

## 熱劣化에 따른 600V IV의 組成變化에 關한 研究

### A Study on the Composition Variation of 600V IV with Thermal Deterioration

최충석\*, 류선희\*, 김형래\*, 이경섭\*\*  
(C.S. Choi\*, S.H. You\*, H.R. Kim\*, K.S. Lee\*\*)

\* 한국전기안전공사 전기안전시험연구원 \*\* 동신대학교 전기전자공학과

#### Abstract

The weight decreases of the thermal deteriorated IV were rapidly increased at 800°C and over. At the results of the analysis of the metallurgical microscope photographs, the surface of the thermal deteriorated IV at 300°C was mixed with the elongated and original structures of Cu. But the elongated structures could not be detected at 900°C and over. The surface structures of SEM were detected a lot of small rounded particles between crystallizations. The EDX spectra of the thermal deteriorated IV at 300°C were uniformly detected CuL, CuK, OK, and ClK, regardless of the scanning length, but the spectra of ClK could not be found at 900°C. At the DTA curves, the endothermic reactions were occurred at about 250°C to 300°C and 430°C, and the exothermic reactions were occurred at about 480°C, respectively.

**Key Words(중요단어) :** Metallurgical microscope(금속현미경), 600V Grade Polyvinyl Chloride Insulated Wire(IV), Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDX)

#### 1. 서론

석유화학산업의 발달과 더불어 플라스틱, 합성고무 및 섬유 등 고분자재료가 다양한 제품 및 기기 등으로 생산되고 있다. 이들 고분자 재료 중에서 염화비닐수지가 전선의 절연재료로 광범위하게 이용됨에 따라 전기재해도 증가하고 있다.

'98년에 우리 나라에서 발생한 전체 화재 중 전기로 인한 화재가 33.4%로 높은 점유율을 보였으며 피해 또한 점점 대형화되고 있다. 화재의 주된 원인은 단락, 과부하, 누전, 접촉부과열, 정전기 등의 순으로 다양한 원인을 나타냈다[1].

고분자 절연재료 중 대표적인 것이 염화비닐수지(PVC; polyvinyl chloride resin)이다. 이것은 클로로에틸렌(chloroethylene)계의 단량체(monomer)로 CH<sub>2</sub>와 CH의 2중결합의 형태와 CH와 Cl의 단일결합의 형태로 구성되어 있다. 이것은 흡습성, 내유성, 내화학성 등이 양호하며 산이나 알칼리 등에도 안정하다는 장점을 갖고 있다. 반면 연화점이 80°C 정도로 낮아 열적인 취약점이 있다. 즉, 물질이 열화(劣化)

되면 본래의 기능이 점점 떨어져 재해로 이어지게 되는데 대표적인 것이 전기화재이다.

전기화재는 일반화재보다 화염의 진전속도가 빠르고 전기설비가 소실되기 때문에 정확한 화재 원인을 밝히는 것은 대단히 어려운 일이다. 그러나 화재 잔존물로 남은 전선의 전기적 용융흔(molten mark)의 형상, 금속조직, 보이드(void) 및 조성변화 등의 차이에서 직접 출화의 원인을 알 수 있으며, 발화(출화) 원인을 해명하는데 중요한 방법중의 하나이다[2-5].

따라서 본 연구에서는 600V 비닐절연전선(IV)의 열열화(熱劣化)에 따른 조성변화를 금속현미경, 주사전자현미경(SEM), 에너지분산분석기(EDX), 열시차분석기(TG-DTA) 등을 이용하여 열에너지 의존성을 분석함으로써 전기화재의 원인규명 및 예방자료로 활용하고자 한다.

#### 2. 실험방법

전선을 장시간 사용하면 열적, 전기적, 환경적, 기계적 요인 등에 의해 열화(劣化)가 지속되어 절연물

의 열분해, 산화, 뒤틀림 등의 물리화학적 반응을 일으켜 특성이 저하되어 전기설비 및 전기기기의 재해를 유발하게 된다. 실험에 적용한 전선은 600V 비닐절연전선(IV; 600V Grade Polyvinyl Chloride Insulated Wire)을 사용하였으며, 이들의 열열화(熱劣化)에 따른 특성 변화를 보기 위해서 그림 1과 같은 방법으로 시료를 준비하였다[6].

동일한 조건의 전선에 온도변화를 주어 열열화시켰을 때의 중량감소를 측정하였으며, 열열화에 따른 도체의 표면구조 및 조성변화를 밝히기 위해 금속현미경(Metallurgical microscope, Nikon, Japan), 주사전자현미경(SEM; JEOL JSM-6400, Japan) 및 에너지분산분석기(EDX; Energy dispersive x-ray spectroscopy, Oxford, England)를 이용하여 해석하였다. 또한, 염화비닐수지 절연물의 열특성(熱特性) 분석은 열시차분석기(TG-DTA; Thermogravimetry - Differential Thermal Analyzer, TA Instruments)를 사용하였다.

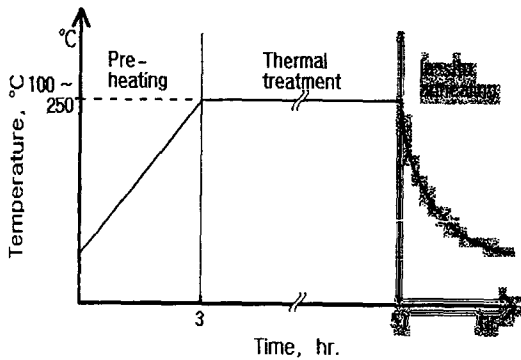


그림 1 600V IV의 열열화(熱劣化) 과정  
Fig. 1 Thermal deterioration process of 600V IV

### 3. 결과 및 고찰

옥내용 전선으로 주로 이용되는 600V 비닐절연전선(IV)은 흡습성, 내유성 및 내화학성 등 우수한 특성을 갖고 있는 반면, 열적(熱的)으로 취약한 특성을 갖고 있다. 따라서 600V 비닐절연전선의 중량감소를 알아보기 위해 상온~1,100°C까지 온도변화를 주어 48시간 동안 열열화(熱劣化)한 후 중량감소를 측정하여 그림 2에 나타냈다.

일반적인 전선에 사용되는 비닐절연물의 열분해 온도는 200~350°C이고, 구리의 용점(melting point)은 1,083°C이다. 즉, 전선의 중량감소는 2단계에 걸쳐 이루어 졌다. 300°C에서 열열화된 경우 비닐절연물의 열분해에 의한 중량감소가 약 34% 발생하였다. 또한, 800°C에서는 중량감소가 약 42% 일어났으며, 1,000°C에서는 시료채취가 불가능할 정도로 잔존물

이 남지 않았다. 즉, 일반화재의 중심부 화염온도가 약 1,300°C 정도까지 상승하므로 설비가 전소(全燒)되었을 경우에는 잔존물 확보가 현실적으로 불가능하다. 그러므로 화재진화의 신속성은 물론이고 현장 보존에 각별한 주의가 있을 때 원인을 정확히 밝힐 수 있고, 그에 따른 예방책도 가능할 것이다.

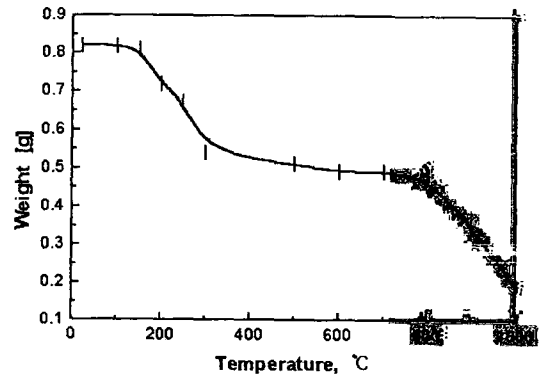


그림 2 열열화(熱劣化)에 따른 전선의 중량감소  
Fig. 2 Weight decreases of electric wire with thermal deterioration

그림 3은 열열화(熱劣化)에 따른 IV의 표면구조 변화를 나타낸 것이다. 그림 (a)는 300°C, (b)는 900°C에서 열열화된 전선의 표면구조 사진으로 배율은 200배이다. 전선의 금속현미경 분석은 다이아몬드 절단기(Cutting machine, Struers, Denmark)를 이용하여 절단하였으며, 절단된 전선은 성형기(Mounting press, Struers, Denmark)로 고정시킨 후 연마기(Polisher machine, Struers, Denmark)로 3단 연마하였다. 연마가 끝난 시료는 크롬저리로 에칭(etching)을 하였다. 300°C에서 열열화(熱劣化)된 전선의 표면상태는 연신(elongation)된 기본구조와 전선 고유의 구조가 혼재되어 있음을 알 수 있으나, 900°C 이상에서는 연신된 구조를 발견할 수 없었고 구리의 기본구조 형태를 보이고 있다.

그림 4는 그림 3과 동일한 조건에서 제작된 IV의 SEM 사진이다. 그림 (a)는 300°C에서 열열화(熱劣化)된 IV 1.6mm 전선의 사진으로 전선 고유의 표면구조를 보이고 있다. 또한, EDX에 의한 입자들의 조성을 분석한 결과 Cl(chlorine)이 전체에 걸쳐 포함되어 있었다. 즉, 염화비닐수지의 열화학 반응온도 이상에서 열열화 됨에 따라 절연물이 녹아 전선 표면에 흡착되었음을 보여준다 하겠다.

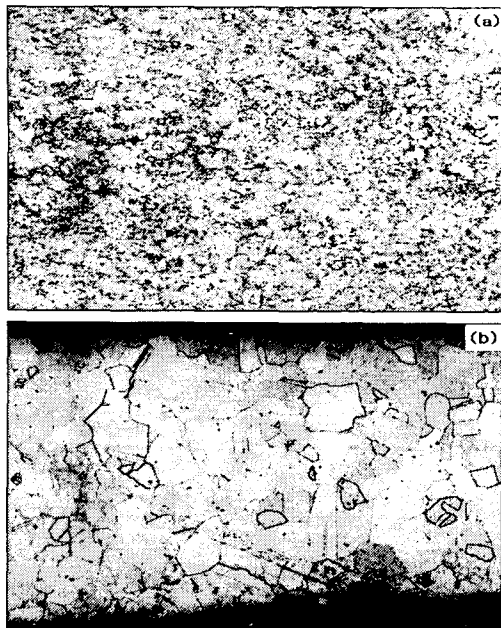


그림 3 600V IV의 금속현미경 사진  
(a) 300°C, (b) 900°C  
Fig. 3 Metallographs of 600V IV; (a) 300°C and (b) 900°C

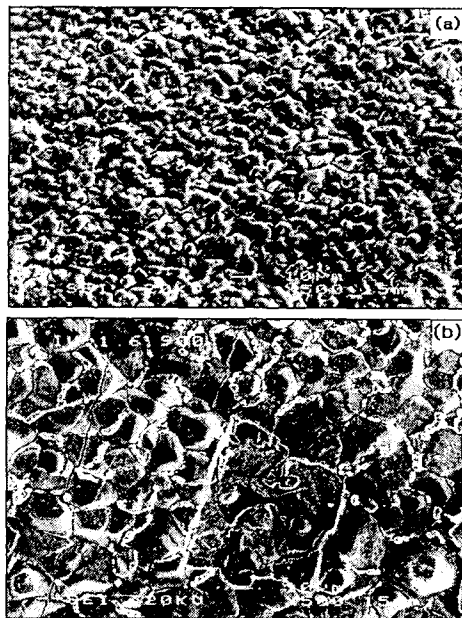
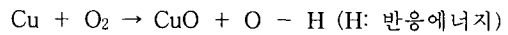


그림 4 IV의 주사전자현미경 사진  
(a) 300°C, (b) 900°C  
Fig. 4 SEM images of IV; (a) 300°C and (b) 900°C

그림 (b)는 900°C에서 열열화한 IV의 표면구조이다. 사진에 나타난 바와 같이 결정 사이에 원형의 조그만 입자가 많이 형성되었다. 이들 입자를 이미지 페인팅(image painting)에 의해 표면을 분석한 결과 산소와 구리로 되어 있음을 알 수 있었다.



즉, 입자가 대단히 커졌을 뿐만 아니라 발열산화반응(exothermic oxidation reaction)이 왕성하게 일어났음을 알 수 있다.

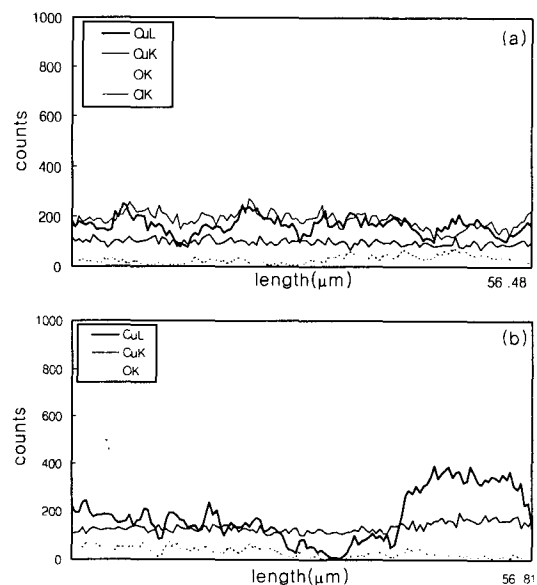


그림 5 EDX에 의한 IV의 스펙트라  
(a) 300°C, (b) 900°C

Fig. 5 Spectra of IV by EDX; (a) 300°C and (b) 900°C

열에너지에 따른 연동선의 조성변화를 EDX를 이용하여 분석한 결과를 그림 5에 나타냈다. 연동선의 성질을 좌우하는 주된 원소는 Cu(copper)의 K와 L lines 이다. 그림 (a)는 300°C에서 열열화된 IV로써 CuL, CuK, OK 및 ClK 스펙트라가 주사길이에 관계 없이 고르게 보이고 있다. 특히, Cl 스펙트라가 전체에 걸쳐 보이는 것으로 보아 절연물인 Cl이 금속조직의 표면에 고르게 흡착하였음을 알 수 있다. 그림 (b)는 900°C에서 열열화된 IV를 분석한 그림으로 CuL, CuK, OK 스펙트라가 보이고 있다. CuL 스펙트라는 주사길이의 변화에 따라 심하게 변화했으나, ClK 스펙트라는 발견되지 않았는데 이는 고에너지에 따른 열분해에 의한 것으로 판단된다.

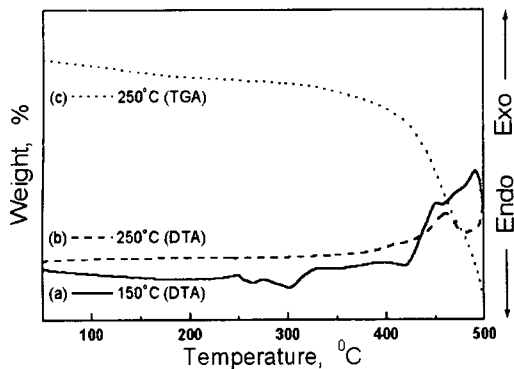


그림 6 온도변화에 따른 IV의 TG-DTA 곡선  
(a) 150°C, (b) 250°C, (c) 250°C

Fig. 6 The TG-DTA curves of IV with temperature variation: (a) 150°C, (b) 250°C, (c) 250°C

열열화(熱劣化)에 따른 전선의 흡열반응 또는 발열반응 특성을 해석하기 위해서 온도에 따른 열시차 분석을 하였으며, 그림 6에 TG-DTA 곡선을 나타냈다. 폴리염화비닐은 클로로에틸렌(chloroethylene)계의 단량체(monomer)로 CH<sub>2</sub>와 CH의 2중결합의 형태와 CH와 Cl의 단일결합의 형태로 구성되어 있다.

그림 (a)의 DTA곡선의 경우 열분해는 250~300°C 부근, 430°C 부근, 480°C 부근 등 3단계의 열화학 반응이 일어나고 있다. 제1단계와 제2단계는 흡열반응 피크로 가스체의 기화 및 폴리염화비닐의 탈염화수소반응에 따른 것으로 판단되며, 제3단계 열분해 영역에서 보이는 발열피크는 산화분해 및 탄화에 도달하는 과정으로 판단된다. 그러나 그림 (b)의 경우는 250°C에서 장시간 열경화(熱硬化)되어 주요반응이 이미 완료된 것으로 판단된다.

그림 (c)는 250°C에서 열열화(熱劣化)된 전선의 TGA 곡선으로 T<sub>c</sub>(crystallization), T<sub>m</sub>(melting), T<sub>g</sub>(glass transition) 등의 주요 피크는 관측할 수 없었다. 이는 염화비닐수지의 열화학 반응온도가 200~300°C 인 것을 볼 때 절연물의 열경화가 이미 완료된 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

따라서 본 연구에서는 600V 비닐절연전선(IV)의 열열화(熱劣化)에 따른 조성변화를 금속현미경, 주사전자현미경(SEM), 에너지분산분석기(EDX), 열시차분석기(TG-DTA) 등을 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 열열화(熱劣化)된 전선의 중량감소는 300°C에서 약 34% 발생하였으며, 800°C에서는 42% 정도 일어났다.

- 2) 금속현미경에 의한 표면구조 분석에서 300°C에서 열열화된 전선의 표면상태는 연신(elongation)된 기본구조와 전선 고유의 구조가 혼재되어 있음을 알 수 있고, 900°C 이상에서는 연신된 구조를 발견할 수 없었다.
- 3) 주사전자현미경(SEM)에 의한 표면구조분석에서 구리결정 사이에 Cl(chlorine)이 전체에 걸쳐 흡착되어 있는 것이 발견되었고, 이들 입자를 이미 지 페인팅(image painting)에 의해 분석한 결과 산화반응에 의해 생성된 CuO 입자로 판명되었다.
- 4) EDX를 이용한 조성분석 결과 300°C에서 열열화된 IV의 CuL, CuK, OK 및 ClK 스펙트라는 주사길이에 관계없이 고르게 보였으나, 900°C에서 열열화된 것은 ClK 스펙트라는 발견되지 않았다.
- 5) DTA 분석(150°C에서 熱劣化)에서 제1단계와 제2단계는 흡열반응 피크로 가스체의 기화 및 폴리염화비닐의 탈염화수소반응에 따른 것으로 판단되며, 제3단계 열분해 영역에서 보이는 발열피크는 산화분해 및 탄화에 도달하는 과정으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] 한국전기안전공사, "전기재해통계분석", pp. 7~16, 1998.
- [2] 三橋 信雄, 横井 良秀, 長田 正義, 伊坂 勝生, "絶縁被覆電線の劣化履歴と火災危険について", 火災, vol. 31, no. 1, pp. 11~19, 1981.
- [3] 石橋 良男, 岸田 順次, "電線の一次, 二次熔融痕鑑定方法に關する研究(その1),(その2)", 日本火災學會研究發表會概要集, pp. 83~90, 1990.
- [4] Bruce V. Ettling, "Electrical Wiring in Building Fires", Fire Technology, vol. 14, no. 4, pp. 317~325, 1978.
- [5] D. W. Levinson, "Copper Metallurgy as a Diagnostic Tool for Analysis of the Origin of Building Fires", Fire Technology, vol. 19, no. 1, pp. 211~222, 1983.
- [6] KS C 3004, 3302, 3325, "한국산업규격", 1992.