

불소-수소 연소 열을 이용한 들뜬 상태 HF* 분자의 생산 및 형광 측정

최윤동[†] · 권성욱 · 김택수 · 김성훈 · 김응호 · 김철중

한국원자력연구소 양자광학팀

④ 305-353 대전시 유성구 덕진동 150번지

(2000년 12월 30일 받음, 2001년 5월 22일 수정본 받음)

들뜬 상태 HF* 분자의 형광세기를 측정하여 불소-수소 연소 유도에 의한 HF 레이저발진을 위한 조업조건을 논하였다. 불소원자 생산을 위한 적정 불소 주입 조건은 수소연료 주입 률(mole) 수의 두 배이었다. 들뜬 상태 HF* 분자 생산을 위하여 슬릿 형태의 이차원적 구조를 가지는 연소노즐을 이용하였으며, 이차 수소연료의 주입 몰수가 불소기체 주입 몰수의 1.3배 일 경우 들뜬 상태 HF* 분자의 형광세기는 최대를 나타내었다.

분류코드 : SM.020, OS.010, LO.040.

I. 서 론

1969년 Spencer 등^[1,2]이 처음으로 cw(continuous wave) HF 레이저를 개발한 이래, cw HF 레이저에 관한 연구^[3]가 활발하게 이루어졌다. 그 후 1990년 미국에서는 2 MW의 고출력 cw HF 레이저 발진 시험(ALPHA)을 성공적으로 수행하였으며, 지금은 COIL 레이저와 함께 이러한 고출력 화학 레이저를 군사적으로 이용하기 위한 연구^[3,4]를 진행하고 있다.

cw HF 레이저 발진은 전기 방전에 의한 유도 방식에 의해서 또는 가열에 의한 유도 방식에 의하여 이루어질 수 있으며, 이 중에서 불소기체와 수소기체의 연소 반응에 유도되어 HF 레이저를 발진시키는 방법이 외부로부터 별도의 에너지 도입 없이 순수한 화학반응에 의해서 레이저를 발진시킬 수 있다는 점에서 매력이 있다. 이 때문에 불소기체의 높은 반응성에 의한 불소기체 취급의 어려움에도 불구하고 고출력 cw HF 레이저 발진에 연소 유도 방식을 택하고 있으며, 따라서 HF 화학레이저 기술은 기본적으로 불소기체의 취급 기술이 요구된다.

한국원자력연구소는 민군겸용기술개발 과제 수행과 관련하여 3 kW급 화학레이저인 COIL(Chemical Oxygen Iodine Laser) 시설을 보유하고 있으며, 핵연료 주기변환 연구와 관련하여 불소기체 취급에 대한 충분한 경험을 갖추고 있어, 이를 바탕으로 불소-수소 연소 및 HF*의 형광 측정 연구를 HF 화학레이저 발진관련 기초 연구로 수행하게 되었다.

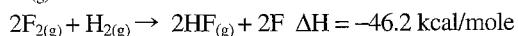
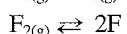
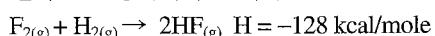
연소 유도에 의한 cw HF 레이저 발진을 위해서는 불소분자를 해리 시키기 위한 사전 연소장치와 이차 연소장치가 필요하다. 이러한 연소장치는 그 동안 여러 연구자들에 의하여 개발되어 왔으며, 아직도 효율적 연소를 위한 장치개선^[5-7]과 각 장치 구조에 따른 기체운동역학에 관한 연구^[8,9]가 계속되고 있다. 본 연구는 고출력 화학레이저발진을 위한 국내 연구기반을

조성하기 위한 예비연구이다. 본 실험에서는 그 동안 개발되어온 불소-수소 연소노즐 중에서 비교적 효율이 우수하다고 알려진 노즐 형태 한가지를 택하여 연소장치를 제작하였으며, 연소장치 구조 및 크기에 따른 HF 화학레이저 발진을 위한 최적 기체 주입 양을 들뜬 상태 HF* 분자의 형광 측정을 통하여 결정하고자 한다.

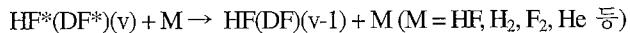
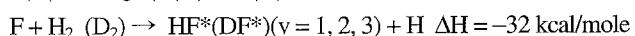
II. 이론적 배경

불소를 수소와 연소시키면 연소불꽃에서 형광(fluorescence)이 관측되며 이것은 연소반응으로 생성된 HF가 높은 진동 에너지($v = 4\sim 6$)를 가지는 들뜬 상태까지 전이함을 의미한다. 이러한 들뜬 상태의 HF* 분자는 불소원자와 수소분자의 반응으로 생성될 수 있으며, 불소원자는 과량의 불소기체와 수소기체를 반응시켜서 생성시킬 수 있다. 연소 유도에 의한 HF 레이저 발진 반응은 두 단계로 나눌 수 있으며, 아래 반응식에서와 같이 첫째는 일차 연소 장치에서 불소원자 생성 반응이다. 그리고 다음은 이차 연소장치 노즐에서 일어나는 HF 레이저 발진 반응(pumping reaction)이다.

일차 연소장치에서 일어나는 반응:



이차 연소장치에서 일어나는 반응:



이차 연소장치에서 생성된 들뜬 상태 HF* 분자는 바닥 상

[†]E-mail: ydchoi@kaeri.re.kr

태 HF 분자로 전이되면서 전이된 에너지에 해당하는 빛 에너지를 방출한다. 들뜬 상태 HF* 분자는 방사 과정(radiation process)을 통하여 고유 파장을 방출하면서 보다 낮은 에너지 상태나 바닥 상태로 떨어지게 된다. 이때 들뜬 상태 HF* 분자는 여러 회전 에너지 준위가 존재하며 이들 에너지간의 전이가 진동 에너지 전이와 함께 일어나기 때문에 레이저 출력 광은 HF의 경우^[10] 2.6~2.9 μm 그리고 DF의 경우^[11] 3.5~4.2 μm 사이의 여러 발진 파장을 가진다.

레이저발진반응을 진행시키기 위한 불소원자는 일차연소장치에서 생산되며, 일반적으로 세 가지 기체(H₂ 또는 D₂, F₂, 그리고 희석기체; He 또는 N₂)를 사용하고 불소원자 생산을 위하여 과량의 불소를 주입시킨다. 따라서 수소 연료는 불소와의 반응(H₂+F₂→2HF)으로 완전하게 소모되며, 연소 후 기체는 F₂, F, HF(또는 DF), 그리고 희석기체로 이루어 지게 된다. 불소-수소 연소에 의하여 발생된 열 에너지는 주입되는 수소기체의 몰(mole) 흐름속도와 몰 당 발생되는 반응열(128 kcal/molF₂)의 곱으로 나타낼 수 있다. 이때의 에너지 일부는 연소장치 기벽으로 열 전달에 의하여 뺏어버리게되고, 일부는 연소기 내 존재하는 기체의 가열에너지로 이용되며, 나머지는 불소기체를 해리(F₂↔2F+37.8 kcal/molF₂) 시키게 된다. 연소장치 내 불소원자의 농도는 온도에 의존하는 평형상수(K_p=P_{F2}²/P_B P_{F2} 및 P_F는 각각 F₂와 F의 압력)에 의하여 결정되며, 다음과 같이 나타낼 수가 있다. K_p(T₀)=6.32×10³T₀^{0.8}exp(-3.76×10⁴/(RT₀)), T₀는 연소 기체의 온도. 한편 레이저발진반응(Cold-reaction)을 진행시키기 위하여서는 연소기 내 최소온도(T₀)_{min}가 존재하며, 레이저발진반응이 일어남은 연소기 내 온도가(T₀)_{min} 보다 높음을 의미한다. 즉, 레이저발진반응은 흡열반응이나 발열성이 중요한 인자가 됨을 뜻한다. 그러므로 반응을 빠르게 진행시켜야 하며, 노즐의 단면적과 열 전달 속도는 중요한 변수가 된다. 레이저발진반응은 노즐 바로 다음에서 일어나며, 이때 Cold-reaction은 여러 가지 비활성 및 에너지손실 공정과 경쟁적으로 일어나게 된다. 이러한 경쟁적 공정을 최대한 줄이기 위하여 반응기체 간에 혼합시간을 줄여야 한다. 즉, 반응기체 간의 혼합이 잘 이루어질 수 있도록 노즐설계를 하여야 한다. 지금까지는 초음속 흐름(jet)^[9] 원하는 Cold-reaction을 잘 일으키는 것으로 나타났으며, 이는 빠른 흐름과 일정 압력에서 가동하는데 필요한 팽창이 이러한 초음속 흐름에서 종합적으로 일어나기 때문이다. 또한 초음속 흐름은 노즐 전 연소기의 고온 및 고압의 조건도 필요 조건이 된다.

희석기체로는 주로 분자량이 적은 He을 사용하게 되는데 이는 노즐을 통과하는 유체의 점성효과를 줄여주기 위함이다.

III. 실험

불소기체와 수소기체의 연소반응 후 배출되는 배기 기체를 처리하기 위하여 배기 용량이 25 m³/min인 진공 펌프를 사용하였으며, 일차 펌프는 피스톤형 진공 펌프를 그리고 이차 펌프로는 부스터를 장착하였다. 연소 장치 내부 구성 개략도를 그림 1에 나타내었다.

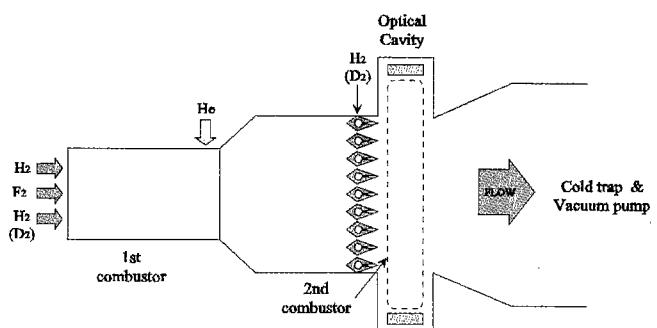


그림 1. 불소-수소 연소 장치 개략도.

연소 장치는 stainless-steel 재료로 가공하였으며, 일차 연소관 내부는 단면적이 10×30 mm²이고 일차 연소관으로 불소기체와 수소기체를 주입시키는 지점부터 길이 100 mm 지점에 희석기체(He)를 주입시킬 수 있게 하였다. 그 후 그림 1에서 와 같이 단면적이 10×50 mm² 되게 하였고 희석기체(He) 주입지점에서부터 길이 100 mm 되는 지점에 이차 연소를 위한 노즐을 장치하였다. 일차 연소관의 연료 주입구멍으로부터 이차 연소관 노즐 전까지 6개 지점에서 연소 온도 및 압력을 측정할 수 있도록 하였으며, K형 열전대(chromel-alumel thermocouple)와 Barocel 압력계(Datametrics, 10 torr, 100 torr)를 사용하였다.

이차 연소관 노즐의 구조와 모양은 HF 레이저의 효율적 발진을 위하여 매우 중요하다. 그림 2는 실제로 설치되었던 노즐크기를, 그림 3은 노즐의 배열을 보여주고 있다. 노즐은 슬릿(slit) 형태로서 불소원자 및 이차 수소기체가 주입되는 슬릿 노즐의 단 면적은 0.2×9 mm²이다. 수소기체와 불소원자는 번갈아 가며 이차 연소관으로 주입되며 수소기체가 주입되는 노즐은 17개 불소원자가 주입되는 노즐은 16개를 설치하였다.

불소기체의 주입은 질량 유량계(Sierra840, MFC)를 이용하여 조절하였으며, 연료 물질로 사용되는 수소 및 희석기체(He)는 질량유량계로 보정된 유량계(Matheson #603, #605)를 사용하여 조절하였다.

들뜬 상태 HF* 분자의 검출은 슬릿 노즐 바로 다음부터 2.54 cm 구간에서 이루어지도록 하였으며 혼합반응기체의 유

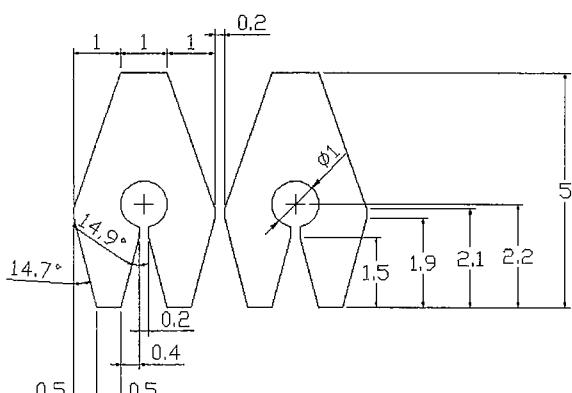


그림 2. 슬릿노즐 크기(단위 : mm).

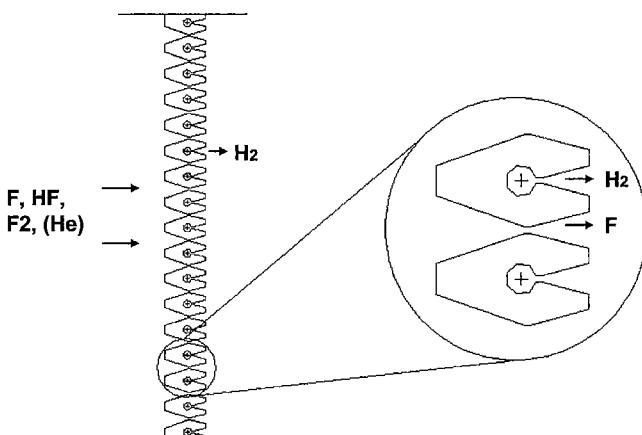


그림 3. 이차 연소 장치 노즐.

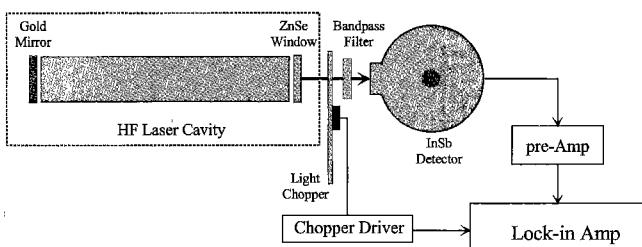


그림 4. 적외선(2~5 μm) 검출 구성도.

속측정을 위하여 노즐이후 1.25 cm 지점에 피토관(Pitot tube)을 설치하였다.

한편 들뜬 상태 HF* 분자로부터 발생되는 형광 측정을 위하여 InSb 광 검출기(Optronic Laboratories, Inc. OL-740-18)를 사용하였으며, 검출 장치 구성도는 그림 4와 같다. 공진기 한쪽은 금으로 도금시킨 거울을 사용하였으며 다른 쪽은 적외선에 투명한 ZnSe 창을 사용하였다. 띠 통과 필터(bandpass filter, Oriel사 제품)는 2.76~2.86 μm와 3.49~3.57 μm의 두 종류를 사용하였다.

IV. 결과 및 논의

4.1. 연소 조건

불소기체와 수소기체의 연소는 매우 격렬해서 두 기체의 혼합 시간이 속도결정 단계가 되며 대개 수 밀리(milli) 초 이내에서 연소가 일어난다. 따라서 일차 연소장치 내부에서 불소-수소 불꽃이 발열-램프(torch-lamp)와 같이 형성되며 불꽃 길이에 따라서 장치 내부 구조물이 높은 불꽃온도(최대 약 4000 K)에 의해서 용융될 수 있다. 본 실험 장치로 시험한 전형적 연소 조건을 표 1에 나타내었다. 일차 연소장치로 불소기체를 최대 6 mmole/s까지 주입시킬 수 있었으며, 그 이상으로 불소기체를 주입시켜서 표 1에 나타낸 연소조건으로 조업할 시에는 일차 연소장치 내부 온도가 급격히 상승하게 된다. 또한 6 mmole/s 보다 적은 양의 불소기체를 주입시키더라도 일차 연소장치로 주입되는 수소의 양이 몰 비로 0.5가 넘으면 미찬가지로 연소장치 내부 온도는 급격하게 상승한다.

표 1. 불소-수소 연소 조건

	일차 연소 장치	이차 연소 장치
마하 수		~1.5
압력(torr)	10~80	1~2
물비	F ₂	1
(mole ratio)	H ₂ (D ₂)	0.5
	H ₂ (D ₂)	0.5~3
	He	1~3
노즐 수		16+17=33

본 연소장치에서 작동될 수 있는 적정 불소기체 주입양은 4 mmole/s 이었으며, 이때 이차 연소장치 노즐에서의 기체 유속은 평균적으로 마하 1.5를 나타내었다. 일차 연소장치로 주입되는 각종 기체의 몰수를 증가시키면 일차 연소장치 내부 압력은 약 80 torr까지 증가하며, 반면 이차 연소장치 노즐 공진기 내에서의 압력은 1~2 torr로 비교적 일정하게 유지되고 있다. 이로 미루어 일차 연소장치 내부 불소-수소 불꽃 길이는 상대적으로 매우 짧을 것으로 예상할 수 있고(약 100 mm 이내), 이차 연소장치 노즐 다음에서 일어나는 불소-수소 불꽃 길이는 매우 길어짐을 알 수 있다.

4.2. 들뜬 상태 HF* 분자의 형광 측정

들뜬 상태 HF* 분자는 2.4~3.0 μm 사이에서 형광을 나타낸다. 따라서 들뜬 상태 HF* 분자에 의한 형광을 검출하기 위하여 2.76~2.86 μm의 파장을 통과시키는 띠-통과 필터를 선택하였으며, 들뜬 상태 HF* 분자가 이 범위에서 형광을 발하는 2.8 μm의 형광을 광 검출기로 검출할 수 있었다. 그림 5는 일차 연소 장치로 주입시키는 불소기체의 양을 서서히 증가시켰을 경우 들뜬 상태 HF* 분자의 상대적 형광 세기를 나타내었다. 불소기체와 수소기체를 동일한 몰 비로 주입시켰을 때에는 형광을 나타내지 않았다. 이로부터 불소-수소 반응에서 단순히 두 기체의 연소에 의해서는 들뜬 상태의 HF* 분자가 생성되지 않음을 알 수 있으며, 비록 들뜬 상태의 HF* 분자

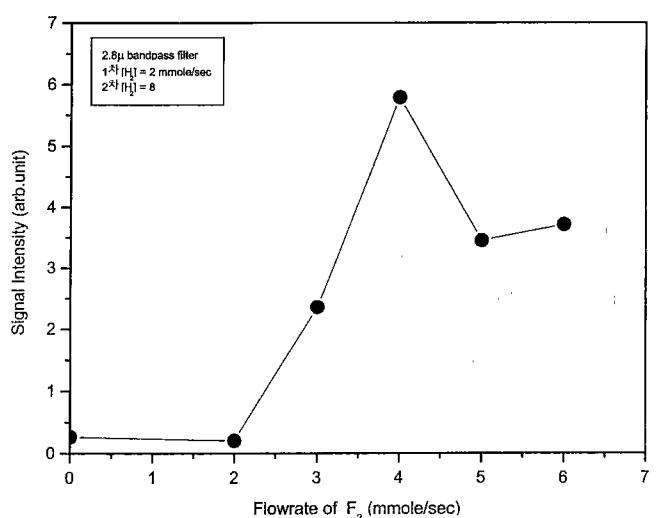


그림 5. 불소 기체 주입양에 따른 영향.

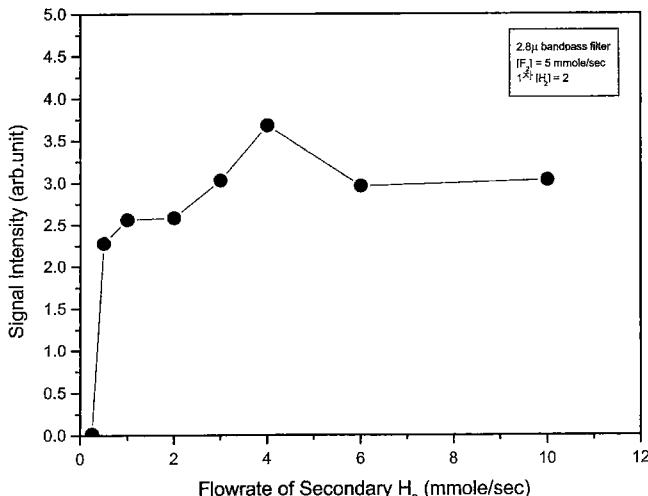


그림 6. 이차 수소연료 주입양의 영향.

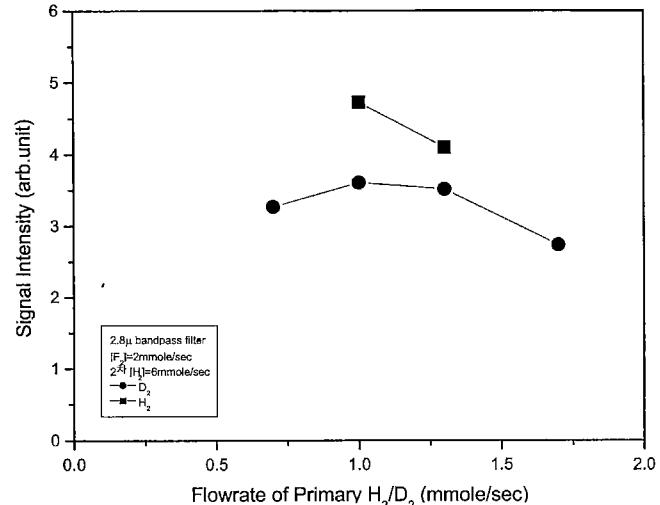


그림 7. 일차 수소연료의 동위원소 효과.

가 생성되더라도 비활성화 공정(deactivation processes)^[1,2]에 의하여 매우 빠르게 소광(quenching)된다고 생각된다. 주입되는 불소기체의 몰 비가 일차로 주입되는 수소기체의 두 배인 경우에 형광 세기가 가장 높게 나타났다. 이는 일차 연소관에서 불소기체와 수소기체의 주입 비를 증가시킬수록 불소원자 생성 양이 증가되며, 따라서 이차 연소관에서 생성되는 들뜬 상태 HF* 분자가 증가하게되기 때문이다. 그러나 주입되는 불소기체의 양이 너무 많게되면 불소-수소 연소열이 불소분자를 해리 시키는데 충분한 열량을 공급하지 못하게 되며, 결과적으로 불소원자를 효과적으로 생성시키지 못하는 결과를 가져온다.

그림 6은 일차 연소 장치로 주입시키는 기체의 양을 고정시 키고 이차 연소장치로 주입하는 수소기체의 양을 증가 시켰을 경우 들뜬 상태 HF* 분자의 상대적 형광 세기를 나타낸 것이다. 이차 수소연료 주입 양이 증가함에 따라 초기에는 들뜬 상태 HF* 분자에 의한 형광이 그림 6에서와 같이 급격히 증가하였다가 불소기체 주입 몰수의 1.3배에 해당하는 수소연료를 주입 시켰을 경우 최대 형광세기를 나타내었다. 들뜬 상태 HF* 분자 생성 반응은 매우 빠른 반응이고, 초음속 슬릿노즐은 불소원자와 수소연료의 혼합을 원활하게 해주기 때문에 이차 수소연료의 과량 주입은 들뜬 상태 HF* 분자의 형광세기에 영향을 미치지 않을 것으로 예상되었다. 그러나 이차 수소연료의 과량주입은 들뜬 상태 HF* 분자의 형광세기 증가로 나타났으며, 이는 이차 연소노즐에서 수소연료 증가에 의한 반응기체 혼합효과가 증가된 결과로 생각된다. 이차 수소연료의 주입 양이 불소기체 주입 몰수의 1.3배 보다 더 많게 되면 들뜬 상태 HF* 분자의 형광세기는 점차 감소하게되는데 이는 공진기 내 유체의 유속이 증가되면서 들뜬 상태 HF* 분자의 생성 영역이 길어진 것에 의한 영향 때문이다.

들뜬 상태 HF* 분자의 비활성화 효과를 보기 위하여 일차 연소장치로 주입되는 수소기체를 중수소로 바꾸어 보았다(그림 7). 수소기체를 일차 연료로 사용할 경우 연소 후 생성된 HF 분자는 일반적으로 들뜬 상태 HF* 분자를 비활성화 시키

는 것으로 알려지고 있다. 그림 7에서 일차 연료로 수소 대신 중수소를 사용하였을 경우 그 형광 세기 차이는 작지만 오히려 더 낮은 값을 나타내고 있다. 즉 HF 분자에 의한 들뜬 상태 HF* 분자의 비활성화 현상은 본 실험에서 감지할 수 없었다.

한편 이차 연료로 수소 대신 중수소를 주입시켜서 들뜬 상태 DF* 분자에 대한 형광을 확인하였다. 이차 주입 연료를 중수소기체로 바꾸면 2.8 μm 띠-통과 필터를 통한 형광 신호는 얻어지지 않는다. 그러나 검출기 창을 3.5 μm 띠-통과 필터로 교체해서 들뜬 DF* 분자에 의한 고유 형광이 검출됨을 확인하였다.

V. 결 론

본 실험을 통하여, 들뜬 상태 HF* 분자의 생산은 일차 연소장치로 불소기체 주입 몰수를 일차 수소연료 주입 몰수의 두 배로 하고 이차 수소연료는 불소기체 주입 몰수의 1.3배로 주입시켰을 경우 최대를 나타내었다. 이차 수소연료의 과량주입 양은 슬릿노즐의 구조에 크게 영향받는 것으로 나타났으며, 앞으로 이와 관련된 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다. 일차 수소연료의 중수소 동위원소 사용에 대한 들뜬 상태 HF* 분자의 비활성화 영향은 구별되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 민군겸용기술개발 및 한국원자력연구소 기관고유사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] D. J. Spencer, H. Mirels, T. A. Jacobs, and R. W. Gross, "Preliminary performance of a cw chemical laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 16 no. 6, pp. 235-237, 1970.

- [2] R. W. F. Gross and D. J. Spencer, *Handbook of Chemical Lasers* (John Wiley & Sons, New York, USA, 1976), Chapter 4.
- [3] C. D. Fitzgerald, S. Amimoto, D. Johannsen, M. Kwok, B. Bendow, R. S. Bradford, Jr, P. Dickinson, S. Fawver, D. Fluegge, R. Geopfarth, P. Lohn, J. Nella, D. E. Novoseller, and C. C. Shih, "Recent results from the Alpha laser optimization program," in *31th Plasmadynamics and Lasers Conference '00*, Denver, USA, 2000, AIAA-2000-2498.
- [4] T. J. Madden and G. D. Hager, "An investigation of supersonic mixing mechanisms for the chemical oxygen-iodine laser" in *30th Plasmadynamics and Lasers Conference '99*, Norfolk, USA, 1999, AIAA-1999-3429.
- [5] D. I. Hook, J. Waypo, and T. A. Jacobs, "Hypersonic wedge nozzle for chemical lasers," U.S. Patent 4375687, 1983.
- [6] R. F. Kuhn Jr., "Baffle/nozzle array for cylindrical lasers," U.S. Patent 4220933, 1980.
- [7] S. Huniu and W. C. Bailey, "Low heat loss laser combustion chamber," U.S. Patent 4453914, 1984.
- [8] V. K. Rebene, M. A. Rotinyan, I. A. Fedorov, A. M. Krivitskii, and M. V. Moroz, "Influence of the Mach number of the oxidant flow on the energy gasdynamic characteristics of a supersonic cw chemical HF laser with a radial-expansion nozzle array," *Quantum Electronics*, vol. 28, no. 2, pp. 112-115, 1998.
- [9] B. R. Graves, W. A. Duncan, S. P. Patterson, G. N. Yonehara, and J. Waypa, "HF overtone chemical laser technology," *Proc. SPIE*, vol. 2702, pp. 357-367, 1996.
- [10] G. W. Holleman and H. M. Bobitch, "2-5 Micron Chemical Laser," (TRW systems groups report, 1974), AFAL-TR-74-99.
- [11] F. N. Mastrup, H. M. Bobitch, and G. W. Holleman, "3-5 Micron Chemical Laser," (TRW systems groups report, 1973), AFAL-TR-73-82.
- [12] J. F. Bott and N. Cohen, "Shock-tube studies of HF vibrational relaxation," *J. Chem. Phys.*, vol. 55, no. 8, pp. 3698-3706, 1971.

Generation and fluorescence measurement of HF* molecules excited by combustion of fluorine and hydrogen

Yun Dong Choi[†], Sung Ok Kwon, Taek Soo Kim, Seong Hoon Kim,
Eung Ho Kim, and Cheol Jung Kim

Quantum Optics Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, KOREA
[†]E-mail: ydchoi1@kaeri.re.kr

(Received December 30, 2000 ; Revised manuscript received May 22, 2001)

Operation conditions for the generation of an HF laser driven by fluorine-hydrogen combustion were discussed by measuring the intensities of excited HF* molecules. Optimum injection quantities of fluorine gas for the generation of fluorine atoms was two times the injection mole number of hydrogen fuel. Slit nozzles with two dimensional configuration were used for the production of excited HF* molecules. When the injection mole number of secondary hydrogen gas is 1.3 times the injection mole number of fluorine gas, the fluorescence intensities of excited HF* molecules show maximum values.

Classification codes : SM.020, OS.010, LO.040.