

액체의 과열한계 측정과 과열한계에 달한 액적의 거동

박흥철* · 변기택* · 곽호영†

(2003년 3월 7일 접수, 2003년 6월 20일 심사완료)

Measurement of the Superheat Limit of Liquids and Droplet Behavior at this Limit

Hong Chul Park, Gi-Taek Byun and Ho-Young Kwak

Key Words : Bubble(기포), Evaporation(기화), Pressure Wave(압력파), Superheat Limit(과열한계), Vapor Explosion(증기폭발)

Abstract

The maximum temperature limit at which liquid boils explosively is called the superheat limit of liquids. The superheat limits of hydrocarbon liquids and their mixtures were measured by the droplet explosion technique. Also the fully evaporated droplet at the superheat limit and subsequent bubble evolution from the fully evaporated droplet were visualized. The pressure wave emanating from the evaporating droplet and subsequent bubble evolution process were measured by a piezoelectric transducer.

기호설명	
d_m : 분자간의 평균거리	r_d : 액적의 반경
d_w : 분자의 van der Waals 직경	r : 기포반경
E_i : 이온화 에너지	t : 시간
F_n : 분자 n 개로 구성된 모듬형성 에너지	T : 온도
F_r : 반경 r 의 기포를 형성하기 위한 에너지	T_b : 순수액체의 비등점/혼합용액의 기화점
J : 단위체적 당 기포의 생성률	T_f : 액체의 융해점
J_n : 단위체적당 모듬의 생성률	T_s : 액체의 과열한계
k_B : 볼츠만상수	u : 액적의 상승속도
k_d : 액적의 열전도 계수	v_l : 액체의 비체적
k_f : 환경액체의 열전도 계수	V_d : 액적의 부피
m : 분자질량	V_m : 액체분자의 체적
n : 모듬 내의 분자수	Z : 등위분자수
N : 수밀도	
P : 압력	그리스문자
P_e : 화학적평형상태에 있는 기포 내 압력	α : 액체분자의 분극률
P_v : 증기압	α_d : 액적의 열확산 계수
R : 가스상수	β : 부착상수
	ΔH_{vap} : 증발열
	ΔH_f : 융해열
	ϵ_0 : London 힘 상수
	ϵ_m : 두 분자의 분리 시 필요한 에너지
	ρ_c : 임계밀도
	ρ_m : 액체의 밀도

* 중앙대학교 대학원
 † 책임저자, 회원, 중앙대학교 기계공학부
 E-mail : kwakhy@cau.ac.kr
 TEL : (02)820-5278 FAX : (02)826-7464

σ : 표면장력
 τ : 인장내력

하첨자

c : 임계크기의 기포 또는 모듬
 ∞ : 환경액체

1. 서론

액체의 과열한계란 주어진 압력 하에서 액체가 비등(기화)이 일어나지 않은 상태로 존재할 수 있는 최대한의 준 안정 상태에서의 온도를 말한다.⁽¹⁾ 과열한계를 측정하는데 있어서 현재까지 가장 신빙성 있는 자료를 제공해 주는 액적폭발 방법에 의한 결과는 탄화수소 액체의 경우 과열한계는 임계온도의 90%에 달하며 과열한계에 달한 직경 1 mm의 butane 액적은 50 μ s 내에 기화한 후 기포로서 팽창 후에 수축함이 관측되었다.⁽²⁾ 이것은 비등액체의 팽창에 의한 폭발현상(BLEVE : Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion) 즉 증기폭발현상⁽³⁾을 미시적으로 보여 주는 좋은 예이다. 이와 같이 어떤 액체가 그 액체의 과열한계 또는 그 이상의 온도상태로 갑자기 전이될 가능성은 얼마든지 있다. 예를 들면 탱크로리 내의 천연 액화 가스 (LNG 또는 LPG)가 화재로 인하여 가열되었을 때라든가 또는 고압의 액체가 저장되어 있는 탱크가 탱크 벽의 파손으로 대기압으로 감압되었을 때 탱크 내의 액체는 과열한계에 달하여 BLEVE 현상을 일으킬 수 있다. 또한 이와 같은 증기폭발은 용융상태의 알루미늄이나 철이 물과 접촉했을 때 비등점이 낮은 액체가 과열한계에 달해 발생하기도 한다. 따라서 90년대 초반까지는 액체의 과열한계에 관한 연구는 화학반응을 수반하지 않은 증기폭발 (vapor explosion) 현상과 연관되어 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 최근의 실험결과 Hewlett Packard사나 Cannon사의 버블젯 프린터 헤드에 사용되고 있는 마이크로 히터에서의 기포형성에 필요한 온도가 바로 액체의 과열한계임이 밝혀지자⁽⁴⁾ 마이크로 열기관의 설계나 응용에 중요한 마이크로 히터 위에서 기포형성 및 성장기구와 관련되어⁽⁵⁾ 액체의 과열한계에 대한 연구는 새롭게 주목 받고 있다.

본 연구에서는 탄화수소와 그 혼합물의 과열한계를 액적폭발 방법을 통해 측정하고 기화된 액적이 기포로 성장하여 진동하는 것을 가시화하였고 이 과정에서 나오는 압력파도 측정하였다.

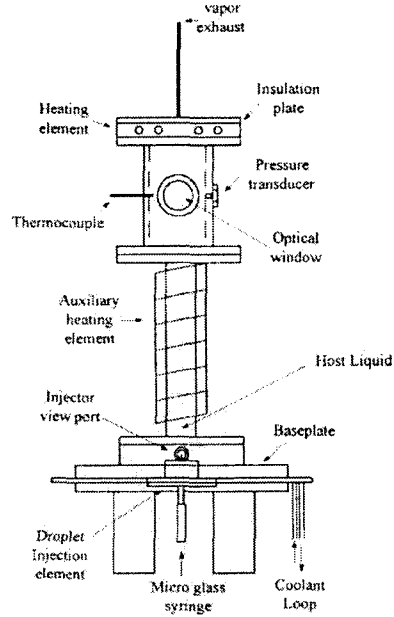


Fig. 1 Schematic of droplet explosion apparatus

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

본 연구에서 제작된 실험장치는 Fig. 1에서 나타난 것과 같이 위로부터 가열장치, 실험부, 액적상승부, 액적주입장치, 냉각장치로 이루어져 시험부 상부는 온도가 높고, 하부는 낮은 역구배가 이루어진다. 이러한 온도구배를 유지시킨 후 시험액체의 액적을 상승시켜 액적이 부상하며 온도가 올라 과열한계온도에 이르게 하는 구조이다. 가열장치는 시험액체의 과열한계까지 전체 실험장치의 온도를 올리게 해주며 4개의 카트리지 히터를 황동으로 제작된 원형판에 삽입 후 고정시켜 아랫부분으로 열전달이 일어나게 한다. 이렇게 함으로써 실험부의 벽면을 따라 열이 전달되어 환경액체를 가열하게 된다. 본 연구에 사용된 히터는 각각의 출력이 300 W이며 총 1200 W로 냉각장치의 가동 없이 실험부의 온도를 섭씨 260도까지 상승시킬 수 있었다. 또한 상부는 대기에 노출되어 있으므로 고온일수록 이 부분에서의 열손실이 크게되므로 이를 방지하기 위하여 유리섬유관재를 덧붙여 열손실을 차단하고자 하였다. 실험부는 Fig. 1에서 나타난 것처럼 액적폭발의 가시화를 위하여 양측면으로 유리창을 설치하였고 테프론 관재를 동글게 잘라서 이용하여 밀폐하였고 또한 다른 측면에는 한쪽으로는 온도측정을 위한 K-형 열전쌍을 제작하여 설치하였고 반대편에는 압력측정을 위한 압력센서를 설치하였다.

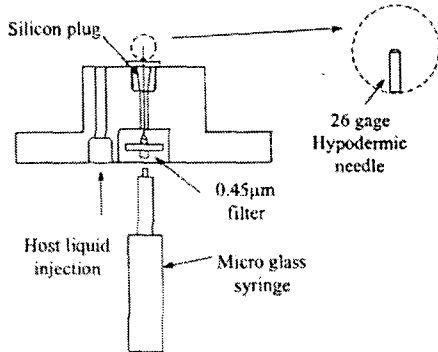


Fig. 2 Droplet injection port

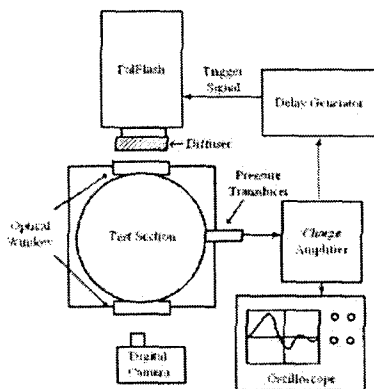


Fig. 3 Experimental set-up for photography

액적상승부는 아래의 액적주입장치와 연결되어 있으며 온도구배를 유지하여 액적이 상승함에 따라 액적의 온도가 상승할 수 있도록 하였다. 이때 외부로의 단열과 추가적인 가열이 필요할 경우를 위하여 300W의 유리섬유재질의 밴드히터를 감았다. 이는 본 연구에서 제작된 장치가 실험부에서의 온도구배를 매우 크게 나타나게 하므로 이 부분에서의 온도구배를 작게 하여 정밀한 측정이 되게 하고자 함이었다.

액적주입장치는 Fig. 2와 같이 알루미늄으로 제작되어 환경액체의 주입과 실험액체 주입이 이루어지게 된다. 시험액적을 환경액체에 일정한 크기로 주입하기 위해서 26게이지(OD:0.47 mm ID:0.13 mm) 피하주사바늘을 설치하고 마이크로 유리주사기(Hamilton Thread plunger syringe; 6.62 μl per revolution)를 연결하였다. 또한 실험액체의 오염을 방지하기 위하여 0.46 micron의 주사기용 필터(Teflon Cameo 13F)를 바늘과 주사기 사이에 사용하였으며 그 후 관찰부를 통하여 눈으로 확인하면서 주사기를 손으로 조심스럽게 조작하여 액적을 바늘 끝에 매달리게 한 후 액적을 분리할 수 있게 하였다. 따라서 바늘 끝은 Fig. 2의 확대그림과 같이 가공하여 원하는 크기의 액적이 접사리 바늘 끝에서 떨어질 수 있도록 하였다. 냉각장치는 냉각관에 타이콘 튜브(Norton

AAC00012)를 아크릴을 이용하여 고정시키고 빈 공간에는 접착열저항 감소수지(thermal grease, YG6111)를 채워 열전달을 촉진시키고자 하였다. 이렇게 완성된 냉각부를 항온조에 연결하여 섭씨 1도 내외의 냉각수를 순환시켰다.

압력 측정은 Fig. 3와 같이 응답속도가 매우 빠르고 작은 압력 차에도 민감한 압력센서(Kistler, 603B piezoelectric type, sensitivity : -5.11 pC/bar, 응답속도: 1 μs)를 사용하였다. 이 센서는 매우 작은 전하가 생성되므로 동축케이블로 전하증폭장치(Charge Amplifier, Kistler type 5011)에 연결하여 증폭하면 압력에 상응하는 전압이 생성된다. 이것을 오실로스코프(Lecroy 9310)로 받은 후 GP-IB 인터페이스카드를 이용하여 컴퓨터에 저장하였다.

가시화 장치는 실험장소를 암실화 한 후 0.75 μs의 지속시간을 가진 플래시(PALFLASH 501)와 카메라를 시험부의 유리창 앞뒤로 장치하고, 폭발압력신호를 분배하여 신호지연기(Delay generator, Stanford research system DG535)로 보내준다. 이 전압이 설정전압이상을 초과하게 되면 플래시에 트리거신호를 보낼 수 있도록 하고, 반대편 창에 셔터스피드를 별개로 고정된 카메라를 놓으면 폭발로부터 일정시간 후의 상을 얻을 수 있다. 이 때 플래시의 빛이 그대로 카메라로 들어오면 역광이 되므로 뚜렷한 액적의 상을 얻을 수 없으므로 플래시 앞에는 디퓨저(OPTOSIGMA 099-0180)를 부착하였다. 사용된 카메라는 초점거리를 정확하게 알 수 있고 접사기능 및 확대기능이 일반 일안리플렉스 카메라보다 우수한 디지털 카메라(NICON COOLPIX 995)를 사용하였다. 이 때 촬영시의 카메라의 조정은 접사모드에서 윤곽선 보정기능을 사용하였고 조리개 값은 f5.1 초점거리는 0.2 m로 촬영하였다. 단, 이 카메라는 벌브모드가 일부으로 제한되어 있기 때문에 액적이 바늘에서 떨어져 나간 후 약 30초 이후에 셔터를 작동시켜야 했다.

이상과 같은 실험장치로도 실험이 가능하지만 원활한 실험을 위해서는 연속적인 환경액체의 주입과 시험액체의 보관과 유지를 위한 방법이 강구된다. 따라서 환경액체의 저장소로 2 l 삼각플라스크를 펌프에 연결하였고 산화방지를 위하여 실리콘 마개로 밀봉하였다. 또한 가열 중에 증발하는 환경액체증기와 폭발한 시험액체의 증기는 실험실 내의 기자재와 인체에 유해할 수 있으므로 두 번에 걸쳐 물을 통과시켜 용해하도록 하였다.

2.2 실험방법

본 실험의 시험액체로는 탄화수소인 사이클로헥산(Junsei; purity 99.5%)과 벤젠(Junsei; purity 99.5%), 펜탄(Junsei; purity 98%), 헥산(Sigma; purity 99%)을 사용하였으며 환경액체는

글리세린(Junsei; purity 99%)을 사용하였는데 이는 앞서 제시한 액적폭발방법의 조건을 모두 만족시킨다고 할 수 있다. 준비된 시험액체는 순수한 경우와 혼합액의 경우 모두 별도의 시약병을 준비하여 보관하였으며 순수액체인 경우는 상관없지만 혼합물의 경우는 마이크로피펫(GILSON, P1000; 오차범위 0.001 g 이하)을 이용하여 순수액체들의 체적량에 따라 혼합액체를 3 ml 씩 만들었다. 실험과정은 다음과 같다.

먼저 펌프로 환경액체인 글리세린을 실험장치 안에 충만하도록 주입한다(약 2.5 kg). 이때 환경액체를 시약병에서 저장소로 주입하는 과정에서 생기는 환경액체 내부에 미세한 공기기포들이 섞여 들어가 제거되고 있지 않고 계속 존재하는 데 이는 실험시 액체를 가열하면서 자연스럽게 외부로 배출된다. 그 후 냉각장치를 가동하여 냉각수를 순환시키고 선택된 시험액체의 종류에 따라서 예상되어지는 온도로 설정한 후 가열장치를 가동한다. 최대 약 2시간 후 실험이 가능한 온도에 도달하여 1시간 이상 설정온도에서 안정화되기를 기다린다. 시행착오에 의해 시험부 중심에 위치한 열전쌍 (K-type, 오차 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)의 온도가 시험액적의 과열한계가 되게 설정한 다음 온도조절장치와 SSR(Solid State Relay)을 이용하여 히터의 전원을 조절하였다. 시험부 내의 온도구배는 동일한 크기의 시험액적을 시험부 중심의 온도가 1°C 차이가 나게 한 후 폭발하는 지점을 사진으로 촬영하여 구하였는데 본 실험의 경우 시험부 중심 부근에서 $1^\circ\text{C}/4.5 \text{ mm}$ 정도 되었다. 따라서 시험액적의 과열한계는 시험액적이 시험부의 중심에서 폭발하게 히터의 전원을 조절하고 액적이 폭발하는 지점을 확인한 후 열전쌍의 온도를 측정하면 된다.

온도가 안정화되면 500 μl 마이크로 유리주사기를 이용하여 액적을 조심스럽게 생성시킨다. 이때 액적의 크기가 0.7-1.0 mm가 되도록 조정한다. 이때 액적의 크기는 직접 측정할 수 없으므로 측정할 수 있는 유리구슬(1 mm)을 사용하여 실험 전 외부에서 관찰되는 크기를 시험액체의 직경이라고 간주하였다. 그러나 매번 정확하게 같은 시험액적을 생성할 수 없으므로 실험결과에서 압력파의 형상이 조금씩 달라지고 가시화한 경우 같은 시간설정과 온도에서도 크기가 위치가 조금씩 달라질 수 있다. 이렇게 주입된 액적은 밀도 차에 의해 서서히 상승하는 동시에 온도의 상승을 겪게되며 약 70 여 초(1 mm 액적의 경우)정도 후에 시험부 중심부에 도달해 "평"하는 소리와 함께 폭발을 하게 된다. 본 실험장치에서는 시험액적의 상승속도는 1 mm 직경의 액적의 경우 0.5 cm/s 정도가 되었다. 그러나 액적을 상승시킬 때

내부에 공기가 섞여있다가 너무 빨리 주사기를 작동시키면 환경액체에 교란이 생겨 정확한 측정이 어려우므로 매우 조심스럽게 액적을 생성시키고 한 액적의 폭발이 이루어진 후 적어도 20초 후에 다음 액적을 생성시켰다.

액적이 상승하면 시험관 내 액체의 온도분포에 따라 액적의 온도도 상승하게 된다. 이때 액적의 온도는 액적의 크기, 액적의 상승속도, 시험관 내의 온도구배 및 액적의 열확산계수에 따라 결정된다. 환경액체로부터 액적으로의 열전달 계수를 k_f/r_d 로 가정하면 환경온도와 액적간의 온도차이는 다음과 같이 주어진다.⁽⁶⁾

$$\Delta T = \frac{1}{15\alpha_d} \left(1 + 5 \frac{k_d}{k_f} \right) r_d^2 u \frac{dT}{dz} \quad (1)$$

식 (1)에 기술된 온도차는 본 실험의 경우 0.5°C 정도 된다. 물론 액적 내에 대류가 있을 경우 위의 온도차는 감소된다.

장기간 실험이 행하여지지 않고 있는 경우에는 바늘 끝으로부터 주사기안으로 글리세린이 침투한다. 이러한 경우 매우 작은 내경의 바늘 내에 큰 점성의 액체가 존재하므로 큰 마찰로 인해 액적 생성에 어려움이 생기므로 가열중인 경우 바늘을 분리하거나 공기로 채운 일반주사기를 장치해 두어야 시험액체의 오염을 막을 수 있다. 단, 이러한 경우 다시 시험액체를 주입하면서 공기가 실험장치 안으로 흘러 들어가 장기간의 실험 시 환경액체인 글리세린 산화되어 변색되므로 주기적으로 환경액체를 교환하였으며 과열한계온도를 측정하기 전에는 항상 환경액체를 교환하였다. 이상과 같은 방법으로 하나의 액체에 대하여 온도측정일 경우에는 40여 회 반복측정을 하고 가시화인 경우 5-10 반복하여 결과를 얻을 수 있었다. 시험부는 대기압 하에서 실험을 수행하였다.

3. 과열한계 이론

3.1 고전기포형성이론과 그 문제점

고전기포형성이론⁽²⁾은 거시적인 기포가 형성되기 위해서는 그 모체가 되는 임계크기의 기포가 우선 형성되어야 한다고 보았다. 이 경우 Gibbs의 착상을 이용하여 반경 r 인 임의의 기포를 형성하는데 필요한 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$F_r = -(P_c - P_\infty) \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \sigma \quad (2)$$

위 식을 r 에 대해 미분함으로써 임계크기의 기포를 형성하는데 필요한 조건을 다음과 같이 얻을

수 있다.

$$P_e - P_\infty = \frac{2\sigma}{r_c} \quad (3)$$

위 식은 라플라스 방정식 (Laplace equation)으로 잘 알려져 있으며, 이 식의 의미는 임계크기의 기포가 환경압력과 역학적인 평형상태에 있음을 말해준다. 이제 이 임계크기의 기포가 화학적 평형상태에 있다고 가정하면,⁽⁷⁾ 임계크기의 기포를 형성하는데 필요한 에너지는 식 (3)을 식 (2)에 대입함에 의하여 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$F_{r_c} = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \sigma = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(P_e - P_\infty)^2} \quad (4)$$

위 식에서 화학적 평형상태에 있는 기포 내 압력 P_e 는 다음과 같이 주어진다.

$$P_e = P_v \exp[v_v(P_\infty - P_v)/RT] \quad (5)$$

Döring,⁽⁸⁾ Volmer,⁽⁹⁾ Zeldovich⁽¹⁰⁾ 등에 의하여 개발되고 발전되어온 핵형성에 대한 운동론에 의하면, 정상상태에서 식 (5)에 주어진 임계크기의 기포가 단위체적 당, 단위시간 당 생성되는 율 (nucleation rate) J 는 다음과 같이 쓸 수 있다.⁽²⁾

$$J = N \left(\frac{\sigma}{\pi n B} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3}{3kT(P_e - P_\infty)^2} \right] \quad (6)$$

통상적으로 액체내에서 기포형성을 관찰할 수 있는 임계기포생성률 J 를 1 내지 10^6 으로 보았으며, 순수액체에서는 $J=10^6$ 으로, 혼합액체에서는 $J=10^4$ 으로 가정하고, 먼저 $(P_v - P_\infty)$ 를 구한 후에, 이에 상당하는 과열한계 T_s 를 식 (6)에서 구할 수 있다.

그러나 주어진 온도에서 거시적인 표면장력값을 사용한 이 고전기포형성이론은 부압 하에서의 증기기포형성문제(공동현상)^(11,12)나 액체 내에 용해되어 있는 가스에 의한 가스기포형성의 현상⁽¹³⁾을 예측하지는 못하였다. 또한 비록 이 이론이 $J=10^4 \sim 10^6$ 으로 가정한 경우에 액체의 과열한계는 예측할 수 있다 하더라도, 과열한계에서 액적이 기화되는 현상⁽³⁾을 예측해주지는 못하였다.

Skrpov⁽⁶⁾는 액적이 과열한계에서 폭발되는 특성시간을 다음과 같이 기술하였다.

$$t_s = (JV_d)^{-1} \quad (7)$$

여기서 V_d 는 액적의 체적이다. 이제 $J=10^6$ 으로 보고, 액적의 직경을 1 mm로 생각하면, t_s 는 대략 2 ms임을 알 수 있다. 그러나 Shepherd-Sturtevant⁽³⁾의 실험에 의해 측정된 것을 보면, 1 mm 직경의 부탄액적을 과열한계에서 완전히 기화시키는데 걸리는 시간은 50~60 μ s이었다. 이들의 실험에 의하면 ms시간 정도는 액적이 기화되어 기포로 형성되고, 이 기포가 성장하고 붕괴되는 전 과정에 해당되는 즉, 기포수명이라는 것이 판명되었다. 따라서 거시적인 표면장력값을 이용한 고전기포형성이론으로는 액적이 과열한계에서 기화되는 현상을 설명할 수 없음을 알 수 있다. 사실 기포형성에 관한 문제뿐만 아니라 응축현상의 경우도 지금 가장 문제점으로 나타나고 있는 것은 몇 십 또는 몇 백 개의 분자로 구성되어 있는 모듬 (cluster)의 형성에 있어서 고전적인 핵생성이론을 적용할 경우 이러한 미시적인 계의 표면장력에 대한 어떤 정보도 갖고 있지 못하다는 것이다.⁽¹⁴⁾

3.2 Kwak-Panton 증기기포형성모델

Kwak-Panton⁽¹⁵⁾은 미시적인 분자론적 입장에서 기포형성에 필요한 표면에너지 개념을 도입하고 고전기포형성이론에서의 운동론을 이용해서 새로운 증기기포형성모델을 제안하였다. 이 모델의 근본적인 과정은 다음과 같다.

첫째, 액체구조를 면심입방격자구조라 가정하고, 액체분자간에 작용하는 상호작용을 런던 힘 (London dispersion force)이라고 가정하였다. 또한 액체분자간의 상호작용은 가장 가깝게 근접해 있는 분자들로 제한하였다. 이러한 액체 모델을 격자모델이라고 할 수 있다. 둘째, 준안정상태에서 활성화된 액체분자들에 의한 기포형성은 이들 분자간의 모듬 과정 (clustering process)에 의해 비롯된다고 하였으며, 이러한 활성화된 액체분자들로 구성된 모듬을 절단하는데 필요한 에너지를 기포형성에 필요한 표면에너지로 간주하였다.⁽¹⁶⁾ 셋째, 기포형성에 필요한 원동력은 분자의 준안정상태와 포화상태간의 화학적 퍼텐셜 차이라고 생각하였다.

이와 같은 가정하에서 Kwak-Panton은 임계크기의 모듬에 대한 안정조건과 이에 상응하는 자유에너지 즉, 어떤 모듬이 임계크기의 모듬이 되고, 모듬으로 성장하여 최종적으로 기포로 성장하는데 필요한 에너지를 구하였는데 그것은 다음과 같다.

$$-(P_\infty - P_v) \cdot n_c \frac{1}{3} = \frac{Z \cdot \epsilon_m}{3} / V_m \quad (8)$$

$$F_{n_c} = \frac{Z \cdot \varepsilon_m}{6} n_c^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

면심입방격자구조에서는 $Z=12$ 이다. 위의 식들에 쓰여진 ε_m 은 액체상태에서 주어진 거리에 있는 한쌍의 분자를 임계상태에 있는 분자들의 평균거리 d_c 까지 떼어 놓는 데 필요한 에너지이며 다음과 같이 주어진다.

$$\varepsilon_m = 4\varepsilon_0 \left[1 - \left(\frac{\rho_c}{\rho_m} \right)^2 \right] \cdot \left[\left(\frac{d_w}{d_m} \right)^6 - \left(\frac{d_w}{d_m} \right)^{12} \right] \quad (10)$$

윗 식에서 ε_0 는 런던힘에 해당되는 퍼텐셜상수⁽¹⁷⁾이며 다음과 같이 주어진다.

$$\varepsilon_0 = \frac{3}{16} \frac{E_f \cdot \alpha^2}{d_w^6} \quad (11)$$

주어진 상태 즉, 온도하에서 액체분자간의 평형거리 d_m 과 유효분자액적 V_m 은 분자 수밀도(number density) N 으로부터 쉽게 구할 수 있다.

$$\frac{\pi}{6} d_m^3 \cdot N = 0.7405 \quad (12)$$

여기서 분자 수밀도는 $N = \rho_m N_A / M$ 으로 주어진다. 위 식에서 0.7405는 면심입방격자구조에서 채우기 비율(packing fraction)이다. 어떤 크기의 모듬이든간에 모듬의 안정조건인 식(8)을 만족하게 되면 모듬내의 분자들은 상호간의 인력이 끊어지면서 급격히 기화하기 시작한다.

다음에는 분자운동론을 적용하여 Kwak-Panton은 단위체적당, 단위시간당 임계크기의 모듬이 형성되는 율 즉, 임계모듬생성율을 다음과 같이 얻었다. 임계크기의 모듬을 형성하는데 필요한 자유 에너지인 식(9)를 이용하여 이 임계모듬생성율(nucleation rate) J_{n_c} 를 쓰면 다음과 같다.⁽¹⁵⁾

$$J_{n_c} = N \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{Z}{18\pi} \left(\frac{\varepsilon_m}{k_B T} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot 4\pi \left(\frac{3V_m}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \beta \cdot \exp \left[-\frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \frac{\Delta H_f}{RT_f} \right] \cdot N \cdot \exp \left[-\frac{Z}{6} \left(\frac{\varepsilon_m}{k_B T} \right) n_c^{\frac{2}{3}} \right] \quad (13)$$

위 식에서 J_{n_c} 를 가정하거나 혹은 알 수 있다면

n_c 를 구할 수 있다. 이 n_c 값과 다른 분자들의 성질을 안다면 식(8)에서 액체의 인장내력(tensile strength) $-\tau = P_v - P_\infty$ 와, 이에 해당하는 과열한계를 얻을 수 있다.

4. 실험결과 및 고찰

먼저 순수한 탄화수소액체 4종 - 핵산, 펜탄, 벤젠, 그리고 사이클로 핵산에 대해 과열한계 측정과 시간에 따른 폭발 시의 기포거동을 가시화하였고 폭발시의 압력파를 측정하였다. 실험을 진행하면서 초기에는 액적의 크기를 정확하게 조절하지 못했을 뿐더러 가시화를 위해 큰 액적을 생성시켰는데(약 1.5 mm - 3 mm), 이 결과로 가시화한 경우 액적이 열전쌍이 장치된 중심부에서 폭발하지 않고 위치가 상하로 이동하는 것을 관찰하였다. 따라서 액적의 크기를 변화시키면서 관찰을 한 결과 1 mm 이하의 액적에서는 크기에 상관없이 일정한 온도와 같은 위치에서 폭발하는 것을 알았다. 또한 압력파의 측정에 있어서도 액적의 크기와 폭발위치에 따라서 그 형상이 상당한 차이가 있음을 알 수 있었다. 그러나 같은 액적을 폭발시키는 경우 압력파의 형상의 거의 같았다.

과열한계를 측정한 후 기포의 기화과정과 폭발과정을 확인하고자 가시화를 시도하였다. 기존의 결과⁽⁹⁾로부터 고찰해보면 액적의 기화가 50 μ s 이내에 이루어진다는 것을 알 수 있다. 그러나 본 실험장치는 액적의 기화과정 초기의 상을 얻을 수 없었다. 그 이유를 찾기 위해서 플래시에서 나오는 빛을 광신호계측기(PMT)로 측정하여 오실로스코프 상에서 트리거 신호와 비교해 보았더니 25-30 μ s정도 늦게 나옴을 알 수 있었다. 그리고 글리세린 환경액체 내부에서 액적이 폭발하여 압력파가 센서에 도달하는 시간은 220°C에서 1420 m/s이므로 본 실험장치에서 시험부의 중심과 압력센서까지의 거리가 40 mm인 것을 고려하게 되면 약 27.5 μ s(CRC Hand book of Chemistry and Physics)이다. 또한 온도조절기 내부에 부품인 기계식 릴레이가 작동될 때 방출된 노이즈가 압력에 영향을 미치므로 신호 지연기의 문턱전압을 0.03 V (pure liquid)와 0.1 V (mixture)로 하였기 때문에 폭발압력신호가 트리거 신호로 이용되는 것은 더욱 지연되는 것을 알 수 있다. 그러므로 이러한 지연시간을 모두 합하면 최소 약 60 μ s이므로 이 실험장치의 경우, 모든 액적에 대해 초기기화단계의 가시화는 불가능한 것을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 액적의 기화단계의 가시화보다는 기화된 액적의 성장과 거동에 대한 가시화를 시도하였다.

4.1 순수액체의 실험결과

네 가지 탄화수소 순수용액의 경우에 있어서는 고전이론과 분자론적 기포형성모델로 계산된 결과와 기존의 실험결과 그리고 본 연구에서 측정된 결과가 Table 1 에 주어졌다.

기존의 실험측정치는 핵생성률을 $J = 10^6$ 한 고전이론⁽²⁾이나 모듬생성률 $J_{nc} = 10^{22}$ 을 적용한 분자론적 이론⁽¹⁸⁾이나 할 것 없이 모두 잘 일치하고 있고, 분자론적 이론치와 본 실험에서 얻은 과열한계 측정치와의 상대오차는 0.17% 인 것을 알 수 있다. 식 (10)과 식 (12)에서도 알 수 있는 바와 같이 분자론적인 기포형성 모델로 과열한계를 예측하기 위하여는 온도에 따른 증기압과 액체의 밀도가 중요한 변수임을 알 수 있다. 본 연구에서는 순수액체의 경우 온도에 따른 밀도와 증기압을 예측하기 위하여 실험측정치와 $\pm 1\%$ 내에서 잘 일치하고있는 Gunn-Yamada 방법⁽¹⁹⁾과 Frost-Kalkikwarf 방법⁽²⁰⁾을 사용하였다. 하지만 실험측정치와 $\pm 3\%$ 의 오차를 갖고 있는 Peng-Robinson 상태방정식⁽²¹⁾을 사용할 경우에 과열한계 계산값은 실험측정치와 $\pm 0.8\%$ 의 오차가 발생함을 알 수 있다(Table 1의 괄호 안의 값).

Fig. 4에는 벤젠, 헥산, 펜탄의 순수액체에 대한 증기폭발시의 전형적인 가시화 결과가 100 μ s와 1 ms 에 대하여 주어지 있다. Fig. 4에 표시되어 있는 시간은 앞서 언급한 지연을 고려하지 않고 표기되었다. 이 경우 신호지연기의 분턱전압을 기본적인 노이즈의 최대치인 0.03V까지 낮추어 가시화하고자 노력하였으나 액적이 거의 80%이상 혹은 완전히 기화한 경우가 대부분이었다.

Table 1 Superheat limit of hydrocarbon liquids.

Liquid (T_s , K)	Predicted values (K)		Experimental results (K)		% deviation error of cluster model	Superheat (% error)
	Cluster Model	Classical Theory	This study	Others		
Pentane (309.2)	421.0 (416.3)	421.5	421.0	421.0 ⁽²⁾	0 (1.12)	111.8 (± 0.89)
Hexane (341.9)	456.7 (451.2)	457.5	456.0	457.0 ⁽⁷⁾	0.15 (1.05)	114.1 (± 0.87)
Cyclohexane (353.8)	491.3 (489.8)	489.5	492.0	492.8 ⁽⁸⁾	0.14 (0.45)	138.2 (± 0.72)
Benzene (353.2)	506.0 (500.9)	501.0	504.0	504.0 ⁽⁹⁾	0.40 (0.62)	150.8 (± 0.66)
Overall					0.17 (0.81)	

$$\% \text{ deviation error} = 100 \times \frac{|T_{s,exp} - T_{s,cal}|}{T_{s,exp}}$$

또한 이렇게 이미 기화한 기포를 가시화한 경우 서로 구분되지 않을 만큼 흡사하여 모든 종의 액적에 대하여 시간에 따른 기포거동을 가시화하지 않고, 사이클로 헥산만을 이용하여 Fig. 5와 같이 기포가 소멸하기 전까지 시간에 따른 기화의 증기기포의 거동에 대한 결과를 얻었다. 또한 이러한 액적의 가시화는 큰 액적을 이용한 가시화가 유리하므로 액적의 크기가 약 1.5 mm 정도로 만들어 실험하였다. Fig. 4와 Fig. 5에서 확인할 수 있는 바와 같이, 과열한계에서 기화한 액적의 크기는 원래 액적의 크기와 거의 같음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 평형상태에서 상변화가 일어날 경우에는 압력이 일정한 상태에서 체적의 불연속이 일어나지만 본 실험에서와 같이 전형적인 비평형 상태에서 급격히 상변화가 일어날 경우에는 체적이 일정한 상태에서 압력이 급격히 변화됨을 알 수 있다. 액체의 체적을 유지한 상태에서 기화된 액적 내의 압력은 식 (8)에서 바로 오른쪽항의 값이 된다.⁽²²⁾ 기화된 액적 내의 압력이 커 액적으로부터 생성된 기포는 팽창과 수축을 반복하게 된다.

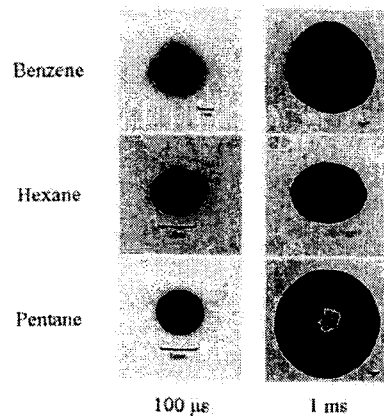


Fig. 4 Typical view of growing bubbles formed from the fully evaporated droplets at their superheat limits. The scale in the photographs indicates 1 mm

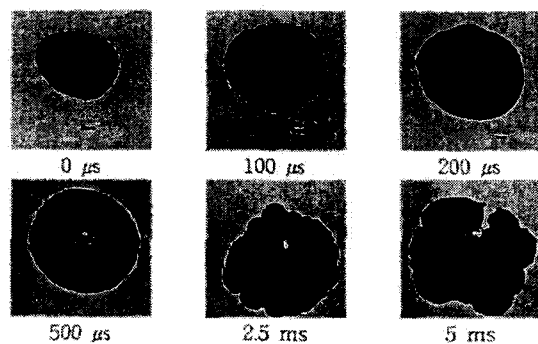


Fig. 5 Bubble behavior of a cyclohexane droplet after evaporation at its superheat limit in glycerin

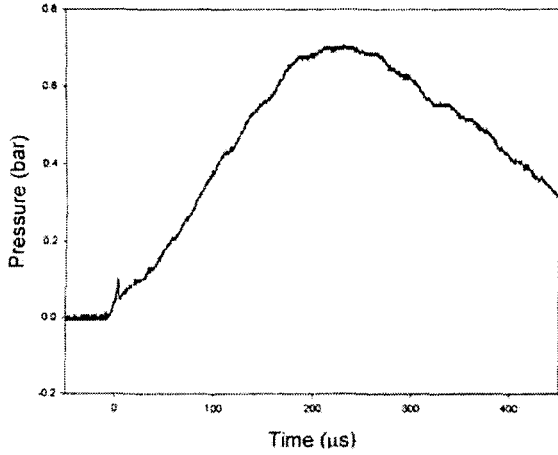


Fig. 6 Typical pressure wave signal from an evaporating droplet at its superheat limit

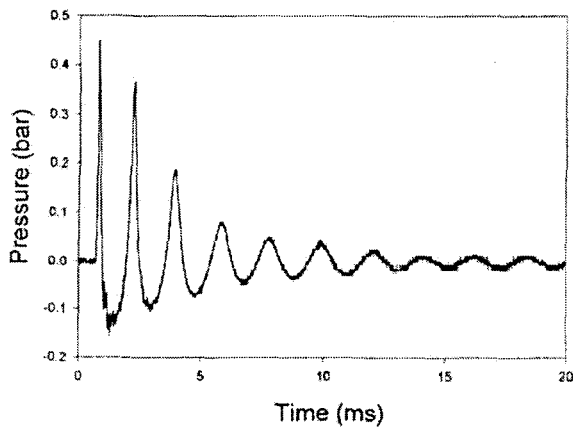


Fig. 7 Far field pressure signal from a growing and collapsing bubble formed from an evaporated cyclohexane droplet at its superheat limit

마찬가지로 압력파의 측정결과도 시험액체에 종류에 따라 구분할 수 없었으므로 여기는 Fig. 6, 7과 같이 초기 및 전체 시간에 걸친 전형적 압력측정결과를 도시하였다. Fig. 6은 Frost에 의하여 행하여진 1.3 mm 에테르 액적 폭발시의 압력신호와 매우 흡사하며,⁽²³⁾ Shepherd와 Strutevant⁽²⁾의 결과에서 나타난 것과 같이 기화형성과정에서는 선형적으로 증가하다가 기화가 끝나면 비선형적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이 그림으로부터 액적이 완전히 기화되어 최대압력은 약 220 μs에서 약 0.8 bar에 이르는 것을 알 수 있다.

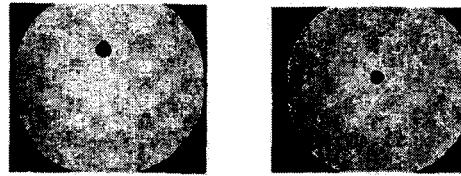
4.2 혼합액체의 실험결과

혼합액체의 과열한계 측정 및 가시화 실험에서는 기존 이론과 가장 차이를 보이고 있는 hexan과 benzene의 경우에 대해 집중적으로 행하였다.

Table 2 Superheat limit of binary hydrocarbon mixtures (Hexane in Benzene)

Volume fraction (Mole fraction) ²⁷ , (x)	Predicted SL (K)	Experimental SL (K)	% deviation error	Superheat (% error)
0.2 (0.146)/348.4	490.1	488.2	0.41	139.8(±0.71)
0.4 (0.312)/345.7	479.8	477.2	0.54	131.5(±0.76)
0.6 (0.505)/343.7	472.5	468.2	0.92	124.5(±0.86)
0.8 (0.732)/342.1	460.2	461.2	0.22	119.1(±0.84)
Overall			0.52	

$$\% \text{ deviation error} = 100 \times \left| \frac{T_{s,exp} - T_{s,cal}}{T_{s,exp}} \right|$$



(a) T=194°C (b) T=195°C

Fig. 8 Displacement of exploding site of droplet when the temperature distribution in host liquid changes

본 실험을 통하여 측정된 hexan과 benzene의 혼합액체의 과열한계는 Table 2에 주어지 있다. 주어진 온도에서 마이크로피펫을 이용하여 원하는 체적비로 혼합할 수 있기 때문에 물비는 추후 계산한 값이다. Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 시험부 위의 가열장치의 열흐름을 제어하여 시험부 중심의 온도를 1°C 내릴 경우 액적(hexan 0.6+ benzene 0.4의 체적분율)이 폭발하는 지점이 5 mm정도 위로 올라감을 알 수 있다.

Fig. 9에는 액적의 크기에 따라 폭발하는 온도가 다름을 보여주고 있다. 즉 0.8 mm 직경의 액적은 1.2 mm 직경의 액적보다는 2°C 정도 1.0 mm 직경의 액적보다는 1°C 정도 낮은 온도에서 폭발하였다. 이와 같이 본 실험에서 사용한 실험장치는 시험부 내의 온도구배가 정확히 이루어지기 때문에 시각에 의한 오차(폭발지점을 읽는 시각오차는 대략 ± 1 mm)를 감안하고 (± 0.2°C) 열전쌍의 오차 (± 0.1°C) 및 환경액체와 액적 간의 온도차, 0.5°C를 감안할 경우 과열한계는 최대 ± 1.0°C 내의 범위 내에서 정확히 측정할 수 있음을 알 수 있다. Table 2에는 분자론적인 기포형성모델을 이용하여 구한 혼합액체의 과열한계 값도 나와 있다. 온도에 따른 증기압을 구하는 데에는 Peng-Robinson 상태방정식을 사용한 반면 온도에 따른 밀도는 구하는 데에 비교적 실험치와 잘 일치하는 Hankinson-Thomson 방법⁽²⁴⁾을 사용한 결과, 과열한계 계산치는 실험 측정치와 ±0.5% 내에서 일치하였다.

Table 1에는 순수액체의 과열한계 측정값과 1 기압하에서 비등점 (boiling point)의 차이인 과열도 값과 측정오차의 과열도에 대한 상대오차가 함께

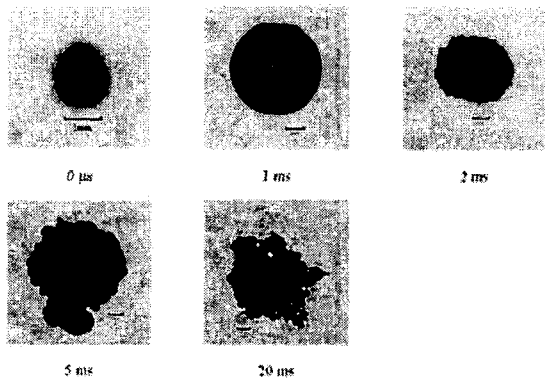
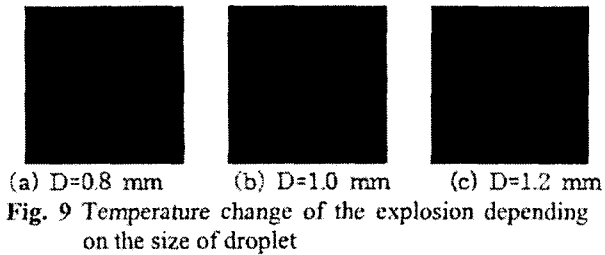


Fig. 10 Bubble behavior of a droplet of mixture of benzene (40% in volume) + hexane (60%) at its superheat limit in glycerin

나와 있다. 이 표에서 볼 수 있는 바와 같이 과열도의 측정오차는 1%를 넘지 않고 있다. 또한 Table 2에는 hexane-benzene 혼합용액에 대한 과열한계 측정값과 1기압하에서의 기화점 (bubble point)의 차이인 과열도 값과 측정오차의 과열도에 대한 상대오차가 나와있다. 순수액체의 경우와 마찬가지로 혼합용액인 경우도 과열도의 측정오차는 1%를 넘지 않음을 알 수 있다. Table 2에 주어져있는 혼합용액의 기화점은 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 구하였다.

Fig. 10에서는 체적분율이 각각 0.4 일 때의 과열한계에 도달하여 폭발한 기포의 거동을 보여주고 있다. 혼합액체의 실험은 정확한 온도측정을 위해서 모든 경우에 1 mm 이하의 액적을 폭발시켰기 때문에 순수액체의 경우와 마찬가지로 가시화하여 확인한 결과와 Fig. 11에 나타나 있는 압력파 측정에서도 시험액체의 종류에 상관없이 유사한 압력파가 나타났다. 기포의 거동을 살펴보면 약 1 ms 까지 기포의 크기가 증가하다가 이때에 압력이 최저점이 되면서 즉 팽창이 멈추어지며 다시 수축하는 거동을 확인할 수 있다. 이러한 거동은 Kwak 등⁽²²⁾에 의하여 밝혀진 거동의 성향, 즉 열적감쇠(thermal damping)에 의한 현상이라고 간주할 수 있으나, Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 5 ms 이후에는 작은 기포로 분해되고, 때문에 기포내 압력이 작아져 압력파의 강도 또한 작아짐을 알 수 있다.

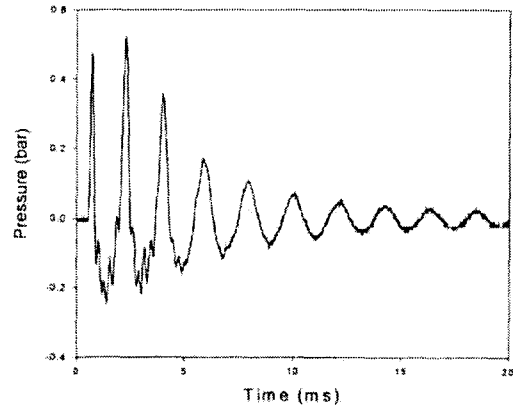


Fig. 11 Overall far field pressure signal from a growing and collapsing bubble formed from a mixture droplet evaporated at its superheat limit

5. 결론

탄화수소 순수용액과 그 혼합물의 과열한계를 액적폭발방법에 의해서 측정하고 과열한계에서 액적이 기화된 후 기포로 성장하여 진동하는 과정을 가시화하고 이 때 나오는 압력파를 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 탄화수소의 순수용액이나 그 혼합물의 과열한계와 기화과정은 기포형성에 관한 분자 모듬 모델에 의해 잘 예측할 수 있다.
- (2) 기화하는 과정이나 기화된 액적이 기포로 성장하여 진동하는 과정은 순수용액이나 혼합용액 간의 차이를 발견할 수 없었다.
- (3) 기포 진동시 열적 감쇠현상이 두드러지게 나타남과 5 ms 이후에는 하나의 기포가 수 많은 작은 기포로 분해됨을 관찰하였다.

후기

이 논문은 2002년도 중앙대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

참고문헌

- (1) Debenedetti, P. G., 1996, *Metastable Liquids*, Princeton University Press.
- (2) Blander, M., and Kats, J. L., 1975, "Bubble Nucleation in Liquids," *AIChE. J.* Vol. 21, pp. 833~848.
- (3) Shepherd, J. E., and Sturtevant, B., 1982, "Rapid Evaporation at the Superheat Limit," *J. Fluid Mech.* Vol. 121, pp 379~402.
- (4) Asai, A., 1991, "Bubble Dynamics in Boiling under High Heat Flux Pulse Heating," *J. Heat Transfer*, Vol. 113, pp 973~979.
- (5) Oh, S., Seung, S., and Kwak, H., 1999, "A Model of

- Bubble Nucleation on a Micro Line Heater," *ASME J. Heat Transfer*, Vol. 220, pp. 220~225.
- (6) Skripov, V. P., 1974, "Metastable Liquids," Wiley, New York.
- (7) Jarvis, T. J., Donahue, M. D., and Katz, J. L., 1975, "Bubble Nucleation Mechanism of Liquid Droplets," *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 50, pp. 359~368.
- (8) Doering, W., 1938, "Die Ueberhitzungsgrenze und Zerreissfestigkeit von Flussigkeiten," *Zurnal Physical Chemistry B*, Vol. 38, pp. 371~376.
- (9) Volmer, M., 1939, "Kinetic der Phasenbildung," translated by U.S. Department of Intelligence: refer to ATI No. 81935 from the Clearinghouse for Federal and Technical Information.
- (10) Zeldovich, J. B., 1943, "On the Theory of New Phase Formation: Cavitation," *Acta Physicochime. U.R.S.S.*, Vol. 18, pp. 1~12.
- (11) Briggs, L. J., 1950, "Limiting Negative Pressure of Water," *J. of Appl. Phys.*, Vol. 21, pp. 721~722.
- (12) Beams, J. W., 1959, "Tensile Strengths of Liquid Argon, Helium, Nitrogen, and Oxygen," *Phys. of Fluids*, Vol. 2, pp. 1~4.
- (13) Hemmingsen, E. A., 1975, "Cavitation in Gas-supersaturated Solutions," *J. of Appl. Phys.*, Vol. 46, pp. 213~218.
- (14) Hoare, M. R., Pal, P., and Wegener, P. P., 1980, "Argon Clusters and Homogeneous Nucleation: Comparison of Experiment and Theory," *J. of Colloid and Interface Sci.*, Vol. 75, pp. 126~137.
- (15) Kwak, H., and Panton, R. L., 1985, "Tensile Strength of Simple Liquids Predicted by a Molecular Interaction Model," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 18, pp. 647~659.
- (16) Feynman, R. P., 1972, "Statistical Mechanics," W. A. Benjamin Inc..
- (17) Fowkes, F. M., 1964, "Attractive Forces at Interfaces," *Ind. And Eng. Chem.*, Vol. 56, pp. 40~52.
- (18) Kwak, H., and Lee, S., 1991, "Homogeneous Bubble Nucleation Predicted by a Molecular Interaction Model," *ASME J. Heat Transfer*, Vol. 113, pp. 714~721.
- (19) Gunn, R. D., and Yamada, T., 1971, "A Corresponding States Correlation of Saturated Liquid Volumes," *AIChE Journal*, Vol. 17, pp. 1341~1345.
- (20) Frost, A. A., and Kalkwarf, D. R., 1953, "A Semi-empirical Equation for the Vapor Pressure of Liquids as a Function of Temperature," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 21, pp. 264~267.
- (21) Peng, D-Y., and Robinson, D. B., 1976, "A New Two-Constant Equation of State," *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 15, pp. 59~64.
- (22) Kwak, H., S. Oh., and C. Park, 1995, "Bubble Dynamics on the Evolving Bubble Formed from the Droplet at the Superheat Limit," *Int. J. Heat Mass Transfer*, pp. 1709~1718.
- (23) Frost, D. L., 1985, "Effects of Ambient Pressure on the Instability of a Liquid Boiling Explosively at the Superheat Limit," Ph. D. Dissertation, California Institute of Technology.
- (24) Hankinson, R. W., and Thomson, G. H., 1979, "A New Correlation for Saturated Densities of Liquids and Their Mixtures," *AIChE Journal*, Vol. 25, pp. 653~663.