

# 전력케이블내 반도체 재료의 전기적 및 기계적 특성; 체적저항과 Stress-Strain 측정

論 文
54C-2-1

## Electrical and Mechanical Properties of Semiconductive Shield in Power Cable; Volume Resistivity and Stress-Strain Measurement

李慶龍<sup>†</sup> · 梁鍾錫<sup>\*</sup> · 崔龍成<sup>\*\*</sup> · 朴大熙<sup>\*\*\*</sup>

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

**Abstract** - To improve mean-life and reliability of power cable, in this study, we have investigated electrical properties and stress-strain showing by changing the content of carbon black that is semiconductive additives for underground power transmission. Specimens were made of sheet form with the nine of specimens for measurement. Volume resistivity of specimens was measured by volume resistivity meter after 10 minutes in the pre-heated oven of both 25±1 [°C] and 90±1 [°C]. And stress-strain of specimens was measured by TENSOMETER 2000. A speed of measurement was 200[mm/min], ranges of stress and strain were 400[Kgf/Cm<sup>2</sup>] and 600[%]. In addition tests of stress-strain were progressed by aging specimens in air oven. From this experimental results, volume resistivity was high according to increasing the content of carbon black. And yield stress was increased, while strain was decreased according to increasing the content of carbon black. And stress-strain were decreased some after aging because of oxidation reaction of chemical defect. We could know EEA was excellent more than other specimens from above experimental results.

**Key Words** : Semiconductive Shield, Volume Resistivity, Stress-Strain, Oxidation Reaction

### 1. 서 론

최근까지 지중 송배전용 전력케이블의 품질개선 및 수명 연장을 위한, 전력케이블의 전기적 현상 및 제반 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.

절연층의 내·외부에 존재하는 반도체층은 사용 목적이 다소 다르기 때문에 요구되는 물성이 약간씩 다르다. 따라서, 반도체층이 전력케이블 내에서 제 역할을 충분히 발휘하기 위해서는 적정 카본블랙 함량에 따른 전기적 및 기계적인 특성이 요구된다. 전력케이블에 사용되는 반도체층을 구성하는 요소 중에서 카본블랙은 반도체 재료의 주요 특성인 전기적 및 기계적 특성 등을 좌우하는 가장 중요한 요소이다 [1].

-재료에 전도성을 주는 카본블랙은 그 자체의 고유한 성질로 인하여 충전할 수 있는 임계함량이 존재한다. 우선 카본블랙 자체는 물성을 강화하는 기능이 있기는 하지만 임계함량 이상이 되면 충격강도(Impact strength)나 흐름성을 약화시킨다. 그림 1에 카본블랙 함량에 따른 전기 전도도 및 기계적 특성의 관계가 개략적으로 나타나고 있다. 일반적으로

로 고분자에 무기질 충전제가 첨가되면 임계함량까지는 기계적 특성의 변화가 크지 않다가 임계 함량이 지나면 기계적 특성이 급격히 저하된다 [2, 3]. 마찬가지로 현상이 반도체 재료에서도 일어나는데 카본블랙 함량이 임계함량을 초과하면 기계적 특성이 급격히 저하한다. 반면에 전기 전도성은 카본블랙의 함량에 따라 좋아진다 [4].

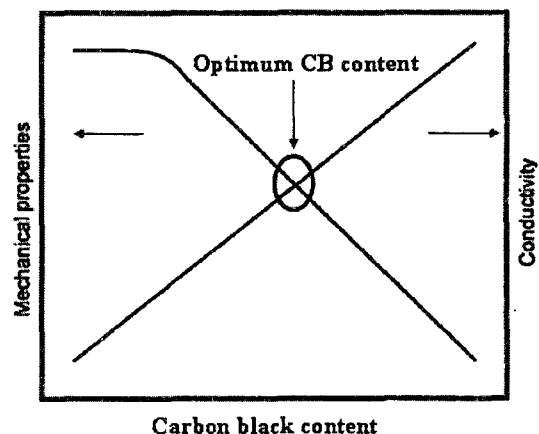


그림 1. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 전기적 및 기계적 특성

Fig. 1 Mechanical and electrical properties of semicons by carbon black content

그러므로 전기 전도성의 증가와 기계적 특성의 저하 사이의 적정선을 찾아야 한다. 따라서 본 논문에서는 고분자와

<sup>†</sup> 교신저자, 學生會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 碩士課程  
E-mail : leeky@wonkwang.ac.kr

<sup>\*</sup> 學生會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 碩士課程

<sup>\*\*</sup> 正 會 員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 教授 · 工博

<sup>\*\*\*</sup> 終身會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 教授 · 工博

接受日字 : 2004年 12月 6日

最終完了 : 2005年 1月 2日

카본블랙의 전기적 및 기계적 특성을 실험하여 반도체 재료와 카본블랙의 적정 함량을 찾아 카본블랙의 우수한 분산성을 도모하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시편 제작

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

표 1. 시편들의 조성

Table 1. Composition of specimens

Unit: %

종류	EVA	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

표 1에서 보는 바와 같이 본 논문에서는 도전성 카본블랙의 함량을 변수로 하였으며 그 함량은 각각 20, 30, 40 [%]으로 하였다. 시트는 펠릿형태의 시료를 70 ~ 100 [°C]의 롤러에서 5분간 1차 혼련한 후 180 [°C]에서 20분간 200 [kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 프레싱을 하여 시트상으로 제작하였다. 체적저항 측정을 위한 시편은 두께 1 [mm]의 시트로서 폭과 길이는 각각 30 [mm]와 64 [mm]이다. 인장강도와 신율을 측정하기 위한 시편은 체적저항 시험조건과 동일하게 제작한, 두께 1 [mm]의 시트로서 덤벨상으로 모형을 제작하여 실험을 진행하였다.

2.2 실험 장비 및 방법

카본블랙 함량에 따른 시편들의 체적저항은 그림 2와 같은 실험 환경에서 진행되었다. 그림 2와 같이 시편의 양끝에 전극간 거리가 50 [mm]가 되도록 실버 페인트를 발랐다. 이후, 25± 1 [°C]와 90± 1 [°C]로 예열된 오븐에 시편을 넣고 10분간 방치한 후 저항을 측정하였다.

인장강도 (TENSOMETER 2000, Lab Tech) 실험은 그림 3과 같이 ASTM D638에 의해 진행되었다. 측정속도는 200 [mm/min]이었고 stress-strain의 측정범위는 400 [Kgf/Cm<sup>2</sup>]와 600 [%]이었다. 그리고 실험은 3회 측정 후 측정치의 평

균값을 제시하였다. 추가로 인장강도 실험은 25±1 [°C]와 121±1 [°C]로 예열된 오븐에서 열화를 진행 한, 두 조건을 상호 비교 분석하였다. 열화 시간은 168hrs이었다.

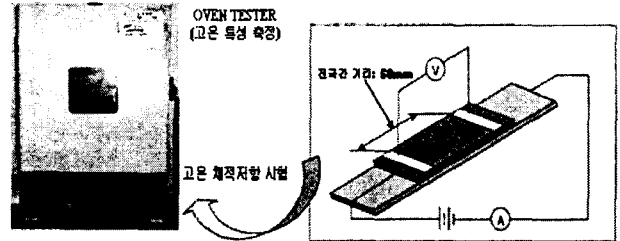


그림 2 체적저항 실험 장치

Fig. 2 Experimental equipment of volume resistivity

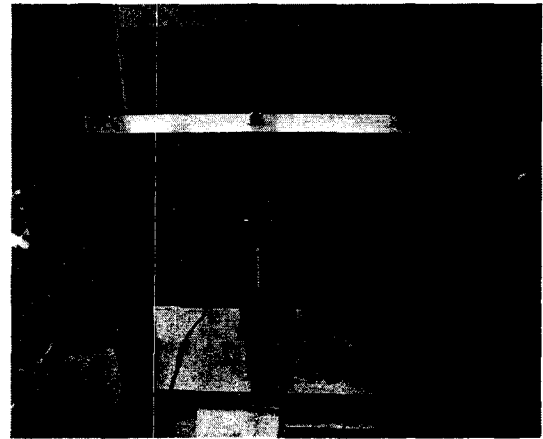


그림 3. 인장강도 측정 장치

Fig. 3 Measurement equipment of stress-strain

3. 실험 결과

3.1 체적저항

일반적으로 전기 전도도의 값은 체적저항의 값으로 대신할 수 있는데, 보통 반도체 재료의 경우에는 10<sup>0</sup> ~ 10<sup>4</sup> [Ω·Cm] 정도의 저항값을 갖는다. 실제적으로 모든 카본블랙은 어느 정도의 전기 전도기능을 갖고 있다. 고분자에 카본블랙이 혼련된 경우 전도성을 나타내는데 이러한 카본블랙의 전도기구는 매우 복잡하나 일반적으로 2가지 이론이 유력시되고 있다.

첫째, 구조설 (structure theory)로 연쇄상의 카본사슬을 통해서 전도가 일어난다는 이론이고, 둘째, 점핑설 (jumping theory)로 분산된 카본입자 사이를 전자가 점핑하여 전도된다는 이론이다. 참고로 두 번째 이론의 현상은 "Tunnel Effect"라고 한다. 그림 4 (a)와 같이 연쇄상의 카본사슬을 통한 전도기구에서는 연쇄상을 형성하기 위하여 카본블랙의 양이 충분해야 한다. 그러나 구조설로는 설명하기 곤란한 넓게 분산된 카본입자 사이의 전도 (그림 4 (b))는 전자가 수 nm의 갭 (최대 gap: 100 [Å], gap이 100 [Å] 이상이면 비전도성이 된다.)을 호핑하여야만 일어날 수 있다. 따라서 소위 "Tunnel Effect"라고 알려진 전도기구가 제안되고 있다 [1,4,5].

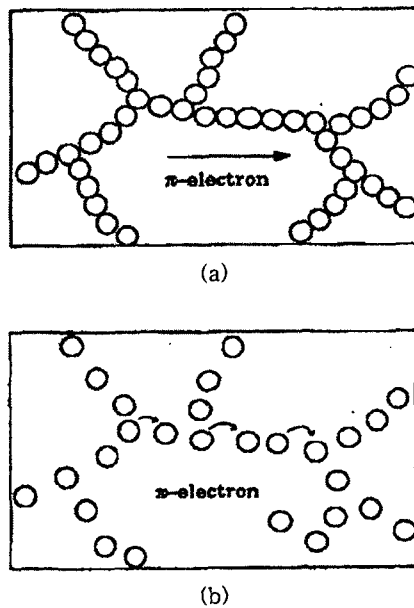


그림 4 카본블랙 전도기구: (a) 구조설, (b) 점핑설  
 Fig. 4 Carbon Black conductivity mechanism: (a) structure theory (b) jumping theory

우수한 전기 전도도를 얻기 위해서 카본블랙이 갖추어야 할 중요한 성질은 첫째, 입자 크기가 미세해야 한다. 즉, 입자크기가 미세해지면 단위 부피당 카본블랙의 수가 증가되므로 입자간 거리가 적어져서 전도성이 커지게 된다. 둘째, 거대 구조 (high structure)를 가진 카본블랙일수록 전자가 통과할 수 있는 통로가 증가하게 되므로 전도성이 향상된다. 셋째는 기공도 (porosity)가 높으면 단위중량당 카본블랙의 수가 증가되므로 입자간 거리가 줄게 되어 전도도가 커진다. 넷째로는 휘발성분이 전자의 tunneling을 방해하여 전도도를 저하시키는 역할을 하므로 낮은 휘발성을 가진 카본블랙이어야 한다 [1]. 그림 5는 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 체적저항을 상온에서 측정한 것이다. 체적저항은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 15 ~ 218 [ $\Omega \cdot \text{Cm}$ ]의 범위에서 감소하였다. 즉, 카본블랙 함량의 증가에 따라 입자간 거리가 줄게 되는, 구조설 (structure theory)에 의해 전기 전도성이 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 6은 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 체적저항을 90°C에서 측정한 것이다. 체적저항은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 135 ~ 561 [ $\Omega \cdot \text{Cm}$ ]의 범위에서 감소하였다. 상온에서와 마찬가지로 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 체적저항은 감소하지만 상온에 비해 체적저항이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 온도 증가에 따른 베이스 수지내 체적 팽창으로 인해 카본블랙 입자간 간격이 늘어났기 때문이다. 즉, 베이스 수지내 전자들의 입자간 이격거리의 증가로 인해 전도성 네트워크가 파괴가 되었다고 할 수 있다. 이러한 전도성 네트워크 파괴는 전자간의 호핑 (hopping)을 방해하므로 체적저항이 증가를 하게 된다. 위 결과로부터 체적저항은 카본블랙의 함량이 30 ~ 40 [%] 지점에서 가장 적게 나타났다. 또한 시편들 중에서 EEA가 가장 우수한 전기 전도성을 보였다.

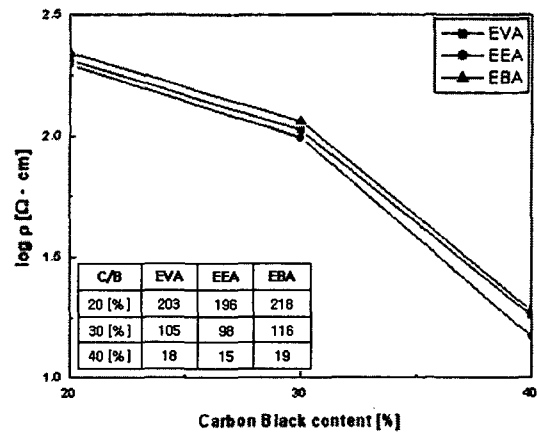


그림 5 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 체적저항 (25°C)

Fig. 5 Volume resistivity of semiconductors by carbon black content (at 25°C)

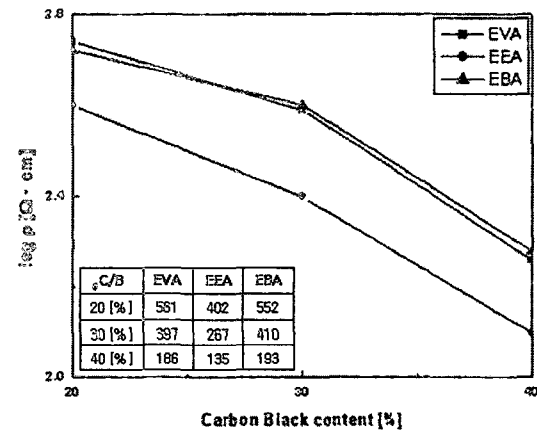


그림 6 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 체적저항 (90°C)

Fig. 6 Volume resistivity of semiconductors by carbon black content (at 90°C)

### 3.2 인장강도-신율

그림 7은 열화 전의 카본블랙의 함량에 따른 반도체 수지의 강도와 신장율을 나타낸 것이다. 점탄성을 갖는 본 시료는 stress (강도)와 strain (신장율)이 함께 작용한다.

완벽한 탄성 (perfect elastic)을 보이는 물질의 강도 (stress,  $\sigma$ )와 신장율 (strain,  $\epsilon$ )의 관계는 선형으로서 식 (1)과 같이 표시할 수 있다. 여기서, C는 상수를 나타낸다.

$$\sigma = C \times \epsilon \tag{1}$$

한편 완벽한 점성 (perfect viscous)을 보이는 물질의 전단 강도 (shear stress,  $\tau$ )는 신장율 속도 (rate of strain,  $de/dt$ )에 비례하여 식 (2)와 같이 표시된다.

$$\tau = C \times de/dt \tag{2}$$

위의 두 식을 각기 Hook의 법칙과 Newton의 법칙이라고

도 하며, 전자의 경우에는 강도가 신장율에 비해하지만 신장율을 속도에는 무관하고, 후자는 강도가 단지 신장율 속도와 관련되어 있고 신장율 자체의 크기에는 의존하지 않는다는 것을 뜻하고 있다. 또한 에너지 측면에서 비교하자면 자극(input)으로 공급되는 에너지가 아무런 손실 없이 물질에 전달되는 성질의 것을 탄성이라 하며 공급된 에너지의 일부가 열 등의 에너지 형태로서 손실되는 성격을 지닌 것을 점성이라 할 수 있다. 그러나 위 두 식은 극히 이상적인 상황을 의미할 뿐이며, 실제로 존재하는 물질 중에 위 두식을 완벽히 만족하는 것은 없다 하겠다. 고분자의 경우에는 이 두가지 이상적인 물질의 어느 중간 성격에 해당하는 거동을 보이며, 따라서 점성과 탄성을 함께 지니고 있다는 의미에서 점탄성을 지니고 있다고 한다 [6].

그림 7의 시편들은 점탄성을 갖는 반도체 재료로서, 일정 하중에 의해 어느 지점까지 직선적으로 강도를 발휘하는 탄성영역과 이 영역을 벗어난 후 강도와 함께 신장율이 급격하게 증가하는 점성영역이 동시에 나타남을 알 수 있다. 대체적으로 카본블랙의 함량이 증가할수록 파단강도와 신장율이 감소하는 것을 알 수 있다. 위 경향들은 표 2를 통해 확실하게 알 수 있다. 참고로 표 2는 시편들의 파단시 강도와 신장율을 나타낸 것이다.

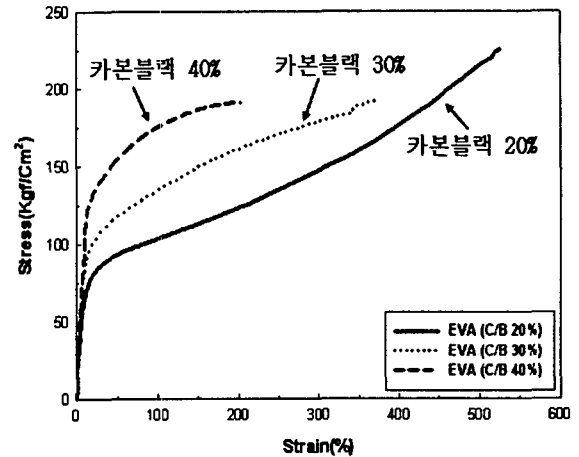
일반적으로 고분자들은 밀도가 높게 되면 파단강도는 감소하지만 항복강도는 증가한다. 따라서 시편들의 파단강도는 카본블랙의 함량이 증가할수록, 밀도가 증가할수록 22 ~ 12 [Mpa]의 범위에서 감소하는 것을 알 수 있다.

인장강도 실험은 위 결과들 외에도 항복강도를 측정하게 된다. 일반적으로 인장강도 곡선에서 강도와 신장율이 선형적으로 비례하는 초기부분이 있다. 이 영역에서는 Hook의 법칙이 적용되는 탄성변형에 해당한다. 그리고 곡선이 직선으로부터 벗어나는 점을 비례한계라 하며 이 지점을 지나 신장율이 진행되면 강도의 최대점인 항복점 (Yield Point)에 도달하게 된다. 항복점의 본래 정의는 영구적 변형, 즉 원상태로 회복되지 않기 시작하는 점이라 할 수 있다 [6 ~ 9].

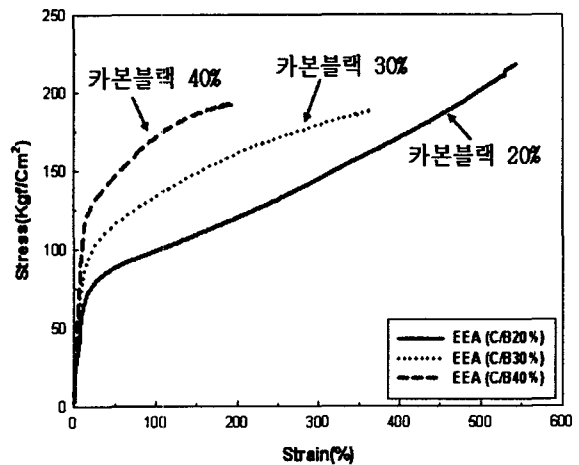
따라서 항복점은 강도-신장율 곡선에 있어서 최대 응력점이라고 정의하는 것이 무방할 것이다. 또한 이 지점에서의 강도가 항복강도가 되는 것이다. 고분자의 항복점은 보통 신장율이 5 ~ 15 [%] 내외에서 일어나며, 이는 0.1 [%]이하인 금속의 경우와 비교하면 매우 크다고 할 수 있다.

표 3에 시편들의 각 항복점에서 항복강도를 열화 전과 후로 나누어 나타내었다. 시편들은 각 항복점에서 EVA는 14 [Mpa], EEA는 13 [Mpa] 그리고 EBA는 11 [Mpa]로 열화 전 최대 항복강도를 나타내었다.

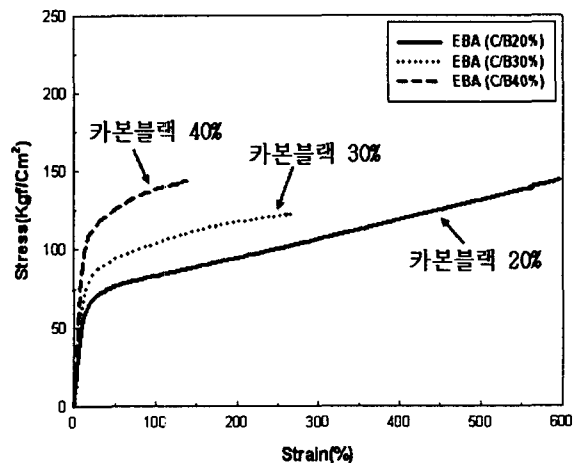
즉 카본블랙의 함량이 증가할수록 항복강도는 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 파단강도와는 다른 현상이다. 열화 후에는 각 항복점에서 EVA는 12 [Mpa], EEA는 11 [Mpa] 그리고 EBA는 11 [Mpa]로 최대 항복강도를 나타내었다. 물론 열화 이후에도 다른 시편들에 비해 항복강도가 높게 나타났지만 열화 전과 비교하면 전체적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 이종결합과 같은 화학적 결합이 존재하는 부분에 산화반응이 일어났기 때문이다 [1, 2].



(a) EVA



(b) EEA



(c) EBA

그림 7. 열화전의 카본블랙의 함량에 따른 반도체 수지의 인장강도-신장율 특성

Fig. 7 Stress-Strain curves of semiconductors by carbon black content before aging

표 2. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 파단강도와 신장율

Table 2. Break strength and strain of semicons according to contents of carbon black

Specimens	Strain(%)	Break strength	
		(kgf/C <sup>2</sup> m)	(Mpa)
#1	534	223	22
#2	369	188	18
#3	201	190	19
#4	548	215	21
#5	365	188	18
#6	196	193	19
#7	596	142	14
#8	277	122	12
#9	137	142	14

즉, 이러한 이중결합은 산화반응에 약한 부위로서, 이 주위에 어느 정도의 온도가 유지되고 산소만 있으면 거의 예외 없이 산화반응을 일으킨다.

일단 산화반응이 일어나면 이 부분에서 계속적인 화학반응이 일어나 결국에는 사슬절단이 일어나고 이 지점은 다시 약한 부분이 된다. 따라서 이러한 과정을 반복하면서 기계적으로 취약한 부분이 발생했기 때문에 열화 전에 비해 항복강도가 낮아진 것이다 [9, 10].

표 3-1. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 항복점에서의 항복강도; 열화 전

Table 3-1. Yield strength at yield point of semicons according to contents of carbon black; before aging

Contents	Yield Point	Yield Strength	
	(%)	(Kgf/Cm <sup>2</sup> )	(Mpa)
#1	25	84	8
#2	28	108	11
#3	27	140	14
#4	27	80	8
#5	29	105	10
#6	29	133	13
#7	19	66	7
#8	21	82	8
#9	26	115	11

표 3-2. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 항복점에서의 항복강도; 열화 후

Table 3-2. Yield strength at yield point of semicons according to contents of carbon black; after aging

Specimen s	Yield Point	Yield Strngth	
	(%)	(Kgf/Cm <sup>2</sup> )	(Mpa)
#1	17	71	7
#2	17	93	9
#3	16	124	12
#4	16	70	7
#5	15	88	9
#6	14	116	11
#7	18	64	6
#8	16	80	8
#9	17	108	11

#### 4. 결 론

본 논문에서는 반도체 재료내에서 카본블랙의 분산성을 도모하고, 나아가 전력케이블의 신뢰성을 향상시키기 위해 반도체 수지내의 카본블랙의 함량에 따른 전기적 및 기계적 특성을 알아보았다.

전기적 특성 실험 결과, 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 여러 시편들의 체적저항은 감소하였다. 이것은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 입자간 간격이 줄어들어 전기 전도성이 향상되었기 때문이었다. 또한, 상온과 90 [°C]에서 알아본 체적저항은 상온에 비해 90 [°C]에서 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 온도 증가에 따른 베이스 수지의 체적 팽창으로 인해 카본블랙 입자간 간격이 늘어났기 때문이었다.

그리고 인장강도 실험에서는 카본블랙의 함량이 증가할수록 파단강도와 신장율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 열화 전과 후의 항복강도와 신장율은 열화 전에 비해 약간 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 이중결합등의 화학결합으로 인한 산화 반응 때문이었다.

위 결과로부터 반도체 재료내에서 카본블랙의 분산성을 도모하고 우수한 전기 전도성을 갖는 카본 블랙 함량의 적정선은 30[%]라고 사료된다.

#### 감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] 한재홍, 송일근, 임장섭, 이동영, "전력케이블용 반도체 재료의 설계기술", 전기전자재료학회논문지, Vol 13, No. 2, pp. 12-17, 2000.
- [2] 한재홍, 김상준, 권오형, 강희태, 서광석, "반도체층내 불순물이 전력케이블의 신뢰도에 미치는 영향", 전기학회논문지, Vol.46, No.1, 1997.
- [3] L.E. Nelson, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, New York, 1974.
- [4] Conductive Carbon Black in Plastics, Technical Report S-39, Cabot Corporation.
- [5] H.S. Katz, J. V. Mileski, Handbook of Fillers for Plastics, Van Nostrand Reinhold Company, Ch. 19, pp. 389~419, 1987.
- [6] 김성철 외, 고분자공학I, 회중당, 1994, Chapter 1-14.
- [7] 이경용, 양종석, 최용성, 박대희, "반도체재료의 불순물 측정 및 물성에 관한 연구", 전기학회논문지, Vol. 53C, No. 9, 2004.
- [8] M. J. Given, "The Role of Ions in the Mechanism of Water Tree Growth", IEEE Trans. DEL, Vol.22, pp.151-156, 1987.
- [9] K. Steinfeld, W. Kalkner, "Stress induced electrochemical degradation of the inner semicon layer of XLPE-insulated cables and model samples", IEEE Trans. on Elec. Ins., Vol.5, No.5, pp.774-778, 1998.
- [10] 전용구, 김재경, 함덕순, 김진석, "EVA의 Vinyl Acetate 함량변화에 따른 열적-기계적 성질 연구", Polymer (korea), Vol. 15, No. 4, pp. 402-410, 1991.

저 자 소 개



이 경 용(李慶龍)

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



양 종 석(梁鍾錫)

1980년 06월 07일생. 2005년 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 (공학). 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(공학). 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