

저자 소개

이철진(李鐵眞)



1958년 11월 16일생. 1982년 고려대 공대 전기공학과 졸업. 1984년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 삼성전자 반도체 연구소 선임연구원. 현재 고려대 대학원 전기공학과 박사과정.

성영권(成英權)



1933년 1월 18일생. 1956년 일본 오사카대 공대 전기공학과 졸업. 1960년 동 대학원 전자물리공학과 졸업(석사). 1965년 동 대학원 전자물리공학과 졸업(공박). 1966~67년 한양대 공대 전기공학과 부교수. 현재 고려대 공대 전기공학과 교수. 당학회 평의원

허운종(許允宗)



1962년 12월 25일생. 1986년 고려대 공대 전기공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 고려대 대학원 전기공학과 박사과정 금성 일렉트론 연구소 근무.

마이카 강화 실리콘 복합재료의 제작과 그 유전적 특성에 관한 연구

A Study on the Dielectric Properties of Mica-reinforced Silicone Composites

曹 井 守* · 郭 永 淳* · 金 琦 泰** · 朴 且 淳*** · 朴 正 后*
(Jung-Soo Cho · Young-Soon Kwak · Soon-Tae Kim · Cha-Soo Park · Chung-Hoo Park)

Abstract - This paper describes the electric properties of mica reinforced silicone composites with the parameter of curing condition of silicone resin, application amount of silane coupling agent to the mica paper and the mica wt% to the composite.

Heat-resistant silicone resin and mica paper made of mica flakes are used to prepare the mica/silicone composite as matrix and filler, respectively. To improve the dielectric properties and interfacial adhesion between matrix and filler, silane coupling agent is applied on the mica paper. As for matrix, $\tan\delta$ value of 300°C heat-treated silicone resin is the lowest, under 1%. The optimal wt% of coupling agent is 0.3% to the weight of mica paper. 80 wt% of mica as filler to the mica/silicone composite shows the best electric properties. And the mica reinforced silicone composite shows good high-frequency and mechanical tensile stress properties.

Key Words: Composite Material, Dielectric Properties, Silicone Resin
Mica, Silane Coupling Agent

1. 서 론

*正 會 員 : 釜山大 工大 電氣工學科 教授 · 工博
**正 會 員 : 釜山大 大學院 電氣工學科 博士課程
***正 會 員 : 釜山大 大學院 電氣工學科 碩士課程
接 受 日 字 : 1992年 2月 6日
1 次 修 正 : 1992年 4月 21日

전기기기의 수명을 좌우하는 가장 중요한 요소의 하나인 전기 절연 재료는 유기 고분자 절연재료가 1950년대에 등장된 이후 전기적 특성이 뛰어난 고분자 재료에 의존해 왔다. [1, 2]

최근 전기기기의 소형화, 경량화라는 가혹한 운전 환경 하에서 절연 재료가 갖추어야 할 조건으로는 우수한 유전적 특성 뿐만 아니라 양호한 내열성 및 기계적 특성을 들 수 있다. 그러나 유기 고분자 절연 재료는 연속 사용 온도가 150°C 이하의 것이 대부분이며, 사용 온도의 상승과 더불어 기계적 특성이 저하하는 것이 일반적이다.[3~5] 그러므로, 최근의 절연 재료에 관한 연구 경향으로는 유기재료보다 내열성이 뛰어난 실리콘 수지(silicone resin)등의 무기 고분자 재료와 마이카(mica)와 같은 무기 재료에 대한 연구가 많다.[1, 6~9]

특히, 실리콘 수지의 경우는 300°C에서 연속 사용이 가능할 뿐만 아니라, 유전 특성 및 기계적 특성이 뛰어난 마이카와 복합 재료를 형성하면 내열성 및 전기 기계적 특성이 우수한 이상적인 복합 절연 재료가 형성될 것으로 생각 된다.[3, 4, 9] 마이카는 종래의 섬유상 필러(filler)와는 달리 판상 보강재로서, 복합 재료를 형성하면 판통 절연파괴 강도를 높일 수 있을 뿐만 아니라 유전정점도 감소 시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다.[6~9] 그러나 복합 재료의 형성에서 가장 큰 문제점은 매트릭스(matrix)인 실리콘 수지와 필러인 마이카와의 계면 결합력의 향상 및 계면에서 형성되는 미세 기포를 제거하는 데 관한 문제로서 이에 대한 대책이 절실히 필요하다.[10~13]

본 연구에서는 내열성이 뛰어난 실리콘 수지를 매트릭스로 사용하고, 전기적 및 기계적 특성이 우수한 마이카를 고속 수류법에 의해 플레이크(flake) 상으로 미세 분리한 후 마이카 페이퍼(mica paper)로 재 구성한 것을 필러로 사용하여 복합 절연 재료를 제작하였다.[4, 7~9]

매트릭스와 필러의 계면 결합을 향상시키기 위하여 실란계 계면 결합제(silane coupling agent)를 사용하여 마이카 페이퍼를 처리하였고, 미세 기포를 제거하기 위하여 고 진공 내에서 마이카 페이퍼를 실리콘 수지에 험침하여 복합 절연 재료를 제작하였으며, 복합 재료의 제작 조건과 그 유전 특성 및 기계적 특성과의 상관 관계를 실험적으로 구한 후 이론적 고찰을 행하여 최적인 유전 특성을 가지는 복합 재료의 제작 조건을 구하고자 한다.

2. 소재의 물성

2.1 실리콘 수지의 물성

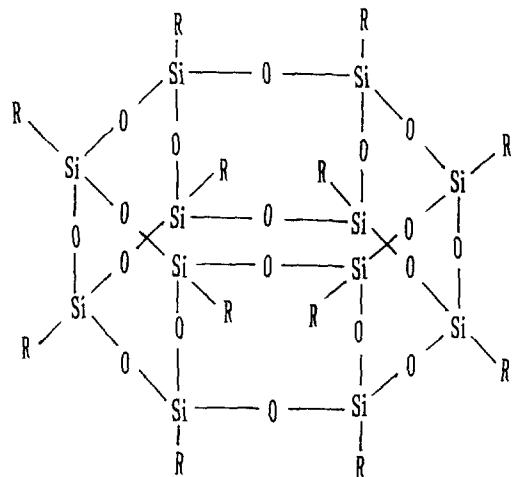


그림 1 실리콘 수지의 구조
Fig. 1 Structure of silicone resin

실리콘 수지의 구조는 $\text{Si}-\text{O}+\text{R}$ (유기기)로써, $\text{C}=\text{C}$ 결합을 가진 일반 유기 고분자와는 달리 $(\text{Si}-\text{O})_n$ 결합을 주쇄로 하고 $\text{R}(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\cdots)$ 을 측쇄로 하는 무기 고분자의 일종으로 합성 방법, 구조 등이 유기 고분자와의 다르고 특성 또한 특이한 점이 많은 소재이다.[3, 4] 실리콘 수지 특유의 내열성은 $\text{Si}-\text{O}$ 의 결합 에너지가 다른 결합보다 월등히 높은 것에 기인되며, 열적 안정성이 매우 높다.

Si 는 일반적으로 규산염(silica, SiO_2)의 형태로 지구상에 산소 다음으로 많이 존재하는 원소로서, 단단하고 무색 투명하여 용점이 1450°C로 높고 모래와 유리의 주성분이다. 무기 실리콘(silicon)에서 유기기(R)을 함유한 실리콘(silicone)을 합성하는 방법으로는 먼저 무기 실리콘에서 유기 클로로실란(chloro silane)은 합성하여 가수 분해하면 실라놀이 만들어지고, 이 실라놀(silanol)을 가열, 중축합하면 실록산(siloxane) 결합을 한 유기 실리콘이 합성된다.[3, 4] 폴리 실록산 결합이 바로 실리콘 수지의 기본 구조이며 본 실험에서는 메칠페닐 실리콘 와니스(methyl phenyl siliconevarnish, TSR117, Toshiba Co.)를, 경화시켜 실리콘 수지를 제작하였으며 이 수지의 물성을 요약하면 표1과 같고 그 구조는 3차원 망복상으로 그림1과 같다.

2.2 마이카의 물성

마이카는 화학적 조성비와 물리적 구조가 서로 다른 결정수를 포함한 실리케이트(silicate) 그룹을

표 1 실리콘 수지의 특성**Table 1** Properties of silicone resin

비중(g/cm ³)	1.6~1.8
흡수율(%)	0.08~0.21
열전도도(cal/cm.sec.°C)	(3~4) × 10 ⁻⁴
내열온도(°C)	250
인장강도(Kg/cm ²)	700~1100
체적저항(Ω·cm)(건조)	10 ¹² ~10 ¹⁴

표 2 무스코바이트의 특성**Table 2** Properties of muscovite

화학식	KAl ₂ (Al, Si) ₄ O ₁₀ (OH, F) ₂
비중(g/cm ³)	3.7~3.0
열분해온도(°C)	>600~800
결정함수량(%)	0.2~5
열감량(%, 900°C)	0.5~6
내산성(H ₂ SO ₄)	불변
내알칼리성(NaOH)	불변
벽개성	양호
체적저항율(Ω·cm)	10 ¹⁴ ~10 ¹⁶

말하며 점토 광물의 일종이다. 그 구조는 이질 동상이므로 종류가 30여종에 이르고 있으며 특성 또한 각기 다르다.

일반적으로 공업용으로 많이 사용되는 것은 백운모, 칼륨 마이카로 불리는 무스코바이트(muscovite)와 금운모, 마그네슘 마이카라 불리는 필로고파이트(phlogopite)가 있다. 마이카는 전기적으로는 트래킹 특성 및 절연 강도와 기계적 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. [6, 14~16]

본 연구에서 사용된 마이카는 무스코바이트로서 얇게 벗겨지는 벽개성이 우수한 경질 마이카이며 표2에 그 특성을 나타내었다.

2.3 계면 결합제의 물성

계면 결합제는 초기에는 무기물 표면에 내수성을 증대시킬 목적으로 사용되었으나, 계면 접착에 큰 효과가 있다는 것이 밝혀져 현재 여러 종류의 계면 결합제가 개발되어 사용되고 있다.

[11~13]

이 계면 결합제는 실리콘(silicon)의 유도체로서

유기, 무기물의 계면에 화학적 결합을 강하게 하 고 미소 보이드가 생기는 것을 억제하여 전기, 기계적 특성을 향상시킬 뿐 아니라 내구성도 향상 될 것으로 기대된다.

복합 재료의 계면 결합제는 매트릭스 및 필러에 모두 적용할 수 있으나 본 실험에서는 필러인 마이카 페이프에 처리하는 기법을 사용하여 표면 처리를 한 후 복합 재료를 형성하였다. 이 실란 계면 결합제의 일반식은 R-SiX 형식으로 나타낼 수 있다. 여기서 R은 매트릭스와 반응하는 관능기이다. X는 Si와 결합하고 있는 가수 분해기로서 수용액 중에서는 가수 분해하여 실라놀의 형태로 필러와 결합력을 갖게 된다. 즉 계면 결합제의 일부는 매트릭스와 결합하게 되고 다른 일부는 필러와 결합하여 계면 결합을 강화한다고 알려져 있다.

[10~13]

본 실험에서 사용한 실란계 계면 결합제인 S510(Chiso Co.)의 분자 구조식은 CH₂-C₂H₃O(CH₂)Si(OCH₃)₃로 나타낼 수 있다. [10]

3. 실험방법

3.1 시료 제작

3.1.1 평판상 실리콘 수지 제작

본 실험에서는 메칠 페닐 실리콘 와니스를 이용하여 평판상의 수지를 제작하였다. 즉 실리콘 와니스를 크릴렌(xylylene)에 용해시켜 전공조 내에서 기포를 제거한 후 가드링(guard ring, $\phi : 100\text{mm}$, $t = 1.0\text{mm}$)을 설치한 기판 위에 주입하여 상온에서 24시간 동안 용제를 휘발 시킨 후, 전기로에서 시간당 20°C 간격으로 200°C까지 온도를 상승시키면서 1차 경화를 행하였다. 그 후 각각 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 500°C에서 3시간씩 누적하여 2차 열처리를 하였다.

3.1.2 마이카 페이프의 제작

마이카를 박층으로 분리하여 분쇄시켜 플레이크상으로 만드는 데는 열화학적 방법, 멧돌 분쇄법, 초음파 분리법, 충격 분쇄법, 유체에너지 분쇄법 등이 있다.

본 연구에서는 20~30μm 두께의 마이카를 고속 고압의 수류의 충격에 의해 두께 약 1~3μm, 직경 1~3mm의 마이카 페이프를 만든 후, 초지법으로 마이카 험레이크의 농도를 잘 조절하여 판상의 마이카 페이프를 형성하였다. 그 후 전기로 내



(a)



(b)

그림 2 마이카 플레이크(a) 와 마이카 페이퍼(b) 의 형상

Fig. 2 Mica flakes (a) and mica paper (b)

에서 건조시켜 $150\mu\text{m}$ 두께의 건조된 마이카 페이퍼를 제작하였다. 그림 2는 마이카플레이크와 마이카 페이퍼의 모양을 나타내고 있다.

3.1.3 복합 재료 제작

그림3은 복합 재료의 제작 공정을 나타내고 있다. 이 공정 중 초지법으로 형성하여 건조시켜 제작된 마이카 페이퍼의 표면에 계면 결합제를 처리하여 진공에서 건조후, 진공조 내에서 실리콘 와 니스 용액에 함침시켜 주어진 조건에서 1차 경화 시킨후, 가압하면서 2차 경화하여 두께, $150\mu\text{m}$, 직경 100mm 의 원판상 마이카/실리콘 복합 재료를 제작하였다. 그림4는 제작된 복합 재료의 모양을 나타내고 있다.

3.2 측정 방법

재료의 유전정점($\tan \delta$) 및 비유전율(ϵ_r)은 Precision $\tan \delta$ and C bridge meter(Tetex AG Instrument)를 사용하여 $\tan \delta$ 및 C를 측정한 후 계산에 의해 구하였다. 이 장치는 시료에 전압을 $0\sim2\text{kV}$ 까지 인가 할 수 있으며 시료에 가해지는

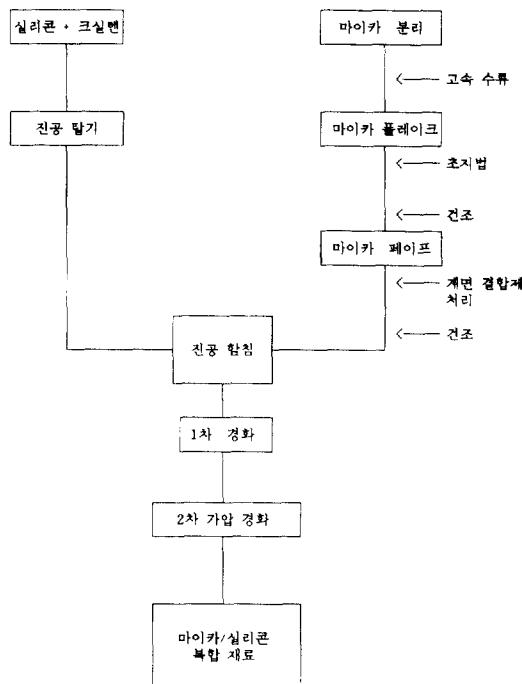


그림 3 복합 재료 제작 공정도

Fig. 3 Flow chart of composite preparation

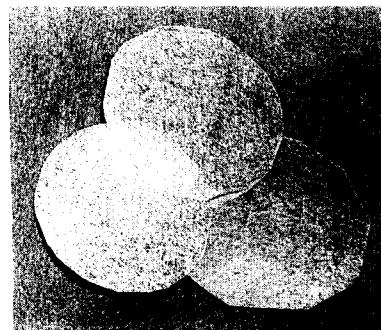


그림 4 마이카 강화 실리콘 복합 재료

Fig. 4 Mica reinforced silicone composite

온도를 $0\sim150^\circ\text{C}$ 까지 변화 시킬 수 있는 부속 장치가 구비 되어 있다.

시료의 교류 절연 파괴 강도 측정에서는 시험용 변압기(200V/100kV)를 이용하여 3kV/sec 의 속도로 전압을 연속 상승 시켜 파괴시 절연 강도 값을 측정하였으며, 전극은 구(직경 : 10mm)대 구 전극을 사용하였고 기중 방전을 방지하기 위하여 실리콘유 중에서 7번 실험하여 최대, 최소치를 제외한

5번의 평균 값을 파괴 전압으로 하였다. 또한 시료의 고주파 특성을 측정하기 위해 Q meter (Meguro, MQ 161)를 사용하여 주위온도와 고주파를 변수로 하여 시료의 $\tan\delta$, ϵ_r 의 변화 추이를 관찰하였다.

한편 시료의 인장 시험에서는 인스트롱 인장(압축) 장치(Instron U.T.I.1000)를 사용하였으며, 크로스 헤드 속도(cross head speed)는 10mm/min로 하여 상온에서 인장 강도를 측정했다. 이 장치에는 인장시의 최대 하중 및 파단시의 인장(break extension)을 자동적으로 홀딩(holding)하여 지시하도록 되어있다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 실리콘 수지의 특성

그림 5는 실리콘 와니스의 겔(gel)화 시작 시간과 그때의 온도에 관한 관계를 정리한 것으로, 점도가 급격히 증가하는 점이 겔화 시작 점으로 된다. 복합 재료의 제작에는 겔화 시작 점에서 가압 경화하는 것이 일반적이다. [17~20] 이 그림에서

실리콘 와니스는 60°C 전후에서 약 3~4분 후에 겔화가 시작하며 이후 경화가 진전되어 차츰 고무상의 수지가 되어감을 알 수 있다.

그러나 측정된 겔화 시작 점은 유기 고분자 재료와는 달리 측정된 온도에 한정될 뿐으로, 측정 시의 온도보다 고온에서 경화할 경우에는 점도가 다시 낮아지므로 고온까지 경화할 경우는 이들 측정값이 효력을 상실햄을 알 수 있었다. 그러므로, 본 연구에서는 최종 1차 경화 온도는 다시 점도가 낮아지지 않는 경계인 200°C로 하여 이온도에서부터 가압 경화하여 복합 재료를 제작하였다.

특히 실리콘 와니스는 용제가 포함되어 있으므로 그 두께가 300 μm 를 초과하면 와니스 내부에 있는 미소 기포가 밖으로 유출되지 못하고 시료 내부에 내재하게 되어 실리콘 수지의 전기적 성능을 저하시키는 요인이 되므로 본 연구에서 시료의 두께는 150 μm 가 되도록 함침하였다.

그림 6은 150°C 및 200°C에서 1시간 동안 경화가 끝난 실리콘 수지의 열처리 온도와 실리콘 잔존량의 상관 관계를 나타내고 있다. 150°C에서 1차 경화한 시료의 열 감량이 현저함을 알 수 있다. 이의 원인은 내부에 있던 휘발 성분이 200°C 이후 급격히 휘발하기 때문으로 시료의 국부적인 두께 변화 및 형상변화로 인하여 시료의 특성에 나쁜

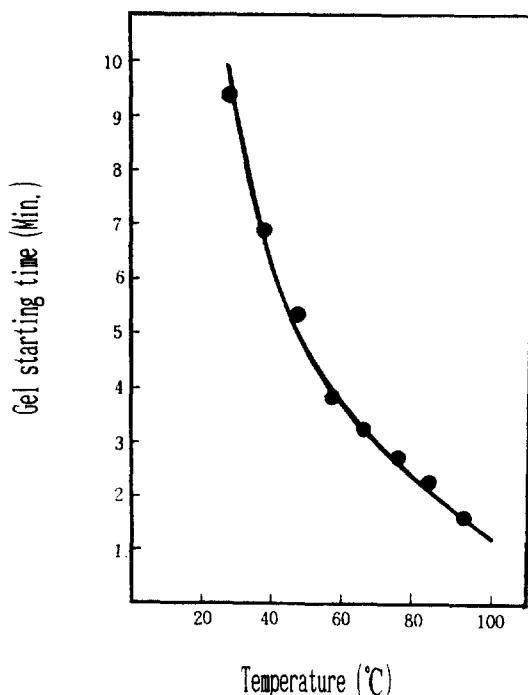


그림 5 실리콘 와니스의 겔화 시작시간-온도관계
Fig. 5 Gel starting time-temperature characteristics of silicone varnish

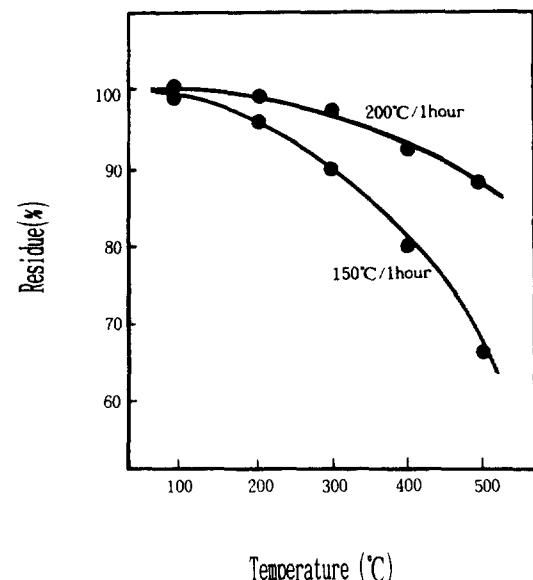


그림 6 경화된 실리콘 수지의 열감량-온도관계
Fig. 6 Residue-temperature characteristics of cured silicone resin

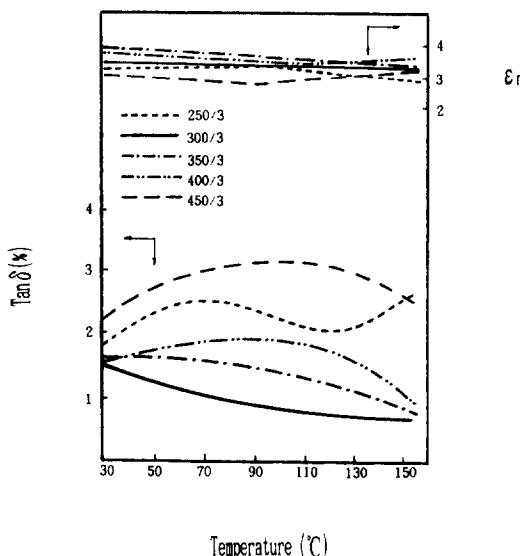


그림 7 실리콘 수지의 경화조건에 따른 $\tan\delta$, ϵ_r -온도관계

Fig. 7 $\tan\delta$ ϵ_r -temperature characteristic of silicone resin with the parameter of curing conditions

성향을 미치는 것으로 사료된다.[3, 4]

이 실험의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 실리콘 수지는 200°C 이하의 온도에서 충분히 경화되어야 안정된 열적 특성을 보일 것으로 생각된다. 한편 300°C 이상 높은 온도에서는 실리콘 잔존량이 10~30% 이상 감소함을 알 수 있는데, 이 때를 전후하여 내부에서 열적 열화가 시작되는 것으로 추정된다.[3, 4] 400°C에서는 실리콘 수지가 황갈색으로 변화하고 약한 충격에도 부셔진다. 이것은 내부 열화가 그 원인으로 생각되며 수지로서의 성능이 크게 저하함을 알 수 있다.

그림7은 그림에서 주어진 온도와 시간에서 2차 경화한 시료에 대하여 주위 온도가 변화할 경우 유전정점 및 비 유전율의 변화를 나타내고 있다. 이 그림에서 표시한, 예를 들면, 300/3은 200°C 까지 1차 경화를 끝낸 후 50°C 간격으로 온도를 상승하여 300°C에서 3시간 누적 열처리를 한 시료를 나타내고 있다.

이 그림의 $\tan\delta$ 특성에서 알 수 있는 바와 같이 250°C에서 3시간 동안 열처리한 시료는 특성이 불안정하고 $\tan\delta$ 값의 변동이 심하다.

이의 원인은 실리콘 와니스가 완전 경화하지 못하므로 망목상 입체 구조를 완전히 형성하지 못하여 내부 미 반응기가 많고 용제 등의 휘발이 불완

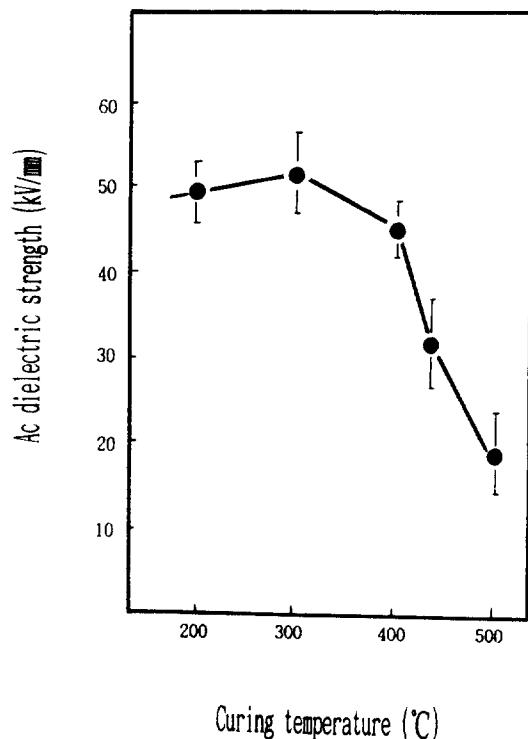


그림 8 실리콘 수지의 열처리 온도와 교류 절연파괴강도 관계

Fig. 8 Heat treatment temperature-ac dielectric strength characteristics of silicone resin.

전하여, 이들이 내부 쟁극자로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.[3, 4, 8, 17, 18]

그러나 열처리 온도 및 열처리 시간이 증가할수록 유전정점 값은 낮아지고 특성이 안정되게 되어 300/3의 시료가 가장 양호한 특성을 나타낸다. 이 경우 유전정점 값은 약 $0.7 \sim 1.5 \times 10^{-2}$ 범위에 있으며 비유전율 값은 3.3 정도로 일정하다. 이 이상 경화 온도가 상승하면 유전정점 값은 다시 상승하며 400°C 이후에는 그 증가폭이 크게 된다. 400°C 이후부터 실리콘 수지는 투명한 상태에서 황갈색으로 변색하기 시작하며, 표면에는 미소 크랙이 발생하고, 열 열화 과정을 거치게 됨을 확인할 수 있다. 이 열 열화로 인한 내부 구조 변화의 유전정점 측정시 전극과 시료의 접촉불량 등이 유전정점 상승의 주 원인으로 생각된다.[1, 5, 6]

500°C에서 열처리한 실리콘 수지는 크랙이 심하여 더 이상 유전정점 측정이 불가능하게 되므로 450/3 시료까지 측정한 결과를 나타내었다. 이 그림의 상부측은 이를 시료의 비유전율 특성을 나타

내고 있으며 비유전율 값은 대략 2.7~3.8의 범위로 거의 일정함을 알 수 있다.

그림8은 실리콘 수지의 2차 경화 온도와 실리콘 수지의 교류 절연 강도와의 상관 관계를 나타낸 것으로 400°C에서 경화한 시료에서 절연 강도가 하락하기 시작하여 경화 온도가 증가 할수록 절연 강도는 급격히 감소하게 됨을 알 수 있다.

그림7과 비교해 보면 이 절연 강도의 하락의 주된 원인이 열열화에 기인함을 알 수 있다. [6, 8, 17] 그러나 200°C에서 경화한 시료는 내부 구조가 불안정 하지만 절연 강도는 300°C에서 경화한 시료와 큰 차이가 없다. 이의 원인은 절연 파괴 강도 값은 시료의 내부 구조에 기인해 보다는 실리콘 수지의 내부 캐리아에 의한 전성 파괴에 기인하기 때문인 것으로 생각된다. [6, 14, 17] 더욱이 400°C 이상에서 경화한 시료의 절연 강도가 급격히 하락하는 것은 열 열화로 인하여 미스크랙이 발생하고 이 크랙에서 부분 방전이 발생하여 절연 강도가 현저히 감소하기 때문인 것으로 생각된다. [6, 8, 16, 17]

4.2 마이카의 특성

그림 9는 대표적인 마이카인 무스코바이트와 필로고파이트의 온도에 대한 감량 특성을 나타내고 있다. 무스코바이트는 700°C 정도에서 급격한 감량을 보이는데 이는 내부의 결정수가 300°C에서 이탈을 개시하여 700°C 전후에서 급격히 소실되는

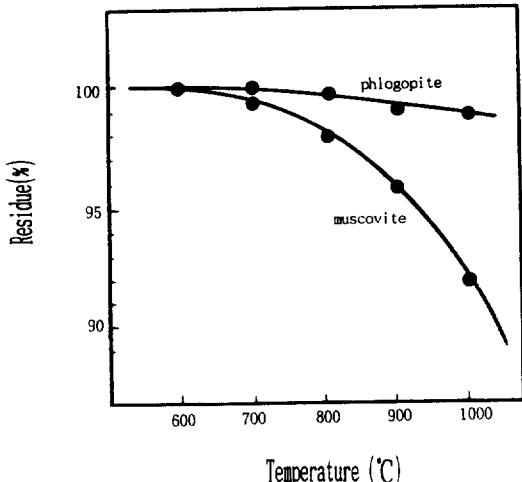


그림 9 마이카의 열감량-온도관계
Fig. 9 Residue-temperature characteristics of mica

것에 기인되며 600°C 이하에서는 열적으로 안정하므로 연속 사용도는 550°C 정도로 알려져 있다. 또한 필로고파이트는 1000°C까지 열감량이 1%이하로 매우 열적 안정성이 양호한 특성을 보이며 875°C에서 붕괴되어 부서지는 것으로 알려져 있

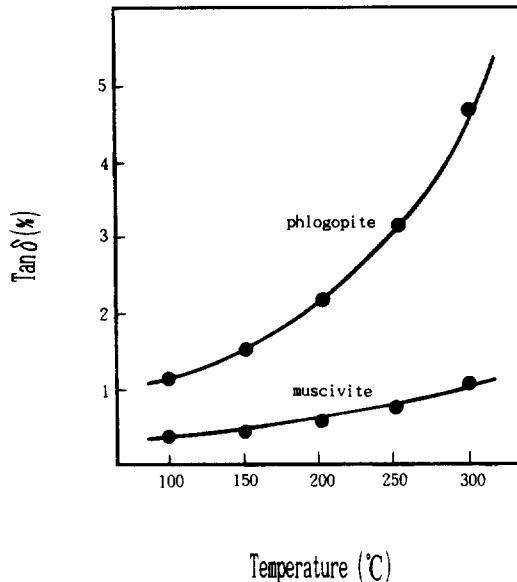


그림 10 마이카의 tanδ-온도관계

Fig. 10 tanδ-temperature characteristics of mica

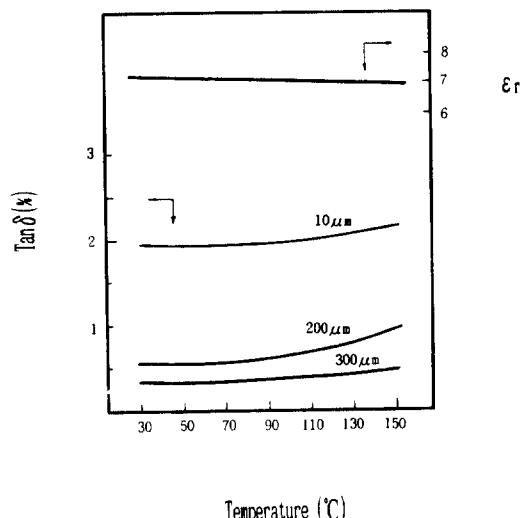


그림 11 마이카 두께와 tanδ, ϵ_r -관계
Fig. 11 tanδ, ϵ_r -temperature characteristics with the parameter of mica thickness

다. [7~9]

이 실험에서 마이카의 온도에 대한 열감량은 마이카 내부에 있는 결정수의 함량에 의존함을 알 수 있고 본 실험에서 사용한 무스코바이트는 4~7%, 필로고파이트는 0.5~3%의 결정수를 함유하고 있음을 알 수 있었다.

그림10은 마이카의 $\tan\delta$ 와 주위 온도에 관한 상관관계를 나타내고 있다. 무스코바이트의 $\tan\delta$ 값은 1% 이하로 주위 온도의 영향이 크지 않음을 알 수 있다. [7, 9] 그러나 필로고파이트는 온도 상승에 대하여 $\tan\delta$ 값이 크게 증가함을 알 수 있다. 이 마이카의 $\tan\delta$ 값의 차이는 마이카 내부에 존재하는 불순물(Fe_2O_3 등)의 정도에 의해 정해진다고 알려져 있으며 무스코바이트는 약 1~3%, 필로고파이트는 약 5%의 Fe_2O_3 를 함유하고 있다.

[7~9]

그림9및 그림10에서 알 수 있는 바와 같이 마이카는 열적, 전기적 특성이 각기 다르므로 용도에 따라 선정되어야 함을 알 수 있다. 즉 필로고파이트는 사용 온도는 높으나 $\tan\delta$ 특성이 나쁘고, 무스코바이트는 사용 온도는 다소 낮으나 $\tan\delta$ 특성이 양호함을 알 수 있다. 본 실험에서는 유전 특성이 양호한 무스코바이트를 필러로 사용하여 복합 재료를 제작하였다.

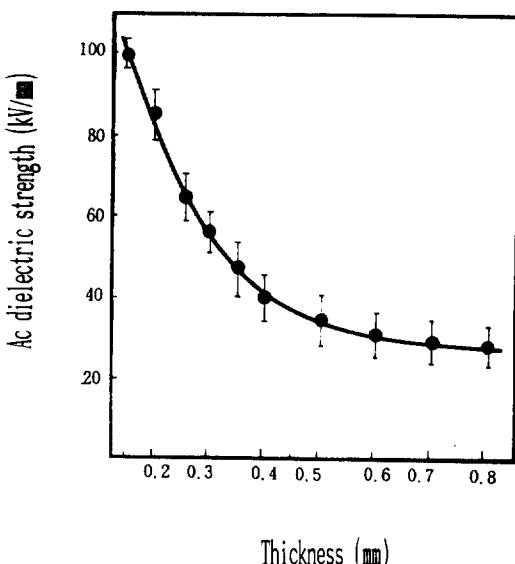


그림 12 무스코바이트의 두께와 교류 절연 파괴강도 관계

Fig. 12 Ac dielectric strength-thickness characteristics of muscovite

그림11은 본 실험에 사용된 무스코바이트의 두께별 $\tan\delta$, ϵ_r -온도 특성을 나타내고 있으며, 마이카 패이프를 구성하는 플레이크의 두께에 가까운 10 μm 인 마이카의 $\tan\delta$ 의 값은 2% 정도이다.

그림12는 무스코바이트의 두께에 대한 교류 절연 파괴 강도를 나타내고 있다. 일반적으로 절연 파괴 강도의 두께 의존식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{V_b}{d} = Ad^{n-1}$$

여기서 V_b : 절연 파괴시 인가 전압, d : 두께, A : 상수이며 n 은 시료의 종류에 따라 0.3~1.0 정도이며 무스코바이트의 경우 약 0.75 정도이다.

4.3 마이카 강화 복합 재료의 특성

복합 재료의 전기, 기계적 특성을 개선할 목적으로 필러를 사용하게 되면 마이카 강화 실리콘 수지의 경우 마이카 함량이 증가하면 복합 재료의 전기적 절연 강도와 기계적 인장, 압축 특성이 좋아지는데 이는 전적으로 마이카의 특성에 기인한다고 볼수 있다. [1, 8, 9, 16~22]

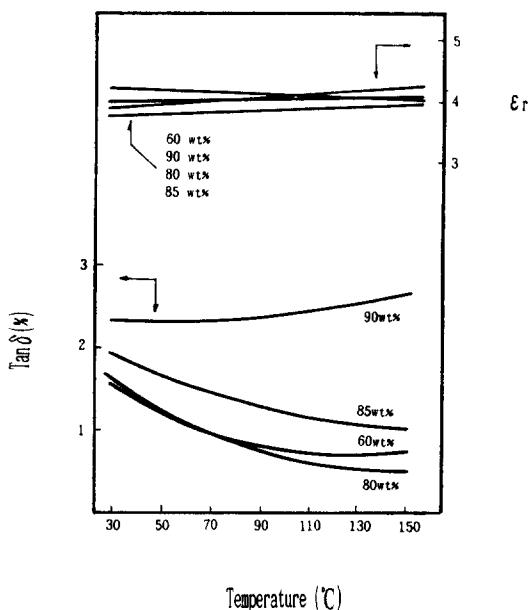


그림 13 마이카 함량에 따른 마이카/실리콘 복합 재료의 $\tan\delta$, ϵ_r -온도관계

Fig. 13 $\tan\delta$, ϵ_r -temperature characteristics of mica/silicone composite with the parameter of mica wt%

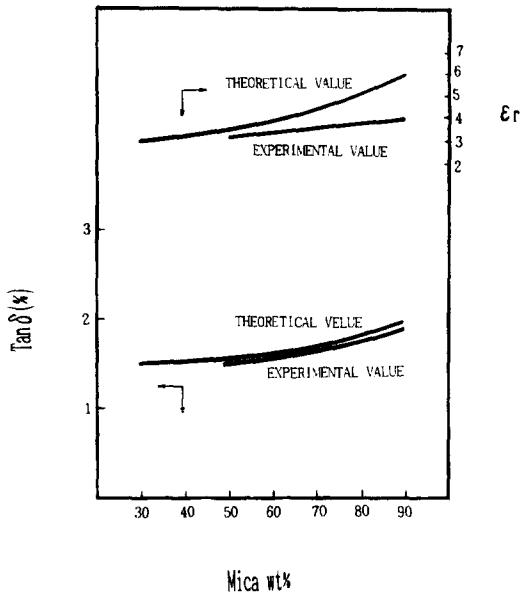


그림 14 마이카 함량에 따른 $\tan\delta$, ϵ_r 의 이론치와 실험치의 관계

Fig. 14 Theoretical and experimental value of $\tan\delta$, ϵ_r of mica/silicone composite with the parameter of mica wt%

그림13은 마이카 페이프 표면에 0.3% 계면 결합제 수용액을 처리하여 실리콘 수지의 최적 경화 조건에 따라 제작한 복합 재료의 $\tan\delta$, ϵ_r -온도 특성에 미치는 마이카 함량의 영향을 나타내었다. 일반적으로 마이카의 함량이 증가하면 복합 재료의 관총 절연 강도 특성 및 내 트랙킹성이 증가되고 인장 및 압축 강도가 증가한다고 알려져 있다. [7, 16] 이 그림에서 알 수 있듯이 대략 80%의 마이카 함량에서 유전정점이 가장 낮게 나타났다. 그러므로 본 실험에서 복합 재료는 마이카 80% 함량으로 하여 제작하였다.

만일 마이카 함량이 60% 이하로 되면 유전정점 값이 더욱 낮아 질 수도 있으나 이 경우에는 기계적 및 전기적 특성의 개선이 적으며, 90% 정도로 마이카 함량이 증가하면 마이카와 실리콘 수지의 계면에 미소 보이드(void)나 기포 등이 많아지게 되어 전기적 특성이 저하된다. [6, 14~16]

제작된 복합 재료의 $\tan\delta_c$, ϵ_c 값과 마이카 함량의 상관 관계에 관한 이론치와 실험 결과치를 비교한 결과를 그림14에 나타내었다. 일반적으로 유전정점, 비유전율과 마이카함량과의 상관관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다. [16]

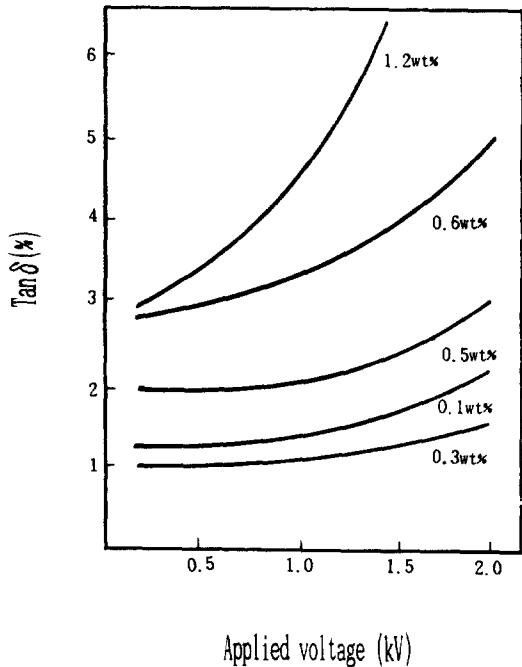


그림 15 계면 결합제 처리양에 따른 마이카/실리콘 복합재료의 $\tan\delta$, ϵ_r -인가 전압 관계

Fig. 15 $\tan\delta$, ϵ_r -applied voltage characteristics of mica/silicone composite with the parameter of wt% of coupling agent

$$\begin{aligned} \tan\delta_c &= \tan\delta_m + \tan\delta_f \\ &= \frac{\epsilon_m V_f \tan\delta_m + \epsilon_f V_m \tan\delta_f}{\epsilon_m V_f + \epsilon_f V_m} \\ \epsilon_c &= \frac{\epsilon_m \times \epsilon_f}{\epsilon_m V_f + \epsilon_f V_m} \end{aligned}$$

여기서 $\tan\delta_m$, ϵ_m 및 V_m 은 매트릭스의 유전정점, 비유전율과 함유량을 나타내고 $\tan\delta_f$, ϵ_f , V_f 는 각각 필러의 유전정점, 비유전율 및 함유량을 나타낸다.

이 그림에서 알 수 있듯이 $\tan\delta$ 값은 이론적 계산치와 실험에서 측정된 값이 잘 일치함을 알 수 있으나 ϵ_r 의 경우는 고온일수록 오차가 증가하였다. 이는 고온에서 실리콘 수지 내부 고분자의 열적 운동 및 쌍극자 운동이 증가하기 때문으로 생각된다. [1, 3, 4, 7, 22]

그림15는 마이카 표면에 처리한 계면 결합제의 양을 변수로 하여 복합 재료의 유전정점 값과 인가 전압과의 상관 관계를 나타내고 있다. 이 복합 재료의 마이카 함량은 80%이며 실리콘 수지의 최적 경화조건에 따라 가압 성형하여 제작하였다. 계면 결합제를 처리함으로써 마이카와 실리콘 수

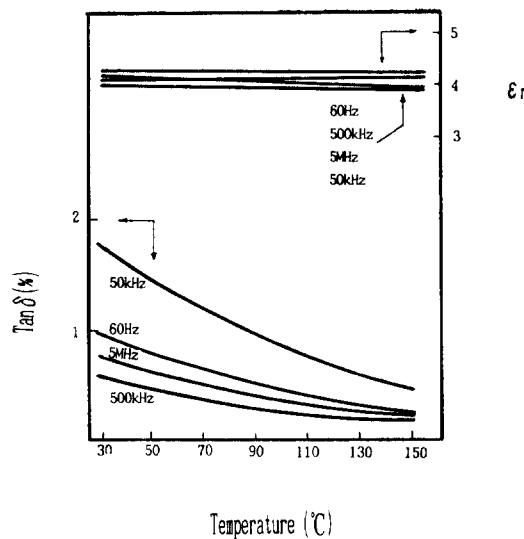


그림 16 주파수 변화에 따른 마이카/실리콘 복합 재료의 $\tan\delta$, ϵ_r -온도관계

Fig. 16 $\tan\delta$, ϵ_r -temperature characteristics of mica/silicone composite with the parameter of frequency

지의 결합을 양호하게 되며 복합 재료의 계면 특성을 개선할 수 있으며, 내부 미소 기포 발생을 억제하는 것도 계면 결합제의 주된 목적으로 간주할 수 있다. [11~13]

본 실험에서는 시료 내부 기포의 영향을 파악하기 위하여 인가 전압에 대한 유전정점 특성을 구하였다. 즉, 복합 재료 내부에 미소 기포가 분산되어 있을 경우에는 인가 전압이 증가하면 기포의 크기에 따라 부분 방전이 발생하여 시료의 유전정점이 증가하게 되므로, 유전정점 값이 크게 증가하는 재료는 내부 미소 보이드나 기포가 내재해 있다고 볼 수 있기 때문이다. [6, 14, 21]

본 실험에서는 마이카 페이프 표면을 결합제 0.1~1.5% 수용액으로 처리한 후 약 100°C의 진공조내에서 건조시킨 마이카 페이프를 복합 재료의 필러로 사용했다. 이 그림에서 알 수 있듯이 건조 후 계면 결합제 적용량이 마이카 페이프에 대한 무게 비로 0.3%인 시료가 유전정점이 가장 낮고, 인가 전압 증가에 대한 상승율도 가장 낮게 나타났으므로 이 경우가 최적 계면 처리량이라고 볼 수 있다.

계면 결합제의 양이 0.3% 이상 과다하면 계면 결합제가 매트릭스에 침투되어 안정된 실리콘 수지의 내부에 불순물로 작용하여 계면 결합을 약화 시켜 유전 특성을 저하시키는 것으로 사료된다.

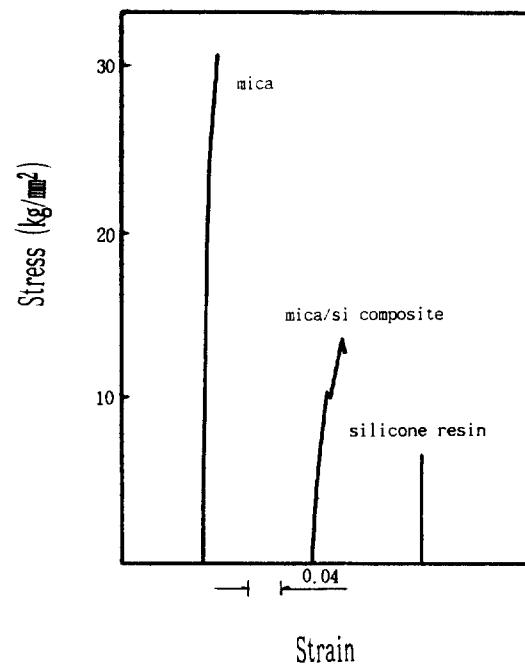


그림 17 마이카, 복합재료, 실리콘 수지의 스트레스-스트레인 관계

Fig. 17 Stress-strain characteristics of mica, composite and silicone resin

[11~13]

그림 16은 0.3% 계면 결합제를 처리한 마이카 페이프의 함량을 80%로 하여 최적 실리콘 경화 조건으로 제작한 마이카 강화 실리콘 복합 재료의 상용 주파와 고주파 하에서의 $\tan\delta$, ϵ_r -온도 특성을 나타내고 있다. $\tan\delta$ 의 값은 매트릭스인 실리콘 수지의 경향을 따르고 ϵ_r 은 4정도로 실리콘 수지보다 큰 것을 알 수 있는데 이는 마이카의 ϵ_r 의 값이 7정도 이므로 마이카의 보강 효과 때문으로 생각된다.

한편 마이카/실리콘 복합 재료의 유전정점 값은 1% 이하이며 시료에 가해지는 온도가 높아 질수록 유전정점은 약간 감소하는 경향을 보이므로 마이카 강화 복합 재료는 고온 유전 특성이 아주 양호한 복합 절연 재료임을 알 수 있다. 500kHz 및 5MHz의 고주파 하에서는 $\tan\delta$ 는 1% 이하의 낮은 안정된 값임을 알 수 있어 마이카 강화 실리콘 복합 재료는 고주파 특성이 아주 양호한 복합 재료라 할 수 있다. 이는 실리콘 및 마이카의 고주파 특성이 아주 우수한 점에 기인된다고 생각된다. [3, 4, 6, 7] ϵ_r 은 3.8~4.4 정도로 큰 변화가 없으므로 주파수에 대한 비유전율의 값은 안정하

다고 할 수 있다.

그림17은 마이카/실리콘 복합 재료의 스트레스-스트레인(stress-strain) 인장 특성을 마이카와 실리콘 수지와 비교하여 나타내고 있다. 스트레인 축은 임의의 시작점에서 인장이 시작한 것으로 2 mm 스트레인의 크기를 나타내었다. 이 복합재료는 1차 항복점으로 보이는 10kg/mm^2 의 점에서 꺽임이 나타나는데 이 점은 인장시 관찰에 의하면 복합 재료 내부 마이카 페이프의 파단점에 상당함을 알 수 있다. 마이카와 실리콘 수지의 1차 항복 점은 각각 31kg/mm^2 , 7kg/mm^2 임을 알 수 있으며, 마이카 강화 실리콘 복합 재료의 기계적 인장 강도는 실리콘 수지의 인장 강도의 2배 정도임을 알 수 있고 이 실험으로 복합 재료에 대한 마이카의 기계적 보강 효과가 크게 나타남을 알 수 있다.

[8, 9, 17~22]

5. 결 론

실리콘 수지와 마이카를 복합하여 제작한 마이카 강화 복합 재료의 유전적 특성에 관한 이상의 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 유전 특성이 가장 양호한 실리콘 수지의 경화 조건은 1차 경화 후 300°C 에서 3시간 열처리 한 시료에서 얻어졌다.
2. 유전적 및 기계적 특성이 가장 양호한 마이카/실리콘 복합 재료는 마이카 함량이 80%이고 마이카 페이프 표면에 0.3wt%의 계면 결합제를 처리한 시료에서 얻을 수 있었다.
3. 마이카 플레이크로 마이카 페이프를 제작하여 필러로 사용하여 제작한 마이카/실리콘 복합 재료의 인장 강도는 실리콘 수지의 약 2배가 된다.
4. 마이카/실리콘 복합 재료는 유전 특성과 고주파 특성이 우수하므로 전기기기의 절연 재료로 적합하다고 생각된다.

본 연구는 1990년도 한국 학술 진흥 재단의 지방대 학술 연구 조성비의 재정지원으로 수행된 것으로 감사의 뜻을 표하는 바이다.

참 고 문 현

- [1] J. Rexer and E. Anderson, "Composite with planar reinforcement," *Polymer Eng. Sci.* Vol. 9, No. 1, 1979.
- [2] J.W. Jhonson, "Matrices and their contribu-

tion to composite properties," *Phil. Trans. Roy. sci. London A294*, pp. 487~494, 1980.

- [3] Eugene G. Rochow, "Silicon and silicones," Springer-verlag, Berlin, 1987.
- [4] R.R. McGregor, "Silicone and their uses," McGraw-Hill Inc. N.Y. 1954.
- [5] E. Pink and J.D. Campbell, "Deformation characteristics of reinforced epoxy resin," *J. Mater. Sci.* Vol. 9, pp. 658~664, 1974.
- [6] K. Kimura and S. Hirabayashi, "Dielectric breakdown of mica/epoxy composite," *JIEE*, Vol. 97, No. 5, pp. 230~236, 1977.
- [7] S.H. Kauffman et al., "The preparation and classification of high aspect ratio mica flake for use in polymer reinforcement," *Powder Tech.* Vol. 9, pp. 125~132, 1974.
- [8] Dalal, M, V, "Studies on electrical, mechanical & thermal behaviour of mica composites," Ph.D. Thesis, Bhopal University, 1980.
- [9] J. Lusis et al., "The effect of flake aspect ratio on the flexural properties of mica reinforced plastics," *Polymer Eng. Sci.*, pp. 13, 1973.
- [10] "Silo Ace," Chiso Co. Technical note, No. 001~84.6 1984.
- [11] B.D. Favis et al., "The interaction of a cationic silane coupling agent with mica," *J. of appl. polym. Sci.* Vol. 28, pp. 1235~1244, 1983.
- [12] P. Pluedmann "Composite Materials," Mechanism of adhesion through Silane Coupling Agents-, pp. 174~216, Academic Press, 1974.
- [13] K. Adachi et al., "Effect of coupling agents treatment on dynamic mechanical properties of glass flakes filled epoxy resin," *Kobunshi* Vol. 44, No. 11, pp. 877~884, 1987.
- [14] A. Wichmann and P. Gruenewald, "Influence of dielectric stress concentration on voltage endurance of epoxy-mica generator insulation," *IEEE*, Vol. EI-12, No. 6, pp. 428~434, 1977.
- [15] H. Yoshida and Y. Inoue, "Influence of mica tape application on insulating characteristics of HV rotating machinery coils," *IEEE Vol. EI-20*, No. 3, pp. 619~622, 1985.

- [16] K. Kadotani et al., "Mechanical and electrical properties of mica flake integrated sheet/epoxy laminates," Composites, October, pp. 260~264, 1981.
- [17] C.H. Park, "Effect of mechanical stresses on the dielectric strength of polymer and composites," Ph. D. Thesis, Kyushu University, 1984.
- [18] C.H. Park, M. Hara and M. Akazaki, "Effect of temperature and voltage on the dielectric breakdown strength for PET and FRP under mechanical stresses," IEEE, Vol. EI-17, pp. 546~553, 1982.
- [19] M. Hara, C.H. Park, T. Kaneko and M. Akazaki, "Dielectric strength of PET and FRP under mechanical stresses at room and cryogenic temperature," 4th Inter. Symp. on High Voltage Eng., Greece, Paper, No. 2304, 1983.
- [20] H. Hara, C.H. Park and M. Akazaki, "Effect of heat treatment and mechanical stress on the dielectric strength of uniaxially drawn PET film," IEEE, Vol. EI-19, No. 4, pp. 273~280, 1984.
- [21] Akemi Futagawa and S. Yamasaki, "Dynamic deformation and strength of stator end winding sudden short circuits," IEEE, Vol. EI-16, pp. 31~36, 1981.
- [22] N. Chand, K.K.S. Gautam, M.V. Dalal, "Mechanical behaviour of mica-glass-epoxy composite insulation tape—an experimental study," BHEL Journal Vol. 12, No. 2, pp. 13~23, 1991.
- [23] 조정수 "물성공학" 정문사, 제5장, 1989.

저자 소개

조정수(曹井守)

1935년 12월 21일생. 1961년 서울대 공대 전기공학과 졸업.
1976년 부산대 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1983~84년 미국 Oregon Univ. 교환 교수. 현재 부산대 공대 전기공학과 교수. 당학회 평의원.



박차수(朴且洙)

1952년 8월 16일생. 1975년 한국 전력입사. 1982년 경남대 공대 전기공학과 졸업. 현재 부산대 산업대학원 전기전자공학과 석사 과정 및 한국전력 부산전력 과장.



박정후(朴正后)

1945년 4월 8일생. 1968년 부산 대 공대 전기공학과 졸업. 1974년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1980~83년 일본 구주대학 대학원 졸업(공박). 현재 부산대 공대 전기공학과 교수.



곽영순(郭永淳)

1928년 12월 12일생. 1956년 서울대 공대 전기공학과 졸업.
1975년 부산대 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1987~88년 당학회 부회장 역임. 현재 부산대 공대 전기공학과 교수. 당학회 평의원.



김준태(金珣泰)

1955년 4월 19일생. 1982년 부산 대 공대 전기기계공학과 졸업.
1984년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사) 및 한국전력입사. 현재 부산대 대학원 전기공학과 박사과정.

