

산화마그네슘 첨가에 따른 나노컴퍼지트의 수명평가

신종열¹, 정인범², 홍진웅^{2,a}

¹ 삼육대학교 카메카트로닉스학과

² 광운대학교 전기공학과

Life Evaluation of Nano-Composites According to the Addition of MgO

Jong-Yeol Shin¹, In-Bum Jeong², and Jin-Woong Hong^{2,a}

¹ Department of Car-Mechatronics, Sahmyook University, Seoul 139-742, Korea

² Department of Electric Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received February 10, 2015; Revised March 11, 2015; Accepted March 26, 2015)

Abstract: Molded insulation materials are widely used from large electric power transformer apparatus to small electrical machinery and apparatus. In this study, by adding MgO with the average particle of several tens nm and the excellent thermal conductivity into molding material, we improved the problem of insulation breakdown strength decrease according to rising temperature in overload or in bad environmental condition. We confirmed the life evaluation by using the insulation breakdown and inverse involution to investigate the electrical characteristics of nano-composites materials. By using a scanning electron microscope, it is confirmed that MgO power with the average particle size of several tens nm is distributed and the filler particles is uniformly distributed in the cross section of specimens. And it is confirmed that the insulation breakdown strength of Virgin specimens is rapidly decreased at the high temperature area. But it is confirmed that the insulation breakdown strength of specimens added MgO slow decreased by thermal properties in the high temperature area improved by the contribution of the heat radiation of MgO and the suppression of tree. The results of life prediction using inverse involution, it is confirmed that the life of nano-composites is improved by contribution of MgO according to the predicted insulation breakdown strength after 10 years of specimens added 5.0 wt% of MgO is increased about 2.9 times at RT, and 4.9 times at 100°C than Virgin specimen, respectively.

Keywords: Life evaluation, Molded insulation materials, Insulation breakdown strength, Nano-composites materials

1. 서론

전력 설비 규모는 점차 대규모화되므로 전력설비의

사고 또는 정전 등은 높은 전기 의존도를 가진 정보화 사회에서 막대한 경제적 손실과 장애를 초래한다 [1]. 이러한 전력기기에 사용되고 있는 절연재료는 높은 전압에 견뎌야 하고, 노화 및 과부하로 인한 절연재료의 열화로부터 신뢰성이 확보되어야만 한다 [2].

에폭시 수지는 1946년경부터 본격적으로 사용되면서 전기절연, 토목 및 건축 등에서 다양한 용도로 응용되어 왔다. 이런 에폭시는 전기적·기계적·내화학적성이 우수할 뿐만 아니라 다른 물질과의 상용성 및 조화성이 우수하

a. Corresponding author; ealab@kw.ac.kr

다. 마이크로 충전제와 나노 충전제가 소개된 이후 T. Tanaka 및 J. K. Nelson 등 많은 연구가들에 의해 전기적, 기계적 특성을 개선하려는 연구가 활발히 진행되었다 [3]. 2004년 J. K. Nelson은 내전압성과 수명에 대한 마이크로와 나노 충전제의 비교를 통해 나노 복합재료의 수명이 향상됨 [4]을 같은 해에 Imai는 무충진 에폭시 수지와 나노 복합재료의 절연내력에 대한 연구를 통해 나노 충전제의 기여로 절연내력이 향상됨을 보고하였다 [5]. 이런 영향으로 무기 세라믹 충전제의 개발이 활발히 이루어 졌고, 최근에는 유기 고분자에 충전제 ZnO, Al₂O₃, TiO₂, CNT 등을 첨가하여 전기적·기계적 특성을 개선한 연구 결과가 보고되고 있지만, 대전류를 견뎌야 하는 중전기기의 과부하나 환경의 악 조건에서 온도 상승에 대한 절연내력의 감소는 매우 중요한 문제이다 [6-8].

온도 상승에 대한 절연내력의 감소의 문제점을 개선하기 위하여 열전달 계수가 높은 무기 충전제를 선택하여 열 특성 개질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 무기 충전제 중 산화마그네슘 (magnesium oxide, MgO)은 열전도율이 약 42 [W/mK]로 일반적으로 널리 사용되는 충전제 SiO₂의 열전도율 보다 약 32배 정도 높다. 또한, 고압 DC 해저 케이블 절연재료의 충전제로 사용하였을 때 트리와 공간전하 발생 억제에 우수한 특성이 보고되고 있다 [9,10]. 따라서 본 연구에서는 고온 영역에서의 절연파괴 특성을 개선하기 위해 nano급 MgO를 에폭시 몰딩 재료에 첨가하였다. 그리고 파괴 자료의 정량적으로 평가 및 역승 법칙(inverse power law)을 이용하여 장기 수명평가를 하였으며 [11,12], 이들의 결과를 소개한다.

2. 실험 방법

2.1 시료

나노 복합재료의 제작은 나노 입자의 균일한 분산이 중요하기 때문에 수지 내에서 균일하게 분산하기 위해 여러 가지 분산기술이 도입되고 있다.

본 실험에 사용된 에폭시 수지는 열 경화수지로 경화가 이루어지기 전 높은 온도로 인해 점성이 낮아진다. 따라서 밀도가 3.58 kg/cm³인 MgO는 에폭시 몰딩수지 내에 고르게 분산되지 않고 침강현상이 발생한다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 증점제(增粘劑, thickening agent)를 첨가하여 에폭시 수지의 점도를 높임으로써 고온에서 발생하는 침강 현상을 방지하였다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 증점제를 첨가하여

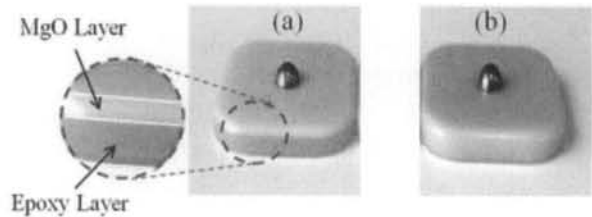


Fig. 1. Dispersion of MgO filler.



Fig. 2. Block diagram of specimens manufacturing process.

에폭시 수지의 점도를 조절하여 고온에서 발생하는 침강 현상을 방지하였다.

그림 1은 충전제의 분산성을 나타낸 그림으로 그림 1(b)가 그림 1(a)보다 분산성이 우수함을 확인할 수 있다. 본 실험에서 사용된 나노 복합재료는 비스페놀 A형(K. Co) 에폭시 수지, 경화제 HN (H. C. Co), 충전제(N.A.M. Inc)의 평균 입자사이즈 50 nm MgO를 사용하여 제작하였다. 시료 내에 분산을 조절하기 위해 점도가 낮은 경화제에 충전제를 첨가 하였고, 충전제와 혼합된 경화제를 초음파 믹서기를 이용하여 1시간 동안 교반 후 진공 챔버 안에서 시료 내의 기포를 제거 하였다. 준비된 경화제와 에폭시는 중량비 4 : 3으로 혼합하고, 초음파 믹서로 1시간 동안 교반 후, 2차 기포 제거한다. 준비된 액상시료는 금형에 주입하고 120°C에서 2시간 동안 1차 경화 후, 다시 130°C에서 8시간 동안 2차 경화시켜 절연파괴용 시료를 제작하였다. 이상의 공정 과정을 정리하면 그림 2와 같다.

2.2 실험

나노 복합재료의 절연파괴 실험은 충전제의 첨가량

변화와 측정온도 25(RT), 50, 80, 100°C에서 상용 주파수 교류 전압을 Ramp 인가 법으로 1 kV/s의 속도로 절연파괴가 일어날 때까지 승압(step up)하여 절연파괴 전압을 측정하였다. 측정 횟수는 동일한 조건에서 15회를 측정하였다. 그리고 통계 처리법으로 평균값과 표준 편차를 얻었으며 이들의 데이터를 절연파괴 강도값으로 사용하였다. 파괴 시간은 동일한 측정 온도에서 측정된 파괴전압의 80%를 인가한 후, 전압인가 시간부터 절연파괴가 일어날 때까지의 시간을 측정하였다.

그림 3은 실험장치의 개략도이다.

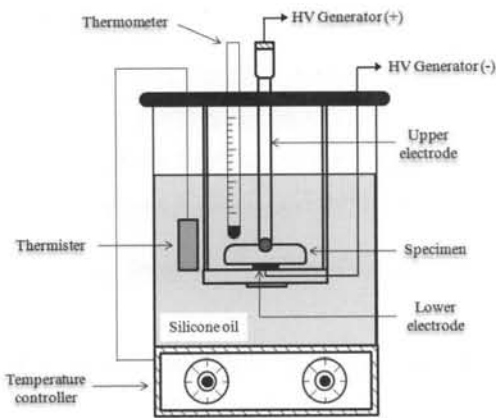


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1 물성

그림 4는 충전제 Nano-MgO 파우더와 충전제 5 wt% 대한 에폭시 수지 시료의 파단면으로 액체질소로 냉각 후 절단하여 전자주사현미경사진(SEM)으로 관측하였다. 그림 4(a)는 MgO 파우더로 결정의 크기가 수십 nm이며, 충전제의 입자들이 응집 없이 일정한 크기로 분포됨을 확인할 수 있다. 그림 4(b)는 5.0 wt% 첨가한 시료의 파단면으로 유기질과 무기질간의 결합력이 증가로 Virgin의 파단면에서 관측된 크랙과 같은 갈라진 틈을 없어짐을 확인할 수 있었다. 그리고 충전제 입자들의 거리가 좁아 캐리어의 이동을 방해하여 절연파괴 강도가 증가되는 것으로 사료된다. 그러나 충전제의 양이 5.0 wt% 이상으로 증가하면 과도한 충전제 첨가로 인해 충전제가 서로 응집하여 계면을 형성하기 때문에 충전제는 불순물로 작용하여 절연파괴 강도를 저하시키는 원인이 된다.

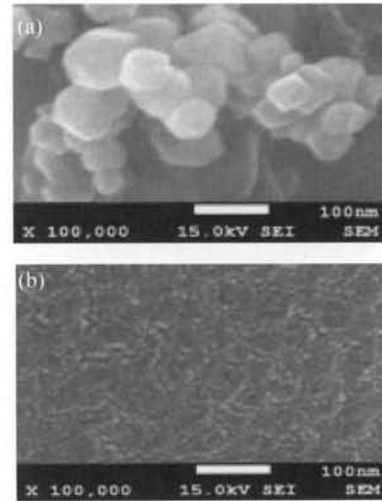


Fig. 4. SEM of specimens. (a) MgO powder and (b) MgO 5 wt%.

3.2 절연파괴

일반적으로 절연체의 절연파괴 온도 의존성은 저온 영역과 고온 영역으로 나누어 고찰할 수 있다. 유리상태인 저온 영역은 온도 상승에 따라 파괴강도가 거의 변하지 않는 영역으로 주로 전자사태에 의한 파괴이다. 그러나 고무상태인 고온영역은 측정온도 상승에 따라 파괴강도가 저하되는 영역으로 주로 비정질 영역의 집합적 파괴, 자유체적 파괴 및 열적파괴 메커니즘으로 지배 된다. 온도에 의해 절연파괴강도가 저하되는 시점은 자유 체적이 증가되는 유리전이온도 부근이며, 일반적인 에폭시 수지의 유리전이온도(T_g)는 80~130°C로 알려져 있다. 따라서 80°C를 경계로 저온영역과 고온영역으로 구분하였다.

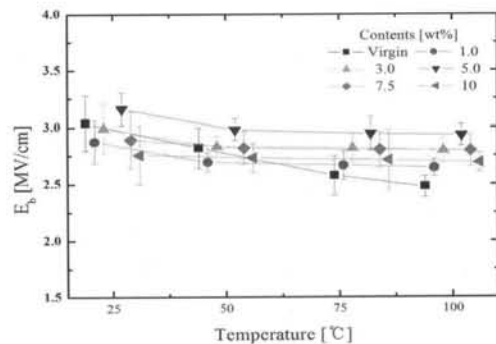


Fig. 5. Dielectric strength according to the temperature.

그림 5는 MgO 첨가량에 따른 절연파괴강도의 온도 의존성이다. 저온영역에서 Virgin의 절연파괴강도는 인가전계에 의해 트랩되어 있던 전자의 탈트랩과 가속에 의한 전자사태 파괴가 발생하고 상온에서 50°C로 온도가 상승함에 따라 절연파괴강도는 3.04 MV/cm에서 2.82 MV/cm로 약 8% 감소됨을 확인하였다. 고온영역에서는 분자 쇄의 급격한 운동으로 분자는 재배열되고 체적이 증가하기 때문에 열에너지에 의해 가속된 전자가 이동에너지를 얻기에 충분한 공간이 확보되어 80°C에서 절연파괴 강도는 2.58 MV/cm로 50°C에서의 절연파괴 강도보다 약 9.3% 감소됨을 확인하였고, 100°C에서 절연파괴 강도는 2.48 MV/cm로 80°C에서 절연파괴 강도보다 약 4% 감소되며 자유체적 파괴와 열적 파괴 기여로 절연파괴강도의 변화가 전자사태 파괴에 비하여 완만함을 확인할 수 있다. 그러나 MgO를 첨가한 시료의 절연파괴 강도는 저온영역에서 전자사태 파괴 메커니즘의 영향으로 Virgin과 비슷한 기울기로 감소를 하지만, 고온 영역에서는 완만한 기울기로 절연파괴 강도가 거의 일정함을 확인하였다. 절연파괴 강도가 가장 우수하게 나타난 5.0 wt%의 경우 저온영역인 상온에서의 절연파괴강도 3.16 MV/cm에서 50°C의 절연파괴 강도 2.98 MV/cm로 약 6% 감소됨을 확인하였다. 이것은 에폭시에 고르게 분산된 MgO의 결합력과 비표면적이 크게 증가하여 트랩된 전자의 이동을 방해하였기 때문이라 사료된다. 그리고 100°C에서 5.0 wt% 시료의 절연파괴 강도는 Virgin의 절연파괴 강도보다 약 18%가 증가됨을 확인하였다. 따라서 절연파괴 강도의 온도 의존성에서 절연파괴 강도는 도전율에만 의존하는 것이 아니라 열에너지에 의한 분자 쇄의 이동과 자유체적의 증가에 깊은 관계가 있음을 알 수 있다.

Table 1. Temperature dependence of dielectric strength.

Cont.	Temp.			
	RT	50°C	80°C	100°C
Non	3.04	2.82	2.58	2.48
1.0 wt%	2.87	2.69	2.66	2.64
3.0 wt%	2.99	2.83	2.82	2.79
5.0 wt%	3.16	2.98	2.94	2.93
7.5 wt%	2.89	2.82	2.80	2.79
10 wt%	2.76	2.73	2.71	2.69

표 1은 온도에 따른 절연파괴 강도를 정리한 것이다. 저온 영역에서의 절연파괴 강도의 첨가량 의존성은

MgO를 5.0 [wt%] 첨가한 시료의 절연파괴강도를 제외한 나머지 시료의 절연파괴 강도가 Virgin과 비교해 보았을 때 감소 또는 비슷한 결과를 확인하였다. 이런 결과는 SEM 사진과 같이 충전제가 고르게 분포되었지만 충전제의 첨가량이 적어 입자들의 간격이 넓게 분포되고, 충전제의 기여보다 오히려 불순물로 작용함에 따라 절연파괴 강도는 저하되는 것으로 사료된다. 5.0 wt%에서는 3.16 MV/cm로 약 4.0% 증가됨에 따라 가장 높은 절연파괴 강도의 값을 확인하였다. 이 같은 결과는 저밀도 폴리에틸렌 수지에 MgO를 첨가하면 트리가 억제된다는 보고에 따라 에폭시 수지에 MgO의 고른 분산으로 인해 결합력이 상승하였고, 입자간 거리가 좁아져 전자가 MgO에 산란되어져 트리성장을 억제하였기 때문이라 사료된다 [12,13]. 그러나 5.0 [wt%] 보다 과잉 첨가 시 에폭시와 MgO의 결합력은 감소하고, 입자간 응집으로 인해 계면을 형성하게 되어 MgO는 불순물로 작용하기 때문으로 사료된다.

3.3 수명 예측

절연재료의 일반적인 수명 예측은 인가전압과 전압 인가 시간을 확률변수로 하여 절연체의 V-t 특성을 고찰하고, 역승법칙(inverse power law)을 이용하여 절연재료의 수명을 예측한다. 인가전압과 파괴 시간 사이에 역승법칙 $V^n t$ 가 일정함을 나타낸 식 (1)을 정리하면 수명지수(lifetime exponent) n 을 구할 수 있으며, 수명지수 n 에 대한 특성 식은 식 (2)와 같다 [10].

$$V_1^n t_1 = V_2^n t_2 = constant \tag{1}$$

$$n = \frac{\log \frac{t_2}{t_1}}{(\log V_1 - \log V_2)} \tag{2}$$

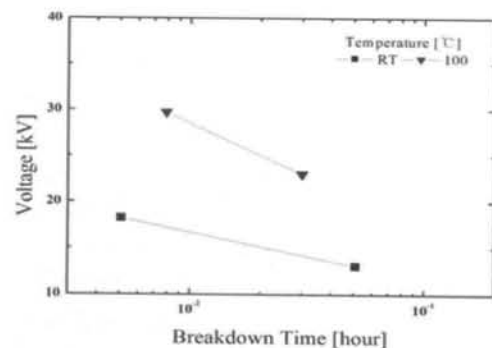


Fig. 6. V-t characteristics of Virgin.

Table 2. Breakdown time of Virgin.

E_b [MV/cm]	V [kV]	d [μ m]	Temp. [$^{\circ}$ C]	B/D time [h]				
3.04 \pm 0.23	13	60	RT	0.018	0.027	0.038	0.041	0.051
				0.055	0.060	0.069	0.072	0.075
2.48 \pm 0.09	23	120	100	0.012	0.114	0.016	0.021	0.024
				0.032	0.033	0.045	0.048	0.059

Table 3. Life prediction of Virgin.

RT			
n	1,000 [h]	10,000 [h]	10 [year]
6.84	511 [kV/cm]	365 [kV/cm]	266 [kV/cm]
100 [$^{\circ}$ C]			
n	1,000 [h]	10,000 [h]	10 [year]
5.28	270 [kV/cm]	175 [kV/cm]	116 [kV/cm]

여기서 수명지수 n은 열화속도와 밀접한 관계가 있으며, 수명지수가 크면 열화속도가 느리며, 수명지수가 작으면 열화속도가 빠름을 의미한다.

본 실험에서는 Virgin과 가장 우수한 절연내력 특성을 가진 5.0 wt% 첨가한 시료를 측정온도(RT, 100 $^{\circ}$ C)에 따라 파괴전압 하한값의 80%를 인가하여 V-t 특성을 확인하고, 역승법칙으로 수명을 예측하였다.

그림 6은 Virgin의 V-t 특성을 나타낸 것으로, 상온에서는 파괴전압의 하한값 16.8 kV의 80%를 적용한 13.4 kV, 100 $^{\circ}$ C에서는 파괴전압 하한값의 80%인 22.9 kV를 각각 인가하여 10회 절연파괴 시간을 측정한 자료의 평균값을 나타낸 것이다. 측정온도가 상승함에 따라 인가전압에 대한 평균 파괴시간이 상온에서 0.051 h, 100 $^{\circ}$ C에서 0.03 h로 감소됨을 확인하였다. 인가전압에 대한 파괴시간을 정리하면 표 2와 같다.

인가전압과 파괴 시간 사이에 역승법칙 V^2t 가 일정함에 따라 식 (2)를 이용하여 수명지수 n으로부터 수명을 예측할 수 있다. 여기서 수명지수 n은 RT에서 6.84, 100 $^{\circ}$ C에서 5.28로 측정온도가 상승됨에 따라 29.5% 감소됨을 확인하였다. 결과는 측정온도가 상승함에 따라 열에너지의 영향으로 캐리어의 이동이 많아지고 도전성이 지수 함수적으로 증가되기 때문으로 사료된다. 또한, 열에 의한 분자 채 편의 운동이 진성 이온전도의 형태로 이동도가 증가되기 때문에 절연파괴 시간의 감소에 따라 수명지수 n이 감소되는 것으로 사료된다. 일반적인 중전기기의 수명이 10년인 것을 고려해 수명을 예측해 보면 RT에서 10년 후 절연내력은 266

Table 4. Breakdown time of MgO 5.0 wt%.

E_b [MV/cm]	V [kV]	d [μ m]	Temp. [$^{\circ}$ C]	B/D time [h]				
3.16 \pm 0.14	14	60	RT	0.071	0.075	0.076	0.078	0.078
				0.079	0.081	0.083	0.083	0.085
2.93 \pm 0.09	27	120	100	0.114	0.116	0.128	0.135	0.142
				0.143	0.145	0.149	0.161	0.169

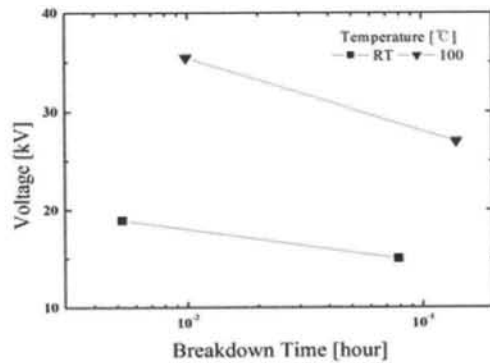


Fig. 7. V-t Characteristic of MgO 5.0 wt%.

kV/cm, 100 $^{\circ}$ C에서 116 kV/cm으로 수명지수 감소에 따라 예측된 수명이 약 129% 감소됨을 확인하였으며, 예측된 수명의 절연내력보다 높게 설계한다면 장기 신뢰성을 보장할 수 있다고 사료된다. Virgin의 수명지수에 따른 수명 예측을 정리하면 표 3과 같다.

그림 7은 MgO 5.0 wt% 첨가한 시료의 V-t 특성으로 RT와 100 $^{\circ}$ C에서 인가전압은 파괴전압의 하한값 18.1 kV의 80%를 적용한 14 kV, 100 $^{\circ}$ C에서는 34 kV의 80%를 적용한 27 kV를 각각 인가하여 10회 절연 파괴시간의 평균값을 나타낸 것이다. Virgin의 경우, 측정온도가 상승함에 따라 인가전압에 대한 평균 파괴시간이 감소하지만 5.0 wt% 시료는 RT에서 0.079 [h], 100 $^{\circ}$ C에서 0.140 [h]로 평균 파괴시간이 증가됨을 확인하였다. 이와 같은 결과는 에폭시에 고르게 분산된 MgO가 캐리어의 이동을 방해하고 트리 성장을 억제하여 인가전압에 따른 평균 파괴시간이 증가되는 것으로 사료된다. 5.0 wt% 시료의 인가전압에 대한 파괴시간을 정리하면 표 4와 같다. 수명지수 n은 상온에서 11.73으로 Virgin의 수명지수 6.84보다 71.5% 증가, 100 $^{\circ}$ C에서 9.76으로 Virgin의 수명지수 5.28 보다 84.8% 증가됨을 확인하였다. 이와 같이 MgO의 기여로 고온에서의 수명지수 n은 큰 폭으로 증가하며, 수명지수 n의 증가는 열화 속도가 느려짐을 의미한다.

Table 5. Life prediction of MgO 5.0 wt%.

RT			
n	1,000 [h]	10,000 [h]	10 [year]
11.73	1,118 [kV/cm]	919 [kV/cm]	764 [kV/cm]
100 [°C]			
n	1,000 [h]	10,000 [h]	10 [year]
9.76	906 [kV/cm]	716 [kV/cm]	573 [kV/cm]

즉, 5.0 wt% 시료가 Virgin보다 장기수명 특성이 개선됨을 확인하였다. 10년 후 예측된 수명은 상온에서 764 kV/cm로 절연내력이 Virgin 보다 약 2.9배 증가, 100°C에서 573 kV/cm로 절연내력이 Virgin 보다 약 4.9배 증가됨을 확인하였다. 따라서 에폭시에 MgO를 첨가하면 열 특성이 개선되어 고온 영역에서의 수명이 향상됨을 확인하였다. 5.0 wt% 시료의 수명지수에 따른 수명 예측을 측정 온도에 따라 정리하면 표 5와 같다.

4. 결론

고온영역에서 전기적 특성을 개선하기 위해 나노급 MgO를 에폭시 수지에 충전제로 첨가한 나노 복합재료의 물성과 절연파괴 및 수명예측을 연구한 결과, 충전된 시료에서 충전제가 응집 없이 균일하게 분포됨을 확인하였다. 그리고 충전제 5.0 wt% 첨가한 시료의 파단면에서 충전제의 기여로 유기질과 무기질 간의 결합력이 증가되고 열방사의 기여로 고온영역에서 절연파괴 강도가 Virgin 보다 80°C에서 약 14%, 100°C에서 약 18% 증가로 고온 열적 특성이 개선됨을 확인하였다. 그리고 충전제를 5.0 wt% 첨가한 시료는 충전제 입자들이 캐리어의 이동을 방해하고, 트리성장을 억제하여 실온에서 3.16 MV/cm, 50°C에서 2.98 MV/cm, 80°C에서 2.94 MV/cm, 100°C에서 2.93 MV/cm로 가장 우수한 절연파괴 강도를 얻었다. 그리고 10년 후 예측된 절연내력은 Virgin과 비교하면 실온에서 약 2.9배, 100°C에서 약 4.9배를 얻었다. 따라서 충전제

MgO를 첨가한 복합재료의 수명 특성이 고온영역에서 향상됨을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

REFERENCES

- [1] S. Matsumoto, *Trans. on IEEJ*, **126-B**, 574 (2006).
- [2] S. Yamanaka, T. Fukuda, G. Sawa, M. Leda, M. Ito, and T. Seguchi, *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, **2**, 54 (1995).
- [3] T. Tanaka, G. C. Montanari, and R. Mulhaupt, *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, **11**, 763 (2004).
- [4] J. K. Nelson and Y. Hu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 213 (2005).
- [5] T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T. Shimizu, M. Kozako, and T. Tanaka, *IEEJ Trans.*, **126**, 84 (2006).
- [6] K. Y. Lee, K. W. Lee, Y. S. Choi, D. H. Park, and K. J. Lim, *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, **12**, 566 (2005).
- [7] S. Singha and M. J. Thomas, *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, **15**, 12 (2008).
- [8] J. H. Lee, K. Y. Rhee, and S. J. Park, *Materials Science and Engineering: A*, **527**, 6838 (2010).
- [9] S. Okuzumi, Y. Murakami, M. Nagao, Y. Sekiguchi, C. C. Reddy, and Y. Murata, *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena*, 722 (2008).
- [10] H. Hirose, *IEEJ Trans.*, **107-A**, 185 (1987).
- [11] H. Rosen, *ANSI/IEEE Std.*, **930-1987**, 24 (1987).
- [12] S. Masuda, S. Okuzumi, R. Kurniant, Y. Murakami, M. Nagao, Y. Murata, and Y. Sekiguchi, *IEEE, 2007 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric*, 290 (2007).
- [13] T. Tanka, *IEEE Trans. Dielectric EL*, **12**, 914 (2005).