

Epoxy/MICA 복합체의 MICA 충전함량 변화에 대한 기계적, 전기적 특성연구

A Study on Mechanical, Electrical Properties of Epoxy/MICA Composites with MICA Filled Contents

박재준*
(Jae-Jun Park)

Abstract - This paper reported a study on the thermal, mechanical and electrical insulation properties of epoxy/mica composites. To investigate the effect of mica content, glass transition temperature, mechanical properties such as tensile and flexural strength, and insulation breakdown properties for epoxy composites with various contents of mica. The effect of insulation thickness on insulation breakdown property was also studied. It was observed that tensile and flexural strength decreased with increasing mica content, while elastic modulus increased as the mica content increased. AC insulation breakdown strength for all epoxy/mica composites was higher than that of neat epoxy and that of the system with 20 wt% mica was 14.4% improved. As was expected, insulation breakdown strength at 30°C was far higher than that at 130°C, and it was also found that insulation breakdown strength was inversely proportion to insulation thickness.

Key Words : Epoxy/MICA composites, Dependence of thickness, AC insulation breakdown strength, Tensile strength, Flexural strength, Glass transition temperature

1. 서 론

고분자에 무기 필러를 혼합하는 기술은 역사를 가지고 있으며 그리고 고분자 콤포지트는 지난 30년에 걸쳐 여러 가지 전기적 응용을 위하여 연구되어져 왔다. 고분자 콤포지트의 전기적 전도, 유전율, 유전 손실, 절연과파 같은 여러 가지 전기적 특성[1],[2]과 열적, 기계적 특성의 향상[3]~[7]을 위하여 고분자 매트릭스에 각기 다른 마이크로 및 나노 크기의 무기물 필러 즉, 실리카(SiO_2)[8], 알루미늄(Al_2O_3)[9], MICA[10], 질화알루미늄(AlN)[11] 그리고 이산화티타늄(TiO_2)[12]이 첨가되고있다. 그러나 여러 종류의 나노입자들을 분산시켜 얻어진 나노복합체의 개발과 상용화로 인하여 고전적 마이크로콤포지트 기술이 큰 변화를 겪고 있다.

고분자 나노 콤포지트는 적은 양의 나노 입자를 충전시켜 분산시킨 결과 전기적, 열적, 기계적 특성의 향상되었다. 이러한 나노입자를 충전시킨 나노콤포지트의 여러 가지 독특한 특성의 원인은 나노 입자의 큰 계면 때문이다[13]~[15].

마이크로 마이크로입자를 이용한 콤포지트는 주로 충전기인 고압회전기 즉, 발전기, 전동기와 같은 고정자권선의 절연에 적용하여 왔다. 고압회전기의 절연은 계속되는 도체에서의 발열과 기계적 진동[16]이 발생하는 열악한 사용조건하에서 운전되기 때문에 열적, 기계적, 전기적인 특성이 우수한 절연소재의 개발을 필요로 하고 있다. 현재에는 에폭시/마이크로입자를 코일과 소선에 감은 후 에폭시수지를 바니시

로 하여 진공함침(VPI; Vacuum Pressure Impregnation)이 활발하게 사용되고 있다. 충전기기인 고압회전기의 제조공정상의 문제점으로서, 제조되어 상용화된 제품이 장시간 이용시 열적 그리고 기계적 피로로 인하여 층간이 무너져서 그곳에 보이드 같은 큰 갭이 발생하게 된다. 이런 갭의 발생은 부분방전원이 되어 곧바로 트리로 이행하게 되는 결과를 가져오게 된다. 가속된 열화는 결국 치명적인 결과인 절연과파로 이어지게 된다. 본 연구에서는 고분자 테이프를 쓰지 않고 고정자권선의 절연소재를 층상실리케이트 나노입자가 분산된 나노콤포지트[17]에 마이크로마이크로입자를 혼합한 콤포지트[18,19]인 신절연소재를 개발하여 몰드화하는 제조공정과 방법을 연구하기 위하여 우선적으로 마이크로 충전함량에 대한 최적의 전기적, 기계적 특성 연구를 실시하였다.

이를 위해 에폭시수지의 반응성 희석제인 저분자량을 갖는 BDGE를 첨가한 에폭시수지에 합성마이크로 마이크로입자 충전함량별(5, 10, 20, 30, 40wt%)로 충전한 콤포지트의 열적특성인 유리전이온도, 구조적 특성인 충전함량별 입자분산도를 파악하기 위한 SEM을 측정하였으며, 기계적 특성인 인장강도, 굴곡강도 그리고 전기적 특성인 상온과 고온에서의 교류절연과파강도 그리고 두께의 절연과파 의존성을 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험 및 측정

2.1.1 재료

상업적인 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A)타입 에폭시수지, YD 128 (Kukdo Chem. Co.)이 Epoxy/MICA복

* Corresponding Author: Dept. of Electrical Electronic Engineering, Joongbu University, Korea

E-mail : jjpark@joongbu.ac.kr

Received : December 29, 2012; Accepted : January 24, 2013

합체의 제조에 사용되어졌다. 화학적인 그램당량(equivalent weight)은 184~190 그리고 점도는 25℃에서 11,500~13,500 cps이었다. 경화제는 Me-THPA (3-or 4-methyl-1,2,3,6-tetra hydro phthalic an hydride)로서 상품명은 HN-2200 (Hitachi Chem. Co.)이며, 전기절연분야에 광범위하게 사용되어진다. 첨가제로서 저분자량의 선형성에 폭시수지 즉, BDGE(Kukdo Chem. Co. 제품)를 사용하였으며, 화학적인 그램당량은 120~140 그리고 점도는 25℃에서 15~30 이었다. 합성마이카는 (synthetic sodium fluorohectorite : Somasif ME-100) 일본 Co-OP Ltd에서 구입하였으며, 평균입경은 5~7µm, 비중 2.6 그리고 CEC(Cation Exchange Capacity: 120 meq/100g)인 무기물을 사용하였다. ME-100 입자의 TEM의 영상은 그림 1과 같다. 에폭시/마이카복합체의 조성비에 대해서는 표 1에서 나타내었다.

마이카 필러를 사용하기 전 110℃×24시간동안 진공오븐에 건조하였다. 그리고 수분의 침투를 막기 위하여 진공용 테시케이터에 보관 하였다.

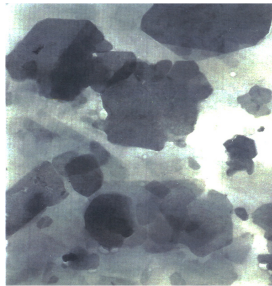


그림 1 ME-100 MICA입자들의 TEM 영상
Fig. 1 TEM Image of ME-100 MICA Particles

표 1 Epoxy/MICA 복합체의 조성비
Table 1 Composition of Epoxy/MICA Composites

종류	상품명	과학적 이름	조성비
에폭시수지	YD-128	diglycidyl ether of bisphenol A	100phr
경화제	HN-2200	Me-THPA (3-or 4-methyl-1,2,3,6-tetra hydro phthalic an hydride)	90phr
필러	Somasif ME-100	synthetic sodium fluorohectorite (Average Particles Size:5~7µm)	(29phr):5wt% (60phr)10wt% (113phr)20wt% (170phr)30wt% (240phr)40wt%
경화촉진제	BDMA	benzyl-dimethylamine	1phr
반응성 희석제	1,4 BDGE	Aliphatic glycidyl ether	10phr

2.1.2 제조

에폭시/마이카 복합체를 제조하기 위하여 기계식으로 분산하였다. 기계식 교반기는 DGEBA(100g)와 경화제에 각각 나누어 ME-100의 마이카입자를 충전함량별 (5, 10, 20, 30, 40wt%)로 각각 30분동안 고속교반시켜 분산시켰다. 각각에 대해 교반 및 분산을 실시한 후 혼합된 분산체에 BDGE를 첨가하여 다시 기계식 2000rpm으로 20분 동안 교반하였다. 기포 제거를 위한 소포제 및 경화촉진제를 첨가하고 20 분

동안 저속으로 분산 및 혼합이 이루어지도록 하였다. 완전 분산된 분산체를 금형에 주입하여 최종 진공탈포를 실시하였다. 경화를 위한 조건으로 건조오븐에서 120℃×2hr+150℃×24hr 경화 후 서냉하여 측정을 위한 샘플로 사용하였다. 그림 2에서는 에폭시/마이카 복합체의 제조공정을 나타내었다.

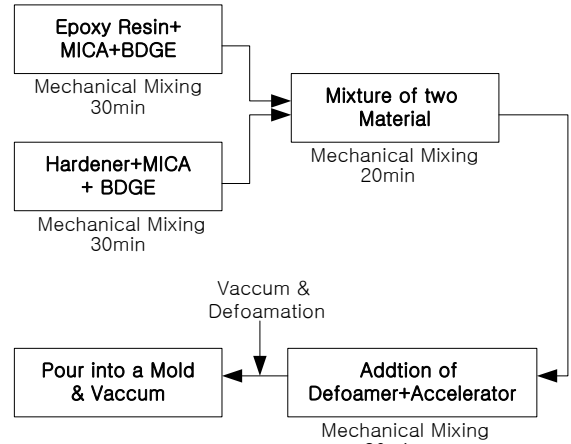


그림 2 Epoxy/MICA 복합체의 제조 공정과정
Fig. 2 Preparation Procedure for Epoxy/MICA Composites

2.1.3 측정

에폭시메트릭스에 마이카입자의 분산과 계면특성을 위하여 FE-SEM (FE-SEM, JMS-6701F, JEOL)을 이용하여 10kV 가속 전압 하에서 관찰된 마이카입자의 충전함량(5, 10, 20, 30, 40wt%)을 에폭시/마이카 복합체의 파단면의 내부조직 및 분산상태를 알기위하여 촬영하였다.

DSC (Dynamic differential scanning calorimetry) 분석은 다음과 같이 수행되어졌다. 경화된 샘플 대략 2-3 mg이 알루미늄 팬(pan)위에서 정확하게 무게가 측정되어지고 그리고 DSC furnace (Instrument Specialists Incorporated, DSC Infinity Series, TA Instrument Ltd, USA)안으로 적재된다. 그때 DSC 분석이 40 ml/min 질소 환경 하에서 10℃/min의 승온율로서 수행되었다.

인장강도의 측정은 universal testing machine (SHM-C-500, Shamhan Tech, Korea)를 이용하여 수행되어졌다. 인장테스트를 위한 시편은 JIS B7502를 기준으로 제조되어졌고 그리고 23℃ 및 50% 상대습도 하에서 10 mm/min의 크로스헤드 속도(crosshead speed)로 측정되어졌다. 인장강도는 실내의 상온상태에서 크로스헤드속도 10 mm/min로 측정하였다. 굴곡강도의 시편 크기 및 3점 휨강도 측정 방법은 JIS B7507 기준으로 실시하였으며, 크기 70×10×4 mm로 제조하였다. 스팬길이(span length)은 50mm로 하였으며, 인장강도와 같은 상온도 상태에서 크로스헤드 속도 10 mm/min로 측정하였다.

교류절연과피는 구전극 (12mmφ: 스테인레스 재질)을 이용하여 수평으로 전극을 배치한 구대구에서 수행하였다. 샘플은 100mmφ 원형으로 된 원판형 샘플을 이용하여 절연거리는 시편두께 1, 2, 3mm로 하였다. 시편은 절연유인 광유 내에 잠겨있는 상태이었고 그리고 교류절연내력 측정장치 (Haefely, Germany)로서 승압속도는 1 kV/s 이었고 절연이 파괴에 이를 때까지 일정하게 승압하였다.

2.2 결과 및 검토

2.2.1 구조적 특성

(a) SEM

그림 3은 에폭시/마이카 복합재료에서 마이카 충전함량을 (a'), (a'') 5 wt%; (b'),(b'') 20 wt%; (c'),(c'') 30 wt% 또는 (d'),(d'') 40 wt%으로 변화시키면서 제조한 시편의 SEM 사진이다. 여기서 prime (')은 에폭시 중 마이카의 분산 상태

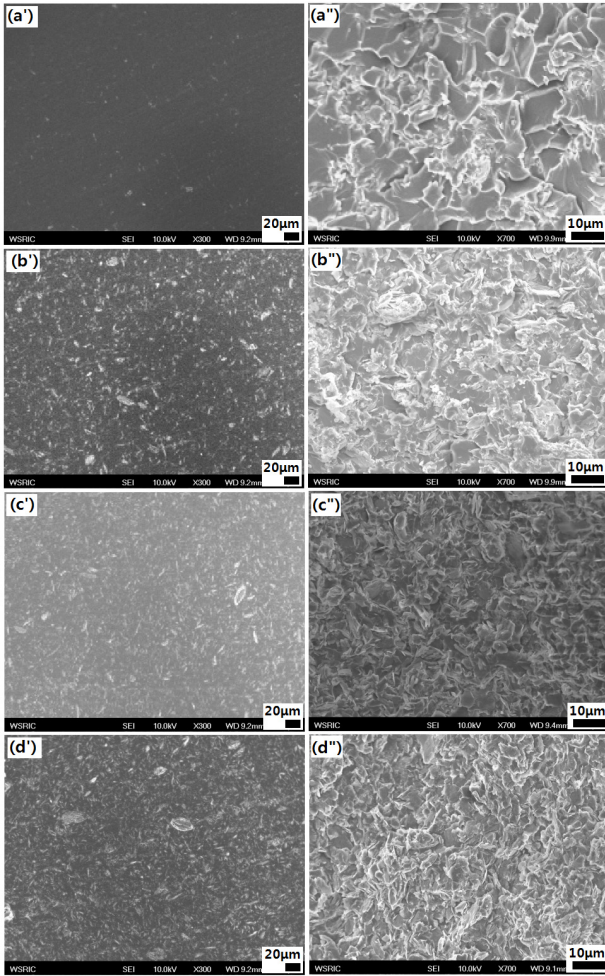


그림 3 여러 가지 마이카 충전함량을 갖는 epoxy/mica 복합체에 대한 SEM영상 : (a'),(a'') 5 wt%; (b'),(b'') 20 wt%; (c'),(c'') 30 wt% 그리고 (d'),(d'') 40 wt%이다. 여기서 (')는 에폭시메트릭스 내 마이카분산을 관찰하기위해 표면처리된 것으로부터 얻어진 것이며 그리고 (')는 인장강도 측정 후 파단된 표면으로부터 얻어진 것이다.

Fig. 3 SEM images for epoxy/mica composites with various mica contents: (a'),(a'') 5 wt%; (b'),(b'') 20 wt%; (c'),(c'') 30 wt% and (d'),(d'') 40 wt%. Prime (') was captured from the polished surface to observe the mica dispersion in epoxy matrix and double prime (') was done from the fractured surface after tensile test.

를 확인하기 위해서 표면을 연마한 후 SEM을 통해 관찰한 사진이고, double prime (')은 에폭시/마이카 복합재료를 인장시험 한 후 파단면 형상을 관찰한 사진이다. 마이카의 분산상태를 관찰한 사진들에서는 마이카 함량에 관계없이 마이카가 백색으로 균일하게 분산되어 있는 것을 볼 수 있으며, 마이카의 입자 크기가 다른 것처럼 보이는 이유는 마이카가 판상이기 때문에 에폭시 매트릭스 표면에 배열하는 각도에 따라 표면에 보이는 단면이 달라지기 때문이다. 인장 시험한 시편의 표면을 관찰한 사진에서는 마이카 함량이 증가함에 따라 표면 파단 형상이 매우 복잡해짐을 볼 수 있다. 마이카가 5 wt% 첨가된 계 (그림 3(a''))에서는 마이카가 위치한 지점들로부터 크랙이 형성되고, 이 크랙들의 선단에서 2차 크랙이 형성되면서 파단면 형상이 복잡해지며, 게다가 주변에 있는 마이카로부터 시작된 크랙들과 겹쳐지면서 그 파단면 형상은 더욱 더 복잡해지는 것을 볼 수 있다. 마이카의 함량이 증가함에 따라 크랙 시작점들의 밀도가 크게 높아지기 때문에 파단면의 형상은 훨씬 더 복잡해짐을 볼 수 있으며, 따라서 그림 6 및 그림 8에서와 같이 마이카 함량이 증가함에 따라 인장강도 및 굴곡강도가 감소하게 되는 것이다. 즉, 에폭시와 마이카의 계면에서 크랙이 시작되면서 파괴가 일어나기 때문에 기계적 강도가 감소하는 것이며, 이 문제점을 해결하기 위해서 계면 특성을 강화시킬 필요성이 있다.

2.2.2 열적 특성

(a) 유리전이온도

그림 4에서는 DSC 측정을 통하여, 마이카 충전함량에 대한 유리전이온도의 특성을 나타내고 있다. 5wt% 충전시 125.6°C의 결과를 그리고 충전함량이 10, 20, 30, 40wt% 증가 시 126.5, 127, 130, 131°C로 증가되는 경향을 나타내었다. 이는 그림 3에서 나타낸 SEM의 관찰로부터 볼 수 있듯이 조직의 치밀함을 알 수 있었다.

T.A Gag, 등의 연구자들은 클레이 함량이 증가할수록 유리전이온도가 증가되었고 이는 유리전이 과정은 분자 운동에 관계되고[19] 그리고 유리전이온도는 분자의 packing, 체인의 단단함 그리고 선형성 의해 영향을 받은 것이라 하였

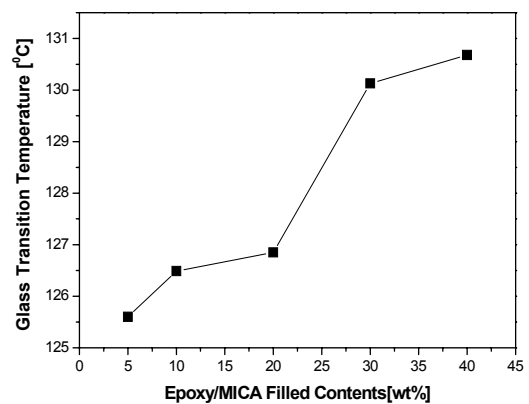


그림 4 Epoxy/MICA 충전함량에 따른 유리전이온도

Fig. 4 Glass Transition Temperature according to Epoxy/MICA Filled Contents (MICA Filled Contents: 5, 10, 20, 30, 40wt%)

다[4][21]. 원형 수지와 비교하여 볼 때, 나노복합재료의 유리전이온도의 증가는 고분자와 충상실리케이트 표면 사이 접착력이 극대화하는 것에 기여함으로 유리전이온도가 증가된다. 이유는 고분자시스템 내 클레이의 침입에 대한 전형적인 영향으로 유기와 무기계면 근처의 분절운동의 제약으로 인한 결과로 사료된다[20][21][23].

또한 유리전이온도에 영향을 주는 다른 중요한 요인으로는 입자분산정도 그리고 경화조건 등이 있다. 경화속도, 가교도를 포함하는 경화조건에 반하여, 입자분산정도는 입자크기, 균질성 그리고 입자들 사이 간격 등이 포함된다. 본 연구에서 유리전이온도가 충전함량의 증가에 따라 약간의 향상을 가져오는 것은 이들 요인들의 영향에 기인하기 때문인 것으로 사료된다.

2.2.3 기계적 특성

(a) 탄성계수(elastic modulus)

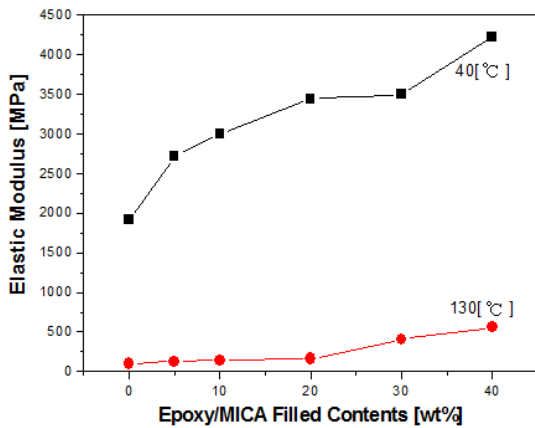


그림 5 마이카 충전함량에 대한 탄성계수
Fig. 5 Elastic modulus for MICA filled Contents

그림 5에서는 지방족인 그리시딜에테린 저분자량 에폭시(BDGE)를 첨가제로 첨가한 원형에폭시수지와 마이크로 크기인 합성마이카를 충전함량별 에폭시수지에 충전시킨 복합체에 대한 40°C 및 130°C에서 탄성계수의 변화결과를 나타내었다. 40°C 온도환경에서 원형에폭시(1916MPa)에 비하여 5wt% (2718MPa)를 충전한 경우 42%의 향상을 그리고 40wt% (4230MPa)를 충전한 경우는 120%의 향상을 가져왔다. 또한 130°C의 경우는 원형에 비하여(100MPa), 5wt% (129MPa)에서는 29.2% 그리고 40wt%(556MPa)에서는 556%의 향상을 가져왔다. 전반적으로 충전함량 증가에 따라 점탄성계수는 증가되는 경향을 나타내었다.

(b) 인장강도(Tensile Strength)

그림 6과 표 2에서는 에폭시/마이카 복합체에 대한 원형 에폭시, 마이크로크기의 마이카 충전함량 (5, 10, 20, 30, 40wt%)에 대한 인장강도의 특성을 와이불플롯으로 나타내었다. 그림 6에서 와이불플롯은 기울기의 형상을 나타내는 형상파라미터와 누적분포확률(63.2%)에서 인장강도의 파단강도인 스케일파라미터를 나타내고 있다.형상파라미터는 인장시 파단강도에 대한 분포의 기울기를 의미하는 것이

다. 기울기가 크면 인장강도의 균질성을 의미하고 반대로 기울기가 작으면 비균질성을 의미한다. 또한 B₁₀ 수명은 누적분포확률의 최하위 10%에서 인장시 파단강도를 나타낸 것이다. 이는 교류절연파괴강도 및 기계적 특성에서 B₁₀ 수명은 충전기기 절연 및 기계적 성능에 주요한 요소로 작용하고 있는 파라미터이다. 이유는 기계적강도 및 전기적 절연파괴강도 대부분은 가장 약점이 되는 부분에서 파괴가 일어난다. 이런 연유로 최하위 10%지점을 약점으로 판단하게 된다. 충전기기의모든 부분이 강하게 이루어진 상태이지만 어느 임의의 한 곳에서 결함이 발생되면 전체의 시스템이 무너지는 것과 같은 의미를 갖는 특성으로 볼 수 있다. 그러하기 때문에 이런 특성 값이 산업현장에 매우 중요하게 다루어지고 있다.

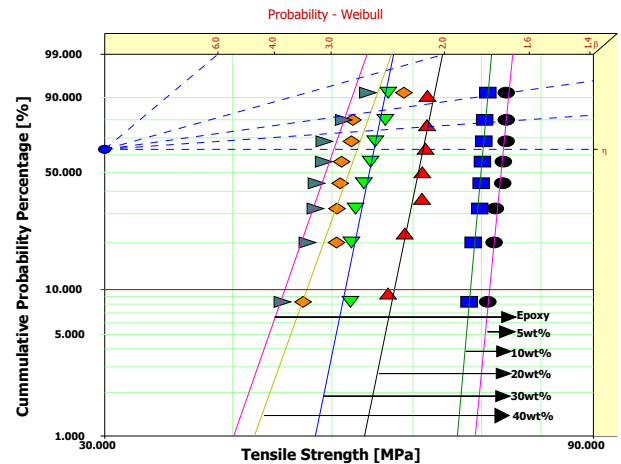


그림 6 Epoxy/MICA 충전함량에 대한 인장강도의 와이불 플롯
Fig. 6 Weibull Plot of Tensile Strength for Epoxy/MICA Filled Contents

표 2 Epoxy/MICA 복합체의 인장강도에 대한 와이불 플롯의 특성표

Table 2 Characteristics Table of Weibull Plot for Tensiles Strength of Epoxy/MICA Composites

인장강도	형상 파라미터	스케일 파라미터 (MPa)	B ₁₀ 수명 (MPa)
Epoxy Resins	20.44	50.22	44.98
Epoxy/Mica Composites(5wt%)	72.47	73.53	71.28
Epoxy/Mica Composites(10wt%)	79.28	70.25	68.24
Epoxy/Mica Composites(20wt%)	34.83	61.39	57.60
Epoxy/Mica Composites(30wt%)	34.82	54.98	51.49
Epoxy/Mica Composites(40wt%)	19.8	52.94	47.19

그림 7의 경우는 그림 6과 표 2의 인장강도 결과에 대한 스케일파라미터 와 B₁₀수명의 결과를 다시 알기 쉽게 나타낸 것이다. 인장강도의 스케일파라미터 및 B₁₀수명이 에폭시수지에 마이카충진함량 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 원형에폭시수지(50.22MPa)에 비하여 5 wt% 충전

된 경우 복합체(73.53MPa)는 46% 향상을 가져왔다. 그리고 충전함량이 증가되어 40wt% (52.94MPa)에서는 약 5.4%의 미약한 증가를 나타내었다. 또한 B₁₀수명의 경우 역시 스케일 파라미터와 거의 유사한 경향을 나타내었으며, 원형에폭시수지에 비하여 5wt%에서는 58.4%의 향상을 그리고 40wt%에서는 4.9% 미약한 향상의 결과를 얻었다.

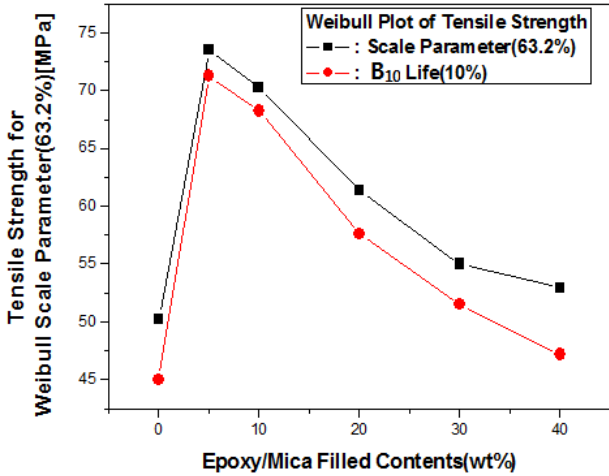


그림 7 와이블플롯의 스케일파라미터에 대한 인장강도
 Fig. 7 Tensile Strength for Scale Parameter of Weibull Plot (cumulative probability percentage: 63.2%)

(b) 굴곡강도(Flexural Strength)

그림 8과 표 3 그리고 그림 9에서는, 에폭시수지에 마이카 충전함량 변화에 따른 3점 굴곡강도의 와이블플롯 특성을 나타내고 있다. 스케일파라미터의 경우, 원형에폭시수지(82MPa)에 비하여 5wt% (115.73MPa)에서는 41%의 향상을 가져왔고, 40wt%에서는 오히려 원형에폭시수지보다 오히려 낮은 결과를 가져왔다. 그리고 충전함량이 증가할수록 굴곡

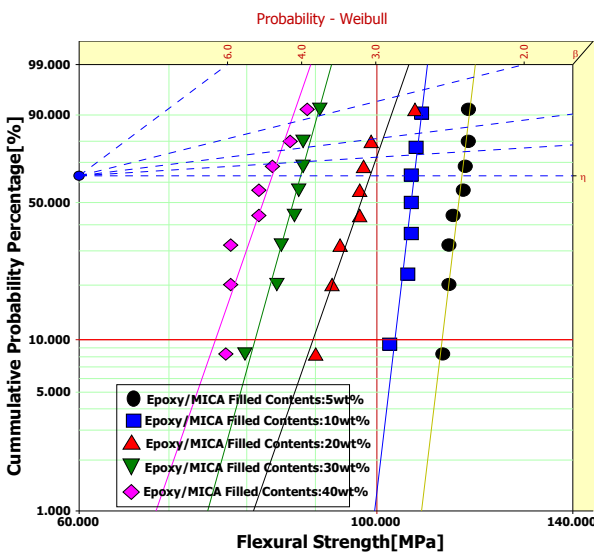


그림 8 Epoxy/MICA 충전함량에 대한 굴곡강도의 와이블플롯
 Fig. 8 Weibull Plot of Flexural Strength for Epoxy/MICA Filled Contents

표 3 Epoxy/MICA 복합체의 굴곡강도에 대한 와이블플롯의 특성표

Table 3 Characteristics Table of Weibull Plot for Flexural Strength of Epoxy/MICA Composites

굴곡강도	형상 파라미터	스케일 파라미터 (MPa)	B ₁₀ 수명 (MPa)
Epoxy/Mica Composites(5wt%)	66.40	115.73	111.94
Epoxy/Mica Composites(10wt%)	67.72	106.65	103.12
Epoxy/Mica Composites(20wt%)	22.96	98.86	89.75
Epoxy/Mica Composites(30wt%)	28.81	87.75	81.21
Epoxy/Mica Composites(40wt%)	23.06	83.58	75.82

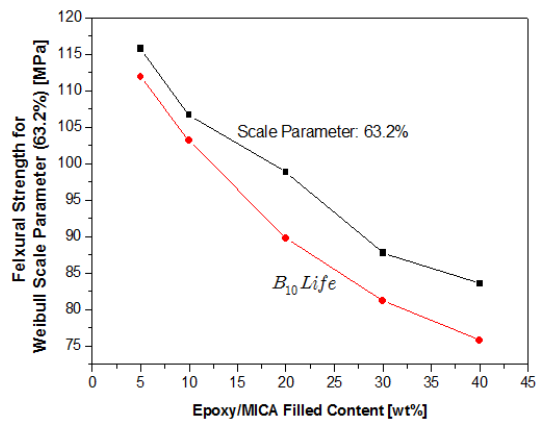


그림 9 와이블 플롯의 스케일 파라미터에 대한 굴곡강도
 Fig. 9 Flexural Strength for Scale Parameter of Weibull Plot (MICA Filled Contents: 5, 10, 20, 30, 40wt%)

강도의 스케일파라미터와 B₁₀ 수명 값이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이상의 결과로부터 인장강도 및 굴곡강도의 기계적 특성을 정리하여 분석하면 다음과 같다. 원형에폭시수지에 비하여 측정온도분위기 40℃에서 탄성계수는 충전함량 증가에 따라 증가되는 경향을 얻었고 그리고 5 wt%에서는 42% 그리고 40 wt%에서는 120%의 증가를 가져왔다. 인장강도의 경우 원형에폭시수지에 비하여 충전함량 증가에 따라 전체적으로 감소되는 경향을 나타내었다. 그리고 5 wt%에서는 46% 그리고 40 wt%에서는 5.4 %의 증가를 가져왔다.

굴곡강도의 경우 원형에폭시수지에 비하여 충전함량이 증가할수록 감소되는 경향을 나타내었으며, 이는 인장강도의 경우와 거의 유사한 결과를 얻게 되었다. 또한 5 wt%에서는 41% 그리고 40 wt%에서는 오히려 원형에폭시의 굴곡강도 보다 낮은 결과를 나타내었다.

Asma Yasmin[23]등의 경우 고분자수지에 낮은 클레이함량에서는 증가하였고 그리고 함량이 높아갈수록 인장강도가 감소하는 결과를 얻었다. 또한 이는 충전함량이 증가할수록 복합체가 불균질 분산 및 과다한 함량으로 더욱더 잘 부서지는 결과로서 인장력의 약화를 가져온다. 또한 에폭시메트릭스와 무기물 사이 양호한 계면의 결합력 강화는 40℃와 130℃에서의 탄성계수의 증가의 원인이 된다. 이처럼 충전함량이 증가할수록 인장강도가 낮아지는 원인은 기계적 분

산으로 불균질 분산의 결과인 입자의 응집에 기여한 것으로 사료된다. SEM의 영상에서 이를 증명하고 있다. Chun Lei Wua 연구자들은, 복합체에 충전된 응집된 무기물들은 높은 기계적 스트레스에 집중되어지고 그리고 정상보다 빠른 파단의 원인이 된다[5]. 가장 분명한 이유는 마이카의 경우 다층 구조로 된 마이크로입자의 불균질한 분포로 그리고 다층 입자사이 불완전한 결합이 원인이 되어 과량이 함유된 경우 기계적 특성의 약화를 가져온다. 필러와 매트릭스사이간 결합이 충분히 강할 때는 미립자에 대한 복합체의 인장강도는 매트릭스보다 더욱 높다[6],[7].

2.2.4. 전기적 특성

(a) 마이카 충전함량에 따른 교류절연파괴 강도

그림 10에서는 에폭시/마이카 복합체의 충전함량변화에 대한 교류절연파괴특성을 나타내고 있다. 충전함량별 절연파괴강도는 절연파괴 측정온도인 30℃, 130℃에서 충전함량이 증가함에 따라 20 wt%까지 증가되는 경향을 나타내었고 이후 충전함량이 더욱 증가 될수록 감소되는 경향을 나타내었다. 여기에서는 나타내지 못하였지만 원형에폭시수지의 절연파괴강도는 30℃에서 44 kV/mm 그리고 고온부인 130℃에서는 39.8 kV/mm를 얻었다. 30℃에서 교류절연파괴강도에 대한 결과분석은, 원형에폭시수지와 비교하여 볼 때 낮은 충전함량인 5 wt%에서 절연파괴강도는 41.8 kV/mm로서 오히려 원형에폭시수지에 비하여 0.95 %가 낮은 결과를 얻었으며, 10 wt%에서는 4%, 20 wt%에서는 14.4 % , 30 wt%에서는 11.16% 그리고 40wt%에서는 11.5% 절연파괴 결과의 향상을 가져왔다.

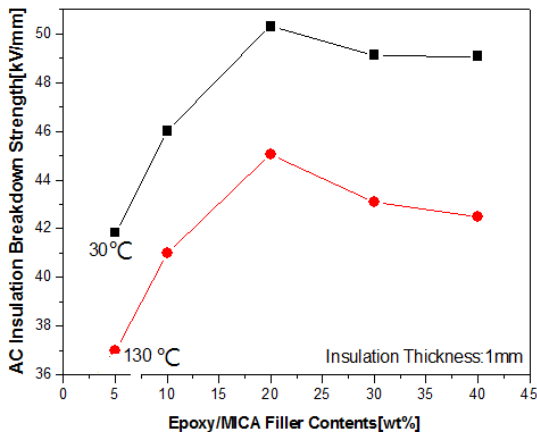


그림 10 마이카 충전함량에 대한 교류절연파괴강도
Fig. 10 AC Insulation Breakdown Strength for MICA Filled Contents

130℃에서 측정된 교류절연파괴강도는, 원형에폭시수지와 비교하여 볼 때 역시 낮은 충전함량인 5 wt%에서는 9.2% 낮은 절연파괴 강도를 얻었다. 그리고 10 wt%에서는 3%, 20 wt%에서는 13.1% ,30wt%에서는 8.2% 그리고 40 wt%에서는 6.7%가 향상된 결과를 얻었다. 충전함량변화에 따른 교류절연파괴강도의 최적인 충전함량은 20 wt%에서 측정온

도(30, 130℃)에 관계없이 가장 높은 절연파괴 결과를 얻었다. 5 wt%에서는 원형에폭시수지보다 절연파괴강도가 약간 낮은 결과를 얻었고 그리고 그 이후 20wt%까지는 증가되는 경향을 나타내고 있다.

Imai 씨 등[9]은 에폭시 나노 콤포지트 내에 필러의 중량 비로 5 wt% 충전시, 층상 실리케이트와 TiO₂ 필러의 절연파괴강도는 원형에폭시수지보다 약간 낮은 파괴강도를 반면 SiO₂필러의 경우는 그들보다 더욱 높은 강도를 보고하였다. Hu[28]등은 나노 콤포지트에 교류상용주파 절연 파괴강도가 원형에폭시보다는 약간 더 높고 그리고 마이크로 콤포지트 보다는 상당히 높다는 것을 보여주고 있다.

일반적으로 고분자 내 필러가 충전되는 경우는 전하의 집중 즉, 절연시스템 내 결함을 갖는 경우로 볼 수 있지만 나노콤포지트에서는 이런 규칙에 따르지 않는 경향이다. 그렇지만 Santanu[26]의 경우는 나노콤포지트의 경우도 원형에폭시의 절연파괴 강도가 오히려 낮다 라고 보고하고 있으며, 이는 불균질한 분산 즉, 응집과 같은 경우가 존재하면 이는 치명적인 결함으로 작용되는 경우이다.

충전함량에 대한 절연파괴특성에서 TiO₂ (평균입자크기 : 45nm) 나노입자를 0.1%~0.5% 도입한 경우는 원형에폭시수지보다 낮은 절연파괴강도를 나타내었고 그리고 0.5 %로 증가 될 때 약간의 증가를 가져왔다. 10% 나노 입자가 적재 될 때는 0.5 %의 경우보다 오히려 충분히 높은 결과를 보고 하였다. 이는 0.5 %이하에서는 나노 입자의 수는 적고 입자간 거리는 크며 그리고 느슨한 2차 고분자 나노 층의 체적분이 크기 때문이며, 높은 교류 전기적 스트레스 조건 하에서 이런 느슨한 고분자와 나노 층의 큰 체적부분이 더욱 더 낮은 파괴전압에 결과하여 전극 들 사이로 전하캐리어 전송을 허용하기 때문 이다[25]. 본 연구에서는 마이카입자의 평균입자크기 5~7μm로서 Santanu의 연구결과와 비교하면, TiO₂ (약 50nm)의 입자크기보다 100배 정도 큰 입자가 분포되어 있는 것이다. 마이카 입자가 5wt% 충전시 원형에폭시수지보다 약간 낮은 결과를 그러나 10wt%에서는 약간 높은 결과를 20wt%에서는 가장 높은 절연파괴강도를 나타내고 있다. 이는 적은 함량이 충전되면 입자상호간 거리가 너무 넓어서 체적부분이 크게 되어 전하의 흐름이 용이하게 될 수가 있다. 그러나 균질 분산시 함량이 증가되면 마이카 입자들의 간격이 좁아지고 체적부분이 줄어들게 되어 전류의 흐름을 방해하는 역할로 작용한 것으로 사료 된다.

TiO₂ 필러의 충전함량을 10%로 일정하게 한 경우 나노콤포지트와 마이크로 콤포지트 절연파괴강도를 비교하여볼 때, 오히려 나노콤포지트가 마이크로콤포지트에 비하여 낮은 절연파괴 값을 나타내었다. 이는 나노입자 10%를 충전한 경우 불완전한 분산을 이루기지기 때문에 오히려 마이크로입자 10%보다 낮은 결과를 가져오게 된 것이다. 이로부터 본 연구에서 실험한 결과를 비교하면,

30 wt% 및 40 wt%에서는 20 wt%에 비하여 절연파괴강도가 급감하는 이유는 과중한 충전함량으로 인하여 미분산된 입자들의 분포가 존재하게 되어 오히려 입자의 수가 많을수록 불균질 분산의 요인이 되어 전하의 흐름을 용이하게 되는 결과로 인하여 절연파괴강도가 낮은 것으로 사료된다. 또한 상온(30℃)에서 보다 고온(130℃)에서 절연파괴강도가

낮은 이유는 절연파괴강도의 온도의존성에서 $\frac{\partial E_{BD}}{\partial T} \approx 0$ 로서 온도특성을 나타낼 수 있다[26]. 이는 온도가 어느 정도 낮을 때는 전자사태로부터 순열파괴로 전이됨으로 불순물의

해방과 에폭시수지의 열적해리(이온과 원자단위로 분리)로 인하여 캐리어 밀도의 증가를 가져오게 된다. 그런 이유로 절연파괴의 감소를 가져오지만, 130°C 고온에서 에폭시원형수지와 충전함량이 40 %에서 유사한 결과를 얻게 되는 경우 충전제의 높은 열전도율의 의하여 온도의존성이 낮은 결과로 사료된다[26].

(b) 교류절연파괴의 두께 의존성

그림 11에서는 에폭시/마이카 복합체에서 20wt% 충전된 복합체의 절연파괴강도에 대한 두께 의존성을 나타내고 있다. 절연파괴시 환경온도는 30°C와 130°C에서 측정하였으며, 측정샘플은 100mmΦ인 원판형 샘플로서 각각에 대해 7개의 평균값으로 나타내었고, 최고 와 최저의 값을 버린 산술적인 평균값을 이용하여 나타낸 것이다. 측정시 승압속도는 1kV/s로서 일정하게 승압하여 파괴에 이를 때 까지 승압하였다. 평등전계를 유지하기 위하여 구대구 전극배치를 하였으며, 구의 형상은 12.9mmΦ의 스테인레스를 사용하였다. 교류 절연파괴시 절연유의 환경온도는 30°C와 130°C에서 측정하였으며, 샘플의 두께는 3종류 1, 2, 3mm를 사용하였다. 측정결과는 30°C와 130°C 모두 절연두께가 증가함에 따라 절연파괴강도가 감소되는 즉, 절연두께와 절연파괴강도와는 반비례하는 결과를 가져왔다.

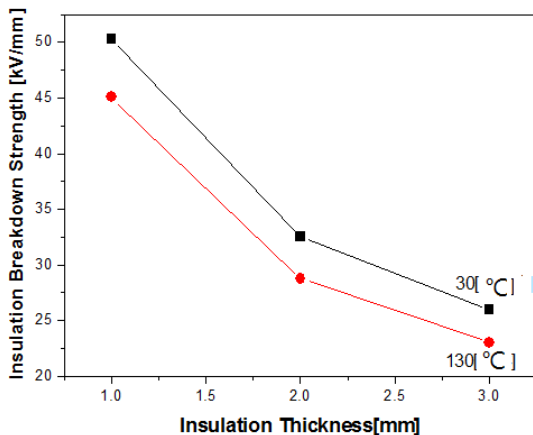


그림 11 Epoxy/MICA 복합체의 교류 절연파괴강도에 대한 두께 의존성

Fig. 11 Thickness Dependence for AC Insulation Breakdown Strength of Epoxy/MICA Composites (Filled Contents: 20wt%)

구체적인 결과로서 절연유 환경온도 30°C에서 1mm 절연 두께에서는 50.3 kV/mm, 2mm에서는 32.5 kV/mm 그리고 3mm에서는 26 kV/mm의 결과를 얻었다. 두께가 두배로 증가한 경우 절연파괴강도는 1mm의 절연파괴강도에 비하여 34.4% 감소 되었고 그리고 절연두께가 3배로 증가함에 따라 1mm의 절연두께에 비하여 절연파괴강도가 48.3% 감소되는 결과를 얻었다.

절연유 환경온도 130°C에서의 구체적인 절연파괴강도는 1mm 절연두께의 경우 45 kV/mm의 절연파괴강도를 얻었으며, 절연두께가 두배로 증가함에 따라 1mm 절연두께에 비

하여 36%의 감소를 가져왔고, 절연두께가 3배로 증가함에 따라 1mm 절연두께에 비하여 절연파괴강도는 49% 감소되었다. 두께가 증가할수록 1mm 에 대한 절연파괴강도 값은 더욱더 작아지는 결과 이다. 상온상태인 30°C와 유리전이온도인 부근인 130°C에서 절연파괴강도를 비교하여 볼 때, 1mm 절연두께의 경우, 상온인 30°C(50.3 kV/mm)에 비하여 130°C(45.0 kV/mm)의 절연파괴강도는 10.5% 감소되었다. 2mm 및 3mm의 경우도 거의 감소폭이 유사한 결과로 감소됨을 알 수 있었다.

Santanu 등[25]의 연구자들은 무충진과 충전 시스템 사이 교류 절연 파괴의 두가지의 경우에서 비교할 때, 일정한 두께에 대해서 복합체의 샘플두께가 두꺼운 경우가 확률적으로 볼 때 결함이 훨씬 클 수가 있다고 보고하고 있다. 이처럼 상온과 고온에서의 절연파괴 결과의 차이는 열적 파괴 이론에 일치함을 알 수 있었다[26].

3. 결 론

본 연구에서는 고압회전기의 고정자권선에 적용할 절연소재를 개발하여 예전의 제조공정인 에폭시/마이카테입을 감아 에폭시 바니시를 적용한 VPI 제조공정에서 향후 몰드화할 수 있는 방법을 적용하기 위하여 에폭시/마이카 복합체에 마이카입자의 충전함량변화에 따른 열적, 기계적 그리고 전기적 특성연구를 실시하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열적 특성

에폭시/마이카 충전함량에 대한 DSC 측정결과 충전함량 증가에 따라 유리전이온도의 증가를 가져왔다. 5wt%의 경우 125.6°C 로부터 40wt%의 경우 131°C로서 약간의 증가된 결과를 얻었다. 일반적으로 유리전이온도는 체인의 이동도에 의해 평가될 수 있는 메커니즘을 갖고 있다. SEM의 영상으로 볼 때 에폭시/마이카의 경우는 조직이 치밀한 경우 유리전이온도의 향상을 가져온 것으로 보여지며, 약간의 향상된 결과는 입자의 분산도 및 경화조건의 결과로 사료된다.

2. 기계적 특성

원형에폭시수지와 마이크로사이즈인 합성마이카를 충전함량별 에폭시수지에 충전시킨 복합체에 대한 탄성계수는 충전함량의 증가에 따라 증가되는 결론을 얻었다. 온도별 점탄성계수에서 40°C 경우, 원형에폭시수지에 비하여 5wt%에서는 42%, 40wt%에서는 120%의 향상을 가져왔다. 130°C에서도 40°C의 경우와 향상된 정도가 비슷한 결과를 얻었다.

인장강도 및 굴곡강도의 경우는 와이블플롯으로 통계처리된 자료를 나타내었다. 인장강도 특성에서는 충전함량의 증가에 따라 감소하는 경향을 그리고 굴곡강도의 경우 인장강도와 거의 유사한 경향을 나타내었다. 함량이 낮을수록 인장과 굴곡강도는 증가되고 그리고 함량이 증가할수록 인장과 굴곡은 감소하는 경향은 점탄성계수와 유리전이온도와는 상반된 경향을 나타내었다. 인장과 굴곡강도는 결함이 존재하는 부분에서 파단의 시작을 가져오기 때문에 불충분한 분산으로 뭉침 현상이 존재하면 그 부분에서 결함의 시작을 갖기 때문으로 사료된다.

3. 전기적특성

에폭시/마이카 복합체의 충전함량변화에 대한 교류절연과 피특성으로서 측정온도인 30℃, 130℃에서 충전함량이 증가함에 따라 20wt%까지 증가되는 경향을 나타내었고 이후 충전 함량이 더욱 증가 될수록 감소되는 경향을 나타내었다.

30, 130℃온도에서 20wt%의 경우 원형에폭시수지에 비하여 14.4%의 향상을 가져왔다.

두께 의존성에 대한 절연과피강도는 두께가 증가할수록 절연과피강도가 감소되는 반비례 특성을 얻었다. 즉, 1mm에서 2mm로 두께가 2배 증가 할수록 34.4% 감소 그리고 2mm에서 3mm로 두께가 증가할수록 48.3%의 감소를 가져왔으며, 1mm에서 3mm로 두께가 3배 증가할 경우 51.6% 감소를 가져왔다.

또한 충전함량 20wt% 일정한 상태에서, 온도증가(30℃의 경우와 130℃의 경우 비교)에 따른 절연과피강도는 1mm 절연두께에서는 11.6% 감소, 2mm두께에서는 11.3% 그리고 3mm에서는 13%의 절연과피 감소를 얻었다.

References

- [1] F. Carmona, "Conducting Filled Polymers", *Physica A*, vol. 157, pp. 461~469, 1989.
- [2] M. J. Abdullah and D. K. Dasgupta, "Electrical Properties of Ceramic/Polymer Composites," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 25, no. 3, pp. 605~610, June 1990.
- [3] Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Yong Xiang Zheng, Han Min Zeng, K. Friedrich, "Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism", *Polymer*, 42, pp. 3301~3304, 2001
- [4] A Agag, T Takeichi, "Polybenzoxazine - montmorillonite hybrid nanocomposites: synthesis and characterization", *Polymer*, Volume 41, Issue 19, September 2000, Pages 7083~7090
- [5] Chun Lei Wua, Ming Qiu Zhangb, Min Zhi Rongb, Klaus Friedrichc, " Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites", *Composites Science and Technology* 62 1327~1340, 2002
- [6] J. Jancar, A. Dianselmo, A.T. Dibenedetto, "The yield strength of particulate reinforced thermoplastic composites", *Polymer Engineering & Science*, Volume 32, Issue 18, pp.1394~1399, September 1992
- [7] E. Fekete, S.Z. Molnar, G.M. Kim, G.H. Michler, B. Pukanszky, "Aggregation, fracture initiation, and strength of PP/CaCO₃ composites", *J Macromol Sci Phys*, B38, pp. 885~899, 1999
- [8] P. O. Henk, T. W. Kortsen and T. Kvarsts, *High Perform. Polym.*, 11, 281, 1999.
- [9] M. Ehsani, Z. Farhadinejad, S. Moemen-bellah, S. M. Bagher alavi, M. M. S. Shrazi and H. Borsi, 26th Internal Power System Conference, Tehran, Iran, 11-E-CAM-2359, 2011.
- [10] P. Bajaj, N. K. Jha and A. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1339, 1995.
- [11] Y. Xu, D. D. L. Chung and C. Mroz, *Composites: Part A*, 32, 1749, 2001.
- [12] A. A. Wazzan, H. A. Al-Turaif and A. F. Abdelkader, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45, 1155, 2006.
- [13] Rudolf Gensler, Peter Groppe, Volker Muhrer, Norbert Muller, "Application of Nanoparticles in Polymers for Electronics and Electrical Engineering," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 19, pp. 293~299, 2002.
- [14] T. Tanaka, "Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 12, no. 5, pp. 914~928, October 2005.
- [15] T. Tanaka, G. C. Montanari and R. Mulhaupt, "Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation - perspectives for Processing Technologies, Material Characterization and Future Applications," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 11, no. 5, pp. 763~784, October 2004.
- [16] Kim, Hee-Soo, Bae, Yong-Chae, Lee, Doo-Young, Kim, Yeon-Whan and Lee, Hyun, "A Study on the Change of Dynamic Characteristics of Stator Windings due to Generator Operation", *Proceedings of the Korean Society for Noise and Vibration Engineering Conference*, 42 Issues, pp.1029~1033, 2006
- [17] Jae-Jun Park and Jae-Young Lee, "A New Dispersion Method for the Preparation of Polymer/Organoclay Nanocomposite in the Electric Fields", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 17, No. 5*, pp. 1516~1522, October 2010
- [18] Jae-Jun Park, Chang-Hoon Lee, Jae-Young Lee and Hee-Dong Kim, "Preparation of Epoxy/Micro- and Nano - Composites by Electric Field Dispersion Process and Its Mechanical and Electrical Properties", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 18, No. 3*, pp. 667~674, June 2011
- [19] Agag T, Koga T, Takeichi T. "Studies on thermal and mechanical properties of polyimide - clay nanocomposites", *Polymer* 2001 ;42: 3399
- [20] A. Yasmin, J.J. Lou, J.L. Abot, I.M. Daniel, "Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites", *Composites Science and Technology* 66 pp.2415~2422, 2006
- [21] Fuming Li, Jason J. Ge, Paul S. Honigfort, Shane Fang, Jyh-Chien Chen, Frank W. Harris, Stephen Z.D. Cheng, "Dianhydride architectural effects on the

relaxation behaviors and thermal and optical properties of organo-soluble aromatic polyimide films”, Polymer, Volume 40, Issue 18, August , pp. 4987~5002 , 1999

- [22] Xiaohui Liu, Qiuju Wu, "PP/Clay nanocomposites preparation by grafting-melt intercalation", Polymer 42,, pp10013~10019, 2001
- [23] Asma Yasmin, Isaac M.Daniel , "Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites" , Polymer 45 pp.8211-8219, 2004
- [24] O. Becker, R. Varley, G. Simon, Polymer, 43 , pp. 4373, 2002.
- [25] Santanu Singha and M. Joy Thomas, "Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites" ,*IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 15, No. 1, pp.12~23; February 2008*
- [26] Yoshimura etal " Lecture of University, phenomena of Electric for the insulation", Institute of Electrical Engineering of Japan, pp.278-299, 1980
- [27] Y. Hu, R. C. Smith, J. K. Nelson and L. S. Schadler, "Some mechanistic understanding of the impulse strength of nanocomposites", IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena (CEIDP), pp. 31~34, 2006.

저 자 소 개



박재준 (朴材俊)

1985년 광운대학교 전기공학과 학사,
 1987년 광운대학교 전기공학과 석사,
 1993년 광운대학교 전기공학과 박사, 현
 중부대학교 전기전자공학과 교수
 E-mail : jjpark@joongbu.ac.kr