

TGA와 가속열화를 이용한 전선 피복용 PVC의 열적 열화평가 Evaluation of Thermal Aging on PVC Using Thermo Gravimetry Analysis and Accelerated Thermal Aging Test

박형주[†] · 김기환* · 김 흥**

Hyung-Ju Park[†] · Ki-Hwan Kim* · Hong Kim**

호서대학교 일반대학원 안전공학과, *충남대학교 산업기술연구소, **호서대학교 안전시스템공학과
(2004. 6. 10. 접수/2004. 8. 18. 채택)

요 약

600V용 비닐절연전선의 절연체로 사용되는 PVC의 열적 열화 특성을 열중량분석과 가속열화시험을 이용하여 연구하였다. TGA를 이용한 활성화에너지는 Kissinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method를 이용하여 측정하였다. 활성화에너지를 계산한 결과 600V용 PVC 절연전선은 89.29 kJ/mol~111.39 kJ/mol, 내열 PVC 절연전선은 97.80 kJ/mol~119.25 kJ/mol로 나타났다. 또한, 저온인 80, 90, 100°C에서 장기 가속열화를 통한 활성화에너지를 아레니우스 방정식을 이용하여 계산하였다. 그 결과 PVC 절연전선은 92.16 kJ/mol, 내열 PVC 절연전선은 97.52 kJ/mol로 나타났다. 연구결과에 있어 600V 내열 PVC 절연전선이 PVC 절연전선에 비해 활성화에너지가 큼을 알 수 있었으며, 사용 수명을 예측함에 있어서도 장기적으로 안정함을 예측할 수 있다.

ABSTRACT

Thermal degradation of PVC which used for insulator of 600V vinyl insulated wire has been studied by thermo gravimetry analysis and accelerated thermal aging test. The activation energy using thermo gravimetry analysis was determined by the kinetic methods, such as Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa. The activation energy was determined to from 89.29 kJ/mol to 111.39 kJ/mol in 600V PVC insulated wire and from 97.80 kJ/mol to 119.25 kJ/mol in 600V heat-resistant PVC insulated wire. And also, the activation energy through a long-term thermal aging test was calculated by using Arrhenius equation in the low temperature of 80°C, 90°C, 100°C. The results showed that 600V PVC insulated wire was 92.16 kJ/mol, and 600V heat-resistant PVC insulated wire was 97.52 kJ/mol. Consequently, the activation energy of 600V heat-resistant PVC insulated wire is larger than 600V PVC insulated wire. Therefore, it can be predicted that 600V heat-resistant PVC insulated wire has a long-term stability relatively.

Keywords : PVC(Polyvinyl chloride), Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method, Activation energy, Arrhenius equation, Long-term thermal aging

1. 서 론

전기는 일상생활에서 가장 많이 이용되고 있는 에너지원으로 발전소, 변전소 등 전원설비에서 사무실, 공장, 가정 등 부하설비에 이르기까지 이를 이용하기 위해 다양한 종류의 전선이 사용되고 있다. 이에 따라 전기화재의 발생도 증가하고 있는데, 2002년도 전기화재

의 통계를 살펴보면 총 11,202건이 발생하여 이중 합선에 의한 화재가 전체의 78%인 8,743건, 과부하에 의한 전기화재가 869건으로 7.8%를 점유하였고, 누전·절연 불량으로 522건(4.7%)이 발생하였다.¹⁾

일반적으로 저압 옥내 배선용의 절연재료로 주로 사용되는 PVC(Polyvinyl chloride)는 강인하고, 난연성 및 내후성이 풍부하며 내습성이 좋고 가볍고 값이 싸며 경질에서부터 유연성이 풍부한 것에 이르기까지 다양한 제품을 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러

[†] E-mail: sandelf@naver.com

나 열을 받게 되면 절연체로부터 염화수소(HCl)가 이탈하여 열화가 가속되고, 염화수소의 이탈 이후 순차적으로 탈 염화수소 반응이 진행되어 공기 중 산소가 존재할 때는 유리염화수소가 자기매체로 되어 심하게 열화를 촉진한다.²⁾

고분자 절연재료의 열화는 그 사용 환경에 따라 전기적, 열적, 기계적, 화학적인 인자에 의해 영향을 받는다. 특히, 전기, 전자 기기 및 전선 등은 그 도체에 흐르는 전류에 의한 Joule 열 및 절연재료에 발생하는 유전손 등에 의한 발열로 절연재료의 온도가 상승하여 절연저항의 감소 및 고분자 물질 자체의 특성 저하를 촉진하게 되어 합선, 누전·절연 불량으로 인한 화재의 발생빈도가 높게 된다.³⁾

따라서 전선 및 케이블의 열화로 인한 절연재료의 특성 변화를 측정하여 수명도를 예측하기 위한 방법들이 많이 적용되고 있으나 연구의 대부분이 고압 지중 배선용의 XL-PE(Cross-linking polyethylene) 절연체의 수트리(Water tree) 열화 및 열적/전기적 복합열화 등에 관한 수명예측^{4,9)}에 주로 국한되어 있으며, 옥내 배선용인 비닐절연전선의 경우 배선용 및 기기용 전선의 화재위험성에 관한 연구,²⁾ 열적 스트레스 변화에 따른 600V 비닐절연전선의 특성 분석,¹⁰⁾ 열적 피로에 의한 전원코드의 발화 특성과 전기화재 분석에 관한 연구,¹¹⁾ 오염된 절연재료의 Tracking 특성에 관한 연구¹²⁾ 등으로 활성화에너지를 통한 수명도 평가보다는 전기화재의 원인분석에 중심을 두고 있다.

따라서 본 연구에서는 옥내배선용 비닐절연전선의 피복에 사용되는 PVC에 대한 열중량분석(TGA : Thermogravimetric analysis)과 가속열화(Accelerated thermal aging) 시험을 실시하고 Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method, 아레니우스 방정식을 통해 PVC의 열적열화에 따른 수명도를 평가하는데 기초자료로 활용할 수 있는 활성화에너지를 구하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

국내에서 옥내 배선재료로 많이 사용되고 있는 600V 비닐절연전선의 절연재료로 사용되는 PVC를 사용하였다. PVC의 열적 열화에 따른 특성 변화를 측정하기 위하여 열중량분석과 가속열화를 수행하였으며, 시료는 600V PVC 절연전선(IV : PVC Insulated wire)과 600V 내열 PVC 절연전선(HIV : Heat-resistant PVC Insulated wire)의 2.0 mm(내경 2.0 mm, 외경 3.2 mm)에서 각각의 측정기에 적합하게 시료를 가공하여 사용하였다.

2.2 열중량 분석(TGA)

전선 피복용 PVC의 열적 열화에 대한 특성 변화를 분석하기 위해 TGA(TA instrument, Model 2950)를 이용하였다. 시료는 시판중인 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선의 2.0 mm에서 절연체를 각각 10 mg 씩 절단하여 공기분위기에서 100°C까지 등온을 유지한 후 5, 10, 20, 50°C/min.의 승온속도로 열중량 분석을 관찰하였으며, 반응속도 차에 의한 열분해 활성화에너지를 Kinssinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method을 이용하여 계산하였다.

2.2.1 Kissinger method¹³⁾

Kissinger method의 방정식은 식 (1)과 같다. T_m 은 각 승온속도 β 에서 측정된 열분해 곡선을 온도에 대해 미분한 곡선을 이용하여 측정하였으며, $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 을 도시하고 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있다.

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \frac{E_a}{R} - \frac{1}{T_m} - \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (1)$$

2.2.2 Flynn-Wall-Ozawa method¹⁴⁾

각 승온속도 β 에서의 중량감소와 온도에 대해 직접적으로 반응차수에 관계없이 적분법으로 활성화에너지를 구하는 Flynn-Wall-Ozawa method의 방정식은 식 (2)와 같다. 식 (2)를 이용하여 활성화에너지를 구하기 위하여 본 연구에서는 conversion level을 5, 10, 15, 20, 25, 30%로 설정하여 5, 10, 20, 50°C/min.의 승온속도로 측정된 열중량 감소곡선을 이용하였다.

$$\log\beta = \log\left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.457\frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

2.3 가속열화¹⁵⁾

PVC의 열적 열화에 대한 특성 변화를 분석하기 위해 가속열화를 수행하였다. 시료는 시판중인 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선의 2.0 mm에서 절연체를 각각 100 mm의 길이로 600개씩 준비하였다. 가속열화 조건은 80, 90, 100°C로 설정된 3대의 Oven에 시료를 각각 200개씩 넣고, 일정한 간격으로 각각의 시료를 채취한 후 무게변화와 신율변화를 측정하였다. 신율변화는 ISO 527 part 2 규격에 따라 표점거리를 20 mm로 하였으며, 식 (3)을 이용하여 각 가속열화 조건에 따른 신율변화를 측정하였다.

$$\varepsilon = \frac{M' - M}{M} \times 100[\%] \quad (3)$$

활성화에너지는 노화된 신율을 기준으로 노화후 측

정한 신율이 절반(50%)으로 떨어지면 그 순간이 전선이 더 이상 사용되지 못하는 한계점으로 보고 그 동안의 시간을 측정하고 아레니우스 방정식으로부터 유도된 식 (4)을 이용하여 계산하였다.

$$\log_{10}(\text{life}) = \left(\frac{E_a}{2.303K} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \text{constant} \quad (4)$$

3. 실험결과

3.1 열중량 분석

Fig. 1은 승온속도에 따른 600V PVC 절연전선의 열중량 분해 곡선을 나타낸 것이다. 승온속도가 느릴수록 더욱 산화반응이 활발히 진행됨을 알 수 있으며, 승온속도가 증가할수록 열중량 분해 곡선은 우측으로 이

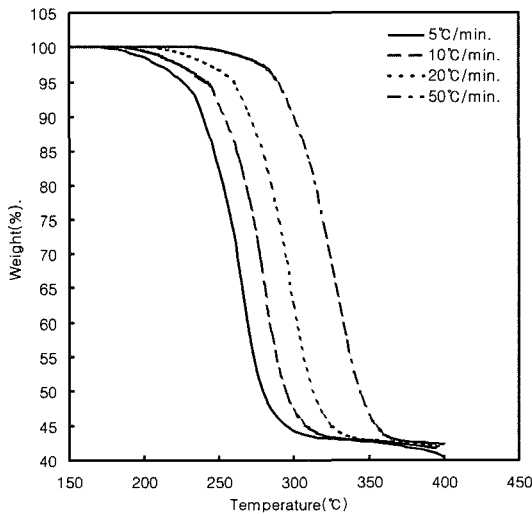


Fig. 1. TG curves of 600V IV thermal degradation at different heating rates.

Table 1. Temperature variation of 600V IV at different heating rates

Heating rates[°C/min.]	5	10	20	50	
Begin weight-loss	170°C	185°C	205°C	235°C	
Max. weight-loss rate	269°C	282°C	300°C	319°C	
Conversion level	5%	226°C	241°C	260°C	289°C
	10%	239°C	254°C	271°C	300°C
	15%	247°C	262°C	279°C	308°C
	20%	253°C	268°C	285°C	314°C
	25%	258°C	273°C	290°C	319°C
	30%	262°C	277°C	294°C	324°C

동되어 같은 Conversion level에서 분해온도가 높음을 알 수 있다. Fig. 1의 열중량 분해 곡선으로부터 승온속도 증가에 따른 중량변화 개시 온도, 최대 중량변화 온도 및 5, 10, 15, 20, 25, 30%의 conversion level에 해당하는 온도는 Table 1과 같다.

Fig. 2는 승온속도에 따른 600V 내열 PVC 절연전선의 열중량 분해 곡선을 나타낸 것으로 Fig. 1과 유사함을 알 수 있다. Fig. 2의 열중량 분해 곡선으로부터 승온속도 증가에 따른 중량 변화 개시온도, 최대 중량 변화 온도 및 5, 10, 15, 20, 25, 30%의 conversion level에 해당하는 온도는 Table 2와 같다.

Fig. 1과 2를 비교할 때 승온속도 증가에 따른 중량 변화 개시 온도에서는 큰 차이점이 없으나, 최대 중량 변화율을 나타내는 온도와 각 conversion level에 있어

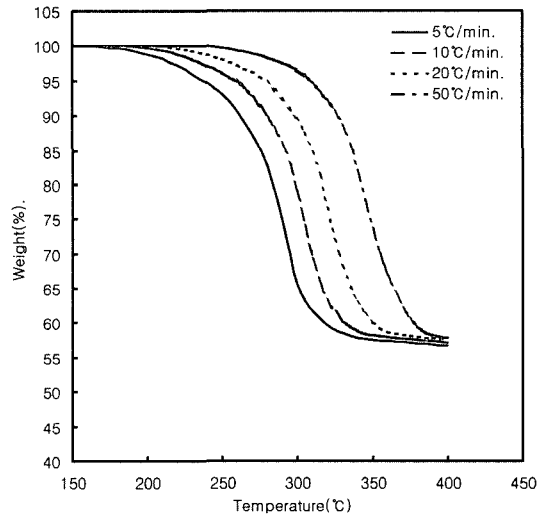


Fig. 2. TG curves of 600V HIV thermal degradation at different heating rates.

Table 2. Temperature variation of 600V HIV at different heating rates

Heating rates[°C/min.]	5	10	20	50	
Begin weight-loss	165°C	190°C	205°C	240°C	
Max. weight-loss rate	295°C	307°C	323°C	346°C	
Conversion level	5%	237°C	258°C	279°C	308°C
	10%	262°C	280°C	298°C	327°C
	15%	276°C	292°C	310°C	336°C
	20%	284°C	299°C	316°C	343°C
	25%	290°C	304°C	322°C	348°C
	30%	295°C	309°C	327°C	355°C

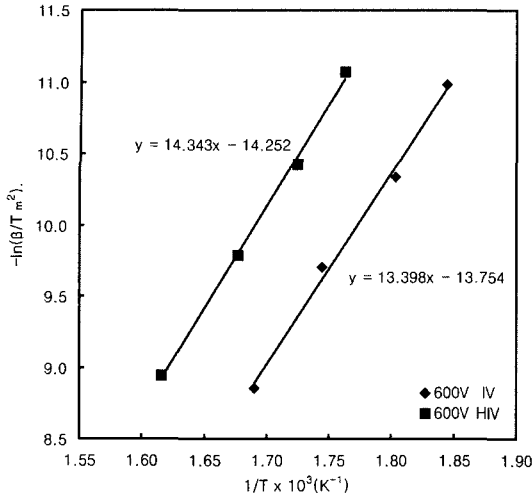


Fig. 3. Plots of $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$ at different heating rates according to Kissinger method.

서의 온도는 600V 내열 PVC 절연전선이 600V PVC 절연전선에 비해 높음을 알 수 있다. 또한, 열중량 분해 곡선에서 중량 변화율이 같은 온도에 있어 600V PVC 절연전선이 높음을 알 수 있다. 이 결과로부터 600V 내열 PVC 절연전선이 열적인 안정성이 우수함을 실험적으로 확인할 수 있었다.

3.2 열중량 분석을 통한 활성화에너지

Fig. 3은 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선에 대한 열중량 분석을 통해 승온속도와 최대 중량변화율을 나타내는 온도를 Kissinger method에 적용하여 $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 의 관계를 도식한 것으로 이 기울기로부터 활성화에너지는 계산할 수 있다. 각 승온속도에서의 최대 중량변화를 나타내는 온도는 Table 1과 2에 나타내었다. Fig. 3의 기울기로부터 계산된 활성화에너지는 600V PVC 절연전선의 경우 111.39 kJ/mol, 600V 내열 PVC 절연전선의 경우 119.25 kJ/mol이다.

Fig. 4와 5는 600V PVC 절연전선과와 600V 내열 PVC 절연전선에 대한 열중량 분석을 통해 승온속도와 5, 10, 15, 20, 25, 30%의 conversion level에서의 온도를 Flynn-Wall-Ozawa method에 적용하여 $\log(\beta)$ 와 $1/T_m$ 의 관계를 도식한 것으로 이 기울기로부터 활성화에너지는 계산할 수 있다. Fig. 4와 5의 각 기울기로부터 계산된 평균 활성화에너지는 600V PVC 절연전선의 경우 89.29 kJ/mol, 600V 내열 PVC 절연전선의 경우 97.80 kJ/mol이다. 각 conversion level에서

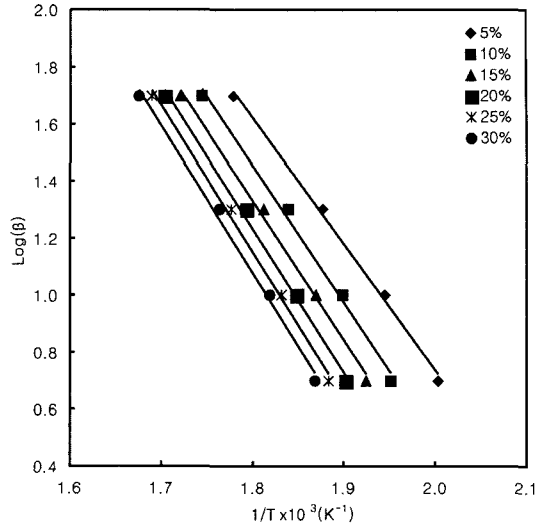


Fig. 4. Plots of $\log(\beta)$ versus $1/T_m$ with weight loss from 5% to 30% in steps of 5% according to Flynn-Wall-Ozawa method (600V IV).

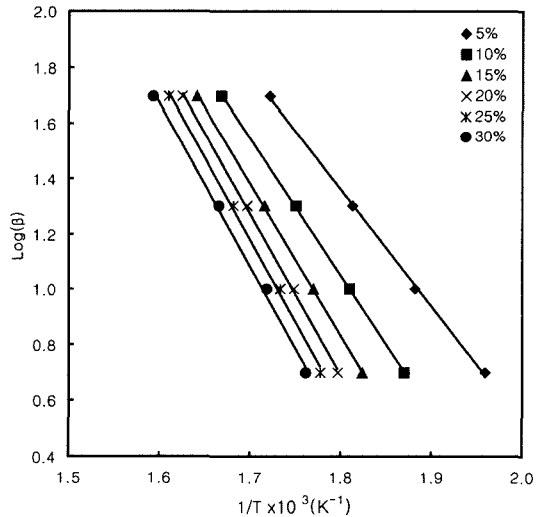


Fig. 5. Plots of $\log(\beta)$ versus $1/T_m$ with weight loss from 5% to 30% in steps of 5% according to Flynn-Wall-Ozawa method (600V HIV).

의 기울기로부터 계산된 활성화에너지는 Table 3에 나타내었다.

Kissinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method를 이용하여 활성화에너지를 계산한 결과 600V 내열 PVC 절연전선이 600V PVC 절연전선에 비해 활성화에너지가 높음을 알 수 있었다. 이는 열적인 안정성이 열중량 분석결과와 마찬가지로 600V 내열 PVC 절연전선

Table 3. Activation energies calculated by using Flynn-Wall-Ozawa method

Conversion level (%)	Ea (kJ/mol)	
	600V IV	600V HIV
5	80.35	76.73
10	87.28	90.15
15	89.41	99.90
20	91.52	105.74
25	93.19	107.81
30	94.01	106.49
Average	89.29	97.80

이 종음을 알 수 있었다.

3.3 가속열화

Fig. 6과 7은 공기 분위기에서 장기 가속열화를 통한 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선의 신율변화 곡선을 나타낸 것이다. 초기 신율의 50%에 도달할 때까지의 신율변화를 나타낸 것으로 600V PVC 절연전선이 같은 노화온도에서 신율변화가 작음을 알 수 있으며, 또한 50%에 도달하는 시간에 있어서도 길어짐을 알 수 있다. 이는 600V 내열 PVC 절연전선의 경우 내열성을 좋게 하기 위해 첨가되는 약제의 양이 600V PVC 절연전선에 비해 상대적으로 많기 때문에 신율 변화가 더 빠른 것으로 판단된다.

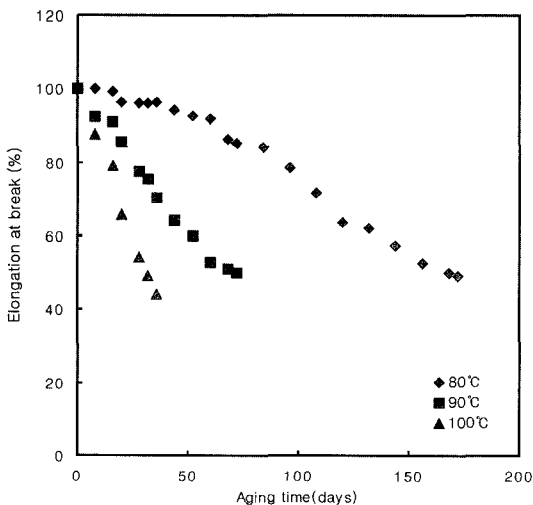


Fig. 6. Elongation at break of the 600V IV after ageing in air at various temperatures.

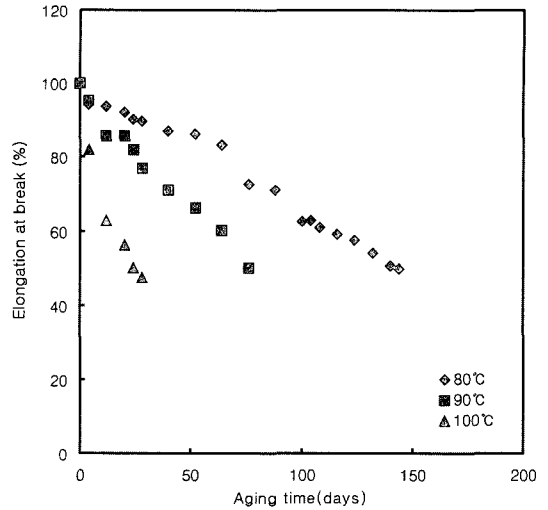


Fig. 7. Elongation at break of the 600V HIV after ageing in air at various temperatures.

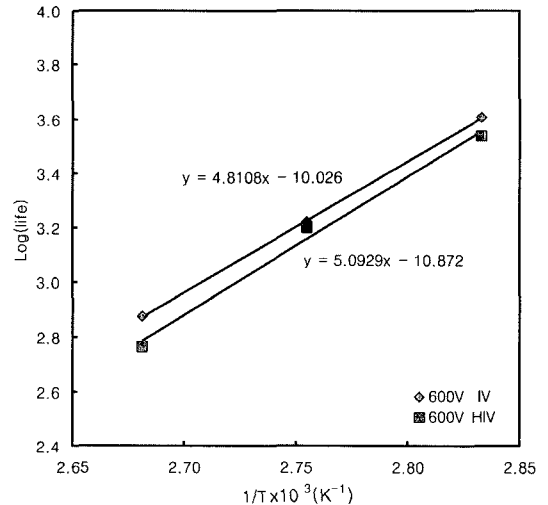


Fig. 8. Arrhenius Line Based on long-term thermal aging.

3.4 장기 가속열화를 통한 활성화에너지

Fig. 8은 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선에 대한 장기 가속열화를 통해 노화조건과 초기 신율의 50%에 해당하는 시간과의 관계를 아레니우스 방정식에 적용하여 log(life)와 1/T의 관계를 도식한 것으로 이 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있다.

Fig. 8의 기울기로부터 계산된 활성화에너지는 600V PVC 절연전선의 경우 92.16 kJ/mol, 600V 내열 PVC 절연전선의 경우 97.52 kJ/mol이다. 장기 가속열화를 통한 신율변화에 있어 측정결과는 600V PVC 절연전

선이 그 변화의 폭이 작았으나 아레니우스 방정식을 이용하여 활성화에너지를 계산한 결과 600V 내열 PVC 절연전선이 더 우수함을 알 수 있었다.

4. 결 론

600V 비닐절연전선에 사용되는 PVC를 이용하여 열중량분석과 가속열화시험을 통한 Data를 Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method 및 가속 열노화 이론에 적용하여 활성화에너지를 계산한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Kissinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method를 이용하여 600V 비닐절연전선의 피복용 PVC의 활성화에너지를 계산한 결과 PVC 절연전선은 111.39 kJ/mol, 89.29 kJ/mol, 내열 PVC 절연전선은 119.25 kJ/mol, 97.80 kJ/mol로 나타났다.

2) 저온인 80°C, 90°C, 100°C에서 장기 가속열화를 통한 600V 비닐절연전선의 피복용 PVC의 활성화에너지를 아레니우스 방정식을 이용하여 계산한 결과 PVC 절연전선은 92.16 kJ/mol, 내열 PVC 절연전선은 97.52 kJ/mol로 나타났다.

3) 연구결과에 있어 600V 내열 PVC 절연전선이 PVC 절연전선에 비해 활성화에너지가 큼을 알 수 있었으며, 사용 수명을 예측함에 있어서도 장기적으로 안정함을 예측할 수 있다.

기호설명

- β : 승온속도(°C/min.)
 T_m : DTG 그래프에서 최대 중량변화를 나타내는 절대온도(K)
 T : 절대온도(K)
 E_a : 열분해 활성화에너지(kJ/mol)
 R : 이상기체상수(=8.314 J · mol⁻¹K⁻¹)
 A : 지수변환인자
 $g(\alpha)$: 변환 적분함수
 ϵ : 신율변화(%)
 M : 인장시험 전 표점거리(=20 mm)
 M' : 인장시험 후 늘어난 표점거리(mm)
 K : 이상기체상수(=8.617×10⁻⁵ eV/K)

참고문헌

- 황병표, "2002년 전기재해 통계분석 - 전기화재를 중심으로", 전기저널, 제2호(2004).
- 산업자원부, "배선용 및 기기용 전선의 화재위험성에 관한 연구", (2001).
- David R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, pp464-633(1997).
- 이승엽, 조대회, 이인호, 박완기, "통계적 기법을 이용한 전력케이블 절연층(XL-PE)의 수명예측", 한국전기전자재료학회, 춘계학술대회논문집, pp.57-61(1999).
- 박홍태, 김경식, 남창우, 이규철, "전력케이블용 절연재료의 열화특성 및 수명진단에 관한 연구", J. of KIEEME, Vol. 12, No. 1, pp11-17(1999).
- 정창수, 이우선, 한재홍, "지중 배전케이블의 고장원인 분석", J. of KIEEME, Vol. 12, No. 5, pp423-429 (1999).
- 한재홍, 송일근, 김주용, 이병성, 정종욱, "지중 배전케이블의 열화에 미치는 온수의 영향", J. of KIEEME, Vol. 15, No. 7, pp609-614(2002).
- 이미영, 구철수, 김복렬, 이영관, "가교 폴리에틸렌의 열노화에 따른 구조와 물성의 변화", 폴리머, Vol. 27, No. 3, pp249-254(2003).
- 전력연구원, "배전케이블 수명예측 기준결정 및 열화진단 시스템 구축", (1996).
- Chung-Seog Choi, "The Properties Annalysis of 600V Grade Polyvinyl Chloride Insulated Wire with Variation of Thermal Stress", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 15, No. 1, pp108-115 (2001).
- 최충석, 송길목, 김향근, 김동욱, 김동우, "열적 피로에 의한 전원코드의 발화 특성과 전기화재의 분석에 관한 연구", 한국화재·소방학회, 춘계학술논문발표회논문집, pp164-170(2003).
- 옥경재, 오종용, 박민영, 이춘하, "오염된 절연재료의 Tracking 특성에 관한 연구", 한국화재·소방학회, 춘계학술논문발표회논문집, pp204-209(2003).
- Kissinger H. E., Anal. Chem., 29A, 1702(1957).
- Flynn J. H., Wall L. A., J. Res. Nat. Bur. Stand A Phys. Chem., 70A, 487(1966).
- CIGRE-KOREA 한국케이블연구회, "2001년 전력케이블 심포지움", (2001).