

에폭시 수지의 전기적 열화현상에 따른 수명 예측

임장섭 문수경 민용기 김태성
(전남대학교 전기공학과)

Prediction of Lifetime according to AC Aging Phenomina in Epoxy Resin

Jang-Seob Lim, Su-Kyung Mun, Yong-Gee Min, Tae-Seoung Kim
(Chonnam National Univ, Electrical Engineering)

ABSTRACT

This paper presents prediction of insulation lifetime in stress. Especially, Epoxy resin, when it was subjected to different types of aging condition, produced to varieties of electrical properties and lifetime using infrared spectroscopy and breakdown test. The relationships between the structural and electrical changes of aged epoxy were investigated

I. 서론

최근 전기, 전자 산업의 발전에 의하여 전력계통의 초고압 송전이 요구 되었고, 따라서 절연재료의 소형화, 고신뢰성 및 고전계 절연특성이 뛰어난 절연재료의 개발과 응용기술이 필요하게 되었다.¹⁾

고전압 절연재료의 연구분야에서 신소재로 각광 받고 있는 에폭시 수지는 고강도, 치수 안정성, 내수성, 내약품성 및 전기 절연특성이 우수한 비정질의 합성고분자 수지이다.²⁾ 그러나 다른 유기고분자 재료와 같이 장시간 사용됨에 따라 전계, 열, 습도, 기계적인 충격 및 방사능 등의 원인으로 열화가 진행되며, 열화반응이 진행하면 고분자의 구조적인 변형을 유도하여 전기적 특성이 저하하게 된다. ²⁾

그러나 에폭시 수지는 비정질 고분자수지로 대단히 복잡한 격자 구조를 이루고 있기 때문에 열화에 의한 내부구조의 변화 및 가속열화실험을 시행하기 위한 열화요소들의 연구가 미진한 편이다. ³⁾

본 연구에서는 에폭시 수지가 절연체로서 장시간 사용될 때 발생하는 열화현상과 수명을 조사하기 위한 것으로 경화된 에폭시 수지를 교류전계 하에서 열화시켰으며, 전기적 특성을 관찰하기 위하여 절연내력의 변화를 고찰하고, 열화현상에서 유도되는 구조적인 변화를 해석하기 위하여 적외선 스펙트럼을 분석한 다

음, 이 결과를 화학반응 속도론에 의해서 데이터 처리를 하므로서 에폭시 수지의 열화과정에 영향을 미치는 열화요소 및 수명 예측을 연구하였다.

II. 이 론

1. 적외선 투과 스펙트럼 분석이론

화합물의 분자 구조는 흔히 기하학적 형태로 표현하지만, 각각의 결합은 진동 형태에 따라서 다른 에너지 준위의 운동을 하고 있으며, 또한 모든 결합은 각각의 고유한 진동 주파수를 가지고 있다.

적외선 밴드에 나타나는 피이크의 보정은 각각의 피이크를 기본 투과도(Background Transmission Value) T_0 와 최소 투과도(Minimum Transmission Value) T_m 의 계산에서 구한다. ⁴⁾

적외선 투과 스펙트럼은 (1) 식으로 흡수도를 계산하고, (2)식을 이용하여 보정한다.

$$R' = T_0 - T_m \quad (1)$$

$$R'' = R'(Sample) / R'(Standard) \quad (2)$$

R' 는 결합의 고유한 파수 또는 파장에서 흡수해 버린 적외선 량으로서 기본 투과도와 최소 투과도의 차에서 계산된다.

R'' 는 각 결합의 피이크 흡수도를 표준 피이크의 흡수도로 보정한 값이며, 이것은 시료의 두께에 따라서 피이크의 투과도가 다르게 나오기 때문이다. 표준 피이크로는 열화시에도 변화하지 않는 결합력이 강한 레디칼로 한다. ⁵⁾

2. 열화현상과 화학반응 속도론과의 관계

2-1. 열화진단 추정식

절연체의 전기적 열화는 지속적인 전계 내에서 나타나는 절연내력의 점차적인 감소로 정의할 수 있으며,

(3) 식은 수명에 관한 일반적인 실험식이다.

$$V^n \times t = C \quad (3)$$

(3) 식에서 V는 인가전압이고, t는 절연파괴에 이르는 시간 즉 절연체의 수명을 의미한다. 그리고 n과 C는 재료의 파라미터로 n은 열화차수 또는 수명계수이고 C는 열화상수이다.

실험적인 열화식인 (3) 식을 변형하면

$$V = C \frac{1/n}{t} \quad (4)$$

$$\frac{-1}{t} = \frac{n}{V} \frac{-1}{C} \quad (5)$$

(4), (5) 식을 연립수 있고, (4) 식을 미분하면 (6) 식이 된다.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{n} C \frac{1/n}{t} \frac{-1/n}{t} \quad (6)$$

(6)식에 (4), (5) 식을 대입하면

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{n C} V^{n+1} \quad (7)$$

(7) 식이 된다. (1/nC)을 임의의 상수 K 라고 하면

(7) 식은 (8)식으로 간략화한 형태가 되고,

$$\frac{dV}{dt} = K V^{n+1} \quad (8)$$

일정 전압하에서 절연재료의 내력을 측정하여, 더욱 일반적인 형태로 표현하면 (9) 식으로 표현된다.

$$\frac{dS}{dt} = K S^{n+1} \quad (9)$$

(9) 식에서 S는 절연내력이고 t는 절연체의 열화 시간을 의미하고 있으며, n+1은 열화반응 차수이다.

(9) 식은 화학반응 속도론의 미분방정식이며, 열화 반응의 기초적인 방정식이다. (9) 식을 적분한 결과는 (10) 식과 같다.

$$\frac{S}{S_0} = (1 + nK S_0 t)^{-1/n} \quad (10)$$

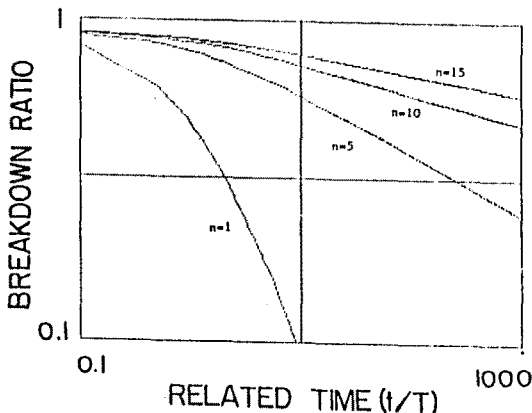


Fig. 1. Life Characteristics for Constant Voltage Test in Bilogarithmic coordinates

S_0 는 열화되지 않은 절연체의 절연내력으로 적분시 초기값에서 정의 되어 있다.

(10) 식에서 시간에 관련된 모든 상수를 $nK S_0 t = T$ 로 변화하면 (11) 식과 같이 되고, 이 식은 절연체의 열화방정식이라고 한다.

$$\frac{S}{S_0} = (1 + t/T)^{-1/n} \quad (11)$$

(11) 식에서는 수명계수가 물수록 우수한 절연체 임을 알 수 있다.

(11) 식을 이용한 실제적인 응용을 위해서는 양변에 로그값을 취하여 (12) 식으로 변화시켜야 한다.

$$\log \frac{S}{S_0} = -\frac{1}{n} \log \left(1 + \frac{t}{T} \right) \quad (12)$$

(12) 식과 같이 절연내력을 시간에 대한 대수 좌표로 표시하면, 기울기가 $-(1/n)$ 인 직선적인 변화를 한다. 그러나 초기에는 절연내력의 비가 일정하 영역이 존재한다. (12) 식의 대수좌표는 절연내력의 비와 상대 시간 좌표로 Fig.1과 같다.

절연내력과 시간에 대한 대수좌표에서 $t=T$ 일때부터 곡선의 기울기가 $-(1/n)$ 인 선형적인 부분으로 표현되며, 이러한 그래프의 기울기로 수명계수 n을 구할수 있다. 절연체의 열화시간 상수와 절연내력을 조사하면 수명을 예측할 수 있다.

III. 실험 방법

1-1 시료의 제작

실험에 사용된 에폭시 수지는 DGEBA 계열의 에폭시 수지이고 경화제로는 산무수물의 일종인 MNA를 사용하였다. 에폭시 수지의 경화시간을 단축하기 위하여 경화촉진제로 3급아민인 BDMA를 첨가하였다.

에폭시와 MNA는 극도화학의 YD-128과 KBH-1085를 사용하였으며, YD-128 : KBH-1085의 배합비는 당량비로 에폭시:MNA를 100:85로 하였고, 경화시간의 단축을 위하여 경화촉진제 BDMA는 에폭시 중량의 3 [%]를 첨가하였다.

에폭시 수지의 경화조건은 120 [°C]에서 2 시간 전경화 시켰고, 150 [°C]에서 1 시간 후경화 시켰다. 경화시킨 후에는 정온 건조기 내에서 12 시간 이상 방치하여 서냉 시켰다.

1-2. 열화 조건

에폭시 수지는 14×14×2 [mm]의 평판으로 제작되었고, 전극의 구성은 시료 전반에 걸쳐 일정한 전계가 이루어지기 위하여 평판-평판의 구조로 하였다. 이때 사용된 전극은 직경이 8 [cm]인 황동원판으로서 전극의 모서리에서 발생할 수 있는 극부적인 불평등 전계와 연면방전을 줄이기 위해서 5 [mm]의 곡면처리를 하

었다.

열화 조건은 28,25 및 20 [KV]에서 임의로 정하였으며 Table.1와 같다.

Table. Aging Condition and Time
(a) Test Voltage : 28 [KV]

Aging time [Min]					
Sign	Aging Time	Sign	Aging Time	Sign	Aging Time
A-1	0	A-5	2 4	A-9	1 4 4
A-2	4	A-6	4 5	A-10	1 9 2
A-3	8	A-7	9 0	A-11	2 4 0
A-4	1 6	A-8	1 8 0	A-12	2 8 8

(b) Test Voltage : 25 [KV]

Aging time [Hour]					
Sign	Aging Time	Sign	Aging Time	Sign	Aging Time
B-1	0	B-5	3	B-9	4 8
B-2	0.5	B-6	6	B-10	6 0
B-3	1	B-7	1 2	B-11	7 2
B-4	2	B-8	2 4	B-12	9 6

(c) Test Voltage : 20 [KV]

Aging time [Hour]					
Sign	Aging Time	Sign	Aging Time	Sign	Aging Time
C-1	0	C-5	2 4	C-9	3 6 0
C-2	4	C-6	4 6	C-10	4 5 0
C-3	8	C-7	9 0	C-11	5 4 0
C-4	1 6	C-8	1 8 0	C-12	7 4 0

2. 시료의 특성분석

열화된 시료의 구조적인 변화와 절연내력과의 연관성을 조사하기 위하여 적외선 투과 스펙트럼과 절연내력을 조사하였다.

제작된 에폭시 수지의 적외선 측정용 시료는 적외선 분석을 위하여 연마제를 사용하여 순차적으로 연마되었으며, 화학적 처리를 통하여 시료 내의 수분을 제거하였다.

에폭시 수지의 절연파괴 전압을 조사하기 위하여, 열화된 각각의 시료를 곡률반경이 5 [mm]인 트리용침 (トリ-インゴバリ, オグラ寶石精機工業株式会社, X-25 3-4, JAPAN)을 이용하여, 침-평판의 불평등 전계 하에서 승압속도 500 [Volt/sec]의 교류(60 [Hz])로 절연유 내에서 절연파괴 실험하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 열화현상의 고찰

1-1. 적외선 스펙트럼 분석

에폭시 수지의 전기적 열화현상에 따른 구조적인 변

형을 규명하기 위해서 각각의 열화조건에 대해서 적외선 투과스펙트럼을 조사한 후 피이크 보정치를 Table. 2에 작성하였다.

A-1, B-1, C-1의 시료는 최초로 제작된 에폭시 수지의 적외선 피이크 보정치이며 이것을 토대로 각각의 열화상태를 비교하였다.

열화가 진행되면 에폭시 링의 피이크 보정치가 증가하고 메틸의 보정치는 감소하는데 이것은 개환되었던 에폭시가 고전계로 인하여 에폭시 링을 점차적으로 재형성 시킴을 알 수 있으며, 에폭시 링의 형성으로 메틸의 보정치는 감소하게 된다.

적외선 스펙트럼 파수 1850 [Cm-1]의 무수물은 거의 변화를 보이지 않았고 이것은 무수물이 다른 반응기와도 결합되어 있음을 알 수 있고, 이 결과는 열화과정 수지가 한번 경화되면 다시 본래의 구조로 복귀하지 못하기 때문이다. 이런 변형의 진행으로 1740 [Cm-1]의 에스테르의 흡수도가 증가하는데, 여기에서 에폭시 링과 MNA의 결합이 끊어지고 있는 것을 알 수 있다.

에폭시 수지는 코로나 열로 인하여 변성 메틸이 성장하는데 이것은 고온에서의 경화상태를 연구한 L.C.C han의 연구와 일치한다.

열화 초기영역에서는 전체적인 변화와 반대적인 특성이 나타나는데 이것은 내부 활성에너지로 인한 미반응 물질의 재결합이라고 생각되는데, 그 이유는 에폭시 수지의 완전경화가 불가능하기 때문에 미반응 물질이 존재하기 때문이다.

1-2. 절연 파괴전압 분석

지속적인 전계 하에서 절연체는 특성이 점차적으로 감소하게 되는데 이때의 감소하는 정도는 절연체를 장시간 사용하는 경우의 신뢰도를 잴수 있는 영역을 제시하는데 중요한 특성이며, 궁극적으로는 재료의 수명을 측정하기 위한 자료이다.

열화시간에 따라서 변화하는 절연내력은 점차적으로 감소하였고, 열화 초기에는 일시적인 절연파괴전압의 상승이 일어났다. 이것은 고전계 하에서 절연체가 일시적으로 이온경화 또는 전계경화되는 영역이 존재하는 것을 보여주고 있다.

2. 화학반응 속도론을 통한 수명 예측

2-1. 열화시간 상수의 고찰

절연체의 수명예측 및 열화현상은 절연특성이 저하되는 영역을 고찰하기 위하여 화학반응 속도론을 도입하였고, 화학반응속도론에서 유도된 (15) 식의 시간에 대한 상수들 (nKsont)을 하나의 요소 (T)로 변화하였다. Fig. 1과 같이 $t / T < 1$ 영역에서는 절연내력의 변화가 일정한 형태로 진행한 것을 적외선 스펙트럼과 절연내력의 고찰에서 열화시간 상수를 얻었다.

실험에서 열화시간 상수는 28 [KV]에서 7 [Min], 25 [KV]에서 1 [Hour], 20 [KV]에서 8 [Hour] 임을 알

수 있고, 이 결과를 열화시간 상수 T로 치환하여 시간의 좌표로 하였다.

2-2. 수명 계수의 측정 결과

수명계수를 조사하기 위해서 전단계 고찰로는 열화 시간 상수를 판단해야 하는데 이 판단은 적외선 스펙트럼과 절연내력으로 하였다.

Fig. 2는 열화시간 상수를 상대시간 좌표의 기준으로 하였다. 각 조건별로 열화시킨 재료를 열화영역 내 (t/T)에서 관찰한 값이다. 수명계수는 (12) 식에서 -1/n의 형태로 진행하므로 기울기를 구하여 계산하였다. 추출된 데이터에서 오차가 큰 데이터를 제거한 후에 계산된 수명계수는 약 12.8로 얻어졌다.

2-3. 수명 예측

지속적인 스트레스로 인하여 전기적 특성이 저하되면 결국에는 절연파괴가 일어나는데 이때까지의 시간을 절연체의 수명이라고 한다.

본 실험에서 28,25 및 20 [KV]의 열화과정들은 동일한 열화 조건 하에서 근사한 열화단계를 거치며, 에폭시 수지의 수명계수가 12.8 이므로 (11) 식은 (13) 식으로 변환가능하다.

절연파괴전압의 고찰에서 동일한 열화조건 하에서는 비슷한 열화단계를 거치므로, 가속실험에서 임의의 인가전압을 M1 이라고하고 그 때의수명을 L1 이라고 한다. 본 연구에서 고찰한 에폭시 수지의 수명은 수명계수를 이용하여 예측된다.

(3) 식의 변형에서 아래와 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$L2 \approx L1 \left[\frac{M1}{M2} \right]^{12.8} \quad (13)$$

(13) 식에서 M2, L2는 스트레스와 예측되는 수명이다.

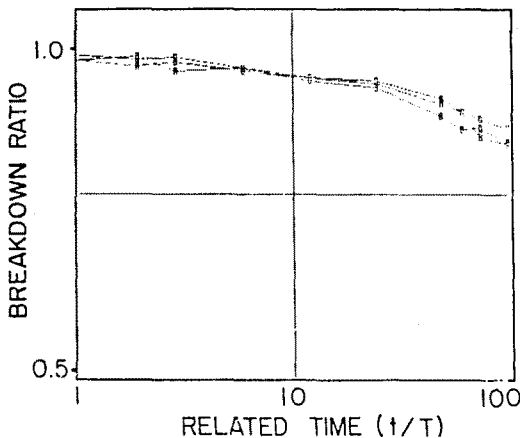


Fig. 2 Life Characteristics in Bilogarithmic coordinates

V. 결 론

본 논문에서는 에폭시 수지의 열화현상을 규명하고 수명을 예측하기 위해서 열화조건과 열화시간을 변화시키면서 적외선 스펙트럼과 절연내력을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 적외선 분석에서 열화가 진행되면서 개환된 에폭시링과 MNA의 결합이 열화로 인하여 파괴되고, 에스테르의 흡수도가 증가하며, 변성메틸의 성장하는 반응을 한다.
2. 열화 초기에는 시료의 미반응 물질이 고전계로 인하여 재결합 한다. 특히 에폭시링과 메틸사이에서 반응이 일어나고 있었다. 미반응 물질의 재결합으로 절연내력도 일시적으로 증가하였다.
3. 열화시간 상수는 적외선 스펙트럼과 절연내력의 결과에서 열화조건 28,25 및 20 [KV]에서 7 [Min], 1 [Hour], 8 [Hour]이었다.
4. 에폭시 수지의 수명계수는 결과 3의 열화시간 상수를 이용한 상대시간 좌표에서 오차의 범위를 줄인 후 계산한 결과 12.8이다.
5. 측정전압을 M1, 수명을 L1 이라고 하면 에폭시 수지의 수명(L2)은 아래와 같다.

$$L2 \approx L1 \left[\frac{M1}{M2} \right]^{12.8} \quad (18)$$

M2는 예측하고자 하는 열화조건.

이상의 결과에서 에폭시 수지의 열화현상을 규명하고 적절한 수명을 가속실험을 통하여 예측할 수 있는 방법을 제시하였으나, 넓은 범위의 예측을 할 경우 오차보정식과 고주파 가속실험에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. M. Ieda, "Recent Forty-Year Activity in Electrical Insulation in Japan", IEEE Trans. Vol. EI-21, 1986, pp.823-830.
2. S. Grzybowski, " Aging of Polyethylene for Cable Insulation", IEEE Trans. Vol. EI-22, 1987, p.729-734.
3. E. Brancato, "Insulating Aging a Historical and Critical Review", IEEE Trans. Vol. EI-13, 1978, p.308-317.
4. D. L. Pavia, "Introduction to Spectroscopy : A Guide for Students of Organic Chemistry", 1979, pp.13-27.
5. 김태성, "경화계 배합비에 따른 Epoxy 수지의 전기 절연특성", 전남대 공업기술연구지, 제28권, 1986, pp.119-128.