

발전기 고정자 권선에서 사용되는 마이카/에폭시의 열적 분석

Thermal Analysis of Mica/Epoxy Composites used in Generator Stator Windings

김희동 전력연구원
김태완 홍익대학교 물리학과
김정훈 홍익대학교 공대 전자전기공학부

Hee Dong Kim Korea Electric Power Research Institute
Tae Wan Kim Dept. of Physics, Hong Ik University
Jeong Hoon Kim School of Electronics & Electrical Eng., Hong Ik University

Abstract

The thermal impact of mica/epoxy paper(130 μ m) is investigated using XRD, DSC and TGA. X-ray diffraction(XRD) analysis was performed to know the position and structure of mica crystal in insulation materials. A differential scanning calorimeter(DSC) was used to measure glass transition temperature and excess enthalpy of the composite materials that had been subjected to thermal aging. The glass transition temperature(T_g) measured by DSC is observed at 95.43 $^{\circ}$ C and 113.43 $^{\circ}$ C, respectively. The T_g also increases with increased aging time. Measurements performed by TGA(thermogravimetric analysis) have showed that weight loss profile of sound specimens are lower than those aged.

1. 서론

대형 회전기 고정자권선의 절연재료는 마이카(mica)와 에폭시(epoxy)가 주류를 이루고 있으며, 전기적 및 기계적인 내구성이 우수하여 절연재료로 사용되고 있다. 1892년 부터 고압 회전기 고정자 권선 절연재료로 사용된 마이카는 크게 백(白)마이카(muscovite)와 금(金)마이카(phlogopite)로 나눌 수 있으며, 기본적으로 $(Si_2O_5)^{2-}$ 가 2차원적으로 결정화되어 있으므로 부서지기 쉬운 성상(性狀)을 갖추고 있다. 전기적 특성은 백마이카가 우수하지만, 내열성에는 통상적으로 금마이카가 우수하여 내열성 절연재료로서 전열기, 콘덴서, 정류자 부품, 웨지(wedge) 등으로 사용된다.¹⁾

또한, 마이카 절연재료는 유기 고분자재료에 비하여 현저한 내 부분방전성을 갖고 있는데, 이는 무기물(Si_2O , Al_2O_3 등이 주성분)로 구성되었기 때문에 산화 등의 화학적 변화가 일어나지 않으므로 내열성에 강하다.²⁾ 1950년대 중반부터 절연재료로 사용된 에폭시는 열경화성 수지로서 고도로 가교결합되어 있으므로 적절한 영률, 강도 및 내 크립성을 나타내지만, 분자사슬들이 동일한 가교결합을 이루게 되면

깨지기 쉽다.⁴⁾ 따라서 열적, 기계적 및 전기적 성질을 향상시키기 위해 각종 충전제와 다양한 성질의 복합재료들이 널리 사용되고 있으며, 성능이 우수한 절연재료들이 개발되고 있다.

본 논문에서는 마이카/에폭시 복합재료에서 마이카와 에폭시 함량비 측정 및 화학식을 분석하였으며, 마이카/에폭시 권선시편과 열화시편에서 XRD(X-ray diffraction), TGA(thermogravimetric analysis)와 DSC(differential scanning calorimeter) 측정에 의해 복합재료의 열적 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 에폭시 함량 측정

(1) 마이카/에폭시 복합재료와 마이카재료를 각각 잘게 잘라서 무게를 측정한 후 백금도가니에 넣어 800 $^{\circ}$ C의 전기로에서 2시간 동안 강열한다.

(2) 시료를 냉각하여 무게를 측정한 후 강열 전후의 무게차를 백분율로 환산하여 강열감량을 계산한다.

(3) 마이카/에폭시 복합재료의 강열감량에서 마

이카 자체의 강열감량을 빼면 에폭시 함량이 계산된다.

2.2 화학식 분석

(1) 강열감량된 각각의 시료 약 0.1g을 백금도가니에 취해서 boric acid와 sodium carbonate를 넣은 후 1,000℃의 전기로에서 용융한다.

(2) 시료를 냉각후, (1+1)염산용액에 용해 후 유도결합 플라즈마(inductively coupled plasma)로 측정한다.

(3) 결과를 계산하여 화학식으로 환산한다.

2.3 시편열화 및 XRD 분석

마이카/에폭시 페이퍼(130μm)를 180℃의 전기로에서 72시간동안 열화시켰으며, 마이카 및 마이카/에폭시 복합재료 분말에서 결정상의 관찰은 XRD(RIGAKU D/MAX-IIIb)를 이용하여 분석하였고 X-선 튜브는 구리(Cu)를 사용하였다.

2.4 DSC 및 TGA 분석

마이카/에폭시 페이퍼의 건전과 열화시편에서 정도도의 양에 따라 유리전이온도(glass transition temperature)와 잔여 엔탈피를 측정하기 위해서 DSC(DuPont사, Model 910)를 이용하였다. 마이카/에폭시 페이퍼 건전시편과 열화시편의 중량 감소를 조사하기 위해 TGA(TA Instrument사, TA 2000)를 사용하였으며, TGA는 시편을 가열하는 동안 미소 변화에서도 중량 변화를 측정할 수 있는 장비이다.

3. 실험결과 및 고찰

표 1은 강열감량에 의해 분석된 결과를 나타냈으며, 마이카와 에폭시 함량비가 대략 36.8% : 63.2%임을 알 수 있다.

표 1. 에폭시 함량 (단위 : wt%)

분석 시료	마이카/에폭시 복합재료(1)	마이카 재료(2)	에폭시 함량
강열감량	35.84	13.18	22.66

표 2는 마이카/에폭시 복합재료와 마이카 재료의 화학식 분석을 위해 무수물 상태에서 시험한 결과이며, 화학식과 일치하는 재료는 백(白)마이카(muscovite)임을 확인하였다.

표 2. 화학식 (단위 : wt%)

시료	마이카-에폭시 복합재료	마이카 재료	비고
K	9.04	10.28	
Al	18.27	19.29	
Si	21.46	22.99	
O	51.23	47.44	
화학식	$K_{1.8}Al_{5.3}Si_{5.8}O_{22.5}$	$K_{2.0}Al_{5.4}Si_{6.2}O_{22.5}$	$K_2Al_6Si_6O_{22}$

그림 1, 2와 3은 마이카, 마이카/에폭시의 건전시편과 열화시편의 분말에서 XRD 분석 결과를 나타냈으며, 건전시편과 열화시편 사이의 X-선 회절 패턴은 같으나 건전시편의 피크가 약간 크게 나타나므로 결정화도가 역시 크다는 것을 알 수 있다.

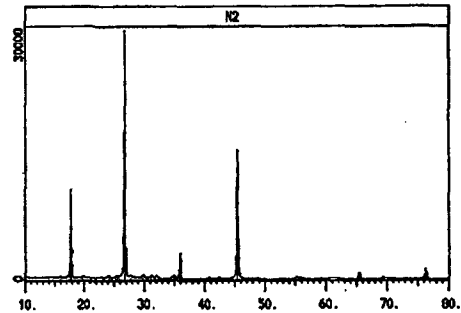


그림 1. 백마이카의 XRD 특성

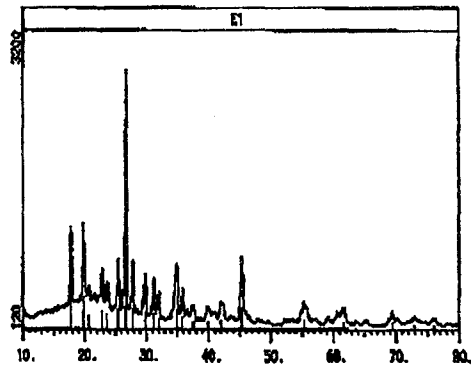


그림 2. 건전시편의 XRD 특성

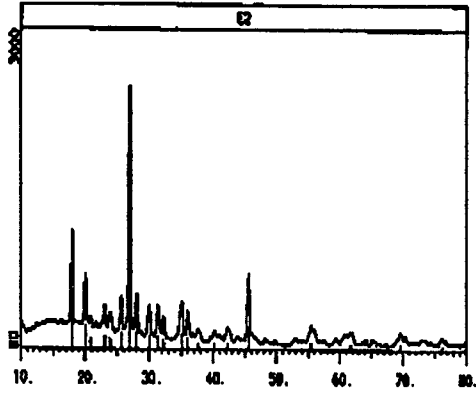


그림 3. 열화시편의 XRD 특성

그림 4는 열경화성 수지인 에폭시를 63.2% 포함하고 있는 마이카/에폭시 건전시편의 DSC 곡선에서 열량(W/g)과 온도(°C) 사이의 관계를 나타냈으며, 온도는 30°C~350°C 범위에서 10°C/min 상승시키면서 경화반응에 의한 발열변화를 나타냈다. 발열 피크 온도는 266.74°C이며, 발열량의 ΔH 는 33.18J/g임을 알 수 있다. 일반적으로 발열량은 에폭시기의 반응에 비례하는 것으로 알려졌다.⁵⁾

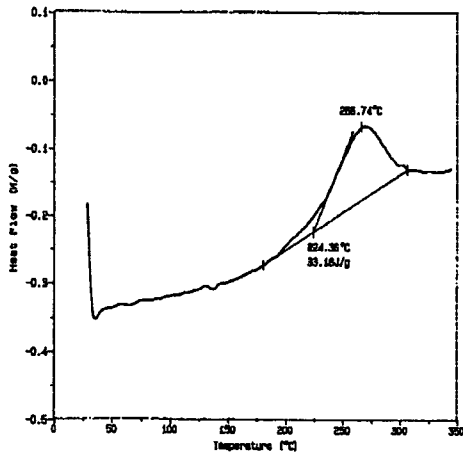


그림 4 마이카/에폭시 건전시편의 경화특성

그림 5는 마이카/에폭시 건전시편의 DSC 곡선에서 열량(W/g)과 온도(°C) 사이의 관계를 나타냈으며, 온도는 30°C~300°C 범위에서 10°C/min 상승시키면서 측정하였다. 그림 5에서 알 수 있는 바와같이 마이카/에폭시 건전시편의 유리전이온도(T_g)가 95.43°C임을 알 수 있다.

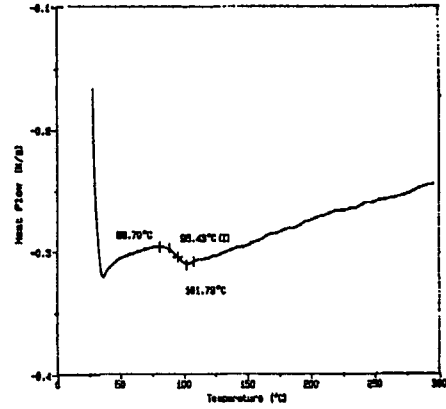


그림 5. 마이카/에폭시 건전시편의 DSC 특성

그림 6은 마이카/에폭시 열화시편 DSC 곡선에서 열량(W/g)과 온도(°C) 사이의 관계를 나타냈으며, 온도는 30°C~300°C 범위에서 10°C/min 상승시키면서 측정하였다. 마이카/에폭시 열화시편의 유리전이온도(T_g)가 113.43°C임을 알 수 있다. 따라서 건전시편과 열화시편을 비교해볼 때 열화시 에폭시에서 경화가 발생하여 열화시편의 유리전이온도가 증가하고 있으며, 이는 에폭시(bisphenol-A) 절연재료의 특성⁶⁾과도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

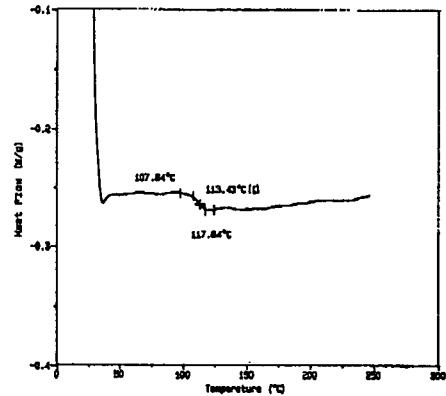


그림 6. 마이카/에폭시 열화시편의 DSC 특성

그림 7과 8은 건전시편과 열화시편의 TGA 곡선에서 중량(%)과 온도(°C) 사이의 관계를 나타냈으며, 온도는 40°C~600°C 범위에서 5°C/min로 측정하였다. 그림 7의 건전시편은 219.99°C에서 중량 감소가 1.66%이고 406.99°C에서 19.95%이며, 549.32°C에서는 15.38%를 나타내고 있다. 반면에 그림 8의 열화시편은 397.13°C에서 중량 감소가 18.32%이며,

531.35°C에서 17.32%를 나타내고 있다.

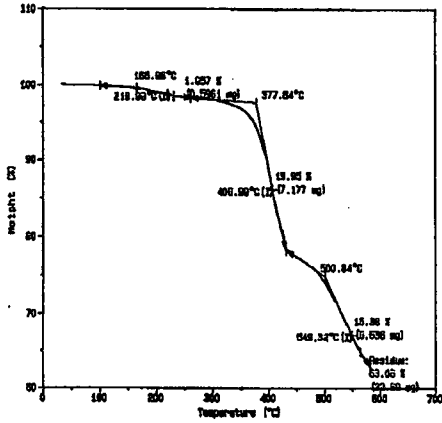


그림 7. 마이카/에폭시 건전시편의 TGA 특성

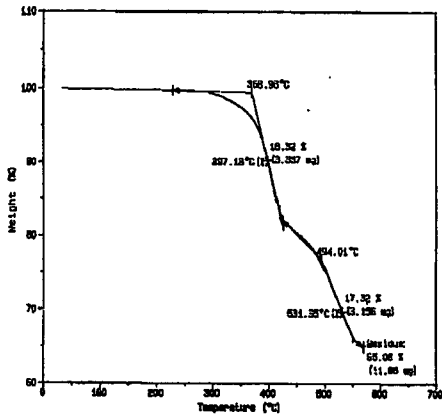


그림 8. 마이카/에폭시 열화시편의 TGA 특성

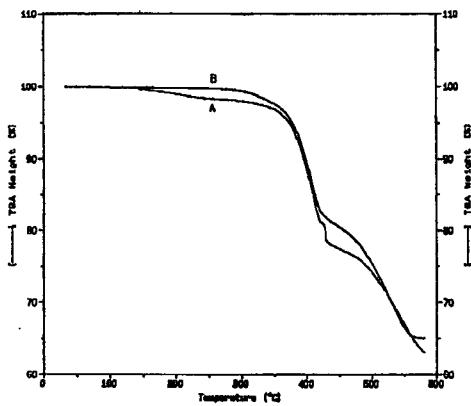


그림 9. 마이카/에폭시 건전시편과 열화시편의 TGA 특성 비교

그림 9에서는 건전시편(A)과 열화시편(B)을 비교 하였으며, 건전시편과 열화시편 사이의 중량 감소가 40°C~166°C까지는 일치하고 온도 상승에 따라 열화 시편이 약간 높게 나타나고 있으나, 570°C정도 에서는 다시 일치하고 있다.

4. 결론

마이카/에폭시 복합재료의 건전시편 및 열화시편 표면에서 열적 특성을 분석한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) 마이카와 에폭시 함량비가 대략 36.8% : 63.2% 임을 알 수 있었고, 화학식과 일치하는 재료는 백(白)마이카(muscovite) 임을 확인할 수 있었다.
- (2) 건전시편과 열화시편 사이의 X-선 회절 패턴은 같으나 건전시편의 피크가 약간 크게 나타나므로 결정화도가 역시 크다는 것을 알 수 있었다.
- (3) 마이카/에폭시 복합재료의 건전시편과 열화시편에서 유리전이온도(T_g)가 각각 95.43°C와 113.43°C로 나타났으며, 경화된 열화시편의 T_g 가 높게 나타남을 알 수 있었다. 또한 건전시편과 열화시편 사이의 TGA 측정 결과 중량 감소 형태는 40°C~166°C까지는 일치하다가 온도가 상승하면서 열화시편이 약간 높게 나타나고 있다.

참고문헌

- [1] 植村裕純, 電氣·電子系材料, 積書店, 1989, pp. 71-72.
- [2] N.V. Giaia, C.V. Maughan and W.R. Schultz, Jr., "A Second-Generation Epoxy-Mica-Paper Insulation System for Large Turbine-Generator Stator Windings", IEEE Trans. on PAS, Vol. PAS-97, No. 1, pp. 125-133, 1978.
- [3] K. Matusnobu, K. Arie and Y. Inuishi, "High Field Electrical Conduction and Dielectric Breakdown of Mica", 日本 電氣學會雜誌, Vol. 90, No. 6, pp. 202-211, 1970.
- [4] 고영신 외, 복합재료, 반도출판사, 1994, p. 100.
- [5] 垣内弘, 新 Epoxy 樹脂, 昭晃堂, 1985, p. 338.
- [6] Y. Li and J. Unsworth, "Effect of Physical Aging on Dielectric, Thermal and Mechanical Properties of Cast-epoxy Insulators", IEEE Trans. on Dielectris and Electrical Insulation, Vol. 1, No. 1, pp. 9-17, 1994.