

## 초고압 케이블용 반도체 재료에 미치는 가공 조제의 영향에 관한 연구

이경원, 이정희, 이건주  
LG전선 연구소 고분자 기술그룹

### Investigation on The Effects of Processing Aids in Semiconductive Compounds for Extra High Voltage Cables

Lee Kyung Won, Lee Jung Hee, Lee Gun Joo  
LG Cable R&D Center

## 2. 실험

**Abstract** - The effects of processing aids (P.A.) in semiconductive compounds (S.C.) with highly loaded carbon black for extra high voltage cables were investigated. The processability of S.C. is improved as the contents of P.A. increased, however, the electrical, mechanical properties and smoothness of S.C. grew worse, especially for the S.C. which contains 5wt% of P.A., the volume resistivity after heat cycle which shows long term reliability increased about three times after 15cycles compared to the S.C. which contains no P.A. We inferred that it is caused by the action of P.A. as the insulating sites, thermal expansion of polymer matrix which leads the length between carbon blacks to shorten, and the decrease of degree of crosslinking. The change of ion contents which means cleanliness of S.C. is not occurred regardless of the addition of P.A.

**Keywords:** semiconductives, processing aids, extra high voltage cable

## 1. 서론

초고압 케이블의 수명 연장 및 안정성을 확보하기 위한 노력은 절연 재료뿐만 아니라 반도체 재료의 개선을 통하여 초고압 케이블의 전체 성능을 향상시키는 부분까지 미치고 있다. 초고압 케이블은 도체를 중심으로 도체 차폐층(내부 반도체층), 절연층, 절연차폐층(외부 반도체층), 중성선, 외피로 구성되어 있는데, 각 층은 각기 고유의 역할이 있으며, 이중 하나라도 이상이 생기게 되면 전체 케이블의 성능과 수명에 심각한 영향을 미치게 된다. 이중 반도체층은 절연재료에 인가되는 전계의 완화 및 균일한 방사전기장의 형성, 도체 금속의 표면 거칠기에 따른 영향 배제 및 부분 방전 방지, 자동산화 반응에 따른 절연층의 열화를 억제하는 역할을 수행하고 있다. 따라서, 반도체 재료는 우수한 전기적, 기계적 특성 및 절연층과의 계면 특성이 요구되며, 이를 위하여 다량의 카본 블랙과 올레핀계 수지, 산화방지제 및 가교제 등의 재료로 이루어져 있다. 이러한 다량의 카본 블랙을 포함하는 구성은 가공성과 분산성 등을 고려하여 가공 조제의 적용을 검토하게 되는데 초고압 케이블용 반도체 재료의 경우 가공 조제의 적용에 의한 전기적, 기계적 물성의 변화 및 절연체와의 계면 특성과 연관지어지는 smoothness, 장기 신뢰성 등에 대한 검증이 이루어져야 한다.

이에 본 연구에서는 초고압 케이블용 반도체 재료에 미치는 가공 조제의 영향을 확인하기 위하여 전기적 특성 및 기계적 특성은 물론, 가공성, 표면 smoothness 및 cleanliness 등 반도체 재료가 갖춰야 할 전반적인 특성에 대한 연구를 실시하였다.

### 2.1 시편의 제작

본 연구에서는 에틸렌계  $\alpha$ -공중합체와 카본 블랙의 중량비를 100:60으로 하고, 가교제, 산화방지제와 폴리에틸렌계의 내열성 가공 조제를 적용하였으며, two roll mill을 사용하여 sheet상으로 혼련한 후 comp'd를 제작하였다. 실험을 위한 시편은 고온 프레스를 통해 170°C 몰드에서 20분간 300kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축 성형하여 제작하였다.

### 2.2 시험 방법

#### 1) 전기적 특성

반도체 재료의 전기적 특성을 평가하기 위한 방법으로서는 상온 및 고온 체적 저항율, 그리고 온도의 반복 사이클에 의한 체적 저항율을 측정하였다. 체적 저항율의 측정을 위하여 ASTM D991에 의거하여 두께 1mm, 폭 30mm, 길이 90mm의 형태로 시편을 제작한 후 silver paint를 이용하여 전극간의 거리가 50mm가 되도록 시료의 양끝에 전극을 도포하였다. 시편을 측정용 전극에 고정시킨 후에 일정 온도로 설정된 오븐에 넣어 방치한 후 autoranging microvolt DMM을 이용하여 저항을 측정하였다. 체적저항율의 측정은 25, 90, 130°C의 온도에서 실시하였다. 또한, 25, 90, 110°C까지의 온도 변화를 1cycle로 하여 15회를 반복하면서 체적저항율을 측정하는 heat cycle 평가도 실시하였다.

#### 2) 기계적 특성

ASTM D638에 의거하여 상온에서의 인장강도/신장율을 측정하고 노화에 따른 특성을 알아보기 위하여 120°C × 168hrs의 노화를 거친 시편에 대해 인장강도와 신장잔율을 측정하였다.

#### 3) 가공성

반도체 케이블 압출시의 가공성을 평가하기 위한 방법으로서는 torque rheometer를 이용하였다. Torque rheometer의 경우 torque값의 비교를 통해 가공성을 평가하는 것이 일반적이나 실제 케이블 압출시의 가공성을 평가하기 위해서는 압출 die 부분의 압출 부하를 측정하는 것이 타당한 것으로 판단되어 본 연구에서는 torque rheometer에서 screw에 인가되는 torque는 물론 pressure도 함께 측정, 비교하였다.

#### 4) 가교도

Press를 통해 성형된 시료를 곱게 분쇄한 후 각 3개의 시료를 120mesh의 망을 사용하여 용매인 자일렌에 넣고 16시간 가열한 후 꺼내어 후드에서 1시간 건조하였다. 이후 150°C의 오븐에서 2시간 건조시켜 무게를 측정하여 추출된 시료와 비교하여 가교도를 산출하였다.

#### 5) Smoothness

반도체 재료를 120°C의 온도 조건에서 torque rheometer를 사용하여 sheet상으로 압출한 후 표면의 평활도를 측정하였다. 이는 반도체/절연층의 계면 상태를 평가하기 위한 것으로서 본 연구에서는 25배의 stereo microscope를 이

용하여 채취한 시료의 20mm×100mm 범위를 관찰하였다. 이 때 측정되는 돌기의 직경을 21~50um, 50um 이상의 영역에 대해 돌기의 갯수를 측정하였다.

### 5) Cleanliness

반도전 내부에 함유된 불순물 함량을 평가하기 위해 XRF (X-Ray Fluorescence) 분석과 ICP-AES (Inductively coupled plasma - Atomic Emission Spectroscopy) 분석을 실시하였다. 이를 통해 반도전 재료의 케이블 수명에 영향을 주는 황 함량 및 기타 이온 함량 정도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전기적 특성

초고압용 반도전 재료에 있어 가장 중요한 특성중의 하나인 전기적 특성에 대한 가공 조제의 영향을 알아보기 위하여 상온, 고온 체적 저항을 및 반복 heat cycle에 의한 체적 저항을 측정하였다. 초고압용 반도전 재료의 저항 특성은 포설 후 운전시 joule열 발생에 따른 케이블의 온도 증가에 따른 영향을 고려하여 상온은 물론 90℃, 130℃와 같은 고온에서의 저항 특성, 그리고 반복 사이클에 의한 체적 저항의 특성도 평가도 이루어져야 하는데 이를 통해 전기적 특성의 장기 신뢰성을 평가할 수 있게 된다.

#### 1) 상온 체적 저항

반도전 재료의 가공 조제의 적용에 따른 저항 특성을 알아보기 위하여 상온 체적 저항을 측정하였다. 시험결과 가공조제의 함량 증가에 따라 체적 저항이 증가하는 경향을 보이고 있으나 그 수준은 미미한 것으로 나타났는데, 이는 상온에서의 체적 저항의 경우 가교를 통해 형성된 고분자 매트릭스의 연결이 안정하므로 가공 조제 첨가에 따른 영향이 제한적이기 때문인 것으로 판단된다.

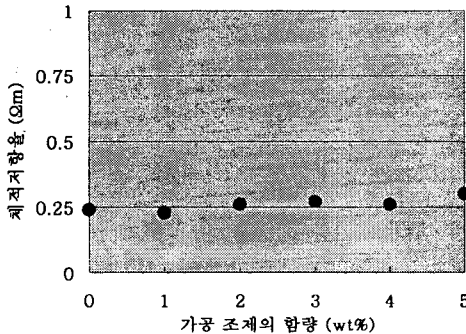


그림 1. 상온 체적 저항 특성

#### 2) 고온 체적 저항

고온에서의 체적 저항 특성을 알아보기 위하여 90℃와 130℃에서의 체적 저항을 측정하였다. 각 온도에서의 측정 결과 90℃에서는 가공 조제의 함량 증가에 따른 체적 저항의 변화가 작았으나 130℃에서는 1wt%를 초과하여 적용시 체적 저항의 급격한 증가가 발생했다. 이는 본 연구에 사용된 가공 조제의 성분이 폴리에틸렌계의 저분자량 물질이므로 가공조제의 녹는점을 초과하는 온도 영역에서는 고분자 수지내에서 용되어 절연성 사이트로 작용하므로써 체적 저항을 상승시킬 수 있다는 점과 반도전 재료를 구성하고 있는 고분자 수지의 열팽창에 의해 고분자 매트릭스내에 존재하는 카본 블랙간의 거리가 증가함으로써 카본 블랙의 전도 경로가 감소한데 따른 것으로 추정된다. 그림 2에 90℃와 130℃에서의 가공 조제의 함량 변화에 대한 체적 저항의 변화를 도시하였다.

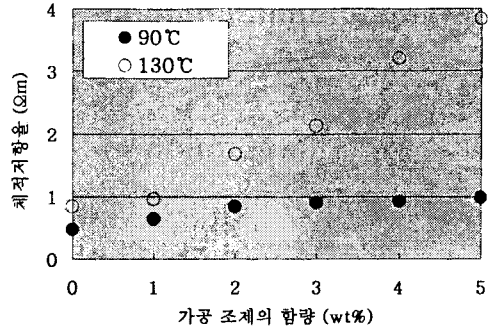


그림 2. 고온 체적 저항 특성

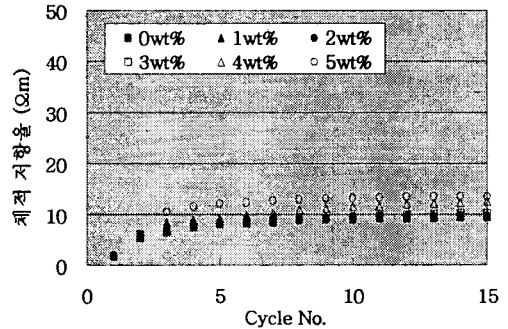


그림 3. heat cycle에 따른 90℃ 저항 특성

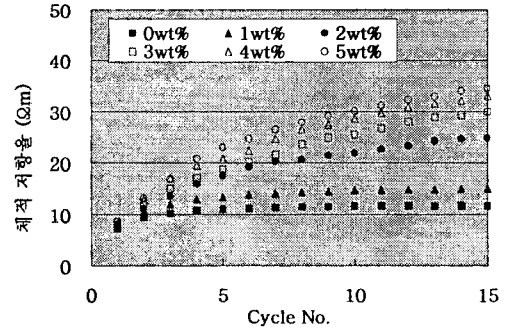


그림 4. heat cycle에 따른 110℃ 저항 특성

#### 3) heat cycle후의 체적 저항 (장기 신뢰성 평가)

반도전 재료가 케이블로 생산된 후 포설된후의 전기적 신뢰성을 평가하기 위하여 heat cycle에 의한 장기 신뢰성을 시험하였다. (상온→90℃→110℃)을 1cycle로 하여 총 15cycle을 진행한 후 각 cycle별 온도에서 측정된 값을 90℃와 110℃에 대해 각각 그림 3과 4에 도시하였다. 시험결과, 90℃에서의 체적 저항의 변화는 4~5wt% 영역에서 급격히 증가하고, 110℃에서는 2wt%부터 급격히 증가함을 알 수 있는데, 5wt%를 첨가한 반도전 재료의 경우 가공조제를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 15cycle이 경과 후의 110℃ 체적 저항이 약 3배 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 앞서 고온 체적 저항의 변화에서 지적한 바와 같이 가공조제의 절연성 사이트로서의 작용 및 고분자 수지의 열팽창으로 인한 카본 블랙의 전도 경로 감소로 설명될 수 있을 것이다. 특히 heat cycle의 경우 상온과 고온의 온도 영역을 반복한다는 점에서 고온 체적 저항보다는 보다 혹독한 시험환경으로 판단된다.

### 3.2 기계적 특성

반도전 재료에 있어 기계적 특성에 대한 가공 조제의

영향을 알아보기 위하여 시험을 실시한 결과, 인장강도와 신장율 모두 약 1wt%까지는 가공 조제를 첨가하지 않은 경우와 비교해서 물성의 저하가 미미한 것으로 나타났으나, 그 이상에서는 물성의 저하가 큰 것으로 나타났다. 이와 더불어 120℃에서 168시간동안 노화시킨 시편에 대한 인장강도와 신장율을 측정하여 상온에서의 값과 비교하여 인장잔율과 신장잔율을 평가하였다. 시험결과 가공조제의 함량이 1wt% 첨가시까지는 기계적 물성의 큰 변화가 없으나 그 이상에서는 급속도로 기계적 물성의 저하가 일어남을 알 수 있다. 그림 5에 가공 조제의 함량에 따른 반도체재료의 인장강도와 신장율 변화를 나타내었고, 그림 6에 노화에 따른 인장잔율과 신장잔율을 나타내었다.

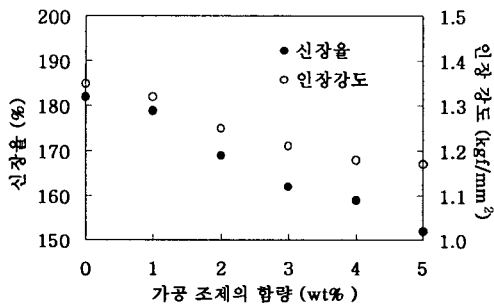


그림 5. 상온 인장강도/ 신장율 특성

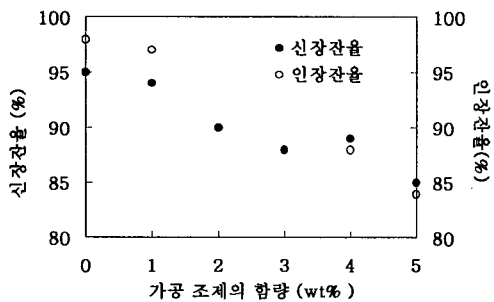


그림 6. 노화 인장잔율/ 신장 잔율 특성

### 3.3 가교도

초고압 케이블용 반도체 재료에 있어서 전기적, 기계적 특성과 관련하여 매우 중요한 인자인 가교도에 미치는 가공조제의 영향을 검토하기 위하여 가공 조제의 함량 변화에 따른 가교도 (겔분율)의 변화를 알아보았다. 시험 결과, 가공 조제의 함량이 증가할수록 가교도 (겔분율)는 낮아지는 것으로 나타났으며 표 1에 가공 조제의 변화에 따른 가교도의 변화를 나타내었다.

표 1. 가공 조제의 함량 증가에 따른 가교도의 변화

wt%	0	1	2	3	4	5
가교도 (%)	67	65	62	58	55	52

이러한 결과로부터 가공 조제의 적용에 의한 반도체 재료의 전기적, 기계적 특성의 변화는 가공조제의 절연성 사이트로서의 작용 및 고분자 수지의 열팽창으로 인한 카본 블랙의 전도 경로 감소, 그리고 가교도의 변화에 기인하는 것이라고 판단된다. 가공조제의 영향이 배제된 가교도만의 영향을 검토하기 위하여 반도체 재료의 가교도를 변화시켜 이에 따른 전기적, 기계적 특성의 영향을 그림 7, 8, 9에 나타내었다. 그림 7, 8에서 볼 수 있는 바와 같이 가교도의 증가에 따라 130℃ 고온 체적 저항율은 감소하고

있으며, heat cycle에 따른 체적 저항율의 변화는 안정적이므로 나타나 가교도는 반도체 재료의 전기적 특성에 영향을 주고 있으며, 기계적 특성 또한 가교도의 영향을 받고 있는 것을 그림 9를 통해 알 수 있다.

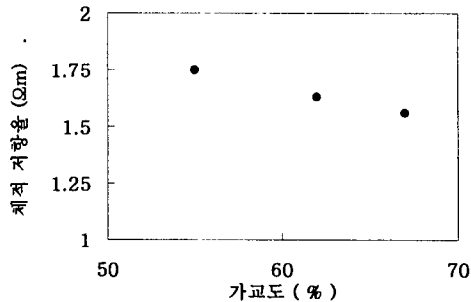


그림 7. 가교도에 따른 130℃ 체적 저항율의 변화

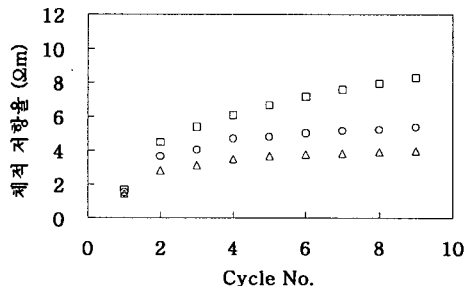


그림 8. 가교도에 따른 heat cycle후의 체적저항율  
<법례: □-55%, ○- 62%, △-67%>

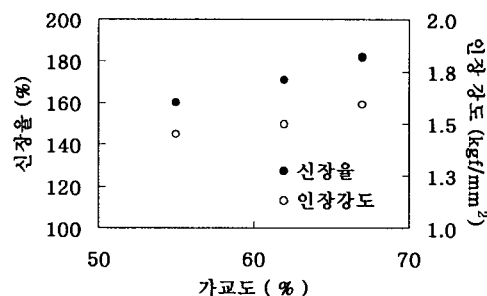


그림 9. 가교도에 따른 인장강도/ 신장율의 변화

가공조제의 함량 증가에 따른 가교도의 감소는 고분자 수지와 가교제의 화학 반응을 통해 가교제가 분해하는 과정에서 가교 반응이 발생할 고분자 매트릭스의 위치에 가공 조제가 용융되어 차지하는 부분이 증가하게 되고 결국 그 부분에서는 가교가 되지 않기 때문인 것으로 추정된다. 가교과정에서 반도체 재료의 가교도가 저하하게 되면, 가교 반응이 완료된 후에도 가교되지 못한 고분자 매트릭스 영역이 증가함으로써 전기적 특성은 저하하게 되는데 즉, 가교되지 않은 부분은 용융온도 이상에서의 급격한 열팽창으로 인해 반도체 재료 내부의 카본 블랙의 전도 경로가 안정적이지 못하게 하는 원인을 제공할 것으로 보인다. 또한 본 연구에 사용된 가공 조제의 성분이 폴리에틸렌계의 저분자량 물질이므로 고온에서는 고분자 수지내에서 용융되어 가교되지 않는 절연성 사이트로 작용하므로써 가교도의 감소와 더불어 체적 저항율 상승시키게 될 것으로 추정된다.

### 3.4 가공성

초고압용 반도체 재료의 경우 케이블 압출시 이물 관리에 대한 cleanliness 확보를 목적으로 高mesh를 채택하고

가교관과 냉각관의 용량이 확보하는 범위내에서 생산성 확보를 위해 압출선속을 상승시키게 된다. 이 경우 압출 부하의 과도한 상승이 발생하게 되면 mesh 및 선속이 제한을 받게 되는데 이러한 문제를 최소화하기 위해 적절한 압출 부하를 갖는 반도체 재료의 가공성이 확보되어야 한다. 따라서, 본 연구에서는 가공 조제의 적용에 의한 반도체 재료의 가공성을 평가하기 위하여 torque rheometer에서의 torque와 pressure를 측정하여 그 결과를 그림 10에 나타내었다.

실험 결과, torque의 경우 가공 조제의 적용에 따른 변화가 미미한 것으로 나타났으며, pressure의 경우 가공 조제의 적용에 따른 차이가 뚜렷하였다. 케이블 제조시 반도체 재료의 가공성은 pressure로 측정되는 압출 부하로 나타나므로 torque rheometer에서 확인된 pressure의 저하로부터 가공 조제의 적용을 통해 가공성의 향상을 도모할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 가공 조제의 적용을 위해서는 가공성과 함께 전술한 전기적/ 기계적 특성과의 최적화가 함께 이루어져야 할 것으로 판단된다. 그림 10에 가공 조제의 함량에 따른 torque rheometer에서의 pressure와 torque 결과를 나타내었다.

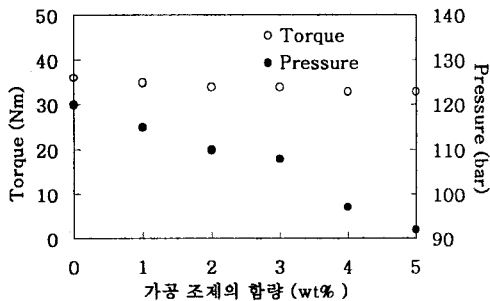


그림 10. 가공 조제의 함량에 따른 pressure&torque

### 3.5 Smoothness

절연층과 반도체층의 계면사이에서 형성된 돌기는 그 크기와 날카로운 정도에 비례해서 전기적 용력을 증가시키게 되므로 트리의 성장을 돕고 이로 인해 결국 케이블의 파괴에 이르게 된다. 반도체 재료의 smoothness에 영향을 주는 인자로는 카본 블랙의 분산도, cleanliness, 펄렛의 품질, 그리고 혼련 기술 등이 있으며, 가공 조제의 한 smoothness의 증가 정도를 측정된 결과, 가공 조제의 함량이 약 3wt%까지는 smoothness의 변화가 미미한 것으로 나타났으며, 5wt%에 이르러서는 21~50um의 돌기 갯수가 4개로 급격히 증가하고, 50um 이상의 돌기도 발생하는 것으로 나타나 가공 조제의 다량 적용시에는 smoothness에 문제점을 갖는 것으로 확인되었다. 표 2에 가공 조제의 함량 변화에 따른 돌기 개수의 변화를 나타내었다.

표 2. 가공 조제의 함량 변화에 따른 돌기 갯수

wt%	0	1	2	3	4	5
돌기직경						
21~50 um	1	1	1	2	4	7
51um 이상	0	0	0	0	0	1

### 3.6 Cleanliness

반도체 재료에 존재하는 이온은 전기장과 수분의 작용을 통해 절연체로 이동하게 되며, 수트리의 성장을 촉진시켜 단시간내에 케이블의 고장을 초래하게 되며 결국 케이블 수명을 단축시킨다. 또한 반도체 재료의 수분흡수 능력을 증가시켜 압출시 die drool 및 케이블 제조과정에서 표면 돌기를 형성시키는 원인으로도 작용하게 된다. 이러

한 이유로 인해 낮은 이온 함량은 필수적이며, 반도체 재료를 구성하는 카본 블랙이나 산화방지제, 가공 조제 등의 첨가제의 순도를 엄선하여 적용하는 것이 중요하다. 이의 측정을 위해 본 연구에서는 ICP-AES를 사용하여 Mn, K, P, Na, Ca, Cu, Si, Pb, Al, Cr, Mg, Ti, Fe, Mo, Ni, V, Zn에 대한 이온 함량을 확인하여 이의 총량을 비교하였다. 한편 반도체 재료 내부에 황의 함량이 높을 경우 부(副)작용 (side reaction)으로 인해 케이블 수명을 단축시키고 공정상의 악취도 수반하게 되는데 이러한 황의 함량은 ICP-AES로 분석하기 어려우므로 XRF를 통해 반도체 재료내의 S (황) 함량을 측정하였다.

측정결과, 가공 조제의 함량 증가에 따른 이온 함량의 변화는 없는 것으로 나타났는데 이는 가공 조제의 순도가 우수하기 때문이기도 하지만, 반도체 재료의 주요 구성요소인 베이스 수지를 제외하곤 카본 블랙이 주요 구성요소이고 가공 조제의 함량이 상대적으로 매우 낮은 데 기인하는 것으로 판단된다.

표 3. 가공 조제의 함량에 따른 반도체 재료내의 이온 함량의 변화 (ppm)

이온종류	wt%	0	1	2	3	4	5
S		185	190	175	180	200	220
기타 이온 총량		48.28	48.35	48.32	49.23	48.56	49.10

### 3. 결론

본 연구를 통하여 초고압 케이블용 반도체 재료에 대한 가공 조제의 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 사실들을 알 수 있었다. 초고압 케이블용 반도체 재료에 가공 조제를 사용할 경우 인장강도, 신장율, 체적 저항율과 같은 기계적, 전기적 특성은 저하하게 되는데 약 1wt%까지는 그 수준이 미미하였다. 가공 조제의 적용에 의한 가공성 개선은 가능하나 2wt% 이상에서는 기계적, 전기적 물성의 저하를 가져오고 5wt% 이상에서는 smoothness의 저하로 인해 적용이 불가할 것으로 판단되었으나, 가공 조제의 함량 증가로 인한 ionic impurity의 증가 현상은 없었다. 한편, 장기 신뢰성을 평가하기 위한 heat cycle 특성의 경우 5wt%를 첨가한 반도체 재료는 가공 조제를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 15cycle이 경과한 후의 110℃ 체적 저항율이 약 3배 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 저분자량인 가공 조제의 절연성 사이트로서의 작용과 고분자 수지의 열팽창으로 인한 카본블랙간의 거리 증가로 전도 경로가 감소하는 현상, 그리고 가교도의 저하에 의한 것으로 판단된다.

### (참고문헌)

- [1] A.A.Farkas and G.Akermark, high performance semiconductive compounds testing, production and experience Jicable91, pp8, 1991
- [2] K. Watanabe, H. Yagyu, K. Sasaki, and M. Marumo, Semiconductive shield materials for XLPE Cables, Hitachi cable review, No.8, pp.15-20, 1989.
- [3] M. Masuda, A. Ogata, M. Nitta, and T. Tani, Review of Carbon-Black used for High Voltage Power Cable Semiconducting Layer(Part 3), Yazaki Technical Report, No.20, pp. 37-44,1996.
- [4] Gustafsson B., Crosslinking Mechanism in Low Density Polyethylene, Jicable, pp.393-395, 1995