

## 지중 전력케이블용 반도체재료의 이온성 불순물에 따른 흡습 및 열적특성

이경용, 최용성, 박대회  
원광대학교 전기전자 및 정보공학부

### Absorption and Thermal Properties According to Ionic Impurities of Semiconductive Materials for Underground Power Cable

Kyoung-Yong Lee, Yong-Sung Choi, and Dae-Hee Park  
Wonkwang University

#### Abstract

In this paper, we investigated impurities content, absorption properties, and thermal properties showing by changing the content of carbon black which 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 and absorption properties were measured by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) and Karl Fisher. And high temperature, heat degradation initiation temperature, and heat weight loss were measured by TGA (Thermogravimetric Analysis). The dimension of measurement temperature was 0[°C] to 800[°C], and rising temperature was 10[°C/min]. Impurities content was highly measured according to increasing the content of carbon black from this experimental result also absorption amount was increased according to these properties. Specially, impurities content values of the A1 and A2 of existing resins were measured more than 4000[ppm]. Heat degradation initiation temperature from the TGA results was decreased according to increasing the content of carbon black. All over, heat stabilities were EEA>EBA>EVA. That is, heat stabilities of EVA containing the weak VA (vinyl acetate) against heat was measured the lowest.

**Key Words** : Semiconductive Shield, Ionic Impurities, Absorption, High Temperature

#### 1. 서론

반도전층은 도체로부터의 전계완화와 도체와 절연체간 직접 접촉됨으로써 발생하는 문제점을 완화시키기 위해 사용된다. 그러나 본래 목적과는 달리 반도전층은 많은 이온성 불순물들을 함유하고 있어서 절연층의 열화를 가속시킨다. 즉 반도전층과 절연층의 이종 계면에서 이온성 불순물들은 고분자의 산화반응에 참여함으로써 열화를 촉진할 수 있다 [1]. 또한 이온성 불순물들은 반도전층에

서 절연층으로의 수트리 성장을 촉진하고 고분자 내의 가치를 절단하여 극성기를 도입함으로써 수분의 유입을 증가시킬 수 있다 [2, 3]. 따라서 전력케이블의 수명연장 및 신뢰성을 확보하기 위해서 반도전층에서 절연층으로의 불순물의 유입과 반도전층내의 불순물 함량을 최소화시키는 방안이 적극적으로 요구되어야 한다.

따라서, 본 논문에서는 현재 국내케이블에 사용되고 있는 반도전 재료와 측정용 시편의 이온성 불순물을 측정하였다. 또한 이러한 불순물들이 반도전 재료의 흡습특성에 미치는 영향을 측정하였

다. 마지막으로 열분석 장치인 TGA를 이용하여 반도체 재료의 열분해 개시온도와 열 중량 손실을 측정하였다. 이와 같이 우리는 반도체층내에 존재하는 이온성 불순물들이 재료에 미치는 영향들을 고찰하여 전력케이블 반도체층의 성능향상에 중요한 역할을 할 수 있다는 점을 강조하고자 하였다.

## 2. 시편 및 실험 방법

### 2.1 시편 제작

본 논문에서는 EVA (Ethylene Vinyl Acetate, 현대석유화학), EEA (Ethylene Ethyl Acrylate, AT-OFINA), EBA (Ethylene Butyl Acrylate, Mitsui Dupont)를 기본재료로 사용하였는데 이들 재료의 조성비는 표 1과 같다. 표 1에서 보는 바와 같이 본 논문에서는 도전성 카본블랙 (In Japan)의 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/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 프레싱을 하여 시트상으로 제작하였다.

표 1. 시편의 조성표

단위: %

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
A1	-	-	-	-	-	-	-
A2	-	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-

### 2.2 실험 방법

시료의 불순물 함량을 측정하기 위해 사용된 장비는 무기 원소를 ppm level 수준으로 분석하는 ICP-AES (Perkin-Elmer Instruments, Optima 3300DV)이다. 본 실험에 사용된 시편은 고체 고분자이므로 전처리 과정을 거친 후 실험을 진행하였다. 그리고 불순물의 함량 변화에 따른 흡습특성을 알아보기 위해 사용된 장비는 이미 널리 알려진 Karl Fisher (미쓰비시, CA-06)이다. 우선 펠렛 형태의 시편을 3차 증류수에 24시간 동안 흡습시킨 후에 흡습 전의 흡습 량과 비교하였다. 마지막으로 카본블랙내의 이온성 불순물들이 각 시료의 열분해 개시온도와 열 중량 손실에 미치는 영향을 측정하기 위해 사용된 장비는 TGA (TA Instrument, TA4100)이다. TGA의 측정온도 범위는 0 [°C]에서 800[°C]까지이고, 승온속도는 10[°C/min]이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 ICP-AES 분석

표 2은 각 시편의 카본블랙 함량을 변량 시켰을 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.

한전사양에 의하면 내부 반도체의 이온성 불순물 함량치가 500[ppm]이하, 외부 반도체의 이온성 불순물 함량치가 1500[ppm]이하로 제시되어 있다.

본 논문에서 대부분의 시편은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 불순물 함량은 641.815[ppm] ~ 4316.861[ppm]의 범위로 증가하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 대부분의 측정용 시편들은 내부 반도체의 제한치인 500[ppm] 이상을 나타내고 있었다. 그러나 측정용 시편 중 #3를 제외한 나머지는 외부반도체의 제한치 아래에 있었다. 이 결과로부터 EEA의 불순물 함량치가 다른 시편들에 비해 적게 검출되어 대체적으로 우수한 특성을 보였다.

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.

표 2. 카본블랙 함량에 따른 이온성 불순물

단위: 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

### 3.2 흡습 특성

표 3은 각 시편의 카본블랙을 변량 시켰을 때 흡습 전과 흡습 후의 수분함량을 나타낸 것이다. 표 3에서 알 수 있듯이 흡습 전에는 각 베이스 수지들의 당량비가 큰 시편의 수분량이 많았으나 흡

습을 시킨 후에는 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 반전되는 것을 알 수 있다. 이것은 친수성을 갖는 카본블랙 내 이온성 불순물들의 영향임을 객관적으로 알 수 있다. 특히 흡습 전에는 VA 단량체를 갖는 EVA의 흡습량이 117[ppm] ~ 208[ppm]으로 많았으나 흡습 후에는 BA 단량체를 갖는 EBA의 흡습량이 413[ppm] ~ 456[ppm]으로 상당히 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 이온성 불순물들의 영향도 있지만 카본블랙 표면에 존재하는 탄화수소 유도체의 수소원자 일부가 특정한 작용기로 치환되면서 베이스 수지들과의 상호작용에 의한 차이라고 사료된다 [5, 6]. 또한 기저수지의 흡습량은 모두 500[ppm]이상 나타나고 있으며 수분의 증가율도 상당히 큰 것을 알 수 있다. 이러한 재료들이 실제로 전력케이블에 사용된다면 높은 전계와 온도로 인해 수분의 증가율은 더욱더 상승할 것으로 사료된다.

표 3. 카본블랙 함량에 따른 흡습 특성

종류	흡습 전[ppm]	흡습 후[ppm]	증가율[%]
#1	208	277	75
#2	198	287	145
#3	117	304	259
#4	129	183	142
#5	125	194	155
#6	123	269	219
#7	163	413	253
#8	150	438	292
#9	131	456	348
A1	232	558	241
A2	324	903	279
A3	162	415	256

이와 같은 결과를 통해 흡습 후 수분함량이 가장 적은 EEA가 대체적으로 우수한 특성을 보이고 있음을 알 수 있다.

### 3.3 TGA 분석

그림 1~3은 0[°C]에서 800[°C]까지의 온도 범위에서 카본블랙의 함량에 따른 열분해 개시온도와 열 중량 손실을 나타낸 것이다. 그림 1~3에서 알 수 있듯이 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 열분해 개시온도가 326.55[°C] ~ 450.11[°C]의 범위로 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 카본블랙의 증가에 따른 베이스 수지내의 가교도가 향상되었기 때문으로 생각된다. 또한 카본블랙이 증가함에 따라 중량 손실율은 감소하는 것을 알 수 있다. 여기서 중량 손실의 감소가 끝나는 지점이 베이스 수지 내에 첨가된 카본블랙의 함량과 같은 곳임을 알 수 있다 [7].

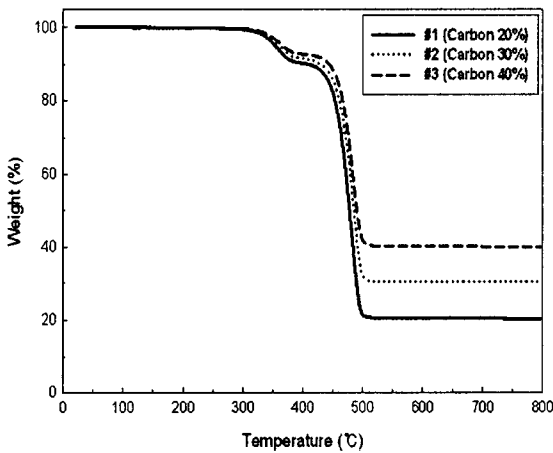


그림 1. 카본블랙의 함량에 따른 EVA의 열적특성

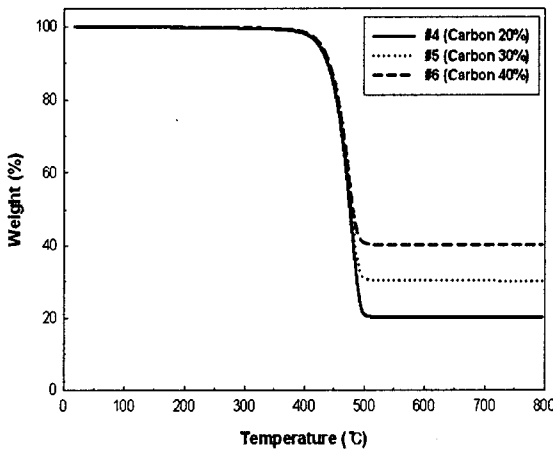


그림 2. 카본블랙의 함량에 따른 EEA의 열적특성

그리고 그림 1~3에서 EVA의 열분해 개시 온도가 326.55[°C] ~ 332.62[°C]로 가장 먼저 감소하는

것을 알 수 있다. 이것은 VA 단량체가 열에 취약하기 때문이다. 이러한 경향들은 표 3에서 확실히 알 수 있다. 기저수지들의 열 안정성은 다른 시편들과 유사한 분포를 보이고 있으나 A1의 열분해 개시 온도가 가장 낮은 것을 알 수 있다. 위 결과들을 통해 대체적으로 EEA가 시편들 중에서 열에 안정적인 특성을 보이고 있음을 알 수 있다.

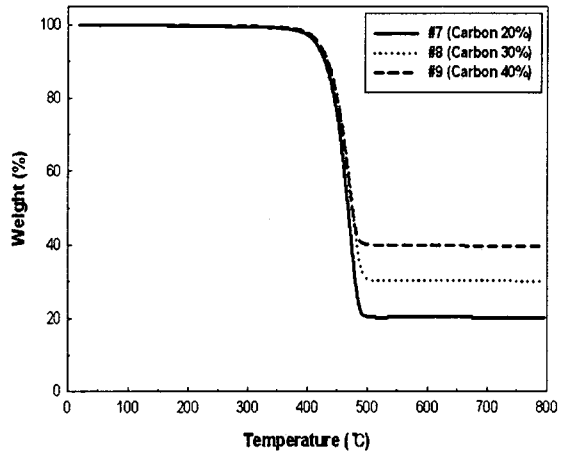


그림 3. 카본블랙의 함량에 따른 EBA의 열적특성

표 4. 카본블랙의 함량에 따른 반도체의 열적특성

종류	열 분해 개시 온도[°C]	중량 손실[%]
#1	326.55	79.54
#2	329.72	69.62
#3	332.62	59.87
#4	446.03	79.87
#5	446.66	70.03
#6	450.11	59.84
#7	437.98	79.85
#8	442.01	69.81
#9	444.65	60.46
A1	328.72	60.97
A2	455.78	61.41
A3	441.06	62.08

#### 4. 결 론

본 논문에서는 반도체 수지내의 카본블랙이 함유하고 있는 이온성 불순물들에 따른 흡습 특성 및 열적 특성을 알아보았다. 그 결과, 여러 시편에서 이온성 불순물들이 다량 검출되었으며 특히 기저 수지에서 가장 많은 불순물들이 검출되었다. 이러한 불순물들에 따른 흡습 실험 결과, 흡습 전보다는 흡습 후에 수분 증가율이 눈에 띄게 증가한 것을 알 수 있었다.

특히 EBA가 가장 많은 수분 함량을 나타내었다. 마지막으로 TGA 실험 결과, 카본블랙의 함량이 증가할 수록 열분해 개시 온도가 증가하는 동시에 열 중량 손실은 카본블랙의 함량에 해당하는 지점까지 감소하는 것을 알 수 있었다.

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.

#### 참고 문헌

- [1] 한재홍, 김상준, 권오형, 강희태, 서광석, "반도체층내 불순물이 전력케이블의 신뢰도에 미치는 영향", 대한전기학회지, Vol.46, No.1, 1997.1
- [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] 한전 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, 1996.9
- [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 처리

가 카본블랙 표면특성에 미치는 영향", Elastomer, Vol.37, No.2, pp.99-106, 2002