

레이저 유도 플라즈마 분광 기법을 이용한 용접 연강에서의 비접촉 강도 측정과 해석

Non-contact Measurement and Analysis of Surface Hardness on Welding Steel using Laser-induced Breakdown Spectroscopy

김주한^{1,✉}, 고찬술¹
Joohan Kim^{1,✉} and Chansol Ko¹

¹ 서울과학기술대학교 기계·자동차공학과 (Department of Mechanical and Automotive Engineering, Seoul National Univ. of Science and Tech.)
✉ Corresponding author: joohankim@seoultech.ac.kr, Tel: +82-2-970-6314

Manuscript received: 2013.12.02 / Revised: 2013.12.24 / Accepted: 2014.1.6

In this work, effects of plasma on different hardness of welding steel using laser-induced breakdown spectroscopy were investigated. The ratios of ionic to atomic spectrum peaks were related to its material hardness. The major spectrum peak (Fe) and minor spectrum peak (Mn) were considered as monitoring elements. The stronger repulse plasma was generated, the harder material it was. The ratios of ionic to atomic spectrum peaks increased with respect to the material hardness as well. The correlation of minor spectrum peaks was stronger than that of major spectrum peaks. However, the major spectrum peaks indicated a similar trend, which could be used to estimate the hardness, too. Based on this result, the method could be used as a non-contact remote measurement of material properties.

Key Words: Laser-induced breakdown spectroscopy (레이저 유도 플라즈마 분광), Hardness (경도), Plasma (플라즈마), Spectrum (스펙트럼), Non-contact measurement (비접촉 측정)

기호설명

C = electron constant function

N_e = electron density

T_e = electron temperature

λ_{FWHM} = wavelength of full width half maximum

1. 서론

재료에 대한 물성치 평가는 그 재료의 적용 시스템에 있어서 건전성을 나타내는 중요한 지표이며 이를 위해 다양한 기법이 개발되어 왔다. 특히, 다양한 재료 분석에서 강도에 대한 평가는 기본적

이며 측정에 있어서 비커스 경도 기법 등 다양한 표준이 마련되어 왔다. 이러한 방법은 팁에 압력을 주어 재료표면에 소성변형을 발생시킨 후 그 크기를 확인하여 변형과 강도의 상관관계에 따라 상대적 강도를 확인하는 기법이다. 이러한 기법들은 마이크로 또는 나노 인텐터를 이용할 경우 다양한 정밀도의 결과를 도출할 수 있다. 하지만 실시간 또는 현장에서의 직접 검사에 적용은 접촉 방식의 물리적 한계 등의 문제로 적용의 문제점이 있는 것이 사실이다.

레이저를 통한 재료 평가는 비접촉 광원을 사용한다는 그 특유의 장점으로 인해 다양한 연구가 진행되어 왔다.¹ 그 중 레이저를 집속하여 발생

플라즈마를 분광하여 재료의 특성을 측정하는 기법이 원소 분석 기법의 하나로 연구 개발되어 왔다.² 레이저 펄스가 재료에 조사되면 집속된 레이저 스폿에서 플라즈마가 생성되며 이 플라즈마를 통해 재료 원자 성분 분석을 하는 것이 가능하다. 이러한 기법을 레이저 유도 플라즈마 분광법(LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)이라 부른다. 레이저가 재료 위에 조사되면 고밀도 에너지의 집속으로 인해 재료의 표면에 어블레이션이 발생하며 이때 높은 에너지를 가진 이온과 전자의 집합인 플라즈마가 발생하게 된다. 이때 발생하는 플라즈마 스펙트럼은 원자 및 이온의 에너지 준위에 따른 개별 복사 특성으로 나타나며 이를 통해 물질의 고유의 특성값을 정의할 수 있다. 이러한 원리는 1960년대 레이저가 발명되었을 때부터 제시되어 고유한 원소 측정 기법으로 알려져 왔으나 레이저 소스의 제한 및 광학장비들의 정밀도 저하로 연구가 활성화되지는 못하였다. 하지만 최근 들어 다양한 레이저소스의 개발 및 광학 측정 장비인 스펙트로미터의 발달로 인해 그 정밀도 및 적용이 가능한 수준까지 기술의 발전이 있었으며 최근 들어 그 연구가 활성화되고 있는 추세이다.

LIBS는 그 기법에서의 고유 특성이 존재한다. LIBS는 집속 고에너지 레이저빔을 통해 플라즈마를 물질 표면에 직접 생성하기 때문에 준비과정 없이 물질 분석을 상온 상압에서 직접 수행할 수 있는 장점이 있다. 또한 LIBS의 경우 높은 선택적 3차원 공간 분해능이 있으며 일반적인 재료의 선처리 없이 직접 레이저를 표면에 조사함으로써 그 분석이 이루어지기 때문에 실시간 준비과외 검사의 특징과 장점을 갖는다.³ 이러한 특수한 장점은 공정상 이동이 불가능한 대상(구조물) 등에서도 적용이 가능하다. 현재 LIBS에 관한 연구 추이는 크게 LIBS의 성능 향상 및 그 응용으로 크게 분류될 수 있다. 예를 들어 이중 펄스(dual pulse) 레이저 유도 플라즈마 분광 기법, 펄초 레이저를 적용하는 기법 등이 연구되고 있다.^{4,5} 또한 일반적으로 수십 ~ 수백 mJ의 에너지 펄스를 이용하는 일반적 방법에서 벗어나 uJ 단위의 레이저 펄스를 사용함으로써 작은 면적의 플라즈마를 발생시켜 공간분해능을 향상시키는 연구가 보고되고 있다.⁶ 이러한 연구들은 기본적으로 LIBS의 분해능을 향상을 그 목적으로 수행된 연구들이다. LIBS의 응용연구는 그 적용이 다양하여 실시간 공정 모니터링 또는 바이오 및 환경 분야 등에서 그 연구가 부각되어 보고

되어지고 있다. 예를 들어 반도체 웨이퍼 공정에서의 코팅 균질성 2D 실시간 평가를 위해 Ge 및 Si의 원소 정량 정성 분석이 LIBS를 통해 연구 개발되었으며 Yao등은 그 연구에서 철강에 있어서의 펄라이트 및 페라이트의 스펙트럼 라인 피크가 마텐사이트와 구분되는 피크를 나타내는 것을 보고하였다.^{7,8} 이는 레이저 유도 플라즈마 분광이 원소 분석뿐만 아니라 재료의 미세구조 변화를 확인할 수 있는 가능성을 보여준 예로 볼 수 있다. 또한, 이러한 LIBS 연구 기법은 재료의 물성치 분석에서도 응용 적용될 수 있는데 Abbel-salam 등은 LIBS의 기법을 이용하여 다른 재료의 갈습의 스펙트럼의 크기를 분석 재료의 강도와 상관관계를 도출하여 보고하였으며, Tsuyuki 등은 콘크리트 구조물의 물의 함유비를 LIBS로 측정하여 콘크리트의 강성의 변화를 비접촉 비파괴 방식으로 연구 보고하였다.^{9,10} 구조물 및 기계시스템에서 금속의 강도의 실시간 비파괴 및 비접촉 측정은 그 응용에 있어서 매우 중요한 부분이며 LIBS는 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 적절한 비접촉 측정 기법으로 적용될 수 있다.

본 연구에서는 기계 및 구조물에 적용되는 용접 연강에 대한 경도 분석을 비파괴 비접촉의 특징을 가진 LIBS를 통해 수행하여 그 상관관계를 연구하였다. 이러한 평가 기법은 다양한 원격 비파괴 및 비접촉 실시간 재료 물성치 검출에 있어 큰 잠재성을 갖을 것으로 판단된다.

2. 이론배경

LIBS의 강성 측정에 있어서 레이저가 재료와의 상호작용으로 플라즈마가 생성되면 플라즈마의 피크의 세기가 그 생성시에 재료의 물리적 특성인 강도에 따른 함수로 유도되는 것이 중요하다. 재료 자체의 고유 원소의 스펙트럼 피크의 강도는 그 재료의 종류 및 물성치에 따라 관련된 정보를 가지고 있으며 이에 대한 모델링이 가능하다. 특히, 재료의 물리적 특성에 대한 플라즈마 신호의 분석에 있어 중요 분석 파라미터들이 존재하며 그것은 복사 라인 함수와 전자 밀도 (electron density)로 분류할 수 있다. 플라즈마 내에 전자 밀도는 이온 스펙트럼피크의 신호의 크기와 직접적인 상관관계에 있다.¹¹ 플라즈마 내의 전자 밀도의 증가는 이온에서 발생하는 스펙트럼 피크의 파장폭과 온도의 상승에 따라 증가하며 이러한 전자밀도는

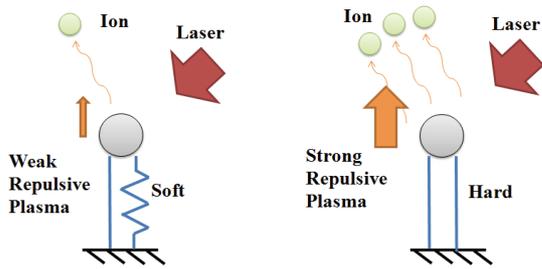


Fig. 1 Mechanism of ionic peak intensity to material hardness

다음과 같은 식으로 모델링 될 수 있다.¹²

$$N_e = C(N_e, T_e) \Delta \lambda_{FWHM}^{3/2} \quad (1)$$

공기중의 고속의 충격파는 온도상승의 영향을 따라가며 이에 의해 이온화가 가속되는 것으로 예상되어지기에 위의 상관 관계를 재료의 강도와 이온 스펙트럼 피크의 비례관계를 유추할 수 있다. 즉, 재료의 강도에 따라서 플라즈마의 반발력이 결정되며 이를 통해 높은 강도의 재료일수록 그 충격파의 속도가 빠르게 됨을 예상할 수 있다. 속도가 빠른 충격파는 높은 온도장을 수반하며 이것이 이온화를 가속시키는 원인이 되는 것으로 보고되고 있다.¹⁰ 이러한 원리를 통해 플라즈마로부터의 이온의 수가 증가하면서 단단한 재료의 이온 시그널이 강하게 나타나는 메커니즘을 제시할 수 있다(Fig. 1).

이러한 상관관계를 각각의 재료에 대해 적용한다면 레이저 플라즈마 스펙트럼 해석을 통해 각 물질의 고유 물리적 특성(강도)을 실시간 원격으로 확인할 수 있게 된다. 예를 들어 칼슘이 포함된 재료의 경우 Ca (atomic)과 Ca (ionic)의 피크의 경우 $\lambda = 428.9\text{nm}$ 및 $\lambda = 373.6\text{ nm}$ 의 파장의 스펙트럼 피크를 이용하여 강도해석이 가능한 것으로 보고되었다.¹³ 본 연구에서는 연강의 성분 중 함유량이 가장 높은 Fe, 소량의 첨가 성분인 Mn의 이온피크와 원자피크의 상대분석을 통해 재료의 강도와 상호 관계를 분석하였다.

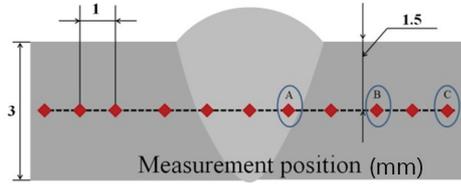
3. 실험방법

3.1 실험재료

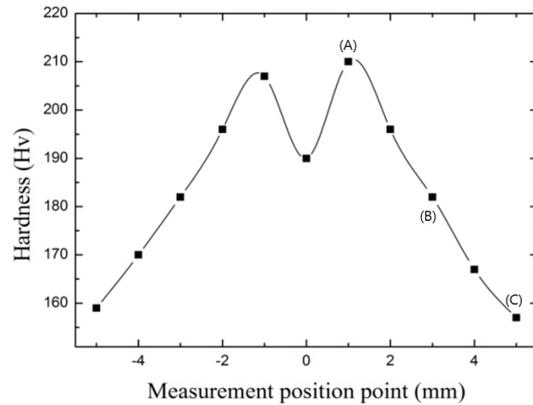
실험에 사용된 샘플은 용접을 통해 접합된 연강(SPHC)이며 그 조성은 Table 1과 같다. 용접을

Table 1 Composition of SPHC

Composition	C	Si	Mn	P	S	Ceq	Fe
Wt%	0.23	0.42	1.64	0.03	0.02	0.56	97.1



(a)



(b)

Fig. 2 (a) Cross sectional view for hardness measurement and (b) hardness data (A: 210Hv, B: 182Hv, and C: 157Hv)

통해 접합을 할 경우 높은 에너지의 열적 작용으로 접합 비드의 부분과 모재에서 다양한 가열 및 냉각 효과에서 오는 경도의 변화가 존재하게 된다. 이러한 분포를 비커스 경도계를 통하여 측정하였고 이렇게 준비된 데이터를 바탕으로 LIBS를 통한 플라즈마 피크 분석을 수행하였다. 시편은 용접단면이 나타날 수 있게 절단하여 마운팅하였다. 경도의 측정은 용접 표면으로부터 1.5mm 깊이의 위치로 선정하였다. LIBS를 이용한 시그널 분석은 마운팅된 단면 시편의 절단 표면을 기준으로 하여 재료 깊이 방향으로 플라즈마를 발생시켜가며 100 μm 의 깊이의 스펙트럼 분석을 그 파장대의 크기를 추적하여 분석하였다. 제작된 시편과 시편에 대한 경도값이 Fig. 2에서와 같이 얻어졌다. Fig. 2(a)는 시편의 단면형상과 경도측정의 위치를 보여주고 있으며 Fig. 2(b)는 비커스 경도 측정 결과 데이터를 위치 따라 분석한 그래프이다.

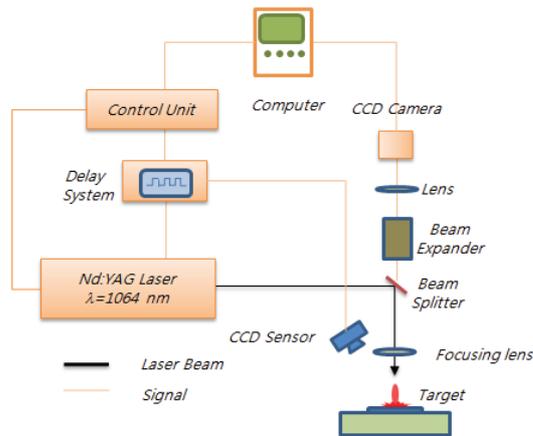


Fig. 3 Experimental setup of LIBS

3.2 실험 장치

Fig. 3에서 본 실험에 사용된 LIBS 실험장치가 제시되어 있다. LIBS 장치(RT100, Applied Spectra)는 크게 플라즈마 유도 레이저 소스와 레이저빔을 이송하는 빔 이송 시스템, 타겟 위치제어와 플라즈마 신호를 획득 분석하는 분광기 및 이들을 제어하는 컴퓨터 시스템으로 구성되어 있다. 특히 레이저 소스의 선택과 위치제어에 있어서의 빔 이송 제어는 재료의 플라즈마 3D 맵을 위한 중요한 시스템이다. 본 실험에서의 레이저 소스는 Nd:YAG 레이저를 사용하였으며 그 파장대는 1064 nm 이다. 본 레이저 소스를 통해 70 mJ의 최대 펄스 에너지를 출력할 수 있고 플라즈마 생성을 위한 어블레이션의 스폿 크기가 100 μm이며 펄스폭은 16 ns 이다. 레이저는 집속 렌즈를 거쳐 재료에 조사되며 어블레이션에 의한 플라즈마 피크는 5채널 CCD로 분석된다. 타겟은 X-Y-Z 모터구동 스테이지로 이송하며 피크 분석 및 스테이지 구동, 레이저 등이 연동되어 있다. 검출되어진 피크 데이터는 상용 소프트웨어 (Aurora, Applied spectra)에 의해 분석되었다. 피크분석에 있어서의 공차값은 0.08 nm이며 피크의 딜레이타임은 1 μs로 설정하였다.

4. 결과 및 토의

4.1 스펙트럼 분석 피크

용접된 연강의 분석에 있어 관련된 LIBS 스펙트럼 피크를 선정하는 것은 정확한 데이터 분석에 있어서 중요한 일이다. 같은 원소에서도 복수의 다양한 파장대의 피크가 존재하며 그 중 다른 원

Table 2 Wavelength of spectrum peaks (nm)

Element	Fe	Mn
Atomic peak	396.7	313.1
Ionic peak	393.3	309.2

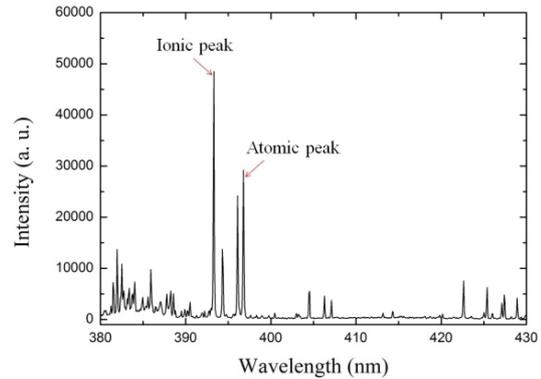


Fig. 4 Fe spectrum

소와 간섭이 없는 피크를 이온피크와 원자피크에 대해 선정하였다. 실험에 사용된 연강의 경우 Fe가 주원소이며 소수원소로 Si, Mn, P, S등이 존재한다. 일반적으로 주원소인 경우 재료의 스펙트럼 피크 선택에 있어 다양한 소스를 제공하는 장점이 있는 반면에 강한 시그널에서 파생된 self-absorption 현상으로 신호가 왜곡되는 단점이 존재하는 것으로 알려져 있다.¹⁴ 이러한 단점을 보완하기 위해서 주원소의 분석보다는 같이 포함되어 있는 소수원소의 분석이 상대적으로 정확한 시그널 분석이 가능하다. 다수의 소수원소들 중 분석원소의 선정에 있어서는 이온피크와 원자피크의 파장대역이 비슷하면서도 서로 간섭이 일어나지 않는 소수원소를 선택하는 것이 신호분석에 유리하며 이와 같은 기준에서 시그널 분석이 가장 적합한 Mn을 선정하였다. 본 연구에 사용된 이온 피크의 파장과 원자 피크의 파장을 주원소(Fe)와 소수원소(Mn)으로 구분하여 Table 2에 정의하였다.

Fig. 4와 5에서는 측정된 시편의 A위치에서의 측정된 전체 스펙트럼 분포이다. 각각의 피크들은 측정된 용접 연강에 포함된 원소들에 대한 피크들이다. 앞에서 기술되었듯이 이러한 피크의 절대적 크기는 레이저빔의 조사에 따라 어느 정도의 편차를 보여서 절대적인 수치로 비교하는 것은 어렵다. 이에 플라즈마에서 검출되는 이온 피크 대비 원자 피크의 비가 실제 의미있는 결과를 제시한다.

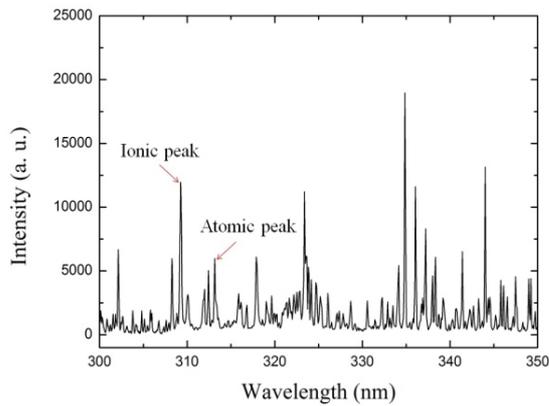
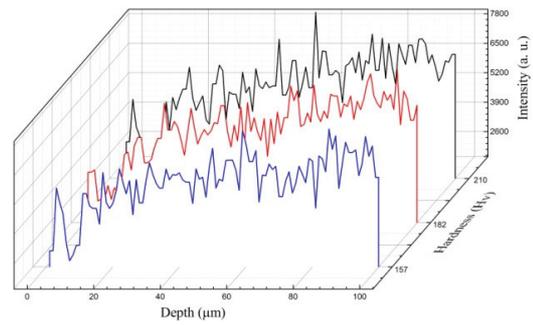


Fig. 5 Mn spectrum

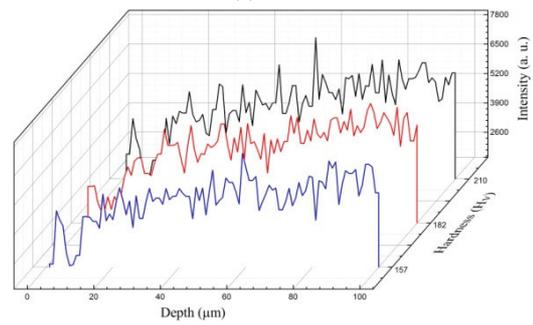
4.2 강도 대비 스펙트럼 피크 분석

Fig. 6과 7에서는 각 주원소(Fe) 및 소수원소(Mn)의 스펙트럼 피크의 크기를 시편의 깊이 방향으로 분석하였다. 레이저가 조사되면 어블레이션에 의해 플라즈마가 생성될 때 마이크로 홀이 형성된다. 재료의 특성에 따라 그 홀의 깊이는 다르나 본 연구에서는 레이저 조사 당 1~2 μm 의 물질 제거가 관찰되었다.

Fig. 6(a)는 Fe원소의 이온 피크인 393.3 nm의 피크분석이며 Fig. 6(b)는 Fe원소의 원자 피크인 396.7nm의 피크분석이다. Fe 피크 분석에 있어 전체적으로 그 편차값이 비교적 크게 나타났다. Fig. 7(a)는 Mn원소의 이온 피크인 309.2 nm의 피크분석이며 Fig. 6(b)는 Fe원소의 원자 피크인 313.1nm의 피크분석이다. 전체 그래프에서 공통적으로 나타나고 있는 사항은 초기에 피크가 약한 강도에서 시작되어 그 강도가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 물리적으로 레이저 조사 시 나타나는 홀의 형상에 의해 플라즈마가 가이드되는 현상(Cavity effect)으로 판단된다.^{15,16} 표면에서의 플라즈마 피크는 일반적으로 방사형의 강도를 갖게 되며 그 크기는 센서가 물리적으로 받아들일 수 있는 입체각(solid angle)에 비례한다. 레이저에 의한 홀이 깊어질 수록 플라즈마는 홀안에서 형성이 되며 내부 홀벽에서의 반사 등으로 인해 확산적(diffuse)인 플라즈마 형상으로부터 방향성(spectral)의 플라즈마가 생성되게 된다. 이렇게 방향성의 플라즈마는 센서가 있는 입체각 방향으로의 강도가 커질 수 있으며 이에 의해 피크 강도의 크기가 커지는 경향으로 측정된다. 이러한 캐비티효과가 Fe, Mn의 스펙트럼에 일정하게 나타나고 있다. 이러한 초기

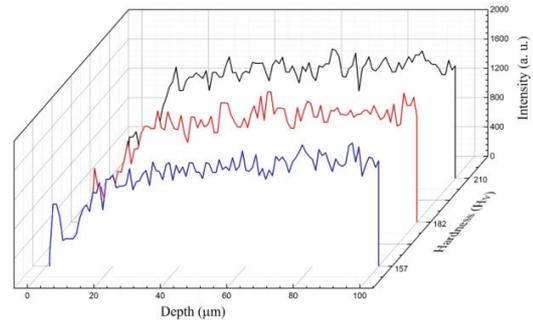


(a) Ionic

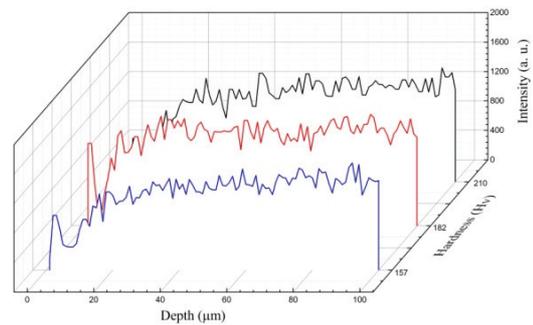


(b) Atomic

Fig. 6 Fe spectrum



(a) Ionic



(b) Atomic

Fig. 7 Mn spectrum

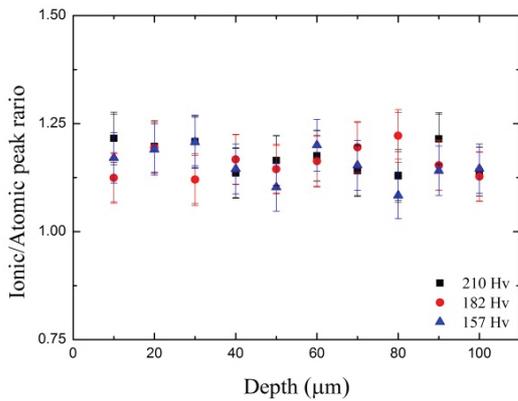


Fig. 8 Peak ratios for Fe

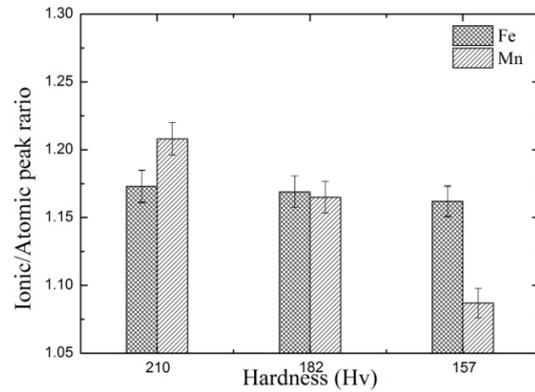


Fig. 10 Hardness vs. ionic/atomic peak ratio

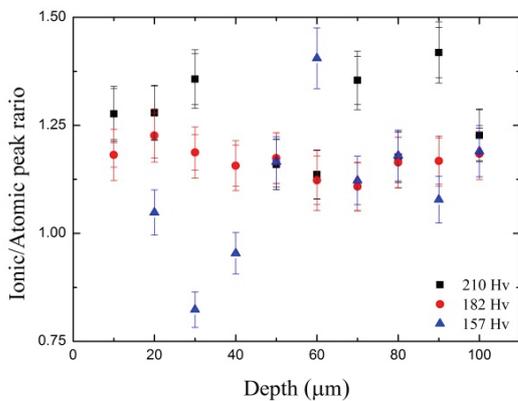


Fig. 9 Peak ratios for Mn

피크 스펙트럼 증가 경향은 홀의 깊이가 증가할수록 커지며 어느 정도 깊이에서 그 크기가 일정하게 수렴되는 구간이 존재한다. 본 실험에서는 대략 홀의 깊이 50 ~ 100 μm에서 그러한 경향을 보였으며 이 구간대에서의 이온피크와 원자피크의 크기에 대한 신뢰성이 높은 구간으로 분석되었다.

Fig. 8과 9는 이온 피크와 원자 피크의 비와 강도와의 관계를 시편의 깊이 방향으로 보여주는 그래프이다. 실제 앞선 그래프의 경향에서는 각 이온 및 원자 피크의 크기가 깊이에 대한 함수로 측정되었으나 이온피크와 원자피크의 경향에서는 그 크기의 비가 일정한 분포를 얻을 수 있었다. 이는 실제 재료의 강도 측정에 있어 홀 형성에 따른 피크 강도의 변화는 피크 비 분석을 통해 보정될 수 있다는 것을 의미한다. 실제 측정에 있어서 초기 데이터 획득은 표면에 일반적으로 존재하는 오염물 및 박막에 의해 그 데이터의 신뢰도에 문제가

있기 때문에 일반적으로 초기 레이저 조사에 의한 스펙트럼측정은 제외하여 분석한다. 이러한 초기 레이저 조사의 데이터만을 제외한다면 홀의 깊이에 상관없이 일정한 피크비 분석을 수행할 수 있을 것으로 판단된다. 강도 분포에 대한 피크비의 분석에 있어서는 예상했던 바와 같이 강도의 증가에 따라 그 피크비가 증가하는 경향을 나타내었다.

깊이 방향에 대한 피크비를 평균하여 Fe와 Mn에 대한 상대 비교가 Fig. 10과 같이 분석되었다. Fe와 Mn의 경우에 모두다 그 상대 강도에 대해 그 값이 커지는 경향을 보였다. 각 강도마다 상대 편차는 주원소인 Fe 보다 소수원소 Mn에서 더 큰 편차를 보여주었으며 실제 선형적인 강도 감소에 대해 Fe 비의 추이가 실제 강도의 변화의 추이를 적절히 반영하였다. 하지만 시그널의 피크 편차가 더 크게 나타난 소수원자인 Mn의 경우 피크 분석의 신호잡음비가 더 높아 실제 비접촉 측정시 신뢰성이 더 높을 것으로 판단된다. 특히 용접된 시편에서와 같이 같은 재료 원소에 있어서 플라즈마의 self-absorption에 의해 주원소 피크의 비는 실제적으로 그 신뢰도가 떨어지는 것으로 보고되었으나 본 연구를 통해서 확인한 바로는 주원소의 피크의 비도 같은 재료에서는 강도에 따른 함수로 분석되어질 수 있는 것으로 나타났다. 또한 소수 피크의 경우 그 피크강도자체가 낮고 그 피크의 해상도가 주원소 피크보다는 떨어지기 때문에 실제 측정에 있어 시그널 해석에 있어 다소 어려운 점이 존재한다는 것을 고려한다면 같은 재료상의 강도 측정에서는 다수의 높은 스펙트럼 강도를 갖고 있는 주원소의 피크를 적용하는 것도 좋은 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 용접된 금속 재료인 연강의 강도와 LIBS를 통한 스펙트럼 피크 분석에 대한 상관 관계를 연구하였다. 재료의 원소 분석에 있어서 Fe와 Mn 원소를 각각 주원소 및 소수원소의 분석 피크로 선정하여 그 피크의 크기를 깊이 방향으로 측정하였으며 이에 대한 이온피크와 원자피크의 비를 구하여 재료의 강도 측정치와 비교하였다. 실험 결과로 얻어진 스펙트럼 피크들과 재료의 강성과의 상관 관계를 살펴볼 때 이온피크와 원자피크의 비가 선행연구의 모델링과 같이 강도에 따른 함수로 나타낼 수 있었다. 결론적으로 본 연구를 통해 비접촉 비파괴 원격의 조건을 충족하는 강도 측정 방법을 LIBS 기법을 통해 확인할 수 있었으며 주원소피크비와 소수원소피크비의 장단점을 파악할 수 있었다. 이러한 LIBS를 통한 강도 측정 기법은 기계 부품 및 구조물에 대한 원격 강성 모니터링에 적절히 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Kang, Y. J., Kim, J. S., Park, S. K., Baik, S. H., and Choi, N. J., "Development of Laser-Based Resonant Ultrasound Spectroscopy (Laser-RUS) System for the Detection of Micro Crack in Materials," *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, Vol. 27, No. 1, pp. 41-48, 2010.
2. Sohn, H., Lee, J. H., Hahn, J. W., and Kim, H. S., "Laser Micro-machining Process-monitoring Technologies," *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, Vol. 27, No. 2, pp. 34-39, 2010.
3. Bulajic, D., Cristoforetti, G., Corsi, M., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Palleschi, V., and et al., "Diagnostics of High-Temperature Steel Pipes in Industrial Environment by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique: the LIBSGRAIN Project," *Spectrochim. Acta. B*, Vol. 57, No. 7, pp. 1181-1192, 2002.
4. Santagata, A., Teghil, R., Albano, G., Spera, D., Villani, P., and et al., "Fs/ns Dual-pulse LIBS Analytic Survey for Copper-Based Alloys," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 254, No. 4, pp. 863-867, 2007.
5. Roberts, D. E., Du Plessis, A., and Botha L. R., "Femtosecond Laser Ablation of Silver Foil with Single and Double Pulses," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 256, No. 6, pp. 1784-1792, 2010.
6. Menut, D., Fichet, P., Lacour, J., Rivoallan, A., and Mauchien, P., "Micro-Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique: A Powerful Method for Performing Quantitative Surface Mapping on Conductive and Nonconductive Samples," *Appl. Opt.*, Vol. 42, No. 30, pp. 6063-6071, 2003.
7. Yalcin, S., Orer, S., and Turan, R., "2-D Analysis of Ge Implanted SiO₂ Surfaces by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Spectrochim. Acta. B*, Vol. 63, No. 10, pp. 1130-1138, 2008.
8. Yao, S., Lu, J., Chen, K., Pan, S., Li, J., and Dong, M., "Study of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy to Discriminate Pearlitic/Ferritic from Martensitic Phases," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, No. 7, pp. 3103-3110, 2011.
9. Abdel-Salam, Z. A., Nanjing, Z., Anglos, D., and Harith, M. A., "Effect of Experimental Conditions on Surface Hardness Measurements of Calcified Tissues via LIBS," *Appl. Phys. B*, Vol. 94, No. 1, pp. 141-147, 2009.
10. Tsuyuki, K., Miura, S., Idris, N., Kurniawan K. H., Lie, T. J., and Kagawa, K., "Measurement of Concrete Strength Using the Emission Intensity Ratio Between Ca(II) 396.8 nm and Ca(I) 422.6 nm in a Nd:YAG Laser-Induced Plasma," *Appl. Spectrosc.*, Vol. 60, No. 1, pp. 61-64, 2006.
11. Krasniker, R., Bulatov, V., and Schechter, I., "Study of Matrix Effects in Laser Plasma Spectroscopy by Shock wave Propagation," *Spectrochim. Acta. B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 56, No. 6, pp. 609-618, 2001.
12. Pardini L., Legnaioli S., Lorenzetti G., Palleschi V., Gaudiuso, R., and et al., "On the Determination of Plasma Electron Number Density from Stark Broadened Hydrogen Balmer Series Lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Experiments," *Spectrochim. Acta. B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 88, No. 1, pp. 98-103, 2013.

13. Abdel-Salam, Z. A., Galmed, A. H., Tognoni, E., and Harith, M. A., "Estimation of Calcified Tissues Hardness via Calcium and Magnesium Ionic to Atomic Line Intensity Ratio in Laser Induced Breakdown Spectra," *Spectrochim. Acta B*, Vol. 62, No. 12, pp. 1343-1347, 2007.
14. Bulajic, D., Corsi, M., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., and et al., "A Procedure for Correcting Self-Absorption in Calibration Free-Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Spectrochim. Acta. B*, Vol. 57, No. 2, pp. 339-353, 2002.
15. Corsi, M., Gabriele, C., Hidalgo, M., Iriarte D., Legnaioli, S., and et al., "Effect of Laser-Induced Crater Depth in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Emission Features," *Appl. Spectrosc.*, Vol. 59, No. 7, pp. 853-860, 2005.
16. Zeng, X., Mao, S. S., Liu, C., Mao, X., Greif, R., and Russo, R. E., "Plasma Diagnostics during Laser Ablation in a Cavity," *Spectrochim. Acta. B*, Vol. 58, No. 5, pp. 867-877, 2003.