

몰드변압기용 에폭시 수지의 열 열화특성에 관한 연구 A Study on the Thermal Degradation Properties of Epoxy Resin for Cast Resin Transformer

임경범[†] · 남기동* · 김기환 · 박수홍** · 황명환***

Kyung-Bum Lim[†] · Ki-Dong Nam* · Ki-Hwan Kim · Su-Hong Park** · Myung-Hwan Hwang***

한국소방안전협회, *경기지방 중소기업청, **(주)유닉스전자, ***인천대학교 안전공학과
(2008. 4. 7. 접수/2008. 5. 26. 채택)

요 약

본 논문은 몰드변압기용 에폭시수지의 열 열화특성을 고찰하기 위하여, 접촉각, 표면저항률 및 XPS를 측정하였다. 실험결과, 표면에서 재가교를 일으킴에 따라 접촉각은 200°C까지는 증가하다가 250°C에서는 열응축이 발생되어 접촉각이 감소하는 경향을 나타내었다. XPS 분석을 통하여 산소/탄소 피크치를 조사한 결과, 최초 미처리의 시료에서는 탄소에 대한 산소의 피크치가 더 높게 나타났으나, 열처리 후에는 그와 반대되는 경향을 나타내었다. 이러한 탄소피크의 증가는 200°C까지 나타났고 그 이상의 온도에서는 다시 감소하였다. 이것은 200°C까지는 안정된 표면구조를 형성하다가 250°C에서는 급격한 산화가 발생됨으로써 탄소결합이 파괴되었기 때문이다. 이는 급격한 표면활성화에 따른 친수화로 도전로가 쉽게 형성되었기 때문이다.

ABSTRACT

In this paper, we measured a contact angle, surface resistivity and XPS to study the thermal aging characteristics of the epoxy resin for cast resin transformer. As a result of this experiment, we found that the contact angle increases up to 200°C as it causes a re-crosslinking on the surface, but starts decreasing at 250°C as it causes heat condensation. As a result of examining the oxygen/carbon peaks through the XPS analysis, we obtained a higher oxygen peak vs. carbon in the first untreated sample, but it showed the opposite trend after heat treatment. That rise in the carbon peak continued up to 200°C, but decreased again at the temperatures above. That's because it kept forming a stable surface structure up to 200°C but its carbon combination got destroyed due to a rapid oxidization at 250°C. And a conduction path was formed easily with the hydrophile property caused by rapid surface activation.

Keywords : Cast resin transformer, Thermal aging, Surface structure, XPS

1. 서 론

산업화 및 도시화로 인해서 국부적 전력수요의 급격한 증가는 대용량 전력시설을 요하게 되었고 전력설비의 고압화 및 설비의 소형·경량화가 요구되고 있다. 특히 전력공급에 있어 중요한 역할을 하고 있는 주상용 변압기는 화재 및 폭발로 인한 사고 발생시 그 파급 효과가 매우 크게 나타나고 있다.

지금까지 소형 주상용 변압기는 오일을 절연재 및

냉각 매체로 사용하고 있기 때문에 사고 발생시에 2차 재해로 인한 화재 및 폭발의 위험이 내재되어 있고 또한 오일의 노화로 인한 위험성의 증가로 이에 대한 대책이 시급한 실정이다.

이에 반해, 몰드변압기는 건식변압기의 특징을 갖추고 있으며, 에폭시로 코일을 몰딩함으로써 외부로부터의 흡습에 의한 절연성능이 억제되고 기계적 충격 및 진동에 강하여 내진성이 높고, 절연유의 열화로 인한 보수가 불필요하고 관리유지가 편리하다. 또한 난연성이 우수하고 에폭시수지를 사용함으로써 화재사고의 위험이 경감되는 장점을 갖고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 이러한

[†]E-mail: kblim@kfsa.or.kr

몰드변압기는 몰딩 후에 권선부에서의 발열에 대한 효과적인 냉각방안이 마련되지 않는다면 그 효율을 기대하기는 어려운 실정이다. 권선부 발열에 따른 에폭시 수지의 열화와 열팽창으로 인한 내부 균열 및 절연성의 저하가 문제점으로 대두되고 있으며, 이에 대한 연구는 아직도 미흡한 실정이다.^{4,6)} 따라서 본 연구에서는 몰드변압기의 장기사용에 따른 성능 및 신뢰성 검토와 사고의 위험성 저감을 목적으로 몰드변압기용 에폭시수지의 열에 의한 건식열화 특성을 분석하여 기기의 수명관리 및 열에 의한 열화 특성을 파악하는데 기초자료를 제공할 목적으로 수행되었다.

2. 실험

2.1 시료제작

본 연구에 사용된 시료제작에서, 에폭시수지는 고온경화용 주형 수지로 비스페놀-A형(Ciba Geigy: CY 205) 수지를 사용하였고 경화제로는 산무수물계(Ciba Geigy: HY 905)를 사용하였다. 또한 경화물의 충격강도와 인장강도를 개선시키기 위해서 가소제(Ciba Geigy: DY 062)를 첨가하여 열처리를 위한 시료의 제작은 직경 100 mm, 두께 2 mm로 일정하게 제작하였다.⁷⁾

시료의 경화처리는 각각의 조성비로 배합된 혼합물

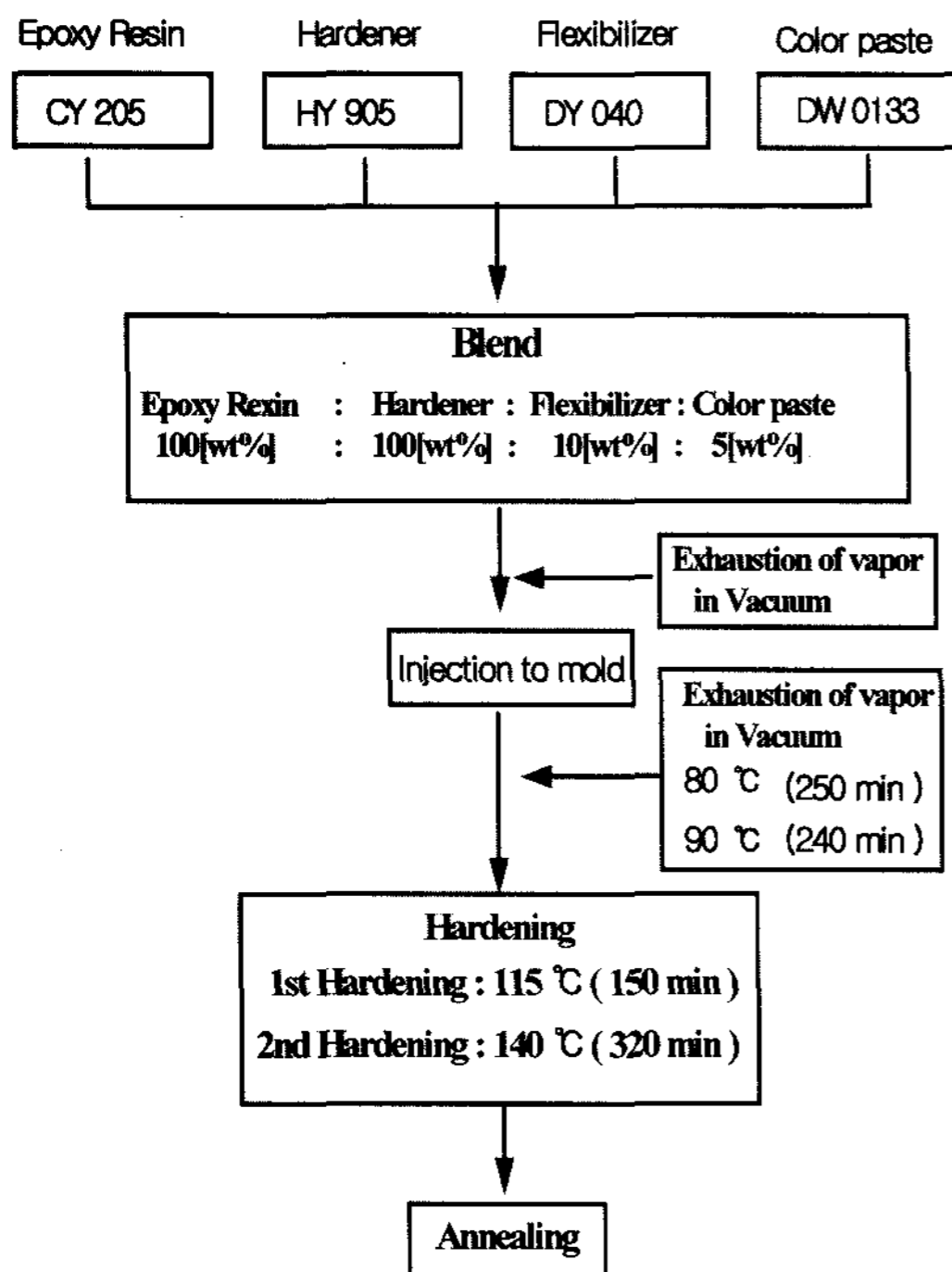


Figure 1. The diagram of sample manufacture process.

을 교반장치로 10분간 교반한 후 80°C에서 250분, 90°C에서 240분 진공 탈포시켜 미소기포를 제거하였으며 90°C에서 미리 예열된 주형에 주입한 후 115°C에서 150분 1차 경화시켰고, 열적 안정도의 상승을 위하여 140°C에서 320분 2차 경화시켰다. 경화시킨 후에는 시료 내부의 열응력을 줄이기 위하여 서냉시켜 제작하였다. 시료 제작 과정은 Figure 1에 나타낸다.

2.2 시험방법

몰드변압기용 에폭시수지의 열화특성을 조사하기 위하여 일정한 가스분위기(공기), 일정압력(상압)하에서 처리온도를 각각 100°C, 150°C, 200°C, 250°C로 변화시키면서 처리시간을 30시간으로 일정하게 처리한 후 특성변화를 분석하였다.

열화정도에 따른 특성 분석으로 질량변화량(전자저울, Sartorius, 10⁻⁴ g)과 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 시료표면에 탈이온 증류수 5 µl를 Sessile Drop 형태로 시료표면에 적하시켜 Contact Angle Meter를 통해 10회 반복 측정하여 평균값으로 나타내었다.⁸⁾ 또한 열처리에 따른 전기적 특성변화를 측정하기 위하여 JIS. K-6911규정에 의해 원형의 마스크를 제작하여 Al으로 진공증착한 후 3단자 전극을 형성하여 준비된 시료를 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley. Co)를 이용하여 직류전압 500 V를 인가하여 30분이 경과된 후 누설전류값을 측정하여 표면저항률을 구하였다. 열화에 따른 표면의 화학적 구조변화를 분석하기 위하여 X-선 광전자분광법(XPS, ESCA PHI Model 5600 Multitechnique system, ULVAC-PHI, Inc.)을 이용하였다. X선 source로는 Mg-K_α(1253.6 eV)선을 이용하고, X선 출력은 400 W(15 kV-27 mA), 진공도는 10⁻¹⁰ Torr 이하에서 시료의 표면 분자구조를 분석하였다. 시료가 고분자 절연체인 관계로 측정시 표면이 정전하로 대전되어 약 4 eV 정도의 binding energy의 상승 이동이 발생하였다. 이를 탄소 C_{1s} 피크 및 산소 O_{1s} 피크의 관측으로 에너지 scale을 보정하였다. 또한, X-ray원의 시료 입사각도는 45°로 설정하였다.^{9,10)}

3. 결과 및 고찰

3.1 질량 및 표면형상

열처리에 따른 시료의 질량변화를 Figure 2에 나타낸다. 처리온도가 증가함에 따라 선형적인 감소를 보이다가 250°C 이상의 처리에서는 급격한 중량손실을 보이고 있다. 이러한 결과는 열 열화의 진행이 극표면에서 집중적으로 발생하는 국부적인 반응이 아닌, 극

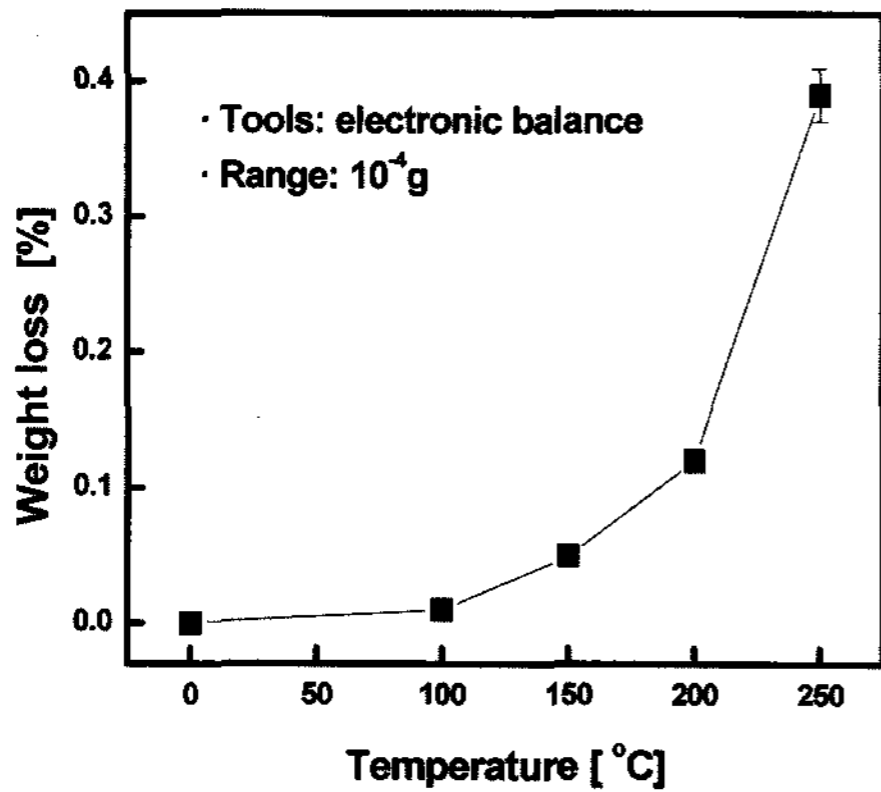


Figure 2. Weight loss according to the thermal treatment.

표면 뿐만 아니라 시료 내부에서도 연쇄적으로 발생하는 전반적인 저분자화 및 재가교의 결과에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 내부로 지속적인 열에너지의 전달에 의해 열응축이 발생하고, 계면에서 급격한 결합 파괴 및 저분자화의 결과로 인하여, 결국 200°C를 기점으로 그 이상의 온도에서는 급격한 열화가 진행됨을 나타내고 있다. 지속적인 열처리로 인하여 250°C 이상의 온도에서는 과도한 열에너지로 인하여 결합쇄의 절단 및 크랙의 진전으로 급격한 질량 감소를 보이는 것

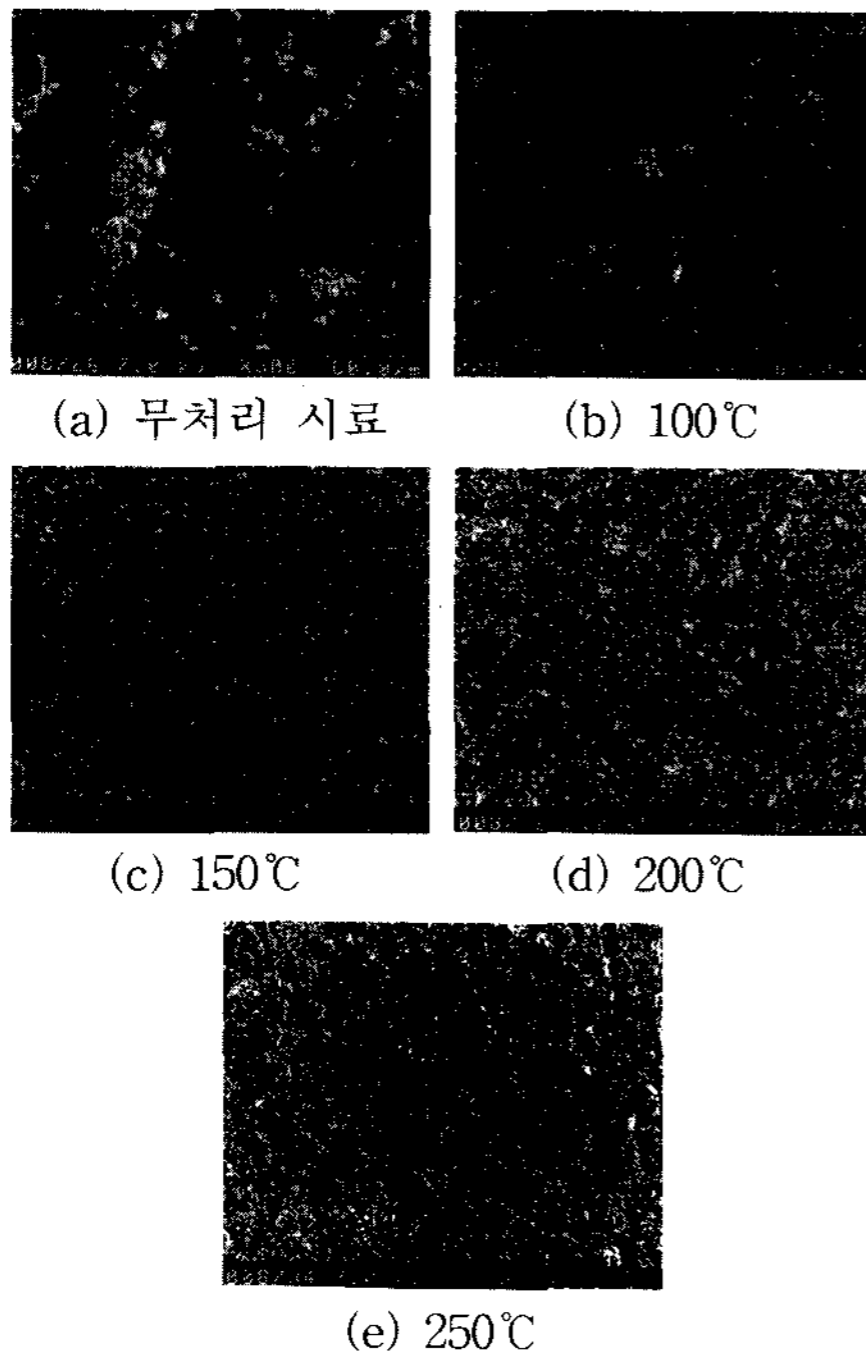


Figure 3. SEM photographs of the samples.

으로 생각된다.

또한 Figure 3에 열 열화시킨 시료 표면의 SEM 사진에 의한 표면 형상을 분석한 결과를 나타낸다. 처리 온도가 증가함에 따라 시료 표면에 가소제의 노출이 증가함을 확인하였다. 표면 탈색은 약 200°C부터 나타났으며 이는 열 열화시 강한 열에너지로 인해 표면의 산화가 급속히 진전되었기 때문으로 판단된다. 열 열화의 진행으로 가소제에 포함되어 있는 휘발성 성분의 제거 및 표면에서 산화반응의 진전으로 표면에 크랙이 형성되어 미처리 시료의 표면에 비하여 점차 열화온도가 증가함에 따라 표면 거칠기가 증가됨을 알 수 있다.

3.2 접촉각 특성

Figure 4는 열처리에 따른 시편의 접촉각 변화를 나타낸다. 미처리된 시편에서 68.3° 정도를 나타내던 접촉각이 200°C에서는 79.8°로 증가하였으며 그 이상의 처리 온도에서는 점차 감소하여 250°C 처리에서는 62°로 크게 감소하였다. 이는 중합반응 과정에서 형성된 3차원 망목구조의 시료가 강한 열에너지에 노출됨으로서 시료 내에 잔존하던 극성 저분자 물질과 친수적 성향의 경화제 및 콜로이드 상의 미세입자가 증발하고, 표면 및 하부표면에서 라멜라상의 도메인이 열적 여기로 미반응 물질과 재가교를 일으킴에 따라 발생하는 표면 자유에너지의 저하에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 250°C에서 처리된 시료의 접촉각이 감소하는 것은 200°C까지는 미반응 물질의 열적여기를 통해 재가교 및 표면에너지의 저하를 야기하던 열에너지가 온도가 더욱 상승하면서 과도한 에너지 주입으로 반전된 효과로 판단된다. 이로 인하여 망목상 구조가 열운동을 시작하여 분자쇄의 절단 및 파괴된 지점에서 극성기의

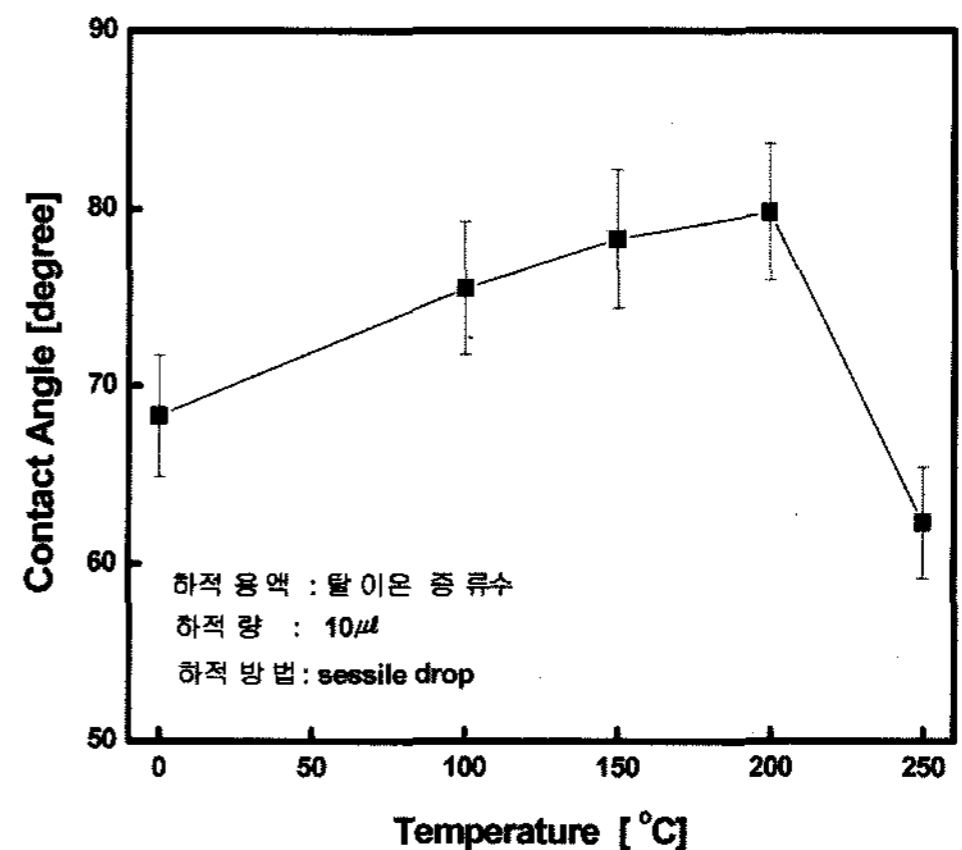


Figure 4. Contact Angles according to the degradation temperature.

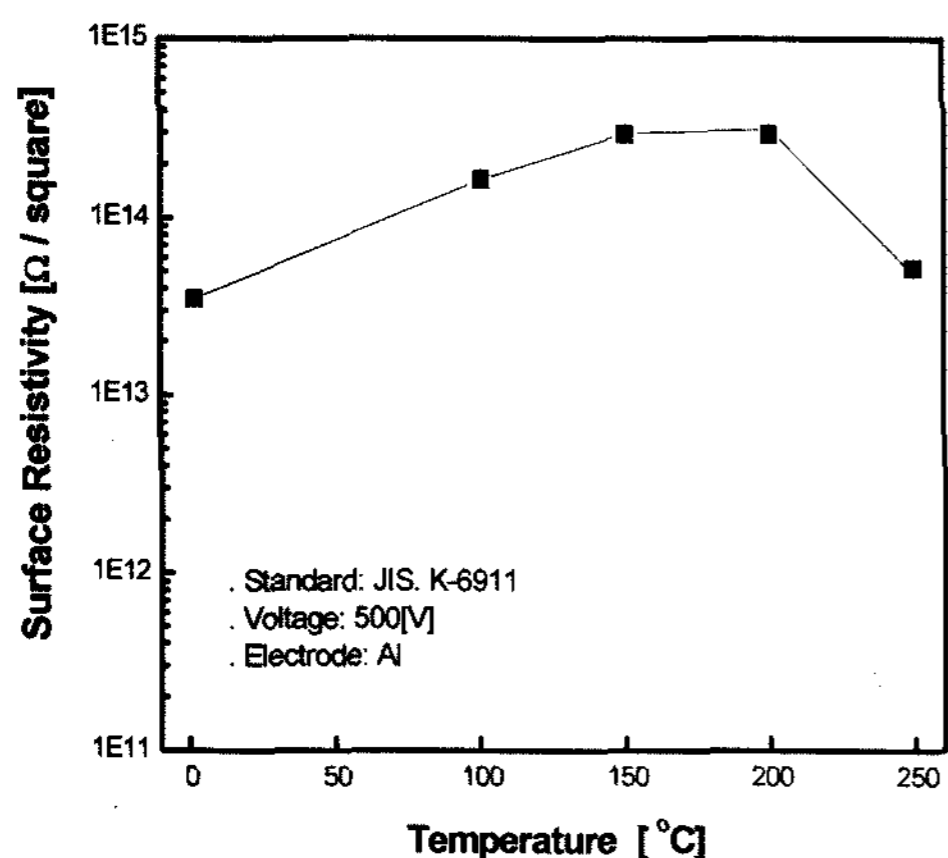


Figure 5. Surface resistivity according to the thermal degradation temperature.

발생이 빠르게 진행된 결과로 볼 수 있다. 즉, 열적 환경의 노출에 따른 시료의 표면열화는 한계온도까지는 오히려 소수적 특성의 증가를 보이며 표면활성화가 지연되는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.¹¹⁾

3.3 표면저항률 특성

Figure 5는 열 열화에 따른 시료의 표면저항률을 나타낸 것이다. 표면저항률은 열처리 온도가 증가함에 따라 200°C까지는 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 접촉각 측정 결과에서 나타난 경향과 유사한 결과를 보이고 있다.

열처리전 시료는 표면저항률이 약 $2.175 \times 10^{13} \Omega/\text{square}$ 정도의 값을 나타내었으나 열처리 온도를 증가시킨 200°C 시료에서는 약 $3.15 \times 10^{14} \Omega/\text{square}$ 정도로 증가하고 그 이상의 온도에서는 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 일정 온도까지는 표면에서 미반응 물질의 증발과 저분자물질의 재가교로 인하여 표면활성화가 지연되며 표면저항률이 증가함을 나타낸다. 즉 열 열화로 인해서 표면의 절연특성은 초기보다 증가함을 알 수 있으나 그 이상의 온도에서는 분자간 결합쇄의 파괴로 오히려 표면활성화가 증가하여 표면저항률이 감소하는 표면절연특성의 저하를 나타내고 있다.

3.4 XSP 분석

열처리로 인한 시료 표면의 화학적 구조를 분석하기 위하여 XPS 측정을 수행하였다. 전술한 열처리에 따른 접촉각 특성변화는 근본적으로 표면 분자구조의 변화로부터 기인된 것으로, XPS를 통한 수십 nm이하의 극표면 화학구조의 분석을 통해 보다 정확한 열화특성을 살펴보았다. XPS는 산소 1S(O_{1s})와 탄소 1S(C_{1s})의

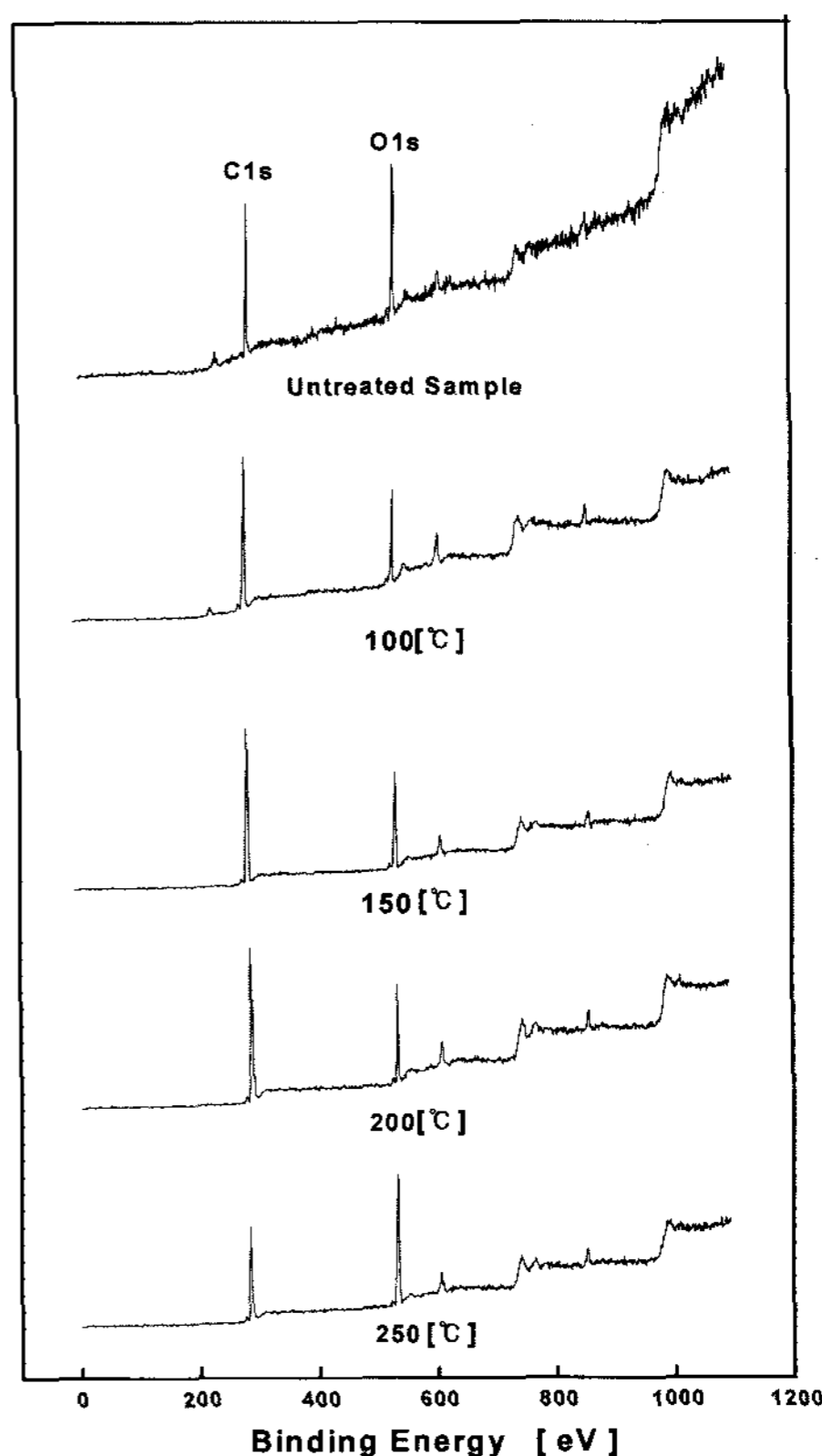


Figure 6. C_{1s} and O_{1s} peaks of samples.

광이온화(photoionization)로부터 각각 531.0 eV와 248.5 eV에서 피크를 기준으로 관측되었다.

고온의 열노출에 따른 에폭시 표면의 화학변화는 접촉각 변화에서도 관찰되었듯이 소수화가 진행되는 것을 알 수 있었다. Figure 6은 열화에 따른 시료의 XPS 분석을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, 최초 미처리 시료에서는 탄소에 대한 산소의 피크치가 더 높게 나타났다으나, 열처리가 진행되면서 처리온도에 따라 상반되는 반대되는 경향을 나타내었다. 즉, 200°C까지는 탄소피크가 증가하는 경향을 나타내고 있으나 그 이상의 온도에서는 다시 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 측쇄상 산소기의 분해에 따른 표면 이동성의 감소 및 주쇄상 탄소 단일 결합이 측쇄의 이탈로 인하여 불포화 이중결합을 형성하며 더욱 안정된 표면분자구조를 형성하는 과정으로, 초기 열 노출로부터 200°C까지는 이러한 경향이 지속됨을 알 수 있었다. 그러나 250°C에서 처리된 시료의 표면은 주쇄 자체의 결합의 절단 및 파괴로 급격한 산화가 발생됨을 알 수 있었고 탄소결합을 파괴하여 다량의 산소기 및 라디칼이 발생됨을 확인하였다.^{12,13)}

4. 결 론

몰드변압기용 에폭시 수지의 열처리에 따른 표면에서의 열화특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 몰드변압기용 에폭시 수지를 열 열화시켰을 때 질량변화는 200°C까지는 선형적으로 감소를 보이며 그 이상의 온도에서는 급격한 감소를 보인다.

(2) SEM 사진을 통하여 열처리 온도에 따라 미세 저분자의 증발로 인하여 표면에는 최종적으로 증발하지 못한 잔여물만 남게 되어 표면의 거칠기가 증가됨을 알 수 있었다.

(3) 열처리전의 초기 접촉각은 68.3°로 약간의 소수적 성질을 나타내었으나 열처리 온도가 증가함에 따라 200°C에서는 약 79.8°까지 증가되었고 그 이상에서는 급격히 감소하였다.

(4) XPS를 통하여 탄소/산소의 피크치 변화를 조사한 결과, 미처리 시료에서는 산소의 피크치가 높게 나타났으나 200°C까지는 탄소의 피크치가 더 높게 나타났고 이후에는 급격히 산소 피크치가 증가하였다.

감사의 글

본 연구의 일부는 2007년도 인천대학교 교내학술연구비지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. 金博允, “에폭시 樹脂”, 大光書林, pp.1-3(1995).
2. Clayton A. May, “Epoxy Resins Chemistry and Technology”, Marcel Dekker, Inc.(1988).
3. 이수경, 신호섭, “변전실용 몰드변압기의 난연성과 NAF S-III 소화제에 관한 연구”, 한국화재소방학회, Vol.15, No.4, pp.78-85(2001).
4. W. Yasuo, T. Takeshi, H. Takashi and H. Takashi, “Development of Outdoor Epoxy Resin Molded Apparatus for Distribution Systems”, IEEE Transaction on Power Delivery, Vol.5, No.1, pp.204-211 (1990).
5. 김준현, “몰드 변압기”, 전기학회지, Vol.32, No.1, pp.19-26(1983).
6. L.W. Pierce, “An Investigation of the Temperature Distribution in Cast-Resin Transformer Windings”, IEEE Transactions on Power Delivery, Vol.7, No.2, April, pp.920-926(1992).
7. B. Ellis, “The Kinetics of Cure and Network Formation-Chemistry and Technology of Epoxy Resin”, Bryan Ellis Edit, Blackie Academic & Professional, pp.77-113(1993).
8. G. Fabio, M. Marco and O. Ernesto, “Polymer Surfaces : From Physics to Technology”, John Wiley & Sons Ltd., pp.161-199(1994).
9. J.C. Riviere and S. Myhra, “Handbook of Surface and Interface Analysis : Methods for Problem-Solving”, Marcel Dekker Inc., pp.57-91, 159-208 (1998).
10. J.C. Vickerman, “Surface Analysis - The Principal Techniques”, John Wiley & Sons Ltd., pp.43-98 (1997).
11. K. Matsushita, N. Suzuki, S. Okuyama and K. Okuyama, “Hydrophobicity of a Hydrochloric-treated GaAs Surface Analyzed by Contact Angle Measurement”, J. Electrochem. Soc., Vol.145, No.4. pp.1381-1384(1998).
12. 石田政義, 岡本達希, “XLPE絶縁體の熱履歴による高次構造と絶縁破壊強度の變化”, 日本電氣學會論文誌, Vol.112-A, No.11, pp.922-930(1992).
13. 山北降征, “高分子球晶と電氣劣化”, 日本靜電氣學會誌, Vol.15, No.5, pp.363-368(1991).