구리의 전기화학적 부식특성

이민수, 최희주, 이지현, 최종원, 김형준*
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150
*포항산업과학연구원, 포항시 남구 효자동 산32
minm@kaeri.re.kr

1. 서론

고준위 방사성 폐기물의 영구처분있어서 가장 중요한 요소는 처분용기의 장기 건전성이다. 처분용기는 최소 1,000년에서 수백만년에 이르는 기간동안 처분환경에서 핵종의 유출이 없이 안전하게 고준위 방사성 폐기물을 보관해야 한다. 이를 위해서 처분용기의 내부식성은 절대적이라고 할 수 있다. 현재 고준위 방사성 폐기물의 장기 부식 안전성을 위해서 가장 많이 사용되고 있는 재료는 구리이다[1, 2]. 예외적으로 미국의 경우에 있어서는 유카처분장의 산화조건에 부응하는 물질로서 C-22 니켈 합금을 내부식 재료로 고려하고 있다[3]. 우리나라의 경우에는 지하 처분환경이 핀란드나 스웨덴과 같이 물이 많고, 산소가 거의 없는 환원조건이므로 처분용기의 내부식 재료로 구리가 적극 고려되고 있다[4].

사용후 핵연료를 저장하기 위한 구리용기는 지름 1m 내외에 높이 5m 가량이 된다. 이러한 크기의 용기를 연성이 좋은 구리로 제작할려면 단조공법으로 수십에서 수 cm 두께로 두텁게 제작될 수밖에 없다. 따라서 구리용기를 처분용기로 사용하는 것은 필요이상으로 처분용기가 무거워지는 동시에 비싼 고순도의 구리가 많은 양이 소요되므로 비용측면에서도 단점으로 지적되어 왔다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 국내에서는 고준위 폐기물이 담긴 주철용기 표면을 구리로 저온분사로 두텁게 코팅하는 방안이 제시되었으며, 현재 개발단계에 있다[5]. 일반적으로 얻어지는 압출동이나 단조동에 대한 부식연구가 많이 되어 있지만, 새롭게 시도되는 저온분사 구리코팅층은 연구된 바가 별로 없다. 코팅동이 일반동과 마찬가지로 우수한 내부식성을 가진다면 처분용기 재료로서 적용이 가능하리라 본다. 초기분석으로서 코팅동, 압출동 및 단조동에 대한 부식거동을 전기화학적으로 비교분석할 필요성이 있다. 이에 본 연구에서는 코팅 조건을 달리한 세가지 코팅동, 압출동, 단조동에 대한 전기화학적 부식거동을 조사해 보았다. 이에 덧붙여서 신규로 청동이나 황동과 같은 동 알로이에 대한 분석도 함께 시도하였다. 동 알로이를 사용한 이유는 인류가 최초로 사용한 금속일 뿐 아니라 강성이 순동에 비해 우수하기 때문에 주조를 이용한 용기개발가능성도 배제할 수 없기 때문이다.

2. 실험

실험에 사용된 구리시편은 3종의 코팅 시편을 포함하여 총 7종을 사용하였다. 사용된 시편의 사양을 Table 1.에 나타내었다. 6:4황동은 구리와 아연의 비가 6:4정도로서 소량의 주석이 함유된 것으로서 염에 대한 부식저항성이 좋아서 Naval Brass라고 불리는 것이다. Al청동은 Al이 7~9% 함유된 것으로서 특히 황에 대한 부식저항성이 좋다고 알려져 있다. Potentiostat(을 이용하여 3M의 NaCl 용액에서 각각의 구리시편에 대해 상온에서의 Polarization curve를 구하였다. 또한 서해 바닷물 중에서 각각의 구리시편에 대해 상온에서의 cyclic polarization curve도 함께 구하였다. 얻어진 Polarization curve에서 Tafal Plot를 통해 각각의 산화환원 전위와 전류를 구하여 그 부식율을 가늠해 보았다. 그 결과 NaCl용액과 바닷물 모두에서비슷한 경향을 얻을 수 있었다. 코팅시편은 일반동에 비해서 부식율이 다소 높게 평가되었으나, 산화환원전위는 큰 차이가 없었으며, 가장 순도가 높을수록 높게 나타났다. 열역학적인 관점에서 볼 때, 구리 시편의 형성 방법상의 차이는 산화환원전위에 미치는 영향은 미미한 것으로 판단되었다.

Table 1. 실험에 사용된 구리시편 사양

번호	사양	Oxygen Content (%)	density (g/cm^3)
#1	창성구리 코팅/STS 모재	0.33	8.72
#2	Tafa구리 코팅/STS 모재	0.019	8.90
#3	창성구리 코팅/주철 모재	0.32	8.72
#4	압출 무산소동	0.065	8.90
#5	단조동	*0.04	**8.6
#6	6:4황동	-	**8.5
#7	Al청동	-	**8.1

* Estimated value from a extruded copper

**Values from small specimens, generally the correct values are higher than those.

한편, 청동이나 황동과 같은 구리알로이들은 산화환원전위는 순동 시편들에 비해서 낮게 나타났난 것으로 보아 산화가 용이한 것으로 보이나 실제 부식율은 이보다 낮게 나타나는 것으로 보아서 치밀한 산화막이 시편표면에 형성된다는 것을 알 수 있었다.

같은 순동시편들간의 산화막의 부식저항성을 살펴보기 위해서 해수중에서 얻은 cyclic polarization curve에서 산화되기 전후의 전기적 저항의 차이를 동일 전위에서 조사해 보았다. 그 결과, 코팅 시편은 산화되기 전 상태에서 일반동에 비해서 전기적 저항이 다소 높은 것으로 조사되었다. 그리고 산화된 후 산화피막에 의한 전기적 저항의 증가는 코팅동과 압출동은 비슷하게 나왔으나, 단조동은 매우 높게 나타난 것으로 보아서 순동 중에서는 가장 치밀한 산화피막을 가지는 것으로 나타났다. 그리고 알로이 역시 단조동과 비슷한 수준의 높은 산화피막을 가지는 것으로 나타났다.

3. 결론

전기화학적인 분석 방법을 통해 코팅구리와 기타 구리재료의 부식특성을 가늠해 보았다. 그 결과, 코팅구리의 산화환원 전위는 재료의 형성방법에 따라서 특별히 달라지지 않음을 확인하였으나, 부식율에 있어서는 일반동에 비해서 다소 높은 결과를 나타내었다. 그리고 부식 전후의 전기적 저항을 살펴본 결과, 단조동이 일반 코팅동에 비해 우수하다는 것을 알 수 있었다. 한편, 구리청동과 황동과 같은 구리 알로이는 산화환원전위가 비교적 낮게 형성되지만, 대신에 치밀한 산화피막을 가지는 것으로 보여졌다.

REFERENCES

1. W.H. Bowyer, "Design Basis for The Copper/Steel Canister", SKI Report 98:29 (1998)
2. F. King, L Ahonen, C Taxen, U. Vuorinen, L Werme, "Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository", SKB TR-01-23 (2001)
3. G. Gordon, Corrosion 58 (2002) 811.
4. H.J. Choi, Y. Lee, J. Choi, et al. "PWR 사용후핵연료 처분용기 안전성분석보고서" KAERI/TR-3063/2005
5. M.S. Lee, H.J. Choi, et al. "저온분사로 제조된 구리층의 부식특성" 춘계방사성폐기물학회논문집, pp.137-138 (2008)