

Alumina Filler가 충전된 에폭시 硬化物의 變色이 電氣的 特性에 미치는 影響

The Effect of Discoloration on the Electrical Properties of Alumina Filled Epoxy

*

한기만. 김동욱. 오무원. 권혁삼. 김영성 금성전선 (주) 연구소
(K.M Hahn, D.W Kim, M.W Oh, H.S Kweon, Y.S Kim) (GoldStar Cable Co. Research Institute)

Abstract

This Paper studies on thermal oxidation of alumina filled epoxy network polymer used in Extra-High voltage application. The thermal oxidation of surface has investigated by yellow index variation and various electrical properties which are surface resistivity, tracking resistance and AC dielectric strength are estimated by yellow index.

1. 序論

에폭시 재료는 우수한 電氣的, 機械的 特性으로 인하여 電氣器機의 主要絶緣材料로 저전압에서 고전압에 이르기까지 널리 사용되고 있다. 그러나, 에폭시 재료가 屋外 露出 또는 기타 環境汚染原에 의해 劣化되게될때 전기적, 기계적 특성이 저하하여 耐構性에 문제를 일으키게 된다.

이러한 劣化要因 중에서 Alumina Filler를 사용한 Epoxy 재료의 경우 熱的 酸化를 받게 되면 表面이 劣化하여 色彩가 변화되는 현상이 발생한다. 따라서 본 연구는 에폭시 재료가 熱的 要素에 의해 表面酸化 될 때 色彩變化가 일어나는 점을 착안하여, 이것이 재료의 電氣的 特性 變化에 어떠한 영향을 끼치는가를 검토한 것의 보고이다. 電氣的 특성과의 검토로는 내트래킹성, 表面抵抗率 그리고 AC 破壞特性을 시험하였다.

2. 實驗

2.1 試料의 제작

試料의 재료로는 Bisphenol A 계 Epoxy 樹脂인 CT-200 과 Alumina Filler 그리고 硬化劑로 PA 와 THPA 의 溶融混合物인 HT-903 을 사용하였고 色彩變化, 表面抵抗 및 내트래킹성 시험시료로는 두께 3mm, 직경 90mm 인 Disk 상의 시편을 제작하여 이용하였다. 경화조건은 100°C x 5hr, 120°C x 7hr, 140°C x 20hr로 충분한 硬化반응이 일어나게 하였 그리고 AC 破壞 試驗을 위한 시료는 表面의 色彩變化가 시료전체의 劣化에 영향을 끼치게 하기 위하여 Bar Coating Instrument 를 사용해서 두께 300 μ m 정도의 Film상으로 제작하였다.

2.2 시료의 露出 劣化 방법

상기와 같이 제작되어진 시료들을 熱風 Oven 에

넣고, 130℃에서 12hr 간격으로 60 hr까지 表面의 色彩變化가 일어나도록 露出, 熱劣化시켰다.

2.3 實驗方法

2.3.1 色彩變化度 측정방법

ASTM D 1925(Yellowness Index Of Plastics)에 따라 Color Computer인 ACS 2000을 사용하여 Yellow Index를 측정하였다.

2.3.2 表面抵抗率 측정방법

시료의 表面抵抗率 측정시 전극은 TEITEX Type 2914를, 측정기로는 ANDO VMG-1000을 이용하여 상온과 90℃ 분위기에서 表面抵抗率을 측정하였다.

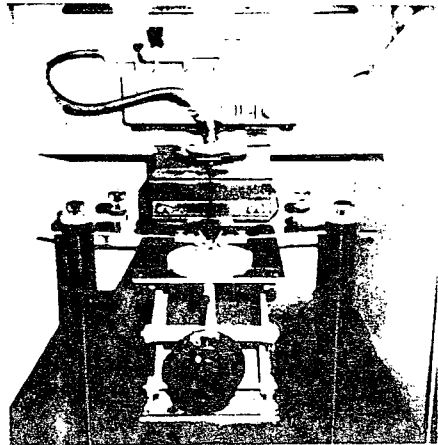
2.3.3 내트래킹성 시험

내트래킹 시험방법은 여러가지로 현재까지 제안되어 활용되고 있는데, 본 연구에서는 ASTM D3638에 의한 시험법을 채택하였다. 시험용액은 증류수에 NH₄Cl을 용해시켜 농도 0.1%로 하고, 시험용액의 抵抗率은 385±5 Ω.cm (24℃)로 하였다. 이 시험용액을 시료전극 양단간에 30초 간격으로 積下시켜 50방울 전후의 Tracking전압을 측정, 상대트래킹 지수 (CTI)를 평가하였다. 이때 사용된 설비는 Beckman社 DT-1 이고, 그때의 전극상태는 (그림 -1) 과 같다.

2.3.4 AC 破壞 試驗

열적 酸化된 시료의 表面 劣化 정도가 직접적으로 耐絶緣 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 시료를 Silicone Oil중에 넣고, 1/2 inch Ball 전극을 이용하여 破壞試驗을 실시하였다.

이때 인가방법은 단시간법으로 전압 인가속도는 500 V/sec 이다.



(그림-1) 내트래킹성 시험설비 및 전극계

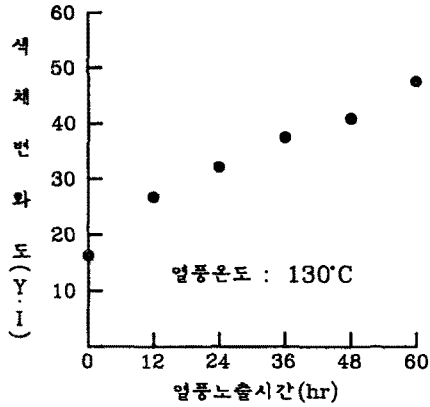
3. 시험결과 및 고찰

3.1 表面 熱劣화와 變色

백색의 무기 충전재인 Alumina 가 함유된 Epoxy 硬化物은 정상 硬化條件에 의해 硬化 되면 백색에 가까운 色彩를 띠게 된다. 이러한 Epoxy 硬化物을 熱風 Oven내에서 추가로 劣化를 시키게 되면 硬化物 表面 色彩의 황색이 증가하는 變色이 일어난다.

일반적으로 有機化合物이 色彩를 띠기 위해서는 그 구조에 發色을 할 수 있는 發色團을 가져야 하는데 이러한 發色團들이 가시광선 영역에서 吸收 스펙트럼을 갖게 되어 화합물이 色彩를 띠게 된다. 이러한 發色團은 반드시 不飽和 이중결합을 갖는다는 것이 O.N. Witt 이론으로, 그 종류에는 C=O, C=C, C=NH, N=N, N=O 등이 있다.

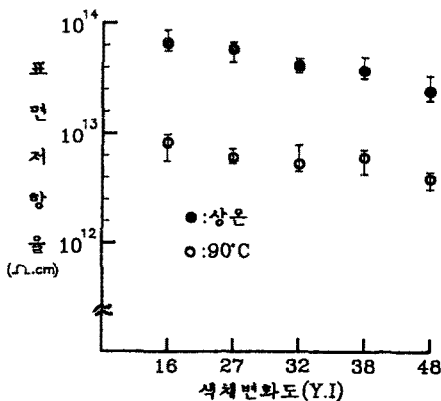
정상가교된 Alumina Filled Epoxy 硬化物은 그 구조내에 不飽和 이중결합을 갖지 않기 때문에 백색의 色彩를 띠고 있다가, 열과 산소에 의해 酸化 되면 그 구조내에 發色을 하는 C=O, C=C 결합이 증가되어 점점 변색되어가는 현상을 나타나게 된다. 따라서 熱的 酸化시 그 변색정도를 수치화한 것이 色彩變化度 (Yellow Index ; Y.I)로, 그 측정안 결과는 (그림-2) 와 같다.



(그림-2) 열풍노출시간에 따른 색채변화도 (Y.I.)

3.2 表面色彩變化와 表面抵抗率

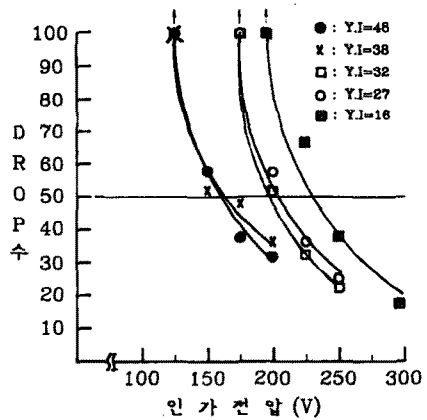
재료의 表面이 熱的要素에 의해 劣化를 받게 되면, 重量이 變化되고, 또한 재료 구조가 變化하여 表面抵抗의 變化가 일어난다. 이는 절연성이 우수한 Epoxy 구조 Chain 이 變色이 되는 과정에서 끊어져 그 기능이 약화되는 것으로 판단된다. 따라서, 이때의 表面色彩變化에 따른 表面抵抗의 특성을 시험한 결과가 (그림-3)으로, 變色の 정도가 높아지면서 상온 및 고온에서 똑같이 表面抵抗率이 저하되는 것을 알 수가 있다.



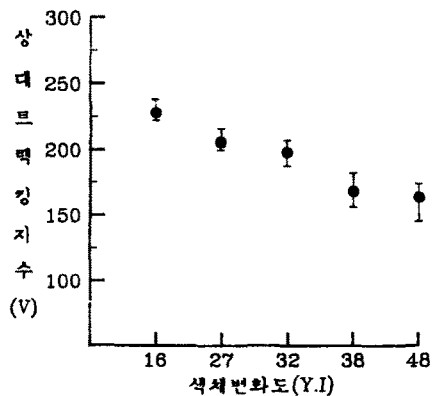
(그림-3) 색채변화에 따른 표면저항률의 변화

3.3 表面色彩變化와 내트래킹성

예측시 수지 表面의 電氣的 劣化 대부분이 表面에 汚染原이 부착될때, 그 곳에 탄화 도전료가 형성되는 트래킹으로 파괴가 주로 일어난다. 表面이 劣化되어 色彩의 變化가 일어나면 表面抵抗이 저하되는 것으로 보아 트래킹 저항성도 저하할 것으로 예상된다. 각각의 色彩變化度別에 따른 시험 결과는 (그림-4)와 같고 Drop 수가 100 회 이상인 경우는 ↑으로 표시하였다. Drop 수가 50 인 경우의 전압값을 상대트래킹 지수 (CTI) 로 하여 色彩변화와 CTI의 相關關係를 정리한 결과가 (그림-5)이다.



(그림-4) 색채변화별에 따른 트래킹 특성

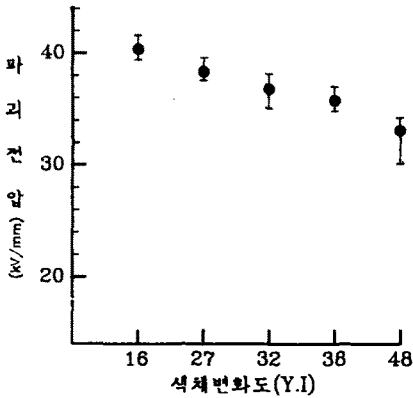


(그림-5) 색채변화에 따른 CTI 지수

위의 결과를 볼때 내트래킹성도 色彩變化가 커짐에 따라 저하함을 알 수있다. 따라서 Alumina Filled Epoxy 硬化物の 熱的酸化의 방지대책이 중요함을 알 수가 있다.

3.4 表面 色彩變化와 AC 破壞 特性

熱的酸化가 많이 될 수록 AC 破壞電壓値가 저하되는 것을 (그림-6)과 같은 결과로 확인하였다.



(그림-6) 색채변화에 따른 AC 파괴특성

4. 結 論

정상 조건하에서 硬化된 Alumina Filled Epoxy 硬化物の 表面이 露出되어 熱劣化로 酸化되면 표면조직의 화학구조가 변하게 되어 變色이 일어나며 또한 表面抵抗率의 저하를 가져오게 된다. 이러한 表面抵抗의 저하가 있게되면 汚染原에 의해 오염시 트래킹도 쉽게 일어나고 절연특성도 저하되는 것을 알 수가 있다. 따라서 硬化된 Epoxy 재료의 表面酸化가 고압이 걸리는 절연구조물에 중요한 요소가 되고, Epoxy 절연구조물의 물리화학적 劣化診斷 요소의 하나로 色彩變化를 數値化해 이 色彩變化와 제반 電氣的 특성과의 相關關係를

把握, 診斷시 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

금후의 과제로는 여러가지 주변 雰圍氣別에 따른 熱酸化정도와 그 때의 色彩變化에 따른 표면 재료의 구조의 변화추이를 FT-IR, SEM 등의 분석법을 이용하여 把握하는 연구를 진행코자 한다.

5. REFERENCE

- 1) 絶緣材料의 熱劣化における 色彩變化 ; 川原 勝茂, 電氣學會 全國大會, No. 252, 1986.4
- 2) Degradation of Epoxy Polymers - Mechanism of Thermal Degradation of Bisphenol - A Diglycidyl Ether; Polymer Degradation and Stability, 13 (1985)
- 3) Oxidative Skeleton Breaking in Epoxy-Amine Networks ; V. BELLENGER and J. VERDU
- 4) 霧でぬれた 有機絶緣材料表面の トランッキング 破壞 ; 西田 眞 外, 電氣學會 54 - A16