

송배전용 Al-Cu 접속 금구의 신뢰도 향상에 관한 연구(I) 알루미늄 및 동 의 부식 특성

하윤철, 배정효, 김대경, 하태현, 이현구
한국전기연구원

Study on the Improvement of the Reliability of Al-Cu Connections in Power Distribution Systems

Yoon-Cheol Ha, Jeong-Hyo Bae, Dae-Kyeong Kim, Tae-Hyun Ha, Hyun-Goo Lee
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - As aluminum becomes more widely used in power distribution systems, so the corrosion caused by bimetallic contacts of aluminum and copper becomes more serious problem. In particular, the poor contact of the commonly used compression type bimetal connections may bring about the disastrous interruption of the power supply resulted from the increased corrosion within the joints, which is accelerated by the permeation of water and electrolyte into the interface. In this paper, the corrosion characteristics of aluminum and copper are investigated to improve the reliability of Al-Cu connectons.

1. 서 론

전력설비, 특히 송배전 시스템에서 알루미늄이 광범위하게 이용됨에 따라 알루미늄과 이질 금속, 특히 동 및 동합금과의 계면이 크게 증가하고 있다. Al-Cu 계면에서의 기계적 신뢰도 문제는 대형 전력공급 중단사고 및 인명사고를 초래하는 그 사안의 중요성으로 인하여 전세계적으로 많은 연구가 수행되어 왔으나 이의 열화 메커니즘도 아직 완벽히 밝혀지지 않은 상태이다.

일반적으로 이러한 이질금속 접속 계면의 문제는 각각의 금속이 처한 주위 환경 및 이질금속의 물리적, 기계적, 금속학적 성질의 차이에 의해 발생한다. 따라서 산화[1], 용력이완[2], 차등열팽창[3], 갈바니부식[4], 금속간화합물의 형성[5] 등 수많은 경로에 의해 Al-Cu 접속 계면의 열화가 진행된다. 이들 경로 중에서 갈바니 부식이 가장 빈번히 나타날 뿐만 아니라 Al-Cu 접속 금구의 안정성을 가장 저해하는 요인이 된다. 이러한 열화는 계면에서의 접촉저항의 증가 현상으로 나타나게 되고, 접속부의 접촉저항이 전형적인 초기값의 5~6배를 기준으로 급속히 파괴가 진행된다고 보고되었다[6].

갈바니 부식에 의한 신뢰도 저하를 막기 위해 통상적으로 사용하는 방법은 알루미늄과 동 의 중간 정도의 갈바니전위를 갖는 금속을 이용하여 알루미늄이나 동을 코팅하는 것으로 주석, 은, 카드뮴 및 니켈 등이 보편적으로 이용되고 있다. 그러나 이러한 코팅에 의해서도 갈바니 부식은 완전히 해소되지 않으며 가장 뛰어난 특성을 보이는 니켈 코팅된 동 의 경우에서도 코팅되지 않은 알루미늄과의 계면에서 부식이 발생함이 보고되었다[7].

국내에서는 아직 이러한 Al-Cu 접속 계면에서의 갈바니 부식의 문제를 해소하기 위한 대책이 제시되지 못한 채 압축형 접속 금구를 송배전 설비에 적용하고 있는 실정이다[8]. 다만, 접속부에서의 접촉저항 증가에 대한 수명 온도상승 모델에 대한 연구가 최근에 수행된 바 있다[9]. 본 논문에서는 이러한 전력설비의 접속부 부식에 대한 근원적인 예방을 위한 접속 금구의 제작에 선행하여 일차적으로 알루미늄과 동 의 부식반응 특성에 대해 알아보았다.

2. 이론적 고찰

2.1 접속금구용 알루미늄의 부식특성

Al-Cu 접속금구에 사용되는 알루미늄은 KSD 6763에서 규정된 A1050 재질의 순 알루미늄으로 강도는 낮으나 열이나 전기의 전도성은 높고, 용접성, 내식성이 양호하며 99.50% 이상의 순도를 갖는다[10].

알루미늄은 자연적으로 존재하는 50A 정도의 얇은 표면 산화막에 의한 부동태 형성으로 부식속도가 무시할 정도로 작아서 대부분의 상업적인 용도에서 부식이 문제가 되는 경우는 거의 없다. 이 표면 산화막은 기계적으로 파괴되더라도 또 다른 보호막이 생성되기 때문에 국부적인 부식이 일어나지 않지만 이 막의 보호성이 없어지는 강산이나 강알칼리에서 또는 염소이온이 존재하는 환경에서는 부식이 일어난다.

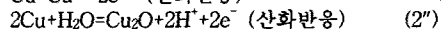
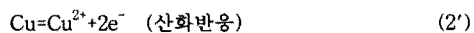
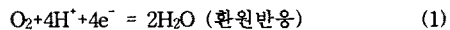
알루미늄의 부식에 있어서 가장 흔히 발생하는 부식형태는 국부부식으로 공식, 입계부식, 틈새부식, 갈바니부식, 바리, 용력부식 및 부식피로 등이 있다. 이 외에도 섬유상부식, 침식부식, 습포부식, 생물부식, 눈송이부식, 지문부식 등이 있다. 이중 공식은 알루미늄의 가장 일반적인 부식으로 1930년대부터 이에 대한 연구가 수행되어 왔지만 피트의 초기생성에 관해서는 아직 일치된 이론을 얻어내지 못하고 있다.

일반적으로 공식은 알루미늄 산화막 또는 갈바니 이질 금속 표면에서의 용존산소의 환원과 염소이온의 부동태 파괴에 의한 알루미늄의 산화에 의해 진행된다. 따라서 Al-Cu 접속부에서의 갈바니 쌍의 형성은 이러한 공식과 같은 형태로 알루미늄의 부식을 가속시키는 역할을 한다. X선 회절분석과 에너지분산 X선 분광분석으로 밝혀진 Al-Cu 계면에서의 부식생성물은 대부분 bayerite (Al(OH)₃)와 boemite(AlO(OH))로 이러한 부식생성물의 형성은 계면에서의 금속 자체의 손실뿐만 아니라 부피팽창에 의한 기계적 힘에 의해 접속부를 분리시킴으로 접촉저항을 증가시킨다[6].

2.2 접속 금구용 동 의 부식특성

Al-Cu 접속금구에 사용되는 동은 KSD 5301에서 규정된 C1100 타프피치동으로 전기, 열전도성이 우수하고, 드로잉성, 내식성, 내후성이 좋아 전기부품용으로 사용되며, 동 99.90% 이상의 순도를 가진다[11].

순수한 동은 그 환원전위가 수소의 환원전위보다 높기 때문에 용존산소가 없는 수용액 환경에서는 산화가 일어나지 않는다. 그러나 공기 중에서는 용존산소의 환원반응과 부식 쌍을 이루어 동 의 부식이 진행된다. 즉,



반응식 (2')은 산성 수용액에서, (2'')은 중성 및 약알칼리 수용액에서의 동 의 산화반응을 나타낸다. Cu_2O 의 산화막은 일반적으로 포물선 성장속도 법칙을 따르며 환경에 따라 일정한 최종 두께를 갖는다. 따라서 이 산화막은 이온의 이동(migration)을 막아서 더 이상의 부식을 방지하게 된다. Cu_2O 는 pH형 반도체로 만약 알루미늄, 니켈, 주석, 아연, 철 등과 합금을 하게 되면 도핑과 합금의 부식산물 생성에 의해 내식성을 크게 향상시킬 수 있다[12].

2.3 부식속도

일단 알루미늄의 부동태가 파괴되면 부식속도는 용존산소의 환원반응에 의해 지배된다. 피트의 내부는 용존산소의 확산이 방해되어 pH가 낮아지고 피트의 바깥 산화막에서 용존산소의 환원반응이 진행되거나 Al-Cu 갈바니 쌍의 경우 동 의 표면에서의 용존산소 환원에 의해 전체적인 부식속도가 커지게 된다.

이론적으로 교반이 없는 전해질에서는 그 확산경계층 두께(δ)가 무한대의 값으로 증가하고 한계확산전류밀도(i_L)는 0으로 수렴한다. 이는 회전원판전극(RDE) 실험 조건에서 Levich 식으로부터 쉽게 알 수 있다[13]. 즉,

$$i_L = 0.62nFD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (3)$$

$$\delta = 1.61D_0^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{-1/6} \quad (4)$$

에서 $\omega=0$ 일 때의 조건에 해당한다. 여기서 n 은 반응에 의해 전달되는 전자수, F 는 패러데이 상수, D_0 는 용존산소의 확산계수, ω 는 각속도, ν 는 동점도, C_0^* 는 용존산소의 벌크농도이다.

그러나 실제로는 자연대류의 영향 등에 의해 정량적으로 정의될 수는 없지만 δ 가 0이 아닌 값을 갖게 된다. 공기로 포화된 수용액 전해질에서 강제 교반이 없는 경우 용존산소의 i_L 은 약 $100 \mu A/cm^2$ 의 값이 알려져 있다[14]. 이 조건에서 용존산소의 벌크농도는 산소의 포화 용해도 물분율이 2.29×10^{-5} 이므로[15] $12.6 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ 이 되고, 자연상태의 수용액에서는 $2.25 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ 의 값을 가지므로[16] 자연상태 수용액에서의 i_L 은 약 $20 \mu A/cm^2$ 의 값을 가짐을 예상할 수 있다.

3. 실험방법

알루미늄과 동 의 전기화학적 거동과 부식속도를 결정하는 용존산소의 환원반응의 특성을 살펴보기 위해 Solartron사의 Potentiostat(Model 1280B)과 Pine사의 RDE 장치(Model AFMSRX)를 사용하였다.

작동전극은 알루미늄의 경우 단면적 0.078 cm^2 의 알루미늄전극을, 동 의 경우는 단면적 0.036 cm^2 의 동전극을, 용존산소의 환원 실험을 위한 흑연의 경우 단면적 0.283 cm^2 의 흑연봉을 각각 불포화 폴리에스테르 수지로 몰딩하여 Buehler사의 Grinder/Polisher and $0.3 \mu\text{m}$ 알파 알루미늄(Buehler)를 사용하여 기계적으로 표면처리하였다. 보조전극은 작동전극 표면적의 수십~수백 배의 면적이 되는 흑연봉을 이용하였다.

전해질은 해안지역에서 Al-Cu 접촉부의 수분을 오염시키는 염분을 고려한 0.1 M NaCl 수용액과 도심이나 공단환경에서 수분을 오염시킬 수 있는 SO_2 기체를 고려한 0.1 M Na_2SO_4 수용액을 사용하였고, 기준전극은 Ag/AgCl(포화 KCl, 0.197 V vs. SHE) 전극을 사용하였다.

알루미늄과 동 의 전위에 따른 산화반응 양태를 보기 위해 교반이 없는 조건에서 주사속도 1 mV/s 로 분극 실험을 수행하였고, 동과 그 산화물의 산화 환원 거동을 살펴보기 위해 주사속도 변화에 따른 순환동전위 실험을 수행하였다. 또한 용존산소 환원 거동을 분석하기 위해

RDE 회전속도에 따른 환원 분극 실험을 1 mV/s 의 주사속도로 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 전기화학적 거동

그림 1은 알루미늄 및 동 전선의 0.1 M NaCl 및 0.1 M Na_2SO_4 수용액에서의 산화 분극 곡선을 나타낸다. 알루미늄의 경우 염소이온 환경에서는 -0.54 V 에서 공식전위가 형성되지만 황산이온환경에서는 공식이 일어나지 않는다. 이는 황산이온이 피트의 생성을 억제하기 때문이다[17]. 반면 동 의 경우 두 환경 모두에서 공식이 일어나며, 공식전위는 염소이온 환경에서보다 황산이온환경에서 더 양의 값을 가짐을 알 수 있다.

용존산소의 환원 전류 역시 알루미늄 표면에서보다 동에서 더 크게 나타남을 보아 Al-Cu 접촉부에서 동 표면에서의 용존산소 환원이 갈바니 부식에 의해 알루미늄의 산화를 크게 가속시킬 것을 예상할 수 있다.

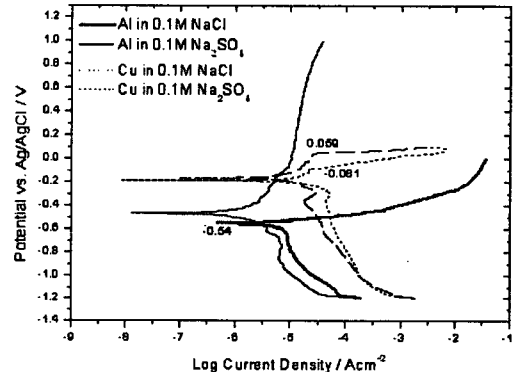


그림 1. 알루미늄 및 동 전선의 산화분극 곡선

그림 1에서 동 의 환원곡선에 나타나는 피크를 해석하기 위해 전위 주사속도를 10 mV/s 에서 100 mV/s 까지 변화시키면서 0.1 M Na_2SO_4 용액에서 수행한 순환동전위 실험 결과를 그림 2에 도시하였다. 동은 A_1 과 A_2 의 두 개의 산화 반응과 C_1 과 C_2 의 환원반응을 보이는데, A_1 과 C_1 은 동 금속과 1가 산화물 사이의 가역적인 반응쌍을 나타내고 A_2 와 C_2 는 동 금속 또는 1가 산화물과 2가 산화물 사이의 비가역적인 반응을 나타내는 데 음분극시 전류값이 더 크게 나타나는 전형적인 공식 현상을 보인다. 황산이온이 존재하는 환경에서 2가 산화물은 부동태를 형성하지 못하고 공식이 일어남이 알려져 있다[18].

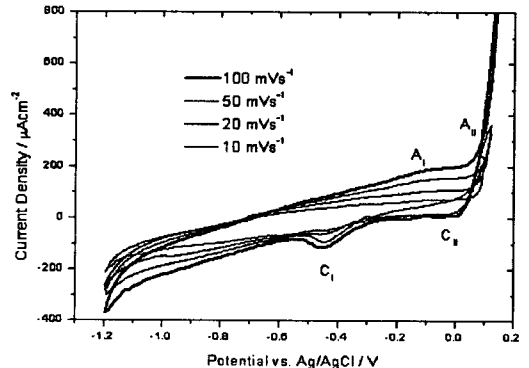


그림 2. 주사속도에 따른 동 전극의 전기화학적 거동

4.2 용존산소의 한계확산전류밀도

용존산소의 한계확산전류밀도를 측정하기 위해 알루미늄 또는 동 산화가 영향을 미치지 않도록 흑연 전극을 이용하여 RDE 실험을 수행하였다. RDE의 회전속도를 300, 600, 900, 1600, 3000 rpm으로 변화시키면서 전위변화에 따른 전류의 변화 양상을 그림 3에 도시하였다. 초기에 지수함수적으로 증가하는, 전기화학반응이 속도결정단계인 타펠 영역을 지나, 확산이 속도결정단계인 한계전류 영역을 나타내다가 -1.1 V 이하에서는 불해반응이 나타난다.

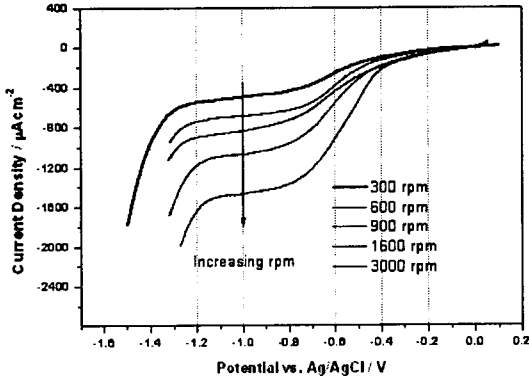


그림 3. 교반속도에 따른 흑연표면에서의 용존산소 환원 거동

그림 4에서 한계전류밀도와 디스크 회전속도의 1/2 승 사이에 직선 관계가 나타남을 볼 수 있다. 이는 (3) 식에서 한계전류밀도는 ω 의 1/2승에 비례하여 증가하는 것을 보여주는 것으로 이 전위영역에서의 용존산소의 환원 속도가 확산에 의해 지배받음을 알 수 있다.

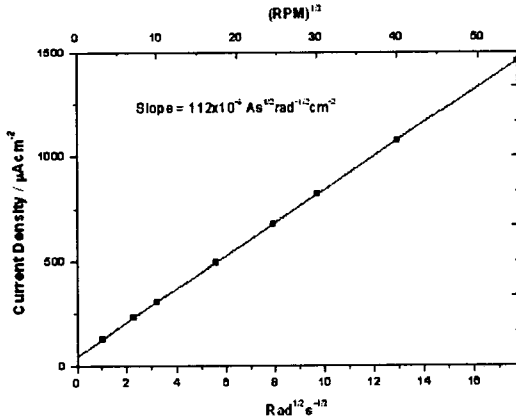


그림 4. 용존산소 확산한계전류밀도에 대한 Levich 도표

따라서 Al-Cu 접속부에서의 갈바니 부식을 억제하기 위해서는 접속부의 틈으로 수분과 산소가 확산되는 것을 방지하거나 틈 자체를 없애야 한다. 현재 상용화되어 있는 압축형 접속 금구의 경우 틈 자체를 없애는 것은 불가능하므로 윤활유 등을 접속부에 도포하여 수분과 산소를 억제하는 방법도 활용되고 있다.

5. 결 론

송배전용 알루미늄 및 동 환경에 따른 부식 특성을 살펴본 결과 도심 및 공단지역에서의 경우 아황산가스로 인해 만들어지는 황산이온환경이 부식을 억제함을 알 수

있었고, 해안 환경에서의 염분은 알루미늄 및 구리의 공식을 야기함을 알 수 있다. 또한 이러한 알루미늄 및 구리의 접속부에서는 동 표면에서의 용존산소환원이 알루미늄보다 쉽게 발생함에 따라 갈바니 부식에 의해 알루미늄의 산화를 가속시킴을 알 수 있었다. 따라서 이러한 접속부에 대한 적절한 대책의 수립이 요청된다.

[참 고 문 헌]

- [1] R.D. Naybour and T. Farrel, "Degradation Mechanisms of Mechanical connectors on Aluminum Conductors", Proc. IEE, Vol.120 no.2, p. 273, 1973
- [2] R. Atermo, "A Method of Testing Compressive Relaxation in Aluminum conductors", Wire Journal, Sept. 1973m p. 127, 1973
- [3] N. Bond, "Aluminum Contact Surface in Electrical Transition Interface", IEEE Transactions PMP-9, p. 104, 1969
- [4] W.F. Bonwitt, "An Experimental Investigation of the Electrical Performance of Bolted Aluminum-to-Copper Connections", AIEE Transactions, Vol.67, p. 1208, 1948
- [5] M. Braunovic and N.Alexandrov, "Intermetallic Compounds at Aluminum-to-Copper electrical Interfaces: Effect of Temperature and Electric Current", IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, Vol.17 no.1, pp. 78-85, 1994
- [6] B.W. Callen, B. Johnson, P.King, R.S. Timsit and W.H. Abbott, "Environmental Degradation of Utility Power Connectors in a Harsh Environment", IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol.23 no.2, pp. 261-270, 2000
- [7] J. Lefebvre, J. Galand and R.H. Marsolais, "Electrical contacts on Nickel-Plated Aluminum: The State of the Art", Electrical Contacts -1990, Proc. 15th Int. Conf. Electric Contacts, pp. 454-460, 1990
- [8] "압축형 이질금속 슬리브", 한전장점표준준구매시방서 PS 114-209~220, 2001
- [9] 김정태, 김남준, "전기적 접속/접속부 열화 평가를 위한 수명 온도상승 모델", 전기학회논문지, 51권 2호, pp. 55~61, 2002
- [10] "알루미늄 및 알루미늄합금 봉 및 선", 한국산업규격 KSD 6763, 1990
- [11] "이음매 없는 동 및 동합금 판", 한국산업규격 KSD 5301, 1995
- [12] A.J. Brock, "Corrosion of Copper and its Alloys" in Environmental Effects on Engineered Materials, R.H. Jones ed., p. 115, Marcel Dekker, NY, 2001
- [13] A.J. Bard and L.R. Faulkner, in Electrochemical Methods, 2nd ed., p. 335, John Wiley & Sons, NY, 2001
- [14] M.G. Fontana and N.D. Greene, in Corrosion Engineering, 3rd ed., p. 493, McGraw-Hill, NY, 1986
- [15] L.H. Gevantman, "Solubility of Selected Gases in Water" in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed., D.R. Rude (ed.), CRC Press, NY, 2002
- [16] C.G. MacArthur, "Solubility of Oxygen in Salt Solutions and the Hydrates of These Salts", J. Phys. Chem. Vol. 20, pp. 495-502, 1916
- [17] S.I. Pyun, K.H. Na, W.J. Lee and J.J. Park, "Effects of Sulfate and Nitrate Ion Additives on Pit Growth of Pure Aluminum in 0.1 M Sodium Chloride Solution", Corrosion, Vol. 56 No. 10, pp. 1015-1021, 2000
- [18] G. Mankowski, J.P. Duthil and A. Giusti, "The pit Morphology on Copper in Chloride- and Sulphate-Containing Solutions", Corrosion Science, Vol. 39 no. 1, pp. 27-42, 1997