

황산염환원미생물에 의한 금속재료의 부식 특성

Corrosive Characteristics of Metal Materials by a Sulfate-reducing Bacterium

이 승 엽(Seung Yeop Lee)* · 정 종 태(Jongtae Jeong)

한국원자력연구원 방사성폐기물처분연구부

(Korea Atomic Energy Research Institute, 989 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea)

요약 : 방사성 폐기물을 지하에 장기 보관하는 금속 용기에 관한 생지화학적 부식 특성을 알아보기 위해 주철과 구리로 된 금속재료를 환원조건 하에서 디설피리칸스 황산염환원미생물과 3개월간 반응시켰다. 금속재료의 화학적/광물학적 변화를 알아보기 위해 주기적으로 용존 금속이온들의 농도를 측정하였으며, 실험이 종료된 이후 금속 시편 및 표면 이차생성물들을 전자현미경을 이용하여 분석하였다. 디설피리칸스가 없는 조건에서는 금속재료의 부식이 매우 미약하였으나, 미생물이 있는 경우에는 부식이 상대적으로 컸다. 관찰된 생지화학적 부식 산물은 주로 맥키나와이트와 황화구리 같은 검은색의 금속황화물이었으며, 표면에서 쉽게 분리되거나 콜로이드화되어 부유하였다. 특히, 구리 시편의 경우 용액 상에 용존 철이 존재할 때 세균에 의한 구리 부식의 가속화가 관찰되었는데, 이는 구리 표면에 다른 종의 황화철이 성장하면서 구리 간의 결속력을 약화시켰기 때문인 것으로 보인다.

주요어 : 금속 용기, 생지화학적 부식, 구리, 황산염환원미생물, 맥키나와이트

ABSTRACT : To understand characteristics of biogeochemical corrosion for the metal canisters that usually contain the radioactive wastes for a long-term period below the ground, some metal materials consisting of cast iron and copper were reacted for 3 months with *D. desulfuricans*, a sulfate-reducing bacterium, under a reducing condition. During the experiment, concentrations of dissolved metal ions were periodically measured, and then metal specimen and surface secondary products were examined using the electron microscopy to know the chemical and mineralogical changes of the original metal samples. The metal corrosion was not noticeable at the absence of *D. desulfuricans*, but it was relatively greater at the presence of the bacterium. In our experiment, darkish metal sulfides such as mackinawite and copper sulfide were the final products of biogeochemical metal corrosion, and they were easily scaled off the original specimen and suspended as colloids. For the copper specimen, in particular, there appeared an accelerated corrosion of copper in the presence of dissolved iron and bacteria in solution, probably due to a weakening of copper-copper binding caused by a growth of other phase, iron sulfide, on the copper surface.

Key words : metal canister, biogeochemical corrosion, copper, a sulfate-reducing bacterium, mackinawite

*Corresponding author: +82-42-868-4735, E-mail: seungylee@kaeri.re.kr

서 론

전 세계 산업용으로 개발되는 금속재료들은 용도별로 매우 다양하며, 같은 용도의 금속재료라 할 지라도 재료를 구성하는 화학 성분들이 조금씩 다르다. 이는 활용하고자 하는 산업 환경 및 용도에 맞게 부성분 및 불순물 등을 첨가하여 재료를 개질(modification)하여 사용하기 때문이다. 원자력 산업에서도 사용후핵연료를 보관 및 저장하는 금속 용기(metal canister)를 용도에 맞게 개발하고 있으며(Lee *et al.*, 2012a; Choi *et al.*, 2013), 후보 금속재료들에 대해서는 연성(ductility), 강도(strength) 및 기타 물리적 특성 등을 테스트하고 검증한다. 이 가운데서 금속재료의 내부식성(corrosion resistance)이 매우 중요한 요소인데, 그 이유는 금속의 부식으로 인하여 금속재료의 변형을 포함하여 물리적 특성 변화(예: 강도 약화 등) 및 화학/광물학적인 변질이 동시에 수반될 수 있기 때문이다.

이러한 이유 때문에 금속재료에 대한 다양한 부식 실험이 수행되고 있다(Lee and Choi, 2010; Lee *et al.*, 2011a; Kamrunnahar and Urquid-Macdonald, 2011). 하지만, 금속에 대한 부식실험은 주로 대기 산화조건에서 수행되어 왔으며, 환원 혹은 혐기 조건에서 수행된 부식 결과물은 상대적으로 빈약한 실정이다. 원자력 사용후핵연료를 보관하는 금속용기는 지하암반 깊은 곳에 위치하기 때문에 산화 보다는 환원 환경에서의 여러 가지 부식실험 자료가 필요하다. 최근 국내 및 국외에서 원전연료를 보관하는 금속용기에 관한 무산소 혹은 혐기(anaerobic) 환경에서의 부식실험이 수행되어 왔다(Rosborg *et al.*, 2005; Peña *et al.*, 2008; Lee and Choi, 2010; Wu *et al.*, 2012). 하지만, 지하미생물이 공존하는 환경에서의 부식실험 자료는 매우 제한적이며 우리가 아는 지식이 상당히 부족하다.

지하 심부에는 다양한 혐기성 미생물들이 존재하며 퇴적물 및 암반 틈새뿐만 아니라 지하수 등에 다양한 미생물들이 생존하고 있다는 사실이 최근 밝혀지고 있다(Konhauser, 2007; Ehrlich and Newman, 2009). 이러한 미생물들 중에서 금속이온들을 환원시킬 수 있는 금속환원미생물(metal-reducing bacteria)이 특징적으로 존재한다. 지하 심부에 처분 및 보관되는 폐기물 금속용기는 지하에 생존하고 있는 금속환원미생물들과 필연적으로 만나게 되는데, 일반적으로 금속환원미생물들은 전자공여체

(예: H₂ 가스)와 전자수용체(예: Fe³⁺)들이 존재할 때 효소반응을 통해 전자를 이동시키며 에너지를 얻을 수 있다. 이 과정에서 금속성의 물질들은 본래의 산화수(oxidation state)가 변하거나 환원성 음이온들과 결합하여 다양한 이차생성물들이 만들어질 수 있다.

본 실험은 한국원자력연구원에서 폐기물 금속용기 재질로 고려하고 있는 금속재료를 대상으로 혐기조건(anaerobic condition)에서 3개월간 미생물들과의 상호 반응실험을 수행하였다. 실험에 사용된 미생물은 지하 환경에 서식하는 디설피리칸스(*D. desulfuricans*)라는 황산염환원박테리아(a sulfate-reducing bacterium)로써 지하수에 용존된 황산염을 환원하여 에너지를 얻는 미생물종이다. 본 실험에서는 이러한 미생물의 존재에 의한 금속 부식을 그렇지 않은 조건과 상호 비교하였으며, 시간에 따른 부식 속도 및 금속 용해성 등을 살펴보고 이차생성물에 관한 화학 및 광물학적 특징 등을 조사하였다.

실험방법

SRB 배양

황산염환원박테리아인 디설피리칸스(*D. desulfuricans*, ATCC 29577)를 배양하기 위해 다음과 같은 성분을 갖는 배지용액을 제조하였다. 용액 1 L 당 주성분은 NaHCO₃ (2.5 g), NH₄Cl (1.0 g), K₂HPO₄ (0.5 g), MgSO₄ (2.0 g), CaSO₄ (1.0 g), sodium citrate (5.0 g), sodium lactate (3.5 g), yeast extract (1.0 g)이다(Lee *et al.*, 2011b). 이 배지용액을 세럼병 100 ml에 분배하여 질소로 퍼징한 후 부틸마개와 알루미늄 캡으로 입구를 봉하였다. 고압멸균시킨 후 5% ferrous ammonium sulfate를 2 ml 추가하고 디설피리칸스를 주입하여 30°C에서 약 1주일간 성장시켰다.

금속재료 및 부식 실험 조건

본 실험에 사용된 금속재료는 한국원자력연구원에서 물리화학 및 전기적 부식 실험에 사용된 바 있는 주철 및 구리재료(KRS 모델 재료)(Lee *et al.*, 2012a; Choi *et al.*, 2013)를 대상으로 하였다. 주철은 철이 주성분이며 다른 금속성분(Cu, Zn)과 규소 및 탄소 등이 부성분으로 포함된 재료이다.

그리고, 구리재료는 미세한 구리 입자들을 저온 분사로 강하게 충돌시켜 제조한 저온분사코팅(CSC; cold spray coating) 소재이다(Lee *et al.*, 2011a). 이러한 금속들에 관한 부식 실험은 조건에 따라 차이를 보일 수 있으며, 본 실험에서는 생물학적인 영향만을 고려하여 실험을 수행하였다.

실험용 바탕용액은 NaHCO_3 (1 mM) 버퍼용액을 사용하였으며 전자공여체인 젓산은 10 mM 주입하였다. 그리고, 황산염은 Na-sulfate 혹은 Fe(II)-sulfate (1 mM) 형태로 넣어 주었고 미리 배양된 SRB는 주사기를 이용하여 준비된 세럼병에 1 ml 씩 주입하였다. 용액은 질소 가스로 퍼징하여 혐기 조건을 만들었으며, 모든 준비과정은 무균실험대에서 수행하였다. 작은 크기(폭 1 cm 미만)로 절단한 주철 및 구리시편을 준비된 세럼병 용액(100 ml)에 넣고 최종적으로 측정된 pH는 각각 약 8.0과 6.5이었다. 약 3개월간 실험이 진행되었으며 30°C 조건에서 120 rpm으로 교반시켜 주었다. 실험은 2번 반복하였으며, 필요시마다 주사기를 이용하여 용액시료를 채취하였고 금속이온의 농도 및 pH 변화 등을 계속적으로 관찰하였다.

분석방법

실험 시작부터 시간별로 주사기와 바늘을 이용하여 세럼병으로부터 일정량(약 2 ml)의 용액을 채취하여 필터 여과 없이 산 처리하여 ICP-MS로 분석하였으며, Fe와 Cu의 농도 변화량을 계속 관찰하였다.

고체 시료인 철과 구리 금속시편의 표면 변화를 살펴보기 위해 전자현미경을 이용하여 미세 조직을 관찰하였다. 준비 방법은 실험 종료 후, 질소가스로 충전된 글로브박스(glove box) 안에서 실험했던 세럼병을 열고 금속시편을 핀셋으로 꺼내어 혐기조건 하에서 건조시켰다. 건조가 완료된 금속시편 외에 금속시편 표면을 예리한 칼로 조심스럽게 긁어 표면에 형성된 이차생성물들을 따로 모았으며, 데시케이터에서 진공 보관한 후 전자현미경 분석을 실시하였다. 주사전자현미경인 FE-SEM (Hitach, S-4700)을 이용하여 SRB의 존재 유무가 금속시편에 미치는 영향을 살펴보았다. 준비된 금속재료 표면 부스러기를 SEM 홀더에 부착된 탄소 테이프(carbon tape) 위에 고루 붙이고 진공 하에서 OsO_4 를 분사하여 얇게 코팅(~10 nm)한 후 관찰하였다. 필요에 따라 SEM-EDS를 이용하여 부스러기 부식

시편의 특정 위치에 대해 점 혹은 면 화학분석을 실시하였다.

구리시편으로부터 박리된 이차생성물의 구성화학 및 광물의 종류를 확인하기 위해 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM)을 사용하였으며, 구리시편 성분과 겹치지 않도록 하기 위해 200 mesh 몰리브덴(Mo) 격자망 위에 구리 부식물을 올려놓고 관찰하였다. 사용된 전자현미경은 JEOL JEM 2100F 모델이며 200 kV 가속전압 조건에서 수행되었다. 또한, 시편의 화학성분을 분석하기 위해 Oxford EDS 시스템 부속장비를 활용하였다.

연구결과 및 토의

환원조건에서의 금속재료 부식

환원조건에서 철을 주성분으로 하는 주철의 장기 부식 특성을 살펴보았다(그림 1). 황산염환원박테리아(SRB)가 있는 조건과 그렇지 않은 조건으로 나누어 실험을 실시하였다. 실험 시작 초기(1일째)에는 용액 및 시편에 별다른 큰 변화가 없었으며 용액은 여전히 투명하고 맑은 상태를 유지하였다. 다만, 준비한 주철시편이 검은색(약 산화 시료)을 띠고 있어서 추후 변화를 관찰하는데 어려움이 있었다. 시간이 흐르면서 주철을 가진 세럼병에 큰 변화가 있었는데, SRB가 없는 경우에는 용액이 옅은 노란색으로 조금 변하였으나, SRB를 포함한 세럼병의 경우에는 용액이 짙은 검은색으로 변하였다. 또한, 11일째의 침전물을 확대한 사진에서는 주철시편 주위에 검은색의 미립자들이 부유됨을 관찰하였다.

구리시편의 경우에는 실험 초기부터 용액 색깔 변화가 관찰되었으며, SRB가 있는 세럼병의 경우 검은색의 입자들이 많이 생성되었다(그림 2). 시간이 흐르면서 검은색 입자들이 지속적으로 발달하였고 시편의 표면도 매우 검게 변하였다. 금속 부식반응이 장기화(수십일 이상)되었을 때, 구리시편의 검은색 표면의 일부가 떨어져 나가기 시작했으며 일부 신선한 구리가 드러나기도 하였다(그림 2). 이러한 구리시편의 부분적 박리(exfoliation)는 SRB가 있는 조건에서만 관찰되었고 SRB가 없는 세럼병에서는 실험 종료 시까지 용액 및 구리시료에 큰 변화가 없었다.

그림 3은 주철재료에 대한 SRB의 부식 영향을 구체적으로 알아보기 위해 SEM을 이용하여 표면



Fig. 1. A color change of serum bottles as a function of time, which contained a small cast iron plate specimen in a buffer solution with and without *D. desulfuricans* SRB.

확대 및 표면 화학분석을 실시하였다. SRB 미생물이 없는 경우에는 산화철(Fe-oxides)과 일부 주철 성분들이 관찰되었으나, 미생물이 있는 경우에는 표면에 황화철(Fe-sulfides)이 주로 관찰되었다. 즉, 초기 주철의 표면 산화막이 미생물이 없는 조건에서는 변화 없이 계속 유지된 반면, SRB가 있는 조건에서는 물속의 황산염 이온(SO_4^{2-})이 미생물에 의해 황화 이온(S^{2-})으로 환원되면서 표면에서 새로운 황화철 광물이 형성되었다. SEM-EDS 화학분석 스펙트럼 결과를 보면, 변질된 주철 표면의 산소 함유량은 매우 낮아진 반면 황(sulfur)의 함량



Fig. 2. A color change of serum bottles as a function of time, which contained a small copper plate specimen in a buffer solution with and without *D. desulfuricans* SRB.

은 매우 높게 나오고 있다(그림 3). 물속의 황산염이 환원되면서 철과 결합할 경우 일반적으로 초기에 맥키나와이트(mackinawite, FeS)를 형성하는 것으로 보고되고 있으며(Rickard, 1995; Lee *et al.*, 2011b, 2012b), 본 금속재료의 이차생성물인 황화

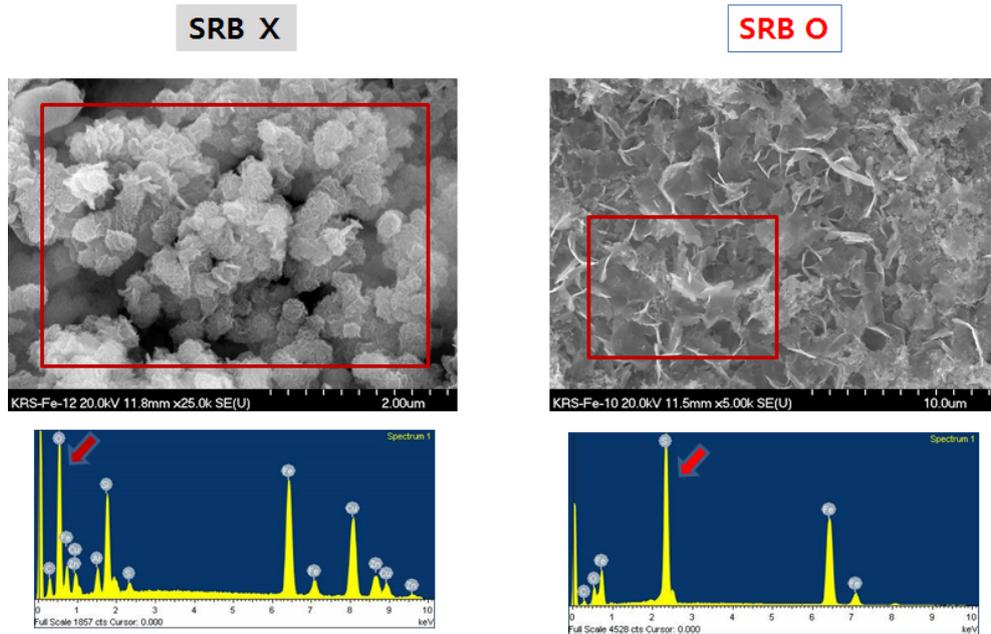


Fig. 3. SEM images for the changed surface of original cast iron specimens that were reacted with and without SRB for 90 days. Arrows on the SEM-EDS spectra indicate the existence of oxygen and sulfur elements in the samples.

철도 형태적(관상구조)으로 맥키나와이트로 판단되며 분석결과 Fe : S의 성분비가 1 : 1을 이루고 있다.

구리 부식의 경우 전자현미경으로 관찰하였을 때, SRB가 없는 조건에서는 구리 표면에 얇은 침전 피막(precipitated film)만이 형성된 반면 SRB가 존재하는 경우에는 강한 부식(strong corrosion)에 의한 표면의 용해(dissolution) 및 박리(exfoliation)가 뚜렷이 관찰되었다(그림 4). 또한, 부식된 표면에서 부분적으로 에치 피트(etch pits)가 흔하게 관찰되고 있는데, 이는 SRB에 의한 구리 부식이 균일적이지 않고 선택적으로 진행되고 있음을 가리킨다. 그리고, EDS 화학분석 결과를 보면 SRB에 의한 구리 부식에서는 높은 황(sulfide) 원소의 침적뿐만 아니라 철(ferrous iron) 성분도 함께 검출되고 있다.

금속재료 표면변질에 따른 용해 특성

앞서 살펴본 것처럼, 금속재료의 표면이 SRB 환원작용의 영향을 받아 다른 형태의 물질로 변질되고 이러한 과정에서 금속 표면의 화학적/광물학적 특성도 변화가 생겼다. 본 실험 결과에 의하면 금

속재료의 표면이 황화물 형태로 바뀌면서 본래의 금속재료와는 다른 화학적·구조적 이질성이 발달하고 표면 박리 및 용해가 빠르게 증가하는 것으로 관찰된다. 그림 5에서 보면 초기 산화 막을 가지고 있던 주철의 표면이 SRB에 의해 환원되면서 Fe의 용해가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만, 미생물이 없는 경우에는 Fe의 용해가 미미하다가 2개월이 지나면서부터 서서히 증가하기 시작하였다.

구리시편의 경우에는 SRB의 영향이 매우 크게 나타났는데, 결론적으로 구리시편으로부터 이탈되어 분리/용해된 구리의 경우와 그렇지 않은 경우와의 농도차가 약 1,000배 이상 차이가 났다(그림 6). 결과를 보면 미생물의 존재 유무에 의한 큰 변화는 15일이 지나면서부터 나타났는데, 미생물에 의한 구리 재료의 부식은 미생물이 없는 조건보다 월등한 용존 구리 농도 값을 보여준다. 미생물이 없는 경우에는 구리의 부식이 매우 미약하여 최종 3개월이 지난 시점에서도 약 0.03 μM 정도의 구리만이 용존 구리로 관찰되었다. 이러한 결과는 구리가 일반적으로 부식에 강하고 낮은 용해성을 보여준다는 사실과 일치하고 있다(Rosborg *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2011a). 하지만, 본 실험에서 황산염환

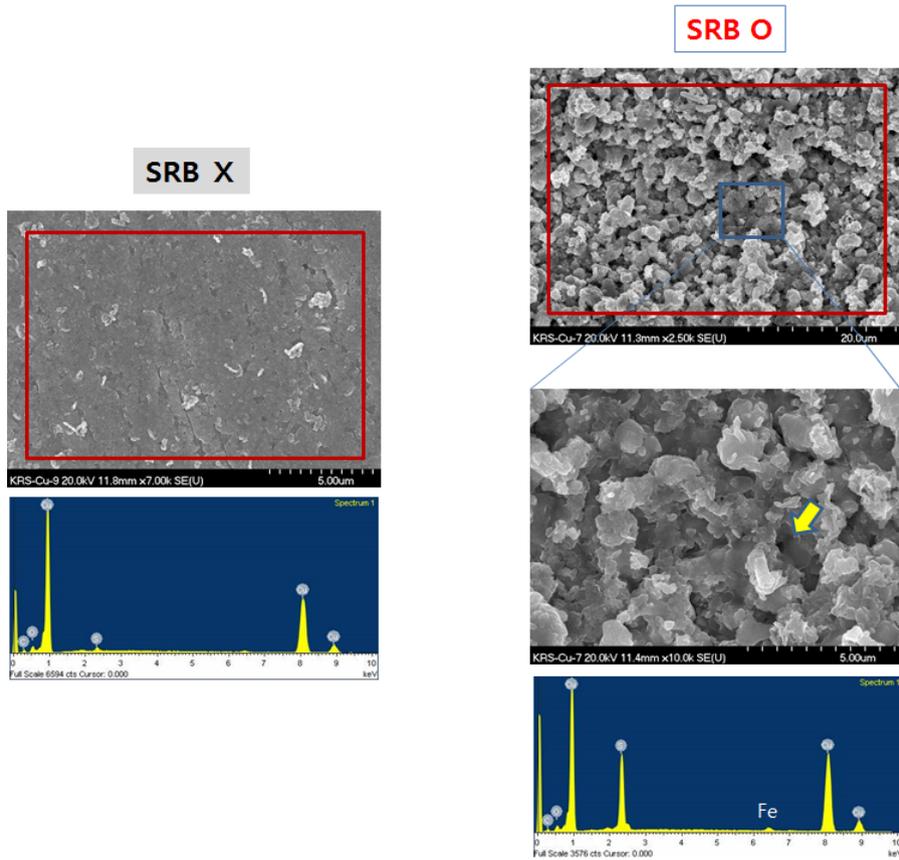


Fig. 4. SEM images for the changed surface of original copper specimens that were reacted with and without SRB for 90 days. An arrow indicates an etch pit developed on the Cu plate during its biocorrosion.

원박테리아가 존재하는 경우에는 구리의 매우 높은 용해성을 보여주고 있으며, 이러한 원인은 박테리아에 의한 금속 표면의 변질 및 그에 따른 지속적인 박리 효과에 기인한 것으로 보인다. 그림 2에서 관찰된 것처럼, SRB 때문에 구리시편의 표면이 검은색 황화구리로 빠르게 변할 뿐만 아니라 순수 구리(pure copper)와의 이질성으로 인하여 표면으로부터 쉽게 박리되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 부식 이차생성물이 미세한 콜로이드(colloid) 형태로 바뀌면서 구리의 용해성도 더불어 증가하는 것으로 보인다.

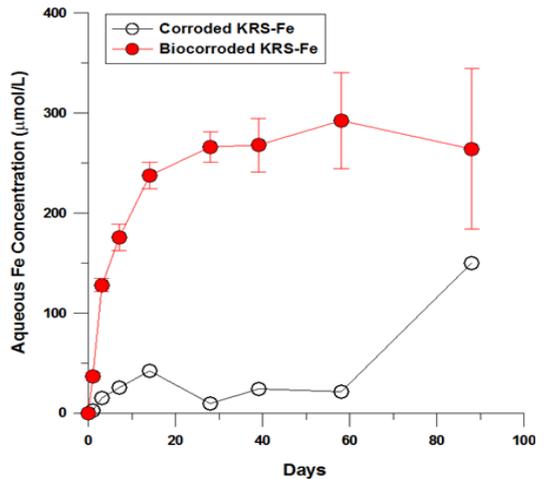


Fig. 5. Concentration curves of iron that was released from the cast iron specimens with time as it was corroded by itself or by SRB in a buffer solution.

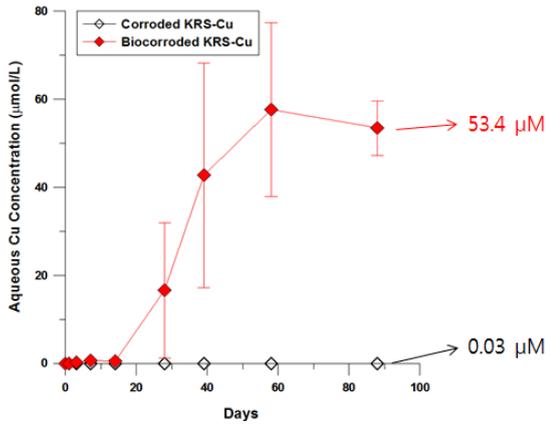


Fig. 6. Concentration curves of copper that was released from the copper specimens with time as it was corroded by itself or by SRB in a buffer solution.

생물학적 구리 부식에 따른 이차광물의 특징

본 실험을 통해 구리가 부식에 강하다 할지라도 SRB로 인한 생물학적 부식은 매우 빠르게 진행될 수 있음을 알 수 있다. 우리는 이 과정에서 새롭게 형성된 이차산물에 대한 광물학적 특징을 조사하였다. 신선한 구리금속 재료가 표면에서부터 부식되면서 새로운 화합물이 생성되기 시작하였는데, 이러한 화합물의 미세 성분 변화를 알아보기 위해 TEM-EDS를 통해 표면화학 및 원소분포를 조사하였다. 그림 7에서 볼 수 있듯이, 구리 부식 이차산물의 주요 화학성분은 Cu, S 및 Fe 등 3가지이며 S와 Fe 성분이 시편에 고루 분포하고 있음을 알 수 있다. 구리 부식의 주요 이차산물은 Cu와 S로 구성된 황화구리(copper sulfide)이며, Cu_xS 로 표기

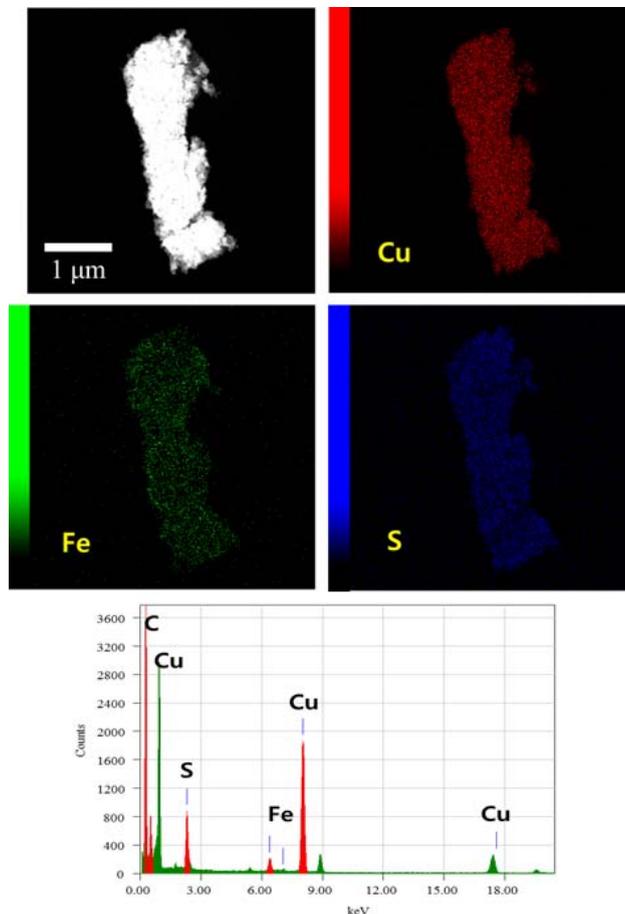


Fig. 7. Chemical analyses (elemental mapping and EDS spectrum) for a biocorroded copper specimen using HR-TEM.

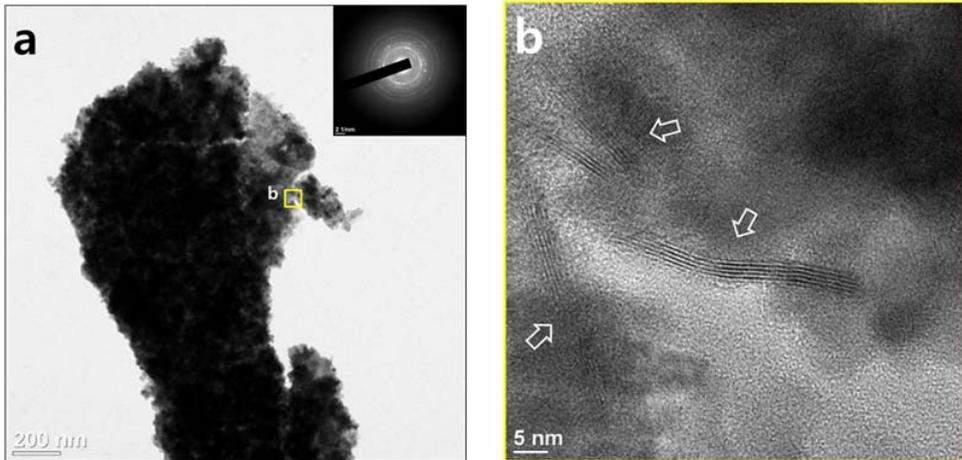


Fig. 8. TEM images for (a) a biocorroded secondary precipitate from the copper specimen and (b) an enlarged view of a small area of (a) image showing lattice fringes of lepidocrocite particles (arrows). An inset in (a) image shows a SAED (selected area electron diffraction) pattern for the copper secondary material.

할 수 있다. 최근 외국의 Masurat *et al.* (2010) 등에 의해서도 지하심부 SRB 미생물에 의한 구리 부식 현상을 관찰하였으며 Cu_xS 형태의 화합물이 생성된다고 발표하였다. 그리고, SEM에서 관찰(그림 4)된 바와 같이 TEM의 관찰에서도 소량의 Fe가 구리 부식 이차산물로 함께 검출되고 있는데, 이는 황뿐만 아니라 소량의 철이 구리 이차산물 생성 과정에 참여하고 있음을 알 수 있다.

구리 이차산물에 대한 SAED (selected area electron diffraction) 결과를 보면 동심원의 회절패턴을 볼 수 있는데(그림 8a), 이는 이차산물이 어느 정도의 결정성을 가지고 있음을 나타낸다. 그림 8a의 일부분을 확대한 그림 8b의 이미지를 보면, 약 0.63 nm 정도의 층간간격을 갖는 lattice fringes를 관찰할 수 있다. 이러한 층상구조의 결정체는 ‘레피도크로사이트(lepidocrocite)’라고 하는 광물이며, ‘ γ -FeOOH’ 화학구조식을 갖고 {010} cleavage가 잘 발달된 광물이다. 본 시료에서는 이 광물이 많지 않지만 구리 부식물에 고루 분포하고 있다. 황산염 환원조건에서 레피도크로사이트와 같은 산화철광물(iron oxide-hydroxide minerals)이 생성되기는 쉽지 않다. 이는 이차산물로 생성된 황화물(예: 맥키나와이트(mackinawite, FeS))이 시료 준비 및 분석 과정에서 부분적으로 산화된 결과물일 수 있다. 이러한 추론은 과거 SRB를 이용하여 맥키나와이트를 합성(Lee *et al.*, 2011b, 2012b)하고 건조한

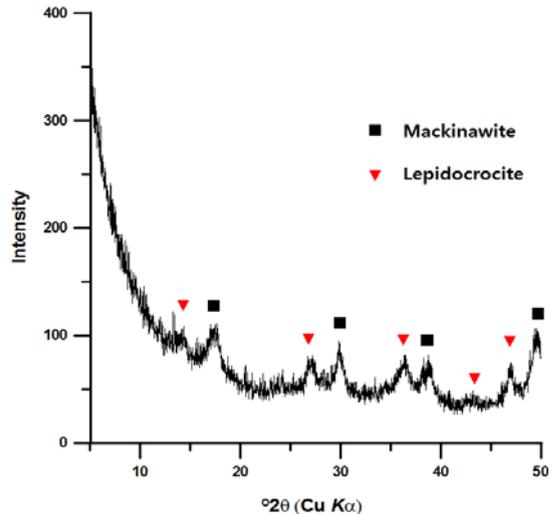


Fig. 9. An X-ray diffraction pattern showing two solid phases, ‘mackinawite’ and its oxidized form, ‘lepidocrocite’, from a biogenic FeS sample.

후 X-선 회절분석을 실시할 때, 맥키나와이트가 대기 중의 산소와 반응하면서 레피도크로사이트로 상변이(phase transition)되는 현상을 확인한 바 있다(그림 9). 즉, 부식된 이차황화물 시료의 건조, 보관, 이동 및 분석 과정 중에서 산소와의 반응에 의한 시료의 부분적 산화가 일어난 것으로 볼 수 있다.

지하 환경에서 이차금속광물 생성과 SRB의 중요성

원자력의 폐연료봉을 담은 금속용기 뿐만 아니라 다른 용도의 금속성 재료들이 지하에 위치하게 되는 경우, 금속재료에 대한 지중압(underground pressure)에 의한 물리적인 영향 외에 다양한 지하학적 영향도 같이 고려해 볼 수 있다. 특히, 지하 땅속에는 다양한 종류의 미생물들이 생존하고 있으며 금속 원소들과 반응하여 금속의 용해뿐만 아니라 금속의 산화수(oxidation state) 등을 변화시킬 수 있다.

본 실험은 대기환경에서 일어나는 금속의 부식 외에 지하 환원환경에서 일어나는 부식에 초점을 맞추었으며, 특히 금속용기에 관한 황산염환원박테리아의 영향을 살펴보았다. 실험 결과에서 알 수 있듯이, SRB의 활동이 활발한 경우에는 Fe 및 Cu 금속재료의 표면 변질이 빠르게 진행되는 것을 알 수 있으며, 궁극적으로 금속재료의 물리적 특성(예: 강도 변화)도 더불어 변할 것으로 예측된다. 금속재료의 변질은 SRB의 활동에 의해 생성되는 S^{2-} 이온들이 주변의 금속 원소들과 쉽게 결합하는데서 그 원인을 찾을 수 있다. 이 과정에서 대부분의 금속 원소들은 황화금속(metal sulfides) 형태로 바뀌게 되며, 초기에는 맥키나와이트와 같은 결정성이 약한 광물에서 시작하여 최종적으로 황철석(pyrite, FeS_2)과 같은 치밀한 구조의 결정 광물로 발전하게 된다(Bennig *et al.*, 2000).

일반적으로 구리는 대기 조건에서 부식이 매우 제한되며, 부식에 강한 금속 물질로 알려져 있으나, 환원조건 하에서는 상황이 다르게 보인다. 특히, SRB에 의해 변질된 구리 표면은 순차적으로 박리되어 쉽게 분리되거나 콜로이드화 혹은 용해될 가능성이 높다. 이는 순수 구리가 황화구리로 변질된 원인뿐만 아니라 용존 철의 일부가 함께 황화철로 성장하면서 구리의 이질성을 증가시키기 때문인 것으로 보인다. 황화구리와 같이 공존하는 초기의 황화철은 맥키나와이트(산화 시 레피도크로사이트로 변이)와 같이 판상구조 형태를 띠고 있어서, 광물 결정체로 성장, 분리되면 구리의 박리를 촉진할 것이다. 이러한 결과로부터 알 수 있는 사실은, 물속(지하수)의 용존 철의 존재가 매우 중요하며 용존 철의 농도에 의해 구리 표면의 변질, 이질성 및 부식의 정도가 달라질 수 있다는 것의 의미한다.

본 실험은 용기 주변에 버퍼 물질(예: 벤토나이트)

의 존재 등을 고려하지 않은 단순히 용기재료와 SRB만의 반응을 실험한 것으로 실제적인 지하처분 환경과 많이 다를 수 있다. 예를 들면, 용기 주변의 버퍼 물질 등에 의해서 실제 생물학적 부식 속도가 상당히 감소될 수 있다. 하지만, 최근 연구 결과에 의하면 국내산 벤토나이트에서도 SRB가 자체 생존하고 있음이 밝혀진 바 있어서(Lee *et al.*, 2013), 지하수 미생물뿐만 아니라 벤토나이트 미생물에 의한 금속 부식의 영향을 배제할 수 없다. 추후 연구에서는 지하 환원환경에서 금속재료, 버퍼 물질, 그리고 (미생물 포함된)지하수가 함께 공존할 때, 장기적인 관점의 금속 부식 및 이차생성광물들의 특징 등을 면밀히 조사하고자 한다.

결 론

폐기물을 담은 금속재료의 용기에 관한 부식 연구는 과거 대기조건에서 물리적/화학적 특성 변화 위주로 진행되어 왔다. 하지만, 금속 용기가 지하에 매설될 때에는 일반 대기조건과 매우 다르며, 특히 지하수와의 접촉에 의한 생지화학적 영향이 크게 발현될 수 있다.

본 연구에서는 환원조건 하에서 금속재료가 SRB와 접촉되었을 때 이뤄지는 다양한 부식 특성을 살펴보았다. SRB가 없는 조건에서는 Fe 및 Cu 금속재료 모두에서 표면의 큰 변화가 없었지만, 미생물이 존재할 때에는 금속재료 부식의 가속화가 이뤄졌다. 특히 맥키나와이트와 황화구리 같은 황화금속물질이 이차부식생성물로 새롭게 만들어졌다. 부식 이차산물은 대체로 결정성 광물구조를 가지고 있었으며 실험 조건하 용존 성분 따라 두 가지 혼합 형태(예: 황화구리 & 황화철)를 보여주기도 하였다. 구리 부식에 있어서 용존 철의 영향으로 황화철이 표면으로부터 형성되고 구리 부식의 가속화를 유발하였다. 결론적으로, 지하수의 SRB들은 금속재료의 환원성 부식에 매우 중요한 역할을 담당하고 있으며, 지하수에 풍부한 용존 철과 같은 용존 금속이온들은 이러한 생물학적 부식에 직·간접적인 영향을 줄 수 있는 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 미래창조과학부(한국연구재단)의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Bennig, L.G., Wilkin, R.T., and Barnes, H.L. (2000) Reduction pathways in the Fe-S system below 100 degrees C. *Chemical Geology*, 167, 25-51.
- Choi, H.J., Lee, J.Y., and Choi, J.W. (2013) Development of geological disposal systems for spent fuels and high-level radioactive wastes in Korea. *Nuclear Engineering and Technology*, 45, 29-40.
- Ehrlich, H.L. and Newman, D.K. (2009) *Geomicrobiology* (5th Ed.). CRC Press, 606p.
- Kamrunnahar, M. and Urquidi-Macdonald, M. (2011) Prediction of corrosion behaviour of Alloy 22 using neural network as a data mining tool. *Corrosion Science*, 53, 961-967.
- Konhauser, K. (2007) *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell publishing, 425p.
- Lee, J.Y., Lee, S.Y., Baik, M.H., and Jeong, J.T. (2013) Existence and characteristics of microbial cells in the bentonite to be used for a buffer material of high-level wastes. *Journal of the Korean Radioactive Waste Society*, 11, 95-102. (in Korean with English abstract).
- Lee, M.S. and Choi, H.J. (2010) Crevice corrosion evaluation of cold spray copper. *Journal of the Korean Radioactive Waste Society*, 8, 247-260. (in Korean with English abstract).
- Lee, M.S., Choi, H.J., Choi, J.W., and Kim, H.J. (2011a) Application of cold spray coating technique to an underground disposal copper canister and its corrosion properties. *Nuclear Engineering and Technology*, 43, 557-566.
- Lee, M.S., Choi, H.J., Lee, J.Y., and Choi, J.W. (2012a) Design, manufacturing, and performance estimation of a disposal canister for the ceramic waste from pyroprocessing. *Journal of the Korean Radioactive Waste Society*, 10, 209-218. (in Korean with English abstract).
- Lee, S.Y., Oh, J.M., Baik, M.H., and Lee, Y.J. (2011b) Change of oxidation/reduction potential of solution by metal-reducing bacteria and roles of biosynthesized mackinawite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 24, 279-287. (in Korean with English abstract).
- Lee, S.Y., Baik, M.H., and Jeong, J.T. (2012b) Study on the oxidation and dissolution characteristics of biogenic mackinawite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 25, 155-162. (in Korean with English abstract).
- Masurat, P., Eriksson, S., and Pedersen, K. (2010) Microbial sulphide production in compacted Wyoming bentonite MX-80 under in situ conditions relevant to a repository for high-level radioactive waste. *Applied Clay Science*, 47, 58-64.
- Peña, J., Torres, E., Turrero, M.J., Escibano, A., and Martín, P.L. (2008) Kinetic modelling of the attenuation of carbon steel canister corrosion due to diffusive transport through corrosion product layers. *Corrosion Science*, 50, 2197-2204.
- Rickard, D. (1995) Kinetics of FeS precipitation. Part I. Competing reaction mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4367-4379.
- Rosborg, B., Pan, J., and Leygraf, C. (2005) Tafel slopes used in monitoring of copper corrosion in a bentonite/groundwater environment. *Corrosion Science*, 47, 3267-3279.
- Wu, L., Beaugard, Y., Qin, Z., Rohani, S., and Shoosmith, D.W. (2012) A model for the influence of steel corrosion products on nuclear fuel corrosion under permanent disposal conditions. *Corrosion Science*, 61, 83-91.

접수일(2013년 9월 5일), 수정일(1차 : 2013년 10월 15일),
 게재확정일(2013년 10월 16일), 책임편집위원 : 노 열