

흡수열화에 따른 Epoxy/SiO₂ 복합체의 전기적 특성 및 수명예측

Electrical Properties and Lifetime Prediction of Epoxy/SiO₂ Composites with Water Absorption Ageing

김탁용*, 이덕진*, 홍진웅*

(Tak-Yong Kim, Deok-Jin Lee, Jin-Woong Hong)

Abstract

Dielectric strength of insulators made of epoxy composites rapidly decreases due to ageing to interfaces between the matrix resin and filler particles. The adhesion variation of interfaces caused by moisture absorption also alters electrical properties that are the basic characteristics of insulators, particularly, in outdoor use. In this paper, electrical properties of epoxy/SiO₂ composites were investigated at boiling absorption condition to observe the influences of moisture. In order to analyze the basic physical properties of samples, scanning electron microscopy and DC, AC and impulse voltage dielectric strength were measured. Also, the breakdown time of samples was measured under AC 6[kV] applied voltage, and the variation of lifetime was verified by using Weibull distribution function.

Key words(중요어) : dielectric strength, lifetime, absorption, Weibull distribution function

1. 서론

도시가 과밀화됨에 따라 초고압 송전이 장거리화 되므로써 전력계통은 점점 대용량, 초고압화되며 또한, 전기·전자 기기의 소형화, 경량화 추세에 수반한 운전 온도의 상승 및 유효 절연 두께의 박막화와 더불어 절연구성상의 고전계화 실현과 신뢰성 확보라는 절연설계 기술상의 요구가 점점 가중되고 있다¹⁾. 이에 따라 현재 사용되고 있는 절연재료보다 더욱 우수한 특성을 가지는 복합체를 개발하기 위한 여러 가지 연구가 수행되어오고 있으며, 더불어 환경이 복잡해지고 가혹화되므로 변성기기의 절연재료는 전기적 열화뿐만 아닌 복합열화 환경에 대한 문제가 크게 주목되고 있다^{2,3)}. 한편 이와 더불어

절연재료의 신뢰도 평가를 위한 많은 방법들이 제시되어왔으며, 에폭시 수지의 경우에도 건전한 재료의 전기적, 기계적 특성과 이들 특성에 대한 물리적 열화효과를 연구하기 위하여 주로 열적·기계적 특성 등의 연구에 많은 노력이 이루어져 왔으나⁴⁻⁶⁾ 사용환경 변화에 따른 물성의 이해와 이를 바탕으로 하는 절연설계 기술의 확보가 아직은 충분하지 못한 실정에 있다.

따라서 본 연구에서는 실제 사용환경, 특히 옥외용 절연재료로서 적용되어지는 에폭시 복합재료의 신뢰도를 파악하기 위해서 두드러진 문제점을 야기하는 열화요인 중 하나인 수분에 의한 기계적 특성의 불량에 따른 경년(經年)변화에 내용하고자 흡수열화에 대한 에폭시수지의 직류, 교류 및 임펄스 전압 절연파괴특성과 이러한 전기적 특성의 변화에 대해 보다 실제적인 비교데이터를 얻기 위하여 와이블 분포함수를 사용하여 각 시료의 수명을 평가한 결과를 보고한다.

2. 시료 및 실험

* 광운대학교 전기공학과

(서울 노원구 월계동 447-1,

Fax : 02-943-7195

Email : ealab@daisy.gwu.ac.kr)

2000년 8월 15일 접수, 2000년 8월 31일 심사완료

2.1 시료

시료는 비스페놀 A형 YD-128(K. co.) 에폭시 수지, 경화제, 중합개시제 및 충전제를 배합하여 진공 가열 교반장치에서 교반한 후, 미리 제작해 놓은 금형에 주입하여 충전제 함량에 따라 무충진시료(E-0)와 실리카 100[phr] 충전시료(E-100)를 제작하였다. 각 시료의 구성 배합비 및 경화 조건은 표 1과 같으며 충전제 첨가 유무에 따라 제작된 2종류의 시료를 0, 2, 4, 8, 16, 32 그리고 64시간 동안 자비흡수(煮沸吸水) 가속열화를 행하였고⁷⁾ 절연파괴수명 측정에 사용된 시료의 경우 2시간 동안 자비흡수를 행하여 표 2와 같이 구분하였다.

표 1. 시료의 배합비 및 경화조건

Table 1. Composite ratio and curing condition of samples

unit : [phr]

Sample			E-0	E-100
R A T I O	Matrix resin	YD - 128	100	
	Hardener	PA	36	
	Filler	SiO ₂	0	100
	Additive	BDMA	0.16	
Curing time			90(℃)/2(hr) + 150(℃)/8(hr)	

표 2. 시료의 구분

Table 2. Classification of sample

Classification	Boiling time[hr]	
	0[hr]	2[hr]
E - 0	E-0-0h	E-0-2h
E - 100	E-100-0h	E-100-2h

2.2 실험

1. 자비흡수열화에 의한 흡수율 시험

시료를 45×45×3[mm]의 크기로 제작하고, 50[℃] 진공오븐에서 24시간 건조시킨 후, 중량을 측정하였다. 이것을 0, 2, 4, 8, 16, 32 및 64시간 자비흡수시켜 23[℃]의 수중에 침적하였고, 진공 오븐에서 24시간 동안 탈수한 후 각각의 중량을 측정하여 다음과 같은 식(1)로 흡수율(M_t)을 산출하였다⁸⁾.

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 [\%] \dots (1)$$

여기에서 W_t는 t시간 자비흡수 열화 후의 중량이며, W₀은 건조시료의 중량이다.

2. 주사 전자 현미경 관측

제작된 시료의 내부 구조 형태를 관측하기 위하여 전자 주사 현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6400, JEOL Co. Ltd)을 사용하였다. 가로 3[mm], 세로 3[mm] 시료의 표면근처의 파단면을 gold 코팅하여 촬영하였다.

3. 절연 파괴 실험

직류전압의 경우 0.5[kV/s], 교류전압의 경우 상용 주파수 60[Hz] 교류 전압을 승압 속도 1[kV/s]로 절연 파괴가 일어날 때까지 승압하였다. 임펄스 전압은 1.2×50[μs]의 파형으로 직류 및 교류전압을 기준으로 한 예상전압을 인가하여 실험하였다. 파괴 전압 측정 시 수분 효과를 억제하기 위하여 진공 건조기에서 30분 동안 탈기 처리를 행한 실리콘 유를 주위 매질로 하였다⁹⁾. 파괴수명 진단을 위한 실험의 경우 전극간 거리 100[μm]의 구-평판 전극계 시료에 일정전압(6[kV])하에서 절연파괴가 일어날 때까지의 시간을 측정한 후 2-파라메타 와이블 함수¹⁰⁻¹²⁾를 이용하여 통계 처리하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 시간에 따른 흡수율

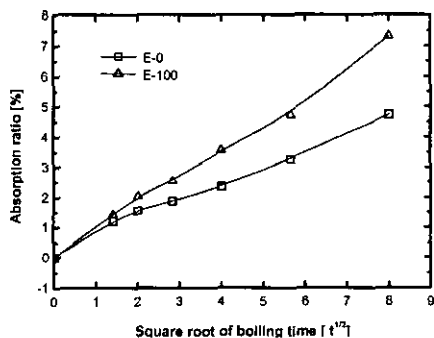


그림 1. 자비흡수시간에 따른 흡수율

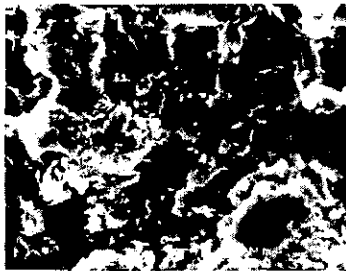
Fig. 1. Absorption ratio due to boiling absorption time

그림 1은 각 시료의 자비흡수시간에 따른 흡수율

의 변화를 나타낸 그림으로 자비시간이 증가함에 따라 흡수율이 커지는 경향을 나타내었으며 E-100 시료는 충전제와 모체수지간 계면으로의 수분의 진입으로 인해 64시간 자비흡수 열화 후 7.31[%]의 흡수율로 E-0시료의 4.74[%]보다 높게 나타났다. 이로 미루어 볼 때 계면의 존재와 흡수율은 밀접한 관계가 있음을 알 수 있으며, 이 사실은 다음에 설명되는 주사전자현미경 측정에서도 잘 알 수 있다.

3.2 주사 전자 현미경 측정

사진 1은 원시료와 2시간 동안 흡수 열화된 실리카 충전시료의 표면에 근접한 파단면을 관측한 결과이다. 매우 불균질한 형상의 실리카 충전제가 수지의 망목사이에 분포하면서 치밀한 망목구조를 깨뜨리고 계면을 형성하고 있음을 보여주며, 이러한 계면의 존재는 전자사태파괴기구의 영향을 받는 저온 영역에서 절연파괴강도 저하의 원인이 된다.



a) E-100-0h



b) E-100-2h

사진 1. 시료의 주사전자현미경 사진
Photo. 1. SEM of samples

한편, 사진 1의 a)로부터 원시료의 경우에는 충전제인 실리카 입자가 늘어나거나 깨짐에 의한 파면

이 관찰되지만 2시간 흡수열화된 시료(사진 1(b))에서는 이러한 파괴모양이 적거나 거의 확인할 수 없음을 알 수 있다. 이에 따라 수분의 침투로 인하여 모체수지와 실리카 입자간 계면의 해리, 또는 입자의 축출이 일어남을 의미하며, 이는 전 항의 흡수율 측정 결과와도 잘 부합됨을 알 수 있다.

3.3 열화시간에 따른 절연파괴강도

그림 2는 상온(23[°C])에서 자비흡수 열화시간에 따른 각 시료의 절연파괴강도 시험결과이다. 흡수시간이 증가함에 따라 수분의 진입으로 인한 결함의 증대가 일어나 파괴강도의 감소폭은 커지고 있으며 충전시료의 경우 무충진시료에 비해 보다 높은 감소율을 나타내었다. 그림 2에서 상온영역을 순수한 전자사태 파괴만의 영역으로 볼 때 이 온도대역에서 전자의 이동과 시료내의 고차구조는 깊은 관계가 있다고 생각된다. 전계에 의한 전자의 에너지 이득과 격자 원자와의 충돌로 인한 에너지 손실을 고찰하는 전자사태 파괴기구에서는 전계에 의해 가속된 전자가 분자쇄를 구성하는 원자와의 충돌로 인하여 전자의 에너지 손실이 발생하기 때문에 그 파괴전계는 전자의 평균 자유행정에 반비례하게 된다¹³⁾. 모체수지와 충전제 입자간 계면의 수분 흡착에 의한 인장, 왜곡변형에 의해 전자가 가속될 수 있는 공간이 확보되면 파괴전계는 반대로 낮아지게 되기 때문이라 생각된다.

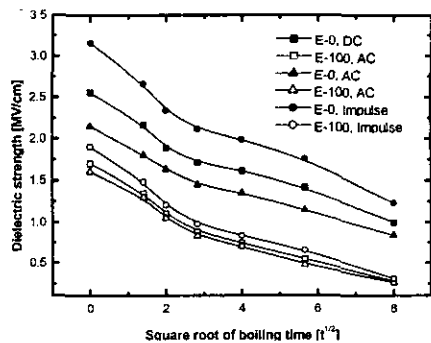


그림 2. 절연파괴강도의 자비흡수시간 의존성(상온)
Fig 2. Boiling time dependence of dielectric strength (room temperature)

3.4 열화시간에 따른 절연파괴수명

흡수에 의한 에폭시 수지의 수명 변화를 정량화하기 위하여 열화시키지 않은 E-0 및 E-100 시료

와 2시간 동안 자비흡수 열화를 시킨 시료에 AC 6 [kV]를 인가하여 전극간 거리 100[μm]의 구대 평판 전극계에서 각 시료 당 10개씩 장시간 절연파괴시험을 행하여 절연파괴에 이르는 시간(t)을 측정하였다. 이 측정값을 파괴시간이 작은 순서(i)대로 늘어놓은 다음 i 번째의 데이터 t_i 에 대한 누적파괴확률 $F(t)$ 는 다음 식(2)와 같이 구할 수 있으며, 교류전압 인가시간 t 의 분포를 t 를 확률변수로 하는 2-파라미터 와이블 분포함수(누적파괴확률)로 나타낸 것이 식(3)이다¹⁴⁾.

$$F(t) = \frac{i}{n+1} \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad \dots (2)$$

(n : 데이터의 수)

$$F(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_s} \right)^m \right] \quad \dots (3)$$

(m : 형상파라미터)

식(2)에 의하여 얻어진 누적파괴확률을 Y축으로 하고 측정값을 X축으로 하여 플로팅하고, 누적파괴확률 63.2[%]에 해당하는 시간 즉, 척도파라미터(t_s)를 얻어 표 3에 정리하였다.

표 3. 시료의 척도 파라미터(t_s)

Table 3. Scale parameter (t_s) of samples

Sample	E-0-0h	E-0-2h	E-100-0h	E-100-2h
t_s	268.82	196.65	161.66	78.923

식(3)을 정리하여

$$\ln \ln \left[\frac{1}{1-F(t)} \right] = m \ln \left[\left(\frac{t}{t_s} \right) \right] \quad \dots (4)$$

를 얻고 이 식에서

$$X = \ln \left[\left(\frac{t}{t_s} \right) \right], \quad Y = \ln \ln \left[\frac{1}{1-F(t)} \right] \quad \dots (5)$$

라고 하면 다음과 같은 최적화 방정식이 얻어진다.

$$Y = mX \quad \dots (6)$$

이 최적화방정식의 기울기에 해당하는 형상파라미터(m)를 구하기 위한 X, Y좌표물 얻기 위하여 먼저 식(5)으로부터 구한 X, Y좌표를 이용, 와이블 플롯을 한 결과, 그림 3, 4, 5 및 6과 같은 결과를 얻을 수 있었으며, 최적화 방정식의 기울기에 해당하는 형상파라미터를 구하였다. 그 결과 E-0-0h 시료의 파괴시간들의 폭이 가장 좁고, 측정된 파괴시간의 산만도가 가장 안정한 것으로 나타났다. 표 4에 시료의 형상파라미터를 정리하였다.

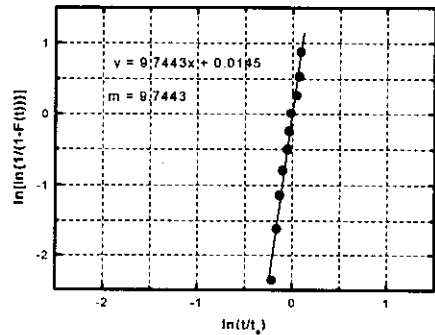


그림 3. X-Y의 와이블 플롯 (E-0-0h)

Fig. 3. Weibull plot of X versus Y (E-0-0h)

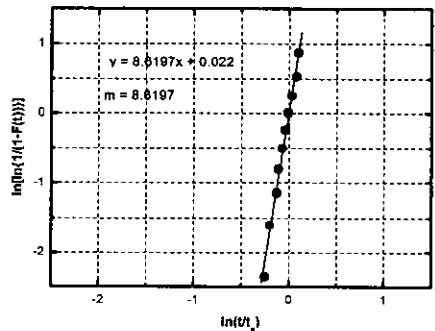


그림 4. X-Y의 와이블 플롯 (E-0-2h)

Fig. 4. Weibull plot of X versus Y (E-0-2h)

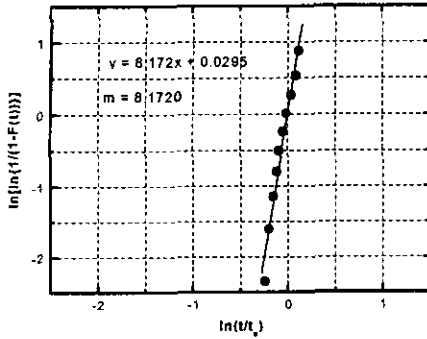


그림 5. X-Y의 와이블 플롯 (E-100-0h)
Fig. 5. Weibull plot of X versus Y (E-100-0h)

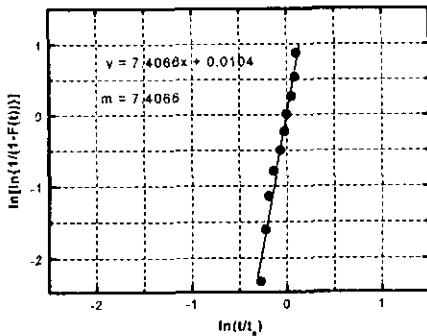


그림 6. X-Y의 와이블 플롯 (E-100-2h)
Fig. 6. Weibull plot of X versus Y (E-100-2h)

표 4. 시료의 형상 파라메타 (m)
Table. 4. Shape parameter (m) of samples

Sample	E-0-0h	E-0-2h	E-100-0h	E-100-2h
m	9.7443	8.6197	8.1720	7.4066

식(3)으로부터

$$t = t_s \cdot \exp \left[\frac{\ln \left(\ln \frac{1}{1-F(t)} \right)}{m} \right] \quad \dots (7)$$

을 얻을 수 있으며 위에서 구한 척도파라메타와 형상파라메타를 이용하여 허용파괴확률 0.1[%]~99.99[%]

일 때의 파괴수명을 예측할 수 있다¹⁵⁾.

그림 7은 위의 식을 이용하여 시료가 파괴확률 0.1~99.99[%]를 가질 때의 전압 인가시간을 예측한 결과이며, 절연파괴확률이 99.99[%]에 이를 때의 예측 수명을 표 5에 나타내었다.

그림 7로부터 충전시료 보다는 무충진 시료의 수명이 더 길게 나타남을 볼 수 있으며 2시간 동안 자비흡수열화시킨 시료의 파괴수명은 미열화 시료에 비해 수명이 급격히 감소되었음을 볼 수 있다. 이는 충전제와 모체수지간 계면에서의 전계가 인가 전계보다 1.3배로 증가되고, 입자계면이 전기적인 약점으로 되기 때문에 전자사태가 성장하기 쉽기 때문이라 생각된다.

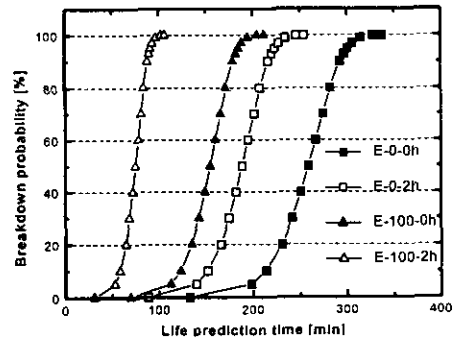


그림 7. 시료의 예측수명
Fig. 7. Predicted lifetime of samples

한편 무충진 시료와 충전시료는 2시간 열화 후 각각 24.6[%] 및 49.8[%]의 수명저하를 나타내어 충전제 첨가에 따라 흡수열화에 의한 수명의 저하는 증가하는 것으로 나타났다. 흡수율 측정과 주사전자현미경 관측에서도 확인되었듯이 SiO₂ 충전에 의해 발생하는 계면의 존재는 흡수의 주된 경로가 되어 급격한 절연수명 저하를 야기하는 원인이 됨을 알 수 있다.

표 5. 시료의 예측 수명
Table. 5. Predicted life-time of samples

Sample	단위 [min]			
	E-0-0h	E-0-2h	E-100-0h	E-100-2h
Lifetime	337.61	254.43	212.13	106.51

4. 결 론

에폭시수지의 자비흡수열화에 따른 흡수율, 주사 전자현미경 분석, 전기적 특성 및 수명특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자비흡수시간에 따라 흡수율은 증가하였으며 E-100 시료는 충전제와 모체수지간 계면으로의 수분의 진입으로 인해 64시간 자비흡수 열화 후 7.31[%]의 흡수율로 E-0시료의 4.74[%]보다 높았다.
2. 충전 시료의 경우 자비흡수열화에 의하여 모체수지와 실리카 입자간 계면의 해리, 또는 입자의 축출이 발생하였다.
3. 충전시료의 절연파괴강도의 자비흡수시간 의존성은 무충진시료에 비해 크게 나타났다.
4. 충전시료보다는 무충진 시료의 수명이 더 길게 나타났고 자비흡수열화에 의해 시료의 파괴수명은 감소되었으며, 충전제 첨가에 따라 흡수열화에 의한 수명의 저하는 증가하는 것으로 나타났다.

충전제의 첨가가 필수적인 복합재료계에서 충전제와 모체수지간에 발생된 계면은 흡수의 주된 경로가 되어 절연수명을 급격히 저하시키는 원인이 되며 이를 억제하기 위해서 계면에서의 접착강도를 강화하는 연구가 필요한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1]. 水谷照吉, “高分子絶縁材料の高電界電氣傳導と絶縁破壊研究の現状と課題”, 日本電氣學會 論文集 A, 112卷, 3號, pp.167-172, 1992.
- [2]. T. W. Dakin, “High Voltage Insulation Applications”, IEEE Trans. of Electr. Insul., Vol.EI-13, No.4, pp.318-326, 1978.
- [3]. 韓國電氣研究所, “電氣材料綜合研究”, 韓國電氣研究所報告書, pp.217-286, 1987.
- [4]. Y. Tanaka and R. S. Bauer, “Curing Reactions : Epoxy resins, Chemistry and Technology, Clayton A. May Ed. ”Marcel Dekker, Inc., pp.285-464, 1973.
- [5]. B. Ellis, “The Kinetics of Cure and Network Formation : Chemistry and Technology of Epoxy Resins” Blackie Academic & Professional, pp.72-113, 1993.
- [6]. B. A. Rozenberg, “Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amine : Epoxy Resin and Composites II” , Springer Verlag, pp.113-166, 1986.
- [7]. D. J. Lee et al., “A Study on the Impulse Breakdown Characteristics of Epoxy Composites due to Water Absorption Aging”, Proc. of the KIEEME summer annual conference 2000, Vol. 1, No.1, pp.156-159, 2000.
- [8]. Yukuo Yosida et al., “The Degradation of Adhesion between Epoxy and Filler with Absorption of Water Boiling for Epoxy Composite filled with Silica Particles”, T. IEE of Japan, Vol. 117-A, No.11, 1997.
- [9]. IEC Pub.60-1, “High-Voltage Test Techniques”, Part 1, 1989.
- [10]. S. J. Kim, “A Study on Statistical Nature of CREF Strength Data”, Trans. of KSME, Vol.2, No.2, pp.511-519, 1996.
- [11]. H. B. Soh, “An Analysis of the Reliability Test Data with Weibull”, Trans. of KSME, Vol.9, No.3, pp.23-35, 1987.
- [12]. W. B. Hwang, “Analysis on Fatigue Life Distribution of Composite Materials”, Trans. of KSME, Vol.12, No.4, pp.790-805, 1988.
- [13]. 家田正之, “高分子絶縁材料の絶縁破壊”, 日本電氣學會 雜誌, 第95卷, 第5號 pp. 361-364, 1975.
- [14]. S. K. Shin et al., “Lifetime Assesment using Weibull Probability Distribution according to Treeing Breakdown”, Proc. of the KIEEME summer annual conference 2000, Vol.1, No.2, pp.620-623, 2000.
- [15]. 李致雨 外, “應用 信賴性 工學”, 究晃社, pp.58-65, 1997.