

제정 기술표준원고시 제2001 - 51호 (2001. 2. 16)
개정 기술표준원고시 제2003 -523호 (2003. 5.24)

전기용품안전기준

K 61006

[KS C IEC 2002]

전기절연재료의 유리전이온도 측정방법

목 차

서문	2
1 적용범위	2
2 정의	9
3 방법의 중요성	11
4 시험 방법	11
5 방법 A: 시차열분석법(DSC) 또는 시차열분석(DTA)	11
5.1 개요	11
5.1 정의	13
5.3 측정의 방해요인	13
5.4 장치	15
5.5 교정	15
5.6 주의사항	17
5.7 시험 시료	17
5.8 절차	19
5.9 보고서	19
6 방법 B: 열역학적 분석(TMA)	21
6.1 개요	21
6.2 정의	23
6.3 장치	23
6.4 교정	25
6.5 주의사항	25
6.6 시험 시료	27
6.7 절차	27
6.8 계산	29
6.9 보고서	29
7 방법 C: 동적 기계분석(DMA)	31
7.1 개요	31
7.2 정의	31
7.3 측정 및 방해요인	33
7.4 방법 및 장치	33
7.5 교정	35
7.6 주의사항	37
7.7 시험 시료	37
7.8 절차	37
7.9 계산	39
7.10 보고서	39
그림	42

전기절연재료의 유리전이온도 측정방법

KS C IEC

61006-5:2002

(IEC 61006:1991, IDT)

Methods of test for the determination of the glass transition temperature of electrical insulating materials

서문

본 규격은 1991년에 제1판으로 발행된 IEC 61006(Methods of test for the determination of the glass transition temperature of electrical insulating materials)의 기술적 내용을 변경하지 않고 작성한 한국산업규격이다.

1. 적용범위

본 시험방법에서는 고체 전기 절연재료의 유리전이온도 측정을 위한 절차를 다룬다. 본 시험 방법은 비결정 재료 또는 안정성이 있으며 유리전이영역에서 분해, 승화되지 않는 비 결정 영역이 함유된 부분적 결정 재료에 적용한다.

2 용어 정의

2.1 유리전이(glass transition)

비 결정 재료 또는 부분적 결정 재료의 비결정 영역에서, 점성이나 탄성이 있는 상태에서 굳은 상태로의 또는 역방향으로의 물리적 변화.

비고 - 일반적으로 유리전이는 상대적으로 협소한 온도 영역에서 발생하며 유리 상태로 고체화하는 액체의 경우와 유사하다. 유리전이는 1차 전이가 아니다. 이 온도 영역에서는 굳거나 무른 성질뿐 아니라 열팽창, 열 용량 등의 성질도 급격하게 변한다. 이 현상은 2차 전이인 고무 전이(rubber transition) 또는 탄성 전이(rubbery transition)에서도 일어난다. 재료에서 하나 이상의 비 결정 전이가 발생하는 경우, 일반적으로 중심이 되는 분자의 구획화 된 움직임 변화와 관련되거나 가장 큰 성질 변화에 수반되는 전이를 유리전로 간주한다. 비 결정 재료를 혼합하면 하나 이상의 유리전이가 발생하며 각각의 유리전이는 혼합물의 구성 성분과 관련된다.

2.2 유리전이온도(glass transition temperature)(T_g)

유리전이가 발생하는 온도 범위의 중간점.

비고 - 유리전이온도는 특정한 전기적, 기계적, 열적 또는 기타 물리적 성질이 크게 변하는 온도를 관찰하여 쉽게 측정할 수 있다. 또한 관찰되는 온도는 선정한 특성 및 실험 기법의 세부 사항(가열 비율, 시험 빈도 등)에 따라 크게 변할 수 있다. 따라서 관찰되는 T_g는 근사값으로 간주하며 기법과 시험 조건이 구체적인 경우에만 유효하다.

3 방법의 중요성

유리전이온도는 시험 대상 재료 구조의 열적 이력에 크게 의존한다.

비 결정 재료나 반 결정 재료의 유리전이온도 측정은 재료의 열적 이력, 처리 조건, 안전성, 화학 반응의 진행 및 기계적, 전기적 작용에 대한 중요한 정보를 제공한다.

예를 들어, 유리전이온도는 열 경화성수지 재료의 경화 정도의 지표로 사용될 수 있다. 일반적으로 열 경화성수지 재료의 유리전이온도는 경화됨에 따라 증가한다.

유리전이온도 측정은 품질 보증, 사양 준수성 검증 및 연구를 위해 유용하다.

4 시험 방법

본 표준에서는 유리전이온도 측정을 위한 세 가지 방법을 설명한다. 세 가지 방법은 -100°C 에서 $+500^{\circ}\text{C}$ 범위의 전형적인 온도에서 동작하는, 시중에서 구입 가능한 장비를 기반으로 한다.

어떤 방법이 구체적인 재료의 성분, 구조, 물리적 상태 등에 의존하는 다른 방법들보다 전이의 설명에 더 효과적일 수 있다.

따라서 방법의 선정은 실제적인 기준에 따라서 이루어져야 한다.

비고 - 유리전이는 온도 범위 전체에서 발생하며 가열(냉각) 비율 등 시간 종속적인 현상의 영향을 받는 것으로 알려졌다. 이러한 이유로, 동일한 가열 비율에서 얻은 데이터만이 비교가 가능하다.

어떤 기법으로 측정된 유리전이온도와 다른 기법으로 측정된 유리전이온도를 비교하는 경우 주의를 요한다.

5 방법 A: 시차열분석법(DSC) 또는 시차열분석(DTA)

5.1 개요

a) 시차열분석법(DSC) 또는 시차열분석(DTA)을 이용하면 재료의 열 용량 변화를 신속히 측정할 수 있다.

b) 유리전이는 재료의 열 용량 변화에 의한 열 흐름의 시차에 따른 흡 열량 변화로 나타난다.

5.2 정의

5.2.1 시차열분석법(differential scanning calorimetry, DSC)

피시험 재료와 기준 재료의 온도를 제어하면서 피시험 재료와 기준 재료에 유입되는 에너지의 차를 온도의 함수로 측정하는 기법. DSC 곡선으로 기록한다.

5.2.2 시차열분석(differential thermal analysis, DTA)

피시험 재료와 기준 재료의 공통 환경에서 온도를 제어하면서 피시험 재료와 기준 재료의 온도차를 온도의 함수로 측정하는 기법. DTA 곡선으로 기록한다.

비고 - 유리전이와 관련하여 네 가지 특성 전이 지점이 있다. (그림 1)

$^{\circ}\text{C}$ 단위의 외삽 개시 온도(Tf) - 전이 곡선에서 기울기가 가장 큰 지점에 접하는 직선과 전이 발생 전 외삽 기준선

의 교점.

℃ 단위의 외삽 종료 온도(T_m) - 전이 곡선에서 기울기가 가장 큰 지점에 접하는 직선과 전이 발생 후 외삽 기준선의 교점.

℃ 단위의 중간점 온도(T_m) - 열곡선 위에서, 외삽 개시와 외삽 종료의 열흐름 차의 1/2에 해당하는 지점.

℃ 단위의 변곡 온도(T_i) - 열곡선 위에서, 원 열곡선의 1차 도함수(시간에 대한)의 피크값에 해당하는 지점. 이 지점은 원 열곡선의 변곡점에 해당한다.

두 가지 추가 전이 지점이 식별, 정의된다.

℃ 단위의 최초 변동 온도(T_o) - 전이 발생 전 외삽 기준선에서 변동이 최초로 감지되는 지점.

℃ 단위의 기준선 회귀 온도(T_r) - 전이 발생 후 외삽 기준선에서 마지막 변동 지점.

본 표준에서는 일반적으로 팽창 및 기타 방법으로 결정되는 전이에 좀더 근접하는 T_m 을 유리전이온도 T_g 로 취한다.

비고 - 위에서 정의한 온도 이외의 온도를 개별적인 계약에서 정한 사양에 사용할 수 있다.

5.3 측정의 방해 요인

5.3.1 가열 비율이 규정된 비율에서 증가 또는 감소하면 결과에 영향을 미칠 수 있다. 첨가제 및/또는 불순물의 존재는 특히 불순물이 고체 용액을 형성하려 하거나 전이후 상태에 혼화되려는 경향이 있는 경우 전이에 영향을 미친다. 입자 크기가 전이 온도 측정에 영향을 미치는 경우, 비교하는 샘플은 대략 동일한 입자 크기여야 한다. 측정 과정에서 휘발성 성분(물 등)의 손실은 결과에 영향을 끼칠 수 있다.

5.3.2 어떤 경우, 시험 시료의 재료가 온도 사이클 동안 공기와 반응하여 부정확한 전이가 측정될 수 있다. 이러한 경우, 진공 상태 또는 불활성 가스 블랭킷 아래서의 시험을 규정해야 한다. 일부 재료는 전이 영역 근처에서 열화되기 때문에 열화와 전이의 구별에 주의를 요한다.

5.3.3 mg 단위의 재료량을 사용하므로 시험 재료가 균일하고 대표성을 가지며 질량과 형태에 유사성이 있음을 보장하는 것이 필수적이다.

5.4 장치

5.4.1 최대 $(20 \pm 1)K/min$ 의 비율로 가열(냉각)할 수 있고 요구되는 감도와 정밀도로 시차에 따른 열흐름 또는 피시험 재료와 기준 재료의 온도차를 자동 기록할 수 있는 시차주사열량계 또는 시차열분석기.

5.4.2 알루미늄 또는 열전도율이 높은 기타 금속 펜을 시험 시료 홀더로 사용한다.

5.4.3 측정이 용이하도록 시험 시료와 열용량이 거의 등가인 불활성 기준 재료를 사용할 수 있다.(알루미늄 산화물 등)

5.4.4 시차에 따른 열흐름 또는 온도를 온도의 함수로 나타내기 위한 적절한 눈금이 있는 온도 기록 장치용 기록 차트. 디지털 데이터 처리 장비의 경우 적당한 플로터 또는 프린터 플로터가 필요하다.

5.4.5 시험 시료를 감싸기 위한 순도 99.0%의 질소 또는 기타 불활성 기체. 산화 반응을 배제한 경우, 공기도 사용할 수 있다.

선정한 가체의 이슬점은 최저 동작 온도보다 낮아야 한다.

5.5 교정

장비 제조업자의 절차에 따라 아래 주어진 표준 기준 재료를 하나 이상 사용하여 장비의 온도측을 교정한다. 기준 재료는 순도가 최소한 99.9%이어야 하며 해당되는 온도 범위에 따라 선택해야 한다. 이러한 재료를 이용한 교정은 시험 시료에 대해 사용되는 경우와 동일한 가열 비율, 정화 가스, 정화 가스 유동률을 적용해야 한다.

대다수 시험 측정에서 다음의 녹는점을 갖는 기준 재료가 사용된다.

기준 재료	녹는점(°C)
수은	-38,9[1]
갈륨	+29,8
인듐	+156,6[1]
주석	+232,0[1]
납	+327,5[1]
아연	+419,6[1]

[1] Rossini, F.D., *순수 · 응용화학*, 제22권, 1970, p.557

비고 - 상기 시차열분석법에서 보고된대로, 외삽 개시를 녹는점 온도로 사용해야 한다. 온도 센서가 시험 시료 내부에 위치할 경우, 용융 흡열의 피크값을 시차열분석에서 녹는점으로 사용해야 한다.

5.6 주의사항

본 표준의 재료, 조작, 장비 사용이 위험할 수 있다. 이러한 위험성에 대한 책임은 적절한 안전 규약의 제정 및 사용에 앞서 제한사항을 규정하기 위해 본 표준을 이용하는 사용자에게 있다.

5.7 시험 시료

5.7.1 분말, 과립형 시험 시료 - 5.8.2에서 개요한 예비 열 사이클을 수행하지 않은 경우, 분쇄하지 않는다. 크기를 작게 하기 위한 분쇄 또는 유사한 공정은 종종 마찰이나 배향 또는 둘 모두로 인한 열적 효과를 유발하여 시험 시료의 열적 이력을 변화시킨다.

5.7.2 몰드형, 펠릿형 시험 시료 - 마이크로톱, 레이저칼, 펀치(hypodermic punch, paper punch), cork borer(size No, 2 또는 3)를 사용하여 시험 시료 홀더에 가장 적합하며 이후의 시험 절차에 필요한 중량에 근접한 적절한 크기, 두께, 지름, 길이로 시험 시료를 절단한다.

5.7.3 필름 또는 시트형 시험 시료 - 0.04mm보다 두꺼운 필름에 대해서는 5.7.2를 참조한다. 더 얇은 필름의 경우, 원형 시험 시료 펜을 사용한다면 시험 시료 홀더 또는 펀치 디스크에 맞는 조각으로 절단한다.

5.7.4 액체형 시험 시료 - 촉매가 함유된 액체 열경화성수지는 시험 펜에서 직접 경화시킬수 있다.

비고 - 기계적, 열적 전처리를 보고해야 한다.

5.8 절차

5.8.1 피시험 재료로 적절한 질량의 시험 시료를 사용한다. 대부분의 경우 10mg에서 20mg의 질량이 적당하다. 열용량이 시험 시료의 열용량과 비슷한 기준 재료를 사용할 수 있다.

5.8.2 5.4.5의 정화 가스를 유동시킨다. (20 ± 1) K/min의 비율로 시험하면서 이전 열적 이력을 제거할 정도로 높은 온도까지 초기 열 사이클을 수행, 기록한다.

5.8.3 정상 상태에 도달할 때까지 온도를 유지한다. (보통 5분에서 10분)

5.8.4 최소한 (20 ± 1) K/min의 비율로 해당 전이 온도 이하로 냉각시킨다. 일반적으로 50K 이하가 된다.

5.8.5 정상 상태에 도달할 때까지 온도를 유지한다. (보통 5분에서 10분)

5.8.6 (20 ± 1) K/min의 비율로 재가열하고 필요한 모든 전이가 완료될 때까지 가열 곡선을 기록한다.

가열 비율을 다르게 하는 경우, 그 비율을 보고해야 한다.

비고 - 가열 비율을 증가시키면 기준선이 많이 이동하여 측정이 수월해진다. DSC의 경우, 신호는 열용량 측정을 위한 가열 비율에 정비례한다.

5.8.7 중간점 온도 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 을 측정하고 그것을 T_g 로 기록한다.

5.8.8 최소한 두 개의 시험 시료에 대하여 측정을 실시하여 T_g 를 그 평균값으로 보고한다.

5.9 보고서

보고서는 다음을 포함한다.

5.9.1 출처 및 제조업자 코드를 비롯한 피시험 재료의 완전한 식별 및 설명.

5.9.2 시험에 사용된 장비의 설명.

5.9.3 시험 시료의 형태 및 준비, 전처리 방법.

5.9.4 시험 시료 홀더의 치수, 기하학적 구조, 재질 및 선형 온도 변화의 평균 비율 설명.

5.9.5 온도 교정 절차의 설명.

5.9.6 적용되는 경우 습도를 비롯한 시험 시료 대기, 가스 압력, 유동률, 순도, 구성성분의 식별.

5.9.7 측정된 T_g

5.9.8 또한 부대작용(예를 들면 교차연결, 열적 성능저하, 산화)을 보고하고 가능하다면 그 반응을 식별해야 한다.

6 방법B: 열역학적 분석(TMA)

6.1 개요

6.1.1 이 방법은 다음 기법을 이용한 유리전이온도 측정을 다룬다.

방법 B1 - 열팽창측정(팽창 모드)

이 방법은 시험 온도 범위에서 충분한 강도를 나타내어 시료에 프로브를 사용하여도 심각한 흠이나 압축이 일어나지 않는 재료에 적용한다.

방법 B2 - 열역학적 방법(침투 모드)

이 방법은 시험 온도 범위에서 강도가 변화하여 시료에 프로브를 사용하면 심각한 흠이 생기는 재료에 적용한다. 조밀한 시스템에는 적용하지 않는다.

6.1.2 두 기법 모두 재료에 일정한 비율로 열을 가하면서 시험 시료에 위치한 프로브의 이동을 측정하는 열역학 분석기 또는 유사한 장치를 사용한다.

프로브의 이동은 온도의 함수로 기록한다.

팽창 모드(B1) 또는 침투 모드(B2)에서 프로브 변위 곡선의 기울기 변화를 전이 온도 측정에 이용한다.

6.1.3 열팽창측정(방법 B1)을 이용하면 시험 시료의 온도를 제어하면서 무시할 수 있는 부하 아래서 시험 시료의 치수 변화를 온도의 함수로 쉽게 측정할 수 있다.

열팽창계수의 불연속성이 유리전이와 관계된다.

6.1.4 대신 침투 기법(방법 B2)을 이용하면 시험 시료의 온도를 제어하면서 부하 아래서 시험 시료의 강도 변화를 온도의 함수로 모니터링할 수 있다.

프로브 변위 대 온도 곡선의 불연속성이 유리전이와 관계된다.

6.2 정의

6.2.1 열팽창측정(thermodilatometry)

재료의 온도를 제어하면서 무시할 수 있는 부하 아래서 시험 시료의 치수를 온도의 함수로 측정하는 기법.

6.2.2 열역학적 분석(thermomechanical analysis, TMA)

시험 시료의 온도를 제어하면서 비진동 부하 아래서 시험 시료의 변형을 온도의 함수로 측정하는 기법.

6.3 장치

6.3.1 시료를 위치시키는 시험 시료 홀더. 프로브를 움직여 시료의 길이 또는 압축을 변화를 탐지한다.

프로브의 형태와 크기는 프로브에 의해 시험 시료에 인가되는 부하가 해당 온도 범위에서 시험 시료에 심각한 흠이나 압축을 유발하지 않거나(방법 B1) 또는 시험 시료의 흠을 유발하는 데(방법 B2) 적합해야 한다.

방법 B1의 경우, 지름 2mm에서 5mm의 납작한 원형 프로브를 사용한다.

방법 B2의 경우, 위와 같거나 작은 지름의 반구형 프로브를 사용한다.

6.3.2 시험 시료의 길이, 모듈러스 변화로 인한 프로브의 이동을 탐지하고 이러한 움직임을 기록기나 데이터 처리 시스템에 입력할 수 있는 적절한 신호로 변환하는 장치. 탐지 장치 부분은 프로브가 덜 민감한 범위에서 움직일 때를 대비하여 최소한 1 mV/ μ m의 전기적 출력을 낼 수 있어야 한다.

6.3.3 시험 시료의 길이 또는 프로브 위치를 시험 시료 온도의 함수로 기록하는 장치. 1cm의 차트 편향 당 1 μ m의 프로브 편향 또는 그 이상의 감도를 갖는 X-Y 또는 스트립 차트 기록기를 사용할 수 있다. 디지털 데이터 처리 장치에는 적합한 플롯터 또는 프린터 플롯터가 필요하다.

6.3.4 해당 온도 범위에서 사전결정한 비율로 균일하게 시험 시료를 가열할 수 있는 장치. 주위 온도에 가까운 온도에서의 측정 및 부속 주위 온도 측정에는 로와 시험 시료를 전냉각할 수 있는 준비가 필요하다. 적어도 10K/min까지의 가열, 냉각 비율이 요구된다.

시험 시료의 온도 측정 장치.

6.3.5 질소 또는 헬륨(열전도성이 높은 헬륨이 선호된다.)과 같은 건조한 불활성 가스로 시험 시료 환경을 정화하는 장치. 선택한 가스의 이슬점은 최저 동작 온도보다 낮아야 한다.

6.4 교정

시험 시료에 적용되는 동일한 가열 비율, 정화 가스 및 정화 가스 유동률로 순도 99.9% 이상의 표준 기준 재료를 사용하여 해당 온도 범위 전체에 걸쳐 장비의 온도측을 교정한다.

6.4.1 시험 시료의 경우와 동일한 비율로 녹는점 온도로 가열되는 결정 시험 시료의 50mN(5g) 부하 프로브에 의한

침투 외삽 개시를 관찰하여 $\pm 1,0\text{K}$ 까지 온도 교정을 실시한다. 다음 기준 재료를 사용할 수 있다.

기준 재료	녹는점($^{\circ}\text{C}$)
수은	-38,9[1]
갈륨	+29,8
인듐	+156,6[1]
주석	+232,0[1]
납	+327,5[1]
아연	+419,6[1]

[1] Rossini, F.D., *순수 · 응용화학*, 제22권, 1970, p.557

6.4.2 프로브 변위 측정, 기록 시스템은 장비 제조업자의 권장 절차에 따라 두께가 알려진 표준 시험 시료를 이용해 교정해야 한다. 표준 두께는 $300\mu\text{m}$ 에서 $600\mu\text{m}$ 를 권장한다.

6.5 주의사항

본 표준의 재료, 조작, 장비 사용이 위험할 수 있다. 이러한 위험성에 대한 책임은 적절한 안전 규약의 제정 및 사용에 앞서 제한사항을 규정하기 위해 본 표준을 이용하는 사용자에게 있다.

6.6 시험 시료

6.6.1 시험 시료는 수령된 상태로 또는 전처리 후 분석할 수 있다. 분석전에 시험 시료를 조정(conditioning)하는 경우 이러한 처리 공정을 보고서에 기록해야 한다.

6.6.2 추천 시험 시료 두께는 1mm에서 3mm이다. 이 범위 외의 두께를 사용하는 경우 보고해야 한다. $5\mu\text{m}$ 이하의 두께는 권장하지 않는다. 되도록 시험 시료의 표면은 매끄럽고 평평해야 한다.

6.7 절차

6.7.1 프로브 아래 시험 시료 홀더에 1mm에서 3mm 두께의 시험 시료를 둔다. 시험 시료 온도 센서는 시험 시료와 접촉시키거나 가능한 한 시험 시료에 접근시킨다.(장비 제조업자가 권장하는 쪽을 따른다.) 6.3.1에 따라 프로브를 선택한다.

무른 재료는 유리전이온도 T_g 보다 높은 온도에서 흠이 날 수 있다. 그러한 경우, 팽창 모드(방법 B1)에서는 프로브와 시험 시료의 윗면 사이에 얇은 보조 금속 디스크(알루미늄 등)를 놓아 프로브 직경을 효과적으로 넓히고 따라서 과도한 침투를 막는다.

6.7.2 로를 이동시켜 시험 시료 홀더를 돌려싼다. 시험 시료를 냉각 또는 가열하기 전에 건조한 불활성 정화 가스를 쏘인다. 거의 주위 온도에서 또는 부속 주위 온도에서 측정을 실시하는 경우, 적어도 해당 최저 온도보다 30K 이하로 시험 시료 및 로를 냉각시킨다.

6.7.3 방법 B1: 프로브가 시험 시료와 접촉한 상태인지 확인하기 위하여 탐지 프로브에 5mN에서 10mN(0.5g에서 1g 부하)의 힘을 가한다. 부하를 다르게 하는 경우 보고서에 기록해야 한다.

방법 B2: 탐지 프로브에 5g에서 100g(50에서 1000mN)의 부하를 인가한다.

6.7.4 기록기에 설정할 적절한 감도를 선택한다.

비고 - 이 정보를 제공하기 위하여 유사한 시험 시료의 사전 분석이 필요할 수 있다.

6.7.5 필요한 온도 범위에서 $(10 \pm 1) \text{K/min}$ 의 일정한 가열 비율로 시험 시료를 가열한다. 가열 비율을 다르게 하는 경우 보고서에 기록해야 한다.

6.7.6 변위 곡선 기울기의 급격한 변화는 재료의 상태 전이를 가리킨다. 외삽된 곡선의 선형 부분이 교차하는 지점의 사영 온도(그림 2 또는 그림 3 참조)가 전이 온도가 된다.

6.7.7 잔류 응력이 명백한 경우(유리전이에서의 돌연한 비가역적 편향), 가열을 이 온도보다 약 20 K 높은 온도에서 멈추어야 한다. 다음으로 온도를 초기의 조건으로 되돌리고 가열을 반복한다. 두 번째 실시에서 측정된 유리전이는 실시한 열처리와 함께 보고한다. (그림 4 참조)

6.7.8 최소한 두 개의 시험 시료에 대하여 측정을 실시하여 T_g 를 그 평균값으로 보고한다. 일부 시험 시료를 재시험하여 얻은 결과는 새로운 시험 시료를 사용한 독립된 시험으로 간주하지 않는다.

6.8 계산

유리전이온도는 다음과 같이 결정한다.

6.8.1 전이 온도 아래에서 팽창, 침투 곡선과의 접선을 그린다.

6.8.2 전이 온도 위에서 팽창, 침투 곡선과의 접선을 그린다.

6.8.3 접선이 교차하는 온도를 유리전이온도(T_g)로 기록한다.

6.9 보고서

보고서는 다음을 포함한다.

6.9.1 제조업자명, 로트 번호, 알려진 화학 성분에 대한 정보를 비롯한 재료명.

6.9.2 기계적, 열적, 환경적 노출을 비롯한 시험, 시험 시료 준비 방법.

6.9.3 원 부분에 대한 시험 시료의 배향 또는 복합 재료를 시험하는 경우 섬유 충전재의 방향.

6.9.4 시험 시료의 치수.

6.9.5 유리전이온도(T_g).

6.9.6 사용된 열역학 분석기의 설명.

6.9.7 정화 가스, 유동률 및 사용된 경우 냉각 매질.

6.9.8 사용된 프로브 형태 및 부하의 세부사항.

6.9.9 구한 프로브 변위 곡선

6.9.10 가열 비율.

7 방법C: 동적기계분석(DMA)

7.1 개요

7.1.1 이 방법은 동적기계분석기를 이용하는 고체 전기 절연재료의 유리전이온도 측정을 다룬다.

7.1.2 기하학적 구조가 알려진 시험 시료를 고정된 또는 자연스런 공진 주파수에서 기계적 진동 상태에 위치시킨다. 시험 시료의 기계적 손실률을 온도의 함수(일정한 온도 또는 가변 온도로)로 측정한다. 기계적 손실률의 그래프는 시험 시료의 점탄성 특성을 나타낸다. 일반적으로 특정한 온도에서 점탄성의 급격한 변화는 전이 영역을 나타낸다.

비고 - 구체적인 기계적 손실률 측정 방법은 사용하는 기계의 작동 원리에 달려 있다.

7.1.3 이러한 방법들은 일반적으로 0,5MPa에서 100GPa 범위의 탄성 모듈러스를 갖는 재료에 대해 고안되었다.

7.2 정의

7.2.1 동적기계분석(dynamic mechanical analysis, DMA)

진동 부하 또는 변형 아래서 저장 모듈러스나 손실 모듈러스 또는 둘 모두를 온도, 주파수, 시간 또는 그 조합의 함수로 측정하는 기법.

7.2.2 유리전이온도(T_g)

유리전이가 일어나는 온도 범위의 대략적인 중간점.

이 시험 방법에서, 유리전이를 수반하는 기계적 손실률 곡선의 피크값 온도가 유리전이온도가 된다.

7.2.3 복소 저장 모듈러스(complex storage modulus)

사인곡선 조건 아래서 기계적 변형에 대한 기계적 응력의 비에 해당하는 복소량.

7.2.4 저장 모듈러스

복소 저장 모듈러스의 실수부.

7.2.5 손실 모듈러스

복소 저장 모듈러스의 허수부,

7.2.6 기계적 손실률

저장 모듈러스에 대한 손실 모듈러스의 비.

비고 - 예를 들어, 재료에 강제 정현파 진동하는 일정한 진폭의 선형 변형 ϵ 가 가해진다면 재료의 기계적 응력 σ 는 다음과 같이 결정된다.

$$\sigma = \underline{E} \epsilon = (E' + jE'')\epsilon$$

여기서,

$\underline{E}$ 복소 저장 모듈러스

E' 저장 모듈러스(이 경우 탄성 모듈러스)

E'' 손실 모듈러스

j -1의 제곱근

기계적 손실률은 E'/E'' 이다.

7.3 측정 방해요인

7.3.1 가열 비율이 규정 비율보다 증가하거나 감소하면 결과가 변한다.

7.3.2 전이 온도는 실험적인 주파수의 함수이다. 따라서 항상 진동 주파수를 규정해야 한다. (전이 온도는 주파수가 증가하면 증가한다) 기준 주파수에 대한 외삽은 사전결정된 주파수 시프트 계수를 이용하여 실시한다. 이 시험에서는 1 Hz에서 전이 온도를 측정(또는 보고)한다.

7.3.3 시험시 열팽창으로 인해 고정된 시험 시료가 휘어지지 않도록 주의를 요한다.

7.4 방법 및 장치

7.4.1 장치

장치의 기능은 시험 시료의 단면을 균일하게 유지하여 시험 시료가 기계적 진동계에서 탄성, 손실 요소 역할을 하도록 하는 것이다.

이러한 유형의 장비를 일반적으로 동적기계 분석기라 한다.

7.4.2 방법

공진 시스템

자유 감쇠 비틀림 진동

일정 진폭의 강제 진동

휨 진동

비공진 시스템, 고정 주파수

일정 진폭의 강제 비틀림 진동

일정 진폭의 강제 장력 진동

일정 진폭의 강제 압축 진동

일정 진폭의 강제 휨 진동

비고 - 공진 시스템의 경우, 진동 주파수는 시험 시료 성질의 함수이며 온도 종속적이다.

7.4.3 모든 장치는 다음으로 구성된다.

7.4.3.1 클램프 - 미끄러지지 않게 시험 시료를 잡는 고정 장치.

7.4.3.2 진동 변형(스트레인) 장치 - 시험 시료에 진동 변형(스트레인)을 가하는 장치. 자유 진동 장치는 변형을 가한 후 해제하고 강제 진동 장치는 지속적으로 변형을 가한다.

7.4.3.3 검출기 - 힘(응력), 변형(스트레인), 진동 주파수, 온도 등 종속적, 독립적 실험 파라미터를 측정하기 위한 장치. 온도는 0.5K, 주파수는 $\pm 1\%$, 힘은 $\pm 1\%$ 의 정확도로 측정해야 한다.

7.4.3.4 온도 조절기 및 오븐 - 가열(단계적 또는 지속적), 냉각(단계적 또는 지속적) 또는 일정한 온도 환경을 유지하여 시험 시료 온도를 제어하는 장치.

7.4.3.5 정화를 위한 건조한 질소 또는 기타 불활성 기체 공급 장치.

7.4.3.6 $\pm 1\%$ 의 정확도로 시험 시료의 치수를 측정할 수 있는 캘리퍼스 또는 길이 측정 장치.

7.5 교정

7.5.1 온도

시험 시료의 경우와 동일한 가열 비율, 온도 상승 계획, 등온으로 장비 제조업자의 절차에 따라 다음의 재료중 하나 또는 모두를 이용하여 장비의 온도측을 교정한다.

표준	전이온도	전이 유형
얼음(물)	0,0. C	용해
인듐	156,6. C	용해

7.5.2 기타 파라미터

모듈러스 및 손실률 결정에 사용되는 기타 파라미터의 경우, 제조업자의 권장사항에 따라서 교정을 실시한다.

7.6 주의사항

시험 시료를 분해 온도 가까이까지 가열하는 경우, 유독성, 부식성 물질이 유출되어 사람이나 장치에 해로울 수 있다.

7.7 시험 시료

7.7.1 시험 시료의 형태 또는 크기는 장비 제조업자의 권장사항에 따라야 한다.

소량의 시험 시료를 사용하는 경우, 시험 시료는 재료를 대표할 수 있어야 한다.

7.7.2 다양한 유형의 동적기계장치가 있기 때문에 측정 수행시 시험 시료의 크기가 고정되어 있지 않다. 대부분의 경우, 0,75mm×10mm×50mm의 크기가 유용하고 편리한 것으로 알려졌다.

비고 - 피시험 재료의 모듈러스 및 측정 장치의 능력에 부합하는 시험 시료 크기를 선택하는 것이 중요하다. 예를 들어, 두꺼운 시험 시료는 모듈러스가 낮은 재료를 측정하는 경우에 적합하다. 반면 모듈러스가 큰 재료에는 얇은 시험 시료가 요구된다.

7.8 절차

7.8.1 $\pm 1\%$ 의 정확도로 시험 시료의 길이, 폭, 두께를 측정한다.

7.8.2 최대 변형 크기는 재료의 선형 점탄성 범위내에 있어야 한다.

비고 - 1%보다 작은 변형을 권장한다.

7.8.3 1Hz에 근접한 시험 주파수를 선택하는 것이 실용적이다. 시험 주파수는 시험 장치에 따라 고정하거나 가변적으로 할 수 있다.

비고 - 본 시험에서는 1Hz에서의 시험 분석 결과를 보고해야 한다.

7.8.4 해당 온도 범위의 최저점에서 최고점까지 시험 시료의 온도를 변화시키면서 점탄성을 측정한다.

비고

1 - 되도록 전체 온도 범위에서 수행하는 시험은 단계적으로 온도를 증가시키거나 시험 시료 전체에서 온도 평형이 이루어질 정도로 충분히 느린 비율로 온도를 증가시키면서 실시한다. 평형에 도달하는 시간은 특정한 시험 시료의 질량 및 고정 장치에 달려 있다. 1K/min에서 2K/min의 비율 또는 2K~5K씩 3분에서 5분간 간격의 온도 상승이 적합한 것으로 알려졌다. 가열 비율의 영향은 두 가지 이상의 비율로 측정을 실시, 그 결과를 비교하여 관찰할 수 있다.

2 - 온도 측정에 요구되는 정확도는 시험 시료의 온도를 조사할 때 기계적 손실률의 변화율에 달려있다. 경험상 전이 영역에서는 $\pm 0,5K$ 의 정확도로 시험 시료의 온도를 판독해야 한다.

7.8.5 재료 규격에서 별도로 규정하지 않은 한, 두 개의 시험 시료에 대해 시험을 실시해야 한다.

7.9 계산

7.9.1 장비 제조업자의 작동 매뉴얼에서 제공하는 식을 이용하여 기계적 손실률 프로파일을 계산한다. 기계적 손실률 프로파일을 시험 시료 온도의 함수 그래프로 나타낸다.

7.9.2 시험 시료의 길이, 폭, 두께는 평균 측정값을 사용한다.

7.9.3 기계적 손실률 프로파일이 최대일 때의 온도를 유리전이온도(T_0)로 선택한다. (그림 5 참조)

비고

1 - 유리전이는 온도 범위 전체에서 발생하며 가열 비율, 진동 주파수 등 시간 종속적인 현상의 영향을 받는 것으로 알려졌다. 이러한 이유로, 동일한 온도 프로그램 및 진동 주파수에서 얻은 데이터만이 비교가 가능하다.

본 시험에서는 1Hz를 기준 주파수로 한다.

2 - 다른 주파수에서 얻은 T_0 값은 사전결정된 주파수 시프트 계수 k 를 사용하여 비교한다.

$$\Theta_r = \Theta_0 - k(\lg f_0 - \lg f_r) = \Theta_0 - k \lg(f_0 / f_r)$$

여기서,

Θ_r = f_r 에서의 유리전이온도

Θ_0 = 관찰 주파수에서 측정된 유리전이온도

k = 주파수 시프트 계수

f_0 = 관찰된 진동 주파수(Hz)

f_r = 기준 주파수(Hz)

예:

주파수 시프트 계수가 주파수 10당 8 K($k = 8K$), 관찰 주파수 $f_0 = 15\text{Hz}$ 에서 관찰 온도 $\Theta_0 = 100^\circ\text{C}$, $f_r = 1\text{Hz}$ 라고 하면,

$$\begin{aligned}\Theta_r &= [100 - 8 \lg(15/1)]^\circ\text{C} \\ &= (100 - 8 \times 1.18)^\circ\text{C} \\ &= 90.6^\circ\text{C}\end{aligned}$$

7.9.4 1Hz에서 Θ_r 을 계산하고 그 값을 T_g 로 보고한다.

7.10 보고서

보고서는 다음을 포함한다.

7.10.1 출처 및 제조업자 코드를 비롯한 피시험 재료의 완전한 식별 및 설명.

7.10.2 시험 방법의 식별, 자유 감쇠 비틀림 진동 등. (7.4.2 참조)

7.10.3 시험 시료 치수.

7.10.4 교정 절차 설명.

7.10.5 사용된 기체 성분, 순도, 유동률 등 시험 시료 대기의 식별.

7.10.6 시험전 시험 시료의 조정에 관한 세부사항. 추천 분석 형태를 얻기전에 시료에 열처리를 실시한 경우, 이를 보고서에 기록해야 한다.

7.10.7 선형 온도 변화율, 온도 증가 간격의 크기, 지속시간 및 초기, 최종 온도를 비롯한 온도 계획.

7.10.8 원 실험 데이터.

7.10.9 퍼시험 시료의 수

7.10.10 기계적 손실률 프로파일을 구한 식.

7.10.11 시험 시료 온도 대 기계적 손실률 그래프.

7.10.12 기계적 손실률은 위쪽이 감쇠의 증가를 나타내는 세로 좌표에 나타내야 한다. 세로 좌표에는 측정 제목과 단위를 명확히 표시한다.

7.10.13 온도는 오른쪽 증가를 나타내는 가로 좌표에 나타낸다. 측정 제목과 단위를 명확히 표시한다.

7.10.14 1Hz에서 T_g 의 중간값

1Hz 이외의 주파수에서 실시한 측정의 경우, 원 관찰 온도(Θ_0), 진동 주파수(f_0) 및 사용된 주파수 시프트 계수(k)를 보고한다.

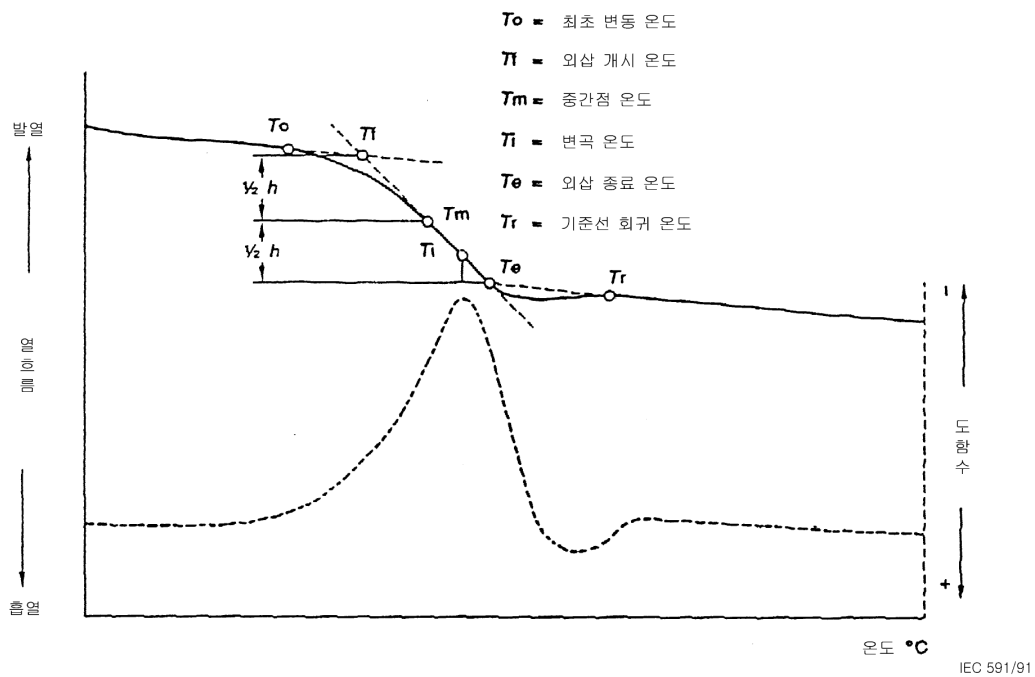


그림 1 - 시차열분석법(DSC): 유리전이와 관련한 특성 전이 지점

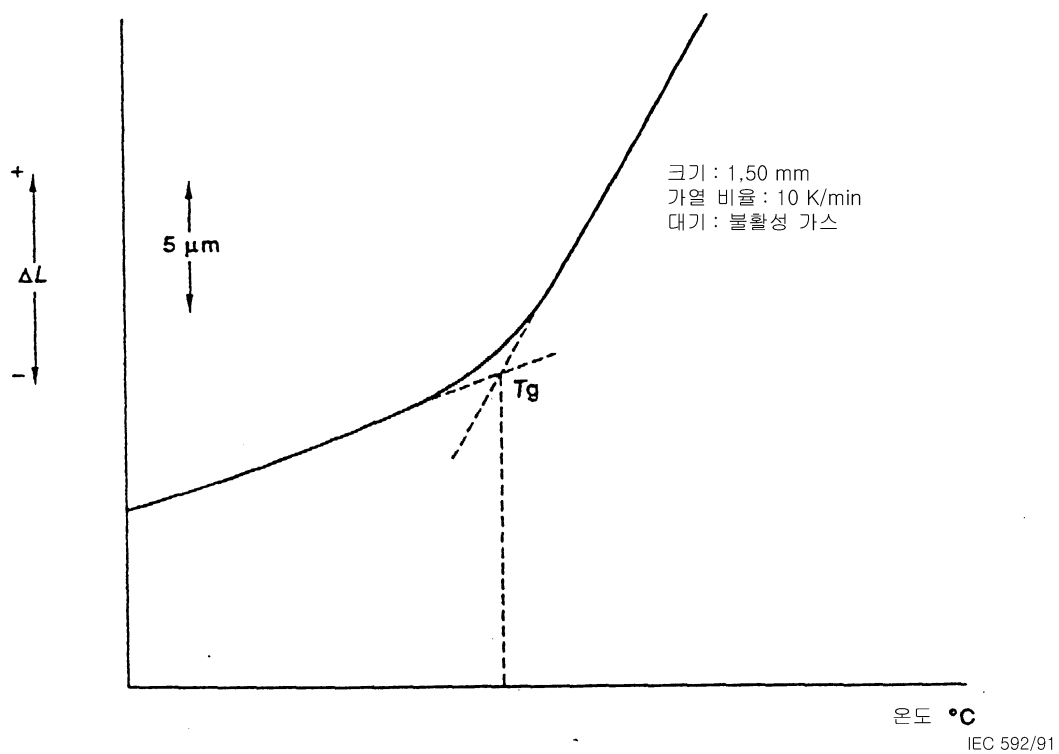
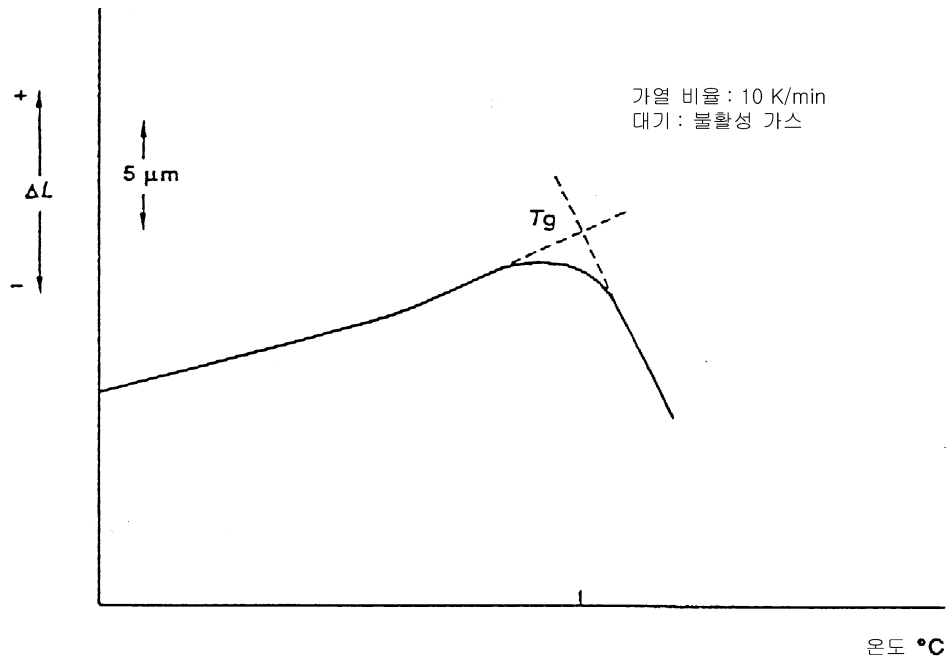
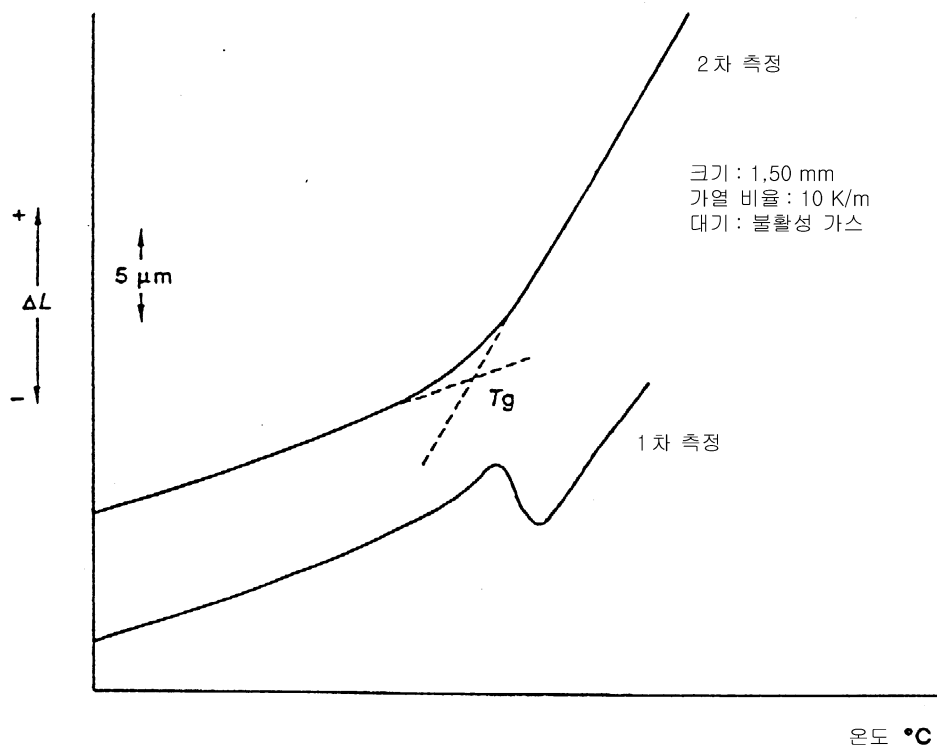


그림 2 - 열역학적 분석(TMA)(팽창 모드): 유리전이온도 T_g 의 결정



IEC 593/91

그림 3 - 열역학적 분석(TMA)(침투 모드): 유리전이온도 T_g 의 결정



IEC 594/91

그림 4 - 열역학적 분석(TMA)(팽창 모드): 유리전이온도 T_g 의 측정(2차 측정)

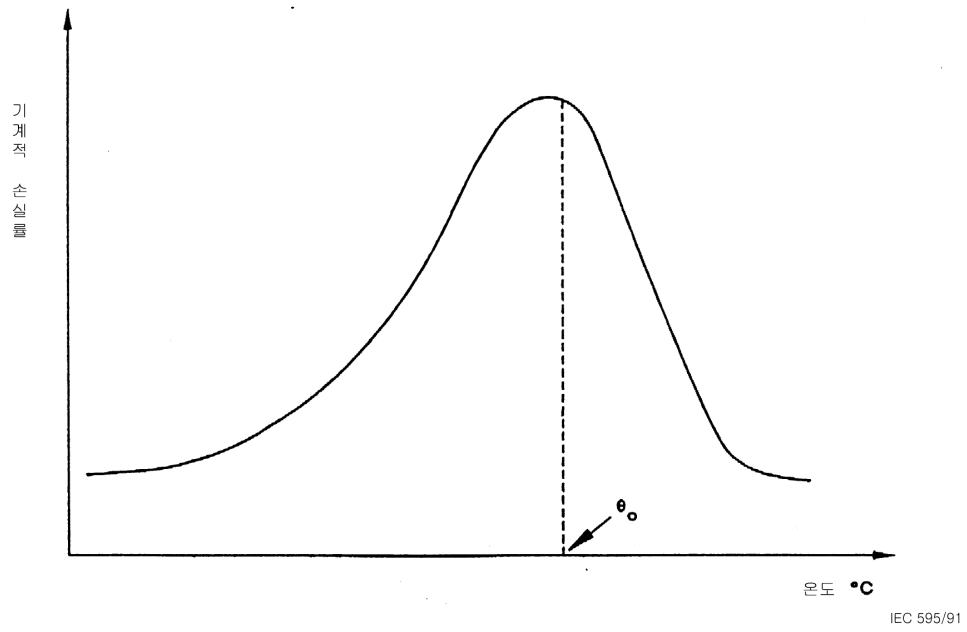


그림 5 - 전형적인 기계적 손실률 프로파일