

Frequency Response法에 의한 알카리金屬 蒸氣와 알곤의 熱傳導 度測定에 關한 研究

李 載 聖*

The Measurement of Thermal Conductivity of Alkali Metal Vapors and Argon by Frequency Response Technique

Chai-sung Lee

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National Uni.

Abstract

The Frequency response to alternating current of a fine wire surrounded by alkali metal vapor was studied theoretically and experimentally for determining the thermal conductivity of the vapor. Data were obtained for cesium and rubidium vapors at pressures from 0.0829 to 0.214 atm. A new method was employed of correcting for temperature jump and vapor volumetric heat capacity.

The reliability of the method is indicated by agreement with literature values for argon up to 1085 °C. The standard error of the argon correlation is estimated at 1.6%, and the total probable experimental error in the cesium and rubidium vapor measurements is estimated at 5.1%.

I. 緒 論

알카리金屬蒸氣的 熱傳導度의 測定은 高溫에서 이루어진다는 點과 易反應性이라는 點, 그리고 凝縮物이 電氣傳導性이라는 點等의 理由로 매우 어려운 實驗이라고 보아야 하겠다. 따라서 이에 關한 데이터는 文獻上에도 極히 드물뿐만 아니라 있다는 點이라도 그 값은 推定值이거나 또는 매우 粗雜한 값에 不遇한 것이다. 예를 들면 Gottlieb 와 Zollweg⁽¹⁾는 低壓의 세슘(Ce) 루비듐(Rb), 및 포타슘(K)蒸氣中에서 탕그스텐·리본으로부터의 熱發散을 測定하여 이것을 無限大壓力에까지 外插하여 單原子蒸氣의 熱傳導度를 算出하였다. 이것도 單 한溫度에서 推算한 近似值인 것이었다. Stefanov 등⁽²⁾은 Timrot 등⁽³⁾이 考案한 原理에 따라 二重管 사이애다 나트륨과 포타슘蒸氣를 채우고 二重管의 熱膨脹差長을 測定함으로써 이들 蒸氣의 熱傳導度를 計算해 냈다. 이 方法에서는 輻射熱량이 傳導熱量보다도支配的이어서 總熱傳達量의 85%에 까지 이룩었으므로輻射影響에 對한 修正誤差가 過大해져 最終數值에 對한 信憑性이 크게 減退된다. 또한 Achener⁽⁴⁾는 高溫에

는 긴 等溫管속의 알카리金屬蒸氣層流의 平均溫度上昇量을 제고 Nusselt 數가 理論의으로 3.658 에 近接한다는 事實을 利用하여 蒸氣의 熱傳導度를 算出한 例가있다. 그러나 以上の 몇몇 結果는 多少 낮은 값을 주고 있으면 또한 서로 均一性을 잃고 있다.

最近 알카리 蒸氣가 宇宙用 熱機關사이클의 作動物質로서 嚮望을 받고 있고, 또 假想的인 Fast reactor의 Transient 特性을 計算하거나, 또는 氣體論의 理論과 對照해 본다는 意味에서 實測된 알카리金屬蒸氣의 熱傳導도에 많은 關心을 기울이게 되었다.

II. 非定常熱線法에 關한 數學的模型

筆者가 오래前부터 高溫에서의 氣體의 熱傳導度測定用으로서 構想해 왔던⁽⁵⁾가는 金屬線 Filament를 한복판에 맨 圓管型容器를 測定槽로 하고 이에 알카리金屬蒸氣를 채운다. 金屬線은 其의 電氣抵抗의 溫度係數가 큰 것이어야 하고 其의 半徑 r_1 은 가능한한 작은 것이어야 한다. 지금 이 金屬線을 純粹한 sine 波交流 $i = \sqrt{2} I \sin \omega \theta$ 로 可熱하여 周圍를 둘러싸고 있는 金屬蒸氣를 거쳐 半

*서울大學校 工大 化工科教授

徑 r_2 인 圓管壁으로 그 熱을 發散케 하면 熱線의 溫度는 金屬蒸氣 또는 氣의 熱傳導도의 크고 작기에 따라 決定되는 振幅과 波形으로 Oscillate 할 것이며, 이에 따라 그의 電氣抵抗도 Oscillate 하며, 熱線에서의 IR-drop 를 測定하면 이것이 熱傳導도의 函數로 되어 있을 것이므로 그들사이의 相關關係를 이용하여 거꾸로 IR-drop 로 부터 熱傳導도를 찾아내자는 것이 이 방법의 基本原理인 것이다. 우선 熱線과 圓管사이의 空間을 채운 氣部分에 適用되는 式은

$$\frac{k}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right) = \frac{\partial t}{\partial \theta} \quad \text{for } r_1 < r < r_2 \dots (1)$$

로 表現될 것이며, 圓管壁에서의 境界條件은

$$t = t_2 \quad \text{at } r = r_2 \dots (2)$$

로 주기위하여 壁이 아주 두꺼운 金屬圓管을 使用한다고 하겠다.

또 하나의 境界條件은 熱線表面에서인데 아래와 같은 熱收支式으로 表現할 수 있을 것이다.

$$\left(\sqrt{2} I \sin \omega \theta \right)^2 \bar{R} = \pi r_1^2 C' \rho' L \frac{\partial t}{\partial \theta} - 2\pi r_1 L k \frac{\partial t}{\partial r} + 2\pi r_1 L h (t - t_2), \quad \text{at } r = r_1 \dots (3)$$

여기서 熱線은 그의 表面이나 內部나 다 t_1 이라는 單一溫度로 나타낼 수 있을 程度를 充分히 가는 것이라고 생각하며, 또 그의 溫度振幅이 작아서 輻射에 依한 熱傳達係數 $h^{(6)}$ 와 電氣抵抗 \bar{R} 도 우선은 一定하다고 假定한다.

이전의 이루어진 研究⁽⁶⁾에 있어서는 永久가스를 使用했기 때문에 氣의 壓力을 마음대로 높여 分子의 mean free path 의 길이를 짧게 함으로서 壁에서의 溫度 jump 를 無視할 수 있게 할 수가 있었기 때문에 (3)式에서의 熱傳導도는 (1)式의 것과 같은 것이었다. 다시 말해서 壁面에서의 氣의 溫度는 壁面自體의 溫도와 같다고 볼 수 있었다.

그러나 알카리金屬을 사용한 本研究에 있어서는 壓力이 飽和值以下로 하여야 했기 때문에 그 값이 낮아졌고 따라서 熱線壁에서의 溫度 jump 가 問題된다. 溫度 jump 를 等價熱傳達係數의 項속에 包含시킨 正確한 境界條件도 쓸 수가 있겠지만 풀이가 매우 複雜해질 것을 우려하여 간단하게 溫度 jump 의 영향을 다루는 方法을 考案했다. 즉 (3)式 우편의 제 2 항의 k 는 壁과 境界面에서의 溫度 jump 의 영향으로 그의 實效值가 낮아질 것이다. 따라서 溫度 jump 에 對한 Kennard 의 理論⁽⁷⁾을 同心圓筒에 適用시켜 얻어진 아래와 같은 式으로 定義되는 氣體의 熱傳導도의 實效值 k^0 (壁面

$$\frac{k^0}{k} = 1 + \frac{1}{r_1 \ln(r_2/r_1)} \left(\frac{2-a}{a} \right) \left(\frac{k}{c_p} \right) \left(\frac{\sqrt{2\pi RT}}{r+1} \frac{1}{p} \right) \quad \text{for } r_1 \ll r_2 \dots (4)$$

가스에만 생각함)을 k 대신 사용하면 t_1 을 氣의 溫度

로 보지 않고 測定可能인 熱線의 溫度로 생각할 수가 있을 것이다. 따라서 이들式의 解는 前의 것⁽⁶⁾과 똑같은 形의 것이 될 것이며 ϕ 를 붙인 無次元數는 k 대신 k^0 가 든 것이라고 생각하면 된다.

$$t_1 = t_2 + \frac{I^2 \bar{R} \ln(DR)}{2\pi k^0 L [RR^0 \ln(DR) + 1]} + \frac{I^2 R(AR^0)}{\omega c^1 \pi r_1^2 \rho' L} \cos(2\omega\theta + \phi^0) \dots (5)$$

여기서 두字以上の 大文字表示는 無次元比를 알아보기 쉽게 하기 위한 것이며, 이들과 아울러 本報文에 使用되는 다른 無次元數들을 아래表에 추려보겠다.

$$AR^0 \text{ 振幅比 } \frac{1}{4} CR^0 \sqrt{(g_D^0)^2 + (b_D^0)^2}$$

$$CDR \text{ 體比熱比 } c' \rho' / c\rho$$

$$CR^0 \text{ 傳導比 } 2\omega c' \rho' r_1^2 / k^0$$

$$DR \text{ 半徑比 } r_2 / r^1$$

$$RR^0 \text{ 輻射比 } h r_1 / k^0$$

$$QR \text{ 輻射分率 } q_{rad} / q_{tot}$$

$$TJF \text{ 溫度 jump 因子 } \frac{k(2-a) \sqrt{2\pi RT}}{ac_p(r+1)r_1 \ln(DR)} \frac{1}{p}$$

$$TJC \text{ 溫度 jump 修正項 } (AR^0 - AR) / AR$$

$$RR \text{ TJF}=0 \text{ 時의 輻射比 } QR / [(1-QR) \ln(DR)]$$

$$\phi^0 \text{ 位相角 } -\tan^{-1}(b_D^0 / g_D^0)$$

여기서

$$g_D^0 = \frac{1}{G} [K_1 \text{ber} x + K_2 \text{bei} x - (S_1 K_1 + S_2 K_2) \text{kerr} x - (S_1 K_2 - S_2 K_1) \text{kei} x] \dots (6)$$

$$b_D^0 = \frac{1}{G} [-K_1 \text{bei} x + K_2 \text{ber} x + (S_1 K_1 + S_2 K_2) \text{kei} x - (S_1 K_2 - S_2 K_1) \text{kerr} x] \dots (7)$$

이고, 式에 使用한 記號들의 定義는

$$G = K_1^2 + K_2^2$$

$$K_1 = x(\text{ber}' x - S_3) - U^0(\text{ber} x - S_3) + (Z^0/2)$$

$$(\text{bei} x - S_6) \dots (8)$$

$$K_2 = x(\text{bei}' x - S_4) - U^0(\text{bei} x - S_4) - (Z^0/2)(\text{ber} x - S_3) \dots (10)$$

그리고

$$x = \sqrt{\frac{CR}{CDR}} \dots (11)$$

$$Z^0 = \frac{CR}{1+TJF} \dots (12)$$

$$U^0 = \frac{RR}{1+TJF} \dots (13)$$

$$S_1 = \frac{\text{ber}' y \text{ker}' y + \text{bei}' y \text{kei}' y}{(\text{ker}' y)^2 + (\text{kei}' y)^2} \dots (14)$$

$$S_2 = \frac{\text{bei}' y \text{ker}' y - \text{ber}' y \text{bei}' y}{(\text{ker}' y)^2 + (\text{kei}' y)^2} \text{이며, } \dots (15)$$

또 여기서

$$y = \sqrt{\frac{CR}{CDR}} \cdot DR, \dots (16)$$

그리고

$$S_3 = S_1 \text{ker}' x - S_2 \text{kei}' x \dots (17)$$

$$S_4 = S_1 \text{kei}'x + S_2 \text{ker}'x \dots\dots\dots (18)$$

$$S_5 = S_1 \text{ker}x - S_2 \text{kei}x \dots\dots\dots (19)$$

$$S_6 = S_1 \text{kei}x + S_2 \text{ker}x \dots\dots\dots (20)$$

但 위의 式들中에서 TJF=0로 하면 오른편위에 붙인 0을 除去하여 以前の 式⁽⁶⁾과 同一하게 할 수 있다.

溫度 jump가 없는 경우에 해당되는 振幅比와 位相角, 卽 AR과 ϕ 가 다른 無次元比의 變化에 따라 어떻게 變하는가는 以前の 研究⁽⁶⁾에서 이미 계산되어 있지만 本研究에서는 사용한 알라리 金屬蒸氣의 熱傳導度가 작고 또 壓力도 낮으므로 더욱 높은 CDR域에서 계산을 진행시켜야 했다. Fig. 1에는 RR=0(輻射가 없는 경우)과 半徑比 DR=1,000인 경우에 CDR을 parameter로 한 AR과 CR 사이의 관계를 나타낸 것이다. 이들 왼쪽으로 下降하던 曲線이 CDR이 높은 값에서는 CR=0.1 부근에서 다시 들고 일어난다는 特性은 以前에는 알아채지 못했던 事實이다.

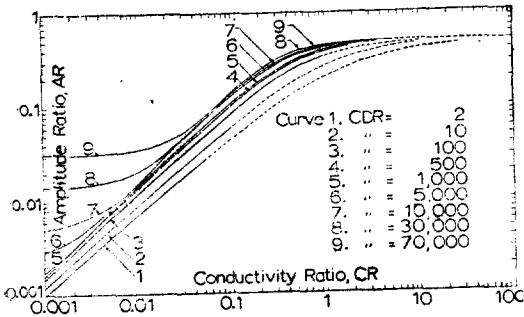


Fig. 1 Theoretical Frequency Response Curves for Ratio (DR) of 1000, and Zero Temperature Jump (TJF), and Thermal Radiation (QR)

Fig. 2는 溫度 jump 修正項 TJC를 傳導比 CR에 對하여 plot한 것인데 TJF, QR, 및 CDR을 同時に Parameter로 한 계산值의 一例이다. 이로부터 AR° 值를 AR值로 換算할수가 있고 또 그 反對도 可能하다. 實驗結果로부터 熱傳導度를 계산해 나가는 過程에 있어서는 꽤 긴 電子計算機 프로그램⁽⁶⁾을 사용하여 個個의 경우에 해당되는 TJC값을 계산해내고, 그로부터 AR° 에 해당되는 值를 계산해 낸다.

(5)式으로 부터 얻어지는 t_1-t_2 의 값은 理論上 熱線을 거쳐서 일어나는 IR-drop의 波形이 熱線의 抵抗이 oscillate하지 않고 一定하다고 생각했을 경우에 해당되는 純 sine 波形으로 부터 얼마나 벗어나는가를 觀測함으로써 얻을 수가 있다. 熱線을 거쳐 일어나는 IR-drop는 아래와 같이 表現된다.

$$E = \sqrt{2} I \sin \omega \theta [R_2 + \frac{dR}{dt} (t_1 - t_2)] \\ = \sqrt{2} E_1 \sin \omega \theta - \sqrt{2} E_3 \sin (\omega \theta + \phi^\circ) + \sqrt{2} E_3 \sin$$

$$(3\omega \theta + \phi^\circ) \dots\dots\dots (21)$$

여기서

$$E_1 = IR_2 + \frac{I^2 R \ln(DR) \frac{dR}{dt}}{2\pi k^\circ L [RR^\circ \ln(DR) + 1]} \dots\dots\dots (22)$$

$$E_3 = \frac{I^2 R (AR^\circ) \frac{dR}{dt}}{2\omega c' m L} \dots\dots\dots (23)$$

AR° 는 따라서 第3高調波의 振幅인 E_3 를 測定함으로써 式으로 부터 계산할 수가 있다. 勿論 位相角 ϕ° 를 測定함으로써 또 하나의 熱傳導度의 函數인 無次元比를 얻을 수가 있지만 精度에 있어서 第3高調波의 振幅인 E_3 測定에 못 미친다.

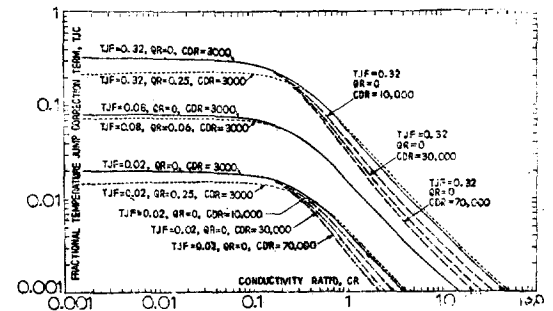


Fig. 2 Fractional Temperature Jump Correction Term as a Function of Conductivity Ratio (CR) for Various Values of Temperature Jump Factor (TJF), Thermal Radiation (QR), and Volumetric Heat Capacity Ratio (CDR)

E_3 의 測定에는 熱傳導度測定槽를 한다리로 하는 Wien bridge를 사용하는편이 가장 좋다. Fig. 3에 bridge回路과 아울러 測定用 電子機器 및 其他 補正用 回路를 나타내었다. 이 bridge를 基本周波數 f에 關하여 balance시키면 (21)式의 첫째와 둘째項은 지워지고 第3高調波의 電壓만이 balance되지 않은 상태로 bridge出力이 되어 나올것이다. 그러나 이 出力, E_{3R} 이 곧 E_3 을 뜻하는것이 아니고 아래식에 依하여 E_{3R} 로부터 E_3 를 계산해야 한다.

$$E_3 = E_{3R} \left[1 + R_c \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_m} \right) \right] \dots\dots\dots (24)$$

여기서 熱線의 抵抗은 $R_c = (R_d/R_s)R_s$ 이다. bridge回路에 사용한 Decade capacitor들은 熱線의 等價 reactive impedance를 balance out 시킴으로서 더욱 sharp한 balance點을 얻기위하여 사용한것이다. 萬一位相角 ϕ° 를 測定할 目的이라면 이 capacitor의 reading을 記錄해야 할 것이다.

다. 時間의 經過에 따라 凝固金屬이 延長管內 Lucalox 管 內外에 蓄積되어 密封層이 잘 形成된 後에 眞空공 부를 停止시킨다. 이 測定器는 루비듐·데타를 提供해 주었다.

測定器 No. 2(Fig. 5)는 乾式密封部를 가진것으로서 Lucalox 슬리브 兩端에다 $Nb-1\%Zr$ 合金板으로 만든 叉사와 圓板을 brazing 으로 融着시킨 것으로 되어있다.

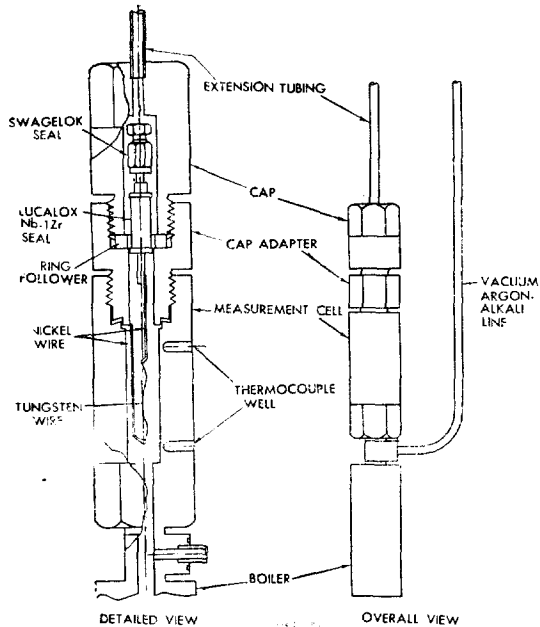


Fig. 5 Hot Wire Thermal Conductivity Cell with Brazed Cell

原來 이 部分은 나트륨蒸氣燈用으로 開發되었던 것이다(General Electric 社 特製). Lucalox 에 融着시킨 圓板은 Haynes 25(Co 와 W 이 多量 든 高溫用 特殊合金)로 만든 cap adapter 속에 있는 穴에 얹혀놓고 SS-310 으로 만든 cap 를 센 힘으로 틀어서 내려누르고, cap adapter 는 다시금 測定槽 元體에다 들어 박고 그 사이에는 SS-316 으로 만든 "Conoseal" gasket 가 찌그러져 끼어있게함으로써 完全한 密封을 이루게 한다. 그러나 이 密封裝置는 脆弱하기 때문에 800°C 以上으로는 사용하기 힘들다. 이 測定器는 세슘의 레이타를 주었다. 두가지 型의 測定器는 모두 複雜한 構造로 되어 있으나 그의 主要 理由는 熱線으로 사용한 filament 가 끊어지면 다시 갈아 넣기 위하여 分解할 수 있게한 點에 있다.

Filament 로서는 從前에 類似한 目的에 흔히 사용하던 白金線은 알칼리 金屬蒸氣에 對한 耐蝕性이 弱하기 때문에, 이것을 이겨나갈 수 있는 탕그스텐線을 사용

했다. 이 測定法의 理論上 熱線은 가늘수록 높은 周波數를 쓸수 있는데 實驗當時 求해질 수 있는 最細탕그스線의 直徑은 0.00012 in 이었다. 熱線의 徑이 定해지면 높은 周波數를 쓸수록 CR 의 값이 커져 溫度 jump 와 輻射의 영향에 對한 修正이 적어지지만(Fig. 2, 6 를 參照). 그 대신 AR vs. CR 曲線의 直線的인 可用部分은 낮은 값의 CR 域에 限定되어 있다(Fig. 1 을 參照)는 事實과 矛盾이 된다.

이런 見地에 立脚한 CR 의 適切な 折衷値를 주는 周波數를 豫備의로 蒐集한 資料로 부터 계산한 것을 Table 1 에 실었다.

Table 1. Frequency for a Conductivity Ratio of 0.1

Gas or Vapor	k/k_{C_2} at 750°C	Frequency of Current at Diameter of Tungsten Wire, In.	
		(0.0003)	(0.00012)
He	64.2	57	348
N ₂	11.0	10	61
A	4.68	7.4	45
Cs	1.00	1	6.1
Rb	1.46	1.5	9.2
K	2.48	2.5	15.3
Na	4.88	4.6	28.1
Li	13.7	13.4	81.8

本研究에서의 數學的 模型은 熱線과 圓管의 同心性을 假定했었는데, 熱線이 반드시 同心이 아니더라도 이 實驗에서는 DR(約 3000)의 값이 크고(Fig. 7 을 參照) 相對的 測定方法을 擇했기 때문에 重大한 問題가 되지 못한다. 두 nickel선 사이에 맨 탕그스텐線은 약간 여유있게 누추어 매어도 관계없다. 매는 方法은 니켈導線의 끝을 매려 남작하게 한것을 잡고 그 사이에 탕그스텐線의 한 끝을 끼어 Vice-pliers 로 壓着한다. 線이 暗黑背景이 없이는 보이지 않을 정도로 가늘기 때문에 線을 導線에 매는 工程은 至難한 것이며 熟練을 要한다.

탕그스텐線이 매우 가늘다는 點과 또 그의 酸化性이 비교적 크다는 點으로 미루어 測定器內의 酸素는 그것이 遊離상태이든 모조리 除去해야 한다. 이를 爲하여 알칼리 金屬을 채우기 前에 미리 數그램의 Ti-Zr 合金의 切片("Getterloy"로서)을 보일라속에 넣고 알곤雰圍氣속에서 測定器를 加熱함으로써 알칼리 金屬을 蒸發시키지 않고 酸素를 可能한데까지 除去한다. 이 操作을 操心性있게 하면 새로운 0.00012 in 의 탕그스텐線은 몇 回數의 實驗동안 1,000°C 또는 그 以上の 溫度에 견딘다는 것을 알아냈다.

測定器는 두개의 獨立的인 直立電氣爐로 加熱된다. 아래의 것은 液體알칼리金屬의 溫度를, 따라서 蒸氣壓

을 設定해 주고, 위의 것은 蒸氣의 溫度 또는 過熱度를 設定해 준다.

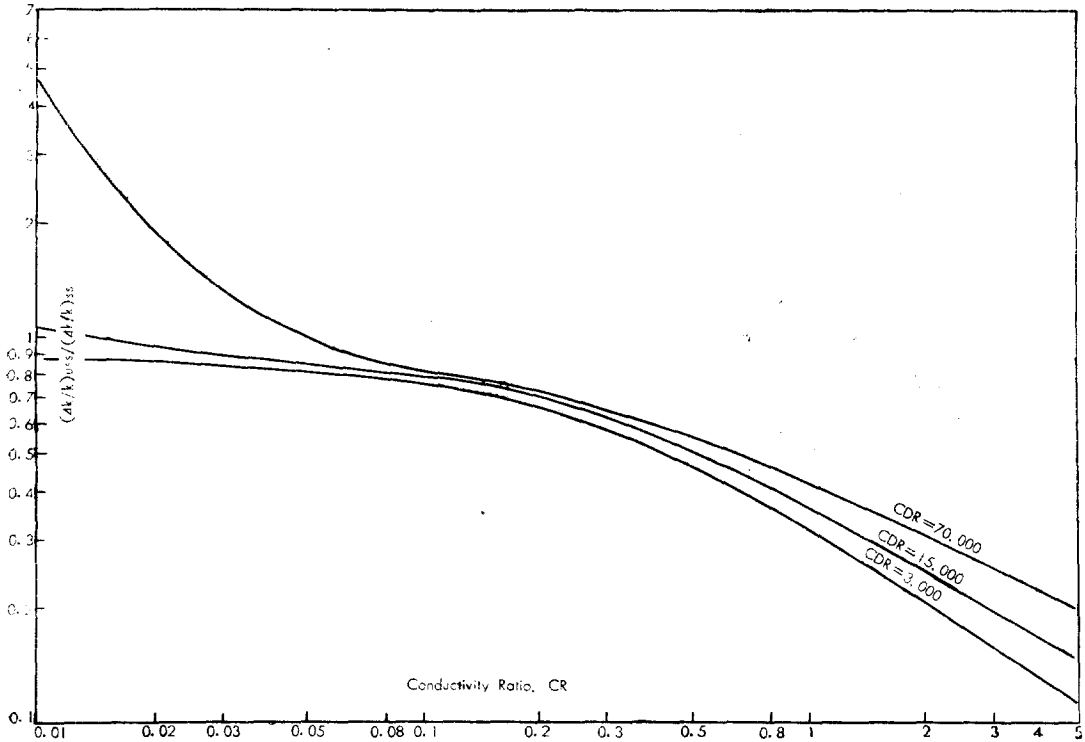


Fig. 6 Result of Theoretical Analysis for Ratio of Error in Thermal Conductivity by Neglect of Radiation in Frequency Response Method to that in Conventional Steady State Method, $(dk/k)_{uss}/(dk/k)_{ss}$ vs. Conductivity Ratio for $RR=0.01974$, and $DR=1000$

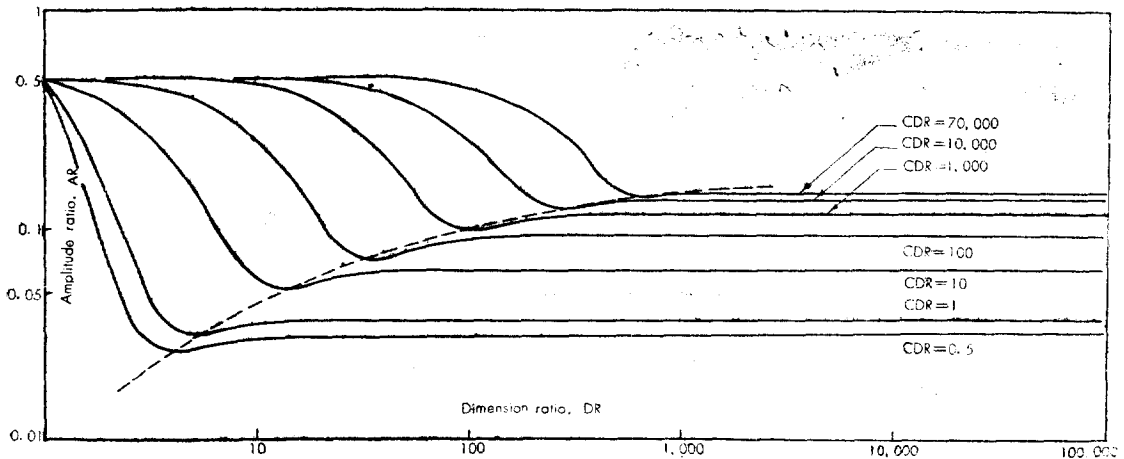


Fig. 7 Dependence of Amplitude Ratio on Dimension Ratio for $CR=0.1$ and $RR=0$

V. 實驗操作法

本研究에서 一回分の 實驗操作은 다음의 여러 段階를 거쳐서 이루어진다.

- Filament의 裝入 및 測定器의 密閉
- 測定器로의 알카리 金屬의 投入

(c) 器內 空間을 알곤으로 채우고 一定한 周波數의 微弱한 電流로 室溫에서 Wien bridge를 balance시켜 Filament의 電氣抵抗을 재어 既知의 單位 길이當의 抵抗值로부터 Filament의 길이를 算出한다.

(d) 알곤雰圍氣속에서 必要한 高溫까지의 Filament

抵抗을 제어 溫度와의 相關關係를 얻고, 이로부터 dR/dt 를 溫度의 函數로서 얻는다.

(e) 測定器를 室溫까지 시키고 알곤 壓力을 大氣壓으로 調節한 後 5~100cps 사이의 몇가지의 周波數를 써서 알곤으로 補正實驗을 하여 振幅比 對 GP의 關係를 얻는다(이때 CR는 大略 0.05~1.0 域에 있고 CDR은 3,000 정도의 값에 있다).

(f) 다시 室溫에서의 Filament 抵抗을 測定하여 앞의 것과 對照해 본다(萬一 약간의 偏差(drift)가 있을 정도라면 먼저번의 데이터의 有効性은 喪失되지 않는다).

(g) Filament를 熱線으로 만드는데 充分한 電流를 보내고 bridge로부터 抵抗值를 읽어낸다.

(h) 熱電對型電壓計(TCVM)로 熱線을 거쳐서의 有效電壓을 읽어낸다.

(i) Band-pass filter를 熱線加熱用 電流의 周波數의 3배에 該當하는 周波數로 set해 놓는다.

(j) Bridge의 出力을 Decade amplifier 및 Band-pass filter를 거쳐 眞空管電壓計(VTVM)로 잰다. 이것이 E_{3R} 에 該當되는 (걸보기의 값)이다.

(k) 스위치 A를 測定置(1)에서 補正置(2)로 제진다. 그리고 Sine波 Oscillator를 基本周波數의 3배에 set한다.

(l) 熱電對型電壓計로 總約 1볼트의 電壓을 補正回路에다 걸어준다.

(m) Voltage divider를 調節하여 VTVM에 前과 똑같은 E_{3R} 이 읽어지게 한다. 이때의 Voltage divider와 Multiplier 스위치 SWB 그리고 TCVM의 읽기로 부터 E_{3R} 의 絕對值를 계산할수있다.

(n) 이렇게하여 얻어진 E_{3R} 로부터 (24)식을 써서 E_s 를 계산하고, 다음 (23)식을 써서 AR° 을 계산한다.

(o) 溫度 Jump 修正項 TJC에 對한 計算機프로그램을 사용하여, 熱傳導度 k , 및 輻射修正項과 더불어 이項을 Iteration(되풀이算法)으로 算出한다. TJC를 계산하는데 必要한 Accommodation coefficient는 알곤-탕스텐에 對하여는 0.64,⁽⁹⁾ 세슘- 및 루비듐-탕스텐에 對하여는 0.9⁽¹⁰⁾를 취하였다. 輻射에 對한 修正을 계산하는데 必要한 가는 탕스텐線의 輻射率은 別途로 行한 測定值⁽⁶⁾를 사용한다.

(p) CDR의 基準值로 擇한 값 3,000으로부터의 약간의 倫差에 對한 修正과, 또 熱線의 End effect에 對한 修正을 加한다.

(q) 上記한 修正項들을 AR° 에다 適用하여 修正畢 振幅比 AR을 算出한다. 이로써 AR vs. GP 曲線상의 한點을 얻은 셈이다.

(r) 上記 (f)서 부터 (q)까지의 段階를 다른 몇몇 周波數에 對하여 되풀이하여 AR vs. GP 관계에 對한 補正 曲線을 얻는다.

이實驗回數의 알카리金屬에 對한 部分은 위의 Filament 바로 그것을 사용하여 아래의 段階를 밟아서 한다.

(s) 測定器를 적어도 3×10^{-5} mmHg 까지 眞空으로 끈다.

(t) 徐徐히 보일라와 測定槽를 加熱하여 正常狀態로 이끌되, 測定槽의 溫度를 적어도 100°C 가량 보일라 溫度보다 높게 유지한다. 보일라 溫度가 150°C에 到達하였을 때 測定器를 眞空線으로부터 遲斷한다.

(u) 다섯가지의 周波數(5에서 50cps 까지)에 對하여 (f)서 부터 (r)까지의 段階를 밟게하여 알카리金屬蒸氣에 對하여 AR vs. GP 曲線을 얻는다. CDR의 基準值로부터의 큰 差異에 對한 修正은 實驗으로 얻은 資料를 利用하여 計算機프로그램⁽⁸⁾에 依하여 算出한다. 이들 資料는 CDR 값이 큰 低壓資料⁽⁶⁾인 것이다.

(v) 마지막으로 GP=0.1에서 垂直線을 세우고 被試 氣에 對한 曲線과의 交叉點에서 水平線을 긋고 이것이 補正曲線과 交叉하는 點의 橫座標인 GP의 값에 對한 0.1(GP)의 比를 求하고 이 값에다 補正基準溫度에서의 알곤의 熱傳導度를 곱하여 願하는 알카리金屬蒸氣의 熱傳導度值를 算出한다.

위의 比의 값은 理論上 어떤 準位の AR值에서 取하든지간에 一定해야 할것이지만, 實際로는 高準位の AR值에서는 이 比가 GP에 따라 變化하고 低準位の AR域에서는 차가 그 變化가 적어서 GP=0.1 근방에서는 이 比는 GP의 變化에 거의 無感覺해진다. (v)에서 0.1의 GP를 操한것은 바로 그理由가 여기에 있는것이다.

VI. 實驗結果 및 檢討

알곤에 對한 實驗結果를 Fig. 8에 실었다. 이들點은 마지막에 얻어진 가장 信賴할만한 點들이며 한 Filament(No. 12)로 얻어진 것들이다. 壓力은 1에서 10 atm 사이에서 溫度에 따라 變化시켜 CDR值를 一定하게 維持시켰다. 이것은 이 程度의 壓力變化는 알곤의 熱傳導度에 아무영향도 미치지 않기 때문에 取할수 있는 措置였었지만 實은 루비듐과 세슘蒸氣에 適用시킨 본 CDR 修正法에 依하면 CDR을 一定하게 유지시킨 努力이 絕對로 必要한 것이 아니었다. 그림에서 實線으로 表示된 曲線들은 처음의 一連의 測定結果이고 破線으로 나타낸 曲線들은 同一한 Filament로 다시 補正實驗을 한後에 얻어진 2次的인 測定結果이다. 두 補正曲線사이의 認定할수있는 약간의 變化는 이들 두 系列의 實驗操作中 Filament의 物性和 척수에 생기는 變化가 아주 적다는 것을 證明해 준다. GP=0.1에서의 補正曲線과 他曲線들 사이의 벌어짐으로부터 다음과같이 補正基準溫度 32.6°C에서의 熱傳導度에 對한 相對的인 熱傳導度를 산출하였다.

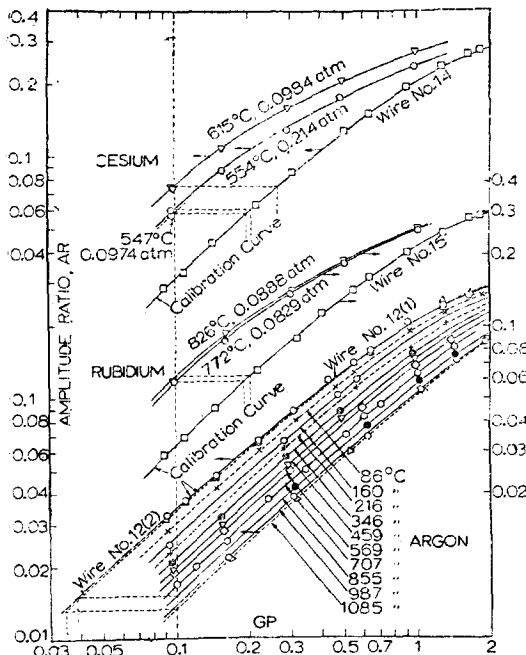


Fig. 8 Working Curves for Thermal Conductivity Test on Argon, Rubidium and Cesium

Table 2. Thermal Conductivity of Argon Relative to 32.6°C

t_1 °C	$k_t/k_{32.6}$
86	1,132
160	1,351
216	1,470
346	1,706
459	1,889
569	2,062
707	2,350
855	2,558
987	2,786
1085	2,859

이들 값은 本人의 Lennard-Jones potential 을 사용한 計算值(Fig. 9) Nuttall 의 값⁽¹¹⁾, Liley 의 값⁽¹²⁾, 그리고 Peterson 이 앞서 本法으로 測定한 點點⁽⁶⁾과도 매우 近接한 값을 보여주며 Vargaftik 및 Zimina 의 값⁽¹³⁾과는 約 2%內에서 一致한다. 위에 값에다 t 에 關한 3次方程式을 適用(Curve fitting 프로그램을 사용하여)

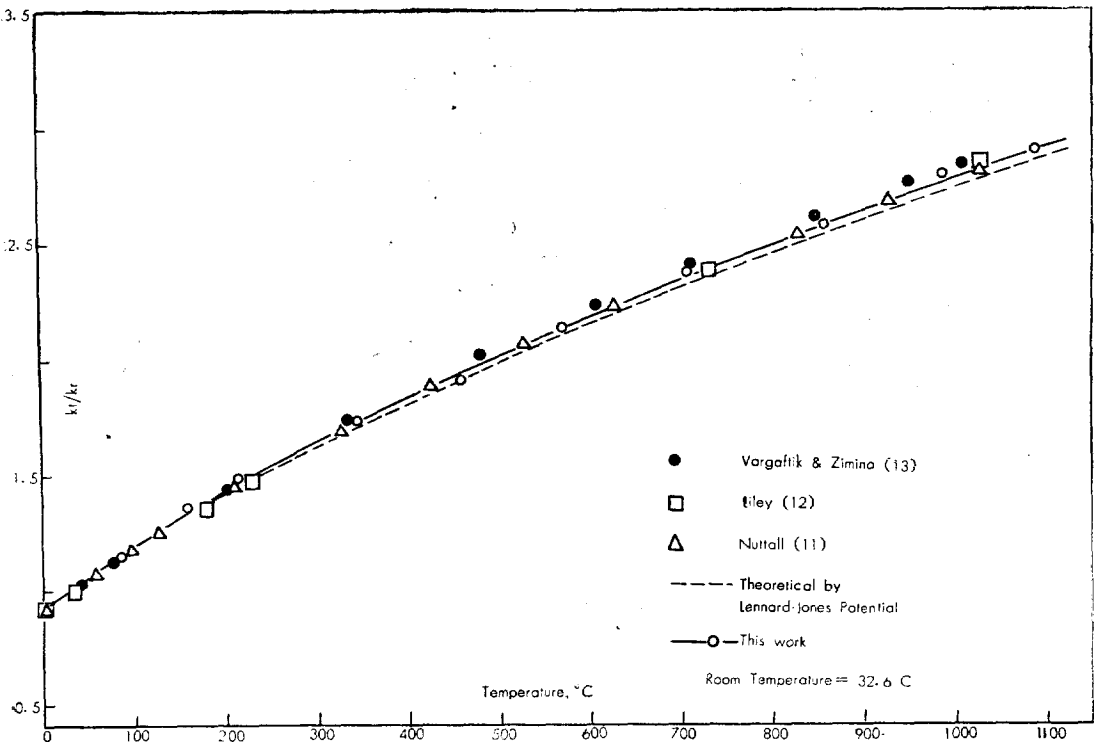


Fig. 9 Thermal Conductivity of Argon Relative to 32.6°C, k_t/k_r

하고 그것이 32.6°C에서 單位量⁽¹⁾을 通過케 한 後 까지 外插하면 $k_0/k_{32.6} = 0.91588$ 을 얻는다. 위에 얻은 3次方程式을 이 값으로 除하여 아래의 相關關係를 얻는다.

$$(k_t/k_0) = 1 + 2.91287 \times 10^{-3}t - 1.37670 \times 10^{-6}t^2 + 0.48245 \times 10^{-9}t^3$$

여기서 t 는 °C로 읽고, 이식의 標準偏差는 0.041이

다. 이 결과의 內的인 均一성과 다른 文獻值와의 좋은 一致는 本法에서 사용한 實驗法 및 計算法이 妥當했음을 立證해 준다고 보아야 하겠다.

알카리金屬蒸氣의 熱傳導度에 對한 溫度의 影響을 재는 데는 測定器를 完全히 眞空으로 해야 하고 또 알카리金屬을 完全히 脫酸素해야 하므로 成功的으로 재기가 더욱 어렵다. 설혹 이것이 可能했다 하더라도 그 自體로서는 다른 가스와의 熱傳導度의 比較值을 주지 않으므로 現段階에서는 適合한 實驗이 못될 것이다. 알카

리金屬蒸氣의 熱傳導度를 알곤에 對하여 相對的으로 求하는 것은 同一한 Filament로 알곤과 알카리金屬蒸氣에 對하여 繼續해서 成功的인 測定을 해야 하므로 더욱 더 어렵다. 더구나 낮은 壓力에서는 溫度 jump에 對한 修定이 비교적 큰 문제거리가 된다. 以上과 같은 어려운 條件 밑에서 세슘과 루비듐蒸氣에 對하여 0.1~0.2atm의 壓力域에서 몇회의 成功的인 測定을 遂行할 수 있었다. 이들 測定結果가 Fig. 8에 실렸고, 계산치를 Table 3에 실었다.

Table 3. Thermal Conductivity of Cesium and Rubidium Vapors

Alkali Metal	C _s	C _s	C _s	R _b	R _b
% Purity	99,999	"	"	99.8+	"
Source	Dow	"	"	Kawecki	"
Impurities, ppm					
Li	1	"	"	10	"
Na	8	"	"	70	"
K	8	"	"	500	"
Rb or Cs	10	"	"	700	"
Temperature, °C	615	554	547	772	826
Pressure, atm	0.214	0.0984	0.0974	0.0882	0.0829
Thermal Conductivity (Cal/sec. cm. °C) × 10 ⁴	0.1587	0.2060	0.2120	0.2280	0.2158
Estd. Error, %	4.6	"	"	5.1	"

이들 數值中 루비듐蒸氣에 對한 것은 이미 前年度誌의 總說에서 發表⁽¹⁴⁾한 바 있고, 세슘蒸氣에 對하여는 Fig. 10에 理論的 計算值를 背景으로 프롯트했다. 이들金屬은 商品化되고 있는 것들中에서는 가장 純粹한 것들이며 그의 分析值는 Table 3속에서 찾아 볼 수 있다. 熱傳導度值에 對한 不純物의 影響은 液相과 氣相에 對하여 理想的 混合物을 假定하고 Table 1의 相對

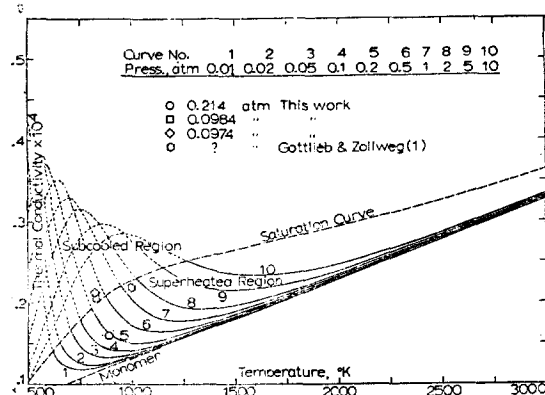


Fig. 10 Experimental and Calculated Thermal Conductivity for Cesium Vapor

의 熱傳導度를 이용하여 推算할 수 있다. 이에 依하면 가벼운金屬일수록 높은 熱傳導度值를 가지지만, 가벼울수록 揮發性이 알아서 세슘의 境遇不純物의 影響은 全然 無視할 수 있고, 루비듐의 경우는 不純物에 依한 熱傳導度는 440ppm에 不過하므로 위의 값으로부터 빼지 않았다.

Gottlieb 및 Zollweg의 데타는 3 torr 以下の 낮은 壓力의 것이다. 따라서 그들의 熱傳導度의 값은 溫度 jump의 影響을 除去하기 위하여 높은 壓力에 까지 外插하였지만 根本的으로 單原子分子에 對한 값이다. 그들의 루비듐에 對한 값은 前報⁽¹⁴⁾한 그림에 프롯트되어 있지만 明白히 너무 낮은 값을 나타내고 있고 세슘에 對한 값은 反對로 너무 높다. Achener의 루비듐에 對한 값⁽¹⁵⁾은 飽和蒸氣에 對한 값인데 本人의 實測值 및 理論值 및 보다는 相當히 낮은 값을 나타낸다.

VII. 結 論

本研究은 애초에 많은 實測值를 낼것을 目的으로 하였지만 實驗이 어려워 小數의 實測值를 내는데 그쳤고 그대신 前報한 바와 같이 氣體論을 이용한 理論值計算으로 補完했다. 多幸히도 이 小數의 實測值는 誤差範

圍以內에서 理論値와 좋은 一致를 보였다. 特히 二原子分子의 存在領域에서 理論値가 溫度變化에 따라 極小値를 나타낸다는 點이 Stefanov 等の 나트륨과 포타슘의 蒸氣에 對한 熱傳導度의 實測値로부터 얻은 結論과도 一致하지만 本實驗結果로도 그것이 確認되는 바이다. 本實驗結果는 또한 모든 여태까지의 文獻値를 綜合하고 本人의 理論値와 對照해 볼때 여태껏 發表된 몇個안되는 實測値中 가장 眞實에 가까운 값이 아닌가

한다. 어려운 實測値 한點을 얻기 爲해 數個月 내지는 年餘의 歲月을 보내느니 本實驗結果 및 Stefanov의 實驗結果와 優秀내지 良好한 一致를 보이는 前報한 루비듐 및 나트륨 蒸氣에 對한 理論値와 이와 同一한 方法에 依하여 계산한 Table 4, 5, 및 6의 세슘, 포타슘 및 리튬 蒸氣에 관한 理論値를 더욱 完全하거나 또는 새로운 實測値가 나올때까지 使用할 것을 本人은 推獎하는 바이다.

Table 4 Equilibrium Thermal Conductivity of Cesium Vapor (cal/sec. cm. °C) $\times 10^4$

T(°K)	Monomer	0.02	0.05	0.1	Pressure, atm		1	2	5	10	Saturation
					0.2	0.5					
500	0.0810										0.1023
600	0.0920										0.1431
700	0.1026	0.1349									0.1655
800	0.1129	0.1232	0.1375	0.1585	0.1923						0.1922
900	0.1230	0.1270	0.1329	0.1422	0.1590	0.1977					0.2129
1000	0.1328	0.1348	0.1376	0.1421	0.1506	0.1721	0.2013				0.2281
1100	0.1426	0.1436	0.1451	0.1476	0.1253	0.1653	0.1837	0.2112			0.2394
1200	0.1523	0.1529	0.1537	0.1552	0.1580	0.1660	0.1779	0.1976	0.2347		0.2481
1300	0.1619	0.1623	0.1628	0.1637	0.1655	0.1707	0.1787	0.1926	0.224	0.2494	0.2550
1400	0.1714	0.1717	0.1712	0.1727	0.1739	0.1774	0.1829	0.1930	0.2162	0.2405	0.2610
1500	0.1810	0.1811	0.1814	0.1818	0.1827	0.1852	0.1892	0.1965	2.1460	0.2355	0.2666
1600	0.1905	0.1906	0.1908	0.1911	0.1917	0.1936	0.1965	0.2021	0.2163	0.2338	0.2719
1700	0.2000	0.2001	0.2002	0.2005	0.2009	0.2023	0.2046	0.2088	0.2201	0.2347	0.2772
1800	0.2095	0.2096	0.2097	0.2099	0.2102	0.2113	0.2131	0.2164	0.2255	0.2377	0.2827
1900	0.2190	0.2191	0.2192	0.2193	0.2198	0.2205	0.2216	0.2246	0.2320	0.2422	0.2882
2000	0.2286	0.2287	0.2287	0.2288	0.2291	0.2298	0.2309	0.2331	0.2392	0.2479	0.2940
2100	0.2382	0.2383	0.2383	0.2384	0.2386	0.2391	0.2401	0.2419	0.2470	0.2544	0.3000
2200	0.2478	0.2478	0.2479	0.2480	0.2481	0.2486	0.2494	0.2509	0.2552	0.2615	0.3061
2300	0.2575	0.2575	0.2575	0.2576	0.2577	0.2581	0.2588	0.2601	0.2638	0.2692	0.3125
2400	0.2672	0.2672	0.2673	0.2673	0.2674	0.2677	0.2683	0.2694	0.2726	0.2773	0.3190
2500	0.2767	0.2770	0.2770	0.2770	0.2771	0.2774	0.2779	0.2788	0.2816	0.2857	0.3258
2600	0.2867	0.2867	0.2868	0.2868	0.2869	0.2871	0.2875	0.2884	0.2908	0.2944	0.3327
2700	0.2769	0.2966	0.2966	0.2966	0.2967	0.2969	0.2973	0.2980	0.3001	0.3033	0.3397
2800	0.3064	0.3064	0.3064	0.3065	0.3065	0.3067	0.3070	0.3077	0.3095	0.3124	0.3469
2900	0.3163	0.3163	0.3163	0.3164	0.3164	0.3166	0.3169	0.3174	0.3191	0.3216	0.3543
3000	0.3263	0.3263	0.3263	0.3263	0.3264	0.3265	0.3268	0.3273	0.3287	0.3310	0.3618

記 號 說 明

a 아콤포메이손係數

c 被試가스의 定壓比熱 cal/g. °C

c' 金屬線의 比熱 "

c_v 被試가스의 定容比熱 "

f 加熱用電流의 周波數 cps

k 被試가스의 熱傳導度 cal/sec. cm. °C

k^o 假想가스의 熱傳導度 "

m 金屬線 單位길이 當의 質量 g/cm

Table 5 Equilibrium Thermal Conductivity of Potassium Vapor (cgl/sec. cm. °C) $\times 10^4$

T(°K)	Monomer	Pressure, atm								Saturation	
		0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	5		10
500	0.1851										0.1979
600	0.2100										0.2450
700	0.2339										0.3015
800	0.2571	0.3422	0.2931	0.4130							0.3618
900	0.2797	0.3121	0.2929	0.3420	0.3954						0.4197
1000	0.3019	0.3163	0.3077	0.3302	0.3563	0.4241					0.4710
1100	0.3238	0.3311	0.3267	0.3382	0.3521	0.3902	0.4441				0.5142
1200	0.3454	0.3495	0.3471	0.3535	0.3615	0.3840	0.4179	0.4741			0.5497
1300	0.3668	0.3693	0.3678	0.3718	0.3767	0.3908	0.4127	0.4513	0.5362		0.5786
1400	0.3881	0.3898	0.3888	0.3914	0.3945	0.4038	0.4186	0.4455	0.5099	0.5803	0.6025
1500	0.4093	0.4104	0.4098	0.4115	0.4137	0.4201	0.4304	0.4497	0.4984	0.5570	0.6226
1600	0.4304	0.4312	0.4307	0.4320	0.4336	0.4382	0.4456	0.4598	0.4970	0.5449	0.6401
1700	0.4515	0.4521	0.4518	0.4527	0.4538	0.4572	0.4628	0.4735	0.5023	0.5413	0.6558
1800	0.4726	0.4730	0.4728	0.4735	0.4743	0.4769	0.4812	0.4895	0.5121	0.5439	0.6704
1900	0.4936	0.4940	0.4938	0.4943	0.4950	0.4970	0.5004	0.5069	0.5250	0.5512	0.6843
2000	0.5147	0.5150	0.5149	0.5153	0.5158	0.5174	0.5201	0.5253	0.5400	0.5617	0.6978
2100	0.5358	0.5361	0.5359	0.5363	0.5367	0.5380	0.5402	0.5445	0.5566	0.5747	0.7112
2200	0.5570	0.5572	0.5570	0.5573	0.5577	0.5588	0.5606	0.5641	0.5742	0.5895	0.7246
2300	0.5782	0.5784	0.5783	0.5785	0.5788	0.5797	0.5812	0.5842	0.5927	0.6057	0.7381
2400	0.5995	0.5996	0.5997	0.5997	0.6000	0.6007	0.6020	0.6045	0.6118	0.6230	0.7517
2500	0.6208	0.6210	0.6210	0.6210	0.6212	0.6219	0.6230	0.6251	0.6314	0.6411	0.7656
2600	0.6422	0.6423	0.6423	0.6424	0.6426	0.6432	0.6441	0.6459	0.6513	0.6598	0.7797
2700	0.6637	0.6638	0.6639	0.6639	0.6640	0.6645	0.6653	0.6669	0.6716	0.6798	0.7940
2800	0.6853	0.6854	0.6855	0.6854	0.6856	0.6860	0.6867	0.6881	0.6922	0.6987	0.8085
2900	0.7069	0.7070	0.7072	0.7071	0.7072	0.7075	0.7082	0.7094	0.7130	0.7188	0.8233
3000	0.7286	0.7287	0.7288	0.7288	0.7289	0.7292	0.7297	0.7308	0.7341	0.7392	0.8383

p	被試가스의 壓力	atm	R_M	熱電對型電型計의 抵抗	"
r	金屬線 中心부터의 距離	cm	$\frac{\bar{d}R}{dt}$	金屬線의 平均溫度에 관한 電氣抵抗의 第 1 次導函數	ohm/°C
r_1	金屬線의 半徑	"	T	絕對溫度	°K
r_2	外筒의 半徑	"	r	比熱의 比	
t	瞬間溫度	°C	θ	時 間	sec
t_1	金屬線의 瞬間溫度	"	ρ	被試가스의 密度	g/cm ³
t_2	外筒의 溫度	"	ρ'	金屬線의 密度	g/cm ³
E	金屬線에서의 IR-drop	volts	ϕ°	位相角	radians
E_1	基本波의 主 rms 電壓	"	ω	角速度, $2\pi f$	radians/sec
E_3	第 3 高調波의 rms 電壓	"			
E_{3R}	電橋出力 rms 第 3 高調波電壓	"			
I	金屬線을 흐르는 rms 電流	amps			
L	金屬線의 길이	cm			
R	가스恒數, 또는 瞬間電氣 抵抗	ohm			
\bar{R}	金屬線의 平均電氣抵抗	"			

引 用 文 獻

- (1) Gottlieb, M. and R. J. Zellweg, J. Chem. Phys., 39, 10, 2773-2774(Nov., 1963)

Table 6 Equilibrium Thermal Conductivity of Lithium Vapor (cal/sec. cm. °C) $\times 10^4$

T(°K)	Monomer	Pressure, atm									Saturation
		0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	
500	0.5220										0.5421
600	0.5934										0.6713
700	0.6619										0.8695
800	0.7282										1.1479
900	0.7929										1.9535
1000	0.8562										1.8850
1100	0.9185										2.2845
1200	0.9800										2.6653
1300	1.0409	2.0199									3.0075
1400	1.1012	1.5540	2.1472	2.9534							3.3004
1500	1.1613	1.3864	1.7006	2.1690	2.9377						3.5416
1600	1.2211	1.3441	1.5146	1.7852	2.2667	3.3504					3.7335
1700	1.2808	1.3494	1.4498	1.6106	1.9098	2.6568	3.5428				3.8817
1800	1.3404	1.3818	1.4430	1.5423	1.7318	2.2523	2.9023	3.8067			3.9929
1900	1.4001	1.4264	1.4652	1.5290	1.6525	1.9936	2.4782	3.2129			4.0736
2000	1.4599	1.4770	1.5030	1.5454	1.6284	1.8633	2.2127	2.7838	3.8531		4.1299
2100	1.5198	1.5319	1.5493	1.5785	1.6360	1.8012	2.0546	2.4907	3.4032		4.1669
2200	1.5798	1.5882	1.6007	1.6215	1.6623	1.7812	1.9672	2.2992	3.0522	3.8104	4.1890
2300	1.6402	1.6461	1.6554	1.6704	1.7002	1.7875	1.9262	2.1801	2.7913	3.4717	4.1997
2400	1.7008	1.7057	1.7120	1.7232	1.7455	1.8109	1.9159	2.1118	2.6047	3.1970	4.2015
2500	1.7617	1.7658	1.7702	1.7788	1.7957	1.8455	1.9263	2.0791	2.4764	2.9828	4.1966
2600	1.8229	1.8266	1.8295	1.8362	1.8492	1.8879	1.9509	2.0713	2.3927	2.8214	4.1867
2700	1.8845	1.8866	1.8898	1.8949	1.9051	1.9357	1.9855	2.0815	2.3427	2.7040	4.1728
2800	1.9465	1.9494	1.9507	1.9550	1.9629	1.9873	2.0272	2.1045	2.3182	2.6223	4.1559
2900	2.0089	2.0102	2.0128	2.0157	2.0223	2.0419	2.0741	2.1370	2.3130	2.5692	4.1366
3000	2.0717	2.0742	2.0746	2.0771	2.0826	2.0986	2.1250	2.1766	2.3225	2.5388	4.1153

- (2) Stefanov, V. I., D. L. Timrot, E. E. Totskee and Ch. Venkhaov, Thermophysics of High Temperature, 4, 141 (1996) Academy of Science, USSR
- (3) Timrot, D. L. and E. E. Totskee, Thermophysics of High Temperature, 3, NO. 5 (1965)
- (4) Achener, P. Y., AGN Report No. 8222, Contract AT (04-3)-368, p. 7, Aerojet-General Corp., San Ramon, Calif. (May 1967)
- (5) Lee, C. S. and C. F. Bonilla, Technical Report No. 1, Contract Nonr 266(11), Columbia Univ., N. Y. (1952); 李載聖, 화학공학 1, 2, 113-122(1963)
- (6) Peterson, J. R., Eng. Sc. D. Dissertation, Dept. of Chem. Eng., Columbia Univ. (1963); Peterson, J. R. and C. F. Bonilla, Third Symposium on Thermophysical Properties, ASME, pp. 264-276(March 22-25, 1965)
- (7) Kennard, E. H., Kinetic Theory of Gases, McGraw Hill, Bok Co. Inc. N. Y., 1938
- (8) Lee, C. S., Eng. Sc. D. Dissertation Dept. of Chem. Eng. Columbia Univ. (1968). Available through University Microfilms, Inc., Ann Arbor, Mich.; Lee, C. S. and C. F. Bonilla, Proceedings of the 7th Conference on Thermal Conductivity, Nat'l. Bur. Standards, Special Publication 302, 1968
- (9) Bremner, J. G. M., Proc. Roy. Soc. (London), 201A, 321-329(1950)
- (10) Davies, R. H., E. A. Mason and R. J. Munn, Phys. Fluids, 8, 3, 444(1965)
- (11) Nuttall, R. L., Nat'l. Bur. Standards Circ. 564, Washington, D. C. (1955)
- (12) Liley, P. E., Private Communication(Dec., 1966)
- (13) Vargaftik, N. B. and Zimnia, N. kh., Teplofizika Vysokikh Temperatur, 2, 5, 716-724(1964)
- (14) 李載聖, 화학공학 6, 2, 43-48(1968)
- (15) Achener, D. Y., Private Communication(Nov., 1967)