

가교 폴리 에틸렌의 미세조직 변화가 절연파괴 특성에 미치는 영향

조대회 심성의 남진호 연복희 이상진

Effects of interfacial Microstructure on XLPE Breakdown Strength

Dae-Hee Cho, Sung-Ik Shim Jin-Ho Nam Bok-Hee Yeon and Sang-Jin Lee

Electric Power Research Laboratory, LG Cable Ltd

Abstract - 초고압 케이블의 절연물질로 널리 사용되고 있는 가교 폴리 에틸렌의 전기적 특성은 라멜라 결정 조직의 밀도와 라멜라 조직의 성장방향과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려지고 있다. 본 연구에서는 반도체 물질에 계면활성제를 첨가하고, 제조 온도를 제어하여 폴리 에틸렌의 미세 조직을 변화시킴으로써, 라멜라 조직이 전기적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 전기적 특성은 절연파괴 전압을 측정하였고, TEM 분석을 통하여 폴리 에틸렌의 모폴리지 분석을 하였으며, XRD 분석을 통하여 라멜라 조직의 밀도를 분석하였다.

1. 서 론

가교 폴리 에틸렌은 우수한 절연 특성 및 기계적 성질로 인해 초고압 케이블의 절연물질로 널리 사용되어지고 있으며 최근 들어 절연층의 두께를 감소시킴으로써 전체 케이블 외경의 컴팩트화를 통해 원가 절감 및 설치 유지 보수가 용이한 케이블 절연물질의 연구가 활발히 진행 중이다. 최근 연구 보고에 의하면, 기존 절연물질인 폴리 에틸렌에 첨가제를 첨가함으로써 절연층과 반도체층의 계면 모폴리지를 제어함으로써 절연 특성을 향상 시킬수 있다고 알려지고 있다.[1].

폴리 에틸렌은 결정영역과 비정질 영역의 이중구조로 이루어져 있는데 결정영역의 밀도는 재료의 기계적 전기적 특성을 결정하는 매우 중요한 요소 중 하나이다. 이 결정영역의 밀도는 첨가제의 첨가 및 냉각 조건의 변화를 통하여 제어할 수 있다. 가교 공정중에 첨가제를 첨가함으로써 첨가제의 확산을 통해 계면에서의 핵생성 및 성장을 용이하게 함과 동시에 높아진 결정구조의 밀도에 의해 결정조직의 성장 방향을 제어함으로써 절연 특성의 향상을 가져올 수 있다. 본 연구에서는 가교 폴리 에틸렌의 라멜라 구조를 제어하기 위하여 저분자 폴리올레핀을 첨가제로 사용했으며, 첨가제 첨가 및 냉각 조건 변화가 모폴리지 특성과 라멜라 결정구조의에 미치는 영향을 분석하기 위하여 투과전자 현미경(TEM) 및 X 선 회절 패턴(XRD) 분석을 수행하였다. 또한 라멜라 결정이 절연특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 AC 파괴시험을 수행하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

실험 시편은 표 1 같은 네 조건으로 제작 하였다. 재료 B 는 compound pellet 이며, 재료 A 는 B 물질에 첨가제를 첨가한 재료이다

표 1. 실험 시편 제작 조건

	첨가제	냉각
AQ	유	급냉
AA	유	서냉
BA	무	서냉
BQ	무	급냉

반구형 모양의 반도체 전극을 두께 4.5±0.1mm로 130℃에서 10분간 성형하였다. XLPE 절연층은 직경 22mm 반구형으로 움푹패인 모양으로 130℃에서 10분간 성형하였다. 이후, 반도체 전극과 절연층을 접착하기 위해서 반도체 전극을 삽입한 후, 완전가교를 위하여 170℃에서 20분간 유지하였다. 냉각조건은 상온까지 급냉, 서냉 두 조건으로 다르게 하였다.(그림. 2) 그림 1 과 같이 성형한 후, 반대편 접지전극을 위해 직경 60mm의 크기로 도전성 페인트를 도포하여 시편을 완성하였다.

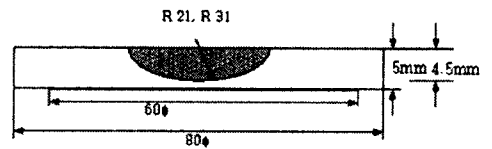


그림 1. 절연 내력 시험을 위한 시편 모양

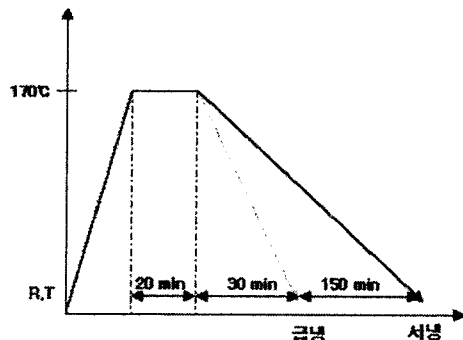


그림 2. 가교 열처리 조건

절연 특성을 평가하기 위해 다음과 같은 조건에서 파괴 시험을 수행하였다. 시료에 전압을 인가하기 위해 실리콘 오일중에서 끝단이 라운드 처리된 동전극을 이용하였다. 전압인가 방법은 절연파괴 시까지 500 V/sec의 속도로 선형으로 상승시켰다. 파괴시험 후 시편을 수직 방향으로 커팅하여 광학 현미경을 이용하여 절연층의 두께를 측정하였다.

또한 투과전자 현미경(TEM, LEO 912 Omega, Carl Zeiss, Germany, Installed at Korea Basic Science Institute)을 이용하여 반도체와 절연층의 계면 모폴리지를 분석하였다. 폴리 에틸렌의 결정영역(라멜라)과 비정질 영역을 구분하기 위하여, 2 wt % RuO₄ 용액에 24 시간 동안 염색하였으며, 염색이 끝난 시편은 ultramicrotome 을 이용하여 약 100 nm 두께로 커팅하였다. 커팅된 시편은 mesh grid 에 올린 후 약 10000 배의 배율로 미세조직을 관찰 하였다. 또한 라멜라 조직의 밀도 및 결정구조 변화를 분석을 위하여 XRD 분석을 수행하였다.

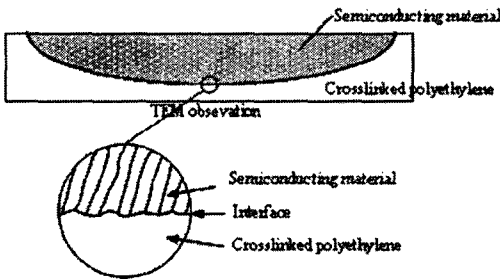


그림 3. 반도체 계면에서 TEM 분석을 위한 단면

2.2 실험 결과

2.2.1 .TEM과XRD분석결과

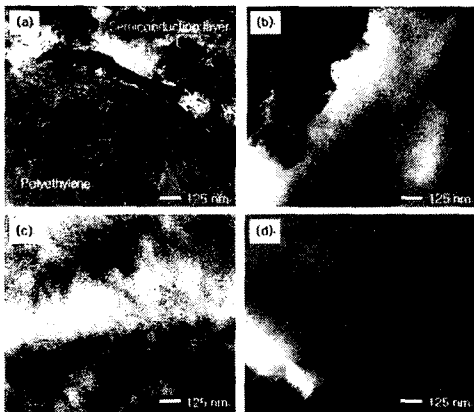


그림 4. XLPE 시편의 TEM 분석 사진

그림 4는 각 시편들의 TEM 분석 사진이다. 라멜라 조직의 밀도는 첨가제가 첨가될수록, 냉각속도가 느릴수록 증가함을 알 수 있다. Tanaka 는 계면 확산 이론에 근거하여, 첨가제의 첨가될수록 계면에서 결정 영역이 증가함을 밝힌바 있다. 첨가제는 계면에서의 라멜라 밀도를 증가시키고, 또한 라멜라 성장방향은 증가된 밀도의 영향으로 계면과 계면과 수직을 이루며 성장하게 된다. 이와 같이 계면과 수직하게 성장된 라멜라 조직은 계면에서 가속

전자 방출의 장벽 역할을 하게 되어 절연파괴 강도를 향상 시키는 것으로 추정된다.

XRD 및 TEM 분석결과 급냉 조건의 시편보다 서냉 조건의 시편에서 라멜라 조직의 밀도가 높은 것을 알 수 있는데 이는 서냉 조건의 시편은 고분자 사슬이 재결정화할 충분한 시간이 주어지므로 급냉 조건의 시편 보다 라멜라 결정의 성장이 증가하게 된 것으로 판단된다.[3]

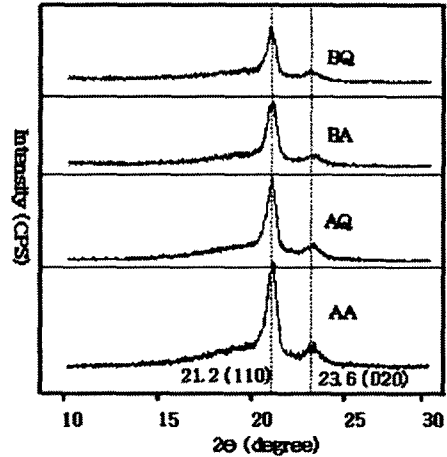


그림 5. XLPE 시편의 XRD 분석 결과

그림 5는 반도체와의 계면에서의 절연층의 XRD 분석 결과이다. AA 시편에서의 x-ray 피크가 최대값을 이루는 것을 알 수 있는데 이것은 그림 4의 TEM 분석결과와 일치됨을 알 수 있다. 절연층의 main 피크는(110) plane 에서 나타나며, (020) plane에서 2차 피크가 나타남을 알 수 있다. 즉 초기 핵생성 동안에는 주로 (110) 구조를 이룬 후 시간이 지남에 따라 (020) 구조로 변태된다고 할 수 있다. 첨가제가 첨가됨에 따라 그 변태의 양은 증가 함을 알 수 있는데, (110) 구조의 면간 거리는 약4.72Å 인데 비해 (020) 구조의 면간거리는 약 2.46Å 으로 변태 후에 격자간 거리는 상당히 감소함을 보여준다. 즉 첨가제의 첨가에 의한 결정구조의 변화로 결과적으로 폴리에틸렌의 라멜라 밀도가 증가되는 것이라 할 수 있다. [4]

2.2.2 내절연파괴시험

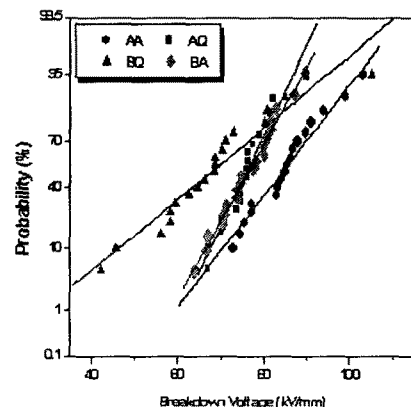


그림 6. XLPE 시편의 AC 절연파괴 특성

그림 6은 첨가제의 첨가 및 냉각조건에 따른 폴리에틸렌의 절연파괴 특성 변화에 대한 그래프이다. 그래프를 보면 첨가제의 첨가가 절연특성 향상에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

시료의 AC 절연강도 (Eb)는 40에서 100 kV/mm 정도의 분산정도가 크게 나타났다. 그림 6에 나타난 바와 같이 시료 AA의 절연강도가 가장 크게 나타났으며, AQ와 BA는 유사한 수치를 나타내었다. 기존의 연구결과 라멜라 배향이 XLPE 케이블의 절연내력을 향상시킨다는 사실이 잘 알려져 있다. Okamoto는 수직방향으로 배향된 라멜라가 특히 XLPE의 절연내력 향상에 크게 기여한다고 하였다. 이러한 결과로부터, 절연내력 강도는 라멜라의 밀도에 비례하므로 절연내력이 다음과 같은 순으로 나타날 것으로 판단된다[6].

$$AA > AQ \approx BA > BQ$$

하지만, AA의 절연내력은 AQ보다 훨씬 높게 나타났으며, BA는 BQ보다 절연특성이 향상되었다. AA시료에서의 50% 파괴전압 (E₅₀) 과 10% 파괴전압 (E₁₀) 은 각각 85kV/mm와 70kV/mm로 나타났다. AQ 시료를 AA시료와 비교하면, 각 확률에서의 파괴전압은 약 0.88 E₅₀ 와 0.96 E₁₀로 확인되었다. 이러한 실험결과, 냉각 조건 또한 라멜라의 밀도와 절연파괴전압을 향상시킬 수 있는 또 하나의 인자임을 확인하였다

3. 결 론

본 연구에서 첨가제 첨가 및 냉각조건 변화에 따른 폴리에틸렌 절연층의 라멜라 밀도 변화와 절연 파괴 특성의 관계를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 첨가제 첨가 및 냉각 속도를 느리게 할수록, 폴리에틸렌의 라멜라 결정 구조는 증가하였다.
- (2) 절연 파괴 시험 결과, 라멜라 결정 밀도가 가장 높은 AA 시편의 절연파괴 특성이 가장 우수함을 알 수 있었다.
- (3) 라멜라 결정이 증가 할수록 절연 파괴 강도가 높아지는 이유는 계면에서 폴딩된 탄소 사슬의 군집체가 가속 전자에 대한 barrier 역할을 하는 것으로 추정된다.

[참 고 문 헌]

[1] T.Okamoto and M. Ishida, "Growth of Lamellar at the Semicon Interface in XLPE Power Cables.", Proceedings of the 4th International Conference on Properties and Application of Dielectric materials, Brisbane, Australia, July 3 8, 1994, pp 455 458
 [2] A.S. Vaughan and Y.Zhao, "On additives, morphological evolution and dielectric breakdown in low density polyethylene", European Polymer Journal, vol 39, pp 355 365, 2003.
 [3] T.Tanaka, and T. Okamoto, "Interfacial Improvement of XLPE cable Insulation at reduced Thickness", IEEE transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol.3 No. 3,pp345 350, 1996.
 [4] L.Y Gao and W.Y Guo, "Interfacial Microstructure and Withstand Voltage of Polyethylene for Power Cables", IEEE transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 10, No. 2, pp 233 239, 2003.
 [5] N. Hozumi and M. Ishida, "The Influence of

Morphology on Electric Tree Initiation in Polyethylene under ac and Impulse Voltages" IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. 25., No. 4, pp 707 714, 1990.

[6] T.Okamoto and N. Hozumi, "Breakdown Strength Affected by the Interface Roughness at the Semiconducting Layer in XLPE Power Cable", Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Application of Dielectric materials, Tokyo, Japan, July 8 12, 1991, pp 127 130.