

MPPF 커패시터의 전기적, 열적 열화시 소재의 화학적특성에 관한 연구

구 교 선*, 송 현 석*, 이 동 준*, 꺾 회 로*, 송 길 목**
 숭실대학교 전기공학과*, 전기안전시험연구원**

A Study on Chemical Characteristic of Electrically and Thermally Treated MPPF Capacitor Elements

Kyo-Sun Koo*, Hyun-Seok Song*, Dong-Zoon Lee*, Hee-Ro Kwak*, Kil-Mok Shong**
 Dept. of Electrical Eng. Soongsil University*, KESCO-ESLRI**

Abstract - This paper divides the factors of an accident into two parts, that are electrical deterioration and thermal deterioration, to analyze a characteristic of the factor of an accident which can break out in the capacitor of metal vaporized polypropylene film. For the purpose of creating capacitor which is caused by electric deterioration, we applied DC overvoltage, induced self-healing and breakdown from element. We applied gradual heat to get an element which is cause by thermal deterioration. The chemical structure of the shape and surface is analyzed by thermogravimetric analyzer(TGA), Scanning Electron Microscope(SEM) and Fourier Transform Infrared Spectrometer(FT-IR).

As a result, the peak of methylene group came out, in case of electrical deterioration, as observing the self-healing point. However, the peak is disappeared in the heat treated element by 500[°C], and the peak of carbonyl group which has C=O came out in case of thermal deterioration.

2. 이 론

고압용 커패시터는 설비의 용도에 적합하도록 대용량화, 소형화가 요구되고 있으며, 이에 다양한 고분자 유전재료의 절연기술 발전으로 가혹한 조건에서도 사용될 수 있는 전계강도의 증대를 필요로 하게 되었다.

커패시터에 생길 수 있는 열화요인으로는 크게 전기·화학적, 열적, 기계적 요인이 있을 수 있다.[1]

이러한 열화로 인하여 커패시터 사고 발생 시 많은 피해를 주고 있으나 이에 대한 원인은 아직 체계적인 데이터가 부족한 실정이다. 그 중 급속증착 커패시터의 필름 재료인 폴리프로필렌(polypropylene)은 전반적으로 절연재료에 이용되고 있다. 그림 1에서와 같이 분자배열 구조를 가진다. 밀도가 낮기 때문에 제품의 중량을 상당히 감소시킬 수 있고, 성형하기 쉽고, 매우 작은 표면 자유에너지를 가지고 있다. 그러나, 고분자 재료는 결합이 세라믹에 비해 상대적으로 약하기 때문에 쉽게 열화될 수 있으며, 운전 중에 복합적인 스트레스에 의해 변할 수 있다.[2][3]

1. 서 론

20세기 들어 산업이 비약적으로 발전함에 따라 전기설비는 물론 소자의 고전압화, 대용량화가 요구되었다. 이에 부응하여 전기·기계적으로 우수한 재료 및 소자가 개발되었고, 새로운 재료 및 소자의 개발은 고분자 과학의 진보와 함께 급속히 진행되고 있다.

고압용 커패시터는 고분자필름 상에 금속을 증착시켜 전극을 형성하는 기술이 발전함에 따라 전극재료의 소요량 감소, 에너지밀도 향상 등 많은 이점을 가지고 있어 사용이 증대하고 있다. 고압용 커패시터에 대한 해외의 연구동향을 보면, 급속증착기술을 이용한 고에너지밀도, 고신뢰성, 장수명 등의 특성연구와 새로운 소재, 공정·제조기술 등의 개발이 진행되고 있다. 하지만, 국내는 전극분리형 커패시터 및 전극증착형 커패시터에 대한 유전체의 열화특성, 유전체의 불순물의 영향, Surface Tracking 특성, Flashover 특성 등 기초연구에 대한 인식과 개발이 미진한 실정이다. 현재, 전력계통에 사용되는 진상용과 에너지 저장용으로는 에너지밀도가 매우 낮은 전극분리형 커패시터만 약간의 국제경쟁력을 가지고 있어 국가 전략차원에서 연구개발에 대한 중요성이 커지고 있다. 또한, 다양한 형태의 고압용 커패시터에 대한 안전사고의 예방과 그 진단을 통한 개선 등 부가적 연구가 요구된다.

따라서, 본 연구는 고전압 커패시터 중 급속증착 커패시터 필름의 재료특성 변화에 대한 연구를 통해 설비 사고시 원인을 규명하는데 자료로 이용하고자 한다.

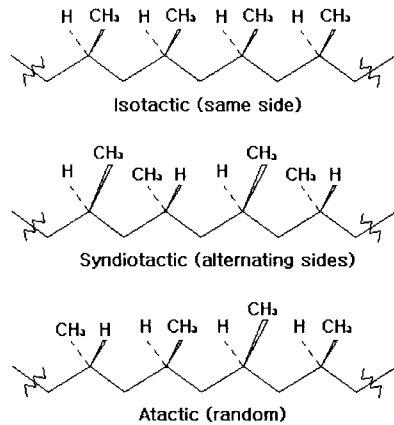


그림 1. 폴리프로필렌의 중합체 $(-CH_2-CH(CH_3)-)_n$

급속증착 폴리프로필렌 필름(MPPF: metalized polypropylene film)은 그 용도에 따라 다르지만 본 실험에 이용된 커패시터는 폴리프로필렌의 두께가 6 μ m로 급속증착에 이용된 아연(Zn: zinc)막의 두께인 300Å보다 약 200배정도 두껍게 제작된 것이다. 또한, isotactic polypropylene의 용점의 경우 176°C이고 아연의 용융점은 419.43°C이지만 막막인 경우 실제 용융온도에서 보다 낮은 온도에서 용융이 시작된다.

셀프힐링(self-healing)의 원리는 급속박막이 급격한 열에 의해 표면장력이 작용하여 높은 온도에서 낮은 온도로 비산되는 형태의 성질을 이용한 것이다.

3. 실험방법

본 실험은 금속증착 폴리프로필렌으로 제작된 소체를 이용하여 인위적으로 셀프힐링과 절연파괴를 일으켜 이때 변화된 표면의 상태를 주사전자현미경(SEM)으로 분석하고 열중량분석(TGA)을 통해 얻은 자료로 각각 200℃, 300℃, 500℃로 열처리하여 이때의 폴리프로필렌의 화학적 표면구조변화와 전기적 열화에 의해 소손된 시료를 비교분석하고자 한다. 그림 2는 실험과정을 간략하게 흐름도를 이용하여 나타낸 것이다.

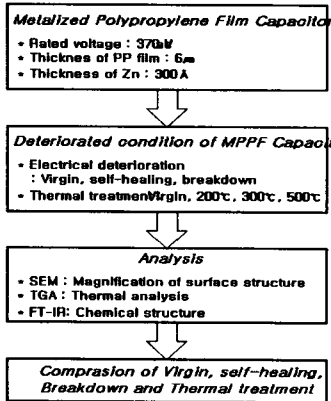


그림 2. 커패시터 소체의 실험 및 분석과정

MPPF 커패시터를 인위적으로 전기적 열화시키기 위해 직류 고전압 발생장치(Pulse Electronic Engineering model:EP-50K, 인가전압:50kV_{dc})를 이용하였다. 정격전압 370Vac, 커패시턴스의 용량이 25µF인 커패시터 소체를 사용하였다. 폴리프로필렌 필름의 두께 6µm이며, 증착된 전극의 두께는 300Å인 커패시터 소체가 사용되었다. 커패시터 소체내에 인위적으로 셀프힐링을 발생시키기 위해 정격전압이상의 직류 전압을 인가하였다. 셀프힐링과 절연파괴된 부위를 얻기 위해 수회 실험을 반복하였다. 직류전압은 0.01 kV/s로 충전하였으며, 커패시터에서는 각각 1,000V, 1,250V, 1,500V 전압에서 20분의 직류충전을 유지하여 셀프힐링을 발생시키고 SEM을 이용하여 표면을 확대하였고, 직류 과전압을 1,800V 이상 인가하여 절연파괴 시켰다. 또한, 소체를 열적으로 열화시키기 위해 표준가스로 공기혼합가스(N₂(79%)+O₂(21%))를 분위기로 이용하여 분당 100ml로 흘려 주었다. 온도변화는 200℃, 300℃, 500℃까지 5℃/min의 비율로 온도를 상승시켜 소체를 열처리하고, TGA를 이용하여 열중량 분석을 하였으며, 전기적 열화된 시료와 열처리에 의해 얻은 시료는 FT-IR을 이용하여 스펙트럼을 비교·분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 SEM에 의한 표면분석

그림 3은 주사전자 현미경을 이용하여 셀프힐링된 소체의 표면을 40 배 확대하여 촬영한 것이다. 그림에서 가운데 보이는 그래프는 소체표면의 요철된 정도를 나타내는 것이다.

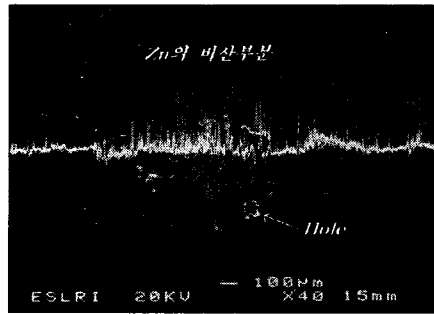


그림 3. 셀프힐링시의 표면

그림에서 보는 바와 같이 셀프힐링이 발생하여 Zn로 금속증착된 면은 비산되었고, 그림 중앙부에 절연체로 쓰여진 PP의 표면이 Zn로 증착된 부분에 비해서 상당히 거칠어진 것이 나타났다.

4.2 MPPF의 열중량 변화

그림 4는 MPPF 커패시터의 소체를 열분석기를 이용하여 상온에서 600℃까지 온도에 따른 열중량의 변화를 나타낸 중량변화곡선이다.

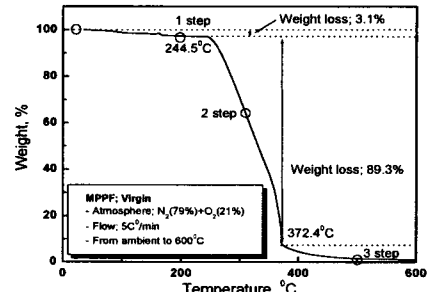
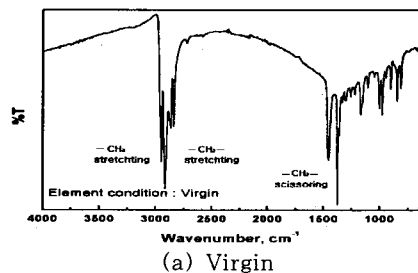


그림 4. MPPF의 열중량변화 곡선

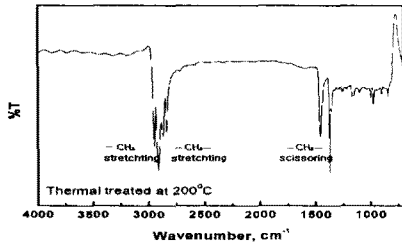
그림 4에서와 같이 열중량의 변화는 상온에서 244.5℃까지 3.1%의 열중량감소가 나타났고, 244.5℃에서 372.4℃까지 89.3%의 큰 변화를 일으켰으며, 244.5℃ 이하와 372.4℃ 이상에서는 열중량에는 거의 변화가 보이지 않았다. 따라서, 커패시터 필름의 열중량변화에 따른 폴리프로필렌의 화학적 표면구조변화를 분석하기 위해 건전상태(virgin), 1차 미소한 열중량변화가 변한 상태의 1단계(200℃), 급속한 열중량이 변화하는 2단계(300℃), 열에 의해 완전히 탄 3단계(500℃)로 나누어 열처리하였다.

4.3 열처리조건에 따른 적외선 스펙트럼 비교

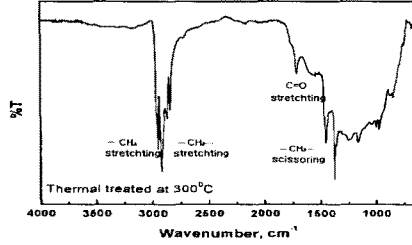
열중량분석기를 이용하여 얻은 열처리조건에서 건전시료와 1단계에서 3단계까지의 적외선 분광기로 4cm⁻¹의 분해능으로 100회 이상의 주사(scan)로 얻은 스펙트럼을 보면 그림 5와 같다.



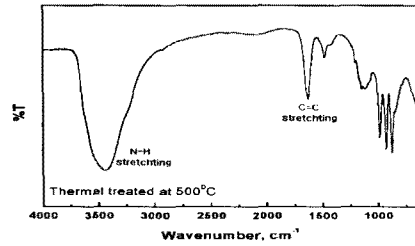
(a) Virgin



(b) 1단계 (T.T. at 200°C)



(c) 2단계 (T.T. at 300°C)



(d) 3단계 (T.T. at 500°C)

그림 5. 열처리 조건에 따른 적외선 스펙트럼

위의 스펙트럼으로부터 폴리프로필렌 분자의 탄소골격을 구성하는 메틸(-CH₃), 메틸렌(=CH₂), 메틴(=CH) 및 사중탄소(C)에 대한 성분을 확인할 수 있었다.

그림5 (a)는 열처리를 가하지 않은 virgin 상태 소재의 적외선 흡수스펙트럼을 분석한 것으로 2900~3000 cm⁻¹의 진동 적외영역 흡광피크를 가지고 있고, 메틸(-CH₃), 메틸렌(=CH₂)의 신축진동(stretching) 영역이며, 1450cm⁻¹의 흡광피크는 메틸렌(=CH₂)의 변각진동(scissoring vibration)영역이다.

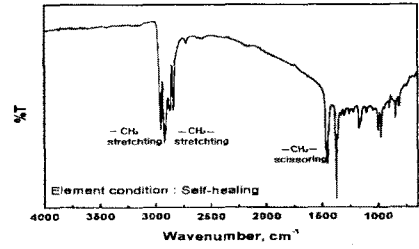
그림5 (b)는 200°C까지 열처리한 시료로서 virgin과 비교해 볼 때, PP film의 화학적인 변화는 찾아볼 수가 없고, 유사한 구조가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

그림5 (c)는 300°C까지 열처리한 소재로 (b)와는 달리 일반적으로 고분자재료의 열적 열화에 의해 나타나는 1700cm⁻¹의 부근에서 카아보닐기(C=O; carbonyl group)의 신축진동(stretching)에 흡수피크가 나타났다. 따라서, 200°C와 300°C 사이에서 폴리프로필렌의 열에 의한 화학적 구조가 변하는 산화반응이 일어난 것이 보여진다.

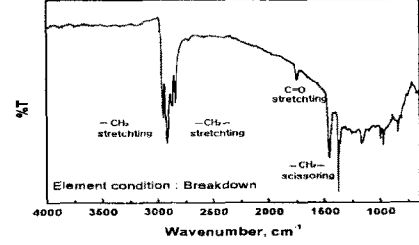
그림5 (d)는 500°C까지 열처리한 소재이다. 열에 의해 탄화된 필름이 식으면서 주변 분위기에 있는 분자와 결합하여 화학적으로 안정한 3350~3450cm⁻¹의 넓은 흡광영역으로 N-H의 신축진동 흡수피크가 나타난 것을 확인할 수 있다.

4.4 전기적 열화에 의한 적외선 스펙트럼 비교

그림 6의 (a)는 커패시터 소재의 직류 고전압에 의해 셀프힐링된 부분을 채워하여 분석한 적외선 흡광스펙트럼이고 (b)는 절연파괴된 부분을 분석한 것이다.



(a) Self-healing(0.01kV/s, 1.500kV_{dc})



(b) Breakdown(0.01kV/s, 1.800kV_{dc})

그림 6. 전기적 열화에 의한 커패시터 소재의 흡광스펙트럼

그림6 (a)는 2900~3000cm⁻¹의 진동 적외영역 흡광피크를 가지고 virgin상태에서의 특성과 유사한 것이 확인되었다. 즉, 셀프힐링된 소재는 금속증착된 면이 비산되어 커패시터의 충전용량이 감소하지만 절연물자체의 화학적 구조는 변하지 않은 것이 보인다.

그림6 (b)는 절연파괴된 필름을 분석한 것으로 1745 cm⁻¹의 부근에서 흡광피크가 나타났다. 탄소(C)와 산소(O)의 이중결합을 가진 카아보닐기가 나타난 것으로 보아 절연파괴시 산화반응에 의한 절연재료의 변화가 일어났음을 보여준다. 또한, 그림 5의 (c)에서 나타난 스펙트럼과 유사한 것으로 보아 절연파괴시 폴리프로필렌 필름의 열적 스트레스는 약 300°C의 열처리한 것과 같은 효과가 있는 것으로 확인되었다.

5. 결 론

이상의 금속증착 커패시터 소재의 실험과 분석결과로부터 전기적·열적 스트레스(electrical & thermal stress)에 의해 열화된 소재의 적외선 흡광스펙트럼 비교에 따른 다음의 결론을 얻었다.

1. MPPF capacitor의 열중량변화는 상온에서 244.5°C까지 3.1%의 열중량감소가 나타났고, 244.5°C에서 372.4°C까지 89.3%의 열중량감소가 나타났다.
2. Virgin 상태와 200°C열처리 시, 메틸기(-CH₃), 메틸렌기(=CH₂)의 2900~3000cm⁻¹의 흡광피크를 가진 신축진동이 나타났고, 1450 cm⁻¹의 흡광피크의 메틸렌기(=CH₂)를 가진 변각진동(scissoring)이 나타났다.
3. 300°C까지 열처리한 소재는 1700cm⁻¹의 부근에서 카아보닐기(C=O; carbonyl group)의 신축진동(stretching)에 흡수피크가 나타나 200°C와 300°C 사이에서 폴리프로필렌의 열에 의한 화학적 구조가 변하는 산화반응이 일어난 것이 확인하였다.
4. 셀프힐링시와 virgin 상태의 적외선 흡광스펙트럼은 서로 유사한 흡수피크가 나타난 것이 확인되었고, 절연파괴된 시료는 1745cm⁻¹의 카아보닐기에 의한 흡수피크가 확인되어 절연파괴시 폴리프로필렌 필름의 열적 스트레스는 약 300°C의 열처리한 것과 같은 효과가 있는 것으로 확인되었다.

(참 고 문 헌)

- [1] C.W. Reed, "The Fundamentals of Aging in HV Polymer-film Capacitors", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 1, No.5, pp.21-99, October 1994
- [2] 狩野順史, "コンデンサ フィルムの 技術動向", OHM, pp.36-40, 1998年 10月
- [3] Y. Yoshida, M. Nishimatsu, "Power Capacitors", IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-21, No. 6, Dec. 1986, pp.963-973