

에폭시 나노컴퍼지트 체적 고유저항의 온도 의존성

김창훈¹, 이영상¹, 강용길¹, 박희두¹, 신종열², 홍진웅^{1,a}

¹ 광운대학교 전기공학과

² 삼육대학교 카메카트로닉스학과

Temperature Dependence of Volume Resistivity on Epoxy Nano-composites

Chang-Hoon Kim¹, Young-Sang Lee¹, Yong-Gil Kang¹, Hee-Doo Park¹,
Jong-Yeol Shin², and Jin-Woong Hong^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

² Department of Car Mechatronics, Sahmyook University, Seoul 139-742, Korea

(Received August 9, 2011; Revised September 15, 2011; Accepted September 24, 2011)

Abstract: This research shows the electrical characteristic using excellent epoxy nano-composite of MgO 5.0 wt% and SiO₂ 0.4 wt% in mechanical strength test depending on nano-additive. First of all, volume resistance depending on nano-additive and temperature using high resistance meter (HP. 4329A) by increasing 10, 100, 1,000 V of applying voltage was measured. Moreover, temperature range of 25~120°C with virgin sample was tested using TO-9B oven by Ando Company. The result showed that virgin and the samples added with MgO and SiO₂ had similar value of volume resistance in low temperature and low electric field region and reduced with slow slope. The nano-composite's volume resistance of sample added with MgO and SiO₂ had higher value than virgin sample's volume resistance in high temperature region more than 80°C. Moreover, the slope has steeply reduced. The volume resistance of sample added with MgO 5.0 wt% was $8.38 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ and it was 6.8 times more than virgin sample in high temperature at 120°C. The insulation characteristics were constant although filler has changed in low temperature region. But, in high temperature region, the value of volume resistance of sample with MgO 5.0 wt% was 7.6 times more than the virgin sample's volume resistance.

Keywords: Volume resistivity, Nano-composites, MgO, SiO₂, Temperature dependence

1. 서 론

전력변성 기기의 절연 및 각종 부품의 몰딩재료인 에폭시수지는 한 분자 속에 2개 이상의 에폭시기를 갖은 수지로 상온 또는 가열에 의해 수지 전체가 경화되는 열경화성 수지로 내전압 특성 [1], 내마모성 등의 기계적 특성과 내수성, 내화학성이 우수하여 초

고압 변성기기의 절연재료나 유전재료 등에 폭넓게 이용되고 있다 [2,3]. 그러나 에폭시수지 단독으로는 열안정성 및 치수 안정성 등에서 취약한 단점이 있어 이를 보완하기 위해 에폭시수지에 각종 충전제, 예를 들어 무기, 유기, 금속분 등과 같은 물질을 첨가한 다양한 나노 복합재료에 대한 많은 연구 보고가 발표되고 있다 [4,5]. 전력공급에 있어 중요한 역할을 하고 있는 변압기는 오일 및 가스를 절연제 및 냉각매체로

a. Corresponding author: ealab@kw.ac.kr

사용하고 있기 때문에 사고발생 시 2차 재해로 인한 화재 및 폭발을 내재하고 있어 이에 대한 대책이 시급한 실정이다 [6,7]. 이러한 유입식 및 건식 변압기가 가지고 있던 문제점을 해결하기 위하여 전기적, 기계적 특성이 우수한 에폭시수지로 절연된 몰드 변압기가 개발되었다 [8,9]. 그러나 에폭시수지로 절연된 몰드 변압기도 부하 증가의 열적특성으로 인한 변압기의 열화에 따른 사고가 대두되고 있으며 우리는 이러한 사고를 방지하고자 고온영역의 우수한 절연특성을 얻기 위한 실험을 하였고 체적 고유저항 측정을 통하여 그 결과 값을 확인하였다. 따라서 본 논문에서는 에폭시수지의 절연성능과 고온특성을 향상시키기 위하여 에폭시수지에 첨가제를 충전하지 않은 virgin과 SiO₂ 0.4 wt%, MgO 5.0 wt%를 충전한 시료를 제작하고, 측정온도 25~120℃, 전압 10, 100, 1,000 V를 인가하고 10분 후의 체적 고유저항 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 비스페놀 A형 YD-128 (제조사: K. Co.) 에폭시수지, HN-2200 (제조사: H. Co.) 경화제, 평균 입자사이즈 50 nm MgO (제조사: N.A. Co.)와 Aerosil200 (제조사: D. Co.)의 입자 사이즈 12 nm인 SiO₂ 나노파우더를 사용하여 나노 복합재료를 제조하였다. 실험에 사용할 시료는 virgin, MgO 5.0 wt% 그리고 SiO₂ 0.4 wt% 총 3가지로 제작하였다. Virgin의 경우, 에폭시, 경화제, 경화촉진제를 배합 비에 맞게 혼합하여 1시간 동안 초음파 믹서기를 이용하여 교반한 후 진공 챔버 안에서 기포를 제거하였다. 그리고 미리 제작해 놓은 금형에 주입, 120℃에서 2시간 동안 1차 경화시킨 후 다시 130℃에서 8시간 동안 2차 경화를 시켜 시료를 제작하였다. MgO를 첨가한 시료는 경화제에 5.0 wt%, SiO₂를 첨가한 시료는 경화제에 0.4 wt% 각각의 충전제를 첨가하여 초음파 믹서기를 이용하여 1시간 동안 교반 후 진공 챔버 안에서 1차적으로 기포를 제거하였다. 이렇게 준비된 경화제는 에폭시에 중량비 4:3으로 혼합하여 virgin과 동일한 과정으로 제작하였다. 각 시료의 크기는 지름 8 cm, 두께 약 350 μm 이하의 형태로 원형으로 제작하였다. 제작된 시료는 전용 지그를 사용하여 ANDO, TO-9B 오븐에서 25, 50, 80, 100, 120℃로 측정온도를 변화시키면서 전압은 10, 100, 1,000 V를 인가하고

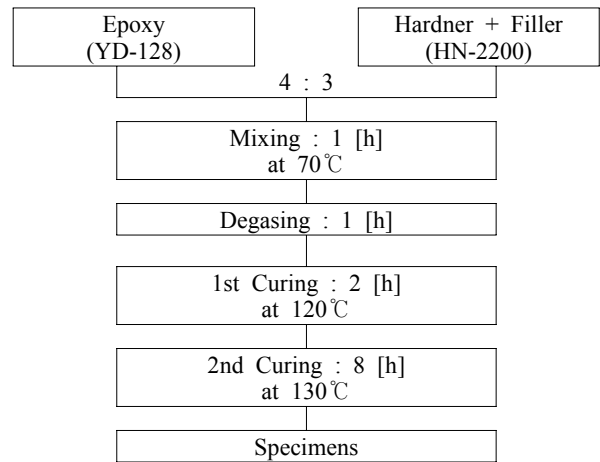


Fig. 1. Manufacturing process of specimens.

10분 경과 후 high resistance meter (HP. 4329A)를 이용하여 체적 고유저항을 측정하였다. 인가전압과 저항 범위를 조정하고 일정시간 후 체적 고유저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

전기절연파괴 강도실험에서 우수한 특성을 확인한 MgO 5.0 w% 와 SiO₂ 0.4 w%를 제작하여 물성 분석 및 전기적 특성을 분석하였다 [10,11].

3.1 물성 분석

시료와 표면분석을 위하여 전자주사현미경 (SEM)으로 MgO와 SiO₂ 파우더와 최적 첨가량에 따른 에폭시 나노 복합재료 시료의 파단면을 관측하였다.

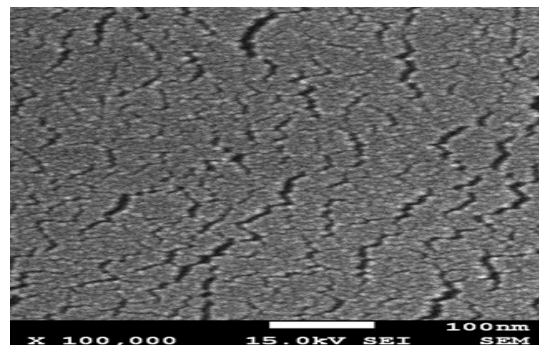


Fig. 2. SEM of virgin.

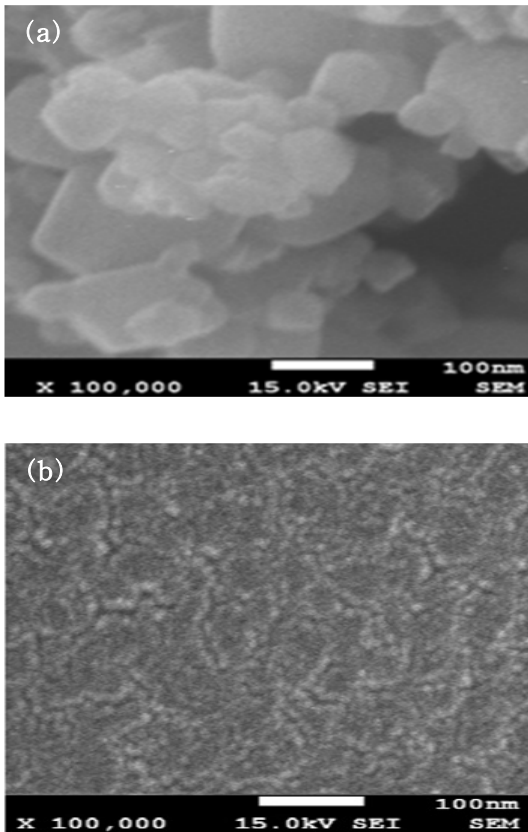


Fig. 3. SEM of (a) MgO powder, (b) MgO 5.0 wt%.

그림 3(a)는 MgO파우더를 촬영한 것으로 약 50 nm의 입자들이 응집 없이 일정하게 분포하여 있는 것을 확인하였다. 그림 3(b)는 첨가량 5.0 wt%에 따른 시료의 파단면으로 MgO가 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 5.0 wt%를 첨가한 시료는 균일하게 분포한 MgO 입자들을 확인할 수 있고, 충전제의 기여로 표면력이 증가됨을 확인할 수 있다. 또한 입자간의 거리가 이상적으로 좁아져 캐리어가 쉽게 이동할 수 없고, 이러한 캐리어 거동의 영향으로 체적 고유저항(ρ_v)이 커지는 것으로 사료된다.

그림 4(a)는 실험에 사용된 SiO₂ 파우더를 촬영한 사진으로 MgO와 마찬가지로 약 12 nm의 입자들이 분포하여 있는 것을 확인할 수 있다. 그림 4(b)는 SiO₂를 충전한 시료의 파단면을 나타낸 사진으로, 결합력의 증가로 virgin에서 보이는 선보다 많이 적어진 것을 확인하였다 [12]. 앞에서 high resistance meter로 측정하여 얻은 저항(R_v)을 식 (1)에 대입하면 체적 고유저항(ρ_v)값을 얻을 수 있다.

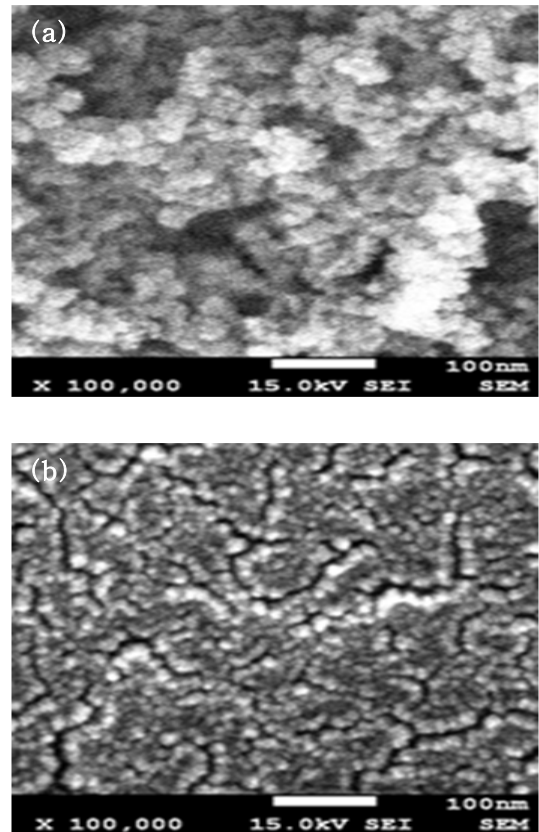


Fig. 4. SEM of (a) SiO₂ powder, (b) SiO₂ 0.4 wt%.

$$\rho_v = \left(\frac{11.34}{d} \right) \cdot R_v \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (1)$$

여기서 R_v 는 high resistance meter로 측정된 저항값 [M Ω], d 는 시료의 두께 [cm], ρ_v 는 체적 고유저항 [$\Omega \cdot \text{cm}$]이다.

3.2 전기적 특성 분석

그림 5는 시료에 전압을 10 V 인가하고 10분 경과 후 체적 고유저항의 온도 의존 특성을 나타낸 그래프이다. 인가전압 10 V를 전계로 환산하면 3×10^4 V/m로 이 전계에너지는 낮기 때문에 저온영역 (80°C 이하)에서는 전자성 전도보다는 이온성 전도가 주 기여를 이루므로 체적 고유저항이 약간 상승하거나 포화되는 영역임을 확인할 수 있다. 그리고 측정온도가 80°C 이상으로 높아지면 체적 고유저항 특성은 측정온도의 증가에 따라 선형적으로 감소함을 알 수 있다.

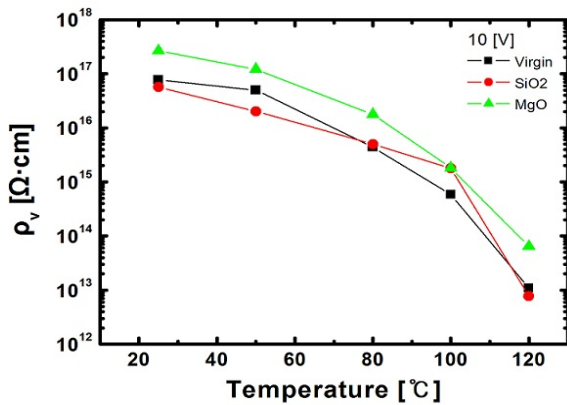


Fig. 5. Temperature dependency of volume resistivity (10 V).

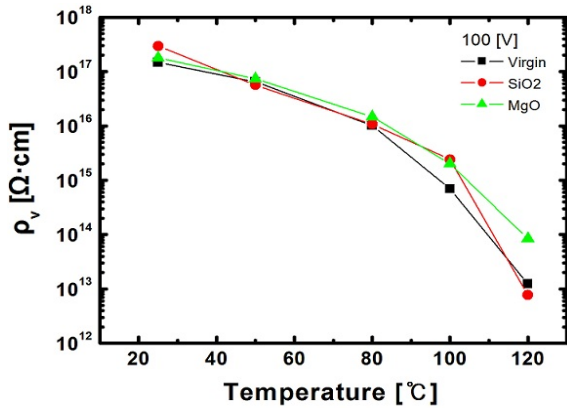


Fig. 6. Temperature dependency of volume resistivity (100 V).

이 같은 특성은 시료인 에폭시의 유리전이온도(T_g) 일반적으로 $75\sim 120^\circ\text{C}$ 이기 때문에 T_g 를 경계로 전도 메커니즘이 다르고, 전계에너지 보다 열에너지가 크기 때문에 고온 영역에서는 급격하게 감소하는 것으로 사료된다. 표 1, 2, 3은 인가전압에 따른 각 시료의 체적 고유저항 값을 정리한 것이다. 특히 120°C 고온영역에서 MgO 5.0 wt%를 첨가한 시료의 체적 고유저항 값 $6.40\times 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ 을 확인하였고, 첨가제를 넣지 않은 virgin의 체적 고유저항 값 $1.09\times 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ 보다 약 5.9배 우수한 것을 확인하였다.

그림 6은 같은 조건에서 인가전압 100 V ($3\times 10^5 \text{ V/m}$)를 인가하였을 때 체적 고유저항의 온도의존 특성을 나타낸 그림으로 120°C 고온영역에서 MgO 5.0 wt%를 첨가한 시료의 체적 고유저항 값 $8.38\times 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ 을 확인하였고, 첨가제를 넣지 않은 virgin의 체적

Table 1. Volume resistivity of added fillers (10 V).

Temp. [°C]	Content		
	Virgin	SiO ₂ 0.4 [wt%]	MgO 5.0 [wt%]
25	7.68×10^{16}	5.66×10^{16}	2.66×10^{17}
50	5.00×10^{16}	2.02×10^{16}	1.21×10^{17}
80	4.39×10^{15}	4.98×10^{15}	1.78×10^{16}
100	5.85×10^{14}	1.8×10^{15}	1.81×10^{15}
120	1.09×10^{13}	7.68×10^{12}	6.40×10^{13}

Table 2. Volume resistivity of added fillers (100 V).

Temp. [°C]	Content		
	Virgin	SiO ₂ 0.4 [wt%]	MgO 5.0 [wt%]
25	1.48×10^{17}	2.96×10^{17}	1.78×10^{17}
50	6.5×10^{16}	5.66×10^{16}	7.38×10^{16}
80	1.02×10^{16}	1.08×10^{16}	1.48×10^{16}
100	6.95×10^{14}	2.42×10^{15}	2.01×10^{15}
120	1.24×10^{13}	7.68×10^{12}	8.38×10^{13}

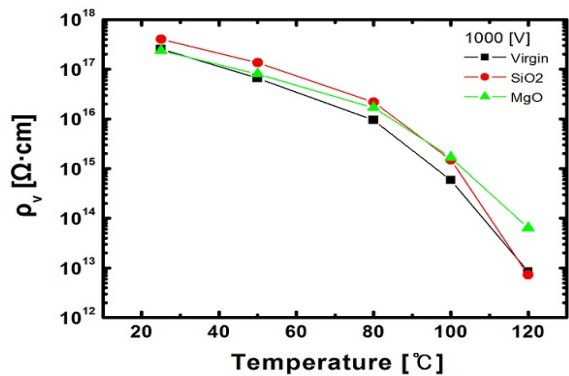


Fig. 7. Temperature dependency of volume resistivity (1,000 V).

고유저항 값 $1.24\times 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ 보다 약 6.8배 우수한 것을 확인하였다.

그림 7은 인가전압 1,000 V ($3\times 10^6 \text{ V/m}$)를 인가하였을 때 체적 고유저항의 온도의존 특성을 나타낸 그림으로 저온영역에서는 첨가제가 변하여도 절연 성능이 일정한 것을 확인할 수 있다. 그러나 고온영역에서 MgO 5.0 wt%를 첨가한 시료의 체적 고유저항 값이 virgin의 체적 고유저항 값 보다 약 7.6배

Table 3. Volume resistivity of added fillers (1,000 V).

Temp. [°C]	Content		
	Virgin	SiO ₂ 0.4 [wt%]	MgO 5.0 [wt%]
25	2.56×10 ¹⁷	4.04×10 ¹⁷	2.35×10 ¹⁷
50	6.58×10 ¹⁶	1.35×10 ¹⁷	8.05×10 ¹⁶
80	9.51×10 ¹⁵	2.16×10 ¹⁶	1.68×10 ¹⁶
100	5.85×10 ¹⁴	1.48×10 ¹⁵	1.68×10 ¹⁵
120	8.41×10 ¹²	7.23×10 ¹²	6.37×10 ¹³

높은 것을 확인하였다. 이것은 MgO 5.0 wt% 첨가한 시료의 파단면에서 충전제의 기여로 결합력이 증가하였고 MgO가 갖고 있는 높은 열 방사성의 기여로 virgin 보다 높은 체적 고유저항 값을 갖는 것으로 사료된다.

따라서 체적 고유저항 (체적 저항율)은 체적 도전율의 역수로 절연 성능을 의미하며 특히 체적 고유저항 값은 측정 온도가 높아지면 매우 급하게 낮아진다. 예를 들면 고온영역 120°C에서 MgO가 충전된 시료의 체적 고유저항 값은 virgin 또는 SiO₂ 충전 시료 보다 약 7배 이상 큰 값을 얻으므로 우수한 고온용 절연재료 개발에 응용할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

에폭시 나노 컴퍼지트 체적 고유저항의 온도의존성을 연구하기 위하여 virgin, MgO 그리고 SiO₂를 첨가한 시료를 비교 실험하였다. 첨가량으로는 전기절연과파 강도 실험에서 우수한 특성을 확인한 MgO 5.0 wt%, SiO₂ 0.4 wt%의 나노 컴퍼지트를 제작하였고, 그에 따른 체적 고유저항 특성을 조사한 결과 다음과 같다. 저전계 3×10⁵ V/m를 인가하였을 때 120°C 고온영역에서 MgO 5.0 wt%를 첨가한 시료의 체적 고유

저항 값 8.38×10¹³ Ω·cm은 virgin의 1.24×10¹³ Ω·cm보다 약 6.8배 우수함을 확인하였다. 그리고 고전계 3×10⁶ V/m를 인가하였을 때 저온영역에서는 충전제의 종류가 변하여도 절연 성능이 안정한 특성을 확인할 수 있었다. 특히 고온영역에서 MgO 5.0 wt%를 첨가한 시료의 체적 고유저항 값이 virgin과 SiO₂ 충전 시료의 체적 고유저항 값 보다 약 7배 이상 우수함을 확인하였다. 따라서 고온 영역의 절연재료 개발에 응용할 수 있을 것으로 사료된다.

REFERENCES

- [1] T. Chandra, *Advanced Composites'93* (The society, 1993) p. 771.
- [2] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, (Blackie Academic & Professional, 1993) p. 29.
- [3] A. Clayton, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* (Marcel Dekker, Inc., 1973) p. 9.
- [4] T. Tanaka, G. C. Montanari, and R. Mulhaupt, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **11**, 763 (2004).
- [5] T. J. Lewis, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **1**, 812 (1994).
- [6] W. Yasuo, T. Takeshi, H. Takashi, and H. Takashi, *IEEE Trans. Power Delivery*, **5**, 204 (1990).
- [7] L. W. Pierce, *IEEE Trans. Power Delivery*, **7**, 920 (1992).
- [8] Linden W. Pierce, *IEEE Trans. Industry Applications*, **29**, 590 (1993).
- [9] T. Chao, *IEEE Pulp and Paper Industry Technical Conference*, p. 140 (1991).
- [10] I. B. Jeong, H. S. Han, Y. S. Lee, K. S. Cho, J. Y. Shin, and J. W. Hong, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **11**, 48 (2010).
- [11] J. S. Kim, I. B. Jeong, H. J. Lee, K. J. Choi, B. H. Ryu, and J. W. Hong, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **10**, 376 (2009)
- [12] I. B. Jeong, J. S. Kim, J. Y. Lee, J. Y. Shin, and J. W. Hong, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **11**, 261 (2010).