

수분열화에 따른 에폭시 절연재료의 절연특성에 관한 연구

논문
12-5-5

A Study on the Insulating Properties of Epoxy insulator by Water Degradation

임경범*, 이백수*, 황명환**, 나동근***, 이덕출*

(Kyung-Bum Lim*, Beak-Su Lee*, Myung-Whan Hwang**, Dong-Ken Ra***, Duck-Chool Lee*)

Abstract

This paper deals with the change of resistivity, surface potential decay, and dielectric properties on water-degraded epoxy insulator.

From the experimental results on the surface potential decay of water degraded-samples, it was found that the accumulation of charge is decreased and the surface potential decay time is shortened by the interaction of polar hydroxyl groups induced on the treated surface as the increment of treatment time. The positive charging on the treated surface compared with negative charging is relatively lowered by the induction of polar hydroxyl groups. The relative dielectric constant was increased by about three times as compared with that of untreated sample, since interfacial polarization and dipole orientated-polarization are increased by the increment of free volume and the decrement of van der Waals force owing to percolation of water molecules.

Key Words(중요용어) : resistivity(저항률), surface potential decay(표면전위감쇠), dielectric properties(유전특성), polar hydroxyl groups(극성수산기)

1. 서 론

최근 산업의 고도화 및 다양화에 따라 전력 수요의 급증으로 계통의 초고압화가 절실히 요구되고 있다. 이로 인해 각종 전력기기의 절연성능에 대한 새로운 관심과 절연 구성상의 신뢰도 및 안정성 등을 고려한 절연협조를 위한 기술이 재차 부각되고 있는 실정이다. 또한 기존의 재료들보다 절연특성이 우수한 새로운 고분자 복합체를 개발하기 위한 여러 가지 연구와 더불어 날로 증가하는 유기고분자 재료에 대한 다양한 물성향상 및 해석이 진행되고 있다^{[1][2]}. 고분자 재료는 절연성, 가공성 및 충전제의 첨가로 기계적 강도가 우수할 뿐만 아니라 대량생산과 경량화가 가능하여 여러 분야에 활용되고 있는데^[3], 그 중 전기절

연 재료로서 주목받고 있는 에폭시 수지는 전기절연 성능이 우수하며, 또한 다른 물질과의 상용성 및 조화성이 우수하여 단독물질에서는 기대 할 수 없는 다양한 특성을 용이하게 얻을 수 있다. 이 때문에 여러 산업분야에서 많이 활용되고 있는 고분자 복합체의 기본 모체재료로서 다양하게 응용되고 있다^{[4][5]}.

그러나 에폭시 수지를 비롯하여 고분자 재료의 상용화에 있어, 빈번히 발생하는 문제는 고분자 재료가 열, 전기 및 환경적 요인에 의해 실환경에 장기간 사용할 시 고분자의 물리·화학적 변형을 유발시켜 급격한 성능저하를 초래하게 된다. 이러한 열화요인 중 열 및 전기열화에 대해서는 종래부터 경험치를 이용한 가속열화에 의한 수명평가가 많이 보고되고 있으나, 수분에 의한 환경적 요인에 대해서는 사용환경에 따른 온·습도의 경시변화로 충분한 해명이 되고 있지 않은 실정이다^{[6][7][8]}.

따라서 본 연구에서는 고분자 예자, 부싱, PCB기판 및 배전선의 지중화로 인해 고온·다습한 분위기의 지중 배전용 기기의 몰드 부품에 많이 사용되고 있는 에폭시절연재료의 장기적 성능에 영향을 미치는 내환경적 열화요인 중 수분처리로 인한 열화 특성을 조사하여 기기의 수명관리 및 열화양상을 파악하는데

* : 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253, Fax : 032-863-5822
E-mail : gl1991154@inhavision.inha.ac.kr)

** : 인천대학교 안전공학과

*** : 목포과학대학 전기과

1999년 2월 4일 접수, 1999년 4월 12일 심사완료

기초적 자료를 제공하기 위하여 에폭시 절연재료를 극한 상태인 비등수 분위기에서 일정시간 가속열화를 시킨 후 전기적 특성을 연구고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료의 제작

본 연구에 사용한 에폭시 수지는 Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) 계열의 수지이며, 경화제는 산 무수물의 일종인 Methyl Nadic Anhydride(MNA)를 사용하였다. 그리고 에폭시 수지의 경화시간을 단축시키기 위하여 경화촉진제로 3급아민인 Benzyl Dimethyl Amine(BDMA)을 첨가하였다.

시료의 구성 배합비 및 경화조건을 표 1에 나타낸다.

표 1. 시료의 구성 배합비 및 경화조건
Table 1. Composite ratio and curing condition of specimens

(단위 : [wt%])

구 분	DGEBA	MNA	BDMA
배합비	100	80	3
경화조건	1차경화 : 120[°C] × 2시간		
	2차경화 : 150[°C] × 3시간		

표 1의 조성비로 배합하여 교반장치로 10분간 교반한 후 진공탈포하여 미소기포를 제거하였으며, 이때 점도를 낮추기 위해 DGEBA와 MNA는 혼합 전에 미리 80[°C] 분위기에서 30분간 유지시켰다. 최종적으로 혼합과 탈포가 끝난 배합수지는 80[°C]에서 미리 예열시킨 주형에 주입 후 1시간 동안 미소기포를 제거하였다. 경화처리는 120[°C]에서 2시간 1차 경화시켰고, 열적 안정도의 상승을 위하여 150[°C]에서 3시간 2차 경화시켰다. 경화시킨 후에는 시료 내부의 열응력을 줄이기 위해 서냉시켜 시료를 제작하였다.

2.2 시료의 처리 및 측정

수분열화는 두께 2.0[mm], 직경 100[mm]로 일정하게 제작된 시료를 비등수 조건하에서 200[hr] 간격으로 1000[hr]까지 가속열화 처리를 행하면서 특성변화를 측정하였다.

열화정도에 따른 분석은 수분처리 종료 후 시료를

실온에서 1[hr] 자연건조 시킨 후 상온, 상압 하에서 질량변화량(전자저울, Sartorius)과 코로나 대전장치를 이용한 표면전위감쇠특성과 저항률, 유전특성 및 내아크특성을 통하여 표면의 전기절연 특성변화를 분석하였다.

수분처리에 따른 질량변화는 처리종료 후 전자저울을 이용하여 10⁻⁴[g]까지의 값으로 5회 측정후 그 평균값으로 계산하였고, 표면의 전기적 특성변화를 알아보기 위하여 그림 1과 같이 자체 제작한 코로나 대전장치를 이용하여 표면에 대전된 전하의 경시적인 변화를 측정하였다. 상온·상압의 일정한 조건하에서 코로나 대전전극과 그리드전극과의 거리는 45[mm], 그리드전극과 시료표면의 거리는 5[mm]로 설치한 후, 전하주입은 코로나 대전전압 10[kV], 그리드전압 1[kV], 대전시간 1[min]으로 각각 설정하여 시료표면에 정·부극성 전하를 주입하였고, 대전종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 간격을 5[mm]로 설정한 후 표면전위가 초기치의 1/2에 이를 때까지 감쇠특성을 측정하였다¹⁹⁾.

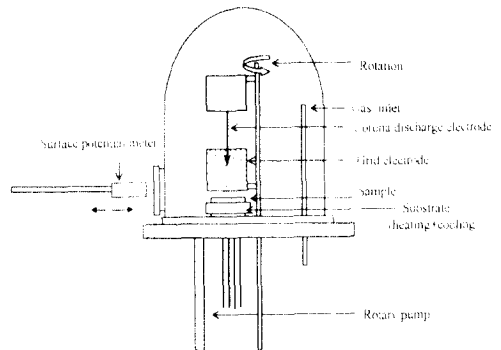


그림 1. 코로나 대전장치의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of Corona discharge apparatus

또한 질량변화 및 표면전위 측정이 끝난 시료를 대상으로 유전특성 및 저항률을 측정하였다. 유전특성 및 저항률 측정은 JIS. K-6911(열 경화성 플라스틱의 일반시험방법) 규정에 준하여 원형의 마스크를 제작하여 Al을 진공증착한 후 실버페이스트로 3단자 전극을 형성시켰다. 유전특성은 측정시료를 20[°C]로 설정된 항온조에 설치하고 전극을 임피던스 어날라이저(4192A, Hewlett Packard)에 연결하여

60[Hz]~10[MHz]에 이르는 주파수 영역에 걸쳐 조사하였다. 저항률도 측정시료를 20[°C]로 설정된 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley, Co)를 이용하여 직류전압 500[V]를 인가하여 30[min]이 경과된 후 누설전류값을 측정하여 저항률을 구하였다. 또한 수분열화에 따른 시료 표면의 안정성 확보 및 아크 방전에 노출되었을 때 연면의 절연성을 평가하기 위하여 ASTM D-495 규정에 따라 제작된 직경 2.4[mm], 길이 45[mm]의 텅스텐 전극을 사용하여 전극간격 6.35[mm]로 설정된 아크측정장치(Beckman Industrial, ARC RESISTANCE TEST SET ART-2A)를 사용하여 시료의 내아크특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질량변화특성

비등수 분위기에서 수분처리로 모의 열화된 시료의 질량변화를 그림 2에 나타낸다. 처리시간이 경과함에 따라 200[hr] 처리에서는 2.5[%]의 큰 질량변화를 보이지만, 400[hr] 이후부터는 미소한 증가를 나타내고 있다. 수분처리에 따른 질량변화는 시료내부에 존재하는 미세기공(micro void)등에 모세관 현상으로 인한 물분자의 침투 및 수지내에 존재하는 자유체적(free volume)의 팽창(swelling)으로 시편의 물분자 함유율 증가에 따른 현상으로 볼 수 있다¹⁰⁾. 그리고 400[hr] 처리 이후부터 질량의 증가량이 서

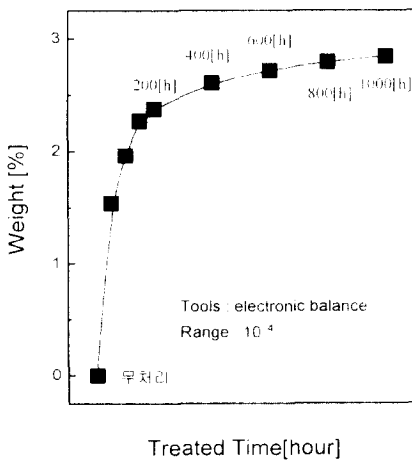


그림 2. 수분열화에 따른 질량변화
Fig. 2. Variation of weight on water-degraded epoxy

서히 포화하게 되는 것은 시료두께에 의해 흡습량이 제한을 받은 결과로 생각된다.

3.2 표면전위감쇠특성

수분처리에 의하여 열화된 시료의 표면특성을 분석하기 위하여 시료표면을 코로나 대전하여 전하축적 및 전하감쇠거동을 관측함으로써 시료 표면에 형성된 극성기의 종류 및 전기적인 측면에서의 재료의 변화 양상을 파악하고자 표면전위감쇠특성을 조사하였다. 시료를 코로나 대전장치를 이용하여 대전전압(Vc) 10[kV], 그리드전압(Vg) 1[kV] 및 대전시간(tc) 1[min]의 동일한 실험조건으로 코로나 대전시킨 시료의 표면전위감쇠특성을 그림 3과 그림 4에 나타낸다. 코로나 대전된 시료의 표면전위는 시간이 경과함에 따라 감쇠하게 되나 시료의 성질에 따라 전하의 트랩(trap)현상이 현저히 나타나면 감쇠는 매우 서서히 나타난다. 처리시간이 각각 다른 시료를 동일조건으로 대전시킨 후 전위감쇠특성은 처리시간이 증가할수록 현저하게 감쇠하고 있다. 이는 3차원 망목상 구조를 갖는 비정질의 에폭시 수지가 수분처리로 표면에 친수성의 극성수산기가 유기되어 표면 분자쇄의 활성화도가 더욱 높아지고 표면 자유에너지가 커진 결과로 추정된다. 즉, 에폭시 절연재료는 수분처리에 따라 친수성을 갖는 극성수산기의 유기로 표면의 전기절연 특성이 저하하는 것으로 생각된다.

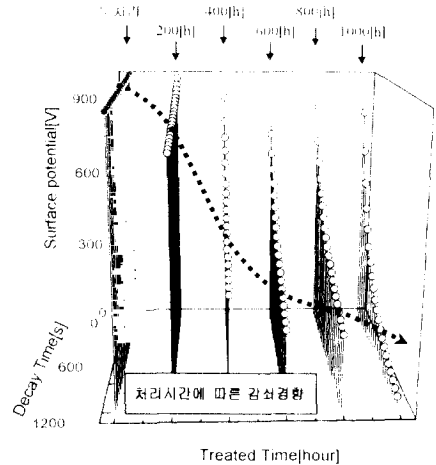


그림 3. 수분열화에 따른 표면전위감쇠특성(부극성)
Fig. 3. Surface potential decay on water-degraded epoxy(negative polarity)

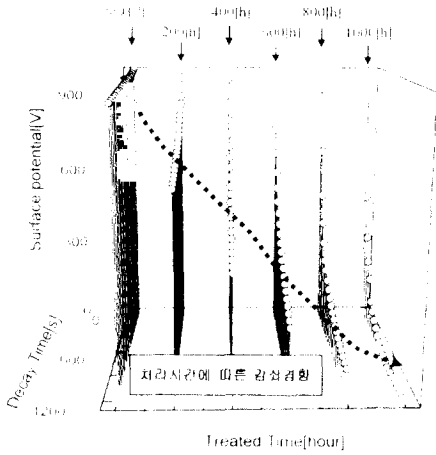


그림 4. 수분열화에 따른 표면전위감쇠특성(정극성)
Fig. 4. Surface potential decay on water-degraded epoxy(positive polarity)

또한 코로나 대전된 시료표면의 전위감쇠에 극성 효과를 보기 위하여 정(+), 부(-)전하를 주입하였다. 정전하 주입에 따른 전하축적보다 부전하에 의한 전하축적이 더욱 크게 나타났으며, 시간의 경과에 따른 감쇠경향은 정전하로 대전된 시료가 크게 감쇠하는 것을 알 수 있었다. 이는 처리로 인하여 시료내부에 전자전하력이 강한 물분자의 침투에 의해 부전하를 띤 극성수산기 유도로 같은 극성인 부전하가 정전하에 비하여 전위가 높게 나타난 결과라 생각된다.

3.3 저항률변화특성

수분처리된 시료에 직류전압 500[V]를 인가하여 30[min] 경과 후 측정된 누설전류치로부터 계산된 표면저항률 및 체적저항률 특성을 그림 5와 그림 6에 나타낸다. 미 처리된 시료는 표면저항률이 10^{15} [Ω/cm^2] 범위에 있으나 수분처리로 표면에 형성된 친수적 극성기수산기 및 유동성 전하의 생성으로 인하여 처리시간이 1000[hr]에서는 10^{12} [Ω/cm^2] 정도의 값으로 크게 감소하였으며, 또한 체적저항률도 처리 전 10^{16} [$\Omega \cdot \text{cm}$] 정도의 값을 나타내던 시료가 처리시간 1000[hr]에서는 10^{13} [$\Omega \cdot \text{cm}$] 정도로 감소하였다. 이러한 현상들은 코로나 대전에 의해 표면에 주입된 전하감쇠 특성과 유사한 경향을 나타내고 있다. 이로부터 수분에 장시간 노출된 에폭시는 표면이 극성수산기에 의해 친수성을 나타

낸다는 사실을 보이고 있다.

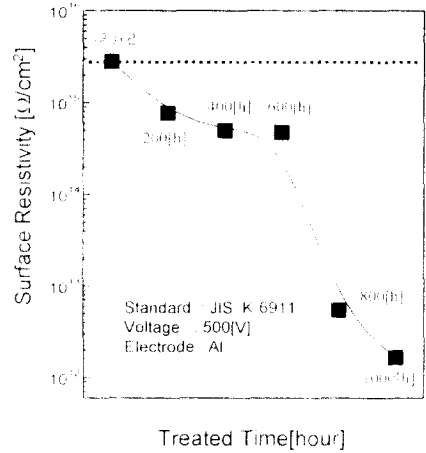


그림 5. 수분열화에 따른 표면저항률
Fig. 5. Surface resistivity on water-degraded epoxy

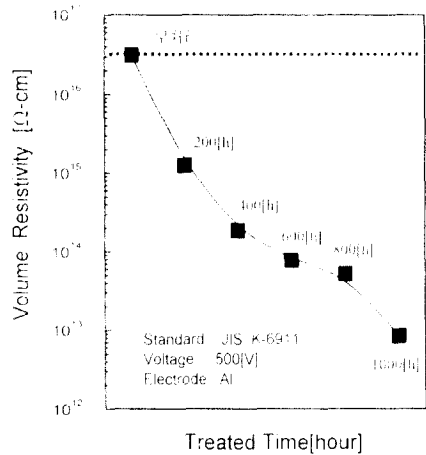


그림 6. 수분열화에 따른 체적저항률
Fig. 6. Volume resistivity on water-degraded epoxy

3.4 시료의 유전특성

수분처리된 시료의 유전특성을 그림 7에 나타낸다. 에폭시 절연재료의 비유전율은 60[Hz]에서 처

리 전 4 정도의 값을 나타내지만 처리시간이 증가함에 따라 점차적으로 증가하여 1000[hr] 처리에서는 12 정도로 급격한 증가를 보인다. 이것은 처리시간의 증가에 따라 시료 내부의 자유체적의 증가 및 van der waals력으로 결합되어 있던 구조에 변화가 일어나기 시작하여 3차원 망목구조로 영구쌍극자 모멘트를 갖는 유극성의 에폭시 분자가 쌍극자 배향이 쉽게 일어난다는 사실로 추정된다^[11]. 또한 비유전율이 [MHz]의 주파수 대역보다 상용 주파수 대역에서 높은 증가를 보이고 있다. 이는 수분침투로 인한 계면분극 및 쌍극자 배향분극의 증가로 인해 저주파수 대역에서 유전율의 상승을 초래한 것으로 생각되며^[12], 저주파수 대역에서 고주파수 대역으로 전환함에 따라 분극시간은 점점 짧아지고 있는 것으로 알 수 있다.

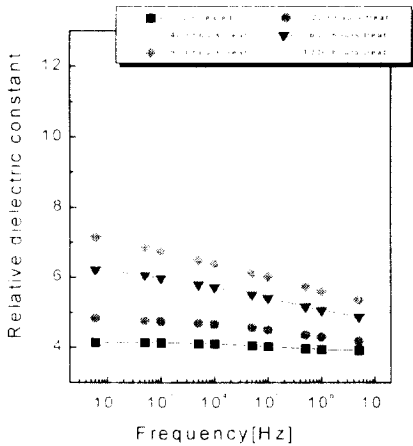


그림 7. 수분열화에 따른 비유전율 특성
Fig. 7. Relative dielectric constant on water-degraded epoxy

또한 수분열화에 따른 유전손실의 변화를 그림 8에 나타낸다. 유전손실도 유전율과 마찬가지로 처리시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 고분자에 있어서 유전손실은 일반적으로 가소제의 작용으로 변화하는 경향이 있다. 가소제에는 분자적 가소제와 구조적 가소제로 구별되는데, 수분은 구조적 가소제로 작용한다. 여기서 가소제 입자와 작용하는 고분자는 세그먼트운동에 의해 쌍극자모멘트를 증가시켜 유전손실을 증가시키게 된다^[13].

따라서, 처리시간의 경과에 따라 가소제로 작용하는 수분의 확산이 커지므로 유전손실이 증가하는 것으로 생각된다.

결과적으로 수분에 의한 열화가 진행됨에 따라 표면에 유기된 극성수산기의 영향으로 표면전위 및 저항률은 감소하는 경향이지만 비유전율과 유전손

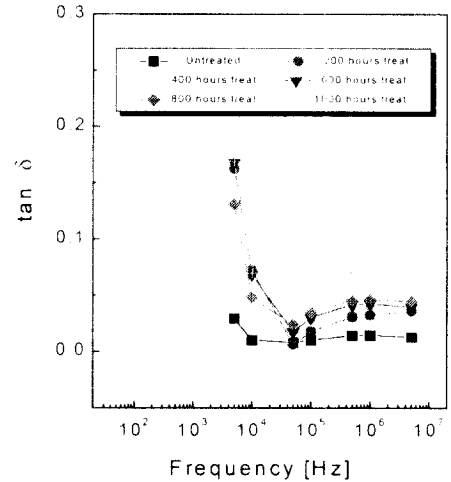


그림 8. 수분열화에 따른 유전손율 특성
Fig. 8. Dielectric loss on water-degraded epoxy

3.5 내아크특성

수분처리에 따른 시료 표면의 절연성능을 평가하기 위하여 내아크특성을 조사하였다. 아크발생은 ASTM D-495 규정에 준하여 제작된 아크 측정장치를 사용하여 텅스텐 전극간격을 6.35[mm]로 설정한 후 두 전극간에 아크를 발생시켜 내아크특성을 측정하였다. 최종 판정은 전극간에 도전로가 형성되어 아크가 소멸한 시점을 가지고 행하였으며 10회 측정하여 평균한 값을 그림 9에 나타낸다.

수분열화에 따른 시료의 아크 특성은 처리 전 65 [sec]를 나타내지만, 처리시간이 증가함에 따라 아크 소멸시간이 점차 짧아져 1000[hr] 처리에서는 32[sec] 정도로 아크 소멸시간이 1/2로 감소하였다. 이것은 수분열화에 따른 표면의 친수화와 비스페놀형 에폭시가 벤젠핵을 가지고 있기 때문에 탄소 분해되어 도전로 형성이 쉽게 된다^[14]는 기구

를 생각하므로써 처리시간의 증가에 따라 아크 소멸시간이 짧아지는 현상을 이해할 수 있다.

감사의글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구조성비(국제협력공동연구과제)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 吉村昇 외 2명, "有機絶縁材料の 耐トラッキング性に 及ぼす 酸性雨 影響", T. IEE Japan, Vol. 115-A, No. 9, pp. 890~895, 1995.
2. Sri Sundu, et. al., "Polymer Insulating Material and Insulators for High Voltage Outdoor Applications", Proc. of Conf. On Electrical Insulation of IEEE, pp. 222~228, 1992.
3. Y. Watanabe, "Development of Outdoor Epoxy Resin Mold Apparatus for Distribution Systems", IEEE Trans. On Power Delivery, Vol. 5, No. 1, pp. 204~211, 1990.
4. J. M. Braun et. al., "Reliability of GIS EHV Epoxy Insulators", IEEE PES T&D Conference, pp. 2149~2152, 1991.
5. 堂山昌男, 山本良一, 新素材の開発と應用, 東京大學出版會, pp. 369~390, 1984.
6. S. Grzybowski, "Aging of Polyethylene for Cable Insulation", IEEE Trans., Vol. EI-22, pp. 729~734, 1987.
7. V. K. Agarwal, "Aging of Multistressed Polymer Insulators", IEEE Trans., Vol. 24, No. 5, pp. 741~764, 1989.
8. Takao Kumazawa, Manabu Oishi, Minoru Todoki, "Mechanisms of High Humidity Deterioration of Epoxy Resin Materials for Electrical Insulation", T. IEE Japan, Vol. 112-A, No. 4, pp. 321~327, 1992.
9. 高田達雄, 櫻孝夫, 鳥山四男, "ポリエステルフィルムの帯電特性と漏れ現象の相關", JIEE, Vol. 91, No. 2, pp. 85~90, 1971.
10. Dae-Won Suh, et. al., "Hygrothermal Cycling Studies of Epoxy/Carbon Fiber Composite Laminate", Polymer(Korea), Vol. 21, No. 6, pp. 1029~1038, 1997.
11. 類家光雄, 藤田成隆, 能登文敏, "高温領域

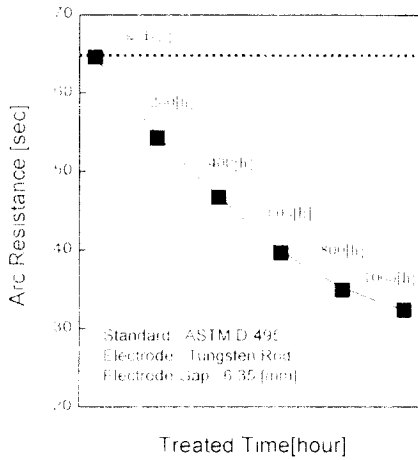


그림 9. 수분열화에 따른 내아크성
Fig. 9. Arc-resistance on water-degraded epoxy

4. 결 론

일정시간 비등수 분위기 하에서 가속열화된 에폭시 절연재료의 특성변화는 다음과 같은 결론으로 요약된다.

1. 절량변화는 가속열화처리에 따라 증가한 후 포화한다.
2. 표면전위감쇠특성은 처리시간이 증가됨에 따라 전하축적량의 감소와 전하감쇠시간이 빨라진다. 또한 부극성의 경우가 정극성의 경우보다 전하축적이 크게 나타난다.
3. 표면저항률은 미 처리 시료는 $10^{15}[\Omega/\text{cm}^2]$ 이나 처리시간 1000[hr]인 경우 시료의 표면저항률은 $10^{12}[\Omega/\text{cm}^2]$ 를 나타내며 체적저항률도 $10^{16}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 에서 1000[hr] 처리 후 $10^{13}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 로 크게 감소한다.
4. 비유전율은 1000[hr] 처리시료가 미 처리 시료 보다 60[Hz]에서 3배 정도 상승한다.
5. 내아크특성은 처리 전 65[sec]에서 1000[hr] 처리 후 32[sec]로 크게 저하된다.

이상의 결과로부터 에폭시 절연재료의 특성은 수분처리에 따라 절연특성이 급격히 저하된다는 사실을 제시 할 수 있다.

- におけるエポキシ樹脂中のトリ-イング破壊”, 静電氣學會誌, Vol. 17, No. 4, pp. 280~287, 1993.
12. 堂山昌男, 山本良一, ポリマー材料, 東京大學出版會, pp. 60~63, 1984
13. Chen C. Ku, Raimond Liepins, ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMERS, Carl Hanser, pp. 59~101, 1987.
14. 宮下降雄, “絶縁材料の耐アーク性”, 静電氣學會誌, Vol. 6, No. 2, pp. 80~86, 1982.