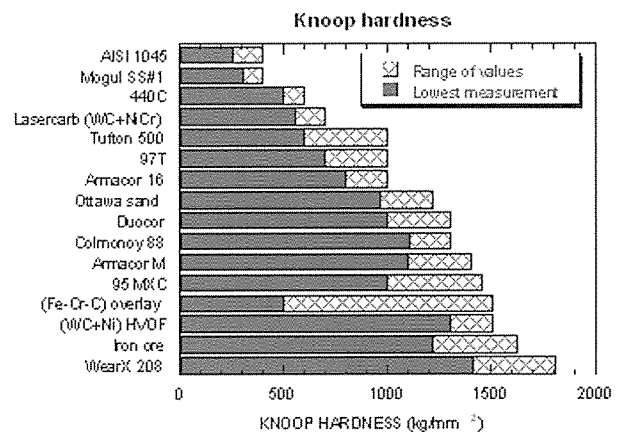


그림 10. Knoop 경도값 비교

그림 10에는 일반적으로 에로존 및 어브레이션 마모 환경에 사용되는 코팅 및 일반 재질들의 Knoop 경도값을 보여 주고 있다. 일반적으로 연한 재질은 90°의 충돌 입자에 대한 내구성을 가지기 위해 탄성을 가지고 있고 경한 재질은 저각의 충돌각에서 견딜 수 있도록 세라믹 상을 가지고 있다. 이런 경향은 경도 측정값과 에로존 마모량의 결과를 비교해 보면 쉽게 관찰 될 수 있다.

시험된 모든 재료는 경한 상과 연한 상을 모두 함유하고 있고 이들 상들의 크기에 따라서 재료의 경도값이 결정되기 때문에 마모에 대하여 경도의 중요성은 직접적인 연관성이 없다. 그러나 그림 10에 보이는 것처럼 HVOF (WC-Ni) 재질과 Wear X만이 단단한 철광석 입자에 견딜 수 있을 정도로 가장 경도가 높다는 것을 알 수 있다.

### 6) 코팅 접착력 테스트

접착력 테스트는 ASTM C-633-79의 테스트 절차대로 수행되었다. 코팅은 연강 시편에 직접 수행하며 2mm이하의 두께부터 6mm 이상의 두께까지 측정되었다. 그릇 블라스팅된 코팅층과 반대편의 시편은 EP-15 접착제로 붙이고 150°C에서 경화시켰다.

마모에 대한 내구성의 능력은 부품면에 적용되는 코팅층이 요구되는 두께별로 얼마나 단단하게 접착되었느냐에 달려 있다. 따라서 실제 모든 부품에서는 코팅이 오랫동안 견뎌야 하므로 마모를 고려할 때 인장값이 중요 인자로 고려된다. 아크 스프레이된 Wear X 재질의 경우에 1mm 코팅 두께에 대해 우수한 인장력을 가지고 있다. 이 접착력은 코팅 두께가 6mm 일 때까지도 우수하며 적용할 수 있는 Wear X를 적용할 수 있는 최대 두께로 고려하고 있다. 그리고 인장 테스트 후에 파단도 코팅과 부품면 사이에서 일어나지 않았다. 그림 11에서는 다양한 코팅두께별로 얻어진 인장값을 보여 주고 있다.

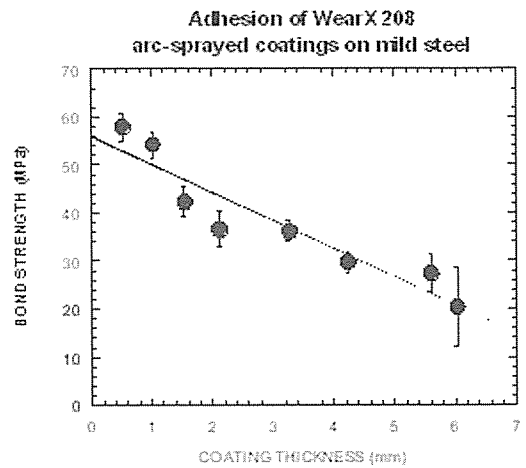


그림 11. 아크스프레이 코팅된 Wear X 208의 접착력 테스트

### 3. 결론

이처럼 Nano-Core 합금 기술과 아크 와이어 기술의 결합하면 저비용으로 우수한 코팅층을 얻을 수 있다. 코팅층 내부는 옥사이드 현(Oxide Stringer)이 거의 없는 균일한 층상 구조를 가짐으로 코팅층과 부품면 및 코팅층간의 결합력이 기존의 심지형(Cored) 와이어 방법으로 제작된 아크 와이어 코팅보다 우수한 결합력을 가지게 되었다. 이런 조밀하고 5%이하의 기공을 가진 코팅 조직과 자연적인 부동태 피막 빠른 형성 능력으로 인해 우수한 내마모 특성 및 내부식 특성을 가지게 된다.

Wear X 자재는 주로 보일러 튜브, 블레이드, 미분 분쇄기등의 마모가 심함 부위에 적용할 수 있다. Corrode X는 산화와 염소와 황에 의한 부식이 심한 부위에 적용함으로써 코팅층이 가지는 안정한 부동태 피막 우수한 형성능력을 활용하여강한 내부식 특성을 얻을 수 있다. 주로 탈황 장치 및 침탄의 우려가 있는 부위에 적용 가능하다. Ash X 는 주로 고온 자재로써 Wear X가 사용되기 어려운 600°C이상의 환경에서 내마모 및 내에로존 특성을 얻을 수 있다.