

# T-history법에 의한 저온 PCM 잠열측정의 정밀도 향상

이 윤 석, 백 중 현\*, 강 채 동\*\*, 홍 희 기†

경희대학교 대학원, \*한국생산기술연구원, \*\*전북대학교 기계항공시스템공학부, † 경희대학교 기계산업시스템공학부

## Improving the Precision for the T-history Method for Latent Heat Measurements of Low Melting Temperature PCMs

Yoonsuk Lee, Jong Hyeon Peck\*, Chaedong Kang\*\*, Hiki Hong†

Graduate School, KyungHee University, Yongin 449-701, Korea

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

\*\*Dept. of Mechanical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

†School of Mechanical and Industrial System Engineering, KyungHee University, Yongin 449-701, Korea

**ABSTRACT:** When test tubes for PCM with melting point lower than a room temperature are installed vertically as the T-history method proposes, there exists a temperature distribution in the longitudinal direction by natural convection, which lowers the precision of measured heat-of-fusion. The purpose of the present work is to improve the precision by arranging the test tubes horizontally, while maintaining the simplicity and convenience. Assuming that the amount of heat transfer is very small through the vapor space formed in the upper part of the tubes by volumetric change, the obtained value by the T-history method using the latent heat period bounded by two inflection points is in good agreement with that of the literature. Also, the scattering of measured values by the proposed method decreases markedly compared to that of vertical positioning.

**Key words:** PCM(상변화물질), Latent heat(잠열), T-history method(온도이력법), Heat of fusion(용해열), Precision(정밀도)

### 기 호 설 명

$t$  : 시간 [ sec ]

$A_c$  : 열전달 면적 [  $m^2$  ]

상첨자

$Bi$  : Biot 수

$C_b$  : 정압비열 [  $kJ/(kg \cdot K)$  ]

' : 기준물질(reference material)

$H_m$  : 잠열 [  $kJ/kg$  ]

하첨자

$m$  : 질량 [  $kg$  ]

$T$  : 온도 [  $^{\circ}C$  ]

0 : 초기상태(initial state)

$a$  : 대기(atmosphere)

$f$  : 종료(final)

$i$  : 변곡점(inflexion point)

† Corresponding author

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

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

- $l$  : 액상(liquid)
- $m$  : 용점(melting point)
- $p$  : 상변화물질(PCM)
- $r$  : 기준물질(reference material)
- $s$  : 고상(solid)
- $t$  : 시험관(tube)

## 1. 서론

PCM(Phase Change Material, 상변화물질)의 잠열측정법으로는 정확도가 좋은 시차주사열량법(Differential Scanning Calorimetry, DSC), 시차주사열분석법(Differential Thermal Analysis, DTA) 등이 일반적이다. DSC나 DTA는 시료로서 매우 적은 양을 추출하기 때문에 여러 물질이 혼합되어 위치에 따라 조성비가 불균일해 위치에 따라 잠열량이 달라질 수 있는 잠열재의 경우 전체 시료의 물성을 대표하기 위해서는 샘플 채취의 각별한 주의를 요한다. 잠열측열재의 경우 기본 물질에 각종 첨가제가 포함될 수 있으므로 DSC나 DTA의 대안으로 Zhang(1999)<sup>(1)</sup> 등이 제안한 것이 T-history법이다. 이 방법은 미량의 샘플을 채취하지 않은 상태에서 측정이 가능하므로 밀폐된 튜브 내에서 반복실험(cycle test)을 하는 경우 특히 편리하고, 실험이 간단하여 빠른 시간 내에 잠열측열재의 물성치를 구할 수 있는 장점이 있다. 개발된 PCM이 잠열재로 이용되기 위해서는 반복사용에 따른 잠열량 저하가 없거나 작아야 하며, 이를 위해 많은 횟수의 반복실험을 거쳐 확인해야 하므로 이의 잠열량 평가로 DSC 등에 비해 정확도는 다소 떨어져도 간편한 측정법이 선호된다.

지금까지의 연구는 대부분 난방·급탕용에 사용하기 위해 개발된 상온 이상의 용점을 갖는 PCM을 대상으로 이루어져 왔다.<sup>(2,3)</sup> 이에 저자들은 기존의 T-history법을 변형하여 상변화온도가 상온보다 낮은 저온 PCM(이하 편의상 저온 PCM으로 부름)의 잠열 및 비열을 측정할 바 있다.<sup>(4)</sup> 그러나 용점이 상온 이하인 시료를 수직으로 배치하는 경우 용융과정에서 자연대류가 발생하며 바깥쪽부터 용융이 시작되고 상하부의 용융 속도가 달라져 튜브 길이 방향으로 온도차가 생긴다. 또한 남아 있는 고상이 움직일 수 있어, 간혹 측정에 실패하거나 바이어스 오차(bias error)

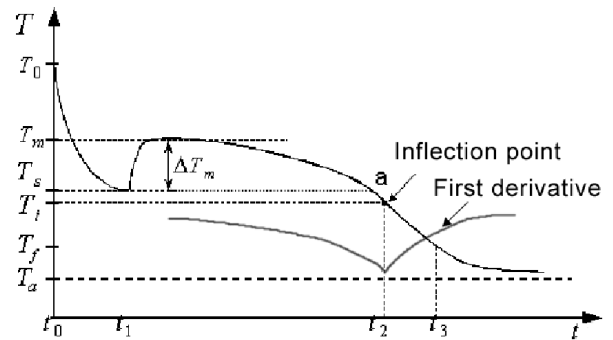


Fig. 1 A typical modified T-history curve for PCM during cooling process.

가 커지는 문제가 있어 측정시 각별한 주의와 숙련이 요구되었다.

저자들은 이와 같은 문제를 해결하기 위해 시료를 수평으로 배치하고 상변화시 수반되는 체적변화를 흡수하기 위해 체적조절관을 부착하는 방안을 제시한 바 있다.<sup>(5)</sup> 이를 통해 잠열량 측정의 신뢰성을 높일 수는 있었으나, T-history법의 최대 장점인 측정의 간편성과 반복실험의 용이함이 훼손되었다. 본 연구에서는 본래의 T-history법의 장점을 살리면서도 저온 PCM에 대한 잠열측정의 정밀도를 보다 향상시킬 수 있는 방법을 제안한다.

## 2. T-history법에 의한 잠열량의 측정

### 2.1 T-history법의 개요

T-history법은 집중용량법을 적용할 수 있는 조건( $Bi < 0.1$ ) 하에서, 잠열량을 측정하고자 하는 상변화물질과 측정온도구간에서 상변화가 없는 기준물질(보통 증류수)을 각각의 시험관에 충전하여 항온조에 넣은 후 시험관과 시험관 내부의 온도가 상변화온도보다 높은 액체 상태로 균일해지도록 한다. 그 후 이들 시험관을 대기 중에 노출시켜 시간에 따른 온도변화를 측정하면, Fig. 1과 같은 그래프(T-history curve, 온도이력곡선)를 얻을 수 있다.

원래의 T-history법은 여러 가지 물질이 혼합된 시료의 열적 물성치를 측정하는 편리한 방법이지만 해석상의 문제점이 있었다. 저자들은 이러한 T-history법의 몇 가지 문제점을 해결하여

측정값의 신뢰성을 대폭 향상시킨 바 있다.<sup>(2,3)</sup> 즉 원래의 T-history법에서는 잠열방출 종료점(Fig. 1의 a점)을 과냉각이 해소되는 온도와 같게 취했는데, 물리적으로 잠열방출 종료온도와 과냉각 해소온도는 무관하며, 더욱이 과냉각도는 물질의 고유한 상태량이 아니므로 타당하지 못한 해석이었다. 따라서 수정된 T-history법에서는 잠열구간과 고상 현열구간과의 경계를 PCM에 대한 T-history 곡선의 변곡점(Fig. 1의 1차도함수의 극점)으로 결정하였다. 이는 잠열구간에서의 온도는 거의 변화가 없거나 서서히 감소하게 되나, 고상의 응고가 종료된 이후의 현열구간에서는 온도가  $e^{-4z}$ 로 지수적으로 감소하기 때문에 그 경계에서 변곡점이 나타나게 된다. 또한 처음 제안된 T-history법에서는 고려하지 않은 상변화시 온도변화에 따른 현열 및 튜브의 현열을 포함시켰으며, PCM 튜브와 기준물질 튜브의 전열 면적을 임의로 취해서 해석시에 체적변화까지 고려할 수 있도록 하였다.<sup>(2)</sup>

Fig. 2는 저온 PCM에 대한 T-history곡선을 나타내며 상온보다 낮은 고상에서 온도가 상승하다 용융과정을 거치게 되므로 Fig. 1과는 대체로 반대의 양상을 보인다. 이로부터 잠열 및 비열의 식들이 유도되며, 식 (1)~(3)에 포함된 각 구간별 면적을 Table 1에 정리하였다.

$$C_{p,s} = \frac{m_{t,r}C_{p,t} + m_r C_{p,r}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_1}{A_1'} \quad (1)$$

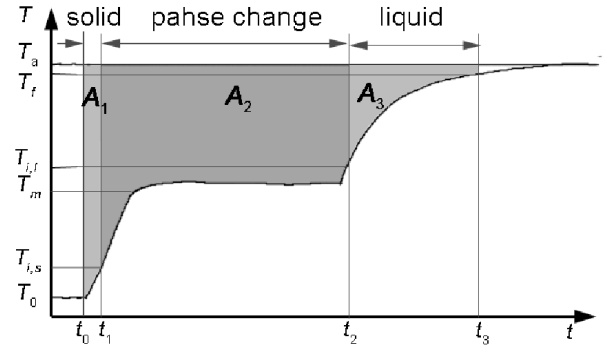
$$- \frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t}$$

$$C_{p,l} = \frac{m_{t,r}C_{p,t} + m_r C_{p,r}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_3}{A_3'} \quad (2)$$

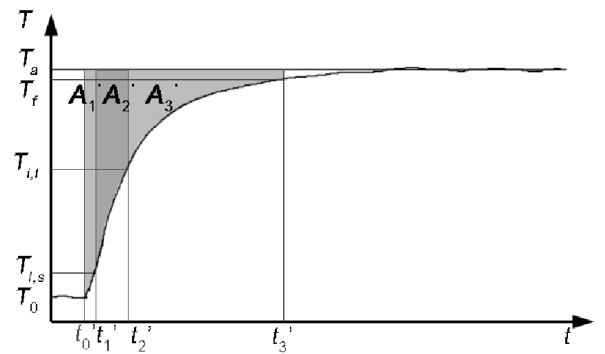
$$- \frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t}$$

Table 1 Areas of interval used in equations

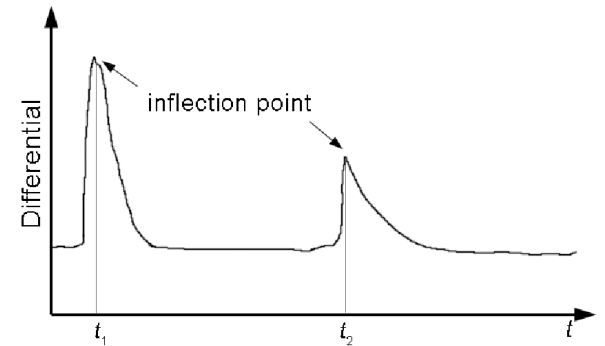
interval	range of temperature	area	range of time	area	range of time
solid	$T_0 \sim T_{i,s}$	$A_1$	$t_0 \sim t_1$	$A_1'$	$t_0' \sim t_1'$
phase change	$T_{i,s} \sim T_{i,l}$	$A_2$	$t_1 \sim t_2$	$A_2'$	$t_1' \sim t_2'$
liquid	$T_{i,l} \sim T_f$	$A_3$	$t_2 \sim t_3$	$A_3'$	$t_2' \sim t_3'$



(a) Test material.



(b) Reference material.



(c) First derivative.

Fig. 2 A typical T-history curve for low melting temperature PCMs.

$$H_m = - \left( \frac{m_{t,p}}{m_p} C_{p,t} + \frac{C_{p,l} + C_{p,s}}{2} \right) (T_{i,l} - T_{i,s}) \quad (3)$$

$$+ \frac{m_{t,r}C_{p,t} + m_r C_{p,r}}{m_p} \frac{A_c}{A_c'} \frac{A_2}{A_2'} (T_{i,l} - T_{i,s})$$

그러나 T-history법에 의해 산출되는 잠열  $H_m$ 에 비해 비열  $C_{p,s}$ 와  $C_{p,l}$ 의 정확도는 상당히 떨어지는 경향이므로 보다 정확한 값이 필요한 경우

에는 별도의 방법으로 측정하는 것이 바람직하다. 따라서 식(3)의 용해잠열의 계산시 별도로 측정되거나 알려진 비열값이 있으면 이를 사용하여 정확도를 높일 수 있다.

## 2.2 저온 PCM의 잠열 측정법과 문제점

T-history법을 이용하여 용점이 상온보다 낮은 PCM의 잠열량을 구하는 방법은, 이미 정립된 상온 이상의 것과 유사하다. 기준물질과 시료물질을 용점 이하의 저온에서 일정시간 유지시킨 후 두 물질을 동시에 대기 중에 노출시킨다. 이 경우 저온의 용점을 가진 시료의 T-history곡선(Fig. 2)은 상온 이상의 용점을 가진 Fig. 1과 달리 고상에서 출발하여 용융과정을 거치므로 과냉각과 같은 현상이 없으며 잠열구간의 시작과 종료점을 모두 변곡점을 통하여 구해야 한다.

저온 PCM의 시료로 증류수를 선택하고 시험관을 수직으로 배치한 기존실험의 경우,<sup>(4)</sup> 얼음이 녹으면서 부상하는 것을 방지하기 위하여 튜브의 중심선에 열전대가 설치된 스테인리스 세관을 심었다. 그리고 증류수가 얼음으로 상변화되는 과정에서 약 10%의 체적팽창이 이루어지는데 이를 감안하여 전체 튜브체적의 80%만 증류수를 충전하였다. 저온 PCM 시료가 충전된 튜브를 수직으로 배치할 때의 가장 큰 문제점은 용융과정에서 자연대류에 의한 상하부의 온도차 발생인데, Fig. 3과 같이 하부쪽의 용융이 먼저 종료되고 온도가 상승하게 된다. 이와 같은 형태에서는 일반적으로 상부쪽부터 용융이 진행되나 상부가 자유표면을 이루는 경우에는 하부쪽의 용융이 더 빠른 것이 흥미롭다. T-history법의 잠열량 계산에 사용된 온도는 상중하 평균온도를 이용하여 구하였으나, 실험에 따라서는 이 온도차가 상당히 커져서 실제값에서 많이 벗어나는 잠열량이 얻어지기도 하고, 전반적으로 결과값의 산포가 큰 편이다.

수직(중력) 방향으로 튜브가 길어질수록 자연대류는 활발해지며 이를 억제하기 위해서는 수평으로 배치하는 것이 해결책이다. Fig. 4와 같이 시험관을 수평으로 배치하여 튜브 길이 방향으로의 온도차를 없애고 바이어스 오차를 줄이는 방법을 제안하였다.<sup>(5)</sup> 이때의 문제점으로 PCM이 상변화과정에서 체적변화를 수반하게 되고 Fig. 5와 같이 시료튜브의 벽과 PCM시료가 접하는

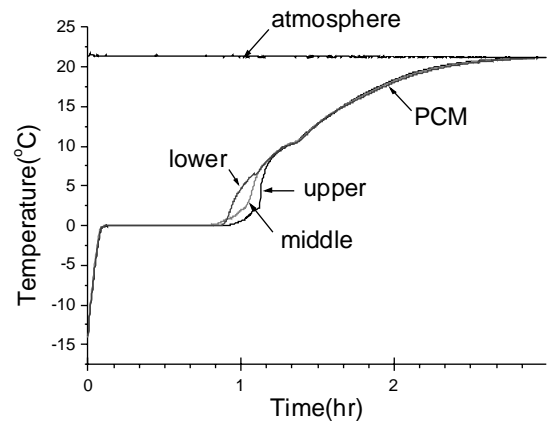


Fig. 3 T-history curve for pure water in vertical tube.

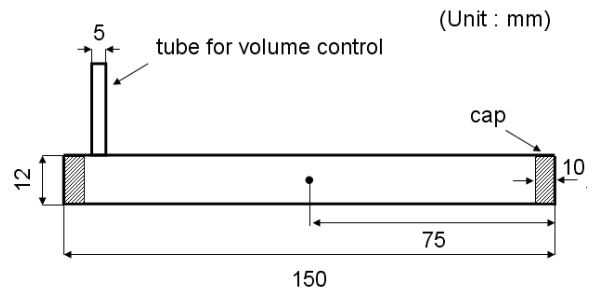


Fig. 4 Schematic of horizontal tube with volume expansion device.

면적이 달라지게 되며, 상부 빈 공간(증기층)에서의 열전달계수 및 면적 산출이 복잡해질 수 있다. 이에 따라 체적조절관(Fig. 4)을 시료튜브에 부가적으로 설치하여 이를 통해 액체 상태의 PCM을 보충 혹은 배출하게 하고 튜브 내부는 항상 PCM으로 가득 차도록 하였다. 이를 통해 잠열량 측정 정밀도의 향상을 기하는 데는 성공하였으나, T-history법의 최대 장점인 측정의 간편성과 반복실험의 용이함이 훼손되었다.

새로이 개발된 PCM이 잠열측열재료 사용되기 위해서는 수천 번의 응고와 용융이 반복되어도 잠열량 저하가 없거나 적어야 하며, 이를 반복실험을 통해 파악하게 된다. T-history법은 반복실험 도중에 샘플을 채취하지 않고 시료튜브를 그대로 대기 중에 방치하면서 잠열량을 측정할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다. 그러나 이와 같은 체적조절관의 사용은 반복실험을 대단히 번거롭게 하거나 불가능하게 한다. 즉 반복실험은 항온

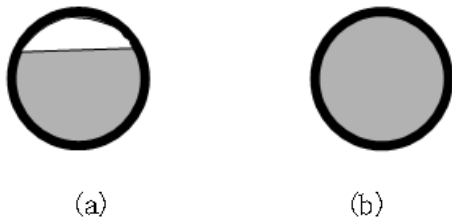


Fig. 5 Cross-section of test tube.

조에서 냉각과 가열을 반복하게 되는데, 가열과정을 통해 고체상태의 PCM은 용융을 하게 되고 이때 체적팽창으로 체적조절관을 통해 용융된 액체가 흘러나가게 된다(얼음의 경우에는 반대). 반면에 냉각과정에서는 응고로 체적수축이 이루어지며 빈 공간에 체적조절관에 액체상태로 있던 PCM이 시료튜브로 유입된다. 이때 튜브 내에 발생하는 기포로 인하여 밀집된 상태의 고체 PCM이 만들어지지 않을 가능성이 높다. 단 1회만 잠열량을 측정하는 경우에는 이와 같은 현상이 그다지 문제되지 않으나 반복실험 도중에 수행되는 T-history법에 의한 잠열량 측정은 원래의 밀집된 상태의 PCM이 아니므로 정확한 잠열량을 측정하기 곤란하다.

### 2.3 실험방법

실험에 사용한 저온 PCM의 시료로는 용해잠열값이 잘 알려진 증류수(pure water)와 파라핀의 일종인 테트라데칸(tetradecane,  $C_{14}H_{30}$ ) 및 측정이 곤란한 편인 PEG(Polyethylene Glycol) 400을 사용하였다. Fig. 4의 체적조절관을 없애고 마개 부분에 주입구를 만들어 PCM 시료를 주입할 수 있도록 하였다. 증류수의 경우 체적팽창을 정확히 고려하여 튜브체적의 90% 정도를 채워넣었다. 이 상태로 저온 항온조에서 동결시킨 후 주입구 나사를 채우고 완전히 밀봉시켰다.

예비실험을 통해 튜브 길이 방향으로의 온도차는 거의 존재하지 않아 본실험에서는 튜브 정중앙부의 한 군데에만 K-type 열전대를 설치하도록 하였다. 지름이 1.4 mm인 스테인리스 세관에 열전대를 삽입하고 튜브 중심선에 위치하도록 하여 고체 상태의 PCM이 움직이는 것을 막는 역할도 겸하도록 하였다. 실험은 항온조에 튜브를 넣고 시료인 증류수의 융점보다 낮은 온도로 유지시킨

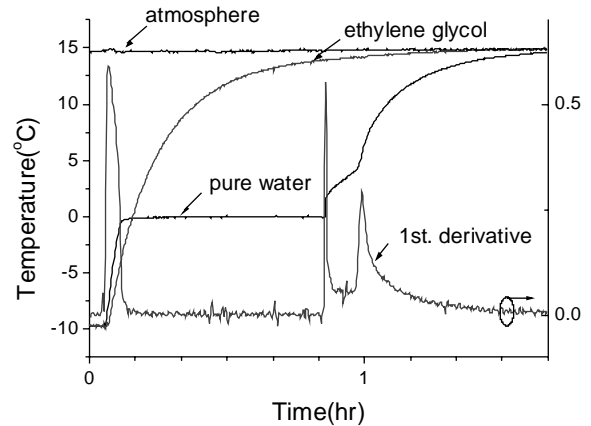


Fig. 6 T-history curve for ice.

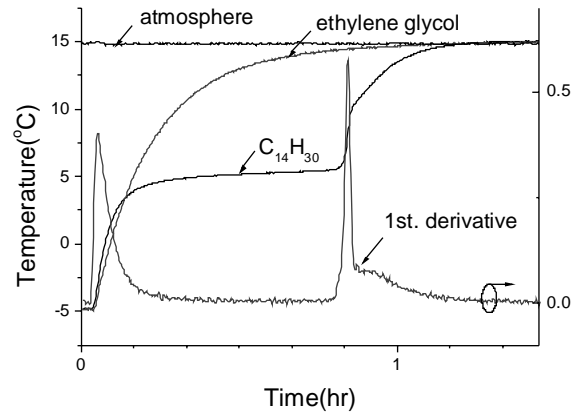


Fig. 7 T-history curve for  $C_{14}H_{30}$ .

후 기준물질 튜브와 시료물질 튜브를 대기 중에 동시에 노출시키게 된다. 기준물질로는 40% 에틸렌글리콜 수용액(융점  $-23.8^{\circ}C$ )을 사용하였다. 튜브의 재질은 폴리에틸렌이며, 벽 두께는 1.5 mm, 내경은 12 mm, 길이는 150 mm이다.

Fig. 5(b)와 같이 T-history 측정이 시작될 때에는 고체상태의 얼음으로 가득 채워지나, 대기에 노출되고 용융이 시작되면 체적이 감소하면서 튜브 단면의 상부측은 증기층이 생성된다. 용융된 액체의 자유표면으로부터 증기층을 거쳐 튜브 상부벽으로의 열전달은 상대적으로 매우 작은 것이므로 PCM과 접하지 않는 면적은 유효한 열전달 면적에서 제외해도 결과에 미치는 영향은 매우 작은 것으로 가정하였다. 그러나 이 면적은 용융이 진행되면서 변화하므로 용융이 시작되기 전과 후의 접촉면적의 평균을 구해 식(1)~(3)의 열전달면적  $A_c$ 로 사용하였다.

Table 2 Heat of fusion for ice(pure water)

number of test	heat of fusion (kJ/kg)	
	using $T_m$	using $T_{i,s}$
1	324	333
2	329	329
3	323	319
4	325	336
5	324	321
6	321	331
7	316	323
8	320	335
9	319	325
average $\pm$ 95% confidence interval	322 $\pm$ 2.9	328 $\pm$ 4.8
standard deviation	3.8	6.3
reference value <sup>(b)</sup>	335	

Table 3 Heat of fusion for C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>

number of test	heat of fusion (kJ/kg)	
	using $T_m$	using $T_{i,s}$
1	183	221
2	183	225
3	219	237
4	185	220
5	183	210
6	175	212
7	189	219
8	172	214
9	171	220
average $\pm$ 95% confidence interval	184 $\pm$ 11.0	220 $\pm$ 6.1
standard deviation	14.3	7.9
reference value <sup>(b)</sup>	229	

얼음과 반대로 파라핀과 같은 대부분의 PCM에서는 용융과정에서 체적팽창이 수반되므로, Fig. 5(b)와 같이 처음에 액체 상태로 시료튜브 내부를 가득 채우고 바로 밀봉한 후 저온의 항온조에서 동결을 시키게 된다. T-history 측정이 시작될 때에는 Fig. 5(a)에 보인 바와 같이 상부가 비어 있다가 용융이 완료되면 시료튜브를 가득 채우게 된다.

### 3. 결과 및 고찰

시료 PCM으로 증류수(얼음)를 사용하였을 때의 T-history곡선을 Fig. 6에 보인다. 저온 항온조에서 완전히 동결시키고 -10℃로 유지키다가 대기 중에 시료튜브와 기준물질튜브를 동시에 노출시키는 과정에서 획득한 온도그래프이다. 얼음의 경우에는 용융이 시작되어 종료될 때까지 용점 0℃를 균일하게 유지한다. 그러나 측정점이 시료튜브의 정중앙이기 때문에, 내부가 0℃에 도달하지 않은 상태에서도 실제로는 튜브 표면에서부터 용융이 시작된다. 따라서 용융시작점으로 1차도함수가 피크인 점을 취할지 용점인 0℃에 도달했을 때로 취할지는 간단한 선택이 아니다. 반면에 테트라데칸의 경우에는 Fig. 7과 같이 용융중에도 온도가 변화하는 양상을 띠므로 용융시작점으로 용점을 취하는 것은 임의로 잠열구간선정을 하게 될 가능성이 높다. 즉 문헌상에는 용점이 5.9℃이나 이물질이 미세하게 포함되어도 이 값이 달라지게 되며, 실험에서는 약 5℃를 보인다.

용융이 거의 종료됨에 따라 온도가 급격히 상승하게 되며 1차도함수에 한두 차례의 피크를 보인 후 전형적인 현열구간의 온도변화를 보인다. 급격히 온도가 상승하는 것은 열전대에 부착되어 있던 고상의 PCM이 이탈되면서 나타나는 현상으로 분리된 고상의 용융이 완료된 후에 비로소 온도가 지수적으로 상승하게 된다. 따라서 최종 변곡점까지를 잠열구간으로 간주하는 것이 타당하며, 이를 사용하여 계산한 잠열량이 문헌값과 비슷해진다.

식(1), (2)로 산출되는 비열값은 선행연구<sup>(3)</sup>에서도 논의하였듯이 그다지 정확하지 않은 편으로서 정확한 비열값이 요구되는 경우에는 다른 비열측정법을 사용하는 것이 좋다. 또한 식(3)으로 잠열을 구할 때 굳이 식(1), (2)에서 계산된 비열값인  $C_{p,s}$ 와  $C_{p,l}$ 을 사용할 필요는 없으며 보다 정확한 값을 알고 있으면 이를 사용하여 용해잠열  $H_m$ 의 정확도를 더욱 높일 수 있다. Fig. 2(a), 6, 7로부터 알 수 있듯이 저온 PCM의 경우 순수한 고상 구간이 짧아져 계산에 사용되는 면적  $A_1$ ,  $A_1'$  이 매우 작아지고 이로 인하여 고상의 비열값  $C_{p,s}$ 의 오차가 커질 수밖에 없으며,  $C_{p,l}$ 와 달리 측정시마다 상당히 큰 편차를 보이게 된다.

비열로 문헌값을 사용하여 식(3)으로부터 계산

Table 4 Heat of fusion according to tube placement for ice (pure water)

placement	heat of fusion (kJ/kg)	95% confidence interval (kJ/kg)
vertical	327	12
horizontal with volume control	330	8
horizontal	328	4.8
literature	335	-

된 증류수(얼음)와 테트라데칸의 용해잠열량을 각각 Table 2, 3에 정리하였다. 각각의 값은 3개의 시료를 만들어 3회씩 측정된 것이다. 용점 대신 변곡점을 잠열구간 시작점으로 설정한 결과, 잠열량이 보다 크게 계산되었으며, 문헌값에 더욱 접근하는 것을 알 수 있다. 이 차이는 용점이 변화하는 파라핀에서 훨씬 현저하게 나타난다. 이는 외관상 고체 현열구간으로 보여도 이미 용융이 시작되기 때문이며 이를 포함시킴으로써 잠열량이 크게 평가되면서 실제값에 접근한 것으로 생각할 수 있다. 특히 Fig. 7의 파라핀의 용융과정을 보면 평균 용점을 5°C로 추정해도 이미 훨씬 앞서서부터 잠열구간이 시작되고 있음을 쉽게 알 수 있다. 이로부터 용점 전의 구간을 잠열구간에 포함시키지 않았을 때 계산된 잠열량이 매우 작아지는 것이 설명되며, 잠열시작점도 변곡점을 취하는 것이 타당하다고 결론지을 수 있다.

증류수를 대상으로 용해잠열을 구한 종래의 실험 결과, 튜브를 수직으로 배치하였을 때  $327 \pm 12$  kJ/kg<sup>(4)</sup>, 체적조절관을 부착하고 수평으로 배치한 것이  $330 \pm 8$  kJ/kg<sup>(5)</sup>으로, 이번 연구로부터의 잠열값  $328 \pm 4.8$  kJ/kg은 방법에 상관없이 문헌값의 335 kJ/kg에 상당히 근접하는 경향을 보이고 있다(Table 4). 사실 수평배치 T-history법에서 가장 우려되는 부분이 튜브상부의 증기층을 통하여 전달되는 열량이었다. 이를 원천적으로 방지하기 위해 고안한 것이 체적조절관 부착이었으며, 이를 통해 정밀도의 향상 효과는 확실히 나타났으나, 측정의 번거로움은 피할 수 없었다. 이에 본 연구에서는 튜브상부의 증기층을 통하여 전달되는 열량이 매우 작고, PCM과 직접 접하지 않는 부분은 유효한 열전달 면적에서 제외해도 결과에 미치는 영향이 매우 작을 것으로 가정하

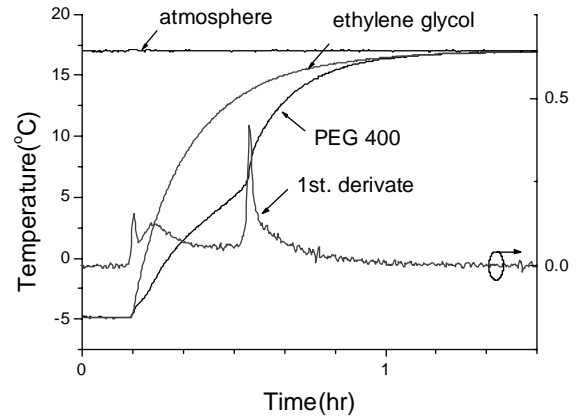


Fig. 8 T-history curve for PEG 400.

였다. 또한 용융이 진행되면서 접촉면적이 변화하므로 용융 전후의 평균면적을 사용하였는데, 결과적으로 이러한 가정은 적합한 것으로 판단된다.

정확도의 관점에서 평균값이 실제값에 얼마나 일치하는가도 중요하지만 표준편차 및 95% 신뢰구간의 범위에 주목할 필요가 있다. 이 구간이 넓어질수록 측정데이터의 산포가 큰 것을 의미하며 따라서 측정 정밀도가 떨어진다고 할 수 있다. 수직형 배치에 비해 95% 신뢰구간이 절반 이하로 감소하였으며, 체적조절관을 부착한 수평배치보다도 우수한 결과를 보임으로써 본 연구에서 제시한 방법의 실효성이 뒷받침되었다.

한편 용융과정에서 온도변화가 심해 잠열량 측정이 용이하지 않은 시료로서 분자량 400의 polyethylene glycol(PEG 400)을 선정해 본 연구에서 제안한 저온 T-history법을 적용해 보았다. 실험방법은 테트라데칸과 동일하며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 물질은 문헌상에 고상의 비열값이 나와 있지 않을 정도로 측정시 매번 큰 변동을 보인다. 용점이 8°C로 알려져 있으나 용융과정에서 온도변화가 심하며 Fig. 8에서 알 수 있듯이 고상현열구간과 잠열구간이 거의 구분이 되지 않는다.<sup>(7)</sup> 그럼에도 변곡점이 두 군데 나타나므로 이를 잠열구간으로 취해 계산하였다.

앞서도 언급하였듯이 식(1), (2)에서 구한 비열값은 그다지 정확하지 않으며 잠열량을 구하는 식(3)에도 다른 방법으로 구한 정확한 비열값이 존재하면 이를 사용하여 보다 정확한 결과를 얻을 수 있다. 그러나 PEG 400의 경우  $C_{p,l}$ 은 2.2

Table 5 Heat of fusion for PEG 400

number of test	heat of fusion (kJ/kg)	
	using eq. 1	using $C_{p,l}$
1	76	88
2	98	106
3	103	100
4	93	97
5	81	100
6	84	98
7	90	112
8	83	90
9	83	105
average $\pm$ 95% confidence interval	88.4 $\pm$ 6.5	99.5 $\pm$ 5.7
standard deviation	8.4	7.4
reference value <sup>(7)</sup>	97	

kJ/kg · K으로 알려져 있어 잠열량 계산에 이 값을 사용하였으나,  $C_{p,s}$ 의 값은 문헌값에 나와 있지 않으므로 식(1)을 통해 구한 것 및  $C_{p,l}$ 과 같다고 가정하여 구한 것을 각각 Table 5에 정리하였다. 이로부터 계산된  $C_{p,s}$ 를 이용하는 것보다는 다소 인위적이기는 하나  $C_{p,l}$ 의 값을 근사적으로 사용한 결과가 문헌값에 훨씬 접근하는 것을 알 수 있다.  $C_{p,s}$ 가  $H_m$ 에 주는 영향, 즉 민감도  $\Delta H_m / \Delta C_{p,s} = -6$ 으로서, 통상  $C_{p,s}$ 는  $C_{p,l}$ 보다 다소 작으나 2배 이상 차이나는 경우는 거의 없으므로 액상의 비열  $C_{p,l}$ 을 사용하여도 큰 오차는 없는 것으로 판단된다.

온도 측정점의 위치는 이전 연구와 마찬가지로 정중앙으로 하였으나 위치에 따른 영향은 자연대류의 영향과 더불어 보다 정밀한 분석이 필요할 것으로 판단되며, 향후 수치계산을 통해 정량적으로 밝힐 예정이다.

#### 4. 결론

T-history법을 이용하여 저온의 용점을 가지는 시료에 대해 잠열량 측정의 정밀도를 향상시킬 수 있는 방법에 대해 연구하였다. 용점이 상온 이하인 PCM 시료의 튜브를 수직으로 배치할 경우, 용융시 튜브 길이방향으로 온도차가 존재하므로 이로부터 산출되는 잠열량에 영향을 미치게 되며, 데이터의 산포가 커지는 한계를 보였다. 이

를 해결하기 위하여 튜브를 수평으로 배치하고, 튜브 내부에서 PCM의 체적변화가 가능하도록 한 후 T-history법을 통해 잠열을 구한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 용융 전후의 변곡점(1차도함수의 극점)을 각각 잠열구간의 시작점과 종료점으로 취하여 계산된 잠열량이 실제값에 더욱 접근하는 것을 알 수 있으며, 용점이 변화하는 파라핀에서는 특히 이 경향이 뚜렷하였다. 문헌값과 비교하여 종류수에서 2.1%, 파라핀에서 3.9%의 오차를 보였다.

(2) 수직형 배치에 비해 95% 신뢰구간이 절반 이하로 감소하였으며, 체적조절관을 부착한 수평 배치보다도 우수한 결과를 보임으로써 본 연구에서 목표로 한 바이어스 오차의 감소 및 측정 정밀도 향상이 이루어졌다. 이로써 PCM의 상변화시 체적변화와 관련하여 도입된 본 연구의 가정은 타당하다고 할 수 있다.

(3) 저온 T-history법에서 계산된 고상의 비열값은 정확도가 현저히 떨어지므로 용해잠열의 정확도를 향상시키기 위해서는 계산된 비열값보다는 알려진 비열값을 사용하는 것이 바람직하다.

#### 후 기

본 연구는 에너지기술 학술진흥사업(과제번호 2002-N-SO03-P-02-0-000)지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. 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.
2. 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.
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., Vol. 15, No. 8, pp. 652-660.
4. Ryu, K. Y., Park, C. H., Peck, J. H. and Hong, H., 2003, Measurement method of latent heat of PCM with low melting temperature in closed tube, Korean J. Air-Conditioning and Refrigeration Eng., Vol. 15, No. 7, pp. 664-610.
  5. Lee, Y., Peck, J. H., Kang, C. and Hong, H., 2003, Accuracy improvement for measuring of latent heat of PCM with low melting temperature in closed capsule, SAREK Winter Annual Conference, pp. 483-488.
  6. SAREK, 2001, SAREK Handbook, 2nd ed.
  7. Ida, K., Kamimoto, M. and Kameyama, H., 2001, Theory of Storage Technique and Its Application Part II, Sinjansha.