

저밀도 폴리에틸렌의 방사선 조사에 따른 전기 트리 특성 변화

이 청*, 신희경*, 김기엽**, 박수길***, 류부형*
 동국대학교 안전공학과*, 한국원자력연구소**, 충북대학교 공업화학과***

Radiation Effects on Electrical Treeing Characteristics of Low Density Polyethylene

Chung Lee*, Hee-kyung Shin*, Ki-yup Kim**, Soo-gil Park***, Boo-hyung Ryu*

* Dept. of Safety Engineering Dongguk Univ.
 ** Korea Atomic Energy Research Institute
 *** Dept. of Ind. Chem., Chungbuk Nat'l Univ.

Abstract - Dicumyl peroxide (DCP) is used for crosslinking agent in general. And the correlation between polyethylene and DCP is significant in particular radiation environment.

On this paper, The effects on Co^{60} γ -ray irradiation of polyethylene doped dicumyl peroxide(DCP) were investigated. We experimented on electrical properties as following: electrical tree inception and growing type for applying AC step voltage, AC breakdown strength, volume resistivity, capacitance and dissipation factor at high frequency as increasing dosage. Also, chemical analysis was performed TGA, gel content.

을 사용하여 실은, 대기 중에서 선량을 12kGy/hr로 각각 100, 200, 300, 400, 500kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 시트형상의 시편으로 교류절연파괴강도, 체적저항율, 고주파 정전용량 및 유전손실계수, TGA, 가교도 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다.

1. 서 론

전력계통 및 전력기기의 대응량화에 따라 전력케이블과 기기의 절연체재료로 유기고분자 소재가 주로 사용되는 추세이나, 유기고분자 소재는 방사선에 대해 취약한 단점을 가져 이로 인한 각종 기기의 오동작이나 절연성능의 저하는 실로 심각한 문제라고 할 수 있다. 특히, 방사선 장내에서 사용되어지는 소재들은 내방사선성을 필수적으로 가져야 하나, 아직 절연체의 방사선 열화에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 또한 전력케이블에 있어, 절연파괴의 주된 메카니즘인 트리 열화에 관한 방사선 조사영향은 방사선 장내에서의 피폭 뿐만 아니라 근접한 케이블 사이에서도 전자선의 집적에 의해 절연성능이 저하할 가능성이 높기 때문에 열화평가에서 중요한 요소라고 할 수 있다. [1]

따라서, 본 연구에서는 전력케이블의 절연체로 사용되는 저밀도 폴리에틸렌의 원재료가 되는 저밀도 폴리에틸렌과 가교제 Dicumyl Peroxide (DCP)간의 내방사선성과 이에 따른 전기트리특성 및 전기전도특성의 변화를 고찰하였다.

2. 시편의 제작 및 실험방법

2.1 시편의 제작

시편은 밀도 0.92g/cm³의 저밀도 폴리에틸렌에 2%wt의 DCP가 함유된 펠렛형 LDPE (No.830, 한화종합화학)를 사용하였으며, hot press를 이용하여 150℃에서 3분간 가열, 용융하여 두께 0.5mm와 1mm의 시트형태로 제작하였다. 트리관측용 시편의 형상은 그림1과 같이 두 개의 판상시료에 침-평판 전극을 삽입하여 용융, 접합하였다. 관측의 용이성을 위해 침-평판 전극의 3차원적 구조를 2차원적으로 얇은 두께로 제작하였으며, 전극간에 보이드, 불순물 등이 없고 전극간 거리 2mm인 것만을 선별하였다. 제작된 트리관측용과 시트형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co^{60} γ -ray 선원

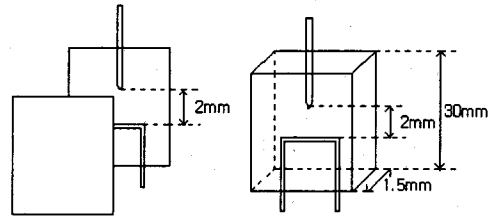


그림 1. 시편의 형상

2.2 실험방법

2.2.1 트리개시전압 측정 및 형상 관측

트리실험의 실험장치의 블록도를 그림2에 나타내었다. 트리개시전압 측정과 트리진전 관측시, 시편에서의 연면 방전을 피하기 위하여 시편을 실리콘유에 함침하여 실험을 하였으며, 전원은 동경정전주식회사의 입력전압 100V, 출력전압 AC 0~50kV, 출력용량 0.3kVA의 절연유 내압시험기를 사용하였다. 인가전압은 교류전압 1kV를 1분간 인가한 후, Olympus사의 SZ11 광학현미경으로 관측하여 트리가 발생되지 않은 시편에 대해서는 앞서 인가한 전압보다 1kV 더 높은 전압을 다시 1분간 인가하여 현미경 관측을 반복하였으며, 대전극 방향으로 관측된 트리의 길이가 200 μ m이상인 것을 초기발생길이로 간주하였다. 트리의 초기발생이 확인된 후 즉시 10kV의 전압을 계속적으로 인가하고 2분마다 그 형상을 컴퓨터 화상처리 프로그램으로 저장하였다.

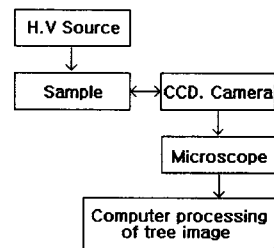


그림 2. 전기트리 관측 시스템 블록도

2.2.2 교류절연파괴강도 및 체적저항율 측정

교류절연파괴강도는 1차전압 100V, 2차전압 0~50kV, 60Hz 정격의 교류 내압시험장치(京南電氣(日),

Model YPS-55M)를 사용하여 시편을 실리콘유에 합침시킨 상태에서 각각 10회씩 측정하였다.

체적저항율은 Electrometer & High Resistance Meter (Keithley 6517A)와 Test Fixture (Keithley 8009)를 사용하여 인가전압 1kV으로 실온에서 측정하였다.

2.2.3 고주파 정전용량 및 유전손실계수 측정

방사선 조사시의 물성변화에 따른 유전특성변화를 확인하기 위해 고주파 정전용량과 유전손실계수를 Hewlett-Packard사의 LF Impedance Analyzer (Model 4192A)로 주파수 1MHz에서 측정하였다.

2.2.4 열중량 분석 및 가교도 측정

측정한 시편들의 전기적, 유전적 변화와 확률적 특성 변화의 관계를 확인하기 위하여 열중량 분석과 가교도를 측정하였다. 열중량 분석은 TA Instrument사의 Thermogravimetry Analyzer (TGA 2950)을 사용하여 질소 분위기에서 50°C로 평형을 유지한 후, 10°C/min의 승온속도로 측정하였으며, 가교도는 ASTM D2765의 규정에 의거하여 xylene 추출법으로 측정하였다.[2]

3. 실험결과 및 고찰

3.1 트리개시전압 및 진전 현상

그림3은 방사선 조사에 따른 트리개시전압(V_{ic})의 변화를 나타낸 것이다. 흡수선량 400kGy까지에서 미조사 시편에 비해 다소 높은 트리개시전압을 보이는 것은 고에너지를 가지는 방사선 조사에 의해 폴리에틸렌의 가교가 발생했기 때문이라고 추정된다.[3] 폴리에틸렌은 저선량의 방사선 조사에 의해 분자쇄의 절단, 붕괴보다 가교가 먼저 일어나므로, 흡수선량 100kGy에서의 트리개시전압이 미조사시료에 비해 높은 것은 폴리에틸렌 자체의 방사선 가교에 기인하는 것으로 보인다. 이후 200kGy 정도까지는 방사선 가교된 폴리에틸렌과 DCP가 다소의 열화를 일으켜 개시전압의 감소를 보이지만, 흡수선량 300kGy에서는 분해된 DCP와 폴리에틸렌간

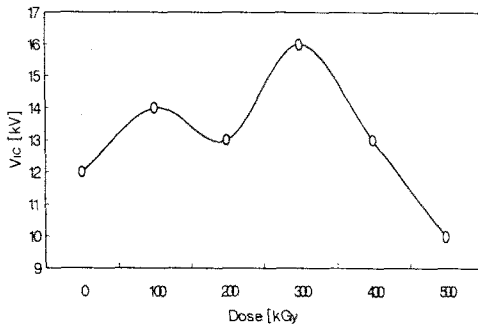
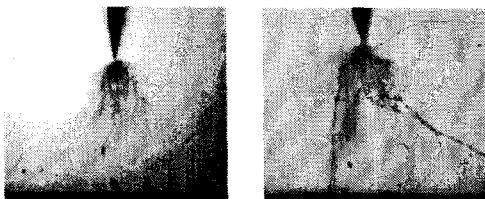


그림 3. 방사선 조사에 따른 트리개시전압



(a) 100kGy 조사 AC 10kV, 18min. (b) 500kGy 조사 AC 10kV, 18min.
그림 4. 전기트리의 진전

의 반응으로 생성된 acetophenone에 의해 고전계 하에서 폴리에틸렌의 도전도가 증가되어 전기분포가 개선되어 우수한 내트리성을 보인 것으로 사료된다.[4,5,6] 그 이후의 고선량에서는 폴리에틸렌과 분해 DCP, 가교 부산물 등의 열화로 인해 점점 나쁜 특성을 보였다.

트리개시 이후, 교류 10kV를 인가하여 진전양상을 관측해본 결과, 그림4와 같이 100kGy, 300kGy의 선량으로 조사시 부시형, 준부시형으로 나타난 데 비해 나머지 시편들에 대해서는 가지형에 가깝게 나타났다.

3.2 교류절연파괴강도 및 체적저항율

흡수선량에 따른 교류절연파괴강도(E_{BD})와 체적저항율(ρ_v)의 변화를 그림5와 6에 나타내었다. 이들은 대체로 트리개시전압에서의 특성과 비슷한 경향을 보였으며, 또한 흡수선량 100kGy에서의 방사선 가교와 300kGy에서 DCP를 분해시켜, 부산물로 생성된 acetophenone에 의해 교류절연파괴강도와 체적저항율의 증가를 보인 것으로 판단된다. 또, 흡수선량 200kGy에서와 300kGy 이후에서의 절연파괴강도와 체적저항율의 감소는 고에너지의 방사선 조사에 의한 chain의 절단과 붕괴현상이 두드러져 생성된 carrier, 가스기포, 불순물, 도전성 이온의 급격한 증가에 기인한 것으로 사료된다.[7]

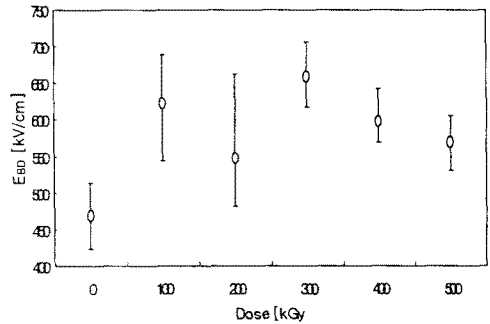


그림 5. 방사선 조사에 따른 교류절연파괴강도

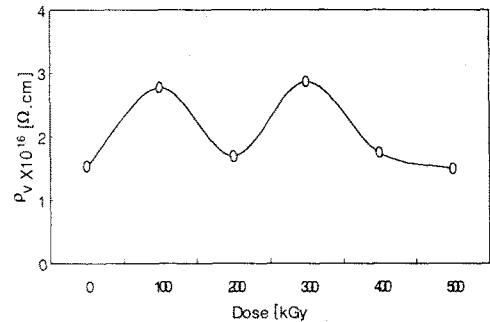


그림 6. 방사선 조사에 따른 체적저항율

3.3 고주파 정전용량 및 유전손실계수

그림7은 1MHz에서의 정전용량(C_{1MHz})과 유전손실계수(D_{1MHz})를 측정된 결과이다. 정전용량에 있어, 전반적으로 미조사된 경우에 비해 방사선 조사된 것에서 특성의 저하를 보이고 있지만, 흡수선량 100kGy, 300kGy에서는 두 차례의 가교반응과 이에 따른 가교부산물들의 분해가 완전히 이뤄지지 않아 내방사선성을 띄는 것으로 보이며, 가교부산물이 생성되지 않는 방사선 가교 후의 200kGy에서와 가교부산물의 분해가 많이 일어난 500kGy에서는 미조사된 경우보다 나쁜 특성을 보인다. 이와 같은 경향으로 보아, 500kGy 이후로는 정전용량이 서서히 저하하여 포화할 것으로 추정된다.

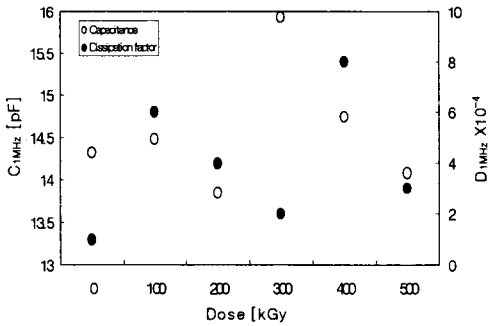


그림 7. 방사선 조사에 따른 고주파 정전용량과 유전 손실계수

3.4 열분해 특성 및 가교도

그림8은 방사선을 조사한 시편들의 온도상승에 대한 분해정도를 나타낸 TGA 측정결과이다. 흡수선량 200kGy까지에서 분해 정도가 큰 차이가 나지 않는 것은 DCP가 충분한 에너지를 받지 못해 활성화되지 않았기 때문에 순수한 폴리에틸렌만의 방사선 조사정도에 따른 열분해 특성으로 볼 수 있다. 300kGy에서 어느 정도 분해 개시가 떨어진 것은 DCP의 활성화로 가교반응이 일어나면서 생성된 가교부산물에 의한 것으로 생각된다. 그 이후의 흡수선량에서는 가교된 폴리에틸렌의 방사선 열화와 동시에 가교부산물의 열화라고 생각할 수 있다. 생성된 가교부산물들은 대개 벤젠고리를 가지는 구조의 것으로 그 자체가 내방사선성을 함유하고 있으므로 흡수선량 400kGy와 500kGy 사이에서 이들이 분해된 것으로 보인다.[8]

그림9는 방사선 조사에 따라 각 시편들의 가교도의 변화를 나타낸 것이다. 흡수선량 100kGy까지는 방사선 가교로 추측되며, 100~300kGy의 영역에서는 방사선 가교와 DCP에 의한 가교가 경쟁적으로 발생하는 것으로 보인다. 400kGy 이후로는 가교된 폴리에틸렌 및 부산물의

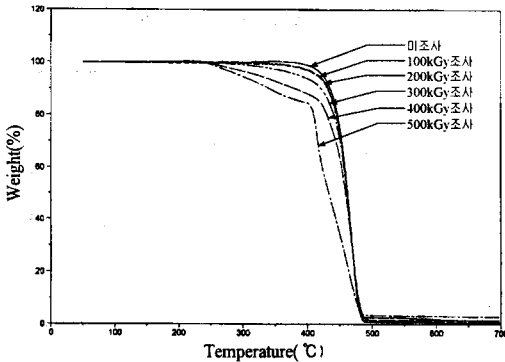


그림 8. 온도상승에 따른 중량감소

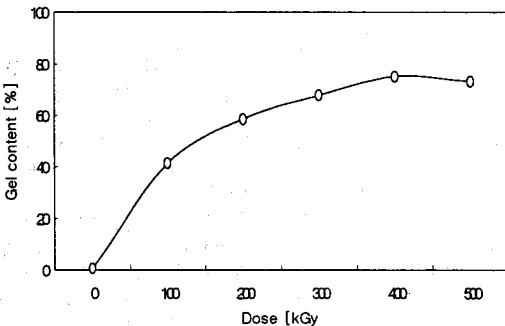


그림 9. 흡수선량에 따른 가교도 변화

분해가 개시된 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 일반적으로 가교제로 사용하는 DCP 2%wt를 함유한 저밀도 폴리에틸렌에 방사선을 조사하여 전기트리특성 및 물성적인 측정을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 흡수선량 100kGy 부근에서는 순수한 저밀도 폴리에틸렌은 측쇄의 절단으로 인한 자유 라디칼의 발생으로 방사선 가교가 발생하였으며, 벤젠고리를 가진 구조의 DCP에 대해서는 큰 영향을 미치지 못했다.
- 2) 흡수선량 200kGy에서는 일부 가교되었던 부분과 되지 않았던 부분에서 방사선 열화가 시작되는 것으로 나타났다.
- 3) 흡수선량 300kGy에서 방사선 가교된 부분에서의 진행되는 열화와, DCP 가교가 경쟁적으로 발생하며, DCP 가교로 생성된 가교부산물이 전제완화에 영향을 주어 우수한 절연특성을 보였다.
- 4) 400kGy 이후의 흡수선량에서는 가교된 폴리에틸렌과 가교부산물이 서서히 방사선에 열화하여 전반적인 특성들이 저하하는 경향을 보였다.
- 5) 방사선 조사로 인해 가교가 우세하게 발생하였던 시편들에서는 방전경로를 쉽게 뚫어나가지 못해 트리진전이 부시형이나 준부시형에 가까웠던 데에 반해, 분해가 우세했던 경우에는 가지형에 가깝게 트리 성장하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] Rex W. Gould et al. "Practical Aspects of Polymer Stabilisation", British Polymer Journal, Vol.16, 1984
- [2] Annual book of ASTM standards, D 2765, 8.02, "Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics", 1992
- [3] Bernt-Ake Sultan, "Crosslinking", Polmeric Material Encyclopedia, Vol.2, CRC Press, Inc., pp.1552-1565, 1996
- [4] D. M. Tu et al. "On the Mechanism of Treeing Inhibition by Additives in Polyethylene", IEEE Trans. on EI., Vol.EI-17, No.6, 1982
- [5] 林基群, "低密度 폴리에틸렌에서 Treeing機構와 耐 Treeing性 向上에 관한 研究", 博士學位論文, 1986
- [6] H. Wagner et al. "About the Significance of Peroxide Decomposition Products in XLPE Cable Insulations", IEEE Trans. on EI., Vol.EI-12, No.6, 1977
- [7] Javaid R. Laghari, "A Brief Survey of Radiation Effects on Polymer Dielectrics", IEEE Trans. on Nuclear Science, Vol.37, No.2, 1990
- [8] F. J. Campbell, "Radiation Effects on Electrical Insulation", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol.4, No.6, 1988