

# ATH를 첨가한 실리콘고무의 반복열화에 따른 전기적 특성변화(I)

## The Change of Electrical Properties on Silicone Rubber Contained ATH under Cyclic Aging(I)

오태승\*, 이청\*\*, 김기엽\*\*\*, 박수길\*\*\*\*, 류부형\*

(Tae-Seung Oh\*, Chung Lee\*\*, Ki-Yup Kim\*\*\*, Soo-Gil Park\*\*\*\*, Boo-Hyung Ryu\*)

### Abstract

In this paper, aging characteristics of silicone rubber used for outdoor insulation have been investigated with regards to salt fog condition and heat aging effect. We look over the change of properties of silicone rubber in salt fog chamber with average leakage current monitoring for observing the transformation of surface degradation properties of silicone rubber with different ATH(alumina trihydrate,  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) filler contents. Surface resistivity, SEM(Scanning Electro Microscope) were measured.

**Key Words** : silicone rubber, leakage current, filler, tracking

### 1. 서론

송전계통의 대용량화에 따라 옥외용 절연재료 특히 애자는 porcelain에서 소형화가 가능한 고분자 소재로 전환되고 있다. 이러한 고분자 소재는 소형화, 경량화뿐만 아니라 저가, 가공의 용이성, 우수한 절연성능을 가지지만, 애자로서 갖춰야 할 내후성, 내산화성 등은 porcelain insulator에 비해 낙후된 상태이다. 특히 해안에 근접한 지역이 많은 우리나라의 경우, 염무의 흡착에 의한 애자 표면의 열화로 절연파괴를 일으키는 트랙을 형성할 수 있다. 하지만 애자 중 실리콘고무는 다른 고분자 재료에 비해 내광성, 내열성, 산화안정성, 내후성이 우수하고 특히 표면에너지가 낮아 발수성이 뛰어나서 습기나 오염물질이 존재하는 환경에서도 누설전류를 제한하는 특성을 가지고 있으므로 재료표면의 손상에 따른 건조대 아크의 발생확률이 줄어들게 되므로 많이 사용되고 있다[1-3]. 그러나 염무-열의 반복열화가 계속됨에 따라 실리콘 고무의 표면절연특성이 저하되므로 본 연구에서는 ATH(alumina trihydrate,  $Al_2O_3 \cdot$

$3H_2O$ ) filler를 첨가하여 내트래킹성을 향상시킨 실리콘고무의 염무-열 반복열화에 따른 전기적 특성변화를 관찰하기 위하여, salt-fog 챔버안에서 염수분무 시간에 따른 누설전류의 피크값 측정과 표면저항률, SEM (Scanning Electro Microscope)을 측정하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시편의 제작

시편은 mixing장치에서 base polymer( $\left[ \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si- O \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]_n$ )와 ATH( $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -Al \\ | \\ OH \end{array}$ ) filler를 혼합한 후, roller mill을

10분간 동작시키면서 peroxide를 첨가시킨 다음, hot press를 사용하여  $150kg/cm^2$ ,  $175^\circ C$ 에서 10분간 경화시켜서 ATH첨가량 0, 30, 60, 90, 120pph의 실리콘 고무 시료를 제작하여 사용하였다.

표 1. 시편의 사양

symbols	SR-0	SR-30	SR-60	SR-90	SR-120
Base polymer	100	100	100	100	100
ATH	0	30	60	90	120

단위 : pph(part per hundred resin)

\* : 동국대학교 안전공학과  
 \*\* : 충북대학교 전기공학과  
 \*\*\* : 한국원자력연구소 방사선응용연구팀  
 \*\*\*\* : 충북대학교 공업화학과

본 실험에서 사용한 시편의 크기는 전기적특성 시험에 따라 다음과 같다.

표2. 시편의 크기

특성시험	시편의 크기	시험규격
누설전류측정	50×80×6mm	ASTM D2132
표면저항률측정	100×100×2mm	ASTM D257
SEM측정	소량	

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 열화방법

반복열화에 따른 실리콘 고무의 열화특성을 조사하기 위하여, 누설전류와 표면저항률, SEM측정에 맞도록 적절히 가공한 시편에 염무-열을 반복적으로 가하여 열화 시키면서 측정하였다. 염무-열 반복열화를 시키지 않은 초기의 시편을 먼저 각각 측정한 후(0cycle), 200℃에서 6시간 동안 열열화 시키고 나서 salt-fog 챔버 안에서 0.5kV/cm의 전계 인가와 3wt% NaCl의 염수분무를 동시에 가해주고 난 후 각각 측정하였다(1cycle). 즉 1cycle = 200℃(6시간)+3wt% NaCl(6시간)로 하여 10cycle까지 반복열화를 시키면서 각각 측정하였다.

### 2.2.2 누설전류측정

ATH첨가량이 각각 다른 시편에 대해 염무-열 열화를 반복시키면서 salt-fog(염무) 챔버 내에서 표면 누설전류의 피크값을 측정하였다. 시편에 분무되는 염무의 농도는 3wt% NaCl로 일정하게 유지하고, 인가된 전압은 2kV로 하여 전계 강도 0.5kV/cm로 6시간동안 10분단위로 누설전류의 피크값을 측정하였으며 누설전류측정이 끝난 시편은 진공가열로에서 200℃로 6시간동안 일정하게 열열화 시킨 후 다시 누설전류를 측정하는 실험을 반복하였다.

### 2.2.2 표면저항률측정

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

### 2.2.4 SEM

반복열화 따른 시편의 표면상태변화를 관찰하기 위해 FE-SEM장비를 사용하여, 두께 약 2mm의 시편을 3mm정도의 폭으로 절단한 후 시료표면을 gold로 처리하여 2000배의 배율로 SEM촬영을 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 누설전류

그림1은 ATH첨가량이 다른 각각의 시편에 대하여 염수분무시간에 따른 누설전류의 피크값 변화를

도시한 것인데, a)는 0cycle, b)와 c), d), e)는 각각 3cycle, 5cycle, 8cycle, 10cycle후 누설전류의 피크값을 측정한 것이다.

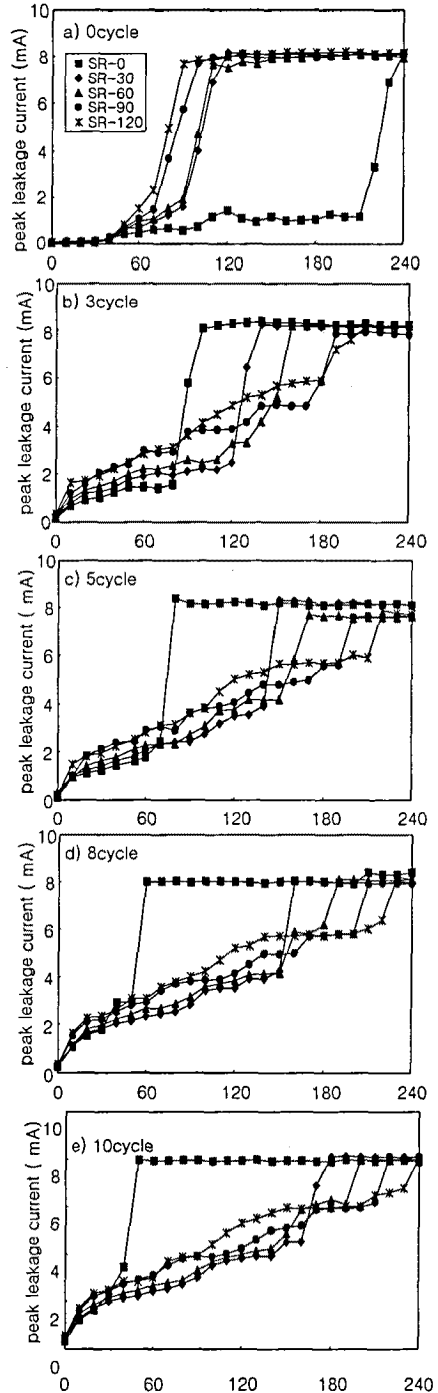


그림1. 열열화 전후의 피크전류변화  
a)0cycle b)3cycle c)5cycle d)8cycle e)10cycle

이 그림에서 알 수 있듯이 a)0cycle에서는 염무시간이 경과함에 따라 방전개시는 약 40분에 0.5mA 이하의 크기로 발생하였고, 염무시간이 70분인 경우에는 ATH첨가량이 증가함에 따라 누설전류의 피크값이 증가하였다. 이러한 결과는 그림3 0cycle의 SEM사진에서 보는 바와 같이 반복열화 개시전의 시료에서는 ATH첨가량이 증가할수록 더 표면상태가 거칠게 나타나므로 더 큰 누설전류를 야기 시키는 것으로 이해된다[4]. 그리고 a)0cycle에서 ATH첨가량이 증가함에 따라 표면이 더 거칠게 나타남을 보여 주고 있다. 그리고 a)0cycle에서 ATH첨가량이 증가함에 따라서 도전로가 형성되는 시간은 짧아졌다. 이와 같은 결과는 순수 실리콘고무는 낮은 표면장력을 가지면서 우수한 발수성을 가지고 있지만, 기계적특성과 내아크성등의 향상을 위해서 무기물충진제인 ATH와 혼합함으로써 기계적특성 및 내아크성 등은 향상되고 큰 표면에너지로 가지므로 발수성은 나빠지게 된다. 따라서 ATH첨가량을 증가함에 따라 도전로 형성시간이 짧아지는 것으로 사료된다.

그리고 b)3cycle~e)10cycle에서는 ATH가 많이 첨가된 시편이 염무-열의 반복 열화 횟수가 증가함에 따라 누설전류의 피크값이 더 크게 나타났다. 이러한 결과는 낮은 표면의 저항성 때문에 열화의 반복 횟수가 많아짐에 따라 ATH의 첨가량이 증가할수록 누설전류의 피크값이 더 높게 나타나는 것으로 설명할 수 있다. 즉 이러한 낮은 표면의 저항성은 건조대 아크에 의해 긴 고분자체인들이 짧은 고분자체인으로 변화하여 표면위에 낮은 분자량(low molecular weight)을 가진 고분자 체인들을 형성하기 때문에 나타나며, 이러한 낮은 분자량체인은 오염물질과 실리콘고무재료의 ATH충진제 입자들을 감싸고 있어 건조대 아크에 의해 표면위 낮은 분자량 체인안에 depletion을 일으키고 hygroscopic오염 물질들은 물을 흡수하여 물막의 두께를 더 두껍게 형성시키게 된다. 따라서 더 낮은 표면저항성을 초래하여 염무-열의 반복열화 후에도 ATH첨가량이 증가함에 따라 더 큰 누설전류의 피크값을 나타내는 것으로 사료된다[4]. 이것은 그림2의 표면저항률변화에서 알 수 있듯이 반복열화횟수가 증가함에 따라 표면저항률이 감소하였고, ATH첨가량이 증가함에 따라서는 낮은 표면저항률을 나타내었다.

그리고 반복열화횟수가 증가함에 따라 시편에 도전로가 형성되는 시간은 점점 길게 나타났다. 이러한 결과는 ATH충진제가 표면으로부터 유출되어 도전로가 제한적으로 형성되고 ATH의 자기세정작용으로 방전열이 감소되어 트래킹이 잘 일어나지 않으므로 도전로 형성 시간이 길어짐으로 사료된다[5].

이것은 그림3의 SEM사진을 통해 알 수 있듯이 반복열화가 증가함에 따라 ATH충진제가 표면으로부터 많이 유출되어 더 거칠게 나타남을 보여주고 있다.

또한 동일한 열화조건에서 ATH첨가량이 증가함에 따라 도전로형성시간이 길게 나타났다. 이러한 결과는 ATH첨가량이 증가함에 따라 무기물충진제가 더 많이 첨가되어 있으므로 동일 열화조건에서 보면 ATH첨가량이 증가할수록 ATH충진제가 더 많이 표면으로부터 유출되기 때문으로 사료된다.

그러나 반복열화가 계속될 경우, ATH첨가량이 많아짐에 따라서 도전로가 형성되는 시간은 길어지지만 도전로가 형성되는 시간의 변화정도는 짧아짐을 알 수 있다. 즉, ATH첨가량이 120pph이상인 경우, 열화횟수가 계속 반복됨에 따라서 도전로의 형성시간은 거의 유사해 질 것으로 사료된다. 이것은 그림2의 표면저항률에서 알 수 있듯이 열화횟수가 계속됨에 따라 저항률이 일정하게 나타남으로 유추할 수 있다.

### 3.2 표면저항률

그림2는 시편에 직류전압 $500 \pm 5[V]$ 를 인가하여 충분한 시간이 경과한 후에 안정하게 측정되는 누설전류치로부터 계산하여 표면저항특성을 나타냈다.

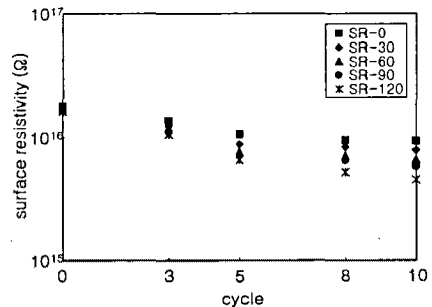


그림2. 반복열화에 따른 표면저항률의 변화

그림에서 알 수 있듯이 ATH첨가량이 많아질수록 염무-열의 반복열화가 증가함에 따라 표면저항률은 감소함을 나타내고 있다. 이러한 결과는 ATH filler가 무기물 충진제이므로 ATH첨가량이 많아질수록 도전성이 더 커지므로 표면저항률이 감소하는 것으로 사료된다. 그리고 그림1의 누설전류 측정결과에서도 ATH첨가량이 증가할수록 누설전류가 더 높게 나타나는 것과 비슷한 경향을 보이는 것으로 반복열화된 실리콘고무의 표면이 발수적 특성변화를 나타내어 표면저항률을 감소시켜 절연특성을 저하시킬 수 있다.

### 3.3 표면상태

그림3은 실리콘 고무 표면의 SEM사진이다. 반복

열화에 따른 실리콘 고무의 표면을 관찰하여 보면 열화가 반복됨에 따라 염분의 오손과 전계에 의한 야킹으로 더 많은 가스분출공이나 ATH성분의 노출을 확인할 수 있다. 이러한 표면의 변화는 애자의 누설전류를 증가시키는 요인이 된다[6]. 하지만 거칠어진 표면 및 가스분출공 등의 내부로 열이 전달될 경우, 방전에너지에 의한 열이 축적되어 시편의 연소가 더욱 가속될 가능성이 있을 것으로 사료된다.

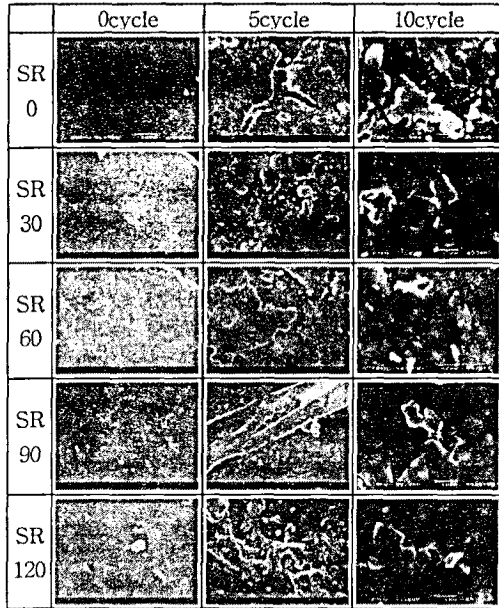


그림3. 반복열화에 따른 SEM사진

그리고 동일한 열화조건에서 ATH첨가량이 증가함에 따라 실리콘 고무의 표면상태가 더 거칠게 나타났다. 이러한 결과는 ATH첨가량이 증가함에 따라 무기물충진제가 더 많이 첨가되어 있으므로 동일 열화조건에서 보면 ATH첨가량이 증가할수록 ATH충진제가 더 많이 표면으로부터 유출되기 때문에 표면 에너지의 증가를 일으키므로 누설전류의 증가를 야기시키는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

ATH를 0~120pph범위에서 첨가한 실리콘 고무의 염무-열 반복열화에 따른 전기적 특성변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

##### 1. 누설전류

- 1) 동일한 ATH첨가량인 경우, 반복열화를 증가시킴에 따라 누설전류의 피크값이 증가하고 도전로 형성시간도 길어졌다.
- 2) 동일한 열화조건에서는, ATH첨가량이 증가함에 따라 누설전류의 피크값이 증가하고 도전로 형성 시간도 길어졌다.

즉, 열화가 반복되더라도 ATH첨가량이 증가함에 따라 도전로 형성시간이 길게 나타났지만 ATH첨가량이 120pph이상이 되면 도전로의 형성시간은 거의 유사하게 나타날 것으로 사료된다.

##### 2. 표면저항률

- 1) 동일한 ATH첨가량인 경우, 반복열화를 증가시킴에 따라 표면저항률이 감소하였다.
- 2) 동일한 반복열화에서는 ATH첨가량이 증가함에 따라 표면저항률이 감소하였다.

즉, 반복열화가 증가함에 따라 표면저항률의 감소 정도가 작아져 저항률이 일정한 경향을 나타내었다.

##### 3. 표면상태

- 1) 동일한 ATH첨가량인 경우에 반복열화를 증가시킴에 따라 거친 표면상태를 나타내었다.
- 2) 동일한 반복열화조건에서는, ATH첨가량이 증가함에 따라 표면상태가 거칠게 나타났다.

즉, ATH첨가량이 증가함에 따라 거친 표면 상태를 나타내어 도전로 형성시간을 길게 하지만, 열의 축적에 의해 전기적 절연성능이 저하될 가능성이 있을 것으로 사료된다.

따라서, ATH첨가량이 증가함에 따라 실리콘 고무의 전기적 특성은 향상되지만 ATH첨가량이 120pph이상이 되면 전기적 절연성능이 저하될 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

- [1] R. S. Gorur, et. al, "Aging in Silicone Rubber Used for Outdoor Insulation", IEEE Trans. on Power Delivery, Vol. 7, No. 2, April, pp. 525-538, 1997
- [2] Y. Higashimori, et. al, "Studies on Salt Contamination and Leakage Current of Silicone Rubber Insulator", ICEE '96, pp. 744-748, August 12-15, 1996
- [3] G. Besztercey, et. al, "Comparison of Electrical Erosion Tests on Materials Used for Insulator", proc. of 9th ISH, No. 3037, August 28-September 1, 1995
- [4] 허창수 외, "실리콘고무의 트래킹에 미치는 충진제의 영향", 전기전자재료학회지, Vol. 9, No. 4, May 1996
- [5] 이정현, "옥외용 실리콘 고무애자의 환경 열화특성에 관한 연구", 한양대학교대학원, 1999
- [6] 장동욱 외, "Salt-fog 분무에 따른 실리콘 고무 애자의 표면 열화", '99추계학술대회는논문집, pp.509-512, 1997.7