

## 밀폐튜브 내 저온 PCM의 잠열측정법

류 경 용, 박 창 현, 백 종 현\*, 홍 희 기\*\*†

(주)EnE 시스템, \*한국생산기술연구원, \*\*경희대학교 기계산업시스템공학부

### Measurement Methods of Latent Heat for PCM with Low Melting Temperature in Closed Tube

Kyung Yong Ryu, Chang Hyun Park, Jong Hyeon Peck\*, Hiki Hong\*\*†

EnE System, Socho, Seoul 137-070, Korea

\*Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-825, Korea

\*\*School of Mechanical and Industrial System Engineering, KyungHee University, Suwon 449-701, Korea

(Received April 23, 2003; revision received June 4, 2003)

**ABSTRACT:** Cycle test for developed phase change material (PCM) is necessary in order to analyze the variation of latent heat, which decreases with time by deterioration. T-history method and measurement using heat flux meter are appropriate for the cycle test in a tube filled with PCM because they do not need an extraction of sample in measuring the heat of fusion. In the present study, these methods were applied to a PCM having a melting point below a room temperature, different from the past studies for PCMs melting above a room temperature. As a result of experiment using pure water as specimen, we can obtain reasonable values for heat of fusion by both methods.

**Key words:** PCM(상변화물질), Latent heat(잠열), Specific heat(비열), T-history method, Heat of fusion(융해열), Heat-flux meter(열유속계)

#### 기 호 설 명

#### 상첨자

$A_c$  : 열전달면적 [ $m^2$ ]

$Bi$  : Biot 수,  $hR/k$

$C_p$  : 정압비열 [ $kJ/(kg \cdot K)$ ]

$\Delta E$  : 열유속계 기전력 [ $mV$ ]

$H_m$  : 잠열 [ $kJ/kg$ ]

$m$  : 질량 [ $kg$ ]

$q''$  : 열유속 [ $W/m^2$ ]

$T$  : 온도 [ $^{\circ}C$ ]

$t$  : 시간 [ $s$ ]

' : 기준물질(reference material)

#### 하첨자

0 : 초기상태(initial state)

$a$  : 대기(atmosphere)

$f$  : 종료(final)

$i$  : 변곡점(point of inflection)

$l$  : 액상(liquid)

$m$  : 융점(melting point)

$p$  : 상변화물질

$r$  : 기준물질(reference material)

$s$  : 고상(solid)

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2925; fax: +82-31-202-2625

E-mail address: hhong@khu.ac.kr

$t$  : 시험관(tube)

### 1. 서 론

잠열측열재로 사용되는 상변화물질(phase change material, PCM)의 성능평가를 위해서는 잠열량의 측정이 필수적이다. 시차주사열량법(DSC), 시차주사열분석법(DTA), T-history법에 대해서는 선행 연구를 통해서 충분히 논의한 바가 있다.<sup>(1)</sup> 특히 T-history법은 밀폐된 튜브 내에 PCM을 충전시킨 상태에서 샘플을 채취하지 않고 직접 잠열을 측정할 수 있어 반복사용에 따른 잠열량 저하의 관찰에 매우 적합하며,<sup>(2)</sup> 해석과정의 개선을 통해 수정된 T-history법을 제시한 결과 적용범위와 정도향상을 기할 수 있었다.<sup>(1,3)</sup>

이와는 달리 Saito 등은 구간을 충분히 넓게 설정한 후 온도를 2℃씩 올리면서 수반되는 열량을 열유속계를 이용하여 측정함으로써 잠열량을 구하였다.<sup>(4)</sup> 이 방법 역시 장비가 단순하고 샘플 채취가 불필요하나 열유속계를 설치하고 균일하게 단열해야 하므로 T-history법보다는 측정이 번거로운 편이다(이하 열유속계법으로 부르기로 함). 그러나 집중용량법의 적용이 가능한 전제하에서 사용해야 하는 DSC, DTA 및 T-history법과 달리 시료 내부의 온도가 불균일한 경우에도 비교적 정확한 값을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 수정 T-history법과 열유속계법을 개량하여 저온 PCM의 잠열측정에 적용하고자 한다. 즉, 상변화온도가 상온 이하인 PCM에 대해서 밀폐된 튜브 내에 충전된 상태로 용이하면서도 정확하게 잠열량을 산출하는 방법을 제시하는 데 연구의 목적이 있다. 열유속계를 이용한 잠열측정법에서는 구간을 두면서 단계적으로 가열 혹은 냉각을 시키던 기존의 방법에서 연속적으로 가열·냉각시킴으로써 측정을 용이하게 하였다. 그리고 동일한 시료에 수정된 T-history법과 열유속계법을 적용하여 그 결과를 비교하고 정도를 높이는 방안을 강구하였다.

정립된 방법은 냉방·냉동에 사용되는 PCM은 물론, 최근에 그 유용성으로 주목을 받고 있는 유동빙(ice slurry)의 잠열량 측정에 유용하게 사용될 수 있다. 특히 유동빙의 경우에는 기존의 DSC, DTA에 의해서도 잠열량의 측정이 용이하지 않아 평가에 어려움을 가지고 있다.

## 2. T-history법에 의한 잠열의 측정

### 2.1 T-history법의 개요

T-history법은 Fig. 1에 보인 것과 같이 시료인 PCM과 기준물질(상온 이상의 용점을 갖는 PCM에 대해서는 일반적으로 증류수 사용)을 충전한 시험관들을 항온조에 넣은 후 시험관과 시험관 내부의 온도가 상변화온도보다 높은 상태로 균일해지도록 한다. 그 후 이들 시험관을 대기 중에 노출시켜 시간에 따른 온도변화를 측정하면, Fig. 2와 같은 그래프(T-history 곡선)를 얻을 수 있다. PCM과 기준물질에 대한 T-history 곡선을 해석하여 잠열 및 고액상의 비열을 구하게 된다.

지금까지의 잠열측정에 관한 연구는 주로 난방용에 사용하기 위해 개발된 상온 이상의 용점을 가지는 물질을 대상으로 하여 왔다. 이 경우 용점 이상의 시료를 대기 중에 두게 되면, 시험관 바깥쪽부터 응고가 시작된다. 반면에 용점이 상온 이하인 시료의 경우에는 바깥 및 상하부로부터 용융이 시작되고 자연대류가 발생함으로써 온도분포 및 남아 있는 고상이 움직일 수 있어, 오

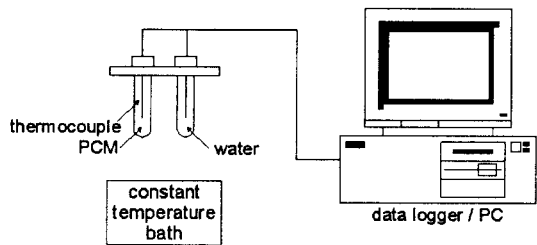


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

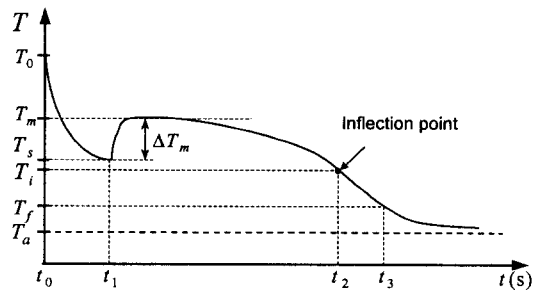


Fig. 2 A typical modified T-history curve for PCM during cooling process.

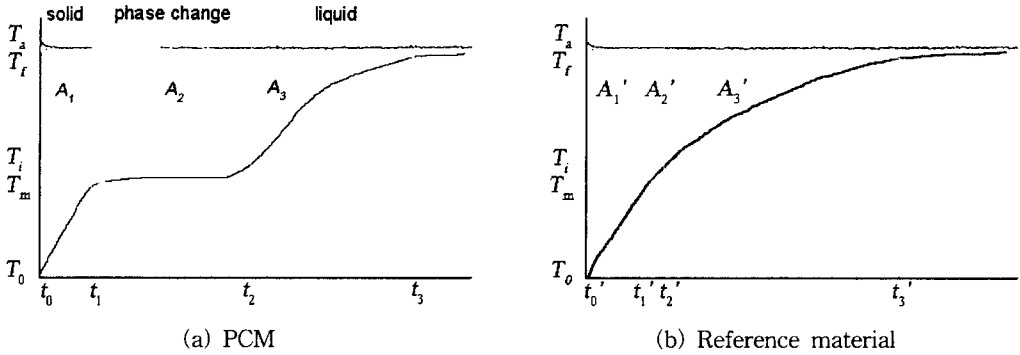


Fig. 3 T-history curves for PCM and reference material during heating process.

차가 다소 커질 것으로 예상된다.

상변화온도가 상온보다 낮은 저온 PCM의 전형적인 T-history 곡선이 Fig. 3으로서, 저온의 고상 구간, 상변화 구간, 그리고 액상 구간으로 구분할 수 있다. 각 구간에 대한 에너지식으로부터 잠열 및 비열에 관련된 다음과 같은 식들이 유도된다.

$$C_{p,s} = \frac{m_{i,r}C_{p,i} + m_r C_{p,r}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_1}{A_1'} - \frac{m_{i,p}}{m_p} C_{p,i} \quad (1)$$

$$C_{p,l} = \frac{m_{i,r}C_{p,i} + m_r C_{p,r}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_3}{A_3'} - \frac{m_{i,p}}{m_p} C_{p,i} \quad (2)$$

$$H_m = - \left( \frac{m_{i,p}}{m_p} C_{p,i} + \frac{C_{p,i} + C_{p,s}}{2} \right) (T_i - T_m) + \frac{m_{i,r}C_{p,i} + m_r C_{p,r}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_2}{A_2'} (T_i - T_m) \quad (3)$$

이때 면적  $A_1 = \int_{t_0}^{t_1} (T_a - T_p) dt$ 은 Fig. 3의 고상

Table 1 Areas of each interval in Fig. 3

Interval	Temperature range	PCM		Reference material	
		Time range	Area	Time range	Area
Solid	$T_0 \sim T_m$	$t_0 \sim t_1$	$A_1$	$t_0' \sim t_1'$	$A_1'$
Phase change	$T_m \sim T_i$	$t_1 \sim t_2$	$A_2$	$t_1' \sim t_2'$	$A_2'$
Liquid	$T_i \sim T_f$	$t_2 \sim t_3$	$A_3$	$t_2' \sim t_3'$	$A_3'$

구간에 해당되는 면적이며, 각 구간별에 대한 것을 Table 1에 정리하였다.

### 2.2 저온시료의 잠열량 측정

융점이 상온 이상인 PCM과 마찬가지로 저온 PCM에 대해서도 거의 동일한 T-history법을 적용할 수 있다. 그러나 증류수의 경우 실험온도 구간 내에 상변화과정을 거치기 때문에 융점이 0°C 이하인 시료에 대해서는 기준물질로 사용할 수 없다.

본 연구에서는 실험에 사용한 PCM 시료로서 물성이 잘 알려진 증류수를 선택하였고, 기준물질은 이보다 융점이 낮은 에틸렌글리콜 수용액 (융점  $-11.5^\circ\text{C}$ )을 사용하였다. 항온조의 온도를  $-10^\circ\text{C}$ 로 유지시킨 후 이 온도의 시료와 기준물질을 대기 중에 동시에 노출시켰다. Fig. 4는 시료인 증류수, Fig. 5는 기준물질인 에틸렌글리콜 수용액의 T-history 곡선이다. Fig. 6은 잠열구간의 경계로서 증류수의 변곡점을 찾기 위한 1차미

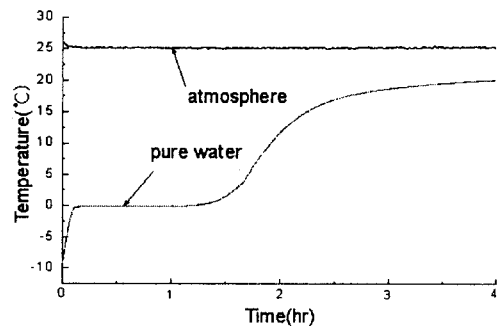


Fig. 4 T-history curve for pure water as test material.

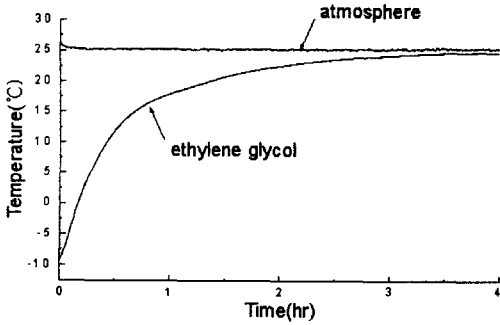


Fig. 5 T-history curve for ethylene glycol as reference material.

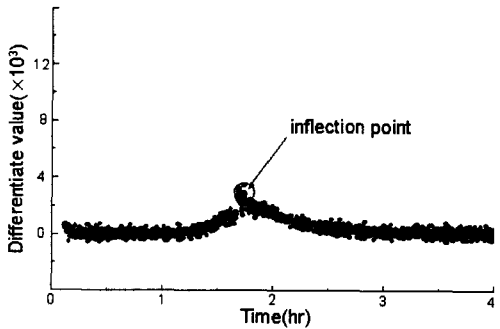


Fig. 6 First derivative curve of Fig. 4 to search point of inflection.

분 곡선을 나타내고 있다. PCM의 T-history 곡선 Fig. 4를 보면 상온 이상의 용점을 가진 시료의 T-history 곡선 Fig. 2와 반대의 경향을 보이나, 단순한 반대양상은 아니다. 즉 Fig. 4에서는 Fig. 2에서 관찰된 과냉각과 같은 현상이 없으므로, 잠열구간의 시작과 종료 모두 변곡점을 통하

Table 2 The heat of fusion and specific heat of pure water obtained by T-history method

	$C_{p,s}$	$C_{p,l}$	$H_m$
1	1.56	4.39	316
2	1.54	3.99	323
3	1.31	4.55	320
4	1.55	4.90	319
5	2.42	4.76	335
6	2.33	4.89	346
Average $\pm 95\%$ confidence limit	$1.79 \pm 0.49$	$4.58 \pm 0.37$	$327 \pm 12$
Reference <sup>(6)</sup>	2.09	4.18	335

여 구해야 한다.

특히 얼음의 경우에는 녹으면서 부력에 의해 표면으로 뜨게 되므로 정확한 잠열의 측정에 더욱 어려움을 준다. 따라서 본 연구에서는 튜브의 중심에 열전대가 설치된 스테인리스 세관을 심어서 그 세관을 중심으로 얼음이 부상하지 않도록 하였다.

동일한 시료를 대상으로 총 6회 측정하였으며, Table 2에 그 결과를 정리하였다. 문헌값과의 오차는 2.4%이다. 길이 방향으로 온도차가 있으므로 시험관(반지름 6 mm, 길이 200 mm)의 하부에서부터 35 mm, 105 mm, 175 mm의 3군데에 열전대를 설치하고 이들의 평균 온도로부터 시료의 잠열량 등을 구하였다.

### 3. 열유속계를 이용한 잠열의 측정

#### 3.1 열유속계의 제작 및 보정

사용된 열유속계(heat-flux meter)는 벽면을 통한 열유속  $q''$ 을 측정하기 위해 열전대열(thermopile)을 응용한 것으로, 열전대를 직렬로 연결하여 기전력을 크게 한 것이다.<sup>(5)</sup> Fig. 7과 같이 열유속계의 길이는 잠열측열제를 봉입한 폴리에틸렌 파이프의 둘레 길이와 같게 제작하였다. 미세

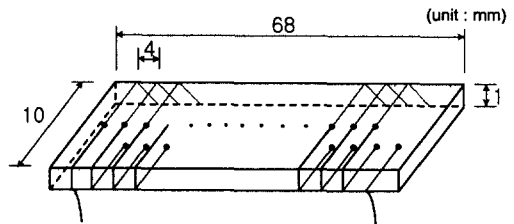


Fig. 7 Heat-flux meter.

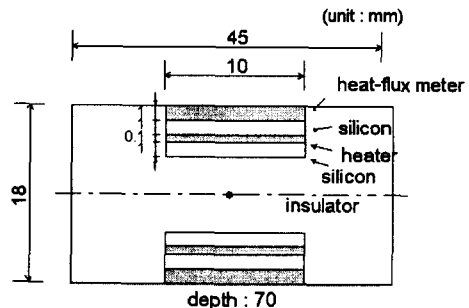


Fig. 8 Calibration device for heat-flux meter.

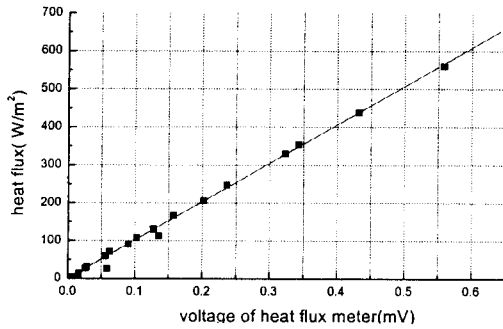


Fig. 9 Calibration graph for heat-flux meter.

한 온도차를 정확히 측정하기 위해 T형 열전대를 두께 1 mm의 실리콘 고무시트에 직렬로 16 번, 이음 부분은 납땜으로 연결하였다.

제작된 열유속계에 대해 양면의 온도차에 의해 발생하는 열전대열의 기전력과 열유속 사이의 관계를 구해야 한다. 이를 위해 Fig. 8과 같은 보정 장치를 구성하였으며, 니크롬 박막히터로부터 발생된 열이 열유속계를 통해 외부로 배출될 수 있는 구조를 취하고 있다. 충분한 두께의 단열재 (isopink)를 사용하여 측면과 하부로의 배출을 억제하였으며, 아랫쪽에 동일한 구조의 히터를 대칭으로 설치하였다. 또한 니크롬 박막히터와 열유속계의 직접접촉을 피하기 위해 실리콘 고무시트를 삽입하였다. 이때 접촉저항을 줄이기 위해 실리콘 고무의 위, 아래에 열전도율이 큰 그리스 (thermal grease)를 발라 주고 전체를 잘 밀착시켰다.

니크롬 박막히터에 가해지는 전압(이로부터 열유속  $q''$ 이 계산됨)을 설정하고 열유속계에서 읽히는 열전대열의 기전력이 안정화될 때까지 기다린 후의 값  $E$ 를 기록하였다. 보정결과를 Fig. 9에 나타내었고, 최소자승법에 의한 식은 다음과 같다.

$$q'' = 1014.6 \Delta E \quad (4)$$

### 3.2 잠열의 측정방법

축열재를 폴리에틸렌 파이프에 충전하고 내부 온도를 측정할 수 있는 열전대와 앞서 제작한 열유속계를 설치하였다. Fig. 10과 같이 튜브 벽을 통해 균일하게 열전달이 이루어질 수 있도록 열유속계와 같은 재질의 실리콘 고무시트로 튜브 전체를 감싼 후 다시 테이프로 감아 고정시켰다.

PCM은 T-history법에서 사용한 것과 동일한 시료인 증류수를 사용하였다. 실험은 항온조에 튜브를 넣고 축열재의 용점보다 낮은  $-10^{\circ}\text{C}$ 로 유지시킨 후  $0.71^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 비율로 항온조 내부의 온도를  $20^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시켰다. 이때 데이터로거로 2초마다 각 지점의 온도와 열유속을 측정하였다.

### 3.3 실험결과

시간에 따른 온도와 열유속의 변화를 Fig. 11(a)에 나타내었다. 열유속이 거의 일정한 고상구간을 거쳐 갑자기 증가하는 잠열구간, 다시 열유속이 일정한 액상구간으로 구성된다. 이를 단순화한 그림이 Fig. 11(b)로서 빗금친 부분  $A_2$ 가 잠열에 해당된다.  $A_1$ 은 고상의 비열,  $A_3$ 은 잠열구간의 비열,  $A_4$ 는 액상의 비열에 상당하며, 이들 면적을 수치적으로 구함으로써 다음 식에 의해 잠열과 비열을 구할 수 있다.

$$C_{p,s} = \frac{AA_1}{m_p(T_2 - T_1)} \quad (5)$$

$$C_{p,l} = \frac{AA_4}{m_p(T_4 - T_3)} \quad (6)$$

$$H_m = \frac{AA_2}{m_p} \quad (7)$$

여기서,  $A$ 는 시료튜브의 면적이고,  $m_p$ 는 시료의

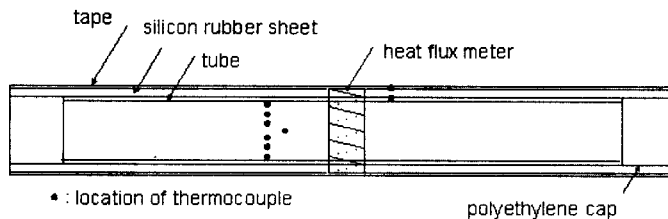
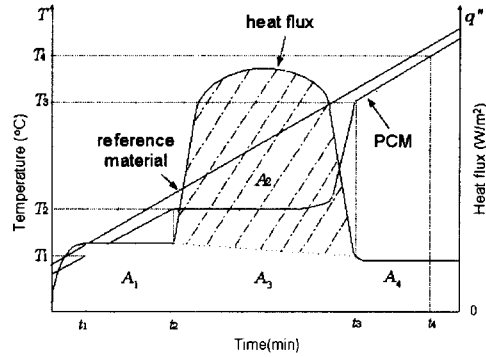
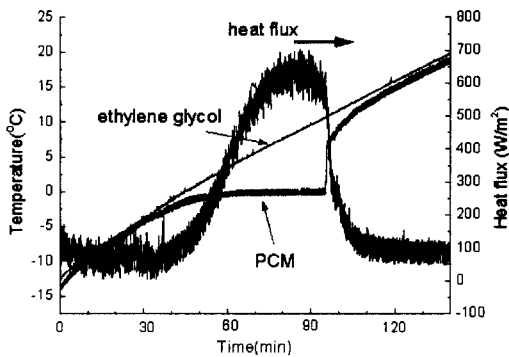


Fig. 10 Section view of test tube with heat flux meter.



(a) Timewise variation of heat flux and temperatures

(b) Simplified model

Fig. 11 Graph for measuring latent heat by heat-flux meter.

Table 3 The heat of fusion and specific heat of pure water obtained by heat-flux meter

	$C_{p,s}$	$C_{p,l}$	$H_m$
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 $\pm 95\%$ confidence limit	$4.15 \pm 0.22$	$6.04 \pm 0.61$	$356 \pm 4$
T-history	$1.79 \pm 0.49$	$4.58 \pm 0.37$	$327 \pm 12$
Reference <sup>(6)</sup>	2.09	4.18	335

질량이다.

비열 및 잠열의 계산시 온도로서  $T_1 = -7^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = -2^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 17^\circ\text{C}$ ,  $T_4 = 19^\circ\text{C}$ 를 사용하였다. 결과는 Table 3에 나타내었으며, 총 6회 실험을 하였으며 오차신뢰구간은 95%이다.

#### 4. 고 찰

저온 PCM을 대상으로 수정 T-history법을 적용하여 잠열량을 구한 결과, 문헌값과 2.4%의 오차를 보임으로써 상당히 정확한 방법임을 확인할 수 있었다. 6개의 시료에 대한 잠열량의 변동도  $327 \pm 12 \text{ kJ/kg}$ 로  $\pm 3.7\%$ 의 범위는, 선행연구에서 상변화온도( $58^\circ\text{C}$ )가 상온보다 높은 초산염과 거의 같은 수준이다. 그러나 초산염과 같이 융점이

상온 이상으로서 응고과정을 거치는 시료의 경우에는 튜브 길이 방향으로 측정된 온도의 차이가 거의 없었으며, 이로부터 산출된 잠열량의 차이도 보이지 않는다. 반면에 용융과정을 거치는 증류수의 경우에는 튜브 길이 방향으로 다소간의 온도차가 존재하게 된다. 따라서 이로부터 산출되는 잠열량의 값에도 변화가 있으며 그 범위는 5% 정도이었고 상부 쪽에서 측정된 값이 다소 크게 나타나는 경향을 보였다. 또한 상중하의 3개소에서 측정된 온도로부터 계산된 잠열량의 평균값보다는 측정된 온도의 평균값으로부터 산출된 잠열량의 값이 문헌값에 접근함을 알 수 있었다.

한편 같은 단면에서도 측정위치에 따라 온도편차가 존재하며 잠열량의 계산에 다소간의 영향을 미치게 될 것으로 예상되나, 이는 상온 이상의 융점을 갖는 PCM에서도 동일하게 적용되는 문제이며, 선행연구에서 지적하였듯이 보다 정교한 결과를 위해서는 해석적인 접근 등을 통해 보완책이 강구되어야 할 것이다. 그러나 축열재의 반복실험을 통한 잠열량의 감소 등을 파악하는 것이 주목적이라면 현재의 방법으로도 충분히 그 목적을 달성할 수 있을 것으로 판단된다.

열유속계법은 시료튜브에 추가로 열유속계를 부착하기는 하나 시료를 채취하지 않고 쉽게 잠열을 측정할 수 있으며, Table 3과 같이 T-history법에 비해 측정치의 편차가 매우 작다. 그러나 문헌값과 비교하여 6.2% 정도 큰 값을 보였다. 이 오차는 자체 제작한 열유속계의 정도와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 보다 정교한 열유속계 보정장치를 통해서 정도를 높일 수 있으나, 잠열량을 정확히 알고 있는 시료를 통해서

도 2차적인 보정이 가능하므로 정도향상을 기할 수 있다. 특히 열유속계를 이용하는 방법은 대기 중에서 생각하는 T-history법보다 데이터의 획득 시간이 빠르며, 대기와 용점이 비슷한 시료의 열적 물성치를 측정하는 데 용이하다. 또한 길이 및 반경방향으로 온도차가 존재하여 결과에 보정이 요구되는 T-history법의 비교 대상으로 사용할 수 있다. 열유속계법은 시료의 상태가 균일하지 않은 유동병의 잠열량 측정에 적용할 수 있는 경우 더욱 가치가 있을 것으로 기대된다.

부수적으로 측정되는 비열의 값은 T-history법보다도 열유속계법에 의한 결과가 훨씬 정확도가 떨어지는 경향이므로 참고치 정도로 보는 것이 좋을 듯하다. 열유속계법의 경우 Fig. 11에서와 같이 측정된 열유속의 변동이 큰 편으로 현열 및 잠열구간에서의 변동폭이 거의 유사하다. 그러나 잠열구간의 면적  $A_2$ 이 넓기 때문에 면적이 적은 고상현열구간의 면적  $A_1$  및 액상현열구간의 면적  $A_4$ 의 불확실성이 커지게 되며 이를 이용해 계산되는  $C_{p,l}$ ,  $C_{p,s}$ 의 정확도가 떨어지는 것은 불가피하다. 향후 변동폭을 줄일 수 있는 대책이 요구되며 이를 통해 비열은 물론 잠열의 정확도가 보다 개선될 수 있을 것으로 기대된다.

## 5. 결 론

상온보다 낮은 온도의 용점을 갖는 저온 PCM의 잠열량을 측정할 수 있는 방법에 대해 연구하였다. PCM으로서 증류수를 시료로 하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) T-history법을 통하여 실제값보다 2.4% 작은 결과를 얻었다. 그러나 용융과정에서 수반되는 반경방향의 온도 불균일과 관련되는 오차에 대해서는 보다 세밀한 분석이 요구된다.

(2) 열유속계를 이용한 방법은 실제값보다 6.2% 큰 결과를 보였으나 편차가 매우 작았다. 주된 오차요인은 자체 제작한 열유속계의 검정식에 의한 것으로 간주되며, 증류수와 같이 검증된 물질

의 잠열량 등과 비교를 통하여 검정하는 경우 더욱 높은 정도가 기대된다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초 특정연구과제(과제번호: R01-2001-000-00398-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

## 참고문헌

1. Park, C. H., Choi, J. H. and Hong, H., 2001, Consideration on the T-history method for measuring heat of fusion of phase change materials, Korean J. Air-Conditioning and Refrigeration Eng., Vol. 13, No. 12, pp. 1223-1229.
2. Zhang, Y. and Jiang, Y., 1999, A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials, Measurement and Science Technology, Vol. 10, pp. 201-205.
3. Park, C. H., Peck, J. H., Kang, C. and Hong, H., 2003, Accuracy improvement for measurement of heat of fusion by T-history method, Korean J. Air-Conditioning and Refrigeration Eng., submitted.
4. Saito, A., Okawa, S., Iwamoto, R. and Shintani, T., 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.
5. Holman, J. P., 1989, Experimental Methods for Engineers, 5th ed., McGraw-Hill, New York, pp. 309-310.
6. SAREK, 2001, SAREK Handbook, 2nd ed.