

# ATH를 첨가한 실리콘 고무의 염무/열 반복열화 특성 변화(II)

김규백 · 오태승 · 이 청\* · 김기엽\* · 류부형 · 황명환\*\*

동국대학교 안전공학과 · \*한국원자력연구소 방사선응용연구팀 · \*\*인천대학교 안전공학과

## 1. 서 론

송전전압의 대용량화에 따라 옥외용 절연재료 특히, 애자는 요업재료에서 소형화가 가능한 고분자 소재로 전환되고 있다. 특히, 실리콘 고무는 다른 고분자 재료에 비해 내광성, 내열성, 산화안정성, 내후성이 우수하고 표면에너지가 낮아 발수성이 뛰어나서 습기나 오염 물질이 존재하는 환경에서도 누설전류를 제한하는 특성을 가지고 있으므로 재료표면의 손상에 따른 건조대 아크의 발생확률이 줄어들게 되므로 많이 사용되고 있다. 그러나 염무-열의 반복열화가 계속됨에 따라 실리콘 고무의 표면절연특성이 저하하므로 본 연구에서는 내트래킹성을 향상시키기 위해 ATH(alumina trihydrate) filler를 첨가한 실리콘 고무의 염무-열 반복열화에 따른 표면 절연 특성의 변화와 물성변화를 확인하기 위하여 염수 분부 시간에 따른 누설전류의 피크값 측정과 표면저항을, SEM 그리고 TGA, FT-IR을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편의 제작

본 실험에 사용한 시편은 mixing장치에서 base polymer( $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ )와 ATH 충전제를 혼합한 후, roller mill을 10분간 동작시키면서 peroxide를 첨가시킨 다음, hot press로 150kg/cm<sup>2</sup>, 175℃에서 10분간 경화시켜서 ATH 첨가량 0, 30, 60, 90, 120phr의 실리콘 고무시료를 제작하여 사용하였다.

Table 1 시편의 조성

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 시편의 크기

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 누설전류측정

ATH 첨가량이 다른 시편에 대해 열화를 반복시키면서 salt-fog 챔버내에서 표면 누설전류의 피크값을 측정하였다. 시편에 분무되는 염무의 농도는 3wt% NaCl로 일정하게 유지하고, 전계강도 0.5 kV/cm로 6시간 동안 10분단위로 누설전류의 피크값을 측정하였으며 측정이 끝난 시편은 진공가열로에서 200℃로 6시간동안 일정하게 열 열화 시킨 후 다시 누설전류를 측정하는 실험을 반복하였다.

### 2.2.2 표면저항률측정

반복 열화 시킨 시편의 표면저항을 측정하기 위해 Electrometer(Keithley487)와 Test Fixture(Keithley 6105)를 사용하여,  $500 \pm 5[V]$ 의 직류전압을 인가한 후 충분한 시간적 여유를 두고 전류값을 측정하여 표면저항률로 계산하였다.

### 2.2.3 SEM

FE-SEM장비를 사용하여, 두께 약 2mm의 시편을 3mm정도의 폭으로 절단한 후 시료 표면을 gold로 처리하여 2000배의 배율로 SEM 촬영을 하였다.

### 2.2.3 물성분석시험

#### (1) FT-IR 측정

열화 전·후의 각 시편에 대해 SenIR technologies사의 potable micro ATR TraveIRTM장비를 이용하여 ATR(attenuated total reflectance)방법으로 FT-IR분석을 행하여 시료의 반복열화에 따른 유기물 성분의 정성분석과 구조적 변화를 확인하였다.

#### (2) TGA 측정

반복열화 시킨 시편의 온도변화에 따른 무게변화를 측정하기 위하여 thermogravimetric analyzer(TA instrument사, Model 2950)를 이용하여, 온도를 100~800℃까지 10℃/min의 속도로 상승시키면서 중량을 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 표면의 전기적 특성 변화

그림 1은 ATH첨가량이 다른 각각의 시편에 대하여 염수분무시간에 따른 누설전류의 피크값 변화를 도시한 것인데 0cycle, 3cycle, 5cycle, 8cycle, 10cycle후 누설전류의 피크값을 측정한 것이다. 반복열화 개시 전의 시편(0cycle)에서는 70분에서 ATH첨가량이 증가함에 따라 누설전류의 피크값이 증가하였다. 이러한 결과는 그림 3의 0cycle의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 반복열화 개시전의 시료에서 ATH 첨가량이 증가할수록 표면상태가 거칠게 나타나므로 더 큰 누설전류를 야기시키는 것으로 이해된다. 그리고 0cycle에서 ATH첨가량이 증가함에 따라 도전로가 형성되는 시간은 짧아졌다. 이 같은 결과는 순수 실리콘 고무가 무기물 충전제인 ATH와 혼합함으로써 큰 표면에너지를 가져 발수성이 나빠지게 되므로 ATH 첨가량을 증가함에 따라 도전로 형성시간이 짧아지는 것으로 사료된다.

그리고 b) 3cycle~e)10cycle에서는 ATH가 많이 첨가된 시편이 반복열화횟수가 증가함에 따라 누설전류의 피크값이 더 크게 나타났다. 이러한 결과는 낮은 표면의 저항성

이 건조대 아크에 의해 긴 고분자 체인들을 짧은 고분자 체인으로 변화하여 표면위에 낮은 분자량을 가진 고분자 체인들이 형성되기 때문에 나타나며, 이러한 낮은 분자량 체인은 오염물질과 실리콘 고무재료의 ATH 충전제 입자들을 감싸고 있어 건조대 아크에 의해 낮은 분자량 체인안에서 소모현상을 일으키고, 오염 물질들은 물을 흡수하여 수막의 두께를 더 두껍게 형성시키게 된다<sup>1)</sup>. 따라서 더 낮은 표면저항성을 초래하여 염무-열의 반복열화 후에도 ATH첨가량이 증가함에 따라 더 큰 누설전류의 피크값을 나타내는 것으로 사료된다. 이것은 그림 2의 표면저항을 변화에서 알 수 있듯이 반복열화횟수가 증가함에 따라 표면저항률이 감소하였고 ATH첨가량이 증가함에 따라서는 낮은 표면저항율을 나타내었다. 이러한 현상은 그림 4-1의 적외선 분광시험에서 밴드 b(CH<sub>3</sub>그룹 중 CH 피크)가 반복열화가 증가됨에 따라 피크가 조금씩 감소함으로도 설명할 수 있다. 즉, 반복열화가 증가함에 따라 기본수지의 CH<sub>3</sub>측쇄가 서서히 감소함은 발수성의 감소를 일으켜서 수막형성을 가속시켜 누설전류를 증가시키며 표면저항율의 감소를 야기시킨다<sup>3)</sup>. 또한 그림 4-2의 열중량분석의 변화곡선에서도 CH<sub>3</sub>측쇄의 감소현상을 설명할 수 있다. 첫 번째 변화 곡선은 ATH로부터 물의 증량손실을 나타내고, 두 번째 변화 곡선은 실리콘(Si-O-Si)의 측쇄(CH<sub>3</sub>)가 고온에 의해서 연소되어 증량손실이 발생함을 나타낸다<sup>4)</sup>.

또한 동일한 ATH첨가량에 대해 반복열화 횟수를 증가시키에 따라 도전로 형성시간이 길게 나타났다. 이러한 결과는 ATH 충전제가 표면으로부터 유출되어 도전로가 제한적으로 형성되고 ATH의 자기세정작용으로 방전열이 감소되어 트래킹이 잘 일어나지 않으므로 도전로 형성시간이 길어짐으로 사료된다<sup>2)</sup>.

이것은 그림 3의 SEM 사진을 통해 알수 있듯이 반복열화가 증가함에 따라 ATH 충전제가 표면으로부터 많이 유출되어 더 거칠게 나타남을 보여주고 있다

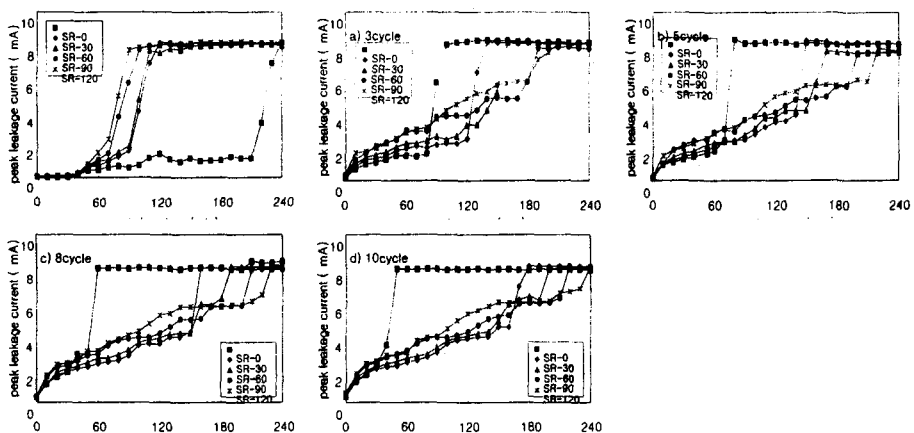


Fig. 1 The change of peak-leakage current under aging  
a)3cycle b)5cycle c)8cycle d)10cycle

### 3.2 표면저항률

그림 2는 시편에 직류전압  $500 \pm 5[V]$ 를 인가하여 충분한 시간이 경과한 후에 안정하게 측정되는 누설전류치로부터 계산하여 표면저항특성을 나타냈다.

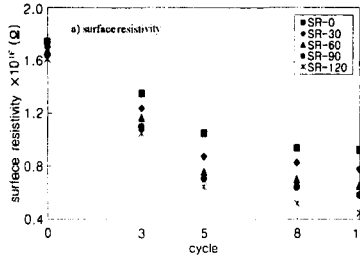


Fig. 2 The change of surface and volume resistivity under aging  
a) surface resistivity    b) volume resistivity

### 3.3 표면상태

그림 3은 실리콘 고무 표면의 SEM사진이다. 반복열화에 따른 실리콘 고무의 표면을 관찰하여 보면 열화가 반복됨에 따라 염분의 오손과 전계에 의한 아킹으로 더 많은 가스분출공이나 ATH 성분의 노출을 확인할 수 있다.

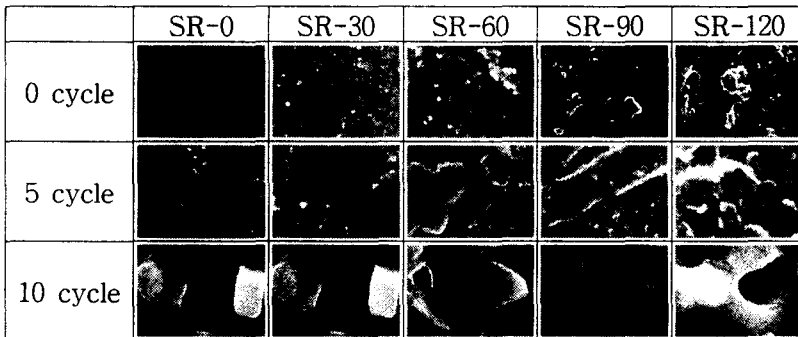


Fig. 3 SEM photographs of silicone rubber

### 3.4 물성분석

#### (1) 적외선 분광특성

그림 4-1은 반복열화에 따른 실리콘 고무의 IR 스펙트럼을 보여주고 있다.

밴드 a( $3450\text{cm}^{-1}$ 부근)는 ATH충진제인  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 피크를 나타내며 반복열화가 증가됨에 따라 피크가 조금씩 감소하는 경향을 나타낸다. 밴드 b( $2960\text{cm}^{-1}$ 부근)는  $\text{CH}_3$ 그룹 중 CH의 피크를 나타낸다. 밴드 c ( $1260\text{cm}^{-1}$ 부근)와 d( $1000\text{cm}^{-1}$  부근)는 Si- $\text{CH}_3$ 그룹 중 CH변형과 Si-O-Si결합 중 Si-O결합에 의한 피크에 해당되며, 그림4-1에서 보

면 반복열화가 증가됨에 따라 피크가 조금씩 감소함을 나타낸다.

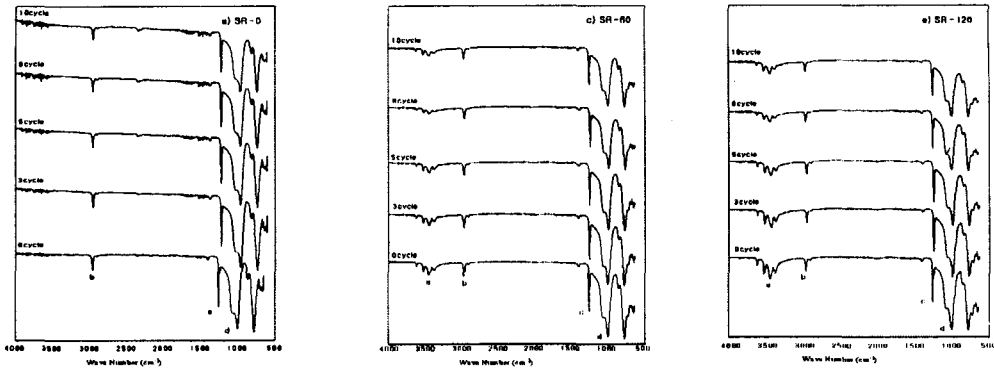


Fig. 4-1 IR spectrum of silicone rubber  
a)SR-0 b)SR-30 c)SR-60 d)SR-90 e)SR-120

(2) 열중량분석

그림4-2는 온도에 따른 실리콘 고무의 중량변화곡선을 반복열화 횟수에 따라 나타내었다. 반복열화가 증가함에 따라 분해개시온도(5%의 중량손실일 때 온도)는 감소하고, 실리콘고무의 잔류량 또한 감소하였다.

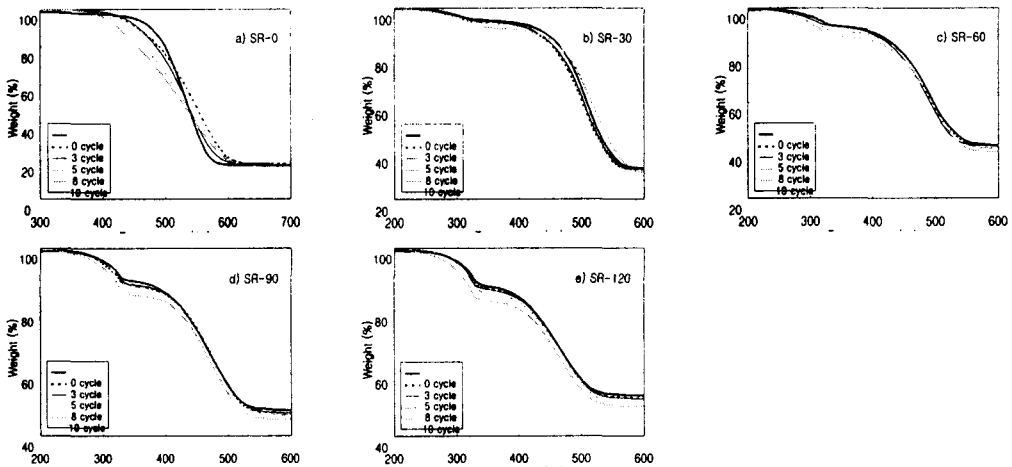


Fig. 4-2 TG curve of silicone rubber under aging  
a)SR-0 b)SR-30 c)SR-60 d)SR-90 e)SR-120

#### 4. 결 론

ATH를 첨가한 실리콘 고무의 염무-열 반복열화에 따른 표면특성의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다

##### · 누설전류 특성 변화

ATH가 많이 첨가된 시편이 반복열화횟수가 증가함에 따라 누설전류 피크값이 더 크게 나타났다. 즉, 반복열화횟수, ATH량 증가에 따라 표면저항율이 감소함을 알 수 있다. 또한 동일한 ATH 첨가량에 대해 반복열화횟수를 증가시키기에 따라 도전로 형성 시간이 길게 나타났다. 이것은 ATH 충전제가 표면에서 유출되어 도전로가 제한적으로 발생하고 ATH의 자기세정작용으로 방전열이 감소하여 트래킹이 잘 일어나지 않아 도전로 형성시간이 길어진 것으로 사료된다.

##### · 표면저항율의 변화

ATH 첨가량이 많아질수록 염무-열의 반복열화 증가에 따라 표면저항율이 감소하였다. 이것은 반복열화된 실리콘 고무의 표면이 발수적 특성 변화를 나타내어 표면저항율을 감소시켜 절연특성을 저하시키기 때문이다.

##### · 표면상태 (SEM)

반복열화가 반복됨에 따라 ATH 성분의 노출되어 거친 표면상태를 나타내었고 이러한 결과로 표면에너지의 증가를 야기시켜 누설전류가 증가됨을 알 수 있다.

##### · 분석시험 결과

반복열화를 증가시키기에 따라 실리콘의 측쇄(CH<sub>3</sub> 그룹 중 CH피크)가 감소하는 결과를 나타내고 이러한 결과로 발수성이 감소되고 수막형성을 가속시켜서 누설전류의 증가를 일으킨다

따라서, ATH 첨가량이 증가함에 따라 도전로 형성시간은 길어지지만 반복열화가 증가할수록 표면 상태가 거칠어지고 발수성이 감소되어 표면저항율의 감소와 누설전류 피크값의 증가를 야기시키므로 적절한 ATH 첨가량 선정이 요구됨을 알 수 있다.

#### 참고문헌

- 1)허창수 외, "실리콘 고무의 트래킹에 미치는 충전제의 영향", 전기전자재료학회지, Vol. 9, No. 4 May 1996
- 2)이정현, "옥외용 실리콘 고무애자의 환경열화특성에 관한 연구", 한양대학교, pp. 34-35, 1999
- 3)장동욱 외, "Salt-fog 분무에 따른 실리콘 고무 애자의 표면 열화", '99추계학술대회논문집, pp. 509-512, 1997. 7
- 4)H. Steinberger, "Bayer silicones for high voltage engineering", Symposium on Non Ceramic Insulator Technology, Syngapore, June 12-14, pp. 1-4, 1996