

전력케이블에서 반도체 재료층의 불순물 측정 및 물성에 관한 연구

論 文

53C-9-1

A Study on Impurities Measurement and Physical Properties of Semiconductive Shield at Power Cable

李慶龍* · 梁鍾錫* · 崔龍成** · 朴大熙†

(Kyoung-Yong Lee · Jong-Seok Yang · Ji-Young Min · Yong-Sung Choi · Dae-Hee Park)

Abstract - In this paper, we investigated impurities content and physical properties showing by changing the content of carbon black that is semiconductive materials for underground power transmission. Specimens were made of sheet form with the three of existing resins and the nine of specimens for measurement. Impurities content of specimens was measured by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer), and density of specimens were measured by density meter. And then specific heat (Cp) was measured by DSC (Differential Scanning Calorimetry). A ranges of measurement temperature were from 0[°C] to 200[°C], and heating temperature was 4[°C/min]. Impurities content was highly measured according to increasing the content of carbon black from this experimental result, also density was increased according to these properties. Especially impurities content values of the A1 and A2 of existing resins were measured more than 4000[ppm]. Specific heat from the DSC results was decreased according to increasing the content of carbon black. Because ionic impurities of carbon black having Fe, Co, Mn, Al and Zn are rapidly passed kinetic energy increasing the number of times breaking during the unit time with the near particles according to increasing vibration of particles by the applied heat energy.

Key Words : Semiconductive Shield, Ionic Impurities, Density, Specific Heat

1. 서 론

국내에서 사용되고 있는 전력케이블은 도체를 중심으로 도체차폐층, 절연층, 절연차폐층, 중성선 및 외피로 이루어져 있다. 각 층은 제 각기 고유의 역할이 있으므로 각 층에 이상 현상이 발생하면 이는 절연층의 절연과피를 유발하고 더 나아가 전력케이블의 고장으로 이어진다 [1].

최근까지 전력케이블의 전기적 현상 및 특성에 대한 많은 연구는 대부분 절연층에 국한되어 이루어져 왔다. 그러나 본 연구는 전력케이블의 반도체층에 관한 심층적인 분석을 통해 그 중요성을 전달함으로써 반도체층의 역할 및 기능에 대한 새로운 인식을 고취하고자 하였다.

우선 반도체층이 제 역할을 하기 위해서는 주로 체적저항, 표면의 돌기, 재료내의 이온성 불순물 함량 등의 요구조건이 만족되어야 한다. 체적저항과 표면의 돌기는 현재 많이 개선되었지만 재료내의 이온성 불순물에 대한 개선은 아직까지는 미흡하다.

만약 반도체층과 절연층의 계면에서 이온성 불순물과 결합물이 존재하면 전력케이블의 수명에 치명적인 영향을 준다.

즉, 이온성의 불순물은 고분자의 산화반응에 참여함으로써

열화를 촉진 할 수 있다. 또한 이온성 불순물들은 반도체층에서 절연층으로의 수트리 성장을 촉진하고 고분자내의 가지를 절단하여 극성기를 도입함으로써 수분의 유입을 증가시킬 수 있다 [2, 3].

따라서 전력케이블의 수명연장 및 신뢰성을 확보하기 위해서 반도체층에서 절연층으로의 불순물의 유입과 반도체층내의 불순물 함량을 최소화시키는 방안이 적극적으로 요구되어야 한다. 먼저 우리는 현재 국내케이블에 사용되고 있는 반도체 재료와 측정용 시편의 이온성 불순물들을 측정하였다. 또한 이러한 불순물들이 반도체 재료의 밀도에 미치는 영향을 측정하였다. 마지막으로 열분석 장치인 DSC (시차 주사 열량계)를 사용하여 반도체 재료의 비열과 용융온도를 측정하였다.

이와 같이 우리는 반도체층내에 존재하는 이온성 불순물들이 재료에 미치는 영향들을 고찰함으로써 전력케이블의 성능향상에 반도체층의 개선이 중요한 역할을 할 수 있다는 점을 강조하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시편 제작

본 논문에서는 EVA (Ethylene Vinyl Acetate, 현대석유화학), EEA (Ethylene Ethyl Acrylate, ATOFINA), EBA (Ethylene Butyl Acrylate, Mitsui Dupont)를 기본재료로 사용하였는데 이들 재료의 조성비는 표 1과 같다. 표 1에서

* 學生會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 碩士課程

** 正 會 員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 教授 · 工博

† 교신저자, 終身會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 教授 · 工博

E-mail : parkdh@wonkwang.ac.kr

接受日字 : 2004年 6月 7日

最終完了 : 2004年 7月 22日

보는 바와 같이 본 논문에서는 도전성 카본블랙의 함량을 변수로 하였으며 그 함량은 각각 20, 30, 40[%]이었다. 그리고 편의상 측정용 시료를 #숫자, 기저수지를 A숫자로 명명하였다. 시트는 펠렛형의 시료를 70 ~ 100[°C]의 롤러에서 5분간 1차혼련을 한 후 180[°C]에서 20분간 200[kg/cm²]의 압력으로 프레싱을 하여 시트상으로 제작하였다.

표 1. 시편들의 조성

Table 1. Composition of specimens

Unit : %

종류	EV A	EEA	EBA	Carbon Black	첨가제	가교제	합계
#1	78.2	-	-	20	1.3	0.5	100
#2	68.6	-	-	30	0.6	0.5	100
#3	58.9	-	-	40	0.6	0.5	100
#4	-	78.2	-	20	1.3	0.5	100
#5	-	68.6	-	30	0.6	0.5	100
#6	-	58.9	-	40	0.6	0.5	100
#7	-	-	78.2	20	1.3	0.5	100
#8	-	-	68.6	30	0.6	0.5	100
#9	-	-	58.9	40	0.6	0.5	100
A1	-	-	-	-	-	-	-
A2	-	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-

2.2 실험 장비 및 방법

시료의 불순물 함량을 측정하기 위해 사용된 장비는 무기 원소를 ppm 수준으로 분석하는 ICP-AES (Perkin-Elmer Instruments, Optima 3300 DV)이다. 본 실험에 사용된 시편은 고체 고분자이므로 전처리 과정을 거친 후 실험을 진행하였다.

그리고 밀도 실험은 수중치환법 (ASTM D 792)을 이용하여 공기 중에서 측정 시료의 무게를 측정하고 나서 이미 밀도를 알고 있는 화학적으로 상호작용이 없는 불활성 액체에 잠근 다음 부피를 측정하였다.

마지막으로 카본블랙의 불순물이 각 시료의 비열과 용융 온도에 미치는 영향을 측정하기 위해 사용된 장비는 DSC (TA Instrument, DSC 2920)이다. DSC의 측정 온도 범위는 0[°C]에서 200[°C]까지이고, 승온속도는 4[°C/min]이었다.

보통 DSC (시차 주사 열량계)는 선형 온도 프로그램을 이용하여 되는데 시료와 기준물질(또는 불활성 pan)을 일정한 속도로 승온/냉각(dynamic)하거나 어떤 온도를 유지시키는 등온(isothermal) 실험이 이루어진다. 참고로 본 실험에서는 승온에 의해 실험이 이루어졌다.

3. 실험 결과

3.1 ICP-AES 분석

표 2는 각 시편의 카본블랙 함량을 변량시켰을 때 검출된 이온성 불순물의 함량을 나타낸 것이다. 아직까지 지중 송전용 케이블에 대한 명확한 이온성 불순물 함량의 제한치가 제시되지 않았기 때문에 22.9[kV] CV/CV-W 한전규격 [4]을 토대로 실험을 진행하였다.

표 2. 카본블랙의 함량에 따른 이온성 불순물

Table 2. Ionic impurities according to contents of carbon black

Unit : ppm

종류	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Ca	131.308	134.482	163.728	133.181	124.768	101.941
Si	330.720	309.359	1410.105	154.545	221.811	609.002
Cu	-	-	-	-	-	-
Fe	35.766	63.546	41.519	22.272	39.279	50.750
Al	-	2.955	5.875	-	23.105	-
Zn	0.489	0.492	2.350	-	-	-
Mg	27.927	29.064	26.233	22.727	27.726	22.065
Ni	3.919	6.896	4.700	4.545	4.621	4.413
Na	208.231	213.300	689.385	231.818	263.401	150.044
K	80.352	76.847	7.442	72.727	78.558	66.195
Total	818.712	836.941	2351.347	641.815	783.269	1004.410

종류	#7	#8	#9	A1	A2	A3
Ca	110.209	126.023	126.453	160.095	181.367	147.962
Si	461.331	905.368	959.302	356.294	213.082	1920.714
Cu	-	-	-	-	-	-
Fe	17.941	26.387	12.112	19.002	23.786	20.658
Al	-	4.549	-	-	-	22.333
Zn	4.271	4.549	-	593.824	569.871	5.583
Mg	25.630	31.847	29.069	2926.365	2958.374	27.917
Ni	-	-	4.844	4.750	-	-
Na	175.138	195.632	203.488	194.774	213.082	240.089
K	68.346	68.243	67.829	61.757	69.375	94.919
Total	862.876	1362.598	1403.097	4316.861	4228.937	2480.175

- : Not detected or less than 0.05ppm

한전사양에 의하면 내부 반도체의 이온성 불순물 함량이 500[ppm]이하, 외부 반도체의 이온성 불순물 함량이 1500[ppm]이하로 제시되어 있다. 본 논문에서 대부분의 시편은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 불순물 함량은 641.815 ~ 4316.861[ppm]의 범위에서 증가하고 있는 것을 확인할 수

있었다. 그리고 대부분의 측정용 시편들은 내부 반도체의 제한치인 500[ppm] 이상을 나타내고 있었다. 그러나 측정용 시편 중 #3을 제외한 나머지는 외부반도체의 제한치 아래에 있었다. 이 결과로부터 EEA의 불순물 함량치가 다른 시편들에 비해 적게 검출되어 대체적으로 우수한 특성을 보였다 [5].

이 결과에서 주목할만한 사실은 현재 기저수지로 사용되고 있는 세 개의 시편 모두 외부 반도체의 제한치인 1500[ppm] 이상을 나타내고 있다는 것이다. 특히 A1과 A2의 불순물 함량치는 4000[ppm] 이상으로서 현재 국내 반도체 케이블의 상태가 매우 불안정 하다는 것을 알 수 있었다.

3.2 밀도

표 3은 각 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 일반적으로 밀도는 모든 수치들의 기본 물성으로, 거의 대부분의 물성에 광범위하게 영향을 미치므로 매우 중요하다고 할 수 있다.

표 3. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 밀도

Table 3. Density of semicons according to contents of carbon black

종류	밀도[g/cm ³]
#1	1.045
#2	1.108
#3	1.170
#4	1.034
#5	1.098
#6	1.168
#7	1.033
#8	1.092
#9	1.155
A1	1.169
A2	1.148
A3	1.137

표 3에서 알 수 있듯이 카본블랙의 함량이 증가 할수록 시편들의 밀도는 1.033 ~ 1.169[g/cm³]의 범위에서 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 밀도는 고분자의 분자 중 단쇄 분지 (Shoret Chain Branching)의 수에 따라 결정될 수 있는데, 단쇄 분지가 많으면 결정화도가 낮아져 밀도가 낮아진다 [6].

이러한 이유로 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이 용융점, 인장강도가 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)보다 높으며 강성과 경도 또한 우수하다. 하지만 이번 실험에서는 베이스 수치 자체만의 밀도 측정이 아니라 카본블랙의 함량 변화에 따른 밀도 측정이기 때문에 이러한 일반적인 특성들 중 열적특성이 상반되는 결과를 나타내었다. 즉, 기계적인 강성과 경도는 우수할지 모르지만 열 분석 실험을 통해 본 결과, 밀도가 증가할수록 시편들의 결정화도와 용융온도는 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 카본 블랙의 함량이 증가함에 따라 밀도는 증가하겠으나 카본블랙이 함유하고 있는 불순물들도 함께 증

가하여 시편들의 열적 안정성을 저하시키기 때문으로 사료된다. 참고로 그림 1은 이번 실험에서 측정된 밀도의 증가에 따른 반도체 시편들의 물성들을 측정 (열적 특성) 및 예측하여 그림으로 나타내어 보았다. 참고하기 바란다.

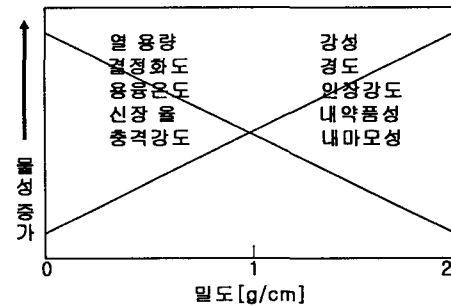


그림 1. 밀도에 따른 반도체 재료의 물성 변화

Fig. 1 Physical properties change of semicons according to density

3.2 비열과 용융온도

표 4는 반도체 재료의 카본블랙의 함량을 변량시켰을 때 발생하는 비열과 용융온도를 나타낸 것이다.

표 4. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 열적 특성

Table 4 Thermal properties of semicons by content of carbon black

종류	비열[J/g·°C]		용융온도[°C]
	25[°C]	90[°C]	
#1	0.1151	0.1157	65.21
#2	0.1139	0.1106	64.13
#3	0.1121	0.1091	63
#4	0.1429	0.2513	70.53
#5	0.1378	0.2167	69.35
#6	0.1166	0.1689	67.22
#7	0.1356	0.1862	66.81
#8	0.1353	0.1726	64.53
#9	0.1154	0.1376	64.30
A1	0.1083	0.1700	73.61
A2	0.1115	0.1837	64.07
A3	0.1042	0.0950	65.83

일반적으로 비열이 높을수록 온도의 변화가 적다. 예를 들어 비열이 4.2[J/g·°C]인 물의 경우 비열이 다른 물질보다 높기 때문에 100[°C]에서 끓게 된다. 이것은 다시 말해 비열이 낮을수록 온도에 대한 저항력이 떨어진다는 것을 의미한다. 이번 실험에서 이러한 경향들을 관찰할 수 있었다. 즉, 카본블랙의 함량이 증가할수록 시편들의 비열은 0.0950 ~

0.2513[J/g°C]의 범위에서 감소하는 것을 알 수 있었으며 그와 동시에 용융온도도 63 ~ 73.61[°C]의 범위에서 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 카본블랙이 함유하고 있는 Fe, Co, Mn, Al, Zn 등의 이온성 불순물들이 인가된 열에너지에 의해 입자들의 진동이 증가하면서 근접한 입자들과 단위시간 동안 부딪히는 횟수가 증가하여 자유운동에너지가 더 빨리 전달되기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 카본블랙내 불순물의 영향이 크다는 것을 알 수 있었다. 추후, 열전도도 측정을 통해 위 결과들을 좀 더 객관적으로 증명할 예정이다.

4. 결 론

본 논문에서는 반도체 수지내의 카본블랙이 함유하고 있는 이온성 불순물들에 따른 밀도 및 열적 특성을 알아보았다. 그 결과, 여러 시편에서 이온성 불순물들이 다량 검출되었으며 특히 기저수지에서 가장 많은 불순물들이 검출되었다. 이러한 불순물들에 따른 밀도 실험 결과, 카본블랙의 함량이 증가할 수록 밀도는 증가하였으나 열적 특성이 다소 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 카본블랙내에 함유하고 있는 불순물의 영향으로 사료된다. 즉, 카본블랙이 함유하고 있는 이온성 불순물들이 외부에너지에 의해 자극을 받아서 활발한 자유운동에너지가 증가한 결과라고 사료된다.

이와 같은 결과를 통해 얻을 수 있는 것은 카본블랙이 함유하고 있는 이온성 불순물들이 반도체 수지에 지대한 악영향을 끼쳐 열화를 초래 할 수 있다는 것이다. 따라서 이온성 불순물들을 최소화하는 방안이 강구되어야 한다.

감사의 글

본 논문은 전력기술기초연구과제 R-2003-B-335-01의 지원에 의하여 수행됨

참 고 문 헌

[1] 한재홍, 김상준, 권오형, 강희태, 서광석, "반도체층내 불순물이 전력케이블의 신뢰도에 미치는 영향", Trans. KIEE, Vol.46, No.1, 1997.
 [2] M. T. Shaw and S. H. Shaw, "Water Treeing in Solid Dielectrics", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol. 19, pp. 419-452, 1993.
 [3] M. J. Given, "The Role of Ions in the Mechanism of Water Tree Growth", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol. 22, pp. 151-156, 1987.
 [4] 한진 표준 구매시방서, "22.9kV 동심중성선 전력케이블", ES 126-650~664.
 [5] 한재홍, 서광석, 김상준, "에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체/에틸렌 아크릴산 공중합체 블렌드의 이온투과 및 물리적 성질", Trans. KIEE, Vol.45, No.9, 1996.
 [6] 전용구, 김재경, 함덕순, 김진석, "EVA의 Vinyl Acetate 함량변화에 따른 열적-기계적 성질 연구", Polymer

(korea), Vol. 15, No. 4, pp. 402-410, 1991.

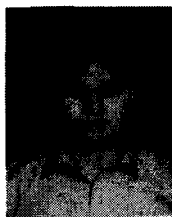
[7] 박수진, 조기숙, M. Zaborski, L. Slusarki, "충전재-탄성체 상호작용. 6. 산소 플라즈마 처리가 카본블랙 표면 특성에 미치는 영향", Elastomer, Vol. 37, No. 2, pp. 99-106, 2002.

저 자 소 개



이 경 용(李慶龍)

1976년 06월 07일생. 2003년 원광대학교 전기전자및정보공학부 졸업. 2004년 현재 원광대학교 대학원 전자재료학과 석사과정.
 Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890
 E-mail : leeky@wonkwang.ac.kr



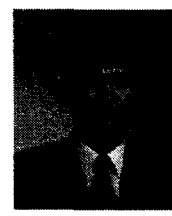
양 종 식(梁鍾錫)

1980년 06월 07일생. 2004년 원광대학교 전기전자및정보공학부 재학중.
 Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890
 E-mail : yjs8628@wonkwang.ac.kr



최 용 성(崔龍成)

1967년 11월 14일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업 (학사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업 (공학박). 1999년~2001년 JAIST Post-Doc.. 2001년~2003년 Osaka Univ. Post-Doc.. 2002년~현재 원광대학교 공업기술개발연구소 교수.
 Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890
 E-mail : biochips@wonkwang.ac.kr



박 대 희(朴大熙)

1954년 11월 10일생. 1979년 한양대학교 전기공학과 졸업(학사). 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 일본 오사카대학 대학원 졸업(공학박). 1979년~1991년 LG전선연구소 선임연구원. 1999년~2000년 미국 미시시피 주립대학교 교환교수. 1992년~현재 원광대학교 전기전자및정보공학부 교수.
 Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890
 E-mail : parkdh@wonkwang.ac.kr