

XLPE 계면에서의 라멜라 구조 제어 및 전기적 특성

조대희 심성의 연복희 이상진
LG전선 전력연구소

Dielectric Strength Enhancement of Extra High Voltage XLPE Power Cable by Micro-Structural Treatment on Semi-Conductive Interface

Dae-Hee Cho, Sung-Ik Shim, Bok-Hee Youn and Sang-Jin Lee
Electric Power Research Laboratory, LG Cable Ltd.

Abstract - 초고압 케이블의 절연물질로 널리 사용되고 있는 가교 폴리에틸렌의 전기적 특성은 라멜라 결정 조직의 밀도와 라멜라 조직의 성장방향과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려지고 있다. 본 연구에서는 반도체 물질에 2종의 첨가제를 이용하여 저방한 3종의 반도체 컴파운드에 대하여 시편 제작 조건에 따른 미세 조직을 제어하여 폴리에틸렌의 미세 조직을 변화시킴으로써, 라멜라 조직이 전기적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 전기적 특성은 AC 절연파괴 전압을 측정하였으며, 미세 조직 변화는 조사하기 위하여 TEM 이미지 분석 통하여 라멜라 밀도를 통계적으로 정성 분석하여 상관관계등 규명하였다.

의 변화와 결정 생성의 핵으로 작용하는 첨가제에 의하여 조절될 수 있으며, 절연파괴 강도와 같이 물질이 가지는 고유한 물리적, 전기적 특성은 이러한 결정 및 비결정 영역의 밀도와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 특히 결정 영역은 불균일한 계면에 의하여 가속 방출된 전자의 충격을 감쇄시키는 역할을 함으로써 절연 내력을 향상시키는 역할을 하게 된다[1]-[3].

XLPE 케이블의 반도체 층과 절연층 간의 계면에 있어서의 결정 영역을 증가시키기 위해서는 여러 가지 인자를 고려할 필요가 있으며, 특히 고분자 결정 영역의 구성 요소인 라멜라의 개체수를 높이기 위하여 결정의 생성 핵으로 작용하는 첨가제에 의한 라멜라 생성에 관한 연구 결과가 많이 알려져 있다[1]-[4]. 여기에서 말하는 첨가제에 의한 라멜라 생성 메카니즘은 XLPE 케이블의 제조과정에서 압출 및 가교 반응 동안 반도체 원재료에 포함되었던 첨가제가 열에 의하여 절연층으로 확산되어 반도체층과 절연층 사이의 표면에너지로 농여증과 동시에 라멜라 결정의 핵으로 작용하여 XLPE의 라멜라 밀도를 증가시킬 수 있으며, 라멜라 밀도의 증가 및 성장 방향의 제어를 통하여 계면에서의 XLPE의 절연파괴 강도를 증가시킴으로써 케이블의 절연 내력을 향상시킬 수 있다.

이러한 계면의 불균일성에 대한 개선과 관련하여 본 논문에서는 반도체층과 절연층간의 계면에서의 XLPE 절연 특성을 향상시키기 위한 노력의 일환으로 라멜라 밀도와 절연파괴 강도와와의 상관관계와 XLPE의 물풀러지 특성에 미치는 첨가제 종류 및 가교, 냉각 조건에 대한 영향을 기술하였다. 이를 위하여 두 가지 서로 다른 첨가제를 혼합한 반도체 컴파운드를 제조하여 냉각조건을 달리한 물딩 시편을 제작하여, 첨가제 및 냉각 조건에 따른 라멜라 밀도와 AC 절연 파괴 시험을 수행하였다. 라멜라 밀도를 평가하기 위하여 투과전자현미경(TEM)과 XRD(X-ray Diffraction Spectroscopy)를 사용하였으며, 절연 파괴 특성을 평가하기 위하여 케이블 형상을 모델링한 AC 파괴 시험용 시편을 제작, 평가여 Weibull parameter로 분석하였다.

1. 서 론

지금까지 XLPE 절연 케이블의 절연 내력 향상은 삼중 동시 압출 과정에서 압출조건 및 원재료 이상에 의하여 생성될 수 있는 돌기와 건식 가교 과정에서의 압력저하로 인한 보이드, 원재료 이송 및 압출 과정에서 혼입이 가능한 이물 등의 케이블 절연층 내에 존재할 수 있는 결함을 최소화하는 노력에 맞추어져왔다. 이러한 노력은 환경 친화적인 제품 수요와 케이블 포설 시공성을 향상시키기 위하여 기존의 초고압 XLPE 케이블의 절연 두께에 대한 저감화 요구가 증가하면서 케이블 제조사들 중심으로 절연 내력이 증가된 두께 저감형 케이블 개발로 이어져 어느 정도 결실을 맺게 되었다. 이러한 고내력 저감 케이블은 초고압 XLPE 케이블의 건설공사와 수송 면에서 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라 운송할 수 있는 케이블 길이가 증가함에 따라 접속구간을 단축하는 데에도 기여하는 바가 크다.

케이블 제조 공정에서의 결함을 최소화하는 노력과 아울러 최근에는 절연 내력 향상을 위하여 반도체층과 절연층 간의 계면에 관한 연구가 여러 연구진들에 의하여 이루어지고 있다[1]-[5]. 이러한 연구가 진행된 배경은 XLPE 케이블에 있어서의 대부분의 절연 파괴가 반도체층과 절연층 사이의 계면에서 시작되는 것으로 보여지기 때문이며, 실제로 전자현미경 등을 통하여 계면을 관찰할 때 광학 장비로 볼 때의 평활한 면과는 다르게 매우 불균일한 데에서 비롯되었다.

일반적으로 XLPE는 비결정질 영역과 결정질 영역의 두 가지 상(phase)을 가지며 그것의 결정 밀도는 냉각조건

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 연구에서는 첨가제로 저분자 폴리에틸렌(LMP)과

Deca 계열의 계면활성제(S)를 사용하였다. 첨가제 종류 및 냉각 조건에 따른 파괴특성을 조사하기 위하여 사용한 시편에 따른 샘플명은 아래 Table 1.과 같다.

Table 1. Identifications of sample material used

Identification	Description
SE A	상용 초고압 반도체 컴파운드
SE B	SE-A + LMP
SE C	SE-A + S
SE D	SE-A + LMP + S

또한 첨가제의 투입량에 따른 파괴 특성을 조사하기 위하여 deca 계열의 첨가제의 투입량을 달리하여 컴파운드를 제작하여 시편 제작 후 위 샘플들과 같은 시험을 아래와 같이 수행하였다.

절연체로는 상용되고 있는 초고압용 XLPE 컴파운드를 사용하였으며 시편 평가를 위하여 아래 그림 1.과 같은 모양의 파괴 시험용 샘플을 제작하였다. 먼저 반도체 전극과 XLPE 절연 시편을 각각 제작하여 최종적으로 금형 안에서 접착시킨 상태로 170℃에서 20분간 가교시킨 후 아래 그림 2.와 같이 정해진 냉각 조건에 따라 시편을 제작하였으며, 반도체 전극과 절연층 간의 최단 거리가 0.5mm로 유지되도록 금형을 설계하였다. 반구형상의 반도체 전극 및 XLPE 절연 시편은 금형을 이용하여 130℃에서 10분간 물딩 프레스하여 제작하였다.

AC 절연파괴 시험을 위하여, 저압 전극(Ground Electrode)으로써 전도성의 페이스트를 이용하여 60mm의 지름을 가진 원반 모양으로 도포하였다. 이렇게 제작된 시편에 대하여 첨가제 종류 및 냉각 조건별 시편을 20-25개 이상 제작하여 AC 파괴 시험을 수행하였다. AC 파괴 시험은 상온에서 진행되었으며 전압 상승을 속도는 500 V/min으로 설정하여 진행하였다. 파괴 시험 후에는 정확한 파괴 전계 산출을 위하여 모든 파괴 시편에 대하여 반도체 전극으로부터 파괴된 XLPE 계면까지의 거리를 광학 현미경과 이미지 프로세서를 이용하여 측정된 결과로 파괴 전계를 계산하여 Weibull 파라미터로 분석하였다.

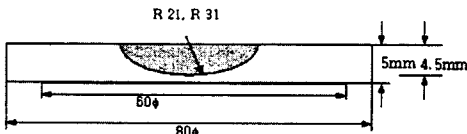
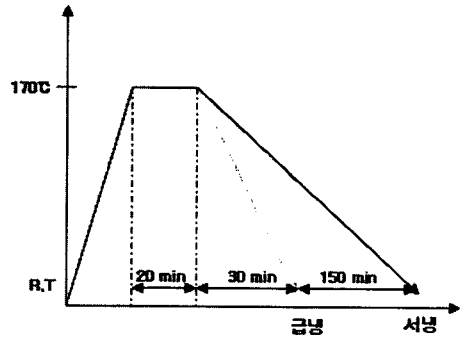


그림 1. 절연 내력 시험을 위한 시편 모양

그림 2. 가교 및 냉각 처리 조건

물풀리지 특성은 투과전자현미경 (LEO 912 Omega, Carl Zeiss, Germany, Installed at Korea Basic Science Institute)을 이용하여 관찰하였다. XLPE 절연층의 라멜라 밀도 분석을 위한 투과전자 현미경 관찰을 위해서는 사전에 염색과정과 50-80nm 단위로 매우 얇게 시편을 채워하는 과정이 매우 중요하며, 본 연구에서는 자체 제조한 2 wt%의 산화 루테튬 용액을 이용하여 24시간 상



온에서 염색한 후 울트라 마이크로톰을 이용하여 약 70nm 두께의 시편을 메쉬 그리드에 채취하여 10,000-25,000배의 배율로 투과전자현미경 관찰을 수행하였다. 또한 투과전자현미경 관찰을 통한 라멜라 밀도의 정성적 비교와 함께 정량적 비교를 위하여 결정 구조의 변형과 라멜라 밀도의 변화량을 XRD(X-Ray Diffraction Spectroscopy) 분석법으로 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

첨가제 종류별 시편 제작 조건에 따른 AC 파괴 시험 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. 첨가제 종류 및 냉각조건에 따른 파괴전압

시편 제작 조건	Eav(kV/mm)	α	
SE-A	급냉	64.4	61.8
	서냉	71.2	66.7
SE-B	급냉	61.7	61.2
	서냉	73.8	72.4
SE-C	급냉	98.9	95.8
	서냉	86.2	81.8
SE-D	급냉	87.2	85.7
	서냉	99.9	98.8

그림 3.은 AC 파괴 시험 결과를 Weibull parameter로 표현한 예로서 급냉 조건 하에서 만든 SE-A와 SE-C로 절연 파괴강도를 시험한 결과를 나타낸 것이다.

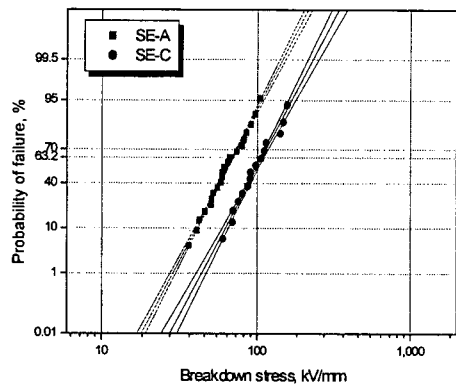


그림 3. 냉각 조건에 따른 SE-A와 SE-C Weibull Plot

서로 다른 냉각 조건에서 첨가제의 종류에 따른 XLPE의 절연파괴 강도를 Weibull distribution 으로 하였으며, 전기적 강도는 Weibull distribution 적용에서 63.2% 확률의 parameter 값으로 비교했다. 위 결과에서 보듯이 반도체 원재료에 첨가제를 넣은 경우와 AC 파괴 전압이 상승하는 것을 알 수 있으며, 냉각 조건에 있어서는 서냉 조건하에서 보다 높은 파괴 전압을 보였다.

절연파괴 시험 결과에서 보듯이 LMP and S 첨가제로 보강한 시편의 경우, 서냉 조건으로 제작한 시편의 63.2% 파괴 확률을 가지는 절연파괴 강도는 급냉 조건에서 제작한 것 보다 더 높게 나타났다. 이것은 첨가제가 경계면에 더 가깝게 확산층을 만든 것을 의미하여 따라서 경계면에서 절연파괴 강도가 증가했다는 것을 입증하는 결과로 보인다. 이로부터 우리는 XLPE 절연층에서의 라멜라의 밀도와 성장 방향이 절연 파괴강도에 커다란 영향을 준다는 것을 확인할 수 있었다.

첨가제 종류 및 냉각 조건에 따른 AC 파괴 전압과 라멜라 밀도와 상관계수를 조사하기 위하여 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 4에 나타내었다. 그 결과 SE-A(a) 및 SE-B(b)에서는 잘 보이지 않던 라멜라가 SE-C(c) 및 SE-D(d)에서는 현격히 증가함을 알 수 있었으며 이로부터 첨가제의 투입과 서냉 조건이 라멜라 밀도를 증가시키는 것을 확인할 수 있었다.

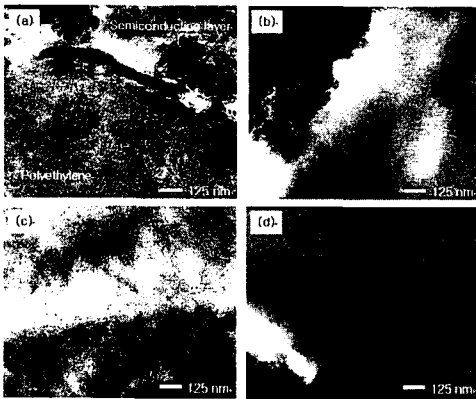


그림 4. XLPE 시편의 TEM 분석 사진

일본의 Tanaka 교수 등의 연구결과[3]에 따르면 경계면에 가까운 부분의 라멜라 결정 밀도를 계면 확산법에 기초하여 어떠한 첨가제를 가함으로써 증가될 수 있다고 밝혔다. 첨가제는 라멜라의 양을 증가시키고 어떤 일정한 방향으로 라멜라가 생성될 수 있게 PE 결정 핵의 성장 방향을 조절한다.

냉각조건의 조절은 고분자 사슬의 재결정화에 관계가 있다. 대기에서 냉각시킨 시편은 급냉으로 냉각시킨 시편보다 재결정화 하는데 시간이 더 걸렸으며 라멜라의 성장 방향은 PE와 반도체층 사이에서 경계면에 수직이었다.

그림 5는 반도체층에 가까운 XLPE 필름을 XRD로 분석한 결과를 나타냈다. 실험 결과에서 보듯이, SE-D 시편에서 가장 높은 피크가 보였으며, 이것은 TEM 분석

결과와 일치함을 알 수 있다. XRD 피크를 보면, 첨가제가 첨가될수록 (020) 피크가 증가함을 알 수 있는데 이는 첨가제의 영향에 의해 (110) 결정이 (020) 결정으로

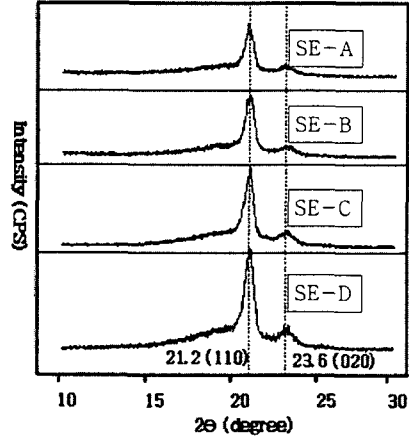


그림 5. 샘플 종류별 XRD Pattern

상변화를 하기 때문이다.[4]

중국의 Gao 등은 첨가제 영향에 의해 polyethylene의 결정 구조가 변한다고 발표하였다[4].

XLPE의 경우, 110 결정의 면 간 거리는 4.72Å 이고 020 결정은 2.46Å 이다. 이것은 첨가제에 의해 XLPE의 면 간 거리가 줄어든다는 것을 의미하며, 그 결과, SE-D의 라멜라 밀도가 증가되었음을 알 수 있다.

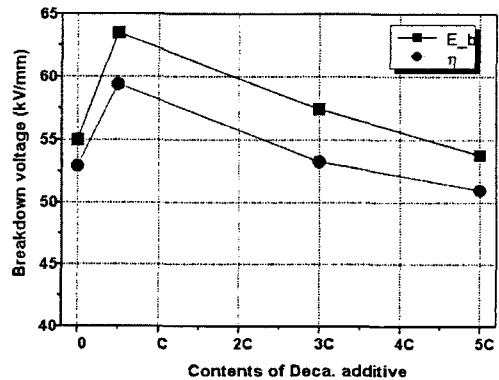


그림 6 첨가제 함량별 파괴전압 특성

첨가제 함량에 따른 AC 파괴 전압 특성을 그림 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 첨가제 투입량에 따라 AC 파괴 전압은 선형으로 증가하는 것이 아니라, 일정량 이상의 첨가제가 투입된 경우 파괴 전압은 오히려 첨가제를 투입하지 않은 경우보다 낮아지는 결과를 보였다. 이러한 현상에 대한 원인을 조사하기 위하여 투과전자현미경 관찰을 실시하였다. 그림 7에 첨가제를 투입하지 않은 시편과 5C의 첨가제를 투입한 시편에 대한 투과전자현미경 관찰 결과를 나타내었다.

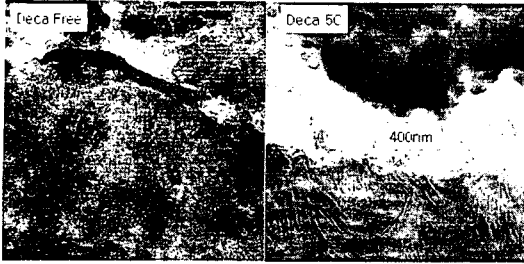


그림 7. 첨가제 함량에 따른 투과전자현미경 관찰결과

그림 7.에서 보듯이 첨가제를 5C 만큼 투입한 컴과운드를 이용하여 시편을 제작한 경우 반도체층과 절연층 사이의 계면에 첨가제를 투입하지 않은 시편의 계면과는 다른 400nm 두께의 새로운 층이 발견되었다. 이러한 계면층의 생성은 첨가제 자체가 저분자라는 점을 고려할 때 XLPE와 함께 존재하는 저분자층일 것으로 추정되며, 따라서 저분자 유기물이 혼합된 XLPE 절연층이 낮은 파괴 전압 특성을 보이는 것으로 보인다.

3. 결 론

투과전자현미경과 XRD 분석 및 AC 절연파괴 시험의 결과로부터 다음의 결과를 얻었다.

- XLPE 절연에서 라멜라 결정의 밀도는 반도체 물질에 첨가제를 첨가함으로써 증가되었고, 또한 서냉 조건으로 제작했을 때가 급냉 조건일 때 보다 XLPE의 라멜라 밀도가 증가되었다. 이것은 확산층과 급냉으로 제작한 시편 보다 재결정화 되는 시간이 충분하기 때문이다. 또한, 첨가된 첨가제는 결정 생성의 핵으로 작용하여 라멜라 생성을 용이하게 만들기 때문이다.
- 절연파괴 강도 시험에서, 최대 절연파괴강도는 서냉 조건으로 제작하고 두 가지 첨가제를 모두 첨가한 시편에서 나타났다. 이렇게 라멜라 밀도가 증가하여 절연파괴 강도가 증가한 것은 라멜라 구조를 가지는 결정이 불균일한 계면에서 가속 방출된 전자의 방패로써 작용하기 때문이다
- 첨가제 투입을 통한 라멜라 생성에 있어서 첨가제의 투입량은 첨가제 종류 및 냉각 조건과 마찬가지로 매우 중요한 고려 인자이며, 일정량 이상의 첨가제가 투입될 경우 오히려 첨가제를 투입하지 않은 경우보다 절연 파괴 특성이 감소함을 알 수 있다.

[참 고 문 헌]

1. Okamoto, T. and Ishida, M., "Growth of Lamellar at the Semicon-Interface in XLPE Power Cables", Proceedings of the 4th ICPADM, Australia, pp. 455- 458, 1994
2. Vaughan, A. S. and Zhao, Y., "On Additives, Morphologic

al Evolution and Dielectric Breakdown in Low Density Polyethylene", European Polymer Journal, Vol. 39, pp. 355-365, 2003.

3. Tanaka, T. and Okamoto, T., "Interfacial Improvement of XLPE Cable Insulation at Reduced Thickness", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, No. 3, pp. 345-350, 1996.
4. Gao, L. Y. and Guo, W. Y., "Interfacial Microstructure and Withstand Voltage of Polyethylene for Power Cables", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 10, No. 2, pp. 233-239, 2003.
5. Hozumi, N. and Ishida, M. "The Influence of Morphology on Electric Tree Initiation in Polyethylene under ac and Impulse Voltages" IEEE Trans. Electrical Insulation, Vol. 25, No. 4, pp 707-714, 1990.