

# 전차선로 가선재료의 부식특성

## Corrosion Characteristics of Catenary Materials in Electric Railway System

김용기\*  
Kim, Yong-Ki

윤상인\*\*  
Yoon, Sang-In

장세기\*  
Chang, Seky

이재봉\*\*  
Lee, Jae-Bong

### ABSTRACT

Pure copper, Cu-1.1wt%Cd and ACSR(Aluminum Conductor Steel Reinforced) have been used as Catenary Materials in Electric Railway System. Since these materials may have chance to be exposed to the corrosive environments like polluted air, acid rain and sea water, it is important not only to investigate the corrosion characteristics but also to measure corrosion rates in various corrosive environments. In order to examine corrosion characteristics according to the dissolved oxygen content, pH, chloride ion concentration ion, and the addition of Cd to Cu, a series of tests such as potentiodynamic polarization, a.c impedance spectroscopy and galvanic corrosion tests were carried out in these materials. Results showed that the addition of Cd to Cu and chloride ion in the solution have an adverse effect on the resistance to corrosion. Additionally, Galvanic currents between Al and steel wires of ACSR were confirmed by using ZRA(zero resistance ammeter) method.

전차선로 가선재료에는 순수구리로 이루어진 전차선, 카드뮴이 포함된 조가선, steel과 Al의 이중금속으로 이루어진 ACSR이 있고 이들 재료는 산성비와 같은 부식환경에 노출되어 있다. 따라서 다양한 부식환경에서의 이들재료의 부식특성 및 부식속도를 규명하는 것은 매우 중요한 일이다. 이에 본 실험에서는 pH, 용존산소 및 염소이온의 영향을 동전위분극시험, 선형분극시험, 교류 임피던스시험 및 갈바닉시험 등의 전기화학적 분석기법을 통해 가선재료의 부식거동 및 부식속도를 조사하였다. 실험 결과 카드뮴이 함유된 재료의 부식저항성이 순수구리로 이루어진 재료에서의 부식저항성보다 낮은 것을 확인하였고, 염소이온이 내식성을 감소시킨다는 것을 관찰하였으며, 갈바닉시험 결과 산성용액에서 염소이온을 첨가하였을 경우 steel의 높은 갈바닉부식전류밀도를 ZRA 법을 통해 확인하였다.

### 1. 서 론

현재 사용되고 전철설비의 부속설비중 전차선로는 조가방식에 따라 여러 종류의 전선이 사용되고 있다. 전차선의 재질은 전도도가 우수한 순수 구리로 이루어져 있고, 조가선의 경우 기계적 특성을 높이기 위해 동 카드뮴연선(Cu-Cd)를 사용하며, 강심알루미늄연선(ACSR)의 경우 steel과 순수 Al의 이중금속으로 이루어져 있다.

\* 한국철도기술연구원 철도환경재료연구팀

\*\* 국민대학교 금속재료공학부 부식및방식실험실

이들 가선재료의 경우 산업의 발전에 따라 발생하는 대기오염, 산성비 및 해수에 근접한 지역에서는 염소이온에 의한 부식환경에 항상 노출되어 있다. 이에 본 연구에서는 pure Cu인 전차선, Cu-1.1wt%Cd인 조가선 및 ACSR에 대한 부식거동 및 부식속도를 알아보고자 pH, 용존산소, 염소이온을 변화시키면서 동전위 분극시험, 선형분극시험, a.c impedance 시험 및 갈바닉시험을 실시하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 및 전해액 제조

가선재료 시편을 epoxy resin으로 마운팅 한 후 2000 grit 의 사포로 연마한 뒤 최종적으로 0.3  $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 연마하여 시편을 제작하였다. ACSR 의 경우 갈바닉 부식을 알아보기 위해 ACSR 의 ( Steel : Al = 1 : 6 )의 면적비를 맞추어 시편을 제작하였다.

전해액의 조성은 산의 경우 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3), 0.01N NaOH (pH 12) 수용액을 aeration (air purging) 및 deaeration(Ar purging) 의 경우에 대하여 각각 사용하였고 분극시험에 미치는 염소 이온의 영향은 위에 언급한 각각의 수용액에 0.6N 의 NaCl을 첨가하여 제조한 복합수용액을 사용하여 시험을 실시하였다.

### 2.2 전기화학시험

동전위분극시험은 (CMS105)로 제어되는 Gamry Model CMS105B potentiostat을 사용하여 실시하였다. 주사속도는 1mV/sec로 전위영역은 -0.5부터 1V까지(SCE) 양극분극을 실시하였으며 기준 전극(reference electrode)은 포화카로멜전극(SCE)을, 보조전극(counter electrode)은 탄소봉을 사용하였다.

부식속도측정을 위하여 선형분극시험과 a.c impedance 측정을 실시하였다. 선형분극시험은 주사속도를 0.1mV/sec로 하여 분극저항(R<sub>p</sub>)을 측정한 후 Stern-Geary의 식<sup>1</sup>을 이용하여 부식전류밀도  $i_{\text{corr}}$  를 계산한 다음 이 부식전류밀도를 Faraday의 식<sup>2</sup>을 이용하여 부식속도(mpy, mils per year)로 환산하였다. A.c impedance 측정을 실시하여 독립적으로 부식속도를 측정한 후 선형분극 시험으로 측정된 부식속도와 비교하였다. A.c impedance 측정은 소프트웨어 (Gamry CMS300)로 제어되는 lock-in amplifier를 potentiostat와 연결하여 각 재료의 부식전위에서 진폭은 10mV, 주파수는 10<sup>5</sup>Hz에서 10<sup>-2</sup>Hz까지의 범위를 주어 실시하였으며, 시험 결과는 NLLS(non-linear least squares fittion) 연산방법<sup>3</sup>을 사용하여 Randles의 등가회로를 이용하여 Bode plot으로 해석하였다.

ACSR 의 갈바닉 부식시험은 ZRA(zero resistance ammeter) 법을 사용하여 ACSR의 갈바닉 부식전류밀도를 측정하였다. 이때 시편의 면적비는 (steel : Al = 1 : 6)로 하여 1시간 동안 실험을 수행하였다. 갈바닉부식속도를 계산하기 위하여 이 결과에서 나타난 갈바닉전류를 양극(anode) 재료의 면적으로 나누어 갈바닉전류밀도를 구한후 Faraday 식을 이용하여 mpy(mils per year)단위로 환산하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 동전위 분극시험

pH 변화와 함께 전차선 및 조가선의 전기화학적 특성에 미치는 용존산소의 영향을 조사하기 위하여 deaeration 및 aeration에서 양극분극시험을 실시하였다. Fig.1에서 나타나듯이 pure Cu인 전차선의 경우 pH 3 에서 전차선의 분극곡선은 전형적인 Tafel 거동을 나타내었으나 pH 가 알칼리인 pH 12의 경우에는 비교적 넓은 부동태 구간을 보였으며 부식전위도 pH가 증가함에 따라 감소

하였다. 이는 부동태구간이 존재하는 알칼리 환경<sup>4</sup>에서 산소의 공급에 의해 부동태 피막이 더욱 안정되어 양극의 가역전위의 증가에 기인하는 것으로 생각된다<sup>2</sup>. 조가선의 경우도 pH=3 에서는 전차선의 경우와 유사한 분극곡선을 나타내었으며 pH 12 에서도 전차선과 유사한 분극곡선을 나타내었다.

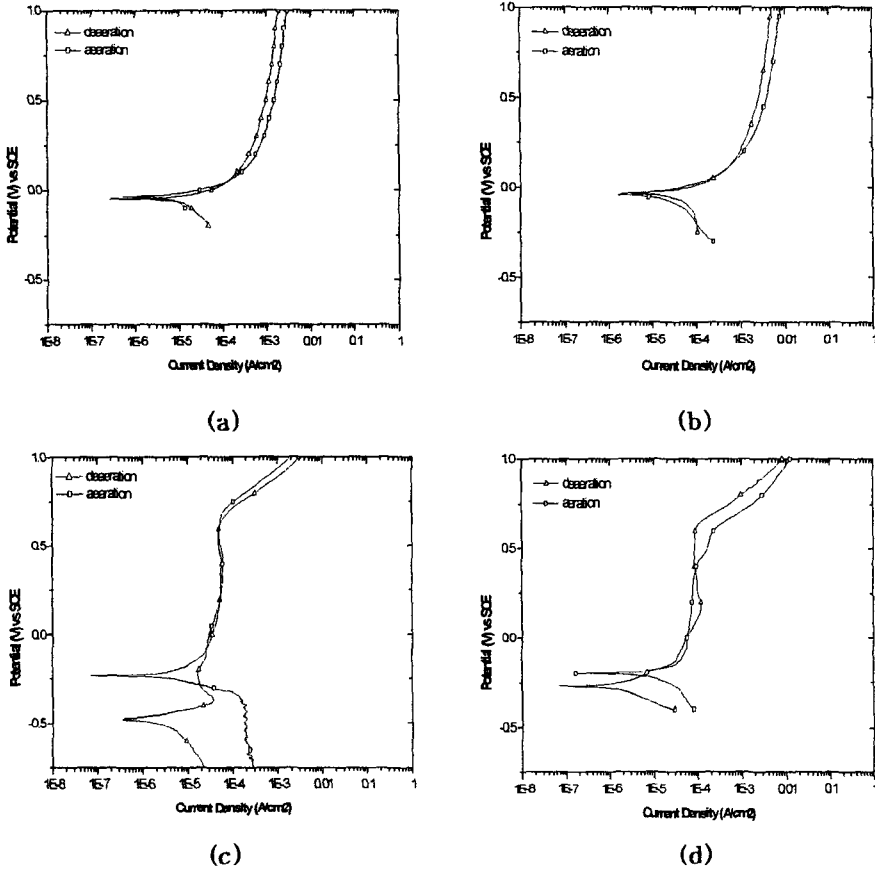


Fig. 1. Effects of dissolved oxygen on the potentiodynamic polarization behaviors of (a) pure Cu in 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH 3), (b) Cu-1.1wt%Cd in 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH 3), (c) pure Cu in 0.01N NaOH(pH 12) and (d) Cu-1.1wt%Cd in 0.01N NaOH(pH 12)

염소이온을 첨가하여 pH 3 산성에서(0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.6 N NaCl) 복합수용액을 만들어 양극분극시험을 실시하였다. Fig. 2. (a), (b)에서 알 수 있듯이 염소이온을 첨가하지 않은 경우와는 달리 전차선의 양극분극곡선은 current minimum 영역으로부터 current plateau 영역으로 접어드는 전위영역에서 수많은 serration이 관찰되는데 이는 CuCl 피막의 형성과 CuCl<sub>2</sub>로 Cu의 용해가 서로 경쟁적으로 발생하여 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>5</sup>. 전차선, 조가선 모두 염소이온이 첨가됨에 따라 부식전위의 감소와 전위증가에 따라 양극전류밀도가 현저히 증가하였다. Fig. 2. (c), (d)에서 나타난 pH 12인 염기성용액에서는 염소이온의 작용에 의한 부식전위의 감소는 뚜렷히 나타나지 않았지만 염소이온의 작용에 의한 공식전위의 감소가 관찰되었다. 전차선 및 조가선의 경우 거의 유사한 분극거동을 나타내었고 전차선의 경우 current minimum 영역에서의 양극전류밀도의 감소가 보다 크게 나타났다.

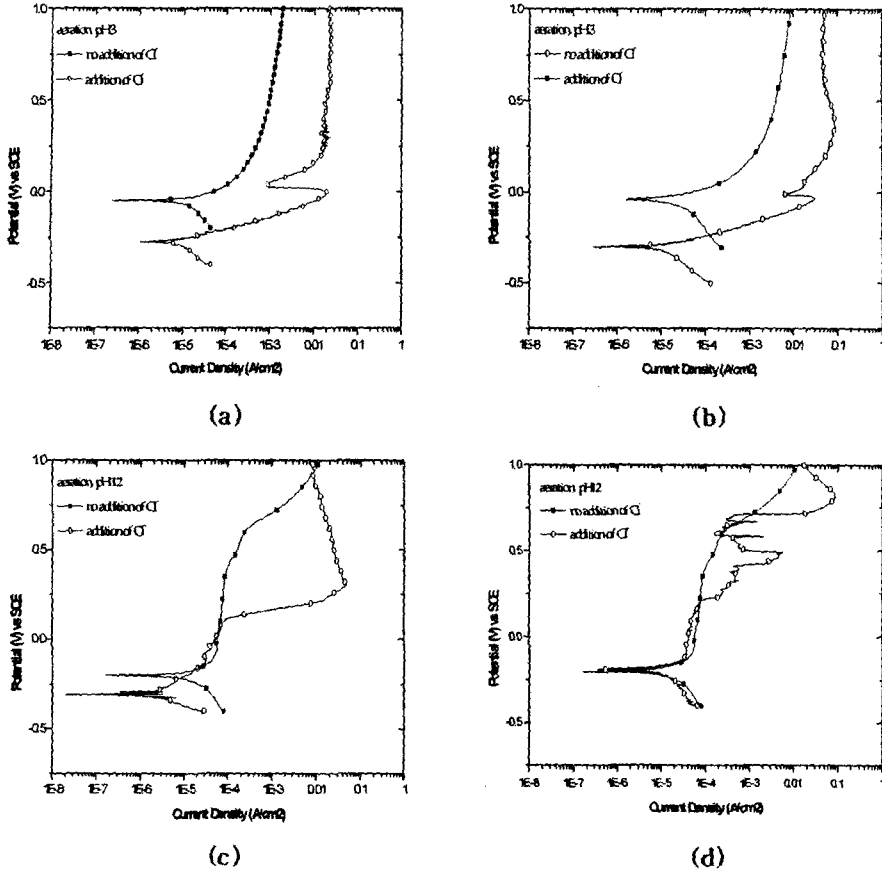


Fig. 2. Effects of chloride ion addition(0.6N NaCl) on the potentiodynamic polarization behaviors of (a) pure Cu in 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH 3), (b) Cu-1.1wt%Cd in 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH 3), (c) pure Cu in 0.01N NaOH(pH 12) and (d) Cu-1.1wt%Cd in 0.01N NaOH(pH 12)

### 3.2 부식속도의 측정

#### 3.2.1 선형분극법에 의한 부식속도 측정

Fig.3 에 따르면 용존산소량의 증가로 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH 3)에서는 전차선, 조가선 모두 부식속도의 증가가 나타났으며 이는 부동태 피막이 견고하게 형성되지 않는 산성용액에서는 용존 산소량의 증가로 인하여 Cu의 산화반응이 촉진되어 부식속도가 증가<sup>6</sup>함을 알 수 있었다. 그러나 0.01N NaOH(pH 12)의 경우는 용존산소량이 증가하더라도 부식속도의 별다른 변화가 나타나지 않아 부동태 피막에 의하여 보호됨을 알 수 있었다. Fig.4 에 따르면 염소이온의 첨가시 산성인 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH 3)에서는 부식속도의 증가가 나타났으며 특히 1.1wt%Cd가 첨가된 조가선의 경우는 염소이온이 존재하지 않은 경우보다 2배 이상의 부식속도의 증가가 관찰되었다. 그러나 0.01N NaOH(pH 12)의 경우는 염소이온의 첨가가 부식속도에 별다른 영향을 미치지 않았는데. 이는 염소이온이 첨가된 삼원계 Cu-Cl-H<sub>2</sub>O의 E-pH 도표<sup>7</sup>에 따르면 알칼리에서는 산화피막의 파괴에 미치는 염소이온의 영향이 크지 않은 것으로 판단할 수 있다.

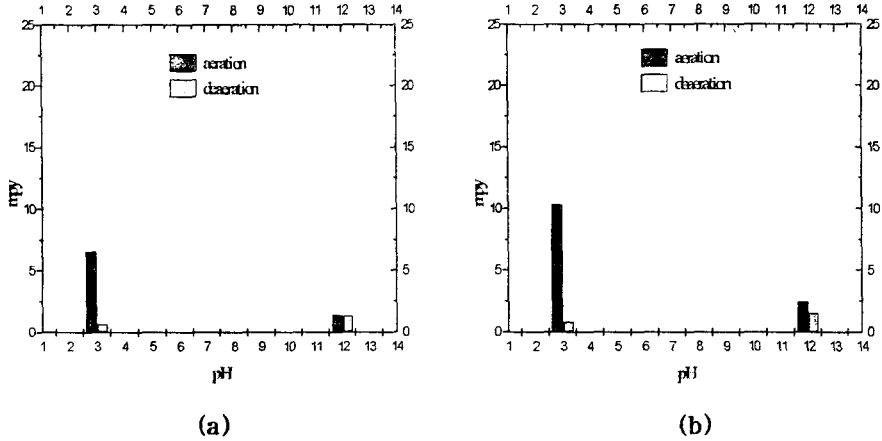


Fig. 3. Corrosion rates of (a) pure Cu and (b) Cu-1.1wt%Cd in deaerated or aerated 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.01N NaOH solutions measured by linear polarization tests.

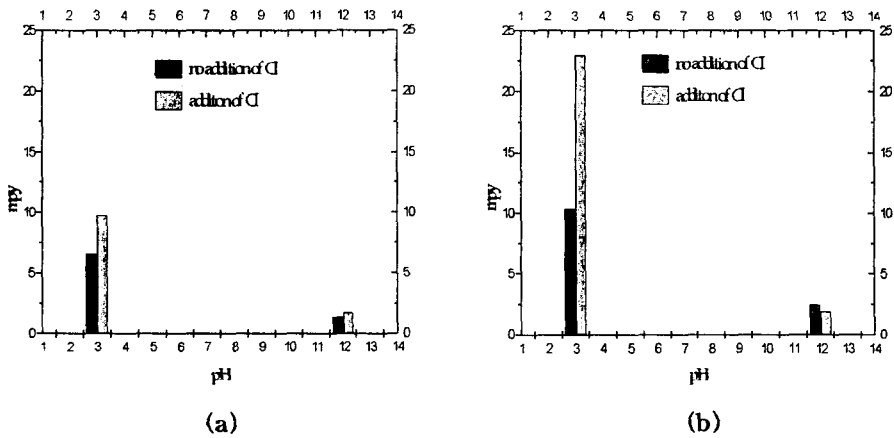
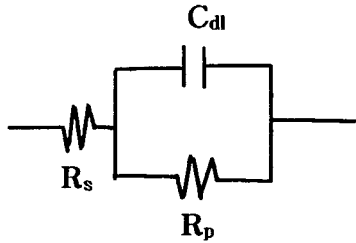


Fig. 4. Corrosion rates of (a) pure Cu and (b) Cu-1.1wt%Cd in aerated 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH 3) and aerated 0.01N NaOH(pH 12) solutions without and with chloride ion(0.6N NaCl) measured by linear polarization tests.

### 3.2.2 A.C Impedance 측정법에 의한 부식속도 측정

Fig. 5. 의 Randles 의 등가회로란 부식이 발생하는 system을 용액의 저항( $R_s$ ), 전극과 전해질 사이 double layer 의 capacitance ( $C_{dl}$ )과 charge transfer에 따른 분극저항( $R_p$ ) 으로 묘사한 것인데, 교류의 주파수가 빠를 경우에는 용액의 저항( $R_s$ )을, 교류의 주파수가 느릴 경우에는 용액의 저항 ( $R_s$ ) + 부식반응에 따른 분극저항( $R_p$ )를 측정할 수 있으므로 이 측정 값들의 차이로서 부식반응에 따른 분극 저항을 측정할 수 있다<sup>8</sup>.



$R_s$ : Solution resistance,  
 $R_p$ : Polarization resistance  
 $C_{dl}$ : Double layer capacitance

Fig.5. Randles's equivalent circuit model.

Bode plot에 따르면 주파수가 아주 느릴 때는  $\log |Z|$ 의 값은  $\log(R_s+R_p)$ 로 나타나며 주파수가 아주 빠를 때는  $\log(R_s)$ 로 나타나 가장 빠른 주파수에서의 값과 가장 느린 주파수에서의 값의 차로써  $R_p$  값을 측정할 수 있는데 본 연구에서는 Bode plot의 방법을 사용하여 분극저항  $R_p$ 를 측정하였다. Fig.6 (a)에서 알 수 있듯이 염소이온을 첨가하였을 경우 전차선 및 조가선의  $\log(R_s+R_p)$  값이 낮아지는 결과를 나타내었고 조가선의 경우 전차선에 비해  $R_p$ 이 낮은 값을 나타내었다. 그림 Fig.6 (b)에서 결과를 Faraday 식을 사용하여 mpy로 환산한 a.c impedance 부식속도와 선형분극시험에서 측정된 부식속도가 유사한 값을 나타내었다.

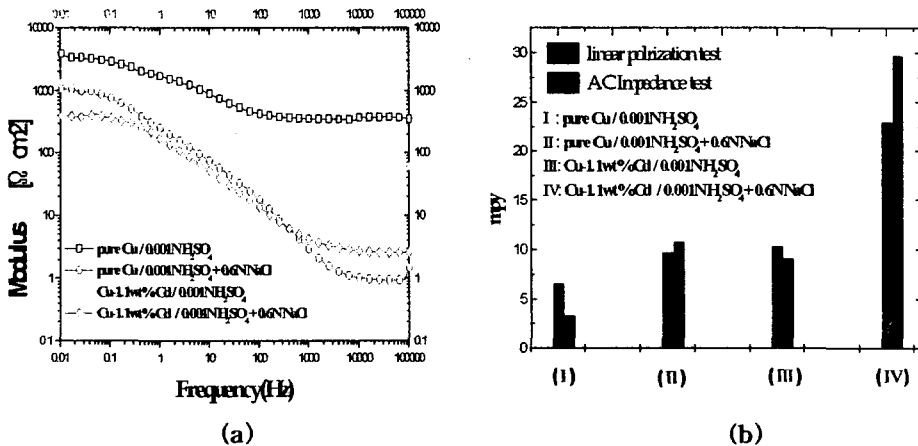


Fig. 6. (a) Impedance spectra in bode plot obtained from pure Cu and Cu-1.1wt%Cd at the Eoc(open circuit potential) in aerated 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution(pH=3) and in aerated 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with chloride ion(0.6N NaCl), (b) Comparison between corrosion rates measured by linear polarization test and those measured by a.c impedance test.

### 3.3 갈바닉 부식시험

Fig. 7.(a)는 산성용액과 알칼리 용액에서 Al연선과 steel 강심간의 갈바닉 부식전류밀도를 측정 한 그림이다. pH 3 에서 Al과 steel의 자연전위를 측정 한 결과 Al이 오히려 steel 보다 높은 전위를 나타내었는데, 이는 Al의 표면에 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막에 기인하는 것으로 사료된다. 따라서 pH 3의 갈바닉 부식실험에서는 Al이 cathode로 steel이 anode로 작용하였다. 갈바닉 전류밀도를 측정 한 결과 pH 3에서 염소이온을 첨가했을 경우가 첨가하지 않은 경우 보다 10배 정도의 갈바닉

전류밀도값이 증가하였다. 그러나 pH 12의 알칼리용액에서는 산용액에서와는 반대로 steel이 cathode로 작용하고 Al이 anode로 작용하였는데 이는 알칼리 용액에서는 steel은 산화피막을 형성하는 반면에 Al의 경우는 산화피막을 형성하지 않기 때문인 것으로 판단된다<sup>3</sup>. 또한 pH 12 알칼리 용액에 염소이온을 첨가한 경우 염소이온을 첨가하지 않은 경우와 유사한 갈바닉부식전류밀도를 나타내어 염소이온이 알칼리영역에서는 Al의 부식에 민감하지 않음을 확인하였다.

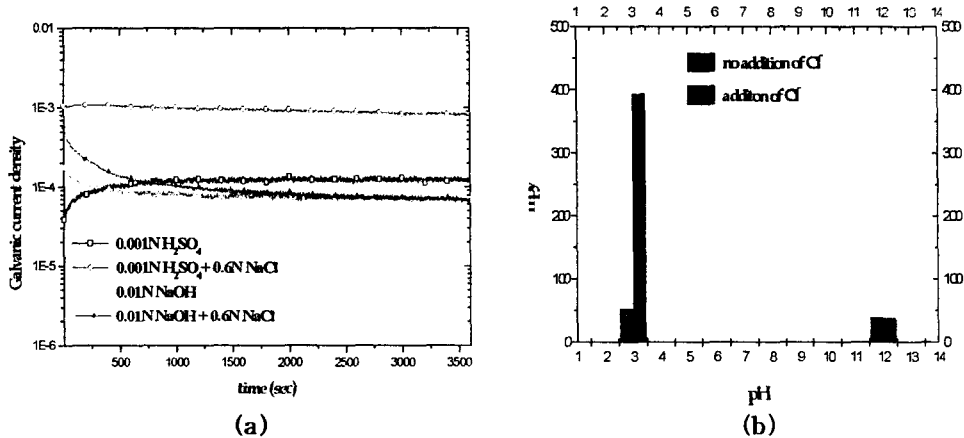


Fig. 7. (a) Galvanic current densities of ACSR vs time and (b) Corrosion rates between steel and Al of ACSR according to pH in aerated 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.001N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.6N NaCl, 0.01N NaOH and 0.01N NaOH+0.6N NaCl solution.

#### 4. 결론

1. Aeration 분위기 하에서 양극분극시험을 실시한 결과 pH 3에서는 전차선, 조가선 모두 deaeration 분위기에서의 시험결과와 유사한 분극거동을 나타내었으나, pH 12에서는 deaeration 에서의 경우 보다 부식전위의 증가가 관찰되었다.
2. 전차선 및 조가선의 선형분극시험 및 a.c Impedance 시험을 통한 부식속도 측정 결과 pH 3에서 염소이온 첨가한 경우 부식속도의 현저한 증가가 나타났고 1.1wt%Cd 가 함유된 조가선의 경우 pure Cu인 전차선보다 2배 이상의 부식속도의 증가를 나타냈다. pH 12에서는 염소이온첨가에 따른 부식속도의 증가가 나타나지 않았다.
3. 갈바닉부식시험 결과 pH 3에서는 steel이 anode로 작용하여 steel이 부식되었고, pH 12의 경우는 Al이 anode로 작용하여 Al이 부식됨을 확인하였다. 이는 pH 12에서 steel은 부동태피막을 형성하여 전위가 상승하는 반면에 Al은 부동태피막을 형성하지 않아 steel에 비하여 낮은 부식전위를 갖기 때문인 것으로 판단된다.
4. aeration, pH 3의 경우 가장 높은 steel의 갈바닉 부식속도를 나타냈고, 염소이온을 첨가 시에는 갈바닉 부식속도가 7배 증가하는 것을 확인하였고, Al이 anode로 작용하는 aeration, pH 12에서는 염소이온의 첨가가 갈바닉 부식속도에 별다른 영향을 나타내지 않았다.

#### 5. Reference

1. M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., **104**, 56(1957)
2. Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", PRENTICE HALL, pp76-90(1996)
3. M. Drogowska, H. Menard, A. Lasia and L. Borssard, H. Applied, Electrochem., **26**, 1169(1196)
4. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE, Houston 384,

168(1974)

5. H. P. Lee and Ken Nobe, J. Electrochem. Soc., **132**, 1031(1985)

6. Ned W. Polan, Olin Corporation, "Metals Handbook" ASM. Vol 13. pp611-640(1987)

7. D. Tromans and J. C. Silva, Corrosion , **52**, 171(1997)

8. 이우진, 변수일, 한국부식학회, **26**, 120(1997)

## 6. 감사의 글

본 연구는 한국철도기술연구원으로부터 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.