

고밀도 폴리에틸렌의 結晶과 絶緣破壞특성

김석기^{*} 한상옥^{*} 박강석^{**} 신동국^{***} 김병준^{***} 김종석^{***}
충남대학교^{*} 충남전문대학^{**} 대전산업대학^{***}

Crystal and Electric Breakdown Characteristic of High-Density Polyethylene

S.K.KIM^{*} S.O.HAN^{*} K.S.PARK^{**} D.K.SIN^{***} B.J.KIM^{***} J.S.KIM^{***}
^{*}Chungnam National Univ. ^{**}Chungnam Junior College
^{***}Taejeon National Univ.of tech.

ABSTRACT

In order to investigate the effects of crystal structure in electrical breakdown of polyethylene film, Low molecular materials in polyethylene are removed by the method as follow. Polyethylene was dissolved in xylene and filtered through a glass fiber filter. And then, a polyethylene thin films of thickness 0.4 ~ 1.4 μ m are prepared with heat treatment from solution casting. To evaluate the performance of PE film, Electrical breakdown of PE film are measured on M(Al)-I(PE)-M(Al) systems.

해석하는 것이 곤란하다.

따라서 본 실험에서는 폴리에틸렌내의 각종 첨가제나 촉매 잔류물등이 미치는 전기적인 영향을 제거하고 단지 결정구조가 절연파괴에 미치는 영향을 조사하기 위하여 저분자량 성분을 제거한 고분자량의 폴리에틸렌을 제작하였다. 그런 다음 이 시료를 열처리 함으로서 얻어진 구멍을 이용하여 결정과 비결정 및 그 개면이 전극면에 대해 병렬로 접속된 구조로 만든후 여기에 직선상 램프전압에 의한 반복적인 파괴 시험을 통하여 결정과 비결정 및 그 개면에서의 절연파괴특성을 연구하고자 한다.

1. 서 론

최근 산업사회의 발달로 전력수요가 급격히 증가하고 있으며 이에따라 전력설비의 대용량화와 전력계통의 고전압화가 추진되고 있다. 이와같은 추세에 따라 절연내력이 높고 유전손실이 낮은 절연재료의 개발이나 성능개선이 절실히 요구되고 있다.

전기절연재료로서 광범위하게 사용되고 있는 폴리에틸렌은 반결정성 고분자로서 그 내부가 결정부와 비결정부가 혼재하는 복잡한 3차원 구조를 하고 있다고 보고되고 있다. 또한 화학적구조는 단순하나 제작조건에 따라 고차구조가 크게 변화하게 된다. 이때 결정영역과 비결정영역의 불연속성에 의하여 그 개면에서 전기전도 및 절연파괴특성이 매우 복잡하여 이에대한 연구결과도 불명확한 점이 많이 있다. 이와같이 절연재료로서 요구되는 특성들은 물질울 구성하는 성분은 물론 구성원소의 전자상태나 분자구조 및 결정구조등에 의해 영향을 받게 된다.

또한 통상의 결정성 고분자에서는 용융상태에서 결정화시키면 구멍이 3차원 배열을 이루며, 일반적으로 전극사이가 시료의 두께방향에 대하여 구멍과 그 경계가 직렬로 배치하고 있으므로 이것이 전극면에 대하여 병렬로 분포하게 된다. 이 때문에 구멍과 그 경계의 절연파괴강도를 각각 분리하여

2. 시편의 제작 및 실험방법

2.1 폴리에틸렌의 정제

본 실험에서 이용한 고분자의 성분은 밀도 0.960(g/cm³), 용융지수 1.6 인 고밀도 폴리에틸렌으로 삼성화학(주)에서 구입하였다. 우선 폴리에틸렌내의 각종 첨가제나 촉매잔류물등에 의한 저분자량 효과를 제거하기 위해 5g 의 폴리에틸렌을 용매(Xylene)와 혼합하여 140 $^{\circ}$ C 로 가열 유지하면서 24시간 교반하였다. 그 다음 Glass fiber(G-4, mesh size : 10-16 μ m) 를 이용하여 진공으로 강제 여과하였다. 여과후 필터에 잔류된 폴리에틸렌을 진공건조시켜 본 실험에 사용하였다.

2.2 폴리에틸렌 박막작성 및 전극제조

유리기판(가로 25mm, 세로 76mm, 두께 1mm)인 cover glass에 폭 2mm의 하부전극을 알루미늄으로 진공증착하였다. 증착된 하부전극위에 폴리에틸렌(PE)이 용해된 약 1wt% 의 Xylene용액을 수회 적하해서 박막을 제작한후 48시간 동안 진공건조시켰다. 그 다음 열처리는 승온속도 10 $^{\circ}$ C/min로 140 $^{\circ}$ C까지 상승시킨후 140 $^{\circ}$ C에서 폴리에틸렌이 충분히 용해되도록 1시간 유지시킨 다음 0.2 $^{\circ}$ C/min 비율로 서서히 상온까지 냉각하였다. 이때 작성된 박막의 두께는 적하량, 적하농도 및 적하시의 온도에 따라 0.4~1.8 μ m 의 분포를 나타냈다. MIM 구조로 만들기 위해 제작된 폴리에틸렌 박막위에 하부

전극과 교차되는 방향으로 2mm 폭의 상부전극을 Al₂O₃로 진공증착하였다. 이때 제작된 시료의 전극구조는 그림 1과 같다.

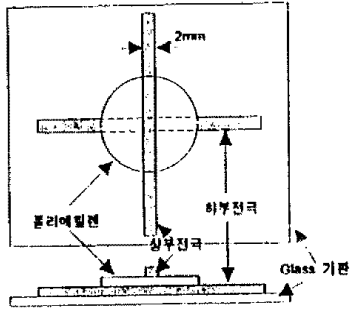


그림 1 시료의 전극구조

2.3 파괴실험

본 실험에 사용된 절연파괴용 전원장치는 출력전압 파형이 직선적으로 증가하는 램프전원장치로 피크 출력전압을 1000V까지 연속적으로 변화시킬수 있도록 제작하여 사용하였다. 절연파괴시험은 시료를 Sample holder에 고정시킨 후 자기절연회복파괴특성 조건을 고려하여 상부전극에 + 단자, 하부전극에 - 단자를 연결하여 시료에 전압을 서서히 상승시키면서 파괴전압을 측정하였으며, 시료가 절연파괴후 신속히 전압이 제거되도록 하였다. 그때 시료의 피크전압을 Pen 기록기로 측정하면서 동일시료에 대해서 반복적으로 전압을 인가하였다. 이때 전극의 두께는 상부전극을 하부전극보다 얇게 하므로서 절연파괴시 상부전극이 자동적으로 증발되어 절연회복이 양호하도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리에틸렌의 결정화

작성된 시료의 열처리전후 표면 미세구조를 동일시료, 동일위치에서 관찰한 현미경사진을 그림2에 나타내었다. (a)는 열처리전의 광학현미경사진으로 시료표면에 미소한 돌기가 다수 존재할 정도로 특별한 특징없이 평탄한것을 볼수있는 반면에 열처리후 (b)에서는 시료의 표면에 정육면체 형태의 구정(球晶)이 생성된 것이 확실히 구분되었고, 구정과 구정사이의 경계가 형성됨을 알수가 있다.

또한 (c)는 주사형전자현미경(SEM)으로 열처리전의 시료 표면을 관찰한 사진으로 여러개의 하얀 라멜라가 동일방향으로 무질서하게 배향되어 있음을 볼수 있는 반면, 열처리후 (d)에서는 Low등이 실험에서 관측했던것과 동일한 형태의 구정이 관측되었다. 이 구정은 하나의 핵을 중심으로 리본과 같은 판상결정의 라멜라가 방사상 형태로 주기적으로 규칙적인 배열되어 형성된것을 알수가 있었다.

3.2 자기절연회복특성

금속전극사이에 sandwich시킨 박막의 절연파괴공의 형태는 크게 그림3과 같이 두가지 형태로 구분된다. 전압인

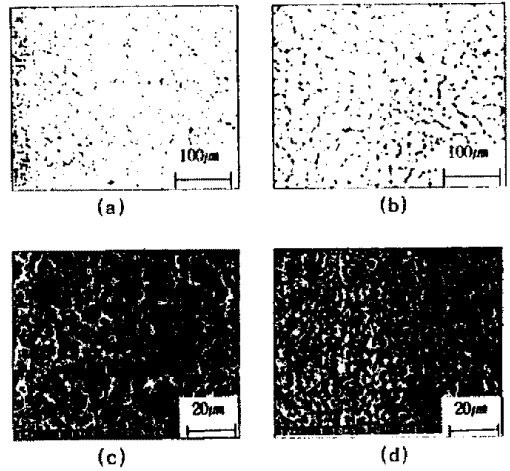
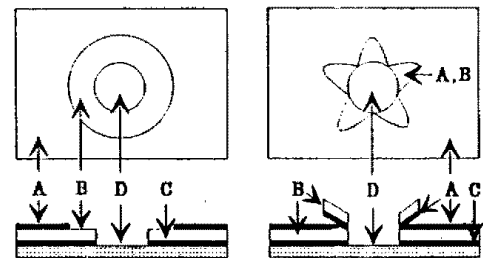


그림 2 폴리에틸렌의 박막형태

	광학현미경	주사형전자현미경
열처리전	(a)	(b)
열처리후	(c)	(d)

가시 자기절연회복이 좋은 특성을 얻기 위해서는 그림3(a)와 같이 상부전극이 하부전극의 증발면적보다 큰 원형으로 되는것이 바람직하다. 그림4는 자기절연회복이 양호한 단일파괴공의 주사형전자현미경(SEM)사진으로 시료 표면에 대해 30° 각도에서 촬영한 사진으로 유리기판 중앙에 윗쪽편인 부분이 절연파괴공의 중심이고, 파괴공의 하단에 깊게 테두리를 이루고 원형으로 증발한 부분이 하부전극이다. 그 위의 흰부분은 폴리에틸렌 박막으로 하부전극보다 약간 작은반경으로 증발하고 있다. 또한 상부전극은 폴리에틸렌 박막보다 커다란 반경으로 증발함을 볼수있다. 이 사진을 관찰한 결과 시료의 파괴공은 그림3(a)와 같이 상하부전극이 폴리에틸렌 박막에 의해 절연이 유지됨을 알수가 있다. 이와같이 폴리에틸렌 박막의 파괴형태를 관찰하므로서 폴리에틸렌 본래의 파괴전계를 결정할 수가 있다.

또한 그림 3(b)는 자기절연회복이 불량한 형태로 전압인가시에 파괴후에 구끝에서 발생하는 증식(propagate)파괴이다. 이와같은 파괴형태가 되면, 다음에 인가된 전압에 의해 파괴공의 주변에 상부전극의 금속이 남게되어 상하부전극이 절연이 충분히 유지되지 않아 폴리에틸렌 박막의 선재 파괴전계를 얻을 수가 없게 된다.



(a) 단일파괴공 (b) 증식파괴 형태

A : 상부전극 B : 절연체 박막 C : 하부전극 D : Glass기판

그림 3 파괴공의 모델



그림4 자기절연회복이 양호한 단일파괴공 사진
(주사형전자현미경 30℃ 각도 촬영)

3.3 폴리에틸렌 박막의 절연파괴특성

제작된 폴리에틸렌 박막의 파괴전계를 반복전압인가횟수의 함수로 해서 그림 5에 나타내었다. 측정시의 전압상승 속도는 각각 100V/s, 406V/s 이다. 이 결과에서 초기에 파괴전계가 낮은것은 박막제작시 부착된 불순물 및 시료의 내부결함으로 절연상태가 좋지않은 부분이 비교적 낮은 전압에서 파괴가 일어나기 때문으로 추정되며, 파괴횟수가 증가할 수록 그 부분이 자동적으로 제거되어 다음번 파괴시에 결함부의 영향을 받지 않기 때문에 점차적으로 파괴전계가 증가하다가 포화되었다. 이들 부분이 순수 폴리에틸렌의 파괴전계를 나타내는것으로 볼 수 있다. 또한 전압상승속도 100V/s에서 시료두께 0.47 μm , 0.52 μm , 0.73 μm 일때 파괴전계는 각각4.3, 3.9, 3.58(MV/Cm)이고, 406V/s일때 시료두께는 0.47 μm , 0.52 μm , 0.73 μm 이며 파괴전계는 각각 4.3, 3.9, 3.58(MV/Cm)을 나타내었다. 이와같이 전압상승속도가 빠를수록 파괴전계가 높게 나타남을 알 수가 있다.

그림 6은 전압상승속도가 각각 100V/s, 406V/s 일때 파괴전계의 두께 의존성을 나타내고 있다. 파괴전계는 시료의 두께가 두꺼워질 수록 낮은값을 나타내고 있다. 이때 동일 시료에 대해서 두께가 달라짐에 따라 파괴전계가 달라지는 것은 시료내로 주입된 전하에 의해 사료표면에 공간전하가 주입되어 두께방향의 전계분포가 불균일하기 때문으로 추정된다. 전압상승속도가 100V/s 일때는 0.76 μm , 406V/s 일때는 1.10 μm 에서 두께의존성을 거의 볼 수 없었다.

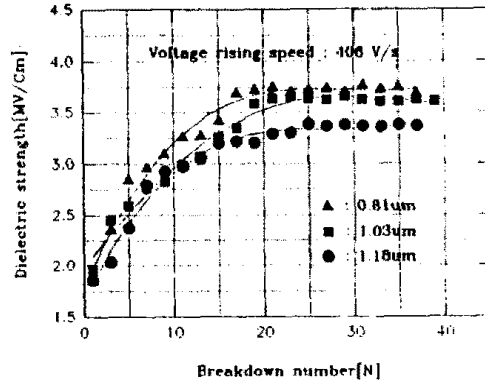
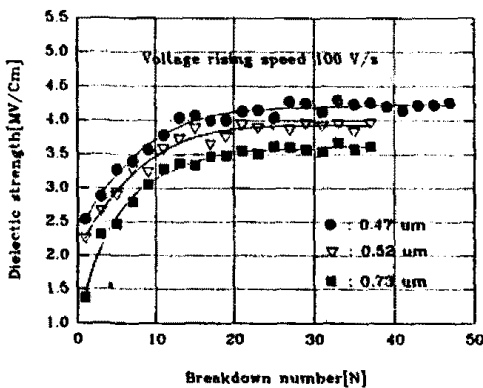


그림 5 반복전압인가횟수에 따른 파괴전계

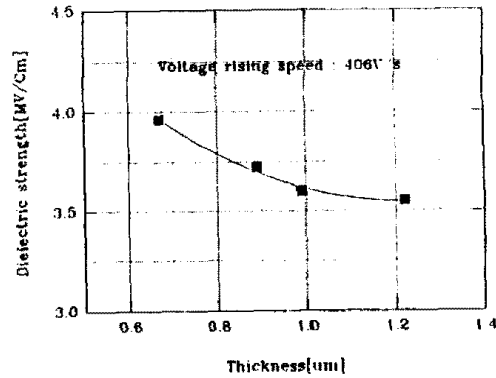
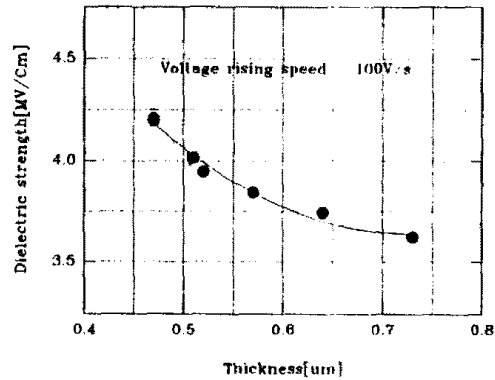


그림 6 파괴전계에 따른 두께의존성

4. 결 론

본 연구에서 얻은 폴리에틸렌 박막의 절연파괴특성을 실험 결과는 다음과 같다.

- (1) 폴리에틸렌 박막 표면의 미세구조는 일차리전에는 표면에 판상결정의 라메라들이 무질서한 배열, 일차리후에는 하나의 핵을 중심으로 방사상으로 규칙적인 배향구조를 나타내고 있음을 알 수 있었다.
- (2) 모든시료는 초기에 불순물이나 내부결함으로 인해 파괴전계가 낮지만, 전압인가횟수가 증가로 결함부가 자동적용 제거됨에 따라 점차적으로 파괴전계가 상승하다 최후에는 포화되는 경향을 나타내었다. 또한 전압상승속도가 빠르고 두께가 얇을때 파괴전계가 상승함을 알 수가 있었다.
- (3) 파괴전계는 폴리에틸렌 박막의 두께가 증가함에 따라 낮아짐을 알 수 있었으며, 전압상승속도가 100V/s 일때는 0.76 μm , 406V/s 일때는 1.10 μm 에서 두께의존성을 거의 볼 수 없었다.