碩士學位論文

PCM의 잠열 및 비열 측정방법

Measurement Method of Latent Heat and Specific Heat of Phase Change Material

指導教授 洪 熙 基

慶熙大學校 大學院

機械工學科

朴 昌 賢

2002年 2月 日

碩士學位論文

PCM의 잠열 및 비열 측정방법

指導教授 洪 熙 基

이 논문을 기계공학과 석사학위논문으로 제출함

慶熙大學校 大學院
機械工學科

朴 昌 賢

2002年 2月 日

朴昌賢의 碩士學位 論文을 認准함

主審 教授 (印)

副審 教授 (印)

副審 教授 (印)

慶熙大學校 大學院

2002年 2月 日

요 약

열저장물질의 성능 평가를 위해 잠열과 비열을 측정하는 연구를 하였다. 열적 물성치를 측정하는 방법에는 DSC, DTA, T-history법, 열유속계를 이용하는 법 등이 있다. DSC와 DTA는 단일시료의 잠열을 측정하는 일반적이고 정확한 방법이다. 그러나 잠열축열재의 경우 기본물질에 각종 첨가제가 포함될 수 있어 이러한 방법으로는 부정확한 결과를 초래할 수 있다. 즉 DSC나 DTA는 측정하는 시료의 양이 매우 적기 때문에 균일하게 혼합되지 않을 경우 그 양이 시료 전체를 대표한다고 볼 수 없다. 이러한 문제를 해결하기 위한 대안으로 제시된 T-history법은 간단한 실험장치를 사용하여 시료를 채취하지 않고 상변화 물질의 열적 물성치를 측정할 수 있다. 따라서 여러 물질이 혼합된 시료의 잠열 및 비열을 측정할 수 있고, 특히 밀폐된 용기 내에서 반복실험하는 경우 편리하다. 그러나 결과해석시 잠열구간의 불합리한 선택과 잠열구간에서의 현열의 효과를 무시하는 등 물리적으로 타당하지 못한 가정을 도입하였다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 수정한 Modified T-history법을 제시하였다. 주된 내용은 실험 종료온도의 정의를 명확히 하였고, 고상 현열구간에서 잠열의 포함정도를 분석하였다. 그 결과 측정값이 기존의 문헌값 및 DSC에 의한 결과와 비교하여 타당함을 보였고, 과냉각의 유무와 상온 이하의 저온융점 등 시료의 특성에 관계없이 간편하게 잠열 및 비열을 측정할 수 있었다.

목 차

List of Figures

List of Tables

Nomenclature

A : convective area [m^2]

Bi : Biot number, $hR/(2k)$

C : specific heat [kJ / kg·K]

H_m : latent heat [kJ / kg]

h : convection of coefficient [W/ (m^2·K)]

k : thermal conductivity [W/(m·K)]

m : mass [kg]

q'' : heat flux [W/ m^2]

T : temperature [℃]

t : time [sec]

Superscript

' : reference material

Subscript

0 : initial state

a : atmosphere

f : final point

i : point of inflection

l : liquid

m : melting point

p : PCM

s : solid

t : tube

w : water

제 1장 서 론

태양열, 심야전력 등 에너지의 효율적 이용을 위해 축열재에 대한 연구가 활발히 진행되면서 잠열을 이용한 열에너지 저장방법이 큰 주목을 받고 있다. 우수한 축열재의 구비조건 중 가장 중요한 것은 잠열량 및 비열이 커야 한다는 점이다. 따라서 이의 정확한 측정이 전제되어야 하는데, 일반적으로는 시차주사열량법 (Differential Scanning Calorimetry ; DSC), 시차주사열분석법 (Differential Thermal Analysis : DTA) 등이 널리 사용된다. 이밖에 중국의 Zhang(1999) 등이 발표한 T-history법이 있고, 일본의 岩本에 의해 열유속계를 사용하여 잠열을 측정한 보고도 있다. DSC나 DTA는 가장 널리 알려진 잠열측정법으로서 보편화된 방식이나, 여러 성분으로 혼합된 물질에서의 잠열을 측정하는 데는 주의가 요구된다. 시료를 1 mg에서 10 mg 정도의 매우 적은 양을 추출하기 때문에 균일하게 혼합되지 않을 경우 그 시료가 상변화 물질 전체를 대표한다고 볼 수 없다. 또한 측정하는 데 많은 시간이 소요되고 비용도 비싸다.

잠열축열재의 경우에는 기본 물질에 각종 첨가제가 포함될 수 있으므로 DSC나 DTA의 대안으로 제안된 것이 T-history법[1]이다. 기준물질(보통 증류수)과 상변화 물질을 상전이 온도보다 높은 온도로 유지시키다가 대기중에 방열을 시키면서 시간에 따른 두 물질의 온도변화를 얻고 이 그래프로부터 집중용량법을 이용하여 잠열과 비열을 계산하는 방법이다. 특히 밀폐된 용기 내에서 반복실험하는 경우 편리하고, 샘플채취가 불필요하며, 고가의 장비를 사용하지 않고 비교적 쉽게 잠열 및 비열을 측정할 수 있다. 그러나 액상에서 고상으로 열을 방출하는 과정에서 잠열의

방출이 끝나는 온도를 결정하는 데는 문제점이 있다. 즉 잠열의 방출이 끝나는 온도와 과냉각이 해소되는 온도를 동일한 것으로 보았는데, 실제로 과냉각의 정도는 용액의 부피, 순도, 냉각속도, 용기 표면의 상태, 용액의 교반 등에 따라 변하게 된다. 따라서 물질의 고유한 성질이 될 수 없으므로 T-history법으로 측정한 잠열은 실험 조건 및 시료에 따라 달라질 수 있다.

한편 일본에서 岩本[2]이 발표한 논문에서는 구간을 충분히 넓게 설정한 후 온도를 2℃씩 올리면서 발생하는 열량을 열유속계를 이용하여 측정하였다. 이 실험은 장비가 단순한 대신 측정이 번거롭다는 단점을 가지고 있다.

이에 본 논문에서는 이러한 단점을 보완하고 잠열을 측정하는 데 편리하면서도 정확한 방법에 대해서 연구하였다. 밀폐된 시료의 반복실험의 경우 시료를 채취하지 않고, 다소 균일하지 않은 잠열축열재에 적용이 쉬운 Modified T-history법을 제시하였다. Modified T-history법을 이용하여 여러 시료의 물성을 측정하여 정도를 높이는 연구를 하였다.

먼저 기존의 잠열량 측정법에 대한 원리 및 특징 등을 살펴보기로 한다.

1.1 시차주사열량법 (Differential Scanning Calorimetry; DSC)

시차주사열량법(DSC)은 현재 가장 널리 알려져 있는 방법으로 기준 물질과 시료를 일정한 속도로 가열하거나 냉각하여 시료의 잠열량, 비열, 열전도도 등의 열적 특성을 측정하는 방법이다.

DSC의 원리는 시료와 기준물질을 각각 가열로에 넣고 일정한 속도로 온도를 올렸을 때 시료가 흡열을 하면 그와 똑같은 에너지를 시료의 가열로에 공급하며, 만

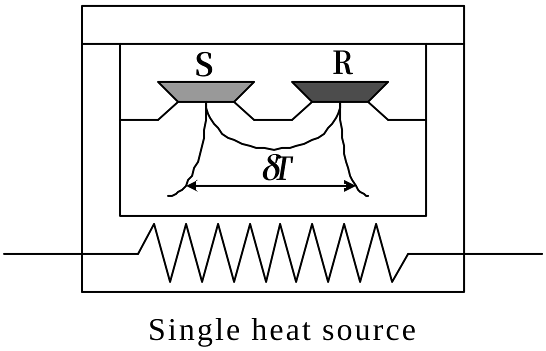


Fig. 1 Heat flux DSC.

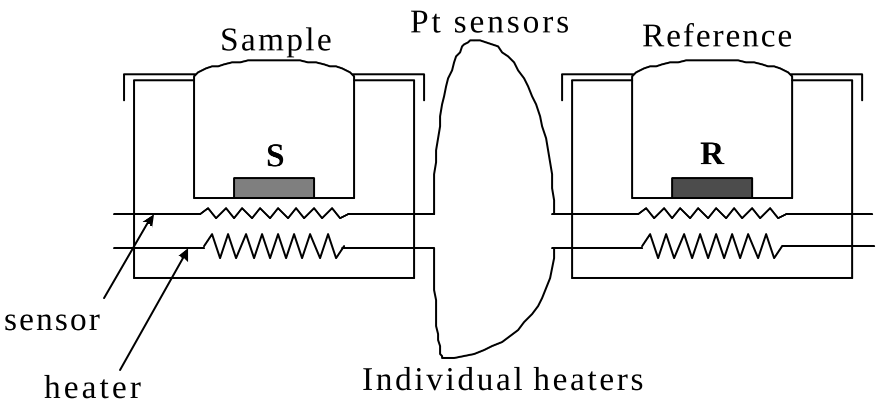


Fig. 2 Power compensating DSC.

약 발열을 하면 발열에 해당되는 만큼의 전기에너지를 기준물질의 가열로에 공급하여 두 개의 가열로 안의 시료접시 온도를 항상 같게 한다. 이 때 기록계에는 열의 흐름 dh/dt를 m·cal/sec 단위로 해서 온도의 함수로 나타나게 한다. Fig. 1은 열유속 DSC로 열을 두 접시에 가하고 시료와 기준물질에 흘러들어간 열의 차이를 센서가 측정하여 두 접시의 온도차이를 측정하는 것이다. Fig. 2는 전력보상 DSC로 시료와 기준물질을 각각 가열로에 넣고 일정한 속도로 온도를 올렸을 때 시료가 흡열을 하면 그와 똑 같은 에너지를 시료의 가열로에 공급하며, 발열을 하면 그만큼의 에너지를 기준물질의 가열로에 공급한다. 즉, 온도를 올리면서 두 개의 가열로 안의 시료접시의 온도를 같게 하는 것이다.

Fig. 3의 DSC 곡선에서 피크의 위치, 모양 및 수로부터 시료의 정성적인 성질을 확인할 수 있고 피크의 넓이는 시료가 변성할 때의 엔탈피의 변화에 관계하므로 시

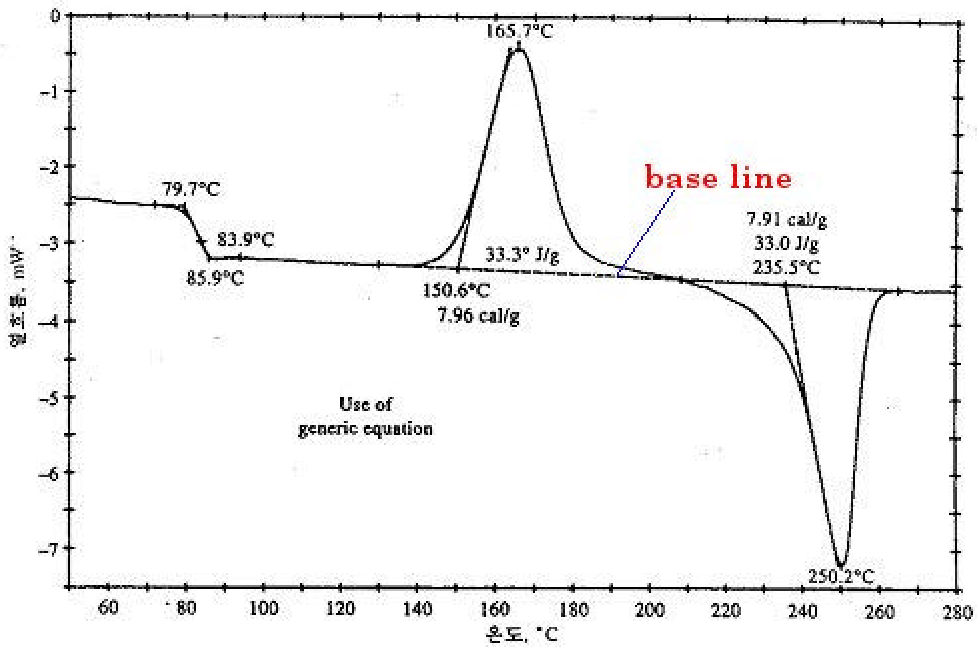


Fig. 3 Result of DSC(PET).

료 중에 반응을 일으키는 물질이나 시료의 열에 대한 변수들을 정량적으로 계산할 수 있게 한다. 이에 따라 피크가 나타나는 위치나 피크의 모양은 달라질 수 있지만 한 개의 고정된 기기를 사용하면 피크의 위치나 모양에 재현성이 있다.

DSC의 특징은 다음과 같다.

① 실험자료를 얻는 속도가 빠르고 또한 얻는 자료의 재현성이 뛰어나다.

② 시료의 사용량이 DTA에 비해 소량이다.

③ 한 번의 실험에서도 온도가 계속 바뀌기 때문에 여러 온도에서 실험한 결과와 같이 많은 자료를 얻을 수 있다.

④ 측정 결과는 실험적인 값이라기 보다는 근본적인 성질을 나타내는 것으로 연구뿐만 아니라 다른 방법으로 얻는 결과의 비교 대상이 된다.

⑤ 장치가 고가이다.

그러나, 위의 특징에서 언급한 바와 같이 DSC에서 사용하는 시료의 양이 1~10 mg으로 상당히 작기 때문에 순수한 물질의 열적 특성을 파악하는 데는 적합하나 잠열 축열재와 같이 여러 가지 물질을 혼합한 재료의 열적 특성을 파악하는 데 적합하지 않을 수 있다. 이는 채취한 시료의 양이 너무 적기 때문에, 잠열재가 균일하지 않은 경우 이 채취한 시료가 잠열 축열재 전체를 대표한다고 할 수 없기 때문이다. 또한 밀폐된 시료의 반복실험에서 시료를 채취한다고 해도 밀폐되어 있던 시료가 공기에 노출되기 때문에 공기와의 반응이 있는 경우 성분이 변할 수 있다. 또한 장비를 보유하고 있지 않은 실험실은 측정 비용과 시일이 많이 요구되는 단점도 가지고 있다.

1.2 시차열분석법 (Differential Thermal Analysis ; DTA)

DTA는 시료물질과 기준물질을 조절된 온도 프로그램하에서 가열하면서 이 두 물질의 온도차이를 온도함수로 측정하는 방법이다. 보통 온도 프로그램은 시료와 기준물질을 시료의 온도의 시간에 대해서 직선적으로 증가하게 가열하도록 되어 있다.

Fig. 4는 전형적인 시차열분석기의 구성도이다.[3] 시료 수 mg과 비활성 기준물질이 작은 알루미늄 접시에 각각 담겨져 있다. 이 알루미늄 접시는 전기로 속의 시료 열전대와 기준 열전대 위에 위치해 있다. 기준물질은 알루미나, 탄화규소, 또는 유리구슬과 같은 비활성 물질이다.

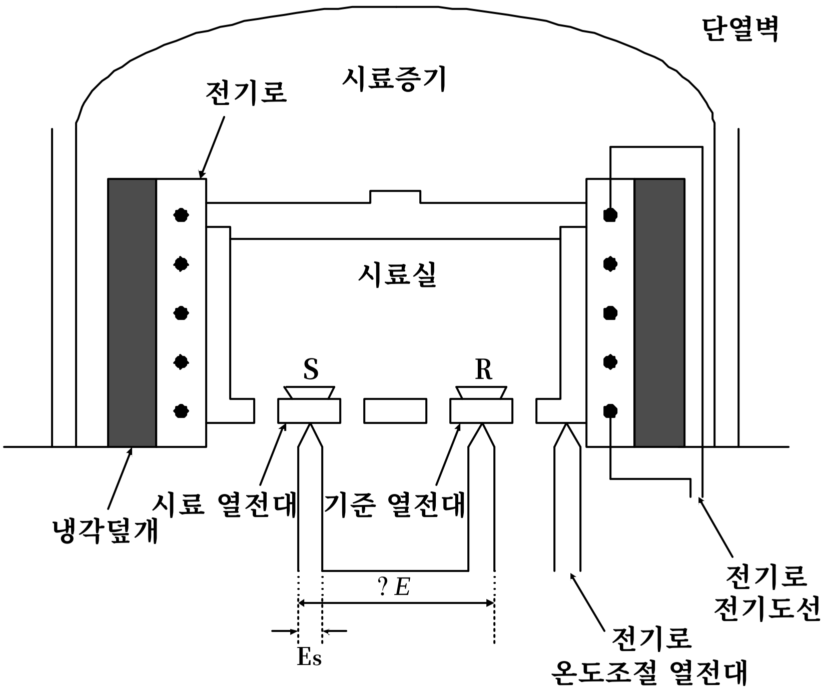


Fig. 4 The constitution of basic DTA system.

시차열분석법이 시차주사열량법의 근본적인 차이는 시차주사열량법은 에너지 차이를 측정하는 것이고, 반면에 시차열분석법은 온도차이를 기록하는 것이다.

DTA의 장점은 반응열의 변화뿐만 아니라 시료의 모양이 달라짐에 따라 열전달이 달라지고 비열에 의한 열용량의 변화를 기록할 수 있으므로 측정 조건을 바꾸면 여러가지 변화를 연구할 수 있다. 예를 들면 상변화, 유리전이, 결정화, 용융, 분해, 탈수, 산화 등의 변화를 온도의 함수로 아주 정확하게 나타낼 수 있다. 그러나 온도조절에 따른 시료조건이 재현성이 어려우며, 특히 시료채취, 조건설정, 온도측정의 약간의 차이가 결과에 미치는 영향은 매우 크다. 이때 재현성은 대체로 5% 이내이다. Fig. 5는 DTA의 결과를 나타낸다.

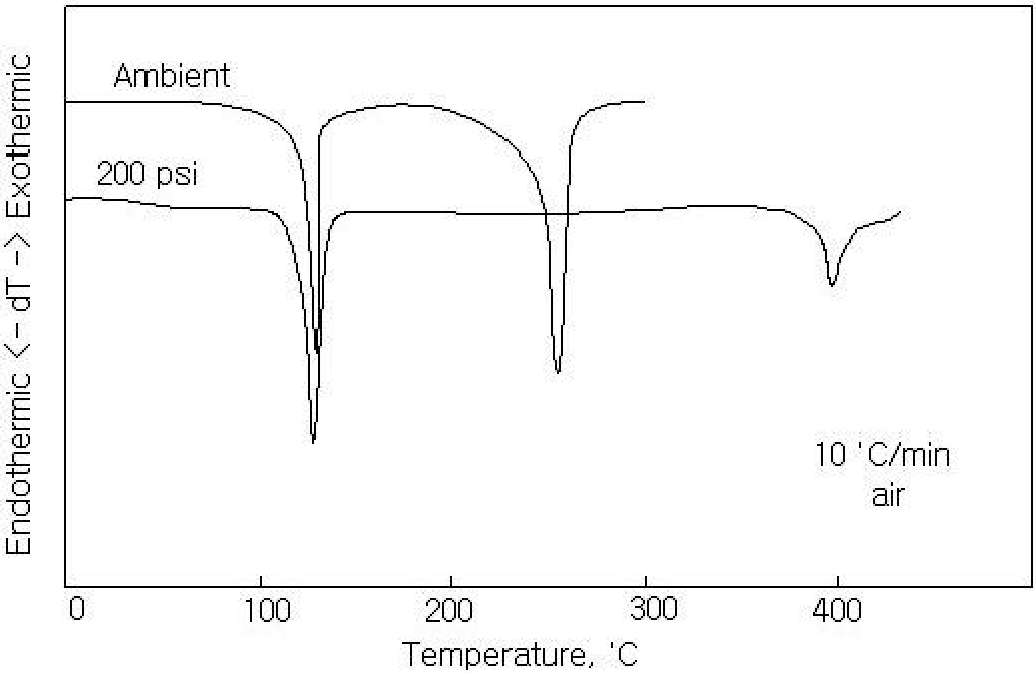


Fig. 5 Result of DTA.

1.3 열유속계를 이용하는 방법

일본에서 岩本 등은 열전대열(thermopile)의 원리를 이용한 열유속계(heat-flux meter)를 제작하여 캡슐 내에 충전된 잠열축열재의 잠열량을 측정하였다. 총 10개의 열전대열로 구성된 열유속계는 캡슐 내로 흡수되는 열유속을 평균하여 측정하도록 설계되었다(부록 참고). 열유속과 전압과의 관계를 확인하기 위해 2개의 항온조로 이루어진 실험장치를 구성하였다.

캡슐에 설치된 니크롬 박막히터에 전기를 가하여 열유속이 정상상태가 된 후 2℃씩 단계적으로 상승시켜 캡슐 내로 들어가는 열유속을 측정하였다. Fig. 6은 황산나트륨 10수화물($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)을 충전한 캡슐에 열유속계를 부착한 후, 항온조의 온도를 2℃씩 단계적으로 상승시키고 이 때 PCM이 흡수하는 열량을 측정한 것이

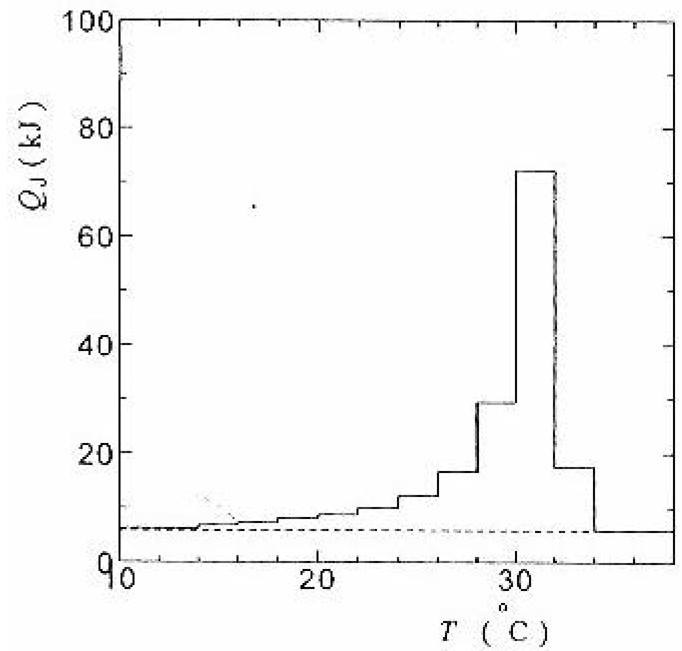


Fig. 6 The measurement methods of latent heat used as heat-flux meter.

다.

세로축에는 축열량을 나타내었으며, 34℃ 이상에서 축열량이 일정한 값을 보이는 것은 더이상 용해가 되지 않음을 의미한다. 따라서 8 kJ 이하의 부분(점선 아래부분)은 현열부분이고, 그 위부분은 잠열부분으로 간주하였다.

이 실험은 실험방법이 다소 번거롭고, 실험장치가 복잡해지는 단점을 가지고 있다. (이를 개선한 방법은 본 논문의 부록에서 취급하였다.)

제 2장 Modified T-history법

2.1 T-history법

전술한 바와 같이 여러 가지 물질이 혼합된 잠열재를 DSC나 DTA로 측정하는 데는 주의를 요한다. DSC나 DTA는 널리 알려진 잠열측정법으로서 보편화된 방식이지만, 시료로서 미량(1 ~ 10 mg)을 사용하므로 균일하게 혼합되어 있지 않을 경우 그 시료가 상변화 물질 전체를 대표한다고 볼 수 없다. 또한 DSC나 DTA는 측정방법도 복잡하고 비용도 많아 드는 단점도 가지고 있고, 밀폐캡슐 내의 PCM의 잠열을 측정하는 데 DSC나 DTA는 시료의 채취가 어려울 뿐 아니라 시료를 채취한 상태에서도 대기와의 반응이 있는 경우 시료의 성질이 변할 수 있다. 이와 같은 DSC나 DTA의 대안으로 제안된 것이 중국의 Zhang 등에 의해서 1999년에 발표된 방법으로 기준물질(보통 증류수)과 상변화 물질을 상전이 온도보다 높은 온도로 유지하다가 대기 중에 방열을 시키면서 시간에 따른 두 물질의 온도변화를 얻고 두 물질의 그래프로부터 집중용량법을 이용하여 잠열과 비열을 계산하는 방법이다. 이 방법은 미량의 샘플을 채취하지 않은 상태에서 측정이 가능하므로 밀폐된 용기 내에서 반복실험하는 경우 특히 편리하다.

2.1.1 T-history법의 원리

T-history법은 집중용량법을 적용할 수 있는 조건(Bi < 0.1) 하에서 시험관 속에 상변화 물질과 기준물질을 상변화 물질의 상전이 온도보다 높은 온도로 각각 유지시키다가 이를 동시에 대기 중으로 방열시키면서 온도를 연속적으로 측정한다. Fig. 7에 실험장치의 개략도를 보인다. 이러한 실험으로부터 Fig. 8 혹은 Fig. 9 및 Fig. 10과 같은 상변화 물질과 기준물질에 대한 2개의 T-history 곡선(시간의 온도변화 곡선) 을 얻고 이를 이용하여 잠열을 계산한다.

Fig. 8은 과냉각이 있는 PCM의 T-history 곡선으로 PCM의 상전이 온도 이상인 액상으로 유지한 후 대기 중에 방열하면 온도가 떨어지다가 과냉각이 해소되면서 응고가 시작된다. 응고과정이 진행되다가 응고가 완전히 완료되면 시료 전체가 고상이 되어 온도가 급격히 떨어짐을 알 수 있다. T-history법에서는 응고과정이 완료되는 지점을 과냉각 해소온도로 정의하였다. $? T_m (= T_m ? T_s)$은 과냉각 정도이다.

Fig. 9는 과냉각이 없는 PCM의 T-history 곡선으로 PCM의 상전이 온도 이상인 액상으로 유지한 후 대기 중에 방열하면 온도가 떨어지다가 과냉각이 없기 때문에 일정온도에서 잠열이 방출됨을 볼 수 있다. 응고과정이 완료되면 온도가 다시 급격히 떨어진다.

한편 Fig. 10은 기준물질의 T-history 곡선으로 상변화 구간이 없으므로 곡선이 지수적으로 감소됨을 알 수 있다.

T-history법은 T-history 곡선과 열량관계식을 이용하여 잠열 및 비열을 계산하는 방법이다.

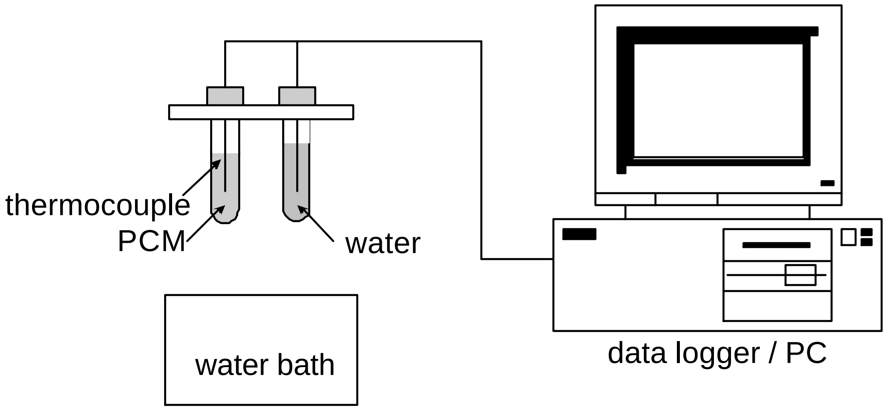


Fig. 7 Schematic diagram of experimental system.

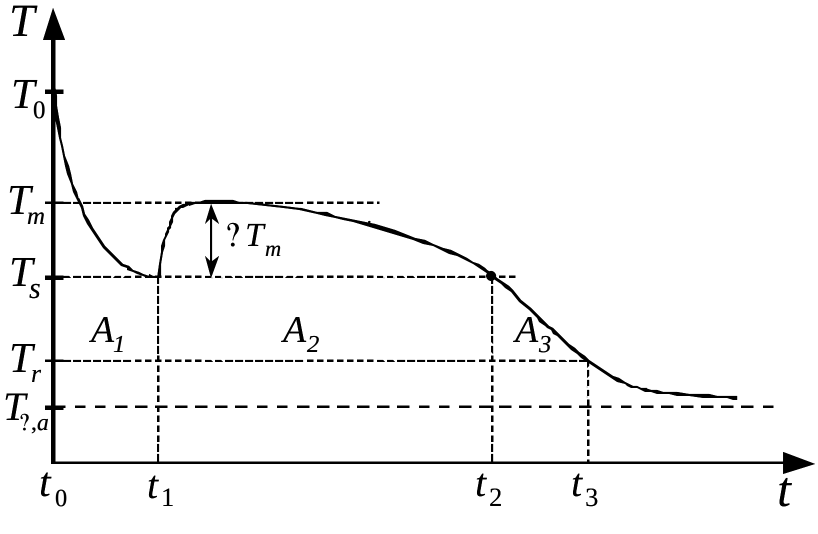


Fig. 8 A typical T-history curve of a PCM during a cooling process with supercooling.

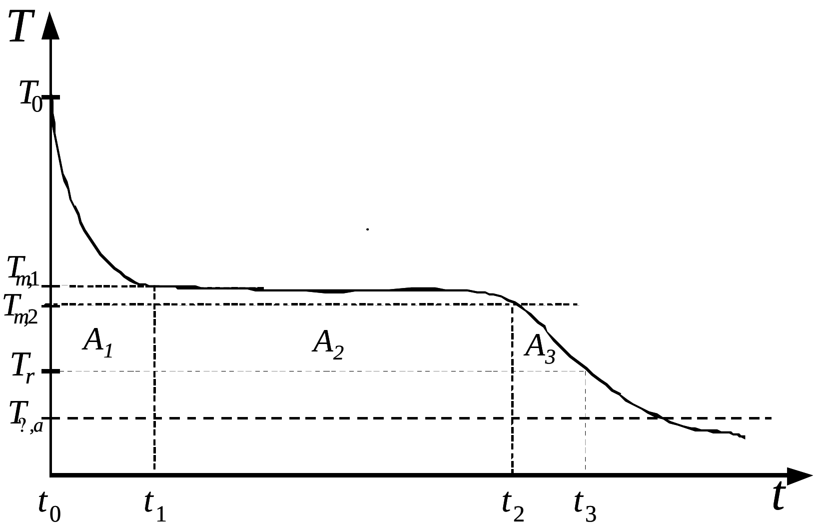


Fig. 9 A typical T-history curve of a PCM during a cooling process without supercooling.

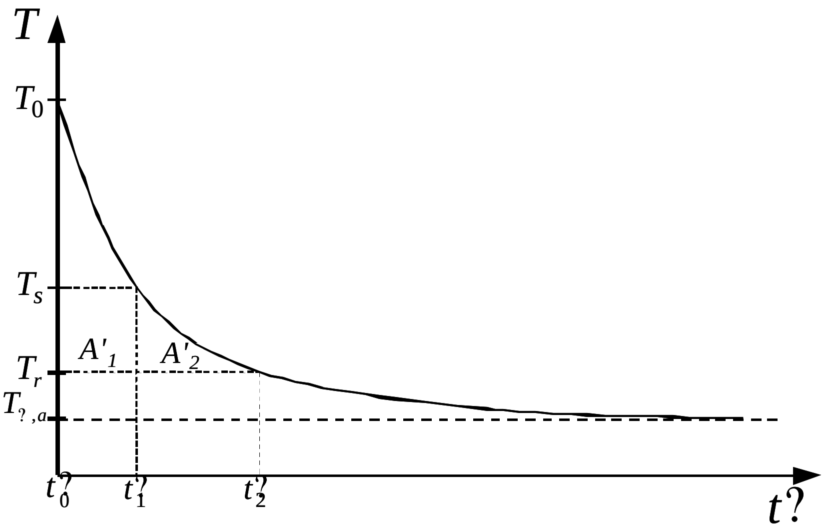


Fig. 10 A typical T-history curve of a water during a cooling process.

PCM의 T-history 곡선인 Fig. 8에서 액상 현열구간($t_0 \sim t_1$)에 대한 PCM의 방출 열량은

$$(m_t C_{p,t} + m_p C_{p,l})(T_0 - T_s) = h A_c A_1 \qquad (1)$$

여기서,

$A_1 = \int_{t_0}^{t_1} (T - T_{\infty,a}) dt$

m_t : 시험관의 질량

m_p : 상변화 물질의 질량

$C_{p,l}$: 상변화 물질의 액상 비열

$C_{p,t}$: 시험관의 비열

h : 대류 열전달계수

A_c : 시험관의 대류 열전달 면적

T_0 : 방열 시작온도

T_s : 과냉각 해소온도

상변화가 일어나는 잠열구간($t_1 \sim t_2$)에 대해서는

$$m_p H_m = h A_c A_2 \qquad (2)$$

$A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T - T_{\infty,a}) dt$

H_m : 상변화 물질의 잠열

이다.

잠열 방출이 끝난 후 고상 현열구간은

$$(m_t C_{p,t} \ ? \ m_p C_{p,s})(T_s \ ? \ T_r) \ ? \ hA_c A_3 \qquad (3)$$

$A_3 \ ? \ ?_{t_2}^{t_3}(T \ ?T_{?\ ,a})dt$

$C_{p,S}$: 상변화 물질의 고상비열

T_r : 실험 종료온도

이다.

동일한 방법으로 기준물질을 넣은 시험관을 대기 중에 방열시키면 Fig. 10과 같은 곡선을 얻을 수 있고 잠열이 없으므로 다음과 같은 식으로 정리할 수 있다.

$$(m_t C_{p,t} \ ? \ m_w C_{p,w})(T_0 \ ? \ T_s) \ ? \ hA_c A'_1 \qquad (4)$$

$$(m_t C_{p,t} \ ? \ m_p C_{p,w})(T_s \ ? \ T_r) \ ? \ hA_c A'_2 \qquad (5)$$

$A'_1 \ ? \ ?_{t'_0}^{t'_1}(T \ ?T_{?\ ,a})dt$

$A'_2 \ ? \ ?_{t'_1}^{t'_2}(T \ ?T_{?\ ,a})dt$

m_w : 기준물질(증류수)의 질량

$C_{p,w}$: 기준물질(증류수)의 비열

최종적으로 비열 및 잠열은 다음의 식으로 얻을 수 있다.

$$C_{p,s} ? \frac{m_w C_{p,w} ? m_t C_{p,t}}{m_p} \frac{A_3}{A'_2} ? \frac{m_t}{m_p} C_{p,t} \tag{6}$$

$$C_{p,l} ? \frac{m_w C_{p,w} ? m_t C_{p,t}}{m_p} \frac{A_1}{A'_1} ? \frac{m_t}{m_p} C_{p,t} \tag{7}$$

과냉각이 있는 잠열축열재의 잠열은 다음의 식이 된다.

$$H_m ? \frac{m_w C_{p,w} ? m_t C_{p,t}}{m_p} \frac{A_2}{A'_1} (T_0 ? T_s) \tag{8}$$

한편 과냉각이 없는 잠열축열재의 잠열은 다음의 식이 된다.

$$H_m ? \frac{m_w C_{p,w} ? m_t C_{p,t}}{m_p} \frac{A_2}{A'_1} (T_0 ? T_{m,1}) ? \frac{m_t C_{p,w} (T_{m,1} ? T_{m,2})}{m_p} \tag{9}$$

2.1.2 T-history법의 문제점

T-history법은 열적 물성치를 구하는데 편리한 방법이지만 앞서 지적한 바와 같이 해석상에 문제점을 가지고 있다. 즉, T-history법의 해석에서는 잠열구간과 고상 현열구간 사이의 구분을 과냉각 해소온도를 이용하였다. 이는 Fig. 8과 같이 $t_0 \sim t_1$ 구간이 액상 현열구간, $t_1 \sim t_2$ 구간이 잠열구간으로서 과냉각 해소온도 T_s 까지 하강하였을 때의 시간을 t_2 로 취한 것이다.

그러나 과냉각 해소온도와 잠열구간이 종료되는 온도와는 전혀 상관관계가 없으며, 더욱이 과냉각이란 물질의 고유한 성질이 아니라 용액의 부피, 순도, 냉각 속도, 용기 표면의 상태, 용액의 교반 여부에 따라 그 정도가 다르기 때문에 잠열재의 물성을 측정하기 위한 기준으로 사용하는 것은 타당하지 못하다.

또한 해석에서 PCM의 잠열 방출구간에서는 잠열만이 존재하는 것으로 간주하였으나, Fig. 8에서 보면 알 수 있듯이 $t_1 \sim t_2$ 의 잠열구간에서도 어느 정도의 온도변화가 있으며, 이에 따른 현열이 포함한다.

이외에도 식 (1)에 사용된 시험관의 질량은 시험관의 전체 질량이 아닌 PCM과 접하는 시험관의 질량만을 사용해야 한다. 역시 작은 요인이기는 하나 시험관의 대류 열전달면적도 상변화 과정에서 체적변화로 달라지므로 엄밀히는 이를 고려해야 한다.[4,5]

2.2 Modified T-history법

본 논문에서 제시하는 Modified T-history법은 원래의 T-history법과 실험방법은 거의 동일하나 해석법을 앞서 지적한 문제점을 포함하여 개선한 것이다. 실험방법은 Fig. 7에서 보인 것과 같이 PCM과 기준물질을 충전한 시험관들을 항온조에 넣은 후 시험관과 시험관 내부의 온도가 상전이 온도보다 높은 상태로 균일해지도록 한다. 그 후 이들 시험관을 대기중에 노출시켜 시간에 따른 온도변화를 측정하면 원래의 T-history법과 마찬가지로 과냉각이 있는 경우 Fig. 11 및 Fig. 12와 같은 2개의 그래프를 얻을 수 있다.

Bi ($=hR/2k$, 여기서 R은 시험관의 반지름, k는 PCM의 열전도율, h는 시험관 외부의 대류 열전달계수) 수가 0.1보다 작으면, 시험관 내부의 온도분포는 균일하다고 가정할 수 있으며 집중용량법을 사용할 수 있다.

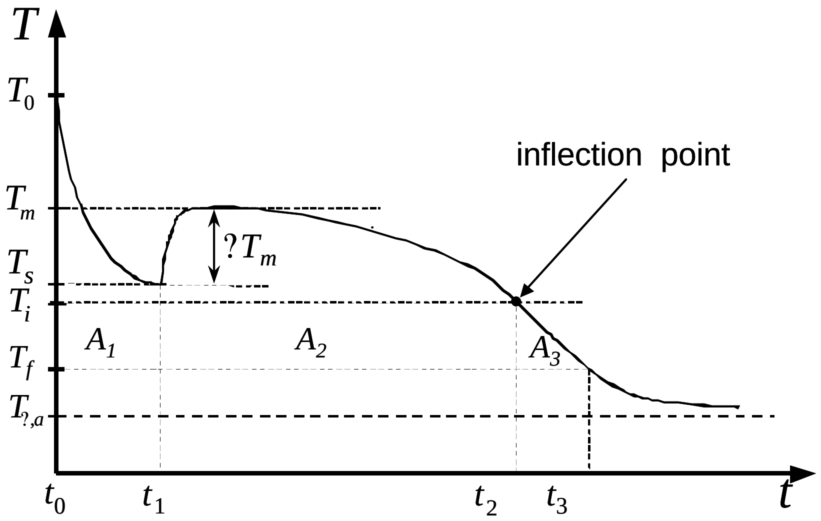


Fig. 11 A typical Modified T-history curve for PCM during a cooling process.

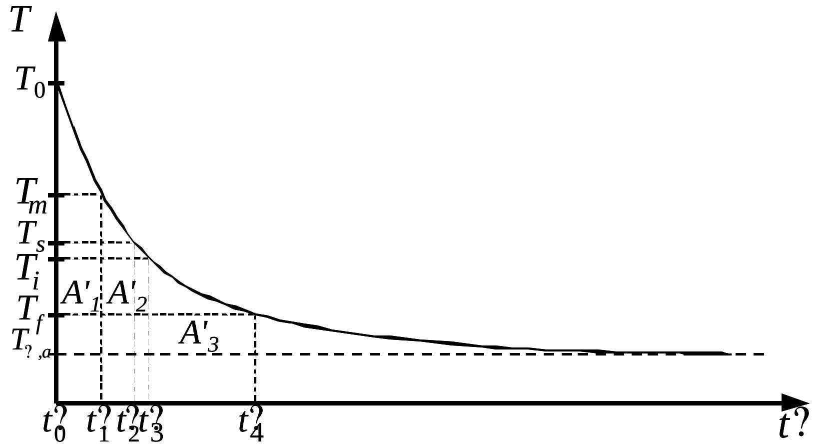


Fig. 12 A typical Modified T-history curve for pure water during a cooling process.

PCM이 과냉각현상을 가지고 있으면 액상 현열구간과 잠열구간 사이의 경계를 과냉각이 해소되는 지점(t_1)으로 볼 수 있다. 따라서 PCM의 액상 현열구간($t_0 \sim t_1$)에서는 원래의 T-history법의 식 (1)과 외관상 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(m_{t,p}C_{p,t} \ ? \ m_pC_{p,l})(T_0 \ ? \ T_s) \ ? \ hA_cA_1 \qquad (10)$$

여기서,

$A_1 \ ? \ ?_{t_0}^{t_1}(T \ ?T_{?,a})dt$

m_p : PCM의 질량

$m_{t,p}$: PCM과 접하는 부분의 시험관의 질량

$C_{p,l}$: 액상PCM의 비열

$C_{p,t}$: 시험관의 비열

A_c : PCM이 채워진 부분의 시험관의 대류열전달 면적

T : PCM의 온도,

$T_{?,a}$: 대기의 온도 혹은 항온조의 온도

으로서 $m_{t,p}$나 A_c의 정의와 다소 차이가 있다.

본 논문에서 제시하는 잠열구간과 고상 현열구간의 경계(t_2)는 $t_1 \sim t_2$인 구간에서 PCM에 대한 T-history 곡선의 1차도함수가 극값을 갖는 지점(즉, T-history법의

변곡점)을 t_2로 취하는 것이다. 이는 집중용량법을 적용할 수 있는 경우 현열구간에서의 온도가 $e^{?t/?}$로 감소하는데 비해 잠열구간에서의 온도는 다른 형태로서 비교적 완만하게 감소하기 때문이다.

잠열구간에서 PCM의 잠열 H_m에 대해 다음의 식을 얻을 수 있다, 이때 잠열구간에서의 비열은 고상비열과 액상비열의 평균값으로 가정하였다. 또한 원래의 T-history법에서는 고려하지 않은, 상변화시 온도변화에 따른 현열 및 시험관의 현열을 포함시켰다.

$$? m_{t,p} C_{p,t} \; ? \; m_p \frac{C_{p,l} \; ? \; C_{p,s}}{2} ? (T_m \; ? \; T_i) \; ? \; m_p H_m \; ? \; h A_c A_2 \qquad (11)$$

여기서,

$A_2 \; ? \; ?_{t_1}^{t_2} (T \; ? T_{?,a}) dt$

H_m : PCM의 잠열

$C_{p,s}$: 고상PCM의 비열

T_i : T-history 곡선의 변곡점 온도

이다.

유사한 방법으로 PCM의 고상 현열구간($t_2 \sim t_3$)에서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(m_{t,p}C_{p,t}\ ?\ m_p C_{p,l})(T_i\ ?\ T_f)\ ?\ hA_c A_3 \qquad (12)$$

여기서,

$A_3\ ?\ ?_{t_2}^{t_3}(T\ ?T_{?\ ,a})dt$

T_f : 실험 종료온도($T_{?\ ,a}\ ?\ T_f\ ?\ T_i$)

이다.

또한, PCM과 마찬가지로 기준물질(증류수)에 대한 T-history 곡선으로부터 다음의 식들을 얻을 수 있다. 이 경우에는 잠열이 없으므로 현열구간에 대한 식들로 이루어진다.

$$(m_{t,w}C_{p,t}\ ?\ m_w C_{p,w})(T_0\ ?\ T_s)\ ?\ hA'_c\ A'_1 \qquad (13)$$

$$(m_{t,w}C_{p,t}\ ?\ m_w C_{p,w})(T_m\ ?\ T_i)\ ?\ hA'_c\ A'_2 \qquad (14)$$

$$(m_{t,w}C_{p,t}\ ?\ m_w C_{p,w})(T_i\ ?\ T_f)\ ?\ hA'_c\ A'_3 \qquad (15)$$

여기서,

$A'_1\ ?\ ?_{t'_0}^{t'_2}(T\ ?T_{?\ ,a})dt$

$A'_2\ ?\ ?_{t'_1}^{t'_3}(T\ ?T_{?\ ,a})dt$

$A'_3\ ?\ ?_{t'_3}^{t'_4}(T\ ?T_{?\ ,a})dt$

m_w : 기준물질(증류수)의 질량

$C_{p,w}$: 기준물질의 비열

$m_{t,w}$: 기준물질과 접하는 부분의 시험관의 질량

A'_c : 기준물질과 접하는 시험관의 대류열전달 면적

이다.

이상의 식들로 최종적으로 다음의 액상비열, 고상비열 및 잠열에 대한 식들이 유도된다.

$$C_{p,l} \; ? \; \frac{m_{t,w}C_{p,t} \; ? \; m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A'_c} \frac{A_1}{A'_1} \; ? \; \frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} \qquad (16)$$

$$C_{p,s} \; ? \; \frac{m_{t,w}C_{p,t} \; ? \; m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A'_c} \frac{A_3}{A'_3} \; ? \; \frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} \qquad (17)$$

$$H_m \; ? \; \frac{m_{t,w}C_{p,t} \; ? \; m_w C_{p,w}}{m_p} \frac{A_c}{A'_c} \frac{A_2}{A'_2} (T_m \; ? \; T_i) \; ? \; ?\frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} \; ? \; \frac{C_{p,l} \; ? \; C_{p,s}}{2} ?(T_m \; ? \; T_i) \qquad (18)$$

제 3장 실 험

3.1 과냉각이 있는 시료

PCM이 과냉각 현상을 가지고 있으면 액상 현열구간과 잠열구간 사이의 경계를 과냉각이 해소되는 지점으로 볼 수 있다(물론 그 이전의 임의의 점을 경계로 취해도 상관없다). 앞서 논한 바와 같이 잠열구간의 종료점은 과냉각의 해소온도가 아닌 T-history 곡선의 변곡점으로 구하였다. 또한 잠열구간에서 PCM의 상변화시 온도변화에 따른 현열 및 시험관의 현열을 포함시켰고 비열은 고상비열과 액상비열의 평균값으로 가정하였다.

시료는 상변화 온도가 58℃로서 상온보다 높고 과냉각 해소온도가 거의 일정하며, 반복사용에도 상분리현상이 심하지 않은 초산염($CH_3COONa?3H_2O$)을 사용하였다. 시료의 온도는 예비실험을 통해 길이방향으로 거의 영향이 없음을 확인한 후 시험관의 중앙부에 열전대를 1개소 설치하여 측정하였다. 초산염의 열전도율은 고상에서 0.6 W/m·K이며, 대기중에 수직으로 위치한 시험관 표면(자연대류가 지배적)의 열전달계수는 상변화온도 근방에서 4 $W/m^2 \cdot K$ 정도이다. 대기 조건하에서 Bi<0.1을 만족할 수 있도록 반지름이 0.5 cm인 파이렉스(열전도율 : 1.4 W/m·K)시험관을 사용하였다. 또한 시험관 양끝의 영향을 줄이기 위해 시험관의 길이가 직경의 10배를 충분히 넘는 20 cm의 것을 선정하였다. 실험실의 온도변화는 거의 없는 상태로, 기류의 속도는 0.1 m/s 이하가 되도록 유지하였다.

실험결과 얻어진 곡선은 Fig. 13 및 Fig. 14이다. Fig. 15는 잠열구간과 고상 현열구간과의 경계를 결정하는 방법을 보인 그림으로 T-history 곡선의 변곡점을 찾기

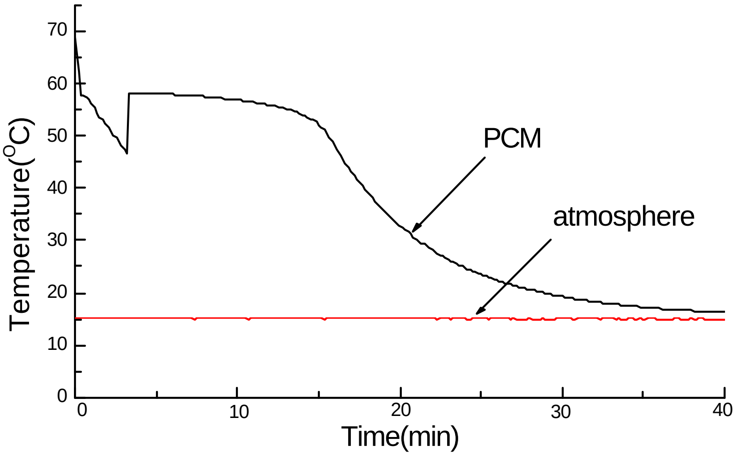


Fig. 13 T-history curve for PCM using $CH_3COONa?3H_2O$ as sample.

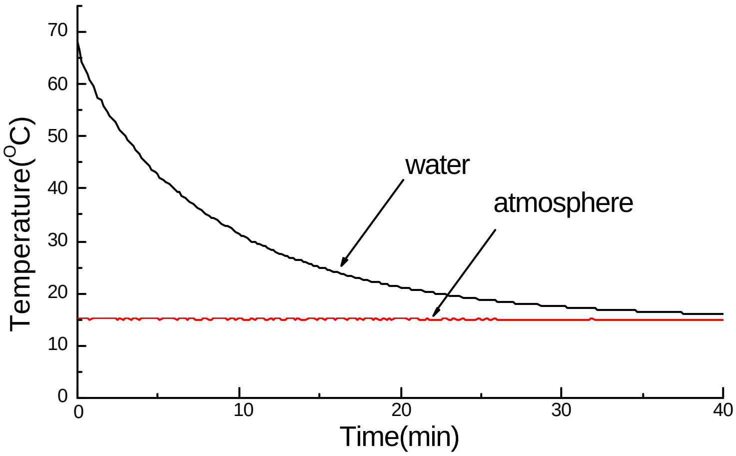


Fig. 14 T-history curve for pure water as sample.

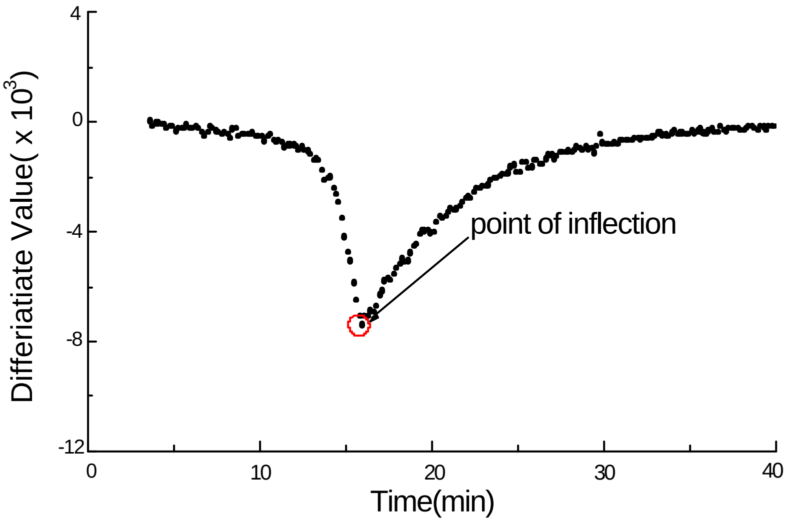


Fig. 15 First derivative curve of Fig. 13 to search a point of inflection.

Table 1 The fusion of heat and specific heat of $CH_3COONa?3H_2O$

Sample	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	H_m
1	2.86	2.17	262
2	3.35	2.19	242
3	3.71	2.42	237
4	4.29	2.29	242
5	3.93	2.44	240
6	4.29	2.22	244
Average	3.74 ? 0.59	2.26 ? 0.13	245 ? 9
DSC	-	-	253
Reference value[6]	3.05	-	226
Reference value[7]	3.68	2.11	263

위해 T-history 곡선의 1차 도함수가 극값을 갖는 지점을 수치미분을 통하여 구한 것이다.

Table 1에 실험결과를 정리하였다. 총 6회의 실험을 수행하였으며, 잠열은 245 ? 9 [kJ/kg]로 동일한 시료를 DSC로 측정한 결과 253 [kJ/kg]에 비해 3.2% 작은 값을 보였다. 오차신뢰구간은 95%이다.

참고로 문헌값을 같이 소개하였으나 측정방법과 다소의 성분차이에 따라 226 ~ 263 [kJ/kg]으로 Modified T-history법 및 DSC 결과와는 차이가 있음을 알 수 있다.

3.2 과냉각이 없는 시료

과냉각이 없는 시료의 경우, 잠열방출 시작온도를 구하는데도 주의가 요구된다. 액상 현열구간과 잠열을 포함한 냉각과정의 방열 곡선의 형태가 서로 다른 양상을 보인다. Fig. 16과 Fig. 17에 과냉각이 없는 시료의 T-history 곡선을 나타낸다. Fig. 19에서 나타낸 바와 같이 두 개의 변곡점을 구할 수 있다. 이 경우, Modified T-history법은 실험방법은 과냉각이 있는 경우와 같으나, 해석방법에서 차이가 있다.

과냉각이 없는 시료의 경우, 액상 현열구간과 잠열을 포함한 냉각과정의 방열 곡선의 형태가 서로 다른 양상을 보이므로 액상 현열구간과 잠열구간의 구분을 T-history 곡선이 극값을 갖는 지점으로 설정하였다. ①은 액상 현열구간과 잠열구간과의 구분이며, ②는 잠열구간과 고상 현열구간과의 구분이다. 해석과정에서 달라지

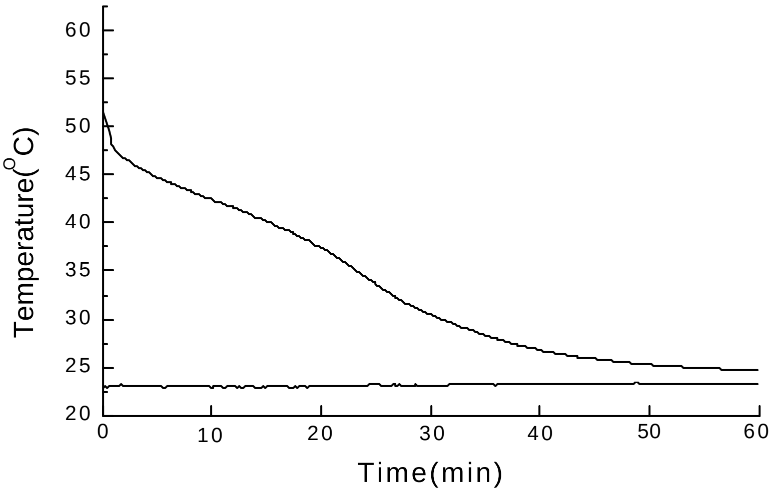


Fig. 16 A Modified T-history curve for Paraffin during a cooling process.

는 것은 과냉각이 존재하지 않으므로 과냉각 해소온도와 용융온도(T_s ? T_m)**는 같다**.

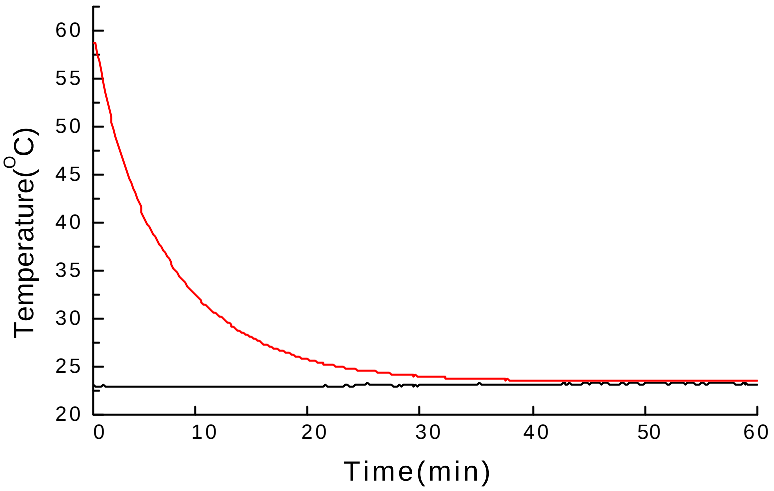


Fig. 17 A Modified T-history curve for pure water during a cooling process.

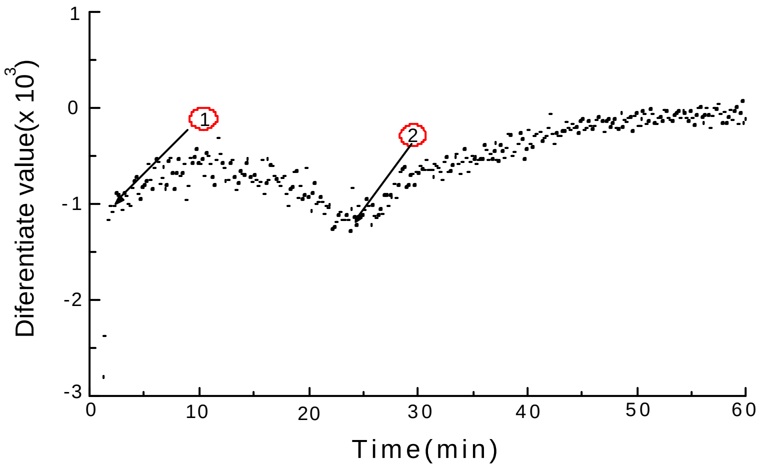


Fig. 18 First derivative curve of Fig. 16 to search a point of inflection.

Table 2 The fusion of heat and specific heat of paraffin

Sample	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	H_m
1	1.89	5.50	141
2	2.83	5.09	127
3	1.79	5.96	126
4	2.35	4.75	143
5	2.50	4.88	138
6	1.75	4.49	132
Average	2.19 ? 0.19	5.11 ? 0.56	135 ? 8
DSC	-	-	130
Reference value[8]	-	-	156.8

이를 제외한 해석과정은 과냉각이 있는 시료의 경우와 같다. 시료는 상변화온도가 44℃로 상온보다 높은 파라핀을 사용하였으며, Fig. 16의 T-history 곡선에서 과냉각이 없이 상변화가 일어남을 알 수 있다.

측정은 6회하였고, 오차신뢰구간은 95%이다. 측정된 잠열은 135 ? 8 [kJ/kg]로 DSC 결과 130 [kJ/kg]과 측정된 시료의 잠열량은 3.8 %의 큰값을 보였다.

3.3 과냉각이 작은 시료

T-history법은 과냉각이 작은 경우 열적 물성치를 구하는데 문제점이 있다. Fig. 19에서 나타낸 바와 같이 라울릭산(Lauric acid)은 융점이 42℃이고, 과냉각이 1.5℃이다.(원으로 표시).

과냉각 해소온도를 잠열방출 종료온도로 사용하는 T-history법으로 열적 물성치를 구한다면 잠열구간이 거의 없으므로 잠열은 거의 측정될 수 없다. 그러나 Modified T-history법은 잠열 및 비열을 과냉각 정도에 상관없이 측정할 수 있다. Fig. 19과 Fig. 20에 측정된 T-history 곡선을 보여준다. Fig. 21에서 과냉각이 있는 시료에서와 같이 잠열방출 종료온도는 T-history 곡선의 변곡점으로 구하였다. Modified T-history법으로 구한 물성치를 Table 3에 나타내었으며, 6번의 실험을 하였고,. 오차 신뢰구간은 95%이다.

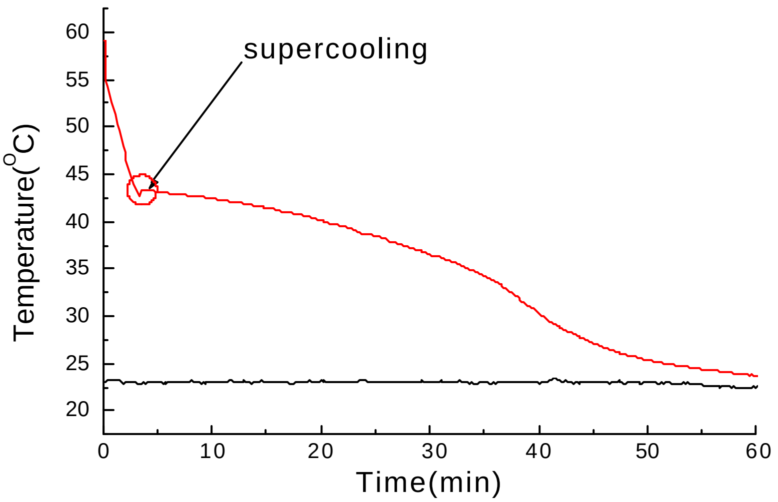


Fig. 19 A Modified T-history curve for Lauric acid during a cooling process.

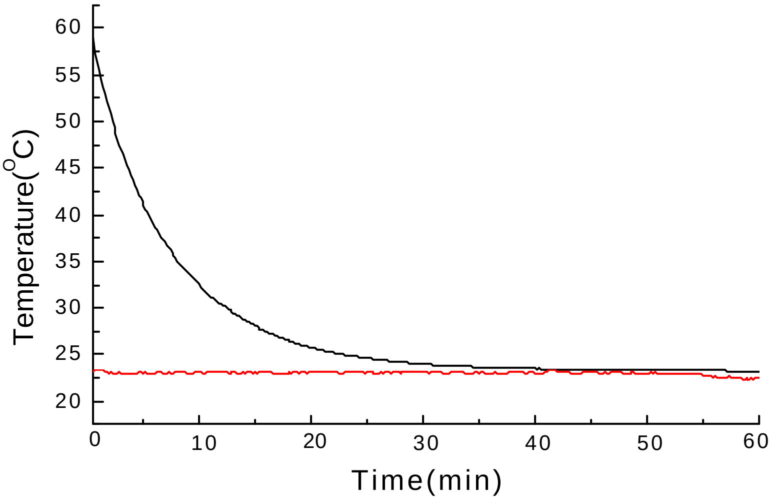


Fig. 20 A Modified T-history curve for pure water during a cooling process.

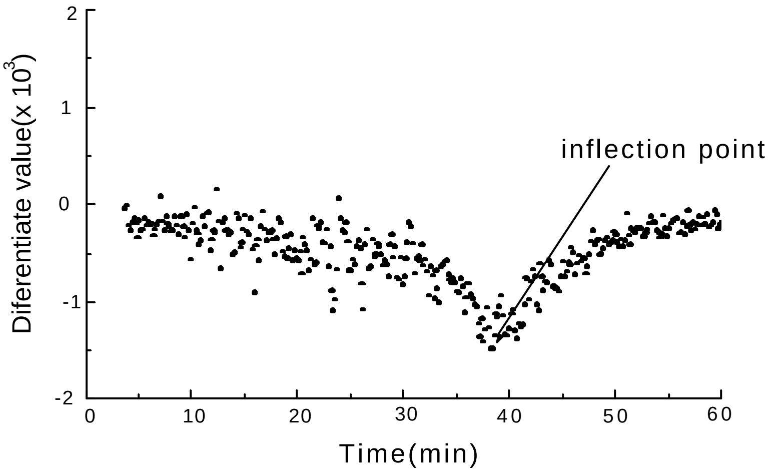


Fig. 21 First derivative curve of Fig. 19 to search a point of inflection.

Table 3 The fusion of heat and specific heat of Lauric acid

Sample	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	H_m
1	2.16	3.01	171
2	2.10	1.98	191
3	1.93	2.50	192
4	2.45	3.70	186
5	2.16	2.81	197
6	2.17	2.85	184
Average	2.14 ? 0.46	2.81 ? 0.60	186 ? 10
DSC	-	-	179
Reference value[8]			177
Reference value[9]	2.38	1.80	183

측정된 잠열은 186±10 [kJ/kg]으로 같은 시료의 DSC 결과인 179 [kJ/kg]과는 3.9% 큰 값을 보였다.

3.4 저온의 융점을 가진 시료

상변화온도가 상온보다 낮은 저온의 융점을 가지는 상변화 물질의 열적 물성치를 구해보았다. 시료는 융점이 0℃인 증류수를 선택하였고, 기준물질은 에틸렌글리콜을 사용하였다. 항온조의 온도를 -10℃로 유지시킨 후 기준물질과 시료물질을 대기중에 동시에 방열시켰다. 실험에 사용한 에틸렌글리콜은 융점이 -11.5℃이므로 -10℃에서 액체상태로서 현열만을 방열하기 때문에 기준물질로 선택하였다. Fig. 22에 시료인 증류수의 T-history 곡선을, Fig. 23은 기준물질인 에틸렌글리콜의 T-history 곡선이다. Fig. 24는 잠열구간의 경계로서 증류수의 1차미분 곡선을 나타내고 있다. 증류수의 T-history 곡선을 보면 상온 이상의 융점을 가진 시료의 T-history 곡선과 반대 양상을 보이나, 단순한 반대 양상이 아니므로 주의를 요한다. 즉 Fig. 24에서는 초산염과 같은 과냉각 현상이 없으므로, 잠열구간의 시작과 종료구간을 모두 변곡점을 통하여 구해야 한다. 특히 얼음의 경우에는 녹으면서 부력에 의해 얼음이 표면으로 뜨게 되므로 정확한 잠열의 측정에 더욱 어려움을 준다. 따라서 본 논문에서는 시험관의 중심에 열전대가 설치된 스테인리스 세관을 심어서 그 세관을 중심으로 얼음이 부상하지 않도록 하였다. 길이방향으로 온도차가 있으므로 시험관(반지름 6 mm)의 상부, 중부, 하부의 세부분에 열전대를 설치하고 이들의 평균값으로 시료의 잠열을 구하였다.

동일한 시료를 대상으로 실험은 6회 측정하였으며, Table 4에 결과를 정리하였다.

오차 신뢰구간은 95%이고, 측정된 잠열은 327±12 [kJ/kg]으로 문헌값 335 [kJ/kg]과는 2.4% 작은 값을 보였다. 그러나 용융이 시험관 벽부터 중심부로 진행되면서 반경방향으로 온도 분포가 전재하게 되며, 이에 따라 원래 T-history법에

도

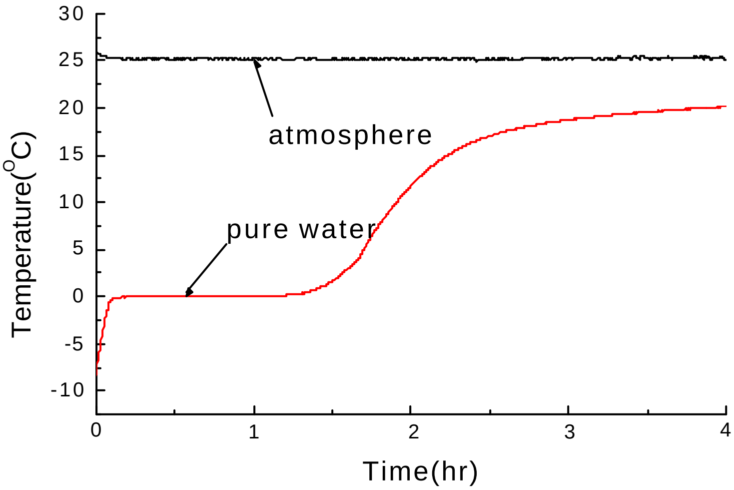


Fig. 22 T-history curve for pure water as test material.

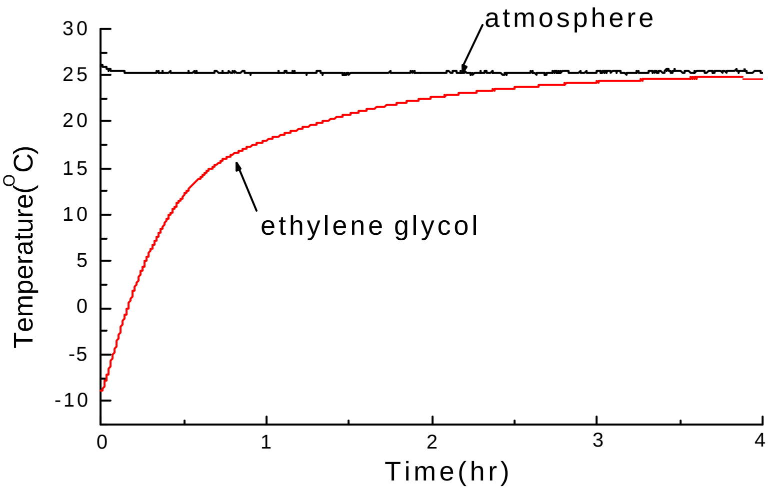


Fig. 23 T-history curve for ethylene glycol as reference material.

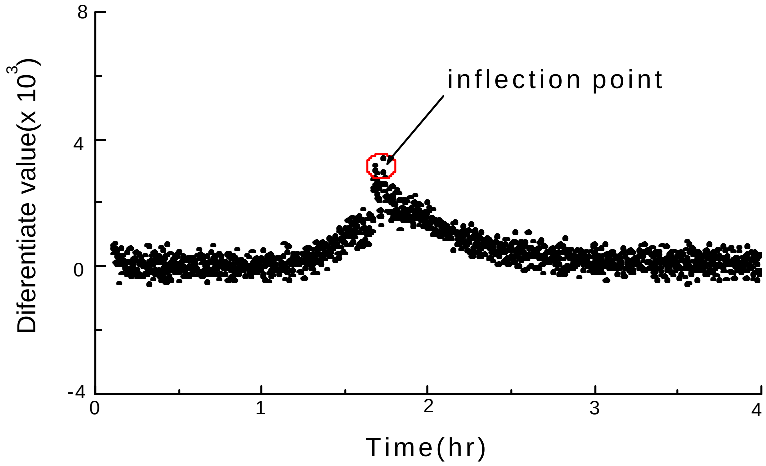


Fig. 24 First derivative curve of Fig. 22 to search a point of inflection.

Table 4 The fusion of heat and specific heat of pure water

Sample	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	H_m
1	4.39	1.56	316
2	3.99	1.54	323
3	4.55	1.31	320
4	4.90	1.55	319
5	4.76	2.42	335
6	4.89	2.33	346
Average	4.58 ? 0.37	1.79 ? 0.49	327 ? 12
Reference[10,11]	4.18	2.09	335

입된 집중용량법을 그대로 적용하기에는 오차가 커질 것으로 예상된다. 즉 같은 단면에서도 측정위치에 따라 온도 편차가 존재하며, 이는 잠열량 계산에 적지 않은 영향을 미치게 되기 때문이다. 따라서 이에 대한 해석적인 접근 등을 통해 측정정도를 높일 수 있는 방안이 강구되어야 할 것이다. 그러나 단순히 축열재의 반복실험을 통한 잠열량의 감소 등을 파악하는 것이 주목적이라면 현재의 방법으로도 충분히 그 목적을 달성할 수 있을 것으로 판단된다.

3.5 변곡점 선정의 영향

Modified T-history법에서는 잠열 방출 종료온도를 T-history 곡선의 변곡점으로 구하였다. 그러나 변곡점은 시료에 따라 구별이 쉬운 경우도 있고 그렇지 않은 경우도 있다. 따라서 본 논문에서는 변곡점의 온도에 따른 고상비열 및 잠열량의 변화를 분석하여 해보았다. 대상시료로서 초산염을 사용하여 6회 실험결과를 기초로 분석한 결과를 Table 5에 나타내었다. 분석결과, 잠열방출 종료온도를 변곡점에서 ±1℃ 씩 변화시켜 물성치를 계산한 결과 고상비열은 0.4 ~ 4.5 %/℃, 잠열량은 0.4 ~ 3.1 %/℃로 민감도가 작음을 알 수 있다. 따라서 변곡점을 정확히 찾아내기가 곤란한 시료의 경우에도 변곡점이라고 생각되는 곳과 인접한 점을 선택하는 것으로 비교적 정확한 열적 물성치를 획득할 수 있다.

Table 5 Comparison of results according to the inflection point

Sample	$C_{p,s}$ ± sensitivity (%/℃)	H_m ± sensitivity (%/℃)
1	2.15 ? 2.0	262 ? 3.1
2	2.22 ? 2.6	241 ? 2.5
3	2.33 ? 0.7	242 ? 0.5
4	2.45 ? 0.4	237 ? 0.6
5	2.48 ? 4.7	240 ? 0.4
6	2.16 ? 0.9	232 ? 1.5

3.6 시료에 따른 잠열량의 영향

본 논문에서는 시료에 따른 열적 물성치의 변화를 알아보았다. 실험은 한 개의 시료를 가지고 6번 반복실험 한 것이 아니라 여러 개의 시료로 실험한 것이다. 따라서 시료에 따른 잠열의 영향을 알아보기 위해 반복수가 같지 않은 일원배치법으로 분산분석하였다. 유의수준은 5%이고, 검정결과는 Table 6에 나타내었다.

검정통계량 $F_0(?\, V_A / V_E)$ 의 값이 기각치 보다 작으므로 시료에 따른 잠열량의 차가 없음을 의미한다.[12] Table 6에서 초산염의 경우 검정통계량(F_o)은 유의수준 5%에서 0.48이고, 기각치는 19.16임을 알 수 있다. 따라서 시료간에 수준간의 차가 없음을 알 수 있다.

또한, 파라핀, 라울릭산, 물의 경우도 마찬가지로 수준간의 차가 없다. 따라서 시료에 따른 잠열의 영향은 없다고 할 수 있다.

Table 6 Results of one-way factorial design

Sample	F_0	Rejection value
$CH_3COONa?3H_2O$	0.48	19.16
Paraffin	0.83	225
Lauric acid	1.97	19
Pure water	1.06	225

3.7 실험 종료온도 선정에 따른 영향

Modified T-history법에서는 실험 종료온도 T_f 를 대기온도 $T_{?,a}$ 와 변곡점 온도 T_i (T-history법의 경우 과냉각 해소온도 T_s) 사이의 값이라고 정의를 내렸다. 본 논문에서는 T_f 를 변화시키며 $C_{p,s}$ 및 H_m 을 해석하였다.

시료로서 초산염($CH_3COONa?3H_2O$)을 사용하였으며, 실험 종료온도를 대기온도와 변곡점 온도 T_i 사이의 20 ~ 25℃까지 1℃씩 변화시키면서 6번 실행하였으며, 4개의 시료를 가지고 해석하였다. 오차신뢰구간은 95%이다.

Table 7에 각 시료에 대해 $C_{p,s}$ 와 H_m 의 변화는 1% 정도 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 T_f 는 대기온도 $T_{?,a}$ 와 변곡점 온도 T_i 사이의 임의의 값을 결정해도 무방하다.

Table 7 Comparison of results according to the T_f

Sample	$C_{p,s}$	H_m
1	2.15 ? 0.02	262 ? 0.0
2	2.22 ? 0.02	241 ? 0.0
3	2.33 ? 0.03	242 ? 0.4
4	2.45 ? 0.02	237 ? 0.5
5	2.48 ? 0.03	240 ? 0.5
6	2.16 ? 0.02	232 ? 0.0

3.8 고상 현열구간에서 $C_{p,s}$와 H_m 의 변화

Modified T-history법에서 고상 현열구간은 T_i T_f 이다. 잠열구간과 고상 현열구간의 구분을 T-history 곡선의 변곡점으로 보았지만 고상 현열구간의 초기 부분에는 잠열이 포함되어 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 고상 현열구간을 나누어서 잠열 및 고상비열을 측정함으로서 잠열의 포함정도를 해석하였다. 4개의 시료를 가지고 6번의 실험을 실행하였다.

실험 종료온도 T_f 는 20℃로 일정하게 두고, 구간을 T_f 25℃, 30℃, 35℃, 40℃, 그리고 변곡점 온도 T_i 로 나누어 해석하였다. 오차신뢰구간은 95%이다.

구간에 따른 $C_{p,s}$ 와 H_m 의 변화가 크다면 고상 현열구간에 잠열이 많이 포함되어 있을 것이다. 그러나 Table 8에서 구간에 따른 $C_{p,s}$ 와 H_m 의 변화가 1% 정도인 것을 알 수 있다.

따라서 고상 현열구간에 포함되어 있는 잠열의 양은 무시할만큼 작다.

Table 8 Comparison of results according to the section of the solid sensible heat

Sample	$C_{p,s}$	H_m
1	2.21 ? 0.03	261 ? 0.9
2	2.06 ? 0.12	242 ? 0.9
3	2.21 ? 0.08	237 ? 0.6
4	2.36 ? 0.07	243 ? 0.7
5	2.28 ? 0.12	241 ? 0.6
6	2.23 ? 0.10	232 ? 0.6

3.9 시험관 내 온도분포의 영향

T-history법에서는 Bi수가 0.1 이하이면, 집중용량법을 만족시키므로 시험관내 시료의 온도가 일정하다고 가정하였다. 본 논문에서는 집중용량법을 만족시키는 시험관내 시료의 길이방향과 반경방향의 온도를 측정하여 집중용량법을 만족하는지를 분석하였다.

시료는 초산염을 대상으로 실험하였다. 초산염의 열전도율은 고상에서 0.6 W/m·K이며, 대기중에 수직으로 위치한 시험관 표면(자연대류가 지배적)의 열전달계수는 4 $W/m^2 \cdot K$ 정도이다. 대기조건하에서 Bi<0.1을 만족할 수 있도록 반지름이 0.8 cm인 PE pipe(열전도율 : 0.52 W/m·K)를 사용하였다. 또한 시험관 양끝의 영향을 줄이기 위해 시험관의 길이가 직경의 10배를 충분히 넘는 25 cm의 것을 선정

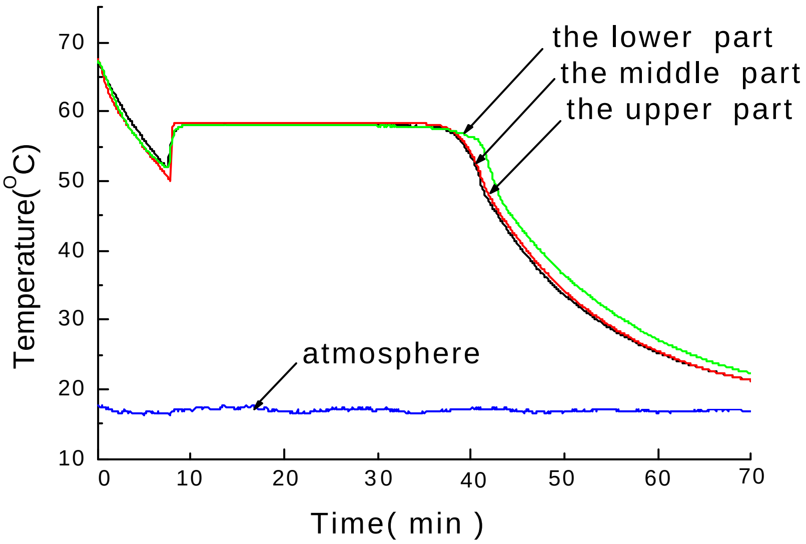


Fig. 25 The perpendicular variation of temperature for a $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.

하였다.

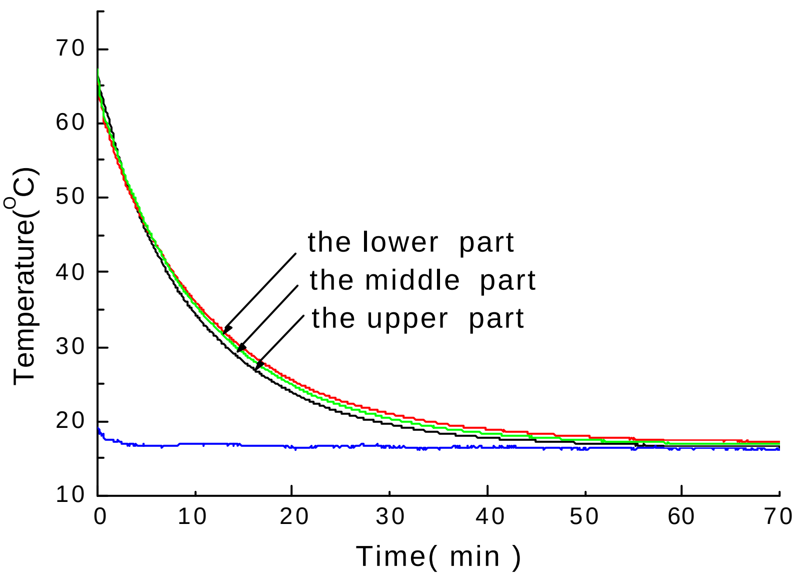


Fig. 26 The perpendicular variation of temperature for a pure water.

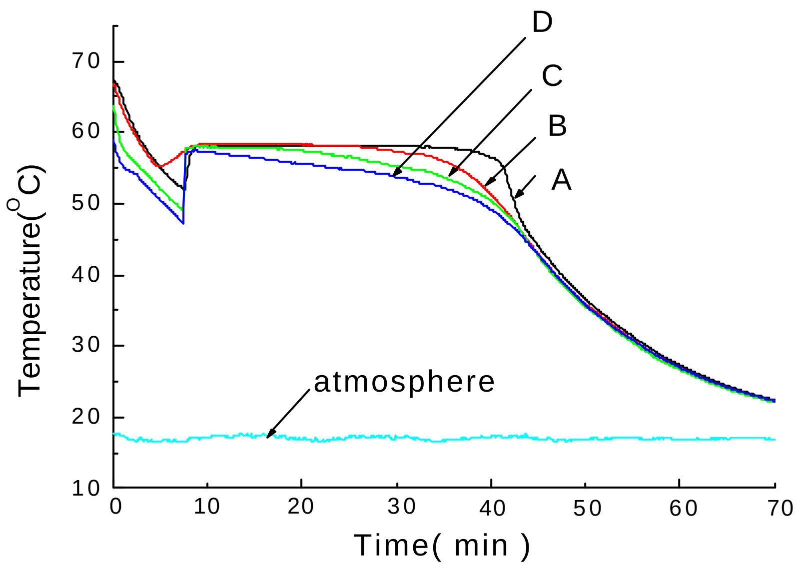


Fig. 27 The temperature variation of a radius direction for a $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.

실험실의 온도변화는 거의 없는 상태로 유지하였으며, 기류의 속도는 0.1 m/s 이하 가 되도록 유지하였다.

길이방향은 시료시험관의 상, 중, 하(3.5 cm, 10.5 cm, 17.5 cm)에 센서를 설치하여 온도를 측정하였다. 길이방향의 온도는 초산염과 기준물질(증류수)의 경우 차이가 거의 없음을 Fig. 25과 Fig. 26에 나타내었다. 그러나 반경방향으로 측정한 경우를 Fig. 27 및 Fig. 28에 나타내었다. 기준물질의 경우 온도차가 없는데 비해, 초산염의 경우 반경방향으로 온도차가 알 수 있었다. Fig. 27에서 A는 중심의 온도이고, B, C, D는 각각 중심에서 3 mm, 6 mm, 7 mm 지점의 온도이다. 특히 반경방향의 온도차는 상변화구간에 온도편차가 있고 고상 현열구간에서 다시 일정하였다. 이는 외부로 갈수록 대기와의 반응으로 온도가 빨리 떨어짐을 알 수 있다. 따라서 상이 변화하는 구간에서는 집중용량법을 만족하더라도 시험관내 시료의 온도차가 있음을 알 수 있었고, 이에 따른 영향을 고려해 주어야 한다.

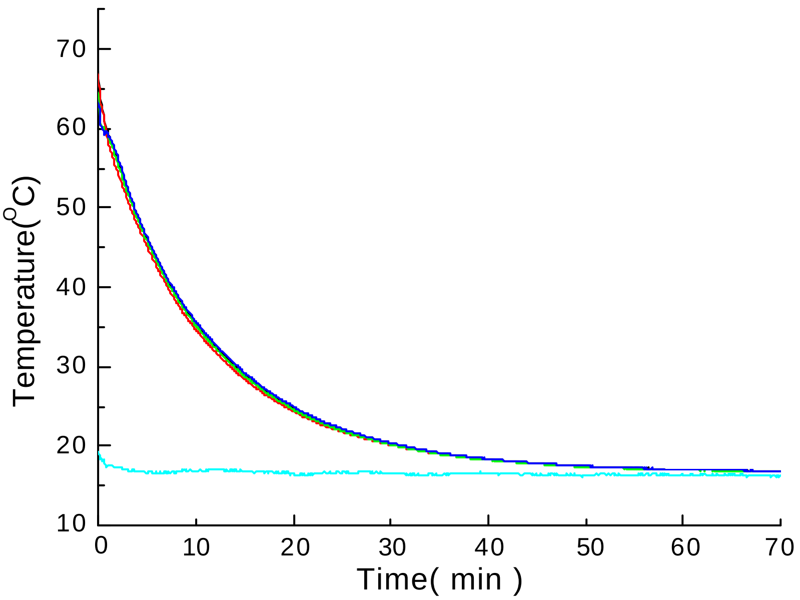


Fig. 28 The temperature variation of a radius direction for a pure water.

3.10 해석방법에 따른 영향

원래의 T-history법에서는 잠열구간의 온도가 일정한 것을 전제로 식이 전개되었으나, 망초 및 초산염을 대상으로 한 다수의 실험을 통하여 잠열구간에서도 정도의 차이는 있으나 온도가 떨어지는 것이 일반적이며, 일정온도를 유지하며 잠열을 방출하다가 현열구간이 되는 경우는 드물다. 이는 PCM에 따른 고유성질일 수도 있으며, 일부는 시험관 중심부와 외주부의 온도차에 의한 영향일 수도 있다.따라서 온도강하가 큰 경우 해석과정에서는 이 영향을 반드시 포함해야 하며, Table 9로부터 초산염의 경우 현열의 포함여부에 따라 계산된 잠열 H_m 의 값이 현격히 차이나는 것을 알 수 있다. 즉 원래의 T-history법과 잠열구간에 현열을 고려한 T-history법 (Analysis Ⅰ)의 차이가 40%로서, 초산염의 경우 T-history법의 주된 오차요인을 잠열구간에의 현열을 잠열에 포함시킨 것으로 볼 수 있다. Table 10에 용융온도와 잠열방출 종료온도의 차 $T_m ? T_i$ 를 나타내었으며, 이 값이 클수록 잠열 방출구간 내의 현열의 영향이 커지게 된다.

잠열을 수반하지 않는 냉각과정은 $T \sim e^{t/?}$ 의 형태로 지수식으로 감소하는데 비해 잠열이 방출되는 구간에서는 이와 다른 양상으로 보인다. 따라서 곡선의 곡률반경이 반대로 되는 변곡점을 잠열구간의 종료시점으로 보는 것이 충분한 타당성이 있다. Table 9에 원래의 T-history법에 의한 해석결과와 변곡점을 잠열구간으로 취한 해석결과를 비교해보면 4%로 예상외로 작은 차이가 나는데, 초산염의 경우 과냉각 해소온도와 변곡점의 평균온도차 $T_s ? T_i$ 는 3.3℃로서 $T_m ? T_i$ 보다 훨씬 작기 때문이다. 실제로는 이보다 더 큰 온도차이를 보이는 경우도 적지 않으므로, 물리적인 근거없이 과냉각 해소온도를 사용하는 것은 측정값의 신뢰성을 떨어뜨리는 요인이

Table 9 Comparison of results according to analysis methods

	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	H_m
T-history	3.41 ± 0.59	1.98 ± 0.45	408 ± 27
Modified T-history	3.77 ± 0.57	2.25 ± 0.24	245 ± 9
Analysis Ⅰ	3.74 ± 0.60	2.35 ± 0.20	236 ± 11
Analysis Ⅱ	3.40 ± 0.60	1.53 ± 0.44	423 ± 33
Reference value	3.05	-	226
Reference value	3.68	2.11	263
Value of DSC	-	-	253

Analysis Ⅰ : including the effect of sensible heat in the range of latent heat release

Analysis Ⅱ : using an inflection point in T-history method to determine the range of latent heat release

Table 10 Comparison of T_m, T_s, T_i and their differences

No.	T_m	T_s	T_i	T_m ? T_i	T_s ? T_i
1	58.1	46.6	43.8	14.3	2.8
2	57.8	48.2	46.8	11.0	1.4
3	58.1	48.3	42.5	15.6	5.8
4	58.0	48.3	41.1	16.9	7.2
5	57.9	47.2	44.4	13.5	2.8
6	58.1	45.3	45.7	12.4	-0.4
Average	58.0±0.1	47.3±1.3	44.1±2.2	14.0±2.2	3.3±2.9

됨을 확인할 수 있다.

한편 원래의 T-history법에서는 PCM 시험관과 기준물질 시험관의 전열면적을 같게 하였으나, 이 효과를 해석에 포함시키면 반드시 같을 필요는 없으며 오히려 고액 상변화 과정에서 발생하는 체적변화를 고려하면 같게 하는 것이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 전열면적을 임의로 취하고, 해석시에 체적팽창까지 고려할 수 있도록 함으로써 계측이 용이하도록 하였다. 그밖에 잠열구간 내의 시험관자체의 현열 등을 계산에 포함시켰으며 이 영향도 결코 작지 않은 6% 정도이다.

제 4장 결 론

본 연구에서는 시료를 채취하지 않고 직접 잠열과 비열을 측정하는 방법인 T-history법의 문제점을 해결한 Modified T-history법을 제시하였다. Modified T-history법은 잠열구간과 고상 현열구간의 경계의 임의성을 해결하기 위하여 과냉각이 해소되는 점이 아닌 변곡점을 선정하였고, 잠열구간에서 상변화시 온도변화에 의한 현열과 시험관의 현열을 고려하였다. 또한 시험관의 질량을 시험관 전체질량이 아닌 각각 상변화 물질과 기준물질이 차지하고 있는 면적만을 사용하여 정도 및 신뢰성을 높였다. 이를 이용하여 과냉각이 있는 시료, 과냉각이 작은 시료, 과냉각이 없는 시료 및 저온 시료 등 다양한 시료의 비열과 잠열을 측정하여 타당한 결과를 얻을 수 있었다.

측정방법의 정도를 높이기 위하여 실험 종료온도를 정의하여 T_i 와 $T_{?,a}$ 사이의 임의의 값을 설정해도 무방하다는 것을 알 수 있었으며, 고상 현열구간에 포함된 잠열량이 무시할만큼 작다는 것을 알 수 있었고, 실험과 관련하여 반복에 따른 영향을 반복수가 같지 않은 일원배치법을 통하여 분석한 결과, 유의수준 5%에서 수준간에 차이가 없음을 알 수 있었다.

그러나 잠열축열재의 특성에 따라 변곡점을 구분하기 힘든 경우가 존재하므로 보다 용이하게 찾을 수 있는 연구, Bi수가 큰 시험관 등에 대한 해석 및 이에 따른 정도분석 등이 향후 연구로 요구된다. 또한 용융과정에서 수반되는 반경방향의 온도 불균일과 관련되는 오차의 가능성에 대해서는 보다 세밀한 분석이 요구된다.

참고문헌

[1] Zhang, Y. and Jiang, Y., 1999, A simple method, the T-history method, of deter- mining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials, Measurement and Science Tech- nology, Vol. 10, pp. 201-205.

[2] SAITO, A. et al., 1996, On the Heat Transfer Characteristics of the Thermal Energy Storage Capsule in the Heat Removal Process, Using an Inorganic Hydrate, Trans. of JSME, Vol. 62, No. 604, pp. 4212-4219.

[3] Skoog, Holler, Nieman., 1997, Principles of Instrumental Analysis.

[4] Choi, J. H., Sohn, Kwon., Park, C. H., Hong, Hiki., 2000, Consideration on the Measurement Method of Fusion and Specific Heat of PCMs used as the Latent Heat Storage Materials, Proceedings of the SAREK'2000 Winter Annual Conference.

[5] Park, C. H., Choi, J. W. and Hong, H., 2001, Consideration on the T-history method used as Measurement Method of Heat of Fusion and Specific Heat of PCMs, SAREK.

[6] Lane, G. A., 1986, Solar Energy Storage : Latent Heat Materials, Vol. Ⅱ : Techn? ology, CRC press, Florida, pp. 79-90.

[7] Ulman, A. and Valentin, B., 1983, Investigations of sodium acetate trihydrate for solar latent heat storage, controlling the melting point, Solar Energy Materials, 9, pp. 177-181.

[8] Park, W. H., 1989, A System Development of Thermal Energy Storage at High Temperatures, KIST.

[9] Perry, R. H., Green, D., 1973, Perrys Chemical Engineering Handbook, 6th ed.

[10] Park, W. H., 1989, A System Development of Thermal Energy Storage(Ⅲ), pp. 173.

[11] Choi I. J., 1996, Heat Transfer, pp. 682-683.

[12] Park, S. H., Modern experimental design methods, 1999, 8th ed, Seoul, pp.67-107.

[13] Holman, J. P., Experimental Methods for Engineers, pp.421-423.

[14] Park, C. H., Sohn, Kwon., Choi, J. H., Hong, Hiki., 2000, The Measurement Method of Latent Heat and Specific Heat used as Heat-flux meter, Proceedings of the SAREK'2000 Winter Annual Conference.

Abstract

Measurement Method of Latent Heat and Specific Heat of Phase Change Material

Park Chang Hyun
Dept. of Mechanical Engineering
The Graduate School
Kyung Hee Univ., Korea

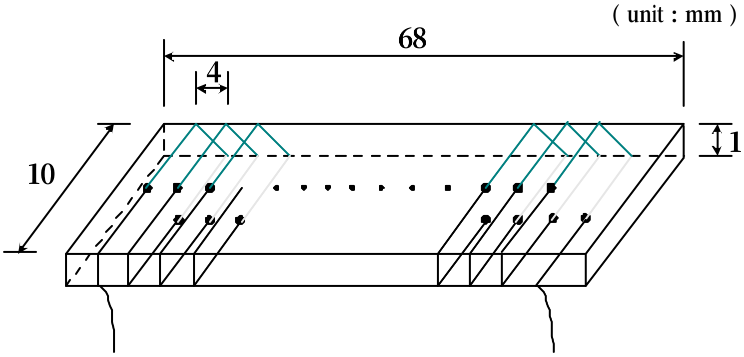
In order to evaluate the performance of thermal storage material, studies on the measurement methods of latent heat and specific heat have been performed. So far, DSC, DTA, T-history methods have been used to measure the thermal properties. But thermal analysis methods such as DSC and DTA can represent a part of materials because the amount of test material is very small. T-history method has a great advantage in obtaining in measuring heat of fusion, inhomogeneously consisting of several components other than simple experimental apparatus and no necessity taking samples. However, irrationality in selecting the range of latent heat release and neglecting the effect of sensible heat in this range can make the accuracy of heat of fusion worse. In the present study, we propose a reasonable method modifying the original T-history method. Also we will be proposed to modified T-history

method analyzing for solve the program. In addition it clears up a final temperature obscuring in T-history method, it measures the heat of fusion in regions of the solid sensible heat and so is available to ignore amount within 1%. As it analyzed sample with being supercooling and less supercooling, Modified T-history method raised degrees of accuracy.

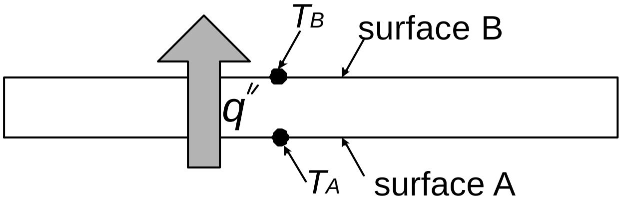
부 록

열유속계를 이용한 잠열 및 비열의 측정

본 연구에서는 히터나 냉동기를 일정용량으로 작동시켜 온도를 연속적으로 변화시키면서 잠열과 비열을 측정하는 방법을 개발하였다. 이 경우에는 항온조와 온도측정장치 및 열유속계가 필요하다. 열유속계는 잠열과 비열을 측정하기 위해 사용되었으며, 직접 제작하여 사용하였다.



(a) component of heat-flux meter.



(b) concept of heat-flux meter.

Fig. A1 Heat-flux meter.

1. 열유속계의 원리 및 검정

열유속계(heat-flux meter)는 벽면을 통한 열유속을 측정하기 위해 열전대열(thermopile)의 원리를 응용한 것이다.[13] 이러한 열전대열은 열전대를 직렬로 연하여 기전력을 크게 한 것이다.

Fig. A1과 같이 열유속계를 이용하는 잠열의 측정은 표면 A와 B의 온도를 측정하기 위해 열전대를 이용하였다. 미세한 온도차를 정확히 측정하기 위해 Fig. A1(a)와 같이 열전대를 직렬로 여러 번 연결하여 납땜을 이용하여 접합하였다.[14]

제작된 열유속계에 대해 온도차에 의한 기전력과 열유속 사이의 관계를 구해야 한다. 이를 위해서 Fig. A2와 같은 검정장치를 제작하였다. 검정장치는 충분한 두께의 단열재(isopink)를 사용하여 검정장치의 측면과 하부로의 배출을 억제하였으며, 아랫쪽에 동일한 구조의 히터를 대칭으로 설치하였다. 이때, 니크롬 박막히터와 열

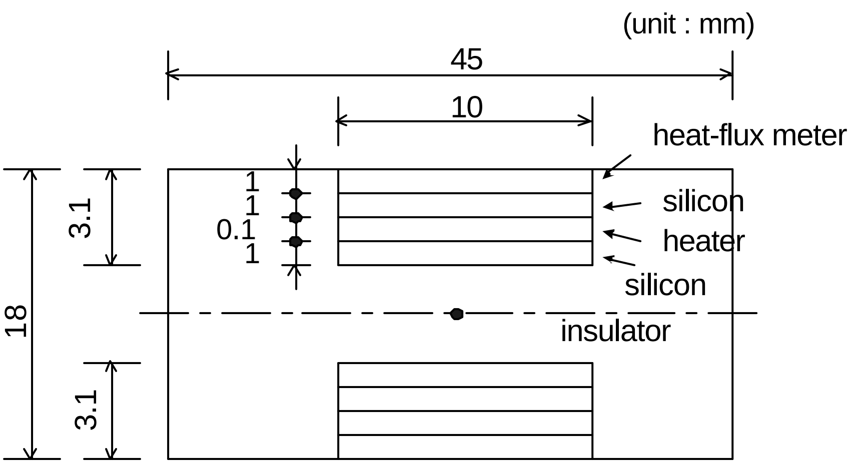


Fig. A2 Calibration for heat-flux meter.

유속계의 접촉을 피하기 위해 실리콘 고무시트를 삽입하였고, 접촉저항을 줄이기 위해 실리콘 고무시트의 위, 아래에 열전도율이 큰 그리스(thermal grease)를 발라 주었다.

Fig. A2와 같이 구성을 한 후 랩(wrap)을 이용하여 전체를 밀착시켰으며, 마지막으로 투명 테이프로 모듈을 고정하였다.

열유속계의 검정은 히터에 가해지는 전압을 랜덤하게 변화시켜 가면서 측정하였다. 열유속계에서 나온 전압이 안정화가 될 때까지 기다린 후, 즉 정상상태가 된 후의 값을 기록하였다.

Fig. A1의 열유속계에 대한 열전도 방정식은

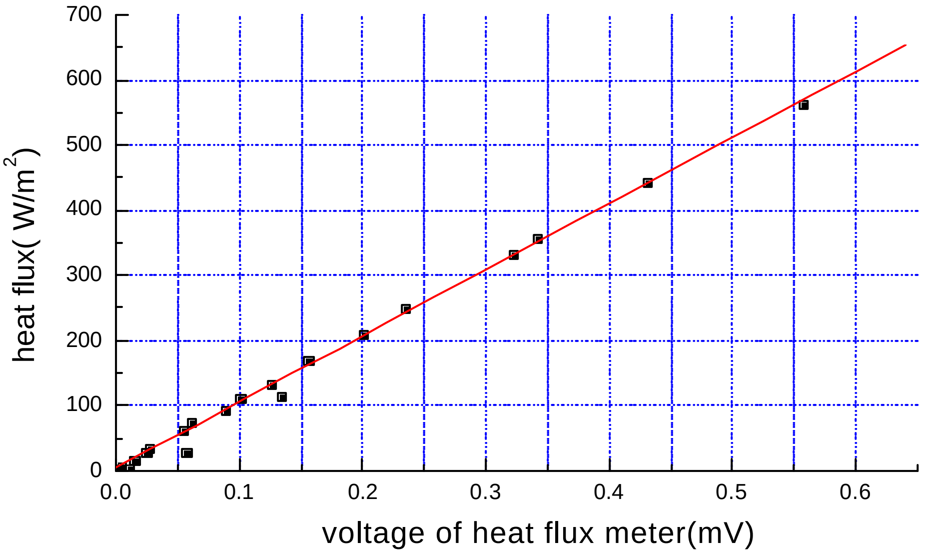


Fig. A3 Calibration graph for heat-flux meter.

$$q ? kA\frac{dT}{dx} \quad kA\frac{?T}{?x} \tag{A1}$$

이다.

이 때 온도차 $?T$ **는 열전대열에서 발생한 기전력과 근사적으로 선형관계에 있으므로**

$$?T \quad C_1 ?E \tag{A2}$$

따라서

$$q'' ? \frac{q}{A} \quad \frac{kC_1}{?x} ?E ? C?E \tag{A3}$$

와 같이 열유속과 기전력 사이의 관계식이 성립한다. **열유속계 검정실험에서 상수** C**를 결정하였다**.

결과를 Fig. A3**에 나타내었고**, **최소자승법에 의한 식은 다음과 같다**.

$$q'' ? 1014.6?E \tag{A4}$$

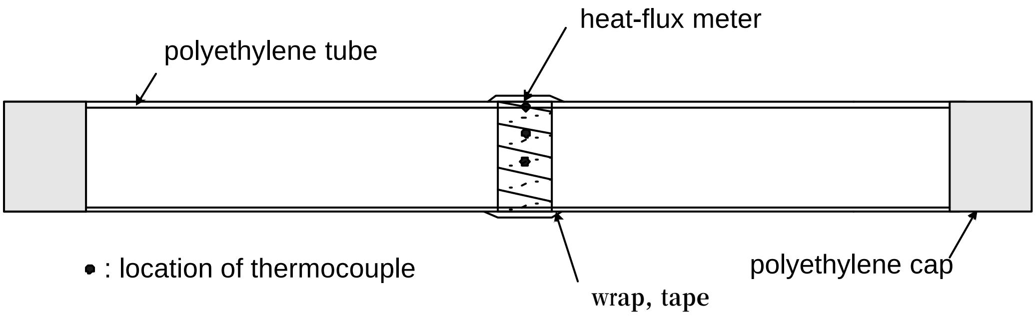


Fig. A4 Section view of test tube.

2. 잠열 및 비열의 측정

2.1 실험방법

초산염을 폴리에틸렌 파이프에 충전하고 내부온도를 측정 할 수 있는 열전대와 앞서 제작한 열유속계를 설치하였다. Fig. A4는 이에 대한 세부 단면도를 보인 것이다. 열유속계를 폴리에틸렌 파이프와 잘 밀착시키기 위해서 그리스(thermal grease)를 사용하였고, 테이프와 랩(wrap)로 열유속계를 고정하였다. 열유속계에서 나오는 전압, 항온조 수온, 대기온도, 시험관내 시료의 온도, 니크롬 박막히터에 가해진 전압과 전류를 측정하였다. 시간에 따른 온도와 열유속의 변화를 Fig. A5에 보여주었다. 그림으로부터 열유속이 거의 일정한 액상구간을 거쳐 갑자기 증가하는 잠열구간, 다시 열유속이 일정한 고상구간으로 구성된 것을 알 수 있다. 이를 단순화한 그림이 Fig. 5A(b)로서 빗금친 부분 A_2이 잠열에 해당된다.

이들 면적을 수치적으로 구함으로써 비열 및 잠열을 구할 수 있다.

$$C_{p,l} \; ? \; \frac{AA_1}{m_p (T_1 \; ? \; T_2)} \qquad \text{(A5)}$$

$$C_{p,s} \; ? \; \frac{AA_4}{m_p (T_3 \; ? \; T_4)} \qquad \text{(A6)}$$

$$H_m \; ? \; \frac{AA_2}{m_p} \qquad \text{(A7)}$$

여기서,

A : 시료시험관의 면적

m_p : 시료의 질량

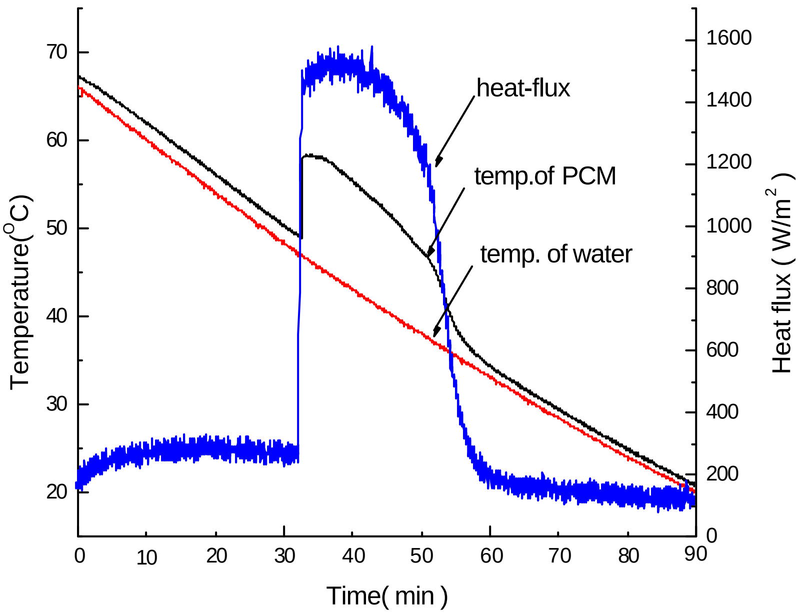
A_1 : 액상의 비열

A_2 : 잠열

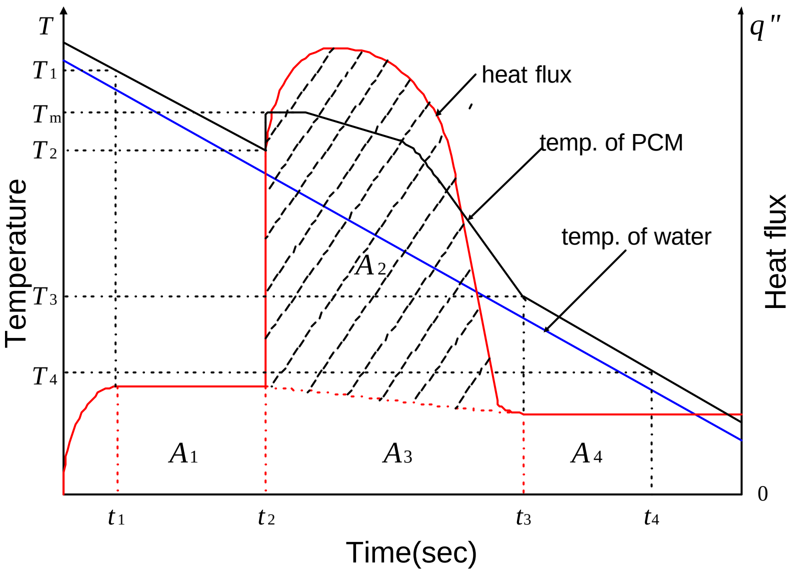
A_3 : 잠열구간의 비열

A_4 : 고상의 비열

이다.



(a) Timewise variation of heat flux and temperatures.



(b) Simplified figure.

Fig. A5 Measurement of latent heat.

2.2 실험결과 및 고찰

실험은 상온 이상의 융점을 가지는 초산염과 상온 이하의 융점을 가지는 증류수를 가지고 실험하였으며, 결과에 대한 오차 신뢰구간은 95%이다.

초산염의 측정결과는 Table A1에 정리하였으며, 잠열은 246±3 [kJ/kg]으로 같은 시료를 대상으로 측정한 DSC 결과 253 [kJ/kg]과 2.7%의 오차가 있었다. 반면에 고상비열과 액상비열은 각각 5.02±0.3 [kJ/kg·℃]과 5.30±1.7 [kJ/kg·℃]로서 문헌값과는 상당히 큰 차이가 있었다.

증류수에 대한 실험결과는 Table A2에 나타내었다. 잠열은 356±4 [kJ/kg]이고, 문헌값의 335 [kJ/kg]과는 6.2% 차이가 있었다. 고상 및 액상비열은 각각 4.15±0.2 [kJ/kg·℃]과 6.04±0.6 [kJ/kg·℃]으로서 값이 크게 나오는 경향이다.

열유속계로 측정한 잠열은 추가적으로 열유속계가 필요하며 열유속계를 시험관에 부착하는 번거로움이 있으나, 타당한 값이 측정되었다. 분산이 작으므로 정확한 보정이 이루어진다면 T-history법의 보정용으로 사용될 수 있다.

또한 열유속계를 사용하는 방법은 T-history법과는 달리 물속에서 방열 및 냉각을 하므로 대기와 융점이 비슷한 시료의 열적 물성치를 측정하는 데 용이하다.

Table A1 The fusion of heat and specific heat of $CH_3COONa?3H_2O$ obtained using heat-flux meter

Sample	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	H_m
1	6.00	7.00	241
2	5.87	5.78	247
3	4.33	3.45	242
4	5.25	4.39	249
5	4.49	3.85	236
6	4.18	7.43	258
Average	5.02 ? 0.30	5.30 ? 1.70	246 ? 3
DSC			253

Table A2 The fusion of heat and specific heat of pure water obtained using heat-flux meter

Sample	$C_{p,l}$	$C_{p,s}$	H_m
1	3.80	7.10	352
2	4.14	6.25	355
3	4.16	5.72	355
4	4.41	6.02	354
5	4.29	5.65	356
6	4.13	5.50	364
Average	4.15 ? 0.20	6.04 ? 0.60	356 ? 4
Reference[10,11]	4.18	2.09	335

감사의 글

이제는 정말 대학원 생활의 마무리라는 생각이 듭니다. 논문을 발표하기 전까지는 이런생각은 안 들었는데, 논문을 쓰고 감사의 글까지 쓰다니… .

정말 사회인으로 새출발이 얼마 안 남았네요…

길다면 길고 짧다면 짧은 2년의 세월이 다 지나갔습니다.

저를 여기까지 이끌어주신 홍희기 지도교수님께 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 교수님과의 첫 면담에서 교수님이 해주신 말씀이 기억납니다. 열심히 하면 천국 같은 2년이 될 것이고, 빈둥된다면 지옥 같은 2년이 될 것이라고… .

지옥은 아니었지만 그렇다고 천국도 아닌 2년 같습니다. 천국 같은 2년을 보내고 싶었는데… .

대학원 2년 생활을 물심양면으로 도와주신 김성수 선배님께 감사드립니다. 사모님께도 잘 해주셔서 감사하다는 말씀을 꼭 드리고 싶네요. 두 분의 은혜 잊지 않겠습니다.

그리고 연구실 창현이의 스승 권이형, 저한테 실험과 컴퓨터를 가르쳐 주느라고 얼마나 힘들었을까. 감이 뛰어난 방장 석균이, 골 넣는 골키퍼 공룡베르트 경용이, 이들에게 정말 고맙다고 전하고 싶습니다. 저한테 일년동안 시달렸으니… ..

대림에서 열심히 근무하고 있을 용승이형, 저두 감사의 글 씁니다. 히히 고마워요.

제가 모른다고 알려달라고 까불어도 잘 알려주신 전산열유체 연구실 청렬이형, 다 잘하는 진이, 컴박사 우혁이형, 대학원 불X친구 삼두, 동생같이 잘해준 동민이, 그리고 영어잘하는 특묘 모두 감사합니다. 그리고 1년차에 저한테 도움을 많이 주신

91학번 승욱이형, 경식이형, 용수형, 승환이 형, 방건이 형, 그외 선배님들 감사합니다.

대학원에서 저한테 잘해주신 홍곤이형, 병도, 규상이, 쌩 국환이, 열공학실 성만이, 그리고 외국어대학 조교생활을 즐겁게 해주신, 교무실 과장님, 황미연 유급조교님, AV실 조교 그 외 저를 아껴주신 분들게 머리숙여 고맙다고 하고싶네요.

두성, 원식, 광진,. 동운, 익년, 제중, 경순, 성학!! 나의 불X친구들아.~~ 나랑 놀아줘서 모두들 고맙다. 제가 정신적으로 어려울 때 옆에 있어준 이들에게 감사의 마음을 표합니다.

마지막으로 저를 지금까지 키워주시고 아껴주시고 고생만 하신 부모님께 머리숙여 감사하다는 말과 사랑한다는 말을 전하고 싶습니다. 은희 누나, 은정이 누나, 창범이형 그리고 두 분 매형, 4명의 조카, 사랑스런 가족들께 감사합니다.

이만 줄이겠습니다.
감사의 글이라서 그런지 감사하다는 말밖에 쓸 말이 없습니다.
감사합니다.

2002년 새해

창현 올림