

전력 케이블용 폴리에틸렌의 열처리 효과 (I)

洪 眞 雄^o 鈴 置 保 雄^{*} 水 谷 照 吉^{*}
光云大學校 工大 電氣工學科 名古屋大學 工學部 電氣學科^{*}

Effects of Heat Treatment on Polyethylene Film for Power Cable Insulation (I)

Jin Woong HONG^o Yasuo SUZUKI^{*} Teruyoshi MIZUTANI^{*}
KWANGWOON UNIVERSITY Dept. of Electrical Engineering
NAGOYA UNIVERSITY Dept. of Electrical Engineering^{*}

ABSTRACT

Morphology of low density polyethylene(LDPE) such as the degree of crystallinity changes with thermal history etc.

In order to clarify the effects of morphological changes on electrical breakdown, we studied direct current and impulse breakdown phenomena of LDPE films heat-treated at 100 [^o C] for 1 [H] in silicone oil and subsequently cooling to various ways.

The degree of crystallinity was estimated by the infra red absorption and X-ray diffraction measurements for the specimens of slowly cooled, cooled in water, original, and cooled in liquid nitrogen gas.

As the result, we obtained that the first, second, third, and fourth was slowly cooled of 70.23[%], cooled in water of 61.6[%], original specimen of 56.75[%], and cooled in liquid nitrogen gas of 34.7[%] respectively. The crystalline size and distribution of specimens were researched by Differential scanning calorimeter measurements.

1. 서 론

구조가 단순한 폴리에틸렌은 가공성과 연신특성이 우수하고, 전기절연 및 유전특성도 우수하여 현재 초고압케이블용 절연 재료로 많이 사용되고 있다.

그러나 절연재료는 오랜 가압시간으로 인하여 절연재료의 노화 등으로 사용초기의 전기적 절연특성 등 제품성은 사용 기간의 경과에 따라 크게 저하한다.

현재 케이블의 사용온도범위는 실온이상 90 [^o C]범위에서 사용되고 있는데, 케이블을 이 온도에서 계속 사용하면 고체 구조가 변화하기 때문에, 이것이 전기적특성에 미치는 관계를 연구하는 것은 매우 중요한 것으로 사료된다.

따라서 본 실험에서는 전력 케이블용 절연재료 사용중 여러가지 원인으로 고체구조의 변화가 전기절연파괴기구에 어떤 영향을 미치는가 조사하기 위하여, 열처리한 후 냉각조건으로 결정도와 결정립의 분포를 변화시켜 제작한 시료 저밀도폴리에틸렌필름의 물성연구는 적외선 흡수와 X선 회절

실험 및 시차주사 열량측정실험을 이용하여 분석하였다.

그리고 morphology 변화에 대한 절연파괴특성은 온도 30, 50, 및 90 [^o C]에서 직류절연파괴와 임펄스 절연파괴특성의 실험결과를 보고한다.

II. 실험방법 및 사용시료

II-1. 실험방법

실험에 이용한 전압은 선형으로 승압되는 ramp 직류전압과 임펄스 전압을 사용하였고, 측정은 16회이상 했으며, 평균값과 표준편차를 절연파괴 강도로 이용했다.

직류전압원은 전동기를 사용 임력전압 상승률 $dV / dt = 500[V]$ 의 ramp 전압을 시료에 인가했으며, 파괴전압의 측정에는 편 기록계를 이용하였다.

그리고 임펄스 전압원은 전압상승률 약 2.6[GV/sec]이고, 파두부에서 시료의 절연파괴실험을 했으며, 절연파괴에 이르는 시간은 수 μsec 정도 이었다.

측정용 시료는 상부 5 [mm ϕ], 하부 20 [mm ϕ]의 전극을 Au로 저항이 100[Ω]이하되게 진공증착 하여 전압을 인가하였다.

II-2. 사용시료

시료는 두께 30[μm]의 LDPE(三菱油化 LK-30)필름으로 제작시 외부의 영향을 최소화 하고, 온도의 분포를 일정하게 하기위해 실리콘유(전도 100cSt 信越化學 KF 965) 내에서 행하였다.

한편 온도설정은 디지털 프로그램 조절계(MODEL KP-31 CHINO Co.)를 이용, 온도 100[^o C]에서 1시간 열처리한 후, 공기중에서 서서히 냉각한 서냉시료(S.C), 물로서 냉각한 수냉시료(W.C) 및 액체질소에서 급냉한 급냉시료(LN₂)을 각각 제작하였다.

그리고 제작된 시료의 결정성 평가는 XRD와 IR 측정법을 이용했으며, 그림 1, 2와 같다.

또한 결정립의 크기와 분포는 시차 주사 열량(이하 DSC라 칭함) 측정법으로 조사 하였다.

III. 실험 결과 및 검토

III-1. 시료의 물성

시료의 결정화도는 XRD(RIGAKU DENKI Co. LTD., RAD-11C) 및 IR(JAPAN Spectroscopic Co. LTD., IR-700)로부터 구했다. LDPE의 XRD도중 $2\theta = 19.5[^\circ]$ 에서 비정질의 피크가 나타나

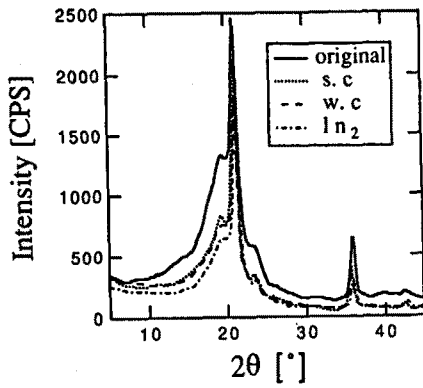


Fig.1 X-ray diffraction

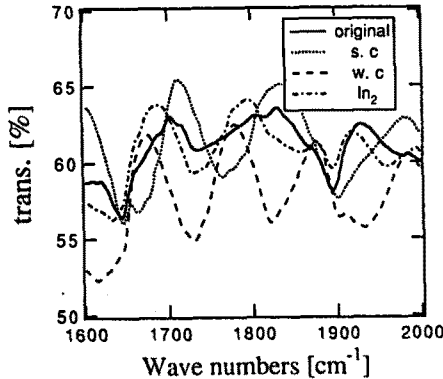


Fig.2 Infra-red absorption

고, $2\theta=21.4[^\circ]$ 에서 결정(110)의 피크와 $2\theta=23.6[^\circ]$ 에서 결정(200)의 피크가 나타나는데, 이들은 중복되어 나타나며, 또한 $2\theta=36[^\circ]$ 에서는 결정(020)의 기여에 의한 피크가 나타난다.

특히 원시료의 경우는 비정질의 면적이 크게 나타나는 반면, 얼처리된 시료에서는 (200)결정의 피크가 증가하며, (020)결정의 피크는 얼처리의 가혹도의 증가에 따라 줄어들음을 확인할 수 있다.

한편 결정화도를 계산시 background는 $2\theta = 10$ 와 $27[^\circ]$ 에서 각각의 피크면적을 scanner를 사용 구한크기를 식(1)에 대입하여 결정화도 X_c [%]를 구하였다.

$$X_c [\%] = I_c / (I_a + I_c) \quad (1)$$

LDPE의 IR 특성도중 파수 $1901[\text{cm}^{-1}]$ 에서 결정성 밴드 (base line, $1910-1890[\text{cm}^{-1}]$)와 $1303[\text{cm}^{-1}]$ 에서 비정질 밴드 (base line, $1370-1290[\text{cm}^{-1}]$)의 피크가 나타나는데, 이들중 결정성 밴드의 흡광도를 측정하여 식(2)로부터 결정화도 X_c [%]를 구하였다.

$$X_c [\%] = 18.9 A_{1901} / d \quad (2)$$

이상의 실험방법으로 구한 결정화도의 크기를 정리하면 표1과 같다.

Table 1. The degree of crystallinity

시 료	서 냉	수 냉	미처리	급 냉
결정화도[%]	70.23	61.6	56.75	34.7

또한 結晶粒의 크기와 분산은 DSC(DAINI SEIKOHA SSC/560 Thermal Programmer)를 이용 하였는데, DSC의 흡수피크는 결정 라멜라가 온도 상승에 따라 크기가 작은 것부터 용해되어 나타나는 것으로 정리하면 표2와 같다.

Table 2. Absorption peak of DSC

NO	시료	Peak 數	Peak 온도 [$^\circ\text{C}$]
①	미처리	1	106.5
②	서 냉	3	110.5, 108, 100
③	수 냉	2	110, 102
④	급 냉	3	109, 103, 98

III-2. 절연파괴의 온도의존성

LDPE의 온도 영역구분시 연구자들 마다 조금씩은 다르나 일반적으로 실온이상 약 $70[^\circ\text{C}]$ 까지를 저온영역으로 보고하고 있다.

또한 폴리에틸렌에서 결정 용해온도보다 높으면 유동성을 갖게되는데, 이같은 온도영역을 고온영역이라 하며, 보통 $90[^\circ\text{C}]$ 이상의 온도영역을 칭한다.

그러나 폴리에틸렌의 절연파괴 연구에서는 온도영역의 구분을 절연파괴강도(F_b)와 온도의존성에서 F_b 가 온도에 의존하지 않는 저온영역과 온도의 상승에 따라 감소하는 고온영역으로 구분하고 있다.

따라서 본연구에서는 측정온도 $30, 50[^\circ\text{C}]$ 를 저온영역 그리고 $90[^\circ\text{C}]$ 를 고온영역이라 칭하였다.

1) 직류 절연파괴의 온도의존성

그림3은 직류 절연 파괴특성의 온도의존성으로 저온영역($30, 50[^\circ\text{C}]$)에서는 파괴전압이 거의 일정함을 알수있다.

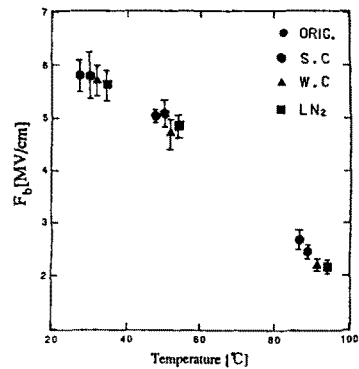


Fig.3 The temperature dependence of DC breakdown strength

그러나 고온영역($90[^\circ\text{C}]$)에서 파괴전압은 저온영역보다 매우 낮아짐을 알수 있고, 또한 냉각속도가 빨라질수록 파괴전압은 약간 낮아짐을 알수 있다.

이것은 직류절연 파괴시 직류전압 인가후 파괴시간이 수십초 걸리므로 인하여 시료내부에 공간전하가 형성되고 이것이 절연파괴에 기여하기 때문이다.

온도가 $90[^\circ\text{C}]$ 정도 되면 비정질영역과 작은 결정립 등의 용해등 물성변화가 활발해 지기 때문에 냉각의 가혹도

가 증가할수록, 즉 결정화도가 낮을수록 파괴전압은 약간 낮아지는데, 이것은 시료내에서 공간전하가 형성될때 결정질보다는 비정질 영역에서 형성이 용이하므로 따라서 결정화도가 높다는 것은 상대적으로 비정질영역이 적으므로 파괴전압은 높아질 것으로 사료된다.

그리고 측정온도가 높아지면 파괴전압은 낮아지는데, 이것은 온도가 높아지면 전극으로부터 전자주입이 한층 용이해지기 때문에 주입된 전자가 헤테로성 공간전하와 줄열가열 파괴기구 등이 기여하기 때문으로 사료된다.

2) 임펄스 절연파괴의 온도의존성

그림4는 임펄스 절연파괴 특성의 온도의존성으로 시료의 종류에 따라 파괴전압은 크게 변화함을 알수있다. 저온영역에서는 급냉시료의 파괴전압이 서냉시료의 파괴전압보다 높고, 즉 결정화도가 낮을수록 파괴전압은 높음을 확인할수 있으며, 분산의 폭도 일정함을 알수있다.

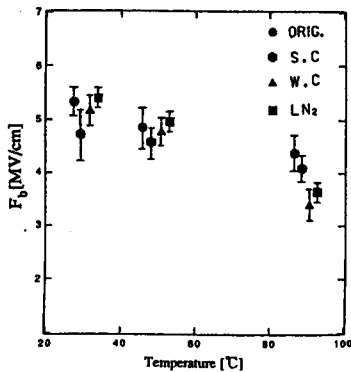


Fig. 4 The temperature dependence of Imp. breakdown strength

그러나 고온영역(90[°C])에서 파괴전압은 저온영역과 반대의 현상이 나타나고 분산의 폭도 넓어짐을 알수있다.

이같은 현상은 전자열적 파괴기구를 시사하고 있는 것으로, 시료내 전자가 인가 전계에너지로부터 에너지를 얻어 이동할때 결정질보다 비정질내에서 가속되기가 어렵다.

그런데 자유체적(free volume)은 열처리 가속도에 따라 증가되기 때문에 비탄성 충돌간에 평균자유행정 λ 는 결정도가 낮으면 감소하게 되므로, 따라서 급냉시료의 파괴전압이 서냉시료보다 높음을 알수 있고 이것은 전자적파괴기구로 이해된다.

3) 직류와 임펄스절연파괴의 비교

그림 3과 4를 기초로 하여 결정화도의존성을 도시하면 그림 5와 같다.

그림의 저온영역에서는 직류 절연파괴전압이 임펄스 절연파괴전압보다 높는데, 그러나 온도가 높아지면 반대가 되는 것을 알수 있다.

이것은 저온영역에서 임펄스 절연파괴 측정시 파괴시간은 매우 짧아 보통 수 μ sec정도이나, 직류절연파괴시는 수십초 걸리므로 인하여 인가전압에 의한 시료내 주입된 전자가 전극앞에 호모성 공간전하를 형성하여 전계를 완화시키기 때문에 직류파괴전압이 임펄스전압 보다 높게된다.

그러나 고온영역에서는 반대로 임펄스파괴전압이 직류파괴전

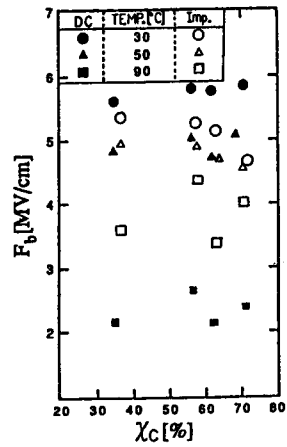


Fig. 5 The degree of crystallinity dependence of breakdown strength

압보다 높는데 이것은 직류의 경우 온도가 높아지면 전극으로부터 쉽게 주입된 전하가 헤테로성 공간전하로 작용하기 때문에 파괴전압은 낮아지고, 그리고 이미 여러연구자가 보고한 줄열 파괴와 기계적 파괴 기구 등이 동시에 기여하기 때문으로 사료된다.

IV. 결론

저밀도폴리에틸렌의 morphology변화와 절연파괴의 관계를 조사하기위해 열처리된 시료를 이용 직류와 임펄스절연파괴 특성을 조사한 결과

1. 시료의 결정화도 및 결정립의 크기와 분포는 냉각속도가 가속할수록 작아짐을 확인하였고,
2. 직류파괴특성에서 파괴전압은 저온영역의 경우 결정화도에 무관하나 고온영역은 약간 증가함을 알수있다.
3. 임펄스파괴특성에서는 저온영역의 경우 결정화도의 증가에 따라 파괴전압은 감소하나, 고온영역에서는 반대의 현상을 확인했으며
4. 저온영역에서는 호모성 공간전하의 기여로 직류절연파괴 전압이 임펄스파괴 전압보다 높음을 확인 하였으며, 고온영역에서는 헤테로성 공간전하의 기여와 줄열파괴 및 기계적 파괴기구가 동시에 기여로 반대현상이 나타날 것으로 사료된다

참고문헌

1. K.YAHAGI, S.KATAKAI; Electrical Breakdown in Polymer and Its Morphology, 應用物理, 52, 6, pp 493-497 (1983)
2. M.Kawahigashi, Y.Miyashita and H.Kato; The Importance of Morphology on Electrical Strangth of LDPE/XLPE Insulations, IEEE 1992 Annual Report pp561-566(1992)
3. 寺西 清, 菅原 浩二; 赤外線吸收によるポリエチレンの分枝と結晶性に關する検討, 高分子化學, 23, 255, pp512-520(1966).
4. 帆足 興次, 望月 隆仁; ポリエチレンの等温結晶化過程のDTA および X線回折, 高分子化學, 24, 267, pp452-458 (1967)
5. L.A.Dissado and J.C.Fothergill; "ELECTRICAL DEGRADATION AND BREAKDOWN IN POLYMER", Peter Peregrinus Ltd., London, United Kingdom, pp155-185(1992)