

레이저 유도형광분광기에서 고정밀 전하장치를 이용한 304 스테인레스 스틸의 코팅과 특성

김기준[†] · 이주엽* · 성완모

대진대학교 공과대학 화학공학과[†]
중원대학교 방재안전공학과*

(2016년 3월 4일 접수; 2016년 6월 23일 수정; 2016년 6월 27일 채택)

The Characterization and Coatings on 304 Stainless Steel by Laser Induced Fluorescence Spectroscopy using the High Resolution Charge Coupled Device

Ki-Jun Kim[†] · Jou-Youb Lee · Wan-Mo Sung

Dept. of Chemical Engineering, Daejin University, Pochun 487-711, Korea

Dept. of Environmental Engineering, Daejin University

Dept. of Disaster Mitigation and Safety Engineering, Jungwon University, Chungbuk, Korea

(Received March 4, 2016; Revised June 23, 2016; Accepted June 27, 2016)

요약 : 연구에서 나노 알루미늄과 마그네시아의 첨가에 의한 304 스테인레스 스틸에 170 °C 2시간 열 경화시켰다. 레이저유도 분광학에 의한 코팅된 시료를 전하결합 장치와 SEM을 활용한 장치를 설계하여 시험 측정하였다. 이 결과 나노 알루미늄과 마그네시아가 함유된 세라믹 코팅이 나노 무기화합물이 함유되지 않은 시료보다 부착성, 내스크래치성이 우수하였으며, 또한 산용액속에서 시료의 질량감소의 변화가 매우 작았다. 그리하여 본 연구는 304 스테인레스 스틸의 내부식성을 개선하기 위해 시료가 코팅되었으며, 분석공정이 설계되어 고분해능 CCD와 함께 분석되었다. 요즈음, 스테인레스 스틸의 코팅은 산업에 특이응용이 발전됨에 따라 위생학, 우주항공, 기기장치, 관측 등의 분야 등에 산업적 요구가 증가되고 있다.

주제어 : 전자결합장치, 분광광도계, 광역학치료, 레이저 분광학

Abstract : In our study, ceramics coatings by additives of nano alumina and magnesia have cured on 304 stainless steel at 170 °C 2h. We designed and experimented the coated specimens that were characterized by laser induced fluorescence spectroscopy using the charge coupled device and scanning electronic microscopy(SEM). The result was revealed the ceramic coatings added fillers has more excellent on adhesive property and scratch resistance, and less weight loss in acid solution

[†]Corresponding author
(E-mail: kjkim@daejin.ac.kr)

than ceramic coatings non-added fillers. Therefore, this study has designed and manufactured the electromagnetic spectrometry with CCD and then analyzed the coatings on 304 stainless steel using the High Resolution Charge Coupled Device in improving the corrosion resistance of 304 stainless steel. Nowadays, coatings of stainless steel have increased by industrial demand in hygienes, aviation, instrumentations and robotics as the industry special application develops.

Keywords : charge coupled device, spectrometry, photodynamic therapy, laser spectroscopy

1. 서론

스테인레스 스틸은 내부식성과 방오성(anti-fouling)이 우수하여 피스톤과 실린더는 물론 식품 제조공장, 자동차, 선박, 항공기, 정밀기기 등의 많은 분야에서 활용해 오고 있다. 그러나 스테인레스 스틸이 반 영구적이면서 항상성(homeostasis)을 가진 재료로 인식하여 왔으나 해안가, 또는 유해가스 등에 노출되어 설치된 스테인레스 스틸 소재로 제작된 구조물 등은 커다란 문제점이라 할 수 있는 바, 부식과 갈변현상이 발생하여 내구성과 미관에 관한 하자로 등장하였다. 스테인레스 스틸의 부식 방지는 크롬 함량이 12%이상 함유해야 부식과 침식, 방오염을 방지하여 수명단축을 방지할 수 있다. 그리하여 스테인레스 스틸의 부식이란 주위 환경에서 전기화학적 반응에 의한 파괴적인 공격으로 발생하는데, 일반적인 환경에서 금속이 음극이 되고, 산소가 양극이 되어 전기화학적 이중층이 됨에 따라 전해질 상태가 형성되었을 때 전기화학적 반응이 발생하여 부식이 일어난다.

따라서 스테인레스 스틸 표면의 부식에 관한 연구는 동서고금을 막론하여 초보적인 단계로서 특수 분야에서만 극소량 플라즈마 스프레이 공법으로 코팅을 하고 있으나, 공정이 번거롭고 부착성과 내구성이 아주 미흡한 상태로서 본 연구가 매우 중요하다. 이러한 전기화학적 부식반응은 산화가 원인으로 금속의 산화를 발생시켜 일어나고, 환원반응은 역 반응으로 수반하게 된다. 금속 표면의 부식을 방지하는 방법은 sacrificial anodes, polymer coatings, chemical conversion coatings 등 다양하게 연구되어 왔다. 특히 스테인레스 스틸의 코팅은 chromate metallic containing coatings은 우수한 내 부식성으로 오랫동안 금속의 부식방지 코팅으로 사용되어져 왔으나, 최근 크롬산 화합물의 독성과 비친환경적인

요소로 인해 사용이 금지되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 앞으로 스테인레스 스틸의 부식 방지를 위한 코팅의 선도 연구로서 부착성에 대한 어려움을 해결코자 열경화성 세라믹 수지를 사용하여 딥 코팅하여 물성을 분석할 수 있는 실험 설계를 하여 실험하였다. 물성은 분광학에서 필요한 정보를 분석하고자 성분물질의 물리화학적 성질을 측정함으로써 부착력 실험으로 2 mol HCl 용액속에서 질량손실에 따른 실험과 SEM으로 표면 부식성을 확인할 수 있었다.

이러한 목적을 위하여 본 연구에서 다음과 같은 과정으로 실험 설계를 수행하였다. 시료자체에서 발생된 신호는 PMT(photomultipliertube)가 광에너지를 전기 신호로 바꾸는 변환장치(transducer)로서 변환된 신호를 증폭하고 그 신호를 다시 눈금 바늘의 이동이나 기록계의 지면에 기록시키는데 검출기(detector)로서 분광 분석을 하였다[1]. 분광기의 검출기는 광자세기를 측정하여 형광세기를 나타내는데, 이것은 입사 복사선을 전류로 바꾸어서 적절한 신호나 그래프로 나타내어 확인할 수 있었다. 이러한 검출기로서 전하결합장치(CCD, Charge-Coupled Device)는 복사선 감응 반도체 장치가 점점 더 두드러지게 이용되고 있다[2-4]. 전하결합장치는 광학적으로 생성된 전하를 2차원적 또는 3차원적 입체적으로 분광학 현상을 배열로 저장할 수 있는 감도가 높은 검출기이다.

그리하여 본 연구에서 전하 결합장치는 dark current가 적으며 정밀성과 정확성이 높은 영상시스템으로 분광 특성이 우수하여 분자의 에너지 준위[5-6]와 분자 개체 수 분포[7-8]를 측정할 수 있어 산업에 활용을 제시하고자 분광기를 설계 제작하였다.

따라서 고체 촬영 소자의 소형화, 고 해상도화, 고감도화 및 다기능화 추세에 부응하여, 본 연구에서 노이즈, 분광 특성과 전송 효율이 우수하여

X-선 현미경 기능 및 스펙트럼을 동시에 측정하는 분광기를 설계 제작하여서 304 스테인레스에 세라믹코팅을 한 후에 분석하였다.

본 연구의 필요성은 특정 분야에서 다양하게 사용되는 스테인레스 스틸 금속 소재가 그 사용 환경에 따라 심각한 부식[9-10]의 문제에 노출되고 있어서, 오랜 동안 내 부식성 대책이 개발되고 있으나, 원천적인 문제해결의 접근이 아니라, 특수한 상황 즉 부식성이 강한 가스와 접촉한다든지, 높은 온도의 열기와 접촉한다든지 하는 상황에서는 아직도 금속 소재자체의 내 부식성에만 의존하는 경우가 매우 많다. 이들 경우에 본 연구 기술을 접목하여 스테인레스 스틸 표면의 내부식성과 내구성을 향상시키는 데 주목적이 있다.

본 연구에서 설계 제작한 분광 광도계의 개략도는 Fig. 1과 같으며 430.5 nm의 아르곤이온 레이저를 전자회로에 직각이 되도록 조절하였고, 이 때 레이저와 전자회로 사이에 1 mm 직경의 적외선경보시스템(iris)을 설치하였다.

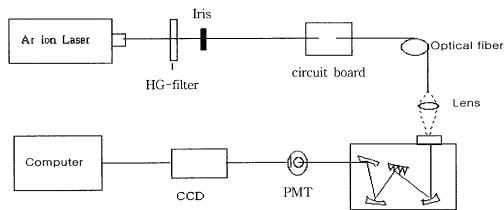


Fig. 1. Layout of spectrometer for image analysis.

스테인레스 스틸의 내 부식성을 갖는 코팅제는 세라믹 수지로 나노 알루미늄(Al_2O_3)과 나노 마그네지아(MgO) 분말을 함유시킨 것과 나노 충전제를 함유하지 않은 세라믹 수지를 오븐에서 열경화시켜 코팅을 한 결과 전자의 부착성이 후자의 경우보다 표면 경도가 훨씬 향상되었으며, 2 mol HCl 용액 속에 침지시킨 후에 무게 비율을 분석한 결과 나노 분말이 함유된 세라믹 수지의 코팅을 한 시료에서 질량손실이 거의 일어나지 않았다. 그렇지만 스테인레스에 세라믹 코팅만을 한 경우는 2mol HCl 용액 속에 침지시킨 후에 박리가 수반되어 물성측정을 포기하였다.

설계된 전자회로에 입사한 광자를 광섬유로 모았으며, 이렇게 모여진 빛을 분광계에 모아 보내어 PMT로 증폭된 광자를 전하 결합장치로 영상

과 스펙트럼을 측정하였다. 빛살이 회절격자에서 분산된 다음, 전하 결합장치에 닿고 전자신호로 변환되며 전기신호는 증폭되어 동기화된 정류기(synchronous rectifier)에서 전하 결합장치에 연결되어 형광세기를 측정하였다.

2. 실험기기 및 방법

검출기로 자외선 섬광기(lumagen)으로 코팅된 열전도성과 냉각성이 우수한 CCD(TE/CCD)를 사용하였는데, 격자 전자 칩이 1152×1242 이고, CCD의 조절기(ST-113), CCD 어댑터(F-mount)와 영상 출력의 소프트웨어인 데이터 수집 보드를 미국 Princeton Instruments사에서 구입하여 컴퓨터 연결 장치를 구성하였다. Single line mode의 연속파(CW) 아르곤 이온 레이저는 광원으로 미국 Coherent 사의 모델 innova 70을 사용했고, 분광계(Acton Research사)는 넓이를 조절할 수 있는 정밀 조절 계가 2개 설치되어 정확성이 우수하였다. 회절격자는 300, 1200, 2400 grove/min 이 3개가 내장되어 있어 영상 분광계와 분광 그래프에 사용된다. 따라서 그래픽 디스플레이는 single strip 그래프와 3D 그래프로 측정할 수 있다. Neutral density 필터(Esco사, 밀도 1.97)와 광섬유(직경 4 mm)를 사용했다. 또한 도료는 세라믹 수지, 나노 알루미늄과 나노 마그네지아를 국산제품으로 사용하여 코팅하였으며, 시료는 스테인레스 스틸 $5 \times 5 \times 0.2$ cm 크기로 하여 실험하였고, 코팅은 오븐에서 $170^\circ C$ 2 시간 열 경화하였으며, Scanning electron microscopy (SEM, CX-100S)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TE/CCD의 2차원적 영상은 동일 초점거리를 가진 카메라에 의한 상과 크기에 의한 주어진 거리 등에서 분석된 분광학이나 영상을 분석할 수 있다. 식 1은 이에 의한 영상의 크기의 배율 M은 다음 식으로 주어진다[11-13].

$$M = FD/(D-B)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

여기에서 F는 렌즈의 초점거리이고, D는 목적물과 CCD 사이의 거리를 나타내고, B는 CCD

어댑터의 거리영상의 수직과 수평의 면적을 의미한다.

또한 거리 D에서 영상의 수직 또는 수평상의 크기 O는 다음 식으로 나타낸다.

$$O = S/M \dots\dots\dots(2)$$

윗 식에서 S는 일정 거리에서 상의 크기를 나타내고, M은 배율을 의미한다.

304 스테인레스 스틸에 세라믹 코팅을 한 후에 산란된 빛의 세기와 형광세기를 측정할 결과 에너지가 큰 산란세기는 왼쪽에 나타났고, 형광세기는 장파장으로 넓게 측정 크게 나타냄을 알 수 있었다.

최적단 반도체 소자인 전하 결합장치형 고체 촬영상자는 종래의 광전변환 기술과 반도체 집적 회로 제조 기술이 복합된 소자로 열적 전자 냉각기(peltier effect)의 외관은 Fig. 2와 같다. 전하 결합장치는 진공상태로 냉각되어 노이즈가 최소화되며, 반면 신호는 순간적으로 증폭되어 구동 보드에 정렬되며 RF(radio frequency)로 제공된다.

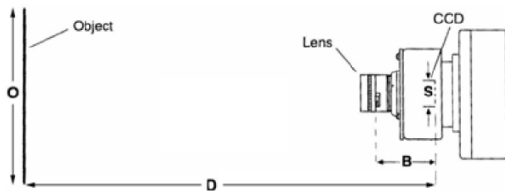


Fig. 2. Diagram of analysis mechanism of TE CCD.

전하결합 장치는 노이즈를 제거하기 위해 -40 °C에서 -70 °C까지 냉각될 수가 있다.

Fig. 3은 TE CCD의 기계적 셔터 하우징과 전자 콘트롤러의 개략도를 나타냈다.

304 스테인레스 스틸에 나노 Al₂O₃가 함유된 세라믹 수지를 딥 코팅한 후에 오븐에서 170 °C 2시간 동안 열 경화시킨 후에 아르곤 이온 레이저로 측정할 3D 그래프로서 385 픽셀에서 86,000 광자세기가 측정되어 나타났다. 304 스테인레스 스틸에 나노 MgO가 함유된 세라믹 수지를 딥 코팅한 후에 오븐에서 170 °C 2시간 동안 열 경화시킨 후에 아르곤 이온 레이저로 측정할 그래프로서 420 픽셀에서 57,000 광자세기가 측

정되었다. 여기에서 나노 마그네지아가 함유된 세라믹 수지가 나노 알루미늄이 함유된 세라믹 수지의 스테인레스 스틸에 대한 코팅이 장파장에서 측정되었으며 광자세기도 낮게 측정되었다 [14-15].

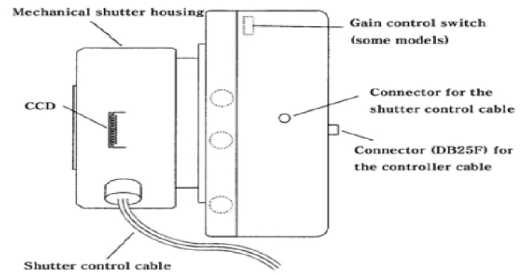


Fig. 3. Diagram of horizontal or vertical field of view covered at a distance by CCD.

304 스테인레스 스틸에 나노 Al₂O₃와 MgO이 함유된 세라믹 수지를 코팅한 후에 고정밀 스펙트럼을 CCD에 의한 아르곤 이온 레이저로 측정할 그래프로서 668 nm에서 680 nm까지의 장파장이 측정되었다. Fig. 4는 304 스테인레스 스틸에 나노 Al₂O₃ and MgO이 함유된 세라믹 수지를 코팅한 후에 고정밀 CCD에 의한 He-Ne 이온 레이저로 측정할 그래프이다. 6,350 Å에서 2,274 형광세기가 나타났는데, 산란세기보다 광도세기가 작음을 알 수 있었다.

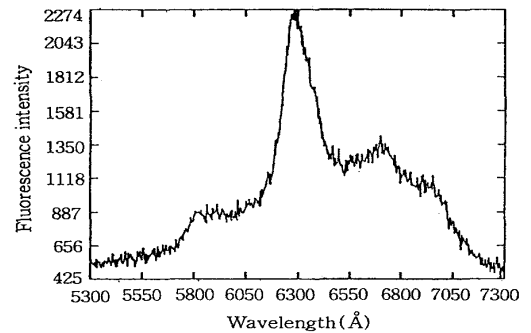


Fig. 4. Fluorescence graph of intensity of He-Ne ion laser by high resolution CCD for ceramic coatings on 304 stainless steel.

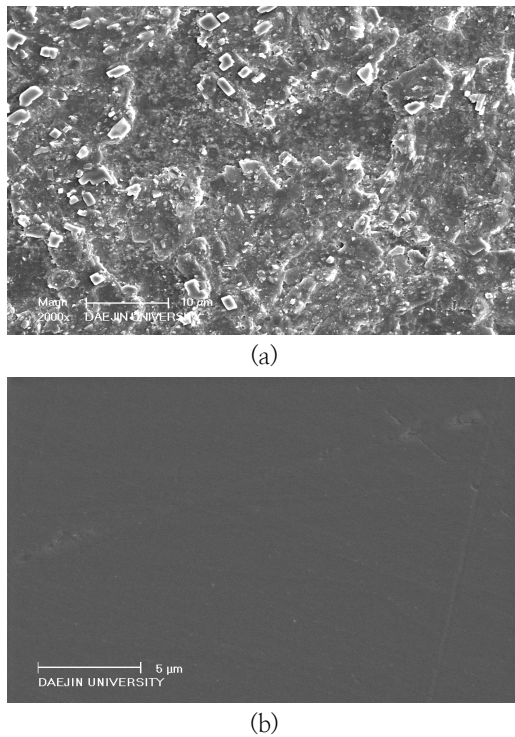


Fig. 5. Ceramic coating on 304 stainless steel by SEM. on (a) ceramic coatings non-added nano Al_2O_3 and MgO , (b) ceramic coatings added nano Al_2O_3 and MgO .

Fig. 5에서 (a)는 나노 Al_2O_3 와 MgO 이 함유되지 않은 Ceramic수지를 304 stainless steel에 코팅한 후에 측정된 SEM이고, (b)는 나노 Al_2O_3 and MgO 가 함유된 304 stainless steel에 코팅한 후에 측정된 SEM으로 (b)의 경우가 표면이 매끄럽게 나타났으며, 부착성, 내구성과 내부식성이 우수한 것으로 측정되었다.

Fig. 6은 304스테인레스 스틸상에 (■)는 나노 Al_2O_3 가 함유된 세라믹 수지를 코팅을 한 후에 2.0 몰 염산 속에서 시간에 따라 질량손실을 측정된 것이며, (●)는 나노 Al_2O_3 가 함유된 세라믹 수지를 코팅을 한 후에 2.0 몰 염산 속에서 시간에 따라 질량손실을 측정된 것이며, (▲)는 나노 Al_2O_3 가 함유된 세라믹 수지를 코팅을 한 후에 2.0 몰 염산 속에서 시간에 따라 질량손실을 측정된 것이다, 여기에서 나노 Al_2O_3 보다 나노 MgO 가 함유된 세라믹 코팅의 질량손실이 적었으며, 나노 Al_2O_3 와 나노 MgO 이 함유된 세라믹

수지의 코팅에서 질량손실이 가장 작게 나타났다.

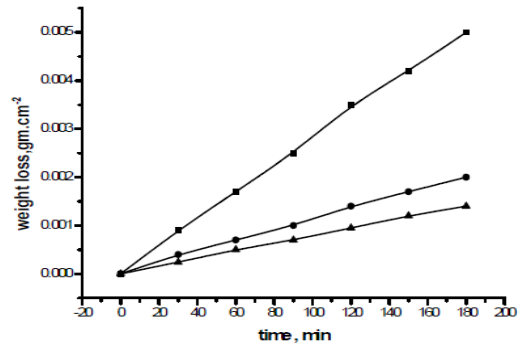


Fig. 6. Weight loss versus time(min) in 2mol HCl solution, (■) ceramic coating contained nano Al_2O_3 , (●) ceramic coating contained nano MgO , (▲) ceramic coating contained nano Al_2O_3 and MgO .

4. 결론

스테인레스 스틸이 반 영구적이면서 항상성(homeostasis)을 가진 재료로 인식하여 왔으나 환경요인에 노출되어 스테인레스 스틸 소재에 부식과 갈변현상이 발생하고 있다. 따라서 본 연구는 이러한 문제점을 해결코자 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 304 스테인레스 스틸에 세라믹 코팅을 한 후에 산란된 빛의 세기와 형광세기를 측정된 결과 산란세기는 단파장에서 나타났고, 형광세기는 장파장에 나타났다. 304 스테인레스 스틸에 나노 마그네시아가 함유된 세라믹 수지가 나노 알루미늄이 함유된 세라믹 수지의 코팅이 장파장에서 측정되었으며 광자세기도 낮게 측정되었다. 또한 304 스테인레스 스틸에 나노 Al_2O_3 와 MgO 이 함유된 세라믹 수지를 코팅한 후에 고정밀 스펙트럼을 CCD에 의한 아르곤 이온 레이저로 측정된 그래프로서 668 nm에서 680 nm까지의 장파장이 측정되었다. 나노 Al_2O_3 와 MgO 이 함유되지 않은 세라믹수지를 304 스테인레스 스틸에 코팅한 후에 측정된 SEM에서 나노 Al_2O_3 와 MgO 가 함유된 세라믹 코팅에 나노 무기화합물이 함유되지 않은 경우보다 표면이 매끄럽게 나타났으며, 부착성, 내구성과 내부식성이 우수한 것으로 측정되었다. 또한

2.0 몰 염산용액 속에서 시간에 따라 질량손실을 측정한 결과, 나노 Al_2O_3 보다 나노 MgO 가 함유된 세라믹 코팅의 질량손실이 적었으며, 나노 Al_2O_3 와 나노 MgO 이 함유된 세라믹 수지의 코팅에서 가장 작게 나타났다.

References

1. K. J. Kim and K. C. Sung, A Study on Spectra of Laser Induced Fluorescence in Phantom, *J. of Korean Oil Chemist' Soc.*, **16**(4), 329 (1999).
2. K. J. Kim and K. C. Sung, Monte Carlo Simulation on Light Distribution in Turbid Material, *J. of Korean Oil Chemists Soc.*, **15**(4), 11 (1998).
3. K. J. Kim and K. C. Sung, Studies on Measurements of Optical Parameters in Turbid Material by Light Scattering, *J. of Korean Oil Chemists Soc.*, **12**(2), 151 (1995).
4. S. L. Jacques and S. A. Prahl, Modeling Optical and Thermal Distribution in Tissue During Laser Irradiation, *Laser in Surgery and Medicine* **6**, 494 (1987).
5. B. C. Wilson, Y. D. Park, Y. Hefetz, M. S. Patterson, S. J. Madsen and S. L. Jacques, The Potential of Time-resolved Reflectance Measurements for the Noninvasive Determination of Tissue Optical Properties, in Thermal and Optical Interactions with Biological and Related Composite Materials, M. J. Berry and G. M. Harpole, eds., Proc. S. P. I. E., p. 97, (1989).
6. S. L. Jacques, C. A. Alter, and S. A. Prahl, Angular Dependence of HeNe Laser Light Scattering by Human Dermis, *Laser in the Life Science*, **1**(4), 309 (1987).
7. T. J. Dougherty, C. J. Gomer, and K. R. Weishaupt, Energetics and Efficiency of Photoinactivation of Murine Tumor Cells Containing Hematoporphyrin, *Cancer Research* **36**, 2330 (1976).
8. R. R. Alfano, G. C. Tang, A. Pradhan, W. Ran, S. J. Daniel, and E. Opher, Fluorescence Spectroscopy from Cancerone and Normal Human Breast and Lung Tissues, *IEEE J. Quan. Elec. QE*, **23**(10), 1806 (1987).
9. S. R. Wickramasinghe, Y. Wu, and B. Han, Enhanced Microfiltration of Yeast by Flocculation, *Desalination* **147**, 25, (2002).
10. L. O. Poicard, C. J. Gomer, and A. E. Profio, Laser-Induced Hyperthermia of Ocular Tumors, *Appl. Opt.*, **28**(12), 2318 (1989).
11. M. Winkelmann, B. Chance, and B. C. Wilson, Time Resolved Reflectance and Transmittance for the Noninvasive Measurement of Tissue Optical Properties, *Appl. Opt.*, **28**(12), 2331 (1989).
12. K. Lee, I. J. Forbes, and W. H. Betts, Oxygen Dependency of Photocytotoxicity with Hematoporphyrin Derivative, *Photochem. Photobiol* **39**(5), 631 (1984).
13. R. Hilf, P. B. Leakey, S. J. Sollitt, and S. L. Gibson, Photodynamic Inactivation of R3230AC Mammary Carcinoma in vitro with HPD: Effects of Dose, Time and Serum on Uptake and Phototoxicity, *Photochem. Photobiol.* **37**(6), 633 (1983).
14. H. Schneckenburger, M. Frenz, Y. Tsnchiya, U. Denzer, and L. Schleinkofer, Picosecond Fluorescence Microscopy for Measuring Chlorophyll and Porphyrin Components in Conifers and Cultured Cells, *Lasers in the Life Science* **1**(4), 299 (1987).
15. S. R. Wickramasinghe, Y. Wu, and B. Han, Enhanced Microfiltration of Yeast Flocculation, *Desalination*, **147**, 25(2002).