The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 8, No. 6, pp. 759,1995.

경화 시간 및 코로나 열화에 따른 에폭시 복합체의 열자격 전류 특성

논 문
8-6-11

TSC Characteristics according to Curing Time and Corona Degradation in Epoxy Composites

박건호*, 김영천**, 황석영***, 이준웅*
(Geon-Ho Park, Young-Chun Kim, Suck-Young Hwang, Joon-Ung Lee)

ABSTRACT

This paper examines the electrical properties according to a curing time and a corona degradation in epoxy composites which are used for transformers. To consider these phenomena, the electrets were formed by appling high voltages to five kinds of specimens designed according to a constant mixing rate and then TSC(Thermally Stimulated Current) values at the temperature range of -160~200[℃] were measured from a series of experiments. The behaviour of carrier and its possible origins in epoxy composites were studied. Various effects of curing time and electric field on epoxy composites were also investigated.

Key Words(중요 용어) : Degradation(열화), Curing Time(경화 시간), Thermally Stimulated Current(TSC; 열자격전류)

1. 서 론

산업의 고도화 및 다양화로 인하여 전력 분야에 있어서 수요의 급증으로 계통의 초고압화가 요구되고 있으며, 기기 사용의 환경 범위의 확대와 오손 환경의 악화 등으로 기기의 사용 환경은 점점 열악해지고 있다.

또한 전력 송·배전 계통의 규모가 커져서 고전계화의 구현 및 절연 구성상의 신뢰도 안정성과 같은 절연 설계 기술이 요구됨에 따라 현재 존재하는 재료들 보다 절연 특성이 더 나은 새로운 복합체를 개발하기 위하여 여러 가지 연구가 수행되어지고 있다. 그러므로 이에 사용되는 송·배전 설비를 현대화하고 안정된 송·배전 시스템을 구축하기 위해서는 절연 구성상의 고전계화에 대처하고 절연체 내부의 결함 및 전계 분포의 불균등화나 부분 방전 열화 등의 기술적인 문제점을 해결해야만 한다.

이에 따라 선진 각국에서는 많은 연구를 수행한 결과, 에폭시 수지(Epoxy Resin)를 기반으로 하는 고전압 기기 몰드 절연 설계 기술을 개발하여 고전계 하에서 고신뢰성을 요구하는 고전압 전기 기기나 대형 정밀 부품의 제조시 이들 기술을 도입함으로써 소형·경량화에 따른 고전계화, 수명 연장 및 신뢰성 향상, 열화에 의한 대형 사고에 대처하는 등 최근 중전 기기 분야의 절연 설계 상의 요구 특성과 기술상의 문제점들을 해결할 수 있게 되었다. 지금까지의 에폭시 복합 재료에 관한 연구는 주로 경화나 후경화 중의 물성의 변화와 이들 특성에 대한 물리적 에이징 효과를 연구하기 위하여 화학적 반응 역학과 열적, 기계적 특성 사이의 상관성 분석에 많은 연구가 이루어져 왔지만 최근

* : 광운대학교 공대 전기공학과(신기술연구소)
** : 서울산업대학교 전기공학과
*** : 단국대학교 전기공학과
접수일자 : 1995년 8월 8일
심사완료 : 1995년 10월 10일

에는 경화 시간, 경화 온도 또는 측정에 사용되는 주파수에 따라 변화되는 전기적 특성의 연구를 통해 에폭시의 졸(Sol)-겔(Gel)-유리상 변화 과정 동안의 이온 전도 과정 및 유전 특성의 시간-온도 전개 과정 등을 밝히고, 부분 경화와 완전 경화된 에폭시 수지에서 유리 전이 온도(T_g) 완화 과정을 전도 특성이나 유전 특성으로 조사하여 전기적 특성에 미치는 물리적 에이징 효과를 규명하려는 연구가 폭넓게 시도되고 있다. 현재 국내 실정은 에폭시 절연물에 대한 제반 물성의 이해가 부족하고 중전 기기 응용시 절연 및 성형 기술이 낙후하여 전계 분포의 불균등화, 부분 방전과 연면 방전의 발생, 층간 절연 상태 불량 및 내부 보이드(Void) 발생 등으로 인하여 제품의 전기적·기계적 특성이 불량하게 되어 경년(經年) 변화에 대응치 못하여 사고가 빈번하게 발생하고 있는 실정이다.

그러므로 절연 구성에서 고전계화에 견딜 수 있는 전기적 특성 및 기계적 강도가 뛰어나고 고온 특성이 우수한 에폭시 절연 재료의 개발과 기기의 성능 및 수명을 지배하는 에폭시 복합 절연 재료의 구조 물성 파악 및 절연물 내부 결함이나 보이드에 의한 코로나(Corona) 방전이나 기계적, 열적 노화에 따른 절연 열화 현상의 물성론적 해명을 통해 중전 기기의 초고압화와 소형·경량화에 대응할 수 있는 절연 설계 기술을 확보할 수 있어야만 앞으로 송·배전 계통의 신뢰성 확보와 전력 설비의 안전한 운영 관리 체계를 구축할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 변성기의 몰드 재료로 널리 쓰이고 있는 에폭시 복합체의 전기적 성질을 규명하고, 전기적 열화 현상을 조사하기 위하여 경화 시간 및 코로나 대전에 따라 각 시료별로 온도 범위 -160~200[℃]에서 TSC 스펙트라를 측정하여 에폭시 복합체의 전기적 특성 변화를 고찰하였으며, 이들 결과로부터 경화 시간 및 코로나 대전에 따른 분자 구조 변화가 에폭시 복합체의 전기적 특성에 미치는 영향을 이해할 수 있었고 에폭시 복합체 개발시 고려되는 각종 요구 특성을 제어하는데 필요한 정보를 얻을 수 있었다.

2. 실 험

2.1. 시료

본 연구에서 사용된 시료는 상온에서 액상인 비스페놀-A형(Bisphenol-A type)인 에폭시 수지와 산무수물 계통의 경화제인 MeTHPA(Methyl Tetra Hydro Phthalic Anhydride)를 임의의 일정 배합 비율로 하고 1차 경화(120[℃], 4[hr]), 2차 경화(140[℃], 10[hr]), 그리고 장시간 경화(140[℃], 240[hr])를 각각 시켰으며 유연제인 DY-040을 5[wt%] 첨가하여 충격 강도와 인장 강도를 개선시켰고, 기계적 및 열적 특성을 보완하기 위하여 충진제로 실리카(SiO_2)를 첨가하였다. 또한, 충진제의 표면 처리에 쓰이는 계면 결합제로서 아미노 실란 계통(화학명;N-(N-(-Aminoetyl)-Aminopropyl-Trimetoxy-Silane))을 사용하여 제조하였다. 그림 1에 시편의 제조 과정을 나타내었다.

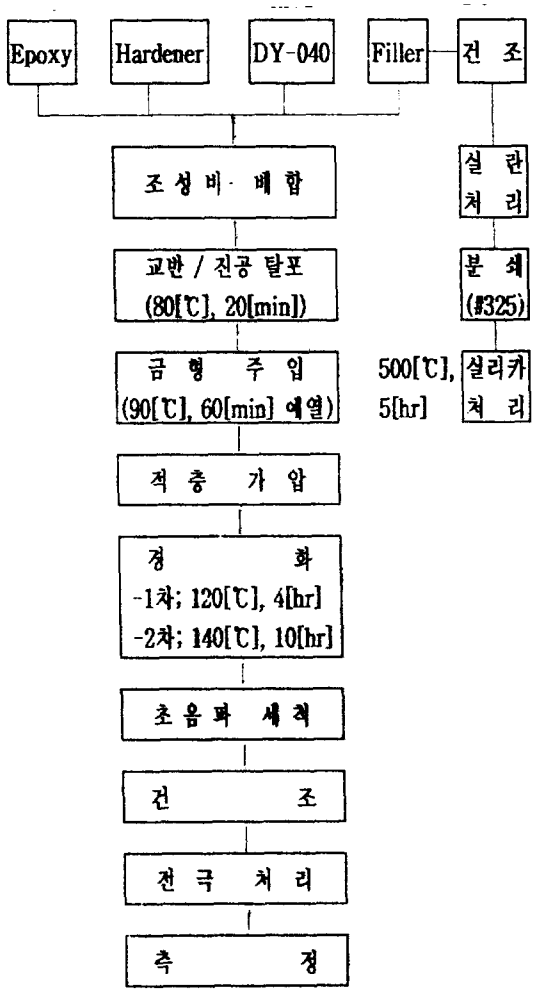


그림 1. 시편의 제조 과정

Fig. 1. Manufacturing Process of Specimen

2.2. 배합비의 설계

에폭시 수지의 전기적·물리적 특성은 수지, 경화제 그리고 충진제의 형태 및 경화 조건에 크게 의존하므로[1)~2)], 이 점을 고려하여 표 1과 같이 조

성하여 시편을 제작하였다.

표 1. 배합비 및 경화 조건
Table 1. Mixing Ratio and Curing Condition

[wt%]

Samples	Epoxy	Hardener	DY - 040	Filler	Curing Condition
H 70FN	100	70	10	0	▶1st Curing; 100 [℃] ×4 [hr]
H100FN	100	100	10	0	
H130FN	100	130	10	0	▶2nd Curing; 140 [℃] ×10 [hr]
H100F60	100	100	10	60	▶Deg. Curing; 140 [℃] ×240 [hr]
SH100F60	100	100	10	60	

2.3. 실험 방법

TSC 측정 장치로는 액체 질소를 사용하여 온도 범위 -200[℃]~300[℃]를 제어할 수 있는 항온조와 온도 조절 장치(Toyo Seiki사, UTP-137-340 <日本>) 및 직류 고전압 발생기(Peschel Instrument, Model H50 <美國>)등을 이용하였고, 미소 전류계(Keithly Electrometer, 610C <美國>)와 기록계(J. J. Lloyd Instrument Ltd. Recorder CR 503<u. k>)를 사용해서 그림 2와 같이 구성하였다. 측정은 계획된 배합비로 제작한 5종류의 시료

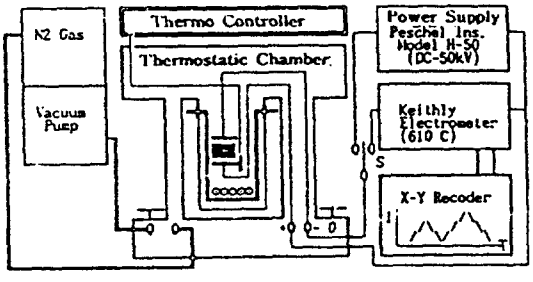


그림 2. TSC 장치
Fig. 2. TSC Apparatus

에 대해 순도 99.9[%]인 Cu 전극(Sony Chemical Co.<日本>)을 부착하여 형성 온도(T_f) 115[℃]에서 형성 시간(t_f) 15[min] 동안 형성 전계(E_f)를 5, 10, 30[kV/cm]로 변화시켜 일렉트렛트를 형성시킨 후[3)~4)], 5[℃/min]의 승온 속도(β)로 온도 범위 -160[℃]~200[℃]에서 TSC를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3.1. 형성 전계에 따른 TSC 스펙트라

그림 3 및 그림 4는 1차 경화(120[℃]×4[hr]) 및 2차 경화(140[℃]×10[hr])시킨 각 시편들에 대해 5, 10, 30[kV/cm]의 전계로 형성한 일렉트렛트로부터 관측한 TSC 스펙트라 인데, 그림에서 볼 수 있는 것처럼 H70FN 시료의 경우 -100, -40, 20, 100 및 130[℃]의 온도 부근에서 5개의 피크를 관측할 수 있었고 그 외 4가지 시료는 고온 측에서 나타나는 피크의 분리가 두드러지지 않았는데, 이는 고온 측에서 나타나는 피크가 경화제의 작용에 의한 것임을 암시하여 주는 것이다[5)~7)].

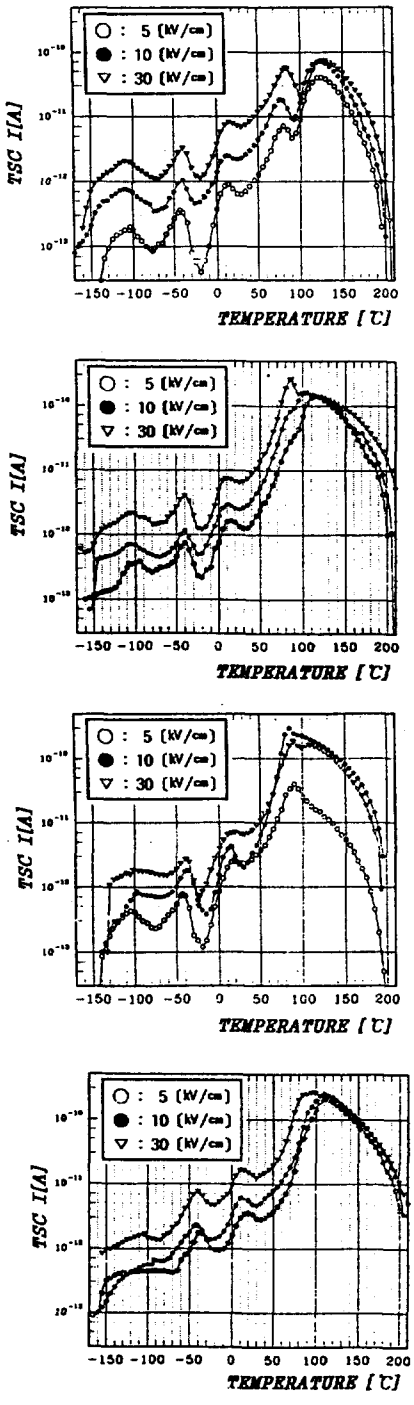
또한 각 피크들의 진폭의 크기는 인가 전계에 비례하여 증가함을 확인할 수 있었으며, α_1, β, γ 및 δ 피크의 전계별 진폭 차는 α_2의 그것 보다 대단히 크게 나타났다.

한편, 충진제의 첨가는 직접적인 효과로서 불순물에 의한 이온 공급이나 캐리어 주입 등의 캐리어 밀도 변화나 이동도의 변화를 유발시키고, 간접적인 효과로서 구조적 변화를 일으키며 이온의 Hopping Site나 캐리어 Trap중심 또는 산란 중심으로 작용하게 되어 전기 전도 현상에 커다란 영향을 미치게 되는데, 충진제의 첨가는 충진제를 첨가하지 않았을 경우보다 TSC 진폭의 크기가 더 크게 나타났음을 확인할 수 있었다.

또한, 이 피크들을 각각 저온 측으로부터 δ, γ, β, α_1 및 α_2 피크라고 하면, 유리 전이 온도(T_g) 이하의 저온 영역에서 관측되는 3개의 피크는 측쇄나 치환기 또는 말단기 등의 작용에 의한 완화형 피크이고, 100[℃] 부근의 α_1 피크 및 유리 전이 온도(T_g) 이상의 130[℃] 부근의 α_2 피크는 이온성 공간 전하에 의한 피크라 사료되는데, 이 피크들의 기원에 대하여 좀더 구체적으로 알아보면 다음과 같다.

(1) δ 피크

-100 [℃] 부근에서 나타나는 δ 피크는 경화제의 methyl기(-CH_3-) 또는 미반응된 에폭시기에 의한 작용에 의한 것이라 보고되고 있다. 전체적인



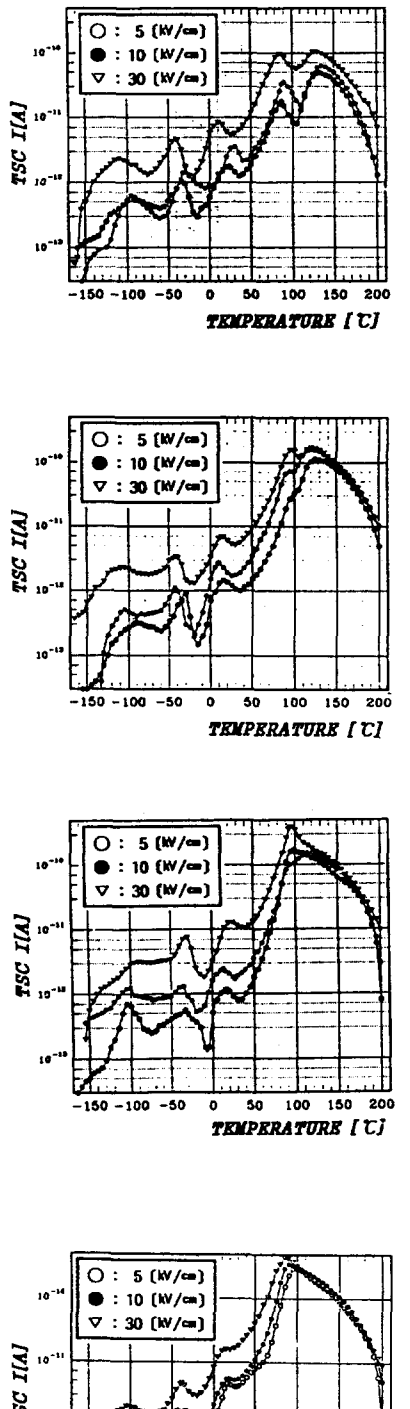


그림 3. 1차 경화(120[℃]×4[hr])시킨 각 시편들의 형성 전계 의존성

Fig. 3. Dependence on Forming Electrical Strength in the 1st cured Each Sample

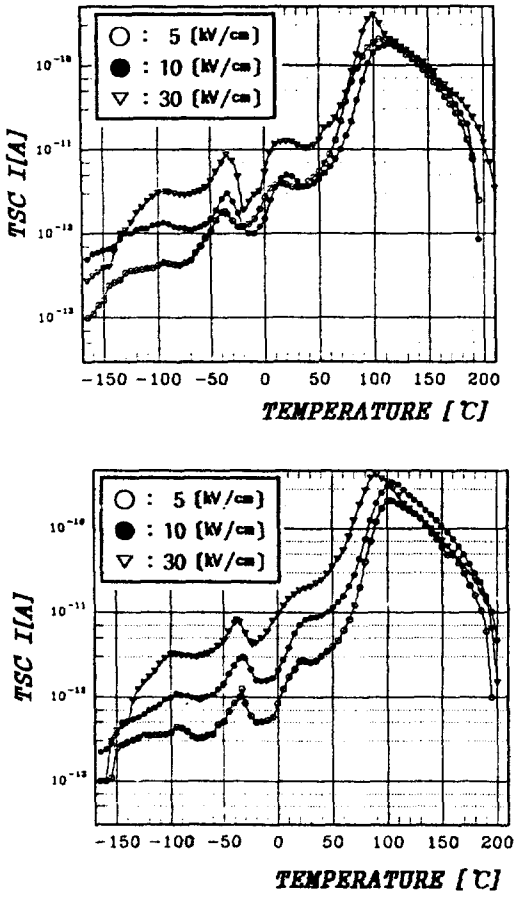


그림 4. 2차 경화(140[℃]×10[hr])시킨 각 시편들의 형성 전계 의존성

Fig. 4. Dependence on Forming Electrical Strength in the 2nd cured Each Sample
(a) H70FN (b) H100FN (c) H130FN
(d) H100F60 (e) SH100F60

피크의 진폭은 그리 크지 않은데, 이는 분자 구성을 고려하면 경화제 첨가량의 증가에 따라 methyl기가 독립적으로 작용하여 경화 반응에 의한 분자 운동에 영향을 주기 때문으로 사료되며, 특히 충진 시편(H100F60)의 경우 열산화 과정의 촉진으로 인해 형성된 carboxyl기가 말단기의 운동을 방해하기 때문에 진폭의 크기가 감소되었다고 여겨지며, 계면 결합 처리를 한 시료(SH100F60)의 경우 충진 시편의 경우와 비슷한 양상을 보이지만, 고전계를 인가할 때에는 에폭시 망목 구조에서 경화제의 분리로 인해 말단기가 작용하여 진폭의 크기가 증가되는 것으로 사료된다.

(2) γ 피크

이 피크는 hydroxyether기 및 이와 수소 결합된 methoxy기(CH-OH) 또는 aliphatic ether기(-CH-O-)와 경화제에 연관된 aromatic ether기(-COO-CH-)에 의해 -40 [℃] 부근에서 복합적으로 나타나는 것으로 사료된다. 충진제를 첨가하면 내부 구조에 결함의 가능성이 있기 때문에 피크의 진폭이 커지며, 역시 고전계 인가 시에는 망목 구조에서 경화제의 분리로 인해 aliphatic chain의 운동성을 증가시키므로 진폭의 크기가 증가된다.

(3) β 피크

20 [℃] 부근에서 나타나는 β 피크는 aliphatic ether기(-CH-O-)와 경화제에 연관된 aromatic ether기(-COO-CH-)가 최대 반응 과정을 통하여 열적으로 산화되어 작용하는 것으로 고려되며, 충진제의 첨가는 고전계로 형성할 때 두드러지게 피크의 진폭이 커지는데 이는 경화제의 분리가 촉진되어 aliphatic chain이 hydroxyether로 변하면서 망목을 구성하는 분자들의 운동성이 증가하기 때문으로 사료된다.

(4) α 피크

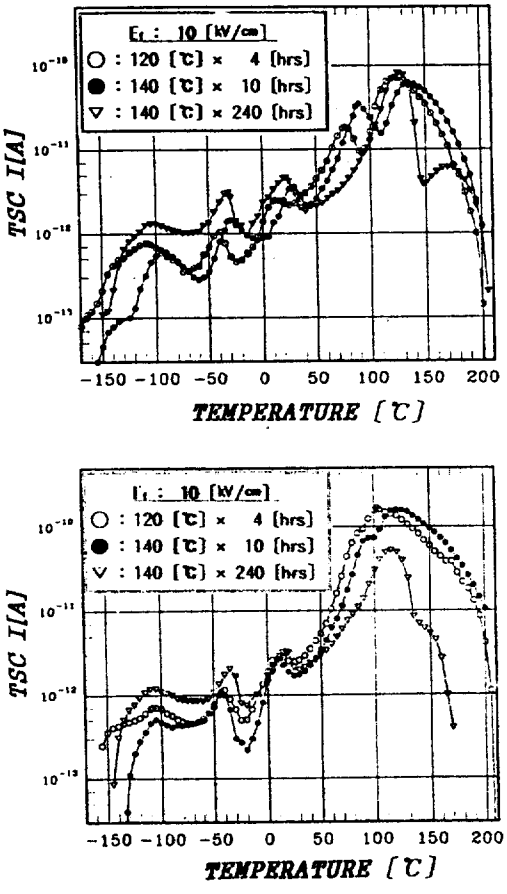
이 피크는 유리 전이 온도(T_g)와 연관되어 작용하는 분자들에 의해 100 [℃] 부근에서 나타나는 α_1 피크와 불순물이나 내부 결함에 의해 축적된 이온성 공간 전하에 의해 130 [℃] 부근에서 나타나는 α_2 피크로 구분할 수 있는데, 경화제를 첨가할수록 피크의 분리가 뚜렷하지 않으며 피크의 진폭이 커진다. 한편, 충진제의 첨가 시에는 전계의 세기에 덜 영향을 받아서 피크의 진폭차는 그리 크지 않은데, 이는 충진제의 첨가가 내부 결함으로 작용하여 자유 체적을 늘리므로 전반적으로 피크의 진폭을 상승시키기 때문으로 여겨지고, 계면 처리제도 구조적 결함으로 작용하기 때문에 5종의 시료중 SH100FN 시료의 피크의 진폭 크기가 가장 크게 나타난다고 볼 수 있다.

3.2. 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라

그림 5는 형성 전계를 10[kV/cm]로 하여 각 시료에 대해 경화 시간 별로 구분하여 관측한 TSC 스펙트라 인데, 우선 경화제 첨가에 따른 스펙트라는 1차 경화 시의 진폭의 크기가 2차 및 장시간 경화 시의 그것 보다 컸음을 볼 수 있었고, 경화 시간을 오래 할수록 각 시료 사이의 진폭 차는 줄어들었음을 확인할 수 있었으며, 특히 H70FN 시료의 경우 경화 시간이 증가할수록 고온 측에서 나타나는

α 피크의 최대 전류치 온도(T_m)는 보다 고온 측으로 이동함과 더불어 피크의 분리가 더욱 두드러졌음을 볼 수가 있었는데, 이는 경화 시간이 일종의 열화로 작용하였음을 암시하여 주는것이다[8)~9)].

유리 전이 온도(T_g) 이하의 저온 영역에서 관측되는 3개의 피크는 경화 시간에 별 영향을 받지 않았으나 고온에서 관측되는 α 피크는 크게 영향을 받으며 장시간의 경화 시 고온 측에서 보다 급속하게 TSC의 진폭이 감소하는 경향을 나타내고 있는 현상으로부터 에폭시 복합체를 이용한 각종 절연 기기를 제작할 경우에는 경화 시간 및 경화 조건 등의 최적 조건을 고려해야만 한다는 사실을 추론할 수 있다[10)]. 한편, H100F60 및 SH100F60시료의 경우 고온 측에서 나타나는 α_1 및 α_2 피크가 분리하여 나타나지 않고 단일화하여 나타나는 것은 충진제 및 계면 결합제에 의한 영향으로 사료된다.



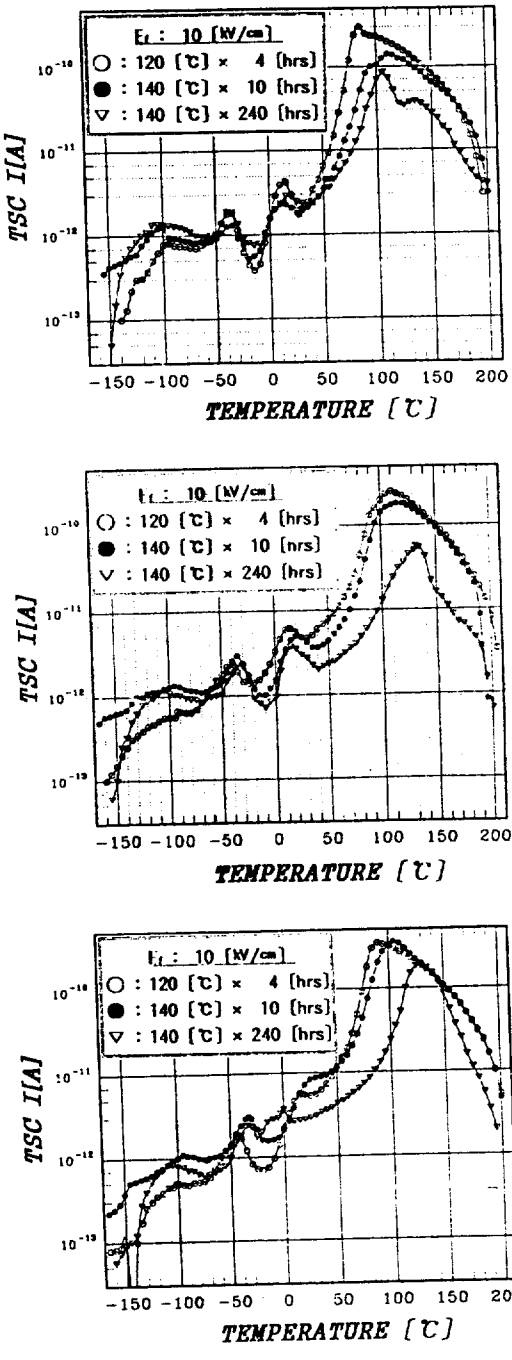
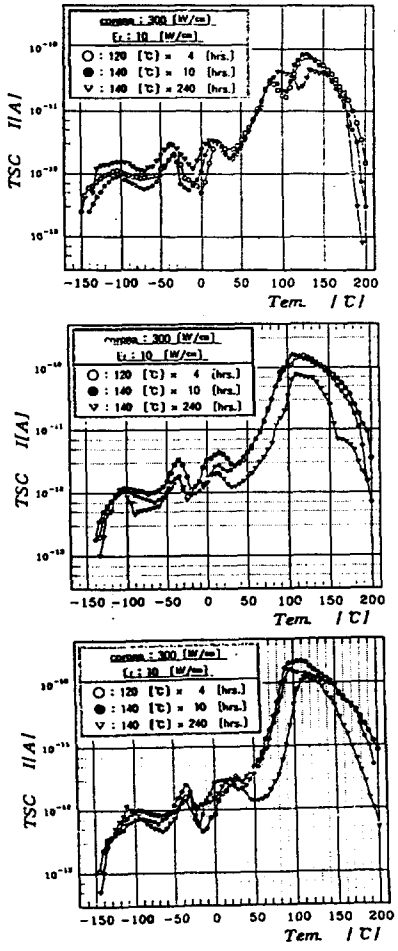


그림 5. 경화 시간에 따른 각 시편들의 TSC 스펙트라

Fig. 5. TSC Spectra according to Curing Time in Each Sample
(a) H70FN (b) H100FN (c) H130FN
(d) H100F60 (e) SH100F60

3.3. 코로나 대전된 각 시편의 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라

그림 6은 300[kV/cm]의 전계로 코로나 대전시켜 형성 전계를 10[kV/cm]로 하여 각 시료에 대해 경화 시간 별로 구분하여 관측한 TSC 스펙트라 인데, 코로나로 대전시키지 않았을 경우와 마찬가지로 경화 시간을 가장 길게 한 경우의 스펙트라가 1차 경화 및 2차 경화 시의 그것에 비해 고온 측에서 나타나는 α 피크의 진폭의 크기가 보다 작아졌음을 확인할 수 있었으며, 특히 고온 측에서 나타나는 α_1 및 α_2 피크가 보다 더 고온 측으로 이동함과 더불어 피크의 분리가 더욱 두드러졌음을 볼 수가 있었는데, 이는 코로나 대전에 의해 공간 전하가 가속되었음을 암시하는 것이다[11)~13)]. 한편, 장시간의 경화는 고온 측에서 보다 급속하게 TSC의 진폭이 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이 역시 경화 시간 및 코로나에 의한 열화 현상이라고 사료된다.



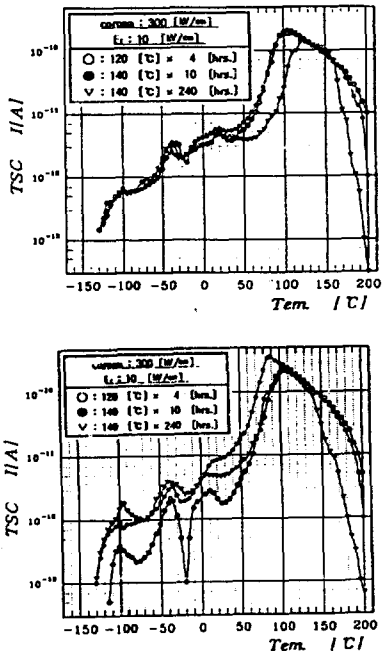


그림 6. 코로나 대전된 시편들의 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라

Fig. 6. TSC Spectra according to Curing Time in Corona Charged Sample

4. 결 론

경화 시간을 달리한 산무수물 에폭시 복합체에 형성 온도(T_f)를 115[℃]에서, 형성 시간(t_f)을 15 [min]으로 하고 형성 전계(E_f)를 5, 10, 30[kV/cm]로 변화하여, 승온 속도(β)를 5[℃/min]로 온도를 올리면서 -160[℃]~200[℃]에서 TSC를 측정하여 관측한 -100, -40, 20, 100 및 130[℃] 온도 부근의 δ, γ, β, α_1 및 α_2 인 5개의 피크를 분석하여 에폭시 복합체의 기본 물성을 이해한 후, 상온에서 300[kV/cm]의 전계로 코로나 대전으로 변화를 주어 동일 조건에서 TSC를 측정한 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 유리 전이 온도(T_g) 이하의 저온 영역에서 관측되는 3개의 피크는 측쇄나 치환기 또는 말단기 등의 작용에 의한 완화형 피크이고, 100[℃] 부근의 α_1 피크 및 유리 전이 온도(T_g) 이상의 130[℃] 부근의 α_2 피크는 이온성 공간 전하에 의한 피크라 사료된다.
2. 경화제 첨가에 따른 스펙트라는 1차 경화 시의 진폭의 크기가 2차 및 장시간 경화 시의 그것 보다 컸음을 확인할 수 있었고, 특히 고

온 측에서 나타나는 α_1 및 α_2 피크가 보다 더 고온 측으로 이동함과 더불어 피크의 분리가 더욱 두드러 졌음을 볼 수가 있었는데, 이로부터 경화 시간을 길게 하는 것이 일종의 열화로 작용하였다고 사료된다.

3. 충진제 첨가는 망목 구성에서 분자쇄를 작은 조각으로 만들고 계면 부정을 도입하며 구조 결함을 유발하고 많은 말단기를 형성하므로, 망목 구조의 열 산화나 전계 분리 작용을 촉진시키게 되어 TSC의 큰 증가를 나타냈다. 그러나 저온측의 δ 피크는 충진제에 의해 Carboxyl기의 말단기의 운동이 방해되어 TSC 감소를 나타냈다.
4. 계면 결합제의 처리는 충진제에 의해 도입된 계면 부정을 전반적으로 개선시키는 효과를 나타내어 저온에서는 말단기 작용을 크게 감소시키고 T_g 부근의 TSC를 낮추며 T_m을 고온 측으로 이동시키는 효과를 나타내었다.
5. 코로나를 이용하여 시료에 전계를 가속시켰을 때는 코로나 대전에 의해 공간 전하가 가속되어 고온 측에서 나타나는 α 피크가 크게 영향을 받았다.

REFERENCES

1. M. Ochi, M. H. Okasaki, M. Shimbo, "Mechanical Relaxation Mechanism of Epoxide Resins Cured Aliphatic Diamines", J. Poly. Sci., Phys. Ed., Vol. 20, pp.689-699, 1982
2. O. Delatycki, J. C. Shaw and J. G. Williama, "Viscoelastic Properties of Epoxy-Diamine Networks", J. Poly. Sci., A2, Vol.7, pp.753-762, 1969
3. G. M. Sessler, "Electret", Springer-Verlag, pp.81-201, 1980
4. J. P. T Fillard and J. Van Turnhout, "Thermally Stimulated Processes in Solids, New Prospects", Elsevier Scientific Pub., pp.139-180, 1977
5. T. Takahama, O. Hayashi, F. Sato, "Electric Strength of Epoxide Resins and its Relation to the Structure", J. Appl. Poly. Sci., Vol.26, pp.2211-2220, No.5, 1981
6. J. U. Lee, J. B. Wang, K. T. Park, G. H. Park, "Effects of Additives on Electrical Conduction and Breakdown Properties of Epoxy Composites", Proceedings of the 2nd Korea-Japan Joint Symposium on Electrical Insulation and Dielectric Materials, Seoul, Korea, pp.50-55, 1993
7. L. Simoni, "A General Approach to the Endurance of Electrical Insulation under Temperature and Voltages", Colloid & Polymer Sci., 260, pp.297-302, 1982
8. D. H. Kaelble, J. Moacanin and A. Gupta, "Physical and Mechanical Properties of Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Clayton A. May Edi." Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp.603-652, 1973
9. J. V. Duffy and G. F. Lee, "The Effect of Steric Hinderance on Physical Properties in an Amine-Cured Epoxy", J.Appl.Poly.Sci., Vol.35, pp.1367-1375, 1988
10. T. Kamon, H. Furukawa, "Curing Mechanisms and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resins : Epoxy Resin and Composites Ⅳ, K. Dusek Edi.", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp.173-202, 1986
11. R. Schifani, "Surface Discharge Effects on Dielectric Properties of Epoxy Resins", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. EI-18, pp.504-512, No.5, Oct., 1983
12. S. S. Sastry, G. Satyanandam, "Effects of Fillers on Electrical Properties of Epoxy Composites", J. Appl. Poly. Sci., Vol.26, pp. 1607-1615, 1988
13. J. J. O'Dwyer, "The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics", Clarendon Press. Oxford, 1973