

Co⁶⁰ γ -선으로 조사된 Polyethylene에서 수트리 현상의 구조적 측면에 관한 연구

[○]이방욱, *김정태, *구자윤, **류부형,
* 한양대학교 전기공학과 ** 한국 원자력 안전센터

Morphological Aspects of Water Treeing in Co⁶⁰ γ -ray Irradiated Polyethylene

*B.W. Lee, *J.T. Kim, *J.Y. Koo, **B.H. Ryu,

* Dept. of Electrical Eng., Han Yang University

** Korea Institute of Nuclear Safety

ABSTRACT

This work is aimed to clarify the effect of only crosslinking of polyethylene on the water tree propagation and thus the crosslinking of LDPE was made by use of Co⁶⁰ γ -ray irradiation at room temperature.

For this purpose, before water tree testing under same test conditions, injection molded samples were made of LDPE using CNRS laboratory model and also some of them were irradiated under different dose rate for crosslinking. Afterwards, the aged specimens were put into microscopic investigation as a mean to compare their different morphological aspects by use of SEM for the fractured surface.

The SEM observation points out that the untreed region in the irradiated PE shows the densed structure whereas that in the LDPE is not closely packed. Also in the water treed region of LDPE, the density and the dimension of voids are higher than those in irradiated PE.

Based on our results, it seems that the difference in the PE structure could sufficiently contribute to cause the different water tree propagation of these materials.

I. 서 론

폴리에틸렌(polyethylene:PE)은 전기절연성능이 뛰어나고 화학적 저항성이 우수하여 전기절연재료로 널리 사용되고 있으나, 용점이 낮다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 일반적으로 PE를 가교(crosslinking)시키고 있으며, 이 가교폴리에틸렌(crosslinked polyethylene : XLPE)은 고전압 케이블의 절연층으로 사용되어 매우 우수한 성능을 나타내고 있다.

PE를 가교시키는 방법으로는 peroxide 가교, 조사(irradiation) 가교 및 silane 가교가 있다. 이중 peroxide 가교는 주로 DCP(dicumyl peroxide)를 가교제로 사용하며, steam curing과 dry curing으로 나눌수 있다. 과거에는 케이블 제조시에 steam curing을 주로 사용하였으나, 절연층내의 void 형성 및 수트리 발생 등의 열화로 인한 사고가 빈번히 일어남에 따라, 현재는 dry curing을 이용하고 있다. DCP 가교는 경제적이긴 하지만, 그 process가 느리며 온도와 압력의 조절 등 상당한 주의를 요하고 있다. 조사가교는 process가 빠르고 사출온도 (extrusion heat)와 무관하며 재질의 선택이 자유롭다는 장점이 있으나, DCP 가교에 비해 경제성이 없고, 이미 케이블 제조업체에서 peroxide curing 장비를 갖추고 있기때문에, 주로 XLPE 절연 고전압케이블의 제조에는 DCP를 이용한 peroxide 가교방법이 사용되고 있다. 또한, silane 가교방식은 물을 촉매로서 사용하며 PE의 용점이하에서 가교가 행해지는 장점이 있으나, 가교시키기 위해서 수분이 두꺼운 케이블 절연층 내부로 확산되어야 하므로 시간이 오래 걸리는 단점이 있어, 현재 케이블 제조시에 극히 일부에서만 채택하고 있다.

이러한 XLPE 절연 고전압케이블은 매우 우수한 특성을 나타내고는 있으나, 장기간 운전시에 수트리가 발생하여 케이블 사고를 유발시키고 있다. [1] 수트리는 XLPE에서 보다 XLPE를 만들기 위한 기본 재료인 LDPE(low density polyethylene)에서 더 많이 성장되는 것으로 보고되고 있는데, 이에 대한 이유로서 주로 DCP 가교시에 부산물로 생성되는 acetophenone의 작용에 의한다고 보고있으나 [2,3], LDPE와 XLPE의 구조적 차이 때문이라고도 설명하고 있다. [4] 그러나, 이를 설명하기 위한 고분자의 구조적 측면에서의 보다 명확한 고찰은 아직 미흡한 실정이다. 한편, 조사가교시킨 PE에서의 수트리 성장에 대한 연구는 그다지 이루어지지 않았고, 발표된 문헌도 수트리 성장율이 LDPE에서와 비슷한 정도라고 보고하고 있으나[3], 구체적인 설명이나 구조적 측면에서의 해석이 부족하다.

XLPE는 구조적으로 LDPE와 다르며, 가교방식에 따라서도

차이를 보이고 있다. LDPE는 spherulitic structure를 갖는 반면, DCP cured XLPE는 sheaf-like structure를 나타내고 있으며, steam cured XLPE는 dry cured XLPE에 비해 수심배의 void를 포함하고 있다. 한편, 조사가교에서는 가교가 상온에서 이루어지므로 가교의 대부분이 비결정영역에서 일어나며, DCP 가교에서는 PE의 용점이상에서 가교가 행해져 고분자 전체가 비결정 상태에서 가교가 이루어진 후 냉각과정에서 recrystallization이 일어나므로, 두 방식의 구조는 기본적인 차이를 나타내고 있다. 따라서, LDPE와 XLPE에 대한 수트리의 성장을 비교분석하는데 있어서 구조적 측면에서의 검토는 필수적이며, 이러한 연구는 수트리억제 절연재료의 개발에 있어서 반드시 수행되어야 한다.

본 연구에서는 이상과 같은 관점으로부터 LDPE에 비해 XLPE가 수트리 성장율이 적다는 사실을 보다 명확히 입증하기 위하여, 가교부산물의 존재를 배제할수 있는 가교 방식인 조사가교를 택하여 LDPE와 XLPE에 대한 수트리 성장 비교실험을 수행하였다. 그리고, 고분자의 구조적 측면에서 수트리 성장의 차이에 대한 해석을 위하여 SEM 관측을 하였다.

II. 실험 방법

1) 시료 및 수트리 성장

본 연구를 수행하기위해 사용된 시료는 가교하기 이전의 기본 수지로서 첨가제가 들어있지 않은 순수한 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)를 사용하여 injection 성형하였다. LDPE의 밀도는 0.920 g/cm³ 이며, melt index는 2 dg/min 이다. 제작된 시료의 모양은 CNRS 실험실모델[5]이며, 물전극의 곡률반경은 10±1 μ m 이고, 반대편 평판접지 전극과의 거리는 2.5 mm 였다.

성형된 시료를 Co⁶⁰ γ -선을 이용하여 조사가교시켰으며, 고분자 내부에서 충분히 가교가 일어나도록 하기 위하여 1.02x10⁵ ~ 2.23x10⁵ Rad/hour 의 dose rate로 5x10⁵ ~ 1x10⁸ Rad 까지 공기중 상온에서 조사시켰다.

수트리 성장을 위한 염용액으로 0.5 N 의 NaCl 수용액을 사용하였으며, 7 kV_{eff}, 1.5 kHz의 고전압을 수용액과 접촉되도록 설치된 백금선을 통해 인가하여 상온에서 수트리를 성장시켰다. 수트리 성장곡선은 동일한 조건에서 최소한 5개 이상의 시료에 대한 결과로서 평균하여 구하였다.

2) 가교도 측정 및 SEM 관측

가교도는 각 조사량별로 준비된 시료를 0.3 g 씩 5 개로 나누어 측정된 후 평균하여 구하였다. Xylene에 시료를 넣고 140 °C 에서 12 시간 이상 끓인후, oven에 넣고 150 °C 로 2 시간동안 건조시킨 다음, ((xylene에 녹은 후

시료의 무게 / xylene에 녹기전 시료의 무게) x 100 % 로 % gel fraction을 계산하였다.

SEM 관측을 위하여 수트리가 성장된 시료를 액체질소에서 얼린후, 물전극을 중심으로 부러뜨렸으며, Au를 약 300 Å 의 두께로 coating 시킨후, 수트리가 성장된 부위와 정상적인 부위에 대해 SEM을 관측하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

PE는 가교형(crosslinking type) 고분자로서 Co⁶⁰ γ -선을 조사시킬 경우, 조사로 인하여 가교된 정도를 그림 1에 나타내었다. 조사량이 증가할수록 가교도가 증가하였으며, 1x10⁶ Rad 이상의 조사량부터 갑자기 가교도가 증가하여 본 연구의 최대 조사량인 1x10⁸ Rad 에서는 거의 포화값에 다다르는 것을 알수 있다. 이러한 결과는 타문헌[6]에서 보고된 바와 유사한 값이다. 또한, 시료가 나타내는 색깔에서도 5x10⁷ Rad와 1x10⁸ Rad를 조사한 시료는 연한 황색을 띠고 있어, 상당히 가교가 일어났음을 알수 있었다.

각 조사량에 따른 수트리 성장 곡선을 그림 2에 나타내었으며, 초기 24 시간까지는 0 ~ 1x10⁶ Rad 에서는 트리가 상당히 크게 진전되었으나 5x10⁶ ~ 1x10⁸ Rad 에서는 트리가 작게 진전되었다. 또한, 조사량이 많을수록 트리의 성장이 느렸으며, 트리의 형상이 희미하였다. 24 시간에서 200 시간 정도까지 조사량에 따라 트리의 성장은 역시 느렸으며, 저조사량 시료에 비해 고조사량 시료의 트리는 희미하게 나타났다.

5x10⁶ ~ 1x10⁸ Rad 시료에서는 150 시간이 경과되면서 트리가 갑자기 커지는 경향이 있었다. 5x10⁶ Rad와 1x10⁷ Rad 시료의 경우에는 200 시간이 지난 이후에는 트리가 더욱 커져 미조사 시료의 경우와 같은 정도의 크기로 진전되었으나, 5x10⁷ Rad와 1x10⁸ Rad 시료의 경우에는 조사량에 따라 트리 성장이 느리고 트리 형상이 희미 하였다.

한편, 1x10⁸ Rad의 경우에 17 시간까지는 물전극 끝부분 뿐 아니라 전체에 걸쳐 비슷한 크기로 진하게 커져 나갔으며, 24 시간이 경과하였을때 아주 희미한 filament 상의 트리가 생겨났다. 17 시간까지 물전극 전체에 걸쳐 성장한 진한 트리의 크기는 약 50 μ m 정도로 24 시간 이후에도 더 이상 커지지 않았으며, 이것은 조사시에 공기와의 접촉으로 고분자의 표면이 산화되어 가교되지 않은 부위로 생각된다.

그림 3은 각 조사량에 따른 시료에 있어서 성장된 수트리의 형상을 나타낸 사진이다. 미조사 시료에서는 트리의 크기가 크고, 진한 형태를 띠는 반면, 5x10⁷ Rad 시료에서는 트리가 작고 희미한 것을 알수 있다. 또한, 1x10⁸ Rad 시료에서는 앞서 언급한 바와 같이 약 50 μ m 정도까지는 진한 트리 형상이나, 그 이후에는 아주 희미한

filament 상의 트리가 작게 진전되어 있다.

이상과 같은 수트리 성장 곡선과 조사량에 따른 가교도를 비교하여 볼때, 1×10^7 Rad 조사의 경우 가교도는 50.8 % 로 수트리 성장에는 큰 영향을 미치지 못하였으나, 5×10^7 Rad 및 1×10^8 Rad 조사의 경우에는 가교도가 각각 70.2 %, 84.3 % 로 가교도가 높아질수록 수트리의 성장이 느려지며 형상이 희미해졌다. 이것은 조사량이 많아짐에 따라 가교도가 높아지고, 이에 따라 수트리 성장이 억제된다는 것을 의미한다.

조사가교가 일어날 경우에는 가교부산물로서 H_2 , CH_4 gas 등이 생성되지만, 이 부산물들은 곧 고분자 밖으로 빠져나가게 되므로[6], DCP 가교의 경우와는 달리 acetophenone과 같은 가교부산물 존재하지 않게 된다. 따라서, 미조사 시료와 조사 시료와의 차이는 고분자의 구조적인 차이이고, 충분히 가교가 일어날 경우에는 가교자체만으로 수트리 성장이 억제되며, 이것은 고분자의 구조적인 차이에 기인한다고 생각할 수 있다.

조사전후의 고분자 구조변화를 보다 상세히 살펴보기 위해, 수트리가 성장된 시료를 액체질소에서 얼린후, 물전극을 중심으로 부러뜨린뒤, SEM을 관측하였다. 그림 4은 미조사 시료의 SEM 사진으로 수트리가 성장된 영역에서는 크고 작은 수많은 void가 관측되었으나 정상적인 영역에서는 보이지 않는 것을 알 수 있다. 1×10^8 Rad 시료의 경우에도 그림 5-a)에서와 같이, 수트리가 성장된 영역에서는 void 가 관측되었으나, 그림 4-a)의 미조사 시료의 경우보다 void의 수와 크기가 작아진 것을 알 수 있다. 따라서, 그림 3에 나타난 수트리의 사진에서 미조사 시료의 경우에는 void가 많고 크기 때문에 1×10^8 Rad 시료의 경우보다 트리가 진하게 나타난 것으로 생각된다. 또한, 미조사 시료의 정상적인 영역(그림 4-b)은 허슬한 구조를 갖고 있으나 1×10^8 Rad 시료의 정상적인 영역(그림 5-b)은 치밀한 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

Namiki 등[7]은 ethylene copolymer와 같은 modified voltage stabilized XLPE에서는 rigid crosslinking structure를 갖게 되어, crosslinking point가 많아지고 mechanical crack resistance가 증가하여 내수트리성이 향상된다고 하였으며, Filippini 등[8]은 PE의 분자량이 증가하면 chain entanglement의 수와 lamellae 사이와 spherulite 간을 연결하는 tie molecule의 수가 증가되므로, lamellae 와 interspherulite의 기계적 강도가 강화되고 crack 진전에 대한 저항성이 증가되어 수트리 성장이 감소된다고 보고하고 있다. 이러한 관점에서 볼때, 조사가교되어 비결정 영역에서 가교가 주로 일어남에 따라 chain entanglement의 수가 많아지게 되고 lamellae 사이 및 spherulite 사이의 기계적 강도가 강화되어, 고분자의 구조가 보다 치밀하게 된다고 볼 수 있다. 또한, 수트리는 비결정 영역에서 성장된다고 생각되므로, 이러한 고분자 구조의 변화로 인하여 수트리의 성장이 억제되고, 그 결과로 void의 수와 크기가 작아지며 트리의 형상이

희미해진다고 생각된다.

한편, 그림 5-c)는 1×10^8 Rad 시료의 경우에 약 50 μm 정도까지의 진하게 성장된 트리의 SEM 사진이며, 그림 6-a)의 미조사 시료의 경우와 비슷한 양상을 띠고 있는 것으로 보아, 이 부분에서는 가교가 일어나지 않고 산화가 일어났을 것이라는 앞서 언급했던 설명을 뒷받침하고 있다.

IV. 결 론

수트리는 가교폴리에틸렌에서보다 저밀도폴리에틸렌에서 더 많이 성장된다는 사실을 보다 명확히 입증하기 위하여, CNRS 실험실모델로 형성된 시료를 Co^{60} γ -선을 이용하여 조사가교시켜 XLPE와 LDPE에 대한 수트리 성장 비교실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 조사로 인하여 충분히 가교된 PE에서는 LDPE에서보다 수트리 성장율이 작았으며 형상이 희미하게 나타났다.
- 조사 가교된 PE에서도 spherulite가 변형됨이 없이 LDPE에서와 같은 크기로 관측되었다.
- LDPE에서는 허슬한 구조를 갖고 있는 반면 XLPE에서는 치밀한 구조를 나타내었으며, 수트리가 성장된 영역에서는 LDPE가 XLPE보다 크고 많은 수의 void를 포함하고 있었다.
- 조사가교에 따른 PE의 구조 변화로 인하여 수트리의 성장이 억제되고, 그 결과로 void의 수와 크기가 작아지며 트리의 형상이 희미해진다고 생각된다.

REFERENCE

1. M.T. Shaw and S.H. Shaw, "Water Treeing in Solid Dielectrics", IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-19, pp. 419-452 (1984)
2. T.P. Lanctoe, J.H. Lawson and W.L. McVey, "Investigation of Insulation Deterioration in 15 kV and 22 kV Polyethylene removed from Service - Part III", IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-98, pp. 912-925 (1979)
3. N.N. Srinivas, S.M. Allam and H.C. Doepken, Jr., "The Effect of Cross-linking and Cross-linking Agent By-Products on Tree Growth in Polyethylene", 1976 CEIDP, pp. 380-393 (1976)
4. H. Heumann, R. Patsch, M. Saure and H. Wagner, "Observation on Watertreeing Especially at Interfaces of Polyolefine Cable Insulations", Int. Conf. on Large High Voltage Electric Systems, 1980 Session, 15-06 (1980)

5. J.C. Croos and J.Y. Koo, "Some Observation on the Structure of Water Trees" IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-19, pp. 303-306 (1984)
6. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Ch. IX. John Wiley & Sons, (1962)
7. Y. Namiki, H. Shimanuki, F. Aida and M. Morita, "A Study on Microvoids and their Filling in Crosslinked Polyethylene Insulated Cables", IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-15, pp. 473-480 (1980)
8. J.C. Filippini, Y. Poggi and V. Raharimalala, "Influence of the Molecular Weight of Polyethylene", IEEE 1st Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 388-390 (1985)

GEL FRACTION
with various dosage

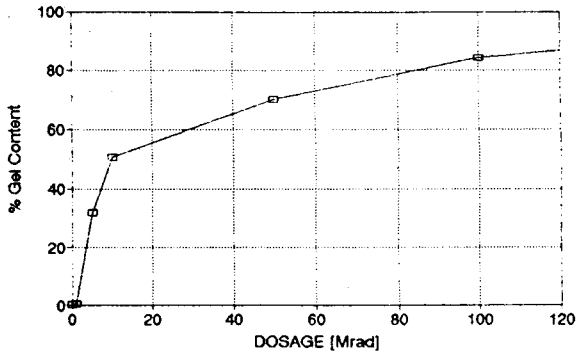


그림 1. 조사량에 따른 가교도 변화

Water Tree Kinetics
with various dosage

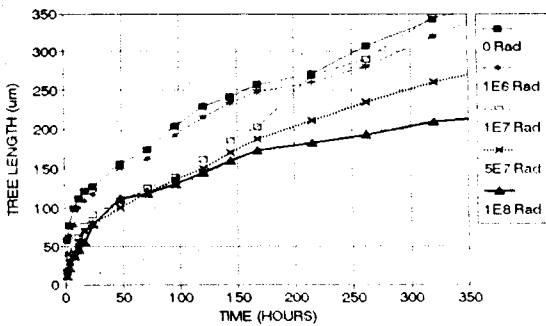
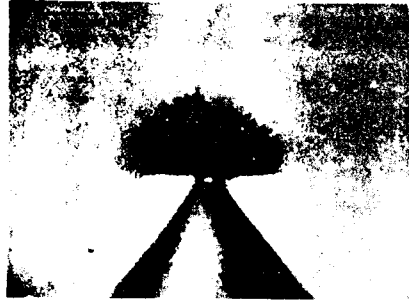


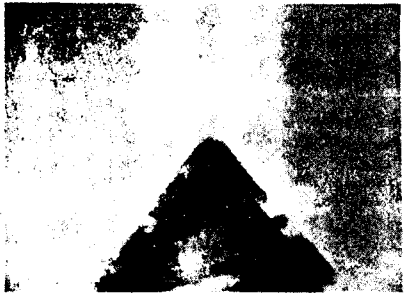
그림 2. 조사량에 따른 수트리 성장 곡선



a) 미조사



b) 5x10⁷ Rad



c) 1x10⁸ Rad

그림 3. 미조사 및 5x10⁷ Rad, 1x10⁸ Rad 조사된 시료에서의 수트리 성장 현상



a) treed

그림 4. 미조사 시료의 SEM 사진