

염무/열 반복열화에 따른 실리콘 고무의 특성 변화에 미치는 ATH 첨가 효과

김규백 · 이 청 · 김기엽 · 류부형

동국대학교 안전공학과 · 한국원자력연구소 방사선응용연구팀

1. 서 론

고분자 애자용 재료로 EPDM, 폴리에틸렌, 에폭시, 실리콘 고무 등이 사용되고 있으며, 이중 실리콘 고무는 내후성, 내트랙킹성, 내아크성, 내환경성, 발수성등이 우수하다는 것이 많은 연구를 통해 밝혀졌다^{1~4)}. 그러나, 옥외용 고분자는 다양한 환경에 의한 열화에 의해 낮은 인열강도를 나타내고 반복 열화에 따라 전기적 특성과 기계적 강도가 급격히 저하하는 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 고분자 애자용 절연재료로 사용되고 있는 실리콘 고무에 전기, 기계적 특성을 향상시키기 위해 ATH(alumina trihydrate: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) filler를 첨가한 후 염무-열 반복열화에 따른 체적 저항률, 교류절연과피강도, 유전정점을 측정하여 실리콘 고무의 전기적 특성 변화를 관찰하였고 인장강도와 연신율을 측정하여 기계적 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제작

본 실험에 사용한 시편은 실리콘 고무와 ATH 충전제를 혼합한 후 hot press로 150 kg/cm², 175℃에서 10분간 경화시켜서 ATH 첨가량 0, 30, 60, 90, 120phr의 실리콘 고무 시료를 제작하여 사용하였다.

Table 1 Nomenclature of specimen

| Nomenclature | SR-0 | SR-30 | SR-60 | SR-90 | SR-120 |
|----------------|------|-------|-------|-------|--------|
| Silicon rubber | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ATH | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |

단위 : phr(part per hundred resin)

Table 2 The size of specimen

| 특성시험 | 시편의 크기 | 시험규격 |
|----------|-------------|------------|
| 누설전류측정 | 50×80×6mm | ASTM D2132 |
| 표면저항률 측정 | 100×100×2mm | ASTM D257 |
| SEM 측정 | 소량 | |

2.2 실험 방법

2.2.1 전기적 특성 시험

체적 저항율은 반복 열화시킨 시편을 ASTM D257의 방법에 따라 electrometer (Keithley487)과 test fixture(Keithley 6105)를 사용해서 실온에서 $500\pm 5V$ 의 직류전압을 인가하여 측정하였다.

유전손실의 측정은 ASTM D150에 따라 dielectric analyzer(TA instruments사, Model 2970)를 이용하여, 주파수 1Hz, 교류 1V의 전압을 인가하여 $-50\sim 200^{\circ}C$ 까지 $5^{\circ}C/min$ 의 속도로 서서히 상승시키면서 온도변화에 따른 $\tan\delta$ 를 측정하였다

교류절연과괴강도는 1차전압 100[V], 2차전압 0~50[kV], 60[Hz] 정격의 교류 내압시험장치(Model YPS-55M)를 사용하여 평등전계를 유지하는 구대구 전극사이에 시편을 장착한 후 ASTM D149에 의거하여 인가 교류전압을 3kV/sec의 속도로 상승시키면서 측정하였다

2.2.2 기계적 특성 시험

ASTM D638에 의거하여 dumbbell형의 시편으로 universal testing instrument (Instron사, Model 101)를 이용하여 실온에서 측정하였다. 500mm/min의 속도로 길이 방향으로 힘을 가하면서 시료가 절단될 때까지 늘어난 길이와 인장강도를 하나의 시편에 5회씩 측정하여 그 평균값을 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 절연 및 유전특성의 변화

3.1.1 체적저항률

그림 1은 시편에 직류 $500\pm 5V$ 를 인가하여 측정한 체적저항률의 반복열화 횟수에 따른 변화를 ATH첨가량별로 나타내었다.

ATH 첨가량이 많아질수록 체적 저항률은 증가하는 경향을 나타내고 반복열화 횟수가 증가함에 따라 감소함을 나타내는데, 동일하게 반복열화 시킨 시편에서 ATH첨가량 증가에 따라 체적저항률이 증가하는 요인은 ATH첨가량 증가에 따라 실리콘 고무의 체적 저항률 변화의 원인이 되는 자유체적의 증가에 기인하는 것[5]으로 생각 할 수 있다.

ATH첨가량이 일정한 경우에 실리콘 고무의 반복열화 횟수가 증가할수록 체적저항률이 감소하는 것은 열화횟수가 반복됨에 따라 시료내부에서 열분해하여 외부로 방출되는 ATH의 손실량이 증가하므로 체적저항률이 감소하는 것으로 이해할 수 있다. 그리고 그림 2에서 살펴본 바와 같이 동일한 열화조건에 대해 ATH첨가량이 많아짐에 따라 시료내부의 자유체적이 증가하여 교류절연과괴강도가 증가하는 요인에서 알 수

있었다⁶⁾.

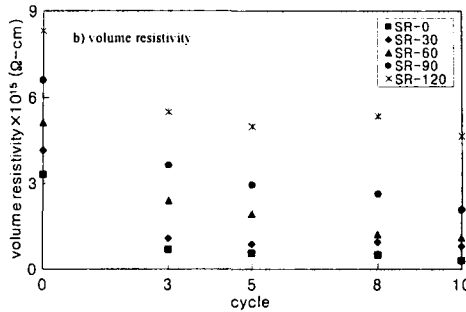


Fig. 1 The change of volume resistivity under aging

3.1.2 교류절연파괴강도

그림 2는 반복열화에 따른 교류절연파괴강도의 변화를 ATH첨가량별로 나타낸 것으로, 동일한 ATH첨가량에서는 반복열화가 증가함에 따라 절연파괴강도가 감소하지만 열화횟수가 일정한 경우에는 ATH첨가량이 많아짐에 따라 절연파괴강도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 ATH가 첨가에 의한 내부도전성의 변화에 의한 것으로 볼 수 있으며, 시편내부에 잔존하는 ATH의 양에 따른 체적저항률의 변화에 대한 고찰로부터 이해 할 수 있다. ATH첨가량이 동일한 시편에 대해서는 열화횟수의 증가에 따라 ATH의 잔류량이 감소하여 중량손실이 증가하고, 열화횟수가 동일한 경우에는 ATH첨가량이 큰 시편일수록 ATH잔류량의 감소량이 적어서 잔존하는 ATH의 양이 상대적으로 커지므로 체적저항률의 증가에 기여하는 자유체적의 감소가 적어져 실리콘고무시편의 내부도전성 증가가 억제되어 절연파괴강도가 저하하지 않는 것으로 생각된다.

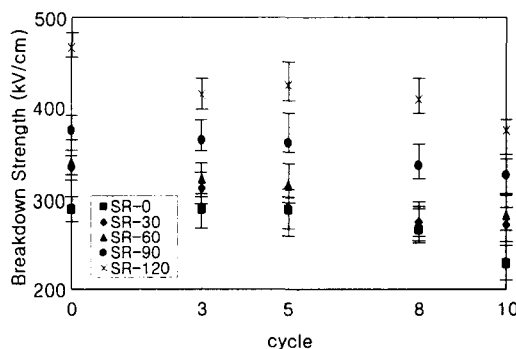


Fig. 2 The change of AC breakdown strength under aging

3.1.3 유전정접

그림 3은 반복열화에 따른 실리콘고무의 $\tan\delta$ 와 측정온도의 관계를 주파수 1Hz에서 측정하여 ATH첨가량별로 나타낸 것이다. 그림 3의 a)SR-0~e)SR-120에서 보면 일반적으로 온도가 증가함에 따라 $\tan\delta$ 가 증가하고 반복열화가 진행됨에 따라서도 $\tan\delta$

가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 그러나 반복열화가 진행됨에 따라 $\tan\delta$ 가 증가하는 양상은 ATH첨가량별로 다르게 나타나고 있다. 반복열화 횟수가 8회 이하인 경우에는 ATH첨가량에 관계없이 온도증가와 함께 $\tan\delta$ 가 서서히 증가하다가 약 200°C부근에서 급증하지만 반복열화 횟수가 10회인 경우에는 $\tan\delta$ 가 급증하는 즉, 유전손실이 급증하는 온도가 ATH첨가량이 증가할수록 낮아지고 있다. 이것은 ATH첨가량이 큰 시편일수록 반복열화가 진행됨에 따라 유전손실에 기여할 수 있는 캐리어가 많이 생성되기 때문에 낮은 온도에서도 유전손실이 급격히 증가하는 것으로 볼 수 있다.

따라서, ATH를 첨가하지 않은 순수 실리콘고무(SR-0)에 비해 ATH를 첨가한 시편들의 경우에는 첨가량이 증가할수록, 반복열화 횟수가 증가할수록 유전손실이 증가하고 절연성이 저하할 것으로 생각된다.

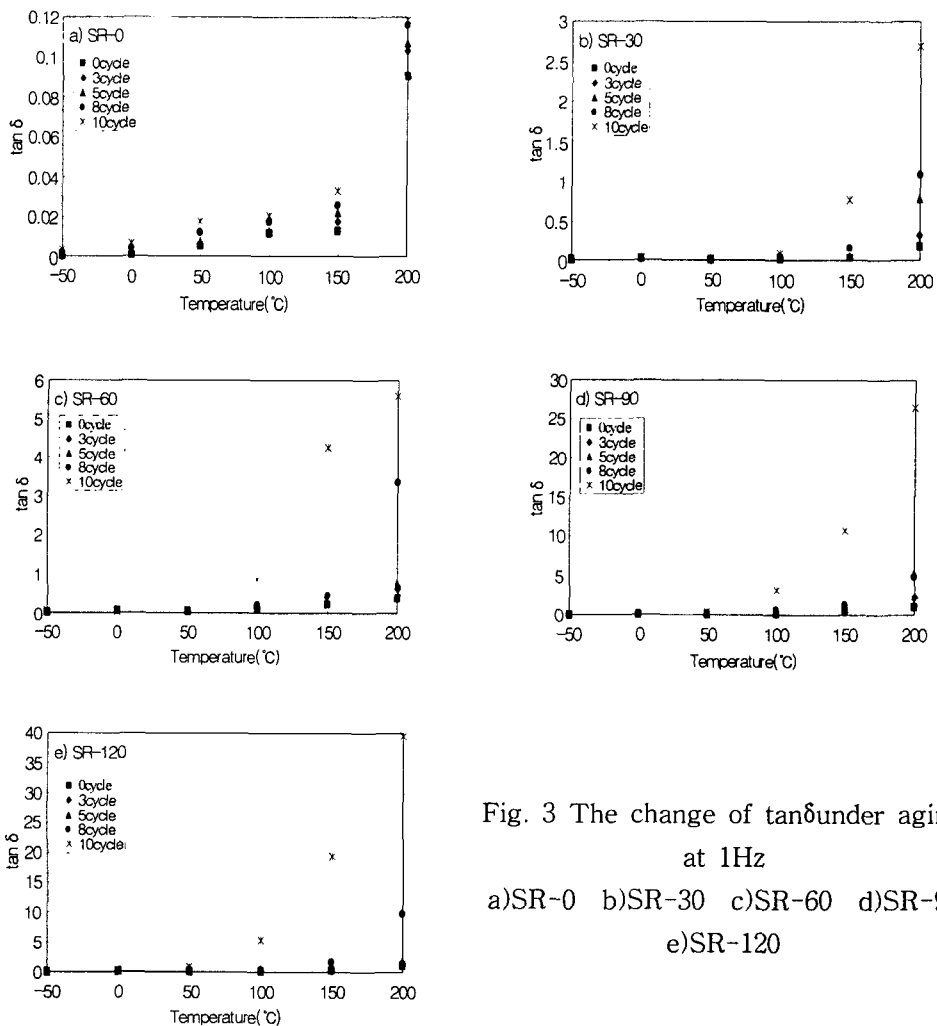


Fig. 3 The change of $\tan\delta$ under aging at 1Hz
a)SR-0 b)SR-30 c)SR-60 d)SR-90
e)SR-120

3.2 기계적 특성

반복열화의 횟수에 따른 인장강도 및 연신율의 변화를 ATH첨가량별로 그림4와 같이 나타내었다.

그림에서 ATH첨가량에 관계없이 열화가 반복됨에 따라 인장강도 및 연신율이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 반복열화를 증가함에 따라 ATH가 열분해하여 표면으로 유출하는 양이 증가하고 또한 실리콘고무의 주쇄에서도 분리가 일어나 화학적구조가 변하여 기계적 강도가 약해져서 인장강도와 연신율이 감소하는 것으로 이해할 수 있다. 즉, ATH의 잔류량 감소와 중량손실의 증가가 반복열화 증가에 따라 증가하기 때문에 인장강도 및 연신율과 같은 기계적특성이 열화의 반복에 따라 저하하는 경향을 보이고 것으로 생각된다.

그러나 ATH의 잔류량이 클수록 기계적 특성 저하가 적으므로 열화횟수가 동일한 경우라면 ATH첨가량이 큰 시편이 상대적으로 양호한 기계적 특성을 나타내고 있다.

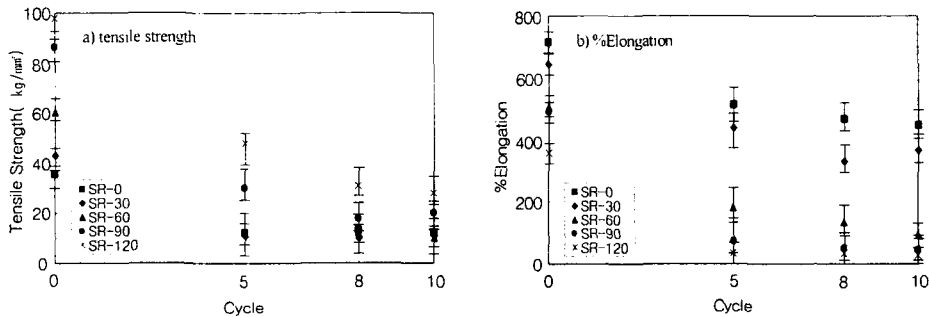


Fig. 4 The change of tensile strength and %elongation under aging
a)Tensile strength b)%Elongation

4. 결론

ATH를 첨가한 실리콘 고무의 염무-열 반복열화에 따른 전기적, 기계적 특성 변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다

1. 전기적 특성 변화

1) 체적저항률과 절연파괴강도는 ATH 첨가량이 많아질수록 자유체적의 증가[5]로 인해 증가하고 열화횟수가 반복됨에 따라 감소하였다 이러한 결과는 시료내부에서 열분해하여 외부로 방출되는 ATH 손실량이 증가하기 때문이다.

2) 순수한 실리콘에 비해 ATH를 첨가한 시편들의 경우 첨가량이 증가하고 반복열화 횟수가 증가할수록 유전손실이 증가한다. 이것은 ATH 첨가량이 큰 시편일수록 반복열화가 진행됨에 따라 유전손실에 기여할 수 있는 캐리어가 많이 생성되기 때문이다.

2. 기계적 특성 변화

1) 동일한 반복열화조건에서는, ATH 첨가량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하나 연신율은 감소하였다.

2) 동일한 ATH첨가량인 경우, 반복열화를 증가시킴에 따라 인장강도와 연신율은 감소하였다. 이것은 반복열화의 증가에 따라 ATH가 열분해하여 표면으로 유출하는 양이 증가하고 실리콘 고무의 주쇄분리가 일어나 화학적 구조가 변하여 기계적 강도가 약해졌기 때문이다.

따라서 ATH를 첨가량이 증가함에 따라 반복열화에 대해 체적 저항율과 교류절연과괴강도는 상승하여 절연성능은 향상되지만 기계적 특성 중 연신율이 감소하는 경향을 나타내므로 적절한 ATH 첨가량의 확인이 요구된다.

참고문헌

- [1] Y. Higashimori, et. al, "Studies on salt contamination and leakage current of silicone rubber insulator", proce. of ICEE '96, pp. 744 -748, August 12-15, 1996
- [2] G. Besztercey, et. al, "Comparison of electrical erosion tests on materials used for insulators", proce. of 9th ISH, August 28 -september 1, 1995
- [3] Shu Lichun, et. al, "A study on flashover characteristics of polluted composite insulators under acid fog conditions", proce. of 9th ISH, August 28-september 1, 1995
- [4] T. Sorqvist, et. al, "Surface ageing and its impact on the performance of polymeric insulators", proce. of 9th ISH, August 28-September 1, 1995
- [5] 박노신 역, "실리콘과 그 응용", 동양실리콘주식회사, 1992
- [6] 이정현, "옥외용 실리콘 고무애자의 환경열화특성에 관한 연구", 한양대학교, pp. 34-35, 1999,