

카본블랙의 함량에 따른 송전용 반도체 재료의 기계적 특성 및 Smoothness

이경용, 양종석, 이관우, 최용성, 박대희
원광대학교 전기전자및정보공학부

Mechanical Properties and Smoothness of Semiconductive Shield for Power Transmission by Carbon Black Content

Kyoung-Yong Lee, Jong-Seok Yang, Kwan-Woo Lee, Yong-Sung Choi and Dae-Hee Park
Wonkwang University

Abstract

To improve mean-life and reliability of power cable in this paper, we have investigated stress-strain and smoothness showing by changing the content of carbon black that is semiconductive additives for underground power transmission. Specimens were made of sheet form with the three of existing resins and the nine of specimens for measurement.

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/Cm²] and 600[%]. In addition tests of stress-strain were progressed by aging specimens at air oven. Finally we wished to look for protrusion of specimens by using smoothness tester.

According to increasing the content of carbon black from this experimental result, yield stress was increased, while strain was decreased. And stress-strain were decreased some after aging because of oxidation reaction of chemical defect. Lastly surface of specimens smoothed generally.

Key Words : Semiconductive Shield, Stress-Strain, Smoothness

1. 서 론

대도시를 중심으로 주로 설치되어 운용되고 있는 지중전력계통은 도시미관, 설비안전 및 공급신뢰도 향상등의 장점 때문에 1970년대 이후로 꾸준히 증가되고 있으며 앞으로 이러한 추세는 계속될 전망이다. 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 절연파괴를 유발하고 더 나아가 전력케이블의 고장으로 이어진다. 이러한 절연층의 사고에 입각하여, 최근까지 전력케이블의 전기적 현상 및 제반 특성에 대한 많은 연구는 대부분 절연층에 국한되어 이루어져 왔다 [1].

그러나 본 연구는 전력케이블의 반도체층에 관한 심층적인 분석을 통해 그 중요성을 전달함으로써 반도체층의 역할 및 기능에 대한 새로운 인식을 고취하고자 하였다. 절연층의 내외부에 존재하는 반도체층은 사용 목적이 다소 다르기 때문에 요구되는 물성도 또한 약간씩 다르다. 따라서, 카본블랙의 함량에 따라 변화하는 각 시편의 인장강도 실험을 진행하였다.

실험을 통해 카본블랙의 함량이 증가할 수록 연성은 감소하고 강성이 증가하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 카본블랙 자체는 강성을 증가시키는 기능이 있지만 임계함량 이상이 되면 충격강도(impact strength)나 흐름성을 약화시킨다. 흐름성의 약화는 카본블랙의 분산성을 방해하므로 기계

적 특성의 적정선을 찾아야 한다 [2].

마지막으로 전력케이블의 절연신뢰도를 증가시키기 위해서는 도체차폐층과 절연층의 계면에 돌기가 없어야 하므로, 각 시편들의 표면 평활도를 관찰하였다. 이러한 돌기는 카본블랙의 분산을 도모함으로써 최소화 할 수 있다. 그러므로 기저수지와 카본블랙 사이의 역할이 중요하다. 따라서 우리는 기계적 특성 실험에서 기저수지와 카본블랙의 적정 함량을 찾아 카본블랙의 우수한 분산성을 도모하고자 하였다.

2. 시편 및 실험 방법

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[%]이었다. 그리고 편의상 측정용 시료를 #숫자, 기저수지를 A숫자로 명명하였다.

시트는 펠렛형태의 시료를 70[°C] ~ 100[°C]의 롤러에서 5분간 1차혼련을 한 후 180[°C]에서 20분간 200[kg/cm²]의 압력으로 프레싱을 하여 시트상으로 제작하였다.

2.2 실험 장비 및 방법

인장강도 (TENSOMETER 2000, Lab Tech) 실험은 ASTM D638에 의해 진행되었다. 측정속도는 200[mm/min]이었고 stress-strain의 측정범위는 400[Kgf/Cm²]와 600[%]이었다. 그리고 실험은 3회 측정 후 측정치의 평균값을 제시하였다. 추가로 인장강도 실험은 상온과 오븐에서 열화를 진행 한, 두 조건을 상호 비교 및 분석하였다. 열화는 121±1[°C]의 오븐에서 168시간 동안 진행하였다.

마지막으로 각 시편들의 평활도는 편광 현미경 (40배율 확대경, Nikon)을 통해 관찰하였다. 시편은 펠렛형 시료를 T die로 압출한 두께 약 1[mm], 폭 45[mm], 길이 140[mm]의 tape로 제작하였다.

시편의 한쪽 면을 편광 현미경을 이용하여 연속 관찰하였으며 현미경의 관찰 배율은 25배로 하였다. 그리고 표면의 돌기들은 21 ~ 50[μm]와 51 [μm]이상의 구간으로 나누어 관찰하였다.

표 1. 시편의 조성표

Table 1. Composition of specimens

단위: %

Specimen	EVA	EEA	EBA	Carbon Black	Additive	Agent	Total
#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	-	-	-	-	-	-	-

3. 결과 및 고찰

3.1 Stress-Strain

그림 1은 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, σ)와 신장율(strain, ϵ)의 관계는 선형으로서 식 (1)과 같이 표시할 수 있다 [3, 4].

$$\sigma = C \times \epsilon \quad (1)$$

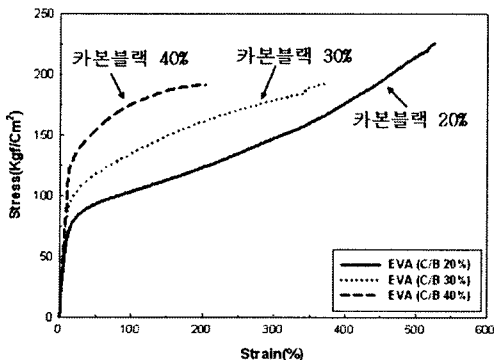
한편 완벽한 점성 (perfect viscous)을 보이는 물질의 전단강도 (shear stress, τ)는 신장율 속도

(rate of strain, $d\epsilon/dt$)에 비례하여 식 (2)와 같이 표시된다.

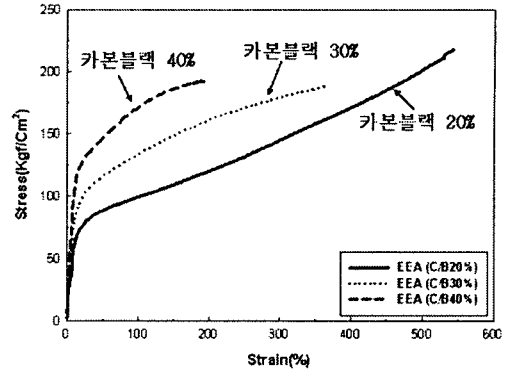
$$\tau = C \times d\epsilon/dt \quad (2)$$

상기의 식 (1)과 (2)를 각기 Hook의 법칙과 Newton의 법칙이라고도 하며, 전자의 경우에는 강도가 신장율에 비례하지만 신장율 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 손실없이 물질에 전달되는 성질의 것을 탄성이라 하며 공급된 에너지의 일부가 열 등의 에너지 형태로 손실되는 성질을 지닌 것을 점성이라 할 수 있다. 그러나 위의 식 (1) 및 (2)는 극히 이상적인 상황을 의미할 뿐이며, 실제로 존재하는 물질 중에 두식을 완벽히 만족하는 것은 없다 하겠다. 고분자의 경우에는 이 두가지의 이상적인 물질의 어느 중간 성격에 해당하는 거동을 보이며, 따라서 점성과 탄성을 함께 지니고 있다는 의미에서 점탄성을 지니고 있다고 한다 [4, 5].

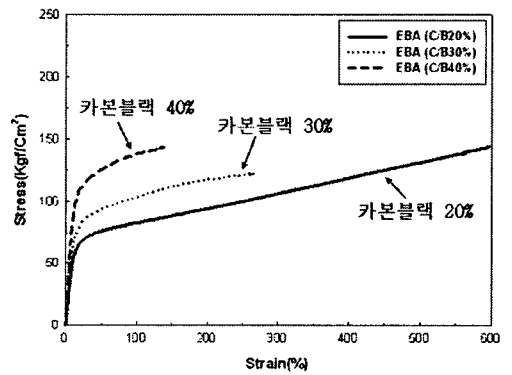
그림 1의 시편들은 점탄성을 갖는 반도체 수지로써, 일정 하중에 의해 어느 지점까지 직선적으로 강도를 발휘하는 탄성영역 (식 (1)에 따름)과 이 영역을 벗어난 후 강도와 함께 신장율이 급격하게 증가하는 점성영역 (식 (2)에 따름)이 동시에 나타남을 알 수 있다. 대체로 카본블랙의 함량이 증가할 수록 파단강도와 신장률이 감소하는 것을 알 수 있다.



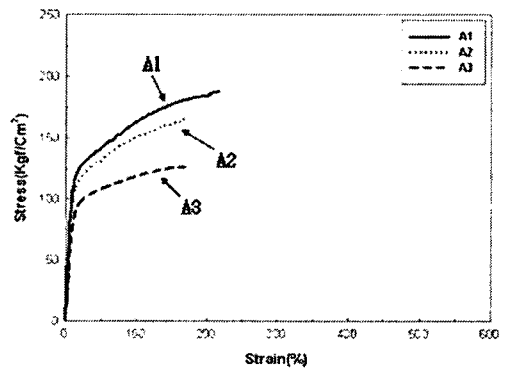
(a) EVA



(b) EEA



(c) EBA



(d) Existing Resins

그림 1. 열화전의 카본블랙의 함량에 따른 반도체 수지의 Stress-Strain 특성

Fig. 1 Stress-Strain curves of semicons by carbon black content before aging

그림1의 경향들은 표 2의 시편들의 파단시 강도와 신장율의 관계에서 알 수 있다. 일반적으로 고

분자들은 밀도가 높게 되면 파단강도는 감소하지만 항복강도는 증가한다. 따라서 시편들의 파단강도는 카본블랙의 함량이 증가할 수록 그리고 밀도가 증가할 수록 22 ~ 12[Mpa]의 범위에서 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 시편들의 신장율은 EVA가 201[%], EEA는 196[%] 그리고 EBA는 137[%]를 보이며 감소하고 있다. 이것은 카본 블랙의 함량이 많이 들어가서 밀도가 높아졌기 때문이다. A1 ~ A3의 수치들은 신장율이 165 ~ 216[%] 그리고 파단강도가 13 ~ 18[Mpa]를 통해 카본블랙이 30 ~ 40[%] 정도 첨가된 것을 알 수 있다.

표 2. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 강도와 신장율

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

Specimens	Strain(%)	Stress	
		(Kgf/Cm ²)	(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
A1	216	186	18
A2	168	164	16
A3	165	127	13

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 있으나, 어떤 경우에는 항복점에 도

달하기 이전에 이미 영구적 변형이 생길 수도 있고, 또한 다른 경우, 즉 항복점을 지난 변형이 가해진 경우에도 시편에 열처리 (annealing)를 하게 되면 초기상태로 되돌아가기도 하기 때문이다 [4, 6].

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 3은 시편들의 각 항복점에서 항복강도를 열화 전과 후로 나누어 나타낸 결과이다. 시편들은 각 항복점에서 EVA는 14[Mpa], EEA는 13[Mpa] 그리고 EBA는 11[Mpa]로 열화 전의 최대 항복강도를 나타내었다.

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

Specimens	Yield Point	Yield Stress	
	(%)	(Kgf/Cm ²)	(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
A1	19	126	12
A2	18	116	11
A3	22	99	10

즉 카본 블랙의 함량이 증가할 수록 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 이중결합과 같은 화학적 결합이 존재하는 부분에 산화반응이 일어났기 때문이다. 즉, 이러한 결합은 산화반응에 약한 부위로서, 이 주위에 어느정도의 온도가 유지되고 산소만 있으면 거의 예외없이 산화반응을 일으킨다.

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

Specimens	Yield Point	Yield Stress	
	(%)	(Kgf/Cm ²)	(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
A1	18	123	12
A2	17	111	11
A#	18	88	9

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.

상기의 결과들을 통해 카본블랙의 함량이 증가하고 밀도가 증가할 수록 신장율은 감소하고 항복강도는 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향들은 카본블랙의 반도체 수지에서 분산성을 방해하

므로 강성과 신장율이 조화를 이루는 카본 블랙의 함량이 30[%] 일 때가 적정선이라고 사료된다. 확실한 결론은 체적저항 실험을 통해 알 수 있을 것이다. 또한 EEA는 EBA보다는 우수한 강도와 신장율을 보였으며 EVA와는 비슷한 양상을 나타낼 수 있었다.

3.2 Smoothness

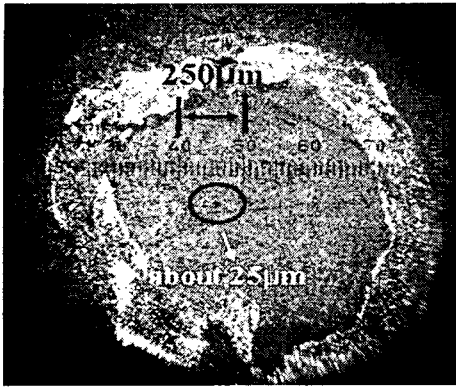
일반적으로 절연층의 내외부에 존재하는 반도체층은 사용목적이 다소 다르기 때문에 요구물성도 또한 약간씩 다르다. 도체차폐층은 전력케이블의 전기적 신뢰성을 결정하는 중요한 역할을 하는데, 이때 가장 중요한 요소는 도체차폐층과 절연층 사이의 계면 평활성이다.

주로 문제가 되는 것은 돌기 (protrusion)로써, 계면에 돌기가 존재하는 경우에는 전계가 집중하여 국부적인 절연파괴를 일으키고 이 미세한 절연파괴가 장시간에 걸쳐 반복적으로 일어나 결국 전력케이블의 고장을 유발하는 역할을 한다 [7]. 따라서 전력케이블의 절연 신뢰도를 증가시키기 위해서는 도체 차폐층과 절연층의 계면에 돌기가 없어야 한다. 이러한 돌기는 카본블랙이 분산이 좋지 않은 경우에 주로 생기고 또한 압출 가공시 발생하는 소위 die drool 현상에 의해서도 발생할 수 있다.

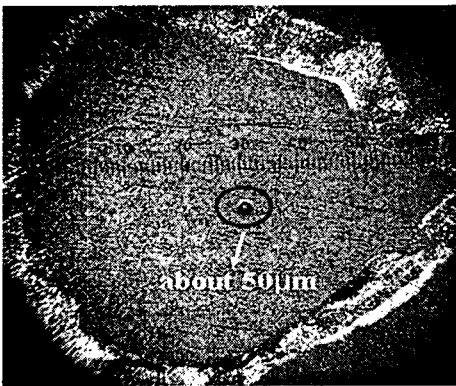
카본블랙의 분산이 좋지 않은 경우에는 이들이 집합체 (aggregate)의 형태로 남아 고분자와 같이 압출되면 돌기가 형성된다. 이러한 돌기는 수트리 및 전기트리의 원인이 된다. 따라서 전력케이블의 신뢰성을 높이기 위해서는 카본블랙의 분산이 잘 되어야 한다. 한편 die drool 현상에 의해서도 돌기가 생길 수 있는데, 이는 압출 가공시 고분자 찌꺼기가 die 출구에 남아 있는 현상을 말한다. 이러한 고분자 찌꺼기가 die 온도에 의해 탄화되어 어느 순간에 압출물에 섞여 나오게 되면 반도체층과 절연층 사이에 돌기로 존재하게 된다. 이는 고분자가 탄화된 것이므로 전계가 가해지면 이 지점에서 전계가 집중되어 결국 절연파괴로 이어지게 된다 [3, 8, 9].

본 실험은 전자에 해당하는 것으로서 카본블랙의 분산성 정도를 카본블랙의 함량에 따라 조사하였다. 그림 2는 카본블랙의 함량에 따른 각 시편들의 평활도를 나타낸 것이다. 참고로 돌기 주위의 은색

테두리는 돌기를 쉽게 찾기 위해 은색 펜으로 칠한 것이다.



(a) 25[μm] protrusion



(b) 50[μm] protrusion

그림 2. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 수지의 smoothness

Fig. 2 Smoothness of semiconductors by carbon black content

그림 2에서 알 수 있듯이 돌기들은 대개 21 ~ 50[μm]에서 발생을 하였다. 송전용 반도체 재료에 대한 규격에 의하면 21 ~ 50[μm] 사이의 돌기 수는 10개 이하이며 51[μm] 이상은 돌기가 없어야 한다. 각 시편들의 돌기 수를 나타낸 표 4를 보면 자세하게 알 수 있다. 대부분의 시편들은 규격치 아래에 있어서 대체적으로 양호한 특성들을 보이고 있다.

또한 51[μm] 이상의 돌기는 거의 찾을 수 없다. 이로써 반도체 수지의 표면의 돌기는 대체적으로

깨끗한 것을 알 수 있었다. 그러나 돌기의 완전 제거를 위해서는 위 설명에도 나와 있듯이 카본블랙의 우수한 분산성이 뒤따른다. 그러기 위해서는 반도체 수지와 카본블랙 함량의 적정선을 찾는 것이 최우선이라 하겠다. 앞으로 좀 더 실험을 통해 알 수 있겠지만 위 결과들을 통해 대체적으로 카본블랙이 30[%]이고 반도체 수지가 68.6[%]인 부분이 적정선이라고 사료된다.

표 5. 카본블랙의 함량에 따른 반도체 재료의 돌기 수
Table 5. Protrusion number of semiconductors by contents of carbon black

Specimens	Protrusion of surface (≒ 60cm ²)	
	21 ~ 50[μm]	50이상[μm]
#1	2	-
#2	-	-
#3	2	-
#4	1	-
#5	-	-
#6	2	-
#7	1	-
#8	1	-
#9	3	-
A1	2	-
A2	-	-
A3	1	-

“-“:not detected

4. 결론

본 논문에서는 전력케이블의 절연신뢰도를 증가시키기 위해 반도체 재료내 카본블랙의 함량에 따른 인장강도 및 smoothness를 알아보았다. 그 결과로부터 다음과 같은 사항을 알 수 있었다.

1. 인장강도 실험에서는 카본블랙의 함량이 증가할수록 항복강도는 증가하고 신장율은 감소하는 것을 알 수 있었다.
2. 한편, 열화 후에는 열화 전보다 항복강도와 신장율이 감소하는 것을 알 수 있었다.

이것은 이중 결합등의 화학 결합으로 인한 산화

반응때문이었다.

3. 마지막으로 각 시편들의 평활도 검사에서 돌기 수는 제한치 아래에 존재하였다. 그러나 돌기가 아직까지 존재하기 때문에 추후 돌기의 제거를 위한 개선책이 시급함을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 한재홍, 김상준, 권오형, 강희태, 서광석, "반도전 층내 불순물이 전력케이블의 신뢰도에 미치는 영향", 전기학회논문지, Vol.46, No.1, 1997.
- [2] 한재홍, 송일근, 임장섭, 이동영, "전력케이블용 반도전 재료의 설계기술", 전기전자재료학회 논문지, Vol 13, No. 2, pp. 12-17, 2000. 2
- [3] 이경용, 양종석, 최용성, 박대회, "반도전재료의 불순물 측정 및 물성에 관한 연구", 전기학회 논문지, Vol. 53C, No. 9, 2004. 9
- [4] 김성철 외, 고분자공학, 회중당, 1994, Chapter 1-14.
- [5] 전용구, 김재경, 함덕순, 김진석, "EVA의 Vinyl Acetate 함량변화에 따른 열적-기계적 성질 연구", Polymer(korea), Vol.15, No.4, pp.402-410, 1991.
- [6] M. J. Given, "The Role of Ions in the Mechanism of Water Tree Growth", IEEE Trans. on Elec. Ins., Vol.22, pp.151-156, 1987.
- [7] M. T. Shaw and S. H. Shaw, "Water Treeing in Solid Dielectrics", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol.19, pp.419-452, 1993.
- [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] S.L. Greene, "Smoothness Evaluation of Clean Furnace Carbon Blacks", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 10, No. 2, pp. 23-29, 1994.