

유기물이 첨가된 저밀도 폴리에틸렌에서 예비과전에 따른 트리잉 열화
The Treeing Deterioration with Prestressed D.C Voltage in Low
Density Polyethylen Mixed with Organic Compounds

채 홍 인* 양 계 준** 임 기 조*
Hong-In Chae Kea-Joon Yang Kee-Joe Lim

ABSTRACT

In this paper, we have investigated the effect of organic additives and prestressed D.C. voltage on the impulse tree initiation in low density polyethylene. The five kinds of organic compounds was selected for the purpose of inhibiting tree initiation and 10 wt % of each additive was mixed in low density polyethylene. The positive or negative impulse voltage was applied after prestressed D.C. voltage was applied in order to investigate the effect of the space charge influenced on tree initiation.

The lengths of tree initiation in case of being same polarity between prestressed D.C. voltage and impulse voltage were longer than those in case of being different polarity between prestressed D.C. voltage and impulse voltage.

When the polarity prestressed D.C. voltage was the different plarity of impulse voltage, the length of tree initiation increased with increasing the prestressed D.C. voltage and decreasing the rest time.

Among the organic additives used in this paper, the m-cresol can be shown to be the most effective inhibitor to tree initiation.

*正會員 : 충북대학교 전기공학과

**正會員 : 충주공업전문대 전자과

I. 서론

전력 기술에서의 초고압화, 전자 기술에서의 소형·박막화와 더불어 전력케이블 및 전기 기기의 안전성 및 신뢰성을 위해 절연에 대한 중요성이 점점 강조되고 있다.

또한 운용 중에 실제로 일어나는 절연파괴는 진성파괴보다는 각종 열화의 점진적인 진행에 의한 파괴가 대부분인 것으로 알려져 있으며, 그 중에서도 트리잉 열화에 의한 파괴는 비교적 두꺼운 고체 절연체인 경우 절연사고의 주된 원인이 되고 있음은 여러가지 절연사고 통계에서 알 수 있다.¹⁾

트리잉 현상은 1951년 Mason의 인공 보이드를 가진 폴리에틸렌의 코로나 열화실험에서 관측된 이래, 이 현상에 대한 발생 원인 및 진전 과정에 많은 연구가 행해졌다. 트리는 직류, 교류, 임펄스 전압 또는 전자선 조사에 의해서도 발생이 가능한 것으로 알려져 있으며, 생성 원인에 따라 물, 화학, 전기트리로 구분하고 있다. 그 중에서도 전기트리는 재료 내의 국부고전계의 형성으로 재료의 분해 및 기화로 인한 樹枝狀의 파괴로가 형성되는 현상을 지칭하는 것으로, 機構가 복잡하여 연구에 많은 어려움이 따른다.

트리 발생에 관여하는 요인은 여러 가지가 있으며, 그 중에서도 공간전하 문제는 직류 및 임펄스 전압의 인가 시 매우 중요한 인자로 지적되고 있다. Yamaguchi는 PMMA electret에서의 트리 성장에 대한 연구²⁾에서 트리 발생 전압은 electret의 형성 전압과 인가 전압 파형에 크게 의존하고 있으며, 이것을 전극 부근의 동극성 전하의 축적모델로 설명하고 있다.

한편, 최근에는 주로 트리 억제 방안에 관한 연구가 행해지고 있는데, 케이블의 기하학적 형태의 개선이나 무기첨가제 등에 의한 물리적인 방법과 일종의 전압 안정제로 유기첨가제를 혼입하는 화학적인 방법이 있으나, 첨가제의 종류나 환경 조건에 따라 트리의 양상이 달라지므로, 그

이론적 근거도 상이할 것으로 사료되며, 이미 제시된 이론도 현상을 충분히 설명하기에는 미흡한 점이 많다.

본 논문에서는 예비 과전 직류 전압을 인가한 후, 正 또는 負극성의 임펄스 전압을 인가하여, 공간전하의 분포상태가 트리잉 열화에 미치는 효과를 관측하였으며, 또한 화학적인 방법으로 트리 발생을 억제시키려는 목적에서 저밀도 폴리에틸렌에 유기화합물 5종을 각각 중량비 10%씩 첨가하여 이들 첨가제에 따른 트리 발생을 관측하여, 첨가제 및 공간전하 따른 트리 발생기구를 검토하였다.

II. 실험

1. 시편 제작

시편으로는 밀도 0.92 g/cm^3 인 한양화학제 저밀도 폴리에틸렌 입자형 원료에 표1의 유기화합물을 각각 10wt%씩을 첨가하여, 120°C에서 3분간 가열한 후, 가압 성형하여 그림1 (A)와 같은 형태를 얻은 다음, 그림1 (B)와 같이 박막 두 장 사이에 전극을 배치하고, 다시 120°C에서 가열 가압하여 그림1 (C)와 같이 $30 \times 20 \times 1.5 \text{ mm}$ 의 최종형태를 제작하였다.



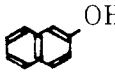


전극배치는 針對平板 구조로 극간거리를 2.68mm로 하였다. 針電極으로는 목면침 1호를 針端曲率半徑 $3 \mu\text{m}$ 로 연마하여 사용하였고, 對電極으로는 $0.18 \text{ mm } \phi$ 의 동선을 사용하였다.

이와같이 제작된 시편들은 광학현미경 400배에서 보이드의 유무를 확인한 후 보이드가 없는 것만 선별하여 실험에 사용하였다.

2. 실험 방법

예비과전 전압이 트리 발생에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 그림2 (A)와 같은 회로로서 그림2 (B)에 나타난 파형과 같은 예비과전 직류전

Table 1 The chemical and physical properties of additives

Additives	구조	분자식	용점 (°C)	비점 (°C)	제조회사	순도 (%)	Dipolemoment (debye)
Aniline		$C_6H_5NH_2$ 93.13	-6.3	183	Kisida Chemical Co.	99	1.53
Benzene		C_6H_6 78.11	5.4	80.5	Junsei Chemical Co.	99.5	0
β -Naphthol		$\beta-C_{10}H_7OH$ 144.17	122	296	Hayashi Pure Chemical Co.	C.P.	1.6
m-Cresol		$C_6H_4OHCH_3$ 108.14	11.9	202.7	Shimakyus Pure Chemical Co.	99	1.71
Naphthalene		$C_{10}H_8$ 128.17	81	217	Hayashi Pure Chemical Co.	99	0

압(prestressed DC voltage) V_D 와 임펄스 전압 V_i 를 순서에 따라 인가하였는데, 예비과전 전압의 크기는 시편의 절연과파괴를 고려하여 침 침단의 전계가 0, 2.5, 4 MV/cm 되도록 선정하여 각각을 15분씩 인가한 다음, 일정한 비과전시간으로서 각각 10초, 30분 또는 60분이 경과한 후, -99.6kV(1.2×50 μsec)의 임펄스 전압을 인가하였

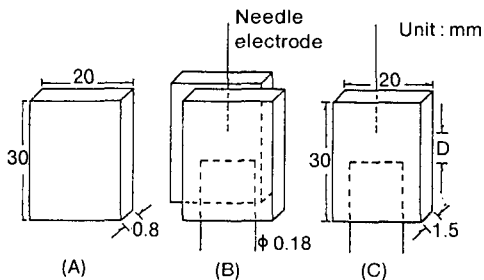
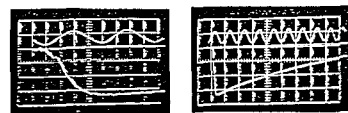
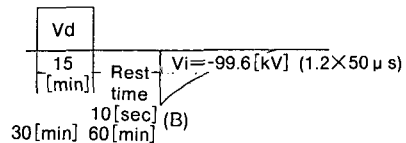
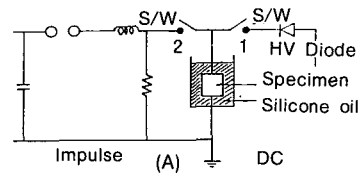


Fig.1 Molded sample processing



Rising time(V; 33kV/div, H; 0.5 μs/div) Falling time (V; 33kV/div, H; 10 μs/div)

Fig.2 The experimental scheme for pre-stress test
(A) Measuring circuit,
(B) time schedule of voltage application,
(C) impulse voltage waveform

을 때 발생하는 트리를 관측하였다. 또한 예비과전 직류전압의 극성효과를 알아보기 위하여 임펄스 전압과 同극성 또는 異극성의 경우를 각각 별도로 관측하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 3은 예비과전 직류전계(침침단)를 0, ± 2.5, ±4.0 MV/cm 되도록 직류전압 ±V_d를 인가한 후, 1회의 임펄스전압(V_i:99.6kV, 1.2×50 μsec) 인가에서 발생된 트리길이의 평균치를 첨가제별로 도시한 것이며, (A)는 비과전시간이 10초인 경우이고, (B)는 60분일 때의 특성이다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 예비과전 직류전압과 임펄스전압과의 극성관계가 異極일

때가 同極일 때보다 트리발생 길이는 더 길며, 또 이극일 때 예비과전 직류전압의 값이 클수록, 비과전시간이 짧을수록 트리의 길이는 더 커지고 있다.

첨가제별로 이러한 경향을 비교하기 위하여 그림3(A)의 결과를 직류(V_d) 및 임펄스전압(V_i)을 걸었을 때의 트리의 길이(L_{vd+vi})를 V_i만을 걸었을 때의 길이(L_{vi})로 규격화하여 그림4에 표시하였다.

이 결과로부터 예비과전 전압에 따른 트리발생의 극성효과는 m-cresol이 가장 크고, 다음으로 β-naphthol, aniline이며 naphthalene, benzene의 경우는 순수한 저밀도 폴리에틸렌과 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

일반적으로 고체 절연재료의 절연성능은 고체

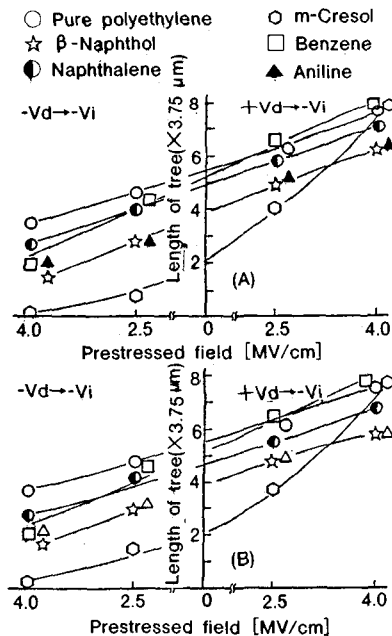


Fig.3 Prestressed field vs. length of tree
(A) rest time 10sec.,
(B) rest time 60min.

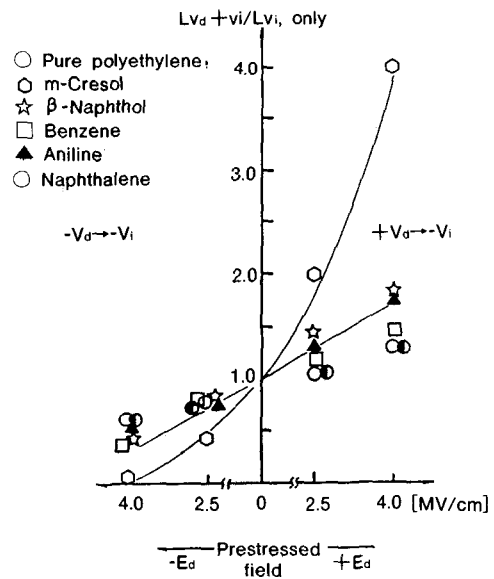


Fig.4 Prestressed field vs. L_{vd+vi}/L_{vi} (rest time; 10sec.)

중에 형성된 공간전하와 밀접한 관련이 있다는 것은 주지의 사실이며, 특히 불평등전계 하에서 이의 영향은 더욱 현저하다.³⁻¹¹

그림4에 표시된 결과에서 트리발생에 미치는 예비과전 전압의 극성이 미치는 효과는 예비과전 시 침전극 침단 근처에 동극성의 전하(homo charge)가 형성된다고 가정하면 쉽게 이해될 수 있다. 지금 침대평판 전극배치에서 인가전계와 공간전하에 의한 전계는 개략적으로 그림5에서와 같은 분포로 표시할 수 있다.

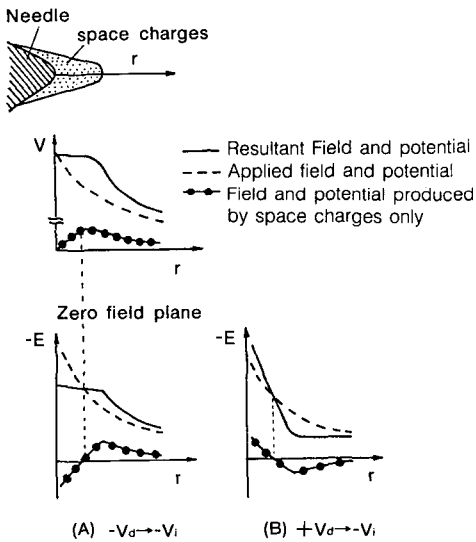


Fig.5 Potential and field strength distribution

공간전하에 의한 Poisson의 전계와 임펄스 전압에 의한 인가전계는 동극성의 경우 그림5 (A)에서와 같이 침침단과 零電界面(zero field plane)에서는 서로 감해져 합성전계는 인가전계보다 저하되며, 이극성의 경우는 그림5 (B)에서와 같이 더 강화된다. 따라서 동극성의 경우는 트리발생 길이가 짧고, 이극성의 경우는 길어지는 것으로 생각된다. 한편, 첨가제의 종류나 비과전시간의

長短, 예비과전 전계의 크기에 따라 나타난 극성 효과의 차이는 Poisson 전계분포의 차이, 즉 공간전하 분포상태에 따른 것으로 생각된다.

일반적으로 공간전하에 대한 현상은 대단히 복잡하지만 그 형성에 기여할 가능성이 있는 것은 재료내의 쌍극자, 可動이온 및 전극에서 주입된 전자 또는 정공 등을 고려할 수 있는데, Nakamura⁹⁾, Hori¹⁰⁾, Shimizu¹¹⁾의 지적에서 처럼 쌍극자의 완화시간, 이온의 이동도 등을 고려할 때 bulk내의 전하에 의한 기여는 대단히 적을 것이므로 이는 무시하고, 공간전하 형성은 주로 주입 전자만에 의한다는 가정하에 검토를 진행하고자 한다. 본 실험의 전극배치에서 예비과전 시 침침단 전계 ±2.5 및 ±4.0 MV/cm는 침침단을 회전 포물면과 근사하다고 보고 Mason의 식에 따라 산정한 값으로서 이전계치는 상온에서 폴리에틸렌의 전하 주입 한계치인⁸⁾ +0.3 MV/cm나 또는 -0.025 MV/cm보다 훨씬 큰 값으로 전자주입을 충분하게 하는 값이다. 따라서 전자는 전극에서 전계방출 또는 Schottky 방출에 의해 폴리에틸렌에 주입되어 주행 중에 일부는 포획되거나 재결합되고 나머지는 주행을 계속하다가 극성반전 시에는 전극으로 되돌아가게 될 것이다.

일반적으로 트랩은 구조적 결함부 등에 의한 물리적인 트랩과 전자친화도 등에 의한 화학적인 트랩으로 나누어지는데 첨가제에 따른 공간전하에 의한 극성 효과에 차이는 친화도가 큰 기를 가진 첨가제일수록 상대적으로 전도대로 부터 깊은 화학적 트랩중심을 형성하므로 m-cresol, β-naphthol의 -OH, aniline의 -NH₂(전자친화도: -OH:1.83eV, -NH₂:1.12eV, -CH₃:1.08eV)는 공간전하 형성에 유효한 트랩 중심이 되고, 이들이 첨가된 폴리에틸렌에서는 트랩 전하에 의한 강력한 Poisson전계 때문에 여기에 상응한 극성 효과를 보일 것이며, 그 효과의 크기는 전자친화도의 대소에 따라 다를 것이다. 이와같은 견지에서 무극성인 benzene이 첨가된 경우는 순수한 폴리에틸렌과 비슷한 경향을 보이는 이유도 스스로 이

해될 수 있다.

같은 OH기를 갖는 m-cresol과 β -naphthol 첨가 시편에서 나타난 차이는 첨가 mol수의 다소에 의한 것으로 이해된다.

이상에서 전개한 검토 방법은 이미 Ieda씨가 화학적으로 가교한 폴리에틸렌에서의 열처리가 트리 현상의 연구에 미치는 효과에 대한 연구 보고⁹⁾에서 지적한 바와 같이 카보닐기를 갖는 acetophenone이 공간전하 형성에 중요한 역할을 한다는 결론과도 방법론에 있어 맥락을 같이 한다.

다음 비과전시간의 長短에 따라 나타나는 극성 효과의 차이는 확산에 따른 공간전하의 시간적 감소 효과로 설명할 수 있으며 침전극이 정극성인 경우의 공간 전하 형성은 벌크 내의 전자가 충돌전리되면서 전극으로 흡수되어 버리고 남은 양이온이나 전극에서 주입된 정공에 의한 것으로 사료된다.

M. 결 론

트리잉 열화를 억제시키기 위한 방안으로 저밀도 폴리에틸렌에 5종의 유기화합물을 각각 중량비 10%씩 첨가하여, 이들 첨가제별 예비과전 직류전압에 따른 임펄스트리의 발생을 관측한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 예비과전 직류전압과 임펄스 전압과의 극성관계가 異極일 때가 同極일때 보다 트리발생 길이는 더 길게 나타났다.
- 2) 예비과전 직류전압과 임펄스 전압과의 극성관계가 이극일 때 예비과전 직류전압의 값이 클수록, 비과전시간이 짧을수록 트리의 길이는 더 커지고 있다.
- 3) 유기화합물 첨가에 따른 트리 발생의 억제 효과는 m-cresol이 가장 크고, 다음으로 β -naph-

thol, aniline이며, naphthalene, benzene의 경우는 순수한 저밀도 폴리에틸렌과 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) Donald A. Seanor, "Electrical properties of polymers" Academic press, 1982
- 2) S. Yamaguchi, et al, "The Consideration of Tree Characteristics in PMMA Electret", 明治大學工學研究報告, No. 29, 1974
- 3) M. Ieda et al; "Treeing breakdown associated with space charge formation in PE", IEEE, Trans, on EI, Vol. EI-12, No. 1, 1977
- 4) J. J. O'Dwyer, "The role of space charge in the theory of solid-dielectric breakdown," 1983 IEEE Conference on electrical insulation and dielectric phenomena, Conference Record 83CH1902-6 pp.1-13
- 5) S. Nakamura et al; "On the mechanism of tree initiation," IEEE, Trans. on EI, Vol. EI-12, No. 1, 1977
- 6) K. Horii et al, "Treeing of polyethylene at 77K," IEEE, Trans. on EI, Vol. EI-12, No. 1, 1977
- 7) N. Shimizu et al, "Space charge effect on local electric breakdown of polyethylene at 77K," J. appl. Phys., Vol. 48, 1977
- 8) Y. Toriyama et al, "The Effect of Polar Groups on Charge Injection Phenomena of Polyethylene Film", IEEJ Trans. A, Vol. 95, No. 3, 1975
- 9) M. Ieda et al, "DC Treeing breakdown of crosslinking agent on space charge formation," IEEJ. Trans. A, Vol. 103, No. 8, 1983