

절연 파괴 특성을 이용한 Epoxy 복합체의 전기적 열화 분석

Analysis of Electrical Degradation in Epoxy Composites by Dielectric Breakdown Properties

최철호*, 박용필*, 임중관*

(Cheol-Ho Choi*, Yong-Pil Park*, Jung-Kwan Lim*)

Abstract

The dielectric breakdown of epoxy composites used for transformers was experimented and then its data were simulated by Weibull distribution probability. First of all, speaking of dielectric breakdown properties, the more hardener increased the stronger breakdown strength at low temperature because of cross-linked density by the virtue of ester radical. The breakdown strength of specimens with filler was lower than it of non-filler specimens because it is believed that the adding filler forms interface and charge is accumulated in it, therefore the molecular motility is raised and the electric field is concentrated. In the case of filled specimens with treating silane, the breakdown strength become much higher. Finally, from the analysis of weibull distribution, it was confirmed that as the allowed breakdown probability was given by 0.1[%], the applied field value needed to be under 21.5 MV/cm.

Key Words : cross-linked density, treating silane, Weibull distribution method

1. 서 론

전력 계통의 안전성 및 초고압화에 전기 절연 기술의 확립이 필수적이며 이를 위해서는 절연 재료에 대한 심도 있는 연구와 우수한 소재의 개발이 지속되어야 한다. 한편, 재료의 정제(精製), 특히 각종 결함을 제거하는 제조 공정의 개발과 장기 수명(Life Time)을 지배하는 각종 절연 열화 현상의 규명에는 물성론에 근거한 이론적 해석이 요구된다. 즉, 기존 재료의 보완·개선과 새로운 재료의 개발에는 미시적 관점에서의 절연에 대한

정확한 이해와 기초 정보의 수립이 우선되어야 하며 이를 바탕으로 우수한 절연 재료의 개발이 가능하고 전기·전자 분야의 발전에 파급 효과를 얻을 수 있게 된다.[1-2].

유기 고분자 재료는 우수한 절연성을 보유하고 있어 전력 계통은 물론 절연을 필요로 하는 분야에서 다양하게 사용되고 있지만, 일반적으로 시간이 경과함에 따라 구성 재료가 열화되어 성능이 저하되고 이로 인해 사고를 유발하게 된다. 따라서 안정된 시스템을 구축하기 위해서는 구성 재료의 열적, 기계적, 화학적 및 경년(經年) 열화에 대한 제 현상론의 이해와 열화 진단에 관한 연구가 필수적으로 이루어져야 한다.

현재 송배전 계통의 초고압화가 진행 중이며 제반 송배전 계통의 안정성을 높이기 위해 다양한 연구가 수행되고 있는데, 고전압 또는 고전계 기술

* : 동신대학교 전기전자공학부
(520-714, 전남 나주시 대호동 252
Fax : 061-330-2909
E-mail : yppark@white.dongshinu.ac.kr)

에서 절연 파괴 전압이나 수명 시간에 관한 데이터 및 절연 진단 시 비절연 파괴와 절연 파괴 사이의 관계를 나타내는 데이터는 매우 중요한 정보가 된다. 그러나, 이들 수명 시간 및 절연 파괴에 관한 데이터는 일반적으로 산만하고 흐트러져 있어 이들을 일정한 통계 처리를 통해 정량적(定量的)으로 평가할 필요가 있다[3].

본 연구에서는 에폭시 수지를 시료로 선정, 5종의 배합비로 제작한 각 시편에 대해 절연 파괴 실험을 실시하여 얻어진 데이터를 수명 평가나 파괴 통계에서 주로 이용되는 와이블 분포식을 이용, 임의의 허용 파괴 확률에서의 허용인가 전계의 값을 추정, 안전성을 판단하기 위하여 경년 열화(經年劣化) 데이터의 통계 처리 방법을 제안하였다.

2. 실험

2.1. 사용 시료

본 연구에서는 상온에서 액상인 비스페놀-A형(Bisphenol-A type)인 에폭시 수지와 저 점성과 흡입 안정성이 우수하고 작업성이 좋은 산수수물계통의 경화제인 MeTHPA(Methyl Tetra Hydro Phthalic Anhydride)를 일정한 배합 비율로[4-6], 1차 경화(100℃, 2 h) 및 2차 경화(140℃, 6 h)를 각각 시켰으며 유연제인 DY-040을 5 wt% 첨가하여 충격, 인장 강도를 개선시켰다. 또한 기계적 및 열적 특성을 보완하기 위하여 충전제로 입경 9.5~38 μm 실리카(SiO₂)를 첨가하였다[7-8].

유기계의 모체수지와 무기계 충전제의 열팽창 계수는 큰 차이가 있어 복합재료의 성능을 향상시키는 목적에서 계면 결합제로 아미노 실란 계통의 N-(N-(β-Aminoethyl)-γ-Aminopropyltrimethoxy-Silane)을 1% 농도로 수용액에 희석하여 실리카

표면을 실란 처리하여 제조하였다. 표 1에 시료의 조성비 및 경화 조건을 나타냈다.

2.2. 측정 설계

와이블 분포(Weibul Distribution)는 고전압 기기의 열화 통계에 가장 많이 사용되고, 22.9[kV/cm]의 전계에 의한 TSC 스펙트라는 열화 특성을 나타낸다.

일반적으로 데이터가 n개 있고 이 중에서 i 번째의 데이터가 $X_i(i = 1, 2, \dots, n)$ 인 경우 평균치 X 와 표준 편차 σ 는

$$X = (X_1 + X_2 + \dots + X_n) / n$$

$$\sigma = \sqrt{(X_1 - X)^2 + (X_2 - X)^2 + \dots + (X_n - X)^2} / n$$

으로 되고, 와이블 분포는 취약점 파괴 확률 분포라고도 하며 누적 확률 분포는 확률 변수 X의 실효치를 x로 하여

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x - x_i}{x_s}\right)^m\right] \quad (x \geq x_i)$$

$$= 0 \quad (x < x_i)$$

으로 표시된다. 확률 변수 X의 실효치가 x 이하가 되는 확률이 F(x)라는 것을 의미하고 있는데 여기서 x_i , x_s , m은 각각 위치, 척도, 형상 파라미터이다. x_i 은 이 값 이하에서는 절연 파괴 등의 현상이 일어나지 않는 하한값이며, x_s 는 누적 파괴율 63.2%에 해당하는 평균 파괴 강도에 대응하고 있다. m은 누적 파괴 확률 분포의 분포 형상을 결정하는 파라미터로 m이 커짐에 따라 흐트러짐은 작고 m이 1 정도에서는 지수 분포에 가까운 분포 형상이 되고 m이 4 정도 이상이 되면 정규 분포에 가까운

표 1. 시료의 조성비 및 경화조건.

Table 1. Formulation ratio and curing condition of samples.

Samples	Epoxy	Hardener	DY-040	Filler	Curing Condition
H80FN	100	80	5	0	▶ 1st Curing : 100℃에서 2 h ▶ 2nd Curing : 140℃에서 6 h S는 계면처리를 의미
H90FN	100	90	5	0	
H100FN	100	100	5	0	
H100F60	100	100	5	60	
SH100F60	100	100	5	60	

분포 형상이 된다[3].

2.3. 시편제작

실란 처리한 충전 시편의 제조 공정은 실리카를 500℃, 5 h정도 고온에서 열처리하여 불순물을 제거한 후 계면 결합제를 처리하여 진공오븐에서 80℃, 4h 건조시켰다. 실란 충전제를 액상 에폭시와 배합 후 진공가열 교반기에 넣고 80℃에서 1 h정도 교반하여 충전제를 균일 분산시키고 경화제를 첨가하였다. 배합수지는 미리 예열시킨 금형에 주입 후 100℃에서 2 h 경화 및 140℃에서 6 h 2차 경화시켰다.

2.4. 실험장치

절연 파괴 실험 장치는 그림 1과 같이 구성하며 연면 방전을 방지하기 위하여 탈기 처리한 실리콘 오일 중에서 온도 범위 20~160℃로 변화시키면서 직류 전압의 승압 속도를 1 kV/s로 하여 절연 파괴가 일어날 때까지 승압하면서 측정하였다.

또한 측정 회수는 동일 조건에서 10 개의 시편을 취하여 그 평균값을 파괴 전압으로 하였다.

절연 파괴 실험용 시편은 직경 4 mm의 스텐인레스를 두께 3 mm인 에폭시에 상부 전극으로 매입하여 제작하였고, 전극간의 거리는 200 μm로 하여 구-평판 전극계를 구성하였다.

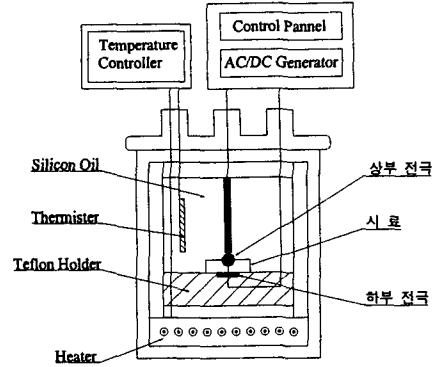


그림 1. 실험장치.

Fig. 1. Experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

시료 제조 과정에서 수지, 경화제, 충전제 등의 혼합물의 내부 결함을 최소화하기 위하여 실험 전 탈기, 시료 교반을 하였다. 그림 2는 2 차 경화시킨 무충진 시편의 경화제 비율에 따른 DC 절연 파괴 강도를 나타내고 있다.

저온에서는 경화제 비율이 증가할수록 파괴강도가 높아지며, 110℃ 부근에서부터 급격히 파괴 강

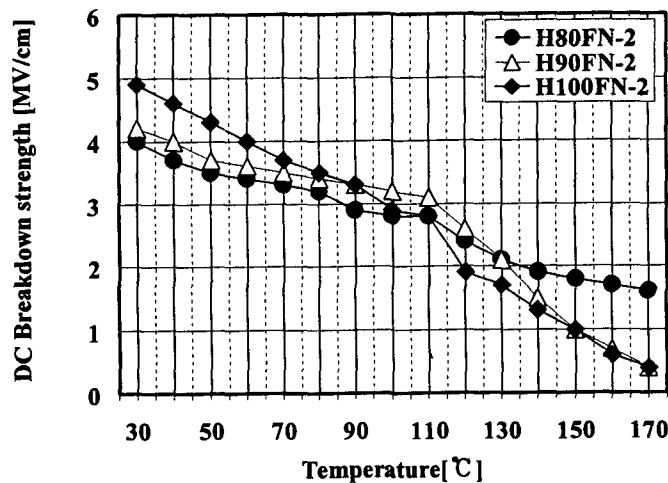


그림 2. 경화제 첨가 비율에 따른 직류 절연 파괴 강도.

Fig. 2. DC breakdown strength according to ratio of adding hardener.

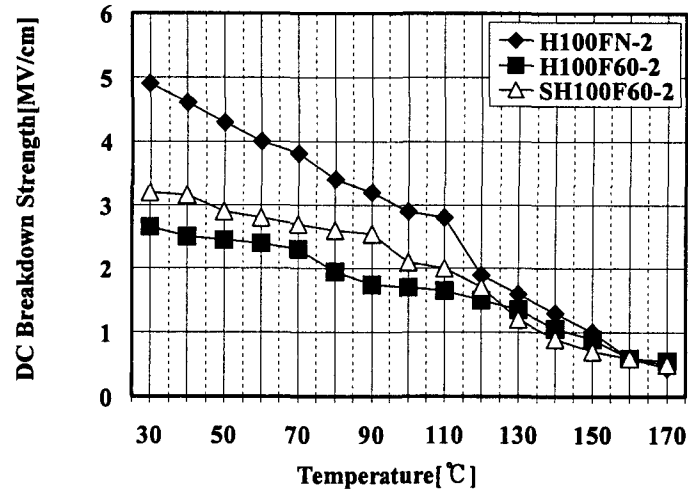


그림 3. 충전제 첨가 및 실란 처리에 따른 DC 절연 파괴 강도.
 Fig. 3. DC breakdown strength according to adding filler and treating silane coupling agent.

도가 저하되고 있음을 확인할 수 있는데 이는 이온도 부근이 분자 운동이 활발해지는 열변형 온도 임을 암시하며, 90°C 이하의 저온에서 경화제 함량 비율이 높은 순서에 따라 파괴 강도가 높아지는 것은 경화제 증가에 의해 에폭시 경화물의 에스테르화가 증대되어 가교 밀도가 높아지면서 절연 내력이 커져 높은 절연 파괴 강도를 나타내는 것으로 판단된다. 또한 고온부에서는 전도 전류에 의한 주열이 발열의 원인이 되어 경화제의 첨가량이 많을수록 일종의 결합으로 작용하여 오히려 절연 강도를 저하시킴으로서 경화제 비율이 적은 시료가 높은 파괴값을 보이는 것으로 판단된다[9].
 에폭시와 경화제의 배합 비율을 1:1로 하여 제작

한 무충진 시료(H100FN), 충전 시료(H100F 60) 그리고 충전 및 실란 처리 시료(SH100FN)의 DC 파괴 강도를 그림 3에 표시하였다.

충진제를 첨가한 시료는 무충진 시료에 비해 전체적인 파괴값이 낮게 나타나는 것은 충전제의 첨가로 에폭시와 실리카 사이에 접합 계면이 형성되어 전계가 계면으로 집중되는 전자사태로 판단된다.

실란 처리를 하여 계면 접합 상태를 개선시킨 경우에는 충전제만을 첨가한 시료에서 보다 높은 파괴 강도를 보이고 있는데, 이는 실란 처리를 통해 전기 절연에서 약점에 해당하는 계면의 성장을

표 2. DC 절연 파괴 데이터의 각 요소값.

Table 2. The values of each parameter obtained from DC breakdown data.

Parameter Samples	Shape Parameter(m)	Measuring Parameter(E _s)	The Values of Applied Field (Allowed Breakdown Probability=0.1 [%])
H80FN-2	3.73	124	19.46 MV/cm
H90FN-2	3.47	155	21.17 MV/cm
H100FN-2	3.44	159	21.34 MV/cm
H100F60-2	3.42	161	21.36 MV/cm
SH100F60-2	2.83	246	21.43 MV/cm

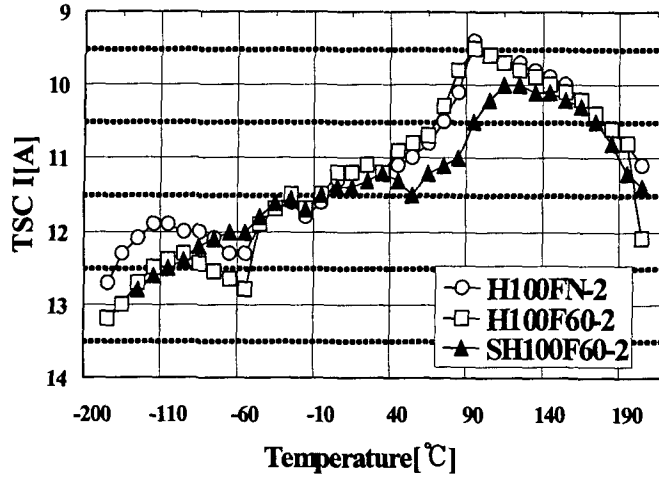


그림 4. 충전제 첨가 및 실란 처리에 따른 TSC 스펙트라.
 Fig. 4. TSC spectra according to adding filler and treating silane coupling agent.

억제할 수 있어 결국 전기 절연 내력을 강화시키는 작용을 하는 것으로 여겨진다[10-12].

그림 4는 TSC 스펙트라에서 충전제 및 계면 결합제를 첨가한 경우를 표시하였다.

충진제를 첨가한 경우에는 고온 영역에서는 진폭의 크기가 분명하지 않으나 충전제 및 계면 결합제를 첨가한 영역에서는 계면 부정을 개선하여 진폭의 크기가 감소되었다[13].

DC 절연 파괴 실험에서 얻은 각 파라미터를 이용하여 시뮬레이션한 결과를 표 2에 나타냈다.

여기서 허용인가 전계값은 허용 파괴 확률을 0.1%로 하였을 때 구한 값인데, 이들로부터 경화제의 첨가량이 많을수록 허용인가 전계값은 증가하며, 충전제를 첨가한 경우를 고려하면 충전제 첨가시의 허용인가 전계값이 실란 처리를 했을 때 보다 더 낮게 나타났는데 이는 전 항에서 살펴보았던 절연 파괴 특성에서 나타난 결과와 잘 부합하고 있으며, 이 때의 허용인가 전계값은 21.5 MV/cm 이하가 되어야 한다.

4. 결론

제작한 에폭시 복합체를 실리콘 오일 중에서도 온도 범위 20~160°C로 변화시키면서 직류 전압의

승압 속도를 1 kV/s로 하여 절연 파괴가 일어날 때까지 승압하면서 절연 파괴 실험한 결과 및 절연 사고 예방을 위한 절연 파괴 데이터를 분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- (1) 경화제 비율이 증가할수록 에폭시 경화 에스터화가 증대되고 가교 밀도가 높아져 저온에서는 파괴 강도가 높아지며, 110°C 부근이 분자 운동이 활발해지는 유리 전이 온도 부근이므로 고온에서는 급격히 파괴 강도가 저하하고 있는 것이다.
- (2) 충전제를 첨가한 경우 에폭시와 실리카 사이에 접합 계면이 형성되어 전계가 계면으로 집중되기 때문에 전자가 가속되어 전반적인 파괴 강도는 무충진에 비해 전체적으로 낮게 나타났으며, 실란 처리를 했을 때에는 계면 접합 상태가 개선되어 충전제 만을 첨가한 시료에서 보다 높은 파괴 강도를 나타냈다. 따라서, 에폭시 복합체를 기기의 절연재료로 사용하기 위해서는 실란 처리를 통해 계면의 성장을 억제하여 절연성을 높여야 한다.
- (3) 와이블 분포의 분석을 통하여, 기기 절연의 허용 파괴 확률을 0.1% 이하로 낮추기 위해서는 허용인가 전계값이 21.5 MV/cm 이하가 되어야 함을 추론할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] B. A. Rozenberg, "Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amine : Epoxy Resin and Composites II, K. Dusek Edit.", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 113-166, 1986.
- [2] B. Ellis, "The Kinetics of Cure and Network Formation-Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Bryan Ellis, Edit.", Blackie Academic & Professional, pp.72-113, 1993.
- [3] X. M. Chen and B. Ellis, "Coatings and Other Applications of Epoxy Resins-Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Bryan Ellis, Edit.", Blackie Academic & Professional, pp. 303-327, 1993.
- [4] S. M. Lee, "Electrical and Electronic Applications: Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Clayton A. May Edit." Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp. 783-884, 1973.
- [5] "고체絶縁材料의添加劑, 充てん劑の效果", 電氣學會 技術報告, II部, 第342號, pp. 3-58, 1990.
- [6] T. Takahama, O. Hayashi, F. Sato, "Electric Strength of Epoxide Resins and its Relation to Structure", J. Appl. Poly. Sci., Vol. 26, pp. 2211-2220, 1981.
- [7] L. Simoni, "A General Approach to the Endurance of Electrical Insulation under Temperature and Voltages", Colloid & Polymer Sci., 260, pp. 297-302, 1982.
- [8] R. Schifani, "Surface Discharge Effects on Dielectric Properties of Epoxy Resins", IEEE Tran. Elect. Insul., Vol. EI-18, pp. 504-512, 1983.
- [9] S. S. Sastry, G. Satyanandam, "Effects of Fillers on Electrical Properties of Epoxy Composites", J. Appl. Poly. Sci., Vol. 26, pp. 1607-1615, 1988.
- [10] "誘電體現象論", 日本電氣學會, pp.71-152, 1985.
- [11] J. D. Reid, "Dielectric Properties of an Epoxy Resin and its Composite II", J. Appl. Poly. Sci., Vol. 33, pp. 2293-2303, 1987.
- [12] "電氣設備의 診斷技術", 日本電氣學會編著, pp. 39-59, 1985.
- [13] J. U. Lee et al., "Thermally Stimulated Current of Epoxy Composites due to Structural Change and Interfacial State", Proc. the 4th ICPADM, Brisbane, July, pp. 290-293, 1994.