

高分子 絶緣材料의 絶緣破壊

李 德 出

<仁荷大工大 電氣工學科教授・工博>

차례

1. 서론
2. 절연파괴의 역사적 변천
3. 고분자의 절연파괴기구
4. 결론

1. 서론

에너지 형태로써 電氣的 에너지는 傳送이 용이 하며 다른 형태의 에너지로 변환하기가 비교적 쉽고, 특히 효율을 높게 할 수 있음으로 꼽넓게 이용되고 있다. 電氣에너지 변환기기로써 각종 회전기 및 변압기 등 대형 電力機器에서는 물론이지만 情報傳達을 주된 임무로 하는 通信機器에서 조차 어떤 형태로든 電氣的에너지가 개재하는 것이 많다. 일반적으로 電力機器 및 通信機器들의 동작원리 기본에는 電位差와 電荷 혹은 磁束과 電流에 기초를 둔 物理現象이 이용되고 있는 것은 주지의 사실이다. 이들 기기의 동작원리의 기본으로 되는 電位差의 확보 및 電荷의 정상적인 거동을 가능하게 하기 위해서 電氣絕緣은 필요 불가결한 요소이다.

여기에 대한 信賴性 여하는 확실한 동작원리의 유통을 보증하는 중요한 조건이라 할 수 있다. 즉 전기 절연 그 자체는 機器의 기능에 대해서 직접적인 능동적 역할은 하지 않는다 하더라도 機器의 성능을 저해하는 중요한 사명을 담당하고 있다. 이것이 전기절연의 특징이다. 電氣絕緣性能을 가지는 물질로서는 천연자원인 공기, 광유, 마이카, 유황 등 이외에 SF₆ 가스, 합성유, 유리, 合成高分子 등 비교적 가공도가 높은 것도 있으며 이들을 총칭하여 유전체 혹은 절연체라 부르고 있다. 이들 유전체물질의 응용은 단지 電氣絕

緣材料로써만이 아니라 이들이 동시에 가지고 있는 電氣分極을 이용하여 여러가지 能動素子로써도 이용하게 되었다. 예를 들면 BaTiO₃ 와 같이 壓電性을 표시하는 것은 빡넓 혹은 高電壓 발생소자로써, 그리고 自發分極의 反轉을 이용하여 記憶素子로써, 이용하는 등 여러가지 분야로 응용하려는 시도가 활발히 행하여져 있는 실정이다. 유전체의 기본적인 電氣性能은 일반적으로 電氣絕緣性能(電氣傳導 즉 저항율 ρ , 도전율 σ 電氣絕緣破壞, 절연파괴세기)과 誘電特性(전기분극, 유전율 ϵ' 유전손율 $\epsilon''=\epsilon' \tan\delta$)으로 요약된다. 유전특성에 관해서는 오래전부터 연구가 되어 Debye나 Fröhlich씨가 제시한 이론에 의하여 이해할 수 있으며 물질구조와의 관련도 비교적 잘 구명되어져 있다. 이에 반해서 전기 절연 성능에 관해서는 일부 단결정 및 기체등에 관한 것을 제외하고는 이해의 정도가 얕고 아직 불명한 점이 많다. 유전체 물성에 관한 연구는 종래 여러가지 관점에서 행하여져 왔다. 예를들면 기체의 절연파괴에 대해서는 절연파괴를 피하려고 하는 입장에서의 연구와 절연파괴후의 방전을 이용하려고 하는 입장에서의 연구로 분류되었다. 이들에 관해서는 비교적 많은 연구가 진행되었고 또한 여러가지 기능을 가진 각종의 放電管이 개발되어졌다. 그러나, 固體의 절연파괴에 관해서는 실용적인 절연재료의 절연파괴를 방지하려는 입장에서의 연구와 이온결정을 사용하여 高電界에서 電子의 성질에 관한 정보를 얻을 수 있는 것으로부터 절연파괴등 여러 物理現象을 해명하려고 하는 입장으로부터의 연구가 행하여 졌다고 볼 수 있다.

그런데 이들 고체의 절연파괴 현상에 대한 이해와 이론은 아직 잘되어 있지 않은 형편이다. 또한 액체에 대해서도 이것과 마찬가지라고 할 수 있다. 절연파괴의 현상은 유전체에서만 아니라 반도체에 있어서도 관

측되어며, 특히 최근 스위칭素子라든가 記憶素子의 개발에 따라 그 연구가 활발하다. 이들에 대한 연구는 절연파괴 현상을 동학적으로 적극 응용하려는 입장에서 그 연구가 평가되고 있다. 전기절연 성능을 가지는 기체, 액체 및 고체는 어느 것이나 電界作用下에서 그 방향으로 이동하는 전하밀도가 매우 적다는 것이 특징이라 할 수 있다. 전하 밀도가 적고 그리고 移動度도 적은 상태에서 電氣絕緣材料로써 유용하였던 물질이 어떤 원인에 의하여 그러한 상태가 파괴되어 絶緣性能을 잃어버리면 절연재료로써의 역할을 할 수 없게 된다. 실용상태에 있어서는 電氣的原因뿐만이 아니라 열적 및 화학적 등 여러 원인에 의하여 발생할 수가 있다.

고체 유전체중에 흐르는 전류는 인가전압에 따라서는 음則이 성립하는 저전계 영역과 非線形특성을 표시하는 고전계 영역으로 분류하였고 종래 物理學者에 의하여는 주로 高電界에 있어서 電荷의 수송과정에 주목하여 高速電子에 관한 여러가지 해석이 발표되었다. 이와같이 고전계 영역에서 電氣傳導特性은 절연파괴의 前驅現象으로써 절연파괴 기구의 해명에 유익한 정보를 주었다. 절연파괴의 기초과정에 관한 연구와 병행하여 電力機器, 電力케이블 및 電子部品등 電氣絕緣기술을 향상시켜 보려는 입장에서 실용상태와 근사한 조건에서 절연파괴 현상에 관한 연구도 종종 행하여져 왔다. 최근 275kv급의 플라스틱 電力케이블에서 35~40mm 정도의 절연 두께이면 절연이 가능하다는 보고가 발표되고 있다. 이러한 경우 평균 설계전자는 거의 40~45kv/cm이다. 이 값은 大氣壓 空氣의 절연파괴 강도(약 30kv/cm)의 경우보다 1.5배 정도 높을 뿐이다. 그런데 폴리에틸렌이 실온 부근에서 기본적인 절연 파괴 강도가 6Mv/cm이라고 하니 이것보다 약 20배나 적은 電界에 속한다. 이와같이 실용적인 상태에서 設界電界를 낮게 설정해야만 하는 원인은 유전체중에 존재하는 공격, 불순물 혹은 외부에서 침수하는 수분 등에 기인하는 局部破壞의 누적이라는 연구 결과가 제시되고 있다. 이들에 의한 破壞의 혼적은 보통 樹枝狀을 보이므로 treeing 파괴라 칭하고 있다. 트리밍파괴 현상은 그 發生, 진전에 관해서는 종종 실험이나 교찰로써 발표되어지고 있으나 명백한 이론이 확립되어 있지 않다.

이들 국부적 파괴의 원인을 분명히 하고 방지대책을 확립해야만 電力機器나 電力케이블 등을 小形化나 高電壓化를 가능하게 할 것이며 특히 合成高分子 物質을 적용시키는 범위를 확대할 수 있는 중요한 역할을 담당하리라고 볼 수 있다.

한편 최근 機器絕緣에 부과되는 제요구가 많아지고 특히 電界강도의 증대, 사용환경의 다양화, 장기수명의 보증 및 신뢰성 확립 등의 견지에서 볼때 고분자의 절연에 많은 문제점이 제기되어 있으며, 이를 해결하기 위하여 물성론적 입장에서의 구명이 요망되어져 있는 실정이라 하겠다. 이러한 취지에서 高分子 절연재료의 절연파괴를 고찰하기 위하여 역사적 배경으로부터 절연파괴기구에 대하여 간단히 기술하고자 한다.

2. 절연파괴 이론의 역사적 변천

절연파괴 현상구명에 대한 역사는 오래되었고, 쥐율 열에 기인하는 고체의 온도 상승이 고체의 절연파괴를 유발시킨다는 것이 1930년 이전에 발표되었다.

즉 絶緣破壊理論이 이미 제시된 것이다. 그후 로고위스키는 음극선 오실로 스코프에 의하여 마이카의 절연파괴를 관측하였고 파괴의 시간은 10^{-7} sec 이하인 대단히 짧은 것임을 보고하였다. 이와같이 μs 이하의 파괴 시간은 지금까지 제창되어온 絶緣破壊論으로는 설명하기가 어렵고 보다 시간이 짧은 電子的過程이 주목을 끌게 되었다. 재료도 固體構造가 비교적 간단한 이온 결정인 알칼리 할라이드 단결정을 대상으로 하여 Hippel씨를 중심으로 실험적 및 이론적 연구가 행하여졌다. Hippel은 기체의 절연파괴 기구에서 추정되어온 사항인 충돌電離過程을 고체의 절연파괴 기구의 이론에 도입하였다. 그리고 電子가 격자진동으로부터 받은 散亂을 이겨서 여하히 가속될 것인가가 이론적 연구의 대상으로 되었으며 Hippel, callen 및 Fröhlich씨에 의하여 電子系와 格子系가 에너지 평형인 파괴를 주는 電界가 固體의 절연파괴 강도이라는 것을 고려하고 그 電界가 양자역학적 계산에 기초를 두고 구하였으며 실험치와도 비교 검토를 행하였다. 이들의 이론은 정량적으로 불충분하나 定性的으로는 실제의 절연파괴 현상과 잘 일치하였다. 지금까지 기술한 이론은 시료의 형상, 전극재질 등에 의존하지 않는 절연파괴 강도를 말하고 真性破壊論이라고도 말하고 있다.

1949년에 Seitz는 고체의 절연파괴에는 電子密度가 어느 양으로 增殖하는 것이 필요함을 지적하고, 電子사태 이론을 제시하였다. 이러한 理論에 의하여 절연파괴에서 특유한 성질인 파괴의 두께의 존성 및 파괴시간 등이 이론적으로도 설명할 수 있게 되었다. Kawamura씨는 마이카나 알칼리 할라이드의 절연파괴 특성을 상세히 조사하고 절연파괴의 두께의 존성이나 파괴의 시간늦음을 등을 해석하기 위하여 Seitz의 電子사

때 이론에 고찰을 추가 하였다.

다시 Kawamura는 마이카나 NaCl 등과는 달리, 두께의 존성이 적은 KCl에 대하여는 Fröhlich와 Paranjape씨가 제시한 이론 즉 電子密度가 높을 때에는 電子 상호간의 충돌은 고려해야 한다는 集合電子破壊理論의 생각이 타당하다는 것을 주장하였다. 그 후에도 연구가 더욱 진행함에 따라 음극 혹은 양극 부근에 위치한 固體內에 공간전하가 형성되는 것에 의하여 파괴치가 변화를 받는다.

소위 공간전하 효과가 크게 부상 되었다. 이러한 공간전하를 올바르게 평가하고 절연파괴 이론을 유도하는 것은 이론적으로 곤란한 점이 많으나 O'Dwyer는 電子계산기를 도입하여 여러가지 계산을 행하였다. 無定形 고체의 절연파괴에 대해서는 Fröhlich가 電子格子散亂 이외에 불순물 주위의 電子와 自由電子와의 상호작용을 중시하였다. 소위 電子熱破壊理論을 제시하였다. 그이는 우리의 절연파괴에 이러한 이론을 적용시키고 온도와 더불어 低下하는 고온영역의 절연파괴 특성을 설명하였다.

3. 高分子의 절연파괴 기구

(1) 절연파괴의 정의

기본적인 절연파괴의 세기를 周圍媒質 中에서 부분방전의 영향, 즉 매질효과를 받지 않는 상태에서 導電路가 고체내에 형성될 때의 電界를 절연파괴의 세기라고 정의하고 있다. 측정치가 매질효과를 받고 있는지 아닌지를 염밀하게 판정하는 것은 결코 쉽지 않다. 기본적인 절연파괴의 세기는 실용적으로 시험을 할 때에 부분방전에 의하여 고체 유전체의 수명을 조사하는 경우와 같이 부분방전이 발생하고 있는 것을 쉽게 확인할 수 있는 상태에서의 破壊電界와는 구별하여 쓰는 경우가 많다. 고체 유전체의 절연파괴에는 도전율 혹은 전류에는 관계없고 電界에 의한 막스웰 응력과 기계적 강도로써 결정하는 電氣機械파괴도 있으나 여기서는 주로 고체중에 흐르는 전류가 지배하는 절연파괴에 대하여 기술한다. 유전체중을 흐르는 電流의 크기가 어느정도 되었을 때 절연파괴라고 정의할 것인가 중요한 문제로 된다. 이러한 문제에 대하여 전류의 크기가 무한대로 된 상태를 절연파괴라고 하는 것은 실질적이 아니다. 실제로 가까운 파괴조건으로써 다음 두 가지 경우를 생각하는 것이 사정이 좋을 것 같다.

일반적으로 유전체의 파괴전압은 고체의 것이 가장 높아서 고체 > 액체 > 기체의 순이라 볼 수 있다. 따라서 고체의 절연파괴가 일어나는 電界에서는 액체의 경

우에서는 절연을 유지할 수가 없어서 매우 큰 전류가 흐르게 된다. 그래서 고체가 전원에서 얻는 에너지가 고체, 액체 혹은 기체로 轉移시키는 에너지에 도달하는 조건을 파괴의 조건이라고 생각하여 고체구조를 파괴시키는데 요하는 에너지=전원에서 고체에 주입되는 에너지에 의하여 결정되는 電界가 절연파괴의 세기라고 생각할 수 있다.

(2) 절연파괴 이론

이미 많이 발표된 이론들을 어떠한 입장에서 정리할 것인가에 의하여 분류하는 방식이 여러가지 있다. 고체파괴는 일반적으로 分子구조의 파괴를 수반하여 판측되며, 궁극적으로는 도체로 移行함에 의하여 알아질 수 있는 것이다. 이때 電界증가에 의한 불연속 혹은 이에 가까운 형상으로 電流가 급증되고 만다. 따라서 파괴이론의 組立은 電流급증에 대응하는 電荷의 종류와 증배방식을 구하고 여기에 파괴가 일어나는 조건을 조합하여 파괴전계를 이끌어 낸다. 그리고 이에 앞서 電荷의 에너지 평형에 있어서 주된 역할을 하는 것을 대상으로하여 電子的 파괴과정, (眞性파괴, 電子砂汰파괴 및 電界放出파괴) 格子素가 지배하는 純熟破壊과정(定常열파괴, 衝擊열파괴) 및 기계력이 개입하는 기계적 파괴과정(電氣一기계적 파괴) 등으로 대별할 수 있다.

그리고 국부가열에 의한 온도상승 공간전하 및 기계력 등에 의한 절연파괴에서 電流증배 기구와 이에 대한 正歸還기구의 유무 및 그들 종류로 부터도 분류할 수 있다. 실제로 高分子에 전계를 인가할 때 일어나는 절연파괴의 형식은 위에 기재한 각종 이론에서 상정될 수 있는 파괴값 보다 아주 낮은 값으로 지배된다. 이때 電界의 인가방법 즉 직류전압인가 지속시간이 짧은 전압인가에 따라 많은 영향을 받게 된다. 그리고 高分子의 절연파괴를 넓은 온도 범위에서 조사하여 보면 절연파괴 강도(B_B)의 온도(T) 변화에 대하여 $\partial E_B / \partial T \geq 0$ 인 특성을 가진 低溫영역과 $\partial E_B / \partial T < 0$ 인 특성을 가진 高溫영역으로 나누어 진다. 일반적으로 고분자의 E_B 는 저온쪽에서 높고 온도상승과 더불어 저하된다. 더욱 高溫으로 되어 軟化상태로 되면 급격히 저하되고 만다(化學 구조와의 관계로 간주된다). 넓은 온도영역에서 절연파괴의 온도의존성의 보기를 그림 1과 2에 표시한다. $\partial E_B / \partial T \geq 0$ 인 특성을 가진 低溫 영역에서는 세종류의 이론이 있다.

電界放出 電流가 유효하게 기대 되려면 벤드폭이 출고 두께가 얇은 경우이며, 有機모노마 기체중 그로우放電 등으로 成長시킨 高分子薄膜에서 관측된다. 다른 것은 傳導電子의 에너지 평형을 문제로 하고 있다. 純

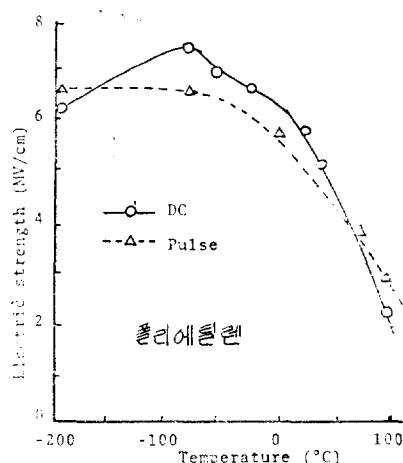


그림 1. 절연파괴강도의 온도의존성

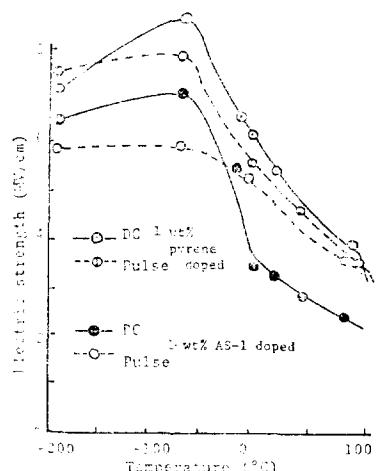


그림 2. 절연파괴강도의 온도의존성(불순물 첨가)

熱파괴는 주율열에 의한 格子系의 온도상승과 热放散과의 平衡을 논한 것이며 파괴기구에 비열과 열저항의 품으로 결정되는 時定數가 관계하므로 파괴의 늦음이 크다(1~10초이상)

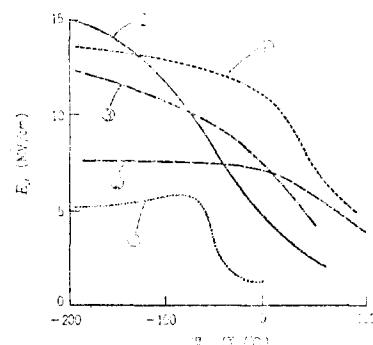
열 평형식은

$$C_v \frac{dT}{dt} - \text{div} (k \text{ grad } T) = \sigma E^2$$

여기서 C_v 를 비열, k 를 열전도율, σ 는 도전율이다. 잊식에서 1항이 무시 되도록 천천히 정상상태를 유지하면서 전계를 상승시키면 定常熱破壞로 된다. 그리고 급속히 전계를 인가하면 제 2 항의 열방산항이 무시되어 제 1 항이 σE^2 로 加熱이 일어나며 이것이 특정한 온도 T_m (파괴온도)에 도달하면 파괴가 일어난다. 이

것을 충격열 파괴라 한다. 이들의 파괴형식은 비교적 도전율이 높고 특히 이들의 電界 및 溫度依存性이 큰 고분자에 대한 절연파괴의 온도특성의 보기는 그림 3과 같다. 고분자 재료의 분자량 변화에 대한 절연파괴의 세기를 알기 위하여 폴리에틸렌을 시료로 택하고 분자량이 각각 다른 것을 실온에서 E_B 의 변화를 측정한 결과를 그림 4에 나타내었다.

여기서 알 수 있듯이 분자량 증가와 더불어 E_B 가 상승하는 것이 명백하다. 鎮狀高分子의 분자간이架橋되면 일반적으로 E_B 는 상승한다. 특히 융점이 상승함에 따라 高溫側에서 E_B 가 급격히 저하하는 특성을 개선시킨다. 이것은 융점 근처에서 可靠性 향상을 기인한 電氣一機械的 파괴를 시사한다. 이에 대한 한보기로써 폴리에틸렌에 대한 放射線 照射效果를 그림 5에 나타



- (1) 폴리이소포티렌
- (2) 폴리스티렌
- (3) 폴리비닐 그로이드아세테트
- (4) 폴리메틸 메타그리페트
- (5) 폴리비닐알콜

그림 3. 각종고분자의 절연파괴-온도 특성

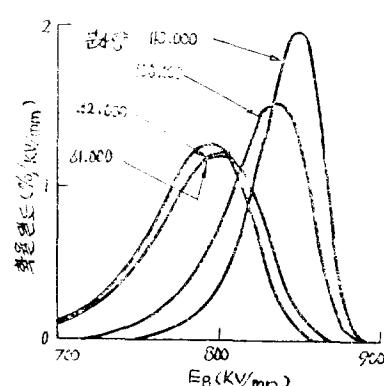


그림 4. 폴리에틸렌의 절연파괴 강도와 분자량

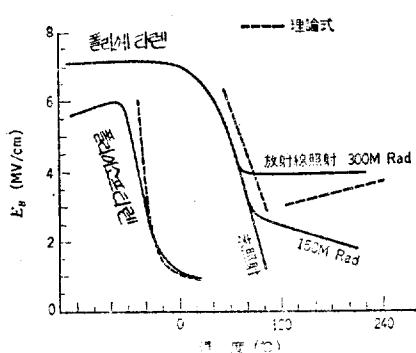


그림 5. 고분자의 電氣一機械的 파괴

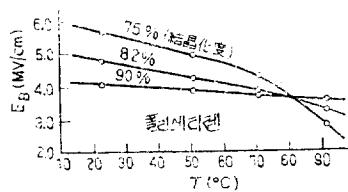


그림 6. 결정화도의 효과

내었다. 그리고 結晶性高分子는 결정영역과 무정형영역이 혼재하고 결정영역의 구조와 그 형태는 E_B 에 영향을 미친다. 폴리에틸렌의 結晶化度가 변화함에 따라 E_B 에 주는 영향을 그림 6에 나타내었다.

그리고 高分子는 固體結晶에 비하여 構造不整(원자공공, 격자간원자, 불순물원자 및 粒界)이 비교적 많고 자유체적(free volume)의 존재와 목적에 대응하여 첨가제의 혼입 및 내부 否形 등 수다하게 구조부정이 훨씬 더 많은 요인을 내포하고 있으며 이것이 高分子物性의 한 가지 특징으로 되어 있다. 고분자의 절연파괴에 미치는 이들의 효과는 온도영역 및 인가전압파형 등에서 차이가 있으며 또한 이들의 요인이 다른 요인에 의하여 부수적으로 변화하고 복잡하게 된다. 이의 한 보기로 첨가제는 일종의 불순물로 생각할 수 있고 첨가제의 성질과 혼입 상태는 E_B 에 커다란 영향을 미친다. 그림 7에 첨가제의 효과를 나타내었다.

4. 결 론

고체절연파괴현상에는 電極구성등의 실험조건에 의

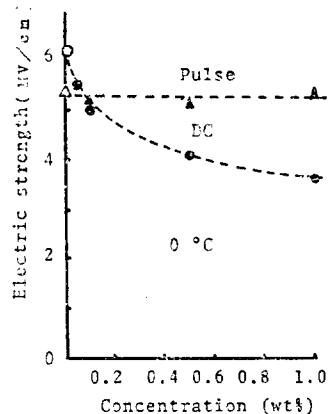


그림 7. 첨가제의 효과

하여 배질효과나 여러가지 2次的效果가 개입하여 유전체가 가지고 있었던 본질적인 파괴현상이 실지로 크게 변화함을 인식해야 할 것이다. 종래 이온결정에 대하여 물성론적 해석이 이루어졌으나, 이들에 비하여 복잡한 구조를 가진 高分子에 대해서는 고분자가 특별하게 지닌 특징이라고 볼 수 있는 고체구조(결정성, 첨가제, 내부왜형), 화학구조(극성기, 분자량, 분자형상, 가교) 및 분자운동이 절연파괴현상에 많은 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 그러기에 高分子의 절연파괴는 電氣物性面에서 또한 電氣工學기술상으로도 흥미있는 많은 요소를 내포하고 있으며 앞으로도 폭넓은 분야에서 연구자들의 관심을 모울 수 있는 학문이라 하겠다.

고분자의 절연파괴를 상세히 구명하기 위해서는 고분자가 본질적으로 가지고 있는 즉 분자구조라든지 고체구성에 직접적으로 기여되는 절연파괴성능을 검토하기 위한 短時間絕緣破壊현상과 실지 사용하고 있는 조건과 흡사한 실용적인 상태 혹은 비교적 두터운 고분자결연계에 관측될 수 있는 현상 즉 장시간에 걸쳐 시간의 경과와 더불어 현저히 절연파괴치가 저하하는 長時間絕緣破壊현상 등으로 구분하여 고찰해야 할 것이나, 本稿에서는 이들에 대하여 그 개요만을 기술하였기에 부족함이 많은 줄 사료한다.