

금속 Substrate의 표면손상이 LIBS신호에 미치는 영향

장상익¹, 김기범^{1*}
¹충북대학교 기계공학부

Effect of Surface Damage of Metal Substrate on LIBS Signal

Sang-Ik Jang¹ and Kibum Kim^{1*}

¹Division of Mechanical Engineering, Chungbuk National University

요 약 수소는 미래 에너지원 중 하나로서, 이미 여러 산업분야와 항공우주 분야에서 널리 사용되고 있다. 수소는 작은 분자크기로 인해 수송관이나 저장탱크의 작은 금으로부터 쉽게 가스 누설이 일어난다. 본 연구에서는 소량의 수소 누설을 측정하기 위한 탐지 기술을 개발하기 위하여 레이저 유도 플라즈마 분광법을 이용하였다. Al, Cu, SUS 등 세 가지의 금속을 가지고, 각 금속이 플라즈마 발생 및 signal에 미치는 영향과 반복적인 레이저 조사로 인한 표면의 손상을 표면전자현미경(SEM)으로 관찰하고, 표면 손상이 signal에 미치는 영향을 조사하였다. 연구결과 Al을 이용한 경우 signal의 세기가 다른 두 금속에 비해 좋으며, 표면 손상으로 인한 signal의 영향 또한 다른 금속에 비해 Al을 사용 시 원자광의 변화가 약 100 W/m² 적은 것으로 관찰되었다.

Abstract Hydrogen is in the world limelight for future energy source, and it has been already used in various industry fields including aerospace. The extremely fine molecule of the hydrogen can be easily leaked from tiny size of the crack on the surface of transporting pipes or storage tanks, and it could bring on awfully terrible disaster. In this study, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) was employed to develop a reliable detection scheme for a small quantity of hydrogen leakage. Effect of three different metal substrates (i.e. Al, Cu, SUS) on plasma generation and the intensity of the hydrogen atomic signal was investigated, and the surface damage of the substrates due to repetitive laser shots was observed using Scanning electron microscope. It was also evaluated how the surface damage could distort the atomic signal. The intensity of the atomic signal was found to be the strongest, and the signal distortion due to the surface damage was approximately 100 W/m² lower when Al was used for the substrate.

Key Words : Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS), Leakage, Hydrogen

1. 서론

18세기 전후로 하여 많은 기술적 발전 및 개발도상국의 증가로 인해 전 세계 대기 중 이산화탄소의 농도는 급격한 증가를 보여 왔다. 그에 따라 지구 온난화는 가속되기 시작하였고, 많은 국가들이 기후변화에 민감하게 반응하여 이러한 현상을 방지하기 위한 제재들을 만들어 내고 있다.

이산화탄소 증가의 주원인으로는 화석연료의 사용을

들 수 있다. 특히 화력발전소와 운송수단으로부터 배출되는 배기가스들이다. 이에 화석연료를 대체 할 수 있는 신 에너지원의 탐구가 활발히 이루어지고 있다. 이 중 수소는 새로운 에너지원으로 각광 받고 있는 대체연료이다.

수소의 장점으로는 연료전지뿐만 아니라 내연기관의 연료로서 직간접적으로 사용 할 수 있기 때문에 사용 범위가 넓고 연소 시 극소량의 NOx발생을 제외하고는 공해물질의 배출이 없다. 또한, 고압가스, 액체수소, Metal hybrid 등의 다양한 형태로서 저장 및 운반이 용이하고

본 논문은 한국연구재단 일반연구자 지원사업(2012R1A1A1002577)의 지원으로 수행되었음.

*Corresponding Author : Kibum Kim(Chungbuk National Univ.)

Tel: +82-43-261-3353 email: kimkb11@chungbuk.ac.kr

Received October 30, 2013

Revised (1st December 3, 2013, 2nd December 20, 2013)

Accepted March 6, 2014

물을 원료로 하여 제조할 수 있으며, 다시 물로 재순환이 이루어져 대표적인 재생에너지라고 할 수 있다.

위와 같은 장점들을 근거로 이미 산업분야와 항공우주 분야에서 널리 사용되어져 왔고, 전기자동차 및 친환경 에너지원인 연료전지의 주원료로도 각광을 받고 있다. 이렇듯 수소를 상용화 하여 전 세계 각국의 환경규제에 대응하고 환경문제를 해결 하려고 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

하지만, 수소의 특성 중 가연성과 작은 분자크기로 인한 쉬운 누설이 상용화에 어려움을 주고 있다. 미세한 균열에도 수소는 쉽게 누설 될 수 있으며, 무색, 무취, 무미의 기체로서 인간의 능력으로는 감지하기 어렵다. 기체 수소분자는 불에 대하여 매우 잘 반응하고 공기 중 수소의 농도가 4%~75% 일 때 폭발하게 된다.

현재 이런 수소 누설을 감지하기 위해 일반적으로 가연성 가스감지센서가 있지만, 이는 수소뿐만이 아니라 가연성 기체를 탐지하기 때문에 수소만을 선택적으로 측정할 수 있는 접촉연소식, 반도체식, 광학식, 압전식, 열전식, 전기화학식, 그리고 FET(Field Effect Transistor) 방식이 대표적으로 개발되고 있다[1,2].

하지만 접촉연소식은 전기적으로 인한 불꽃에 의해 폭발의 위험성을 가지고 있고, 이외에 공통적으로 기존에 방식들은 외부적인 요인의 영향을 많이 받을 수 있다는 단점을 가지고 있다. 외부적인 영향으로는 수소가 아닌 가연성 가스등으로 인한 오차, 계절별 온습도의 영향, Sensor의 전기적 오작동 등이 있다[3].

FET 타입과 광섬유식, 압전식은 공통으로 수소기체를 잘 흡착하는 palladium을 사용하는데, 고농도의 수소기체에 반복해서 노출될 경우 성능저하 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점들을 보완하고 보다 더 미세한 수소 누설 모니터링이 가능한 방법으로 Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS)가 있다. 이는 1980년대 초반 개발되었으며, 고출력의 레이저 이용하여 플라즈마를 발생시켜 플라즈마의 높은 에너지를 이용하여 분석물을 원자상태로 분해한다. 이 때 발생하는 원자광의 스펙트럼을 분석하게 되면 분석물의 구성성분과 농도 측정이 가능하다.

고체, 액체, 기체와 같이 분석물의 상태에 관계없이 측정 가능 하며, 모든 원자들이 각각 고유의 원자광선을 가지고 있어, 거의 모든 원소의 정량 분석이 가능 하다. 수소 원자광 spectrum은 Lyman, Balmer, Pashen 계열에서 나타나는데 본 연구에서는 Balmer series의 656.27 nm파장에서의 spectrum을 선택하였다. 656.27 nm의 spectrum은 상대적으로 세기가 강하여 수소 기체 검출이 용이하고, 가시광선 영역이어서 육안으로 관찰이 가능한 장점이

있다. 따라서 LIBS는 수소 가스 누설 검출에 있어서 수소 이외에 가스로 인한 오류를 피해 수소만을 정확히 측정할 수 있다.

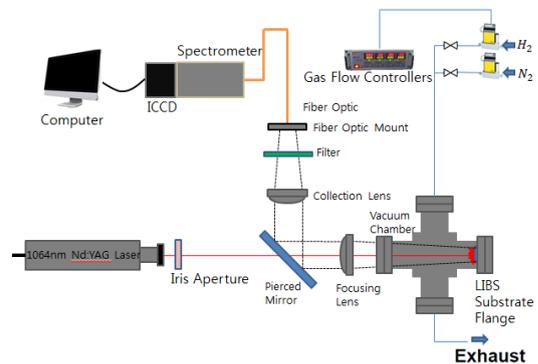
또한, 레이저의 직진성, 고휘도, 집속도, 그리고 고에너지 강도 등의 특성들로 인한 짧은 분석시간과 원거리 측정이 가능하여 실시간 분석이라는 장점이 있다. 따라서 안전하게 수소 누설을 감지 할 수 있고, 빠른 대처가 가능하다는 장점이 있다[4,5].

LIBS 분광법 중, 금속 substrate를 이용하여 플라즈마를 생성하게 되면 금속표면에 분포하고 있는 자유전자로부터 이온화가 용이하여 상대적으로 낮은 레이저 파워를 가지고 플라즈마를 생성할 수 있다. 하지만 그에 따라 금속 substrate는 플라즈마로 인한 표면 손상을 피할 수 없다. 이 표면손상은 수소 검출 모니터링 시 측정오차를 야기 시킬 수 있기 때문에 이 측정 오차를 줄이고자 적절한 금속 substrate 선정이 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 세 가지 다른 substrate를 이용하여 수소 원자광을 측정하고 substrate의 표면손상이 수소 원자광 신호에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 Substrate종류에 따른 수소 원자 신호 관찰



[Fig. 1] Experimental Set-up for LIBS

Fig. 1은 본 연구를 위한 실험 장치도를 개략적으로 나타낸 것이다. 1064 nm Nd:YAG laser 고체 레이저 시스템을 사용하였으며, 수소농도대비 플라즈마로 인한 원자광 스펙트럼을 분석하기 위해 레이저 파워는 290~300mW로 일정하게 chamber안으로 조사 시켰다. 레이저와 chamber사이에 Broadband Dielectric Mirrors(BB2-E03)와 초점렌즈를 설치하여 시스템 전반의 alignment를 고정 시

김과 동시에 빔을 집속시켜 plasma 발생에 필요한 고 에너지 생성하였다. Mass Flow Controllers(MFC)를 통하여 기체질소는 MFC의 최대 공급치인 29.7 L/min의 유량을 가지고 chamber안으로 공급 하였고, 수소는 Table 1에서와 같이 MFC의 최소치인 0.2 L/min부터 최대치인 10 L/min까지 순차적으로 증가시키며 공급하였다.

[Table 1] Concentration of hydrogen(%)

Hydrogen flux (L/min)	Hydrogen in nitrogen(29.7L/min)(%)
0.2	0.67
0.4	1.33
0.8	2.62
1.6	5.11
3.2	9.73
6.4	17.73
10	25.19

Chamber내에 LIBS Substrate의 표면이 아닌 기체 중에 레이저 빔을 집속시켜 plasma생성이 가능하지만 750mW이상의 고출력 레이저 세기가 필요하다. 따라서 낮은 출력의 레이저를 이용하여 plasma를 용이하게 생성하기 위해 chamber안에 금속 substrate를 설치하였다. 본 연구에서는 Table 2에서와 같이 기본적으로 SUS, Al, Cu 세 종류의 금속 substrate를 사용하였다.

[Table 2] Metal type used for substrate

Metal type	Element rate
Copper	Cu : 99.4%
Aluminum	Al : 99%
SUS	Ni : 8~10% Cr : 18~20% Fe : 69% Mn : 2% Si : 1%

이 세 가지 substrate를 이용하여 일정한 레이저 세기 하에 수소 농도 (0.2 ~ 10 L/min)를 변환시키면서 수소 원자광 신호의 세기의 변화를 측정 하도록 하였다. chamber안에서 발생하는 플라즈마로 인해 발생하는 수소 원자광은 chamber 정면부에 설치되어 있는 pierced mirror를 통하여 반사되어 다시 렌즈로 인해 집속되고 이 집속된 원자광들이 fiber optic을 통하여 spectrometer를 거쳐 모니터로 출력이 된다. 이렇게 출력된 데이터들은 후에 신호처리를 거치게 된다.

2.2 레이저로 인한 substrate 표면 손상 관찰

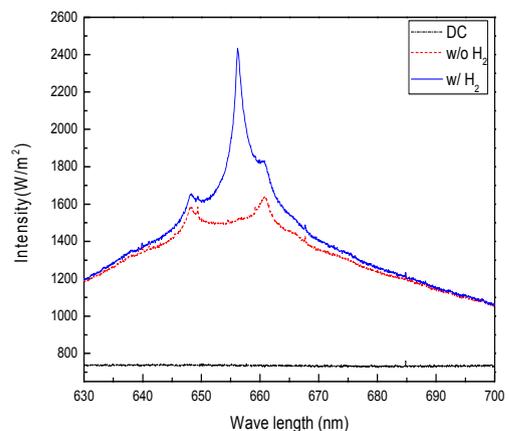
레이저의 반복적인 조사로 인해 필연적으로 substrate 표면 손상이 야기될 수밖에 없다. 이때 손상의 깊이 및 면적이 원자광 신호 세기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 290~300mW의 레이저 출력 하에 수소 농도는 0.4 L/min로 하여 실험을 수행하였다. 각각의 substrate를 가지고 5분, 15분, 30분 세 번 반복 실험을 하였다. 레이저 빔의 주파수가 10Hz임을 고려하면 각각 6000shot, 12000shot, 18000shot을 조사한 것으로 5분 단위로 원자광 신호 데이터를 측정하였다.

또한, 표면 전자 현미경(SEM)을 통하여 substrate 표면 손상 정도를 육안으로 확인 관찰을 하였으며, SEM image와 수소 원자광 신호 세기를 비교 분석 하여 substrate표면 손상에 따른 변화를 분석하였다.

3. 결 과

3.1 Substrate 종류에 따른 수소 원자 신호 관찰

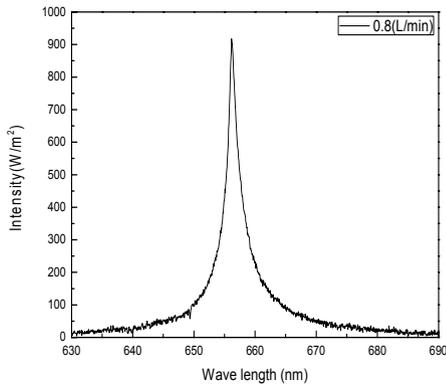
Fig. 2는 레이저에 의해 SUS substrate표면에서 유도된 플라즈마로 인하여 생성된 수소 원자광의 Intensity를 나타낸 것이다. 생성조건으로 질소와 수소의 농도는 각각 29.7L/min와 0.8L/min이며 레이저 세기는 295mW이다.



[Fig. 2] Intensity of hydrogen atomic signal

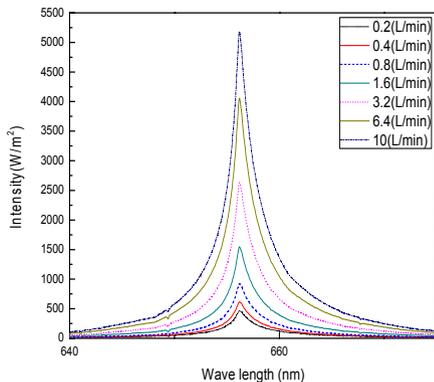
Fig. 2에서 Intensity가 2400까지 상승하는 peak은 수소의 원자광 spectrum이고 수소를 제외 하고 질소만을 공급하여 주었을 시 발생하는 spectrum (blank signal)이 수소 원자광 신호 spectrum 밑으로 나타난다. 마지막으로 DC signal은 레이저를 조사하기 전 광섬유를 통해 들어오는

주위 자연광 또는 Nd:YAG 레이저의 flash light에 의해 생기는 signal이다. 기본적으로 spectrometer는 fiber optic을 통해 들어오는 모든 빛을 signal로 전환하는데 이 signal에는 LIBS에 의해 발생하는 spectrum뿐만 아니라 주위 자연광 및 기기자체 전자 noise에 영향도 받기 때문에 따로 blank신호와 DC신호를 제거해 주어야 한다. 따라서, peak signal에서 blank와 DC signal을 제외시키는 신호처리를 거치면 순수 수소 원자광 신호를 얻을 수 있다. Fig. 3은 위에서 설명한 신호 처리 후 LIBS를 활용한 수소 누설 검출에 사용하는 순수 수소 원자광을 보여준다.



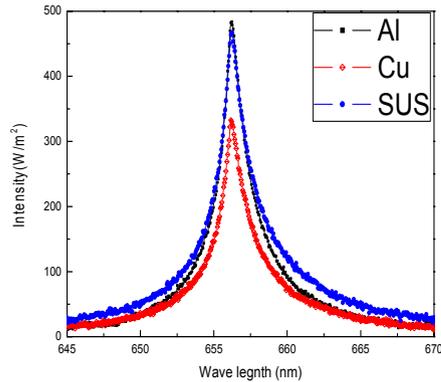
[Fig. 3] Intensity of pure hydrogen atomic emission spectrum

SUS substrate에 297.5mW출력의 레이저 빔을 조사시켰을 때 수소 농도에 따른 원자광 신호를 Fig. 4에 나타내었다. Table 1에서와 같이 수소의 농도를 0.67에서 25.19%까지 증가 시킬 때 마다 순수 수소 원자광 신호는 비례하여 증가하는 것을 알 수가 있다.



[Fig. 4] Intensity of hydrogen atomic emission spectrum for different hydrogen concentration

SUS 뿐만 아니라 Cu, Al substrate의 수소 원자광 signal 역시 수소농도에 따라 신호의 세기가 비례한다. 세 가지 금속표면에 발생하는 plasma에 의해 생성되는 수소 원자광의 세기는 각각 다르며 미세한 수소 누출을 가정하여 0.2 L/min의 수소 농도에서 비교한 결과는 Fig. 5와 같다.



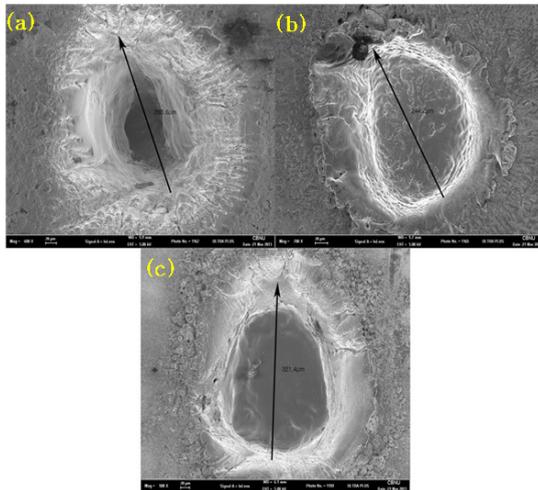
[Fig. 5] Intensity of hydrogen atomic emission obtained using three different metal substrates

3.2 레이저로 인한 substrate 표면 손상 관찰

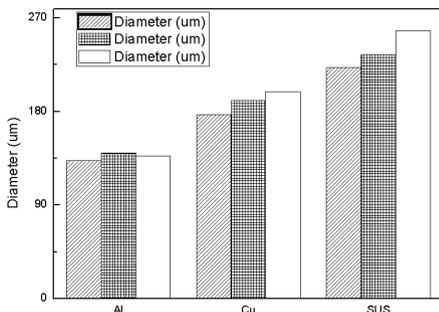
LIBS를 위하여 금속 substrate 표면에 반복적인 레이저 빔 조사를 조사하게 되면 그에 따라 필연적으로 금속 표면에 손상이 발생한다. 이 때 이 손상상태를 나타낸 SEM 이미지를 Fig. 6에 나타내었다. 왼쪽 상단부터 시계 방향으로 Al, Cu, SUS 순으로 레이저 18000shot (30분 동안 조사)으로 플라즈마를 발생시켜 야기되는 손상이다. Image는 축척 500~700배 확대 된 것으로 substrate 표면 손상을 육안으로 관찰 할 수 있다.

레이저 빔으로 인하여 생성된 구멍의 지름은 임의의 포인트를 정하여 3개의 지름을 평균 내어 측정하였다. Al, Cu, SUS각각의 금속 마다 6000shot, 12000shot, 18000shot 씩 총 3번에 걸쳐 레이저를 조사하여 조사회수에 따른 표면 손상의 차이를 분석하였다. 금속 한 종류 당 세 개의 sample을 가지고 Image화 하였으며, 손상된 구멍의 평균 지름을 비교한 결과를 Fig. 7과 같이 표현 하였다.

손상된 구멍의 평균 지름은 SUS, Cu, Al 순으로 크며, SUS와 Cu의 경우 레이저의 조사 횟수에 비례하여 손상된 구멍의 평균 지름이 증가하는 것을 알 수 있다. 이와는 다르게 Al의 경우는 레이저의 조사 횟수에 관계없이 비교적 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.



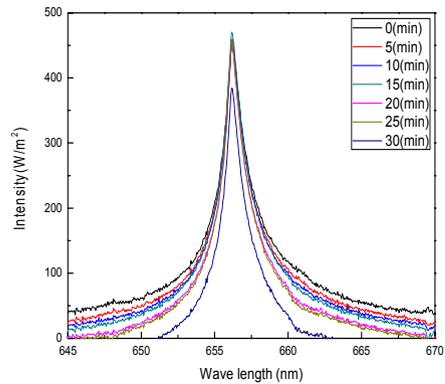
[Fig. 6] SEM Images show damage on the surface of each metal substrate (a) Al (b) Cu (c) SUS



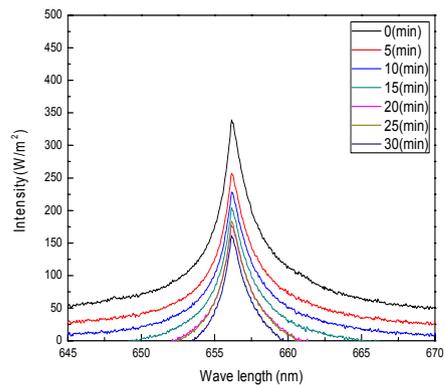
[Fig. 7] Mean diameter of holes on the surface of three different metal substrates

또한, Image를 육안으로 관찰한 결과 최대 지름이 아닌 손상 깊이로 보면 Al의 손상이 가장 크다는 것을 도출할 수 있다.

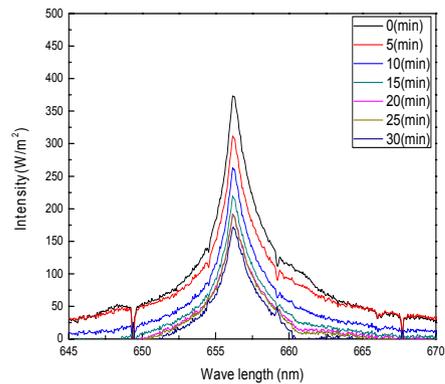
금속 표면의 손상에 따라 플라즈마 생성 위치 및 파워의 왜곡이 생기며 그에 따른 LIBS 수소 원자광 세기의 변화가 야기된다. 그 결과는 Fig. 8과 같다. Fig. 8의 (a)부터 (c)까지 Al, Cu, SUS 순으로 결과를 토대로 Al에서의 수소 원자광 신호가 가장 안정적으로 표면 손상에 따른 원자광 신호 세기의 감소율이 가장 적은 것을 알 수 있다. 반면에 Cu와 SUS의 신호 감소율은 Al에 비해 크며, 초기와 마지막 18000shot까지의 원자광 신호세기는 크게 약 200 W/m² 정도의 감소를 보였다.



(a)



(b)



(c)

[Fig. 8] Change the signal intensity relying on surface damage of each metal (a) Al (b) Cu (c) SUS

4. 결 론

본 연구에서는 LIBS를 사용하여 저장탱크 및 수송관의 균열에서 발생하는 수소 누설 탐지 기술의 신뢰성을 평가하였다. LIBS를 이용하여 예측한 수소 원자광 신호

의 세기는 수소 농도에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 비교적 적은 레이저 파워로 플라즈마 생성을 위해 금속 substrate를 사용할 수 있으나 반복적인 플라즈마 생성으로 인하여 금속 표면에 손상이 발생하고 이는 측정된 신호가 왜곡되는 원인이 될 수 있다. 따라서 플라즈마 생성에는 유리하면서 손상률이 적은 substrate의 선정이 반드시 필요하다.

본 연구에서 3가지 금속 substrate를 평가하였다.

신호 세기는 AI과 SUS가 Cu에 비해 좋으며, 표면 손상으로 인한 신호 감소율은 AI이 SUS에 비해 낮아 안정적인 것을 알 수 있다. SUS와 AI의 SEM Image를 비교했을 때, 손상 깊이의 차이는 정확히 알 수 없으나 SUS 표면의 손상된 부분의 넓이가 더 큰 것을 알 수 있으며 이로 인한 레이저의 초점거리가 변하여 수소 원자광의 신호에 영향이 있는 것으로 사료된다.

AI의 경우 SUS에 비해 경도가 낮고 플라즈마에 의해 녹은 금속이 hole주위에 쌓여 hole이 커지지 않고 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

위의 분석 결과들을 바탕으로 신호의 세기가 가장 크고 표면 손상에 따른 수소 원자광 신호 왜곡률이 가장 작은 AI이 본 LIBS의 substrate로 가장 적합하다고 사료된다. 향후 금속 substrate를 사용하지 않고 기체 상태에서 플라즈마를 생성하여 측정하는 방법을 연구할 계획이다.

References

- [1] J. H. Sun, "Application of gas sensor for measuring dissolved hydrogen gas in oil", The Korean institute of electrical engineers, March, 2007.
- [2] K. S. Park, "Composite Fabry-Perot type fiber interferometer for gaseous hydrogen leakage detection", FID-V2, The Optical Society of Korea Annual Meeting, 2009
- [3] H. C. Suh, "Study on Characteristics by Hydrogen reaction of Hydrogen sensor for Fuel Cell Electric Vehicle",
- [4] M. A. Gondal, "Optimization of the LIBS Parameters for Detection of Trace Metals in Petroleum Products." Taylor&Francis Group, Energy Source, Part A, 30:441-451, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15567030600826564>
- [5] K. E. Eseller, "Non-intrusive, on-line, Simultaneous multi-species impurity monitoring in hydrogen using LIBS", Appl Phys B, 102:963-969, 2011.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-010-4202-8>

김기범(Ki-Bum Kim)

[정회원]



- 2000년 2월 : 충남대학교 선박해양공학과 (공학사)
- 2003년 8월 : University of Florida, 기계공학과 (공학석사)
- 2006년 8월 : University of Florida, 기계공학과 (공학박사)
- 2011년 3월 ~ 현재 : 충북대학교 기계공학부, 조교수

<관심분야>
친환경 에너지 시스템

장상익(Sang-Ik Jang)

[준회원]



- 2007년 3월 ~ 현재 : 충북대학교 기계공학부

<관심분야>
친환경 에너지 시스템