

<論 文>

# 非定常 熱線法에 의한 Freon-12와 Freon-22의 高壓狀態에서의 熱傳導率測定\*

李在憲\*\* · 李澤植\*\*\* · 盧承卓\*\*\*

(1978年 9月 25日 接受)

## Measurement of Thermal Conductivities of Freon-12 and Freon-22 at High Pressure by Unsteady Hot Wire Method

Jae Heon Lee, Taik Sik Lee and Sung Tack Ro

### Abstract

Thermal conductivities of Freon-12 and Freon-22 were measured at room temperature up to 35 MPa with the aid of transient hot wire method. Glycerin was used to check the performance of the experimental equipment. The thermal conductivities of Freon-12 and Freon-22 at the maximum pressure, 35 MPa, were increased by 25% approximately for those at saturated state.

### 1. 序 論

高壓液體를 作動媒質로 使用하는 機器의 증가와 더불어 이의 熱收支 計算에 必要한 正確한 高壓에서의 物性值가 要求된다. 특히 熱傳導率에 대하여 大部分의 物質에 있어서 高壓狀態의 資料가 거의 없다.

本 論文에서는 對流의 영향을 극히 줄일 수 있으며 比較的 簡單한 裝置로서 그 絕對값을 다른 物性值와 관계없이 얻을 수 있는 非定常 熱線法을 使用하여 Freon-12와 Freon-22의 熱傳導率을 測定한 것이다. 非定常 熱線法은 1931년부터 試圖되었으나 最近에 이르러 精密機器의 등장으로 그 精密性이 信賴받기 시작하였다. 이 方法으로 1974年 J. Kestine<sup>(1)</sup>은 가스의 熱傳導率을 0.2%의 推定精密度로 測定하였고 最近에 A. Nagashima<sup>(2)</sup>는 Toluene, Freon-11과 Freon-113에 대하여 高壓狀態에서의 熱傳導率을 測定한 바 있다.

本 論文에서는 測定裝置의 精密性을 높이는 데 역점을 두어 우선 物理化學的인 性質이 安定된 Glycerin에

대하여 豫備實驗을 行하였으며 이어서 Freon-12와 Freon-22에 대하여 測定하였다.

非定常 熱線法에서 惹起되는 誤差의 重要한 原因 세 가지에 대하여 다음과 같은 措置를 취하여 그 誤差를 줄였다. 첫째, 使用한 白金加熱線의 抵抗溫度係數를 실제로 測定하여 熱傳導率 計算에 利用하였다. 둘째, 時間의 로그값과 白金加熱線의 溫度上昇사이의 關係를 連續적으로 記錄하여 白金加熱線의 有限한 熱容量으로 인한 영향이 그치는 時間과 對流의 發生시작 時間사이의 直線性이 維持되는 區間에서 熱傳導率의 計算資料를 선택할 수 있었다. 셋째, 이러한 直線性이 測定시작 後 1秒 以內에 나타나기 때문에 記錄하는 計器의 敏感度問題가 深刻하여지므로 Data recorder를 使用하여 測定時間중 高速으로 저장시켜 이를 低速으로 재생하여 資料를 처리하였다.

### 2. 基本原理

無限이 긴 線熱源이 最初 等溫狀態인 流體內에 있을 때 熱源을 加熱하는중의 周圍物質의 物性值가 一定하고 加熱熱量이 一定하다면 周圍의 被測定物質의 熱傳導率은 다음 關係로 부터 計算될 수 있다.<sup>(3)</sup>

$$k = \left( \frac{q}{4\pi} \right) / \frac{d(\Delta T)}{d(\ln t)} \quad (1)$$

여기서  $q$ ,  $\Delta T$ ,  $t$ 는 各各 加熱熱量, 加熱線의 溫度上

\* 本 論文의 一部은 大韓機械學會 1978年度 春季 學術大會에서 發表되었음.

\*\* 正會員, 서울大學校 大學院

\*\*\* 正會員, 서울大學校 工科大学

本 論文에 대한 討論은 1979年 2月 15日까지

本 學會 事務室로 送付하여 주십시오.

昇 및 時間을 나타낸다. 式 (1)이 成立하는 理論的 모델과 實際의 實驗 모델과의 差異는 加熱線의 지름의 有限性, 周圍物質의 有限性, 自然對流의 存在 등을 들 수 있으나 여기에 대한 誤差는 參考文獻<sup>(6)</sup>에서 지적한 바와 같이 충분히 無視할 수 있다.

### 3. 實驗裝置

#### 3-1. 高壓容器

被測定物質을 담은 高壓容器는 Fig. 1에 表示한 것과 같다. Fig. 1에서 ①은 被測定物質의 注入 및 高壓펌프에 의한 壓力을 전달하는 入口이다. 高壓펌프는 最大 壓力容量이 400 MPa인 플린저펌프이며 플린저는 핸들의 회전으로 스크류에 의하여 移送된다. ②와 ③은 白金加熱線에 定電流을 공급하는 電流端子이며 지름 3mm인 黃銅棒으로 만들어졌으며 各各의 끝은 純銅스프링으로, 白金加熱線은 이에 연결되어 支持되고 있다. ④

와 ⑤는 加熱線의 端末效果를 減少시키기 위하여 白金加熱線중간의 두 지점에서 加熱線과 컨덴서放電에 의해 積착된 지름 1 mm의 純銅線 電壓端子이다. ⑥은 被測定物質의 注入時 空氣를 빼내는 排出口이다. ⑦은 被測定物質의 溫度를 測定하기 위한 高壓用 熱電對의 入口이다. ⑧은 各 電壓端子 및 電流端子의 電氣絕緣用 및 耐壓用 가스켓이다. ⑨는 電氣端子 및 熱電對, 注入口, 排出口가 부착된 容器의 뚜껑이며 鋼鐵로 만들어졌다. ⑩은 被測定物質과의 接觸으로 인한 鋼鐵의 腐蝕을 막기 위하여 지름 50 mm의 스테인리스 鋼棒을 鋼製 容器에 프레스로 壓搾插入하여 지름 25 mm, 길이 160 mm로 加工한 被測定物質의 收容容器이다. ⑪은 ⑩을 둘러싸고 있으며 高壓에서의 強度를 충분히 고려한 지름 160 mm, 길이 200 mm의 鋼製 容器이다. ⑫는 ⑨와 ⑪사이의 耐壓用 가스켓을 壓搾시키는 6개의 스틱 보울트이다. ⑬은 지름 30  $\mu$ m, 길이 약 80 mm 정도인 純粹 白金加熱線이다.

#### 3-2. 測定裝置 系統

測定裝置의 構成은 Fig. 2와 같으며 Constant current supplier-A는  $\pm 0.5\%$  이하의 誤差로서 白金加熱線에 20 ~ 50 mA의 定電流을 공급한다. Constant current supplier-B는 Standard resistor로 하여금 定電壓을 發生하게 한다. 이 定電壓과 白金加熱線의 電壓端子에서 나오는 電壓이 Differential amplifier로 入力되어 linearity가  $\pm 0.01\%$ 로서 2,000~5,000배로 增幅되어 이것은 Oscilloscope와 Data recorder의 Channel 2로 들어간다. Signal generator에서는 100.0ms의 週期로서 幅 100  $\mu$ s인 pulse波를 發生한다. 이 信號는 Data recorder Channel 1로 들어간다. Time integrator에서는  $\int_0^t C dt$ 의 出力이 Data recorder Channel 3으로 들어간다. 여기서  $t$ 는 時間,  $C$ 는 常數이다. SCR switch는 Singal generator의 pulse에 의하여 S1, S2, S3, S4로 表示된 電磁式 릴레이 스위치를 作動시킨다. Data recorder에

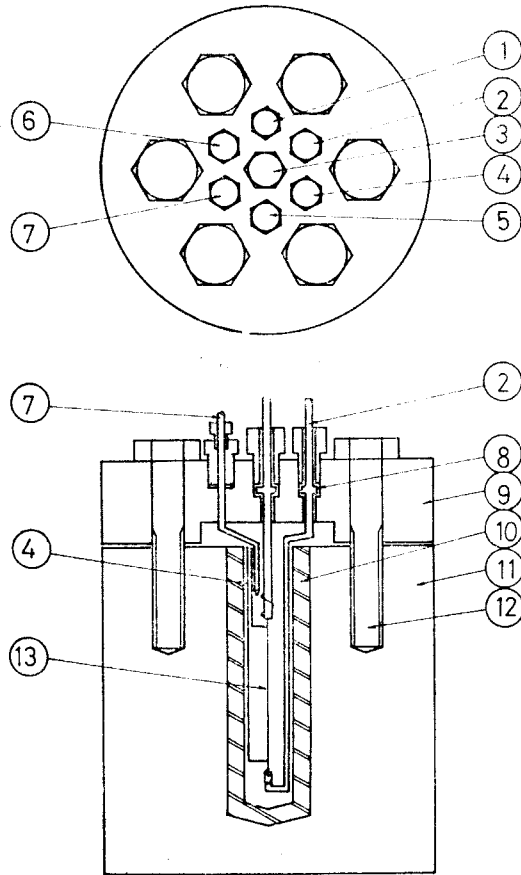


Fig. 1. High pressure cell

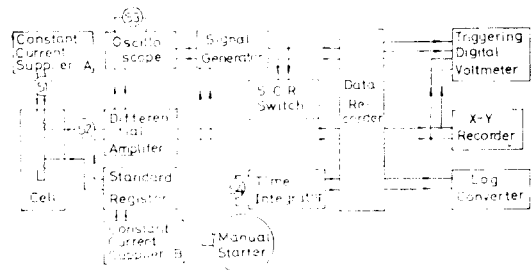


Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-up

고속으로 저장된 자료들은測定時的 實際時間보다 약 32배 느리게 재생된다. Triggering digital voltmeter에서는 Channel 1의 trigger신호에 의하여 Channel 2의 電壓을 지시한다. Channel 3의 時間積分값은 Log converter에 의하여 로그化되어 X-Y recorder의 X축에, Channel 2의 電壓은 Y축에 各各 入力된다.

4. 測 定

4-1. 原 理

白金加熱線에 定電流에 의하여 熱量이 공급되면 白金加熱線과 그 周圍의 被測定物質의 溫度가 上昇하게 되며 이에따라 白金加熱線의 抵抗이 다음式에 따라 변화한다.

$$R=R_0(1+AT+BT^2) \tag{2}$$

여기서  $T$ 는 白金加熱線의 溫度이며  $R_0, R$ 은 各各  $0^\circ\text{C}$ 에 및  $T^\circ\text{C}$ 에의 抵抗이다.  $A, B$ 는 常數이며 恒溫槽에서의 測定結果  $A=3.9485 \times 10^{-3}, B=-9.152 \times 10^{-7}$  이었다. 被測定物質의 熱傳導率  $k$ 는 式(1)로 表示되며 式중  $\Delta T$ 는 다음과 같다.

$$\Delta T = \frac{\Delta V}{IR_0\beta} \tag{3}$$

여기서  $\Delta V$ 는 白金加熱線에 供給하는 定電流이다. 또한  $\beta$ 는  $\beta=A+2BT$ 이며 測定중 溫度上昇값을  $0.2^\circ\text{C}$  以下로 制限하였고 따라서 測定중  $\beta$ 값은 一定하다고 볼 수 있다.

4-2. 測定方法

測定裝置의 嚴密한 校正을 위하여 測定系統의 最初 入力部인 Differential amplifier에 定電壓 差異를 주어 最終出力部인 Triggering digital voltmeter에서의 읽음의 결과  $0.1\%$  以下の 誤差로 그의 linearity를 檢定할 수 있었다. 溫度와 壓力이 各各 다른 많은 狀態에서의

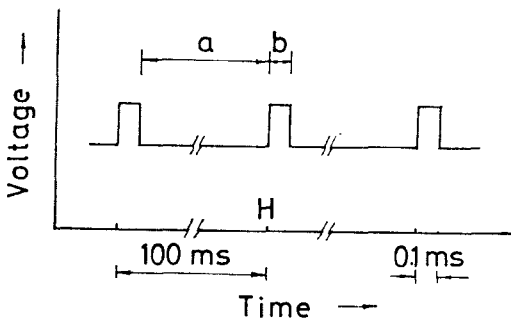


Fig. 3. Triggering signal

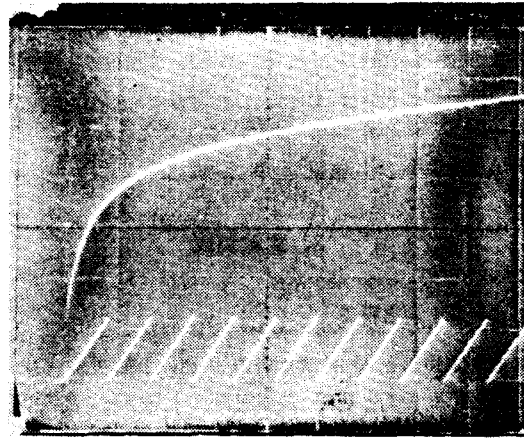


Fig. 4. Temperature rise vs. time

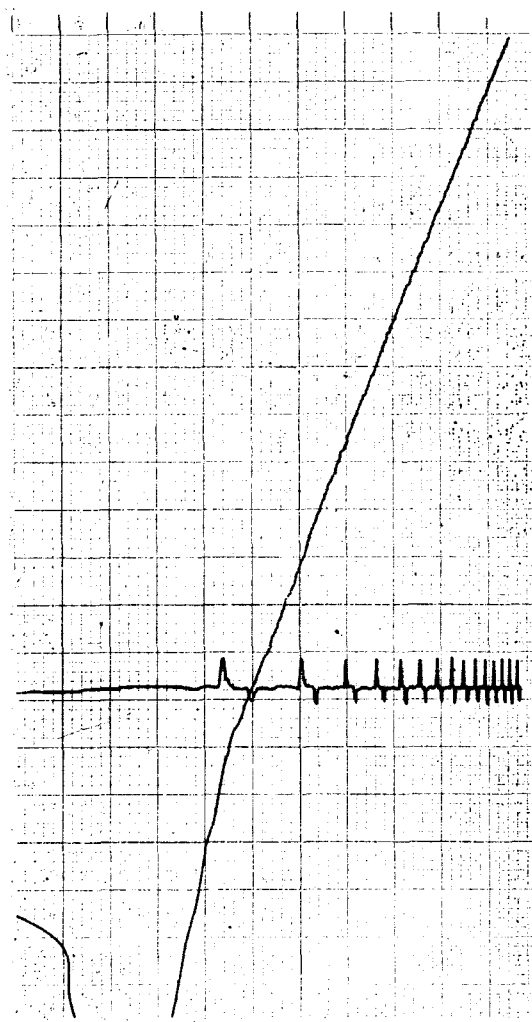


Fig. 5. Temperature rise vs. logarithmic time

熱傳導率을 比較하는데에는 測定시작後 正確히 같은 時點에서의 計算이 要求된다.

따라서 수많은 測定마다 同一한 時點에서 Triggering digital voltmeter에 trigger 信號를 주어야 한다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Manual starter에서 測定準備를 알리는 순간은 Signal generator에서 發生되고 있는 波形중에서 低電壓區間 a 아니면 高電壓區間 b에 해당된다. 만약 區間 a에서라면 다음 高電壓 發生時點 H까지 기다렸다가 H時點에서 SCR switch가 2ms 以內로 Fig. 2의 릴레이스위치들 S1, S2, S3, S4를 作動시켜 測定이 시작된다. 그리고 測定準備를 알리는 순간이 區間 b에서라면 이 순간에 곧 測定이 시작된다. 이것은 區間 a에서의 測定準備에 의한 것과 比較하여 時間的誤差가 0.1%以下이므로 항상 H時點에서 測定이 시작된다고 해도 좋을 것이다. Fig. 2에서 S1은 定電流의 공급시작 때에 S2는 Differential amplifier로의 入力시작 때에, S3는 Oscilloscope의 sweep시작 때에, S4는 Time integrator의 積分시작 때에 달하도록 되어있다. Fig. 4는 Oscilloscope에 나타난 時間에 대한 白金加熱線의 溫度上昇과의 관계이다. 여기에서 아래쪽의 斜線은 基準時間으로서 80ms週期の Ramp波를 記錄한 것이다. Data recorder는 測定중 Channel 1, 2, 3을 통한 情報들은 32 inch/sec로 回轉하는 magnetic tape에 저장한다 저장된 情報들은 15/16 inch/sec로 재생되며 한편 100ms週期の pulse波는 약 3.4 sec週期の pulse波로 재생되어 Triggering digital voltmeter의 trigger信號가 된다. Fig. 5는 Log converter를 사용한 時間의 로그값과 白金加熱線의 溫度上昇값사이의 관계이며 0.2 sec부터 0.7sec사이에서 直線性이 이루어졌다.

5. 豫備實驗

裝置의 精密度를 檢定하기 위하여 常溫 常壓에서 液體狀態인 EP級 순수 Glycerin을 使用하여 豫備實驗을 行하였다.

常溫에서, 大氣壓부터 35 MPa사이를 昇壓 및 減壓하면서 測定하였으며 그 結果는 Fig. 6과 같다. 여기서 結果值의 再現性은 ±1% 정도임을 알 수 있었으며 Bridgeman과 Missernard<sup>(4)</sup>가 一般의인 液體에서 壓力에 따른 熱傳導率의 變化를 豫測한 것과 比較하였다. 또한 各壓力에서의 平均值 및 大氣壓에서의 값에 대한 比를 Table 1에 表示하였다. 여기서  $k_0$ 는 大氣壓에서의 熱傳導率이다.

Table 1. Experimental results of Glycerin at 19.0°C

Pressure MPa	Thermal conductivity $k, W/mK$	Ratio of thermal conductivity $k/k_0$
0.1	0.2864	1
5	0.2870	1.002
10	0.2899	1.012
15	0.2909	1.016
20	0.2918	1.019
25	0.2939	1.026
30	0.2947	1.029
35	0.2968	1.036

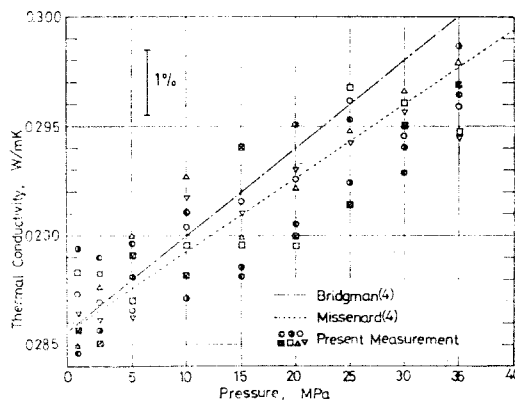


Fig. 6. Thermal conductivity of Glycerin at 19.0°C

6. 結果 및 檢討

Fig. 7과 Fig. 8은 各各 Freon-12와 Freon-22의 常溫狀態에서 壓力에 따른 熱傳導率의 變化를 나타낸다. Table 2와 Table 3은 各 壓力에서의 平均值 및 飽和液에서의 比를 나타낸 것이다. 여기서  $k_s$ 는 飽和液에서의

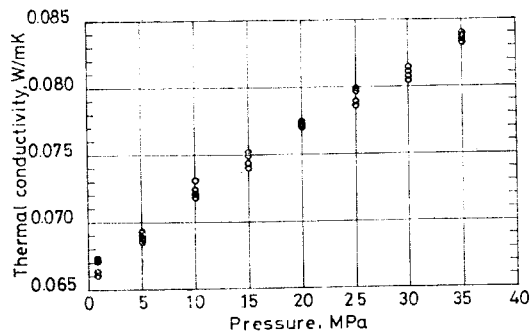


Fig. 7. Thermal conductivity of Freon-12 at 27.1°C

Table 2. Experimental results of Freon-12 at 27.1°C

Pressure MPa	Thermal conductivity $k$ , W/mK	Ratio of thermal conductivity $k/k_s$
0.68	0.0668	1
5	0.0688	1.030
10	0.0723	1.082
15	0.0745	1.115
20	0.0774	1.159
25	0.0791	1.184
30	0.0809	1.211
35	0.0836	1.251

Table 3. Experimental results of Freon-22 at 27.1°C

Pressure MPa	Thermal conductivity $k$ , W/mK	Ratio of thermal conductivity $k/k_s$
1.1	0.0855	1
5	0.0878	1.027
10	0.0925	1.081
15	0.0948	1.109
20	0.0969	1.133
25	0.0987	1.154
30	0.1022	1.195
35	0.1061	1.241

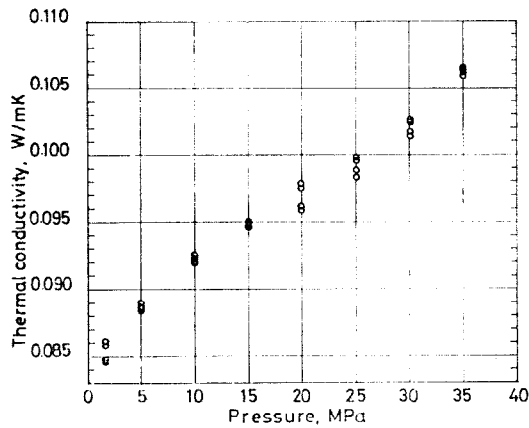


Fig. 8. Thermal conductivity of Freon-22 at 27.1°C

熱傳導率이다. 本實驗의 信憑性을 檢證하기 위하여 常溫飽和液의 熱傳導率에 대하여 參考文獻<sup>(6)</sup>의 結果値와 比較하였다. 그 결과 Freon-12에서는 약 2%가 낮고 Freon-22에서는 거의 一致함을 알 수 있었다. 따라서 本實驗은 信憑性이 있으며 Freon-12와 Freon-22에 대한 高壓에서의 熱傳導率을 相當한 精密度로 提供하였다. 앞으로의 여러가지 物質의 高溫 高壓狀態의 熱傳

導率의 測定을 위하여는 더욱 精密한 恒溫制御裝置와 實時間資料分析裝置가 要望된다.

#### 參 考 文 獻

1. J.J. De Groot, J. Kestine and H. Sookiazian, Instrument to Measure the Thermal Conductivity of Gases, *Physica* 75, 454 (1974)
2. 北澤直人, 長島 昭, 非定常 細線加熱法による液體의 熱傳導率의 測定, 第15回 日本傳熱シンポジウム 講演論文集(1978)
3. H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solid*, 2nd Ed., Oxford University Press(1959)
4. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Ed., p. 529, McGraw-Hill (1977)
5. 李澤植, 盧承卓, 相變化를 同伴하는 熱傳達과 蓄熱에 관한 研究, 大韓機械學會誌, 第16卷 第2號 (1976)
6. Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series Vol. 3, *Thermal Conductivity Non-metallic Liquids and Gases*, IFI/PLENUM(1970)