

## QCM을 이용한 이산화탄소내 초음파 세척효율 측정

### The Measurement of Ultrasonic Cleaning Efficiency in Liquid/Supercritical CO<sub>2</sub> Using QCM

고문성, 박광현  
경희대학교 청정제염연구실  
경기도 용인시 기흥읍 서천1

#### 요 약

본 연구에선 QCM을 이용하여 In-situ로 초음파에 의한 세척효율을 측정하였다. 사용된 QCM은 5 MHz의 진동수를 갖으며 무게변화와 진동수 관계는 아래와 같다.

$$\frac{\Delta m}{A} (\text{mg}/\text{cm}^2) = -17.739 \times \Delta f (\text{Hz})$$

초음파 혼을 설계, 제작하여 고압 반응로에 설치하였으며, QCM을 반응로 내부에 설치할 수 있게 하였다. QCM의 발진회로를 제작하였고, Mockup test를 거쳐 세척효율측정 이용 가능성을 검증하였다. 그리스 흡착시편으로 효과를 살펴본 결과, 액체상태에선 압력이 높을수록 초음파 세척효율이 좋았으며, 초임계 상태가 액체상태에 비해 그 효율이 낮게 나타났다.

#### Abstract

Quartz Crystal Microbalance (QCM) is used for the measurement of ultrasonic wave effects on CO<sub>2</sub> cleaning. QCM used in the experiment has the frequency of 5 MHz, and the relation between mass and frequency change is as follows.

$$\frac{\Delta m}{A} (\text{ng}/\text{cm}^2) = -17.739 \cdot \Delta f (\text{Hz})$$

A horn was designed and installed into the high pressure reactor, and a QCM was installed inside the reactor using an electrical connector. Frequency generator for QCM was made and its validity was proved by mock-up tests. Grease adsorbed specimen shows the effect of ultrasonic wave. As the density increases, the efficiency becomes higher in liquid CO<sub>2</sub>. Liquid is more reactive with ultrasonic wave in grease cleaning than Supercritical CO<sub>2</sub>.

## 1. 서론

원자력 제염에 있어 폐기물 발생을 최소로 줄이는 환경 친화적인 방법이 요구되고 있다. 환경 친화적 제염법으로 CO<sub>2</sub>를 이용한 제염법이 하나의 대안으로 제시되고 있다. 액체나 초임계 CO<sub>2</sub>에 제염 대상물에 묻은 방사성 오염물질을 녹여 꺼낸 다음, 이 더러워진 CO<sub>2</sub>를 기화시키면 오염물질만 남고 깨끗해진 CO<sub>2</sub>는 회수하여 다시 세척에 사용하는 방법이다. 이 경우 효율적인 세척이 중요한 관건이 되는데, 이산화탄소의 경우 입자성 물질이나 극성물질에 대해 낮은 제거율을 나타낸다. 이를 보완하기 위한 방법으로 계면활성제나 기계적 세척법이 논의되고 있다. 본 논문에서는 기계적 세척법 향상에 대한 연구를 위해 초음파를 사용하여 CO<sub>2</sub>용매 하에서 오염물을 보다 효율적으로 제거할 수 있는 방안을 연구하였다.

## 2. 본론

본 논문은 액체/초임계 이산화탄소를 이용한 초음파 세척기술의 기초자료 확보를 위해 먼저 이산화탄소용 초음파 발생장치, 초음파 세척효율 측정장치를 개발하는 데 중점을 두고 있다. 또한 세척효율 측정을 위해 제염 대상물로 그리스류의 오염물을 선정하여 제거효율이 이산화탄소의 상태와 초음파의 영향에 따라 어떻게 변화하는지 알아보려 한다.

### 2.1. 수정 진동 저울 (Quartz Crystal Microbalance: QCM) 이론 [1]

#### 2.1.1. QCM의 구조

수정결정판(quartz crystal)의 양면에 금속(Au coating) 전극을 입히고, 이 전극 사이에 교류전압을 가하면 수정진동자가 압전현상(piezoelectricity)에 의해 일정한 주파수로 진동하게 된다. 이때 수정진동자의 고유 발진주파수는 수정판의 두께와 전극을 형성하는 물질의 두께에 영향을 받는다. 수정진동자의 전극 표면에 흡착이나 탈착에 의한 질량의 변화가 일어나면 발진주파수는 고유 발진주파수로부터 벗어나게 되는데, 이 변화를 측정하여 전극 표면에서의 물질이동에 대한 정보를 얻을 수 있다. 즉, 수정진동자의 전극표면에 흡착된 물질의 무게변화를 측정할 수 있는 장치가 진동수정저울(Quartz Crystal Microbalance: QCM)이다.

수정결정의 압전현상은 1880년 Pierre와 Jacques에 의해 천연수정의 원석으로부터 발견하였으며, 이 압전현상은 전압을 걸어 길이가 변하도록 유도하여 아주 짧은 거리를 움직이게 하는 이송장치나 압력 센서, 그리고 질량변화를 감지하는 소자 등으로 여러 분야에 적용되고 있다. 수정결정의 압전현상을 진동자로 활용하면, 전극(표면)의 질량변화에 따른 진동수 변화를 이용하여 전극에 흡착/탈착되는 물질의 양을 알 수 있다. 특히 극소량( $\mu\text{g}$ 이하)의 흡착물의 변화를 측정하는데 매우 유용하다. 현재 QCM은 크로마토그래피의 감지기(detector)와 분자를 인식하는 분야에도 적용되고, 전극 표면의 단층분자 박막의 형성에 대한 연구에 적용되었으며, 최근에는 계면에서의 접촉각을 측정하는데에도 사용되고 있다.

### 2.1.2. QCM의 원리

얇은 수정결정의 양면에 전극을 만들고, 전극 양단에 적당한 교류전압을 걸어주면 수정진동자의 특성에 따른 고유 발진주파수로 진동을 하는데, 이것은 물리적 특성의 하나인 압전현상에서 비롯된 것이다. 압전현상은 압전소자에 외부에서 압력을 가하면 전하가 편극화되어 전장(electric field)을 발생시키고, 반대로 외부에서 전기장을 가하면 그 모양이 변형되어 기계적 응력을 갖는 것을 말한다. 그림-1은 QCM의 형태를 보여주고 있는데, 얇은 수정판 양쪽에 금판의 전극이 붙어 있는 형태이다.

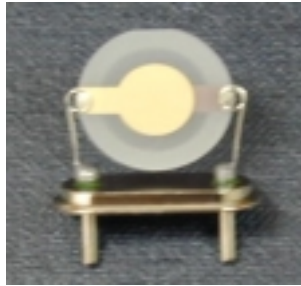


그림-1. QCM의 형태

외부에서 교류 전기장을 가하면 전극사이에 수정판이 진동을 하게되고, 곧 수정판 내부로 진동이 음파(acoustic wave) 형태로 퍼뜨리게 된다. 안정한 진동수는 이 수정판 두께가 음파진폭의 절반 또는 이의 배수가 될 때이다. 음파가 수정판 면의 수직인 방향으로 이동하게 하기 위하여, 수정판은 특정한 결정방향으로 절단되어 만들어진다.

### 2.1.3. QCM에서 진동수 변화와 질량변화의 관계.

AT형태의 절단으로 만들어진 수정진동자에서 비틀림 형태의 진동은 수정판에 수직인 방향으로 음파의 진행과 같다. 수정진동자 전극 표면에서의 질량변화를 발진주파수 변화로 정량적으로 얻어 내려면 전극 표면에서의 질량변화를 수정진동자의 두께 변화나 수정진동자에 입혀진 박막에 의한 두께 변화로 생각할 수 있으며, 이들 경우에 두께 변화를 발진주파수 변화에 대한 식으로 풀어야 한다. 박막의 두께 변화에 따른 수정진동자의 발진주파수 변화를 질량변화와 연관시켜 식을 전개하면 식(3)을 얻을 수 있으며, 이 식을 Sauerbrey식이라 부르고, QCM에 일반적으로 적용된다.

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (3)$$

여기서,  $f_0$ 는 수정진동자의 고유진동수(Hz),  $\rho_q$ 는 수정의 밀도(2.648 g/cm<sup>3</sup>),  $\mu_q$ 는 전단탄성계수(2.947x10<sup>11</sup> dynes/cm<sup>2</sup>), 그리고  $\frac{\Delta m}{A}$ 는 단위면적당 질량변화(g/cm<sup>2</sup>)이다.

본 연구에서 사용된 QCM의 고유진동수는 대략 4.99 MHz로 측정되었으므로, 진동수( $\Delta f$ )와 질

량변화(  $\frac{\Delta m}{A}$  )와의 관계는 아래와 같다.

$$\frac{\Delta m}{A} \text{ (ng/cm}^2\text{)} = -17.739 \cdot \Delta f \text{ (Hz)} \quad (4)$$

여기서 1 ng = 1x10<sup>-9</sup> g 이다.

QCM에 금박막이 입혀진 부분의 면적, A는 대략 0.363cm<sup>2</sup> (직경 6.8mm)이므로,

$$\Delta m \text{ (ng)} = -6.44 \cdot \Delta f \text{ (Hz)} \quad (5)$$

따라서, 1 Hz의 진동수 차이는 약 6.44 ng의 무게변화를 감지할 수 있다.

일반적으로 Sauerbrey식은  $\Delta f/f_0$ 값이 2 % 이하에서만 적용가능하고(약 100 kHz 이하) 이 이상 일때에는 적용될 수 없다.

## 2.2. 초음파 장치 제작

### 2.2.1. 초음파 혼의 설계도

초음파는 밀도, 용매 등에 따라 민감하게 작용한다. 특히 이산화탄소의 경우 압력과 온도에 따라 상이 변화하므로 설계시 복합적인 요소들을 고려해야 한다. 본 연구에서, 지수함수혼에 단을 달은 형태로 혼을 설계, 제작하였다. 절의 위치에 막을 설치하여 내부의 고압 이산화탄소가 방출되지 않도록 하였다. 제작된 초음파 장치는 20 kHz의 진동수를 나타내고 최고 1400 W까지 낼 수 있도록 제작하였으며 혼의 재질은 압력에 잘 견딜 수 있도록 티타늄(Titanium)을 사용하였다.

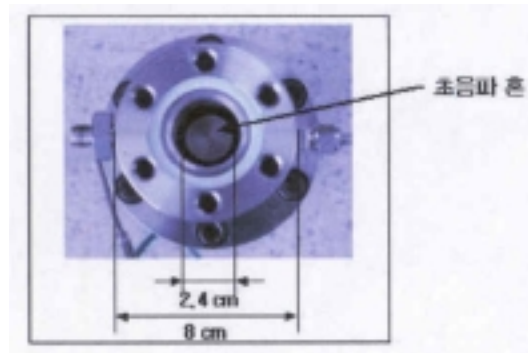


그림-2. 제작된 초음파 Horn

그림-2은 설계, 제작된 혼을 반응로 내부로 삽입한 사진이다. 혼의 직경은 2.4 cm 이며, 내부에 5.4cm 깊이의 반응공간이 존재한다.

### 2.2.2. QCM 부착 초음파 세척장치

제작된 초음파 Horn을 고압 반응용기에 부착하였고, 초음파에 의한 세척효율을 알기 위해 QCM을 연결할 수 있도록 Electrical connector를 연결하였다.

그림-3는 connector에 QCM이 연결된 것을 보여주는 사진이다. 이 QCM이 반응용기 내부에 위치하게 된다.



그림-3. 반응용기 COVER

그림-4는 완성된 초음파 세척장치이다. 왼쪽에(12cm) 반응로가 위치하며, 오른쪽에 초음파 발생기가 있다. 반응로 내부의 온도를 측정할 수 있도록 Thermocouple을 반응로 내부로 삽입하였다.



그림-4. 초음파 세척장치

### 2.3. 의복내 흡착물 제거실험

의복에 흡착된 입자성 물질의 세척가능성을 알아보기 위해 흰 옥양목에 먼지를 묻힌후 초음파 세척장치에 넣어 실험을 수행하였다. 약 5분간의 초음파에 의해 눈에 구분이 확실히 될정도로 먼지가 제거되었음을 확인할 수 있었다. 그림-5은 옥양목에 묻은 먼지의 현미경 사진이다. 세척된 시편(그림-6)의 먼지가 세척전보다 많이 줄어든 것을 관찰할 수 있다.

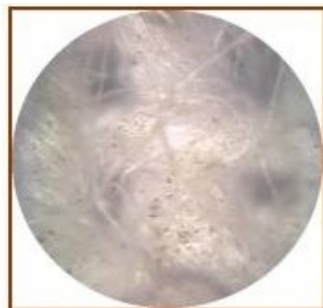


그림-5. 세척전 시편

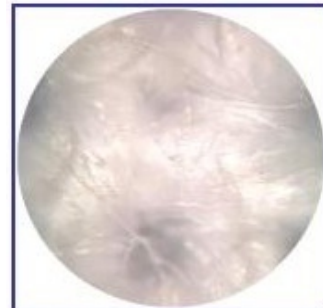


그림-6. 세척후 시편

## 2.4. QCM 성능시험

제작된 QCM을 이용해 먼저 액체 용매 안에서 QCM에 묻어있는 물질들이 초음파에 의해 제거되는지를 살펴보았다. 실험 대상물로는 무기물인 0.1 M의 NaCl을 QCM의 금속막 부분에 묻혀 약 30분간 데시게이터에 건조시켜 시편을 준비하였다. 실험장치는 일반 세척용 초음파 장치를 사용하였으며 용매로는 헥산(Hexane)을 사용하였다. NaCl은 헥산에 용해되지 않는다. 실험방법은 QCM을 헥산용액에 담근 상태에서 10 초 동안 초음파를 가하고 안정화시켜 In-situ로 진동수를 측정하여 초음파에 의한 NaCl의 제거율을 살펴보았다.

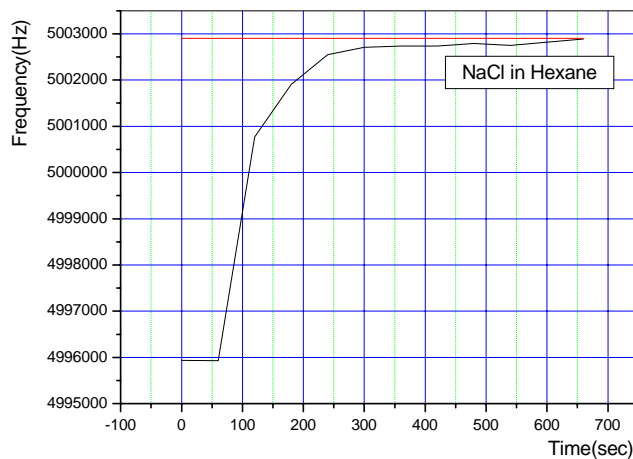


그림-7. Hexane 용액에서의 NaCl(0.1 M)  
QCM 진동수 변화

초기 몇 회의 초음파 세척후 오염물의 대부분이 제거되었으며 그 이후에는 서서히 평형을 이루었다. 진동수가 4.995936 MHz에서 5.002887 MHz로 약 6951 Hz가 증가하였다. 무게변화로 환산하면 약 123  $\mu\text{g}$ 이다. 위의 결과를 통해 용매 안에서 초음파로 인해 표면에 흡착된 오염물의 제거를 QCM을 사용하여 측정할 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 2.5. 조건에 따른 QCM 진동수 변화실험

기존의 QCM 시스템은 기체상태에 국한되었다. QCM의 반응전의 주파수를 측정하고, 반응액을 QCM의 진극위에 떨어뜨려 반응시킨 후 이를 다시 말린 후 주파수를 다시 측정함으로써 반응전의 주파수와와의 차이를 구하는 방법으로 측정 대상물질의 농도를 구하였으나 액상에서 QCM을 이용하여 측정하는데 있어서는 Sauerbrey's equation이 적용되지 않는다. 현재 액상에서는 QCM의 공진 주파수가 QCM 표면의 질량 변화외에도 용액의 점도, 밀도, 등의 여러 요인에 의해 좌우된다. 또, 액상에서는 QCM 표면의 저항값이 증가하게 되어 oscillation이 불안정해지고, 이에 의해 공진 주파수의 변화가 심각해져, 질량변화에 대한 QCM 시스템의 민감도를 감소시키는 원인이 된다. 따라서, 본 연구에서는 이산화탄소의 온도, 압력, 유동 등의 변화에 따라 QCM의 진동수가 어떻게 변화하는지 실험하였다.

### 2.5.1. QCM의 온도에 따른 진동수의 변화

본 실험에서 측정온도 범위가 20 ~ 50 °C 사이이므로, 온도에 따른 QCM의 진동수 변화에 대하여 알아둘 필요가 있다. 이를 위해 QCM이 이산화탄소내에서 온도에 따라 진동수가 어떻게 변하는지 측정하였다. 반응용기에 흡착물이 없는 깨끗한 QCM을 넣고 반응로 내부의 온도를 변화시키며 진동수를 측정하였다. 이때 강력한 초음파로 인해 QCM이 깨질 위험이 있으므로 QCM에 구멍이 여러개 뚫린 금속뚜껑을 씌워 보호하였다. 가스부스터를 이용해서 이산화탄소를 가압하여 고압(100 bar)으로 만든 상태에서 온도를 높이면서 진동수의 변화를 관찰하였다.

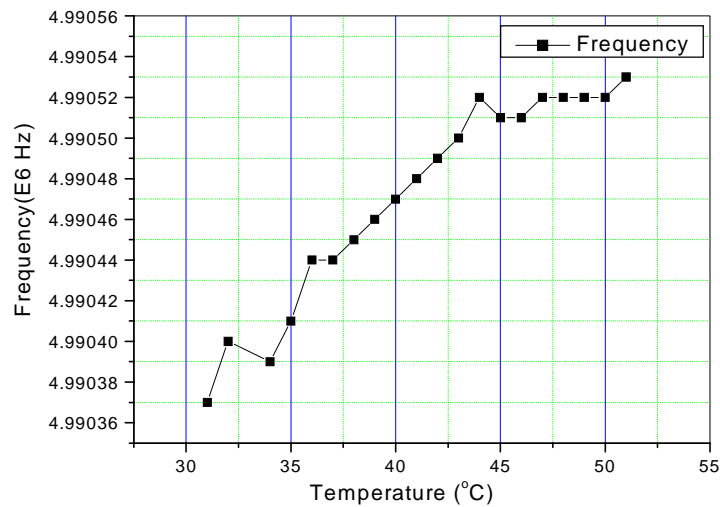


그림-8. 온도에 따른 QCM의 진동수 변화(P=100 bar)

그림-8에서 보는 바와 같이 온도가 올라감에 따라 진동수가 비례적으로 상승함을 관찰할 수 있었다. 온도가 31 °C에서 진동수가 4.99037 MHz를 나타내었는데 온도가 51 °C에서는 진동수가 4.99053 MHz로 약 16 Hz가 변화되었다. 약 45 °C 까지 거의 직선(선형)으로 변화함을 알 수 있고 대략 1.1 Hz/°C의 변화율을 갖는다. 여기서, 16 Hz의 진동수변화는 무게변화로 환산하면 약 0.1  $\mu$ g을 나타낸다.

### 2.5.2. QCM의 압력에 따른 진동수의 변화

이산화탄소의 압력이 변함에 따라 기체에서 액체로 상이 변하게 된다. 위에서 밝혔듯이 QCM은 액상에서 불안정한 진동수를 나타내게 된다. 압력과 QCM의 관계를 알아보기 위해 온도에 따른 진동수 변화 실험과 같은 방법으로 압력을 변화시키면서 진동수의 변화를 관찰하였다.

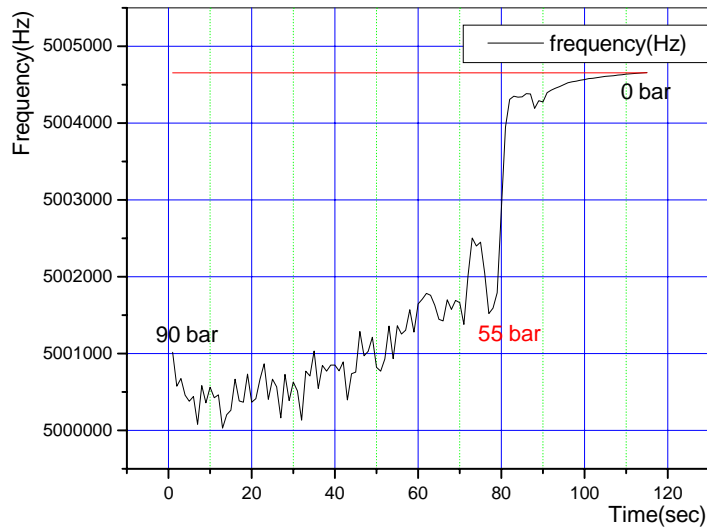


그림-9. 압력에 따른 QCM의 진동수 변화(온도 = 21 °C)

압력에 따른 진동수의 변화는 그림-9에서 보는 바와같이 상이 변하면서 심한 차이를 나타낸다. 90 bar에서 55 bar는 이산화탄소 액체 구간으로 약 1 kHz의 심한 잡음을 나타내면서 약 5.001 MHz ~ 5.0002 MHz의 분포를 나타낸다. 진동수의 잡음이 심한 것은 압력의 변화에 따른 이산화탄소 밀도의 변화로 인해 생기는 것으로 판단된다. 압력이 바뀌면서 이산화탄소의 상태가 기체로 전환되는 시점인 55 bar 에 도달하면 약 3 kHz의 진동수가 변하면서 진동수의 안정화를 찾고 서서히 원시편의 진동수 값으로 변하게 된다.

## 2.6. 초음파내 세척효율 측정실험

그림-10은 본 연구에서 제작한 액체 및 초임계 이산화탄소내 In-situ 초음파 세척장치를 나타내고 있다. 사진 우측 상부에 초음파 세척 반응로가 있고 그 우측 하단에 진동회로와 진동수 측정기(Frequency Counter)가 있다. 사진 중앙 상부에는 초음파 발생기 콘트롤러가 있고 그 좌측에는 반응로의 압력과 온도를 조절하는 장비가 있다. 제작된 장치는 QCM을 이용해서 In-situ로 시편의 무게변화 측정이 가능하며 초음파의 세기도 조절할 수 있고 부스터와 압력조절기(Back Pressure Regulator)를 이용해서 압력을 미세조절 할 수 있다.



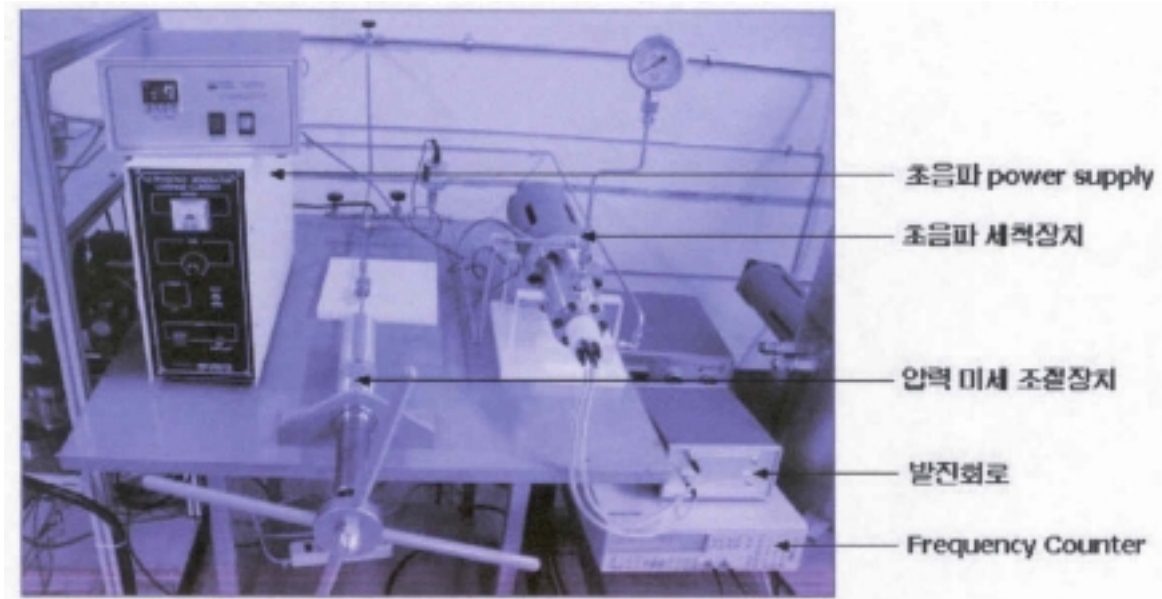


그림-10. 이산화탄소를 이용한 초음파 세척장치

### 2.6.1. QCM을 이용한 제거율 측정실험

이산화탄소내 초음파에 의해 이산화탄소에 잘 녹지 않는 그리스를 선정하고 흡착물 제거 실험을 수행하였다. QCM의 금속막 부분에 그리스를 골고루 얇게 묻혀 시편을 준비하였다. 이산화탄소의 액체상태에서 초음파로 세척한 것과 세척하지 않은 실험을 통해 비교 분석하였다.

각 시편의 실험조건은 표-1에 나타나 있고, 그림-11은 시편의 그리스 오염물 제거 결과를 나타낸 것이다.

표-1. 그리스 제거 실험에서 각 시편의 중요실험조건

	압력(bar)	온도(℃)	초음파	CO <sub>2</sub> 상태
시편 A	70	20	×	Liquid
시편 B	70	20	○	Liquid

실험방법은 액상의 이산화탄소의 상태에서 30 초 동안 유지한 뒤 이산화탄소를 모두 배출한 뒤 안정화 시켜 약 30 초간 진동수를 측정하여 나타내었다. 초음파를 사용한 실험의 경우도 같은 방법으로 실험을 수행하였다.

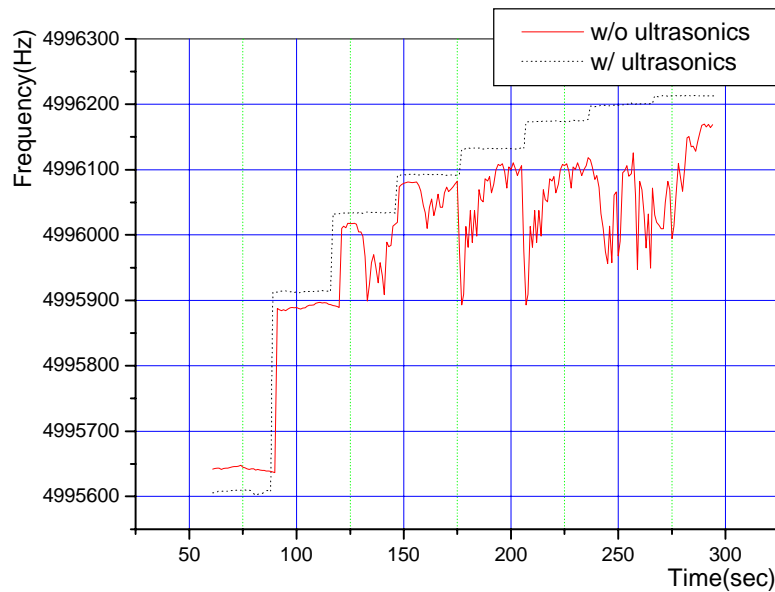


그림-11. 액체 이산화탄소에서 초음파를 이용한 그리스 제거실험

그림-11에서 보는 바와 같이 초음파로 세척한 것과 세척하지 않은 것이 약간의 차이가 있을 뿐 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 위의 두 실험의 진동수 차이가 약 60 Hz 정도이므로 이를 질량으로 환산하면 약  $1 \mu\text{g}$ 의 변화를 나타낸다. QCM을 이용한 진동수 측정실험은  $\mu\text{g}$ 단위의 질량변화를 측정하는데 사용되는 것으로 당연한 결과로 판단된다.

## 2.6.2. 무게변화를 이용한 제거율 측정실험

QCM을 이용한 측정실험은 극소량의 질량변화를 측정하는 실험이므로 확실한 결과를 나타내기가 힘들다. 따라서 다량의 오염물을 금속표면에 묻혀서 세척 전·후의 질량변화를 통해 초음파의 효과를 알아보았다.

실험 시편은 QCM의 뚜껑에 Grease를 약 1 mg 정도를 묻혀 초음파 세척장치 Cover에 장착하였다. 실험방법은 이산화탄소의 액체 영역에서 압력에 따른 실험과 초임계 영역에 대해 실험하였다. 각각의 조건에 대해 초음파를 사용한 것과 사용하지 않은 것을 실험하여 비교 분석하였다.

표-2. 이산화탄소 내에서 그리스 제거 실험 조건 및 결과

시편이름	실험조건		원시편 무게 (g)	오염시편 무게 (g)	세척시편 무게 (g)	$\Delta M$ (g)	제거율 (%)
	압력, 온도	초음파					
시편1	60 bar, 18 °C	×	1.71859	1.72884	1.72469	415	40.5
	60 bar, 18 °C	○		1.72689	1.72173	516	62.2
시편2	100 bar, 20 °C	×	1.73979	1.74577	1.74258	319	53.3
	100 bar, 20 °C	○		1.74935	1.74218	717	75.0
시편3	100 bar, 45 °C	×	1.73173	1.74068	1.73553	515	57.5
	100 bar, 45 °C	○		1.74496	1.73670	826	62.4

표-2의 결과에서 보는 바와 같이 초음파를 사용하였을 때 제거율이 높은 것을 알 수 있다. 액체의 경우 60 bar 와 80 bar에서 용매의 밀도가 높아짐에 따라 초음파의 세척력이 상승하여 높은 제거율을 나타낸다. 액체와 초음파 영역에서 살펴보면 같은 압력의 조건에서 초음파 영역의 밀도가 액체 영역보다 낮기 때문에 초음파의 세척력이 낮아 제거율이 낮아지게 된다.

### 2.7. 실험결과 및 논의

QCM을 이용하여 초음파의 제거율을 살펴본 결과 이산화탄소만을 사용한 실험결과와 매우 작은 차이를 나타낼 뿐 거의 비슷한 결과를 보였다. 초음파의 효과는 분명히 존재하지만 QCM의 특성상 극소량의 변화를 측정하는 장치이므로 효과에 대한 판단을 하기 어렵다. 이러한 점에서 보다 확실한 결과를 살펴보기 위해 다량의 오염물을 묻히고 세척 전·후의 무게변화를 통해 초음파 제거효율을 살펴보았다. 압력이 높아짐에 따라 액상의 경우 제거율이 상승하였고 초음파 영역보다는 액체 영역에서 높은 제거율을 나타내었다.

### 3. 결론

본 논문에서는 이산화탄소의 초음파 세척효과를 정량화하는 자료를 생산하고, QCM을 사용하여 고압조건에서 In-situ로 직접 그 세척효과를 측정하여 반응속도론적 자료도 확보할 수 있는 처음 시도되는 실험방법이다. 초음파 주입장치(혼)을 고압 반응로에 설치하였으며 QCM 발진회로 및 In-situ 측정 장치를 제작 설치하였다. QCM이 너무 예민하기 때문에 여러 조건의 변화에 따른 진동수의 잡음과 극소량의 무게변화에 따른 진동수 측정으로 인해 확실한 결과를 얻지 못했지만 무게변화를 통해서 초음파의 세척효과를 확인할 수 있었다.

진동수의 잡음, 실험 조건의 정밀성이 연구되면 이산화탄소내 초음파의 영향을 정량적으로 측정할 수 있을 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 과기부의 원자력기초연구사업에서 지원된 사업입니다.

## 4. 참고문헌

- [1] 한인환, 전자기술연구회, '초음파 응용', 기문사, 2001
- [2] U.S Patent No. 5,377,740, LA의 Hughes Aircraft Company, Sidney C, Chao & Edna M, Purer
- [3] U.S Patent No. 5,337,446, Hughes Aircraft Company, Charles W. Smith