

페놀수지의 C.T.I에 미치는 영향

Influence of the C.T.I of phenolic resin

이보호* · 박동화** · 정인성***

(Bo-Ho Lee · Dong-Wha Park · In-Sung Jung)

ABSTRACT

This paper describes the influence of the electrode materials, moisture content, electrolyte density, temperature, surface state, ion absorbent on the C.T.I. of phenolic resin by the I.E.C. 112 method.

C.T.I are increased for electrode materials with low hydrogen overvoltage and high soluble point. Increasing moisture content of samples increased by logarithmical on the droplet number to tracking breakdown. Increasing electrolyte temperature region above 70-80 (°C) decreased hydrogen over-

voltage, following the density changes are decreased by $C.T.I = \frac{1}{aD^2} - bD + C$.

1. 서 론

절연재료로 많이 사용되고 있는 고분자 절연재료는 수년~수 10년이 경과하는 과정에 절연내력의 노화가 진전되므로 장기수명에 대한 선별방법으로 가속시험의 여러가지 방법이 연구되고 있다.

이의 한 방법인 Tracking 판정법은 IEC publication 112(습식법)과 IEC 587(오손액경사 평면 시험법)으로 분류되는데 현재 IEC 112(습식법)이 실용화되고 있다.

일반적으로 Tracking 파괴는 전극표면의 전위차에 의하여 전극간의 부분에서 전류가 흐르게 되면 전해액이 유리되어 부착하는 탄화생성물이

도전로(이하 Tracking이라 표기)를 형성함으로써 발생된다.

현재까지 발표되고 있는 연구결과에 의하면 Tracking의 형성에 미치는 요인으로서 전극재료의 의존성³⁾, 전압의 의존성⁴⁾ 용출금속량의 의존성^{3), 5)}, 전해액의 온도특성⁵⁾, 자외선의 영향⁹⁾ 주파수특성¹⁰⁾, 등 많은 연구결과가 발표되고 있지만 실험자에 따라 그 결과치가 매우 불투명하다.

이 원인으로는 Tracking이 형성되기까지 시료의 표면 및 전극의 상태에 따라 전해액의 분포상태가 매우 복합적인 영향을 받고 있기 때문으로 생각할 수 있다.

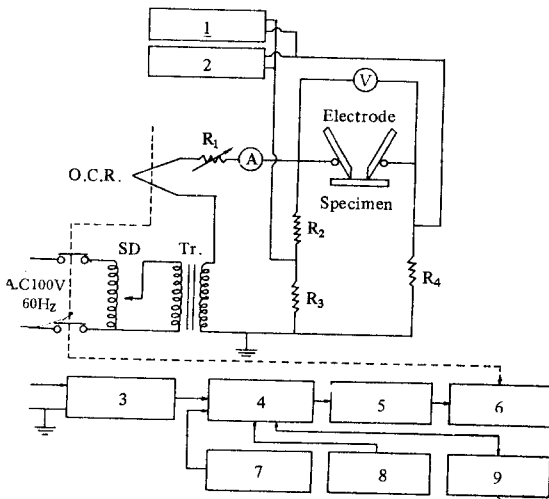
따라서 여러모로 보완책이 연구되고 있으므로 본 논문에서는 IEC publication 112(습식법)의 Tracking 지수¹⁵⁾(camperative Tracking Index: 이하 C.T.I라 표기)판정에 미치는 요인

* 숭실대학교 전기공학과 교수
** 인천대학 전기공학과 부교수
*** 숭실대학교 전기공학과 석사과정

(전극재질, 함수율, 전해액의 농도, 시편의 표면 조건, 전해액의 온도, 이온흡착제의 영향등)을 고찰하였다.

2. 실험방법

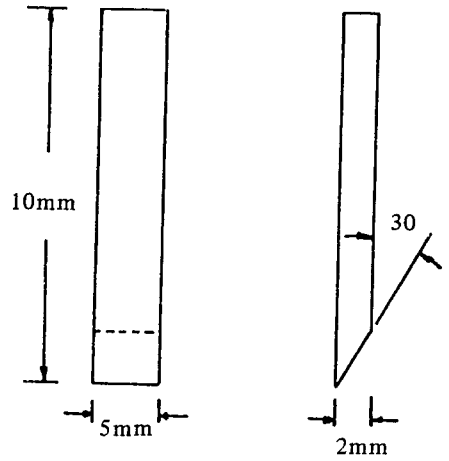
본 실험에서 사용한 시료는 유신(주)제품인 페놀수지 적층판, 폴리카보나이트, 에폭시수지이며 크기는 $40 \times 20 \times 3(2)[\text{mm}]$ 로 하였으며 에칠알콜과 증유수로 세척하여 $70[^\circ\text{C}]$ 의 항온조에서 48 시간 건조시킨 후 40 배의 현미경으로 섬유질의 방향을 사출방향으로 일치시켰다.



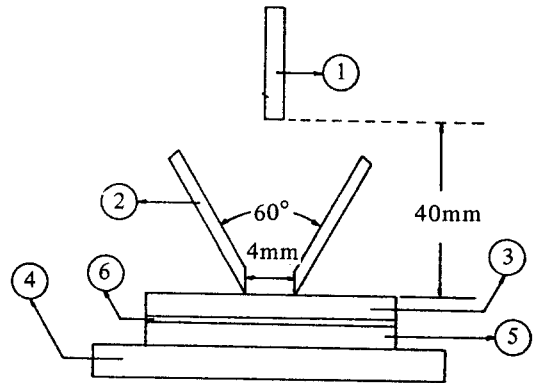
- 1) O.S.C.
- 2) Linear corder.
- 3) Amp circuit.
- 4) Camperative circuit.
- 5) Time regulative circuit.
- 6) Circuit breaker.
- 7) Basic application voltage.
- 8) Temperative regulative circuit.
- 9) Pressurize regulative circuit.

그림 1. 실험회로와 Tracking과괴 판정의 개략도
Fig.1. Experingental circuit and block diagrams for finding tracking breakdown.

이온흡착제는 도료로 많이 사용되고 있는 폴리염화비닐(시편A), 니스(시편B), 실리콘수지(시편C)를 100mesh의 망을 통하여 시료표면에 $0.1+$



a) Electrode form



b) Arrangement electrode

- 1) Injector.
- 2) Electrode.
- 3) Sample.
- 4) Support.
- 5) Automatic pressure device.
- 6) Automatic Temperature device.

그림 2. 전극형상과 전극배치

Fig.2. Electrode form and arrangement electrode.

0.05[mm]의 두께로 산포시킨 후 120[℃]의 항온조에서 4 시간동안 표면특성을 활성화시켰다.

그림 1 과 그림 2는 Tracking 판정회로의 구성 및 전극형상, 전극의 배치를 나타낸 것이다.

표준전극으로써의 전극재질은 현재 백금으로 정하고 있으나 판정기준전압과 사용빈도¹⁵⁾에 따른 문제점이 대두되고 있어 동전극을 주로 사용하였다. 자동온도조절장치는 상온에서 500[℃]에 이르기까지 +1[℃]의 편차로 온도제어가 가능하며 시편에 가해지는 압력도 100±1[g]의 범위에서 유지가 가능하다.

실험방법 및 실험결과와 처리는 IEC Draft 15 A, 32^{1),2),15)}에 준하였다.

함수용의 측정은 NH₄Cl 0.1[%]수용액과 증류수에 일정시간(100~1500[h])동안 유지시킨 후 꺼내어 30[℃]의 항온조에서 30분이 경과된 후 Electronic balance (1×10⁻⁴~180[g])으로 측정하였다.

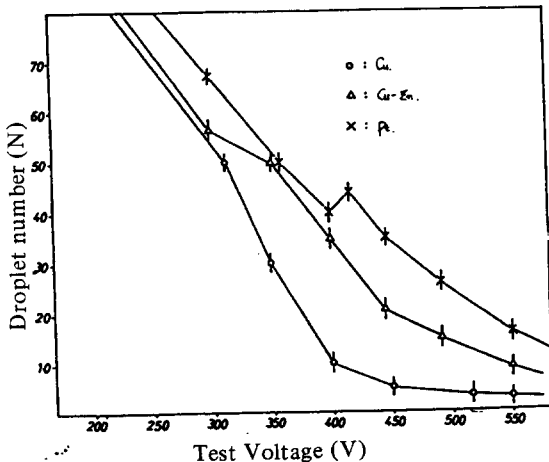


그림 3. 전극 재질에 따른 Tracking 파괴 발생전압과 적하수의 관계

Fig. 3. Relation between Test Voltage and Droplet number to Tracking for various electrode material.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전극재질의 의존성

그림 3은 전극재질에 따른 폐놀수지 적층판의 적하수와 발생전압과의 관계이다.

전해액의 적하수가 50 적일때의 전극간의 발생전압이 큰 순서는 백금전극, 황동전극, 동전극의 순서로 나타나며 신치레이션(scintillation)의 발생시간과도 일치하고 있다.

전극간에 전해액이 적하되면 백금전극에서는 염화암모늄이온이 적은 백색의 잔유물이 음극측의 전극면 전체에서 발생되어 Tracking을 형성하는 유리탄소가 관찰되고 있으나 황동이나 동전극에서는 국부적(300[V]이하에서는 전극의 모서리 320[V]이상에서는 전극의 중앙부)인 석출금속이 양극측으로 부터 유리탄소가 관찰된다.

전극표면의 금속석출에 대한 반응속도론적인 기구는 아직 밝혀지고 있지 않지만 Volmer와 굴내씨에 따른 stern model¹⁷⁾에 의하면 음극에서 수소기체의 발생은 전극재질의 최소과전압에 의존되므로 전극간의 전해액이 과전상태에서 일정시간이 경과하면 음극에서는 (1)식에 의한 H⁺가 발생된다.

$$-0.0001984T \log \frac{\sqrt{PH_2}}{a_{H^+}} - y \quad (1)$$

여기에서, PH₂: P 기압의 수소기체.

a_{H⁺}: 수소이온의 활동도.

y: 금속재질에 따른 수소과전압.

T: 절대온도

이 H⁺는 전극에 흡착된 수소와 결합하는 순간에 환원되므로 H₂가스가 발생된다.

따라서 동전극의 경우, 양극측에는 이 H₂가스의 음극반응에 의하여 Cu₂(OH)Cl의 용출금속이 발생되고 음극측에는 Cu의 석출금속이 발생되어 양극측으로 신장되어 교락하게 되면 전해액은 증발과 신치레이션현상이 발생된다.

표 1은 전극재질에 따른 C.T.I를 나타낸 것이다.

표 1. 전극재질에 따른 C.T.I

Table 1. C.T.I of electrode material.

Electrode metals	CTI
Cu	311
Cu-Zn	352
Pt	360

동이나 황동전극은 백색전극에 비해 용점이 낮으므로 수소과전압이 높고 전위차의 시간적 변화가 크므로 C.T.I가 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

3.2 흡수율의 의존성

그림 4는 페놀수지의 흡수시간에 따른 흡수율특성을 나타낸 것이다.

페놀수지는 충전제로서 섬유소계를 사용한 적층판이기 때문에 다른 고분자 절연재료에 비하여 흡수율이 높다. 2[mm]두께의 페놀수지적층판의 경우, NH₄Cl 0.1[%]수용액에서 3.0~6.1[%] 3[mm]두께의 증유수에서 0.17~3.7[%]에 이르렀다.

따라서 수지상의 조직에 흡수로 인하여 조직의 팽창 및 유연성의 변화로 유전특성에 영향¹⁷⁾을 미치게 되므로 신치레이션의 발생기가 낮아지게 되는 것으로 생각된다.

그림 5는 흡수율에 따른 일정전압에서의 Tracking을 형성하는 적하수와 관계이다.

흡수율이 증가함에 따라 tracking형성 적하수와 C.T.I는 지수급수적으로 증가하고 있다.

이것은 시험액이 적하후 시간이 경과하면 전해액의 활동도가 낮아지므로 NH₄Cl의 분극곡선이 점차 H₂O의 분극곡선에 접근하게 되기 때문으로 생각된다.

능등¹¹⁾는 Tracking형성 적하수 N을 (2)식과 같이 나타내고 있다.

$$N = (-aV + b)^{cw} \quad (2),$$

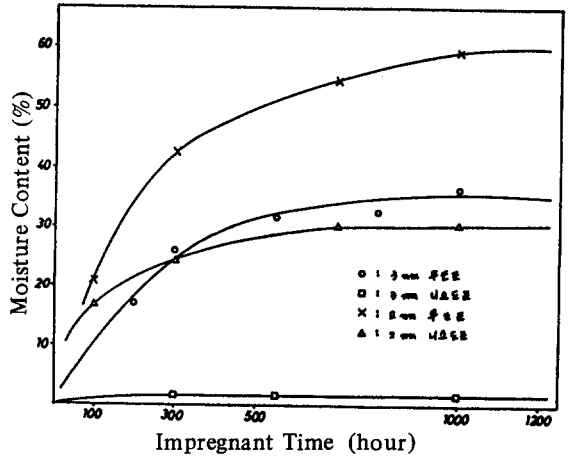


그림 4. 흡수 시간과 흡수율의 관계

Fig. 4. Relation between the moisture content and Impregnant Time.

여기에서 V:인가전압 [V]

W:흡수율

a, b, c: 재질에 따른 상수

그러나 (2)식은 동전극을 사용한 고분자 절연재료에 경우, 300[V]이상에서는 적용되고 있으나

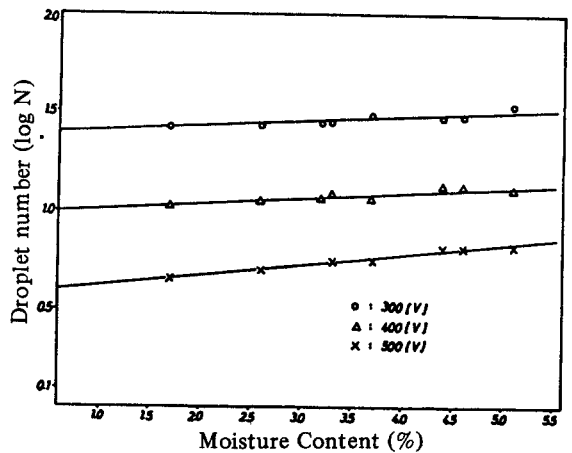


그림 5. Tracking 파괴 적하수와 흡수율의 관계

Fig. 5. Relation between the moisture content and droplet number to tracking breakdown.

300[V]미만에서는 함수율이 매우 클 경우(20 [%])에만 선별적으로 적용되고 있음을 알 수 있다.

3.3 전해액 농도의 의존성

그림 6은 전해액 농도의 변화에 따른 Tracking 발생전압과 적하수와의 관계를 나타내고 있다.

전해액의 농도가 증가하면 수소과전압 및 온도과전압 등의 영향을 받게 되므로 적하수에 따른 발생전압은 감소하게 되는 것으로 생각된다.

Bonhoeffer의 설에 의한 Tafel 식¹⁷⁾을 적용하면 $H^+ + e \rightarrow H_2$ 의 반응에서 흐르는 전류는 흡착 수소농도의 제곱에 비례하며 전극재질의 촉매활성이 클수록 수소과전압은 감소하게 된다.

따라서 수소과전압은 전해액 농도의 변화에 크게 의존하며, 농도가 증가함에 따라 전극의 부식속도가 증가하게 된다. 본 실험에서의 C.T.I와 전해액의 농도 D의 관계는 (3)식과 같이 나타났다.

$$C.T.I = \frac{1}{aD^2} - bD + C \quad (3)$$

여기에서 a.b.c는 전극재질에 따른 상수로서 동전극인 경우: 4.57, 451.8, 394.98로 나타났다.

또한 전해액 농도의 변화에 따라 온도분극의 영향을 받지 않는 점(일반적으로 전해액의 농도가 0.1~0.5[%]에서는 400~450[V]이며 0.05[%]일 때는 500[V]이상)은 전해액의 농도가 증가할수록 감소되고 있음을 알 수 있다.

3.4 온도 의존성

그림 7은 일정한 전압에서의 적하수에 대한 시료의 온도변화를 나타낸 것이다.

일반적으로 전극재료의 전기화학적 부식속도는 온도의 증가와 더불어 증가하게 된다.

시료의 온도가 $T[^\circ k]$ 이면 수소과전압 y는 (4)식에 의해 감소하게 된다.

$$y = a - \frac{RT}{2F} \ln i \quad (4)$$

여기에서 a : Tafel 상수

i : Cathode 전류,

R.F : Nernst's equation의 상수

그러나 어떤 과전압에서의 일정시간이 경과하면 역온도의존성을 가지게 하는 인자가 작용하기 때문에 부식속도는 감소하게 된다. 이러한 영향은 인가전압이 높을 수록 적은 적하수에서 발생되고 있다.

실험에서 전해액은 적하후 0.4~0.5[Sec]가 경과되면 최소과전압에 의해 수소기포의 발생이 시작된다. 이때 전해액의 온도분포는 Tracking의 발생위치와 일치하고 있음을 관찰할 수 있다.

300[V]이하에서는 그림 8(a)와 같이 전극의 모서리부분의 온도가 상승하여 이 부분에 Tracking이 형성되며 360[V]이상에서는 전극간 중앙부분의 온도가 상승하여 Tracking을 형성(그림 b)하고 있다.

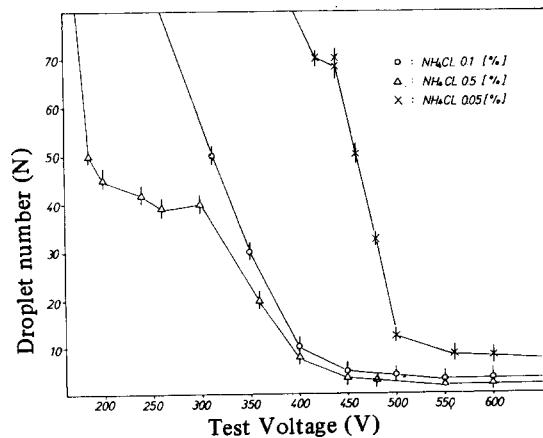


그림 6. 적하수와 발생전압의 관계

Fig. 6. Relation between Test Voltage and droplet number.

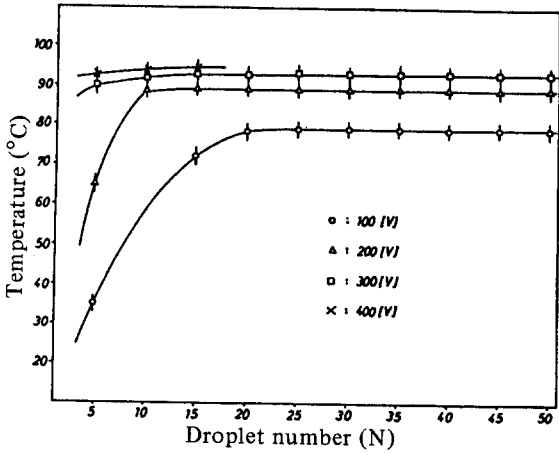


그림 7. 전해액의 온도변화와 적하수의 관계
Fig.7. Relation between droplet number and varied Temperature of electrolyte.

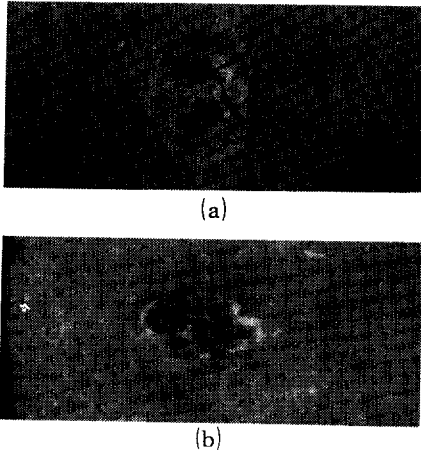


그림 8. 완성된 tracking 로의 형상.
Fig.8. Picture of a completed tracking path.

3.5 시료표면의 의존성

전극간의 전해액의 상태는 전극표면조건및 접촉각등에 의하여 큰 영향을 받는다. 전해액의 계면흡착량이 증가하면 전해액은 견고한 계면막을 형성하게 되므로 전해액의 단면적은 증가하며 접촉각은 감소하게 된다.

따라서 한계전류밀도가 증가하게 되어 농도과전압은 감소하게 된다.

그림9는 시료의 접촉각 크기(표2참고)에 대한 코로나방전 개시전압과 적하수와의 관계를 나타낸 것이다.

일반적으로 시료표면의 접촉각이 증가함에 따라 코로나방전을 일으키기 위한 최소적하수도 증가하고 있다. 이러한 현상은 코로나방전이 시료표면에 건조대가 형성된 후, 건조대간의 충분한 전계로 인한 충돌전리현상으로 생각할 수 있으므로 전극간의 건조대의 형성과 직접적인 관계가 있기 때 문으로 생각할 수 있다.

표 2는 액저법에 의해 측정한 시료의 접촉각 이다.

표 2. 시료의 접촉각

Table 2. Contact angle of Sample

Sample	Contact angle(°)
페놀무도포	52
페놀니스도포	56
Polycarbonite	70
Epoxy resin	96

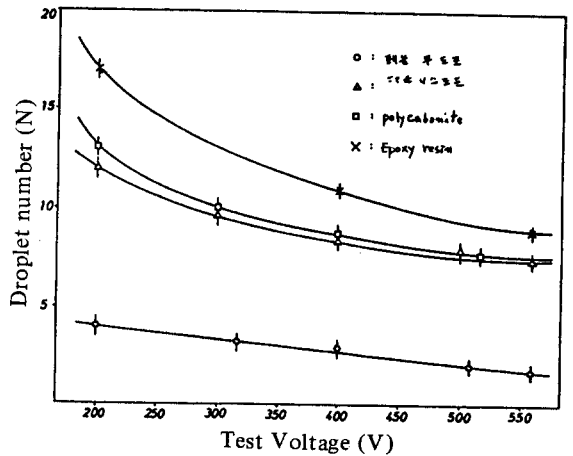


그림 9. 코로나 방전 개시전압과 적하수의 관계
Fig.9. Relation between droplet number and Test Voltage to Corona discharge inception.

3.6 이온흡착제의 영향

그림10은 페놀수지에 이온흡착제를 도포시의 발생전압과 적하수와의 관계이다.

페놀무도포에 비하여 C.T.I의 값은 10~54.6 [%]가 증가되고 있다.

이것에 대하여 정확한 규명은 할 수 없지만 이온흡착제가 음극반응에서는 전극의 분극을 변화시켜 석출물의 상태에 영향을 미치고 있으며, 양극반응의 속도를 억제하기 때문으로 생각할 수 있다.

일반적으로 이온흡착제는 결정체내의 흡착에 의해 결정수를 함유 또는 결정수를 탈리시켜 공동으로 연결하는 분자자유효과에 의해 흡착성과 양이온교환성이 있기 때문에 페놀수지의 개발에 기본자료로써 많은 연구가 진행되어야 하겠다.

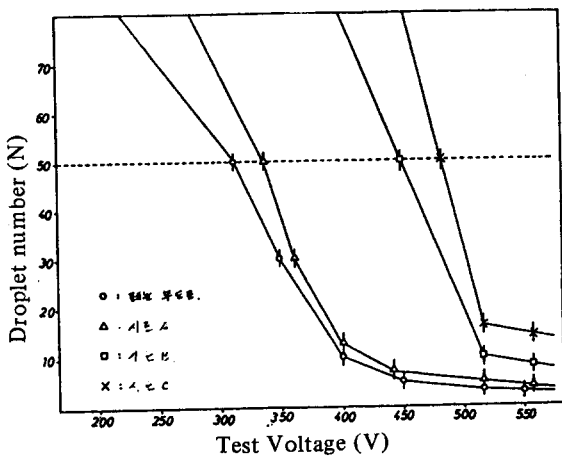


그림 10. 시험전압과 적하수의 관계

Fig. 10. Relation between Test Voltage and droplet number.

4. 결 론

본 실험에서 행한 페놀수지의 C.T.I 특성에

미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 전극재질에 따른 C.T.I는 전극의 용점이 높고 수소과전압이 낮을수록 증가하며, 신치레이션의 발생시기와도 잘 일치하고 있다.

2) 시편의 함수율이 증가함에 따라 Tracking을 형성하는 적하수는 지수급수적으로 증가하며 인가전압이 높을 수록 석출금속의 비산등으로 함수율의 의존도가 커진다.

3) 수소전극반응에서 흐르는 전류는 흡착수소농도의 제곱에 반비례하므로 전해액의 농도가 증가함에 따라 $C.T.I = \frac{1}{aD^2} - bD + C$ 의 식에 의해 감소된다.

4) 전극 및 전해액의 온도가 상승하면 수소과전압이 감소하게 되므로 C.T.I는 증가된다.

5) 전극의 표면상태는 전해액의 계면흡착량의 변화를 일으키게 되므로 전극간의 한계전류밀도를 제한시켜 C.T.I에 큰 영향을 미친다.

6) 이온흡착제는 시료의 결정구조내에 흡착성과 양이온교환성에 의해 C.T.I를 10~56[%]까지 증가시킬 수 있었다.

끝으로 본 연구의 일부는 1986년도 문교부 학술연구비에 의해 이루어진 것임을 부연하며 사의를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

- 1) Draft appendix to I.E.C Publication 112. (1962 (1967. 6) (1971. 12), (1979. 7)
- 2) Draft appendix to I. E. C SC-15A (central office) 32 (1977)
- 3) 河村, 能登: 紙基材フェノン樹脂のトラッキングにおける溶出金属の影響” 日本電気学会論文誌 A, vol. 55 439~445 (1979)
- 4) 吉村, 西田, 能登: “有機絶縁材料表面のトラッキング破壊における乾燥帯の形成過程” 日本電気学会論文誌 A, vol. 68 593~600 (1983)
- 5) 吉村, 西田, 能登, “有機絶縁材料のトラッキング破壊における炭化開始過程” 日本電気学会論文誌

- A, vol. 54, 419~436(1981) 429
- 6) N, Yoshimura, M. Nishida & F. Noto : "Influence of the electrolyte on tracking breakdown of organic insulating materials" *I.E.E. Trans. Elect. Insulation*, EI-16, 510(1981)
 - 7) W, :Kaufmann "A testing method for tracking resistance of insulating phths" (in German) *Elermantech, Z.* 83, 801~807(1962)
 - 8) D. H. Harris : "Moist tracking investigation of organic Insulation materials" *I.E.E. Trans. elect. Insulation* EI-17. (1982)
 - 9) 鴨沢, 吉村, 西田, 能登 : "紫外線照射のトラッキング破壊への影響" 日本電気学会材料研究会, *EI M-84-111*, (1984. 9)
 - 10) 鴨沢, 吉村, 西田, 能登 : "高周波電圧による高分子材料のトラッキング破壊と放電現象" 日本電気学会材料研究会, *ED-84-103*, (1984)
 - 11) 菊地, 吉村, 能登 : "木材の交流トラッキングによる発火現象" 日本電気学会論文誌, A, vol. 68, 573~580, 580, (1985)
 - 12) 西田, 下津, 吉村, 能登 : "耐トラッキング性試験結果に及ぼす試験液の表面張力の影響" 日本電気学会全国大会講演集, No. 382, (1985).
 - 13) L. Centurioni, G. Coletti & A. Operto : "A contribution to the study of the tracking phenomenon in solid dielectric materials under moist conditions", *I.E.E. Trans. Elect. Insulation*, EI-12, 147~152, (1977)
 - 14) T.C.Chang, D.C.Jolly, D.J.King : "Susface flashover of water repellent insulators under moist conditions" *I.E.E. Trans. Elect. Insulation*, E.I-12, 208., (1977)
 - 15) 能登外 4人 : "プラスチックの耐トラッキング性試験方法(I. E. C. Ppb. 112)の検討" 日本電気学会技術報告, 21~30, (1984)
 - 16) 沖 : "金属電気化学" 日本共立出版, 124, (1987)
 - 17) 尹秉河, 金大龍 : "金属電気化学의 理論과 応用" 螢雪出版社, 125, 130, (1982)