

# 카본블랙내 이온성 불순물들에 따른 반도전 재료(층)의 열적특성

論 文

54C-4-3

## Thermal Properties of Semiconductive Materials(Shield) by Ionic Impurities in Carbon Black

李慶龍\* · 李龍成\* · 崔龍成\*\* · 朴大熙\*\*\*

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

**Abstract** - We have investigated thermal properties showed by changing the content of carbon black which is the component parts of semiconductive shield in underground power transmission cable. Specimens were made of sheet with the nine of those for measurement. Heat capacity ( $\Delta H$ ), glass transition temperature ( $T_g$ ) and melting temperature ( $T_m$ ) were measured by DSC (Differential Scanning Calorimetry). The ranges of measurement temperature were from  $-100[^\circ\text{C}]$  to  $100[^\circ\text{C}]$ , and heating rate was  $4[^\circ\text{C}/\text{min}]$ . And then thermal diffusivity was measured by LFA 447. The dimension of measurement temperature was  $25[^\circ\text{C}]$ . Glass transition temperature of specimens was showed near  $-25[^\circ\text{C}]$  and the heat capacity and the melting temperature from the DSC results were simultaneously decreased according to increasing the content of carbon black, while thermal diffusivity was increased 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, Heat Capacity, Melting Temperature, Thermal Diffusivity

### 1. 서 론

국내에서 가장 많이 사용되고 있는 전력 케이블은 폴리에틸렌 (polyethylene: PE)류로 절연층은 가교 폴리에틸렌 (crosslinked polyethylene: XLPE)을 사용하며 전력케이블에서 가장 중요한 역할을 한다. 그러나 XLPE는 우수한 전기적, 기계적 특성과 유지보수의 용이성 및 경제성 등의 장점에도 불구하고 습한 환경에 놓여지면 수트리 (water tree)라는 열화현상이 발생하여 전력케이블의 수명에 중대한 영향을 끼친다. 특히 전력케이블의 절연체내에 불순물이 존재할 경우 여기에 전기적 및 열적 스트레스가 집중하여 부분방전 및 열열화가 일어나고 결국 절연파괴를 일으킨다 [1].

이러한 케이블의 절연파괴를 예방하기 위하여 많은 노력이 진행되어 결과적으로 전력케이블내의 불순물은 현저히 감소되고 있는 추세이다.

그러나 국내에서 발생한 전력케이블 고장을 분석한 결과에 의하면, 케이블 내에는 상당히 많은 양의 이온성 불순물이 존재한다는 사실이 밝혀졌다.

이들 불순물들은 정밀 분석기기로 측정될 수 있는 이온성의 불순물로 외부반도전층에 다량 함유되어 있다 [2, 3].

본래 반도전층은 도체로부터의 전계완화와 도체와 절연체 간 직접 접촉됨으로써 발생하는 문제점들을 완화시키기 위해 사용된다. 그러나 본래 목적과는 달리 반도전층은 많은 이온성 불순물들을 함유하고 있어서 절연층의 절연열화를 가속시킨다.

반도전층 주변의 열이나 전기적인 스트레스로 인해 불순물들은 고분자의 산화반응에 참여하여 열화를 가속시키며 열화과정을 통해 고분자 내에 극성을 부여함으로써 소수성기의 화학구조를 친수성으로 변화시켜 수분의 유입을 가져오게 한다. 결국 불순물들은 반도전층 내에서 절연층으로 확산되며 이러한 과정 중에 열이나 전기적인 스트레스가 집중하여 절연파괴를 일으킨다 [2~4].

따라서, 본 논문에서는 전력케이블의 수명연장 및 신뢰성을 확보하기 위해 반도전층에 사용되고 있는 재료를 측정용 시트로 제작하여 절연열화 요인 중 한가지인 열적 특성을 알아보았다. 우선 반도전층은 내부에 카본블랙을 함유하고 있다는 점을 착안하여 국내에서 사용되고 있는 카본블랙의 불순물 함량을 측정하였다. 열분석 장치인 DSC를 이용하여 반도전 재료의 결정화도와 밀접한 관련이 있는 열용량 ( $\Delta H$ ), 이온성 불순물들이 반도전 재료에 미치는 용융온도 ( $T_m$ )와 유리전이온도 ( $T_g$ )를 측정하였다. 마지막으로 Nano Flash Diffusivity를 이용하여 불순물들이 반도전재료의 열확산도에 미치는 영향을 측정하였다. 이와 같이 본 논문에서는 반도전층내에 존재하는 이온성 불순물들로 인한 열적특성들을 고찰

\* 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

\* 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

\*\*\* 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 9月 22日

最終完了 : 2005年 2月 18日

함으로써 전력케이블내 반도체층의 성능 향상이 시급함을 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 보는 바와 같이 본 논문에서는 도전성 카본블랙의 함량을 변수로 하였으며 그 함량은 각각 20, 30, 40[wt%]이었다. 그리고 편의상 측정용 시료를 #숫자, 기저수지를 A숫자로 명명하였다. 시트는 펠렛형의 시료를 70 ~ 100[°C]의 롤러에서 5분간 1차 혼련을 한 후 180[°C]에서 20분간 200[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 프레싱을 하여 시트상으로 제작하였다.

표 1. 시편들의 조성

Table 1. Composition of specimens

Unit: wt%

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

### 2.2 실험 장비 및 방법

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

반도체 재료내의 이온성 불순물이 각 시료의 열용량 ( $\Delta H$ ), 용융온도 ( $T_m$ ) 및 유리전이온도 ( $T_g$ )에 미치는 영향을 측정하기 위해 사용된 열 분석 장비는 DSC (TA Instrument, DSC 2920)이다. DSC의 측정온도 범위는 -100[°C]에서 100[°C]까지이고, 승온속도는 4[°C/min]이었다. 보통 DSC (시차 주사 열량계)는 선형온도 프로그램을 이용하게 되는데 시료와 기준 물질 (또는 불활성 pan)을 일정한 속도로 승온/냉각 (dynamic)하거나 어떤 온도를 유지시키는 등온 (isothermal) 실험이 이루어진다. 참고로 본 실험에서는 승온에 의해 실험이 이루어졌다.

마지막으로 시편들의 열확산도를 측정하기 위해 사용된

장비는 Nano Flash Diffusivity (NETZSCH, LFA 447)이며 측정온도는 25[°C]이다. 이 장비는 ASTM E1461 규격에 적합한 장비로서 제논플래시 (Xenon Flash) 램프를 광원으로 채용한다. 제논 플래시 램프는 시료 아래쪽에 위치하여 구동되고 시료의 위쪽으로 전달되는 열은 상단부에 위치한 적외선 센서 (IR detector)에 의해 측정된다. 측정된 데이터는 소프트웨어에 의해 계산되어 시료의 열확산도 (Thermal Diffusivity)가 측정된다.

## 3. 실험 결과

### 3.1 카본블랙내 ICP-AES 분석

표 2는 국내에서 사용되고 있는 카본블랙내 이온성 불순물의 함량을 나타낸 것이다. 아직까지 지중 송전용 전력케이블에 대한 명확한 이온성 불순물 함량의 제한치가 제시되지 않았기 때문에 22.9[kV] CN/CV-W 한전규격 [5]을 토대로 실험을 진행하였다.

표 2. 카본블랙내 이온성 불순물

Table 2. Ionic impurities in carbon black

Unit: ppm

Contents	concentration
Ca	-
Si	5475.64
Cu	49.78
Fe	14.38
Al	334.07
Zn	13.27
Mg	-
Ni	3.32
Na	817.47
K	313.05
<b>Total</b>	<b>7020.98</b>

-: Not detected or less than 0.05ppm

한전사양에 의하면 내부 반도체의 이온성 불순물 함량치가 500[ppm]이하, 외부 반도체의 이온성 불순물 함량치가 1500[ppm] 이하로 제시되어 있다. 본 실험에서 카본블랙내의 불순물 총 함량이 7020.98[ppm]인 것을 확인할 수 있었다. 상당량의 불순물이 카본블랙내에 함유되어 있었으며 아직까지 저급의 카본블랙이 국내에서 유통되고 있는 것을 알 수 있었다.

특히, Si, Al, Na, K 등의 불순물들이 상당량 검출되었다. 이러한 이온성 불순물들은 전자친화도가 높은 비금속 원소들과 이온결합을 형성하여 전자전이를 발생한다. 즉 금속원자는 양이온이 되고 비금속 원자는 음이온이 된다 [6].

일반적으로 이러한 금속성 원자는 카본블랙내에 다량 함유되어 있다. 표 2로부터 이 결과들을 확인할 수 있었다. 반면 베이스 수지로 사용된 비닐 고분자에는 케톤, 알데하이드와 같은 비금속 카보닐 화합물을 함유하고 있다. 위 물질들이 이온결합을 형성함으로써 소수성 고분자에 친수성을 증대

시켜 XLPE 절연체로의 수분유입을 초래할 것이다. 따라서 XLPE의 절연열화를 예방하기 위해서는 고급의 카본블랙을 사용하여 반도체 재료의 불순물 함량을 최소화시켜야 한다.

3.2 열적 특성

그림 1 ~ 3은 EVA, EEA 및 EBA의 -100[°C]에서 100 [°C] 까지의 온도 범위에서 카본블랙의 함량에 따른 열용량 ( $\Delta H$ ), 용융온도 ( $T_m$ ) 및 유리전이온도 ( $T_g$ )를 나타낸 것이다. 재료의 온도가 상승함에 따라 그림 1 ~ 3의 원 부분과 같이 내부적으로 주사슬들의 분절운동 (마이크로 브라운 운동)이 발생하는 온도 지점이 있다. 이 지점에서의 온도를 유리전이 온도라고 하며 이 온도에서 재료들의 고유 물성들이 결정된다. 대체적으로 비닐 고분자들의 유리전이 온도는 상온 근처이거나 상온보다 훨씬 아래에서 나타난다. 본 실험에서 사용된 비닐 고분자의 공중합 전의 유리전이 온도는 표 3과 같다.

표 3. 비닐 고분자의 유리전이온도

Table 3. Glass transition temperature of vinyl resins

Contents	Tg[°C]
PE (폴리에틸렌)	-30
VA (비닐아세테이트)	30
EA (에틸아크릴레이트)	15
BA (부틸아크릴레이트)	-25

그림 1에서 EVA의 유리전이온도는 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 -27.22[°C] ~ -32.44[°C]의 범위에서 발생하고 있다. 그리고 그림 2에서 EEA의 유리전이온도는 -27.90[°C] ~ -30.89[°C]의 범위에서 발생하고 있다. 마지막으로 그림 3에서 EBA의 유리전이온도는 -24.16[°C] ~ -32.42[°C]의 범위에서 발생하고 있다.

그리고 표 4에서 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 반도체 재료의 열용량은 31.84[J/g] ~ 58.12[J/g], 용융온도는 63[°C] ~ 70.53[°C]의 범위에서 감소하는 것을 알 수 있다. 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 [6].

일반적으로 열용량은 재료의 결정화도와 밀접한 관련이 있다. 따라서 열용량이 감소할 수록 결정화도도 감소하여 재료의 기계적인 특성이 저하된다. 그리고 용융온도가 감소하면 재료의 가공성이 우수한 장점도 있지만 열에 취약한 특성을 보여 재료의 수명에 악영향을 미쳐 열화에 이르게 된다 [7, 8].

그림 4는 카본블랙의 함량에 따른 25[°C]에서 열확산도를 나타낸 것이다. 그림 4에서 알 수 있듯 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 열확산도가 0.241[mm<sup>2</sup>/s] ~ 0.420[mm<sup>2</sup>/s] 범위에서 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 카본블랙을 함유하고 있는 반도체 수지내 이온성 불순물의 영향이라고 사료된다.

재료들은 열확산도가 높을 수록 외부로의 열 확산이 빠르

기 때문에 밀폐된 구조에서는 주위의 온도를 상승시키는 효과를 초래한다. 즉, 낮은 온도에서도 쉽게 열 열화가 발생할 수 있다. 이와 같은 결과는 그림 1 ~ 3 및 표 3의 열용량과 용융온도를 통해서 쉽게 알 수 있다.

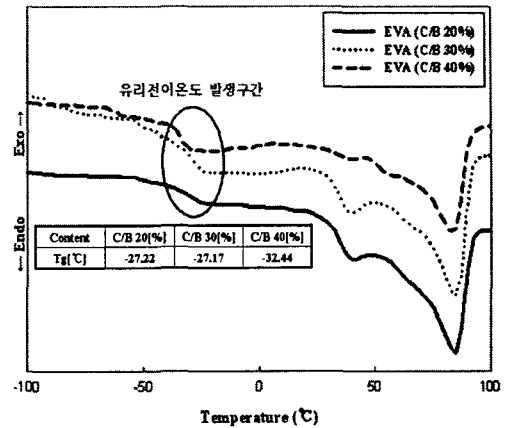


그림 1. 카본블랙의 함량에 따른 EVA의 열적 특성

Fig. 1. Thermal properties of EVA by content of carbon black

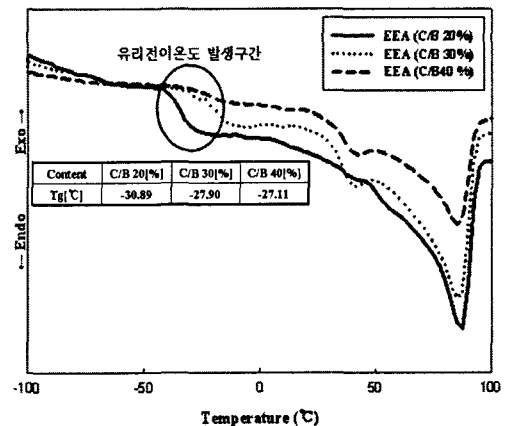


그림 2. 카본블랙의 함량에 따른 EEA의 열적 특성

Fig. 2. Thermal properties of EEA by content of carbon black

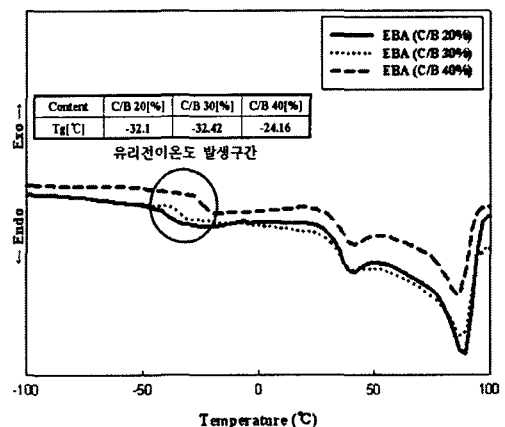


그림 3. 카본블랙의 함량에 따른 EBA의 열적 특성

Fig. 3. Thermal properties of EBA by content of carbon black

즉 카본블랙의 함량이 40wt[%]인 시편들의 경우, 낮은 열 용량과 용융온도를 나타내는 반면 열확산도는 높다. 이것은 높은 열확산도로 인해 시편들을 용융시키기에 필요한 열 용량이 적게 소모되는 동시에 저온에서 용융이 이루어질 수 있다는 것을 의미한다 [9, 10].

표 4. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 열적 특성  
Table 4. Thermal properties of semiconductors by content of carbon black

Contents	$\Delta H[J/g]$	$T_m[^\circ C]$
#1	56.57	65.21
#2	45.10	64.13
#3	39.27	63
#4	58.12	70.53
#5	49.22	69.35
#6	39.08	67.22
#7	54.41	66.81
#8	44.80	64.53
#9	37.20	64.30

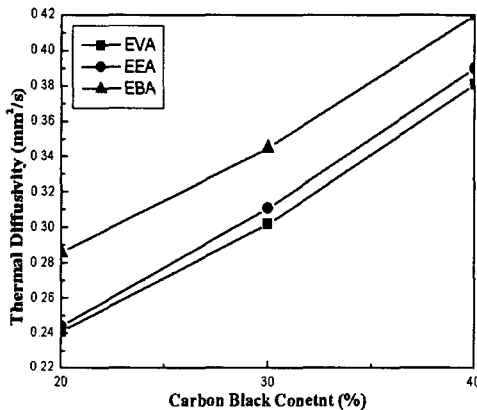


그림 4. 카본블랙의 함량에 따른 시편들의 열확산도  
Fig. 4 Thermal diffusivity of specimens by content of carbon black

표 5. 카본블랙의 함량에 따른 시편들의 열확산도  
Table 5. Thermal diffusivity of specimens by content of carbon black

Contents	Thermal diffusivity[mm <sup>2</sup> /s]
#1	0.241
#2	0.302
#3	0.381
#4	0.244
#5	0.311
#6	0.390
#7	0.286
#8	0.345
#9	0.420

그림 4와 표 5에서 EBA의 열확산도가 가장 높게 나타나고 있으며 EVA와 EEA의 열확산도는 비슷하게 개시하여 카본블랙의 함량이 증가한 이후에는 EEA가 다소 높게 나타난 것을 알 수 있다. 그러나 EVA와 EEA의 열확산도 차이는 크지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 열 분석 결과를 통해 대체적으로 EEA의 열적 안정성이 다른 시편들에 비해 우수함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 전력케이블의 신뢰성을 향상시키기 위해 반도체 수지내의 카본블랙이 함유하고 있는 이온성 불순물들에 따른 열적 특성을 알아보았다. 그 결과, 카본블랙내에는 상당량의 불순물들이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 특히, Si, Al, Na, K 등의 불순물들이 상당량 검출되었다.

DSC 실험 결과, 유리전이온도는  $-25[^\circ C]$  부근에서 나타났으며, 카본블랙의 함량이 증가할 수록 열용량과 용융온도가 함께 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 카본블랙이 함유하고 있는 이온성 불순물들이 외부 에너지에 의해 자극을 받아서 활발한 자유운동에너지가 증가한 결과라고 사료된다.

마지막으로 시편들의 열확산도를 측정된 결과, 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 열확산도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해 얻을 수 있는 것은 카본블랙이 함유하고 있는 이온성 불순물들이 반도체 수지에 지대한 악영향을 미쳐 열화를 초래할 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] R.Ross and J.J. Smit, "Composition and Growth of Water Trees in XLPE", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol.27, pp.519-531, 1992.
- [2] M. T. Shaw and S. H. Shaw, "Water Treeing in Solid Dielectrics", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol.19, pp.419-452, 1993.
- [3] E.F. Steennis and F. H. Kreuger, "Water Treeing in Polyethylene Cables", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 25, pp.989-1028, 1990.
- [4] 한재홍, 김상준, 권오형, 강희태, 서광석, "반도체층내 불순물이 전력케이블의 신뢰도에 미치는 영향", Trans. KIEE, Vol.46, No.1, 1997. 1
- [5] 한전 표준 구매시방서, "22.9kV 동심중성선 전력케이블", ES 126-650~664
- [6] M. J. Given, "The Role of Ions in the Mechanism of Water Tree Growth", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol.22, pp.151-156, 1987
- [7] 강대용, 오광영, 김용주, 박대회, "절연/반도체/절연층에 있

- 어서 유전특성과 절연과괴 현상”. 한국전기전자재료학회, N.6, pp.163-166, 1998
- [8] 박수진, 조기숙, M. Zaborski, L. Slusarki, “충전재-탄성체 상호작용. 6. 산소 플라즈마 처리가 카본블랙 표면특성에 미치는 영향”, *Elastomer*, Vol.37, No.2, pp.99-106, 2002
- [9] 전용구, 김재경, 함덕순, 김진석, “EVA의 Vinyl Acetate 함량변화에 따른 열적-기계적 성질 연구”, *Polymer (korea)*, Vol.15, No.4, pp.402-410, 1991
- [10] 한재홍, 서광석, 김상준, “에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체/에틸렌 아크릴산 공중합체 블렌드의 이온투과 및 물리적 성질”, *Trans. KIEE*, Vol.45, No.9, 1996. 9

## 저 자 소 개



### 이 경 용(李慶龍)

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



### 이 용 성(李龍成)

1975년 9월 2일생. 2004년 원광대학교 전기전자및정보공학부 졸업. 2004년~현재 원광대학교 공대 전자재료학과 석사과정  
Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890  
E-mail : bellmini@wonkwang.ac.k



### 박 대 희(朴大熙)

1954년 11월 10일생. 1979년 한양대학교 전기공학과 졸업(학사). 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 일본 오사카 대학 대학원 졸업(공박). 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