

직류 전력케이블용 반도체 복합체의 열적 특성

이기정¹, 서범식¹, 양종석², 성백룡², 박대희^{1,a}

¹ 원광대학교 정보통신과

² (주)디와이엠

Thermal Properties of Semiconductive Composites for DC Power Cable

Ki-Joung Lee¹, Bum-Sik Seo¹, Jong-Seok Yang², Baeg-Yong Seong², and Dae-Hee Park^{1,a}

¹ Department of Information & Communication Engineering, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

² DYM Co. Ltd., Cheonan 330-290, Korea

(Received November 8, 2012; Revised December 7, 2012; Accepted December 10, 2012)

Abstract: In this paper, semiconducting shield specimens for a DC cable os fabricated and characterized by measurement of volume resistance, tensile strength, and the coefficient of expansion to show the electrical and mechanical characteristics of the semiconducting shield. Due to the PTC phenomenon, the volume resistance at 25°C increases rapidly in comparison to the volume resistance at 90°C. Since the compounding ration of carbon black is low, the tensile strength and density become lower and the coefficient of expansion is increased. As the general specification of the tensile strength and density is 0.8 kgf/mm² and 150%, respectively, the fabricated specimen in this paper has excellent mechanical characteristic.

Keywords: Semiconductive material, Carbon black, Heat capacity, Melting temperature

1. 서론

‘송전기술의 꽃’이라고 불리는 HVDC는 고압의 교류전력을 전력 변환기를 이용하여 직류로 변환해 송전한 후 다시 교류로 변환해 공급하는 시스템이다. 이 방식은 전력 손실이 적고 교류에 비해 전압이 낮아 절연이 쉽다는 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 신재생에너지의 전력시스템 연계 방안, 특히 대규모

해상풍력발전 단지의 전력 전송을 위한 최적의 대안으로 평가받고 있다. HVDC 계통에 있어서 사이리스터 컨버터와 함께 필수적으로 검토되어야 하는 원천 기술 중 하나가 HVDC 케이블의 내외도 반도체층 및 계면현상에 관한 연구이다 [1,2]. 전력케이블의 반도체층에서 시작되는 계면 트리와 절연층 (XLPE) 내에서 발생하는 보이드 혹은 이물에 의한 사고는 지금까지 XLPE를 중심으로 발생되었으나, 원자재 가격 및 생산 비용이 낮고 신뢰성이 높고 전기적 특성과 기계적 특성이 우수하여 현재 지중송전배전선로의 약 92[%]를 점유하고 있다. 향후 HVDC 수요가 증가함에 따라 직류 고전압 하에서 케이블의 적합한 절연성능을 가지는 절연재료나 반도체 재료가 요구되고 있다. 절연재료의 연구는 가교 폴리에틸렌 내부의 도전

a. Corresponding author: parkdh@wku.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

성 및 비도전성 나노 유·무기 물질들을 첨가해 주면서 전기적, 물리적으로 안정하게 해준다는 연구 등을 통해 그 결과가 발표되고 있다 [2,3]. 그러나 직류 케이블용 반도체는 직류 특성인 극성반전으로 인한 공간 전하와 자체 부산물에 의한 공간 전하 영향을 줄이기 위해서 표면 평활성 및 양호한 처리 가공성을 유지한 기존의 초고압용 반도체를 사용하는 수준이다. 연구를 통하여 직류 전력케이블용 반도체 수지에 관한 기반 기술을 확보하고, 그에 따른 응용 기술을 확보해야 하며, 직류 케이블용 반도체층 문제도 시급히 연구되어야 할 분야이다 [4,5]. 이처럼 직류 케이블용 반도체의 연구는 이제 초기단계로 물질개선으로 인한 정확한 측정 및 데이터는 공개되지 않은 실정이다. 직류 케이블용 반도체에 필요한 특성은 전기적 특성인 낮은 체적 저항을 가져야 하고, 공간 전하 발생에 의한 국부 고전계가 없어야 하며, 또한 반도체층의 돌기를 감소시킴으로써 전계 집중을 방지할 수 있는 초평활성을 가지는 반도체이어야 한다. 반도체 재료의 경우, 전기적 특성과 열적 특성이 서로 중대하게 관련되어 있다.

따라서 본 논문은 직류 케이블용 반도체의 시편 제작과 DSC 열 분석 장비를 이용하여 유리전이 온도 (T_g), 용융 온도 (T_m), 열 용량 (ΔH) 및 비열 (C_p)을 측정하고, TGA 장비를 이용하여 열 분해 개시온도 (IDT), 최대 중량 감소 시의 온도 (T_{max}), 열 중량 손실 (weight loss)과 같은 내열성을 측정 분석하여 직류 케이블용 반도체에 적합한 열적 특성을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

본 논문에서 사용된 베이스 폴리머는 에틸렌 부틸 아크릴레이트 [EBA], 로우 덴시티 폴리에틸렌 [LDPE]을 사용하였으며, 전도성 및 기계적 강도를 부여하기 위한 충전제로 카본블랙을 사용하였다.

편의상 반도체 복합체 시편은 T-1~T-8로 나타내었다. T-1은 현재 초고압 전력 케이블에 사용되고 있는 반도체 시편이고, 카본블랙, 블렌딩, 첨가제 A, 첨가제 B, 가교제 함량을 변수로 T-2~T-8을 각각 제조하였다. 이들 재료의 조성비는 표 1과 같다.

시편은 펠렛형 시료와 충전제를 80[°C] 오븐에서

Table 1. Composition of specimens.

	(Unit: wt%)							
	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8
EBA	63.5	66	52.8	65.7	65.8	65.8	65.7	65.4
LDPE	-	-	13.3	-	-	-	-	-
Carbon Black	35.6	33.1	33	33	33	33	32.8	32.7
Additive A	-	-	-	-	0.3	-	0.3	0.3
Additive B	-	-	-	-	-	0.3	0.3	0.3
Antioxidant	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Lubricant	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Cross-linking agent	0.3	0.3	0.3	0.7	0.3	0.3	0.3	0.7
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

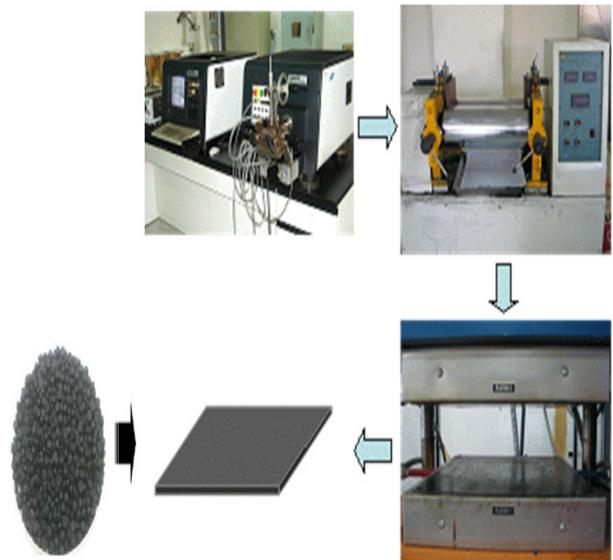


Fig. 1. Fabrication of specimens (sheet form).

24시간 건조를 하였으며 Haake Internal Mixer 사용하여 180[°C], 60[rpm]에서 용융 혼합하고 그 후 혼합된 시편에 가교제를 첨가하기 위해 Two-Roll Mill 사용 15[rpm], 5분 간 혼합 후 180[°C]에서 20분 간 4톤의 압력으로 압축 성형을 하였으며 가로, 세로 각각 100[mm], 두께 1[mm]의 시트 형태로 제작하였다.

2.2 DSC 측정

DSC (difference scanning calorimetry, 시차주사 열량계)는 30년 넘게 사용되어온 열 분석 기술로써 특히 시료가 고분자 물질인 경우에는 매우 중요한 정보들을 얻기에 유용하다. 이 측정법은 측정 시간이 짧고 시료의 사용량이 mg 단위로 매우 작으며 흡열 반응과 발열반응을 포함한 물리적 화학적 변화들에 대한 정량, 정성적인 정보를 제공한다. 그러므로 DSC는 여러 물질들 뿐만 아니라 유기 화합물들과 고분자물질의 물성 분석에 가장 널리 사용되어온 열 분석 기술이다. 샘플과 레퍼런스 퍼니스에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 데이터로부터 시료의 물리적, 화학적 성질을 알 수 있다.

각 퍼니스는 히터와 백금 저항체로 된 센서를 독립적으로 가지고 있어서 시료에 온도 변화가 있을 때 이를 표준 물질의 온도와 같아지도록 시료와 기준 물질의 온도를 프로그램에 의하여 일정한 속도로 변화시키면서 둘 사이의 온도 차를 0으로 유지하기 위하여 필요한 에너지인 엔탈피의 양을 측정하여 열의 흐름을 온도의 함수로 나타내어 얻어진 피크의 위치, 모양 및 수로부터 시료의 정성적인 분석과 또한 시료 변형 시 피크의 넓이 변화로부터 시료의 열에 대한 엔탈피 변화 등에 대한 변수들을 정량적으로 측정하여 정보를 얻을 수 있다.

이 열 분석기의 동작회로는 크게 평균-온도 조절 루프 (average-temperature control loop, ATCL)와 시차-온도 조절 루프 (differential-temperature control loop, DTCL)로 나뉜다. ATCL을 통하여 시료와 표준 물질 간의 온도 차이를 보정하여 등온으로 만들기 위하여 DTCL로 공급되거나 제거된 열이 시간이나 온도의 함수로 나타나게 된다. 예를 들어 고분자 물질이 녹을 경우 ATCL로 공급된 열이 고분자 물질의 상전이에 필요한 잠열 (latent heat)로 흡수되어 시료 쪽의 온도는 표준 물질 쪽의 온도보다 낮아지게 되는데 이를 보상하기 위하여 DTCL에서 여분의 전류를 더 보내 양쪽의 온도를 같게 하고 더 보낸 전류의 양을 신호로써 데이터 시스템에 보내준다. 그리하여 ATCL에서 나온 신호는 DSC 열상 (thermogram)에 있어 온도 축이 되고 DTCL에서 나온 신호는 열량 변화축이 된다. DSC곡선에서 피크의 면적은 엔탈피의 변화와 직접 비례한다. 이때, 피크의 면적은 온도차 보상에 사용된 전류량과 같기 때문에 시료나 장치의 열 전도도, 열 용량 등과는 상관없이 측정 결과

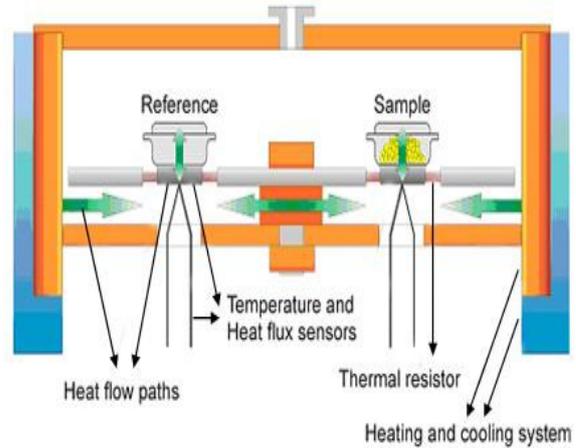


Fig. 2. Block diagram of heat flux difference scanning calorimetry.

는 열량으로 환산하는데 있어 온도와는 무관하게 직접 환산이 가능하다. 또한 측정시료와 비활성인 기준 시료 사이의 열류 (heat flow) 차이는 시간, 온도, 압력 등이 제어된 환경 하에서 시간과 온도의 함수로서 측정이 되고, 측정시료와 기준시료 사이의 온도 차이는 다음의 식 1과 같은 관계에 의해 열류로 변환할 수 있다.

$$dQ = (T_s - T_r) / R = dT / R \quad (1)$$

여기서 dQ는 열 용량이고, Ts는 시료의 온도, Tr은 기준물질의 온도, 그리고 R은 셀의 열 저항이다. 식 1을 근거로 하여 dQ가 heat sink에서 시료로 흘러들어간다. 정상상태 (steady state)에서는 dQ가 일정하며, 시료의 변화가 시작되면 dQ에 비례하여 dQ는 증가 또는 감소하므로 dT와 dQ로부터 시료의 발열량과 흡수량을 구할 수 있다.

본 실험에서 시편들의 유리전이 온도 (glass transition temperature, Tg), 용융 온도 (melting temperature, Tm), 열 용량 (heat capacity, ΔH) 및 비열 (specific heat, Cp)을 측정하기 위해 DSC (difference scanning calorimetry, 시차주사 열량계)는 TA Instrument사의 DSC Q20 모델을 도입하였다. DSC의 측정 온도 범위는 -100[°C]에서 100[°C]까지이고, 승온 속도는 4[°C/min]로 하였다.

그림 2는 본 실험에서 사용된 열 유속 DSC의 구조도를 나타내었다.

2.3 TGA 측정

TGA (thermal gravimetric analyzer, 열 중량 분석기)는 열 시차 분석 장비 외에 가장 널리 사용되는 장비이다. 시료에 온도 프로그램을 가하여 시료의 질량 변화 (changes in mass)를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량 손실은 증발 (vaporization)이나 가스 상 산물을 생성하는 화학 반응 (chemical reaction)에 의해 발생된다. 특히 TGA 실험 시 재료는 가스 상 분위기에 민감하여 사용된 퍼지 가스가 불활성 (N_2 , He, Ar)이 아닌 경우 시료는 가스 (O_2 , air)와 반응한다.

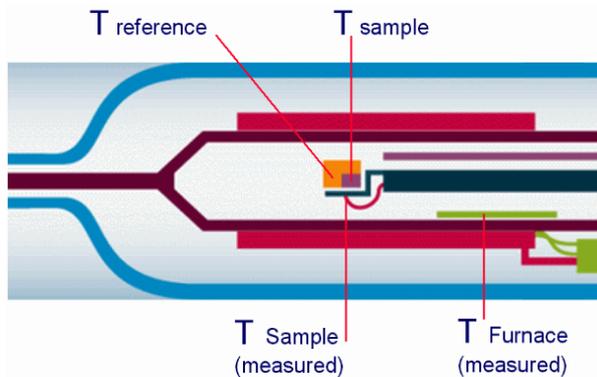


Fig. 3. Block diagram of TGA for measurement of thermal weight.

질량 변화는 매우 감도 있는 전자저울 (electronic balance)에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 사용된 전자저울은 수평한 (horizontal) 타입과 수직 (vertical) 타입으로 구분된다. 또한 TGA는 온도를 증가시켜 일어나는 시료의 무게 변화를 온도 또는 시간의 함수로 기록하는 방법으로서 온도의 함수에 대하여 무게 또는 무게 백분율을 도시한 것을 열 분해 곡선 (또는 TG곡선)이라 한다. 열 분해 곡선은 정해진 온도 범위에서 일어나는 물리적인 변화나 화학적인 반응의 결과에 따른 주어진 화합물이나 물질의 특징을 보여주는데, 열적 특성에 의해 발생하는 변화는 보통 분자 구조에 의한 것인데, 물리적 또는 화학적인 결합들이 온도가 상승하면서 형성되거나 파괴되기 때문에 시료는 휘발물을 방출하거나 반응물을 생성하게 되어 무게 변화가 일어나는 것이다. 이 TG곡선을 통하여 먼저 그 시료에 무게가 감소한 온도를 알 수

있으며, 이 무게의 감소는 그 물질이 분해되거나 증발 되었음을 의미하므로, 이것을 이용하여 두 가지 다른 물질을 구분할 수 있다.

본 실험에서 시편들의 열 분해 개시 온도 (IDT), 최대 중량 감소 시의 온도 (T_{max}), 열 중량 손실 (weight loss) 등 내열성을 측정하기 위해 도입된 장비는 TA Instrument사의 SDT Q600으로 고온 DSC와 TGA를 동시에 측정 가능한 장비이다. 도입된 TGA (thermal gravimetric analyzer, 열 중량 분석기)의 측정 온도 범위는 $0[^\circ C]$ 에서 $600[^\circ C]$ 까지이며, 승온 속도는 $10[^\circ C/min]$ 로 하였다.

그림 3은 본 실험에서 사용된 TGA의 구조도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DSC 측정

8개의 시편을 총 4분류로 구분하여 측정 데이터를 나누었다.

그림 4에서 (a)는 T-1과 첨가제 A, B가 각각 단독으로 첨가된 T-5, T-6 (b)는 T-1과 첨가제 A, B 둘 다 첨가된 T-7, T-8 (c)는 T-1과 첨가제 A, B가 첨가되지 않은 T-2, T-3, T-4로 구분하여 나타내었고, 그림 5는 T-1과 가교제의 함량을 높인 T-4, T-8로 구분하여 나타내었다.

그림 4와 그림 5는 $-100[^\circ C]$ 에서 $100[^\circ C]$ 까지 온도 범위에서 첨가제 함량에 따른 열 용량(ΔH), 용융온도 (T_m) 및 유리전이 온도(T_g)를 나타내고 있다.

재료의 온도가 상승함에 따라 내부적으로 주 사슬들의 분절 운동 (마이크로 브라운 운동)이 발생하는 온도 지점이 있다. 이 지점에서의 온도를 유리전이 온도 (glass transition temperature)라고 한다. 이러한 유리전이 현상은 분자에서만 관찰되며, 고분자가 온도에 따라 특이한 거동을 보이도록 한다. 이 온도 이하에서 고분자는 유리와 같이 딱딱하고 깨어지기 쉽다. 반면 이 온도 이상에서 고분자는 고무와 같이 연성으로 유연해진다. 참고로 본 실험에서 사용된 고분자들은 유동성이 좋은 비닐 고분자이다. 일반적으로 고분자들은 유동성이 좋으면 낮은 유리전이 온도를 갖는다 [6-8]. 언급하였듯이 유동성이 우수한 비닐고분자들의 유리전이 온도는 상온 근처이거나 상온보다 훨씬 아래에서 나타난다.

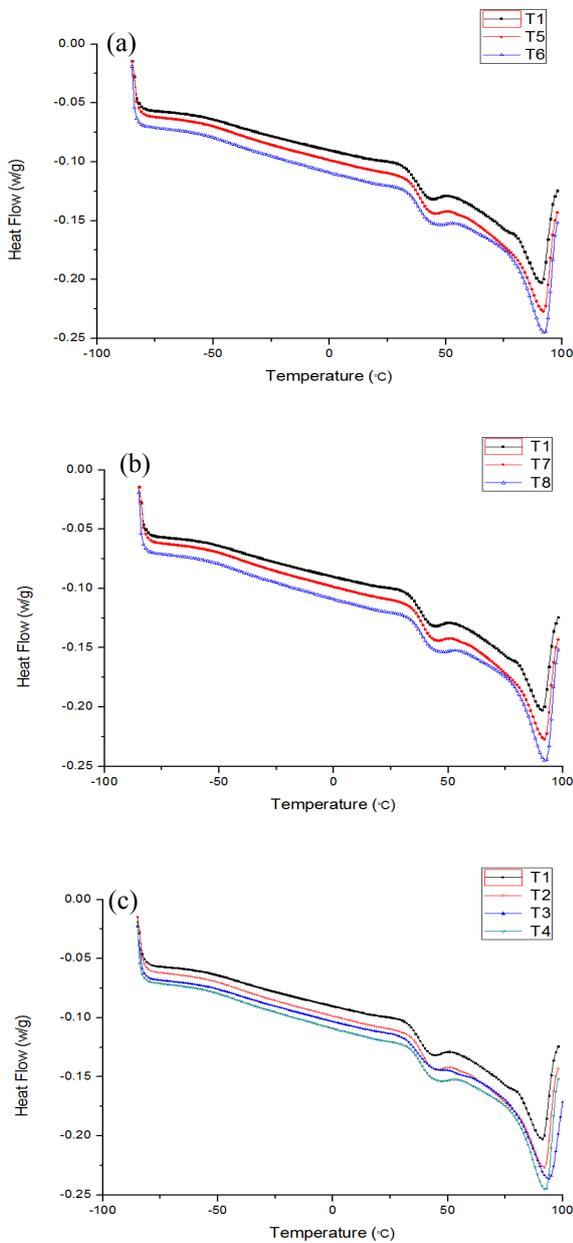


Fig. 4. DSC properties of specimens by additive and temperature.

그림 4와 그림 5에서 반도체층 재료 시편의 유리전이 온도는 $-52.45[^\circ\text{C}] \sim -55.37[^\circ\text{C}]$ 의 범위에서 나타나고 있다. 첨가제 A, B가 단독으로 첨가된 시편과 첨가제 A, B 둘 다 첨가된 시편 그리고 첨가제가 첨가되지 않은 시편들의 용융 온도는 $90.42[^\circ\text{C}] \sim -93.73[^\circ\text{C}]$ 범위에서 증가하며 마찬가지로 열 용량도 $34.68[^\circ\text{C}] \sim 36.90[^\circ\text{C}]$ 범위에서 증가하는 것을 알 수

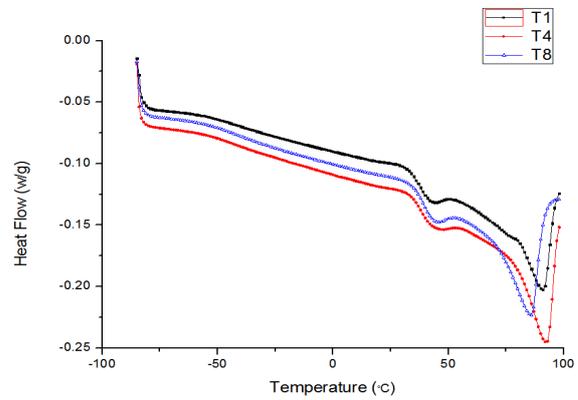


Fig. 5. DSC properties of specimens by content of cross-linking agent.

있다. 특히 용융 온도와 열 용량이 높은 T-3과 T-4의 경우는 LDPE와의 블렌딩으로 LDPE의 녹는점은 $105[^\circ\text{C}]$ 이므로 높게 나타났고 또 한 가지는 가교제의 함량을 높임으로 인하여 가교도가 상승한 것으로 판단된다.

Cousin과 Smith [8]는 강화제가 고분자 사슬의 움직임을 방해하여 유리전이 온도가 고온으로 이동한다고 보고하였는데, 본 실험에서는 카본블랙의 함량이 적고 함량 차이가 크지 않기 때문에 유리전이 온도가 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.

일반적으로 열 용량은 재료의 결정화도와 밀접한 관련이 있다. 따라서 열 용량이 증가할수록 결정화도 증가하여 재료의 기계적인 특성이 개선된다. 그리고 만약 용융 온도가 감소하면 재료의 가공성이 우수한 장점도 있지만 열에 취약한 특성을 보여 재료의 수명에 악영향을 미쳐 열화에 이르게 된다 [9]. 이와 같은 결과들을 통해 대체적으로 반도체층 재료의 열적 안정성이 우수함을 알 수 있었다.

3.2 TGA 측정

8개의 시편을 총 4분류로 구분하여 측정 데이터를 나누었다. 그림 6의 (a)는 T-1과 첨가제 A, B가 각각 단독으로 첨가된 T-5, T-6 (b)는 첨가제 A, B 둘 다 첨가된 T-7, T-8 (c)는 T-1과 첨가제 A, B가 첨가되지 않은 T-2, T-3, T-4로 구분하여 나타내었고, 그림 7은 T-1과 가교제의 함량을 높인 T-4, T-8로 구분하여 나타내었다.

그림 6과 그림 7은 $0[^\circ\text{C}]$ 에서 $600[^\circ\text{C}]$ 까지의 온도

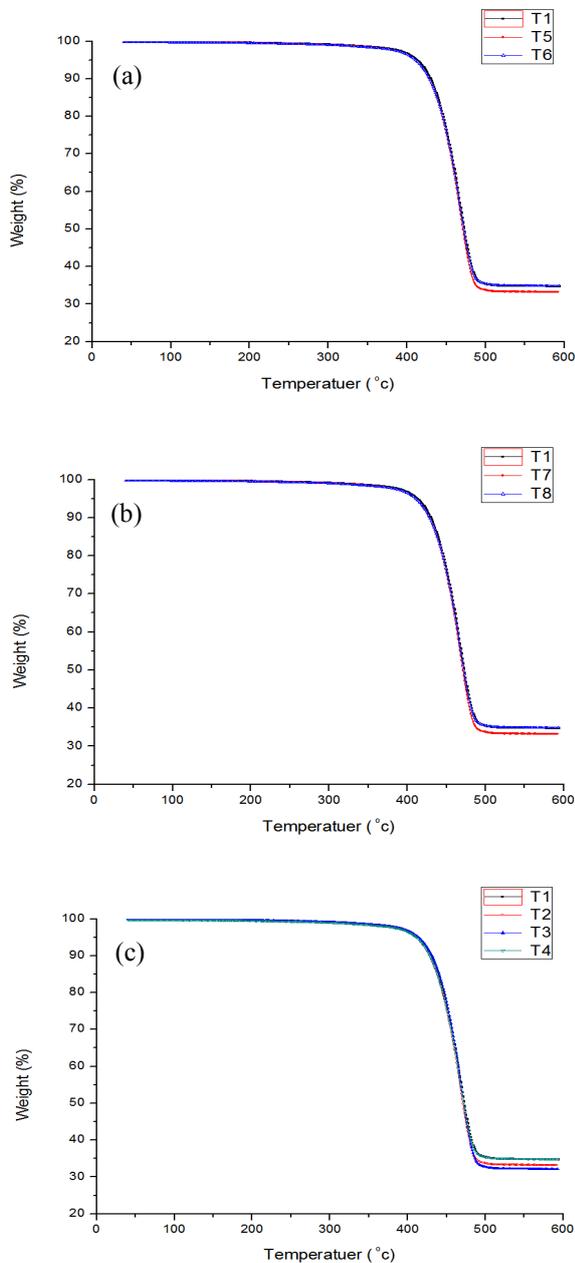


Fig. 6. TGA properties of specimens by additive and temperature.

범위에서 반도체층 재료와 현재 사용 중인 반도체층 재료의 첨가제와 카본블랙의 함량에 따른 열 분해 개시 온도 (IDT $^{\circ}\text{C}$), 최대 중량 감소 시 온도 (Tmax $^{\circ}\text{C}$), 열 중량 손실 (weight loss), 그리고 잔류 중량 손실 (weight loss)을 나타내고 있다.

그림 6과 그림 7에서 열 분해 개시 온도와 최대 중량 감소 시 온도는 430.03[$^{\circ}\text{C}$] ~ 436.62[$^{\circ}\text{C}$]로 유사한

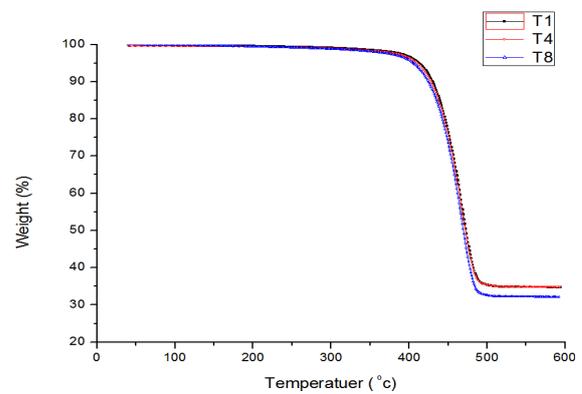


Fig. 7. TGA properties of specimens by content of cross-linking agent.

분포를 보이고 있으며 최대 중량 시 감소온도 또한 마찬가지로 482.79[$^{\circ}\text{C}$] ~ 484.32[$^{\circ}\text{C}$]로 유사한 분포를 보이고 있다. T-3은 LDPE와의 블렌딩으로 열 분해 개시 온도가 가장 높게 나타났다. 중량 손실의 경우 64.75[$^{\circ}\text{C}$] ~ 69.14[$^{\circ}\text{C}$] 범위에서 증가하는 것을 알 수 있다. 중량손실이 많은 이유는 카본블랙의 함량이 적기 때문이고 T-4의 경우 가교제의 함량을 높임으로써 베이스 수지 내의 가교도가 상승된 것으로 판단된다.

위 결과들을 통해 대체적으로 큰 차이는 없었으나 반도체 재료가 열에 안정적인 특성을 보였으며 또한 중량 손실의 감소가 끝나는 지점이 베이스 수지 내에 첨가된 카본블랙 함량과 같은 곳을 알 수 있었다.

4. 결론

DSC 실험에서 반도체층 재료 시편의 유리전이 온도는 강화제와 기지 사이의 분자 간 상호인력이 작용함으로써 고분자 사슬의 움직임을 방해하여 고온으로 이동한 것으로 보고되었지만, 본 실험에서는 카본블랙의 함량이 적고 함량 차이가 크지 않기 때문에 큰 차이가 없는 것으로 판단된다. 시편들의 용융 온도와 열 용량은 대체적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 첨가제가 첨가된 시편에 경우 낮은 용융점을 나타내는데 이는 첨가제가 가교를 방해하여 가교도가 저해함으로 판단된다.

TGA 실험에서 열 분해 개시 온도와 최대 중량 시 감소온도는 유사한 분포를 보이며 큰 차이는 없었다.

열 분해 개시 온도와 열 중량 손실이 비교용 시편에 비해 큰 차이가 없는 부분은 카본블랙의 함량이 적기 때문이고 중량 손실의 경우 증가하는 것을 알 수 있다. 중량 손실의 감소가 끝나는 지점이 베이스 수지 내에 첨가된 카본블랙 함량과 같은 곳임을 알 수 있다. 위 결과들을 통해 대체적으로 큰 차이는 없었으나 반도체 재료가 열에 안정적인 특성을 보였다.

본 논문을 통해서 직류용 반도체의 전하 축적과 공간 전하 특성이 함께 연구되어야 한다고 판단된다. 공간 전하 특성 평가를 위한 펄스정전응력법 (PEA) 실험도 추후 이루어질 예정이며 첨가제와 가교도의 연관성도 공간 전하 특성과 함께 연구되어질 예정이다.

REFERENCES

- [1] D. M. Larruskain, *Transmission and Distribution Networks: AC Versus DC*, www.solarec-egypt.com
- [2] G. Asplund, *Council on Large Electric Systems, 2000 Session, Panel 2* (Paris, France, 2000) p. 2-4.
- [3] F. N. Lim, R. J. Fleming, and R. D. Naybour, *IEEE Trans. Diel. Elec. Insul.*, **6**, 273 (1999).
- [4] B. Gustafsson, Asea Brown Boveri AB, *International Patent WO0008655* (2000).
- [5] M. S. Khalil, *IEEE Int. Symp. Elect. Insul.*, 650 (1996).
- [6] S. Ou, M. Fujita, H. Tanimoto, and F. Aida, *Showa Electric Wire and Cable Co. Ltd., Japanese Patent JP9245521* (1997).
- [7] K. Steinfeld and W. Kalkner, *IEEE Trans. on Elec. Ins.*, **5**, 774 (1998).
- [8] H. S. Katz and J. V. Mileski, *Handbook of Fillers for Plastics, Van Nostrand Reinhold Company*, **19**, 389 (1987).
- [9] A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta, and F. J. Sempere, *Polymer*, **42**, 5343 (2001).