

Nano-and-Micro Mixture Composites에 대한 절연파괴 Weibull Plot 특성 연구

박재준, 이창훈, 김정호, 조대령, 이대균, 이상협, 김재봉
 중부대학교 전기전자공학과

Weibull Plot of Electrical Breakdown Strength for Nano-and-Micro Mixture Composites

Park-Jae Jun, Lee-Chang Hoon, Kim-Jung Ho, Cho-Dae Lyoung, Lee-Dae Kyun, Lee-Sang Hyup, Kim-Jae Bong
 Department of Electrical Electronic Engineering, Joongbu University

Abstract - 절연파괴 강도에 대한 특성분석을 위해 와이블 plot을 이용하였다. ENMMC에서 실란처리와 미처리특성에서 실란처리된 결과 형상파라미터가 상대적으로 높은 값을 나타내었다. 이는 절연파괴결과가 균질함을 분명하게 나타낸 결과이다. 또한 스케일파라미터에서도 처리된 결과가 상대적으로 높은 결과를 보이고 있다. 나노입자 충전함량에 대한 효과에서도 체적비로 6.2vol%가 24.87vol%보다 월등하게 높은 형상파라미터와 스케일 파라미터를 나타내었다. 현장에서는 B10의 수명이 누적 확률(63.2%)보다 오히려 유효한 평가자료 라고 사료된다. 역시 실란처리된 결과가 미처리된 것에 비하여 그리고 나노입자 충전함량이 적을수록 높은 결과를 나타내었다. 이로써 중전기기 산업절연재료로서 향후 전망을 크게 할 것으로 본다.

1. 서 론

에폭시 수지는 solid insulated switchgear(SIS) 그리고 gas insulated switchgear(GIS)의 절연 시스템에 필수 불가결한 재료이다. 예로서 SIS는 몰드에 주요한 회로에 많은 에폭시 코팅을 필요로 하고 그리고 GIS는 GIS내에 내부 도체에 지지를 위하여 많은 절연 spacer 요구 한다. 에폭시 수지는 보통 알루미늄이나 또는 구리 도체로서 같은 낮은 열적 팽창을 얻기 위해 마이크로 크기 필러(실리카나 또는 알루미늄)의 많은 양으로 충전 되어진다. 낮은 열적 팽창을 같은 고전적 충전 에폭시는 열 사이클에 의하여 원인이 되어지는 도체나 또는 에폭시 캐스팅 부분 사이에 박리 성을 피하는 것이다. T. Imai등 진행하는 연구는 나노 필러로서 층상 실리케이트에 조금한 양의 %의 추가로 에폭시 수지에 우수한 전기적 절연 특성을 갖는 것이다 [7]. 그리하여 고전적 충전된 에폭시에 층상 실리케이트의 첨가는 낮은 열적 팽창과 우수한 전기적 절연특성 두가지를 에폭시 캐스팅에 적용할 수 있다. 이 연구에서 나노와 그리고 마이크로 필러 혼합 콤포지트는 에폭시 수지에 마이크로 크기 실리카 필러와 나노 스케일 층상 실리케이트 필러를 분산 함으로 만들어 진 것이다. 나노와 마이크로 필러 혼합물에 영향을 연구하기 위하여, 단시간 절연파괴강도 특성을 평가하기 위하여 Weibull plot을 이용하여 측정된 고전적 충전 에폭시와 나노-마이크로 필러가 혼합된 콤포지트에서 측정 되어 졌다.

2. 본 론

2.1 Preparation of Epoxy-Nano-and-Micro Mixture Composites(ENMMC)

마이크로 크기 SiO₂ 필러들을 포함한 에폭시수지가 종래의 절연재료로서 만들어졌다. 평균입자의 지름은 3μm을 갖는 SiO₂필러가 에폭시수지에 분산 되어졌다. 마이크로 필러의 전체량은 40.39Vol%(50wt%)을 사용하였다. 마이크로 필러를 갖는 에폭시수지와 마이크로 필러를 갖는 경화제는 경화반응의 화학적 당량(equivalent weight)에 따라 혼합되어 졌다.

표1. ENMMC의 체적 조성비

Specimen		Epoxy-Microcomposites	ENMMC (Nano SiO ₂ 6.2 Vol%)	ENMMC (Nano SiO ₂ 24.87 Vol%)
Epoxy Resins	[phrt ric]	100	100	100
Hardener	[phr]	80	80	80
Nano SiO ₂ (12nm)	[phr]	0	1 (6.2 Vol%)	5 (24.87Vol%)
Micro SiO ₂ (3μm)	[phr]	50 (40.39 Vol%)	50 (37.88Vol%)	50 (30.34Vol%)

혼합물은 제작된 금형에 주입하고 그리고 진공 탈포 하였다. 마이크로필러가 포함된 에폭시의 시편이 120°C×2hr+150°C×24hr에서 경화하여 얻어졌다.

ENMMC 분산의 경우 나노입자(SiO₂ 12nm) 와 마이크로입자(SiO₂ 3μm)을 포함하는 에폭시수지를 제조하였다. Nano 입자(SiO₂)는 spherical filler 로서 fumed SiO₂이다. 입자의 평균지름은 약12nm이었다. 나노입자와 마이크로 입자는 초음파와 균질을 통하여 에폭시수지에 분산시켰고 그리고 경화제를 첨가하여 원심분리기에 혼합하였다. 마이크로 입자의 충전비율은 나노필러의 충전 함량비율에 따라 다르다. 여기서는 Nano입자충진 함량비로서 6.2Vol%(1wt%) 그리고 24.87Vol%(5wt%) 두가지로 표현한다. 자세한 체적에 대한 조성비는 표1에서 나타내었다.

2.2 전기적 특성

2.2.1 ENMMC의 단시간 절연파괴 Weibull Plot 특성

각각 나노와 마이크로 혼합 콤포지트는 Host matrix인 에폭시수지에 주입된 10nm와 3μm의 SiO₂와 함께 비스페놀 A형 에폭시수지를 사용하였다. 절연파괴를 위한 전극구성은 구대평판 전극을 구성하였고, 전극재질은 스테인레스 스틸을 사용하였다. 연면방전 및 관통파괴를 유도하기위해 오목형으로 샘플형상을 몰드하였으며, 최하단 절연두께를 약 0.2mm로 하였다.

종래의 고전적 마이크로 크기의 필러를 갖는 이전 연구들에 비하여 에폭시matrix내에 나노입자를 충전한 나노콤포지트 경우 현저하게 절연파괴강도의 향상을 가져왔다. Maxwell-Wagner 분극의 완화와 절연내력측정에서 현저한 향상이 입증되어 졌다. 같은 wt%의 마이크로 입자와 나노입자를 충전하여 콤포지트 특성을 비교하여볼 때 전기적 절연파괴강도 특성이 향상되었음을 나타내었고, 이런 결과는 host matrix 고분자체인과 그 입자크기가 상호 협조적으로 작용 되어져 계면부분의 여러 가지 특성향상을 가져온 결과 때문이다 [1].

표2. Epoxy/Nano-and-Micro Mixture Composites의 절연파괴 Weibull Plot 특성 표 (Temperature :30℃)

Epoxy-Nano-and-Micro Mixture Composites : Electrical Breakdown Strength [kV/mm]			
Ambient Temperature : 30[℃]	Shape Parameter (β)	Scale Parameter (63.2%)	B ₁₀
ENMMC (6.2Vol%) With Silane	29.0479	204.2085	189
ENMMC(6.2Vol%) Without Silane	7.4094	189.0983	139.8
ENMMC(24.87 Vol%) With Silane	11.6732	201.7352	166.4
ENMMC(24.87 Vol%) Without Silane	14.4548	190.1688	162.9
Epoxy-Microcomposites (With Silane)	7.9	174.2	131
Epoxy-Microcomposites (Without Silane)	7.2	187.6	137

나노크기 SiO₂입자는 마이크로 크기 SiO₂ 입자의 것보다 훨씬 더 작은 간격과 더욱더 큰 계면면적을 가지고 있다. 그러므로 나노크기 SiO₂입자가 에폭시 수지내 계면 면적이 엄청나게 큰 결과 때문에 절연파괴 강도에 중요한 역할을 하고 있다[2]. 나노입자들은 체적에 입자적재율(Volumetric Filler-Loading Fraction) f에서 6배 가장 가까운 근방을 갖는다[3][1][4]. 우리는 단위 체적에서 고분자와 입자 계면의 면적을 계산 할 수 있었다.

$$\text{Interface area} = \frac{6f}{D}$$

D는 12nm이고 f는 1wt%일 때 0.003 그리고 5wt%일 때 0.015을 계산할 수 있었다. 그때 입자의 표면적은 15km²/m³, 75km²/m³을 계산할 수 있었다. 그러나 3μm의 지름을 갖는 마이크로입자가 50wt%로 충전된 콤포지트에서는 0.275km²/m³ 계면의 면적을 가질 수 있다. 마이크로필러에 비하여 1wt% 나노입자 표면적이 4454%넓은 표면적, 5wt%나노입자의 경우 27,172%넓은 표면적을 가질 수 있다. 마이크로 크기입자의 경우가 상대적으로 작다. 경화제가 우선적으로 필러 표면에 흡수 되면 이것은 매트릭스에 남아 있는 것 보다 더 낮은 가교 밀도를 갖는 입자 주위 영역을 형성 하게 된다. 이런 이유로 이동도의 증가로 절연이 약화된 결과를 가져올 수 있다 [1]. TiO₂의 경우 마이크로크기 입자가 6~9%첨가로 비자유체적의 감소 되어졌지만, 나노크기 TiO₂에서는 2~3%정도만으로도 증가 되어졌다. 유사한 예로서 자유체적의 증가는 에폭시 실리케이트 나노 콤포지트에서 나타내었다.[5]. 이와같은 전압 내구력을 향상 시키고 그리고 필러 와 매트릭스 층 사이 이동도 감소를 가져올 수 있다[1].

표3.나노 또는 마이크로 입자가 충전된 콤포지트의 계면적 및 마이크로입자의 표면적에 대한 나노입자표면적 비

Particles	Volumetric Filler-Loading Fraction	Interface area (km ² /m ³)	$\frac{\text{Nanosize Surface}}{\text{Microsize Surface}}$ [%]
3μm_SiO ₂ _50wt%	0.1375	0.275	-
10nm_SiO ₂ _1wt%	0.003	15	4454
10nm_SiO ₂ _5wt%	0.015	75	27,172

에폭시수지와 무기물사이 계면결합 또는 계면의 영향에 대해서 Silane Coupling Agent 효과에 대해 초점을 맞추기로 한다. 원형 에폭시수지는 비교의 기준으로 설정하였다. 2가지의 경우에 대해 실란처리효과를 얻기 위해 제조하였다.

첫째 고전적 마이크로콤포지트에 Silane Coupling처리와 미처리 경우를 볼 때 30℃ 측정 환경온도에서 단시간 절연파괴강도에 대한 와이블특성 결과, 표2에서나타낸 바처럼 형상파라미터는 7.9와 7.2를 얻었다. 누적파괴 확률(63.2%)는 척도파라미터로서

174.2kV/mm, 187.6kV/mm을 얻었다. 실란 미처리된 고전적 마이크로 콤포지트가 오히려 처리된 경우에 비하여 13.4kV/mm향상된 결과이다. 파괴확률 B10의 결과에서 실란 미처리된 경우가 오히려 파괴강도가 더 높다. 이는 Takahiro Imai의 결과와 유사한 결과이다 [2]. 이는 마이크로 입자가 에폭시수지에 충전될 때 Toshikatsu Tanaka[3]의 Multi-core model에서 입자표면과 고분자인 유기 와 무기 두 물질을 튼튼하게 결합하는 층이 층으로 구성된 계면이 약 2~9nm정도의 범위이다. 입자가 50wt% 충전되었을 때 표면적은 0.275km²/m³으로서 나노입자에 비하여 너무 멀리 떨어져있는 경우가 된다. 입자표면과 결합력이 아무리 좋아도 두 번째 층이 비정질 고분자부분으로 계면에 해당되는 가교된 층이다. 세 번째 층은 느슨하게 결합된 경우로서 두 번째 층과 상호 작용을 하게 된다. 세 번째 층이 체인의 이동도, 자유체적, 에폭시수지의 결정성부분으로 고려된다. 이처럼 수십nm정도가 하나의 입자에 해당되는 영역으로 본다면 마이크로 입자가 충전될 때 입자와 입자사이가 너무 떨어져서 이상과 같은 상호작용이 미약하게 된다. 이런 이유로 자유체적의 감소와 고분자이동도가 증가되고 그리고 가교밀도가 크게 낮아져서 절연파괴강도가 상대적으로 약한 결과를 가져온다. 결국 계면부분이 약점으로 작용되어 유리전이온도가 낮은 결과를 가져 오게 된다. 유리전이온도이상에서는 이런 이유로 전기적, 기계적 특성이 낮아지게 되는 원인이 된다.

둘째로 ENMMC(6.2Vol% ; 1wt%), ENMMC(24.87Vol%; 5wt%)은 마이크로 충전함량이 50wt%에 나노입자를 1wt%, 5wt%을 충전한 경우로 각각의 샘플에 Silane Coupling처리와 미처리 경우 실시하였다.

ENMMC(6.2Vol% ; 1wt%)가 실란처리와 미처리에 대한 절연파괴 결과와 Weibull plot에서 형상파라미터 경우 실란 처리와 미처리된 경우 29.04, 7.4로서 3.92배정도 실란처리된 경우가 매우 균질한 절연파괴강도의 결과를 가져왔으며, 척도파라미터(63.2%의 누적파괴확률)의 경우 204kV/mm, 189,09kV/mm결과를 얻었다. 실란처리된 결과가 미처리된 경우에 비하여 7.9% 향상을 가져왔다. B10수명은 35.1%향상되었다.

ENMMC(24.87Vol%; 5wt%)은 나노입자 충전함량을 더욱 높게 하여 실란처리와 미처리된 결과 절연파괴강도 Weibull Plot의 전반적인 특성이 약간 향상되는 결과를 얻었다. 전체적 경향을 볼 때 실란처리된 경우 ENMMC(6.2Vol%;1wt%)가 ENMMC(24.87Vol%; 5wt%)보다 약간 향상된 결과를 나타 내었다. 그리고 실란 미처리된 경우는 나노입자 충전함량에 큰 향상은 없고 근소한 증가 와 감소를 보였다.

이상의 결과로부터 오히려 ENMMC_1wt% 경우 분산처리 경우 마이크로 사이로 침투된 나노입자의 균질한분산과 나노입자와 고분자 결합층으로 구성된 계면이 단단하게 결합되어진 결과로 인하여 고분자체인의 이동도가 약해지고 절연내력이 향상되는 결과를 가져왔다. 그러나 ENMMC_5wt% 나노입자를 충전시킨 경우 1wt%보다 약한 절연파괴특성을 나타내고 있다. 이런 이유는 지나친 충전함량으로 인하여 균질분산이 어려웠고 Silane Coupling Agent의 함량이 1wt%와 동일한 함량을 적용하였기에 놀랄만한 향상을 기대하지 못했다. 이로 인하여 결합력의 증강이 크게 이루어지지 않았고, 가교밀도가 미약한 결과를 나타내었다. 이런 연유로 유리전이온도의 향상이 크게 떨어지는 결과를 가져온 것이다. 이와같은 영향은 유리전이온도이상에서 열적불안정성 때문에 특성의 저하를 가져오게 되는 것으로 사료 된다.

3. 결 론

에폭시-나노-마이크로 입자 혼합 콤포지트(ENMMC) 와 고전적 마이크로 콤포지트의 전기적 절연파괴강도를 Weibull Plot을 위하여 각각의 샘플을 제조하였다. 단시간 교류절연파괴를 위하여 구대평면형전극으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 고전적 마이크로 콤포지트의 silane coupling agent의 영향을 위하여 연구한 결과 오히려 미처리된 마이크로 콤포지트가 약간 높은 결과를 얻었다. 또한 와이블 plot의 형상파라미터 경우 ENMMC에 비하여 상대적으로 낮은 결과를 나타내었다.
2. ENMMC에서 실란처리와 미처리결과와는 오히려 실란처리된 결과가 분명한 향상을 가져왔다.
3. ENMMC 나노입자의 충전함량에 대해서 체적비로 6.2Vol%가 24.87 Vol%에 비하여 월등히 향상된 결과를 얻었다.
4. 이와같은 원인은 마이크로입자 사이로 침투된 나노입자가 균질한분산과 나노입자와 고분자 결합층인 계면이 단단하게 결합되어진 결과로 인하여 고분자체인의 이동도가 약해지고 절연내력이 향상되는 결과를 가져왔다. 그러나 ENMMC_5wt% 나노입자를 충전시킨 경우 1wt%보다 약한 절연파괴특성을 나타내고 있

는 이유는 지나친 충전함량으로 인하여 균질분산이 어려웠고, 이로 인하여 결합력의 증강이 크게 이루어지지 않았고, 가교밀도가 미약한 결과를 나타내었다. 이런 연유로 유리전이온도의 향상이 크게 떨어지지 않는 결과를 가져온 것이다. 이와같은 영향은 유리전이온도이상에서 열적불안정성 특성을 가져오게 될 것으로 본다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. K. Nelson and Y. Hu, "The Impact of Nanocomposite Formulations Electrical Voltage Endurance", 2004 International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, France, July 59, 2004
- [2] Takahiro Imai, Furnio Sawa, Tamon Ozaki, Toshio Shimizu, Ryouichi Kido and Masahiro Kozako and Toshikatsu Tanaka, "Evaluation of Insulation Properties of epoxy resins with Nano-scale silica particles", Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials, June 5-9, 2005, Kitakyushu, Japan
- [3]. Toshikatsu Tanaka, Masahiro Kozako, Norikazu Fuse and Yoshimichi Ohki, "Proposal of a Multi-core Model for Polymer Nanocomposite Dielectrics", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 12, No. 4; August 2005
- [4] P.O. Henk et al, "Increasing the electric discharge endurance of acid anhydride cured DGEBA epoxy resin by dispersion of nanoparticle silica", High Perf. Polym., Vol. 11, pp 281-296, 1999
- [5] Ole Becker, et al, "Layered Silicate Nanocomposites Based on Various High-Functionality Epoxy Resins: The Influence of Cure Temperature on Morphology, Mechanical Properties, and Free Volume", Macromolecules, Vol. 36, pp 1616-1625, 2003
- [6]. Toshikatsu Tanaka, Masahiro Kozako, Norikazu Fuse and Yoshimichi Ohki, "Proposal of a Multi-core Model for Polymer Nanocomposite Dielectrics", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 12, No. 4; August 2005
- [7] T. Imai, F. Sawa, T. Yoshimitsu, T. Ozaki and T. Shimizu, "Preparation and Insulation Properties of Epoxy-Layered Silicate Nanocomposite", IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena (CEIDP), pp. 402-405, 2004.