

물의 증기압을 이용한 진공도눈금의 생성

성대진* · 신용현 · 정광화

한국표준과학연구원 물리표준부 진공센터, 대전 305-600
(논문접수일 : 2005년 7월 20일)

The Generation of Vacuum Scale Using the Vapour Pressure of Water

D. J. Seong†, Y. H. Shin, K. H. Chung

Vacuum center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-600
(Received July 20, 2005)

요 약

물의 증기압을 진공도 눈금으로 이용 할 수 있는지에 대한 가능성에 대하여 평가하였다. 실온(25°C)과 비등점 사이에서 물의 증기압은 3.3 kPa에서부터 101.3 kPa 사이의 압력을 나타낸다. 측정된 물의 증기압은 문헌값에 비해 5% 이내의 편차로 일치하였다. 이 결과는 물의 증기압이 진공도 눈금의 한 보조적 수단으로 사용될 수 있음을 보여준다. 더 나아가 삼중점이나 온도-압력곡선과 같은 물질의 고유한 열역학적 성질을 이용하면 해당 진공도 범위로 확장이 가능함을 보여준다.

주제어 : 물의 증기압, 온도-압력 곡선, 진공도눈금

Abstract

The possibility of generation of the vacuum scale using the vapour pressure of water was evaluated. The range of vacuum from 3.3 kPa to 101.3 kPa was corresponds the vapour pressure of water in the temperature range from 25°C to 100°C. The measured values of the vapour pressure of water were agreed within the deviation of 5% comparing to reference value. This result shows the vapour pressure of water can be used as an secondary reference of the vacuum scale. Moreover it shows the thermo-dynamical properties such as, triple point, temperature-pressure curve of a material have a applicability in the vacuum scale as a reference in corresponding range of vacuum.

Key Words : Vapour pressure of water, Temperature-pressure curve, Scale of vacuum

1. 서 론

진공도의 기준은 수은주 압력계로부터 파생되어 진공도 눈금을 결정하게 된다. 즉, 저진공은 수은주 압력계에 의해, 중진공은 저진공 영역에서 교정된 진공계이지 및 체적팽창장치에 의해, 고진공은 중

진공 영역에서 교정된 진공계이지 및 오리피스를 이용한 정압팽창장치 등을 이용함으로써 진공도 눈금체계를 정의하게 된다. 여기에서는 이러한 진공도 눈금체계의 다단계적인 소급성을 탈피하려는 목적과, 또한 교정된 진공계이지가 시간경과에 따라 계속 변화한다는 문제점으로부터 벗어나려는 한

방법으로서 변하지 않는 물질의 고유한 성질을 이용하여 진공도눈금을 생성하고자 하였다.

물질의 증기압은 17세기부터 인지된 것으로 보인다. 많은 시간이 흐른 후 1986년 N. D. Marsh는 대표적인 몇 가지 물질의 증기압을 선별하여 증기압보정을 위한 데이터로서 제시하였다[1]. 즉, 온도에 따른 증기압을 압력의 한 기준으로 사용한 셈이다. 본 연구는 삼중점이나 증기압 같은 물질의 고유한 성질을 진공도눈금에 채용함으로써 진공도눈금에서 한 인증표준물과 같은 역할을 할 수 있겠는가에 대한 기초적인 연구이다. 궁극적으로는 중·고진공영역에서 사용하기 적합한 물질을 선별하여 그 증기압을 진공도 눈금에 이용하려는 것이지만 우선은 접근하기 쉬운 순수한 물을 선택하여 기초실험을 수행하고 측정되는 정확도의 수준을 통해 눈금생성기와 같은 역할 가능성을 예측하려는 것이다.

이러한 접근에서 염두에 두어야 하는 것은 액체의 증기압은 온도에 따라 대략 지수함수형태로 변하기 때문에 적은 온도 변화에도 큰 값의 압력변화를 보인다는 것이다. 그러나 만일 온도를 정밀하게 일정온도로 조절 할 수 있다면 압력의 안정도가 진공도 눈금으로 이용 가능할만한 수준으로 접근할 수 있기에 전술한 방법을 통하여 진공도눈금을 생성하고 이를 기준값과 비교하려는 것이다. 정밀온도조절장치는 일반적으로 압력을 정밀 조절하는 장치보다 훨씬 소형으로 제작이 가능하며 다루기가 쉽다는 장점을 갖고 있다.

증기압의 측정은 여러 가지 방법이 있다. 동적방법, 정적방법, 유출법, 포화법 등이다[2].

여기에서는 상온 이상에서의 증기압을 변형된 동적방법으로 측정하는 장치를 제작하여 그 특성을 파악하고, 이를 이용하여 물의 증기압을 기준값과 어느 범위의 불확도 내에서 일치하는가를 조사한 후, 이 결과로부터 증기압, 고정점 등의 물질의 고유한 성질을 진공도의 기준물로서 이용이 가능한지 알아보려한다.

액체의 증기압은 기체와 액체 경계면에서의 압력으로 정의된다. 이를 근사적으로 표현한 Clausius-Clapeyron식은 다음과 같다[3].

$$\log p = \frac{\Delta H_v}{2.3RT} + const. \quad (1)$$

여기서 p 는 증기압[Pa]이며 ΔH_v 는 증발열[J/mol], R 은 기체보편상수[8.314 J/mol/K], T 는 절대온도이다. 잘 알려진 많은 물질들의 증기압은 여러 참고서적에서 찾아 볼 수 있다[4].

2. 장치의 제작

그림 1은 상온 이상에서 증기압을 측정하기 위하여 제작된 시스템의 열개이다. 시료를 담은 용기는 직경 약 38 mm, 높이 약 90mm 파이렉스 앰플이며 앰플 중앙에는 온도를 측정할 수 있도록 외경 6mm 튜브를 고정시켰다. 위쪽의 구(球) 모양 공간(직경 50mm)은 시료에 돌비(bumping)현상이 일어날 때 완충역할을 하게 하려는 목적으로 연결되었으며 구의 측면과 시료 앰플 사이에 연결된 또 다른 튜브는 연속적인 비등이 일어날 때 구에 액체시료가 고이는 것을 방지하기 위한 보조 튜브이다.

압력측정은 MKS사의 CDG(용량형 격막계이지, 범위: 133 kPa 또는 13.3 kPa)를 이용하였으며 시료 중앙의 온도는 Hart사의 1502A로 측정 하였다. 사용된 진공펌프는 일반 로타리 펌프로서 도달진공도는 약 0.1 Pa이다. 히터는 시료앰플의 외경과 거의 같은 내경을 갖는 실린더형 히터를 제작한 후 일반 온도조절기를 이용하여 온도를 가변 시켰다.

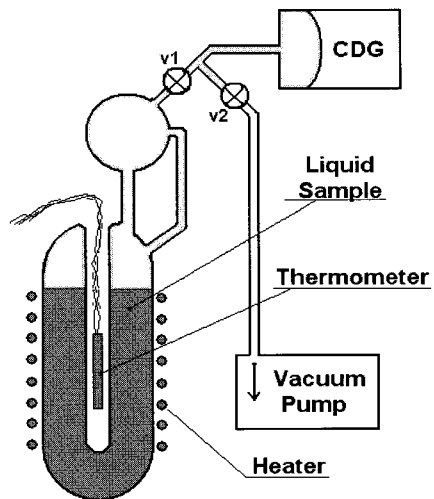


그림 1. 증기압 측정 장치의 열개. 액체시료를 가공한 파이렉스 유리에 넣어서 측정하였다. 앰플의 크기는 직경 38mm, 길이 90mm 이다

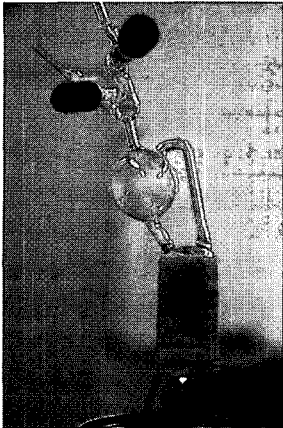


그림 2. 증기압측정 장치중의 일부로서 초자가공 부분과 히터의 모습

3. 측정방법

증기압 측정 장치의 성능을 확인하기 위해 선택된 시료는 증류수이다. 순수한 물은 실온(25℃)에서 약 3.3 kPa(≒25 Torr)이며 비등점은 대기압(101.3 kPa)이기 때문에 133 kPa 범위까지 동작하는 용량형 격막게이지를 사용하였다. 시료중앙의 온도계는 직경 2 mm, 길이 10 mm인 백금저항 온도계를 열수축튜브로 밀봉하여 사용하였으며 온도계를 위한 튜브와 온도계사이에는 확산 진공펌프용 기름을 채워 열적으로 접촉시켰다.

시료가 담겨진 초자제품과 외부장치(게이지, 펌프)와 연결은 Swagelok 1/4" ultra-torr union을 이용하였다. 측정은 시료온도, 증기압 및 압력센서 온도에 대해서 이루어졌다. 컴퓨터를 통해 이들 측정값을 연속 모니터링하다가 측정값들이 모두 안정되었을 때 이들을 저장하였다.

측정의 구체적 과정 중, 먼저 시료가 없는 상태에서 장치의 기밀유지 상태를 확인하기 위한 실험 결과는 그림 3과 같다. 빈 시료용기를 충분히 배기한 후 약 37시간 연속 측정결과에서 압력이 대체로 온도에 비례하며 시간에는 의존성이 보이지 않음으로 시스템의 누출은 무시할 수 있음을 확인하였다.

시료를 넣은 후의 실험은 실온에서 그림 1의 밸브 v1, v2를 조금 열고 서서히 배기하여 액체표면에 비등현상이 관측되면 v2를 닫고 안정되기를 기다린다. 만일 이때 높은 속도로 배기하면 돌비현상

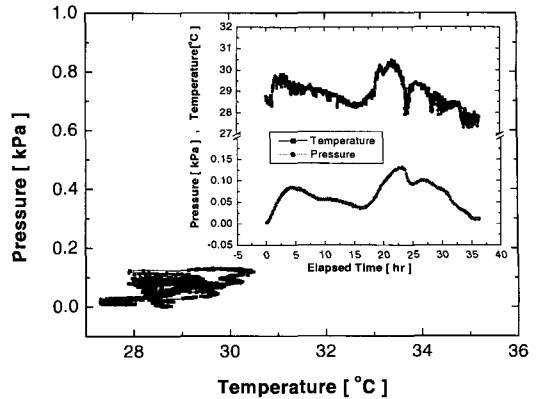


그림 3. 시료가 없는 상태에서의 기밀유지실험. 장치를 배기한 후 밸브를 닫고 진공펌프를 멈춘 후에 실내온도와 압력을 측정하였다. 대략적으로 온도와 압력이 비례하는 것으로 나타난다. 삽입된 그림은 본 그림을 시간에 대해 약 40시간동안의 온도와 압력의 변화로 표시한 것이다

이 일어나면서 증발열에 의한 온도의 일시적 하강을 관측할 수 있었다.

이 경우, 온도와 압력이 안정되기를 기다려 측정값을 기록하였다.

이 다음 단계부터는 히터를 동작시켜 시료온도를 약 6~7℃씩 단계적으로 증가 시키면서

각 온도에서 시료온도와 압력 및 센서온도를 기록하였다.

4. 실험결과

아래 그림 4의 원형 기호는 측정값, 사각형 기호는 참고문헌에 제시되어 있는 값이다. 참고문헌 값과 측정값의 차이는 그림 5에 제시하였다. 이 경우와 같이 압력이 충분히 커서 점성류 영역으로 간주할 수 있을 경우에는 측정하려는 부분의 온도와 센서의 온도가 다르더라도 압력이 동일하게 측정되어야 한다[5]. 따라서 압력보정은 증기밀도의 중력에 의한 보정 및 센서온도 변화에 따른 보정을 하면 된다. 증기압에 보정해야할 중력에 의한 보정값은 위 실험과 같이 시료와 센서의 높이차 약 30 cm에 대해 약 0.02%로서 상대적으로 매우 적고 고려하지 않았다. 압력센서는 실온분위기에서 일정

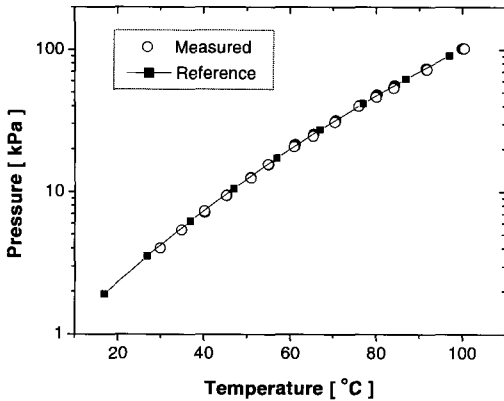


그림 4. 상온~100°C 사이의 물의 증기압 곡선 (■ : 참고문헌의 값, ○ : 측정된 값)

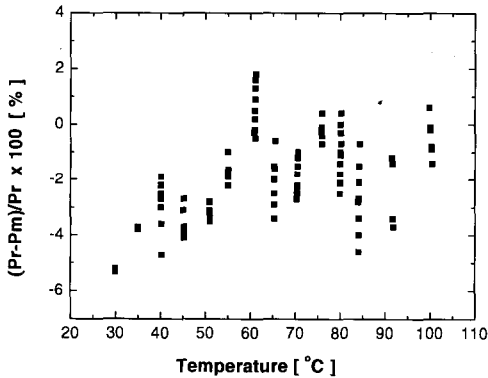


그림 5. 상온이상에서 물의 증기압 측정값과 참고문헌의 값과의 편차. 약 5% 이내의 편차와 약 5% 이내의 불확도로 측정된다.

온도(45°C)를 유지하는 자체기능을 이용하면서 고정하여 사용하였으므로 본 실험 중 센서자체의 온도는 45°C로 거의 일정하였으므로 온도에 대한 보정을 하지 않았다.

측정결과는 그림 5에 제시된 것처럼 약 5%이내의 편차와 약 5%이내의 불확도로서 측정할 수 있었다.

5. 검토

5.1 누출

본 실험에서 사용된 기구에는 초자류 및 금속투

브와의 연결장치(1/4" Ultra-Torr Union)가 있고 초자류에는 진공용 유리밸브(ACE社 고진공용 stop cork 8194 및 Dura社 Teflon valve SM2860-5680)를 부착하여 사용하였다. 유리밸브는 금속밸브에 비해 기밀성, 투과성 등에서 성능이 떨어지지만 앞의 그림 3에서 보인 것처럼 수십 mTorr 이하의 진공도에서도 실험에 영향을 줄만한 누출은 관측할 수 없었다. 이는 상온이상의 물의 증기압(~25 Torr 이상)을 측정하는 경우 누출효과를 무시할 수 있음을 보여준다. 만일 밸브를 역방향으로 사용하게 되면 누출이 생기며 측정된 누출률은 약 600 Pa · L/day 정도이다.

5.2 센서

여기서 사용된 진공계이지는 기체의 종류에 대해 그 차이를 보이지 않는 것으로 알려진 용량형 격막계이지이다[6]. 본 실험의 경우, 일정온도(45°C)를 유지하는 센서에 시료로부터 올라온 뜨거운 수증기가 상대적으로 낮은 온도로 유지되는 센서내면에 응축될 수 있겠지만 센서안의 압력에 큰 영향을 주지는 않는 것을 확인하였다. 이는 센서온도가 시료온도보다 낮아 센서내부에 응축된 물에 의한 증기압이 시료 쪽의 증기압보다 적은 경우는 측정값을 신뢰할 수 있다는 것을 의미한다. 하지만 응축이 누적되거나 연속적인 돌비현상이 있을 때는 센서내부에 물이 고이는 수가 있으며 이 경우에는 읽어내는 값이 다소 차이가 있었다. 이것은 센서내부 구조가 격막을 사이에 두고 한편에는 측정용, 다른 한편으로는 기준용(본 실험의 경우 압력이 거의 제로)공간으로 되어있는 바 측정공간부에서 고여진 물이 표면장력이나 물 자체의 무게에 의해 격막위치에 영향을 미치기 때문으로 판단된다. 진공도는 기준용 공간에 구성된 두 판 사이의 간격을 전기용량으로 환산하여 측정하므로 전기적으로는 직접적 관계가 없다. 만일 센서에 물이 고인 경우에는 센서-튜브 사이 연결나사를 풀어 물을 쏟아낸 후 약 45°C로 가열하면서 약 12시간 진공 건조시키면 센서의 기능이 회복되었다.

그림 1의 시료앰플 위쪽의 우회하도록 연결된 별도의 튜브는 연속된 돌비가 일어날 경우라도 액

체가 위쪽의 구에 고여서 센서 쪽으로 용출하는 것을 억제하기위한 것이다. 또한 초자 가공된 시료엠플 부분과 압력센서 사이의 금속 벨로우즈 연결튜브는 뜨거운 증기가 통과할 경우라도 실온분위기에 있는 금속 연결관 내부의 넓은 표면적으로 인해 대부분 연결관에서 응축시키고 이것을 다시 시료 쪽으로 되돌려서 센서에 도달하는 뜨거운 증기유입을 효과적으로 줄이려는 목적에서 사용되었다.

만일 시료가 CVD 공정 등에서 사용되는 전구체와 같이 금속유기물 재료일 경우에는 센서 내부에 응축된 시료 증기가 축적되어 시간 경과 후 고체화되며 이는 센서내부 격막 움직임을 방해할 수 있으므로 측정값의 신뢰는 떨어지게 된다. 이것이 전구체 증기압측정이 쉽지 않은 이유 중에 하나이며 금속유기물 등에 대해서는 측정 후 세정방법 등에 대해 더욱 효율적인 방법을 모색할 필요가 있다.

5.3 불확도

진공의 기준은 이미 잘 정의된 표준기인 수은주압력계로부터 파생된다. KRISS에서 보유한 국가표준기인 초음파를 이용한 수은주압력계는 $10 \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$ 영역에서 $0.04 \sim 4 \text{ Pa}$ 의 불확도를 나타낸다 ($k=2$)[5]. 이는 퍼센트로 표시하면 측정값의 $0.4 \% \sim 0.004 \%$ 의 불확도로 표현된다.(수은주압력계의 특성상 낮은 압력일수록 불확도가 커짐).

만일 일정온도로 조절된 온도 값의 변화폭이 $\pm 0.005 \text{ }^\circ\text{C}$ 라고 할 때의 물의 증기압 변화는 25°C 근방에서는 약 1 Pa , 95°C 근방에서는 16 Pa 정도의 변화폭을 보이는데[4] 이는 각각 참값(참고문헌 3의 값을 참값으로 간주)의 0.03% 및 0.02% 정도이다.

앞 실험에서 측정된 결과는 센서자체의 불확도 (0.1% 이하)를 차지하고라도 매우 커 보이는 편차를 보이고 있다. 일반적으로 사용되는 저진공 게이지(피라니, 열전대)의 오차와 불확도가 수십%에 이르고 있고, 특히 중·고진공에서 많이 사용되는 페닝게이지나 이온게이지 오차는 약 수십%~20% 정도, 불확도는 수 %를 보이고 있다[7]. 이러한 현실에서 위의 5% 이내의 편차와 5% 이내의 불확도의 결과는 진공표준의 하나의 보조 수단으로 사용

될 수 있음을 보여주고 있다.

5.4 삼중점 측정에 관한 문제

물질의 고유한 성질을 나타내는 지표 중 하나인 삼중점은 온도와 압력이 각각 한 고정된 값으로 정해지기 때문에 온도나 압력의 표준으로 쓰이기도 한다[8]. 이 경우에는 시료를 얼리거나 녹일 수 있도록 온도조절기능을 갖춘 장치가 필요하다. 물의 경우는 삼중점에서의 압력이 $611.657 \text{ Pa}(T_{\text{tp}} = 0.01^\circ\text{C})$ 고 수은의 경우는 $0.063 \text{ Pa}(T_{\text{tp,ITS-90}} = -38.8344^\circ\text{C})$ 이다. 진공도의 눈금생성에 있어서 삼중점의 측정은 매우 중요하다. 왜냐하면 액체의 온도를 통하여 진공도눈금을 생성할 때 온도계의 정확성은 삼중점에서 확인이 가능하기 때문이다. 즉, 교정되지 않은 온도계라도 삼중점 도달과정의 온도추이로부터 삼중점온도를 교정할 수 있으므로 삼중점은 중요한 측정점이다.

6. 결 론

물의 증기압을 온도영역 상온에서 약 95°C 까지 측정된 결과 참고문헌의 값과 약 5% 이내의 오차와 약 5% 이내의 불확도로 측정하였다. 이는 약 3.3 kPa 이상 대기압까지의 진공도 눈금을 물의 증기압을 이용하여 생성할 수 있음을 의미한다. 마찬가지로 이 결과는 적절한 물질의 선택을 통해 중·고진공 영역까지 눈금생성에 이용할 수 있는 가능성을 보여준다. 이런 방법은 진공도눈금의 보급에 있어 전달 표준기보다 편리성에서는 떨어지지만 물질의 고유한 물성치가 갖고 있는 절대성과 장치구축의 용이성으로 인해 유리한 점을 갖고 있어 진공도눈금 생성 및 보급의 한 역할을 담당할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- [1] K. N. Marsh, Ed. *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical properties*, Blackwell Scientific Publication, 1987, pp. 73-114.

- [2] *OECD guide line for the testing of chemicals* (guide line 104 ; vapour pressure), 1995.
- [3] ASTM D 2879-86 *Standard test method for vapour-temperature relationship and initial decomposition temperature of liquids by isoteniscope* (2002).
- [4] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 74th Ed, 1993, pp 6-13.
- [5] 배석희 외, *진공공학*, (한국경제신문 발행, 2000), pp. 288.
- [6] 홍승수 외, *한국진공학회지* **10**, 2 (2001).
- [7] 2003~2005사이의 KRISS 내부통계.
- [8] Franco Pavese and Gianfranco Molinar, *Modern gas-based temperature and pressure measurement*, (Plenum press, N. Y., 1992), pp. 405-411.