

나노 실리카 충전함량 변화에 따른 EMNC의 특성 연구 (2) -기계적, 전기적 특성 중심으로-

박재준^{1,a}

¹ 중부대학교 전기전자공학과

Properties of EMNC According to Addition Contents Variation for Nanosilica (2) For Mechanical, Electrical Properties

Jae-Jun Park^{1,a}

¹ Department of Electrical Electronic Engineering, Joongbu University, Geumsan 312-702, Korea

(Received August 28, 2012; Revised September 28, 2012; Accepted October 4, 2012)

Abstract: In order to develop electrical insulation materials, epoxy-nanosilica-microsilica mixture composites (ENMC) was synthesized, and mechanical properties such as their tensile and flexural strength, and AC insulation breakdown strength were investigated. Properties of mechanical strength and AC insulation breakdown strength are analyzed as scale and shape parameter with respect to weibull plot. Their tensile and flexural strength, AC insulation breakdown strength were compared original epoxy or EMC to ENMC. The 4 phr nano-silica addition and the 65 wt% micron-silica mixture composite (ENMC) was found to have the highest tensile and flexural strength. In the tensile strength was improved 29%, and flexural strength was improved 60.9% higher than those of the original epoxy. In the insulation breakdown strength, ENMC_4 phr was improved 17% and ENMC_5 phr was improved 15.8% higher than those of the EMC.

Keywords: Nano silica, Epoxy resin, Insulation breakdown strength, Tensile strength, Flexural strength, Epoxy-nanosilica-microsilica mixture composites (ENMC)

1. 서 론

여러 가지 종류의 무기물 충전제 가령 silica (SiO₂) [1], alumina (Al₂O₃) [2], mica [3], aluminum nitride (AlN) [4], titanium dioxide (TiO₂) [5] 등을 절연재료 이용하기 위하여 고전적 고분자 콤포지트에 사용되어져왔다. 고분자에 초미립자가 보강된 콤포지트는 자동차, 우주항공, 전기 그리고 낮은 비중과 높은 마모성

뿐만 아니라 독특한 기계적, 열적 특성을 가짐으로 인하여 다른 많은 산업에 혁신적인 산업재료로 개발되어지고 있다 [6,7].

에폭시 수지는 고체 절연스위치기어 (solid insulated switchgear, SIS), 가스 절연스위치기어 (gas insulated switchgear, GIS), 몰드변압기 등, 중전기에 필수 불가결한 재료이다. 예로써 SIS는 주요한 회로를 몰드하기 위해 그리고 GIS는 GIS 탱크 내에 내부 도체의 지지를 위한 많은 절연 spacer에 에폭시 주물을 요구

a. Corresponding author; jjpark@joongbu.ac.kr

하고 있다 [8-10]. 또한 많은 충전기들이 사용하는 환경이 40~60℃에서 운전이 이루어지고 있어, 외부 환경에서도 여러 가지 열 사이클에 노출되어 있다 [11]. 그런 이유로 에폭시수지는 일반적으로 알루미늄 또는 동도체와 같이 낮은 열팽창을 얻기 위하여 마이크로 크기의 충전제 (filler) 즉, SiO₂, Al₂O₃와 같이 많은 무기물의 양을 충전시켜 충전기기의 절연으로 사용하여 왔다 [9,12]. 또한 낮은 열팽창 계수를 갖는 고밀도 전자패킹 산업에도 많은 주된 관심이 되어지고 있다 [13]. 우리의 지난 연구 [14,15]도 에폭시수지에 전기적 절연성이 우수한 소량의 층상 실리케이트 나노 입자를 첨가하여 분산시키는 기법을 개발하였다. 그러나 에폭시수지에 층상실리케이트 나노 입자만을 분산시켜 제조된 에폭시 나노 콤포지트는 열팽창 계수 그리고 기계적 강도 특성만으로는 새로운 에폭시절연 소재의 개발이 불가능하였다. 그런 이유로 열적 특성, 기계적 특성 그리고 전기적 절연특성이 우수한 콤포지트로서 각광을 받고 있는 나노 입자-마이크로 입자가 혼합된 콤포지트 개발에 힘을 얻고 있다. 그와 같은 최근의 연구들 가령 alumina nanoparticles [16], CNT (carbon nanotubes) [17], nanosilica [18], nanoclays [12,19,15], nanotitania [20]을 혼합한 콤포지트 개발이 연구되고 있다.

본 연구에서는 충전기기 신 절연소재 개발을 위하여 에폭시 수지에 표면 처리된 fumed 실리카 나노 입자의 첨가량 증가에 따른 나노 실리카-마이크로 실리카 혼합 콤포지트 (ENMC)의 열적 특성을 중심으로 연구하였다 [21]. 지금의 연구에서는 기계적 특성인 인장강도, 굴곡강도 특성을 연구하였으며 그리고 전기적 특성으로 교류 절연파괴 강도에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

상업적인 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A)타입 에폭시 수지, YD-128 (Kukdo Chem. Co.) 이 사용되어졌다. 그 수지의 그램 당 량 (equivalent weight)은 184~190이고, 점도는 25℃에서 11,500~13,500 cps이다. 경화제는 상품명으로 HN-2200 (Hitachi Chem. Co.)인 Me-THPA (3- or 4-methyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride)이 사용

되었다. 그것은 충전기기 분야에 광범위하게 사용되어진 것이다. 경화 촉진제로서, BDMA (benzyl-dimethyl amine, Kukdo Chem. Co.)가 사용되었다. 실리카 입자는 두 가지가 사용되었다. 하나는 Nanostructure & Amorphous Materials 사의 평균 입자 크기가 10 nm 인 fumed silica제품이고, 다른 하나는 Sibelco Asia 사의 상품명 CA0020으로 평균 입자 크기가 2 μm인 제품이다. 이들은 사용하기 전에 80℃의 진공 오븐에서 24시간 건조 후에 사용하였다.

2.2 나노 입자의 표면 처리

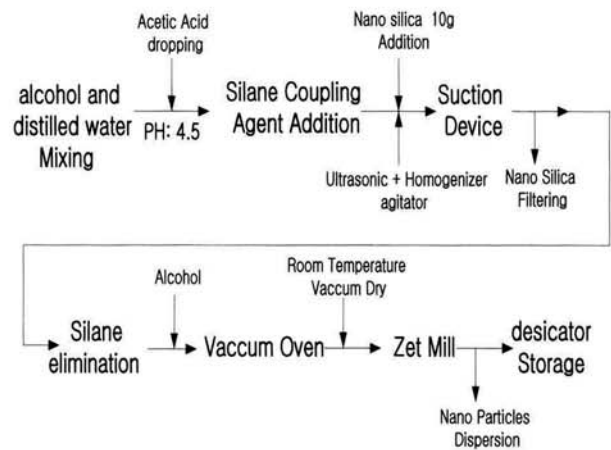


Fig. 1. Surface treatment process of fumed nanosilica.

그림 1에서 fumed 실리카 나노 입자를 표면 처리하는 과정을 나타내었다. 알코올 (에탄올 또는 메탄올) 50 g에 증류수 (고순도) 50 g을 1:1로 혼합한 후, 교반기 (마그네틱바)에서 교반을 실시하였다. 교반 중 pH측정기 센서를 담근 상태에서 초산 (acetic acid)를 소량 떨어뜨려 pH= 4.5 정도로 맞추었다. Silane coupling agent는 3종류를 적용하여 실험하였다. 즉, 아민계 gamma - aminopropyltri - ethoxysilane과 gamma - aminopropyltri - methoxysilane 그리고 에폭시계 gamma-glycidoxypropyltri-methoxysilane을 사용하였다. 실란을 첨가하여 용해시킨 용액에 fumed silica 10 g을 혼합 후 초음파 (ultrasonic processor: 20 kHz)와 Homogenizer ((T25 digital ULTRA-TURRAX, ICA))와 함께 강력한 교반을 실시하였다. 흡습장치 (suction device)에 의해 실란 처리된 나노 실리카를 필터용지로 여과하였다. 알코올로 3회 정도 수세하여 미반응 실란을 제거하였다. 진공 오븐에 넣고 실온에

서 진공 건조하였다. 건식 분산을 위하여 zet mill을 이용하여 나노 입자를 분산시켰다. 그 후 데시케이터에서 진공 보관하여 사용하였다.

2.3 에폭시-나노 실리카-마이크로 실리카 혼합 콤포지트 제조

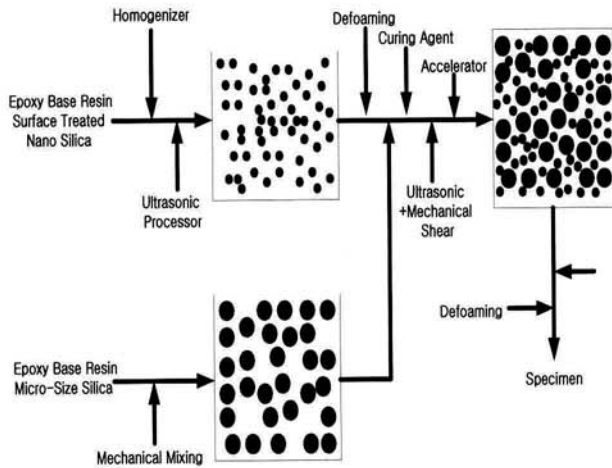


Fig. 2. Preparation procedure of ENMC.

그림 2에서 에폭시수지에 나노 실리카와 마이크로 실리카 혼합된 콤포지트의 제조과정 과정을 나타내었다. 에폭시수지에 마이크로 실리카를 혼합하여 제조된 시편을 마이크로 콤포지트 (EMC)라 명명하였고, 에폭시수지에 나노 실리카-마이크로 실리카를 혼합한 콤포지트를 ENMC라 부른다. EMC의 경우 충전 함량을 25, 55, 60, 65 wt%를 충전하여 제조하였고, ENMC의 경우 마이크로 실리카의 충전 함량 65 wt%와 표면 처리된 나노 실리카 첨가량 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 phr (part per one hundred epoxy resin: 에폭시 100 g 당 함량)를 첨가하여 제조하였다. 에폭시수지에 나노 입자를 넣고 homogenizer를 사용하여 5,000 rpm으로 10분 간 혼합 후, 마이크로 실리카를 65 wt% 충전 시 초음파 분쇄기 (VC 505, Sonics & Materials Inc.)와 2마력 기계식 교반기와 조합하여 혼합하였다. 그 후 경화제 80 phr과 촉매 0.9 phr을 넣고 10분 간 유지하였다. 이 혼합물을 몰드에 주입하고, 진공 오븐에서 기포를 제거한 후 120℃에서 2시간 1차 경화, 2차 경화 150℃에서 24시간 후경화 후 시편으로 사용하였다.

2.4 측정

인장과 굴곡 강도 측정은 universal testing machine (SHM-C-500, Shamhan Tech, Korea)에 의해 이루어졌다. 인장 측정시편은 JIS B7502의 권고 하에서 그리고 온도 23℃, 50% 상대 습도에서 crosshead speed가 10 mm/min의 속도로 측정되었다. 굴곡 측정시편은 JIS B7507 권고 하에서 70×10×4 mm 크기로 제조되었다. Span length는 50 mm 그리고 crosshead 속도는 인장 실험과 동일하게 10 mm/min로 같은 온도 및 습도 하에서 이루어졌다. 교류절연파괴 측정은 구대구 전극배열에서 실행되어졌다 [14]. 전극의 지름은 7.40 mm stainless steel 구 전극으로 되어있으며, 전극 간 거리는 0.25 mm로 하였다. 시편이 절연유에 잠긴 상태로 AC endurance voltage tester (Haefely, Germany) 장치로 1 kV/s 승압속도로 절연파괴가 일어날 때까지 인가되었다. 인장 강도, 굴곡강도 그리고 절연파괴 강도는 와이블 통계분석에 의하여 추정되었다 [26,28,29].

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 특성

3.1.1 인장 강도

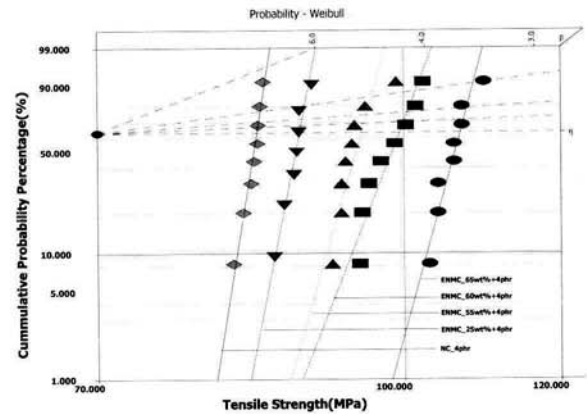


Fig. 3. Weibull plot for tensile strength of ENMC according to micro silica filled contents variation.

그림 3에서는 에폭시수지에 표면 처리된 fumed 나노 실리카 (4 phr)를 분산시킨 콤포지트에 평균입경 2 μm 실리카의 충전함량 (25, 55, 60, 65 wt%)에 따른, 에폭시 나노 실리카 그리고 마이크로 실리카를 혼합한 콤포지트 (ENMC)의 인장 강도에 대한 통계 처리를 Weibull plot으로 나타내었다. 와이블 특성의

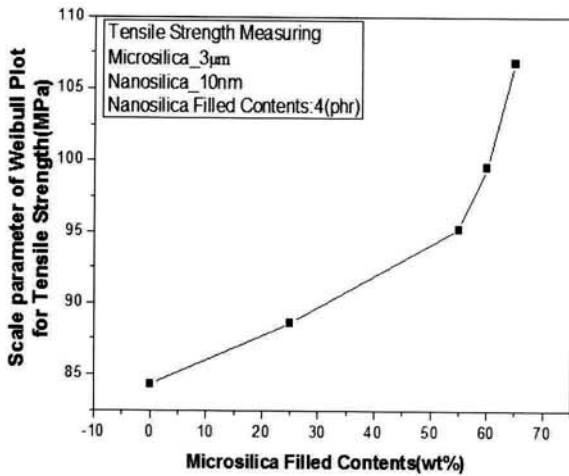


Fig. 4. Properties value of Weibull plot for Fig 3.

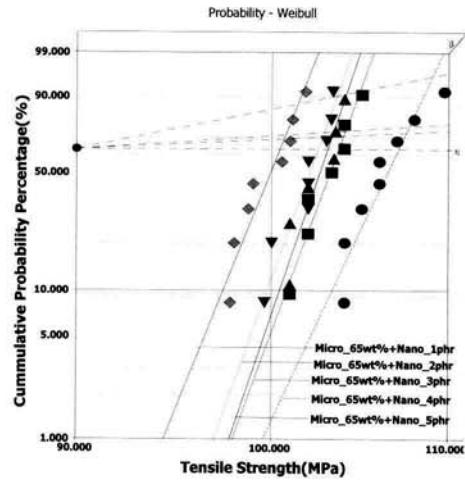


Fig. 5. Weibull plot for tensile strength of ENMC according to nano silica filled contents variation.

형상파라미터는 fitted line인 기울기 값으로 기울기가 크면 좁은 범위 내에서 측정된 인장 강도 값이 균질한 특성을 갖고 있음을 의미한 것이다. 또한 스케일 파라미터는 누적확률 퍼센트가 63.2%일 때의 값을 의미한 것이다. 값이 크면 인장 강도가 좋은 특성을 갖고 있음을 의미한 것이다. 그림 3에서 에폭시수지에 나노 실리카 입자를 충전 분산된 상태에서 마이크로 실리카의 충전 함량을 증가시킬 때 인장 강도가 증가 되는 결과를 얻었다. 나노 실리카의 인장 강도는 약 85 MPa이었다. 그러나 ENMC에 마이크로 실리카 65 wt% 충전 시 스케일 파라미터는 107 MPa로서 원형에 비하여 약 29% 향상된 결과를 얻었다. 형상파라미터의 결과도 매우 좁은 범위의 결과로서 균질한 파단 강도의 특성 결과를 얻게 되었다.

그림 4에서는 그림 3의 와이블 플롯된 스케일 파라미터 (누적 확률: 63.2%)의 결과를 나타낸 것이다. 마이크로 실리카의 충전 함량 변화에 대한 인장 강도가 증가하고 있는 결과를 보이고 있다.

그림 5에서는 에폭시 수지에 마이크로 실리카 65 wt% 충전된 상태에 표면 처리된 나노 실리카 1, 2, 3, 4, 5 phr로서 첨가량을 증가시켜 분산시킨 ENMC의 인장 강도 특성을 나타내었다. 나노 실리카 첨가량이 4 phr 정도에 이르기까지 인장 강도는 증가하였다. 그러나 5 phr로 더욱 증가하였을 때, 오히려 급격하게 감소하는 특성을 보이고 있다. 그림 6에서는 그림 5에 대한 와이블 플롯된 특성 값으로 스케일 파라미터의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 뚜렷하게 4 phr 이상에서 급격하게 감소하는 것을 나타내었다.

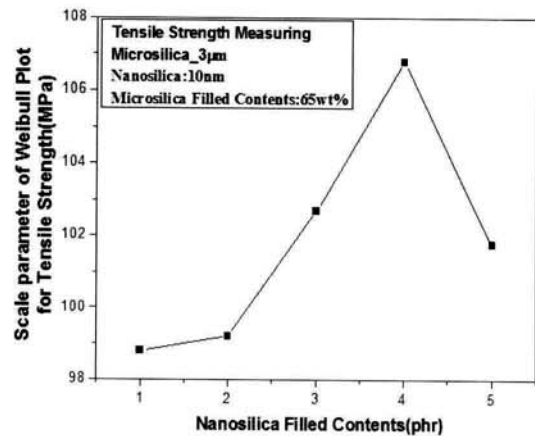


Fig. 6. Properties value of Weibull plot for Fig 5.

이상의 인장 강도에 대한 결과를 분석하여 볼 때, 마이크로 실리카 65 wt% 충전 시 나노 입자의 첨가량 4 phr까지는 증가하는 결과를 그 이후 5 phr의 경우 급격하게 감소하는 이유는 표면처리가 이루어졌지만 나노 입자의 표면적이 대단히 크기 때문에 일정한 양의 에폭시수지에 과도한 첨가로 인한 입자의 응집현상이 크게 이루어진 결과로서, 응집된 부분이 인장 강도의 약점으로 작용되어, 파단 개시로 작용한 결과로 사료된다. 그런 이유로 크게 감소하는 결과를 가져온 것이다. 또한 첨가량이 증가할 때 인장 강도의 증가는 나노와 마이크로 실리카의 혼합에 의하여 분산시킨 결과 기계적 인장 강도의 향상은 실리카 표면의 수산기와 에폭시 경화반응 시 발생된 수소결합

의 형성으로 계면특성 향상된 결과로 보여진다.

Rong MZ [22] 등의 연구자들은 nanoclay를 PA66/PP 콤포지트에 첨가시킨 결과 인장 강도의 증가를 보고하고 있다. 이는 nanoclay 표면과 코어의 분산, nanoclay와 고분자와 상호관계, nanoclay와 PP의 상호작용 그리고 nanoclay와 충전제-충진제의 상호작용에 의존하고 있음을 보고하였다. 또한 B. Suresha는 PA66/PP에 nanoclay와 SCF (short carbon fiber)를 혼합한 콤포지트의 인장 강도 측정에서 nanoclay와 SCF의 균질분산과 그들 사이의 상호작용으로 인하여 인장 강도의 증가를 보고하고 있다. 최대의 기계적 특성은 호환자로서 SCF (10 wt%)와 nanoclay (2 wt%)의 혼합이 최적의 특성을 나타내었다. 이는 PA66/PP중에 SCF에 nanoclay의 첨가에 기인하여 고분자와 충전제 (SCF) 사이 계면거리를 감소시킨 결과에 기인된다. 또한 nanoclay 입자들이 PA66/PP에 충전된 SCF에 형성된 크랙에 대하여 장애물로 작용되어, 크랙의 경로를 막은 결과로서 인장 강도가 향상된 것이다. Farzana Hussain [24]는 인장 강도의 감소는 고분자 내 클레이의 불완전한 박리로 인한 보이드 문제에 관하여 보고하였으며 또한 나노 입자의 응집과 미소 보이드 제거는 인장 강도를 향상시키기 위한 중요한 문제로서 계면에 부착되지 않은 결합수를 줄이는 것이다. 입자의 응집은 재료에서 약점으로 되어지고 비록 응집이 재료의 강도를 감소시키는 중요한 요인이 되어진다 [25].

3.1.2 굴곡 강도

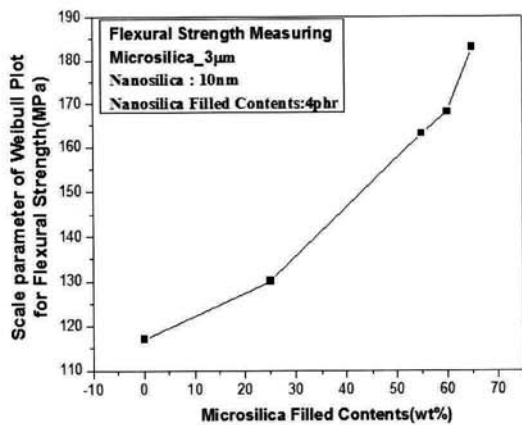


Fig. 7. Properties value of Weibull plot for flexural strength of ENMC according to micro silica filled contents variation.

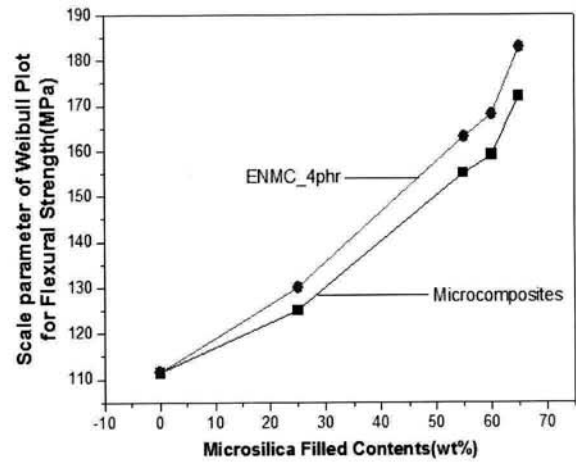


Fig. 8. Comparison of flexural strength in ENMC and EMC.

그림 7에서는 fumed 실리카 첨가량 4 phr를 분산시킨 상태에 마이크로 실리카의 충전함량 변화 (25~65 wt%)에 대한 굴곡강도의 특성을 와이블플롯의 스케일파라미터 (누적확률 63.2%)의 결과를 나타낸 것이다. 순수한 나노 콤포지트에 비하여 ENMC_65 wt%의 경우 증가하는 결과이다. 나노 콤포지트의 굴곡강도는 117 MPa 정도이며, ENMC (마이크로 실리카 충전함량: 25, 55, 60, 65 wt%)의 결과 130, 163, 168, 182 MPa로서 증가하는 결과를 얻었다. 실리카 첨가량 4 phr에 비하여 ENMC 65 wt%의 경우 약 71.3 MPa (60.9%) 향상을 가져왔다.

그림 7에서는 나노 실리카 첨가량 4 phr를 일정하게 하고 마이크로 실리카 입자의 충전함량을 증가 (25, 55, 60, 65 wt%) 시킬 때 EMC와 ENMC의 굴곡강도에 대한 특성을 와이블 플롯 결과 스케일 파라미터 (63.2% 누적확률)의 결과를 나타내었다. 전반적으로 볼 때, EMC에 비하여 나노와 마이크로가 혼합된 ENMC가 전반적으로 일정한 비율로 약간 향상된 결과를 얻었다.

이상의 결과로부터 기계적 특성에서 인장 강도, 굴곡강도의 측정에서 나노 실리카 4 phr를 일정하게 한 상태에서 마이크로 실리카 충전함량의 증가는 인장 강도와 굴곡강도 모두 증가된 결과이다. 그러나 나노 콤포지트 단독으로는 나노 입자 첨가량 증가에 따라 약간의 증가를 가져왔다. 그러나 나노와 마이크로 실리카를 혼합한 경우 큰 증가를 가져왔다. 이렇듯 나노와 마이크로 실리카를 혼합한 경우 소량의 첨가량이지만 표면적이 대단히 커서 마이크로 입자와 입자

사이 나노의 입자의 치밀한 조직 구성으로 인하여 특성이 향상된 것이다. 고압 충전기인 몰드변압기의 경우 huntsman 재료의 물성측정에서 상용화를 위한 굴곡강도의 스펙은 130~140 MPa을 기록하고 있다. 나노와 마이크로크기가 혼합된 콤포지트가 충전기기의 산업재료로서 적절한 특성을 나타낸 결과이다. 그리고 나노 입자가 균질한 분산이 이루어 질 때, 열적 특성의 하나인 유리전이 온도가 증가되고, 열팽창계수 그리고 DMA특성 등이 향상된 결과를 가져오게 된다. 그러나 나노 입자의 응집현상이 크게 되면 응집된 부분에 열적팽창과 수축이 반복되어져 열적 결합으로 작용하게 되며, 기계적 특성의 결과 동일한 현상으로 응집된 부분이 결합의 개시가 되어 결국 약점으로 작용되어 굴곡강도의 특성을 저하시키는 원인이 된다.

B. Suresha의 연구에서도 PA66/PP에 nanoclay와 SCF (short carbon fiber)를 혼합한 콤포지트의 굴곡강도의 측정 결과 nanoclay 단독으로 첨가한 경우, 극적으로 낮아지는 결과를 초래하였다. 그렇지만, 나노와 마이크로의 혼합은 미미하지만 증가하는 결과를 가져왔다. 단독보다는 복합적인 무기물의 조성은 복합체의 강도를 증가시킨다. 이는 충전제 입자와 매트릭스 사이 계면에서 훌륭한 화학적인 반응에 기인하기 때문으로 사료된다.

3.2 전기적 특성

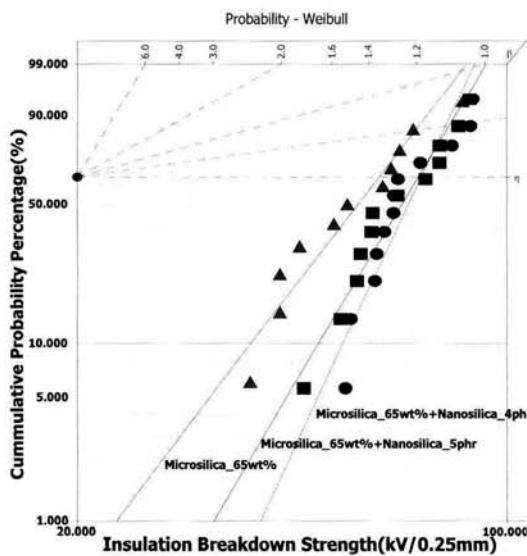


Fig. 9. Weibull plot for insulation breakdown strength of ENMC and EMC.

Table 1. Weibull properties value for insulation breakdown strength of ENMC and EMC.

Samples	Shape Parameter	Scale Parameter (kV/0.25 mm)	B10 Life (kV/0.25 mm)
μSiO ₂ : 65 wt%	4.6742	61.9730	38.3
ENMC_4 phr (μSiO ₂ +Nano SiO ₂ _4phr)	7.6412	72.5634	54.1
ENMC_5 phr (μSiO ₂ +Nano SiO ₂ _5 phr)	6.0099	71.7380	49.4

그림 9에서는 에폭시수지에 평균 입도 2 μm인 마이크로 실리카를 65 wt% 충전한 EMC와 표면 처리된 fumed 실리카 나노 입자를 4, 5 phr 첨가하여 분산시킨 상태에 마이크로 실리카 65 wt%을 충전한 ENMC의 교류절연파괴 강도를 나타낸 것이다. 결과 분석을 위하여 와이블 플롯으로 나타내었으며, 특성 값은 표 1에서 나타내었다. 표 1에서는 와이블 플롯의 누적분포가 63.2%일 때의 스케일파라미터, 기울기를 나타내는 형상파라미터를 나타내었다.

본 연구에서 사용한 전극 간 거리는 0.25 mm를 이용하였으며 [12] 그리고 전극구성은 평등전계를 유발하기위하여 구대구의 전극으로 구성하였다. 구의 전극 구성은 반경이 3.7 mm인 동의 재질을 사용하였다.

교류절연파괴 측정 환경은 상온상태의 절연유 내에 잠긴 전극에 샘플을 장착하고 1 kV/s 승압 속도로 파괴에 이를 때까지 일정하게 인가하였다. 측정샘플 수는 일정하게 12개 씩 사용하였다.

그림 9에서 나타낸 와이블 플롯에서 EMC, ENMC_4 phr, ENMC_5 phr의 형상 파라미터는 4.67, 7.64 그리고 6.00을 나타내었다. 그리고 스케일파라미터의 결과는 61.9, 72.5 그리고 71.7 kV/0.25 mm의 절연파괴 강도를 나타내었다. 또한 B10 수명의 결과는 38.3, 54.1 그리고 49.4 kV/0.25 mm의 와이블플롯 결과를 보이고 있다. B10 수명은 누적확률 분포가 10%에 이르는 값으로 충전기기의 절연 성능에 주요한 요소로 작용하고 있다. 이유는 전압이 인가되어 전력기기로서 상시 서비스될 때 절연파괴의 주요 부분에 가장 약점이 되는 부분에서 파괴가 일어난다. 그런 이유로 한 번의 절연파괴가 발생되면 대정전 사태 및 전력공급에 큰 차질을 가져오기 때문에 가장 약한 부분의 절연성능을 나타낸 지표로 보여진다. 그런 이유

로 B10 수명은 매우 중요한 파라미터이다.

중전기 산업에 사용하고 있는 절연소재의 대부분이 에폭시 마이크로 콤포지트를 이용하고 있다. 이를 모의하기 위하여 모든 조건을 같게 하였다. 그 결과 절연파괴 강도인 스케일 파라미터는 EMC를 기준으로 할 때 ENMC_4 phr의 경우 17% 향상되었고, ENMC_5 phr의 경우 15.8% 향상된 결과를 얻었다. 그렇지만 B10 수명의 결과는 EMC를 기준으로 할 때, ENMC_4 phr의 경우 41.25% 향상되었으며, ENMC_5 phr의 경우 28.0%의 향상을 가져왔다.

이상의 결과로부터 EMC보다 ENMC_4 phr와 ENMC_5 phr의 경우 스케일파라미터 및 B10의 수명이 크게 향상된 이유는 마이크로 실리카와 표면 처리된 나노 실리카의 분산에 의해 마이크로 실리카입자 사이로 나노 실리카가 치밀하게 충전된 결과로 사료되며, 나노 실리카의 불균질한 분산 즉, 응집이 이루어진 경우 그곳이 약점으로 작용하여 기계적 특성(인장 강도, 굴곡 강도), 열적 특성(유리전이 온도, 열팽창계수 등)의 결과가 현저하게 낮은 결과를 가져온다 [21]. 또한 높은 교류전계 하에서 이런 고분자와 나노 입자사이 층을 느슨하게 하는 응집부분이나 또는 나노 보이드, 마이크로 보이드 부분에서 더욱 낮은 절연파괴강도의 결과를 가져오게 된다. 이 부분에서는 전하 캐리어의 전송이 쉽게 이루어져 파괴강도가 저하하게 된다. 그러나 마이크로와 나노 실리카의 첨가량이 증가되면, 나노 실리카 입자의 수는 더욱 증가되고 그리고 입자상호 간 거리는 더욱 작아져서, 고분자 층을 느슨하게 하여 고분자 체적부분이 감소하게 된다. 그 결과 나노 콤포지트 그들 자체는 전극들 사이 전류의 흐름에 방해물로서 작용하는 결과를 가져온 것으로 사료된다.

Imai [27] 등의 연구자는 에폭시수지에 5 wt% 충전제를 충전한 나노 콤포지트의 경우 층상실리카이트와 TiO_2 의 경우 절연파괴 강도는 무충진 에폭시수지 조금 낮은 결과를 얻었으며, 반면 SiO_2 의 경우는 더욱 높은 결과를 얻었다. 또 다른 연구자 [28]의 경우 나노 콤포지트 절연파괴 강도는 원형 에폭시수지 그리고 마이크로 콤포지트 보다 훨씬 높은 결과를 얻었다. 고분자 내로 충전제를 충전하는 것은 일반적으로 절연파괴 강도를 낮게할 수 있는 전하집중에 원인이 되는 에폭시시스템 계에 결함을 도입하는 경우와 같다. 그러나 나노 콤포지트 경우는 이런 경우에 해당되지 않는다. Santanu Singha [26] 연구에서는 TiO_2 , Al_2O_3 그리고 ZnO의 경우 원형수지에 비하여 낮은

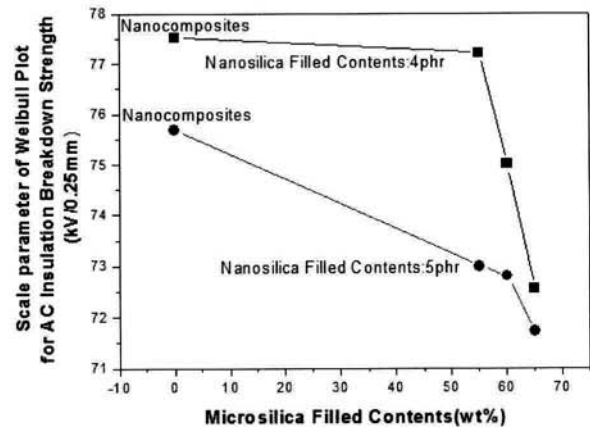


Fig. 10. Weibull properties value for Fig 9.

절연파괴 결과를 얻었다. 여러 연구자의 경우 TiO_2 나노 입자는 Imai [27]의 경우 15 nm (average particles size), Hu [28]의 경우 23 nm 그리고 Santanu Singha [26]는 45 nm을 가지고 연구를 실시하였다. 와이블 플롯을 이용하여 분석한 경우 나노 입자를 첨가함으로써 형상 파라미터가 증가되는 결과를 얻었다 [28,29]. 본 연구의 경우와 일치하고 있다. 이것은 원형 에폭시수지보다 나노 콤포지트의 절연파괴 메카니즘에서 안정됨을 의미한 것이다. 우리의 연구 결과 EMC보다 ENMC의 경우 오히려 형상 파라미터가 크게 되어진 경우는 절연파괴가 균질한 범위에서 파괴됨을 의미하는 바로써, 안정적인 절연소재임을 알 수 있다. 나노 입자의 첨가량에 대한 여러 연구자의 결과에서 Santanu Singha [26]는 TiO_2 나노 입자가 0.1%의 경우 절연파괴 강도가 급격하게 감소되었고, 0.5%의 경우 더욱더 감소되었으며, 0.5%를 넘어선 경우 약간의 증가를 그리고 10%의 경우는 0.5%에 비하여 충분히 높은 결과를 얻었다. 이런 이유는 나노 입자의 첨가량이 낮을 때 나노 입자의 수는 적고 그리고 입자간의 거리는 더욱 넓어져서 2차적인 고분자 나노 층이 더욱 커져서 체적분이 느슨하게 되어 느슨한 고분자 층에 전하 캐리어가 쉽게 전송되기 때문에 절연 파괴 강도가 낮게되어 진다. 그러나 1% 이상으로 첨가량이 증가하게 되면, 나노 입자의 수가 크게 증가되어 입자간 사이의 거리가 좁아져서 느슨한 고분자 층이 줄어드는 결과를 가져오게 된다. 그 결과 전극 사이 전류의 흐름이 장벽으로 작용하는 결과를 가져오게 된다. 그림 10의 경우는 그림 9의 와이블 플롯의 특성 값인 스케일 파라미터의 결과를 나타내었다.

4. 결론

평균입도 10 nm인 나노 실리카를 표면 처리하여 변경 후 에폭시수지에 분산 처리시키고, 마이크로 실리카를 혼합한 ENMC (epoxy-nanosilica-microsilica mixture composites)을 제조하였다. 그 결과 기계적 (인장 강도, 굴곡 강도) 특성과 전기적 특성 (교류 절연파괴)을 연구하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

4.1 기계적 특성

에폭시수지에 나노 실리카 입자를 첨가 (4 phr)하여 분산된 상태에서 마이크로 실리카의 충전함량을 증가 (25~65 wt%)시킬 때 인장 강도는 증가되는 결과를 얻었다. 원형에폭시 수지에 비하여 ENMC (4 phr+65 wt%)에 대한 와이블플롯의 스케일 파라미터는 107 MPa로서 원형에 비하여 29% 향상된 결과를 얻었다.

나노와 마이크로가 혼합되어 분산시킨 결과 기계적 인장 강도의 향상은 실리카 표면의 수산기와 에폭시 경화반응 시 발생된 수소결합의 형성으로 계면 특성 향상된 결과로 보여진다. 또한 굴곡강도의 경우 인장 강도와 유사한 경향을 가지고 있으며, ENMC (4 phr+65 wt%)에 대한 182 MPa의 결과를 얻었다. 원형에 비하여 약 60.9%의 크게 향상된 결과를 얻었다. 이로써 나노와 마이크로 실리카를 혼합된 콤포지트가 중전기기의 산업재료로서 기계적 특성에 적합하며, 매우 우수한 결과로 향후 산업재료로 적용 가능할 것으로 사료된다.

4.2 전기적 특성

현재 중전기기 산업에 현재 사용하고 있는 절연소재의 대부분이 에폭시 마이크로 콤포지트를 이용하고 있다. 그 결과 절연파괴 강도인 와이블 플롯의 스케일 파라미터에 대한 EMC를 기준으로 할 때 ENMC_4 phr의 경우 17% 향상되었고, ENMC_5 phr의 경우 15.8% 향상된 결과를 얻었다. 그렇지만 B10 수명의 결과는 EMC를 기준으로 할 때, ENMC_4 phr의 경우 41.25% 향상되었으며, ENMC_5 phr의 경우 28.0%의 향상을 가져왔다.

향상된 이유는 마이크로 실리카와 표면 처리된 나노 실리카의 분산에 의해 마이크로 실리카 입자 사이로 나노 실리카가 촘촘하게 충전된 결과로 사료되며,

나노 실리카의 불균질한 분산 즉, 응집이 이루어진 경우 그곳이 약점으로 작용하여 기계적 특성 (인장 강도, 굴곡 강도), 열적특성 (유리전이 온도, 열팽창 계수 등)의 결과가 현저하게 낮은 결과를 가져온다. 또한 높은 교번전계 하에서 이런 고분자와 나노 입자 사이 층을 느슨하게 하는 응집 부분이나 또는 나노 보이드 그리고 마이크로 보이드 부분에서 더욱 낮은 절연파괴에 결과를 가져오게 된다. 이 부분에서는 전하 캐리어의 전송을 쉽게 이루어져 파괴강도가 저하하게 된다.

REFERENCES

- [1] P. O. Henk, T. W. Kortsens, and T. Kvarts, *High Perform. Polym.*, 11, 281 (1999).
- [2] M. Ehsani, Z. Farhadinejad, S. Moemen-bellah, S. M. Bagher alavi, M. M. S. Shrazi, and H. Borsi, *26th Internal Power System Conference, Tehran, Iran, 11-E-CAM-2359* (2011).
- [3] P. Bajaj, N. K. Jha, and A. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1339(1995).
- [4] Y. Xu, D. D. L. Chung, and C. Mroz, *Compos. Pt.*, A32, 1749 (2001).
- [5] A. A. Wazzan, H. A. Al-Turaif, and A. F. Abdelkader, *Polym-Plast Technol. Eng.*, 45, 1155 (2006).
- [6] B. Wetzal, F. Hauptert, and M. Q. Zhang, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 2055 (2003).
- [7] Y. Dong, D. Chaudhary, C. Ploumis, and K. T. Lau, *Compos. Pt.*, A42, 1483 (2011).
- [8] T. W. Dakin, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, EI-9, 121 (1974).
- [9] J. Sato, O. Sakaguchi, N. Kubota, S. Makishima, S. Kinoshita, T. Shioiri, T. Yoshida, M. Miyagawa, M. Homma, and E. Kaneko, *IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exhibition: Asia Pacific*, 3, 1791 (2002).
- [10] T. Shimizu, S. Kinoshita, S. Makishima, J. Sato, and O. Sakaguchi, *IEEE 7th Intern. Conf. Properties and Application of Dielectric Materials (ICPADM)*, S22-5, 1194 (2003).
- [11] J. J. Park, K. G. Yoon, and J. Y. Lee, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 12, 98 (2011).
- [12] T. Imai, F. Sawa, T. Nakano, T. Ozaki, T. Shimizu, M. Kozako, and T. Tanaka, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13, 319 (2006).
- [13] P. L. Teh, M. Mariatti, H. M. Akil, C. K. Yeoh, K.

- N. Seetharamu, A. N. R. Wagiman, and K. S. Behc, *Mater. Lett.*, 61, 2156 (2007).
- [14] J. J. Park, C. H. Lee, J. Y. Lee, and H. D. Kim, *IEEE Trns. Dielectr. Electr. Insul.*, 18, 667 (2011).
- [15] J. J. Park and J. Y. Lee, *IEEE Trns. Dielectr. Electr. Insul.*, 17, 1516 (2010).
- [16] B. Wetzel, F. Hauptert, and M. Q. Zhang, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 2055 (2003).
- [17] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, and J. R. Youn. *Carbon*, 44, 1898 (2006).
- [18] S. Deng, L. Ye, and K. Friedrich, *J. Mater. Sci.*, 42, 2766 (2007).
- [19] A. Yasmin, J. J. Luo, J. L. Abot, and I. M. Daniel, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 2415 (2006).
- [20] H. J. Song and Z. Z. Zhang, *Tribol. Int.*, 41, 396 (2008).
- [21] S. W. Choi and J. J. Park, *J. KIEEME*, 25, 798 (2012).
- [22] M. Z. Rong, Q. Y. Zhang, X. H. Zheng, M. Zeng, R. Walter, and K. Friedrich, *Polymer*, 42, 167 (2001).
- [23] B. Suresha, B. N. R. Kumar, M. Venkataramareddy, and T. Jayaraju, *Mater. Design*, 31, 1993 (2010).
- [24] F. Hussain, J. Chen, and M. Hojjati, *Mater. Sci. Eng.*, A445, 467 (2007).
- [25] L. E. Nielsen, *Particulate-filled Materials* (Marcel Dekker, New York, 1974) p. 379.
- [26] S. Singha and M. J. Thomas, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 15, (2008).
- [27] T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, Y. Inoue, T. Shimizu, and T. Tanaka, *IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena (CEIDP)*, 306 (2006).
- [28] Y. Hu, R. C. Smith, J. K. Nelson, and L. S. Schadler, *IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena (CEIDP)*, 31 (2006).
- [29] T. Tanaka, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 12, 914 (2005).