ISSN 1975-8359(Print) / ISSN 2287-4364(Online)
The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers Vol. 65, No. 9, pp. 1504~1510, 2016
http://dx.doi.org/10.5370/KIEE.2016.65.9.1504

표면개질된 나노알루미나를 혼합한, 에폭시/마이크로-나노알루미나 콤포지트의 열적특성

A Study on the Thermal Properties of Epoxy/Micro-Nano Alumina Composites, as Mixture of Surface Modified Nano Alumina

박 재 준*
(Jae-Jun Park)

Abstract - The aim of this study is to improve properties both glass transition temperature(T_g) and coefficient of thermal expansion(CTE) using epoxy/micro-nano alumina composites with adding glycerol diglycidyl ether (GDE:1,2,3,5g). This paper deals with the effects of GDE addition for epoxy/micro alumina contents (40, 50, 60wt%)+surface modified nano alumina(1_phr) composites. 20 kinds specimen were prepared with containing micro, nano alumina and GDE as a micro composites(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70wt%) or a nano/micro alumina composites(1phr/40, 50, 60wt%). Average particle size of nano and micro alumina used were 30nm and 1~2μm, respectively. The micro alumina used were alpha phase with Heterogeneous and nano alumina were gamma phase particles of spherical shape. The glass transition temperature and coefficients of thermal expansion was evaluated by DSC and TMA. The glass transition temperature decreased and coefficients of thermal expansion become smaller with filled contents of epoxy/micro alumina composites. On the other hand, T_g and CTE as GDE addition variation(1,2,3,5g) of epoxy/micro-nano alumina composites decreased and increased respectively.

Key Words : GIS Spacer, Epoxy Nano-Micro alumina composites, Thermal properties, Glass transition temperature, Coefficients of thermal expansion

1. 서 론

에폭시수지는 고체절연 개폐기(Solid Insulated Switchgear : SIS)와 가스절연개폐기(Gas Insulated Switchgear : GIS)의 절연시스템에 필수적인 재료이다. 예로서, SIS는 많은 주요한 회로를 몰드 하는데 많은 에폭시 케스팅을 요구하고 있고, GIS는 GIS 탱크 내에 내부도체를 지지하는 절연 Spacer를 요구하고 있다[1~2]. 에폭시수지는 보통 알루미늄 또는 구리의 열팽창계수와 같은 낮은 열팽창계수를 얻기 위해 많은 양의 마이크로 필러들을 충진 하고 있다. 낮은 열팽창계수를 갖는 고전적 충진 에폭시는 에폭시 케스팅 부분과 열 사이클에 의해 원인이 되는 도체사이 박리를 피하기 위한 것이다[3~4].

또한 IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor)과 같은 전력용 모듈에 대한 회로배선 보드에 사용된 세라믹은 에폭시 콤포지트 재료로 대체될 가능성이 있다. 그러므로, 에폭시 콤포지트는 높은 열전도, 높은 열저항 그리고 신뢰할만한 유전특성을 요구하고 있다. 마이크로 크기의 무기물필러 또는 높은 열전도를 갖는 마이크로 필러는 열전도를 향상시키기 위해 에폭시 수지에 조밀하게 충진 하게 된 이유이다. 에폭시 콤포지트의 열저항은 에폭시수지에 달려있다. 반면에 에폭시 콤포지트의 유전강도는 마이크로 필러가 많이 충진 되면 감소하게 된다[5~7]. 나노콤포지트 유전체는 원형에폭시수지와 고전적 마이크로 입자가 충진된 수지보다 부분방전 저항성과 트리잉에 강하다는 사실은 이미 알려진 사실이다[8~12]. 원형에폭시수지의 절연파괴 강도는 나노필러의 첨가로 증가함은 알고 있는 사실이다[13~15]. 그러므로, 마이크로 콤포지트에 나노필러의 첨가에 의하여 낮은 유전강도 및 열적특성 향상을 기대 하는 것이다.

본 연구에서는 고전적 마이크로콤포지트가 갖는 특성과 나노콤포지트가 갖는 장점을 조합하여, 새로운 중전기기 및 IGBT과 같은 전력용 모듈의 절연소재를 개발하기 위해, 나노알루미나 표면개질과 개질된 나노알루미나와 마이크로알루미나의 혼합방법을 이용한 신 절연소재를 개발하였다. 그 결과 열적특성으로 유리전이온도 및 열팽창계수에 대한 연구를 수행하였다.

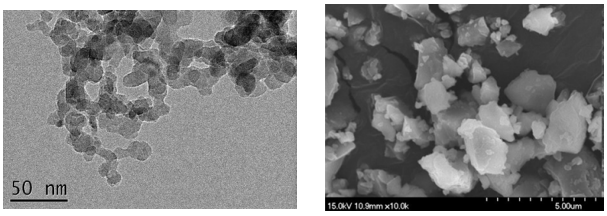
2. 실 험

2.1 재 료

본 연구에 이용한 나노알루미나 입자는 Aluminium Oxide Power로서 국내 Sukgyung AT Co., LTD산으로 SG-ALO30의 제품을 이용하였다. 결정형태는 감마상(gamma phase)으로서, 입자크기는 약 30 nm인 알루미나 나노입자이며,BET(비표면적)는 100±20[m^2/g]으로서 1g당 표면적을 갖은 것이다. 또한 마이크로 알루미나의 평균 입자크기는 1~2μm이고, 입자모양이 균질하

* Corresponding Author:Department of Electrical Electronic Engineering, Joongbu University, Korea
Email: jjpark@joongbu.ac.kr
Received : July 25, 2016; Accepted : August 23, 2016

Copyright ⓒ The Korean Institute of Electrical Engineers
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/)which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



(a) gamma phase (nano) (b) alpha phase (micro)

그림 1 나노알루미나 및 마이크로알루미나 입자의 TEM과 FE-SEM영상

Fig. 1 TEM and FE-SEM Image for Nano and Micro Alumina Particles

표 1 용어정의

Table 1 Definitions of Terms

약어(abbreviation)	원어(the original terms)
GDE	Glycerol diglycidyl ether
ER	epoxy resins
NA	nano alumina
MA	micro alumina
EMA	epoxy-micro alumina
EMAC	epoxy-micro alumina composites
EMANAC	epoxy-micro alumina-nano alumina composites
Tg	glass transition temperature
CTE	coefficientd of thermal expansion

지 않은 알파상의 입자를 사용하였다. 그림 1(a)에서는 나노알루미나입자의 형상을 TEM영상으로 그리고 그림 1(b)에서는 마이크로알루미나입자의 형상을 FE-SEM의 영상으로 나타내었다.

상업적인 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)타입 에폭시는 상품명 Araldite CT-200을 사용하였다. 점도는 120℃에서 390~520 mP.s이며, 밀도는 25 ℃에서 1.15 g/cm^3 에폭시 함량(equip./kg)은 2.55~2.7이다. 경화제(Hardener)는 제품명으로 HT 903로서 실내온도에서는 고체상체의 냄새가 나지 않은 Carboxylic acid anhydride 기반 경화제이다. 융점범위(melting range)은 128~132 ℃이며, 밀도는 130 ℃에서 1.22~1.25 g/cm^{3}이다. 산의 함량은 ≤3(%), 휘발성 함량은 0~0.2 %으로 외관상 백색의 파우더 형태를 갖는다.

경화제로서 사용된 Carboxylic acid type (anhydride)는 중전기기 절연소재인 GIS Spacer의 절연소재로서 광범위하게 사용되고 있으며, 감마상 나노알루미나의 표면개질을 위해 비실란계인 Glycerol diglycidyl ether (이하 GDE라 부른다.)를 사용하였다.

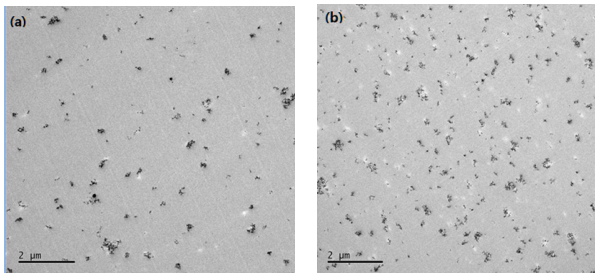
2.2 열적특성을 위한 에폭시-마이크로알루미나-나노 알루미나 콤포지트의 제조

GIS Spacer 절연소재 개발을 위해, 두 가지 열 특성에 관한 연구로서, 첫째 DSC를 이용한 유리전이온도와 둘째 TMA를 이용한 열팽창계수 특성연구를 위한 샘플이 제조되었다.

표 2 시편의 종류

Table 2 Type of sample

Specimen	ER	Hardener	GDE	NA	MA
			gram	phr	wt%
ER	100	40	0	0	0
MA10wt%	100	40	0	0	10
MA20wt%	100	40	0	0	20
MA30wt%	100	40	0	0	30
MA40wt%	100	40	0	0	40
MA50wt%	100	40	0	0	50
MA60wt%	100	40	0	0	60
MA70wt%	100	40	0	0	70
MA40wt%/NA_1phr/ GDE(1,2,3,5)g	100	40	1,2,3,5	1	40
MA50wt%/NA_1phr/ GDE(1,2,3,5)g	100	40	1,2,3,5	1	50
MA60wt%/NA_1phr/ GDE(1,2,3,5)g	100	40	1,2,3,5	1	60



(a) NA_1phr+ GDE_1g (b) NA_3phr+GDE_1g

그림 2 두 종류의 에폭시-NA 콤포지트 TEM 영상

Fig. 2 TEM Image for Epoxy-Nano alumina composites of Two Types

우선적으로 NA입자의 표면처리를 실시하였다. 고상 ER를 융융 후 톨루엔과 아세톤 그리고 GDE를 첨가하여 교반하였다. 그 후 NA를 첨가 후 초음파 분산을 실시하였다. 진공상태에서 톨루엔과 아세톤을 제거하였고, 그 결과 NA입자 표면이개질된 분산상태에서 MA필러를 40, 50, 60wt%비로서 충진 후 진공상태에서 5시간동안 기계적 전단력으로 교반을 실시하였다. 다음과정은 경화하는 과정으로 경화제를 넣고 수분 동안 교반 후, 예열된 금형에 혼합액을 넣고 진공상태에서 최종적으로 탈포 후 경화조건 140℃×16시간 동안 경화시켰다. 그 결과 EMANAC를 제조한 후 데시케이터에 보관 후 열적특성 연구를 수행하였다.

3. 결과 및 검토 고찰

3.1 TEM

ER 내에서 NA입자가 분산된 내부 균질성 분석을 위해 2종류의 샘플을 10,000 배율의 TEM 영상을 측정하였다. 2종류의 샘플은 그림 2에 나타낸 바와 같이 (a) NA_1phr+GDE_1g (b)

NA_3phr+GDE_1g 조성비에 대한 에폭시/나노알루미나 콤포지트의 내부구조를 촬영한 영상이다. 나노콤포지트의 분산결과 대체로 양호한 균질성을 갖으며, 입자의 분산 결과를 나타내었다.

3.2 유리전이온도특성

3.2.1 에폭시 마이크로 알루미나 콤포지트

그림 3에서는 MA 충진함량(0~70wt%)에 따른 유리전이온도 특성을 나타내었다. ER의 경우 122.61℃이고, EMAC의 경 우 두 부분으로 나뉘어 평가를 하여볼 때, 충진함량 10~30wt%과 40~70wt%로 나뉘어 볼 수가 있다. ER에 비하여 EMAC 충진함량 10~70wt%에 비하여 유리전이온도가 모두 낮은 온도특성을 나타내었다. 그리고 10~30wt%의 경우 충진함량이 증가할수록 유리전이온도가 감소하는 경향을 나타내었고 그리고 40~70wt%의 경우 역시 충진함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 30wt%에 비하여 40wt% 경우 3.42℃의 유리전이온도 차이를 나타내었다.

그 결과에 대한 이유는 다음과 같다.

본 연구에 사용된 MA는 입자크기가 1~2 μm의 입도 분포를 갖는 알파상 알루미나입자를 사용하였다. 10~30 wt%, 40~70 wt%의 충진함량에 대한 에폭시 수지 내에 MA 입자간 사이거리가 매우 크게 떨어진 상태로 존재하는 구조로 되어있다. MA입자와 에폭시수지와의 계면을 살펴볼 때, 마이크로 알루미나 (1~2 μm)일 때와 40nm이 경우를 살펴볼 때, 나노입자와 마아크로 입자가 에폭시수지에 접촉하는 표면적은 약 50배 정도로 MA가 큰 상태이다. 그러나 같은 중량비의 입자수를 계산하면 보면 NA이자 및 MA입자가 완전하게 분산되어 있다고 가정할 때, MA와 NA간의 입자 수는 약 1000배의 차이를 갖고 있을 것이다. 그런 이유로 MA의 입자 비표면적은 매우 작은 정도에 불과하다. 또한 10~70wt%까지 중량비를 볼 때면 MA입자와 입자사이가 매우 크게 떨어져 있는 구조로 되어있다. ER와 MA입자 계면을 살펴보면, NA보다 50배 큰 계면을 갖은 MA가 매우 넓게 분포되어있는 상태로 존재하지만, 첫 번째 계면은 무기물과 유기물의 계면이수 nm정도의 계면이 형성되어지고 그리고 두 번째 층의 계면은 다소 두꺼운 층으로 이루어진 것이다. 첫 번째 층은 결합력이 매우 강하고 그리고 두 번째 층은 다소 느슨하게 결합된 층이라 가정하면, 입자와 입자사이 간격이 매우 넓은 공간에 수지가 채워져지게 된다. 느슨한 층이 매우 넓은 공간에 채워지게 된다 [6~7][18].

MA의 경우는 표면이 매끄럽게 이루어진 상태가 아니고, 요철부분이 발생된 상태이므로 그런 부분에 ER가 채워지지 못하면, 마이크로 보이드 및 나노 보이드의 결함이 형성되어 유리전이 온도가 감소되는 원인이 되고, 입자와 수지사이 약한 결합력인 수소결합에 의해 이루어진 것이다[15]. 유리전이온도는 느슨한 고분자 층의 고분자체인이 온도증가에 따라 MA입자간의 간격이 10~30wt% 정도에서는 너무 넓어 체인을 지지 할 수 있는 여건이 못 되어, 체인의 이동도가 증가하기 때문으로 사료된다. 그리고 EMAC의 경우 ER에 비하여 전반적으로 유리전이온도가 낮아지는 이유도 위에서 설명한 경우에 해당되는 것으로 사료되며, 30wt%와 40wt%에서 유리전이 온도차이가 생기는 이유는 30wt%보다는 40wt%가 MA입자의 간격이 더욱 좁아지고 그리고 가교밀도가 높은 영향과 교반시 입자의 요철에 미소 보이드와 같은 결함이 오히려 충진필러에 존재할 가능성이 크기 때문으로 사

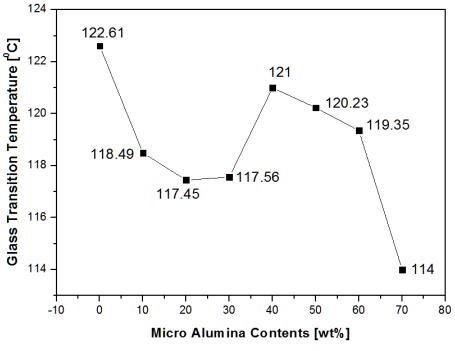


그림 3 에폭시-마이크로알루미나 콤포지트의 유리 전이온도 특성

Fig. 3 The Properties of Glass Transition Temperature for Epoxy-Micro Alumina Composites

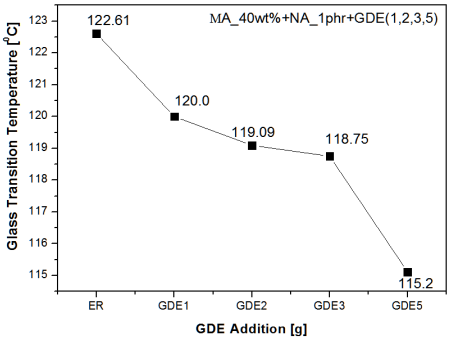


그림 4 MA_40wt%+NA_1phr+GDE(1, 2, 3, 5 g) 멀티-콤포지트의 유리전이온도 특성

Fig. 4 Properties of glass transition temperature for multi-composites of MA_40wt%+NA_1phr+GDE(1, 2, 3, 5 g)

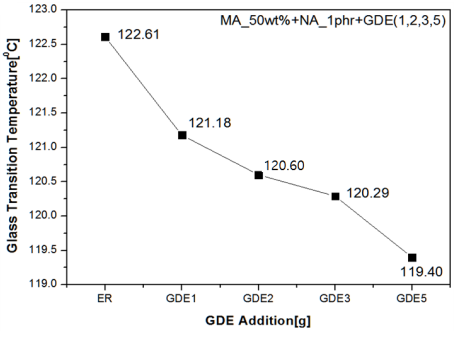


그림 5 MA_50wt%+NA_1phr+GDE(1, 2, 3, 5 g) 멀티-콤포지트의 유리전이온도 특성

Fig. 5 Properties of glass transition temperature for multi-composites of MA_50wt%+NA_1phr+GDE(1,2,3,5g)

료 된다.

Wenjie Zhang[16]의 연구자들은 콤포지트의 유리전이온도는 실리카의 충진 함량이 증가할수록 서서히 감소하고 있다. 이는 실리카 주입 후 에폭시 수지에 낮은 가교밀도의 경우 유리전이 온도가 낮게 된다.

3.2.2 에폭시/나노-마이크로 알루미나 콤포지트

그림 4~6에서는 GIS Spacer의 절연소재 개발에 있어 최적의 충진함량을 찾기 위하여 MA+NA를 멀티-콤포지트화하였다. 그리고 NA의 표면개질을 위하여 GDE(Glycerol diglycidyl ether) 비실란커플링제 첨가량의 변화를 주어 샘플을 제조하였다. 그림 4에서는 NA_1phr에 GDE 1, 2, 3, 5g를 첨가하여 표면처리 후 MA_40wt% 필러를 혼합하였다. 그림 5에서는 NA_1phr에 GDE 1,2,3,5g를 첨가하여 표면 처리 후 MA_50wt% 필러를 혼합하였다. 그림 6에서는 NA_1phr에 GDE 1, 2, 3, 5g를 첨가하여 표면처리 후 MA_60wt% 필러를 혼합하였다. 그 결과 그림 4~6의 경우 유리전이온도는 GDE 첨가량 증가에 따라 감소하는 하는 경향을 나타내었다. 그림 4의 경우 MA_40wt% 충진시 GDE1~GDE5g의 차이는 4.8℃ 감소하였고, 그림 5의 경우 MA_50wt% 충진시 GDE1~GDE5g의 차이는 1.78℃ 감소하였고 그리고 그림 6의 경우 MA_60wt% 충진시 GDE1~GDE5g 1.74℃ 감소를 나타내었다. MA 필러의 충진함량이 증가할수록 GDE1~GDE5g 첨가량에 대한 유리전이온도 차이는 감소하였다.

그림 4~6의 경우 MA의 충진함량 증가에 따른 유리전이온도의 변화는 미약한 하였다. 그러나 GDE 첨가량변화는 MA의 충진함량 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

본 연구에서 GDE 첨가량의 증가에 따라 유리전이 온도가 감소하는 이유는 다음과 같다.

그림 7의 경우는 GDE 분자에 대한 특성에 관한 것으로, 양쪽 말단에 epoxide ring과 친수성기(OH)가 두 개가 달려 있는 분자량이 작은 GDE가 사용되었고 그리고 알루미나 입자 표면은 친수성기가 많아 OH기가 달려 있는 GDE와의 친화력이 좋고 GDE 말단에 epoxide ring이 달려 있어 에폭시와도 우수한 친화력을 갖게 된다. 이런 이유로 알루미나와 에폭시(CT-200) 간의 빈 공간에 GDE를 붙여 에폭시수지와 NA 간의 계면접착력과 분산성이 향상될 수 있다.

ER에 NA_1phr를 첨가하고 GDE1, 2, 3, 5 g을 첨가하여 표면처리된 액상 나노혼합체에 MA 필러를 40, 50, 60wt%를 혼합한 멀티-콤포지트의 경우, 유리전이온도 측정에서 GDE 첨가량의 영향은 기본적으로 GDE의 OH기와 NA 표면의 OH가 존재 하게 된다. GDE "H"와 NA의 "O"가 결합하는 방식으로 미약한 수소결합이 일어나게 된다. 과량의 GDE의 첨가는 NA와 또는 MA의 OH와 결합 후에도 ER에 OH가 일부 잔류되게 되면, 가소재와 같은 역할로서 부드러워지고 그리고 ER와 경화제간의 가교를 방해하는 역할을 할 수도 있다. 그 결과 ER의 미반응기가 존재하게 되면 유리전이온도가 낮게 된다. 또한 온도증가에 따라 유동성이 크게 되어 유리전이온도를 낮게 하는 역할을 하게 된다. GDE 첨가제가 역시 일부 잔류되면 전기적인 절연파괴 강도에 있어 하전입자로서 역할을 하게 되어 오히려 절연파괴 강도를 낮게 하는 역할을 하게 되어 절연파괴 강도를 떨어뜨리게 된다. 그런 이유로 그림 4~6처럼 첨가량이 증가할수록 유리전이온도가 낮아지는 역활을 하는 것으로 사료된다.

또한 C. Zou[17] 연구자들은 나노 입자 표면에 water 나노층이 존재 한다 라고 보고 하고 있으며, 나노 콤포지트는 유리전이온도를 감소하게 하는 영향을 주고 있다. 유리전이온도의 영향에 대한 여러 요인이 있을 수 있지만, 나노 콤포지트의 유리전이온도에 결정적인 것은 나노입자와 고분자 사이 계면층이 존재함을 제안하게 된 것이다 [7].

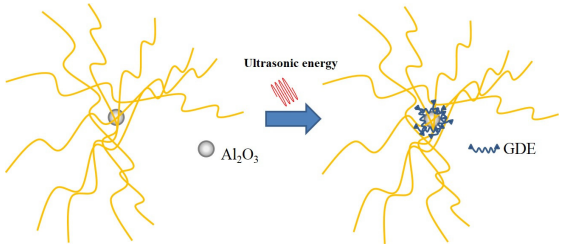


그림 7 GDE 표면처리 된 NA입자의 모식도.

Fig. 7 Diagram of Nano Alumina for GDE surface Modified

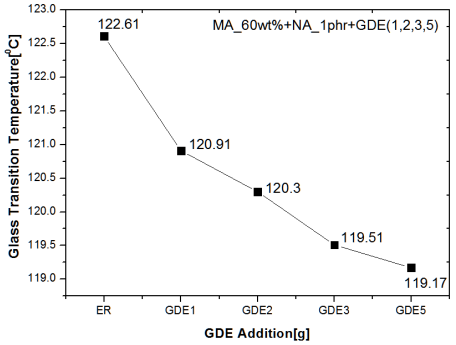


그림 6 MA_60wt%+NA_1phr+GDE(1, 2, 3, 5 g) 멀티-콤포지트의 유리전이온도 특성

Fig. 6 Properties of glass transition temperature for multi-composites of MA_60wt%+NA_1phr+GDE(1,2,3,5g)

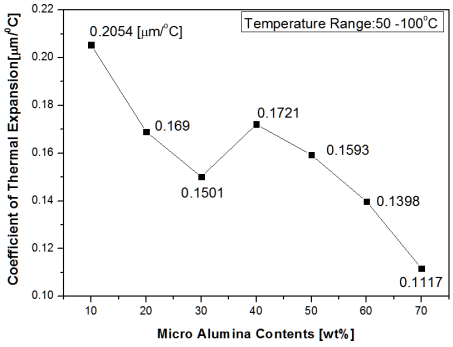


그림 8 에폭시-마이크로알루미나 콤포지트의 열팽창계수특성

Fig. 8 The properties of thermal expansion coefficient for epoxy-micro alumina contents

3.3 열팽창계수특성

3.3.1 에폭시 마이크로 알루미나 콤포지트

그림 8는 ER에 MA 필러의 충진함량 변화에 따른 열팽창계수 특성을 나타내고 있다. 충진함량은 MA 필러 충진함량 10~70 wt%의 증가와 함께 열팽창계수는 감소하고 있다. 그러나 30wt%와 40wt% 열팽창계수의 차이는 0.02μm/℃ 차이를 나타내고 있다. 이유는 다음과 같다.

EMAC에 대한 TMA(Thermo mechanical analyzer: 열기계분석기)를 이용하여 열 측정을 30~200℃ 범위에서 측정한 결과를 이용하여 50~100℃ 범위의 열팽창계수를 구하는 결과를 그림 8~12에 나타내었다. EMAC의 충진 함량 증가(10~70wt%)에 따른 열팽창계수는 전반적으로 감소하고 있다. 에폭시/MA_40wt%에서 CTE는 0.1721 μm/℃를 나타내었고 그리고 70wt%에서는 0.1117 μm/℃를 얻었다. 54% 감소하는 결과이었다. 특히 GIS Spacer와 같은 몰드 제품에서는 열팽창계수가 무엇보다 중요하게 다루어진다. 이유는, 몰드제품에 도체가 삽입되어 열적인 변화가 심한 경우 콤포지트의 수축과 팽창이 반복하면서 결국은 열팽창계수가 크게 되면, 몰드 제품인 EMAC와 금속도체인 알루미늄사이의 팽창계수가 서로 다르기 때문에, 결국 크랙(Crack)이 발생하게 된다. 그 결과 금속부분과 절연체 사이 결함을 발생하게 되어, 상시 전원이 인가되어 전류가 흐르게 될 때면, 그 결함부분에서 부분방전이 발생하게 된다. 부분방전은 한번 발생하게 되면 지속적인 열화원이 되어 트리잉과 같은 현상으로 진전되어 최후에 대향전극으로 진행하게 된다. 그 결과 전력기기는 불능의 상태로 되어진다. 그런 이유로 이종의 물질인 금속과 고분자간 결합된 전력기기의 절연부분 열팽창 계수는 거의 같은 팽창계수가 되도록 하는 이유이다. 그런 이유로 에폭시 수지에 실리카와 알루미나와 같은 무기물(충진제)을 70~80wt%로 과량을 투입하여 되는 이유이다.

본 연구에서는 이런 에폭시수지에 MA를 과도하게 투입하여 절연성능을 고전적 EMAC보다 향상시키면서 열팽창계수를 낮게 하는 절연소재를 개발하고자 하는 것이다.

이처럼 ER에 MA의 충진함량을 증가할수록 열팽창계수가 감소하는 이유도 MA의 경도가 매우 높은 MA입자의 충진은 ER와 MA입자의 계면결합에 크게 좌우된다. 계면결합이 증가하면 역시 열팽창계수가 감소하게 되고, 계면결합이 약하면 열팽창계수가 증가하게 되는 원인이 된다. 또한 그와 같은 MA입자가 과량혼입은 MA입자의 충진량이 커지고 상대적으로 입자와 입자사이 간격이 좁아져서 그사이에 존재하는 ER체적 층이 작아지는 결과로서 열팽창계수를 작아지게 하는 원인이 된다.

3.3.2 에폭시/나노-마이크로 알루미나 콤포지트

그림 9~11는 NA의 표면에 GDE(1, 2, 3, 5 g) 첨가량의 증가에 따라 NA_1phr에 GDE 비실란 표면 처리제를 1, 2, 3, 5 g 첨가하여 NA입자를 표면처리 하여 에폭시 내 분산 상태에 MA 필러_40wt%, MA 필러_50wt% 그리고 MA필러_60wt%를 혼합하여 멀티-콤포지트를 제조하였다. MA 필러 충진함량 증가에 따른 GDE1g, GDE2g, GDE3g, GDE5g의 경우 열팽창계수는 GDE1g인 경우 50wt%<60wt%<40wt% 순으로 팽창계수를 나타내었고, GDE3g의 경우 60wt%<50wt%<40wt% 순으로 평창계수의 결과

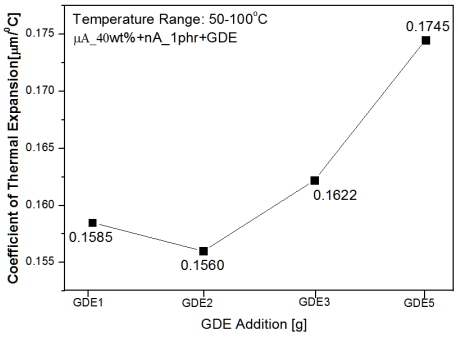


그림 9 MA_40wt%+NA_1phr+GDE(1, 2, 3, 5 g) 멀티-콤포지트의 열팽창계수 특성

Fig. 9 The properties of thermal expansion coefficient for multi-composites of MA_40wt%+NA_1phr+GDE(1,2,3,5 g)

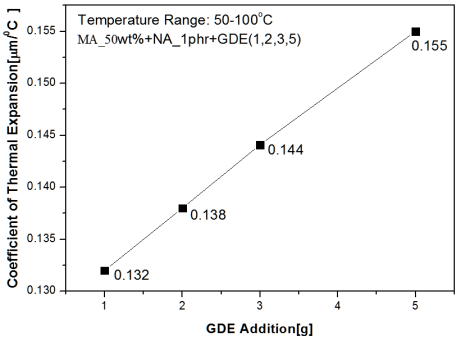


그림 10 MA_50wt%+NA_1phr+GDE(1, 2, 3, 5 g) 멀티-콤포지트의 열팽창계수 특성

Fig. 10 The properties of thermal expansion coefficient for multi-composites of MA_50wt%+NA_1phr+GDE(1,2,3,5 g)

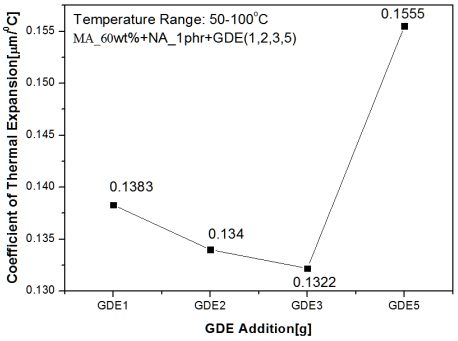


그림 11 MA_60wt% + NA_1phr + GDE(1, 2, 3, 5g) 멀티-콤포지트의 열팽창계수 특성

Fig. 11 The properties of thermal expansion coefficient for multi-composites of MA_60wt%+NA_1phr+GDE (1,2,3,5g)

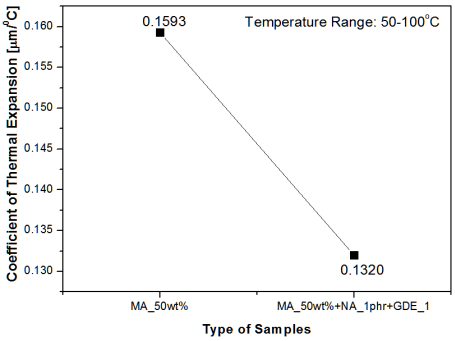


그림 12 MA_50wt% 와 MA_50wt%+NA_1phr+GDE1g의 열팽창계수 특성

Fig. 12 The properties of thermal expansion coefficient for MA_50wt% and MA_60wt%+NA_1phr+GDE1g

를 나타내었다.

또한 GDE5g의 경우 60wt%<50wt%<40wt% 순서로 열팽창계수가 감소되었다. 전반적으로 볼 때, MA 필러의 충진함량이 증가할수록 열팽창계수가 감소하였고 그리고 MA 필러 충진량 40, 50, 60wt%로 일정한 상태에 GDE 첨가제 증가에 따라 전반적으로 열팽창계수가 증가하는 결과를 얻었다.

유리전이온도의 경우처럼 열팽창계수에서도 GDE 첨가량의 영향은 기본적으로 GDE의 OH기와 NA 표면의 OH가 존재 하게 되어, GDE "H"와 NA의 "O"가 결합하는 방식으로 미약한 수소결합이 일어나게 된다. 그러나 과량의 GDE의 첨가는 NA와 또는 MA의 OH와 결합 후에도 ER에 OH가 일부 잔류되게 되면, 가소재와 같은 역할로서 부드러워지고 그리고 ER와 경화제간의 가교를 방해하는 역할을 할 수도 있다. 그 결과 ER의 미반응기가 존재하게 되면 유리전이온도가 낮게 되면서 열팽창계수도 낮게 된다. 또한 온도증가에 따라 유동성이 크게 되어 유리전이온도를 낮게 하는 경우처럼 열팽창계수는 증가하게 되는 결과를 가져온다. 그런 이유로 그림 9~11처럼 첨가량이 증가할수록 열팽창계수가 증가하는 결과를 가져오는 것으로 사료된다.

중전기기에 사용한 금속도체로서 알루미늄의 열팽창계수는 $2.4\times10^{-5}\mu$m로서 근접한 경우이다. 열팽창계수의 경우 마이크로알루미나+나노알루미나+GDE1 혼합한 멀티-콤포지트에서 열적인 특성의 효과는 마이크로 알루미나 충진 함량에 의해 결정됨을 알 수 있었다.

그림 12에서는 EMA_50wt% 충진된 콤포지트와 EMA_50wt%+NA_1phr+GDE1g 멀티-콤포지트의 열팽창계수를 나타내었다. 멀티-콤포지트가 EMAC의 경우보다 0.027μm/℃ 열팽창계수가 감소됨을 알 수 있었다.

그 결과에 대한 이유는 다음과 같다.

EMA_50wt%의 보다 EMA_50wt% + NA_1phr + GDE 1 g 멀티-콤포지트의 경우가 낮은 열팽창계수를 나타낸 이유는 GDE_1 g을 첨가했을 때, NA표면에 GDE의 OH기와 다른 Epoxide ring과 결합할 때 최적의 첨가량이 주어질 때, 잔류된 OH기가 없을 때 열적인 특성으로 유리전이 온도의 향상과 열팽창계수의 감소를 가져오는 결과로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 GIS Spacer, 몰드변압기, CT/PT 그리고 IGBT의 전력용 절연소재의 열적특성 향상을 위해, 에폭시/마이크로알루미나/표면 개질된 나노알루미나를 혼합한 새로운 절연소재 개발을 위해 17가지의 샘플을 제조하였다.

열적특성평가를 위해 DSC, TMA 장치를 이용하여 측정하였으며, 그 결과 유리전이온도 및 열적팽창계수를 구하였다.

그 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 에폭시/마이크로 알루미나의 유리전이온도 및 열팽창계수의 특성

에폭시/마이크로알루미나 콤포지트의 충진함량 변화에 따른 유리전이온도 특성으로 낮은 충진함량 (10~30wt%)인 경우 충진함량이 증가 할수록 온도가 감소하는 결과이며, 열팽창계수는 충진함량이 증가할수록 팽창계수가 낮아지는 결과이다.

또한 높은 충진함량(40~70wt%)의 경우 유리전이온도 특성으로 충진함량 증가에 따라 온도가 감소하였다. 그러나 30wt%에서 40wt% 사이에서 유리전이온도가 3.44℃ 향상된 결과를 얻었다. 그리고 열팽창계수의 경우 충진함량 증가에 따라 감소하는 결과를 얻었다. 그러나 30wt%에서 40wt% 사이에서 0.022μm/℃ 의 열팽창계수의 증가의 결과를 얻었다.

2. 에폭시/마이크로알루미나-표면개질된 나노알루미나 혼합 콤포지트의 유리전이온도 및 열팽창계수 특성

(1) 마이크로알루미나 충진함량에 따른 유리전이온도 특성으로 마이크로 알루미나 충진함량 40, 50, 60wt% (GDE1,2,3,5g)의 증가에 따라 유리전이온도가 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 그러나 마이크로 알루미나 40,50,60wt%의 변화에 따른 GDE 1,2,3,5g 첨가량 증가에 따라 유리전이온도는 전반적으로 감소하는 결과를 얻었다.

(2) 마이크로알루미나 충진함량에 따른 열팽창계수 특성으로 마이크로 알루미나 충진함량 40, 50, 60wt%(GDE1,2,3,5g)의 증가에 따라 열팽창계수가 작아지는 결과를 얻었다. 그러나 마이크로 알루미나 40, 50, 60wt%의 변화에 따른 GDE 1,2,3,5g 첨가량 증가에 따라 열팽창계수는 전반적으로 증가하는 결과를 얻었다. 그 결과 유리전이온도가 낮아지고 그리고 열팽창계수가 증가하는 원인은 GDE 특성상 첨가량이 증가하면 OH기의 잔류량이 많아짐으로 인하여 더욱 부드러워 짐으로 인하여 온도증가에 따라 체인의 이동도가 증가하는 결과로 사료되어 유리전이온도가 감소하게 된다. 그리고 열팽창계수의 경우도 GDE증가에 따라 증가하는 결과를 가져온 이유도 유사한 원인으로 생각된다.

References

[1] T. W. Dakin, "Application of Epoxy Resins in Electrical Apparatus", IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. EI-9, No. 4, pp. 121-128, 1974

[2] J. Sato; O. Sakaguchi; N. Kubota; S. Makishima; S.

Kinoshita; T. Shioiri; T. Yoshida; M. Miyagawa;M. Homma; E. Kaneko, "New Technology for Medium Voltage Solid Insulated Switchgear", Transmission and Distribution Conference and Exhibition 2002: Asia Pacific. IEEE/PES, Vol. 3, pp. 1791-1796, 2002

[3] T. Imai, F. Sawa, T. Nakano, T. Ozaki, T. Shimizu, M. Kozako and T. Tanaka, "Effects of Nano-and Micro-filler Mixture on Electrical Insulation Properties of Epoxy Based Composites", IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Vol. 13, pp. 319-326, 2006.

[4] T. Imai, F. Sawa, T. Yoshimitsu, T. Ozaki and T. Shimizu, "Preparation and Insulation Properites of Epoxy-Layered Silicate Nanocomposite", IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena(CEIDP), pp. 402-405, 2004.

[5] Simon Konzelmann; Christian Hoffmann; Ralf Merte; Dirk Peier, "Thermal and Electrical Properties of Aluminum Nitride Filled Epoxy-resin Compound", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume: 15, Issue: 2, Pages: 327~333, 2008

[6] Santanu Singha; M. Joy Thomas, "Dielectric properties of epoxy nanocomposites", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume: 15, Issue: 1, Pages: 12~23, 2008

[7] Santanu Singha; M. Joy Thomas, "Influence of filler loading on dielectric properties of epoxy-ZnO nano-composites", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume: 16, Issue: 2, Pages: 531~ 542, 2009

[8] T. Tanaka; G. C. Montanari; 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, Volume: 11, Issue: 5, Pages: 763~784, 2004

[9] T. Tanaka, "Dielectric nanocomposites with insulating properties", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume: 12, Issue: 5, Pages: 914~928, 2005

[10] M. Kozako; N. Fuse; Y. Ohki; T. Okamoto; T. Tanaka, "Surface degradation of polyamide nanocomposites caused by partial discharges using IEC (b) electrodes", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume: 11, Issue: 5, Pages: 833~839, 2004

[11] T. Imai; F. Sawa; T. Ozaki; T. Shimizu; R. Kido; M. Kozako; T. Tanaka, "Influence of temperature on mechanical and insulation properties of epoxy layered silicate nanocomposite", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume: 13, Issue: 2, Pages: 445~452, 2006

[12] Toshikatsu Tanaka; Yoshimichi Ohki; Mitsukazu Ochi; Miyuki Harada; Takahiro Imai, "Enhanced partial discharge resistance of epoxy/clay nanocomposite prepared by newly developed organic modification and solubilization methods", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume: 15, Issue: 1, Pages: 81~89, 2008

[13] Zhe Li; Kenji Okamoto; Yoshimichi Ohki; Toshikatsu Tanaka, "Role of nano-filler on partial discharge resistance and dielectric breakdown strength of micro-Al_2O_3 / epoxy composites", 2009 IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, Pages: 753~756, 2009

[14] J. K. Nelson; Y. Hu, "The impact of nanocomposite formulations on electrical voltage endurance", Solid Dielectrics, 2004. ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on, Volume: 2, Pages: 832~835, Papers (41), 2004

[15] M. Roy; J. K. Nelson; R. K. MacCrone; L. S. Schadler; C. W. Reed; R. Keefe, "Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume: 12, Issue: 4, Pages: 629~643, 2005

[16] Wenjie Zhang, Pengli Zhu, Tao Zhao, Rong Sun, Chingping Wong, "A study of underfill using two kinds of Silica as inorganic filler", 2013 14th International Conference on Electronic Package Technology, pp. 296-300

[17] C. Zou. J. C. Fothergill and S. W. Rowe, "A Wave shell model for the Dielectric properties of Hydrated Silica Epoxy Nano-composites", IEEE Intern. Conf. Solid Dieletr. (ICSD), pp. 389-392, 2007

저 자 소 개

박 재 준 (Jae-Jun Park)

전기학회 논문지 62권 12호 참조