

옥외용 실리콘 고무의 장기 오존열화에 따른 내트랙킹 특성 및 유전특성 변화

이창영^o, 김영호, 이상진, 박완기
LG전선(주) 전력연구소

TRACKING AND DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF OZONE AGED SILICONE RUBBER USED FOR OUTDOOR INSULATION

C.Y. Lee, Y.H. Kim, S.J. Lee, W.K. Park

LG CABLE & MACHINERY LTD. HIGH POWER TECHNOLOGY CENTER

ABSTRACT

This paper describes the results of characteristics on the tracking resistance, hydrophobicity and dielectric properties of silicone rubbers used for outdoor insulation with ozone ageing. The tracking and ozone ageing tests for this purpose were made in according to IEC 587 and ASTM D 1149 ,respectively. Additionally, we investigated the surface structure of the silicone rubbers with FT-IR and SEM.

From the test results, it is proven that the higher the degree of ozone ageing, the worse tracking characteristics.

1. 서론

일반적으로 옥외용 절연재료로 사용되고 있는 고분자재료는 다양한 옥외 환경요인으로 인해 열화하게 된다. 이러한 열화는 고분자내부의 화학적, 물리적 변화를 수반하게 되어 절연재료로서의 기능저하, 특히 전기적인 표면 방전으로 인한 트래킹 절연 파괴를 일으키게 되어 최근 많은 연구가 되고 있다.[1],[2],[3]

옥외용 고분자 절연재료의 열화 인자로는 크게 태양광으로 부터의 자외선이나 공해로 인한 산성비, 코로나 방전에 의한 오존 등 여러 가지가 있다. 이 중 오존에 의한 열화는 산성비나 자외선에 의한 열화에 비해 초기에는 다소 미약하지만 지속적인 노출시 고분자 절연체 표면을 급속히 열화시킬 수도 있다. 대기 중의 오존 농도는 미량이라 할 지라도 순간적으로 40 ppm의 고농도로 되는 경우가 있다는 외국의 보고도 있지만 보통은 약 5~6ppm이하이다. 그러나 최근들어 공해로 인해 대기중의 오존 농도가 점차 높아지는 현상이 있어 이에 따른 옥외용 고분자 절연재료의 오존에 의한 열화 특성 평가가 절실히 요구되고 있다.[4],[5],[6]

본 연구에서는 옥외용 고분자 애자의 외피재로 최근 많이 사용되고 있는 Al(OH)₃를 충전한 HTV(high temperature vulcanized) 실리콘 고무를 장기간에 걸쳐 오존열화를 시킨후 오존열화에 따른 내트랙킹 특성을 관찰하였다. 또한 열화에 따른 실리콘 고무의 전기적 유전특성 및 발수성의 변화에 대해서도 관찰하였다. 그리고 FT-IR과 SEM 등의 광학적 분석을 통해 오존이 실리콘 고무절연재료에 미치는 물리·화학적 영향도 아울러 고찰하였다.

2. 시료의 열화 및 시험 방법

본 연구에 사용된 시료는 HTV 실리콘 고무이며 여기에 무기질 필라인 Al(OH)₃를 120% 충전하였다. 일반적으로 Al(OH)₃를 충전하는 이유는 절연체의 내트랙킹성을 향상시키기 위함이며 그 화학적 메카니즘은 다음과 같이 알려져 있다.

Al(OH)₃는 표면 방전시 국부적으로 발생하는 온도에 의해 약 250℃에서 결정수를 방출하며, 이 결정수는 실리콘 고무로 부터 열에 의해 분해된 탄소와 반응하여 기체로 증발하게 된다. 그래서 절연체 표면에 탄화로의 형성을 방해하게 되어 내트랙킹 특성을 향상시킨다.[6]

오존열화의 방법은 국제적으로 여러 가지 규격이 있으나 본 연구에서는 ASTM D 1149에 따라, 0.15m³정도의 Chamber내에서 석영수은등 오존발생기를 사용하여 시료를 열화시켰다. Chamber내 오존의 농도는 150pphm, 온도는 50℃로 하였다. 오존에 의한 실리콘 고무의 변화를 관찰하기 위하여 약 8개월에 걸쳐 열화시키면서 매 30일 마다 시료를 채취하여 특성변화를 측정하였다.

내트랙킹성의 평가는 IEC 587 법을 채택하였으며 시험 조건은 표1과 같다. 그림 1은 IEC 587법에 의한 내트랙킹 시험장치의 전극 배치도를 나타내는 그림이다.

유전특성의 변화를 관찰하기 위해 셀링 브릿지 회로를 이용한 유전을 및 tan δ 값을 측정하였으며, 액체적하법에 의한 점속각의 측정으로 표면발수성 변화도 관찰하였다. 또한 담뱃상의 시료를 제작하여 인장강도를 측정하였으며 이때 시편의 인장속도는 1.3mm/min로 하였다

표 1. 내트랙킹 시험조건

전극간 거리	50 [mm]
인가전압	4 [kV]
시료크기	120×50×6 [mm]
오손액	중류수+NH ₄ Cl (0.1wt%)+계면활성제 (0.02wt%) 저항율 : 300~400 [Ω · cm]
오손액 유입율	0.60±0.01[ml/min]
판정기준	트랙이 진전되어 하부전극에서 25[mm]지점에 이르거나 누설전류가 증가하여 60[mA] 이상 되거나 시료가 발화될 때까지의 시간

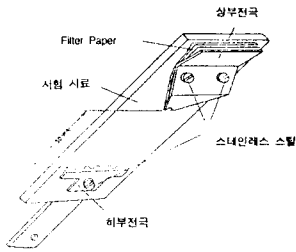


그림 1. 시험장치의 개략도

3. 결과 및 고찰

그림 2와 3은 열화에 따른 유전율 및 $\tan \delta$ 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 오존에 노출된 시간인 오존 열화시간의 경과에 따라 유전율은 서서히 감소하며 $\tan \delta$ 또한 감소함을 볼 수 있다. 또한 인장강도 변화도 그림 4에 나타난 바와 같이 시간에 따라 점차 감소함을 볼 수 있는데 장기간에 걸친 열화에도 불구하고 유전율이나 $\tan \delta$ 와 마찬가지로 아주 서서히 변화함을 볼 수 있다.

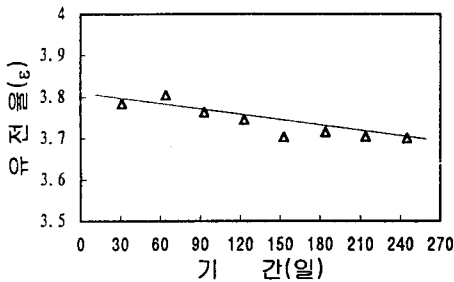


그림 2. 오존 열화에 따른 유전율 변화

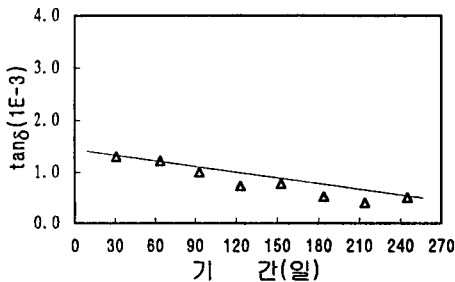


그림 3. 오존 열화에 따른 $\tan \delta$ 변화

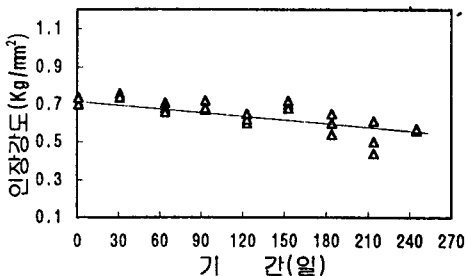


그림 4. 오존 열화에 따른 인장강도 변화

그림 5는 실리콘 고무의 오존 열화시간에 따른 내트랙킹 특성 변화를 나타낸 결과이다. 처음 60일까지는 내트랙킹 특성의 변화가 일어나지 않았으나 90일 이상 열화 시점부터 내트랙킹 특성의 급격한 저하를 볼 수가 있다. 또한 트랙킹 파괴시 모든 시료의 표면에 erosion 현상이 두드러지게 일어남을 시료표면 관찰로 알게 되었다.

그러나 표면발수성을 나타내는 접촉각 측정에서는 그림 6에 나타난 바와 같이 열화시간에 따라 변화가 두드러지게 일어나지 않았다. 이것으로부터 오존에 의한 실리콘 절연체의 표면발수성 저하는 일어나지 않았음을 알 수가 있다.

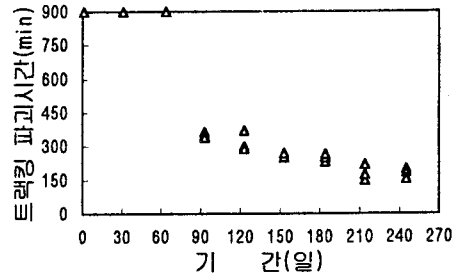


그림 5. 오존 열화에 따른 내트랙킹 특성 변화

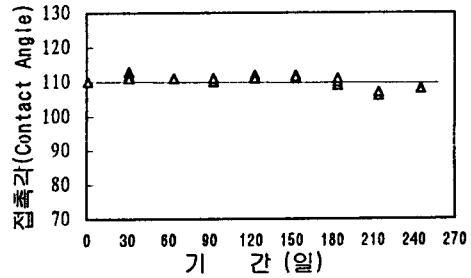
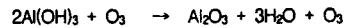
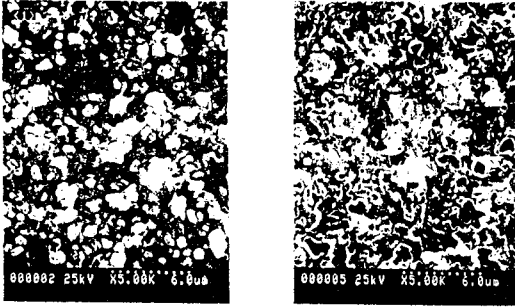


그림 6. 오존 열화에 따른 접촉각 특성 변화

그림 7은 초기시료와 240시간 오존에 노출된 시료의 표면을 SEM으로 촬영한 사진이다. 열화되기전의 초기시료(a)는 사진에서와 같이 무기를 충전재인 $Al(OH)_3$ 가 Bulk상태로 Base Resin에 충전되어 있다. 그러나 일정기간 열화된 시료(b)는 표면으로 부터 필라가 방출되고 이로인해 충전재가 존재하던 자리에 수많은 빈 공간이 형성되어 있음을 관찰 할 수가 있다. 이와 같은 표면조직의 변화는 50°C의 온도에서 장기간에 걸친 오존과의 접촉으로 인해 $Al(OH)_3$ 가 Al_2O_3 로 산화되면서 절연체 표면으로 방출되기 때문으로 사료된다. 이러한 산화반응의 화학적 진행과정은 아래와 같이 추정해 볼 수가 있다.



위와 같은 고찰을 통해, 옥외용 절연재료의 내트랙킹성을 향상시키기 위해 충전한 $Al(OH)_3$ 의 감소가 결국 그림 5와 같이 열화에 따른 내트랙킹 특성의 저하를 가져오게 되었으며, 또한 실리콘 고무 보다 유전율이 높은 $Al(OH)_3$ 의 감소로 인해 절연체의 유전율이 감소되었음을 추정할 수 있다. 충전재의 산화로 인한 방출은 또한 재료 자체에 국부적인 빈 공간을 형성시켜 인장강도로 표현되는 기계적 특성의 약화를 야기시키는 것으로 사료된다. 그러나 그 변화가 그림 4와 같이 아주 서서히 일어나기 때문에 실제 사용에 있어서 크게 문제되지는 않을 것으로 생각된다.



(a) 열화전 (b) 240시간 열화

그림 7. 표면 SEM 사진

일반적으로 실리콘 고무는 $-(Si(CH_3)_2O)_n-$ 을 주사슬로 한 강한 실리콘-산소결합으로 되어 있어 오존과의 산화반응이 일어나지 않는 무기결합을 하고 있다.[7] 이것은 그림 8에 나타난 FT-IR분석 결과와 상당히 일치하며, 열화시간의 경과에 따라 IR peak 곡선에 변화가 거의 일어나지 않음을 관찰 할 수가 있다. 따라서 실리콘 고무의 표면에너지는 오존 노출과 무관함으로서 그림 6과 같은 안정한 접촉각 특성을 보였음으로 판단할 수 있다.

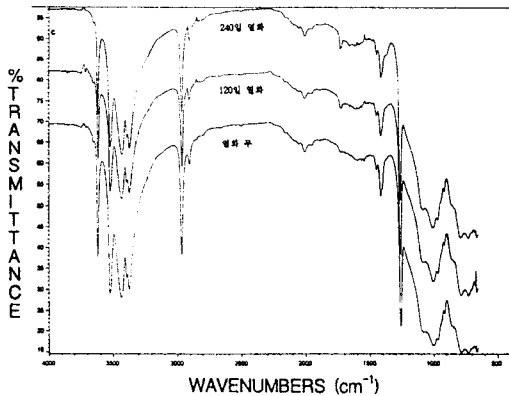


그림 8. 열화시간의 경과에 따른 실리콘 고무의 FT-IR분석 결과

4. 결론

본 연구에서는 무기질 충전재인 $Al(OH)_3$ 를 함유한 HTV실리콘 고무를 대상으로 장기간에 걸쳐 오존열화를 시킨 후 열화시간에 따른 내트랙킹 및 유전특성 그리고 표면발수성의 변화를 관찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 오존열화에 따라 내트랙킹 특성은 저하하였으며 또한 유전율 및 $\tan \delta$, 그리고 인장강도는 서서히 저하하였다. 이러한 결과는 $Al(OH)_3$ 가 오존과 산화반응을 일으켜 실리콘 Base resin으로 부터 방출된 결과로 사료된다.
- 오존 열화에 따른 접촉각의 변화는 나타나지 않았으며 이로써 오존에 의한 발수성의 저하는 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이것은 실리콘 고무자체가 강한 실리콘-산소결합으로 되어 있어서 오존과의 반응성이 극히 낮기 때문으로 생각되며 FT-IR분석과도 잘 일치하였다.

향후과제로서, 무기물 충전재인 $Al(OH)_3$ 를 함유한 HTV실리콘 고무의 오존열화억제 대책에 관한 보다 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] R. Bartnikas, 「Engineering Dielectric」, Special Technical Publication, 1987
- [2] "The Mysteries of Multifactor Ageing" IEEE Electrical Insulation Vol. 11, No. 3 May/June 1995
- [3] Kazunori Kadowaki, Michio Tan Hiroshi Kabata "메리-고어라운드 시험による有機高分子絶縁材料の評価" 日東技報 Vol. 32, No. 1 (1994)
- [4] 「기초고무기술」 대한 고무 학회
- [5] R.S. Gorur "Surface Dielectric Behavior of Polymeric Insulation under HV Outdoor Conditions", IEEE Trans. Electrical Insulation, Vol.26, 1064(1991)
- [6] A.E. Vaistos, S.M. Gubanski, "Surface Structural Changes of Naturally Aged Silicone and EPDM Composite Insulators" IEEE Trans. P.D. Vol. 6, pp888-900(1991)
- [7] Rechara Lovell. "The effect of specimen size on the electric breakdown of unfilled and filled epoxy polymers" IEEE Trans. vol. EI-11, No. 4, pp110-114
- [8] 「Polymer Chemistry an Introduction」 Raymond B. Seymour, Charles E. Carraher