

흡습에 의한 에폭시 수지의 전기적 열화 특성에 관한 연구

이성일^{1,a}

¹ 한국교통대학교 안전공학과

A Study on Electrical Degradation Properties of Epoxy Resin due to Moisture Absorption

Sung Ill Lee^{1,a}

¹ Department of Safety Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received August 18, 2013; Revised August 22, 2013; Accepted August 24, 2013)

Abstract: In this study, the moisture content, charge · discharge current, electrostatic capacity and dielectric loss tangent are measured for the specimen of bisphenol type epoxy resin which is mixed with squared amorphous silica filler and dipped in hot water of 50°C for 169 days. The results of this study are listed below. The longer of deposition day, the charge and discharge current was increased. It is considered that the reason is because there was water attack through the squared silica surface. The longer of deposition day, the absorption rate of all specimens was increased. It found that the absorption rate reached saturated state after 100 days. The higher frequency and the longer of deposition day, the $\tan\delta$ was decreased. Also, It found that the $\tan\delta$ and electrostatic capacity of the specimen which is mixed with squared filler are greater.

Keywords: Moisture content, Charge · discharge current, Electrostatic capacity, Dielectric loss tangent

1. 서 론

최근 발전소 내의 터빈 발전기 고정자 권선부분의 부분, 부상, 몰드형 변압기 등에 내후성이 우수한 에폭시 수지가 많이 사용되고 있다. 이는 가벼워서 취급하기 쉽고, 가공성이 풍부하고, 내진성이 특히 우수하기 때문이다. 또한 가공송전선 등과 같이 옥외에 노출된 곳에는 아직 자기제의 절연물이 사용되고

있는데 이는 고분자 절연재료가 풍우나 적설, 자외선 등에 대한 내후성이 충분히 신뢰되고 있지 않기 때문이다 [1,2]. 옥외용 에폭시 컴포지트 애자는 비가 오면 흡습하게 되어 전기기기 등의 열화가 급진전하게 되므로 이에 대응하는 재료를 개발하기 위하여 데이에 유전 및 충·방전 전류를 측정하였다 [3-5].

이제까지 에폭시 수지에 흡습현상에 대응한 유전 및 전기 특성에 연구와 충전제의 형상에 의해 기계적 강도를 향상시킨 논문도 많이 발표되어 있다 [6-8]. 그러나 흡습에 의한 절연 열화(劣化) 메커니즘이 유전분산 때문인지 도전율의 증가에 의한 것인지 충분히 해명되어 있지 않다 [9,10].

본 연구에서는, 여러 가지 형상의 실리카를 충전제

a. Corresponding author; silee@ut.ac.kr

로서 배합하여 0~169일 간 흡습시킨 에폭시 수지를 25℃에서 유전 특성을 측정하고, 직류전압 -500 V를 인가했을 때의 충·방전 전류를 측정하였으며, 흡습에 의한 절연 열화의 진행에 충전제가 미치는 영향에 대한 연구와 도전 특성을 평가함으로써 절연 열화 메커니즘을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

본 실험에서 사용한 시료는 비스페놀-A형 에폭시 수지 (상품명: Araldite F, 25℃: 점도: 9,000~13,000 mPas, 에폭시 당 량: 5.0~5.4[equiv/kg], 밀도: 1.15~1.2[g/cm³], 연화점: >200℃)와 경화제 Methyltetra Hydrophthalic Anhydride)를 표 1과 같은 조성비로 100℃에서 4시간 1차 경화한 후 140℃에서 10시간 2차 경화시켰다. 기계적, 열적 특성을 개선하기 위해 사용한 충전제는 입경이 9.5~38 μm, 비표면적 0.08 m²/g인 실리카 (SiO₂)를 첨가하였다. 또 아미노 실란 계의 계면 결합제 (KBM 603)를 1% 농도로 수용액에 희석하여 실리카 표면을 실란 처리하였다. 직경이 70 mm, 두께가 약 1 mm로 제작하였다.

Table 1. Specimen [wt%].

| Sample | Epoxy | Hardener | Accelerator | Filler (SiO ₂) |
|--------|-------|----------|-------------|----------------------------|
| B/0 | 100 | 80 | 0.9 | 0 |
| B/1 | 100 | 80 | 0.9 | 60 |

2.2 측정장치 및 회로

흡수율을 측정하기 위해서 전자저울 (日, LS-7, 島津 製作所)를 사용하였다. 충·방전 전류의 측정에는 직류전원 장치 (日, V-710, Kawaguchi Electric Works), 전류계 (日, TR 8651, Takeda Riken), 기록계 (日, LR 4120E, Yokogawa), 오븐 (日, Tabai Espec Corp., LHL-112)를 사용하였으며, 측정회로도 는 그림 1과 같다. 그림 1의 회로에서, 실험장치 내부에 시료를 삽입, 진공상태로 한 후 질소가스를 1기압까지 봉입했다. 실험 장치에 -500 V 인가하여 충전전류를 측정하고, 전압을 끊고 난 후 1시간 동안 방전전류를 측정했다.

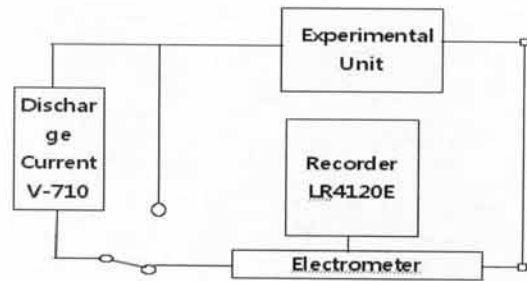


Fig. 1. Charge-discharge current measure circuit.

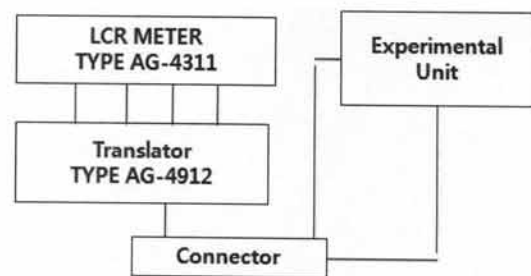


Fig. 2. tanδ measure circuit.

이때 25℃에서 주파수 범위 0.1~100 kHz의 영역에서 정전용량과 유전정점을 측정하였다.

그림 2는 유전체손의 측정 회로도이며, LCR 메타 (日, Ando, AG 4311), 오븐 (日, Tabai Espec Corp., LHL-112)를 사용하였다. 그림 2의 유전체손 측정 방법은 그림 1과 같은 실험 조건에서 LCR 미터의 주파수를 0.1 kHz로부터 100 kHz까지 변화시키면서 그때의 정전용량과 유전정점을 측정했다.

3. 결과 및 검토

3.1 흡수율의 특성

그림 3은 표 1과 같은 에폭시 수지 시료를 50℃인 온수에 침적시켜 49일, 100일, 144일, 169일 경과했을 때의 흡수율을 나타낸 것이다. 그림 3에서 B/0, B/1 시료의 흡수율이 침적 일수의 변화에 따라 증가하며, 100일을 전후로 하여 포화 상태로 되어있음을 알았다. 충전제가 혼합되어 있지 않은 B/0는 모가 난 용융 파쇄 비결정 실리콘을 충전재로 사용한 B/1 시료에 비해서 매우 높은 값을 나타내고 있다. 이것은 B/0

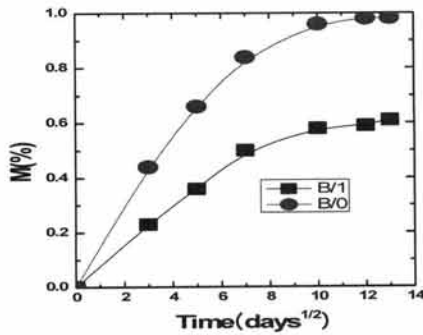


Fig. 3. Moisture content M due to Moisture absorption days of epoxy resin.

시료가 B/1 시료에 비해 물을 흡수하기 쉬운 에폭시 부분이 보다 많이 함유하고 있는 것이 영향을 미치고 있다고 생각된다.

또한 B/0의 경우 초기 질량은 4.5190 g이었으며, 침적일이 9일일 때 약 0.0194 g, 49일일 때 약 0.037 g, 100일일 때 약 0.039g 정도로 흡수율은 급증하였으며, 100일 이후 흡수율은 약 0.044 g 정도의 범위로 포화 상태로 되었다. 또한 B/1의 경우 초기 질량은 6.0050 g이었으며, 침적일이 9일일 때 약 0.013 g, 49일일 때 약 0.03 g, 100일일 때 약 0.032 g 정도로 흡수율은 증가하였으며, 100일 이후 흡수율은 0.036 g 정도의 범위로 포화상태로 되었다.

3.2 충·방전 전류 특성

그림 4는 50℃의 온수에 B/0의 실리카가 함유되어 있지 않은 에폭시 수지 시료를 초기상태, 49일, 100일, 144일, 169일 동안 침적시켜서 꺼낸 후 거즈로 닦아낸 후 -500 V의 직류전압을 인가하여 115분 동안에 걸쳐 충전전류를 측정된 결과이다. 침적시키지 않은 시료의 경우 30초일 때 약 6.0×10^{-13} A에서 10분 경과 시 약 2.0×10^{-14} A로 감소한 후, 60분이 될 때까지 약 1.50×10^{-14} A로 아주 완만하게 감소하다가 115분이 되었을 때 약 7.0×10^{-15} A 정도였다. 49일, 100일, 144일 침적한 경우도 거의 같은 경향을 띠고 있다. 169일 간 침적한 시료의 경우 30초일 때 약 7.32×10^{-12} A에서 5분 경과 시 약 2.20×10^{-12} A로 감소한 후 서서히 증가하여 50분이 되었을 때 약 1.45×10^{-11} A까지 상승했다가 115분이 되었을 때 약 5.0×10^{-12} A 정도로 감소한 충전전류가 흘렀다.

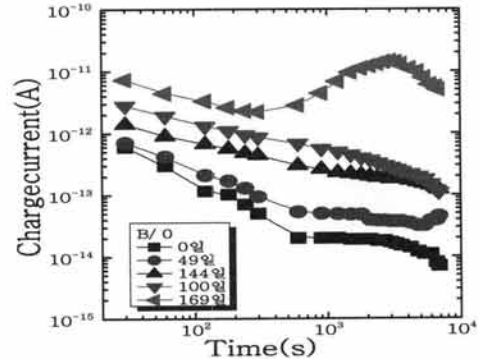


Fig. 4. Properties of charge current due to time at moisture absorption days of B/0.

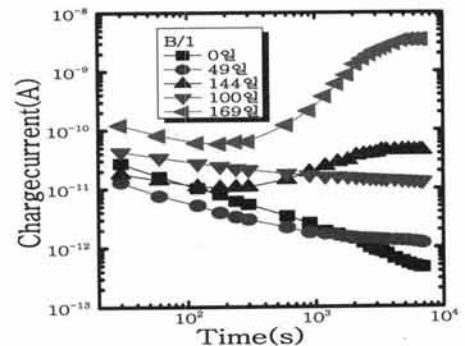


Fig. 5. Properties of charge current due to time at moisture absorption days of B/1.

그림 5는 50℃의 온수에 B/1의 모가 난 파쇄용융비 결정 실리카가 함유되어 있는 에폭시 수지 시료를 그림 4와 같은 조건에서 측정한 결과이다. 0일, 49일, 100일 침적시킨 시료의 경우 30초일 때 약 $2.7 \sim 4.3 \times 10^{-11}$ A 정도의 전류가 흐르다가 115분이 되었을 때 0일 침적한 시료는 약 4.6×10^{-13} A 정도로 감소한 충전전류가 흘렀으며, 49일, 100일 침적시킨 경우는 같은 경향으로 감소했지만 1~1.5승 충전전류가 더 흘렀다. 169일간 침적한 시료의 경우 30초일 때 약 1.20×10^{-10} A에서 3분이 되었을 때 약 5.80×10^{-11} A로 감소한 후 서서히 증가하여 90분이 되었을 때 약 3.40×10^{-9} A까지 상승한 후 포화상태로 115분이 되었을 때까지 충전전류가 흘렀다. 144일 간 침적한 시료의 경우 같은 경향으로 1승 정도 높은 충전전류가 흘렀다. 이상의 결과에서 에폭시 수지에 배합되어 있는 실리카가 충전전류의 크기에 영향을 준다고 생각되며, 무 충전시료 보다 충전시료가, 침전 일수가 길어질

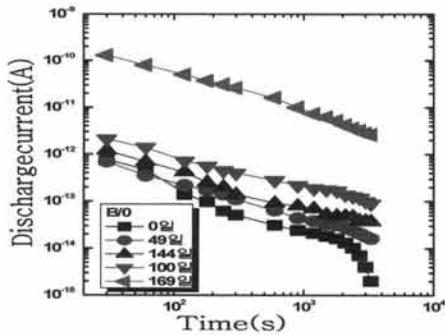


Fig. 6. Properties of discharge current due to time at moisture absorption days of B/0.

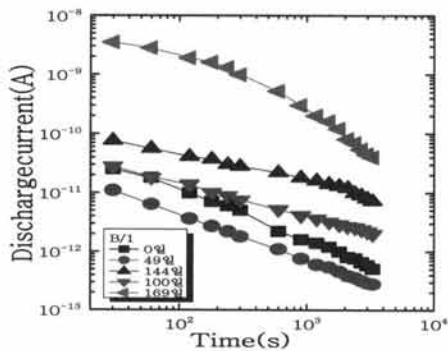


Fig. 7. Properties of discharge current due to time at moisture absorption days of B/1.

수축 열화가 더 진행되어 더 큰 충전전류가 흘렀다. 또 분극이 평형 상태로 되기까지의 시간, 완화 시간은 직류전압의 인가 시간이 짧았기 때문에 흡수전류가 충분히 감쇄하지 않았기 때문에 평가하기가 어려웠다. 그러므로 측정 시간이 문제가 된다고 생각된다. 그림 4와 그림 5에서 무충전 시편이나 충전제가 배합된 시료의 충전전류의 기울기의 차이는 있으나 시간과 흐름과 더불어 직선상으로 혹은 침적 일수를 169일 경까지 늘리면 모든 시료의 충전전류가 보다 복잡하게 되며, 감쇄→증가→감쇄의 3차함수와 같은 시간 특성이 나타났다.

그림 6은 그림 4와 같은 조건에서 B/0의 시료에 -500 V의 직류전압을 인가하여 115분 동안에 걸쳐 충전전류를 측정 후 전원을 끊은 후 55분 동안 방전전류를 측정 한 결과이다. 0일, 49일, 100일, 144일 침적한 시료의 경우 30초일 때 약 7.30×10^{-13} ~ 1.2×10^{-12} A 정도의 전류가 55분에 침적 일수가 0일인 경우 2.0×10^{-15} A

정도로 감소한 방전전류가 흐르며, 100일 침적시킨 시료는 약 9.0×10^{-14} A로 0일 침적시킨 시료에 비해 약 2승 정도 큰 방전전류가 흘렀다. 169일 침적시킨 시료는 30초일 때 약 1.30×10^{-10} A에서 55분에 약 2.60×10^{-12} A로 감소한 방전전류가 흘렀으며, 이는 0일 침적한 시료보다 약 3승 정도 큰 방전전류이다. 또한 그림 4와 비교하여 0일 침적한 시료만 총·방전전류의 가역적 성질이 있다고 생각된다.

그림 7은 그림 5와 같은 조건에서 B/1의 시료에 -500 V의 직류전압을 인가하여 115분 동안에 걸쳐 충전전류를 측정 후 전원을 끊은 후 55분 동안 방전전류를 측정 한 결과이다. 0일, 49일, 100일, 144일 침적한 시료의 경우 30초일 때 약 $2.50 \sim 7.6 \times 10^{-11}$ A 정도의 전류가 55분에 침적 일수가 0일인 경우 5.10×10^{-13} A 정도로 감소한 방전전류가 흐르며, 144일 침적시킨 시료는 약 7.2×10^{-12} A 정도로 0일 침적시킨 시료보다 약 1.5승 이상 큰 방전전류가 흘렀다. 169일 침적시킨 시료는 더욱 열화하여 30초일 때 약 3.50×10^{-9} A에서 55분에 약 4.50×10^{-11} A 정도로 감소한 방전전류가 흘렀으며, 이는 0일 침적한 시료보다 약 3승 정도 큰 방전전류이다. 그림 6, 그림 7에서 충전제 형상이 모가 난 경우의 시편이 무 충전시편보다 더 큰 방전전류가 흐르며 침적일이 길어질수록 더 큰 도전전류가 흐르므로 옴의 법칙이 성립한다고 생각된다. 0일, 49일, 100일, 144일 침적한 시료의 경우보다 169일 침적한 시료가 더 큰 방전전류가 흐르므로 흡수에 의한 열화에 의해 파괴전압이 더 높다고 생각된다.

3.3 유전 특성

그림 8은 50°C의 온수에 B/0의 실리카가 함유되어 있지 않은 에폭시 수지 시료를 49일, 169일 동안 침적시켜서 꺼낸 후 거즈로 닦아낸 후 주파수를 0.1~100 kHz의 범위에서 정전용량을 측정 한 것이다. 무 충전 시편의 49일 동안 침적시킨 시료의 경우 0.1 kHz일 때 정전용량이 33.52×10^{-12} , 0.2 kHz일 때 33.70×10^{-12} 으로 상승했다가 100 kHz일 때 32.7×10^{-12} 로 서서히 감소하였다.

169일 동안 침적시킨 시료의 경우 0.1 kHz일 때 정전용량이 30.90×10^{-12} , 0.2 kHz일 때 32×10^{-12} 으로 상승했다가 100 kHz일 때 31.8×10^{-12} 로 서서히 감소하였다. 49일, 169일 침적시킨 이는 적지만 그 주파수대에서 무엇인가의 분극이 일어났기 때문이라 생각된다.

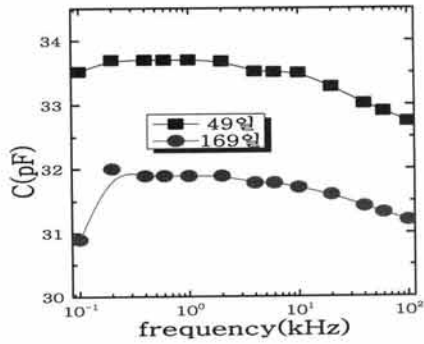


Fig. 8. Properties of electrostatic capacity due to frequency at moisture absorption days of B/0.

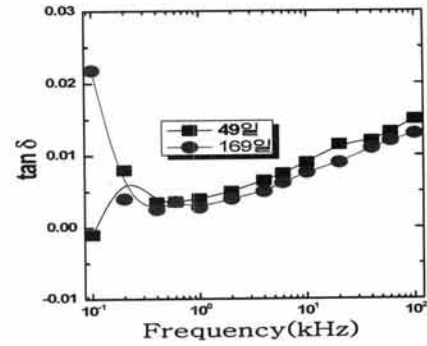


Fig. 10. Properties of $\tan\delta$ due to frequency at moisture absorption days of B/0.

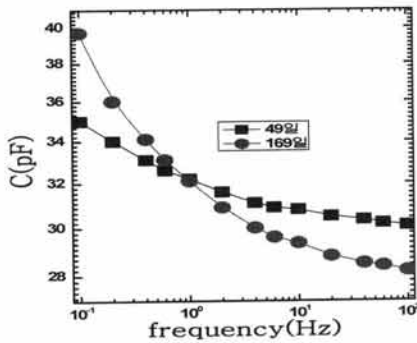


Fig. 9. Properties of electrostatic capacity due to frequency at moisture absorption days of B/1.

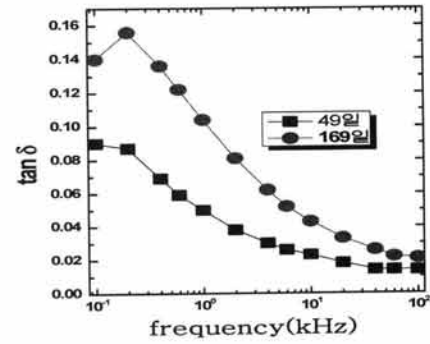


Fig. 11. Properties of $\tan\delta$ due to frequency at moisture absorption days of B/1.

그림 9는 그림 8과 같은 조건의 B/1의 모가 난 비 결정 실리카가 함유되어 있는 에폭시 수지 시료의 정전용량을 측정된 것이다. B/1 시편의 49일 동안 침적시킨 시료의 경우 0.1 kHz일 때 정전용량이 35×10^{-12} , 0.2 kHz일 때 34.0×10^{-12} 로 감소, 100 kHz일 때 30.1×10^{-12} 로 완만하게 감소하였다.

169일 동안 침적시킨 시료의 경우 0.1 kHz일 때 정전용량이 39.70×10^{-12} , 2 kHz일 때 30.9×10^{-12} 까지 감소하다가 완만하게 100 kHz일 때 28.2×10^{-12} 로 감소하였다. 169일 침적시킨 시료가 49일 침적시킨 시료보다 정전용량 다소 큰 값을 나타내었지만 그래프의 형상 자체는 매우 잘 유사하고 있다. 이들 2개의 그래프는 시료 B/0와 비교했을 때 주파수에 의해 정전용량의 변이(變異)가 매우 크게 나타났지만 침적 일수가 긴 쪽이 보다 큰 변이를 나타내는 것은 아니라고 생각된다.

이상의 결과로부터 에폭시 수지에 배합된 실리카와 정전용량의 주파수 특성 사이에는, 비결정질의 충전제가 배합된 에폭시 수지 시료는 흡습 현상에 의해 주파수 의존성이 높아진다고 생각된다.

그림 10은 50°C의 온수에 B/0의 실리카가 함유되어 있지 않은 에폭시 수지 시료를 49일, 169일 동안 침적시켜서 꺼낸 후 거즈로 닦아낸 후 주파수를 0.1~100 kHz의 범위에서 유전정점을 측정된 것이다. 무충전시편의 49일 동안 침적시킨 시료의 경우 $\tan\delta$ 가 0.1 kHz일 때 -0.001, 0.2kHz일 때 0.008 정도로 상승했다가 0.4 kHz일 때 0.0035 정도로 감소했다가 100 kHz일 때 0.015 정도로 상승했다.

169일 동안 침적시킨 시료의 경우 $\tan\delta$ 가 0.1 kHz일 때 0.0218, 0.4 kHz일 때 0.0025 정도로 감소했다가 0.6 kHz일 때 0.0036로 상승, 1 kHz일 때 0.0028 정도로 감소했다가 100 kHz일 때 0.013 정도로 49일

동안 침적시킨 시료와 같은 패턴으로 상승했다. 시료 B/0를 장기간 흡습시켜도 저주파수대를 제외한 거의 모든 주파수대에서 유전정접은 조금밖에 감소하지 않은 것을 나타내고 있다. 저주파 측에서의 유전정접의 차이가 다른 주파수대의 것과 비교하면 매우 컸는데 흡습의 영향에 기인한다고 생각된다.

그림 11은 그림 10과 같은 조건의 B/1의 모가 난 비 결정 실리카가 함유되어 있는 에폭시 수지 시료의 유전정접을 측정한 것이다. B/1 시편의 49일 동안 침적시킨 시료의 경우 0.1 kHz일 때 0.09, 0.2 kHz일 때 0.087 정도, 2 kHz일 때 0.035, 20kHz일 때 0.018 정도로 감소했다가 100 kHz일 때 0.0138 정도로 감소했다.

169일 동안 침적시킨 시료의 경우 $\tan\delta$ 가 0.1 kHz일 때 0.14, 0.2 kHz일 때 0.156 정도로 상승한 후 20 kHz일 때 0.033, 100 kHz일 때 0.021 정도로 감소했다. 시료 B/0의 49일, 169일 침적시킨 시료 모두 주파수가 커짐과 더불어 유전정접도 커져가고 B/1의 49일, 169일 침적시킨 시료 모두 주파수가 커짐과 더불어 유전정접은 주파수가 커짐에 따라 감소하였다.

4. 결 론

이 연구에서는 비스페놀-A형 에폭시 수지에 실리카 충전제를 배합한 시료를 50°C의 온수에 0일~169일 간 침적시킨 시료의 흡수율, 충·방전전류의 측정, 정전용량, 유전정접을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 충전제가 배합된 시료를 169일간 침적시킨 방전전류는 30초 경과 시 약 3.50×10^{-9} A에서 55분에 약 4.50×10^{-11} A 정도로 감소한 방전전류가 흘렀는데 이는 실리카 계면 사이로 물이 흡습했기 때문이 생각된다.

2) 흡수율은 각 시료마다 100일 경과 후 0.58%, 0.98%로 포화상태가 되었다.

3) 충전시편의 경우 $\tan\delta$ 는 주파수가 0.2 kHz일 때 약 0.16, 100 kHz일 때 0.01 정도로 감소하였다. 정전용량은 침적 일수에 관계없이 주파수가 100 kHz가 될수록 약 28.4×10^{-12} 로 감소하여 흘렀다.

REFERENCES

- [1] C. I. Kim, K. B. Kim, J. H. Jeon, Y. H. Jeong, J. H. Cho, J. H. Paik, I. S. Kang, M. Y. Lee, B. J. Choi, Y. B. Cho, S. S. Park, S. Nahm, and Y. J. Lee, *J. KIEEME*, 25, 7 (2012).
- [2] C. I. Kim, Y. H. Jang, Y. H. Jeong, Y. J. Lee, J. H. Cho, J. H. Paik, and S. Nahm, *Appl. Phys. Express*, 5, 037101 (2012).
- [3] I. T. Seo, Y. J. Cha, I. Y. Kang, J. H. Choi, S. Nahm, T. H. Seung, and J. H. Paik, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 1 (2011).
- [4] H. Shen, J. Qiu, and M. Balsi, *Sensor. Actuat. A169*, 178 (2011).
- [5] H. C. Song, C. Y. Gang, and S. J. Yoon, *Bulletin of KIEEME*, 23, 28 (2010).
- [6] W. G. Li and S. He, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 57, 868 (2010).
- [7] X. Gao, W. H. Shih, and W. Y. Shih, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 233503 (2010).
- [8] S. Priya and D. J. Inman, *Energy Harvesting Technologies* (Springer, New York, 2009).
- [9] H. J. Sun and J. H. Lee, *Bulletin of KIEEME*, 20, 3 (2007).
- [10] S. Roundy, P. K. Wright, and J. Rabaey, *Comput. Commun.*, 26, 1131 (2003).