전차선로 가선재의 수용액 부식 특성

The Aqueous Corrosion Characteristics of Catenary Materials of Electric Railway System

김용기[1], 장세기[2], 조성일[3], 이재봉[4]
Yong-Ki Kim, SeKy Chang, Sung Il Cho and Jae-Bong Lee

Key words : *Catenary Materials(전차선로 가선재료), Corrosive Environments(부식환경), Electrochemical polarization(전기화학적분극), Corrosion rate(부식속도)*

Abstract

Pure copper, Cu-1.1wt%Cd and ACSR(Aluminum Conductor Steel Reinforced) have been used as catenary materials of the electric railway system. Since these materials may be exposed to the corrosive environments like polluted air, acid rain and sea water, it is important to investigate the corrosion rates in various corrosive environments. The aqueous corrosion characteristics of catenary materials in aerated acid, neutral and alkali solutions were studied by using immersion corrosion tests, electrochemical measurements and analytical techniques. 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 with these materials. Results showed that the addition of Cd to Cu and chloride ion in the solution have an adverse effects on the resistance to corrosion. Additionally, Galvanic currents between Al and steel wires of ACSR were confirmed by using ZRA(zero resistance ammeter) method.

1. 서론

전차선로 설비는 1974년 지하철 1호선 및 산업선 구간이 개통된 후 계속적인 신선로의 증설 및 전철의 복선화로 인한 전철화 구간의 증가와 함께 계속적으로 증가하고 있다. 전철설비의 구성품 중 중요한 위치를 차지하고 있는 전차선로 가선재는 대부분 대기중에 노출되어 있으며, 대기오염이 심한 공업지역, 도심지대, 해안인접지역에 가설되어 있어서 오염물질에 의한 여러 가지 형태의 피해가 다양하게 발생하고 있다. 전철설비에 발생하는 부식열화는 장기간에 걸쳐서 대기오염물질이 그 지역 환경인자(습도, 온도, 강우, 풍향, 풍속)와 복합적으로 작용하여 누적적으로 발생하기 때문에 단기간 동안 측정된 대기오염물질의 농도와 실제적으로 그 지역에서 발생하고 있는 설비의 피해 정도 사이에는 차이가 있을 수 있다.

산업화에 따른 대기 중 오염가스의 급격한 증가로 인하여 대기환경에 의한 금속의 대기부식 현상이 점점 심각해지고 있으며[1], 전차선로 가선재료는 사용조건이 대기 중이기 때문에 환경적인 영향을 받는다. 따라서 재질의 열화를 동반한 내식성의 저하가 동반된다고 할 수 있다. 그리고 가선재의 구성품들은 피로, 부식 등에 의한 파손현상이 보고되고 있다. 이와 같이 가선재의 파손사례는 주변의 환경오염의 영향에 의해 부식발생을 초래하여 파손되는 예가 많다[2].

*1 정회원, 한국철도기술연구원 선임연구원
*2 정회원, 한국철도기술연구원 책임연구원
*3 비회원, 서울시립대학교 화학공학과, 교수
4. 비회원, 국민대학교 금속재료공학부, 조교수

오염물질이 대기중의 수분과의 반응에 의한 황산화물과 산성비의 성분을 분석하면 H_2SO_4, NaCl 성분 등이 포함되어 있는 것으로 나타나고 있다. 부식과 관련된 연구들은 주로 판재에 대한 응력부식 및 부식피로 등 많은 연구가 있다. 전기화학적 방법에 의한 부식관련 문헌 등 다수가 있지만 주로 Al, 강, 스테인리스 강, 합금강에 대한 것들이 주종을 이루고 있다.

본 연구에서 Cu선, Cu-Cd선, ACSR선 재질은 대기오염물질이 수분과의 반응에 의해 부식환경을 조성하는 부식성 분위기에 노출되면 재질 열화를 동반한 내식성의 저하로 부식발생 등을 일으키게 된다.

그러므로 분위기는 기본 수용액을 3차 증류수 순수물(pure water)로 하고 H_2SO_4, Na_2SO_4,, NaOH, NaCl로 pH를 변화시켜 가면서 전기화학적분극(electrochemical polarization)시험을 수행하였다.

이와 같은 부식환경에서 가선재에 대한 부식거동 및 부식경향, 부식률을 규명하여 보았다.

따라서 전차선로 가선재들의 부식거동 및 특성을 전기화학적 시험결과를 활용하여 추정할 수 있는 방법을 제시하고 향후 전차선로 가선재의 연구개발은 물론 전차선로에 사용될 재료의 부식특성을 평가하는데 있다.

2. 전기화학적 분극특성

2.1 분극시험 및 시험방법

전기화학적시험에 사용된 가선재료 시편을 에폭시수지(epoxy resin)로 마운팅한 후 2000 grit 의 사포로 연마하고 산화알루미늄(0.3마이크론 Al_2O_3)분말을 이용하여 연마천에서 마무리 연마를 하였다. ACSR 의 경우 갈바닉 부식을 알아보기 위해 강심알루미늄연선(ACSR)의 경우 강과 알루미늄의 면적비를 1 : 6으로 맞추어 시편을 제작하였다.

전해액의 조성은 0.001N H_2SO_4 (pH 3), 0.02N Na_2SO_4(pH 6.5), 0.01N NaOH (pH 12) 수용액을 통기(aeration) 및 탈기(deaeration)의 경우에 대하여 각각 사용하였다. 분극시험에 미치는 염소이온의 영향은 각각의 수용액에 0.6N 의 NaCl을 첨가한 복합수용액을 제조하여 시험을 실시하였다.

동전위분극시험은 정전위측정장치(potentiostat, 모델 : Gamry CMS 105B)을 사용하여 실시하였다. 주사속도는 1 mV/sec로 전위영역은 -0.5 ~ 1 V까지 (SCE) 양극분극을 실시하였으며, 기준전극(reference electrode)은 포화칼로멜전극(SCE)을, 보조전극(counter electrode)은 탄소봉을 사용하였다.

부식속도 측정을 위하여 선형분극시험과 교류 임피던스(A.C impedance) 측정을 실시하였다. 선형분극시험은 주사속도를 0.1 mV/sec로 하여 분극저항(Rp)을 측정한 후 Stern-Geary의 식[3]을 이용하여 부식전류밀도(i_{corr})를 계산한 다음, 부식전류밀도를 Faraday의 식 1을 이용하여 부식 속도로 환산하였다. 교류 임피던스 측정을 실시하여 독립적으로 부식속도를 측정한 후 선형분극시험으로 측정된 부식속도와 비교하였다. 교류 임피던스 측정은 소프트웨어(Gamry CMS 300)로 제어되는 고정증폭기(lock-in amplifier)를 정전위 측정장치(potentiostat)와 연결하여 각 재료의 부식전위에서 진폭은 10 mV, 주파수는 10^5 Hz에서 10^{-2} Hz 까지의 범위를 주어 실시하였다.

ACSR 의 갈바닉 부식시험은 ZRA(zero resistance ammeter) 법을 사용하여 ACSR의 갈바닉 부식전류밀도를 측정하였다. 이때 시편을 구성하는 강과 알루미늄의 면적비를 1 : 6으로 하여 1시간동안 실험을 수행하였다. 갈바닉 부식속도를 계산하기 위하여 이 결과에서 나타난 갈바닉전류를 양극(anode) 재료의 면적으로 나누어 갈바닉 전류밀도를 구한 후 Faraday 식을 이용하여 부식속도(mpy)로 환산하였다.

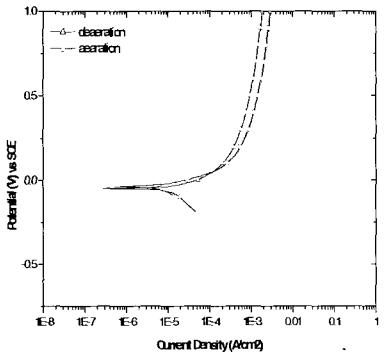
Table 1 Information of Corrosion rate, Icorr, Ecorr

Materials	Potential Hydrogen		Ecorr (mV)	Icorr ($\mu A/cm^2$)	Rp ($\times 10^3 \Omega$)
pure Cu	pH 3	aeration	-0.054	14.4	1.813
		Cl^-	-0.274	21.36	1.05
	pH 6.5	aeration	-0.399	0.766	33.99
		Cl^-	-0.252	3.13	8.31
	pH 12	aeration	-0.228	3.12	8.33
		Cl^-	-0.186	3.86	6.75
Cu-1.1 wt% Cd	pH 3	aeration	-0.042	22.65	1.151
		Cl^-	-0.234	50.34	0.517
	pH 6.5	aeration	-0.028	1.92	13.6
		Cl^-	-0.277	4.58	5.68
	pH 12	aeration	-0.192	5.42	4.28
		Cl^-	-0.204	4.28	6.053

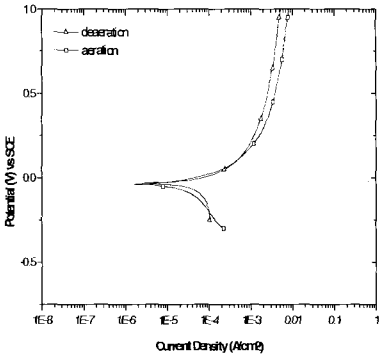
3. 실험 결과 및 고찰

3.1 동전위 분극시험

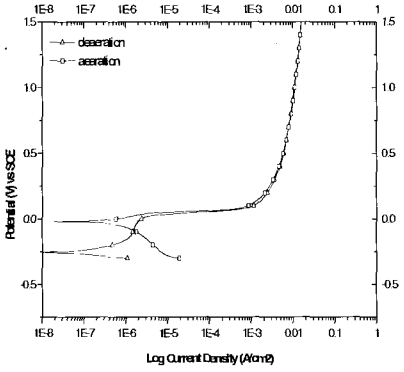
pH 3에서 동전위분극 거동은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 각각의 재료 모두 강산성의 영향으로 부동태 영역의 존재없이 바로 수용액에 금속이 용해되어 버림을 알 수 있다. 동의 용해과정에 관해서 Mattsson과 Bockris[5]은 초기 Cu가 Cu^{2+}가되고 Cu^{+}가 Cu^{2+}된다는 2단계반응을 제시하였지만 계속해서 Cu가 Cu^{+}가 되는 과정은 흡착에 의한 용해과정이라고 Cordeiro[6]와 Wongr[7]이 확인하였다. 부식전위(Ecorr) 값은 순동(pure Cu)와 Cu-1.1wt%Cd가 유사한 값을 보이고 있고, 부식률과 직접적인 관계가 되는 부식전류밀도(Icorr)의 값은 양극 방향으로 이동해 감을 알 수 있다. 순동인 전차선의 분극곡선은 pH 3에서 전형적인 Tafel 거동을 나타내었다. pH 6.5에서도 분극곡선은 큰 변화가 발견되지 않았다. pH 12의 경우에는 비교적 넓은 부동태 구간을 보였으며, 부식전위도 pH가 증가함에 따라 감소하였다. 통기(aeration)분위기에서 pH가 증가함에 따라 탈기(deaeration)분위기 보다 부식전위의 현저한 증가(-0,04V(pH 6.5), -0.235V(pH 12))가 확인되었다. 부동태구간이 존재하는 알칼리영역의 환경[8]에서 산소의 공급에 의해 부동태 피막이 더욱 안정되어 양극의 가역전위가 증가한다[9]. 조가선의 경우도 pH 3, pH 6.5, pH 12 에서는 전차선의 경우와 유사한 분극곡선을 나타내었다.



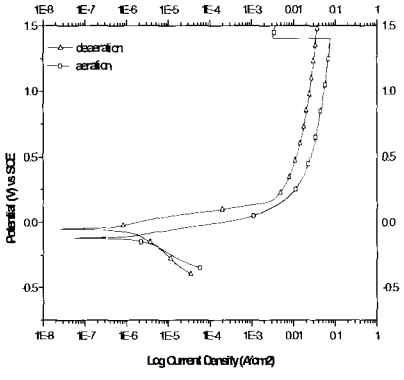
(a) pure Cu in 0.001N H_2SO_4(pH3)



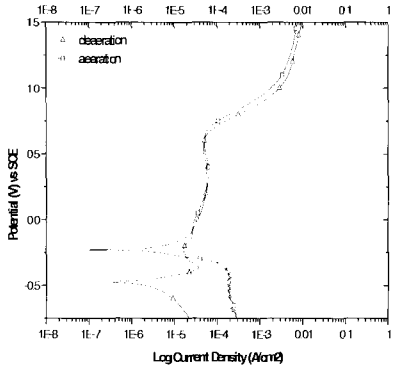
(b) Cu-1.1wt%Cd in 0.001N H_2SO_4(pH3)



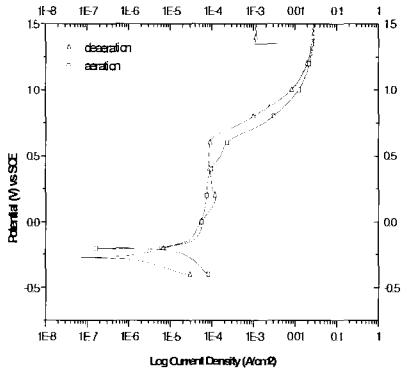
(c) pure Cu in 0.02N Na_2SO_4(pH6.5)



(d) Cu-1.1wt%Cd 0.02N Na_2SO_4(pH6.5)



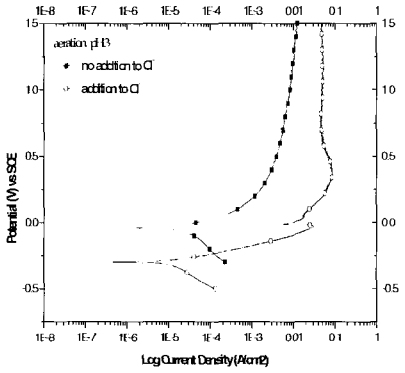
(e) pure Cu in 0.01N NaOH(pH12)



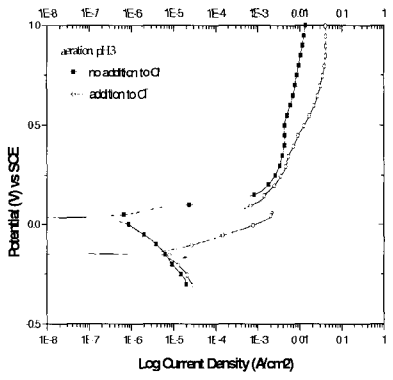
(f) Cu-1.1wt%Cd in 0.01N NaOH(pH12)

Fig. 1 Effects of dissolved oxygen on the potentiodynamic polarization behaviors

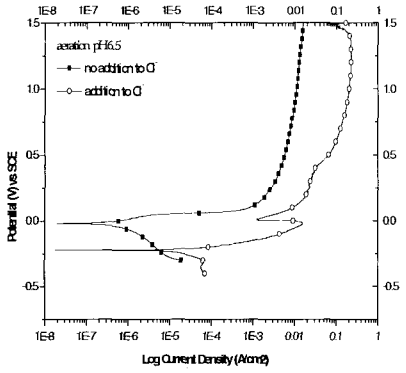
Fig. 2(a) 및 (b)는 염소이온을 첨가하지 않은 경우와는 달리 전차선의 양극분극곡선은 최소전류(current minimum) 영역으로부터 안정전류(current plateau) 영역으로 접어드는 전위영역에서 수많은 톱니(serration)모양이 관찰되었다. 염소이온이 존재하는 경우 동의 용해과정은 CuCl 피막의 형성과 $CuCl_2^-$ 이온의 확산율속으로 Cu의 용해가 서로 경쟁적으로 발생하여 나타나는 것으로 알려져 있다[10]~[12]. Cl^- 이온은 용존산소 및 OH^-과 경쟁적으로 금속표면에 흡착하면 일단 금속표면에서 금속의 수화를 돕고, 이들이 용액중에 용출을 쉽게 일으킨다. 이 작용은 흡착산소가 금속의 용출속도를 저하시키지만 Cl^- 이온이 존재하면 표면에서 산소에 의해 양극용해의 교환전류가 증대하기 때문이다[13]. 전차선, 조가선 모두 염소이온이 첨가됨에 따라 pH 3, pH 6.5에서 0.25 V의 부식전위(Ecorr) 감소가 활성(active) 방향으로 이동하였으며 전위증가에 따라 양극전류밀도가 현저히 증가하였다. 물론 부식속도와 부식전위는 직접적인 관계는 없으나, 예비실험과 경험적으로 부식전위의 감소(active 방향)는 부식률이 증가하고 부식전위의 상승(noble 방향)은 부식률의 저하를 나타낸다. Fig. 2(e) 및 (f)에서 부식전위가 감소하지 않는 이유는 Cu의 용해에 Cl^- 이온이 별다른 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.



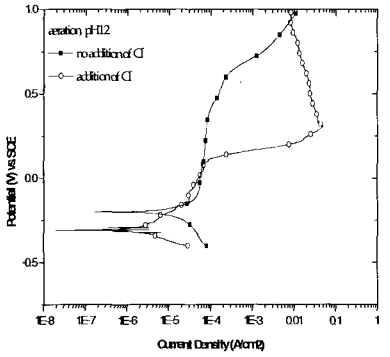
(a) pure Cu in 0.001N H_2SO_4(pH3)



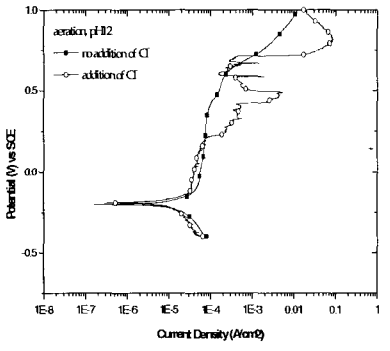
(b) Cu-1.1wt%Cd in 0.001N H_2SO_4(pH3)



(d) Cu-1.1wt%Cd 0.02N Na_2SO_4(pH6.5)



(e) pure Cu in 0.01N NaOH(pH12)



(f) Cu-1.1wt%Cd in 0.01N NaOH(pH12)

Fig. 2 Effects of chloride ion addition(0.6N NaCl) on the potentiodynamic polarization behaviors

3.2 부식속도의 측정

3.2.1 선형분극법에 의한 부식속도 측정

부식속도는 세 가지 방법, 즉 Tafel 외삽법, 직선분극저항법 그리고 교류 임피던스법으로 측정할 수 있다. Faraday 법에 의거하여 부식전류밀도로부터 부식속도를 다음과 같이 구할 수 있다[14].

$$Corrosion\ rate\ (mpy) = \frac{0.129\ i_{corr}\ E.W.}{D} \qquad (1)$$

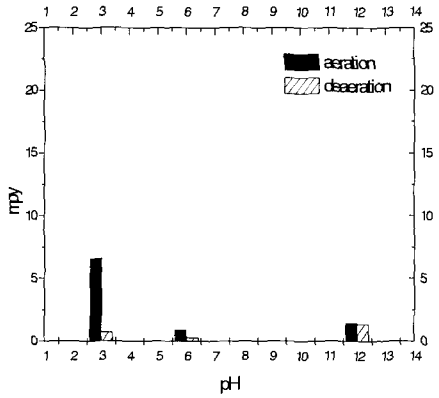
여기서,

E.W(Equivalent Weight) = $\Sigma f_i M_i / n_i$

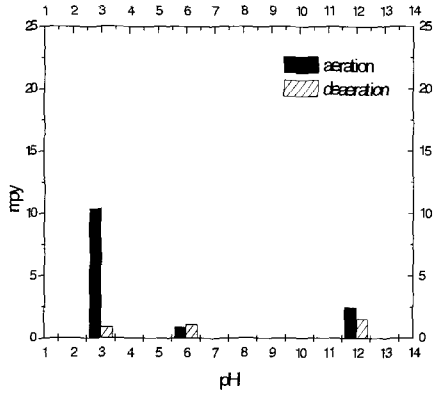
f_i : 원자분율, M_i : 원자량, n_i : 원자가

Fig. 3은 용존산소량의 증가로 0.001N H_2SO_4(pH 3)에서는 전차선, 조가선 모두 부식속도의 증가가 나타났으며, 이는 부동태 피막이 견고하게 형성되지 않는 산성용액에서는 용존 산소량의 증가로 인하여 Cu의 산화반응이 촉진되어 부식속도가 증가함[15]을 알 수 있었다. 동의 표면에 생성하는 산화물 피막은 Cu_2O와 CuO의 혼합물로서 이 피막의 생성은 매우 느리지만 또한 탄산이나 유기산에 용해하기 쉬우므로 동의 부식속도가 꽤 높다. 그러나 0.01N NaOH(pH 12)의 경우는 용존산소량이 증가하더라도 부식속도의 별다른 변화가 나타나지 않아 부동태 피막에 의하여 보호됨을 알 수 있었다.

Fig. 4는 염소이온의 첨가시 산성인 0.001N H_2SO_4(pH 3)에서는 부식속도의 증가가 나타났으며 특히 1.1wt%Cd가 첨가된 조가선의 경우는 염소이온이 존재하지 않은 경우보다 2배 이상의 부식속도의 증가가 관찰되었다. pH가 낮어질수록 부식속도가 증가하는데 이것은 수소이온의 환원반응($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$)이 증가하기 때문이다. 0.01N NaOH(pH 12)의 경우는 염소이온의 첨가가 부식속도에 별다른 영향을 미치지 않았는데, 이는 염소이온이 첨가된 삼원계 Cu-Cl-H_2O의 E-pH 도표[16]에 따르면 알칼리에서는 산화피막의 파괴에 미치는 염소이온의 영향이 크지 않은 것으로 판단할 수 있다.

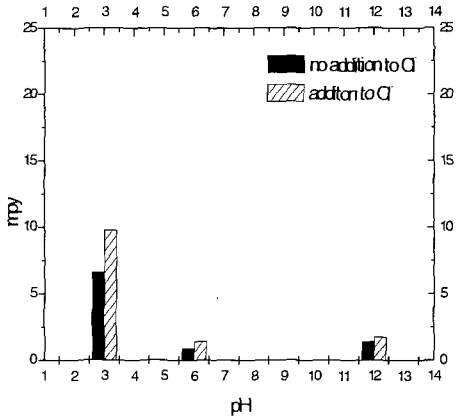


(a)

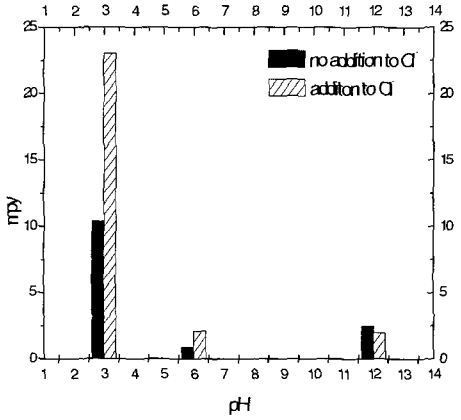


(b)

Fig. 3 Corrosion rates of (a) pure Cu and (b) Cu-1.1wt%Cd in deaerated or aerated 0.001N H_2SO_4, 0.02N Na_2SO4(pH 6.5) and 0.01N NaOH solutions measured by linear polarization tests.



(a)



(b)

Fig. 4 Corrosion rates of (a) pure Cu and (b) Cu-1.1wt%Cd in aerated 0.001N H_2SO_4(pH3), 0.02N Na_2SO4(pH6.5) and aerated 0.01N NaOH(pH12) solutions without and with chloride ion(0.6N NaCl) measured by linear polarization tests.

3.2.2 교류 임피던스 측정법에 의한 부식속도 측정

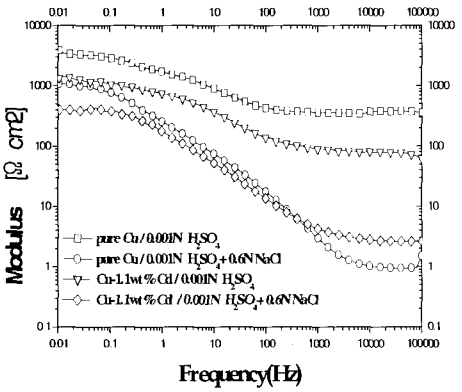
교류 임피던스법에서 분극저항은 다음 식에서와 같이 저주파수와 고주파수에서의 교류저항의 차이로부터 구할 수 있다[17].

$$R_p = \lim_{f \to 0} |Z| - \lim_{f \to \infty} |Z| \quad (2)$$

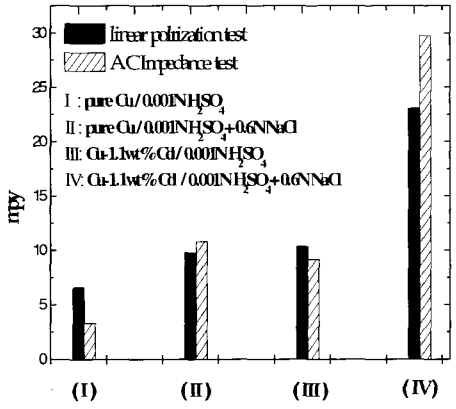
$$i_{corr} = \frac{\beta_{ox,M} \times \beta_{red,c}}{2.3 \times Rp \times (\beta_{ox,M} + \beta_{red,c})} \quad (3)$$

$i_{corr} = I_{corr}/A, \beta_{ox,u}$: 양극반응의 타펠상수(mV)

$\beta_{red,c}$: 음극반응의 타펠상수(mV)



(a)

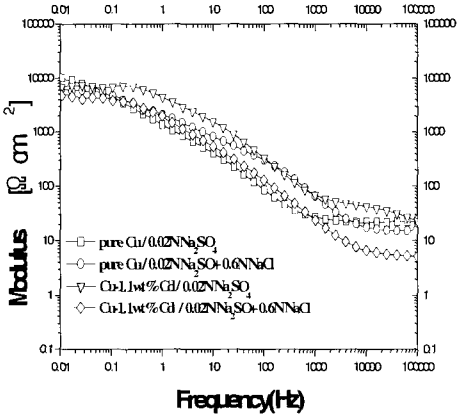


(b)

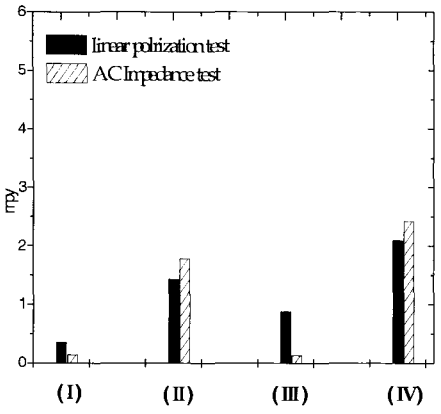
Fig. 5 (a) Impedance spectra in bode plot obtained from pure Cu and Cu-1.1wt%Cd at the Eoc(open circuit potential) in aerated 0.001N H_2SO_4 solution(pH=3) and in aerated 0.001N H_2SO_4 with chloride ion(0.6N NaCl), (b) Comparision between corrosion rates measured by linear polarization test and those measured by a.c impedance test.

문헌[18]보고에 의하면 측정 임피던스 데이터의 보데 그림표에서 위상각의 최소값인 -45° 를 넘으면 작업 전극전위에서의 전류분포가 균일하다고 판단 할 수 있으며, 이때 Randle 회로를 이용한 임피던스 해석이 가능하다. Fig 5(a)의 보데 그림표를 살펴보면 위상각 θ 의 최고값이 -45° 이상의 값을 나타내므로 측정 임피던스의 해석은 일반적인 Randle 회로를 사용하여 실시하였다.

Fig. 5(a)에서 알 수 있듯이 염소이온을 첨가하였을 경우 전차선 및 조가선의 $\log(R_S+R_p)$ 값이 낮아지는 결과를 나타내었고 조가선의 경우 전차선해 비해 R_p 가 낮은 값을 나타내었다. 그림 Fig. 5(b)에서 결과를 Faraday 식을 사용하여 mpy로 환산한 교류 임피던스 부식속도와 선형분극시험에서 측정한 부식속도가 유사한 값을 나타내었다. Fig. 6(a)를 보면, 염소이온을 첨가한 조가선이 전차선에 비하여 Rp가 낮은 값을 나타내고 있다. Fig. 6(b)에서는 전차선 및 조가선 모두 높은 부식속도를 나타내었다. 전차선 및 조가선 모두 염소이온을 첨가한 경우가 염소이온을 첨가하지 않은 경우보다 높은 부식속도를 나타내었다. 따라서 염소이온이 부식속도에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.



(a)



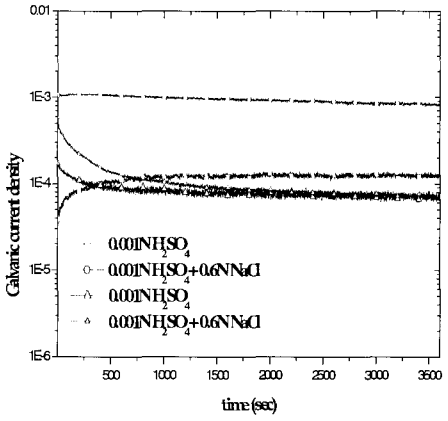
(b)

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 0.02N Na_2SO_4 solution(pH 6.5) and in aerated 0.001N Na_2SO_4 with chloride ion(0.6N NaCl), (b) Comparision between corrosion rates measured by linear polarization test and those measured by a.c impedance test.

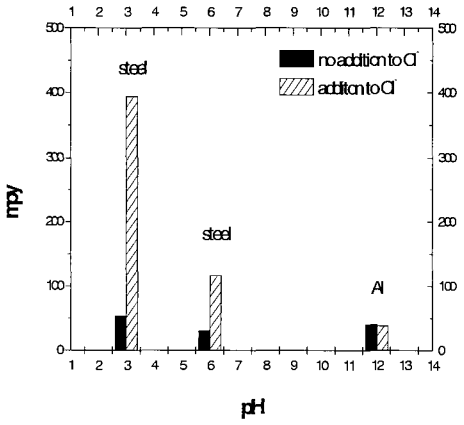
3.3 갈바닉 부식시험

Fig. 7(a)는 산성용액과 알칼리 용액에서 Al연선과 steel 강심간의 갈바닉 부식전류밀도를 측정한 그림이다. pH 3 에서 알루미늄과 강의 자연전위를 측정한 결과 알루미늄이 오히려 강보다 높은 전위를 나타내었는데, 이는 알루미늄의 표면에 형성된 산화알루미나(Al_2O_3) 피막에 기인하는 것으로 판단된다. 따라서 pH 3의 갈바닉 부식실험에서는 알루미늄이 음극(cathode)으로 강이 양극(anode)으로 작용하였다. 갈바닉 전류밀도를 측정한 결과 pH 3에서 염소이온을 첨가했을 경우가 첨가하지 않은 경우보다 약 10배의 갈바닉 부식속도의 증가를 나타내었다.

강이 음극(Cathod)으로 작용하고 알루미늄이 양극으로 작용하였는데, 이는 알카리 용액에서는 강은 산화피막을 형성하는 반면에 알루미늄의 경우는 산화피막을 형성하지 않기 때문인 것으로 판단된다[19]. 또한 pH 12 알칼리 용액에 염소이온을 첨가한 경우 염소이온을 첨가하지 않은 경우와 유사한 갈바닉부식 전류밀도를 나타내어 염소이온이 알칼리영역에서는 알루미늄의 부식에 민감하지 않음을 확인하였다.



(a)



(b)

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_2SO_4, 0.001N H_2SO_4+0.6N NaCl, 0.02 Na_2SO4 ,0.02N Na_2SO_4+0.6N NaCl, 0.01N NaOH and 0.01N NaOH+0.6N NaCl solution.

5. 결 론

본 연구는 대기상태에서 일어날 수 있는 부식환경을 수용액 상태로 모사하여, 가선재 들이 나타내는

부식거동의 변화를 전기화학적 분석을 통해서 조사하였으며 시험 및 분석결과로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전차선 및 조가선의 부식속도는 용존산소량의 증가가 없는 상태에서는 pH 에 따른 변화가 현저하게 나타나지 않았으나 용존산소의 공급에 따른 산성 분위기에서의 부식속도는 상대적으로 크게 증가하였다.

2. 염소첨가에 따른 부식속도의 변화는 산성 및 중성 분위기에서는 평균 2배 이상까지 증가하였으나 알칼리성 분위기에서는 그 효과가 뚜렷하지 않았다.

3. 동의 부식반응기구는 수용액의 분위기에 따라 크게 변화되는데, pH가 낮은 경우에는 용존산소의 확산과정이 지배적이 되고, 높은 경우에는 피막의 생성 및 용해 반응과정이 지배적이 됨을 알 수 있다.

4. 부식속도는 조가선이 전차선 보다 전반적으로 높게 나타났으며 산성 및 중성 분위기에서 모두 유사한 경향을 보였다.

5. 시험방법에 따라 부식속도의 차이는 다르게 나타났지만 pH의 변화에 따른 추세는 동일하였고, 특히 염소에 의한 영향은 교류 임피던스에 의한 결과가 선형분극시험에 의한 결과보다 크게 나타났다.

6. ACSR에 대한 갈바닉 부식시험에서 강과 알루미늄은 pH 변화에 따라 양극 역할이 바뀌었는데, 산성 및 중성 분위기에서는 강이, 알칼리 분위기에서는 알루미늄이 양극으로 작용하여 부식되었다. 염소이온의 영향은 산성 분위기에서 매우 현저하게 나타났으나 알루미늄이 양극으로 작용하는 알칼리 분위기에서는 그 효과가 거의 나타나지 않았다.

참고문헌

1. 정경우, 김강범, 한국부식학회지, Vol. 27, No. 4 (1998)
2. 桐村勝也, 工場環境に おける 架線材料 の 耐蝕性, RTRI Vol. 3, No. 12(1989)
3. M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., **104**, 56(1957)
4. S. W. Dean. Handbook on Corrosion Testing and evaluating, John Wiely(1971)
5. E. Mattoson & J. O' M Bockris, Trans. Faraday Soc., 55, 1586(1959)
6. G. G. O. Cordeiro, O. E. Barcia & O. R. Mattos, Electrocheim. Acta, 38, 319(1993)
7. D.K.Y Wong, B.A.W. Coller & D.R Mac Farlane, Electrocheim Acta, 38, 2121(1993)
8. M. Pourbaix, Altas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE, Houston 384, 168(1974)
9. Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", PRENTICE HALL, pp76-90(1996)
10. H.P Lee & K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 133, 2035(1986)
11. D. Tromans & R. Sun, J. Electrochem. Soc., 138, 3235(1991)
12. F. K. Crundwell, Electrocheim Acta, 37, 2707(1992)
13. 宋田精吾, 松島 巖, 腐食反應と その 制御, 産業圖書柱式會社, pp76-80(1997)
14. H. P. Lee and Ken Nobe, J. Electorchem. Soc., 132, 1031(1985)
15 D. Tromans and J. C. Silva, Corrosion , 52, 171(1997)
16. D. Tromans and J. C. Silva, Corrosion , 37, 301(1991)
17. F. Mansfeld, Corrosion, 37, 301(1991)
18. A. Nishikata, Y. Ichihra and T. Tsur, Corros. Sci., 897(1995)
19. M. Drogowska, H. Menard, A. Lasia and L. Borssard, H applied, Electrochem., 26, 1169(1996)