

LSR 계면의 접착특성 및 절연파괴거동

윤승훈, 남진호, 이건주, 최수걸, 신두성, 지응서

LG전선(주) 전선연구소, LG전선(주) 전력연구소

Adhesion properties and Breakdown behaviors of LSR Interface

Seung-hoon Yoon, Jin-ho Nam, Gun-ju Lee, Soo-geol Choi, Doo-sung Shin, and Eung-seo Ji

LG Cable Ltd. Cable R&D Center, LG Cable Ltd. Electric Power R&D Center

Abstract

Recently developed liquid silicone rubber (LSR) can be cured by platinum catalyzed additional hydrosilylation mechanism and has the advantage of no byproduct compared to traditional millable peroxide curing silicone rubber. We investigated the characteristics of dielectric breakdown of silicone rubber and adhesion properties between semi-conductive LSR and insulating LSR for high voltage application of pre-molded joint (PMJ). In order to understand the dielectric breakdown characteristics, we used the sheet samples and the paired type rogowski insert electrode system. The breakdown strength and adhesion strength of LSR (E-3) were superior to those of several silicone rubbers. Adhesion strength could be improved by curing at high temperature without post-curing process or enhanced by post-curing process. When LSR (E-3) was cured at (150°C×10min : semi-conductive)×(175°C×10 min : insulation), it showed the high breakdown strength with low standard deviation, and good adhesion strength. In this results, we could apply this process to the fabrication of PMJ without post-curing.

Key Words : Liquid silicone rubber (LSR), Adhesion, Breakdown strength, Pre-molded joint (PMJ)

1. 서론

최근 개발된 백금촉매 고온가교형 액상실리콘 고무 (LSR)는 종래 미러블형 실리콘고무 [1]와는 달리 가교 반응시 부산물이 생성되지 않는 장점으로 초고압용 전기절연재료로서의 활용이 기대되고 있다. 현재까지는 초고압용 프리몰드 접속함 (pre-molded joint box)은 주로 전기절연성능이 우수한 EPDM 재료를 사용하여 제조하거나, 일부 상온가교형 액상실리콘 (RTV)을 적용하는 것으로 알려져 있으나 EPDM의 경우 액상실리콘에 비해 내구수명이 짧으며, RTV는 LSR에 비해 상대적으로 짧은 가사시간 (pot-life)으로 인한 품질산포의 가능성이 존재하며 또한 엄격한 제조공정 관리를

필요로 한다. 초고압용 프리몰드 접속재는 절연과 반도체가 접합되는 구조로 설계되어 있는데 절연 파괴강도 (break down strength)나 임펄스 (impulse) 파괴전압이 높을수록 성능과 신뢰성이 우수하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 LSR재료를 초고압용 접속재로써 적용할 수 있는지의 가능성 여부를 평가하고자 절연/반도체 조합으로 구성된 매입전극 (paired type rogowski insert electrode) 및 접착시편을 제조하여 가교조건에 따른 절연과 피성능과 접착특성의 상관관계를 살펴보았다.

2. 실험

LSR의 혼합은 주재 (A)와 가교제 (B)를 1:1 (wt/wt)로 계량을 하여 충분히 교반한 후 hot press (Toyoseiki社)를 사용하여 성형작업을 실시하였다. Sheet 상태의 시편은 1mm 혹은 2mm 두께로 원재료 maker의 추천가교조건에 따라 제조하였는데 유전상수 (dielectric constant)는 Ando社의 장비를 사용하여 측정을 실시하였다(ASTM D 150). 접착강도 (t-peel strength)는 A社의 LSR반도전에 grade별로 LSR절연을 접합시켜 Instron社의 인장 시험기로 측정하였다(ASTM D 1876). 절연과피시험은 Phenix社의 장비를 사용하였으며 승압속도 500V/sec의 조건으로 테스트를 실시하였다(ASTM D 149).

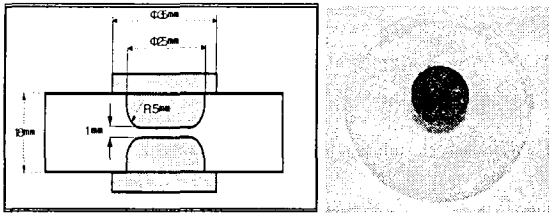


그림 1. Paired type rogowski electrode

매입전극은 Fig. 1에서와 같이 1쌍의 LSR반도전 (ϕ : 25mm, R : 5mm)을 먼저 제조한 다음 특수하게 고안된 금형(간극 1mm)으로 LSR절연을 성형하였다. Fig. 2는 매입전극의 예상전계치를 모사한 결과이다.

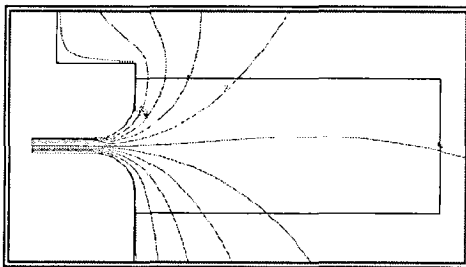


그림 2. Equi-potential line for paired type rogowski electrode

3. 결과 및 고찰

3.1 가교 mechanism

LSR은 1차가교 (1st-cure) 단독 혹은 후가교 (post-cure) 조건을 적용하여 제조하였다. LSR의 가교메커니즘은 Fig. 3에서와 같이 platinum catalyzed hydrosilylation reaction으로 진행되며 주재 (A)에는 극소량의 백금성분이 포함되어 있으며 가교제 (B)에 있는 hydrogen function 성분과 complex formation을 형성하여 oxidative addition 및 reductive elimination반응을 통한 부가반응을 일으킨다고 보고된 바 있다 [2]. LSR반도전 및 LSR절연의 가교제 (B)에는 특정 grade는 원재료 maker의 제조공정 중 hydrogen function 성분을 주재 (A)에 비해 과량 첨가하기도 하므로 후가교 반응에 따른 접착특성의 향상을 기대할 수 있다.

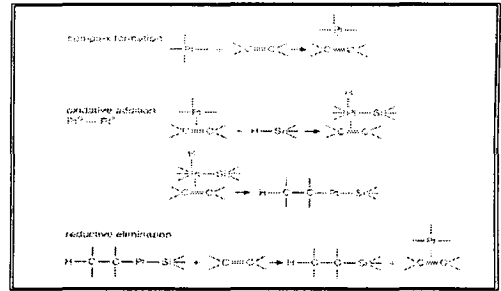


그림 3. Hydrosilylation reaction of LSR

3.2 액상실리콘 grade별 특성

Fig. 4, 5, 6은 원재료 maker 및 grade가 다른 실리콘재료별 sheet (1mm)상 실험결과이다. 먼저 Fig. 4에서는 A社의 K-2와 B社의 E-1를 제외하고는 후가교 적용시 접착강도가 강화됨을 알 수 있는데 이는 앞서 언급한 바와 같이 과량 첨가된 가교제 (B) 성분과 연관이 있는 것으로 추정된다.

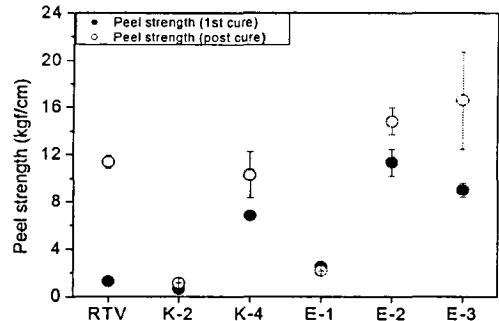


그림 4. Peel-strength before or after post-cure

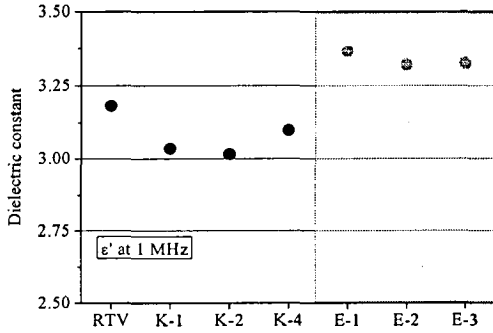


그림 5. Dielectric constant at 1 MHz

유전상수는 Fig. 5와 같이 A社의 LSR 2종 (K-1, K-2, K-4) 및 RTV는 약 3.0~3.25 수준, B社의 LSR 3종 (E-1, E-2, E-3)은 이보다는 다소 높은 값을 나타내었다.

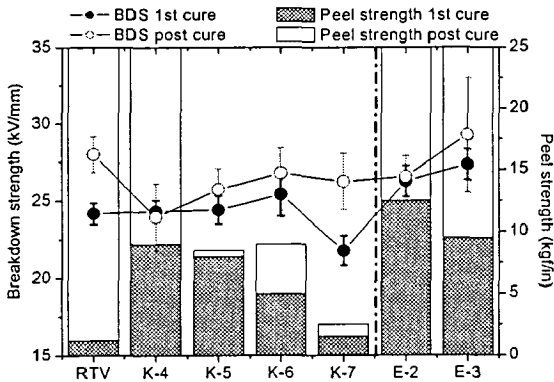


그림 6. Breakdown and peel strength (1mm sheet)

Fig. 6은 1mm두께의 sheet상 재료별로 후가교 전후의 절연파괴강도와 접착강도를 도식화한 결과이다. 이 중 B社의 LSR (E-3)이 가장 우수한 절연 파괴강도를 나타내는 것을 알 수 있었으며, 접착강도의 경우 후가교를 거친 4종 (K-4, E-2, E-3 및 RTV)은 접착강도의 측정한계치 (>30kgf/in)를 초과하는 우수한 결과를 나타내었다.

3.2 가교조건에 따른 특성

절연파괴특성, 접착특성이 모두 우수한 E-3 grade는 초고압용 프리몰드 접착함 적용에 있어 가장 유리할 것으로 예상되는데 구체적인 성능평가를 하고자 가교조건별로 매입전극을 제조하여 절연파괴거동 및 접착성능을 조사하여 보았다.



그림 7. Breakdown image of rogowski electrode

절연파괴강도는 그림 7과 같이 매입전극의 AC 전압인가로 인해 파괴된 부위의 최단두께를 현미경으로 측정 후 이를 1mm로 normalize하여 얻었으며 절연파괴강도와 계면접착강도는 5개의 시편 중 최대, 최소를 제외한 나머지 시편의 평균값으로 계산하였다.

표 1. cure condition and results

series	semicon(W-S)		insulation(E-3)		BDS (kV/mm)	t-peel (kgf/in)
	1st-cure	post-cure	1st-cure	post-cure		
A 1	110°Cx10min	no-treat	150°Cx10min	no-treat	33.1	7.9
A 2				200°Cx1.5hr	36.1	>
A 3				no-treat	38.3	7.7
A 4				200°Cx1.5hr	38.6	10.0
B 1	150°Cx10min	no-treat	150°Cx10min	no-treat	37.6	10.6
B 2				200°Cx1.5hr	47.1	>
B 3				no-treat	55.0	8.2
B 4				200°Cx1.5hr	55.2	10.2
C 1	150°Cx10min	no-treat	175°Cx10min	no-treat	56.1	13.8
C 2				200°Cx1.5hr	60.0	>
C 3				no-treat	42.7	8.0
C 4				200°Cx1.5hr	47.0	7.7

* Remark : ">" means beyond the limit of measuring t-peel strength

Table 1은 LSR반도전/ LSR절연 (E-3)의 1차가교와 후가교 조건에 따른 12가지 조합별 실험계획과 실험결과를 요약하였다. Fig. 8에서 시편제조 조건에 따른 접착강도를 살펴보면 1차가교와 후가교를 실시하지 않은 A1, B1, C1의 3가지 조합 중 LSR반도전 (110°C×10min)/ LSR절연 (150°C×10min)으로 비교적 mild한 가교조건인 A1이 가장 낮은 접착강도를 나타내며, (150°C×10min)/(150°C×10min)의 B1은 중간수준, (150°C×10min)/(175°C×10min)으로 가장 severe한 가교조건인 C1의 경우 상대적으로 접착강도가 높았다. LSR반도전 1차가교와 LSR절연 후가교의 A2, B2, C2 조건에서는 시험 도중 접착계면이 떨어져 측정이 불가능한 수준의 강한 접착강도를 나타내었다.

한편 LSR반도전을 고온장시간 (200°C×3hr)으로 후가교 처리한 A3, B3, C3 및 A4, B4, C4조건인 경우는 이와 달리 접착강도가 저하되는 현상이 나타났다. 이는 Fig. 4에서 설명한 바와 마찬가지로 LSR반도전의 후가교시 가교제 (B)의 hydrogen function 성분이 상당량 소모되어 LSR반도전/LSR절연 계면간 화학결합력이 약화되는데 그 원인이 있을 것으로 생각되어진다. 따라서 LSR반도전은 가능한 1차가교만 하되 LSR절연은 후가교까지 실시하면 우수한 접착력을 얻을 수 있다고 판단된다.

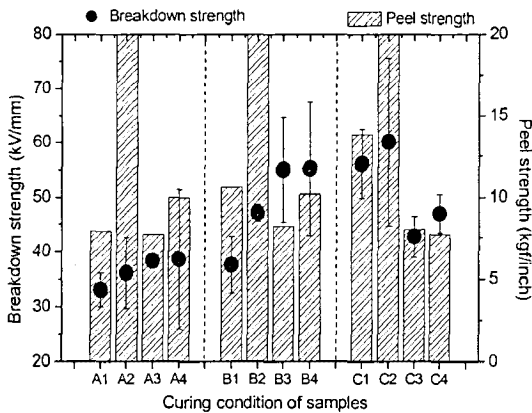


그림 8. breakdown & peel strength (paired-type rogowski electrode)

절연파괴강도는 A 및 B 시리즈의 경우 반도전, 절연 공정 구분에 관계없이 후가교를 실시하면 절연파괴강도가 상대적으로 높아지는 경향을 나타내었다. 특히 B 시리즈는 B3, B4의 경우 약 55kV/mm 수준으로 상승치가 가장 높았다.

단, C 시리즈에 있어서는 C3, C4가 C1, C2에 비해 절연파괴강도의 저하를 보여주는데 이는 앞에서 고찰한 바와 같이 상대적으로 고온인 175°C 조건에서 LSR절연의 1차가교를 실시하면 전 단계인 LSR반도전의 후가교 처리로 인한 hydrogen function 성분의 소모량이 많아져 계면 접착강도 저하에 따른 절연파괴강도가 낮아지는 현상으로 여겨진다. 이와 동일한 관점에서 C 시리즈 (C3, C4)의 경우도 A 시리즈 (A3, A4) 및 B 시리즈 (B3, B4)에 비해 접착강도가 저하되고 절연파괴강도가 낮아지는 경향성을 보여주었다. 전체적으로는 A 시리즈의 절연파괴강도가 가장 낮았는데 아마도 이는 LSR반도전의 1차가교 조건 (110°C)이 화학적인 계면접착반응이 일어나는 수준에 도달하지 못

하여 일어나는 현상으로 생각되며, 이에 비해 B 시리즈나 C 시리즈는 비교적 높은 1차가교 조건으로 말미암아 계면결합력이 보다 강화되어 고압인가에 따른 절연파괴성능도 함께 개선되는 것으로 추정된다. 높은 절연파괴강도를 부여할 수 있는 조건은 B3, B4, C1, C2의 총 4가지 경우가 있지만, 접착강도를 고려한 종합적인 고려를 하면 B3, B4 조건은 절연파괴강도는 높은 수준이나 접착강도가 상대적으로 불리한 단점이 있으며, C2 조건도 마찬가지로 60kV/mm의 가장 우수한 절연파괴강도를 나타내지만 절연파괴강도의 산포도 (표준편차) 범위가 비교적 넓어 적절치 않다고 여겨진다.

하지만 C1 조건의 경우는 우수한 절연파괴강도 (56kV/mm)를 나타내는 동시에 적정 수준 이상의 계면접착강도(13.8kgf/in)를 가지며, 특히 절연파괴강도의 산포도가 상대적으로 크지 않아 신뢰성 있는 특성을 부여할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 LSR절연 및 LSR반도전 각각의 후가교 2단계 공정도 생략할 수 있어 향후 초고압용 프리몰드 접속함의 용도로써 LSR재료를 적용할 경우 적절한 가교조건으로 평가된다.

4. 결 론

백금촉매 고온가교형 LSR절연/LSR반도전 조합의 초고압 프리몰드접속함 적용가능성을 평가한 결과 B社의 LSR (E-3) 절연재료가 가장 적합하다고 평가되었다. 가교조건별로 매입전극과 접촉시편을 제조하여 절연파괴강도와 계면접착성능과의 상관관계를 살펴보았는데 이중 별도의 후가교 공정 없이도 우수한 절연파괴강도와 접착강도를 나타내며 절연파괴특성의 산포도가 낮은 C1 조건이 LSR 재료를 적용한 PMJ 제조에 있어서 가장 타당할 것으로 여겨진다.

참고 문헌

- [1] W. Lynch, "Handbook of Silicone Rubber Fabrication" Ch.2, p.23, 1978.
- [2] D. Wrobel, "Structure and Properties of Hot-Vulcanized Silicone Rubbers" in Silicones Chemistry and Technology, p.64, 1989.