

가교 폴리에틸렌의 성형 조건에 따른 전기·화학적 특성 변화

조대희 · 하영길 · 이상진 · 이인호 · 박완기

LG 전선 전력연구소

초고압 XLPE(가교 폴리에틸렌) 절연 케이블의 절연사고를 방지하기 위해서는 여러 열화 조건하에서 절연체의 수명을 예측하는 것과 아울러 절연체(XLPE)의 성능향상을 모색하는 것이 바람직하다. 이러한 노력의 일환으로 절연재료의 열화현상을 화학반응의 법칙으로 가정한 Arrhenius 모델과 같은 열화이론이 확립되어지고 있다. 하지만, 실제 케이블을 만드는 과정에서 절연체의 성형 조건에 따른 절연 성능 평가와 관련된 연구는 그렇게 많지 않다. 본 연구에서는 XLPE의 성형 조건(가교, 건조, 냉각)에 따른 화학적 물성의 변화와 절연성능 사이의 상관관계를 알아보기 위해 LDPE에 가교제(DCP)를 첨가한 컴파운드를 이용해 만든 몰드 시편의 물성을 DSC, 가교도 분석 및 전기 트리 개시 전압을 측정해 살펴보았다. 그 결과 가교나 건조 조건에 비해 냉각 조건에 따른 가교 폴리에틸렌의 결정화도가 트리 개시전압에 보다 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

1. Introduction

가교 폴리에틸렌(XLPE)은 높은 전기적 파괴 전압과 기계적·열적 특성이 우수하여 최근 초고압 케이블의 절연체로써 널리 사용되고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 가교 폴리에틸렌은 높은 전기적 스트레스에 일정시간 놓여지게 될 경우 전기 트리라는 메커니즘을 통해 절연 파괴가 일어나게 된다. 이러한 절연 파괴를 야기시키는 가설에 대하여 아직 명확한 정리가 이루어진 예는 없으며 다음과 같은 두 가지 가설이 유력하다. 첫째, 열적-전기적 스트레스에 의한 XLPE 특성의 변화가 케이블 절연체의 수명 저하를 가속시킨다. 둘째, 보이드 및 이물과 같은 defect가 부분방전(PD)의 시발점으로 작용하며 이러한 부분방전이 전기 트리의 발생을 야기시킨다.[1,2].

전기 트리에 영향을 미치는 XLPE의 여러 특성 중에 중요한 변수로 작용하는 것으로 결정화도가 있다. 결정화는 저밀도 고분자(LDPE)가 용융상태에서 가교과정을 거친 후 냉각과정을 거치게 될 때 열역학 법칙에 따라 일어나며 가교 온도와 냉각 온도 차가 작을수록, 그리고 냉각 시간이 길수록 높은 결정화도를 나타낸다. 일반적으로 고분자의 결정화도가 높을 수록 고분자 내에 공간전하 남기 힘들기 때문에 전기 트리 개시 전압이 높게 된다[3].

따라서, XLPE의 열화 현상을 규명하고 잔존 수명을 예측하기 위해서는 DSC(Differential Scanning Calorimetry), OIT(Oxidation Induction Time), FTIR와 같은 물리·화학적인 측정과 전기 트리 개시전압, A.C. breakdown 등의 전기적인 시험을 통한 접근이 필요하다.

본 연구에서는 LDPE로부터 XLPE가 제조되는 가교, 건조, 냉각 등의 성형 조건에 따른 화학적 특성 평가를 수행하였으며 전기 트리 개시 시험을 통해 성형 조건별 XLPE의 전기적 특성을 살펴보았다. 이러한 전기 트리 시험을 수행하는 데 있어 케이블 절연체에 바늘을 삽입할 때 발생하는 기계적 스트레스는 트리 개시를 가속시키는 중요한 변수가 될 수 있으므로 이를 최소화하기 위해 needle-to-needle 전극 구조를 채택하였다[4-5].

2. Experimental

LDPE에 소량의 DCP(가교제)가 첨가된 컴파운드와 press기를 이용하여 두께 3mm의 XLPE 몰드 시편을 제조하였다. 이때 가교 온도, 냉각 조건 및 건조 조건을 Fig. 1.과 같이 서로 달리 하여 8종의 시험용 XLPE 시편을 제작하였다. 준비된 시편으로 DSC를 이용하여 용융열 측정을 통한 XLPE의 결정화도를 측정하고, xylene 추출(190℃, 6hr) 후 건조(150℃, 3hr) 과정을 거쳐 가교도를

측정하였다. 전기 트리 개시 시험에 사용된 전극 구조는 침(Ogura needle) 삽입 과정에서 발생할 수 있는 기계적

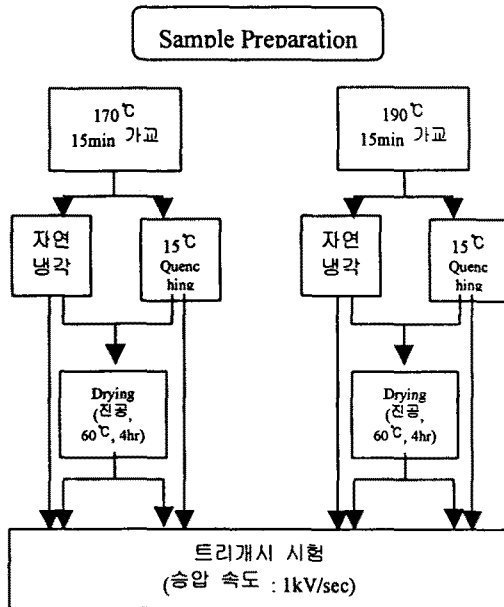


Fig. 1. XLPE 몰드 시편 제조 및 트리 시험 diagram

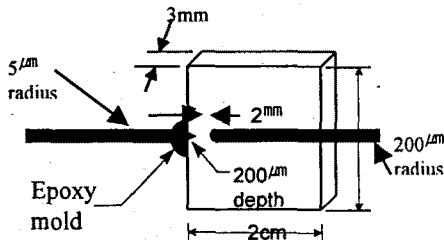


Fig.2 Shape and size of a sample for tree initiation

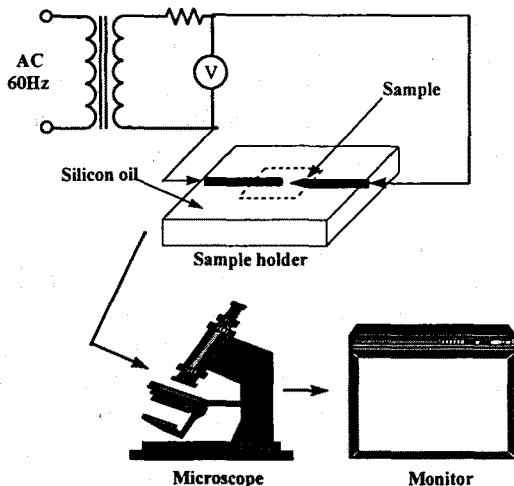


Figure 3. Experimental setup for tree initiation experiment

스트레스를 최소화하기 위해 ASTM D-3756 방법을 이용하였다. 두 개의 바늘을 사용하였는데, 하나는 침선단의 반지름이 5µm이며 하부전극은 200µm 반지름을 갖는 침을 사용하였다. 전기 트리는 항상 전기장의 세기가 집중되는 바늘 끝으로부터 발생되므로 침을 삽입하기 전후의 침의 상태가 매우 중요하며, 따라서 침 삽입 전후의 침 선단의 상태를 고배율의 현미경으로 관찰하여 이물이나 침선단이 망가진 경우를 선별해야만 한다. 침과 침 사이의 간격은 특별히 고안된 바늘 삽입기와 광학 현미경을 사용하여 2mm±5µm를 유지하도록 삽입하였다.

Fig. 2.에 XLPE 블록에 삽입된 트리 개시용 시편의 모양을, Fig. 3.에 트리 개시 시험 장치를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 광학 현미경에 CCD 카메라를 설치하여 모니터를 통해 트리 개시 여부를 관찰한다. 이때 인가 전압은 60Hz의 A.C 전압을 초당 1kV의 상승 속도로 증가시키며, 트리 개시와 동시에 전압인가를 중지하고 이때의 전압을 트리 개시 전압으로 기록한다.

Basic theory of Weibull Distribution

절연체에 대한 전기 트리가 발생하는 스트레스와 파괴 시간을 얻는 시험은 조건을 동일하게 하는데에도 불구하고 비교적 넓은 편차를 보인다. 따라서 이렇게 분산된 값들을 분석하기 위해서는 통계학적 기법을 활용해 정량화하는데, 이때 이용되는 방법이 Weibull 분포이다[6]. 트리 개시 전압 및 시간에 대한 Weibull 함수를 Eqn. 1 및 2에 각각 나타내었다.

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\theta_t}\right)^{\beta_t}\right] \quad \text{Eqn. 1}$$

$$F(V) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{V}{\theta_v}\right)^{\beta_v}\right] \quad \text{Eqn. 2}$$

where,
 r : radius of needle tip
 d : distance between two electrodes
 β_v : shape parameter of tree initiation voltage
 θ_v : scale parameter of tree initiation voltage

3. Results and discussion

제조된 몰드 시편을 xylene 추출을 통해

가교도를 측정해 본 결과 170℃에서 15분간 가교시킨 XLPE의 경우엔 약 80%, 190℃에서 15분간 가교시킨 XLPE는 약 84%의 높은 가교도를 나타냈다.

트리 개시 전압 시험으로부터 얻어진 데이터는 Weibull 분포를 이용해 shape parameter 값을 얻었다. Table 1.에 제조 조건별 몰드 시편의 가교도, 결정화도 및 트리 개시 전압을 나타내었다.

시료	시편 제조 조건			가교도 (%)	결정화도 (%)	개시 전압 [kV]
	가교 온도	냉각 조건	건조 조건			
A1	170	자연냉각	건조 60℃, 4h	80.6	28.9	38
A2	170	자연냉각	-	80.5	28.0	35
A3	170	급냉	건조	80.5	25.7	28
A4	170	급냉	-	80.4	25.1	30
B1	190	자연냉각	건조	84.3	29.0	37
B2	190	자연냉각	-	84.3	28.4	34
B3	190	급냉	건조	84.4	25.3	28
B4	190	급냉	-	84.0	25.0	29

Table 1. 제조 시편별 가교도, DSC, 트리 개시 시험 결과

Table 1.에서 보는 바와 같이 트리 개시 전압은 동일한 조건에서 가교된 경우 자연 냉각을 거친 시편이 급냉을 거친 시편에 비해 높은 값을 나타냈으며, 이때 결정화도 역시 자연 냉각에 의해 제조된 시편이 보다 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 고분자가 결정화될 때 급냉에 비해 자연 냉각을 거칠 때가 열역학 법칙으로부터 얻어지는 결정화도에서 높은 값을 보인다는 사실과 잘 일치한다. Fig. 4.에 결정화도에 따른 트리 개시 전압을 나타내었다.

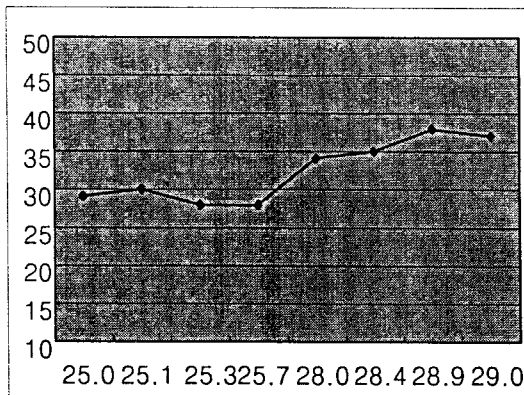


Fig.4. 결정화도에 따른 트리 개시 전압

그 밖에 건조(60℃, 4hr)를 거친 몰드 시편은 두 가지 가교 온도 조건에서 모두 천천히 냉각 시켰을 때가 급냉을 거쳤을 때보다

다소 높은 트리 개시 전압을 보였다. 이것은 건조 과정을 통해 미세 보이드가 빠져나가 트리 개시 전압을 올리는 일반적인 사실과 잘 일치한다. 하지만 급냉을 거친 후 다시 건조시킬 경우 트리 개시 전압이 건조를 거치지 않은 시편과 비슷하거나 오히려 높은 값을 보였는데, 이것은 급냉시 결정화가 충분히 이루어지지 못했던 시편이 다시 건조를 거치면서 고분자 간의 사슬이 이완되어 구조적으로 약한 부분이 생긴 결과로 보인다.

4. Conclusion

1. 가교 및 건조 조건에 따라 XLPE의 물성 변화는 크지 않았으나, 냉각에 의한 결정화도에는 약간의 차이가 있었다.
2. 냉각 조건에서 급냉을 수행한 시편의 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 트리 개시 전압이 낮게 나타났으며, 급냉을 거친 XLPE의 결정화도가 낮은 것으로 미루어 트리 개시 전압이 결정화도와 밀접한 관계에 있음을 알 수 있다.

References

- [1] Berdala J. et al., "A.9.1 Performances of XLPE under high voltages stress", 95 Jicable
- [2] M. Mammeri, C. Laurent, and J. Salon, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 2, No. 1, Feb. 1995.
- [3] Zenbe-e Nakagawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, Part 1, No. 7, pp. 4021-4026, July, 1998.
- [4] M. N. Arbab and D. W. Auckland, IEEE Proceeding, Vol. 136, Pt A, pp. 73-78, 1989.
- [5] E. David, J-L Parpal, and J. P. Crine, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, No. 2, April, 1996.
- [6] G.C. Montanari et al., IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, No. 1, February, 1996.