

고 에너지 레이저를 통한 알루미늄-산소 연소현상에 대한 분광분석

김창환* · 여재익*

The spectroscopic study of chemical reaction of laser-ablated aluminum-oxygen by high power laser

Chang-hwan Kim* · Jai-ick Yoh*

ABSTRACT

Laser-induced combustions and explosions generated by high laser irradiances were explored by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in rich, and stoichiometric conditions. The laser used for target ablation is a Q-switched Nd:YAG laser with 7 ns pulse duration at wavelength of 1064 nm laser energies from 40 mJ to 2500 mJ (6.88×10^{10} - 6.53×10^{11} W/cm²). The plasma light source from aluminum detected by the echelle grating spectrometer and coupled to the gated ICCD(a resolution (λ/λ) of 5000). This spectroscopic study has been investigated for obtaining both the atomic signals of aluminum (fuel) - oxygen (oxidizer) and the calculated ambient condition (plasma temperature and electron density). The essence of the paper is observing specific electron density ratio which can support the processes of combustion and explosion between ablated aluminum plume and oxygen from air by inducing high power laser.

초 록

이차 추진제로 많이 쓰이는 알루미늄을 고출력 레이저를 이용하여 공기 중의 산소와 반응시켜 발생하는 rich 및 stoichiometric 상태의 알루미늄-산소 연소 현상에 대해 레이저 분광분석법을 이용하여 연구하였다. 7ns의 펄스 주기와 1064nm의 주파수를 가진 Q-switched Nd:YAG 레이저로 40 - 2500mJ의 에너지가 공급되었으며, 플라즈마 빛은 echelle 회절 분광기와 ICCD 카메라로 감지하였다. 레이저 분광분석을 통하여 연료인 알루미늄과 산화제인 산소의 원자 신호를 얻었을 뿐만 아니라, 현상이 일어나는 환경인 플라즈마 온도와 전자밀도가 계산되었다. 특정 전자 밀도비 비교를 통하여, 고출력 레이저를 통해 일어나는 알루미늄과 산소의 연소 및 폭발 현상 변화에 대한 분석이 가능하다는 것에 본 논문의 중요성이 있다.

Key Words: Laser Ablation(레이저 삭마), Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS, 레이저 분광분석), Aluminum combustion and Explosion(알루미늄 연소 및 폭발)

* 서울대학교 기계항공공학부

† 교신저자, E-mail: jjyoh@snu.ac.kr

1. 서 론

레이저는 뛰어난 빔 안정성과 강한 반복이 가능성 때문에 다양한 산업과 학문분야에 응용되어지고 있다. 빔과 물질 상호작용의 주 매커니즘인 레이저 삭마(laser ablation)는 목표 물질을 승화(sublimation), 녹임(melting), 이온화(ionization)등의 현상을 동반한다. 낮은 복사조도(irradiance, $\leq 10^6$ W/cm²)에서는 레이저 펄스 주주기시간동안 레이저 에너지가 열로 빠르게 바뀌면서 분산되는데, 증기화(vaporization) 현상이 주를 이룬다. 하지만 일정 복사조도 이상($\geq 10^8$ W/cm²)에서는 표면 증기화에 앞서, 증기화 표면에 접해있는 부분에서 높은 온도 때문에 폭발 현상이 발생하게 된다[1].

추진제로 알루미늄의 적합성 때문에, 알루미늄의 연소 메커니즘에 관한 연구는 1960-1970대에 Glassman[2]에 의해 금속의 녹는점과 끓는점이 폭발에 미치는 영향에 대한 연구를 시작으로 현재까지 계속되고 있다. 1980년대에는 알루미늄 분진의 크기, 압력, 그리고 온도가 연소 과정에 미치는 효과에 대한 연구가 주를 이루었다[3]. 그리고 최근에는 알루미늄의 산화막이 연소에 미치는 영향과 미세 알루미늄 분진 폭발에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있다[4].

본 논문에서는 고 복사조도영역 (10^{10} - 10^{11} W/cm²)에서 발생하는 알루미늄과 공기 중의 산소와의 연소현상에 관해 레이저 분광법(LIBS)을 이용하여 100ns - 5000ns 시간대의 현상을 분석하였다. 레이저 분광법은 레이저를 통해 발생된 플라즈마로부터 목표 물질의 정보를 담고 있는 스펙트럼을 수집하여 분석하는 방법이다. 실시간 분석, 높은 민감도, 간결함 등의 장점 때문에 위험물질 해석이나 성분 분석 등에 이용되어지고 있다[5]. 특정 전자 밀도비 비교를 통하여, 고출력 레이저를 통해 일어나는 알루미늄과 산소의 연소 및 폭발 현상 변화에 대한 분석이 가능하다는 것에 본 논문의 중요성이 있다.

2. Experimental Setup

알루미늄과 산소 연소현상 실험 개요도가 Fig. 1에 나타나 있다. 알루미늄 표적의 삭마를 위하여 1064nm파장에서 10 Hz 펄스와 7 ns duration을 가진 Q-switched Nd:YAG 레이저 (Continuum Powerlite plus II, 최대 강도 3000mJ/pulse)가 이용되었다. 매번 안정된 레이저 에너지를 사용하기 위하여, 레이저 빔을 사용하기 전에 플래시 램프를 충분히 가열시켰다. 빔의 에너지는 플래시 램프 전압 조절을 통해 변화시켰으며 실험에서는 최소 40mJ에서 최대 2500 mJ의 레이저 에너지가 이용되었다. 빔은 초점 거리가 100mm인 볼록 렌즈에 의해 모아졌으며, 10 mm×10 mm×1 mm 알루미늄 표적이 같은 지점에 고정 되었다.

알루미늄으로부터의 플라즈마 빛은 echelle 회절 분광기(Andor Mechelle)와 coupled to the gated ICCD (the scope 200 to 900 nm with a resolution (λ/λ) of 5000)를 통해 수집되었다. 알루미늄 표적과 평행하고 삭마 레이저와 수직으로 광학 fiber(30 μ m)가 설치되었으며, 초점거리 100mm인 볼록렌즈를 지나면서 스펙트럼 신호를 실시간으로 분광기에 전달하였다.

펄스 발생기 (565-8CG, 100 MHz and 500 ps delay time)는 삭마 레이저와 분광기 사이의 동기화에 이용 된다. 또한 정확한 실험값을 얻기 위해 oscilloscope (Tektronix TDS-2014)와 photodiode가 사용되었다. 공초점(confocal) 현미경 표면 분석기(a vertical resolution of 200 nm (X10))를 통해 레이저 crater가 분석 되었다.

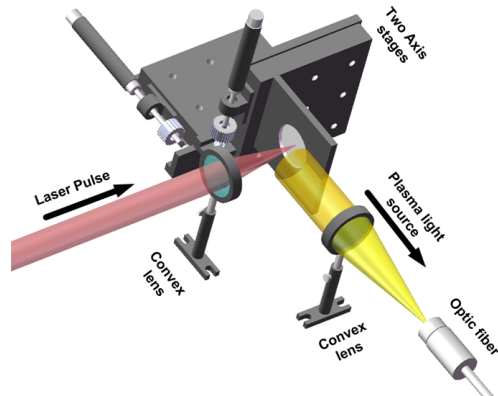


Fig. 1 Schematic of the experimental setup

3. 결과 및 논의

Figure 2는 증가하는 레이저 에너지에 따른 스펙트럼의 시간대에 따른 변화를 보여주고 있다. 본 실험에서의 분광기는 단일 작동 모드로 사용되었기 때문에, 각각의 스펙트럼은 fresh ablation 상태로부터 얻어졌다. 그럼에도 불구하고, 같은 실험 조건에서 다섯 번 이상 반복되어 얻어진 스펙트럼들은 높은 현상 재현성을 나타내고 있다. 레이저 에너지가 증가함에 따라, continuum 또한 증가하지만, 알루미늄과 산소의 신호는 충분히 확인할 수 있다.

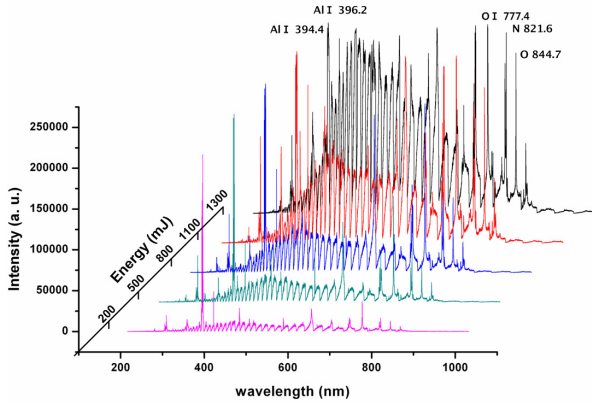


Fig. 2 Typical time-resolved atomic emission spectra of aluminum at 300ns (gate width: 50 μ s)

평행 분광 측정법에서, 볼츠만 분포 (Boltzmann distribution)에 의해 유도되어지는 이중 스펙트럼 방법(two-line method)이 플라즈마 온도를 계산하는데 이용되었다.

$$\ln \frac{I\lambda}{g_i A_k} = -\frac{E}{kT} + \ln \frac{4\pi Z}{hcN_0} \quad (1)$$

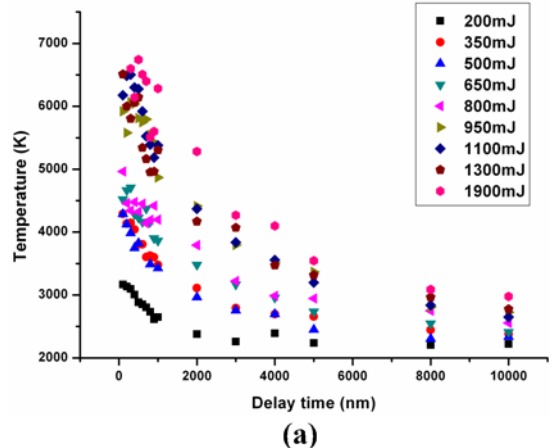
A는 transition probability (10^8 s^{-1}), g는 statistical weight, k는 Boltzmann constant ($8.6173324 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$), E는 energy of the upper level (cm^{-1}), h는 Plank constant

($6.6260693 \times 10^{-34} \text{ J/s}$), c는 speed of light in vacuum (299792485 m/s), N_0 는 total species population, 그리고 Z는 기저상태의 statistical weight으로 부터의 partition function이다. 볼츠만 분포를 이용하여 온도를 계산할 때, 플라즈마의 온도 변화율은 매우 작고, 수집된 스펙트럼은 균질의 온도와 구성 성분이라는 Local Thermodynamics Equilibrium (LTE) 가정을 만족해야 한다. 온도는 에너지가 변함에 따라 2200K에서 6600K를 가진다(Fig. 3(a)). 그리고 Stark broadened line의 full width at half maximum [FWHM]과 전자 밀도와의 관계를 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{5/4} (1 - 0.75N_D^{-1/3}) A \quad (2)$$

Ne는 전자밀도(cm^{-3}), $\Delta\lambda_{1/2}$ 는 FWHM, ω 와 A는 상수, 그리고 N_D 는 Debye shielding 매개변수이다. 2200 - 6600K에 해당하는 전자밀도는 3.15×10^{15} 에서 $2.38 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이며 Fig. 9(b)에 나타나 있다.

그리고 삭마된 알루미늄의 양을 계산하기 위해 μ Surf Nano Focus를 이용하여 레이저 crater를 측정하였다(Fig. 4). 삭마된 깊이는 레이저 에너지 증가에 따라 약 1-8 μm 로 변화였으며, 삭마량은 약 14 - 900 ng이다. 충분한 양의 알루미늄과 산소가 있을 때의, stoichiometric state, 생



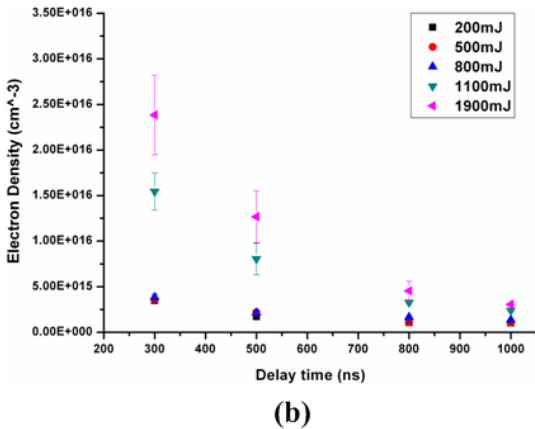


Fig. 3 (a) plasma temperature, (b) Electron density

성 엔탈피는 2280 kJ/mol이다. 알루미늄 플룸과 산소와의 반응은 매우 이른 시간에 끝이 나므로, 300ns에서의 알루미늄 전자밀도와 400ns에서의 산소 전자밀도 비, $[O]/[Al]$,를 통해 Mukherjee[6]으로부터 산화 매개변수를 참고할 수 있다. Stoichiometric 상태에서 $[O]/[Al]$ 전자 밀도비가 1.5인 것을 감안할 때, 레이저 에너지 증가에 따라 그 값이 1.00에서 1.55로 변한다는 사실을 확인할 수 있다. 이는 낮은 에너지 영역(1100mJ 이하)에서는 반응에 필요한 충분한 양의 산소가 공급되지 못하여 rich 상태의 연소가 발생하는 것이고, 높은 에너지 영역(1100mJ 이상)에서는 알루미늄과 산소의 양이 모두 충분하여 stoichiometric과 lean 상태의 연소가 발생한다는 사실을 보여주고 있다.

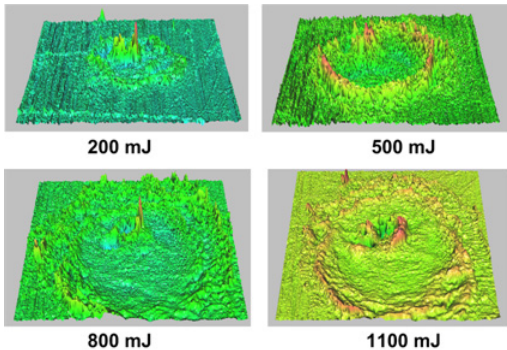


Fig. 4 Laser craters after 10 single laser pulse

4. 결 론

본 연구는 고출력 레이저를 통한 알루미늄과 산소의 연소현상에 관해 레이저 분광분석을 이용한 양적 분석을 하였다. 이는 알루미늄과 산소의 전자 밀도비를 계산함으로써, 연소 상태를 구별 지을 수 있는 기준을 제시하였다는 것에 그 의미가 있다.

후 기

본 연구는 BK21과 서울대학교 항공우주신기술연구소(IAAT), 한국연구재단 우주핵심기술개발사업(2009~2013), 국토해양부의 「하늘 프로젝트」의 지원을 받아 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Russo, R. E., "Laser ablation," Appl. Spectrosc., Vol. 49, 14A, 1995
2. Glassman, I., "Metal Combustion Processes," American Rocket Society Preprint 938-59, New York, 1959
3. Price, E. W., "Combustion of Metalized Propellants, Fundamentals of Solid-Propellant Combustion," Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 90, pp. 479-514, 1984
4. Trunov, M. A., Zhu, X., Dreizin, E. L., "Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders, Combustion and Flame," Vol. 140, pp. 310 - 318, 2005
5. Miziolek, A. W., Palleschi, V., Schechter, I., "Laser Induced Breakdown Spectroscopy," Cambridge university press, pp. 1-40, 2006
6. Mukherjee, D., Rai, A., Zachariah, M. R., "Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for aerosols via internal calibration: Application to oxidation coating of aluminum nanoparticles," Aerosol Science, Vol. 37, pp. 677-695, 2006