

**XLPE의 열처리에 의한 결정화도, 가교부산물의 확산에 따른 교류파괴전압 특성**

\*김영호, 이상진, 이승엽, 최명규  
LG전선(주) 전력연구소

**AC Breakdown Strength According to Crystallinity and Diffusion of Crosslinking By-products by Annealing of XLPE**

\*Young-Ho Kim, Sang-Jin Lee, Seung-Yop Lee, Myung-Kyu Choi  
LG Cable Ltd. Electric Power Research & Technology Center

**Abstract**

In this work, the effect of annealing on physical and electrical properties of XLPE cable insulation was investigated. One sample was non-annealed and the other two samples were treated under air circulated oven at 80°C for five and ten days. In the DSC patterns of annealed specimen, new peaks appeared at near 80°C as a proof of thermal history. The degree of crystallinity increased by annealing effect. In the FT-IR spectrums, the change of absorbances to acetophenone and cumyl alcohol were observed according to the radial direction of cable insulation. They slowly diffused into both semi-conductive layer of the cable in proportion to annealing time and lastly led to near equilibrium state through cable insulation. The AC breakdown strength did not increased but the values were stabilized by effects of crystallinity and diffusion of by-products.

**1. 서 론**

XLPE(Crosslinked Polyethylene)는 기계적, 열적, 전기적 특성 및 가공성이 우수하여 전력 케이블의 절연체로 널리 사용되어 지고 있다. 또한 이들 특성들의 성능을 높이는 것이 절연성능을 향상시키는 방법으로 간주되어 왔다. 이러한 노력들은 주로 절연체 내의 이물, 보이드 억제와 같은 전기적 특성에 직접적인 영향을 미치는 인자들을 조절하여 절연 두께의 저감 혹은 초초고압 전력케이블 절연체 재료의 활용이 가능하게 되었다. 결국 전력 케이블 절연성능은 절연체 재료의 선택 및 제조공정에서 결정된다고 말할 수 있다. 이제까지 연구자들의 관심은 절연체 재료 자체와 케이블 제조공정 중 이물의 관리, 보이드의 억제 등에 초점을 맞추어 연구를 진행하였다. 그러나, 케이블 제조공정의 한 부분인 케이블 건조공정에서 발생하는 XLPE 재료의 annealing 효과에 의해 다양한 물리적, 전기적 특성 변화를 유발할 수 있는 점에 대해서는 소홀히 취급하여 왔다.

일반적으로 케이블 건조공정은 케이블 가공공정 중에 발생하는 가교부산물 특히, 메탄 가스의 제거 및 기계적 응력의 완화 목적으로 실시 된다고 알려져 있다. 그러나, 건조공정에서 단순히 가교부산물이나 응력의 완화 뿐만 아니라 폴리에틸렌의 재결정에 의한 미세구조 변화, 가교부산물 혹은 첨가제의 종류에 따른 확산의 상이성, 이에 따른 전기적 특성의 변화 등이 예상 되어진다.

본 연구에서는 132kV XLPE 케이블 시료를 이용하여 케이블 건조공정 중에 발생하는 annealing 효과에 의한 케이블 절연층의 물리적, 전기적 특성 변화에 대해 조사하였다.

**2. 실험방법**

132kV XLPE 케이블(절연 두께:18mm) 시료를 이용하여, 대기 순환이 가능한 오븐에서 케이블 건조공정을 모의하였다. 오븐 온도는 80°C, annealing 시간은 무처리, 5일, 10일로 했다. 건조공정에 의한 annealing 효과만을 관찰하기 위하여 오븐에 진공을 가하지는 않았다. 3개 시료 각각에 대해 케이블의 절연두께에 따라 내도에서 외도까지 3등분하여 I그룹, II그룹, III그룹으로 채취 시편을 구분하였다. 절연층 시료 채취는 그림1과 같이 케이블 도체에 수평으로 하였고, 실험 목적에 따라 시료의 두께를 0.2~0.8mm로 조절하였다.

표1 시료의 특성

시료	열처리 시간(일)	열처리 온도(°C)	I 그룹	II 그룹	III 그룹
1	0	-	0~6 mm	7~12 mm	13~18 mm
2	5	80			
3	10				

그룹 : 내도층에서 외도층까지의 거리로 구분

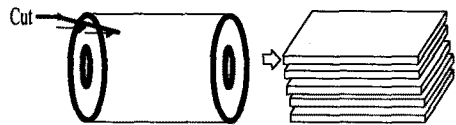


그림1. XLPE 절연층의 가공

Annealing 시간에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위해 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry : DSC, Perkin Elmer Co.)를 이용 하였다. 3가지 각각의 시료에 대해 절연층 그룹에 따라 용해열을 측정하고, 결정화도를 구했다. 또한 주용융온도 전반부와 후반부의 비율을 조사하여 소둔처리에 의해 생성된 고차구조의 변화에 대해 고찰 하였다.

가교부산물의 절연체 내의 거동을 관찰하기 위해 적외선분광분석기(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer : FT-IR, Nicolet 560)를 이용 하였다. 가교부산물에는 메탄, 아세트페논, 큐밀알콜, 큐멘, 물등이 있으나, IR분석에서 명확한 특징 피크를 가지는 아세트페논, 큐밀알콜 두종류의 농도 변화에 대해 관찰하였다. 이를 위해 이 두 물질의 특징 피크인 1695cm<sup>-1</sup>, 953cm<sup>-1</sup> 영역에서 흡광도 변화를 관찰하였다.

절연파괴특성은 교류전압(전압상승률 2.5kV/sec)

을 인가하여 절연과피전압을 측정하였다. 동일한 조건에서 각각의 시료에 대해 절연층 그룹별로 10회 이상 측정했다. 전구형상은 ASTM D149에 정의된 구내 평판전극을 이용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 XLPE의 결정화도 및 가교부산물 변화

일반적으로 XLPE의 기본 구성이 되는 저밀도 폴리에틸렌은 반결정성(semi-crystalline) 물질로 알려져 있다. 또한, 결정화도는 50~60% 정도이고 사방정계(Orthorhombic)의 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있다<sup>[1]</sup>. 폴리에틸렌의 결정화도를 측정하는 방법은 X선회절법(X-ray Diffraction : XRD), DSC, FT-IR, 밀도 측정에 의한 방법 등이 있다. 본 연구에서는 DSC를 이용하여 각 시료들에 대한 결정화도를 측정했다. DSC에 의한 폴리에틸렌의 결정화도는 다음식에 의해 계산되어 질 수 있다<sup>[2]</sup>.

$$\text{결정화도}(\%) = \frac{\text{측정 용융열}}{100\% \text{ 결정질의 용융열}} \times 100$$

여기에서 100% 결정질의 폴리에틸렌은 298.8 J/g의 용융열을 가지므로 DSC에서 용융온도 구간을 정한 다음, 측정시료의 용융열을 측정하면 바로 결정화도를 계산할 수 있다. 각 시료들에 대한 결과를 표2에 나타내었다.

표2. Annealing에 따른 결정화도 변화

시료	용융열 ( $\Delta H_m$ ), J/g			결정화도(%)		
	I 그룹	II 그룹	III 그룹	I 그룹	II 그룹	III 그룹
1	78	77	78.5	26.1	25.7	26.3
2	90	90	90.5	30.1	30.1	30.3
3	94	95	94.5	31.5	31.8	31.6

Annealing에 의해 결정화도가 증가 되고 있음을 보여준다. XLPE는 통상 70~110°C 온도 구간에서 결정의 용융에 의한 흡열 피크가 나타난다. 그런데 XLPE는 재결정화가 가능한 80°C 이상과 완전히 용융되는 110°C 이하의 온도 환경에 놓이게 되면 그 온도 환경에서 재결정화가 가능한 결정들이 생기거나 성장한다. 열처리가 되었거나 혹은 통전에 의해 XLPE 절연층이 열이력을 받았을 경우 DSC 측정에 의해 그 온도 구간에 용융 흡열 피크가 증가 하는 것을 알 수 있다<sup>[3]</sup>.

이러한 현상을 확인하기 위해 XLPE의 주용융 온도(105°C)를 기준으로 그 이하의 용융열과 용융열 전체에 대한 비율을 구해보면 이러한 현상을 확인할 수 있다. 이러한 비율의 의미는 열처리에 의해 증가 하는 부분이 주용융점 이하이고, 주용융점 이상과 이하에서 녹는 결정의 비율을 결정함으로써 결정의 특성을 구분 지을 수 있다<sup>[4]</sup>.

$$S_1 \text{ 비율} = \frac{S_1}{S_1 + S_2}$$

$S_1$  : 주용융점 이하 용융열  
 $S_2$  : 주용융점 이상 용융열

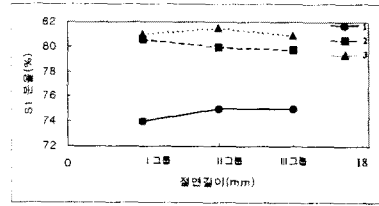


그림2 Annealing에 따른 용융열 비율의 변화

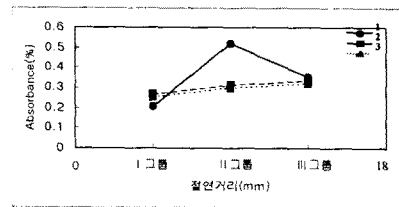
그림2에서  $S_1$  비율의 결과를 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 것은 annealing에 의해 주용융점 이하의  $S_1$  비율이 증가 함을 알 수 있다. 이는 열처리에 의해 용융점이 낮은 결정들이 생겨 나가거나 성장 했음을 보여준다. 결국, 케이블의 건조공정에서 annealing 효과에 의해 재결정화가 일어나고, 이로 인해 결정화도의 증가를 가져온다. 결정화도의 증가는 결정의 크기 혹은 결정의 양이 증가 함을 의미한다.

Annealing에 의해 XLPE 절연층에 일어날 수 있는 또 하나의 변화는 가교 부산물이나 산화 방지제와 같은 첨가제의 확산 또는 이동 이다. 이들의 거동을 관찰 하기 위해 FT-IR로 가교부산물의 대표격인 아세토페논(acetophenone)과 큐밀 알콜(cumyl alcohol)의 특정 피크 흡광도 변화를 관찰하였다. 표3은 아세토페논과 큐밀 알콜의 FT-IR의 특징 피크를 나타 내었다.

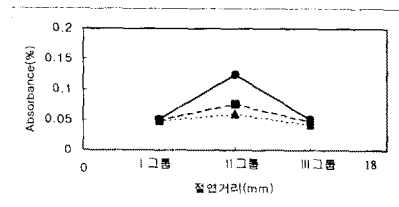
표3. XLPE의 가교부산물 IR Bands<sup>[5]</sup>

가교 부산물	관찰 가능 IR Wavenumber( $cm^{-1}$ )
Acetophenone	1695, 1263, 1360, 761, 6
Cumyl alcohol	953, 766, 700, 1170

아세토페논의 IR band는 1695 $cm^{-1}$ , 큐밀 알콜은 953 $cm^{-1}$  영역의 피크를 이용하여 흡광도의 변화를 관찰하였다. 흡광도의 변화를 조사함으로써 가교부산물의 확산 이동되는 농도의 거동을 조사하고자 하였다. 그림3은 각 시료들에 대한 가교 부산물의 확산 이동 거동을 FT-IR의 흡광도 변화를 통해 보여준다.



(a) 아세토페논



(b) 큐밀 알콜

그림3 Annealing에 따른 가교부산물 함량의 변화

이 결과에서 열처리 전 시료의 경우 II그룹(케이블 절연 중간층)의 가교부산물의 농도가 가장 높았고, I그룹(절연 내층), III그룹(절연 외층)은 비슷한 수준 이었다. 그러나, 열처리의 시간이 경과함에 따라 가교부산물들이 케이블 절연 내층과 외층으로 확산 이동 되어 전체적으로 양이 줄어 들고 절연층의 내층, 중층, 외층에 고르게 분포함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 분자의 구조나 특성에 따라 다른 거동을 보이겠지만, 첨가제나 다른 가교부산물들도 유사한 거동을 보일 것으로 짐작된다.

### 3.2 XLPE의 절연내력 특성

XLPE 케이블의 절연파괴 특성에 직접적인 영향을 미치는 인자는 반도체 돌기, 도전성 이물, 보이드 등이다. 그러나, 이러한 인자가 이미 결정된 케이블 절연체에서 annealing 효과에 의한 전기적 특성 변화에 대해 관찰했다. 각각의 시료에 대해 케이블 절연층 그룹별로 실험한 결과를 그림4에 나타내었다.

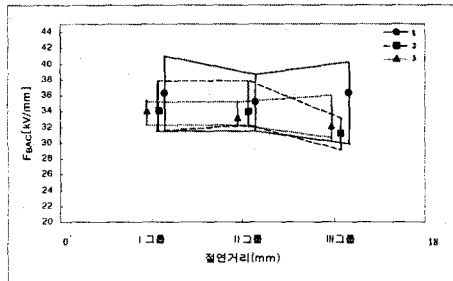


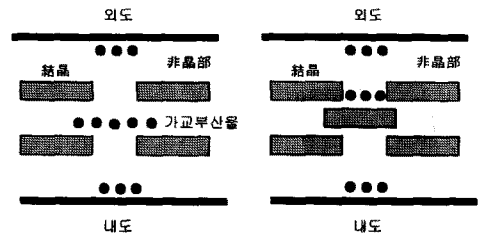
그림4 Annealing에 대한 교류파괴전압 특성

일반적으로 폴리에틸렌의 경우 결정화도를 높일 경우 절연파괴강도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 그림4에서 알 수 있듯이 이미 XLPE 절연층이 케이블 제조공정에서 절연특성이 고정된 경우 건조공정의 annealing 효과에 의해 절연파괴 전압이 증가하지는 않았다. 다만, 절연파괴강도의 산포가 안정화되는 경향을 보여주었다. 이는 XLPE에서 전기적 절연특성은 결정화도의 변화와 같은 미세한 구조의 변화만으로 상승효과가 크지 않은 것으로 해석할 수 있다. 단지, 이러한 미세한 조직의 변화와 가교부산물의 확산 효과에 의해 절연특성이 안정화 되는 경향이 나타남을 알 수 있었다.

### 3.3 XLPE의 물리적/전기적 특성 상관 관계

건조공정에서 annealing에 의해 표2에 나타난 바와 같이 결정화도가 증가하였다. 또한, 그림2에서 나타난 바와 같이 그 새로운 결정들은 주용융 온도(105°C) 이하에서 녹는점을 가지는 결정들임을 알 수 있다. 그림3에서는 아세트페논, 큐밀알콜로 대표되는 가교부산물의 확산 거동의 변화를 FT-IR 흡광도 변화에 의해 고찰했다. 이와 같은 저분자 물질들은 케이블 절연층 중간부분에서 양쪽 반도체층(내도, 외도)쪽으로 확산 이동되는 것을 알 수 있었다. 알려진 바에 따르면 이 두물질은 전압 안정제 역할을 수행하여 XLPE 절연체의 단기적인 절연특성을 증가시키는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup>

이와 같은 현상은 그림5에 표시한 모델과 같이 XLPE 절연체내에 변화를 가정 할 수 있다.



(a) annealing 전 (b) annealing 후

그림5 Annealing 전, 후의 미세구조 모델

Annealing 후 시료의 경우 전 시료와 비교하면, 결정 영역이 증가하고 가교부산물이 고른 분포를 이루고 있다. 이는 결정질 물질의 절연파괴 메커니즘으로 볼 때 결정질 계면의 확률이 줄고, 전압 안정제의 고른 분포가 상승작용을 일으켜 절연내력의 증가는 일어나지 않지만, 전체적으로 안정화되는 효과를 가지는 것으로 짐작된다.

### 4. 결론

- 1) 케이블 건조공정은 여건에 따라 온도와 시간이 달리하지만, 80°C, 10일간 annealing 효과에 의해 XLPE 절연체의 결정화도가 약 5% 증가하였다.
- 2) 가교부산물과 같은 XLPE내의 저분자 물질들은 케이블 내, 외도 방향으로 확산을 일으켜 케이블 절연층에 고르게 분포하였다.
- 3) 케이블 건조공정과 같은 케이블 제조공정의 후처리로 인해, XLPE 절연내력이 안정화되는 경향을 보여 주었다.

이제까지 XLPE의 annealing 효과에 의해 일어나는 물리적, 전기적 특성변화에 대해 연구하였고, annealing에 의한 결정의 크기와 구조의 변화, 이에 따르는 전기적 특성 변화에 대한 자세한 고찰은 XRD, TEM등을 통해 계속적으로 규명 할 예정이다.

### [참 고 문 헌]

- [1] P.H. Geil, "Polymer single crystals", p514, Robert E. Krieger Pub. Co., 1973
- [2] Edith A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", p256-257, Academic Press, 1983
- [3] 佐伯富美子, "示差走査熱量計によるCVケーブルの熱履歴推定法", 昭和電線 Review, Vol.24, No3, p101-108, 1974.
- [4] A.D. Jenkins, "Polymer science", p229-244, North Holland Pub. Co., 1972
- [5] E.H. Ball, D.J. Skipper, "Développement de l'isolation au PRC pour câbles à haute tension", Conférence internationale les grands réseaux électriques(CIGRE), 21-01, 1984.
- [6] Shoshi Katakai, "Study of breakdown factors of XLPE cables", p65-74, DEI-96-105, 平成8年.