

屋外設備用 高分子材料의 長期性能 評價方法 (II)

朴東化 <仁川大 教授>

李炳基 <韓國産業人力管理公團>

1. 序 論

前號에서는 物理的인 高分子材料의 長期性能評價에 관한 加速試驗方法에 대해 설명하였으므로 本紙에서는 化學的方法에 의한 耐熱性 短時間試驗方法에 의한 최근 동향을 조사하였다.

이 試驗方法의 원리는 材料의 化學的인 구조가 열에 의해 변화되는 특성을 이용하여 열화의 정도를 판정 및 예측하게 되는 것으로 그림 1¹⁾과 같은 특성을 나타낸다.

어떠한 材料를 일정한 온도로 유지시키는 경우에 그림1과 같이 시간이 경과됨에 따라 특성의

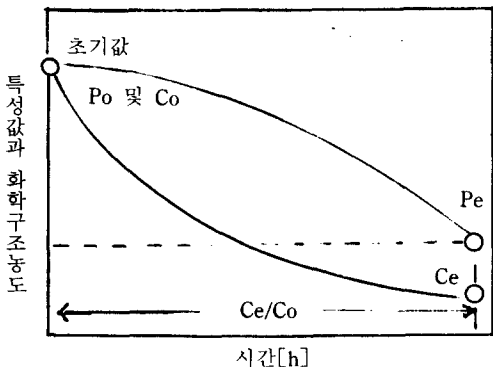


그림 1. 화학구조 농도의 경시변화 모델

초기값(Po)은 Pe에 도달하게 되는데 이 과정에서 材料의 化學적 구조의 농도는 초기값(Co)에서 Ce에 이르는 변화를 나타낸다.

일정한 온도에서의 어떠한 材料의 Ce값에 이르는 시간(te)을 측정하여 온도와 te의 관계를 고찰함으로써 高分子材料의 耐熱性을 판정하는데 응용될 뿐만 아니라 變壓器의 수명진단^{2),3)} 등에도 널리 응용되고 있다.

발생기체량에 의한 측정법은 재료의 실용온도에서 측정이 가능하며 복잡한 데이터처리가 필요하지 않으며 활성화 에너지가 변화하는 경우에는 어느 재료에서나 적용될 수 있는 반면에 높은 감도의 측정을 하는 경우에는 그 장치가 복잡하며 제작비가 크게 된다.

지금까지의 연구보고사항은 높은 정확도와 신뢰도를 향상시키기 위한 실험방법(비교적 고온에서 단시간에 실시하는 종래의 방법과 조합)과 연구 데이터의 축적을 필요로 하고 있다.

따라서 本 稿에서는 기체량 측정법과 종래방법의 측정 데이터를 중심으로 비교검토하여 보았다.

2. 耐熱性 加速試驗

어떠한 온도에서의 발생 氣體量을 측정하여 耐熱性을 판정하는 방법은 온도변화에 따른 질량변

화, 기체발생에 따른 熱劣化速度 등이 밝혀짐에 따라 耐熱性 試驗法의 이론적 근거인 반응속도와 te의 관계⁴⁾가 (1)식과 같이 얻어지게 되었다.

$$\log t_e = B - E/RT \quad (1)$$

여기에서 B : 상수

E : 활성화에너지

R : 기체상수

T : 절대온도

(1)식에 나타난 바와 같이 熱分析 데이터의 速度論적인 해석이 활성화 에너지를 얻는데 있으므로 발생되는 기체량을 정확하게 측정할 수 있는 방법이 여러가지로 연구되고 있다.

그 방법으로는 질량분석계에 의한 방법, GC(Gas Chromatography)에 의한 방법, 적외선 탄산가스분석계를 사용하는 방법 등이 있다.

2.1 질량분석계에 의한 방법

발생기체량의 측정에 의한 내열성 평가법이 발표된 후 CO+CO₂의 발생속도가 절대온도의 역수와의 관계가 종래의 방법에서 얻어진 결과와 일치함에 따라 소량의 발생기체도 측정이 가능한 고감도의 분석기를 필요로 하게 되었다.

그림 2는 질량분석계를 이용한 劣化炉內에 발생가스를 측정하기 위한 구성도이다.

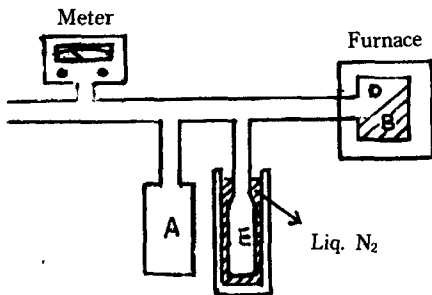


그림 2. 발생기체 포집장치

그림 3은 진공 중에서 폴리아미드 필름 熱劣化時에 발생한 CO+CO₂량과 온도와의 관계이다.

종래의 측정방법에서의 얻어진 온도특성이 직

선적으로 변화되다가 일정온도에서 꺾여지는 특성과 일치하고 있다. 따라서 CO+CO₂ 가스의 발생량과 수명과의 특이적인 가능성이 지적되었다.

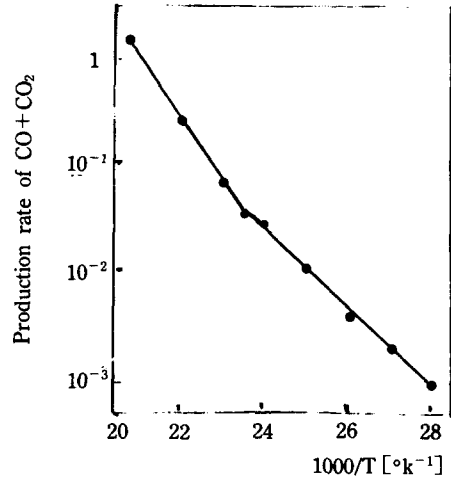


그림 3. CO+CO₂의 발생량과 온도의 관계

그림 4는 종래의 방법(耐電壓試驗에 의한 耐熱性 試驗)과 질량분석계에 의해 측정된 폴말선의 수명과 온도와의 특성이다.

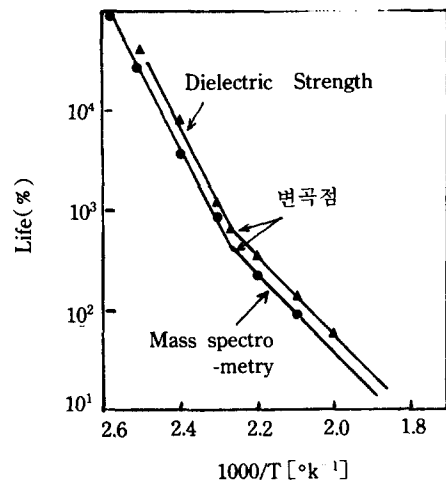


그림 4. 질량분석법과 종래방법의 비교

2.2 GC에 의한 방법

溶媒의 유출량에 의해 중량평균분자량을 측정하는 GPC(Gel permeation Chromatography)법에 비해 고분자재료의 熱劣化에 의한 기체 생성물을 분리 측정하는 방법으로 1973년 日野⁷⁾에 의해 보고되었다.

熱劣化에 의해 주로 발생하는 CO, N₂ 가스를 가열된 백금필라멘트에 순환시켜 GC에 의해 측정된다.

그림 5는 GC측정상의 구성도이다.

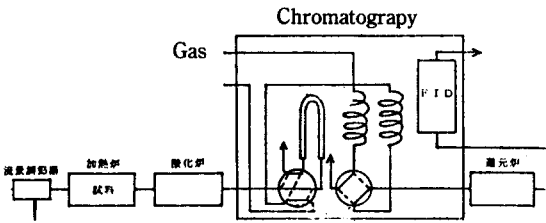


그림 5. Gas Chromatography에 의한 측정장치 구성도

그림 6은 폴말선의 단계적인 상승온도에 따라 CO+CO₂의 발생율을 측정한 것이다.

Batzer⁶⁾에 의해 GPC는 분자량이 2500 이상은 측정이 곤란함을 보고한 바와 같이 GC방법도 가스의 농도의 한계성 및 연속측정상의 문제점이

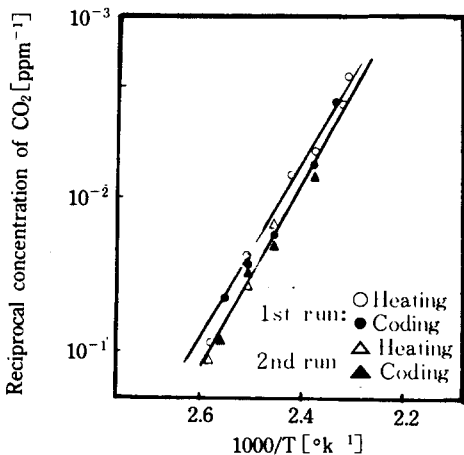


그림 6. CO₂ 발생농도와 열화온도의 관계

지적되고 있으므로 보완책이 필요하다.

그림 7은 종래의 사용방법인 Twisted pair법과 GC법에 의해 측정된 폴말선의 수명과 온도의 특성이다.

온도가 증가됨에 따라 수명의 변화율은 직선적으로 감소하지만 일정온도에서 변곡되어 다시 직선적으로 감소한다. 그러나 재료에 따라 변곡점이 나타나지 않는 재료도 있다.

이와 같은 현상으로 보아 이 변곡점이 데이터 처리의 한 방법 및 측정자의 편차를 낮추기 위한 연구가 이루어져야 될 것이다.

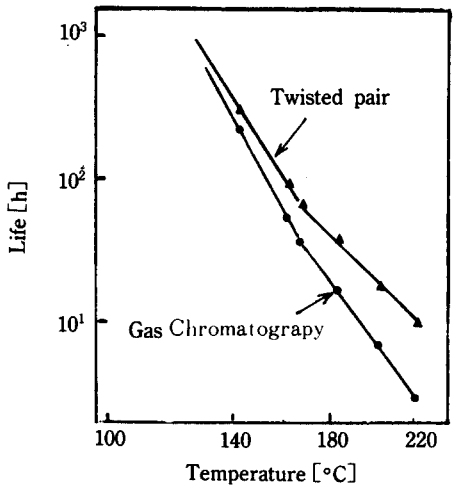


그림 7. Gas Chromatography법과 종래 측정방법의 비교

2.3 적외선 탄산가스분석계에 의한 방법

GC 방법을 기본원리로 하여 동일한 시료의 온도를 단계적으로 변화시킬 때 연속적으로 기체발생속도를 적외선 탄산가스분석계로 측정하는 방법으로金子⁸⁾에 의해 처음으로 발표되었으며 그림 8은 적외선 탄산가스분석계에 의한 耐熱性 短時間測定裝置이다.

지금까지 高分子鎖의 微結晶에 대한 赤外線 흡수에 대해서는 많은 연구가 진행되었으나 기체측정법에 관한 연구는 매우 미미하다. 그러나 발생기체량 측정에 대한 실험법이 발전됨에 따라 큰

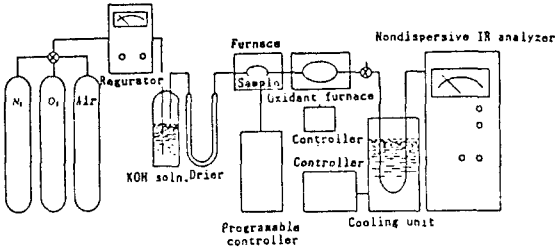


그림 8. 적외선 탄산가스 분석계에 의한 측정장치

진전이 있을 것으로 기대된다.

끝으로 본 내용은 일본 전기학회의 絶緣材料耐熱性 短時間 試驗方法 조사 전문위원회가 IEC의 TC15에 제출한 기술보고에 근간을 두었다.

參考文獻

- 1) 金子 剛外 4人, “耐熱性短時間試驗法の共同試結果とその解析” 日本 電氣學會 絶緣材料研究會, EIM 89-34, 1989. 3.
- 2) 牧野芳弘 外 2人, “炭酸가스による變壓器の壽命診斷”, 日本電氣學會 絶緣材料研究會 EIM 90-13, 1990. 2.
- 3) 森田政夫 外 5人, “變壓器異常診斷エキスパートシステムの開發” 日本電氣學會 絶緣材料研究會, EIM 90-14, 1990. 2.
- 4) Investigation Committee on Thermal Endurance Test Methods Elec. Insulating Materials, Tech. Report Inst. Elec. Eng. Jpn, No.134, Aug.1982.
- 5) Yamamoto and Ohura, “Paper presented at Meeting of Insulating Materials” Elec. Eng. Jpn. EIM 77-50, 1977.
- 6) H. Batzer, S. A. Zahir. “J. Appl. Polm. Sci. 19584. 1975.
- 7) T. Hino, Trans. Inst. Elec. Eng. Jpn., 94-A, 4, 175, 1974.
- 8) T. Kaneko, Trans. Inst. Elec. Eng. Jpn, 97-A. 1, 33, 1977.