

열화 메카니즘 규명을 위한 옥외용 실리콘고무의 산성비 성분 열화특성 연구

A Consideration of Degradation Mechanism of a Effect of the Nitric Solution on the Aging Characteristics of the Outdoor Silicone Rubber

이 정 현
대구공업대학 전기과

J. H. LEE
Daegu Technical College, Dept. of Electrical Engineering

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, $\tan \delta$, breakdown voltage, SEM, EDS, contact angle) were performed.

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

key word : aging characteristics, nitric solution, pH, silicone rubber

1. 서 론

산업의 고도화와 전력에너지 수요의 급신장으로 인하여 중전기 분야의 설비가 증가하는 반면 이에 따른 여러 가지 사고요인이 발생하고 있는 실정이다. 따라서 기존의 자기재애자에 비해 절연성능이 우수한 고분자애자 개발에 대한 필요성이 대두되기 시작하였다.

이런 측면에서 고분자애자는 자기재애자에 비해 전기적, 기계적, 화학적 특성이 우수할 뿐 만 아니라 소형화 할 수 있고 여러 가지 모양으로 제작할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 10 여 년 전부터 국내외적으로 선호되는 경향을 보이고 있다. 최근 들어 국내에도 급속한 공업화로 인하여 심한 스

모그 현상이 여러 곳에서 빈번히 발생하고 있을 뿐만 아니라 심한 산성비로 인하여 실선로에 포설되어 있는 애자에 많은 영향을 미치고 있다고 보고되고 있다.

특히 80 년대 중반에는 아황산가스가 대기오염의 주범이었던 것이 90 년대 중반에는 탈황장치의 개발과 저유황 연료의 사용 등으로 인하여 아질산가스에 의한 대기오염이 꾸준히 증가하고 있는 것으로 보고되고 있다.[1]

따라서, 앞서 수행된 연구에 이어 고분자 재료 중 옥외용 애자 외피재료로 가장 널리 사용되고 있는 실리콘 고무에 대해 산성비 성분 중 큰 비율을 차지하는 nitrate ion(NO_3^-) 영향을 알아보았다. 시간 가속의 효과를 보기 위하여 pH 농도를 달리하여 실험을 수행하였다.

2. 시료 준비 및 열화

본 연구에 사용된 시료는 HTV 실리콘 고무이며 여기에 일정량의 가교제와 filler를 첨가하여 제조하였다. Nitrate 수용액은 증류수에 질산(농도 98%)을 희석시켜 수용액을 만든 후, 시료를 함침시켜 1500 시간(약 2개월) 동안 열화 시킨 뒤 수거하였다. 실험에 사용한 증류수는 3 차 증류 까지 한 것 (6.8 M Ω .cm)을 사용하였으며, 수용액은 pH 5.6, 4.0, 2.5, 1.5 로 만들어서 사용하였다. pH(수소이온 농도) 를 이렇게 설정한 이유는 정의에 의해 pH 5.6 부터 산성비라 하기 때문이고, 공업지역 및 대도시의 산성비 산도가 pH 4.0 정도라는 보고에 의한 것이다.[3][4][5] 그리고 시간 가속의 효과를 보기 위하여 pH 2.5, 1.5 에서도 실험하였다.

3. 실험 및 특성변화 분석

(1) 트랙킹 (Tracking) 실험

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 전압을 가한 후 tracking의 진전 상태와 깊이를 측정하였다. 실험 결과로는 pH 1.5 에서는 tracking이 약간 진전하였고 깊은 erosion의 흔적이 있었으며 다른 pH 에서는 별다른 진전이 보이지 않았다. 오손액은 표면에 따라 여러 방향으로 일정하지 않게 흐르거나, 열화가 적게된 시료의 경우에는 오손액이 퍼져 흘렀으며, 열화정도가 심한 시료의 경우에는 도전로가 쉽게 형성되었다.

(2) SEM (Scanning Electro Microscope) 측정

시료를 BIO-RAD SC-502 GOLD SPUTTER COATER로 gold 코팅을 한 후 PHILIPS XL-30 장비를 이용하여 1000 배 확대하여 SEM 촬영을 하였다.

표 1, 2에 나타난 결과에 의하면, 시료표면에 있어서는 virgin 시료와 pH 5.6 열화시료의 경우에는 열화의 흔적이 거의 없으나 pH 4.0 열화시료에서는 열화의 흔적이 나타나고 있으며 pH 2.5, 1.5 시료에서는 구멍이 생기며 열화가 진행될수록 구멍이 커지고 깊어지며 개수도 늘어난다. 특히 pH 1.5의 경우에서는 구멍간 깊이가 파진 것 뿐 아니라 넓이도 넓어졌고, 일부분이 떨어져 나간 것 같은 모양을 하고 있다. 시료내부의 경우, pH 4.0 수용액에서 열화시킨 시료에서는 약간의 열화흔적을 보이고 있으며, pH 2.5, 1.5의 수용액에서

열화시킨 시료에 있어서는 산성도가 증가할수록 열화가 진전된 흔적을 보이며, 특히 pH 1.5 에서는 어떤 channel같은 것이 부분적으로 발생된 것 같다. 이로부터 질산에 의한 열화는 시료의 내부 까지도 영향을 미친 것으로 사료된다.

표 1. 시료표면의 SEM, EDS 결과

	SEM \sim 10 μ m	EDS
Virgin		
pH 5.6		
pH 4.0		
pH 2.5		
pH 1.5		

(3) EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) 측정

본실험은 재료에 포함되어 있는 무기물의 성분을 상대적인 %로 표시해 주는 장비로, SEM과 연결하여 SEM 측정부분의 성분을, EDAX PHILIPS PV-9900장비를 이용하여 분석하였다.

표 1, 2에 나타난 결과에 의하면, 시료내부에서는

알루미늄의 양이 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 시료표면에서는 pH 2.5 까지는 알루미늄의 양이 아주 미세하게 증가하다가 pH 1.5에서는 급격히 알루미늄의 양이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이런 현상은 SEM분석의 pH 1.5에서 시료 일부가 떨어져 나간 것 같은 결과와 비교해볼 때 시료가 질산의 공격에 의해 열화에 견딜 수 없는 어떤 임계점에 도달하여 급격히 그 성질을 잃을 만큼 부식되거나 열화된 것으로 설명할 수 있다.

표 2. 시료내부의 SEM, EDS 결과

	SEM $\leftarrow 10 \mu\text{m}$	EDS
Virgin		
pH 5.6		
pH 4.0		
pH 2.5		
pH 1.5		

(4) 접촉각 (Contact Angle) 실험

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

그림 1에 나타낸 시험결과 접촉각은 pH 2.5까지는 계속 증가하다가 pH 1.5에서는 급격히 증가하는 현상을 보이고 있다. 이런 현상은 열화의 정도가 심한 시료일 수록 접촉각은 더 높은 것으로 나타났다. 이는 표면이 산성비의 질산이온에 의해 부식되어 표면적이 늘어나게 되고 높은 에너지상태의 분자수들이 많아지게 되는데 자연상태에서는 에너지를 낮추려는 방향 즉 표면을 작게하려는 방향으로 운동이 진행되기 때문에 물방울의 표면이 줄어들고 구에 가까운 모양으로 변하여 결과적으로 접촉각은 증가하는 것으로 사료된다. pH 1.5에서 좀더 크게 접촉각이 증가한 이유는 앞서 수행한 SEM과 EDS 시험결과와 일맥상통하며 강한 산성도에 의해 열화가 진행 될수록 시료가 공격받아 표면부식이 일어나 표면 거칠기가 증가한 것으로 설명할 수 있다. 특히 pH 1.5 수용액에서 열화된 경우는 시료가 어느 한계이상으로 매우 심하게 열화되어 접촉각이 크게 증가한 것으로 설명할 수 있다.

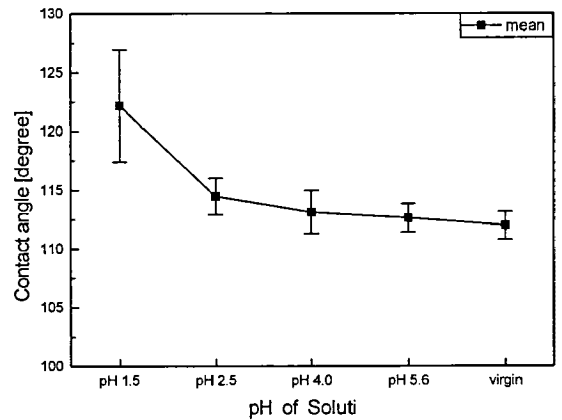


그림 1. 접촉각 측정결과 (질산수용액, 1500시간 열화)

(5) Tan δ

ANDO ELECTRONIC사의 model TR-10C 장비를 이용하여 시험을 수행하였다.

그림 2에 나타낸 시험결과 pH 2.5까지는 시료가 열화정도가 심할수록 tan δ 값이 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 pH 1.5에서는 갑자기 tan δ 값

이 급격히 증가하는 현상을 보이고 있다. 이는 pH 2.5까지는 열화에 의해 알루미늄 성분은 줄어들어 상대적으로 전기적 특성이 좋은 실리콘의 성분이 증가하고 $\tan \delta$ 가 감소하는 것으로 사료된다. 이 변화폭이 적은 것은 열화가 주로 표면 근처에서 일어나 bulk effect 특성인 $\tan \delta$ 에서는 큰 변화가 없는 것으로 사료된다.

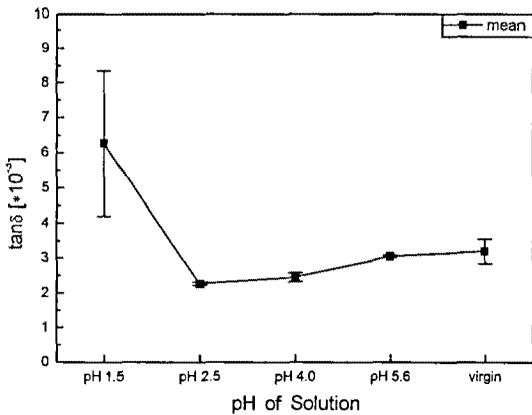


그림 2. $\tan \delta$ 측정결과 (질산수용액, 1500시간 열화)

(6) 절연파괴 실험(Breakdown test)

Hipotronics AC DIELECTRIC TEST SET 7100-10/D149 장비를 이용하여 절연파괴 시험을 절연유 속에서 직경 0.5 인치 전극을 사용하여 전압상승속도 1kV/s 로하여 수행하였다.

그림 3에 나타낸 시험결과 pH 2.5까지는 열화의 정도가 심할수록 시료의 절연내력이 높게 측정되었으며 pH 1.5에서는 절연내력이 급격히 떨어졌으며, 절연파괴 발생부분도 다른 pH보다 훨씬 컸다. 이는 pH 2.5까지는 시료의 열화에 의해 알루미늄의 성분이 빠져나가고 상대적으로 절연내력이 좋은 실리콘의 성분이 증가하는 결과를 가져오고 따라서 절연내력이 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 pH 1.5에서는 시료 자체가 급격히 열화되어 이에 따라서 시료자체의 특성이 상당히 약화되고 절연내력이 급격히 떨어진 것으로 사료된다.

(7) FTIR (Fourier Transform Infrared spectrometer)

Bio-Rad사의 FTS-60 장비를 이용하여 ATR 시험법으로 시료의 파장 흡수도를 분석하였다.

시험결과로 부터 pH 2.5까지는 virgin 시료에서 나타났던 기존 피크치의 크기가 거의 변화가 없고

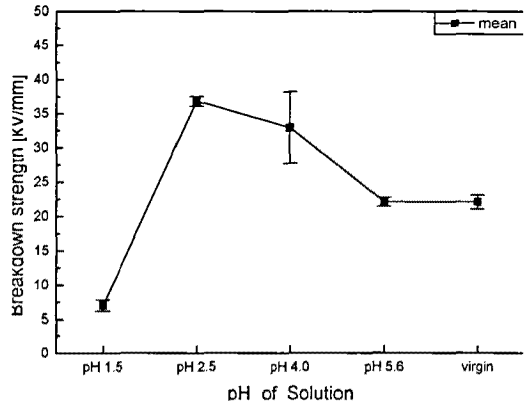


그림 3. 절연파괴 시험결과 (질산수용액, 1500시간 열화)

일부 피크치의 크기가 약간 감소하다가 pH 1.5에 이르러서는 1200 cm^{-1} 이하를 제외한 대부분의 시료 고유 피크치들이 없어진 것을 발견할 수 있었다. 이는 pH 2.5까지는 열화의 정도가 심할수록 시료의 특성이 조금씩 저하되다가 pH 1.5에 이르러서는 시료자체의 특성을 잃을만큼 급격히 열화된다는 것을 알 수 있으며 이실험의 결과는 앞의 실험들과 상당히 잘 일치한다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

(1) Tracking 실험에서는 pH 2.5까지는 별다른 진진이 없었으며, pH 1.5 수용액에서 열화시킨 시료에서는 옆으로 넓게 약간의 tracking 진진과 erosion이 일어났으며, 열화가 심한 시료일수록 도전로가 쉽게 형성되었다. 이는 열화가 적은 경우는 소수성이 유지되어 오손액이 흐르지 못하고 방울져 떨어지며, 열화에 따라 표면부식으로 표면 상태가 일정하지 않은 경우는 도전로가 쉽게 형성되나 흩어져흐르기 때문인 것으로 사료된다.

(2) SEM 시험에서는 시료내부에서는 열화가 증가할수록 구멍이 생기는 모습을 볼 수 있다. 시료표면에서는 pH 2.5까지는 시료내부에서 처럼 pH가 감소할 수록 구멍이 커져 일정한 경향을 보여주고 있다. 특히 pH 1.5에서는 전체적으로 시료 일부분이 뜯겨져 나간 것 같은 현상을 보여주고 있는데 이는 pH 1.5에서는 시료의 열화가 급격히 진척되어 시료자체가 크게 특성을 잃은 것으로 사료된다.

(3) EDS 시험에서는 시료내부에서는 알루미늄의 양이 감소하고 있으며, 시료표면에서는 pH 2.5까지

는 알루미늄이 미세하게 감소하다가 pH 1.5 에서는 알루미늄의 양이 급격히 감소하여 시료가 그 자체의 특성을 잃을 정도로 열화되었음을 알 수 있다.

(4) 접촉각 시험에서는 열화가 증가할수록 접촉각이 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 열화에 따른 표면 거칠기가 증가한 때문인 것으로 사료된다. 특히 pH 1.5에서는 급격히 접촉각이 증가하였는데 이는 다른 시험들처럼 pH 1.5와 pH 2.5사이에 어떤 critical point가 존재하여 시료의 열화정도가 critical point를 넘어서서 시료자체의 특성을 잃을 만큼 많이 열화된 것으로 사료된다.

(5) $\tan \delta$, 절연파괴 시험에서는 pH 2.5 까지는 절연내력이 증가하였는데 이는 열화가 증가할 수록 알루미늄의 양이 감소하고 상대적으로 절연내력이 좋은 실리콘의 양이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 pH 1.5 수용액에서 열화된 시료에서는 절연내력이 급격히 감소하였는데 이는 다른 시험에서와 마찬가지로 pH 2.5와 pH 1.5사이에 어떤 critical point가 존재하여 시료의 열화정도가 그 critical point를 넘어서서 시료자체의 특성을 잃을 정도로 열화가 된 것으로 사료된다.

(6) FT-IR 시험에서도 마찬가지로 pH 2.5와 pH 1.5 사이에 어떤 임계점이 있는 것을 알 수 있으며 이시험결과는 앞의 시험들과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

이상의 시험을 통하여 실리콘고무의 절산에 의한 열화는 pH 2.5 까지는 시료가 표면열화 되지만 열화정도가 심할 때는 (about pH 1.5) 그 특성을 크게 잃는 것을 통하여 pH 1.5와 pH 2.5사이에 critical point가 존재하는 것으로 추측된다. 따라서 critical point를 찾기 위한 체계적이고 다양한 시험이 요구된다.

참고 문헌

[1] Mahendra D. Bajjal, "Plastics Polymer Science And Technology", John Wily & Sons, Inc.
 [2] Vijendrak. Agarwal, "Aging of Multistressed polmeric

Insulators", IEEE EI, Vol.24, No.5, October 1989

[3] 1995년 2월 8일자 "한계세신문"
 [4] 1995년 4월 6일자 "주간한국"
 [5] 한영욱 "대기오염에서의 환경영향 평가 근접 방법에 대한 연구"
 한양대학교 환경대학원 석사학위 논문, 1996년 6월
 [6] 이정현, 노승수, 구자윤, 김정태, "산성비에 의한 옥외용 실리콘 고무 애자의 열화특성연구", 전기 재료 연구회 춘계 학술연구 발표회 논문집 1995
 [7] 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
 [8] L. H. Sperling, "Introducton to Physical Polymer Science", John Willy & Sons, Inc, 1986
 [9] Fabio Gargassi, Marco Morra, ERnesto Occhiello, "Polymer surfaces From Physics to Technology",
 [10] Raymond B. Seymour, Charles E. Carraher, Jr, "Polymer Chemistry", Marcel Dekker, Inc, 1988