

충진제와 실란처리에 따른 에폭시 복합체의 파괴시간 예측

An Estimation of Breakdown Time of the Epoxy Composites according to Filler and Silane Treatment

신철기^{1,a}
(Cheol-Gi Shin^{1,a})

Abstract

In this paper, the long time breakdown characteristic of the epoxy composite, which is widely used in the insulation system for high voltage application, was estimated with Weibull distribution. In the procedure of the estimation, the short time breakdown characteristics for the epoxy composite specimens, which were made with the variation of hardener and/or filler, were tested firstly. Then the long time voltage-to-time test was implemented. Finally, the long time breakdown voltage of each specimen was estimated with the parameters obtained from the statistical treatment with Weibull distribution. Base on the results, it has been found that the optimal weight ratio of epoxy resin/hardener/filler that has the excellent long time breakdown characteristic was 100/100/65. It was due to the silane treatment which relieves the electric field at the interface between filler and epoxy.

Key Words : Weibull distribution, Breakdown probability, Epoxy composites, Measuring parameter

1. 서론

사회의 시대적 흐름에 따라 전력 계통의 대용량화, 초고압화 되어 전기·전자 기기들의 사회적 안정성 및 절연구성상의 고전계화 실현과 신뢰성 확보가 중요한 현실로 다가와 있는 상황인데, 유기 절연재료는 전력계통을 비롯한 여러 분야에서 절연 재료로서 널리 사용되고 있지만, 일반적으로 시간의 경과에 따라 기기 구성 재료의 변질에 의해 기기의 성능은 떨어지는데 이러한 현상은 통상 품질의 저하를 야기 시켜 사고를 유발하므로 안정된 시스템을 구축하기 위해서는 구성 재료의 열적, 기계적, 화학적 및 경년(經年) 열화에 대한 제 현상론의 이해와 열화 진단에 관한 연구가 필수적으로 이루어져야 한다[1].

현재 진행되고 있는 전력 분야에서의 계통의 초

고압화 및 제반 송배전 계통의 안정성을 도모하기 위하여 여러 가지 연구가 수행되고 있으며, 고전압 또는 고 전계 기술에 있어서 절연파괴 전압이나 임의의 일정 전압이 인가될 때 수명시간에 관한 데이터는 매우 중요하고 특히 절연 진단 시에 비 절연 파괴와 절연 파괴 사이의 관계를 나타내는 데이터 또한 중요하다. 그러나, 이들 수명 시간 및 절연 파괴에 관한 데이터는 일반적으로 산만하고 흐트러져 있어서 일정한 통계 처리를 하여 정량적으로 평가할 필요가 있다[3]. 따라서 본 연구에서는 에폭시 수지에 충진제와 실란처리의 변화를 주어 몇 가지 제작과정을 통하여 제작한 시편에 대해 절연파괴 실험을 행하여 각각의 파괴되는 파괴 시간을 토대로 와이블 분포를 각 파라미터를 이용하여 그 파괴시간을 예측해 봄으로써 파괴 데이터의 통계 처리 방법을 제안하였다[6,7].

1. 부천대학 디지털산업전자과
(경기도 부천시 원미구 심곡동 월계수 4길 17)

a. Corresponding Author : cgshin@bc.ac.kr

접수일자 : 2007. 7. 27

1차 심사 : 2007. 8. 21

심사완료 : 2007. 8. 24

2. 실험

2.1 시편 제작 조건

시편제작에 필요한 조건으로는 표 1과 같은 배합

표 1. 시료의 조성비 및 경화조건.

Table 1. Table of formulating ratios and curing conditions.

시료명	에폭시	경화제	충진제	경화조건
EH80FN	100	80	0	* 혼합
EH90FN	100	90	0	- 80 °C 30 min
EH100FN	100	100	0	* 1차 경화
EH100F65	100	100	65	- 100 °C 4 hr
SEH100F65	100	100	65	* 2차 경화
				- 140 °C 8 hr
				S : 계면처리를 행한 것.

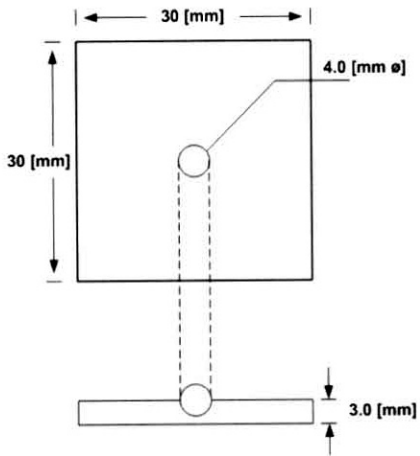


그림 1. 시편의 형상.

Fig. 1. Shape of sample.

비로 조성하였으며, 절연파괴 값을 측정하기 위하여 가로, 세로 각각 30 mm인 Teflon Molder를 제작한 후 에폭시, 경화제, 유연제, 충진제, 계면결합제 등을 표 1의 배합비에 맞게 혼합하여 진공 가열 교반 장치에 넣고 80 °C에서 10⁻¹ Torr의 진공 상태로 30 min 교반하여 각 재료들을 균일하게 혼합시킨다. 이렇게 해서 제조된 액상의 에폭시 혼합물을 미리 만들어둔 Molder에 직경 4 mm의 구를 넣고 부은 후에 100 °C에서 4 시간동안 1차 경화를 시킨 후 다시 140 °C에서 8 시간동안 2차 경화를 시켜 시편을 제작하였다(무충진 시편).

실란 처리한 충진 시편의 제조방법은 우선 실리카를 500 °C에서 5시간 고온 처리하여 각종 불순물을 제거한 후 실란 계면 결합제를 처리하여 80 °C에서 4 시간 건조시킨다. 이 실란 처리한 충진제를

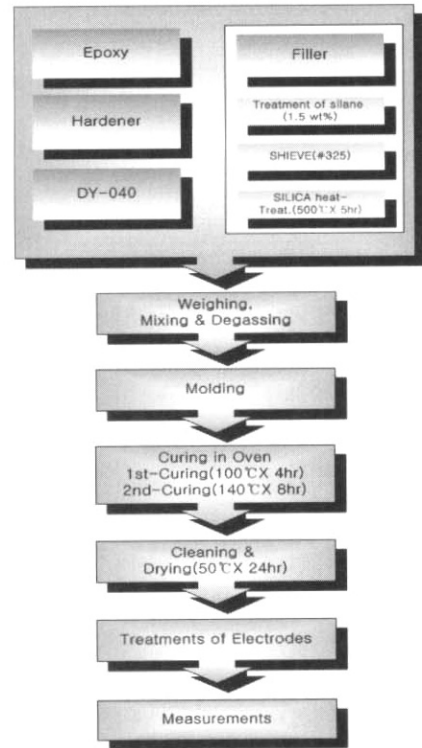


그림 2. 시편 제작과정.

Fig. 2. Manufacturing process of specimens.

액상의 에폭시 수지와 중량 비율로 혼합한 후 진공 가열 교반장치에 넣고 80 °C에서 1 시간 교반하여 충진제를 균일하게 분산시킨다. 이 후에 경화제와 유연제 등을 넣고 진공 탈포 시킨 후 무충진 시편에서와 같은 온도로 1차, 2차 경화를 행하여 시편을 제작하였다[4,6]. 그림 1에 시편의 형상을 나타내었고, 그림 2에 시편의 제작과정을 나타내었다.

2.2 실험 방법

연면방전을 방지하기 위하여 탈기 처리한 실리콘 오일 중에서 교류 6 kV/sec의 전압을 인가하여 절연 파괴가 일어나는 시간을 측정하였다. 그리고 측정회수는 동일 조건하에서 10개의 시편을 취하여 실험하였으며, 절연 파괴 실험용 시편은 직경 4 mm의 스테인레스 강구를 두께 3 mm인 에폭시에 상부 전극으로 매입하여 제작하였고, 전극간의 거리는 200 μm로하여 구-평판 전극계를 구성하였다[4,5,8].

이렇게 해서 얻어진 데이터를 가지고 인가 전계에 대한 파괴 확률을 추정하기 위하여 와이블 분포 통계 처리과정을 이용하였다.

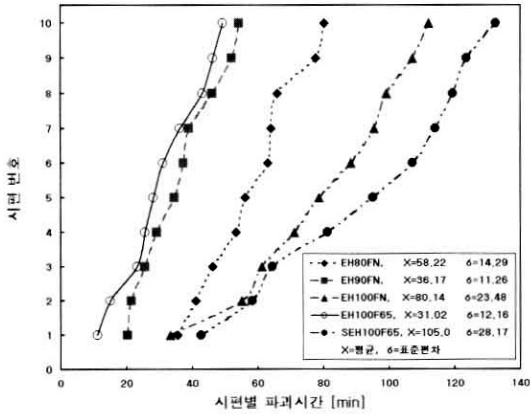


그림 3. 시편의 파괴 시간.
Fig. 3. Breakdown time of specimen.

3. 결과 및 고찰

3.1 각 시편의 평균 파괴시간

각 시편에 대한 파괴수명을 진단하기 위하여 우선적으로 두께 100 μm 의 시편에 일정전압(6 kV)하에서 상온에서의 파괴 시간을 측정하여 그림 3과 같은 결과를 얻었다. 여기에서 각 시편에 대한 파괴 시간을 측정해 본 결과 실란처리를 한 SEH100F65 시편에서의 평균 파괴시간이 105분으로 가장 높게 나타났는데 이는 실란처리를 통해 계면으로의 전계의 집중을 어느 정도 막을 수 있기 때문으로 사료된다[2,8].

또한 파괴 데이터를 실제 기기 설계에 이용하는 경우 평균값이 중요하기는 하나 흐트러짐의 정도인 표준편차도 매우 중요하여, 아무리 평균값이 높더라도 표준편차가 높게 되면 실용적이지 못하기 때문에 각 시편에 대한 표준편차 값도 나타내었는데, 표준편차 σ 는

$$\sigma = \sqrt{(X_1 - X)^2 + (X_2 - X)^2 + \dots + (X_n - X)^2 / n}$$

의 식으로 구하였으며, 여기에서 X는 평균값을 나타낸다.

SEH100F65 시편의 표준편차 값이 가장 높게 나왔는데, 이것은 파괴되는 시간이 장기화 되면서 나타난 것으로 사료된다.

3.2 척도, 형상 파라미터

파괴시간에 따른 수명을 예측하기 위한 와이블 분포 통계 처리를 이용하기 위해서는 먼저 시편에

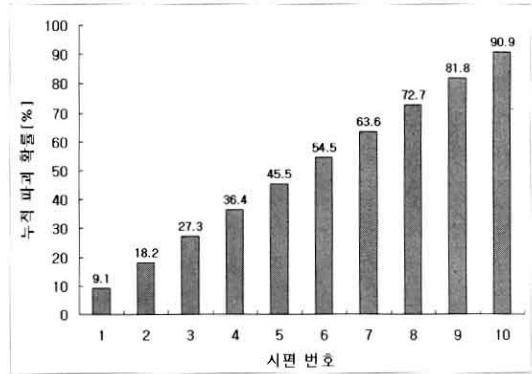


그림 4. 누적 파괴확률.
Fig. 4. Accumulation breakdown probability of epoxy composites.

다른 누적파괴확률, 척도, 형상 파라미터 값을 구해야 하는데[7], 이를 위해서 먼저 그림3의 데이터를 이용하여 파괴시간이 적은 순서대로 늘어놓은 다음 i 번째의 데이터 t_i 에 대하여 다음 식에서 계산되는 누적파괴확률 F_i 를 대응 시킨다. 여기서 n 은 데이터의 수이다.

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

윗 식을 이용하여 다음 그림 4와 같은 누적파괴확률을 만들었다.

파괴수명 예측을 위한 와이블 분포 통계식은

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

로 나타내는데, 여기에서

$F(t)$: 누적 확률 분포

t_l : 위치 파라미터

t_s : 척도 파라미터

m : 형상 파라미터

그림 3의 값에서 모든 시료의 파괴시간을 측정하여 그림으로 나타낸 결과 이 플롯점이 거의 직선상에 나란히 하고 있어 와이블 분포에 따른다는 가정은 거의 만족되고 있는 것으로 생각할 수 있다.

이 데이터점에 대하여 직선에 꼭 들어맞도록 하고 직선의 기울기로부터 형상 파라미터(m)를, 그 직선과 $F = 63.2\%$ ($t = t_s$ 로 될 때의 F 값)가 교차하는 점의 t 값에서 척도 파라미터(t_s)를 얻는다.

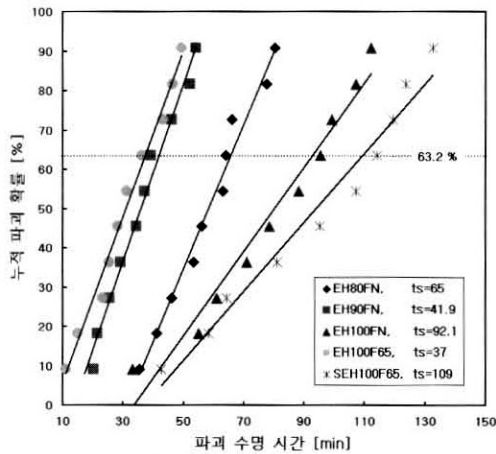


그림 5. 척도 파라미터.
Fig. 5. Measuring parameter.

먼저 척도 파라미터 t_s 를 구해보면 그림 3과 같이 세로축에 누적 파괴 확률을 가로축에 파괴시간을 놓고 이때 누적 파괴 확률이 63.2 %에 해당하는 곳의 파괴시간이 척도 파라미터의 값이 된다. 이를 그림 5에 나타내었다.

다음에 형상 파라미터 m 값을 구하면 와이블 분포식

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

으로부터 이것의 역수를 취하여 자연대수를 두 번 취하면

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

를 얻는다. 이 식에서

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

라 하면 다음과 같은 일차 함수로 나타낼 수 있다.

$$Y = mX$$

이러한 관계를 이용하여 X, Y에 해당되는 값을 계산하였고, 가로축에 X를 세로축에 Y를 나타낸 와이블 플롯을 그림 6에 나타내어 형상 파라미터 m 값을 구하였다.

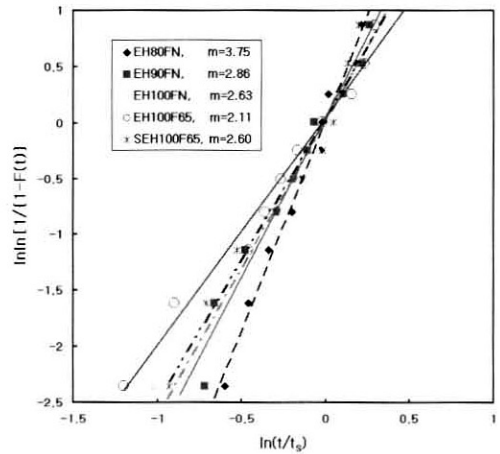


그림 6. 시편의 와이블 플롯.
Fig. 6. Weibull plot of specimen.

3.3 파괴시간의 예측[6,7,9]

전 항에서 얻은 데이터를 통해 와이블 분포식

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

를 이용하여 허용파괴확률 0.1 %~99.99 %일 때의 파괴 수명을 예측하여 그림 7에 그 결과를 나타내었다.

한 예를 들어 H80FN 시편의 파괴확률 0.1 % 일 때의 허용파괴 시간 값을 구해보면 이때의 형상파라미터 m 은 3.75, 척도 파라미터 t_s 는 65분이 나왔기 때문에,

$$t = 65 \cdot \exp\left[\frac{\ln\left(\ln\frac{1}{1-F(t)}\right)}{3.75}\right]$$

에서 $F(t)$ 에 0.001을 대입하여 계산을 구하면 $t = 10$ 분 18초가 나온다.

이것은 달리 표현하면 파괴 확률을 0.1 %로 하려면 인가 시간을 10분 18초 이하로 해야 된다는 결론을 얻을 수 있다.

이러한 방법으로 각 시편별로 파괴확률 0.1 %~99.99 %에서의 파괴 확률을 가질 때의 인가시간, 즉 수명 시간을 예측해 그림 7에 나타내었으며, 그림 7에서의 결과에서 보면 파괴 확률에 관계없이 SH100F65 시편에서의 수명예측 값이 평균 가장 길게 나왔으며 다음에 H100FN-H80FN-H90FN-H100F65 순으로 파괴 수명값이 예측되었다.

참고 문헌

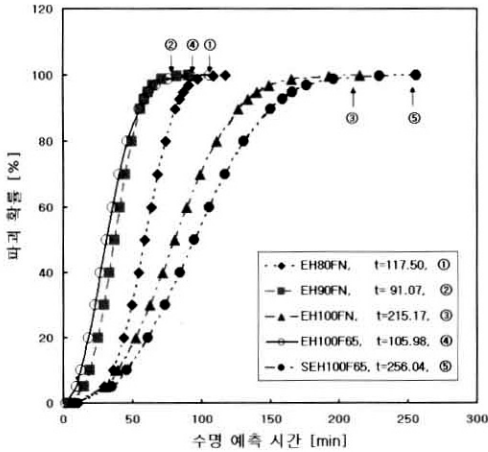


그림 7. 파괴 확률에 따른 파괴시간 예측.
 Fig. 7. Estimated breakdown time according to breakdown probability.

4. 결론

에폭시 복합체에서 충전제를 첨가한 경우 에폭시와 실리카 사이에 접합계면이 형성되어 전계가 계면으로 집중되기 때문에 전자가 가속되어 전반적인 파괴시간이 무충진에 비해 전체적으로 낮게 나타났으며, 실란처리를 했을 때에는 계면 접합상태가 개선되기 때문에 충전제만을 첨가한 시료에서 보다 더 높은 파괴시간을 나타내었다.

일정전압 인가시의 파괴수명은 앞에서의 파괴특성에 비례하여 나타남을 알 수 있었으며, 이 중에서 실란처리한 시편의 경우가 평균 파괴시간이 가장 높게 나타난 것으로 확인되었는데 이는 무기질과 에폭시 사이의 계면으로의 전계의 집중을 막을 수 있기 때문이라 생각된다.

실험을 통해 얻은 파괴시간을 이용하여 얻을 수 있었던 각 데이터(형상파라미터, 척도파라미터)를 이용하여 각 시편의 파괴 수명을 예측할 수 있었는데, 여기서 실란처리를 하지 않고 충전제만을 첨가한 시편이 예상되는 파괴수명이 가장 짧은 것으로 나타났으며, 실란처리를 한 시편이 파괴 확률에 따른 파괴수명이 가장 길게 나타났다.

따라서, 에폭시 복합체를 기기 절연의 재료로 이용하기 위해서는 실란처리를 통하여 계면의 성장을 억제하여 절연성을 높여야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

[1] B. Ellis, "The Kinetics of Cure and Network Formation—chemistry and Technology of Epoxy Resin, Bryan Ellis, Edit.", Blackie Academic & Professional, p. 77, 1993.

[2] Lee, K.-Y., Lee, K.-W., and Choi, Y.-S., "Improved thermal, structural and electrical properties of elastic-epoxy blends system", KIEE International Transactions on Electrophysics and Applications, Vol. 4C, Part 5, p. 230, 2004.

[3] Rygal, R. Latour-Slowikowska, H. Slowikowski, and J. Paziewska, D., "The influence of the filler characteristics on the surface resistivity of epoxy composition applied in SF insulation system", Conf. Rec., 1992 IEEE Inter. Symp. Elec. Insul., Baltimore, U.S.A, p. 279, 1992.

[4] W. R. Ashcroft, "Curing Agent for Epoxy Resins - Chemistry and Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Bryan Ellis, Edit.", Blackie Academic & Professional, p. 37, 1993.

[5] T. Imai, Y. Hirano, H. Hirai, S. Kojima, and T. Shimizu, "Preparation and properties of epoxy-organically modified layered silicate nanocomposites", Proc. IEEE ISEI, p. 379, 2002.

[6] 김탁용, 이덕진, 홍진웅, "흡수 열화에 따른 Epoxy/SiO₂ 복합체의 전기적 특성 및 수명예측", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 758, 2000.

[7] 市田, 鈴木, "信頼性の分布と統計", 日科技連, 1990.

[8] B. Ellis, "Introduction to the Chemistry, Synthesis, Manufacture and Characteristics of Epoxy Resins—chemistry and Technology of Epoxy Resins, Bryan Ellis, Edit.", Blackie Academic & Professional, p. 1, 1993.

[9] Y. Yosida, "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.