

DGEBA/MDA/GN 계에서 AC 트링열화의 온도의존성

Temperature Dependence of AC Treeing Deterioration in DGEBA/MDA/GN System

안현수
심미자*
박수길**
김상욱

서울시립대학교 화학공학과
서울시립대학교 생명과학과
충북대학교 공업화학과
서울시립대학교 화학공학과

Hyun-Soo An
Mi-Ja Shim*
Soo-Gil Park**
Sang-Wook Kim

Dept. of Chemical Engineering Seoul City Univ.
Dept. of Life Science Seoul City Univ.
Dept. of Industrial Chemical Engineering Chungbuk Univ.
Dept. of Chemical Eng. Seoul City Univ.

ABSTRACT

Treeing deterioration which is one of the main cause of breakdown in insulating materials is affected by temperature, applied voltage and frequency. In this study, GN was introduced to improve impact strength of DGEBA/MDA system and the temperature dependence of AC treeing deterioration in this system was investigated. Dielectric breakdown strength decreased with the increment of temperature. As temperature increased, the growth rate of tree increased.

1. 서론

산업이 급속하게 발달함에 따라 전기의 수요는 날로 증가하고 있으며, 전기·전자재료는 소형경량화, 대용량화, 고전압화 및 다양화 추세에 있다. 이에 따라 절연재료에 요구되어지는 성질도 더욱 고성능화 되면서 물성이 뒷받침되는 절연설계가 요구되어지고 있으며 절연재료에 대한 관심이 매우 증가하고 있다[1,2]. 절연재중 고분자 재료는 공유결합을 골격으로 하는 분자의 기초적인 성질로 인해 자유전자를 방출할 가능성이 매우 희박하기 때문에 전도성이 매우 낮다. 또한 일반적으로 값이 비싸지 않고 성형성이 매

우 우수하며 화학적 방법 및 물리적 방법에 의해 첨가제를 도입함으로써 전기적 성질을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있기 때문에 전기·전자 산업에서 널리 사용되고 있다. 그중에서도 에폭시 수지는 기계적인 성질 및 절연성 등 제반 물성이 우수하기 때문에 절연케이스 커버, 콘덴서, 반도체 소자 등의 형태로 널리 사용되고 있다. 그러나 이러한 고분자 절연재료는 장시간 사용하게 되면 각종 응력의 복합작용에 의하여 결합 부분으로부터 열화가 서서히 진행되고, 트리 형태의 국부 방전로가 성장하여 절연파괴된다[1-6].

한편 대부분의 고전압용 전기 기기는 상온보다 높은 고온에서 사용되고 있다. 그런데 온도의 변화는 절연재료의 전기 화학적 조성 변화에 영향을 미칠 수 있고, 전기 트리 성장에도 많은 영향을 미치게 되므로 트링에 의한 열화의 온도의존성에 대하여 연구하는 것은 절연특성이 우수한 절연설계에 있어서 중요하다[3].

본 연구에서는 사슬연장제 GN을 첨가하여 기존 에폭시 수지의 내충격성을 크게 향상시킨 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4,4'-methylene dianiline(MDA)/glutaro nitrile(GN) 계의 전기 트리 성장과 절연파괴 특성에 대한 온도의존성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

실험에 사용한 에폭시 수지는 Epon 828의 비스페놀 A계 에폭시 수지로 당량(EEW)과 분자량은 각각 185, 385이다. 경화제는 내열성이 우수한 aromatic amine 계로서 MDA를 사용하였으며 DGEBA와의 양론비는 26 phr(parts per one hundred resin by weight)이다. MDA의 아민기와 반응을 하여 주사슬의 길이를 연장시켜 내충격성을 향상시키기 위해 반응성 첨가제로서 GN을 사용하였다.

2.2. 실험방법

선단곡률반경이 5 μm 이고 길이가 7 cm 인 침전극을 평판 전극의 거리와 1 mm가 되게 물드에 삽입시켜 고정시킨 후 반응물, DGEBA/MDA/GN(10 phr)을 혼합하여 주입시켰다. 너무 급격히 겔화 반응이 진행되면 분자들의 회전 및 전이의 자유도가 작아지기 때문에 주변 분자와 결합하는 기회가 줄어들게 되어 branch network가 2차 구조화되지 않는다[2]. 따라서 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1.5시간 동안 1차 경화시킨 뒤, 확산제한된 반응을 진행시키기 위해 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 후기 경화시켰다. 경화된 시편을 냉각시 금속침전극과 에폭시 수지의 열팽창 계수 차이로 인한 보이드의 생성을 최소화하기 위하여 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 실온까지 서냉하였다. 평판 전극으로는 알루미늄 박막을 시편하단에 부착하여 리드선을 연결하였다[1-7]. 그리고 다양한 온도에서 500 V/sec의 승압속도로 전압을 인가하여 절연파괴 특성을 고찰하였으며, 일정전압하에서 트리의 진전 특성도 고찰하였다. 그리고 고전압 인가시 연면 방전을 방지하기 위해 실리콘 오일내에서 유중 파괴 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

교류전압을 500 V/sec의 승압속도로 에폭시 수지계에 인가시 온도에 따른 절연파괴 강도를 Fig. 1에 나타내었다. 이때 곡선은 각 온도에서의 평균치를 나타내었다.

절연파괴강도는 온도가 증가함에 따라 서서히 감소하였으나 열변형 온도(HDT) 부근에서 감소 현상이 뚜렷해지기 시작했으며 유리 전이온도

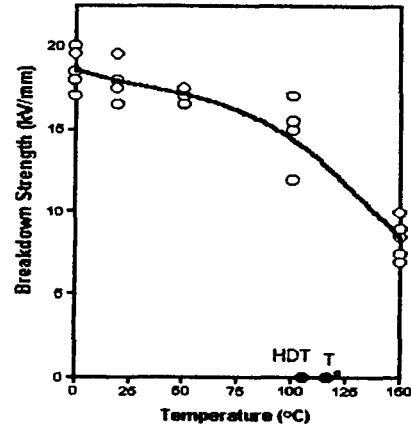


Fig. 1. Temperature dependence of dielectric breakdown strength in DGEBA/MDA/GN(10 phr) system.

(T_g)를 중심으로 급격히 감소하고 있다. 이 결과는 온도가 증가함에 따라 분자구조 사슬의 운동이 용이해지기 때문에 침 선단에서 주입된 전자가 깊숙히 트랩되어 공간전하 영역을 넓게 형성함으로써 전계가 완화되어 트리개시 전압이 낮아지고 또한, 트리 진전속도가 급격히 증가하여 절연파괴가 빨리 발생하는 것으로 생각된다. 특히, 유리 전이온도 이상에서 절연파괴 강도가 급격히 낮아지는 것은 분자상의 segment가 마이크로 브라운운동을 개시하는 유리 전이온도의 이론적 고찰과 일치하고 있다[2,5]. 따라서 유리 전이온도 부근에서는 열적과정이 절연파괴에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 15 kV의 일정 전압을 인가시 인가 시간에 따른 트리 진전 속도를 나타내었다. 여기서 침선단으로부터 평판 전극방향으로 성장한 트리의 최대 길이를 트리길이로 하고 수직방향으로 성장한 트리길이를 트리폭이라 할 때, 관찰된 트리는 10초까지는 급격히 성장하였으나 10초 이후 트리의 폭은 성장이 포화되었으며 트리길이의 성장이 둔화되었다. 그리고 40초 이후에는 트리길이의 성장은 급격히 증가하여 약 43초 부근에서 절연파괴되었다. 트리는 초기에 가지가 성장하여 폭이 넓어졌으나 점차로 평판전

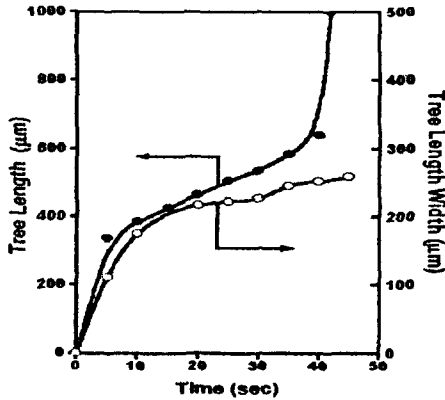


Fig. 2. Tree length and its width as a function of voltage applying time under 15kV at 25°C.

극 방향으로 성장하기 때문에 트리의 폭은 포화 현상을 나타내었다. 그리고 트리길이는 초기에 침선단에 강화된 불평등 전계로 인하여 재료가 쉽게 열화되어 트리가 빨리 성장였다. 그러나 시간이 경과됨에 따라 가지트리가 많이 성장하면서 트리길이의 성장은 둔화되었다. 40초 이후에는 성장된 트리의 내벽이 탄화된 전도성 물질로 채워지게 되며, 트리 선단은 침전극과 동일하게 높은 불평등 전계를 형성함으로써 트리의 성장 속도는 급속히 증가하여 절연파괴된 것으로 사료된다[7-9].

Fig. 3은 100°C에서 10 KV의 전압을 에폭시 수지계에 인가시 트리 진전 특성을 나타내었다. 63초에서 절연파괴되었으며 트리의 진전 형태는 Fig. 2 와 같이 트리길이는 S자 형태의 모양을 나타내며 성장하였으며 트리의 폭은 증가하다가 점차로 포화되는 현상을 나타내었다.

Fig. 4는 100°C와 25°C에서 10 kV 하에서 인가 시간에 따른 트리의 진전 특성을 나타내었다. 100°C와 25°C에서 각각 143초와 63초에서 절연파괴되었으며 125°C에서는 약 10초 부근에서 절연파괴되었다. 또한 온도가 증가함에 따라 트리성장이 둔화되는 시간도 감소하였다. 따라서 온도가 증가할수록 절연파괴에 이르는 시간이 감소하였으며, 특히 유리 전이온도 이상에서

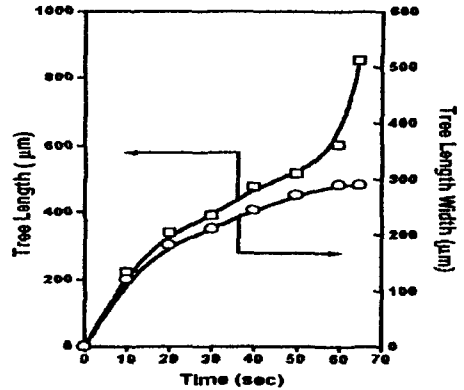


Fig. 3. Tree length and its width as a function of voltage applying time under 10 kV at 100°C.

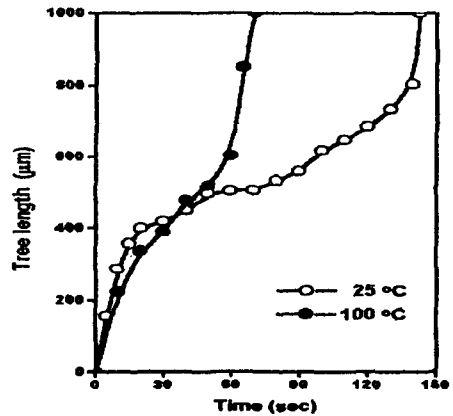
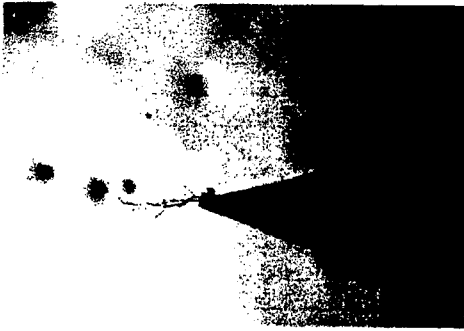


Fig. 4. Tree length as a function of voltage applying time under 10 kV at different temperatures.

는 절연파괴가 매우 빨리 발생하였다.

Fig. 5는 12.5 kV의 전압하에서 10초동안 25°C와 100°C에서의 트리 형상을 나타내었다. 25°C에서는 가지트리가 적으며 밀집되어 트리가 성장하고 있으나, 100°C에서 트리는 넓게 분포되어 형상이 복잡해졌으며, 트리길이는 25°C일 때 보다 길다. 이 결과는 고온에서 넓게 형성된 공간 전하 때문에 트리가 넓게 성장하고 있으며 트리



(a) 25°C



(b) 100°C

Fig. 5. Phenomena of tree under 12.5 kV for 10 sec at different temperatures.

의 전전속도도 증가함을 나타내고 있다.

4. 결론

내충격성을 향상시킨 에폭시수지계에서 교류 전압하에서 트링열화의 온도의존성을 고찰하였다.

1. 일정승압속도하에서 전압을 인가할 때 절연 파괴 강도는 온도가 증가함에 따라 서서히 감소

하였으나, 온도(HDT) 부근에서 감소 현상이 뚜렷해지기 시작했으며 유리 전이온도(T_g)를 중심으로 급격히 감소하였다.

2. 온도가 증가함에 따라 트리의 성장속도는 증가하였으며 트리의 형상은 복잡해졌다.

참고문헌

1. Y.S. Cho, M.J. Shim and S.W. Kim, J. Kor. Ind. and Eng. Chem., 6, 707(1995).
2. Y.S. Cho, M.J. Shim and S.W. Kim, *ibid.*, 6, 937(1995).
3. Y.S. Cho, M.J. Shim and S.W. Kim, *ibid.*, 6, 740(1995).
4. H.S. An, M.J. Shim and S.W. Kim, 96' 대한전기학회 하계학술대회 논문집, 1585(1996).
5. 田中良平, "材料利用ハンドブック", 420, 日刊工業新聞社(1983).
6. C.A. Harper and R.M. Sampson, "Electronic materials & process handbook", 2nd, 139, McGraw-Hill, New-York(1993).
7. M. Ieda, IEEE Trans. on Electr. Insul., EI-15, 206(1980).
8. K. Nakanishi and S. Hirabayashi, *ibid.*, EI-14, 306(1979).
9. E.J. McMahon, *ibid.*, EI-13, 277(1978).
10. R. Patsch, *ibid.*, EI-14, 200(1979).
11. I. Arima and T. Watanabe, *ibid.*, EI-16, 543(1981).
12. N. Yoshimura, S. Fujita and F. Noto, *ibid.*, EI-18, 42(1983).
13. R.J. Densley, *ibid.*, EI-14, 148(1979).