

옥외용 실리콘 애자의 산성비중 질산이온에 의한 열화특성 연구

김인태*, 이정현*, 김정태**, 구자윤*
한양대학교 전기공학과*, 대진대학교 전기공학과**

An experimental investigation on the characteristics of the outdoor silicone rubber insulator due to nitrate ion of acid rain

I.T.KIM*, J.H.LEE*, J.T.KIM**, J.Y.KOO*
Dept. of Electrical Eng., Hanyang Univ., Daejin Univ.**

ABSTRACT

In this paper, aging characteristics of outdoor silicone rubber insulator resulting from the acid rain have been investigated with regards to nitrate ion (NO_3^-). For this purpose, silicone rubber was aged by immersing into the nitric solutions with different level ph during 1500 hours and various tests(tracking, contact angle, $\tan \delta$, breakdown voltage, SEM, EDS, FT-IR) were performed.

It was observed that the degradation was increased to ph 2.5 slightly and highly at ph 1.5. And thus, it could be expected that there is certain critical point between ph 1.5 and 2.5, which leads to throught degradation.

1. 서론

산업의 고도화와 전력에너지 수요의 급신장으로 인하여 중전기 분야의 설비가 증가하는 반면 이에 따른 여러 가지 사고요인이 발생하고 있는 실정이다. 한편 여러 가지 사고요인중 급속한 공업화로 인한 대기의 산성화와 이에따른 산성비의 영향이 가장 주목할만한 사고요인으로 등장하고 있다. 따라서 기존의 자기애자에 비해 절연성능이 우수한 고분자 애자 개발 필요성이 요구되었다.

이런 관점에서 고분자 애자는 자기제 애자에 비해 전기적, 기계적, 화학적 특성이 우수할뿐만 아니라 소형화 할수 있고 여러모양으로 형상화 할수 있는 장점이 있기 때문에 10여년 전부터 국내외적으로 선호되는 경향을 보이고 있다. 최근들어 국내에도 산업의 단지화와 밀집화로 인하여 심한 스모그 현상이 여러곳에서 빈번히 발생하고 있을뿐만 아니라, 심한 산성비로 인하여 실선로에 포설되어 있는 애자에 많은 영향을 미치고 있다고 보고되고 있다^[1].

특히 80년대 중반에는 아황산가스가 대기오염의 주요인 이었으나 90년대 중반에는 액화천연가스등 청정연료의 보급으로 현저히 줄어든 반면 자동차가 배출하는 아질산 가스가 대기오염에 끼치는 영향이 점차 심각해져가고 있다고 보고되고 있다.^[2] 따라서, 산성비가 고분자 애자에 미치는 영향중 황산에 의한 영향 뿐만 아니라 질산에 의한 열화특성 연구도 시급한 실정이다.

본 연구에서는 앞서 수행된 산성비중 황산에 의한 실리콘 고무의 열화특성연구^[3]에 이어 산성비 성분중 황산 다음으로 많은 비율을 차지하는 Nitrate ion(NO_3^-)에 의한 실리콘 고무의 열화특성을 알아보았으며 시간 가속의 효과를 보기위하여 ph 농도를 달리하여 실험을수행하였다.

2. 실험 (Experiments)

시료준비

본 연구에 사용된 시료는 HTV 실리콘 고무이며 여기에 일정량의 가교제와 filler를 첨가하여 제조하였다.

시료열화

Nitrate 수용액은 증류수에 질산(농도 98%)을 희석시켜 수용액을 만든후, 시료를 합침시켜 1500 시간(약 2개월) 동안 열화 시킨 뒤 수거하였다. 실험에 사용한 증류수는 3차증류까지 한것(6.8 MΩ.cm)을 사용하였으며, 수용액은 ph 5.6, 4.0, 2.5, 1.5 로 만들어서 사용하였다.

통계적 처리

실험 데이터의 신뢰성을 확보하기 위하여 $\tan \delta$, 절연과피 실험은 각 ph 당 10개의 시료에 대한 실험데이터 중 최저값과 최고값을 뺀 나머지 값들 중 평균치를 실험데이터로 설정하였다.

접촉각 실험은 한 시료당 10번의 접촉각 측정을 하여 최저값과 최고값을 뺀 나머지 값들중 평균치를 실험데이터로 설정하였다.

특성시험

Tracking 시험

Tracking 열화는 오염도가 높은 고분자 절연재료의

실선로 포설시 가장 위험한 열화요소이다. 시료의 규격과 실험방법으로는 ASTM D 2303 규정에 따라 경사면에 액체 오손액을 흘려 900 분 동안 4kV전압을 인가한 후 tracking의 진전상태를 알아보았다.

Tan δ

NDO ELECTRONIC사의 model TR-10C 장비를 이용하여 상온에서 주파수 1kHz의 조건에서 측정 하였다.

절연파괴 실험

Hipotronics AC DIELECTRIC TEST SET 7100-10/D149 장비를 이용하여 절연유 속에서 직경 0.5 인치 전극을 사용하여 전압상승속도 1kV/s 로 하여 측정하였다.

접촉각 실험

열화된 시료와 virgin 시료를 종류수로 닦은 다음 시험규격으로 사용되는 정적접촉각 측정 방법을 채택하여 TYOWA KAIMENAKAGAKU CO. LTD.의 model CA-DT로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Tracking실험 결과 ph 1.5에서 넓으로 넓게 약간의 tracking 진전이 있었고 깊은 erosion이 있었으며 다른 PH 에서는 별다른 진전이 보이지 않았다. 열화가 심한 시료일수록 도전로가 쉽게 형성되었는데 이는 열화에 의한 표면 부식으로 표면이 거칠어져서, ph가 증가하거나 표면에 구멍이 적은 경우는 오손액이 퍼져 흐르며, 열화가 심해 시료의 일부가 떨어져 나가거나 시료에 구멍이 큰 경우에는 도전로가 쉽게 형성되는 것으로 사료된다.

Tan δ 및 절연파괴 시험결과와 그림2 및 그림3에 나타나 있다. 전체적인 경향은, ph5.6에서 ph 2.5까지는 tan δ는 감소하고 절연내력은 증가하였는데 이는 열화가 증가할수록 알루미늄의 양이 감소하고 상대적으로 절연내력이 좋은 실리콘의 양이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다.

전자의 경우 ph 5.6에서 ph 2.5까지의 변화폭이 적은 것은 시료의 열화가 주로 표면 근처(표면으로부터 20μm정도)에서 일어나 시료전체에 좌우되는 tan δ 값은 변화가 적은 것으로 사료된다.

반면에 그림2와 그림3의 ph 1.5용액에서 열화된 시료에서는 tan δ가 급격히 증가하고 절연내력이 급격히 감소한 것은 ph 2.5와 ph 1.5사이에 어떤 critical value가 존재할수 있으며, 그 값을 넘어가면 시료가 절연능력이 급격히 감소하여 심하게 열화된 것으로 사료된다.

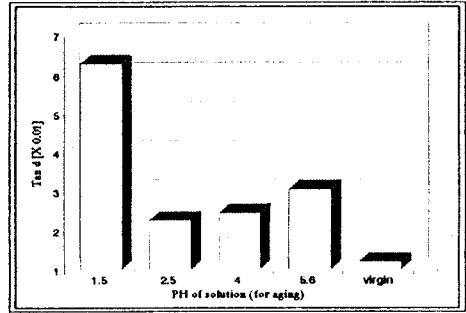


그림 2. 유전율 및 tan δ 측정결과

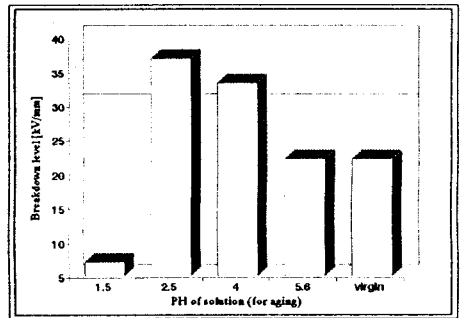


그림 3. 절연파괴 시험결과

그림 4는 접촉각 측정결과이며 ph 5.6에서 ph 2.5까지는 접촉각이 서서히 증가하는 현상을 보이는 것은 표면이 산성비에 의해 부식되어 표면적이 늘어나 표면에너지가 증가되어 높은 에너지 상태에서 에너지를 낮추려는 방향 즉 표면을 작게하려는 방향으로 운동이 진행되기 때문에, 물방울의 표면이 줄어들고 구에 가까운 모양으로 변하여 결과적으로 접촉각이 증가된 것으로 사료된다.

한편 ph 1.5에서는 급격히 접촉각이 증가된 것은 이는 강한 산성도에 의해 시료표면이 화학작용에 의하여 크게 부식되어 표면 거칠기가 증가함에 따라 접촉각이 크게 증가한 것으로 설명이 가능하다.

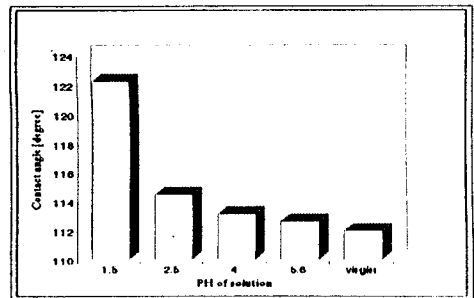


그림 4. 접촉각 측정결과

이상의 실험중 $Tan\delta$ 및 절연파괴 실험에서는 ph 5.6에서 ph 2.5까지는 절연내력이 증가하다가 ph1.5에서는 급격히 감소하였으며, 접촉각 실험에서는 ph2.5까지는 변화폭이 적지만 ph1.5에서는 급격히 접촉각이 증가한 것을 볼수 있다. 이는 시료가 열화되는 동안 ph2.5와 ph1.5 사이에 어떤 임계점이 있어 시료가 그 임계점을 넘어서면 심하게 열화된 결과로 해석되며, 이같은 결과를 명확히 하기 위하여 다음과 같이 시료들을 분석하였다.

FT-IR

Bio-Rad사의 FTS-60 장비를 이용하여 ATR 시험법으로 분석한 결과는 그림 5와 같았다.

Band a는 ATH filler인 $Al(OH)_3$ 의 피크를 나타내며^[13] ph 2.5까지는 피크가 약간씩 감소하다가 ph 1.5에서는 나타나지 않았다. 이는 ph 2.5까지는 열화에 의해 ATH filler가 조금씩 빠져나가다가 ph 1.5에서는 시료가 시료가 심하게 부식되어 ATH filler가 거의 대부분 시료표면으로부터 빠져나간 것으로 사료된다.

Band b는 CH_3 group중 CH의 피크를 나타내는 것으로^{[13][14]} 시료의 Base Resin과 가교제의 성분중 CH에 대한 피크이다. 이 피크가 ph 2.5까지는 미세하게 감소하다가 ph 1.5에서는 사라진 것은 가교되어 있던 Base Resin이 질산과의 화학반응으로 가교제 성분이 Base Resin 으로부터 분리되었을뿐 아니라 Base Resin 자체의 bond도 깨어져 Base Resin이 부분적으로 시료로부터 분리된 것으로 사료된다.

Band c와 d는 $Si-CH_3$ groups중 CH deformation 과 $Si-O-Si$ bond중 Si-O bond의 피크를 나타내는 것으로^{[13][14]} Base Resin의 피크를 나타내고 있다. 분석에 의하면 ph가 감소할수록 피크가 감소하다가 ph 1.5에서는 상당히 감소한 것을 볼수 있는데 이는 시료가 질산과의 화학반응으로 Base Resin 자체도 bonding scission이 일어나 시료로부터 부분적으로 빠져나간 것으로 해석이 된다.

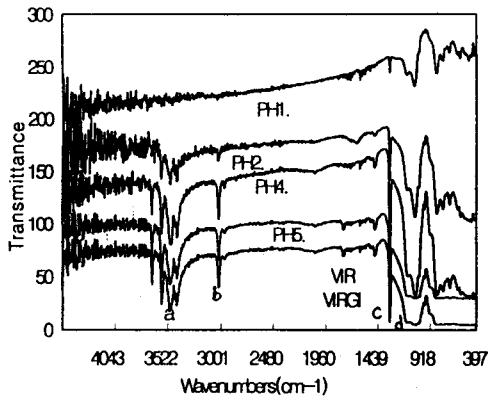


그림 5. FT-IR 분석결과

그림 6. SEM 사진 촬영결과(배율 : $\times 1000$)

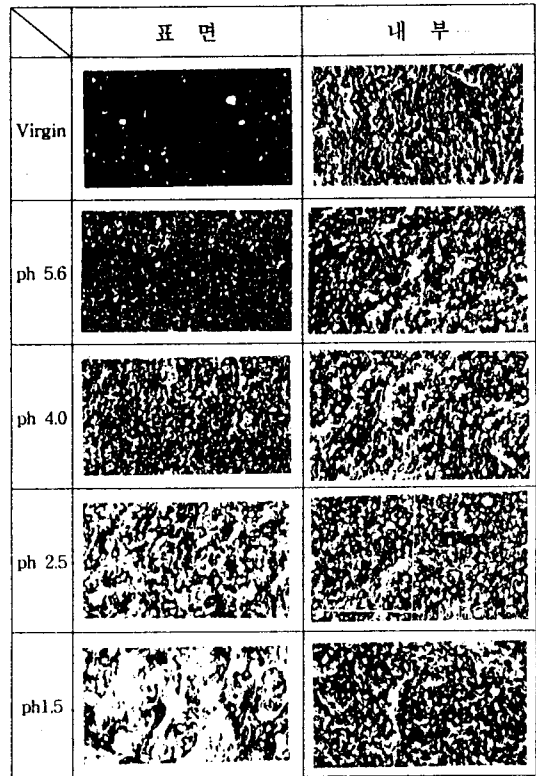
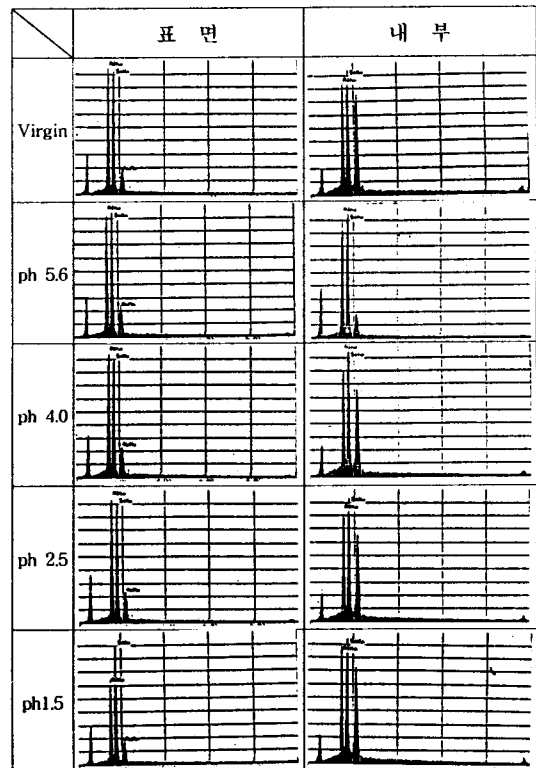


그림 7. EDS 결과(배율 : $\times 1000$)



SEM(Scanning Electro Microscope)

위와 같은 결과를 SEM분석을 통하여 설명하기 위하여 시료를 BIO-RAD SC-502 GOLD SPUTTER COATER로 gold 코팅을 한후 PHILIPS XL-30 장비를 이용하여 시료의 표면과 내부(표면으로부터 20 μ m 이상) 상태를 1000배 확대하여 관찰하였다.

시험 결과는 그림 6과 같으며 시료표면에서 ph 2.5까지는 열화가 진행될수록 구멍이 커지고 그 갯수도 조금씩 늘어났으며, 특히 ph 1.5의 경우에는 구멍의 넓이도 넓어졌고 깊어졌으며 그 갯수도 현저히 늘어났을뿐만 아니라 일부분이 떨어져 나간것같은 모양을 하고 있는데 이는 앞에서 실험한 FT-IR 시험결과를 잘 반영하고 있다. 시료 내부에서는 산성도가 증가할수록 열화가 진행된 흔적(작은 구멍)을 보이고 있는데, 이는 질산에 의한 화학반응으로 ATH filler중 주성분인 알루미늄이 성분이 시료로부터 분리되기 때문인 것으로 사료된다.

EDS(Energy Dispersion Spectroscopy)

EDAX PHILIPS PV-9900장비를 이용하여 분석하였으며 시험결과는 그림 7과 같았다.

그림 7에서 시료 내부에서는 알루미늄의 양이 변화가 거의 없으며, 시료표면에서는 ph 2.5까지는 알루미늄이 미세하게 감소하다가 ph 1.5에서는 급격히 감소하는 현상을 보이고 있다. 이런 현상은 FT-IR 결과와 잘 일치하고 있으며 SEM분석의 ph 1.5의 사진촬영 결과와 비교해 볼 때 시료가 질산과의 화학반응에 의해 시료가 심하게 열화되었음을 보여주는 것으로 사료된다.

4. 결론

앞서 수행한 분석을 통하여 $\tan \delta$ 와 절연파괴 실험에서 절연내력이 ph 5.6에서 ph 2.5까지 증가한 원인을 알루미늄이 시료로부터 빠져나갔기 때문인 것으로 분석하였는데 FT-IR과 SEM, EDS 분석을 통하여 이와 같은 사실이 입증되었으며, 이상의 실험과 분석을 통하여 실리콘 고무의 질산에 의한 열화는 ph 2.5까지는 시료가 표면 열화되지만 어떤 임계점(critical value)을 넘어가면 시료자체의 전기적 특성이 크게 약화된다는 사실을 알수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 한양대학교 전자재료 및 부품 연구센터와 LG전선 전력연구소의 적극적인 지원과 협조하에 수행되었습니다.

References

- [1] 한국전력공사 "송전용 고분자 애자의 제조기술 및 열화시험기술 개발" (1차년도 보고서)
- [2] 1995년 5월 29일자 "조선일보"
- [3] Mahendra D. Baijal, "Plastics Polymer Science And Technology", John Wily & Sons, Inc.
- [4] Vijendrak. Agarwal, "Aging of Multistressed polmeric Insulators", IEEE EI, Vol.24, No.5, October 1989
- [5] 1995년 2월 8일자 "한겨레신문"
- [6] 1995년 4월 6일자 "주간한국"
- [7] 한영옥 "대기오염에서의 환경영향 평가 근접 방법에 대한 연구" 한양대학교 환경대학원 석사학위논문, 1996년 6월
- [8] 이정현, 노승수, 구자윤, 김정태, "산성비에 의한 옥외용 실리콘 고무 애자의 열화특성연구", 전기재료 연구회 춘계 학술연구발표회 논문집 1995
- [9] Christian Chrzan, "The role of Gases in the Pollution Problem of Outdoor Insulators" 5th International Symposium on High Voltage Engineering, Paper No. 52.12, August 24-28, 1987
- [10] L. H. Sperling, "Introduciton to Physical Polymer Science", John Willy & Sons, Inc, 1986
- [11] Fabio Gargassi, Marco Morra, Ernesto Occhiello, "Polymer surfaces From Physics to Technology",
- [12] Raymond B. Seymour, Charles E. Carraher, Jr, "Polymer Chemistry", Marcel Dekker, Inc, 1988
- [13] R. S. Gorur, J. Mishra, R. Tay and R. McAfee, "Electrical performance of RTV Silicone Rubber Coatings", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3 No.2, pp. 299-306, April 1996
- [14] Seog-Hyeon Kim, Edward A. Cherney, Reuben Hackam, "Hydrophobic Behavior of Insulators Coated with RTV Silicone Rubber", IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol. 27 No. 3, pp. 610-622, June 1992