

熱處理 및 機械的應力이 Epoxy resin의 絶緣強度에 미치는 影響

慎重弘* · 朴正后** · 金永植**

Effect of Heat Treatment and Mechanical stress on the Dielectric Strength of Epoxy resin

Shin Joong-hong · Park Chung-hoo · Kim Yeong-sik

Abstract

The effect of heat treatment and mechanical stress on the dielectric strength of epoxy resin film is studied. The film with 30~210 μm thickness are casted at room temperature for 8 hours and post cured at the range of temperature 60~180°C, and the heat setting time are two kind, ie, 2 and 10 hours. The samples are made with Stycast 1266 that the primary compound is diglycidyl ether of bisphenol A, and the hardner is denaturated polyamines.

Under no mechanical stresses, the maximum dielectric strength of the sample is obtained for the sample heat treated for 2 hours at 150°C. However, the best dielectric strength characteristics under compressive stress is obtained for the sample heat treated at 90°C and 120°C. The dielectric strength of the sample are also affected significantly by the cooling velocity of the sample after post heat setting at given temperature.

1. 序 論

熱硬化性樹脂인 Epoxy resin은 1930년대 후반기에 P. Castan과 S. O. Greenlee에 의해 合成되었으며, 機械的特性이 뛰어나고 주형시 간편하며, 硬化時에도 수축이 적고 훌륭한 電氣的特性을 갖고 있어, 電氣的絶緣材料로서도 점차 使用범위를 넓혀왔다. 오늘날 Epoxy resin의 電氣絶緣材料로서의 용도로는 回轉機, 變壓器 등의 絶緣과 콘덴사부싱, 電線의 코팅(Coating) 및 주형

絶緣材料로 많이 이용되고있다. 강한 接着力을 가지고 있어 無機粉末 및 유리섬유 등과 複合絶緣材料로서도 훌륭한 特性을 보이며, 특히 高壓大容量發電機의 絶緣材料로서 마이카(mica)와 Epoxy를 複合한 複合材料가 널리 이용되고 있다. 일반적으로 Epoxy resin은 硬化劑와의 混合에 의해 高分子鎖(polymer chain)의 架橋를 행하게하여 機械的特性이 양호한 立體的構造를 가진 固體로 만들며, 필요한 경우에는 硬化反應을 촉진시키기 위해 促進劑를 사용하기도 한다. 硬化劑로서는 액체상으로 常溫에서 단시간에 硬化

*東義專門大學

**正會員, 釜山水產大學

가 가능한 Amin系와 100°C이상에서 硬化가 가능한 anhydride系の 2종류가 있다. 그리고 Epoxy 絶緣材料의 物性は 硬化劑와 혼합한후의 硬化條件및 冷却條件에 따라 크게 變化되므로¹⁾ 電氣의 物性도 크게 變化 할것으로 생각된다. 그러므로 우수한 機械的및 電氣的絶緣強度特性을 가진 Epoxy絶緣材料를 얻기 위해서는 最適의 硬化條件을 알아야 할 필요가 있다. 그러나 이러한 硬化條件에 따른 Epoxy resin의 機械的 應力下의 電氣的 絶緣強度特性에 대한 研究는 거의 보고된 바가 없다.

本研究에서는 대표적인 Epoxy resin의 하나인 Stycast 1266(主劑: Diglycidyl Ether bisphenol A, 硬化劑: 變性 polyamine)을 사용하여 50±5 μm의 두께의 Epoxy 필름을 製作하여 60~180°C 범위에서 熱處理를 행한후, 각 熱處理條에 대한 試料의 比重과 機械的 特性및 壓縮應力下에서의 DC絶緣強度 特性에 대한 것을 考察하였다.

2. 實驗 및 方法

2.1. 試料

本實驗에서 사용한 Epoxy resin試料는 Emerson & Cuming社의 것으로 主劑는 Fig. 1과 같은 stycast 1266(diglycidyl ether of bisphenol A)과 硬化劑로는 變性 polyamine으로써 適量을 혼합하여 면적 50×80mm², 두께 약 30~120μm의 Epoxy 絶緣필름을 製作하여 實驗에 使用하였다. 絶緣強度測定에서는 두께의 영향을 제거하기 위하여 두께 50±5μm의 試料를 使用하였다. 이 Epoxy resin의 代表的 物性²⁾은 Table 1과 같다. 實驗에서는 Epoxy resin을 硬化劑와 혼합후 필름(film)狀으로 주형하여 상온에서 8시간 경화후 後期硬化效果를 알아보기 위하여 필름(film)상태로 건조기내에서 溫度60, 90, 120, 150 및 180°C에서 각각 熱處理를 행하였다. 熱處

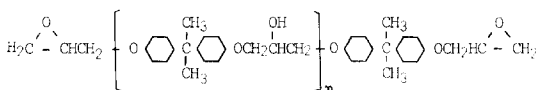


Fig. 1. Molecular structure of Epoxy resin

Table 1. hysical propperties of Stycast 1266

Viscosity at 25°C cps	650
Density(g/cc)	1.18
Compressive strength (kg/cm ²)	703
Tensile strength (Kg/cm ²)	422
Bending strenth (Kg/cm ²)	1.406
Volume resistance (Ω-cm)	6x10 ¹⁴
Dielectric constant(IMHz)	3

理時間은 2時間과 10時間으로 구분하여 행하였으며 냉각방법은 10°C/Hour의 속도로 서냉하는 방법과 상온의 물에 급냉하는 2가지 경우를 검토 하였다. 製作된 필름(film)은 사염화탄소(CCl₄)와 에틸에틸(Ethyl ether)과의 혼합용액을 이용한 浮沈法에 의해 비중을 측정하였으며 熱處理前의 比重은 1.1843이었고, 90°C에서 2시간 熱處理한 試料의 比重과 180°C에서 10時間 熱處理한 試料의 比重은 각각 1.1868 및 1.1885 g/cm³였다. 또한 각 熱處理된 試料의 引張強度特性은 Fig. 2와 같으며 壓縮強度는 引張強度의 약 1.5倍였고 熱硬化時에 發生하는 收縮率은 3~5(%)범위였으며, 破斷時의 引張率은 약 5~6(%)였다.

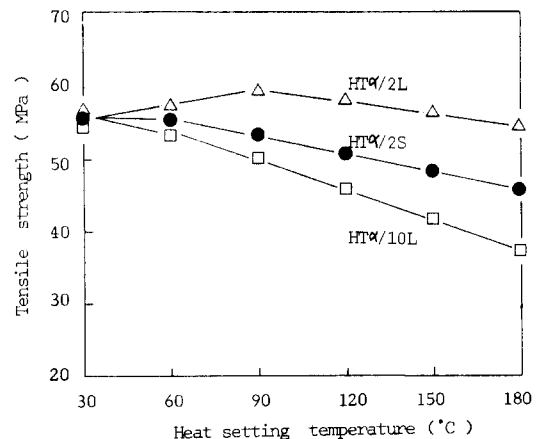


Fig. 2. Heat setting temperature-tensile strength curve

2.2. 實驗方法

Fig. 3(a)는 壓縮應力下에서의 試料의 絶緣強度를 測定하기 위한 實驗裝置圖를 나타내고 있으며, 平板-平板의 電極構成및 壓縮에는 油壓

裝置을 사용하여 設計된 것이다. 특히, 高壓側 平板電極은 媒質效果 및 側路貫通破壞를 방지하기 위하여 Fig. 3(b)처럼 stycast로 주형하여 사용하였으며, 다량 製作하여 每 測定마다 새로운 것을 사용하였다. 接地된 平板電極은 壓力에 충분히 견딜수 있는 直徑 80mm의 高速度鋼(SKH 3)으로 製作하였으며, 每 測定마다 位置를 變化 시킬수 있도록 하였다. 壓縮應力下에서의 試料의 두께는 兩電極사이에 설치된 精度 $\pm 1\mu\text{m}$ 의 다이알게이지(dial gauge)로 측정하였다. 試料에는 高壓側電極을 通하여 50MPa/min의 속도로 최대 500MPa까지 加할수 있도록 設計되었다.

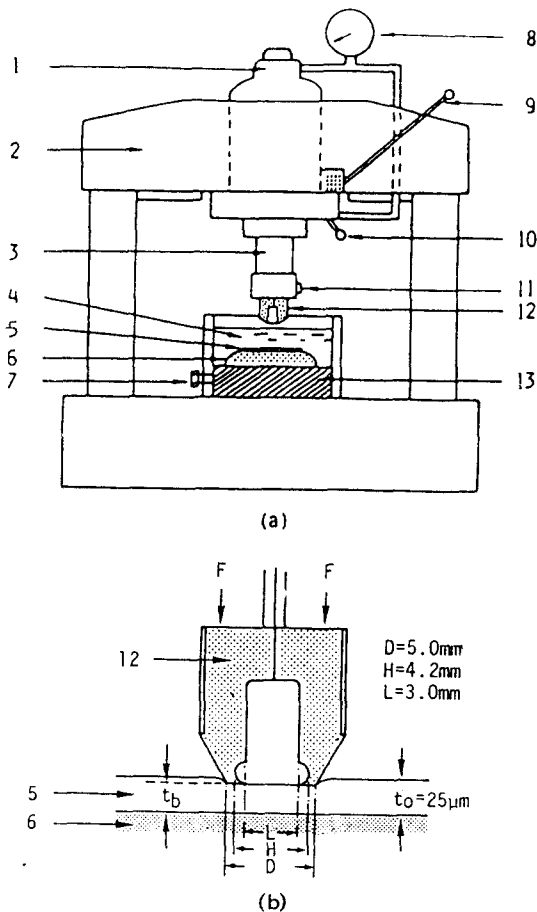


Fig. 3. Experimental set-up with hydraulic press and (a), molded plane electrode (b)

1. high press cell
2. framework
3. piston
4. transformer oil
5. sample
6. grounded plane electrode
7. earth terminal
8. pressure gauge
9. hand pump
10. change lever
11. DC source
12. molded plane electrode
13. electrode bed

絶緣破壞強度의 測定은 變壓器油中에서 試料에 壓縮應力을 가한후 3分後에 행하였다. 또 +DC 絶緣強度가 -DC 絶緣強度보다 낮으므로 +DC電源을 사용하여 3kv/s의 속도로 試料가 絶緣破壞할 때까지 인가하여 式(1)에 의해 絶緣強度를 구하였다.

$$E_b = \frac{V_b}{t_b} \quad (1)$$

여기서 E_b 는 試料의 壓縮應力下에서의 絶緣強度이며 V_b 는 試料의 絶緣破壞時의 電壓, t_b 는 壓縮應力下에서 電壓을 印加할 때 測定된 試料의 두께이다. 주어진 壓縮應力下에서의 絶緣強度는 최저 7개의 試料에 대한 平均値로 정하였다. 한편 測定값의 標準偏差를 각 측정치에 수직선으로 表示하였으며, $HT\alpha/\beta L$ (혹은 S)의 기호는 熱處理溫度 $\alpha^\circ\text{C}$ 에서 β 시간동안 熱處理한 試料를 나타내며, L 은 徐冷, S 는 急冷한 試料를 나타내고 있다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. 機械的應力을 加하지 않았을 경우

(a) 絶緣強度에 미치는 熱處理效果

Fig. 4는 주어진 溫度에서 2時間 및 10時間 熱處理하여 서냉한 試料의 熱處理溫度에 대한 平均 絶緣強度의 變化를 나타낸다. 이 그림에서 알수 있는 바와 같이 機械的應力을 加하지 않았을 경우는, 150°C 에서 2時間동안 熱處理를 행한 試料가 가장 높은 絶緣強度를 나타내었으며, 같은 溫度에서 10時間 熱處理한 試料의 絶緣強度값은 감소하였다. 이와같이 熱處理溫度의 變化에 따라 絶緣強度 값이 變化하는 이유는 熱處理과정에서 나타나는 密度 및 硬化劑에 의한 Epoxy分子의 架橋度의 變化로 인한 試料内部構造의 變化에 기인한다고 생각된다. 또한 150°C 에서 2時間 熱處理한 試料가 最大 絶緣強度를 나타내는 이유는 이 溫度 및 時間에 이르기까지는 分子鎖간의 結合力(혹은 架橋度)의 증가로 인하여 試料의 密度가 증가함으로써 試料의 自由體積의 감소에 기인한다고 생각된다. 이 自由體積의 감소는 당연히 自由電子의 平均自由行程(mean freepath)를 감소시킨다. 여기서 自由電子의 平均自由行程 λ 와 試料의 絶緣強度 E 사이의 상관관계는

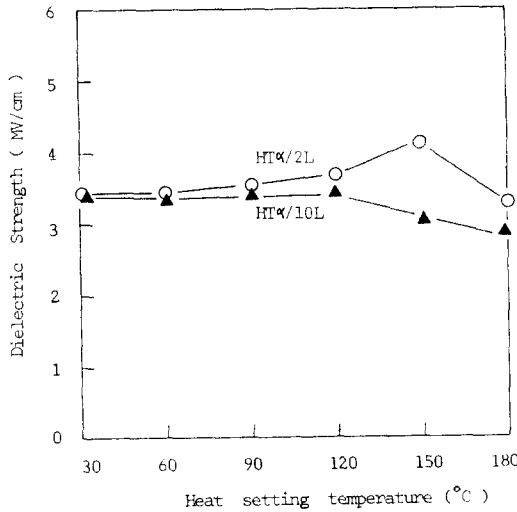


Fig. 4. Heat setting temperature-dielectric strength curve

다음과 같이 생각할 수 있다.³⁾ 즉 質量 m 을 가진 電子 e 의 電界 E 下에서의 속도를 V 라 하면 電子의 平均運動量은 mV 로 되고 電界 E 에 의해서 電子 e 에 주어지는 運動量 $M(g)$ 의 變化는 Newton法則에서 外力 eE 와 같으므로 式(2)와 같이된다.

$$\frac{dM(g)}{dt} = eE \quad (2)$$

한편 電子는 試料内の 格子不整(lattice defect) 등과 충돌하여 그의 운동량을 잃는다. τ 을 충돌에서 다음 충돌까지의 時間이라면 電子가 單位시간에 충돌에 의해서 잃어버리는 運動量 $M(l)$ 은 式(3)과 같다.

$$\frac{dM(l)}{dt} = \frac{1}{\tau} M(l) = \frac{mV}{2} \quad (3)$$

그리고 電界를 加하여 長時間 경과하면 電界에 의한 加速과 衝突에 의한 減速이 같아져 平衡狀態에 도달한 경우는 (2)식과 (3)식이 같아지므로 電子의 速度 V 는 式(4)와 같이된다.

$$V = \frac{e\tau}{m} E \quad (4)$$

그러므로 電界로 부터 電子가 單位時間에 얻는 에너지 G_n 은 式(5)와 같이된다.

$$G_n = \frac{e^2 \tau E^2}{m} \quad (5)$$

또한 平衡狀態에서 G_n 은 損失에너지 L_s 와 같게 되므로 高分子의 眞性絶緣破壞強度 E_b 는 式(6)

과 같이된다.

$$E_b = \frac{(L_s m / \tau)^{1/2}}{e} \quad (6)$$

한편, Whitehead³⁾에 의하면 電子가 格子에 주는 에너지損失 L_s 는 $h\nu$ 이므로 單位時間當 損失에너지는 $\frac{h\nu}{\tau}$ 가 되고 式(6)은 (7)식으로 바뀌어 쓸수 있다.

$$E_b = \frac{(mh\nu)^{1/2}}{e\tau} \quad (7)$$

여기서 h 는 Plank정수, ν 는 格子振動數이고, λ 및 I_p 를 電子의 平均自由行程 및 格子의 이온화에너지(ionization energy) 라면

$$\lambda = \tau(2I_p/m)^{1/2} \quad (8)$$

의 관계가 있으므로 式(7)에서 式(9)을 얻을수 있다.

$$E_b = \frac{(2I_p h \nu)^{1/2}}{e\lambda} \quad (9)$$

결과적으로 式(9)에서 알수있는 바와같이 Epoxy resin이 硬化時에 密度나 高分子鑲間의 架橋가 증가하여 電子의 平均自由行程 λ 가 감소하면 絶緣強度 E_b 가 증가함을 알수 있다. 그러나 試料를 高溫에서 長時間 熱處理를 행하면 試料表面의 酸化등의 劣化에 의해 絶緣強度가 低下한다고 생각된다.

(b) 試料의 두께가 絶緣強度에 미치는 영향

Fig. 5는 30~210 μ m 범위의 試料를 60°C에서 2時間 熱處理한 경우 各試料의 두께變化에 대한 絶緣強度特性을 나타낸다. 일반적으로 試料의

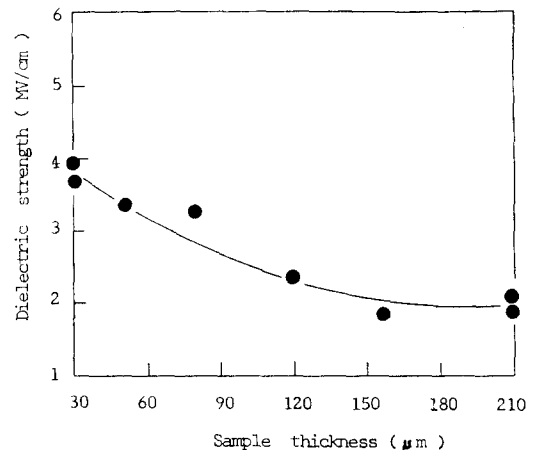


Fig. 5. Sample thickness-dielectric strength curve

破壞電壓은 試料의 두께가 증가하면 상승하나, 그 絶緣強度 값은 低下한다. 여기서 破壞電壓을 V , 試料의 두께를 d 라하면 다음식⁴⁾과 같은 관계가 成立한다.

$$\frac{V}{d} = Ad^{n-1} \quad (10)$$

여기서 A 및 n 은 상수로써 n 의 값은 일반적으로 0.3~1.0 사이의 값으로 알려져 있으며, 본 實驗에서 사용한 Epoxy resin의 경우는 Fig. 5에서 $n=0.6$ 의 값이 된다.

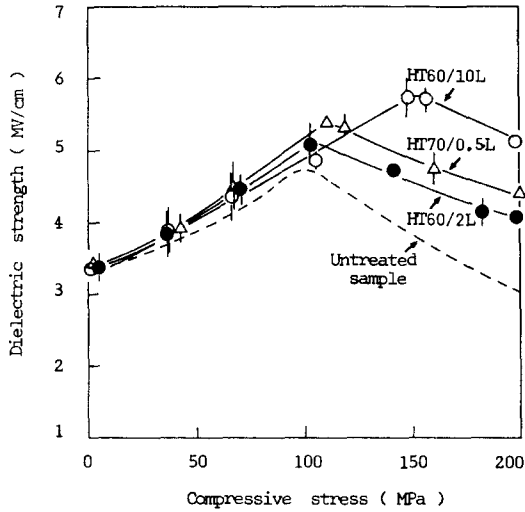


Fig. 6. Compressive stress-dielectric strength curve for the sample heat treated at under 70°C

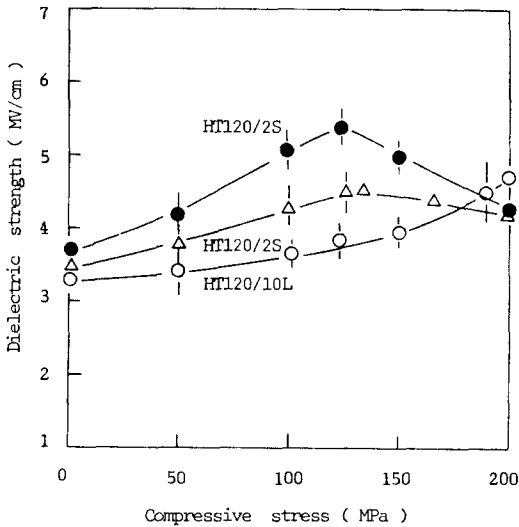


Fig. 8. Compressive stress-dielectric strength curve for the sample heat treated at 120°C

3.2. 壓縮應力下의 絶緣強度特性에 미치는 熱處理效果

Figs. 6, 7, 8, 9 및 10은 熱處理溫度 60, 90, 120, 150 및 180°C에서 각각 熱處理한 試料의 壓縮應力下에서의 絶緣強度特性을 나타낸다. 전체적인 傾向으로는 壓縮應力の 증가와 함께 試料의 絶緣強度 값은 처음은 상승하여 最大値를 나타낸 후 감소하는 성질을 갖고있다. 특히 Fig. 6에서 알수있는 바와같이 그림에서 점선으로 표

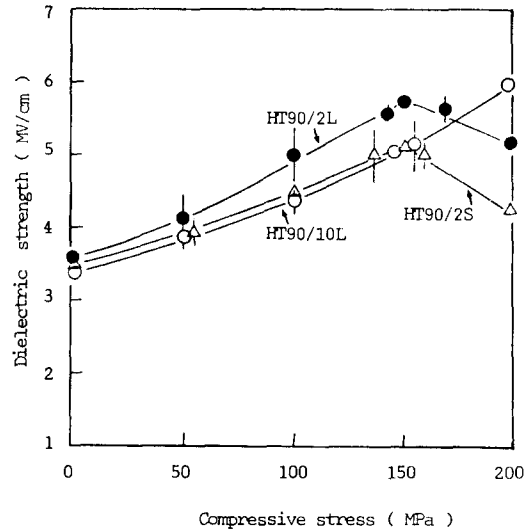


Fig. 7. Compressive stress-dielectric strength curve for the sample heat treated at 90°C

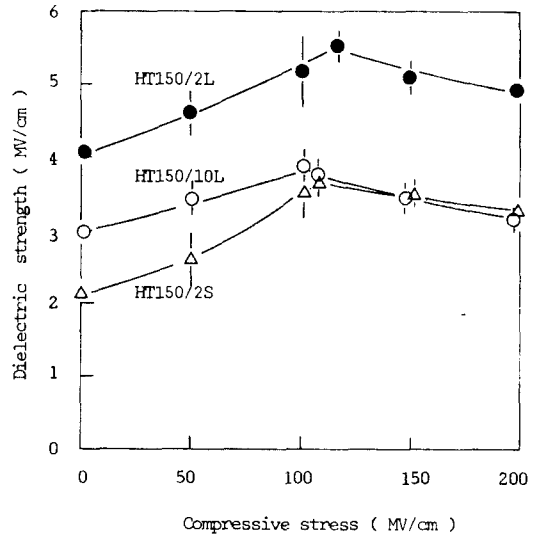


Fig. 9. Compressive stress-dielectric strength curve for the sample heat treated at 150°C

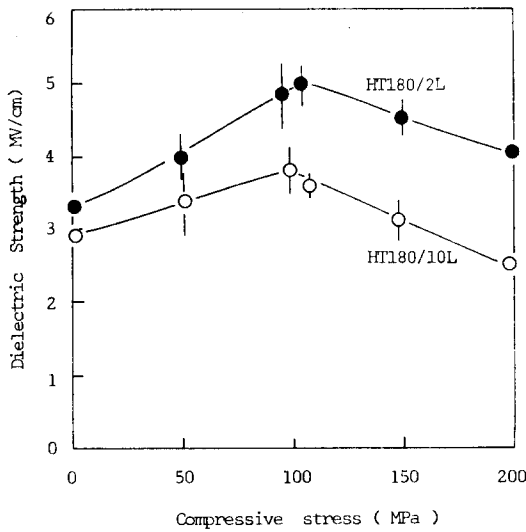


Fig. 10. Compressive stress-dielectric strength curve for the sample heat treated at 180°C

시한 熱處理를 하지 않은 試料에 비하여, 60°C에서 熱處理한 試料는 熱處理時間이 증가할 수록 壓縮應力下에서의 最大絶緣強度값은 증가하며 最大絶緣強度 값을 나타내는 壓縮應力의 값도 증가함을 알 수 있다. 즉 壓縮應力下에서의 試料의 使用限界는 일반적으로 最大絶緣強度 값을 나타내는 壓縮應力의 값으로 볼 수 있으므로⁶⁾ 60°C에서의 熱處理에 의해 絶緣材料의 性能이 向上되었다고 볼 수 있다. 이러한 특징은 90°C 및 120°C에서 熱處理를 행한 試料에 대한 結果인 Fig. 7 및 8에서 더욱 뚜렷히 나타난다. 즉 90°C 및 120°C에서 2時間 熱處理된 試料는 Fig. 6의 60°C에서 2時間 熱處理한 試料에 비하여 壓縮應力下에서의 最大絶緣強度값 및 最大絶緣強度 값을 나타내는 壓縮應力의 값이 더욱 증가하고 있음을 알 수 있다. 특히 90°C 및 120°C에서 10時間 熱處理한 試料의 最大絶緣強度값을 나타내는 壓縮應力의 값은 200MPa을 넘을 것으로 추정된다. 그리고 90°C에서 2時間 熱處理후 30°C의 물에 급냉한 試料는 壓縮應力下에서의 最大絶緣強度 값이 다소 低下하는 경향을 가지지만 最大絶緣強度값을 나타내는 壓縮應力의 값은 變化하지 아니한다. 그러나 Fig. 9에서 볼 수 있는 바와같이 150°C에서 2時間 熱處理하여 서냉한 시료는 壓縮應力이 가해지지 않았을 경우

의 絶緣強度값은 높은 값을 가지나 壓縮應力下에서의 最大絶緣強度값을 나타내는 壓縮應力의 값은 Fig. 7 및 8의 90°C 및 120°C에서 2時間 熱處理하여 서냉한 試料보다 다소 低下한다. 더우기 150°C에 長時間熱處理한 試料 및 180°C에서 열처리한 試料(Fig. 10)는 壓縮應力下에서의 絶緣強度 및 壓縮應力下에서 最大絶緣強度값을 나타내는 壓縮應力의 값이 현저히 低下한다. 이의 原因은 高溫에서 熱處理에 의해 試料의 密度 및 架橋度가 증가함으로써 脆性을 갖게 되며, 동시에 試料表面이 酸化하므로써 機械的 應力下에서 쉽게 微小크랙(micro crack) 등이 發生하므로써 絶緣強度特性이 低下한다고 생각된다. 특히 150°C에서 熱處理한 후 급냉한 試料의 特性이 低下하는 이유는 玻璃轉移溫度 이상에서 熱處理한 후 급냉을 행하므로써 내부크랙(internal crack)이 發生하여 絶緣強度 값이 低下하거나, 自由體積의 증가에 기인하여 式(9)에 의해 絶緣強度값이 저하한다고 생각된다. 한편 壓縮應力의 증가에 따라 絶緣強度값이 상승한 후 최대값을 나타낸 후 감소하는 原因은 다음과 같이 생각된다.^{6~9)} 먼저 壓縮應力이 적고, 試料의 機械的 降伏點이 하인 경우에는 壓縮應力이 증가하면 高分子物質의 상호간격은 좁혀지고, 密度가 증가하여 결국 自由體積의 감소를 초래하므로 電子의 平均自由行程 λ 가 감소하고 式(9)에 의해 絶緣強度가 상승함을 알 수 있다. 그러나 最大絶緣強度값을 나타내는 壓縮應力이 값을 상회하면 高分子鎖나, 架橋部分의 절단¹⁰⁾이 發生하고, 微小크랙(micro crack)이 發生하여 部分放電이 發生하므로 결국 絶緣強度값이 低下한다고 생각된다. Fig. 11은

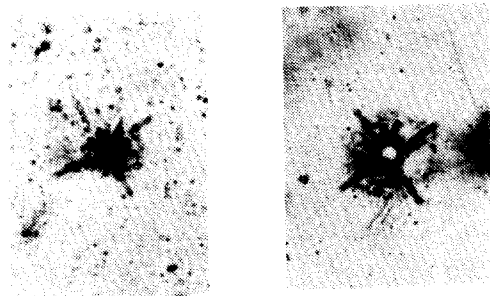


Fig. 11. Breakdown point of epoxy sample observed in microscope (10X10)

Epoxy 絶緣材料의 전형적인 絶緣破壞點의 현미경 사진을 나타내며 放射狀의 放電徑路를 形成하는 것이 특징으로 보여진다.

4. 結 論

Epoxy resin의 필름(film)을 製作하여, 常溫에서 8時間 硬化후 60~180°C 범위의 溫度에서 後期硬化를 행한 試料에 대하여 絶緣強度特性에 미치는 熱處理 및 壓縮應力의 效果에 대한 實驗을 행하여 얻어진 結果 및 理論을 정리하여 다음과 같은 結論을 얻을 수 있었다.

(1) 機械的 應力을 加하지 않았을 경우의 Epoxy resin의 最大絶緣強度는 150°C에서 2時間 熱處理한 試料에서 얻을 수 있었다. 熱處理에 의한 絶緣強度의 증가의 原因은 熱處理에 의해 試料의 密度 및 架橋度의 증가에 기인한 自由體積의 감소에 의한 것으로 생각된다.

(2) Epoxy resin의 壓縮應力下에서의 絶緣強度特性이 가장 良好한 試料은 90°C 및 120°C에서 熱處理한 試料에서 얻어졌으며, 150°C 이상에서 長時間 熱處理한 試料의 壓縮應力下의 絶緣強度特性은 熱劣化 및 脆性的의 증가에 의해 低下한다고 생각된다.

(3) Epoxy resin의 後期硬化時의 熱處理後의 냉각과정은 試料의 絶緣強度特性에 크게 영향을 미치며, 일반적으로 급냉한 試料은 서냉한 試料보다 絶緣強度特性이 低下한다.

參 考 文 獻

1. T. W. Dakin: Application of Epoxy Resin in

- Electrical Apparatus, IEEE Trans., Elec. Insul., Vol. EI-9, (1974).
2. Technical note No. 7-2-26C. Emerson & Cuming Inc. Stycast 1266, (1978).
3. S. Whitehead: Dielectric Breakdown of Solids, Clarendon Press, Chap. 2, (1954).
4. Trans. IEEJ: Discharge Handbook, 446-449, (1975).
5. C. H. Park et al.: Effect of Heat Treatment on Dielectric Strength of PET under Compressive Stress, IEEE Trans., Elec. Insul., Vol. EI-18, 380-389, (1983).
6. C. H. Park et al.: Effect of Mechanical Stresses on the Dielectric Strength of PET and FRP, IEEE Trans. Elec. Insul., Vol. EI-17, 234-240, (1982).
7. C. H. Park et al.: Effect of Temperature and Voltage on Dielectric Breakdown Strength of PET and FRP under Mechanical Stresses, IEEE Trans., Elec. Insul., Vol. EI-17, 546-553, (1982).
8. C. H. Park et al.: Dielectric Strength of PET and GFRP under Mechanical Stresses at Room and Cryogenic Temperatures, 4th International Sympo. on High Voltage Eng., Paper No. 23.04, (1984).
9. C. H. Park et al.: Effect of Heat Treatment and Mechanical Stresses on the Dielectric Strength of Uniaxially Drawn PET film, IEEE Trans., Elec. Insul., Vol. EI-19, pp. 273-280, (1984).
10. S. N. Zhurkov et al.: Formation of Submicroscopic Cracks in Polymer under Load, Sov. phys. solid state Vol. 11, 238-246, (1969)