

Analysis of Properties Variation of Thermal Deteriorated 600V Grade Heat-Resistant Polyvinyl Chloride Insulated Wires

崔忠錫* · 李炘燮** · 李德出***
(Chung-Seog Choi · Kyung-Sup Lee · Duck-Chool Lee)

Abstract - The properties variation by thermal deterioration of the 600V grade heat-resistant polyvinyl chloride insulated wire(HIV) was analyzed. The weight variation of the thermal deteriorated HIV was about 42% at 800°C and over. From the analysis result of the metallurgical microscope photographs it shows that the surface of normal wire showed the elongated structures. However the elongated structures did not appear at 900°C and over and we could observe that particles were grown. The grown oxidized substances in the thermally deteriorated electric wire were observed by SEM. The CuL, CuK, CuK_β, OK and ClK spectra of the thermally deteriorated HIV at 300°C were uniform regardless of the scanning length, but the spectra of ClK could not found at above 700°C. At the DTA analysis, the endothermic reactions were occurred around 300°C and 400°C and the exothermic reactions were occurred around 470°C, respectively.

Key Words : Metallurgical microscope, 600V Grade Heat-Resistant Polyvinyl Chloride Insulated Wire(HIV), Scanning Electron Microscope(SEM), Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDX), Differential Thermal Analysis(DTA)

1. 서 론

전기는 사용의 편리성과 간편성 등으로 이를 이용한 다양한 제품이 개발 보급되고 있다. 전기에 의한 재해는 매년 증가함에 따라 보다 신뢰성 있는 보호장치와 절연재료의 개발이 필요한 실정이다. 우리 나라에서 발생하는 전체화재 중 전기로 인한 화재가 '97년에 34.2%로 높은 점유율을 보였으며 피해 또한 점점 대형화되어 가고 있는 추세이다[1].

전선 재료 중 구리(copper)는 알루미늄(aluminium)과 더불어 비철금속재료 가운데 가장 널리 사용되는 도전재료이다. 그리고 비닐절연전선의 절연물로 많이 사용되고 있는 폴리염화비닐수지(PVC; polyvinyl chloride resin)는 아세틸렌(acetylene)과 염화수소를 염화제2수는 촉매로 반응시키는 방법과 에틸렌클로리드를 열분해하는 방법으로 제조되고 있다. 염화비닐수지의 단량체(monomer)는 클로로에틸렌(chloroethylene)이며, 구조식은(CH₂=CH-Cl)_n이다. 이것은 흡습성, 내유성 및 내화학성 등이 양호하며, 산이나 알칼리 등에 안정하다는 장점을 갖고 있다. 또한, 연화점은 80°C 정도이며, 원하는 색으로 착색하기가 쉽기 때문에 옥내용 전선의 피복재료로 많이 이용되고 있다[2]. 전선의 피복재료로 많이 사용되고 있는 수지가 열화(劣化)되면 기능이 저하되게 되고 결국에는 재해로 이어지게 되는데 대표적인 것 중의 하나가 전기화재이다. 즉 전선에 전기가 흐르면 필연적으

로 전류에 의한 발열이 생긴다. 그러므로 절연물은 열화(劣化)되고 절연물이 견딜 수 있는 한계를 벗어나는 경우 손상 또는 마모 등에 의해 단락(short circuit), 과부하(overload), 누전(leakage current), 정전기 불꽃(electric spark) 등에 의해 전기화재로 이어질 수 있다[3-6].

전기화재는 일반화재와 다른 발생경로를 가지며 대부분 중대재해로 이어지는 경우가 많다. 또한, 화염의 온도가 높기 때문에 전기설비가 소실되어 정확한 화재 원인을 밝히는 것은 대단히 어려운 일이다. 그러나 화재 잔존물로 남은 전선의 용융흔(molten mark), 금속조직, 보이드(void) 및 표면구조변화 등의 차이에서 직접 출화의 원인을 알 수 있으며, 그에 따른 발화(출화) 원인의 규명도 가능하다[7,8]. 그러나 옥내용 절연전선으로 가장 널리 사용되고 있는 HIV의 화재위험성에 대한 평가, 화재 발생 가능성에 대한 원인 분석 및 규명 등을 종합적으로 접근한 경우는 없는 것으로 알고 있다.

따라서 본 연구에서는 열열화(熱劣化)된 600V 2종 비닐절연전선(HIV)의 특성을 금속현미경, 주사전자현미경(SEM), 에너지분산분석기(EDX), 시차열분석기(DTA) 등을 이용하여 해석함으로써 전선의 열에너지 의존성을 객관적으로 확보하여 전기화재 예방 및 원인규명의 자료로 활용하고자 한다.

2. 실험방법

전선을 장시간 사용하면 열적, 전기적, 환경적, 기계적 요인 등에 의해 열화(劣化)가 지속되어 절연물의 열분해, 산화, 뒤튕림 등의 반응을 일으켜 특성이 저하되어 전기설비 및 전기기기에 재해가 발생된다. 실험에 적용한 600V 2종 비닐절연전선(HIV; 600V Grade Heat-Resistant Polyvinyl Chloride Insulated Wire)

*正會員 : 韓國電氣安全公社 電氣安全試驗研究員
 **正會員 : 東新大 工大 電氣電子工學科 教授 · 工博
 ***正會員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博
 接受日字 : 1999年 7月 7日
 最終完了 : 1999年 12月 2日

의 열열화(Electric Muffle Furnace, SSH-1500, ShinSung Ind.)에 따른 특성 변화를 보기 위해서 그림 1과 같은 방법으로 시료를 준비하였으며, 이때 열열화 온도는 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1,000°C에서 각각 이루어 졌다[9]. 열열화된 HIV의 중량감소를 전자저울(Mettler, BB2400, Swiss)로 측정하였으며, 열열화에 따른 도체의 구조 및 조성변화를 밝히기 위해 금속현미(Metallurgical microscope, Nikon, Japan), 주사전자현미경(SEM, JSM-6400, JEOL, Japan) 및 에너지분산분석기(EDX; Energy dispersive x-ray spectrometer, Oxford, England)를 이용하여 해석하였다. 금속현미경을 이용한 단면구조분석은 다이아몬드 절단기(Cutting machine, Struers, Denmark)를 이용하여 절단하였으며, 절단된 전선은 성형기(Mounting press, Struers, Denmark)로 고정시킨 후 연마기(Polisher machine, Struers, Denmark)를 이용하여 연마하였다. 연마가 끝난 시료는 크롬피자로 에칭(etching)하였으

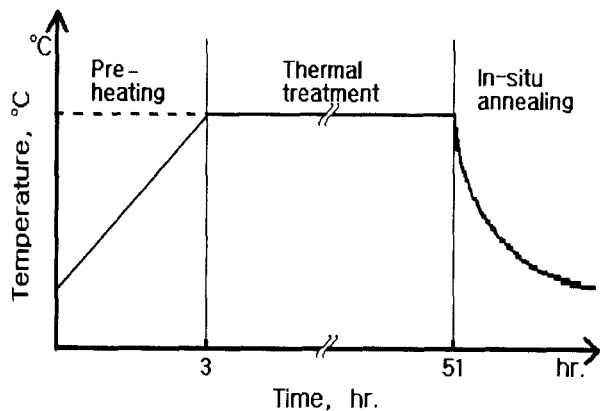


그림 1 HIV의 열열화(熱劣化) 과정
Fig. 1 The thermal deterioration process of HIV

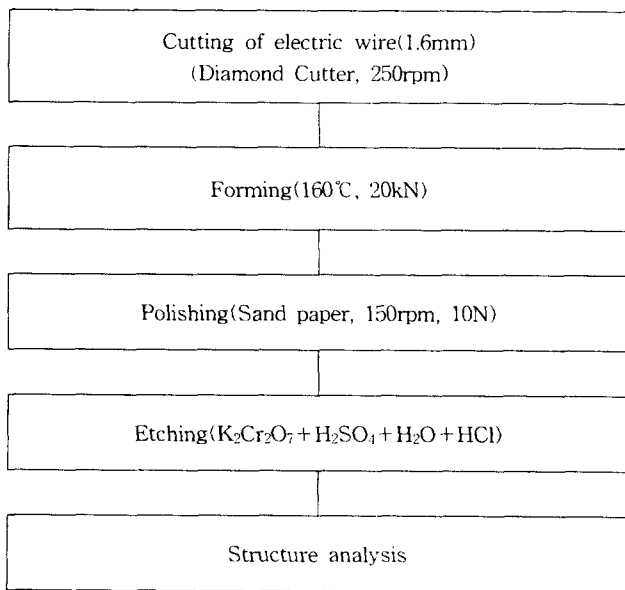


그림 2 금속현미경에 의한 전선의 구조 분석 과정
Fig. 2 The process of structure analysis of electric wire by metallurgical microscope

며 과정은 그림 2와 같다. 또한, 열열화비닐수지 절연물의 열특성(熱特性) 분석은 시차열분석기(DTA; Differential Thermal Analyzer, SDT 2960, TA Ins.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

옥내용 전선으로 주로 이용되는 600V 2중 비닐절연전선(HIV)은 흡습성, 내유성 및 내화학성 등 우수한 특성을 갖고 있는 반면, 열적(熱的)으로 취약한 특성을 갖고 있다. 따라서 HIV의 중량변화를 알아보기 위해 상온~1,000°C까지 온도변화를 주어 48시간 동안 열열화(熱劣化)한 후 중량감소를 측정하여 그림 3에 나타냈다[9]. 그림에서 보는 바와 같이 중량변화는 크게 2단계에 걸쳐 일어났음을 알 수 있다.

일반적인 전선에 사용되는 비닐절연물의 열분해 온도는 150~500°C이고, 구리의 용점은 1,083°C이다. 그림에서 알 수 있듯이 300°C에서 절연물의 열분해에 의한 중량변화가 약 34% 발생하였다. 또한, 800°C에서는 중량변화가 약 42% 일어났으며, 1,000°C에서는 시료채취가 불가능할 정도로 잔존물이 남지 않았다. 이와 같이 용융온도의 하락은 절연물의 연소가 주요 원인으로 생각되며, 전선의 연신 가공에 따른 기계적인 스트레스에 의한 영향도 있는 것으로 생각된다. 피복을 제거한 상태(裸電線)에서 실험해 본 결과 순수한 구리에 비해 약간 낮은 온도에서 용융이 일어남을 확인할 수 있었다. 일반화재의 경우 화염의 온도가 약 1,300°C 정도까지 상승하므로 설비가 전소되었을 경우에는 잔존물 확보가 현실적으로 불가능하므로 신속한 진화를 통한 증거물 확보가 원인규명의 중요한 요소이다. 그리고 열적 손상을 심하게 받은 노후 설비의 전선을 채취하여 중량 비교를 할 경우 전선의 위험 진단도 가능할 것으로 생각된다.

배선용 전선으로 사용되고 있는 연동선은 연신가공에 의해 생산되므로 구리 고유의 결정구조가 변형되어 길이방향으로 늘어진 형태를 나타내고 있는데 이것을 연신(elongation)되었다고 한다. 따라서 사용중인 전선이 전기적, 열적, 기계적, 환경적 요인 등으로 열화(劣化)가 지속되면 결정모양의 변화를 가져온다. 그림 4는 열열화(熱劣化)에 따른 HIV의 단면구조 변화를 나타

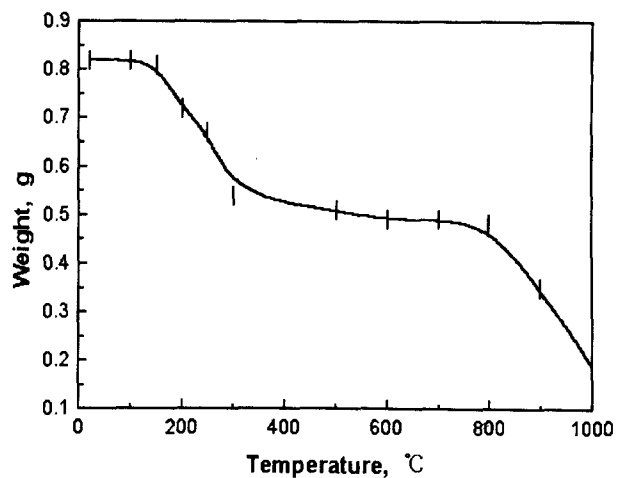


그림 3 열열화(熱劣化)에 따른 전선의 중량변화
Fig. 3 The weight variation of electric wire with thermal deterioration

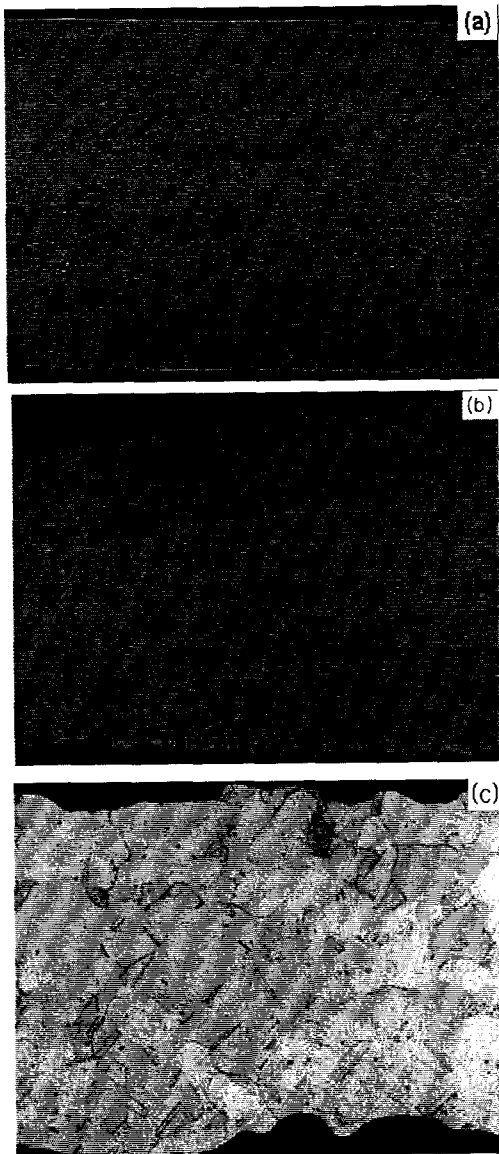


그림 4 HIV의 금속현미경 사진 (a) normal, (b) 700°C, (c) 900°C
 Fig. 4 Metallurgical microphotographs of HIV; (a) normal, (b) 700°C, and (c) 900°C

낸 것으로 배율은 200배이다. 그림 (a)는 정상전선(normal wire)의 금속현미경 사진으로 구리 결정(입자)의 배열과 연신된 구조가 혼재되어 있음을 알 수 있다. 그림 (b)와 (c)는 700°C 및 900°C에서 열처리된 전선의 단면구조 사진으로 연신(elongation)된 기본구조는 없어지고 구리결정의 확대된 형태가 보이고 있다. 즉 입자의 형상을 분석함으로써 전선이 어느 정도의 열원에 노출되었는지를 판단할 수 있다.

그림 5는 HIV의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 그림 (a)는 정상전선(normal wire)의 사진으로 연신된 특징을 나타내는 선들이 규칙적으로 보이고 있다. 그림 (b)와 (c)는 700°C 및 900°C에서 열처리한 HIV의 표면구조이다. 사진에 나타난 바와 같이 입자들의 형태가 커졌으며 연신되었던 형태는 대부분 없어지고 구리 고유의 결정으로 되돌아갔음을 보이고 있다. 또한, 900°C 이상의 높은 열에너지를 받은 경우 결정의

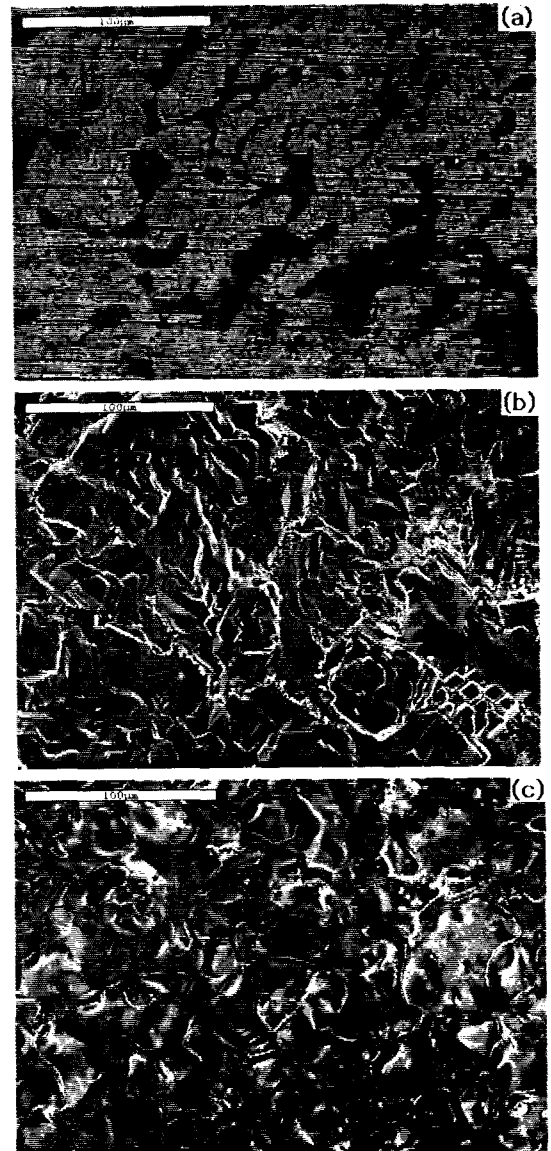
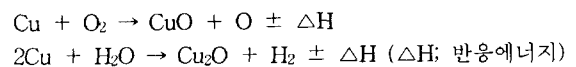


그림 5 HIV의 주사전자현미경 사진 (a) normal, (b) 700°C, (c) 900°C
 Fig. 5 SEM photographs of HIV; (a) normal, (b) 700°C, and (c) 900°C

모서리 부분이 둥근 모양으로 변형되었고, 고온에서 열처리된 전선일수록 결정들 사이에 조그만 입자가 많이 관측되었다. 이들 입자를 이미지 페인팅(image painting)에 의해 분석한 결과 산소와 구리의 화합물(CuO, Cu₂O 등)로 되어 있음을 알 수 있었다. 즉, 염화비닐수지의 탄화 및 구리의 산화에 의한 것으로 다음과 같은 반응식으로 표현될 수 있다[10].



열에너지에 따른 연동선의 조성변화는 EDX를 이용하여 분석하여 그림 6에 나타냈다. 연동선의 성질을 좌우하는 주된 원소는 Cu(copper)의 K와 L lines 이다. 그림 (a)는 300°C에서 열처리된 HIV의 CuL, CuK, CuKb, OK 및 ClK 스펙트라가 주사

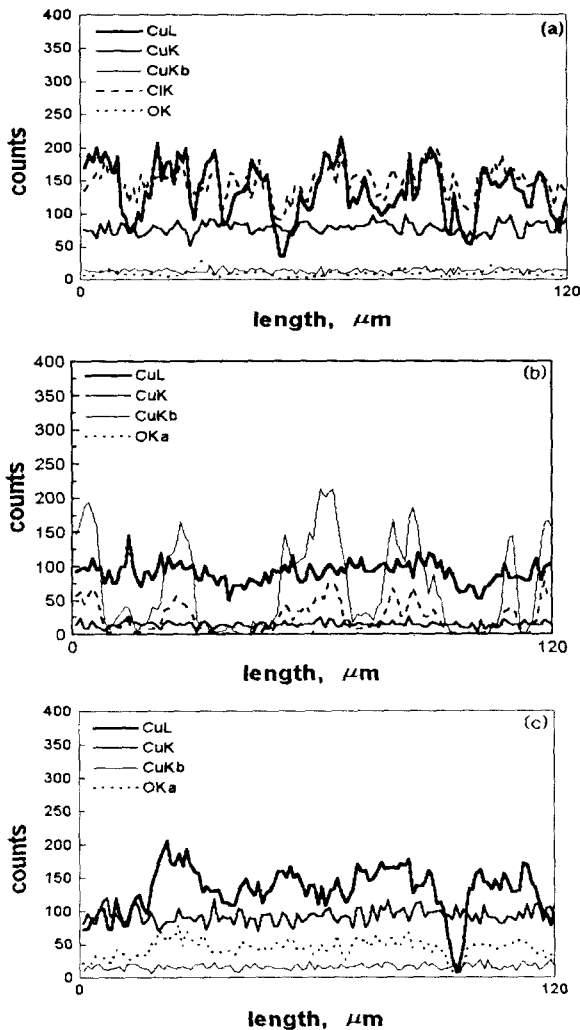


그림 6 EDX에 의한 HIV의 스펙트라 (a) 300°C, (b) 700°C, (c) 900°C
 Fig. 6 Spectra of HIV by EDX: (a) 300°C, (b) 700°C, and (c) 900°C

길이에 관계없이 고르게 보이고 있다. 특히, Cl 스펙트라가 전체에 걸쳐 보이는 것으로 보아 절연물의 주된 원소 중의 하나인 Cl이 금속조직의 표면에 고르게 스며들었음을 알 수 있다. 그림 (b)와 (c)는 700°C 및 900°C에서 열열화된 HIV를 분석한 그림으로 CuL, CuK, CuKb, 및 OK 스펙트라가 보이고 있다. 즉 염화비닐수지의 인화 및 발화온도 391°C, 454°C를 고려할 때 산화분해에 의한 탄화가 완료된 것으로 판단된다[11,12]. 또한, Cl 스펙트라가 발견되지 않은 것은 고열에 의해 분해가 완료되었음을 의미한다. 이들 각각의 스펙트라의 강도 및 피크의 생성 유무를 통해서 에너지의 차 및 반응물의 생성 유무를 알 수 있다.

그림 7은 100°C, 150°C 및 200°C에서 열열화(熱劣化)된 HIV 절연물의 분석결과를 나타냈다. DTA 곡선에서 비닐절연물의 열분해는 300°C 부근, 350°C ~ 400°C 부근, 470°C 부근 등 3단계의 열화학 반응이 일어나고 있다. 1단계와 2단계는 흡열반응에 의해서 생성된 피크로서 가소제의 기화 및 폴리염화비닐

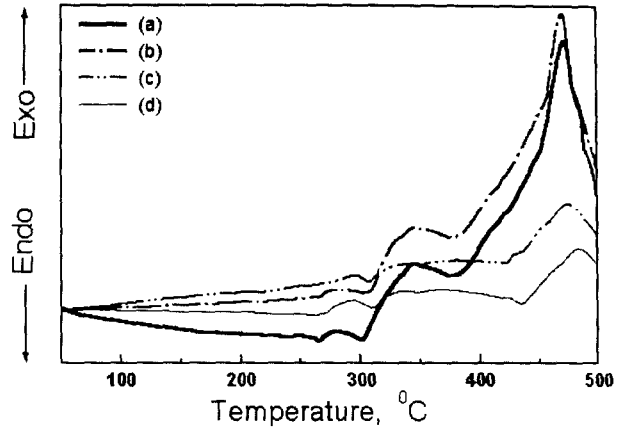


그림 7 온도변화에 따른 HIV의 DTA 곡선 (a) normal, (b) 100°C, (c) 150°C, (d) 200°C
 Fig. 7 The DTA curves of HIV with temperature variation: (a) normal, (b) 100°C, (c) 150°C, and (d) 200°C

의 탈염화수소반응에 따른 것으로 판단되며, 제3단계 열분해 영역에서 보이는 발열피크는 산화분해 및 탄화에 도달하는 과정이다[11,12].

4. 결 론

본 연구에서는 600V 2중 비닐절연전선(HIV)의 열열화(熱劣化)에 따른 특성변화를 금속현미경, 주사전자현미경(SEM), 에너지분산분석기(EDX), 시차열분석기(DTA) 등을 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

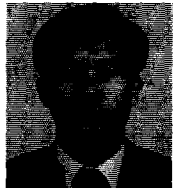
- 1) 열열화(熱劣化)된 전선의 중량변화는 300°C에서 약 34% 발생하였으며, 800°C에서는 42% 정도 일어났다. 금속현미경에 의한 단면구조 분석결과 900°C 이상의 온도에서 열열화 전선은 연신(elongation)된 구조가 없어지고 구리입자의 확대된 형태가 관측되었다.
- 2) SEM 분석에서 구리결정 사이에 조그만 결정(입자)들이 생성되었는데 이것은 절연물 및 도체의 탄화과정에서 생성된 산화물로 판명되었다.
- 3) EDX를 이용한 분석에서 300°C에서 열열화된 경우 CuL, CuK, CuKb, OK 및 Cl 스펙트라가 주사길이에 관계없이 고르게 보였으나, 900°C에서 열화된 전선에서 Cl 스펙트라가 발견되지 않은 것은 고열에 의해 열분해가 종결되었기 때문이다.
- 4) DTA를 이용한 HIV 절연물의 열반응은 300°C 부근, 350°C ~ 400°C 부근, 470°C 부근 등 3단계의 열화학 반응이 일어났다. 1단계와 2단계는 흡열반응에 의해서 생성된 피크로서 가소제의 기화 및 폴리염화비닐의 탈염화수소반응에 따른 것으로 판단되며, 제3단계 열분해 영역에서 보이는 발열피크는 산화분해 및 탄화에 도달하는 과정이다.

참 고 문 헌

- [1] 허만영, 황병표, "전기재해통계분석", pp.7~16, 한국전기안전공사 전기안전시험연구원, 1997.

- [2] David R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, pp. 3-464, 3-633, 5-30, 1997.
- [3] 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.
- [4] 石橋 良男, 岸田 順次, "電線の一次, 二次熔融痕鑑定 方法に関する研究(その1),(その2)", 日本火災學會研究發表會概要集, pp.83~90, 1990.
- [5] NITE, "An Examination about Molten Mark of Copper Electric Wire Fused by Over Current", Jpn. Asso. for Fire Sci. and Eng., 232, vol.48, no.1, pp.34~37, 1998.
- [6] 岡本 勝弘, 渡邊 憲道, 萩本 安昭, "電源接續箇所の接觸抵抗の變化によるプラグ絶縁材料の熱劣化", 日本火災學會研究發表會概要集, pp.178~181, 1998.
- [7] Bruce V. Ettling, "Electrical Wiring in Building Fires", Fire Technology, vol.14, no.4, pp.317~325, 1978.
- [8] 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.
- [9] KS C 3004, 3303, 3328, "한국산업규격", 1992.
- [10] 崔忠錫, 李德出, "YBa₂CuO_{3-x} 플라즈마 프름의 발광분광 분석", vol.44, no.9, pp.1182~11876, 1995.
- [11] P. J. Flory, "Statistical Thermodynamics of Rodlike Particles, 6. Rods Connected by Flexible Joints", Macromolecules, vol.11, pp.1141~1144, 1978.
- [12] W. Wrasidlo, "Transitions and Relaxations in Aromatic Polymers", J. Polymer Sci., vol.A-2, no.9, pp.1603~1627, 1971.

저 자 소 개



최 충 석(崔 忠 錫)

1961년 9월 19일생. 1991년 2월 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1993년 2월 인하대 공대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1996년 8월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1993년 6월~8월 일본 나고야(名古屋)대학 초빙연구원. 1994년 1월~1995년 1월 일본 구마모토(熊本)대학 객원연구원. 1996년 9월~1997년 2월 인하대 산업과학기술연구소 Post-Dr. 1997년 3월~현재 전기안전시험연구원 화재연구과장(한국전기안전공사 부설)

Tel : 0356-580-3033, Fax : 0356-580-3111

E-mail : ccseog@chollian.net



이 경 섭(李 炘 燮)

1956년 11월 9일생. 1976년~1991년 조선대 대학원 전기공학과 졸업(석사, 공박). 1994년 2월~1995년 2월, 1996년 7월, 1998년 1월 Tokyo Institute Technology(Japan) 객원연구원. 1998년 8월 초작공학원(중국) 객원교수. 1988년~현재 동신대 공대 전기전자공학부 교수

Tel : 0613-330-3203, Fax : 0613-333-2909



이 덕 출(李 德 出)

1939년 1월 22일생. 1963년 2월 인하대 전기공학과 졸업. 1966년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과(공학박). 1981~1982년 일본 나고야대학 전기공학과 방문교수. 1996년~1998년 인하대 공대 학장. 1998년~현재 인하대 전기공학과 교수. 1998년 대한전기학회 회장

Tel : 032-860-7393