Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 27, No. 12, pp. 841-846 December 2014
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.12.841
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

보강제 변화에 따른 실리콘 고무의 트래킹 열화 특성에 관한 연구

이성일[1,a]

[1] 한국교통대학교 안전공학과

A Study on Tracking Degradation Properties of Silicone Rubber due to Reinforcing Agent

Sung Ill Lee[1,a]

[1] Department of safety Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received November 10, 2014; Revised November 18, 2014; Accepted November 19, 2014)

Abstract: It found that the maximum temperature of the arc discharge occurred on the Silicone rubber sample significantly decreased with increasing the reinforcing agent. It was confirmed that the current value decreased with increasing the aluminium trihydrate($Al(OH)_3$) and the current value increased with reducing the primary resistance over time. Regarding these results, may be it is because the degradation due to the electro-conductive carbonization was improved and the properties of dielectric breakdown was reduced by the flame retardant reinforcing agent. It found that the electro-conductive carbonized road has not happened by increasing the flame retardant reinforcing agent. Regarding to the arc discharge, this study show that the arc arising near the lower electrode of sample has disappeared.

Keyword: Arc discharge, Aluminium trihydrate, Carbonized road

1. 서 론

내열성, 내한성, 내코로나성, 내후성, 내약품성 및 전기절연성이 아주 우수한 실리콘 고무는 주사슬이 -($Si(CH_3)_2O$)n-구조로 되어 있으며, Si-O나 Si-C 의 결합에너지가 커서 산화반응이나 광에 의해 분해가 일어나지 않으며, 열분해 시작 온도가 380℃ 정도로 매우 높다.

옥외 절연물의 표면은 사용 중에 오손에 의해 되면 방전이 되는데 이때 소재의 열화의 진행 정도에 따라 수명이 달라지며, 실리콘 고무는 표면에너지가 낮아 같은 환경에서 누설전류가 적게 흐르므로 내열성, 내트래킹성이 우수하다. 또 우수한 중량, 가격, 작업성, 절연 특성 등에 의해 사용량이 더욱 점증되고 있다 [1,2].

실리콘 고무는 해염, 온도, 자외선, 산성비 등에 의해 수명이 단축되나 전기적 성질을 분자구조, 조직 양상 등 물성론적으로 연구할 때 매우 복잡하며, 제조 과정에서 함유되는 이물질은 재료 내부의 원래 특성을 규명하기 어렵게 만든다. 또한, 실리콘 고무의 특성은 충전제, 첨가제 및 가류제의 종류나 배합 방식에 의해서 그 특성이 다양하게 변화한다 [3-5].

a. Corresponding author; silee@ut.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. Formulation of specimen(phr).

Compound \ Specimen No.	1	2	3
Silicone Base	100	100	100
ATH	30	60	90
Press oil	2	2	2

#1 ATH: Aluminum trihydrate, #2 Surface treatment is phr about ATH 100 phr, #3 phr: parts per hundred resin.

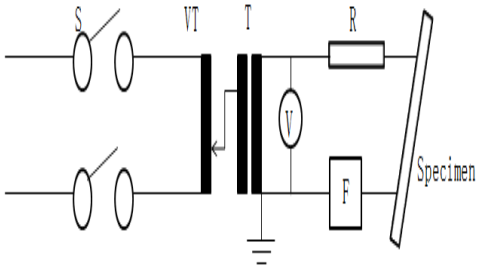


Fig. 1. A schematic diagram of tracking test system. F: over current device, relay, S: power supply switch, VT: variable ratio transformer, R: series resister, T: high voltage transformer.

고압 절연용 실리콘 고무로 응용하기 위해서는 절연, 방화 및 내 트래킹 특성이 필연적이다 [6,7]. 내 트래킹 특성을 위해서 수산화알루미늄 (aluminium trihydrate, ATH)을 사용하고 있으나 기계적 특성이 급락하므로 ATH와 실리콘 고분자와의 유기-무기 결합을 유도하게 된다. 이 연구에서는 실리콘 고무에 수산화알루미늄 30~90 phr 배합시킨 시료에 2~8 phr 정도의 오손액의 농도를 변화시켜서 실리콘 고무의 트래킹 특성 및 열 열화 특성을 측정하여 열화의 정도를 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 측정

2.1.1 측정시료

이 실험에서 사용한 실리콘 고무 시료는 숙성된 실리콘 고무 1 kg을 open roll에 투입하고 5분 동안 연질화된 컴퍼지트에 과산화물 (DMTBPH) 0.5 ml을 투입하여 15분 동안 혼련하여 2 mm의 두께로 프리폼하였다. 150 kgf/cm^{2}의 압력을 가하는 유압프레스에 일정한 금형을 놓고 175℃에서 10분 동안 가교시켜 50 mm×120 mm로 두께는 1.03 mm의 것을 제작하였으며, 시료의 조성비는 표 1과 같다.

2.1.2 측정회로 및 방법

이 실험에 사용한 시험 장치의 회로도는 IEC 587 기준의 시험회로인 그림 1과 같으며, 전원 주파수는 60 Hz, 저항은 1~22 kΩ, 출력전압의 변동은 ±5% 이내로서 약 1.5 kV를 인가하였다. 정격전류는 각 시험편에 대해 0.1 A 이상이 되도록 하였다. 오손액은 증류수에 0.1±0.002 wt%의 염화암모늄 (Korea, Daejung Chemical & Metal(주), Ammonium Chloride, NH_4CL)과 0.02±0.002 wt%의 비이온계 계면 활성제 (Korea, Daejung Chemical & Metal Co.), Triton X-100($C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)nOH$)의 농도를 2 ml, 4 ml, 8 ml를 혼합하여 제조한 것을 사용하였다. 오손액이 상부전극에서 하부전극으로 일정하게 흐르도록 거름종이 8매를 겹쳐서 상부전극과 시험편의 사이에 넣고, 오손액이 종이에 스며들어 흐르도록 하였다. 1개 1조의 시험편에 대해 23±1℃의 온도에서 시험면을 하측으로 상하부 전극 간을 50±0.5 mm 떨어지게 설치하고 수평에서 45°의 각도로 설치하였으며, 전극은 스테인레스 (stainless)로 제작하여, 10회 실험마다 교체하여 사용하였다. 또한, 열화상 카메라 (U.S.A., FLIR, E-50)를 사용하여 실리콘 고무 시료의 트래킹 부근 온도를 측정하여 열화의 정도를 비교 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1과 같이 보강제인 산화알루미늄을 증가 배합한 실리콘 고무 시료 두께 약 1.05 mm를 제작하여 트래킹을 측정한 결과이다.

그림 2~4는 증류수 100 ml에 염화나트륨 (NH_4CL) 20 ml, 비이온계 계면 활성제인 Triton X-100($C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)nOH$)의 농도를 2 ml을 혼합하여 제조한 오손액을, 난연성 보강제인 ATH ($Al(OH)_3$)을 30 phr, 60 phr, 90 phr 배합하여 제조한

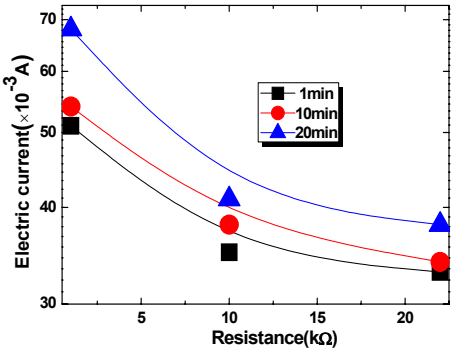


Fig. 2. Time (min) properties due to I-Resistance in tracking degrade of silicone rubber add to 30 phr of reinforcing agent.

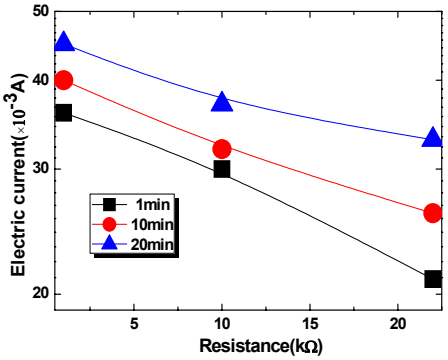


Fig. 4. Time (min) properties due to I-Resistance in tracking degrade of silicone rubber add to 90 phr of reinforcing agent.

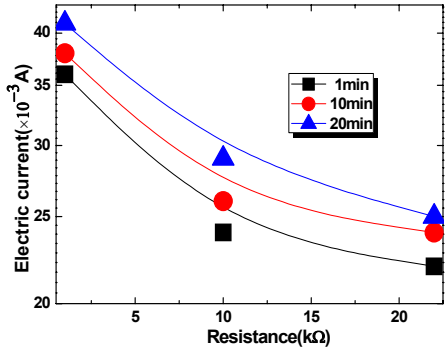


Fig. 3. Time (min) properties due to I-Resistance in tracking degrade of silicone rubber add to 60 phr of reinforcing agent.

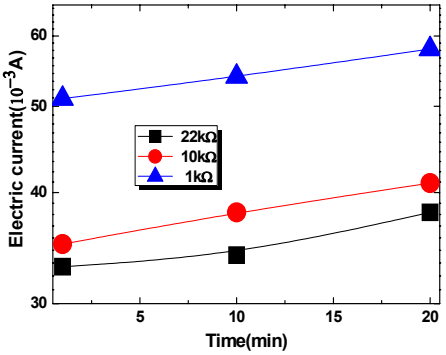


Fig. 5. Temperature properties due to I-time(min) in tracking degrade of silicone rubber add to 30 phr of reinforcing agent.

실리콘 고무 시료에 22 kΩ의 저항을 상부와 하부전극 사이에 71 ml/min으로 20분 간 흘리면서 1.0 kV의 전압을 가하였을 때 트래킹 열화의 정도를 측정한 결과이다.

그림 2는 보강제가 30 phr 배합된 시료인데 직렬저항이 1 kΩ, 10 kΩ, 22 kΩ일 때 2차회로인 고압회로에 1 kV의 시험전압을 20분 간 인가하였는데, 1분 경과하였을 때는 1kΩ일 때 0.051 A, 10 kΩ일 때 0.035 A, 22 kΩ일 때 0.033 A 정도가 서서히 감소하면서 흘렀다. 또한 20분 경과하였을 때는 1 kΩ일 때 0.068 A, 10 kΩ일 때 0.041 A, 22 kΩ일 때 0.038 A 정도가 서서히 감소하면서 흘렀으며, 10분 경과하였을 때도 거의 같은 경향을 나타내었다. 1분 경과하였을 때 1 kΩ의 직렬 저항에서 0.051~0.068 A 정도, 10 kΩ의 직렬 저항에서 0.034~0.054 A 정도로 감소하여 흐르다가 22 kΩ일 때 0.038~0.068 A 정도로 서서히 감소했다.

그림 3은 보강제가 60 phr 배합된 시료인데 1분 경과하였을 때는 1 kΩ일 때 0.036 A, 10 kΩ일 때 0.024 A, 22 kΩ일 때 0.022 A 정도가 서서히 감소하며 흘렀다. 또한, 20분 경과하였을 때는 1 kΩ일 때 0.041 A, 10 kΩ일 때 0.029 A, 22 kΩ일 때 0.025 A 정도가 서서히 감소하며 흘렀으며, 10분 경과하였을 때도 거의 같은 경향을 나타내었다. 1분 경과하였을 때 1 kΩ의 직렬 저항에서 0.022~0.036 A 정도, 10 kΩ의 직렬 저항에서 0.024~0.038 A 정도로 감소하여 흐르다가 22 kΩ일 때 0.025~0.041 A 정도로 서서히 감소했다. 그림4는 보강제가 90 phr 배합된 시료인데 1분 경과하였을 때는 1 kΩ일 때 0.036 A, 10 kΩ일 때 0.030 A,

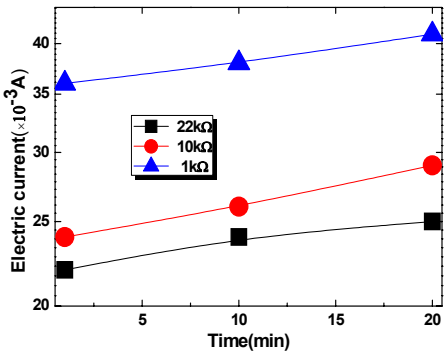


Fig. 6. Temperature properties due to I-time(min) in tracking degrade of silicone rubber add to 60 phr of reinforcing agent.

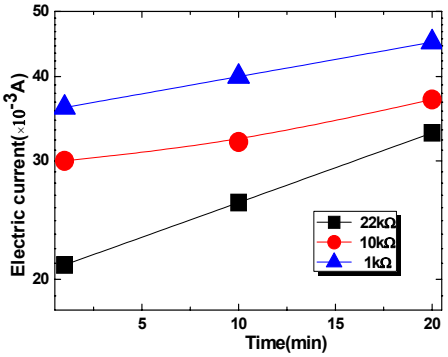


Fig. 7. Temperature properties due to I-time(min) in tracking degrade of silicone rubber add to 90 phr of reinforcing agent.

22 kΩ일 때 0.021 A 정도가 서서히 감소하며 흘렀다. 또한, 20분 경과하였을 때는 1 kΩ일 때 0.045 A, 10 kΩ일 때 0.037 A, 22 kΩ일 때 0.033 A 정도가 서서히 감소하며 흘렀으며, 10분 경과하였을 때도 거의 같은 경향을 나타내었다. 1분 경과하였을 때 1 kΩ의 직렬 저항에서 0.021~0.036 A 정도, 10 kΩ의 직렬 저항에서 0.026~0.040 A 정도로 감소하여 흐르다가 22 kΩ일 때 0.033~0.045 A 정도로 서서히 감소했다. 난연성 보강제인 산화알루미늄을 30 phr에서 90 phr로 증가 배합시켜 제작한 실리콘 고무 시료의 트래킹 열화 특성은 산화알루미늄이 증가할수록 흐르는 전류치는 낮아졌고, 시간이 경과에 따라 1차 저항이 작아짐에 따라서 흐르는 전류치는 증가하였는데 이는 난연성 보강제에 의해서 트래킹의 도전성 탄화로의 열화가 개선되고, 전기절연파괴 특성은 감소했다고 생각된다.

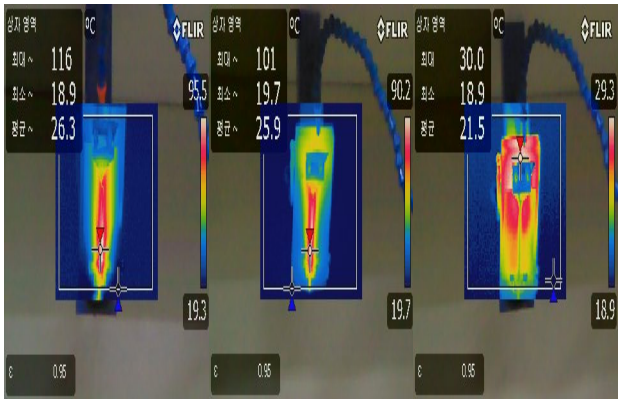
그림 5는 보강제가 30 phr 배합된 시료인데 직렬저항이 1 kΩ, 10 kΩ, 22 kΩ일 때 2차 고압회로에 1 kV의 시험 전압을 20분 간 인가하였는데, 1 kΩ일 때는 1분 경과하였을 때 0.051 A, 10분일 때 0.054 A, 20분일 때 0.058 A 정도로 서서히 증가하면서 흘렀다. 또한 22 kΩ일 때는 1분 경과하였을 때 0.033 A, 10분일 때 0.034 A, 20분일 때 0.038 A 정도가 서서히 증가하면서 흘렀다. 직렬저항이 10 kΩ일 때는 1 kΩ일 때와는 약 0.015 A 정도의 차이가 났다.

그림 6은 보강제가 60 phr 배합된 시료인데 직렬저항이 1 kΩ, 10 kΩ, 22 kΩ일 때 2차회로인 고압회로에 1 kV의 시험전압을 20분 간 인가하였는데, 1 kΩ일 때는 1분 경과하였을 때 0.036 A, 10분일 때 0.038 A, 20분일 때 0.041 A 정도로 서서히 증가하면서 흘렀다. 또한, 22 kΩ일 때는 1분 경과하였을 때 0.022 A, 10분일 때 0.024 A, 20분일 때 0.025 A 정도가 서서히 증가하면서 흘렀으며, 10분 경과하였을 때도 거의 같은 경향을 나타내었다. 직렬저항이 10 kΩ, 22 kΩ일 때는 값이 비슷했으나 1 kΩ일 때와는 약 0.014 A의 차이가 났다.

그림 7은 보강제가 90 phr 배합된 시료인데 직렬저항이 1 kΩ, 10 kΩ, 22 kΩ일 때 2차회로인 고압회로에 1 kV의 시험전압을 20분 간 인가하였는데, 1 kΩ일 때는 1분 경과하였을 때 0.036 A, 10분일 때 0.040 A, 20분일 때 0.045 A 정도로 서서히 증가하면서 흘렀다. 또한 22 kΩ일 때는 1분 경과하였을 때 0.021 A, 10분일 때 0.026 A, 20분일 때 0.033 A 정도로 서서히 증가하면서 흘렀으며, 10분 경과하였을 때도 거의 같은 경향을 나타내었다. 직렬저항이 1 kΩ, 10 kΩ, 22 kΩ일 때 시간의 경과에 따른 모든 전류치가 일정 크기를 유지하였다.

이 연구에서는, 난연성 보강제인 산화알루미늄을 30 phr에서 90 phr로 증가 배합시켜 제작한 실리콘 고무 시료의 트래킹 열화 특성을 검토하였는데, 산화알루미늄 배합량이 증가할수록 흐르는 전류치는 낮아졌고, 1차 저항치가 높아질수록 흐르는 전류치는 낮아졌는데 이는 난연성 보강제에 의해서 트래킹 도전성 탄화로 형성이 개선되고, 전기절연 특성은 감소했다고 생각된다.

그림 8은 실리콘 고무 시료에 저항을 22 kΩ으로 고정시키고, 증류수 100 ml에 염화나트륨 (NH_4CL) 20 ml,



(a) (b) (c)

Fig. 8. Temperature properties due to thermal image in tracking degradation of silicone rubber add to reinforcing agent of (a) 30 phr, (b) 60 phr, and (c) 90 phr.

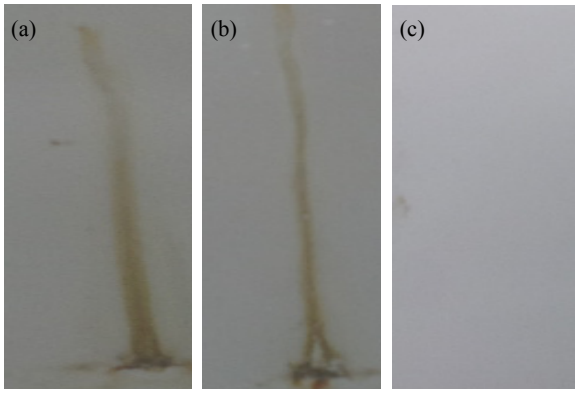


Fig. 9. Tracking degraded properties according to resistance in silicone compound with vinyl silane treated ATH, (a) 30 phr, (b) 60 phr, and (c) 90 phr.

비이온계 계면 활성제인 TritonX-100 ($C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)nOH$)의 농도를 2 ml, 4 ml, 8 ml을 혼합하여 제조한 오손액을 상부와 하부전극 사이에 흘리면서 1.5 kV의 전압을 가하였을 때 시료에 발생하는 트래킹 열화 온도의 정도를 측정한 결과이다.

그림 8(a)는 보강제를 30 phr, (b)는 보강제를 60 phr, (c)는 보강제를 90 phr 배합한 시료에 71 ml/min으로 20분 간 실리콘 고무 시료에 저항을 22 kΩ으로 고정시키고 상부와 하부전극 사이에 흘리면서 1.0 kV의 전압을 가하였을 때 트래킹 열화의 온도를 측정한 결과인데, 보강제인 산화알루미늄을 30 phr, 60 phr, 90 phr로 증가시켜 배합한 실리콘 고무 시료일수록 도전성 탄화로가 형성된 표면 최고 온도가

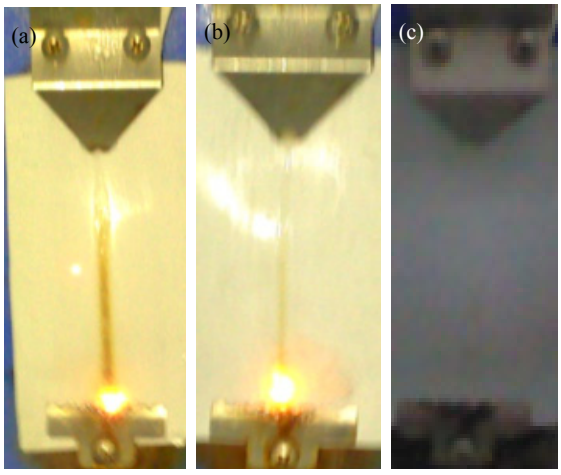


Fig. 10. Arc discharge phenomena silicone rubber add to reinforcing agent of (a) 30 phr, (b) 60 phr, and (c) 90 phr in conditions same as Fig. 9.

116℃, 101℃, 30℃ 형성됨을 확인하였다. 이것은 동일한 조건에서 시료에 아크방전 열화온도가 낮아짐은 난연성 첨가제로 보강되었기 때문이라 생각된다.

그림 9는 100 ml에 염화나트륨 (NH_4CL) 20 phr, 비 이온계 계면 활성제인 Triton X-100 ($C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)nOH$)의 농도를 2 phr을 혼합하여 제조한 오손액을, 난연성 보강제인 ATH를 30 phr, 60 phr, 90 phr 배합하여 제조한 실리콘 고무 시료에 22 kΩ의 저항을 상부와 하부전극 사이에 흘리면서 1.0 kV의 전압을 가하였을 때 트래킹 열화의 정도를 측정한 결과이다. 그림 9와 같은 조건으로 제조한 오손액을 71 ml/min으로 20분 간 실리콘 고무 시료에 22 kΩ으로 인가하여 상부와 하부전극 사이에 흘리면서 1.0 kV의 전압을 가하였을 때 트래킹 열화의 정도를 측정한 결과이다. 그림 9의 보강제인 산화알루미늄 ($Al(OH_3)$)을 (a) 30 phr, (b) 60 phr으로 증가시켜 배합시킨 시료일수록 도전성 탄화로가 감소하다가 (c) 90 phr가 되었을 때는 거의 나타나지 않았다. 이는 난연성 보강제인 산화알루미늄이 잘 배합되었기 때문으로 생각된다. 난연제가 많이 배합될수록 트래킹 파괴로 인한 화재 가능성이 줄어짐을 확인하였다.

그림 10은 그림 9와 같은 조건에서 산화알루미늄 ($Al(OH_3)$)을 (a) 30 phr, (b) 60 phr으로 증가시켜 배합시킨 시료일수록 도전성 탄화로가 감소하다가 (c) 90 phr가 되었을 때는 거의 나타나지 않았는데 실리콘 고무 시료 표면에 아크 방전이 감소 반복되어 도

전성 탄화로가 표면에 형성되지 않고 있음을 열화상 카메라로 측정한 결과이다. 그림 7에서 Triton X-100의 농도를 점증시켜 제조한 오손액을 상부와 하부전극 사이에 흘렸을 때 난연제인 산화알루미늄($Al(OH_3)$)으로 더 많이 보강될수록 실리콘 고무 시료 표면에 아크 방전 열화가 더욱 감소하여 일어나 도전성 탄화로가 형성이 없어짐을 확인하였다.

4. 결 론

보강제인 산화알루미늄($Al(OH)_3$)의 변화시켜 제작한 실리콘 고무의 트래킹 실험의 결과로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 보강제의 증가에 따라서 실리콘 고무 시료에 아크방전이 발생하는 최대 온도가 현저하게 낮아짐을 확인했다. 온도가 현저하게 낮아짐을 확인했다.

2. 산화알루미늄이 증가할수록 흐르는 전류치는 낮아졌다.

3. 시간이 경과하면서 흐르는 전류치는 증가하였는데 이는 난연성 보강제에 의해서 트래킹 도전성 탄화로 인한 열화가 개선되고, 전기절연파괴 특성은 감소했다고 생각된다.

4. 난연성 보강제의 증가에 의해서 도전성 탄화로가 일어나지 않음을 확인했다.

5. 아크방전은 난연성 보강제가 증가할수록 시료의 하부전극 근처에서 발생하는 불꽃은 없어짐을 확인하였다.

REFERENCES

[1] H. G. Cho and Y. K. Park, *J. KIEEME,* **10**, 770 (1997).

[2] G. Iyer, R. S. Gorur, R. Richert, A Krivda, and L. E. Schmidt, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.,* **18**, 659 (2011).

[3] D. H. Han, H. Y. Park, D. P. Kang, and K. E. Min, *Proc. of 6th ICPADM,* 354 (2000).

[4] Y. Toureille and J. P. Reboul, *Ann. Soc. Sci.,* **89**, 190 (1978).

[5] D. Y. Yi, J. H. Lee, and M. K. Han, *IEEE Int´l Sym.* (Electrical Insulation, Baltimore, 1992)

[6] J. J. Park, C. H. Lee, J. Y. Lee, and H. D. Kim, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.,* **18**, 667 (2011).

[7] J. Mackevich and M. Shah, *IEEE Electrical Insulation Magazine,* **13**, 5 (1997).