

# 자외선 가속열화에 의한 실리콘 고무의 트래킹 특성 변화에 관한 연구

論 文

49C - 5 - 9

## A Study on the Tracking Characteristics of Silicone Rubber Degraded by Accelerated UV Exposure

金淑哲\* · 李峻昊\*\* · 皇甫勝\*\*\* · 李東映§ · 韓民九§§

(Suk-Cheol Kim · June-Ho Lee · Seung Hwangbo · Dong-Young Yi · Min-Koo Han)

**Abstract** - The tracking characteristics of silicone rubber degraded by accelerated outdoor exposure employing a weather-o-meter were investigated. The tracking test was performed according to IEC Publ.587 method but the concentration of conductive solution was two times higher than IEC standard in order to accelerate the tracking failure. The number of large effective scintillation and the current of high voltage circuit were measured simultaneously. It was shown that the number of effective scintillation had valuable information of the tracking degradation state of silicone rubber, while the average current between electrodes could not provide information enough for diagnosis. Based upon the experimental results, it could be said that the key factor accelerating tracking failure was not Joule heating by current but pyrolysis by burning of silicone rubber, and that reduction of contact angle was due to chain scission which resulted in the free radicals of low molecules.

**Key Words** : 고분자 애자, 실리콘 고무, 가속열화, 트래킹, 접촉각

### 1. 서 론

최근에 육외용 절연재료로서 기존의 자기애자를 대신하여 여러 가지 유기물 고분자를 절연재료로 사용한 고분자 애자가 사용되고 있다. 이러한 고분자 절연재료는 기존의 자기애자에 비하여 가벼운 중량, 저렴한 가격, 양호한 작업성, 높은 전기적 절연성능 등의 여러가지 장점을 가지고 있어 그 점유비가 계속 증가하고 있다.

고분자 절연재료 중에서 가장 널리 사용되고 있는 대표적인 물질은 실리콘 고무와 EPDM이며 현재까지의 여러 연구 결과 실리콘고무가 경년특성이 EPDM보다는 다소 양호한 것으로 보고되어 있다 [1],[2],[3]. 그러나 경제성의 측면에서 우리나라에서는 EPDM이 먼저 상용화되었으며 실리콘 고무는 현재 여러 업체에서 개발을 진행중인 상태이다. 즉 이 두 물질은 육외용 절연재료 시장에서 상호 경쟁적인 위치에 있는 물질로서 현재로는 어느 물질이 적정한가에 대한 명확한 판단을 하기가 어려운 상태이다. 왜냐하면 고분자 애자가 현장에 적용되기 시작한 것은 최근의 일이며 이의 적용이 앞선 선진국도 본격적인 사용이 시작된 것은 20-30년 정도로서 사용경험이 길지않기 때문이다. 또한 고분자 애자는

원재료의 특성뿐만 아니라 여러가지 첨가제와 충진제의 종류 및 배합비에 따라 그 특성이 달라지기 때문에 원료의 특성만으로 완제품의 성능을 평가하는 것은 무리이기 때문이다 [4].

본 연구에서는 자외선을 장시간 조사한 실리콘 고무의 트래킹 특성 변화를 관찰하여 실리콘 고무가 자외선에 어느 정도의 안정성을 가지고 있는지를 조사하고자 한다. 아울러 트래킹에 의해 재료의 열화가 진행되는 상태를 추적하여 재료가 최종파괴에 도달되기 이전에 이의 징후를 파악할 수 있는 방법을 찾아냄으로써 현장에서 절연파괴에 의한 고장 발생 이전에 이를 감지할 수 있는 방법을 모색해 보고자 한다. 또한 여러 가지 물리화학적 분석을 통해 트래킹 특성의 변화가 나타나는 원인을 파악하여 실리콘 고무의 열화메커니즘의 규명을 시도해 보고자 한다.

### 2. 실 험

#### 2.1 시 료

본 연구에서는 자외선에 열화된 실리콘 고무의 내트래킹 성의 변화를 관찰하고자 함이 주목적이다. 시료의 가속 열화는 weather-o-meter(Atlas사 모델18/25W)를 이용하였는데 설치된 UV등은 카본등이고 ASTM-1499에 준하여 유리 필터를 설치하여 파장이 300-400nm인 빛만을 필터링하여 시료에 조사하였다. 이러한 자외선 조사 가속열화는 24시간을 1주기로 하여 처음 18시간은 자외선을 조사하였고 이후 6시간은 UV등을 견 상태에서 자연냉각시키는 것을 반복

\* 正會員 : 韓國電力公社 配電處 課長

\*\* 正會員 : 湖西大 電氣工學部 助教授 · 工博

\*\*\* 正會員 : 湖南大 電氣電子 컴퓨터工學部 助教授 · 工博

§ 正會員 : 威德大 電氣學科 助教授 · 工博

§§ 正會員 : 서울大 電氣工學部 教授 · 工博

接受日字 : 1999年 3月 18日

最終完了 : 2000年 3月 30日

하였으며 이에 대한 세부적인 내용은 표 1 과 같다.

가속 열화는 자외선 조사 시간을 기준으로 100시간, 200시간, 500시간, 700시간 동안 시행하였으며, 자외선 열화 후 시료는 트래킹 시험을 위해 에탄올로 깨끗이 닦고 나서 건조기에서 24시간 건조시킨다.

따라서 총 322개의 패턴으로 고장 검출률 100%를 얻을 수 있는 것이다. 그리고 의사 무작위 패턴을 더 많이 가하면 총 테스트 수는 길어지지만  $L_d$  값을 줄일 수 있다. 총 5440개의 테스트로 100%를 얻을 수 있는 무작위 테스트보다 테스트시간을 상당히 단축시킬 수 있다.

표 1 Weather-ometer의 주기별 가속열화 조건  
Table 1 Accelerating degradation condition of Weather-ometer

주 기	UV 등	지속 시간	온 도	습 도
주기 #1	ON	18 시간	50°C	60%
주기 #2	OFF	6 시간	R. T.	R. H.

## 2.2 트래킹 시험

본 연구에서는 시료의 트래킹 특성을 연구하기 위해 IEC 587 시험방법을 사용하였다. 이 시험방법은 1973년 IEC Technical Committee (TC-15)에서 가혹한 주변 조건 하에서 사용되는 전기 절연재료의 내트래킹성에 대한 평가를 위한 시험방법을 제안하였으며, 1977년 IEC Publ. 587 (제1판)에 발표되었다. 이후 1981년 개정안이 제출되었으며 1984년 제2판이 발표되었다. 이 시험방법은 일명 오손액 경사평판 시험방법이라고도 부른다 [5].

그림 1은 본 연구를 위해 구성된 시험장치의 회로도이다. 전원 주파수는 48~62Hz, 출력전압의 변동은  $\pm 5\%$ 이내로서 약 6kV까지 변화시킬 수 있으며, 정격전류는 각 시험 편에 대해 0.1A 이상이 확보될 수 있도록 설계되었다.

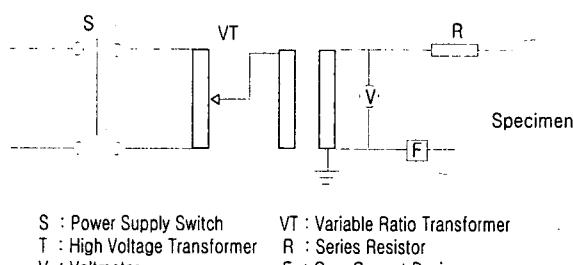


그림 1 트래킹 시험장치

Fig. 1 Tracking test set

트래킹 시험용 오손액은 중류수에 도전성 첨가제 NH4Cl ( $0.2 \pm 0.004$  wt%)와 계면 활성제 Triton X-100 ( $0.02 \pm 0.002$  wt%)를 첨가하여 사용하였다. 용액의 저항율은  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 약  $2.0 \Omega \cdot \text{m}$ 였고 시험시에 이 오손액을 8장의 거름종이 위에 떨어뜨려 거름종이를 거쳐 시료의 표면을 타고 흘

러내리도록 하였으며 오손액의 유속은  $0.9[\text{ml}/\text{min}]$ 로 하였다. 회로의 직렬저항은  $33[\text{k}\Omega]$ , 시험전압은  $4.5[\text{kV}]$ 를 인가하였고, 전극은 스테인레스로 제작하였으며 약 10회 시험 후에는 새것으로 교환하였다. 각 시료는 종류별로 5개 1조로 상은에서 시행하였고 과전류차단기를 이용하여  $60\text{mA}$  이상의 전류가 2초이상 계속 흐르는 경우 차단기가 작동하여 시험이 종료되도록 하였다.

실험이 진행되는 동안 시료의 표면에서 발생하는 유효불꽃(effective scintillation)의 단위 시간당 회수와 상, 하부전극 사이로 흐르는 전류의 단위시간당 평균치를 측정하였다. 불꽃방전은 IR센서에서 검출되어 광파이버를 통하여 광다이오드에 입력되며 여기에 사용된 광다이오드는 불꽃신호를 전압신호로 변환시키는 역할을 한다. 본 연구에 사용된 광파이버의 광신호 전달범위는  $380\sim 1300[\text{nm}]$ 이며, 직경과 인식각은 각각  $3.2\text{mm}$ ,  $68^{\circ}$ 인 것을 사용하였다[8][9].

두개의 신호는 데이터 처리시스템 (AT-MIO-16E-1, National Instrument Co.)에 입력되어 수치데이터로 변환되어 PC의 저장된다. 유효불꽃은 불꽃신호의 크기가  $75[\text{mV}]$  이상, 지속시간이  $12.5[\text{msec}]$  이상인 것으로 선택하여 카운터 하였다. 이를 여기서는 유효불꽃(large effective scintillation)이라고 칭하였다.

그림 2는 실험장치의 연결도와 데이터 처리의 흐름도이다. 데이터의 샘플링 주기는 0.7초이다.

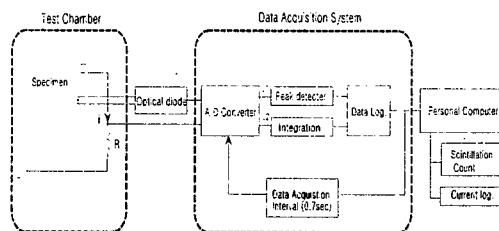


그림 2 실험장치의 연결 및 데이터 처리 흐름도

Fig. 2 Connection diagram of components and flow chart of data process

데이터 처리는 software로 LABVIEW 프로그램을 사용하여 자동화하였다. 측정 결과는 ASCII 파일로 저장한 후 분석하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3.1 유효 불꽃 발생 빈도

상기와 같이 각종 트래킹 실험조건을 설정한 후 각 시료에 대하여 트래킹 파괴시험을 진행하는 동안에 발생하는 유효불꽃의 시간에 따른 발생빈도를 그래프로 나타내면 그림 3과 같다.

그림 3에서 그래프 A는 700시간 열화된 시료이며, 그래프 B는 건전시료의 시간에 따른 유효불꽃의 발생빈도이다. 이

그림에서 구간A로 표시한 것은 유효불꽃의 발생빈도가 그다지 많지 않은 구간이며, 구간B는 유효불꽃의 발생빈도가 급증하는 구간을 나타낸다. 구간A에서는 불꽃의 발생이 적을 뿐만 아니라 트래킹 시험시간이 경과하여도 발생빈도가 그다지 증가하지 않는 경향을 보여 주고 있다. 이는 불꽃의 발생수가 적은 것을 의미하는 것은 아니며 다만 큰 불꽃 방전이 많이 발생하지 않는다는 것을 나타낸다. 실제의 시험에서도 작은 불꽃이 시료 표면의 넓은 범위에 걸쳐 많이 발생하고 있으며 이는 시료의 표면이 소수성(hydrophobic)인 상태를 유지하고 있음을 의미한다. 즉 오손액이 시료의 표면의 좁은 구간에 집중적으로 흐르지 않고 하부전극 근처에서 발생하는 트래킹에 의해 시료의 표면에 분산되어 흐르기 때문에 한 곳에 집중적으로 큰 불꽃을 발생시키지 않고 시료의 표면의 넓은 범위에서 작은 불꽃을 많이 발생하는 경향을 보이는 것이다.

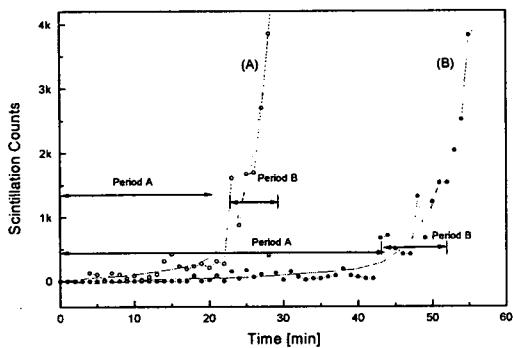


그림 3 유효불꽃의 시간에 따른 발생 빈도의 변화

Fig. 3 Scintillation counts as a function of time

다음으로 구간A의 길이를 비교해 보면 건전시료의 경우 약 43분, 700시간 열화된 시료의 경우 약 21분 정도로서 두 그래프가 현저한 차이를 나타냄을 알 수 있다. 즉 열화의 정도에 따라 구간A의 지속시간이 현저하게 차이가 나타난다. 이러한 실험의 결과에서 다음의 두가지 결과를 도출할 수 있다.

첫째는 시료 표면의 자외선 조사시간이 증가함에 따라 실리콘 고무가 가지고 있는 본래의 소수성을 점차로 상실하여 표면을 따라 오손액이 좁은 지역에 집중되어 흐르며 따라서 큰 불꽃방전이 발생하게 되고, 이와 같은 과정의 누적에 의해 궁극적으로는 실리콘 고무의 절연성이 파괴되어 절연성능을 잃게 될 수 있다는 것이다.

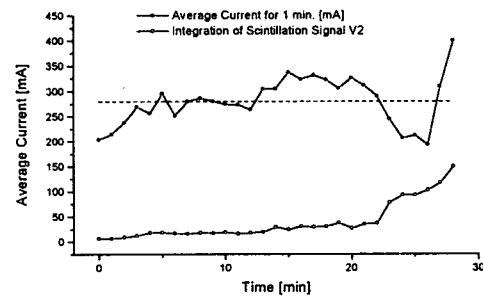
둘째로는 실리콘 고무의 트래킹 실험시 발생하는 유효불꽃 발생빈도의 시간에 따른 변화상태가 해당 재료의 내트래킹 특성을 판별하는데 효과적으로 사용될 수 있다는 것이다.

구간A와 B의 경계점에서 부터는 오손액의 흐름이 매우 좁은 지역으로 집중되며 따라서 유효불꽃의 발생빈도가 증가하기 시작한다. 이 과정이 일정시간 지속되고 나면 하부전극의 중앙 부근에 작은 밝은 열점(hot spot)이 생긴다. 일단 열점이 생기면 오손액의 흐름은 이 점으로 집중되며 불꽃의 발생도 이 부분으로 집중된다. 따라서 이 열점은 상부

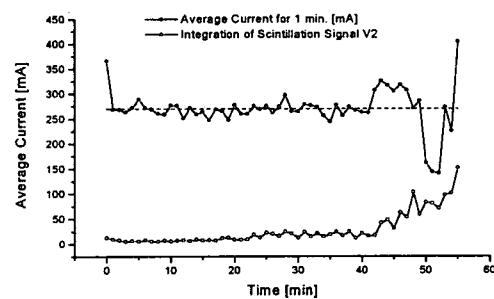
전극 방향으로 서서히 자라기 시작하고 그 성장속도는 점차 빨라지며 결국은 상부전극 근처에 도달하면 시험회로의 과전류차단기가 동작하여 시험이 종료된다. 이와 같이 열점이 생겨 유효불꽃의 발생빈도가 급격히 증가하여 실험이 종료되기까지의 구간 B는 대략 10분 정도로 건전시료와 열화된 시료사이에 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 이 구간이 자외선 조사의 영향을 거의 받지 않는다는 사실을 의미한다.

### 3.2 전류의 변화

트래킹 시험중에 전극간에 흐르는 전류, 즉 고압회로의 전류의 시간에 따른 변화를 그림 4에 나타내었다. 여기서 전류는 회로에 흐르는 전류를 1분 주기로 적분한 값이며, 불꽃신호 V2도 신호의 크기와는 상관없이 광다이오드에서 전압으로 변환된 전압을 역시 1분 간격으로 적분한 것인데 이는 그림 3에서 나타낸 유효불꽃의 발생빈도의 경향과 매우 유사하게 나타난다.



(a) Virgin specimen



(b) 700-hour degraded specimen

그림 4 전류 및 불꽃신호의 시간에 따른 변화

Fig. 4 Average currents and integration of scintillation signals as a function of time

이 사실은 유효불꽃의 에너지가 매우 높기 때문에 전압으로 변환되는 양자에너지의 대부분은 유효불꽃에 의한 것이라는 사실을 나타내고 있다. 따라서 앞에서 트래킹 변화의 특성 파악을 위해 그 크기가 큰 유효불꽃만을 선택하여 계

수하는 방법이 불꽃방전의 정도를 파악하는데 매우 효과적인 방법이라는 사실을 이것이 입증해 주고 있다.

이 그림에서 알 수 있듯이 시간에 따른 전류의 변화는 방전 신호의 변화에 비하여 그다지 큰 변화가 일어나지 않는다. 또한 열화된 시료와 건전시료와의 사이에도 전류의 차이가 거의 없는 것이 관측된다. 다만 시험이 종료되기 직전에는 전류가 급격히 증가하는 양상을 나타낸다. 이 결과는 여태까지 알려져 있는 트래킹 시험에서 열점이 발생하고 이것이 상부전극을 향하여 진전하여 트래킹 파괴가 발생하는 현상이 전류에 의한 주울열이라는 주장에 대해 대조적인 결과이다. 만약 주울열에 의해 트래킹 파괴가 발생한다고 가정하면, 이 실험에서와 같이 전류의 크기가 시험의 전 과정에서 거의 일정하게 흐르므로 트래킹의 진전이 일정한 속도로 진전되거나 초기 발생상태에서 거의 일정한 상태를 계속 유지하여야 한다. 그러나 실제의 실험에서는 트래킹 파괴에 도달하는 시료는 대부분 트래킹 진전의 속도가 거의 유효불꽃의 숫자에 비례하여 급격히 증가하는 양상을 나타낸다. 따라서 전류에 의한 주울열이 트래킹 파괴의 원인이라는 진전메카니즘과는 다른 설명이 필요하다.

이러한 결과를 보다 적절히 설명할 수 있는 이론으로 트래킹의 진전이 일종의 연소과정(pyrolysis)에 의해 이루어진다는 메카니즘을 고려할 수 있다. 즉, 주울열에 의해 열점부 주위의 재질이 변화하여 (예를 들어, 트래킹 억제제의 이동 등) 재질이 타게 되며 이때 발생한 열이 주울열과 합쳐져서 주위의 재료를 좀 더 타기 쉬운 재질로 변화시키며 이러한 과정이 반복되어 재료가 타 들어가는 속도가 점점 증가될 수 있을 것이다.

고분자 내에 전류에 의한 에너지의 주입으로 격자의 온도가 상승하며 이 경우 도전율을  $\sigma$ 라 하면 단위체적당  $\sigma E^2$  또는  $I^2/\sigma$ 의 에너지가 주입된다. 물질입자의 이동이 이온전도인 경우에는 이 에너지는 곧바로 격자계로 이전되며 열전도와 같이 사방으로 방사한다. 이 열방산의 정도는 대개 가열 경로의 온도  $T$ 와 주위온도  $T_0$ 의 차인  $T-T_0$ 에 비례하며, 격자계는 주입 에너지와 열방산이 같게 되는 지점까지 온도가 상승한다. 고분자 재료의 경우 열방산 계수가 작기 때문에 전계 또는 전류에 의해 발생된 에너지가 대부분 고분자의 격자계에 전달되어 격자계의 온도를 상승시키는 역할을 한다. 그러나 어떠한 온도에 대하여도 열발생의 경우가 열방산의 경우보다 크며 따라서 평형상태에 도달하지 않으므로 온도는 제한되지 않고 상승한다. 이를 그래프로 간단하게 나타내면 그림 5 와 같다.

여기서  $T_0$ 는 주위온도이며,  $T_t$ 는 고분자의 전이온도이다. 일정한 에너지가 가해지는 경우에 열방산이 없다면 격자계의 온도는 직선적으로 증가한다.

그러나 주위의 매질로 열방산이 일어나기 때문에 격자계의 온도는 점차로 포화되어 가는 형태를 나타낸다. 발생열량과 방사열량이 평형인 상태에서는 다음의 식이 성립한다

$$W(T_m) = H(T_m), \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{T_m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{T_m} \quad (1)$$

여기서  $W$ 는 발생열량,  $H$ 는 방사열량이다. 그러나 고분자

의 열적 파괴는 열평형이 성립하지 않아 조건식 (1)을 만족하지 않아도 발생할 수 있다.

즉, 온도상승을 나타내는 식  $W(T_m) = H(T_m)$ 을 만족하는 온도가 어떤 고분자 특유의 한계온도(예, 고분자 구조의 전이(용해 또는 분해)가 일어나는 온도 : 전이온도  $T_t$ )에 달하면 고분자는 파괴된다.

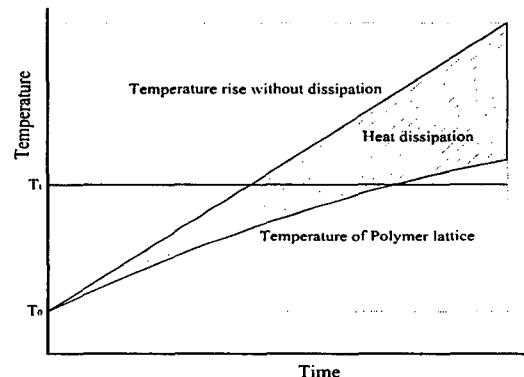


그림 5 주울열에 의한 고분자의 온도상승 특성 곡선

Fig. 5 Temperature characteristic curve of the polymer by Joule heat

실리콘 고무의 전이온도를 측정하기 위해 TGA 분석을 행한 결과를 그림 6에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 실리콘 고무의 전이온도는 약 360°C 정도이며, 방전시에 발생하는 불꽃의 온도는 약 2000°C 정도이고, 이때의 고분자의 표면온도를 자외선 비디오 카메라로 촬영하면 대략 488°C 정도이다. 따라서 열평형 조건이 성립되기 이전에 실리콘의 열적 파괴가 발생하여 용융, 열분해 과정을 거쳐 고분자의 연소(pyrolysis)가 진행되어 도전경로를 형성하며 최종적으로 트래킹 파괴에 이르는 것으로 파악된다. [6].

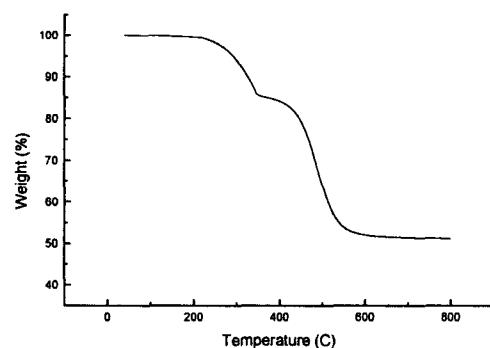


그림 6 실리콘 고무의 TGA 특성 곡선

Fig. 6 TGA curve of silicone rubber

이상의 결과에서 실리콘 고무의 트래킹 특성을 파악하는 지표로서 평균누설전류는 그다지 도움이 되지 않을음을 알 수 있으며, 이에 비해 유효불꽃의 시간에 따른 발생빈도는 재료의 트래킹 특성과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 즉 트

래킹 시험시 발생하는 유효불꽃의 시간에 따른 변화를 관찰하면 빠른 시간내에 시료의 트래킹 특성의 변화를 쉽게 그리고 빠르게 관찰할 수 있으므로 현재 널리 사용되고 있는 IEC 시험회로에 유효불꽃의 관측을 추가하면 측정의 정확도와 신뢰성을 향상시킬 수 있을 것으로 여겨진다.

### 3.3 SEM분석

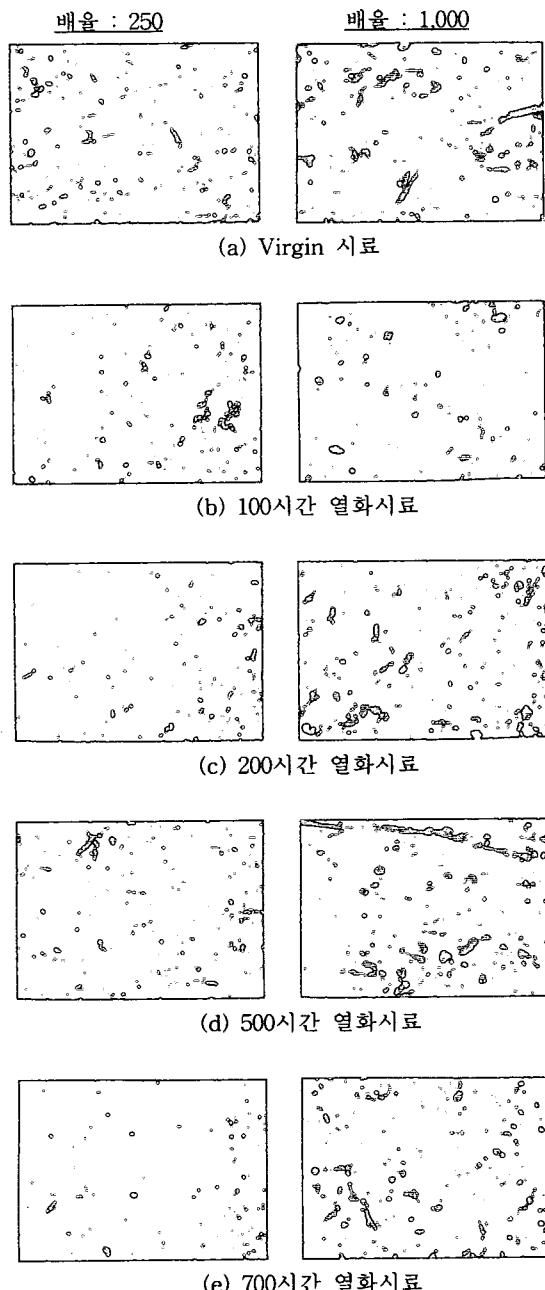


그림 7 열화시간에 따른 시료표면의 SEM 사진  
Fig. 7 SEM of specimen surface as a function of time

우선 실리콘 고무를  $3 \times 3 \times 1.5\text{t}$  [mm]로 자른 후 표면의 이물을 제거하기 위하여 관찰에 앞서 표면을 깨끗이 세정한 후 완전히 건조시킨 다음 시편을 시료대에 고정시킨다. 실

리콘 고무는 비도전성이므로 분해능을 올려 관찰하는 경우에는 전하축적(charge-up) 현상이 발생하여 장해가 발생하므로 이를 방지하기 위해서는 시료에 도전성을 부여하여야 하는데 본 연구에서는 일반적으로 많이 사용되는 방법인 Au를  $100\sim120\text{A}$ 정도 코팅하여 관찰하였다.

관찰 위치는 시료표면에서 특정한 흠이나 결함이 있는 특정 부위를 피하여 전체 표면에서 가장 많은 형태를 나타내는 부위를 선택하여 사진촬영을 하였으며 그 결과는 그림 7과 같다. 그림을 자세히 관찰하면 Virgin 시료보다 100, 200시간 열화된 시료가 표면이 평탄한 것을 알 수 있으며, 이는 UV조사에 의해 표면에 엉켜 있는 막 중에서 얇은 것부터 점차 손상이 진행됨을 나타내고 있다. 500시간 이상 열화된 시료에는 표면에 국부적으로 미세한 크랙이 형성되어 있음이 관찰되었다. 즉, 열화가 진행됨에 따라 초기에는 표면의 얇은 막이 손상되어 표면이 전체적으로 평탄해지는 현상을 나타내나 열화가 계속 진행됨에 따라 표면에 미세크랙이 형성되며 이 크랙이 점차 성장하여 트랙 경로를 형성하게 될 것이라는 사실을 추정할 수 있다.

이에 대한 실증을 위해 본 실험에서 사용한 실리콘 고무와는 제작회사(B사)가 다른 시료에 대한 SEM 사진을 그림 8에 나타내었다.

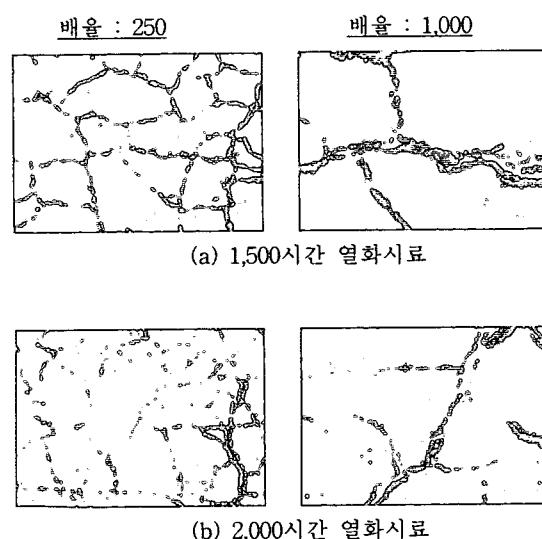


그림 8 B사가 제작한 실리콘 고무의 열화시간에 따른 SEM 사진

Fig. 8 SEM of silicone rubber provide by B company as a function of degradation time

B사의 실리콘 고무는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 양이 본 연구에서 사용한 시료보다 많은 반면에 실리콘의 함량은 적은 조성을 가진다. 이 그림에서 알 수 있듯이 장시간의 UV조사에 의해 실리콘 고무의 표면에서 매우 많은 미소크랙이 발생한 것이 관찰되었다. 즉,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 함유량이 많은 경우 내트래킹 특성은 향상되지만 UV조사시 표면에 많은 크랙이 쉽게 발생한다는 사실을 알 수 있었다.

이러한 크랙은 오손액의 유통으로서 작용하므로 결과적으

로 트래킹 파괴를 촉진하는 역할을 하게 된다. 따라서 트래킹 억제용 첨가제가 과다한 경우 초기의 특성은 향상되지만 현장에서 장기간 사용하는 경우 트래킹 억제력이 저하될 가능성이 있음을 보여준다. 또한  $\text{Al(OH)}_3$ 의 첨가량이 적고  $\text{Si}$ 의 함량이 큰 시료라도 장기간 UV를 조사하는 경우에는 시료의 표면에 크랙이 발생할 것이라는 사실을 본 분석의 결과로서 짐작할 수 있다.

따라서 실리콘 고무는 UV조사에 의해 열화가 진행된다는 사실을 본 SEM 사진의 분석결과로서 알 수 있었으며, 아울러 UV조사에 의한 실리콘 고무의 트래킹 특성의 변화를 정확하게 파악하기 위해서는 장시간의 열화를 시행하여야 한다는 사실을 알 수 있다.

#### 3.4 접촉각 (contact angle) 측정

본 연구에서는 트래킹 실험에 사용될 시료에서 일부를 떼어내어 자외선 가속열화에 따라 실리콘 고무의 접촉각이 어떻게 변하는지를 측정하였다. 물은 중수를 사용하였으며 물방울의 크기는 약  $5\mu\text{l}$  정도로서 수평면에 대하여만 측정을 하였다. 물방울을 떨어뜨린 후 시간의 경과에 따라 접촉각이 서서히 작아지므로 낙하후 일정한 시간을 정해 놓고 일정한 간격으로 측정을 하여야만 정확한 자료를 얻을 수 있다.

표 2 자외선 열화된 실리콘 고무의 수평접촉각 측정값  
통계치

Table 2 Horizontal contact angle of the UV degraded silicone rubber

열화 시간	최대	최소	평균	표준편차
건 전 시료	112	92	102.2	5.2
100시간 열화	108	94	100.4	5.2
200시간 열화	101	89	94.7	4.2
500시간 열화	107	85	94.4	6.3
700시간 열화	100	82	91.3	5.9

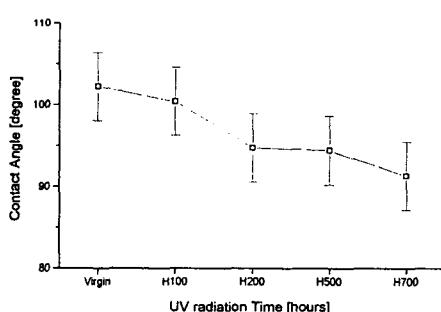


그림 9 자외선 열화된 실리콘 고무의 수평접촉각  
Fig. 9 Plane contact angle of UV degraded silicone rubber

여기서는 낙하 1분후의 값을 측정하였으며 같은 시료에 대하여 10회씩 반복 측정을 하였다. 표 2와 그림 9는 각각 측정된 접촉각의 통계치와 이를 그린 그래프이다.

이 그래프에서 자외선 가속열화시간이 증가하면 접촉각이 서서히 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과가 나타나는 원인은 실리콘 고무의 주성분인 PDMS의 열화 메카니즘으로 설명이 가능하다.

PDMS는 분자량이 1,000이상의 고분자이다. 그러나 이것은 아크, 강한 자외선, 높은 온도 등의 영향을 받는 경우에는 주 사슬이 절단되어 저분자로 분리된다. 이 과정에서 많은 자유기가 생성된다. 이 자유기는 매우 반응성이 강해 주위의 수분과 반응하여 OH기를 형성하여 silanol분자를 생성한다. 이를 도식적으로 표시하면 그림 10과 같다. [7]

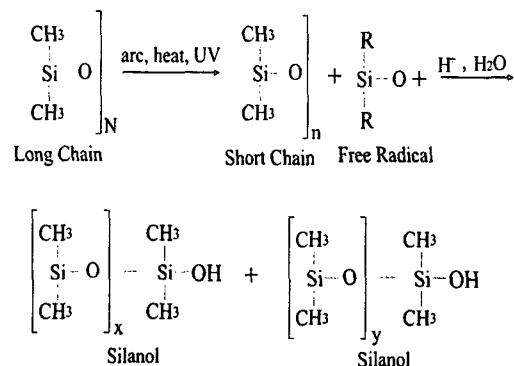


그림 10 PDMS의 분해에 의한 Silanol의 생성 과정

Fig. 10 Process of silanol generation from PDMS

이와 같은 반응을 통해 실리콘 고무내의 PDMS는 점점 저분자량으로 분해되며 silanol은 친수성이 강한 분자이므로 분해가 증가함에 따라 실리콘 고무의 표면은 발수성이 계속하여 저하된다. 또한 분자량이 작아짐에 따라 휘발성이 강해지며 따라서 실리콘 고무의 표면에서 증발이 일어난다. 이와 같은 과정을 거쳐 실리콘 고무내의 실리콘의 성분은 열화의 진행에 따라 점차 감소하며 표면은 저분자량의 실리콘으로 덮여지게 된다. 따라서 열화된 실리콘의 표면은 점차 친수성이 되고 접촉각이 감소하는 경향을 나타내게 된다. 이는 트래킹 실험에서 오손액이 많은 면적에 걸쳐 확산되어 흐르게 하는 역할을 함으로써 트래킹 파괴시간의 단축을 초래하는 결과를 나타내게 되며, 따라서 앞장에서의 트래킹 실험결과를 잘 뒷받침하고 있다.

만약 열화가 장시간 계속된다면, SEM사진에서 알 수 있듯이 표면에 크랙이 발생하며 이 경우는 크랙을 따라 오손액이 흐르게 되며 따라서 트래킹 특성이 현저하게 저하될 것을 예상할 수 있다.

이러한 일련의 열화과정을 상정하면 다음과 같은 결론을 도출할 수 있다. 우선, 실리콘 고무에 자외선이나 아크 등에 의해 고분자의 체인이 절단되어 저분자량의 silanol이 생성되며 이는 친수성이 강하므로 실리콘 고무 표면의 발수성이 저하된다. 이에 의해 표면을 따라 흐르는 누설전류가 증가

하며, 아크 또한 크게 발생한다. 이러한 현상의 반복에 의해 실리콘 고무의 체인절단이 가속화되며, 장시간 지속되는 경우에는 저분자량의 증발에 의해 실리콘 성분이 현저하게 줄어들어 표면에는 크랙이 발생하기 시작한다. 크랙이 발생하면 이 내부에 불순물이 축적되며 이는 접촉각이 매우 작은 금속성, 이온성 등의 성분이므로 누설전류가 급격히 증가하며 큰 아크가 발생한다. 따라서 이전의 열화과정은 점점 가속화되어 고분자의 표면은 급속히 열화가 진행될 것이 예상되며, 심한 경우 절연파괴로 이어져 전력공급에 지장을 초래하게 될 수도 있다. 그러나 그 시점이 어느 정도인지는 현재로서는 예상하기 어렵다. 이를 위해서는 앞에서도 언급하였듯이 대략 5,000시간 정도의 장시간의 가속 열화된 시료를 대상으로 시험을 할 필요성이 있으나 현재까지는 이에 대한 연구가 되어 있지 않은 상태이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 최근 육외용 고분자 절연재료로 국내외적으로 많은 관심과 연구가 수행되고 있는 실리콘고무의 트래킹 특성에 자외선이 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 이를 위해 준비한 시료를 자외선 조사시간을 각각 100, 200, 500, 700 시간으로 바꾸어가며 가속열화하였고, 이들 시료에 대해 IEC 587 규격에 의거한 트래킹 시험을 행하였다. 트래킹 시험과정에서는 전극사이에 흐르는 누설전류와 트래킹 발생이 나타나는 유효불꽃을 동시에 측정하여 분석하였다. 또한 자외선 열화된 시료표면의 상태를 SEM을 통하여 관찰하였으며, 열화시편의 접촉각을 측정함으로써 표면에서 자외선 열화에 따른 소수성의 변화를 비교, 분석하였다. 이러한 실험과 분석결과는 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) 자외선에 오래 노출된 시료일수록 트래킹 파괴까지의 시간이 짧아진다.

(2) 트래킹 시험시 발생하는 유효불꽃 발생빈도를 계수함으로써 기존의 방법보다 효과적으로 재료의 트래킹 특성을 파악할 수 있다. 반면 트래킹 시험 중에 전극간에 흐르는 전류는 재료의 열화상태에 대해 효과적인 정보를 제공하지 못한다.

(4) 트래킹 진전 메카니즘으로는 주울열과 함께 연소과정에 의한 열화를 고려하여야 한다.

(5) 장시간의 자외선은 실리콘고무의 표면에 균열을 발생시키며 이 균열이 심해지면 오손액의 유통로를 형성하여 장기적인 내트래킹성을 저하시킬수 있다.

(6) 자외선 열화시간에 따른 접촉각의 감소는 실리콘 주체의 절단에 의한 저분자의 자유기 증가에 기인한다.

#### 참 고 문 헌

- [1] A.E.Vlastos and S.M.Gubanski, "Surface structural changes of naturally aged silicone and EPDM composite insulators", IEEE Trans. Power Delivery, Vol.6, No.2, 1991
- [2] Torbjörn Särqvist, A.E.Vlastos. "Outdoor Polymeric Insulators Long-Term Exposed to HVDC", IEEE Trans. Power Delivery. Vol.12, No.2, 1997
- [3] S.M.Gubanski et al. "Wettability of Naturally aged Silicone and EPDM Composite Insulators", IEEE Trans. Power Delivery. Vol.5, No.3, 1990
- [4] Jefery Mackevich and Stephanie Simmons, "Polymer outdoor insulating materials II", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol.13, No.4, 1997
- [5] IEC Publication 587, Second Edition, "Test Methods for Evaluating Resistance to Tracking and Erosion of Electrical Insulating Materials used under severe Ambient Conditions", 1984
- [6] S.P.Nunes et al. "Tracking degradation and Pyrolysis of EPDM insulators", IEEE Trans. Electrical Insulation, Vol.24, No.1, 1989
- [7] R.S.Gorur et Al., "Aging in Silicone Rubber Used for Outdoor Insulation", IEEE Trans. Power Delivery, Vol.7, No.2, pp.525-538, 1992
- [8] Dong-Young Yi, Jun-Ho Lee and Min-Koo Han, "The effect of Acid Rain on the Tracking Deterioration of Elastomer", IEEE Int'l Sym. Electrical Insulation, Baltimore, June, 1992
- [9] M.Nishida, N.Yoshimura and F.Noto, "Light Sensors as Detectors of Tracking Deterioration", IEEE Trans. Insulation Material, Vol. EI-22, pp.507-516, 1987

## 제 자 소 개

### 김숙철 (金淑哲)

1962년 10월 13일 생. 1985년 서울대 전기공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1986년~1994년 한국전력공사 배전분야 근무. 1998년~현재 한국전력공사 본사 배전처 지증배전팀 과장

Tel : 02-3456-5351

E-mail : sukcheol@dava.kepco.co.kr



### 이준호 (李峻昊)

1962년 9월 25일 생. 1985년 서울대 공대 전기공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1993~1994 일본전력중앙연구소 초빙연구원. 현재 호서대 전기공학부 조교수

Tel : 0418-540-5416

E-mail : leejh@office.hoseo.ac.kr

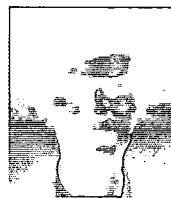


### 황보승 (皇甫勝)

1964년 5월 28일 생. 1987년 서울대 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1989~1991 LG전선. 현재 호남대 전기전자컴퓨터공학부 조교수

Tel : 062-940-5495

E-mail : hbs@honam.honam.ac.kr

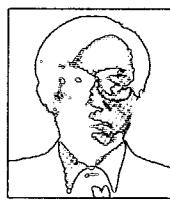


### 이동영 (李東映)

1962년 7월 19일 생. 1985년 서울대 전기공학과 졸업. 1990년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1985~1986 삼성전자. 현재 위덕대 전기공학과 조교수

Tel : 0561-760-1661

E-mail : dyyi@mail.uiduk.ac.kr



### 한민구 (韓民九)

1948년 7월 21일 생. 1971년 서울대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 미국 Johns Hopkins Univ. 졸업(공박). 1979년 미국 뉴욕 주립대 조교수. 현재 서울대 공대 전기공학과 교수