

전기설비용 Epoxy/SiO₂ 복합재료의 온도변화에 의한 충격전압 절연파괴특성 개선에 관한 연구

(A Study on the Improvement of Impulse Breakdown Characteristics due to Variation of Temperature Epoxy/SiO₂ Composite Material for Electric Installation)

박창옥* · 심종탁** · 김명호***

(Chang-Ohk Park · Jong-Tak Sim · Myung-Ho Kim)

가출현* · 김경환** · 김재환***

(Chool-Hyun Ka · Kyung-Hwan Kim · Jae-Hwan Kim)

요 약

본 논문에서는 에폭시 수지에 충전제 SiO₂의 함량(0, 50, 100, 150w%)에 따라 제작한 에폭시 복합재료에 대한 충전제 함량, 온도, 두께, 충격전압에 따른 절연파괴강도의 온도의존성과 계면처리효과에 대한 절연파괴특성에 대하여 연구하였다. 연구결과로, 임펄스 전압인가에 따른 절연파괴강도의 온도의존성은 저온영역에서는 $\partial E_{BD}/\partial T \cong 0$ 의 경향을 나타내며, 절연파괴기구로서는 전자사태파괴를 생각할 수 있다. 고온영역에서는 $\partial E_{BD}/\partial T < 0$ 의 경향을 확인하였다. 계면처리효과에 따른 절연파괴강도의 온도의존성은 충전제함량이 적은 경우(충전제함량 50w%이하)는 모든 온도영역에서는 계면처리시료의 절연파괴강도가 상승하였으나, 고온영역에서는 충전제 함량이 증가할수록(100w%이상)계면처리효과가 저하하였다.

Abstract

In this study an investigation was carried out on the dielectric breakdown strength with applied voltages, filler contents, thickness, temperature for the epoxy composite specimens fabricated with filler(SiO₂) contents, and the dielectric breakdown characteristics on the interface treatment effects.

As a result, the temperature dependence in the low temperature region of the dielectric breakdown strength showed tendency, that is, $\partial E_{BD}/\partial T \cong 0$ at IMP, and breakdown mechanism was due to the electron avalanche breakdown.

In the high temperature region, the temperature dependence on the dielectric breakdown strength was con-

*正會員 : 상지전문대학 전기과 전임강사 · 공박

**正會員 : 광운대학교 전기공학과 박사과정

***正會員 : 경원전문대학 건축설비과 전임강사

*正會員 : 광운대학교 전기공학과 박사과정

**正會員 : 경원대학교 전기공학과 전임강사 · 공박

***正會員 : 광운대학교 전기공학과 교수 · 공박

接受日字 : 1993年 2月15日

firmed a tendency of $\partial E_{BD}/\partial T < 0$.

According to the interface treatment effects the dielectric breakdown strength characteristics were improved through all temperature region in the low filler contents. However, when the filler contents were increased, the dielectric breakdown strength was increased in the low temperature region, while the interface treatment effects were decreased in the high temperature region.

1. 서 론

에폭시 수지는 우수한 전기적 성질로 인해 매우 주목받고 있으며 이를 모체로 한 복합재료가 고전압 애자, 몰딩 변압기, 콘덴서, 개폐장치 등의 절연재료에 사용되고, 자동차, 항공기 등의 고분자 복합재료와 초고속 전철의 내열성 절연재료에 사용될 뿐만 아니라, 전자기기의 프린터 배선판 등 여러 분야에서 사용되고 있으며, 향후 사용용도가 더욱 증가될 추세이다.^{1), 2), 3)}

본 연구에서는 에폭시 복합재료에 가장 적합한 충전제와 경화제를 선정함으로써 단독으로는 얻을 수 없는 우수한 유전적, 기계적 및 내전압 특성을 가진 절연재료를 얻을 수 있다는 점에 착안하여^{3), 4)}, 충전제인 SiO₂를 함량별로 첨가하여 제작한 에폭시 복합재료에 대한 절연파괴강도의 온도 의존성에 대해 실험·검토하였다. 한편, 에폭시 수지-충전제(SiO₂) 계면의 결합을 배제하여 보다 우수한 에폭시 복합재 시료의 개발과 에폭시 애자개발을 목적으로, 실란 계면결합제(Silane coupling agent)로 계면 처리된 에폭시 복합재료 시료의 계면결합상태와 절연파괴특성을 실험·검토하였다.

II. 시료 및 실험

1. 사용 시료

본 연구에서 사용한 고온 경화용 에폭시 수지는 YD-128 비스페놀 A(Di-glycidly-ether-A)형이며 경화제로는 방향족 아민 계열의 DDM을 사용하였다. 경화조건은 전 경화(90[°C]×2hr), 후 경화(150[°C]×4hr)로 나누어 처리하였으며, 충전제는 SiO₂를 사용하였으며, 배합량은 에폭시 중량에 대한 중량비로서 0, 50, 100, 150 [w%]로 충전하였다. 실험에 사용한 시료는 그림

1과 같이 너비 2×2[cm²], 두께 2[mm]의 판상시료 중앙에 직경 3[mm]의 구전극을 삽입하여 제작하였다. 전극은 구-평판으로 하였으며, 파괴되는 시료의 두께 d는 주로 50, 100, 180[μm]가 되도록 성형·제작하였다.

충전제의 표면처리에 사용한 실란 계면결합제는 아미노 실란(화학명 : N-(N-(β-Aminoethyl)-γ-aminopropyl trimethoxy-silane)계이며 특성은 표 1과 같다.

본 연구에서 사용한 충전제의 표면처리방법은 무기질에 직접 처리하는 방법중 습식법을 사용하였으며, 물에서 용해성이 떨어지는 것을 고려하여 용매로써 널리 이용되고 있는 Toluene[CH₃C₆H₅]을 선택하였다. 이 희박용액은 실란의 알콕시기(Alkoxy group)의 가수분해를 촉진시켜 친수성의 실라놀기(Silanol group)을 형성시킴과 동시에 실라놀기의 안정화에 효과를 준다.^{4), 5)}

2. 실험방법

실험에 사용된 충격전압은 1.2×50[μsec]의 표준파형을 사용했으며, 극성은 부극성을 사용하였

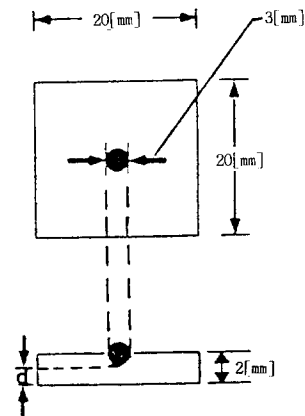


그림 1. 시료의 형상
Fig. 1. Shapes of sample

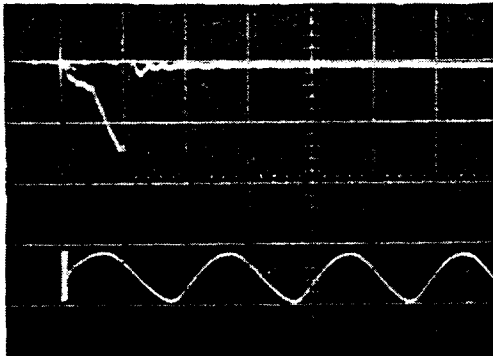
다. 충격전압의 절연파괴전압은 서지스코프(Surge scope)상의 파형을 플라로이드 카메라로 촬영하여 측정하였다. 그림 2는 시료에 인가된 충격파형이다.

실험은 실리콘유(Silicon oil)를 주위 매질로 하였으며, 고전압 장치는 High Voltage Experimental Device(Pulse Electronic Engineering CO., LTD의 Model IV-600A)를 사용하였다. 절연파괴강도 E_{BD}는, 파괴전압을 전극간 거리 d로 나누어 구하였다. 실험 시료의 갯수는 일정한 조건에서 10~15개이며 절연파괴전압은 그 평균치를 취하였다. 파괴전압의 온도의존성 측정은 10~190[°C]의 영역에서 구하였으며, 시료는 주위 매질속(Silicon oil)에 약 5분간 침지시킨 뒤에 실험하였다.

표 1. 아미노 실란의 물성표

Table 1. Physical properties of amino silane

화 학 식	분자량	비중 25[°C]	비등점 [°C]	인화점 [°C]	최소표복 면 적 [m ² /g]	주된 적용 수지
H ₂ NC ₂ H ₄ - NHC ₂ H ₅	224.4	1.02	259	128	351	에폭시, 페 놀 메라민



Wave form : 1.2×50[μsec]
 Charging voltage : 30[kV], DC
 Divider resistor : 7.5[Ω]
 Sweap velocity : 50[μsec]/10[div]
 Attenuator : 100[%]
 Marker : 100[kHz]
 Polarity : Negative

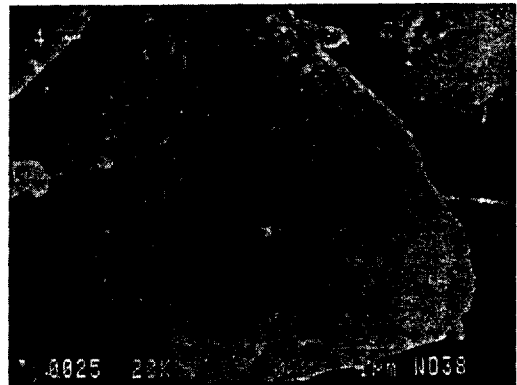
그림 2. 시료에 인가된 충격전압의 파형
 Fig. 2. Wave form of impulse voltage applied on specimen

III. 실험결과 및 고찰

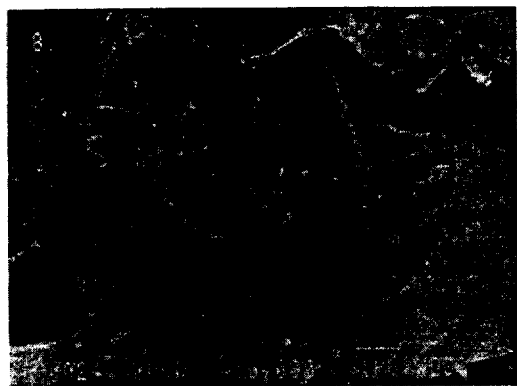
1. 시편의 조직변화

그림 3은 충전제(SiO₂)로 충전한 에폭시 복합재료의 시료를 10,000배의 배율로 확대한 전자현미경 사진이다. 에폭시 모체(matrix)와 충전제의 계면 결합상태는 실란 계면결합제로 계면처리한 시료의 계면에 초상물(稍狀物)이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

이것은 본 실험에 사용한 실란 결합제는 유리, 실리카 등에 대해 흡착, 배향이 일어나기 쉽고, 형성되는 실록산 결합(Si-O-Si)에 의해 물리적 결합이 아닌 화학적 결합이 가능하기 때문이다. 또한, 알콕시기(Alkoxy group)는 수용액, 공기중의 수분 또는 무기질 표면에 붙어 있는 수분에



(a) 부처리 시료(non-treated specimen with silane)



(b) 계면처리 시료(treated specimen with silane)

그림 3. 시료의 전자현미경 사진
 Fig. 3. Scanning electron microscope photograph

의해 가수분해되어 실라놀기(SiOH group)를 생성하며 이것이 무기질에 대한 결합성을 가지지

로, 유기물인 에폭시 모체와 공유결합을 하기 때문에 계면결합상태가 양호하다고 사료된다.^{6), 7)}

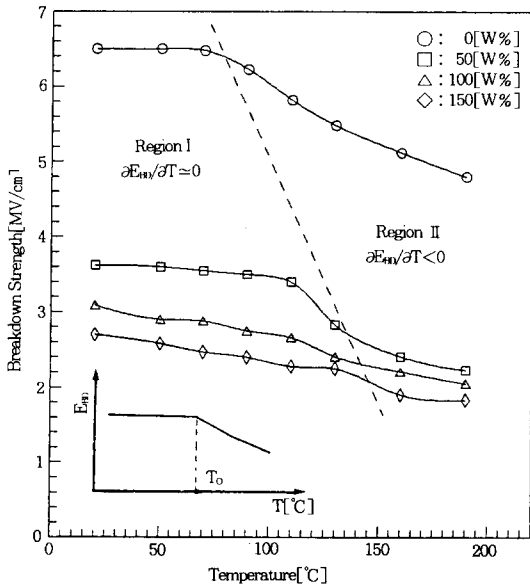


그림 4. 충격전압 인가시 충전제 함량에 따른 절연파괴강도의 온도의존성
Fig. 4. Temperature dependency of breakdown strength due to filler contents upon imp. voltage

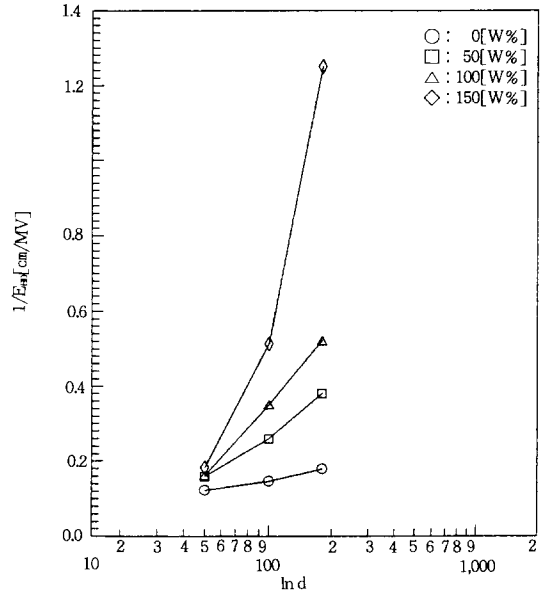


그림 6. 1/E_{BD}와 시료두께의 관계
Fig. 6. Relation between 1/E_{BD} and thickness of specimen

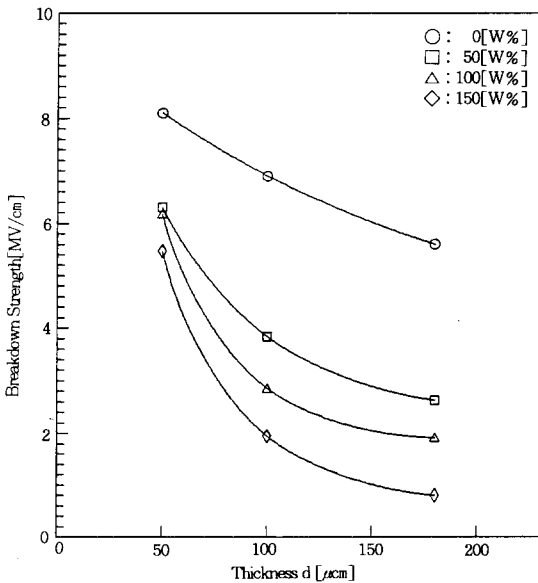


그림 5. 충격전압 인가시 충전 시료의 절연파괴강도의 두께의존성
Fig. 5. Thickness dependency of breakdown strength due to filled contents upon imp. voltage

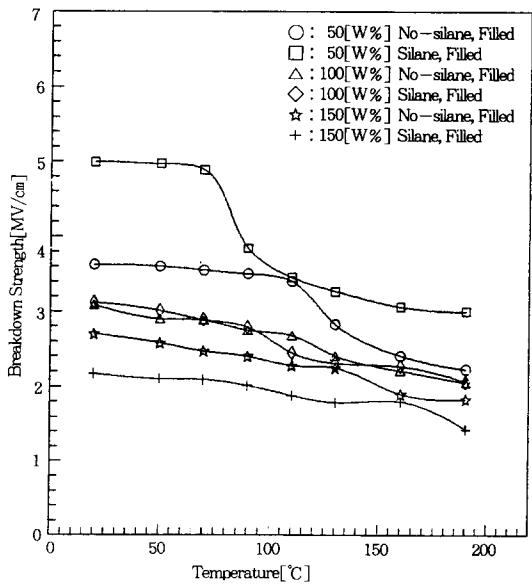


그림 7. 충격전압 인가시 계면처리 및 무처리 시편의 절연파괴강도
Fig. 7. Breakdown strength of treated and non-treated specimen upon imp. voltage

2. 절연파괴특성

1) 충격전압 인가에 따른 절연파괴강도의 온도 의존성

그림 4는 충격전압 인가에 따른 절연파괴강도 E_{BD}의 온도의존성에 대한 결과로서 2개의 온도영역(저온, 고온 영역)으로 나누어 생각할 수 있으며, 저온 영역과 고온 영역으로 구분할 수 있다.

저온 영역(10[°C]~T₀[°C], T₀[°C]는 충전제 함량에 의해 고온측으로 이동)에서의 실험결과는 $\partial E_{BD}/\partial T \cong 0$ (그림 4), $\partial E_{BD}/\partial d < 0$ (그림 5), 절연파괴시간은 1.2~6[μsec](그림 2)이므로, 절연파괴기구로서는 정성적(定性的)으로는 전자적 파괴과정에서 전자사태파괴기구를 생각할 수 있다.^{4), 5)} 이 경우 충전제의 분산이 균일하지 않은 복합계(系)에 대한 전자사태파괴 이론을 적용한 보고는 없고, 이 이론의 적용에 대한 타당성도 명백하지는 않지만, 충전제의 분산이 균일하다고 가정하고 전자사태이론중에서 단일 전자근사에 의한 Seitz씨의 40세대 이론^{5), 6)}을 적용하여 실험한 결과를 검토한다. 이 이론에 의하면, 시료의 두께가 d일 때 절연파괴강도 E_{BD}는 다음 식과 같다.

$$E_{BD} = H / \ln(d/40\lambda) \tag{1}$$

여기서

$$H = \left[\frac{m}{2e^2} \right]^{1/2} \int_{\epsilon_{av}}^{\epsilon_1} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon\tau(\epsilon)}} \tag{2}$$

단, τ(ε) : 에너지 ε를 가지는 전자의 평균충돌 시간, ε₁ : 전리에너지, ε_{av} : 평균 전자에너지, e : 전하량, m : 전자질량, λ : 전자의 평균자유행정, ε : 전자에너지

또, 전계 E일 때 전자의 이동도 μ는 다음 식으로 구한다.

$$\mu = (e\lambda/m)^{1/2} E^{-1/2} \tag{3}$$

이상의 것을 기초로 하여, 실험결과로부터 H, λ, 및 μ의 추정을 하기위해 우선, (1)식을 변형하면

$$1/E_{BD} = (1/H)\ln d - (1/H)\ln 40\lambda \tag{4}$$

로 된다. 또 (4)식을 간단히 일차함수로 나타내기 위해

Y=1/E_{BD}, a=1/H, X=ln d, b=(1/H)ln 40λ라고 두면, (4)식은 간단하게

$$Y = aX - b \tag{5}$$

로 된다.

따라서, (5)식에 따라 X와 Y의 관계를 구하기 위해 그림 5의 실험결과를 그림 6과 같이 도시하여, 직선의 기울기 a와 Y절편 b를 구하면, H 및 λ의 값을 표 2와 같이 구할 수 있으며, (3)식에서의 E는 그림 5의 충전제 함량의 증가에 따른 절연파괴강도 E_{BD(0[w%])}=6.5[MV/cm] (충전제 함량 0[w%]의 경우), E_{BD(50[w%])}=3.62[MV/cm] (충전제 함량 50[w%]의 경우), E_{BD(100[w%])}=3.09[MV/cm] (충전제 함량 100[w%]의 경우), E_{BD(150[w%])}=2.70[MV/cm] (충전제 함량 150[w%]의 경우)와 같다.

이 값을 (3)식의 E에 대입하면, 충전제 함량에 대한 각각의 이동도 μ를 계산할 수 있다. 여기서, 충전제 함량에 따라 E_{BD}가 다른 것은 그림 5에서의 평균 두께에 따른 절연파괴강도를 사용하기 때문이다.

이상의 결과는 전자사태파괴이론의 두께효과를 적용할 때 조건식

$$d > 2.72 \mu H \tau_i \quad (\tau = m/e\mu) \tag{6}$$

표 2. H, λ 및 μ의 값

Table 2. Value of H, λ and μ

충전제 함량 제정수	0[w %]	50[w %]	100[w %]	150[w %]
H ₁ [MV/cm]	23.1	6.9	3.6	2.1
H ₂ [MV/cm]	19.6	4.9	3.5	0.8
H _{av} [MV/cm]	21.4	5.9	3.6	1.5
λ ₁ [Å]	781.3	4123.5	6972.9	8564.7
λ ₂ [Å]	1323.1	6996.0	7453.8	16672.8
λ _{av} [Å]	1052.2	5559.8	7213.4	12618.8
μ ₁ [cm ² /V·s]	46.0	141.5	199.2	236.2
μ ₂ [cm ² /V·s]	59.8	184.4	206.0	329.5
μ _{av} [cm ² /V·s]	52.9	163.0	202.6	282.9

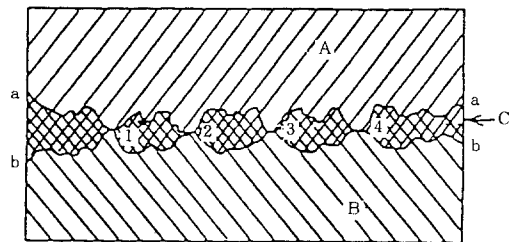


그림 8. 접착부의 설명도
Fig. 8. Diagram of an adhesive part

을 충분히 만족하고 있다. 단, $i=40$ 이다.

현재, H , λ 및 μ 의 값에 대하여 무충전 및 충전 에폭시 수지에 대해서 신뢰할 만한 실험결과를 볼 수 없으므로, 그 타당성에 대해서는 충분한 검토가 불가능하다. 충전제의 함량에 따른 전자의 평균자유행정 λ 는 표 2에 나타난 바와 같이 크게 된다. 이것은 입자계면에서의 집중전계에 의해 전자의 가속이 크게 되고, 전자사태의 성장도 그것에 따라 크게 되기 때문이라고 생각된다. 또한, 충전제 입자의 계면부근을 통과하는 사태 전자가 계면의 약점으로 급격하게 진전되는 과정도 생각할 수 있다.

충전제가 충전된 에폭시 수지에서의 트리의 진전은 수지와 입자의 계면이 전기적 약점으로 되어, 트리가 이 계면으로 진전된다는 보고가 있으며⁴⁾, 계면부근에서의 급격한 전자사태 성장도 충분히 가능성이 있는 과정이라고 생각된다.

고온 영역($T_s[^\circ\text{C}]$ ~)에서 E_{BD} 의 온도의존성에 대한 결과를 정리하면, $\partial E_{BD}/\partial T < 0$ (그림 4), $\partial E_{BD}/\partial d < 0$ (그림 5), 절연과괴시간 $1.2 \sim 6[\mu\text{sec}]$ (그림 2)로 된다.

상기의 실험결과에 의해 이 영역에서 생각할 수 있는 절연과괴기구로서는 자유체적과괴를 생각할 수 있다. 자유체적과괴는 고분자에 적용된 것이며, 유리전이온도 T_g 이상에서 열분자운동에 의해 자유체적이 증가하여 고분자내에 공공(空孔)이 생성되어 이것이 집중전계에 의한 약점부의 기점이 되어 절연과괴가 일어난다고 제한하고 있다.

2) 계면처리 효과에 따른 절연과괴특성

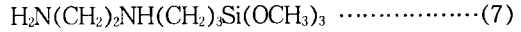
그림 7은 충격전압 인가시 충전제 함량에 따른 계면처리효과에 대한 결과이다.

저온 영역($10 \sim 80[^\circ\text{C}]$)에서는 충전제 함량에 따라 절연과괴강도가 변화는 있으나, 계면처리시료의 E_{BD} 가 상승되었으므로, 계면처리효과가 나타나지만, 고온 영역에서는 충전제 함량증가에 따라 오히려 계면처리한 시료의 E_{BD} 가 저하한다.

이것은 전술한 바와 같이 저온 영역에서 고찰할 수 있는 절연과괴기구로서는 전자적 과괴과정에 기인하므로 충전제와 에폭시 모체사이의 계면결합에 따른 집중전계로 인한 무처리 시편의 E_{BD}

의 저하는 상기에서 기술한 바와 같고, 본 실험에 사용한 실란 계면결합제로 표면처리한 시료가 계면을 개선하여 E_{BD} 가 상승한 이유에 대해 검토한다.

본 실험에서 사용한 아미노실란 계면결합제의 구조식은 (7)식과 같다.



알콕시기(OCH_3)는 Si에 대한 가수성기(hydrolyzable)이며 H_2N 은 유기 관능기(organofunctional group)로써 에폭시 수지와 반응하는 부분이 된다.

그러므로, 계면결합제로 수용액을 만들었을 때 알콕시기(OCH_3)는 가수분해하여 실라놀기(SiOH)를 형성한다. 이때 이 부분이 무기질인 SiO_2 와 결합하여 기계적 특성 및 전기적 특성이 개선된다고 사료된다. 즉, 그림 8과 같이 두 종류의 물체 A, B사이에는 미시적으로 표면에 요철이 있으며 실제로 일부분(1~4면적)만이 접촉되어 있다. 이 부분은 의집력(擬集力)에 의해 접촉력이 작용하지만, 접촉면적이 작아서 그 힘도 적으며, 무기와 유기간의 열팽창계수의 차이에 의한 응력이나 어느 정도 외력이 작용하면 두 물체는 이격된다. 그러나 A, B사이와 같은 공극에 계면결합제(C)로 첨가하여 A, B사이의 강한 결합이 가능하게 되며, 기계적 특성 및 전기적 특성이 개선된다고 사료된다.

그런데, 충전제에 대한 계면결합제의 농도를 1.5[w%]이상 처리하였을 경우에는 단층결합에 필요한 처리량이 전기적 불순물로 작용하므로, 충전제의 함량이 증가할수록 충전제의 평균 입자 거리가 짧아져, 충전제 입자 사이에 이상수지층(異狀樹脂層)이 형성되므로, 이것이 절연과괴강도를 저하시킨다고 사료된다.^{4), 7)}

이외에도, 온도상승에 따른 계면의 열열화(熱劣化)에 의해 발생한 가스(gas)는 시료를 열화시키는 원인이 된다. 이 가스가 계면부근의 공극에 집중되어 촉매효과와 확산이 상호작용하여 더욱 분해를 촉진시키는 결과를 가져오기 때문에 계면처리 시료의 E_{BD} 가 저하된다고 사료된다.

IV. 결 론

SiO₂의 첨가함량을 변화시킨 에폭시 복합재료에서 충격전압 인가시 절연파괴강도의 온도의존성과 계면처리에 따른 절연파괴특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

[1] 충격전압 인가시 절연파괴강도의 온도의존성

저온 영역에서의 온도변화에 의한 절연파괴특성은 $\partial E_{BD}/\partial T \cong 0$, 두께효과($\partial E_{BD}/\partial d < 0$), 절연파괴시간(1.2~6[μsec])을 고려해 볼 때 전자사태파괴를 생각할 수 있다.

고온 영역에서의 절연파괴강도의 온도의존성은 $\partial E_{BD}/\partial T < 0$, 두께효과($\partial E_{BD}/\partial d < 0$), 절연파괴시간(1.2~6[μsec])을 고려해 볼 때 자유체적파괴를 생각할 수 있다.

[2] 계면처리 효과에 따른 절연파괴특성

충전제 함량이 50[w%]이하에서는 계면처리에 따른 시료의 절연파괴강도가 상승되었으나, 충전제 함량이 증가할수록(100[w%]~) 저온 영역에서는 계면처리시료의 절연파괴강도가 상승하였

으나, 고온 영역에서는 계면처리제가 단일 분자층이 아닌 다분자층의 이상수지층에 의한 전기적 불순물로 작용하므로 오히려 계면처리시료의 절연파괴강도가 저하하였다.

참 고 문 헌

- 1) R. Lovell, "The Effect of specimen Size on the Electric Breakdown of Unfilled and filled Epoxy Polymer", IEEE Trans. Elect. Ins., EI-11, 110, 1976.
- 2) 新保正樹, エポキシ樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, pp. 1-686, 1987.
- 3) Thomas W. Dakin, "Application of Epoxy Resin in Electrical Apparatus", IEEE Trans. Elec. Insul., Vol EI-9, No. 4, 1974.
- 4) 吉村昇・能童文敏: "衝擊電壓によるアルミナ充てんエポキシ樹脂の絶縁破壊特性", 電氣學會論文誌A, Vol. 101, p. 576, 1981.
- 5) J. Artbauer, K. Zeit & Zeit. Polym, 202, p. 15, 1965.
- 6) 門谷, カラスと樹脂の界面の電氣的現象, 強化プラスチック, 17(8), pp. 342~348, 1971.
- 7) 材料技術研究協會, 複合材料の界面, 總合技術出版, p. 11. 1982.