

XLPE 전력케이블용 반도체재료의 첨가제 확산에 의한 계면특성향상

연복희*, 심성익*, 이상진*, 김중수**

*LS전선 기술개발본부, **LS전선 전력사업부

Micro-structural Improvement at Semi-conductive Interface of XLPE Power Cables by Additive Diffusion

B. H. Youn*, S. I. Shim*, S. J. Lee*, J. S. Kim**

*R&D Center LS Cable Ltd., **Electric Power Division, LS Cable Ltd.

Abstract - 본 논문은 초고압용 XLPE 케이블의 절연/반도체의 계면특성 향상을 위해 계면활성제 부가를 통한 절연과피전압 향상에 관한 것으로, 계면구조의 변화와 이에 따른 절연과피전압의 상관성을 밝히고자 하였다. 이를 위해, 계면활성제의 함량에 따른 절연/반도체 계면에서의 결정 미세구조 (라멜라 밀도와 분자배향)를 스침각 X-ray와 TEM분석을 통해 밝히고, 이를 절연과피 특성과의 상관성을 밝혔다. 연구결과, 사용되는 기적고분자와 첨가제 간의 정합성과 최적의 첨가제 함량이 절연재료의 과피강도에 큰 영향이 있음을 알 수 있었다. 즉, 과도한 첨가제의 부가로 인하여 계면으로 이동한 계면활성제 간에 인력으로 뭉치게 되고(aggregation), 결국 국부적인 도메인을 형성하여 절연과피 개시부로 작용할 수 있게 된다. 이를 스침각 X-ray (GI-SAXS)를 통하여 라멜라 밀도 및 배향을 정량화 할 수 있으며, 이는 XLPE 전력케이블의 반도체 재료의 처방 및 계면특성 정량화 기법으로 유효하게 사용될 수 있을 것이다.

한편, 클라우시-모소티 (Clausius-Mosotti)식에 따라 폴리에틸렌의 유전율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\epsilon_r = (3\epsilon_0 M + 2N_0 \alpha \rho) / (3\epsilon_0 M - N_0 \alpha \rho)$$

여기에서, M 은 분자량, N_0 는 아보가드로수이며, ρ 는 절연재료의 밀도이다. 위 식에서 나타낸 바와 같이 밀도를 증가시키면 비유전율을 향상시킬 수 있어 절연과피 강도를 향상시킬 수 있게 된다.

이에 대한 기존 연구결과로 반도체/절연계면에서의 절연과피 결과와 라멜라 형성 진행각도를 TEM으로 측정하여 그의 상관성을 정량화하는 방법이 발표된 바가 있으며, AFM 분석을 통하여 열화정도에 따른 모폴러지의 변화를 관찰하기도 하였다. 하지만, 미세 계면을 측정하기 위한 시료전처리과정이 난해하고 반도체층과 절연 계면이 거칠기 때문에 정량화 하기는 힘들어 절연특성과의 상관성을 밝히기 쉽지 않다.

본 논문에서는 초고압용 XLPE 케이블의 절연/반도체 계면 특성향상을 위해 일차적으로 반도체부에 첨가되는 계면활성제의 종류와 함량에 따른 절연/반도체 계면에서의 절연과피 강도를 측정하였고, 결정미세구조를 스침각 X-선과 TEM 분석을 통하여 살펴보았다. 위에서 기술한 이론에 근거하여 XLPE 절연/반도체 계면에서 형성되는 라멜라의 밀도를 반도체 재료에 첨가한 계면활성제의 영향을 살펴보기 위해 반도체부의 정보를 최소화하고 결정성인 절연부의 계면에서의 정보를 살펴보기 위하여 스침각 X-선 (grazing incidence wide-angle과 small angle X-ray scattering) 방법을 이용하여 절연과피 데이터와의 상관성을 분석하였다.

1. 서 론

XLPE 케이블은 폴리에틸렌을 가교시켜 폴리에틸렌의 결정인 열연화성을 대폭 개선한 것으로 국내 전력 케이블의 주류를 이루고 있다. 현재 국내에서 XLPE 케이블은 600 V에서 345 kV까지 넓은 전압범위에서 사용되고 있다. 최근, 전력케이블의 절연내력을 높여 케이블 사이즈를 줄이고, 이에 따라 운반단위의 케이블 길이를 증가시키고, 선로 공사 중에서 접속할 접속함의 수를 줄일 수 있는 방법에 대해 많은 연구가 진행 중에 있다. 위와 같이 절연두께를 저감시키는 것은 상기 제조상의 장점도 있겠지만 운전 중에 발생할 수 있는 열에 대해 냉각효과를 얻을 수 있다는 측면에서 폴리머 절연재료의 장기신뢰성에 상당한 기여를 할 것으로 보인다[1,2].

과거에 XLPE 절연케이블의 절연향상을 위해서 제조 공정의 청정도를 관리하거나 건조 가교프로세스를 사용하기도 하였고, 3중 동시압출구조를 사용하여 계면에서 발생할 수 있는 돌기를 최소화 하고자 노력하였다. 하지만, 최근에는 이의 한계성으로 XLPE 전력케이블의 반도체/절연 계면구조를 제어하여 절연특성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있다[1,2]. 케이블의 구조상 반도체/절연 계면은 이종재료 간의 접합으로 거칠 뿐만 아니라 free volume과 같은 구조상 취약성, 전기적인 스트레스가 가장 높은 부분이기 때문에 계면특성을 향상시키게 되면 전체적인 절연두께를 상당히 저감할 수 있게 된다.

계면절연특성의 향상을 위한 효과적인 방법으로 반도체 재료에 첨가제를 부가하여 절연재료와의 계면특성을 향상시키는 방법이 제안되었다[1,2]. 첨가제는 압출 중에 반도체 재료로부터 계면으로 확산되어 XLPE 절연재료와의 계면 모폴러지 특성을 제어한다. 표면으로 확산된 첨가제로 인하여 계면에는 표면에너지가 높은 핵생성 site가 늘어나게 되고, 이로부터 형성되는 XLPE의 라멜라가 특정 방향으로 성장하게 되어 계면 라멜라 밀도를 증가시키고, 이에 따라서 표면의 절연과피 강도를 향상시키게 된다.

즉, 이론적으로 살펴보면 절연재료와 고전압 전극이 닿아 있는 계면에서 터널링 효과에 의한 절연재료로 주입되는 단위면적당 전자수는 다음 식으로 표현된다.

$$N_e = FE^2 \exp[-G(\phi_m - x)^{3/2}/E]$$

$$x = H/\epsilon^{1/2}$$

여기에서, ϕ_m 은 금속 전극의 일함수, x 는 유전체의 친화도, E 는 인가된 전계, ϵ 은 유전율이고, F, G, H 는 상수이다.

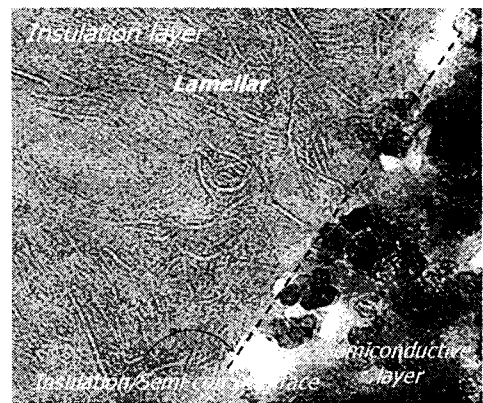
같은 상황으로 고전계에서 터널링 효과에 의해 유전체 내로 주입되는 홀의 수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_h \propto \exp(ER/F_\infty)$$

$$F_\infty \propto 1/\epsilon^{1/2}$$

여기에서, E 는 전계, R 은 전극과 트랩 간의 거리를 나타내고, F_∞ 는 유전체의 전자 친화도와 관련된 상수이다.

따라서, 절연재료의 절연과피강도를 향상시키기 위해서는 N_e 와 N_h 의 수를 고전계에서 가능한 한 줄여야 한다. 그러므로 위 식에서 절연체 계면의 유전율을 향상시키면 절연과피를 향상시킬 수 있게 된다.



〈그림 1〉 XLPE 절연/반도체 계면에서의 라멜라 구조 (TEM 측정)

2. 본 론

2.1 시험방법

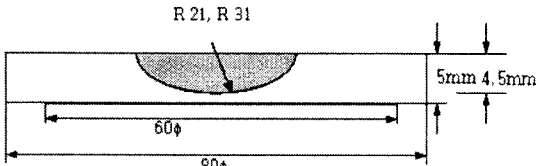
본 실험에서 사용된 반도체성 컴파운드는 EEA와 EBA가 기적고분자로 랜덤 공중합체가 사용되었으며, 사용한 첨가제는 저분자량의 계면 활성제가 사용되었다. 두 가지의 반도체재료는 모두 친수성 에스테르 그룹을 가지고 있으며, 이는 계면활성제에 포함된 친수성의 꼬리부분과 서로 인력이 작용할 것으로 판단된다. 사용된 반도체체 내에 포함된 EEA와 EBA의 volume fraction은 높은 분자량의 경우 13~17%, 그리고 낮은 분자량의 경우에는 약 25~28% 정도를 포함하고 있다. 실험 시편은 표 1에 나타낸 바와 같이 각 반도체 시료에 첨가제가 첨가된 시료 및 첨가제가 미첨가된 시료로 실험을 진행하였다. 기존연구결과, 첨가제의 과량 첨가된 절연과피전압의 향상이 나타나지 않았으며, 또한 경화조건에 따라서 절연과피의 향상정도가 영향을 받은 결과를 발표했다[3,4]. 이를 토대로 본 논문에서는 적정량이 첨가된 시료만을 비교하여 나타내었고, 시료의 경화조건도 170에서 20분간으로 설정하였다.

표 1. 시료의 구성

시료명	Base Resin 구성		첨가제 유무
	고분자성분	저분자성분	
TB0404d00	EBA80	EBA20	X
TB0404d05	EBA80	EBA20	O
TB0501d00	EEA80	EEA20	X
TB0501d05	EEA80	EEA20	O

표 2. 각 시료의 절연파괴 강도 비교

시료명	전기적 특성상수		
	E_{10} (kV/mm)	n	E_{av} (kV/mm)
TB0404d00	26.9	55.1	60.2
TB0404d05	43.2	80.1	87.0
TB0501d00	35.0	53.4	49.6
TB0501d05	40.1	69.5	64.3



〈그림 2〉 XLPE 절연/반도전 시편특성시험을 위한 구조

2.1.1 모델시편의 절연파괴 특성

반도전 처방에 따른 절연파괴 전압의 변화를 알아보기 위해 모델시편을 제작하여 평가하였다. 모델시편은 절연두께를 조절하여 최대한 절연층이 가장 얇은 곳에서 파괴가 유도되도록 하였다. 모델시편을 위해 우선 반구형 모양의 반도전 전극을 두께 4.5±0.1 mm로 130℃에서 10분간 성형하였다. XLPE 절연층은 직경 22 mm 반구형으로 움푹패인 모양으로 130℃에서 10분간 성형하였다. 이후, 반도전 전극과 절연층을 접착하기 위해서 반도전 전극을 삽입한 후, 완전가교를 위하여 170℃에서 20 분간 유지하였다. 그림 2와 같이 성형한 후, '상대편 전극을 위해 직경 60 mm의 크기로 도전성 페인트를 도포하여 시편을 완성하였다. 시료에 전압을 인가하기 위해 실리콘 오일 중에서 끝단이 라운드 처리된 동전극을 이용하였다. 전압인가 방법은 절연파괴 시가지 500 V/sec의 속도로 선형으로 상승시켰다. 파괴시험 후 시편을 수직 방향으로 단면을 잘라 광학 현미경을 이용하여 절연층의 두께를 측정하여 파괴전압을 계산하였고, 와이블 분포해석을 통하여 절연강도의 계수를 비교검토했다.

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

2.2 실험결과

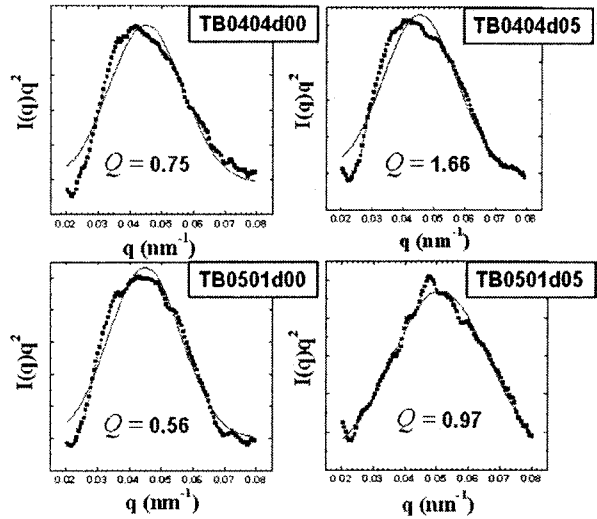
2.2.1 모델시편의 절연파괴 특성

각 조건에서 제작된 모델시편을 대상으로 절연파괴 시험을 실시하여 와이블 분포 곡선을 그린 후, 파괴확률 10%에서의 절연파괴 전압 (E_{10}), 파괴확률 63.2%의 2계수 와이블 지수 n 및 평균파괴전압(E_{av})을 비교하여, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 표에서 나타난 바와 같이 첨가제의 부가로 인하여 모든 절연강도 비교지수가 모두 향상된 것을 확인하였다.

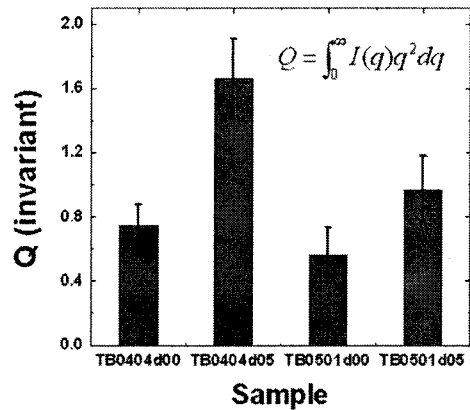
10% 파괴확률에서 첨가제가 부가되지 않은 시료에 비하여 50% 이상의 절연파괴강도 향상을 나타냈으며, 절연파괴 강도의 평균치도 약 45% 이상 파괴전계가 증가하였다. 또한, EEA 기지의 반도전성 재료에 비하여 EBA 시료가 절연파괴 향상이 뚜렷하였다. 이러한 절연파괴강도의 수준향상은 낮은 전계수준에서 개시되는 절연파괴의 개시를 줄임으로써 상당한 절연두께 저감을 이룰 수 있게 된다.

2.2.2 라멜라 밀도

그림 3은 각 시료에서 스침각 X-선 (GI-SAXS)를 통해 얻은 실험결과를 Lorentz correction을 이용하여 q 와 $I(q)q^2$ 의 그래프를 나타낸 결과이다. 이 때의 면적인 invariant(Q)를 나타내는데 이 값은 라멜라 스택의 volume fraction, 라멜라에서의 결정부분의 volume fraction, 그리고 라멜라에서의 결정부분과 비정질부분의 전자밀도의 함수로 표시된다. 그러나 라멜라에서의 결정부분 volume fraction은 결국 선형 결정화도를 의미하기 때문에 일정한 값임을 확인할 수 있고, 라멜라에서의 결정부분과 비정질부분의 전자 밀도 역시 알 수 있는 상수값이 된다. 따라서, 실험을 통해 얻은 실험결과를 Lorentz correction을 통하여 라멜라 밀도를 계산할 수 있다. 즉, invariant 값의 비가 결국 라멜라 스택의 volume fraction 비로 나타낼 수



〈그림 3〉 반도전체 종류와 계면활성제의 첨가에 따른 라멜라 밀도변화

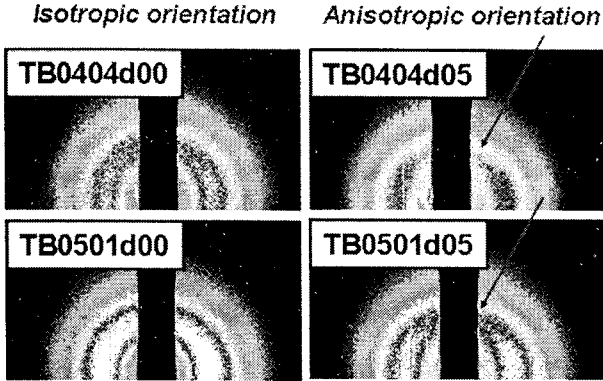


〈그림 4〉 반도전체 종류와 계면활성제의 첨가에 따른 라멜라 밀도변화

있게 된다. 그림 3에 보는 바와 같이 반도전성 재료 종류에 관계없이 계면활성제가 첨가되면 계면에서의 라멜라 밀도가 크게 증가하고 있음을 알 수 있다. 아울러 EEA에 바탕을 둔 반도전체 시료에서 보다 EBA 기지고분자의 반도전성 시료의 경우가 보다 큰 라멜라 밀도를 얻을 수 있었다. 그림 4를 통하여 반도전체의 종류와 계면활성제의 첨가에 따른 라멜라 밀도의 변화를 확인하게 알 수 있었을 뿐만 아니라 EBA 기지의 반도전체로 첨가제를 첨가한 경우에 다른 시료에서보다도 2배 이상의 라멜라 밀도를 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 두 가지 반도전 모두 친수성을 나타내는 에스테르 그룹을 가지고 있다. 그러나 EEA 경우에 포함된 ethyl 그룹보다 EBA 경우에 포함된 butyl 기가 더 bulky 하기 때문에 친수성을 나타내는 에스테르기가 하이드록실기를 가지는 첨가제와 반응을 할 확률이 줄어들기 때문으로 판단된다. 이에 계면활성제인 첨가제는 분자량이 작은 저분자이기 때문에 결국 표면으로 이동하게 되어 절연층인 XLPE와 반도전 계면에 분포하게 된다. 이렇게 계면에 분포한 첨가제는 계면에너지 차이를 벌여뜨리는 역할을 하러 계면에서의 라멜라 밀도를 증가시키게 되는 것이다.

2.2.3. 라멜라 배향

반도전체의 종류 및 첨가제 유무에 따른 절연/반도전 재료의 계면에서의 라멜라 배향을 살펴보기 위해 2차원 GI-SAXS시험을 실시하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이, 반도전재료의 기저고분자 종류에 상관없이 계면활성제가 첨가되지 않은 경우에는 isotropic한 라멜라 배향을 뚜렷하게 보이는데 반해, 계면활성제가 첨가된 경우에는 anisotropic한 라멜라 배향을 뚜렷하게 확인할 수 있다. 또한, EBA에 바탕을 둔 시료의 경우에 계면활성제가 첨가됨으로써 좀 더 계면에 수직한 방향으로 라멜라 배향을 나타내었다. 즉, 반도전체에 첨가된 첨가제 계면활성제는 EBA에 바탕을 둔 반도전재료의 경우에 계면으로 확산되어 절연재료인 XLPE가 효과적으로 라멜라 형성구조를 이루도록 도움을 줄 뿐만 아니라, 매우 치밀한 기핵생성으로 인해 라멜라의 수직배향을 유도하고 있다는 사실을 확인하였다.



〈그림 5〉 계면활성제의 첨가에 따른 라멜라 배향의 변화

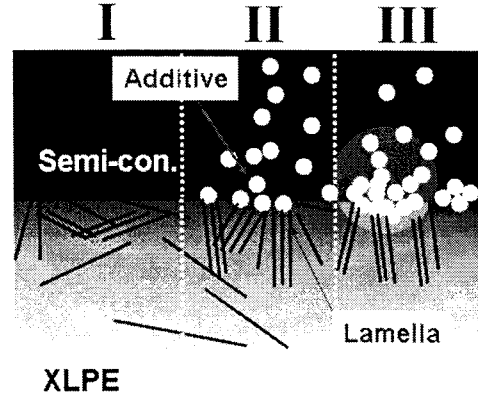
3. 고 찰

3.1 절연파괴강도와 라멜라 밀도의 상관관계

종래의 연구결과에 따르면, 반도전 재료에 계면활성 첨가제를 부가하게 되면 표면으로 확산되어 XLPE의 라멜라 구조가 특정방향으로 배향되면서 결정영역이 조밀하게 형성되어 절연파괴 개시의 약점을 줄이는 것으로 알려져 있다. 본 연구결과, 라멜라의 밀도가 가장 큰 경우에 가장 우수한 절연파괴강도를 나타내어 라멜라 밀도가 계면에서의 절연파괴거동에 큰 영향을 미침을 확인하였다. 또한, 계면에서 성장하는 라멜라가 수직배향하면서 계면에서 반도전층과 닿는 계면이 결정성의 라멜라 단면이기 때문에 절연재료로의 전하 캐리어 주입이 방해받을 것으로 판단된다. 또한, 계면에서의 라멜라 성장상태를 정량화하기 위해서는 전처리나 계면의 거칠음을 판단해보면 스침각 X-선 조사를 통하여 라멜라 밀도를 측정하는 것이 상당히 효과적임을 알 수 있었다.

3.2 계면활성제 최적함량

반도전재료의 종류와 계면활성제의 첨가여부에 따른 계면에서의 결정 미세구조와 절연파괴 강도와와의 상관성이 종래의 연구결과에서 밝혔다[3,4]. 즉, 계면활성제 첨가는 계면 미세 결정구조의 제어에 적합한 최적의 함량을 가지고 있으며, 이는 첨가제의 종류에 따라서 상이하게 나타났다. 이는 다음과 같은 메커니즘으로 설명될 수 있다. 반도전성 컴파운드에 첨가한 계면활성제의 함량이 적당한 경우(Ⅱ)에는, 분자량이 base 재료인 EEA이나 EBA 보다 작기 때문에 표면으로 확산되려는 경향이 크다. 이에 계면활성제는 절연/반도전 계면으로 확산되어 계면 에너지의 차이를 줄여 XLPE 결정성 고분자의 라멜라 성장으로 수직으로 유도하면서 라멜라 밀도를 증가하게 된다. 이 때문에 계면의 작은 약점에서 개시되는 절연파괴현상은 상당히 향상되게 된다. 하지만, 최적 함량 이상의 첨가제가 반도전 재료에 부가하게 되면(Ⅲ), 계면으로 확산된 계면활성제 간에 인력이 작용하여 서로 뭉치게 되어 결국 국지적으로 몰려 약점으로 작용할 수 있게 된다. 이렇게 되면 계면에서의 전체 면적에 대한 기핵생성 밀도가 감소하게 되어 라멜라 밀도가 감소하게 된다. 이러한 메커니즘을 그림 6에 나타내었다.



〈그림 6〉 계면활성제의 함량에 따른 라멜라 배향의 변화

4. 결 론

초고압용 XLPE 절연 케이블의 절연/반도전 계면특성향상을 위해 반도전 재료에 계면활성 첨가제를 부가하여 절연파괴강도 및 계면 미세결정구조를 조사하여 서로의 상관관계를 밝히고, 최적의 첨가제 선정 및 함량, 경화조건을 확립하고자 본 연구를 실시하여 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

- (1) 반도전재료에 첨가제를 부가하여 계면절연특성을 향상시키고자 하는 계면확산법 (Interface Diffusion Method)은 반도전재료로 사용하는 기저고분자 종류와 첨가제의 정합성 및 최적의 첨가제 함량이 매우 중요한 영향을 미친다.
- (2) 반도전재료에 첨가제를 과도하게 부가하게 되면 계면에서의 첨가제 자체 간 뭉침(aggregation)현상이 발생하여 계면에서 라멜라 성장을 유도하지 못해 계면 라멜라 밀도를 증가시키지 못해 절연파괴강도의 향상 효과가 반감되었다.
- (3) 기저 고분자로 쓰이는 재료에 따라서 첨가제의 효과가 상이한 것은 재료가 가진 free-volume 및 화학적 특성기 간의 이동 메커니즘의 차이로 판단된다.

[참 고 문 헌]

- [1] C. Robertson, M. R. Wertheimer, D. Fournier and L. Lamarre, "Study on the Morphology of XLPE Power Cable by Means of Atomic Force Microscopy", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, No. 2, April 1996
- [2] T. Tanaka, T. Okamoto, N. Hoxumi and K. Suzuki, "Interfacial Improvement of XLPE Cable Insulation at Reduced Thickness", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, No. 3, June 1996
- [3] B. H. Youn, S. I. Shim, Y. G. Kwon, I. H. Lee and D. H. Cho, "Increase of Breakdown strength by Additives at Semiconductive layer in XLPE Power Cable", CEIDP 2005
- [4] 조대희, 심성익, 남진호, 연복희, 이상진, "가교 폴리 에틸렌의 미세조직 변화가 절연파괴 특성에 미치는 영향", 2004년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집