

## Aging and Recovery of HTV Silicone Rubber Used for Outdoor Insulator

延福熙\* · 許昌洙\*\* · 趙漢九\*\*\*  
(Bok-Hee Youn · Chang-Su Huh · Han-Gu Cho)

**Abstract** - This paper presents a study on the aging and recovery of HTV (high temperature vulcanized) silicone rubber used for outdoor insulators. UV irradiation, corona discharge and water immersion were employed as factors of the artificial aging. The effects of changes derived from these stresses on the tracking and arc resistance of silicone rubber were examined. We have investigated the aging phenomena of HTV silicone rubber by the above stresses using the surface energy calculation with contact angle measurement, solvent-extraction, and surface/volume resistivity and so on. These results showed that UV irradiation and corona discharge lead to nearly the same surface oxidation, but the percentage change of mobile low molecular weight by these stresses was different. Furthermore, the oxidized layer induced under UV irradiation restricted the recovery of hydrophobic surface. Water immersion little lowered hydrophobicity level and led to a loss of tracking and arc resistance. The degradation mechanism based on our results was discussed.

**Key Words** : Silicone rubber, Aging, Polymeric outdoor insulator, Tracking resistance, Arc resistance

### 1. 서론

옥외에 사용되는 절연어자는 염분, 시멘트, 각종 화학물질 및 대기 중의 오염물이 표면에 축적된 상태에서 비 또는 이슬과 같은 수분과 만났을 때, 애자 표면에 수분층이 형성하게 된다. 이 수분층에 의해 애자 표면에 붙어 있는 오염물질이 용해되어 이온화되고, 이로 인하여 누설전류가 애자 표면 전체에 대하여 흐르게 된다. 표면의 누설전류가 심해지면 애자 표면을 국부적으로 건조시켜서(건조대) 전압 불균형을 일으키고 건조대 아크를 유발하여 섬락으로 이어질 수 있다. 이러한 열화현상 때문에 발생하는 정전사고는 매년 막대한 경제적 손실을 가져오고 있다. 이러한 표면 오손에 따른 섬락을 방지하는 방법으로 정기적인 물청소가 광범위하게 사용되고 있지만, 인건비가 높고 청소주기를 판단하기 어렵다는 문제가 있다. 이외에도 실리콘 컴파운드를 도포하거나 절연체의 구조를 복잡하게 하여 누설거리를 길게 하는 방법, 반도체 박막을 사용하여 애자표면을 건조한 상태로 유지하는 방법 등이 사용되고 있다[1][2]. 이러한 오손문제를 해결하고, 기존의 무거운 자기 및 유리 절연재료를 대체하기 위해 외피재를 폴리머화하는 방법이 옥외용 절연물로 개발되어 널리 사용되고 있다. 하지만, 이 또한 오손문제를 무시할 수 없으며, 경시적인 열화현상이 크다는 문제점이 존재한다. 국내에서는 사용경험이 짧아 우리 나라 환경에 맞는 열화현상을 정확히 판

정하고 신뢰성 있게 적용할 수 있는 장기신뢰성 평가 및 기준조차 없는 실정이다. 그리하여, 최근에는 옥외환경과 동일한 조건의 열화조건을 모의하고, 이를 가속화하여 외피재의 장기 신뢰성을 평가하기 위한 방법이 연구 중이며, 그 중에서도 시험시간의 단축과 복합열화인자를 모의한 복합 열화챔버를 이용한 성능평가방법이 연구되고 있다[3][4].

국내에서 사용 중인 옥외용 폴리머 재료에는 EPDM(ethylene propylene diene terpolymer), 실리콘 고무, 에폭시 수지, EVA(ethylene vinyl acetate) 이외에도 이들 재료의 장점을 결합한 각종 블랜드 제품이 있다. 이들 중에서 실리콘 고무가 우수한 특성으로 송배전 애자는 물론이고 피뢰기, 부싱 등에 널리 사용되고 있다. 옥외용 절연재료로 사용되는 실리콘 고무의 기본 화학구조는 PDMS(Polydimethylsiloxane)이고, 주쇄는 실리콘과 산소의 반복결합 구조로 되어있다. 이들 결합쇄는 높은 결합에너지를 가지고 있어서 내후성이 우수하며 측쇄의 메틸기(CH<sub>3</sub>)가 발수성을 유지하는 역할을 한다. PDMS의 독특한 특징은 주쇄가 유연하게 움직일 수 있고 메틸기가 항상 분자의 표면에 위치하여 낮은 표면에너지를 유지할 수 있다. PDMS에는 불활성이면서 환형인 저분자 실리콘 성분이 포함되어 있는데 반응할 수 있는 말단을 전혀 가지고 있지 않아서 경화반응을 일으키지 않는다. 컴파운드 상태에서 경화되면 탄성체가 되고 환형 실리콘 저분자량 성분이 표면으로서 서서히 확산되어 나올 수 있다. 이것은 실리콘 고무 표면과 오손물을 감싸 표면발수성을 회복시키는 역할을 한다. 그러므로, 벌크 내에 존재하는 저분자량 성분은 실리콘 고무의 회복 현상에 있어 상당히 중요한 역할을 한다. 다른 연구결과에 따르면 이러한 저분자량 성분의 분자량 분포나 발수성 회복 속도를 측정된 결과가 발표되었지만, 열화에 따른 성분의 양적변화에 대한 고찰이 미비하다[4~6].

\* 正 會 員 : 仁荷大學校 電氣工學科 博士課程  
 \*\* 正 會 員 : 仁荷大學校 電氣工學科 教授 · 工博  
 \*\*\* 正 會 員 : 韓國電氣研究團 · 工博  
 接受日字 : 2002年 5月 18日  
 最終完了 : 2002年 6月 17日

본 논문은 고온경화형 실리콘 고무를 대상으로 각종 열화 인자에 대한 성능평가 시험을 수행하였으며, 이러한 열화현상이 실리콘 고무의 내트래킹성 및 내아크 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 실리콘 고무의 가장 큰 장점인 회복특성을 동시에 조사함으로써 열화현상을 파악하고 수명평가 및 교체주기를 결정하는데 도움이 되고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 옥외용 폴리머 절연재료가 사용 중에 인가될 수 있는 열화요인 중에서 자외선, 코로나 방전 및 수분침투를 열화인자로 선정하고, 이들 열화인자에 의한 실리콘 고무 절연재료를 가속열화 처리한 후, 각 열화현상에 적합한 시험방법을 수행하여 특성변화를 조사하였으며, 또한 이러한 열화현상이 옥외용 폴리머 절연재료의 내트래킹성 및 내아크 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 열화처리 후 실리콘 고무의 표면 회복특성을 기존의 발수성 측정 뿐만 아니라 표면에너지, 저분자량 용매추출 그리고 표면 및 체적저항을 측정 등을 통하여 조사하였다. 본 연구에 사용된 시료는 D사의 상용 고온경화형 실리콘 고무로 여러 가지 특성향상을 위해 충전제가 다량 포함된 것이다. 시료 제작 시 사용된 경화제로는 DMBP (2,5-dimethyl 2,5-di(t-butylperoxy) hexane)을 사용하였으며, 컴파운드 상태를 hot press를 이용하여 170°C에서 10분간 경화하여 시편을 제작하였다.

### 2.1 자외선 조사

자외선 처리는 UV-B 형 자외선 형광램프가 장착된 내후성 시험기(QUV-accelerated weathering tester, Q-panel 社)를 사용하였다. 시험주기를 4시간은 자외선 조사, 4시간은 수분응축 주기를 두어 반복적으로 수행하였다. 자외선 조사동안 챔버 내의 온도는 50 °C로 유지하였으며, 최대 방사과장 313 nm에서 방사강도를 0.65 W/cm<sup>2</sup>/nm로 자동 조절하였고, 응축 싸이클에서는 40 °C로 유지하면서 필터를 통과한 수돗물이 증발되어 시료표면에 물방울이 맺히게 하였다. 자외선 처리는 최대 2000시간 지속하였고, 시간마다 시료를 꺼내어 특성시험을 수행하였다.

### 2.2 코로나 방전 처리

코로나 방전은 오래 전부터 방전특성 및 응용범위에 대해 많은 연구가 이루어 왔다. 또한 최근에는 대전 및 감쇠특성을 측정하여 도전기구 및 이동도를 측정하는 외에 방전으로 코로나 하전입자의 축적상태를 측정하여 절연재료의 열화특성 및 성능평가에 사용된 바가 있다[7~9]. 본 연구에서 사용된 코로나 방전처리는 침대 평판 구조의 전극사이에 시료를 넣고, 침 전극에 교류 15 kV 전압을 인가하여 최대 200시간 처리하였다. 침전극과 시료표면 사이의 거리는 15 mm로 일정하게 유지하였으며, 모든 처리는 상온에서 수행하였으며, 코로나 방전 처리 시간에 따라 표면발수성 및 표면/체적 저항률을 측정하였다.

### 2.3 수분침투

옥외용 폴리머 절연재료에서 수분은 재료표면을 가수화시켜 발수성을 저하시킬 뿐만 아니라 재료 계면에 침투하여 절연특성 및 유전특성, 기계적 특성 등을 저하시킨다. 본 연구에서 시료의 수분처리를 위해 시료를 항온 수조에 넣고, 물의 온도를 25°C, 50°C와 95°C로 유지한 상태로 최대 400시간 지속하였다. 사용한 물에는 NaCl을 0.1 wt% 첨가하여 용액의 전도도를 0.3±0.05 mS/cm로 유지하였다. 일정한 시간 단위로 시료를 꺼내어 표면에 존재하는 수분을 깨끗한 건포로 제거한 후, 흡습량, 표면 발수성 및 열화평가지험을 수행하였다.

### 2.4 발수성

옥외용 절연물에서 방전은 오손과 흡습상태에서 발생하므로 외피재료의 표면 발수성은 절연능력 및 장기 신뢰성에 크게 영향을 주므로 대단히 중요하다. 보통 발수성의 정량적 평가를 위해 접촉각을 측정하는데, 간편하고 신속히 측정할 수 있는 장점이 있다. 이러한 접촉각은 재료의 표면에너지로 결정되는데 표면에너지(σ)와 액체(l)에서 표면에너지(γ)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \tag{1}$$

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \tag{2}$$

여기서, d와 p의 첨자는 재료 각각에서 분산형 비극성 반대발스 성분과 극성성분을 나타낸다. 접촉각은 그체표면에서 Young 식과 Harmonic-mean approximation을 사용하면 다음과 같다.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \tag{3}$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d\gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p\gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \tag{4}$$

위 (3)식과 (4)식을 결합하면

$$(1 + \cos \theta)\gamma_l = \frac{4\gamma_s^d\gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p\gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \tag{5}$$

가 된다. 위 식(5)를 이용하여 기지의 표면에너지 성분을 알고 있는 두 용액을 사용하여 접촉각을 측정하면 표면에너지의  $\gamma_s^d$ 와  $\gamma_s^p$ 를 분리해 낼 수 있다[5][10]. 본 연구에서는 methylene iodide (MI, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)과 탈이온수를 사용하였다. 표 1에는 표면에너지 계산에 사용한 용액의 표면에너지 성분을 나타내었다[10]. 처리된 재료에 각 용액을 액적하고, 정적접촉각 측정장치를 사용하여 접촉각을 측정하였으며, 측정결과를 임의의 5곳 이상에서 측정하여 평균값을 사용하였다.

표 1 접촉각 측정용액의 표면에너지 (mJ/m<sup>2</sup>)  
Table 1 Surface energy(mJ/m<sup>2</sup>) of liquids used for contact angle

Liquid	γ	γ <sub>ld</sub>	γ <sub>lp</sub>
methylene iodide	50.8	49.5	1.3
water	72.8	21.8	51

### 2.5 내트래킹성 및 내아크특성

전계가 인가되어 있는 절연물 표면에 여러 가지 전기적 방전으로 생긴 탄화생성물에 의해 탄화물이 형성되어 표면 절연파괴를 일으키는데 이를 트래킹이라 한다. 본 연구에서는 이러한 트래킹성을 판별하는데 많이 사용되는 ASTM D2303과 IEC 60587을 기본으로 하였다[11][12]. 트래킹 파괴 기준으로 본 연구에서는 고압회로에 60 mA이상의 전류가 2초가 연속적으로 흐를 때의 시간으로 정했으며, 또한 시료가 완전히 두께 방향으로 침식되어 판통된 시간으로도 평가하였다. 본 트래킹 실험에서 오손액은 0.1 wt% NH<sub>4</sub>Cl 수용액과 비이온계 계면활성제 isooctylphenoxyethoxy-ethanol을 0.02 wt% 첨가하여 오손액 전도도를 23 °C에서 3.95±0.05 Ωcm로 조절하였다. 인가전압은 열화상태에 따라 4.5 kV와 6.0 kV, 오손액의 유량은 0.6 ml/min이나 0.90 ml/min으로 조절하였고, 과전류 제한용 33 kΩ의 직렬저항을 연결하여 실험하였다.

절연재료가 아크방전에 있으면 그 열작용으로 열분해하기도 하고 용융하기도 하여 탄화물이 생성되어 절연성능이 저하된다. 폴리머 재료가 고전압 전기아크에 견디는 능력을 표면이 카본화되어 도전성으로 변하는데 까지의 소요시간을 측정하는 방법으로 ASTM D 495에 따라 내아크시험을 수행하였다. 그림 1과 같은 전극을 사용하여 표 2에 나타낸 바와 같이 전류사이클을 인가하면서, 표면에 탄화물이 발생될 때까지 저전류 아크방전에 견디는 능력을 섉락개시시간으로 평가하였다[13]. 이러한 내 아크시험은 경사평면법과는 달리 전해질 용액을 사용하지 않은 건조 아크의 영향을 알 수 있다. 그림 2와 그림 3은 내트래킹성 및 내아크성 시험장면이다.

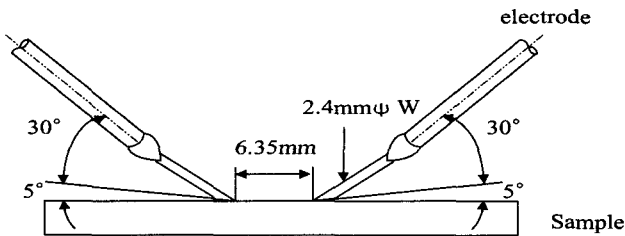


그림 1 내아크성 측정을 위한 전극의 모양  
Fig. 1 Electrodes used for arc resistance test

표 2 내아크성 시험의 통전 단계 순서  
Table 2 sequence of current steps for arc resistance test

단계	전류, mA	Time cycle	Total time, s
1/8 10	10	1/4 s on, 13/4 s off	60
1/4 10	10	1/4 s on, 13/4 s off	120
1/2 10	10	1/4 s on, 13/4 s off	180
10	10	연속	240
20	20	연속	300
30	30	연속	360
40	40	연속	420

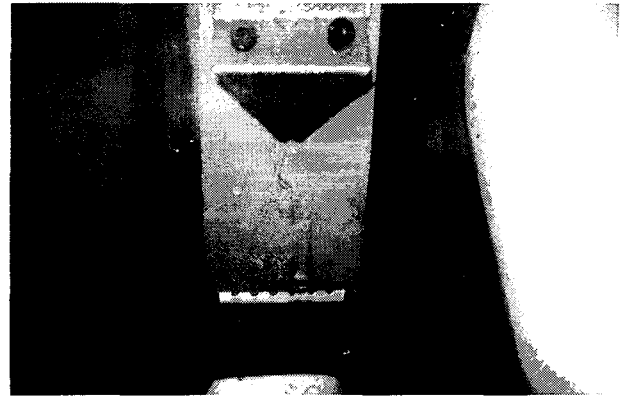


그림 2 내트래킹 시험장면  
Fig. 2 Tracking resistance test

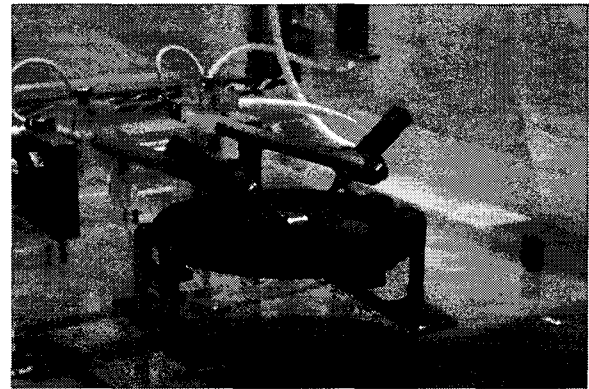


그림 3 내아크 시험 장면  
Fig. 3 Arc resistance test

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 자외선조사

지표에 도달하는 태양광의 약 5%를 차지하는 자외선은 광에너지가 커서 특히 폴리머 재료에 대해 결합쇄를 절단하거나 산화 또는 분해에 의한 열화를 촉진시키는 광화학적 손상을 일으킨다. 이러한 자외선이 장기화됨에 따라 지금까지의 용 폴리머 재료에서 나타나는 열화현상으로는 초킹(chalking)현상이나 크레이징(crazing)현상이 알려져 있다[1][3].

자외선 조사가 장기화되면서 HTV 실리콘 고무의 표면발수성 평가를 위해 접촉각을 측정하여 측정결과를 표면에너지 환산치로 그림 4에 나타내었다. 자외선 조사로 인하여 초기 접촉각이 두 측정용액에서 114.6° (water)과 62.51° (MI)이었으며, 2000시간 조사결과 증류수는 75°, 그리고 MI용액에서는 58.07° 이었다. 이의 결과를 가지고 표면에너지를 계산하면, 총 표면에너지는 27.32 mJ/m<sup>2</sup>에서 37.83 mJ/m<sup>2</sup>으로 증가하였으며, 이 중 분산성분이 27.13 mJ/m<sup>2</sup>에서 29.69 mJ/m<sup>2</sup>로 약간 증가한 반면, 극성성분은 0.19 mJ/m<sup>2</sup>에서 8.15 mJ/m<sup>2</sup>로 급격하게 증가하였다. 실리콘 고무의 경우 분산성분은 주로 발수성을 띠는 메틸기 때문이며, 극성성분은 하이드록실기(-OH)와 카르복실기(-COOH) 같은 극성기에서 기인된다. 고

에너지의 자외선 조사로 인하여 실리콘 고무의 결합에너지가 약한 측쇄 절단으로 메틸기가 떨어져 나간 Si-의 반응성기가 존재하게 되고, 이 부분에 하이드록실기가 재결합되어 실라놀 형태로 존재하며, 또한 카르복실기는 표면에 존재하는 메틸기의 C-H결합이 절단되어 그 부분에 산소기를 포함하는 극성표면으로 존재하게 된다[4]. 이러한 표면 극성기가 존재하면 표면에너지에 영향을 주어 발수성의 변화를 일으키게 된다.

자외선 처리시간을 달리한 시료의 표면에너지 회복특성 측정결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 자외선 조사로 높아진 표면에너지는 100시간 후에도 표면에너지가 35 mJ/m<sup>2</sup>으로 유지되어, 그 후 대기 중에 오랜 시간 방치하여도 초기 발수성까지 회복되지 않았다. 이는 자외선 조사로 표면이 산화되어 표면에 새로운 실리카 유사층(SiO<sub>x</sub>)이 형성되는데 이것이 회복특성에 영향을 주는 가동성 저분자량 성분의 표면으로의 확산 방해가 된 것으로 판단된다.

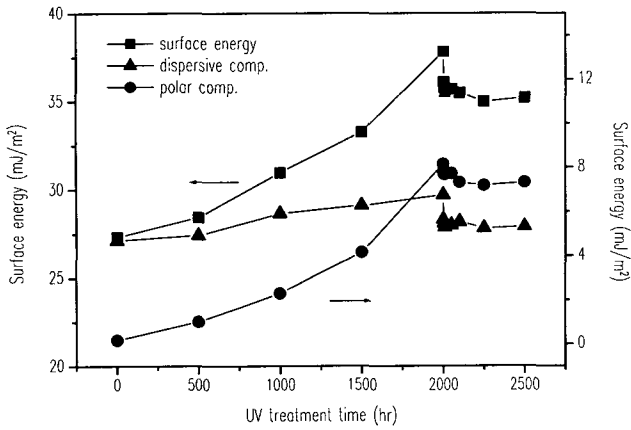


그림 4 자외선 조사에 따른 표면에너지의 변화  
Fig. 4 Surface energy of HTV SIR with time of UV irradiation

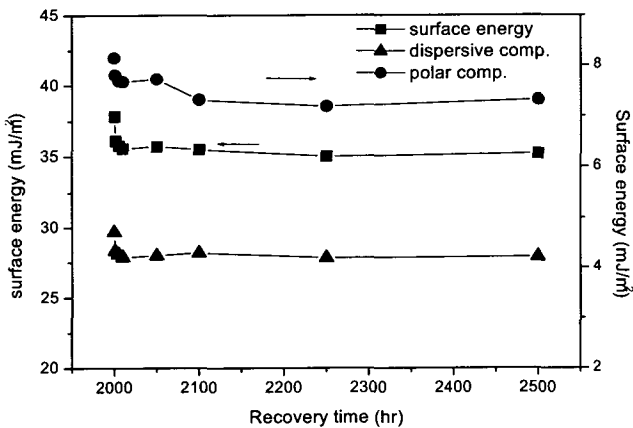


그림 5 자외선 조사 후 표면에너지의 변화  
Fig. 5 The Change of surface energy after UV treatment

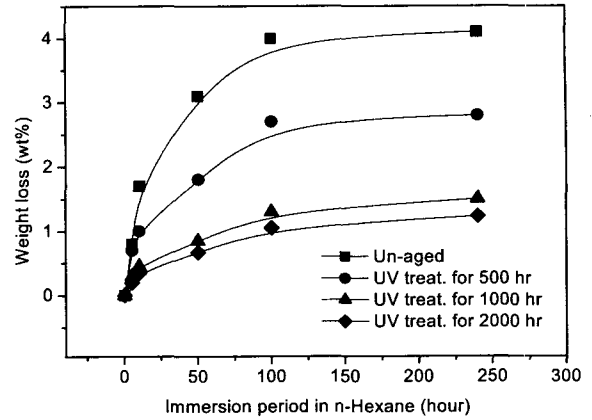


그림 6 자외선 조사에 따른 저분자량 성분의 양적변화  
Fig. 6 Percentage change of LMW contents under UV irradiation

이러한 결과는 표면층에 기계적 스트레스를 주어 표면층에 크랙을 가하면 다시 회복력이 증가한다는 연구결과와 일치한다[14].

이러한 표면의 발수성 회복현상에 영향을 미치는 벌크 내의 가동성 저분자량 성분의 변화를 관찰하기 위해, 핵산 중에 처리된 시료를 침적하고 무게변화를 측정하여 빠져나간 저분자량 성분에 관한 결과를 얻었다. 그림 6에는 이의 결과를 나타내었는데, 그림에서 보는 바와 같이 자외선 처리시간이 길어질수록 핵산으로 빠져나간 저분자량 성분이 감소하였다. 이는 표면에 형성된 산화층의 방해 때문으로 생각할 수 있지만, 침적 후 핵산의 침투로 시료가 팽윤하는 과정에서 변화가 관찰되지 않았기 때문에 영향이 적은 것으로 판단된다. 이보다 주쇄 및 측쇄기의 절단으로 반응성 극성기의 생성과 함께 산소기의 재결합과정으로 인해 가동성 저분자량 성분이 점차 사라지고 표면에 다수의 산소기와 결합된 무기질 실리카 층이 형성되었기 때문으로 판단된다[4].

위와 같이 고에너지의 자외선 조사로 HTV 실리콘 고무에 나타난 표면의 발수성 저하와 저분자량의 감소로 옥외용 폴리머 절연체의 가장 큰 단점으로 지적되는 내트래킹성과 내아크특성의 변화영향을 조사하였다. 그림 7에는 IEC 60587시험 규격에 따른 내트래킹성의 시험결과를 나타내었다. 초기 시료가 4.5 kV인가와 오손액 유량 0.6 ml/min의 조건에서는 시험규정에 따른 시험을 모두 통과하였으며, 자외선 조사가 2000시간 지속되어도 뚜렷한 내트래킹성의 변화는 관찰되지 않아 이보다 가혹한 6.0 kV와 0.9 ml/min 조건에서 시험하였다. 하지만, 그림에서 보는 바와 같이 자외선 조사로 인하여 재료의 내트래킹성에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

그림 8에 나타난 자외선 조사에 따른 내아크특성의 변화에서 초기시료의 193초에 비하여 2000시간 자외선 처리된 시료는 10 mA의 연속전류 단계(180초)에 이르러 바로 탄화화가 형성되었다. 하지만, 내아크특성의 큰 변화가 없는 것은 보통 분자 결합체에 탄소함유량이 많이 포함된 폴리머 절연재료에서는 전극사이에 탄화 도전로가 생겨서 쉽게 아크가 소멸되

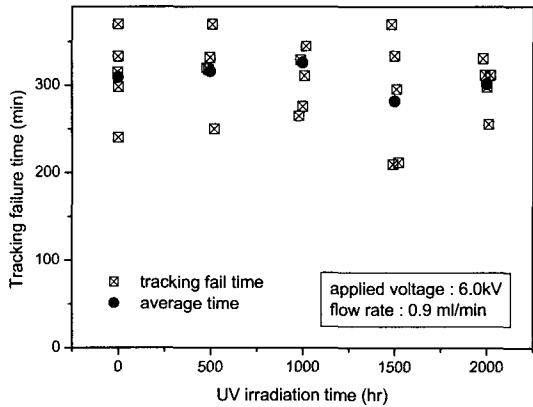


그림 7 자외선 조사에 따른 내트래킹성  
Fig. 7 Tracking resistance by UV irradiation

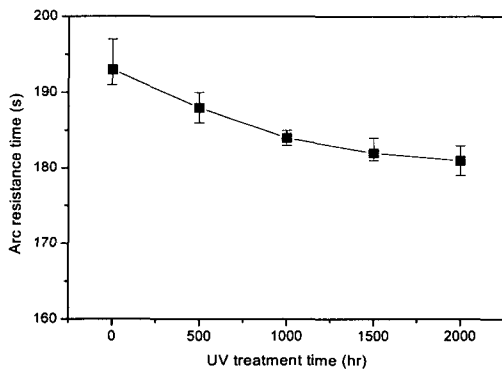


그림 8 자외선 조사에 따른 내아크특성의 변화  
Fig. 8 Arc resistance by UV irradiation

지만, 실리콘 고무의 경우는 주쇄결합이 무기질 실록산 결합을 가지고 있어서 재료표면에 침식이 발생하지만 아크가 지속되었기 때문이다.

### 3.2 코로나 방전

코로나 방전은 고전압 단의 높은 전계에서 발생하며, 또한 습한 분위기의 물방울 사이에서도 발생한다는 연구결과가 있다. 이러한 코로나 방전은 옥외용 폴리머 절연재료의 표면을 산화시켜 발수성을 손상시킬 뿐만 아니라 결합쇄하고 크랙을 일으킨다는 연구결과가 이미 발표되었다[4],[5],[14].

이러한 코로나 방전으로 표면에너지의 변화를 처리전 후 관찰하였다. 측정결과를 그림 9과 그림 10에 각각 나타내었는데, 200시간 코로나 방전처리된 시료의 접촉각은 44.8° (water)와 22.0° (MI)를 나타내었다. 이 때의 표면에너지는 62.87 mJ/m<sup>2</sup>으로, 이 중 분산성 성분은 47.17 mJ/m<sup>2</sup>이었으며, 극성성분이 15.17 mJ/m<sup>2</sup>으로 증가하였다. 이렇게 코로나 방전으로 손상된 표면 발수성은 회복시간이 되어 5시간 이내에 초기 접촉각까지 빠른 시간에 회복되었다. 이는 벌크 내에

존재하는 표면에너지가 낮은 저분자량 성분이 표면으로 확산되어 표면을 포괄하였기 때문으로 판단된다. 이를 위해, 코로나 방전 처리된 시료를 용매추출 시험을 수행하여 체적 내에 존재하는 저분자량 성분을 측정하였다. 그림 11은 이 결과를 나타내었는데, 그림에서 보는 바와 같이 초기 시료의 추출양에 비해 코로나 방전 노출시간이 길어질수록 가동성 저분자량 성분이 증가한 것을 볼 수 있었다. 이 결과로 볼 때, 표면에 발생한 코로나 방전으로 결합쇄들이 절단되어 핵산 중으로 빠져나가는 저분자량 성분이 증가하고 발수성 회복속도에도 기여한 것으로 판단된다. 이러한 코로나 방전으로 재료의 저항률의 변화를 관찰하기 위해 가드링 전극을 이용하여 표면 및 체적저항률의 측정하였으며, 상온 중 회복시간에 따른 저항률의 변화도 관찰하였다. 측정결과는 5개 시료를 평균화하여 나타내었으며, 오차막대는 최대/최소를 나타내었다. 측정결과를 그림 12에 나타내었는데 초기시료의 표면저항률은  $1.36 \times 10^{16} \Omega$  이었으며, 체적저항률은  $6.77 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  이었다. 코로나 방전이 200시간까지 지속되면서 표면저항률은

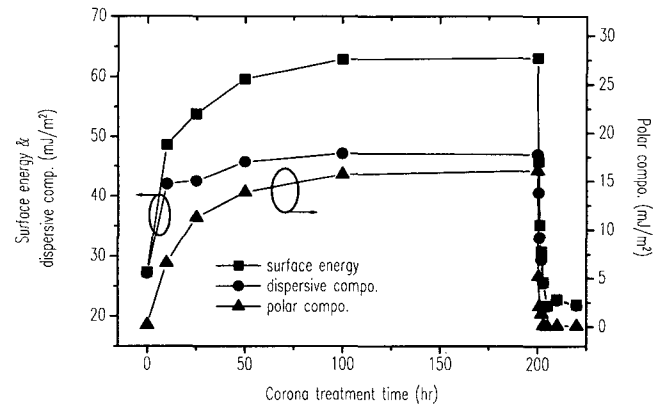


그림 9 코로나 방전처리에 따른 표면에너지의 변화  
Fig. 9 Surface energy with treatment time of corona discharge

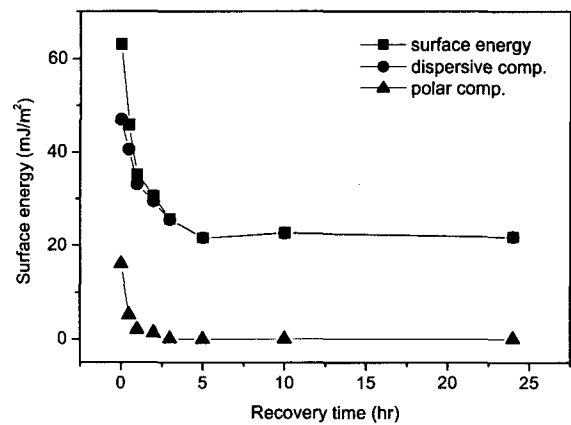


그림 10 코로나 방전처리 후의 표면에너지  
Fig. 10 Surface energy after completing corona discharge treatment

$1.1 \times 10^7$   $\Omega$ 까지 저하하였지만 체적저항률의 변화는  $10^{14}$   $\Omega$  정도로 거의 일정하였다. 회복시간에 이르러 저하하였던 표면저항률이 5시간 이내에  $10^{12}$   $\Omega$  정도까지 회복한 것을 알 수 있었다. 이는 표면으로 확산된 저분자량이 기여한 것으로 보여지며, 발수성 회복처럼 초기 값까지 완전히 회복되지 못한 것은 표면으로 확산된 층이 상당히 표면에 국한되었기 때문으로 판단된다. 이러한 코로나 방전처리로 인한 트래킹 및 아크에 견디는 능력의 변화를 알아보기 위해 내트래킹성 및 내아크 시험을 수행하였다. 그림 13과 그림14에 이의 결과를 나타내었는데, 코로나 방전시간이 길어지면서 트래킹 파괴시간이 단축되었으며, 아크방전에 따른 탄화로 형성시간도 짧아졌다. 이는 이미 코로나 방전으로 인해 표면에 어느 정도의 탄화물이 형성되어 트래킹 형성이 용이해졌기 때문이며, 이렇게 코로나 방전으로 표면 발수성과 저항률, 그리고 내트래킹성 및 내아크특성이 변화하는 것은 표면 코로나 방전으로 실라놀기와 카르보닐기 및 하이드록실기가 형성되어 재료의 표면특성을 변화시켰을 뿐만 아니라, 표면에 발생된 크랙이 영향을 미친 것으로 판단된다.

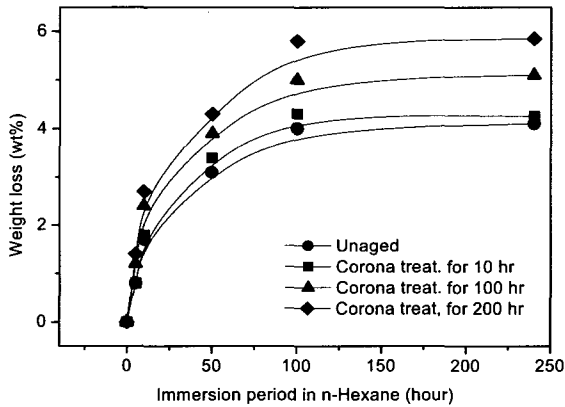


그림 11 코로나 방전처리시간에 따른 저분자량 성분변화  
Fig. 11 LMW content with the treatment time of corona discharge

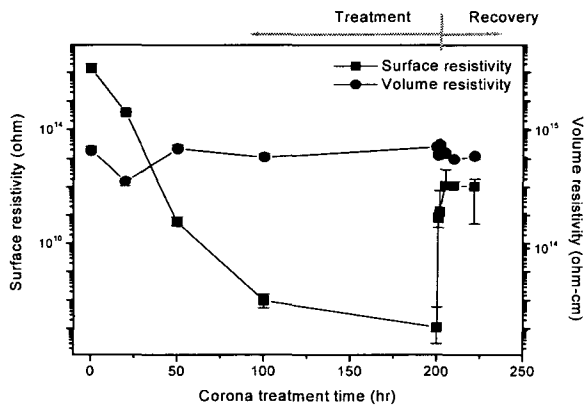


그림 12 코로나 방전 처리에 따른 저항률의 변화  
Fig. 12 Surface/volume resistivity with treatment time of corona discharge

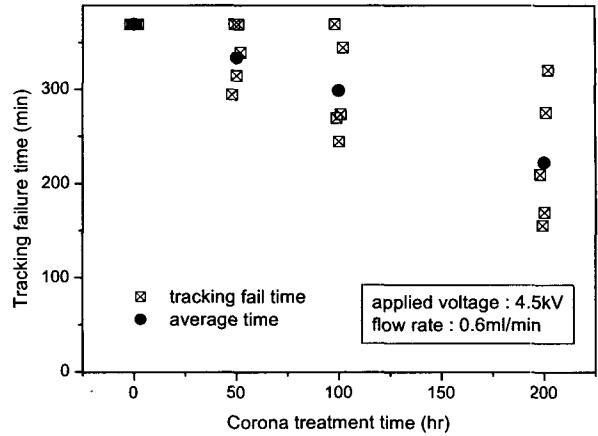


그림 13 코로나 방전처리 시간에 따른 내트래킹성의 변화  
Fig. 13 Tracking resistance with treatment time of corona discharge

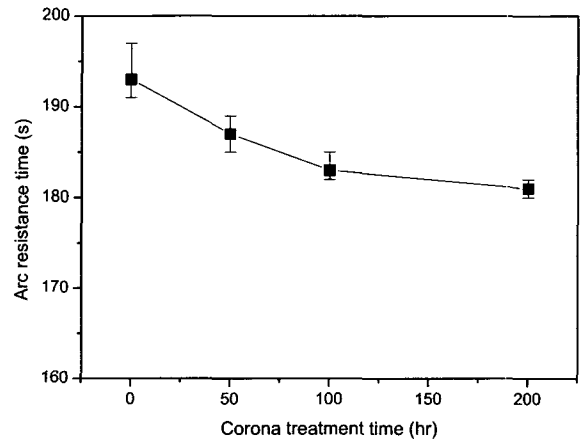


그림 14 코로나 방전처리에 따른 내아크성  
Fig. 14 Arc-resistance with treatment time of corona discharge treatment

### 3.3 수분침투

옥외용 절연재료에서 수분침투는 재료 표면을 가수화 시켜 누설전류를 증가시킬 뿐만 아니라 내전압 및 유전점점의 변화를 가져온다. 우선 이러한 수분이 HTV 실리콘 고무의 체적 내로 흡습량을 측정하였다. 그림 15는 침적시간에 따른 수분 흡습량을 측정한 것으로 침적수의 온도를 달리하여 수행하였다. 그림에서 보는 바와 같이 25℃ 침적 시 거의 중량 변화가 없었지만, 50℃ 침적 시에는 시간이 지나면서 흡습량이 점차 증가하였다. 하지만 95℃ 침적 시에는 오히려 중량이 감소하였다. 이는 온도가 올라가면서 체적 내에 존재하던 저분자량 성분이 수증으로 빠져나갔기 때문으로 판단된다.

이러한 수분침투 후 발수성의 변화를 살펴보면 초기시료에 비해 큰 변화를 나타내지 않았다.(그림 16) 초기시료에 비해 95℃에서 400시간 침적한 시료의 표면에너지는 30.67 mJ/m<sup>2</sup>으로 이중 분산성분이 30.16 mJ/m<sup>2</sup>이었으며 극성성분이 0.51 mJ/m<sup>2</sup>이었다. 이는 처리된 시료의 접촉각 115.82° (water)와

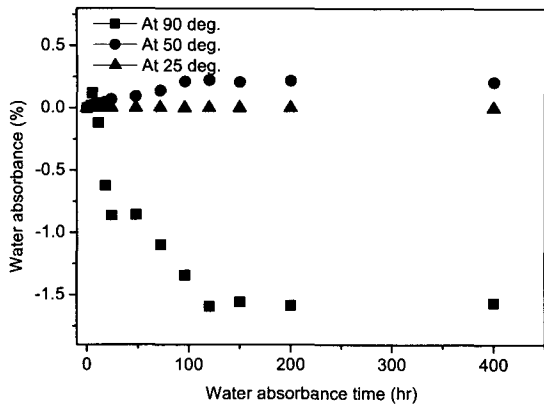


그림 15 수분침적시간에 따른 중량변화

Fig. 15 Percentage change in weight with time of immersion into water

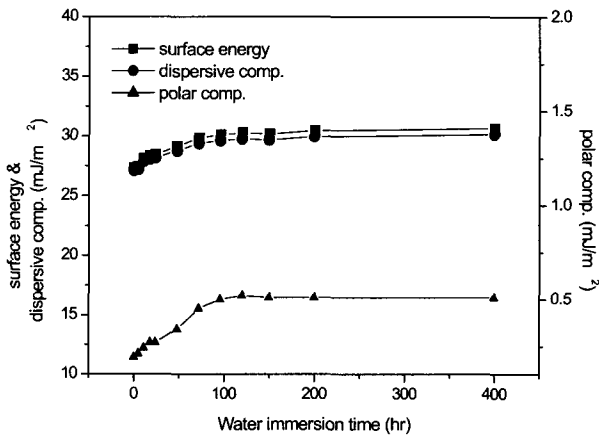


그림 16 수분침적시간에 따른 표면에너지 변화

Fig. 16 Change of surface energy with time of immersion into water

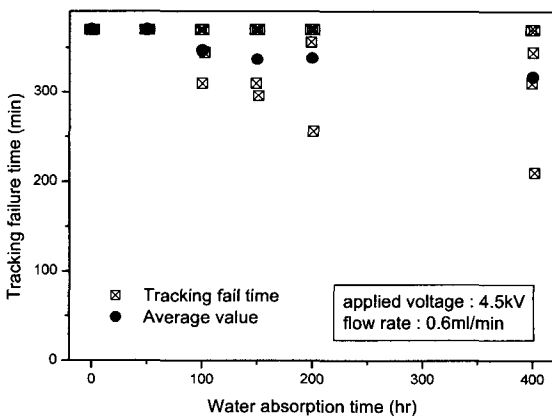


그림 17 수분침적시간에 따른 내트래킹성의 변화

Fig. 17 Tracking resistance with time of immersion into water

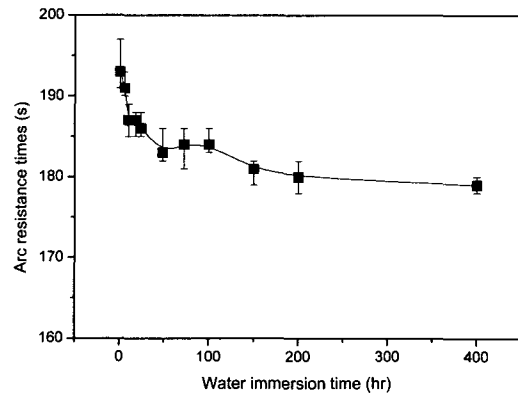


그림 18 수분침적시간에 따른 내아크특성의 변화

Fig. 18 Arc-resistance with time of immersion into water

57.13° (MI)로 계산된 값이다. 위와 같이 큰 발수성의 변화를 보이지 않은 것은 실리콘 고무의 특유 표면 발수성이 유지능력력과 표면의 가수화 현상도 거의 없었기 때문이다. 하지만 이러한 수분 침투가 재료의 내트래킹성에 미치는 시험결과, 침적시간이 장기화되면서 트래킹 파괴시간이 단축되었다. 초기시료 모두 6시간 시험시간을 모두 통과한 반면, 침적시간이 100시간에 이르러 트래킹 파괴평균시간이 단축되기 시작하여 400시간 처리된 시료의 경우 평균트래킹 파괴시간이 317분까지 단축되었다. 트래킹 파괴형태도 건조대 아크가 하부전극 끝단에 집중되어 깊이방향의 침식현상이 심하게 나타났다. 트래킹 파괴의 전형적인 파괴형태를 일반적인 트래킹 현상과 수분 침적된 시료의 파괴형태를 비교하여 보면 재료 내로 확산된 수분이 충전재와 기저고분자 사이의 결합력을 약화시키고, 남아 있는 수분의 전기적 방전으로 가열·팽창하면서 재료를 약화시켰기 때문으로 판단된다. 내아크 특성에서도 초기부터 탄화로 형성시간이 단축되어 침식형의 탄화물이 형성되었다.

#### 4. 결 론

옥외용 HTV 실리콘 고무 절연재료에서 자외선, 코로나 방전 및 수분침투로 인한 열화현상 및 회복특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) HTV 실리콘 고무의 가속 자외선 열화 시킨 결과 표면에 극성기의 도입으로 표면에너지가 증가되었으며, 회복특성에 중요한 역할을 하는 저분자량이 감소하였다. 이는 고에너지의 자외선 조사로 결합쇄들이 절단되지만 곧 재결합하여 저분자량이 감소하였기 때문이며, 이러한 산화층이 저분자량의 확산을 방해하여 표면에너지의 회복이 나타나지 않았다. 하지만 이러한 열화현상이 내트래킹성의 저하로 나타나지 않았다.
- 2) 코로나 방전처리된 실리콘 고무는 표면이 활성화되어 표면에너지가 증가되었으며, 코로나 방전처리 후 회복시간이 되어 5시간 내에 초기 발수성까지 회복되었다. 이는 가동성 저분자량 성분이 증가하여 확산속도에 기여했기 때문이며, 이러한 열화현상이 내트래킹성과 내아크성의 저하를

가져왔다.

- 3) HTV 실리콘 고무의 수분침투로 인해 표면 발수성의 변화는 적었지만, 내트래킹성과 내아크성이 상당히 저하되었으며, 내트래킹성 시험에서 침식형태의 관통과피를 나타내었다. 이는 수분침투로 인해 충전재와 기저 폴리머 사이의 결합력이 약해지고 시료 중에 남아 있는 수분이 아크로 인한 팽창으로 결합체를 약화시켰기 때문이다.

**감사의 글**

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-1-30200-011-3) 지원으로 수행되었음.

**참 고 문 헌**

[1] R.S. Gorur, E.A. Cherney, J.T. Burnham, Outdoor Insulators, Ravi S. Gorur Inc., pp.16-248, 1999  
 [2] G.E. O'Donnell, G.A. Toskey, "silicone RTV protective coating for porcelain insulators", Dowcorning brochure, pp. 5-8, 1994  
 [3] 전력연구원 배전기술그룹, "배전용 폴리머 애자의 신뢰성 평가 및 운용기준 제정". 한국전력 연구결과보고서, 2001.  
 [4] N. Yoshimura, S. Kumagai, "Electrical and Environmental Aging of Silicone rubber Used in Outdoor Insulation", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.6, No.5, pp. 632-650, October 1999  
 [5] R. Hackam, "Outdoor HV Composite Polymeric Insulators", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.6, No.5, pp. 557-585, October 1999  
 [6] J. Kim, M.K. Chaudhury, M.J. Owen, "Hydrophobicity Loss and Recovery of Silicone HV Insulation", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.6, No.5, pp. 695-702, October 1999  
 [7] V. Moreno, M. Ponce, E. Valle and J. Fierro, "Effects of surface charge in the hydrophobicity levels of insulating materials", IEE Proceedings Generation, Transmission and Distribution, Vol. 145, No. 6, pp. 675-681, November 1998  
 [8] V. M. Moreno, R. S. Gorur, "Ac and dc Performance of Polymeric Housing Materials for HV Outdoor Insulator", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 3, pp. 342-350, June 1999  
 [9] 임경범, 이백수, 정무영, 이덕출, "열처리에 따른 Epoxy 복합재료의 표면 소수성 증가에 관한 해석", 대한전기학회논문지, 제50권, 4호, pp. 153-160, 2001  
 [10] D.W. Van Krevelen, "Properties of polymers", Third Edition, KREVELEN, pp. 227-241, 1989  
 [11] ASTM D2303-79, Standard Test Methods for Liquid

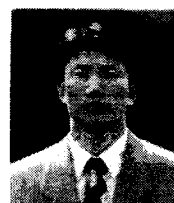
Contaminants, Incline Plane Tracking and Erosion and of Insulating Materials, American Society for Materials, Part 39, pp. 549-560  
 [12] IEC Publication 587, Test methods for evaluating resistance to tracking and erosion of electrical insulating materials used under severe ambient conditions, second edition, 1984  
 [13] ASTM D 495-89, Standard Test Methods for High-Voltage, Low-Current, Dry Arc Resistance of Solid Electrical Insulation, American Society for Materials, volume 10.02, 1991  
 [14] H. Hillborg, U.W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 3, pp. 703-717, June 1999

**저 자 소 개**



**연복희 (延福熙)**

1974년 12월 15일 생. 1997년 인하대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2001년 동 대학원 전기공학과 박사수료.  
 Tel : 032-860-7391, Fax:032-863-5822  
 E-mail: g1991139@inhavision.inha.ac.kr



**허창수 (許昌洙)**

1955년 1월 27일 생. 1981년 인하대 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 동 대학원 졸업(공학박사). 1983~1993년 한국 전기연구소 기능재료연구실 실장. 1997~1998 커네티컷대 방문교수. 1993~현재 인하대 전기공학과 교수  
 Tel : 032-860-7399, Fax : 032-863-5822  
 E-mail : cshuh@inha.ac.kr



**조한구 (趙漢九)**

1959년 4월 14일 생. 1984년 성균관대 공대 전기공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1996년 동 대학원 졸업(공학박사). 1999-2000 동서대학교 전자기계공학부 겸임교수. 현재 한국전기연구원 책임연구원. 전기기기 기술사.