

제정 기술표준원고시 제2001 - 58호 (2001. 2. 17)
개정 기술표준원고시 제2003 -523호 (2003. 5. 24)

전기용품안전기준

K 61074

[KS C IEC 2002]

시차열량분석법(DSC)에 의한 절연재료의 용점 및
결정화 온도 측정

목 차

서문	2
1. 적용범위	2
2. 서론	2
3. 통계적 방법	4
3.1 통계분포 및 변수	4
3.2 변수의 추정치	5
3.3 유의성 검정	5
3.4 신뢰 한계치	6
3.5 분포 유형	6
3.6 분산의 동등성에 대한 검정	7
3.7 선형복귀	8
4. 노화 시험의 결과 처리	14
부속서 A	17
부속서 B	20
그림	22

시차열량분석법 (DSC)에 의한 절연재료의 용점
및 결정화 온도측정

KS C IEC
61074:2002
(IEC 61074:1991, IDT)

Determination of heat and temperatures of melting and
crystallization of electrical insulating materials by differential scanning calorimetry

서 문 이 규격은 1991년에 제1판으로 발행된 IEC 61074 (:1991 Determination of heat and temperatures of melting and crystallization of electrical insulating materials by differential scanning calorimetry) 을 번역해서 기술적인 내용 및 규격서의 서식을 변경하지 않고 작성한 한국 산업 규격이다.

1. 적용범위

1.1 이 방법은 시차열량분석법에 의한 절연재료의 용점과 결정화에 대한 가열온도를 측정하는 방법에 대하여 적용한다.

1.2 대표적인 작동 온도 범위는 $-100^{\circ}\text{C} \sim +500^{\circ}\text{C}$ 이며, 이 온도 범위는 사용되는 장치에 따라 확장될 수 있다.

1.3 일반적으로 본 방법은 명확하게 정의된 발열 및 흡열 거동의 열 안정성 재료에 적용할 수 있다.

2 정 의

시차열량분석법 (DSC) 본문에서 “시험시료” 이라고 칭한 시험 재료와 기준물질에 입력된 에너지의 차를 시험시료와 기준물질을 조절된 온도 프로그램으로 가열하면서 온도의 함수로서 측정하는 방법(differential scanning calorimetry):

비 고 이 규격의 본문에서는 “열량”, “용해열량” 및 “결정화 열량” 등의 용어는 각각 “엔탈피”, “용해 엔탈피” 및 “결정화 엔탈피” 와 동의어로 사용되고 있다.

3. 의 의

3.1 시차열량 측정은 물질의 1차 전이에 수반되는 엔탈피 변화를 측정하는 신속한 방법이다.

3.2 이 시험은 품질 보증, 규격 승인, 연구 등에 유용하다.

4. 시험 방법

이 방법은 용융(혹은 결정화) 영역을 걸쳐 조절된 분위기 중에서 일정한 비율로 시험 시료를 가열(또는 냉각)함으로써 이루어진다. 물질 내의 에너지 변화로 인한 시험 시료와 기준 물질간의 열 흐름 차이를 지속적으로 관찰하여 온도의 함수로 기록한다. 전이는 시험 시료의 에너지 흡수(또는 방출)에 의하여 표시되는데 이는 결과적으로 가열(또는 냉각) 곡선에서 해당되는 흡열(또는 발열) 피크이다. 시간의 함수로서의 기록된 피크 면적을 적분하여 전이 에너지를 측정하게 된다. 온도 축 상의 전이 위치를 관찰하여 필요한 온도 정보를 얻을 수 있다.

5. 간 섭

가열 시 휘발성물을 방출하는 시험 시료는 질량을 변화시키는데, 이것이 시험을 무효화할 수도 있다.

6. 주의 사항

6.1 본 규격은 위험한 물질, 작업 및 장비의 사용과 연관될 수 있다. 사용 전에 적절한 안전 조치를 수립하고 규정 한계의 적용 가능성을 결정하는 것은 누구든지 이 표준을 사용하는 사람의 책임이다.

6.2 물질을 가열할 때 유독성이나 부식성의 유출물 또는 양자 모두가 방출될 수 있으며, 이는 사람이나 기구에 유해할 수 있다.

7. 기 구

7.1 다음의 기능을 갖는 시차주사열량측정기:

- a) 20K/min 까지 올릴 수 있는 가열 또는 냉각 속도
- b) 시험 시료와 기준 물질간 시차 열 흐름의 자동 기록;
- c) 오차 $\pm 1\%$ 정확도의 열 흐름 감도;
- d) 차트의 0.1~2.0 min/cm(10.0~0.5cm/min) 시간축 범위에 대한 $\pm 1\%$ 의 시간축 정밀도;
- e) 최소한 $\pm 0.1K$ 의 정확도로 시료 온도를 나타내기에 충분한 온도 감도;
- f) $-100^{\circ}C \sim +500^{\circ}C$ 의 권장 동작 범위

7.2 오차 $\pm 0.1\%$ 의 정확도 및 정밀도를 가지는 면적계 또는 기타 면적 측정 수단

7.3 규정 온도 범위에서 시험되는 물질과 비활성인 알루미늄이나 기타 높은 열전도성 물질로 이루어진 시료 홀더.

7.4 퍼징 목적의 건조 질소(최소 99.9%의 순도)나 기타 불활성기체. 선택한 기체의 이슬점은 최저 동작 온도보다 낮아야 한다.

7.5 15mg 이상의 용량을 가지며 0.01mg까지 정밀도를 가진 분석용 저울

8. 샘플링

8.1 소량의 물질을 사용하기 때문에 시료는 반드시 그 물질을 대표하는 것이어야 한다.

8.2 배치의 여러 부분으로부터 조금씩 덜어내어 분말성 또는 미립성 물질의 시험 시료를 채취한다. 측정을 위한 대표 시료를 확보하기 위하여 이것들을 완전히 섞는다. 조질의 미립 물질들을 연삭하여 크기를 줄이고 보다 균일한 혼합물을 얻는다.

성형 또는 펠릿화된 시료를 마이크로톰, 면도날, 하이포더믹 펀치, 종이 펀치, 또는 코르크볼러를 사용하여 시료 홀더에 가장 잘 맞는 두께나 지름 및 길이에서 적당한 크기와 이어지는 과정에 적합한 중량에 가깝게 되도록 절단한다.

원형 시료편을 사용할 경우, 0.04mm보다 얇은 필름이나 시트 모양의 시료는 시험관이나 펀치 디스크에 맞게 얇은 조각들을 절단한다.

비 고 크기를 줄이기 위해 조절 미립 물질을 갈아내는 것은 결정성을 감소시킬 수 있고, 이는 용융전 이에 영향을 주게 된다.

8.3 별도 규정이 없으면, 시험 시료는 수령한 상태로 측정한다. 분석 전에 시료에 어떠한 열처리를 할 경우, 이 처리를 보고서에 기록해야 한다. 어떠한 열처리를 가할 경우, 처리에 따른 어떤 질량 손실도 기록한다. 조건화 작업을 정밀하게 수행하고 세부사항을 기록한 경우에만 측정은 유효한 것으로 본다.

9. 교 정

9.1 시료에 사용하는 것과 똑같은 가열속도, 피지 가스, 피지 가스 유량을 사용하여, 99.9% 이상의 순도를 가지는 다음 물질 중 하나 또는 그 이상을 사용하여 장치 제조자의 절차에 따라 장치의 열 흐름, 시간 베이스, 온도 측을 교정한다.

기준 물질	용해온도 (°C)	용해열 (J/g)
벤조산 ¹⁾	122.4	147.3
인듐(In) ²⁾³⁾	156.6	28.42±0.36
주석(Sn) ²⁾³⁾	232.0	59.2±1.8
납(Pb) ²⁾³⁾	327.5	23.16±0.30
아연(Zn) ²⁾³⁾	419.6	112.0±1.6

비고¹⁾ Stull, D.R. et al., The Chemical Thermodynamic of Organic Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 1969.

²⁾ Rossini, F.O., Pure and Applied Chemistry, Vol.22, 1970, page 557.

³⁾ Hultgren, R.R. et al., Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements, John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 1973

추정된 개시 점 Te(그림 3 참조)를 용해 온도로 취한다.

9.2 벤조산 같은 일부 교정물질은 용해온도 보다 높은 온도에서 분해가 발생할 수 있다. 이런 물질의 경우에는 매 분석마다 새로운 시험 시료를 사용해야 한다.

비 고 벤조산은 승화 압력으로 인해 봉합된 시료 홀더에 봉입해야 한다.

10. 조 작

10.1 시험 시료 10mg±2mg을 0.01mg 까지 측정하여 깨끗한 시료 홀더에 넣는다.

비 고 충전 또는 보강된 물질의 경우, 특히 준 결정성 고분자 매트릭스가 낮은 용해열을 가질 때에는 시험 시료의 무게를 늘리는 것이 적합할 수 있다.

10.2 시험 시료와 뚜껑 사이의 빈 공간을 될 수 있는 대로 최소화하도록 하여 주위 조건에서 뚜껑으로 시료 홀더를 봉합한다.

비 고 산소에 민감한 물질을 시험할 때에는, 질소나 기타 불활성기체 하에서 시료 홀더를 봉합하는 것이 필수적이다. 시료 홀더 내에 남아있는 산소나 공기는 산소에 매우 민감한 물질에게는 다른 결과들을 초래할 수 있다.

10.3 시험 시료를 장치의 챔버에 장착한다. 장치 제조자가 권장하는 속도로 건조 질소(또는 다른 불활성 청결 가스)로 챔버를 피지한다. 일반적인 속도는 10ml/min~50ml/min의 범위이다.

10.4 기록계의 기록편차가 25%~95%가 되도록 기록계의 적절한 열 흐름 측 감도를 선택한다.

비 고 이 정보를 얻기 위해서 비슷한 시험 시료로 예비 분석을 할 수 있다.

10.5 용해 흡열(또는 결정화 발열)에서 기록계 상에 30~60cm²의 면적이 되도록 적절한 시간과 온도의 범위를 선택한다.

비 고 열 흐름은 언제나 시간의 함수로서의 피크 면적을 적분하여 측정해야 한다. 그러나 전이 온도는 X축의 온도의 함수로 측정한다. 많은 현대식 열분석계기는 이 측정들을 동시에 수행할 수 있는 컴퓨터 데이터 분석을 포함한다.

동시 측정이 불가능할 경우, 전이 온도와 열 정보를 모두 얻기 위하여 2개 실험을 수행해야 한다.

10.6 시험 시료를 용융 온도의 약 50K 아래까지 급속 가열하여 평형을 유지하게 할 수 있다. 그런 다음, 규정 온도 상승률로 조정한다.

비고 - 스캐닝을 용융의 50K 이하에서 시작하는 것은 백분율 결정성과 정자 크기(crystallite size)에 변화를 초래할 수 있다. 이는 용융 전이에 영향을 미치게 된다.

10.7 기준선을 용융 흡열 보다 높게 재 확정할 때까지 시험 시료를 흡열을 통하여 가열한다. 다른 가열기를 사용해도 되지만, 이러한 경우 반드시 보고서에 기록해야 한다. 수반되는 열 곡선을 기록한다.

10.8 시험 시료를 이 온도에서 2분 간 유지한다. 다른 시간을 사용해도 되지만, 이러한 경우 반드시 보고서에 기록해야 한다.

10.9 기준선을 결정화 발열 이하로 재 확정할 때까지 10K/min ± 1K/min으로 시험 시료를 냉각한다. 다른 냉각기를 사용해도 되지만, 이러한 경우 반드시 보고서에 기록해야 한다.

10.10 주사 완료 후 시험 시료의 무게를 다시 측정하고 반응 흔적을 찾기 위해 시험 시료를 시작 검사한 다음 폐기한다. 질량 손실이 원래 질량의 1%를 초과하지 않을 경우 또는 시료 홀더와 함께 반응의 증거가 없을 경우에는 그 데이터를 받아들이지 말 것.

10.11 상이한 시험 시료에서 중복 측정을 수행하고, 용해 (및/또는 결정화)의 온도와 열량의 평균값을 보고한다.

11. 계 산

11.1 용해 및/또는 결정화의 열량 계산

11.1.1 시간 축 곡선에서, 용융 발열량(또는 결정화 발열량)이 비교적 일직선인 기준선으로부터 벗어나고 있는 곡선의 2점을 연결하여 기준선을 그린다(그림 1 및 2 참조).

비고 - 물질의 결정질 및 비결정질 상(phase)의 비열 용량 차이와 이 용량들의 온도 종속성 차이에 의해, 기준선의 두 직선 부분은 서로의 연장선상에서 만날 수 없다. 이러한 경우, 직선 부분들을 연결하는 매끄러운 곡선을 기준선의 외삽 부분으로 사용한다. 내장 면적 적분(built-in area integration)을 갖춘 계기에서는 이것이 자동적으로 수행된다.

11.1.2 용융 흡열량(또는 결정화 발열량)상태에서 면적을 측정한다. 면적을 세 번 측정하고 그 평균을 계산용으로 사용한다.

비고 - 전자나 컴퓨터 면적 적분 수단을 이용하면, 면적을 단 한 번만 측정하면 된다.

11.1.3 용해 (또는 결정화) 열량을 다음과 같이 계산한다:

$$H = (ABT/W) (H_s W_s / A_s T_s B_s)$$

여기서:

H는 시험 시료의 용해 (또는 결정화) 열량, J/g

Hs는 기준 물질의 용해 (또는 결정화) 열량, J/g

A는 시료에 대한 시간축 곡선과 외삽 기준선의 용융 흡열 피크 (또는 결정화 발열 피크)에 의해 규정되는 면적, cm²

As는 기준 물질에 대한 시간축 곡선과 외삽 기준선의 용융 흡열 피크 (또는 결정화 발열 피크)에 의해 규정되는 면적, cm²

B는 시험 시료에 대하여 사용하는 시간 척도, min/cm

Bs는 기준 물질에 대하여 사용하는 시간 척도, min/cm

W는 시험 시료의 질량, mg

Ws는 기준 물질의 질량, mg

T는 시험 시료에 대하여 사용하는 열 흐름 측 감도, mW/cm

Ts는 기준 물질에 대하여 사용하는 열 흐름 측 감도, mW/cm이다.

11.2 결정성(crystallinity) 정도의 계산

100% 결정질 물질의 용해열량 값이 이미 알려진 경우에는, 백분율 결정성 값을 다음과 같이 계산할 수 있다:

$$DC = \frac{H}{H_{100}} \times 100$$

여기서:

DC는 결정성 정도, %

H는 샘플의 용해 열량, J/g

H100은 100% 결정질 물질의 용해 열량, J/g이다.

11.3 전이 온도(transition temperatures)의 계산

온도측 곡선으로부터 원하는 전이온도 T_e , T_p , T_n 및 T_c 를 계산한다. 관찰되는 경우, 2개의 T_p 또는 T_c 를 보고한다.

여기서:

T_e 는 용해에 대한 외삽 개시(onset) 온도, $^{\circ}\text{C}$

T_p 는 용융 피크 온도, $^{\circ}\text{C}$

T_n 은 외삽 온도 결정화 개시(nucleation)의 외삽 온도, $^{\circ}\text{C}$

T_c 는 결정화 온도, $^{\circ}\text{C}$ 이다.

비고

1. 온도 측상에 표시되는 실제 온도는 계기 유형에 따라, 예를 들면, 시료 온도, 프로그램 온도, 시료-프로그램 온도 평균 등에 따라 상이하다. 관계가 있는 도수(point)에서 시료 온도를 얻기 위해 특정 계기 제조업자의 지시를 따르도록 한다.
2. 어떤 시험 시료들은 여러 super cooling 양에 따라 결정화할 수 있기 때문에, 결정화 반응 및 온도를 예비 실시를 함으로써 확정해야 한다. 일반적으로, 결정화 온도는 반복 가능한 결정화 온도 결정을 위한 충분한 핵형성 장소들을 가진 중합 물질들에 유용하다. 그러나 용융 조건들(온도와 시간)의 정밀한 제어가 필수적일 것이다.

11.4 결과는 별개 시험 시료에 대한 중복 측정으로 얻은 평균값으로 보고한다.

12 보 고

보고에는 다음 사항을 포함해야 한다:

12.1 근원(source) 및 제조업자 코드를 포함한 피시험 물질의 완전한 동정 및 서술;

12.2 시험을 위해 사용하는 계기에 대한 설명;

12.3 시험 시료의 형태, 준비 방법 및 사전 처리(pre-treatment)

12.4 시료 홀더의 치수, 기하학 및 재료와 선형 온도평균변화율의 진술

12.5 온도 교정 절차에 대한 설명

12.6 적용 가능한 경우, 습도를 포함한 기압, 기체 흐름율, 순도 및 조성 등의 시험 시료 대기의 동정.

12.7 J/g로 나타낸 용해 (또는 결정화) 열량.

12.8 온도 파라미터 T_p , T_e , T_c 등이나 해당 시 곡선 모양에 관한 파라미터들을 보고한다.

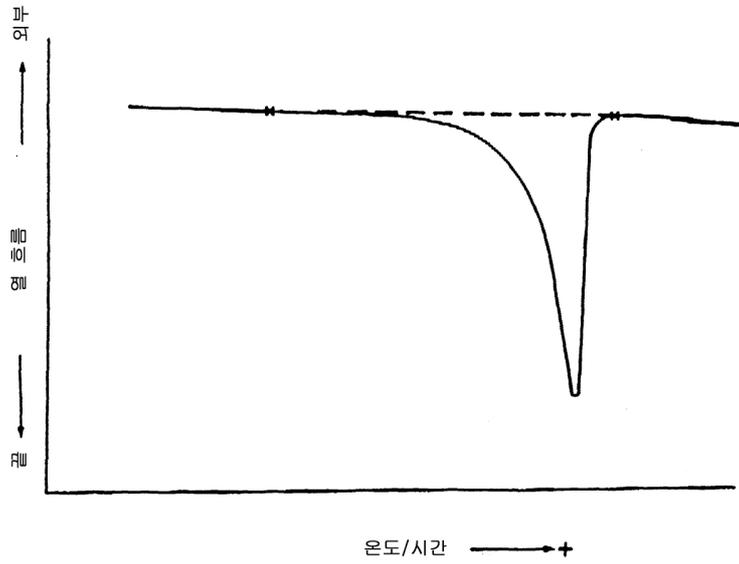


그림 1 - 용융 흡열을 위한 기준선 작도

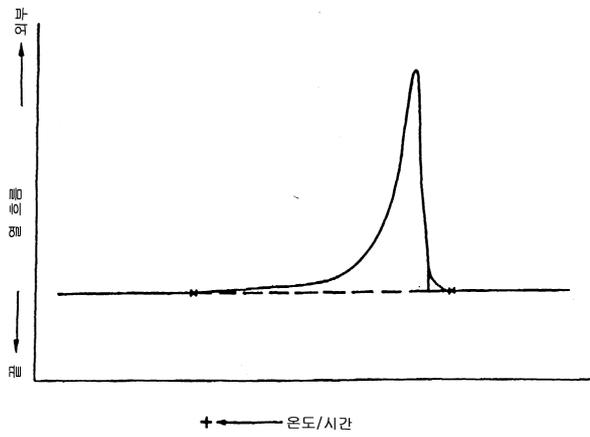


그림 2 - 결정화 흡열을 위한 기준선 작도

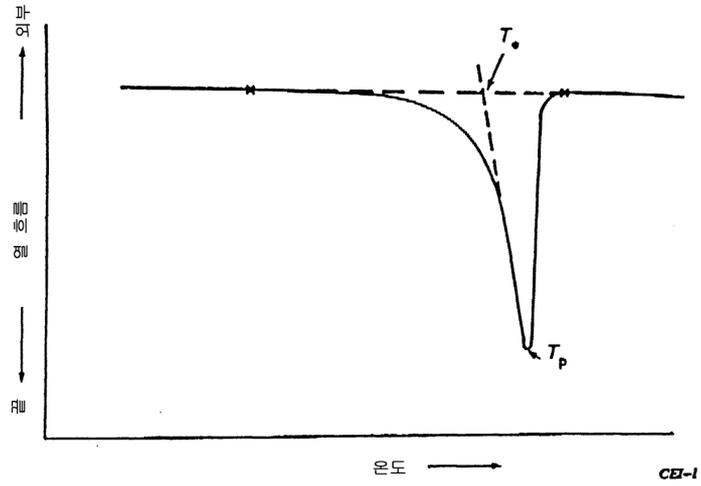


그림 3 - 용융 전이 온도

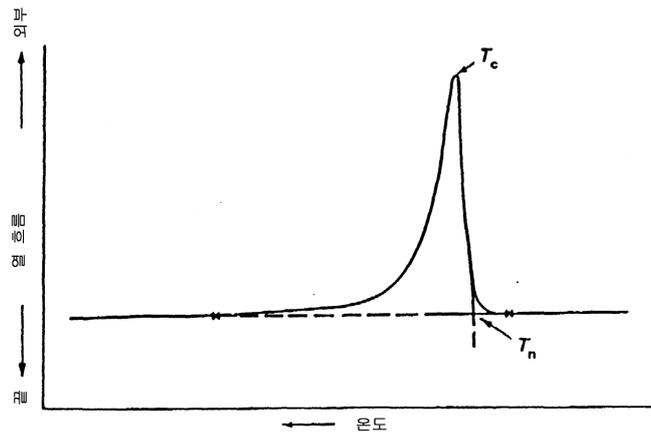


그림 4 - 결정화 전이 온도