환경 인자에 의한 RTV 실리콘 고무의 열화 특성

조 현 욱 · 허 창 수
인하대학교 전기공학과

Degradation Characteristics of RTV Silicone Rubber by environmental Factors

Hyun-Wook Cho · Chang-Suh Huh
Dept. of Electrical Engineering, IN-HA Univ.

Abstract-Room temperature vulcanizing(RTV)silicone rubber has been widely used to coat porcelain insulators to render water repellency to prevent formation of water filming on the surface and thus to suppress the leakage current and consequent flashover. However, the electrical property and its hydrophobicity of RTV silicone rubber coating under outdoor conditions may be influenced by many environmental factors. In this study various treatments, such as salt-fog, salt water immerging and UV irradiation were applied to samples for investigation the change of the electrical property and hydrophobicity. As a result the leakage current increased and contact angle decreased as the degradation time longer. But the degraded RTV silicone rubber has recovered its hydrophobicity during the drying time in ambient condition because LMW(Low Molecular Weight)silicone fluid diffused from the bulk to the surface.

1. 서 론

Silicon rubber 는 line insulator, station insulator, cable termination, surge arrester, bushing 등의 옥외용 절연재로서의 응용이 늘어가고 있는 추세이다. 현재 사용되고 있는 절연재는 크게 HTV 실리콘 고무 와 RTV 실리콘 고무로 나눌 수 있으며 HTV 실리콘 고무는 주로 weathershed 로 사용되고 RTV 실리콘 고무 는 세라믹 절연재의 코팅재료로 사용되고 있다. 이 재료의 사용 급증이유는 경량이면서 배수성이 매우 양호하여 습기와 오염물질이 존재하는 경우에도 누설전류를 제한하는 등, 그 특성이 우수하기 때문이며, 소량의 코팅으로도 이러한 표면 개질이 가능하기 때문이다. 또한 실리콘 절연재는 내후성이 매우 양호하여 장시간 옥외 사용하는 경우에, 일반 고분자보다 급격한 경시 변화를 유발하지 않는다. 하지만 옥외 사용시간이 장기화되거나 가혹한 환경조건에서는 점차 발수성을 상실해 누설전류가 증가하는 현상이 나타난다. 본 연구에서는 salt-fog chamber, 염수침적, 자외선조사와 같은 방법으로 RTV 실리콘 고무를 가속 열화 시켜 이에 의한 성능저하와 건조시간에 따른 회복특성을 관찰하여 옥외환경조건에서의 열화특성과 수명예측에 대한 기초자료를 제시했다.

2. 실험 방법

2.1 Salt-fog 실험

Salt-fog 실험은 염수 분무에 의한 내트래킹성과 내침식성을 평가하기 위해 사용하였다. 이 실험장치는 ASTM D 2132[1] 에 따라 제작한 것이며, 염수의 전도도를 가혹한 조건을 주기 위해 2000 μS/cm로 정하였다. 본 실험에 사용된 조건은 전극간 거리가 25.4mm 에 1.5kV를 인가했으며, 전극은 탄소전극을 사용하여 염수로 인한 침식을 방지하였다.

데이터 취득을 위한 측정 장치는 제품명 PCL 818, 분해능 12bit, 변환속도가 100kHz의 성능을 가진 8 channel A/D convertor를 사용하였으며, 일정한 주기를 가지고 표면에 흐르는 누설전류를 검출하여 그 평균치와 적분치를 계산하도록 하였다.

2.1.1 시료

시료는 입자크기 5㎛의 ATH 충전재가 40wt% 함유된 D사의 RTV실리콘 고무 코팅재를 이용하여 127×127×2mm의 FRP 기판위에 0.5±0.05mm의 두께로 brush를 사용하여 코팅하였다.

2.2 염수 침적 실험

염분과 수분에 의한 가속 열화를 시험하기 위하여 50×30×0.5mm의 RTV 실리콘 고무를 90℃ 0.1wt%의 Nacl용액에 300시간동안 침적시키고 50시간마다의 열화특성과 회복 특성을 관찰하였다.

2.2.1 접촉각 측정

침적시간에 따른 표면 발수성의 변화의 정량적 평가를 위해 접촉각 측정장치(ERMA INC. Contact angle meter)를 사용하여 50시간마다의 접촉각을 측정하였다. 표면 임의의 10곳에 2㎕의 증류수를 떨어뜨려 그 평균값을 구했다.

2.2.2 표면 누설전류의 측정

침적시간에 따른 표면의 전기적 특성변화를 측정하기 위해서 누설전류측정장치(KEITHLEY, picoammeter 487)를 사용하여 50시간마다 표면누설전류를 측정했다.

2.2.2 회복 특성

염수 침적된 시료를 50시간마다 꺼내어 실리카겔을 봉입한 데시게이타에서 건조시키며 침적시간에 따른 회복특성을 접촉각 측정을 통해서 관찰하였다.

2.3 자외선 조사 실험

자외선 조사에 의한 열화특성을 실험하기 위하여 50×30×0.5mm의 RTV 실리콘 고무를 자체 제작한 자외선 조사장치에 넣고 1000시간 동안 조사했다. 자외선 조사장치는 저압수은등(新光制 10W) 20개를 등 간격으로 배치하여 중심근처에 시료를 놓고 자외선이 조사되도록 하였다. 자외선의 파장범위는 250~500nm이고 주로 파장 253.7nm의 자외선이 조사되었으며 평균조사강도는 45 W/m^2 였다. 자외선이 조사된 시료를 100시간마다 꺼내어 염수 침적 실험에서와 같은 방법으로 접촉각과 누설전류를 측정하고 조사시간에 따른 회복특성을 관찰하다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Salt-fog 에 의한 열화

3.1.1 평균누설전류

RTV 실리콘 고무로 코팅한 FRP시료는 시간이 지남에 따라 평균누설전류는 약 14 mA 까지 증가하여 약 120 시간이 경과되었을 때 절연파괴가 일어났다. 절연파괴된 시료는 전극 주변이 tracking과 erosion으로 매우 손상되었으며 특히, bulk쪽으로의 erosion은 FRP기판까지 진전된 것을 관찰할 수 있었다. 참고로 코팅하지 않은 FRP 기판은 같은 전도도 에서 약 30분 안에 절연파괴 되었으며, 두께 2 mm 인 HTV 실리콘 고무는 약 300시간 이상에서 절연파괴 되는 것으로 알려져 있다. 그림 1는 RTV 실리콘 고무로 코팅된 FRP시료의 salt fog 열화시간에 따른 평균누설전류를 나타내었다.

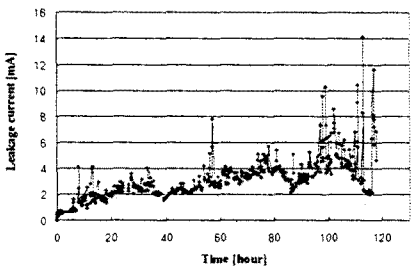

그림1. 시간에 따른 평균 누설전류

salt-fog chamber 에서의 회복특성을 알아보기 위해 염수분무와 전압인가를 8시간동안 지속하고 그 후 16시간동안의 휴식시간을 갖는 것을 1 cycle로 하여 cycle의 반복에 따른 평균누설전류를 조사하였다. 평균누설전류는 cycle 이 반복될수록 약 10 mA 까지 증가하였는데 휴식시간이 없었던 경우보다 그 값이 낮아짐을 알 수 있었다. cycle반복에 의한 평균누설전류의 증가는 대부분 8 cycle 까지 계속되었고 그이상의 cycle에서는 절연파괴가 일어났다. 8 cycle까지의 염수분무와 전압인가 시간은 약 64시간정도로 휴식 없이 실험했을 때보다 절연파괴까지의 시간이 크게 감소함을 나타냈다. HTV 실리콘 고무인 경우도 cycle 열화 시 8cycle 이상에서 절연파괴가 일어났는데, 이를 통해 RTV 실리콘 고무로 코팅한 경우도 휴식 시간을 갖는다면 HTV 실리콘 고무와 대등한 절연성능을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 연속되지 않는 전압인가로 bulk쪽으로의 erosion은 거의 진전되지 않고 표면으로의 tracking이 주로 일어났기 때문이라고 생각된다. 그림2.는 RTV 실리콘 고무의 cycle에 따른 평균누설전류를 나타냈다.

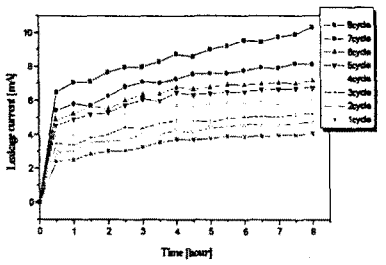

그림2 .각 싸이클의 시간에 따른 평균 누설전류

3.2 염수 침적에 의한 열화

3.2.1 침적시간에 따른 표면 누설전류

수분침투에 의한 열화특성을 실험하기 위해 90℃, 0.1w%의 Nacl 수용액에 50×30×2mm의 RTV 실리콘 고무 시료를 침적하여 시간에 따른 표면누설전류를 측정하였다. KEITHLEY사의 pico-ammeter 487을 사용하여 인가전압 D.C. 300 V 에서의 표면 누설전류를 그림3.에 나타내었는데 순시충전전류, 흡수전류성분을 고려하여 30분간의 전류값을 측정하였다. 표면 누설전류는 침적시간이 길어짐에 따라 10^{-7}A 까지 증가하였는데 이는 침적에 따른 표면의 수분흡수와 충전재의 표면노출로 인한 절연성 저하 때문이라고 생각되어진다.

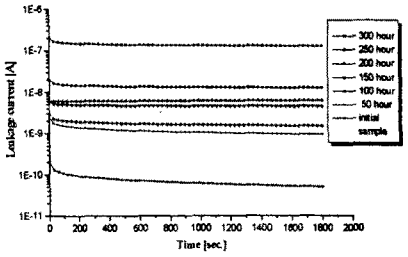

그림3. 침적시간에 따른 표면누설전류의 변화

3.2.2 염수 침적에 의한 접촉각의 변화와 회복 특성

염수 침적에 의한 표면 발수성의 변화를 알아보기 위해 침적 50시간마다의 접촉각을 측정하여 그림4.에 나타내었다. 재료의 발수성은 표면에서 약 10nm의 범위의 층에서 결정된다. 이층에서 수분이 존재한다면, 수소결합을 가지며 극성분자인 액적수와 표면 수분은 서로 결합하여 끌어당기게 된다. 그 결과 액적수는 표면에 빨아 당겨져 발수성이 저하된다. 그림5.에서 보면 침적 25시간 전후에서 발수성이 급격히 감소하기 시작하여 약 85° 까지 떨어졌고, 약 200시간 이후에서는 더 이상의 감소가 나타나지 않았다. 염수 침적된 RTV 실리콘 고무의 건조시간에 따른 발수성 회복특성을 관찰하기 위해 침적된 시료를 데시게이터에서 충분히 건조시킨 후 접촉각을 측정하였다. 그림 5.은 건조시간에 따른 접촉각을 나타내었는데 침적시간이 길어질수록 초기의 접촉각을 회복하지 못하였다. 이는 침적시간이 길어지면 저분자량 실리콘 유체의 수중으로의 확산 등 물리적인 작용에 의해 표면 상태가 변화되고, 또한 시료표면에 충전재가 점차 노출되어 표면으로의 저분자량 실리콘 유체의 확산이 어려워졌기 때문이라고 생각된다.

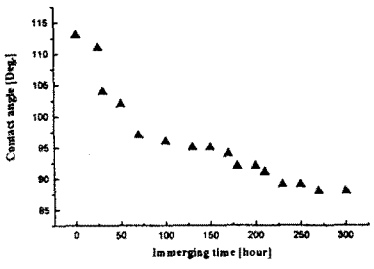

그림4. 침적시간에 따른 접촉각

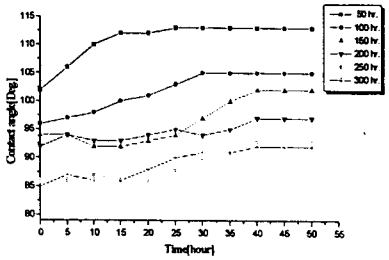

그림5. 각 침적시간에서의 접촉각 회복 특성

3.3 자외선 조사에 의한 열화

3.3.1 조사시간에 따른 표면 누설전류

자외선 조사에 의한 표면 누설전류의 변화를 알아보기 위해 주파장이 253.7nm이고 평균조사강도가 45 W/m^2인 자외선 조사장치에 RTV 실리콘 고무 시료를 넣고 1000시간동안 조사 시켰다. 그림6.에는 염수 침적에 의한 표면 누설전류를 측정한 방법과 동일하게 측정한 자외선 조사시간에 따른 표면 누설전류를 나타내었다. 그림에서 보면 조사시간이 길어질수록 표면 누설전류가 10^{-8} A 까지 증가하는데 이는 뒤에서 언급할 자외선 조사에 의한 표면 발수성 저하의 원인과 밀접한 관계가 있다고 생각된다.

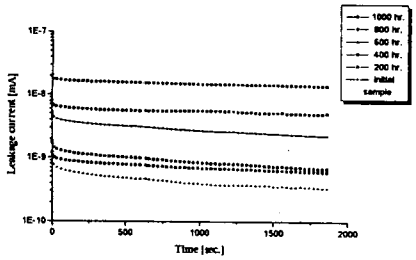

그림6. 조사시간에 따른 표면누설전류의 변화

3.3.2 조사시간에 따른 접촉각의 변화와 회복 특성

자외선 조사에 의한 표면 발수성의 변화를 알아보기 위해 자외선 조사 100시간마다 접촉각을 측정하여 그림7.에 나타내었다.

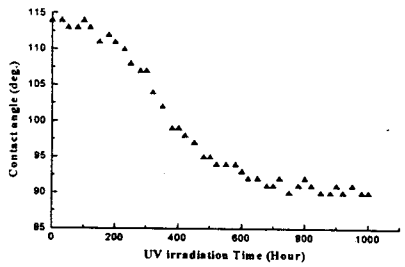

그림7. 조사시간에 따른 접촉각

조사시간이 길어짐에 따라 실리콘 고무 표면에서의 자동산화반응이 일어나는데, 이 자동산화반응에 의해 생성된 친수기인 OH, OOH 는 바로 발수성 저하에 영향을 주지 못하고 Si-O-Si 결합 또는 Si-Si결합에 의해 가교 및 분기반응을 일으킨다.[2] 또 이 과정에서 소수기인 CH_3 도 떨어져 나가 가교 및 분기점의 증가와 더불어 발수성의 저하원인이 되는 것으로 생각되며 조사시간 200시간에서 500시간사이에서 발수성의 급격한 저하를 나타내어 약 88° 까지 떨어졌다. Si-O-Si결합과 같이 가교점의 증가가 재료 표면의 발수성을 저하하는 것은 S.kim에 의해서도 보고된바 있다.[3]

그림8.에서는 자외선 조사에 의해 열화된 시료의 발수성 회복특성을 나타내었다. 조사시간이 길어질수록 가교, 분기반응으로 인한 저분자량 실리콘 유체의 감소로 초기 접촉각으로의 회복정도가 떨어지는 것을 알 수 있었다.

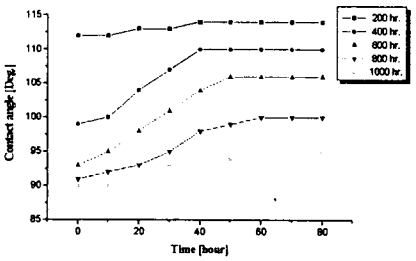

그림8. 각 조사시간에서의 접촉각 회복 특성

4. 결 론

salt-fog, 염수침적, 자외선조사로 옥외 환경조건을 모의한 본 실험에서 RTV 실리콘 고무는 그 열화시간에 따라 절연성능과 표면 발수성을 상실하였으며, 이는표면 누설전류와 접촉각 측정을 통해 확인할 수 있었다. 그러나 열화인자가 제거되고 일정 시간이 경과하면 bulk로부터 저분자량 실리콘 유체가 표면으로 확산되어 다시 발수성을 회복하게 되며 그 회복정도는 열화시간과 저분자량 실리콘 유체의 감소량에 관계가 있었다.

[참 고 문 헌]

[1] ASTM D 2132-89 "Standard Test Method for Dust and fog tracking and Erosion Resistance of Electrical Insulating Materials"

[2] Seiji Kumagai, et al, "Effect of UV-ray on Tracking Resistance of Outdoor Polymer Insulating Material", 일본전기학회논문지A, Vol. 117, No. 3, 289-298,1997

[3] S. Kim, et al, "Chemical Change at the Surface of RTV Silicone Rubber Coating on Insulators during Dry band Arcing", IEEE Trans. Electrical Insulation, Vol. 1, No. 1, pp.106-123, 1994