

Table 2. Optimum Cathodic Protection Potentials and their Potential Ranges of Carbon Steels in Natural Static Seawater

No.	Kinds of Steels	E_{cor} mV/SCE	i_{cor} $\mu A/cm^2$	Optimum E mV/SCE	Optimum E Range mV/SCE
1	SM 41	-750	56	-830	-815~-875
2	SM 50	-730	24	-820	-780~-875
3	S 40C	-740	15	-815	-775~-865
4	SLA 37	-750	18	-820	-795~-875

Table 3. Cathodic Protection Potential-Current Characteristics of Carbon Steels in Natural Static Seawater

No.	Carbon Steel	i_p $\mu A/cm^2$	i_q $\mu A/cm^2$	i_q/i_p	E_q mV/SCE	$E_t - E_q$ mV
1	SM 41	64.0	74.0	1.16	-830	0
2	SM 50	28.5	37.0	1.30	-820	0
3	S 40 C	17.7	23.0	1.30	-815	0
4	SLA 37	21.0	27.1	1.29	-820	0

i_p : i at Break point, i_q : Min i at const tafel slope, E_q : E at i_q E_t : optimum protection potential.

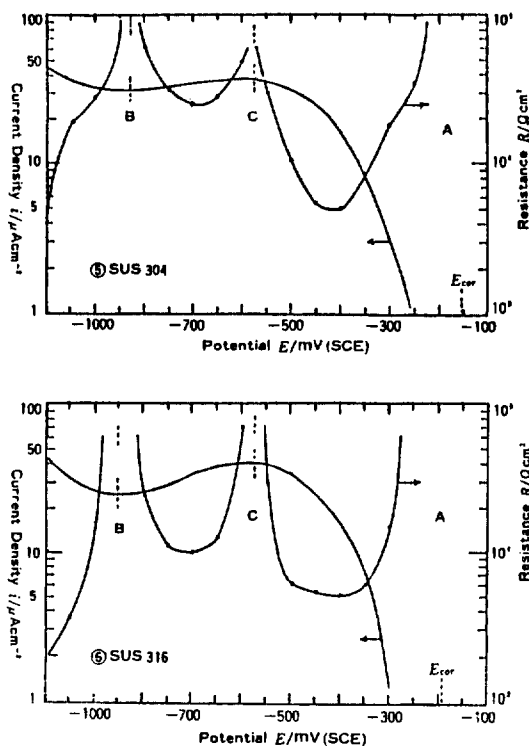


Fig. 2 Potentiostatic Polarization Curves Measured and Polarization Resistance Curves Calculated for Stainless Steels in Natural Static Seawater

이고 中電位의 것은 Case C, 低電位側의 것은 Case B의 경우다.

이들의 스테인레스鋼의 安定된 腐蝕電位(E_{cor}) * 는 SUS 304鋼과 SUS 316鋼의 順으로 -155와 -190mV(SCE)이고 腐蝕速度(i_{cor})은 이 兩者에서 거의 0이다. 그리고 Case A의 極大點領域은 이들 鋼의 不動態域, Case C**의 極大點(-575mV/SCE)領域은 Ni의 安定態域, Case B의 極大點領域은 Fe와 Ni의 共通 安定態域이라고 생각된다. 그러므로 이 두種의 스테인레스鋼은 無防蝕狀態에서 使用하는 것이 좋겠고, 炭素鋼과 組合된 構造物의 경우라면 Case B의 極大點電位가 最適防蝕電位이고 그 電位領域이 最適防蝕電位區間이다. 따라서 SUS 304鋼과 SUS 316鋼의 最適防蝕電位는 그 順에 따라 -825mV와 -850mV이고 그들의 最適防

* 이들 鋼의 腐蝕電位는 測定時마다 상당히 變한다. 이것은 腐蝕電位近處의 넓은 領域에서 腐蝕速度가 거의 0이기 때문이라고 생각된다.

** 특히 Case C領域에서 Ni은 安定態이고 Cr은 安定한 酸化皮膜을 形成하나 Fe는 活性態이므로 이 領域에서는 Fe가 選別腐蝕될 可能性이 있다. 成分金屬의 平衡電位는 Nernst式(25℃, $a_{H^+} = 10^{-5}$ 몰/l)에서 각각 Fe: -830mV, Ni: -640mV, Cr: -1302mV(SCE)이다.

蝕電位區間은 $-775 \sim -875\text{mV}$ 와 $-800 \sim -900\text{mV}$ 이다. 이 두 鋼의 電位特性을 整理하면 Table 4 와 같이 된다.

既發表된 스테인레스鋼의 防蝕基準電位는 炭素鋼과 同一한 -770mV(SCE) 이고 그 實用防蝕電位도 同一한 $-850 \sim -950\text{mV}$ 이므로 本決定法에 의한 最

適防蝕電位와 잘 一致한다. 그러므로 本決定 理論은 實際와 잘 符合되고 妥當한 理論이라 判斷된다. 그러나 腐蝕電位에서 300mV 陰分極시킨 電位를 防蝕基準電位로 잡는 經驗的決定法은 Table 2 및 4 로 보아서 海水中の 炭素鋼과 스테인레스鋼에는 適用되지 않는다는 것을 알 수 있다.

Table 4. Optimum Cathodic Protection Potentials and their Potential Ranges of Stainless Steels in Natural Static Seawater

No.	Kinds of Steels	E_{cor} mV/SCE	i_{cor} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Optimum E mV/SCE	Optimum E Range mV/SCE
5	SUS 304	-155	0	-825	$-775 \sim -875$
6	SUS 316	-190	0	-850	$-800 \sim -900$

5. 結 論

分極抵抗에 의한 海水中の 炭素鋼과 스테인레스鋼의 最適陰極防蝕電位에 관한 研究에서 다음과 같은 結果를 얻었다.

- 1) 本 最適防蝕電位 決定法으로 求한 炭素鋼과 스테인레스鋼의 理論的 最適陰極防蝕電位는 既發表된 그들의 經驗的 實用防蝕電位와 잘 一致하므로 本法은 炭素鋼과 스테인레스鋼에 잘 適用된다.
- (2) “電位 - 对数電流 分極曲線에서 折点電流의 1.0~1.3倍한 電流에서의 電位를 實用防蝕電位로 잡는 經驗的 決定法”은 理論적으로 妥當하고 炭素鋼에 잘 適用된다. 그러나 “腐蝕電位에서 300mV 陰分極시킨 電位를 防蝕基準電位로 잡는 經驗的 方法”은 海水中の 炭素鋼과 스테인레스鋼에 適用되지 않는다.
- (3) 本法에 의한 炭素鋼과 스테인레스鋼의 理論的 最適陰極防蝕電位는 鐵의 腐蝕反應의 平衡電位와 잘 一致한다.

6. 參考文獻

- 1) H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control, John-Wiley and Son Inc., 195 (1966).
- 2) 田大熙·金垣寧: 韓國海洋大學論文集(自然科學) 16, 83 (1981).
- 3) 田大熙: 腐蝕과 防蝕의 管理(補訂版), 一中社, 316 (1985).
- 4) 重野準太: 金屬防蝕技術便覽(新版), 日刊工業新聞社, 578 (1972).
- 5) W. J. Schwerdtfeger · O. N. McDorman: Corrosion (NACE), 8, Nov., 391~399 (1952).
- 6) M. H. Peterson: Corrosion (NACE), 15, Sept., 51~55 (1959).
- 7) E. Schaschl · G. A. March: Corrosion (NACE) 13, April, 35~43 (1957).
- 8) 福谷英二: 防蝕技術, 9, 4, 157~159 (1960).
- 9) 田大熙·田重錫·李明勳: 分極抵抗法에 의한 鋼과 銅合金의 最適防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, 14, 4, 11~19 (1985)
- 10) 蜂谷 実: 防食技術, 34, 11, 635~637 (1985).

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea

Vol. 15 No. 1, March, 1986

〈研究論文〉

플루오르산과 황산중에서 Al-Brass의 부식특성

국명호 · 김면섭 · 한응수

한양대학교 화공과

Corrosion Behavior of Al-Brass in Hydrofluoric Acid
and Sulphuric Acid

Myung Ho Kuk · Myun Sup Kim · Eung Soo Han

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

ABSTRACT

The corrosion rate of Al-brass in hydrofluoric acid and sulphuric acid were measured and examined.

Mutual interaction of corrosion inhibition was appeared by addition of sulphuric acid to hydrofluoric acid.

The inhibition behavior was a function of concentration and temperature. Addition of 60% sulphuric acid to hydrofluoric acid appeared an effective good inhibition of Al-brass corrosion at 30° - 50° C.

The corrosion activation energy of Al-brass in 47%-HF was obtained as 12.6 Kcal/mol and in 40%-HF + 60% H₂SO₄ was obtained as 4.6 Kcal/mol from Arrhenius plot. From the value of the apparent activation energy, it was indicated that chemical reaction was rate determination step in 47%-HF and physical diffusion was rate determination step in 40% HF + 60% H₂SO₄. Addition of sulphuric acid to hydrofluoric acid decreased a sensitivity of temperature to corrosion reaction.

1. 서 론

플루오르산은 불소의 수용액이며 매우 유독하여 취급에 극단적인 주의가 필요하며, 플루오르산의 부식행위는 또한 독특하다. High-Silicon Castiron, Stoneware, Glass 등이 대부분의 산에는 저항적이지만 플루오르산에는 쉽게 부식이 된다.¹⁾

Al-brass는 발전소, 해상공사 및 용역, 기름 정제공장, 석유화학 공정공업, 담수화 공장등에서 사용되는 응축관, 증기기관 열교환기 가열용 코일파이프 등에 주로 사용되며 2% 정도의 Al이 첨가되

어 표면에 치밀한 Al에 의한 강한 산화막을 형성하여 방식에 매우 효과적이다.^{1,2,3)} 그러나 이러한 Al-brass도 배관의 내면이나 표면등에 Stain, Tarnish, Pitting등을 일으키며 더욱이 이 금속과 접하고 있는 다른 재료의 Pitting을 촉진시킨다.⁴⁾

플루오르산에 의한 부식 연구로서는 W. Z. Friend와 H. O. Teeple⁵⁾은 플루오르산에 의한 부식연구에서 Monel이 가장 저항 금속이라고 하였다. Martha Gretchman과 K. W. Frhlich⁶⁾는 플루오르산의 부식저항에 대하여 연구하였으며 40% HF

중에서 99.98% Ag는 18°C에서 0.002mm per year 이었다. G. G. C. Whitaker⁶⁾는 불소와 플루오르산에서 금속의 부식에 대하여 연구하였으며 HF 용액 취급의 강으로 된 탱크에 특수 Phenolic Cement를 접착시킨것을 사용하였으며 Bronze 펌프가 25% 이상 HF에 사용되었다고 보고하였으며 Woodfin E. Shuler⁷⁾는 불화물 용액에 의한 부식에서 가장 사용에 좋은 재료를 결정하는 실험을 하였으며 Aaron Wachter⁸⁾는 Alkylation공정에서 플루오르산 촉매적 유기반응의 부식방지에 대하여 연구하였으며 HF에 As, Sb, Bi 첨가가 좋다고 하였다. M. E. Holmberg와 F. A. Prange⁹⁾는 Alkylation에서 플루오르산의 부식에 대하여 연구하였으며 HF를 포함하는 부식은 전형적으로 산화와 환원 현상이며, 온도가 증가하면 부식반응도 증가하고 유속이 증가하여도 부식속도가 증가한다고 하였다.

플루오르산 부식에 대한 저항 금속재료로서는 Monel이나 Pb가 적당한 것으로 되어 있으며^{10, 11)} B. B. Morton은 플루오르산 Alkylation 공정에서 Cu-Ni 합금 사용에 대하여 몇가지 제안을 하였으며¹²⁾ Glenn. A. Marsh는 부식 억제제 조성에 대하여¹³⁾ 연구하였으나 아직 플루오르산에 의한 Al-brass의 부식 연구는 미비한 상태이며 플루오르산 부식에 대한 유기 흡착 부식 억제제의 발견은 미비하므로 이에 대한 연구가 앞으로의 과제라고 할 수 있다.

본 연구에서는 47% HF와 40% HF에 H₂SO₄의 첨가량이 미치는 Al-brass 부식에 대한 특성을 고찰하였으며 활성화 에너지를 구하였다.

2. 실험

Table 1. Chemical composition of the Al-brass

Compound	Composition (%)							
	Cu	Zn	Al	As	Si	Sb	Pb	Fe
BSTF 2	76.0	remain-	1.8	0.02	0.2			
	l		l	l	l	<0.08	<0.07	<0.06
ASTM B-111-No. 687	79.0	der	2.5	0.08	0.5			

1) 부식용액

HF는 특급, H₂SO₄는 1급 시약을 사용하였으며 용액은 증류수를 사용하여 만들었다. 부식용액은 다음과 같은 4가지를 만들어 실험하였다.

○부식용액

A : 47%~HF

B : Mixed acid(40% HF와 60% H₂SO₄의 1 : 1 용액)

C : Mixed acid(40% HF와 40% H₂SO₄의 1 : 1 용액)

D : Mixed acid (40% HF와 20% H₂SO₄의 1 : 1 용액)

부식용액은 매 시험마다 새것으로 교환해 주었다.

2) 시 편

시편은 현장에서 사용하는 Al-brass(ASTM B-111-687)편이었다. 시편의 조성 성분은 아래 Table 1과 같다.

3) 부식 감량법

본 실험에서는 시편을 단면적이 15 × 20 × 1.2mm 가 되게 직사각형으로 잘라 표면을 1200CW emery paper로 다듬고 아세톤과 증류수로 세척한 뒤에 공기중에서 건조하여 Fig 1과 같은 500ml 플리에틸렌 용기내에 시편 호울더로 장치하고 용액이 500ml되게 한후 침적하여 항은 oven내에서 실험하였다. 실험온도는 30°, 40°, 50°C에서 각각 실험을 반복하였다.

부식감량법 실험은 ASTM G 31-72와 KSD 02 24를 참조하여 실시하였으며 실험값은 3회씩 반복한 실험값의 평균치로 하였다.

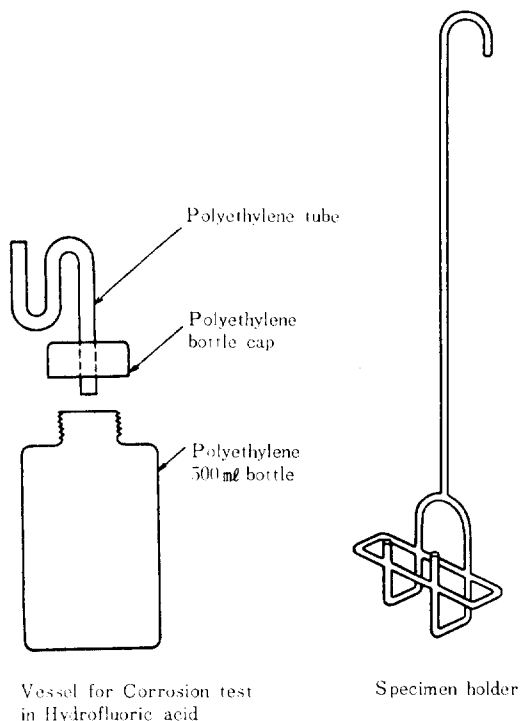
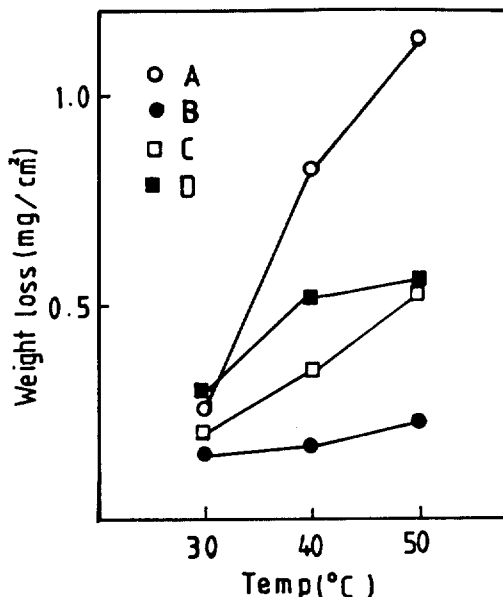


Fig. 1 Experimental apparatus

3. 결과 및 고찰

플루오르산과 황산에 의한 Al-brass의 부식속도를 측정하여 얻은 결과는 온도와 시간에 따른 부식 감량으로 나타내었다.

Fig. 2는 온도별(30°, 40°, 50°C) 부식용액 A, B, C, D에서의 부식속도를 측정하여 온도에 따른 부식감량을 나타낸 그래프이며 부식용액 B, C, D는 H₂SO₄의 첨가로 부식용액의 온도가 상승(30°C에서 50°C로)함에 따라 부식감량이 부식용액 A(47% -HF)보다 적으므로 H₂SO₄의 첨가량이 플루오르산 부식에 영향이 있음을 알 수 있으며 첨가량은 60% H₂SO₄에서 가장 부식 억제효과가 좋음을 나타낸다. 이는 Steel에서 60% H₂SO₄를 포함하는 플루오르산과 불순물은 안전한 수준으로 부식을 감소시킨다." 라고 보고된 것과 온도범위 30°~50°C에서 플루오르산의 Al-brass 부식에 H₂SO₄의 첨가에서도 잘 일치됨을 알았으며 이는 HF와 H₂SO₄의 상호 부식억제작용 효과라고 추정된다.



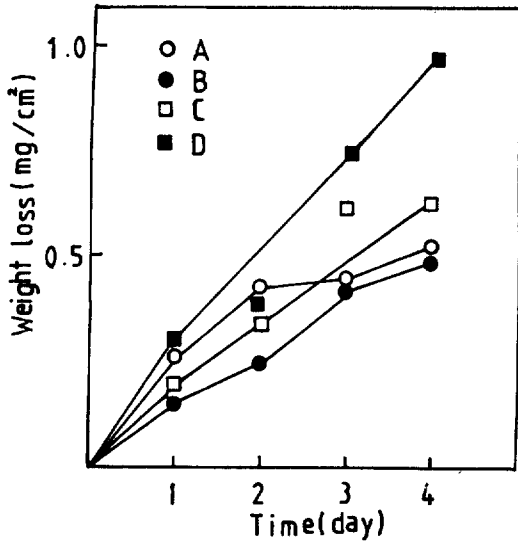
A : 47 %
 B : Mixed Acid(40% HF + 60% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)
 C : Mixed Acid(40% HF + 40% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)
 D : Mixed Acid(40% HF + 20% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)

Fig. 2 Weight losses of Al-brass in 47%-HF and mixed acids with immersion time for 1 day.

Fig. 3은 부식용액의 온도 30°C에서 부식시간에 따른 부식감량을 나타낸 그래프이며, 2일째부터 부식용액 A(47%-HF)는 부식시간에 따라 부식감량이 점차적으로 증가하지 않음을 알 수 있으며 이는 얇은 피막의 형성을 의미한다고 할 수 있으며 여기에서도 역시 HF에 60% H₂SO₄의 첨가가 부식 억제작용이 있음을 알 수 있다.

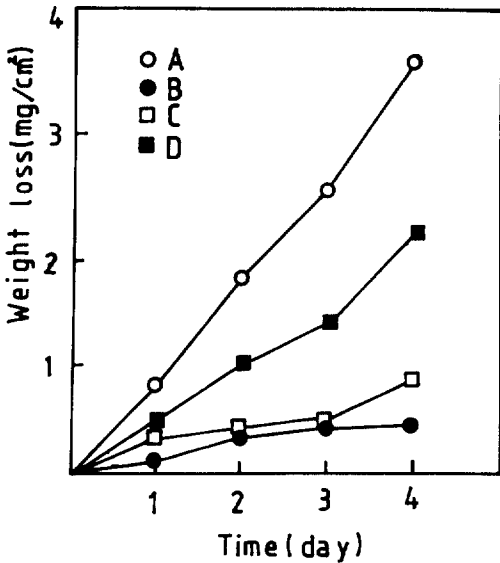
Fig 4는 부식용액의 온도 40°C에서 부식시간에 따른 부식감량을 나타낸 그래프이며 시간에 따른 부식감량은 점차적으로 증가됨을 알 수 있다. 부식용액 A(47%-HF)의 40°C에서는 얇은 피막이 생성되지 않음을 나타내며 HF가 주된 부식작용을 할때의 피막형성은 잠시 동안이며 진정한 부식속도가 나타날때까지는 완전한 방어적이지 않다. 온도 또한 중요한 역할을 한다. 온도가 증가할때 반응속도도 물론 증가"함을 알 수 있다. 또한 HF는 온도에 대한 반응의 민감도가 크다는 것을 의미한다.

Fig. 5는 부식용액의 온도 50°C에서 부식시간에 따른 부식감량을 나타낸 그래프이며 부식용액 B,



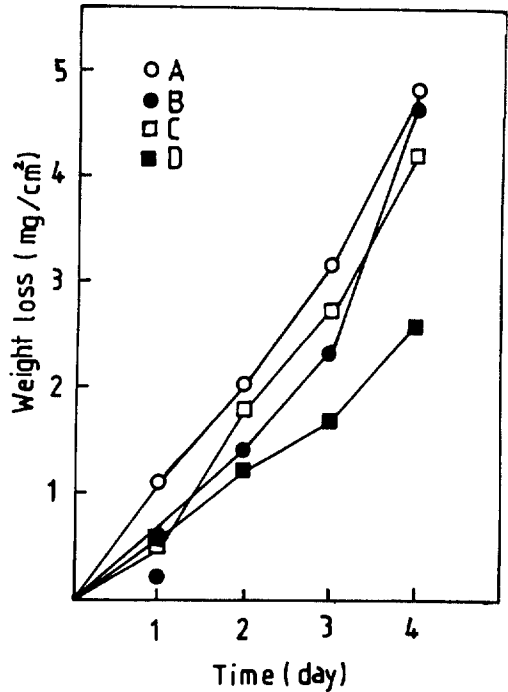
- A : 47%
- B : Mixed Acid(40% HF + 60% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)
- C : Mixed Acid(40% HF + 40% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)
- D : Mixed Acid(40% HF + 20% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)

Fig. 3 Weight losses of Al-brass in 47%-HF and mixed acids with immersion time at 30°C.



- A : 47% - HF
- B : Mixed Acid(40% HF + 60% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)
- C : Mixed Acid(40% HF + 40% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)
- D : Mixed Acid(40% HF + 20% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)

Fig. 4 Weight losses of Al-brass in 47%-HF and mixed acids with immersion time at 40°C.



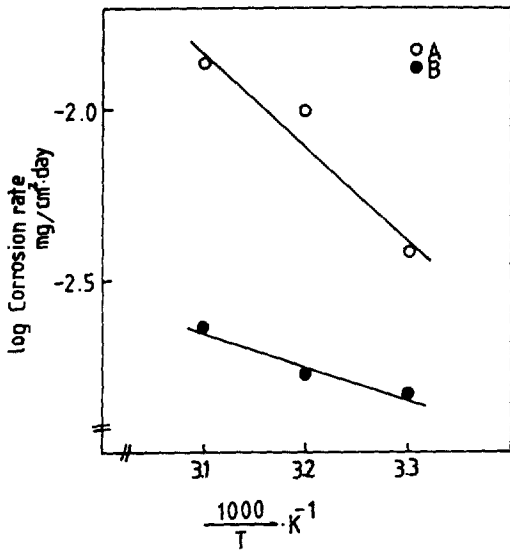
- A : 47% - HF
- B : Mixed Acid(40% HF + 60% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)
- C : Mixed Acid(40% HF + 40% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)
- D : Mixed Acid(40% HF + 20% H₂SO₄, 1 : 1 Soln)

Fig. 5 Weight losses of Al-brass in 47%-HF and mixed acids with immersion time at 50°C.

C, D의 온도 40°C에서의 부식순서는 Fig. 4에서 D > C > B이었으며, 50°C에서는 60% H₂SO₄를 첨가한 부식용액 D가 2일째부터는 부식속도가 증가하기 시작하여 4일째에 가서는 B > C > D이었다. 따라서 HF에 H₂SO₄의 첨가가 50°C 2일째부터는 HF와 H₂SO₄의 상호 부식억제 작용이 없어짐을 알 수 있으며 이는 H₂SO₄의 첨가량과 부식용액의 온도에 따라 부식반응 속도에 영향이 있음을 알 수 있다. 따라서 HF 부식용액에 H₂SO₄의 첨가는 온도와 농도의 함수임을 알 수 있다. Al-brass의 부식용액 A, B, C, D에 의한 부식에서 검출될 만한 선택적인 불용성 없이 균일한 부식이었다.

Bozin N. A. Gulyaev V. E. Bozin S. A.¹⁵⁾ 등은 황산에서 강의 부식에 불화물 첨가의 영향에 대하여 부식 억제제로 NaF, NH₄F, HF를 사용하였으며, Bennet Richard와 Brockington James W.¹⁶⁾

는 황산 용액에서 Al 부식의 부식 억제 작용에서 플루오르 화합물은 유용하게 부식저항 역할을 하며 이는 HFS₃, HF, LiF, NaF, CaF₂, MgFe, RbF, CsF, NH₄F, SrF₂, PbF₂ 등의 플루오르 화합물이라 했다. 플루오르산 부식에 Conc. H₂SO₄를 첨가하면 부식저항이 생기는 메카니즘은 아직 확실히 알려지지 않았지만 dil. H₂SO₄에서는 안전한 HFSO₃ 등이 생기지 않으므로 부식억제 효과가 없지만 40% HF에 60% H₂SO₄를 첨가한 부식용액은 가장 좋은 부식저항을 나타내었다고 할 수 있다.



A : 47% -HF
B : Mixed Acid(40% HF + 60% H₂SO₄ 1 : 1 Soln)

Fig. 6 Arrhenius plot of corrosion rate

Fig. 6은 Arrhenius Plot이며 계산된 부식반응의 활성화 에너지는 47%-HF에서 12.6Kcal/mol이었고 40% HF + 60% H₂SO₄에서 4.6Kcal/mol이었다. 부식용액의 활성화 에너지값에서 HF에 H₂SO₄의 첨가는 반응온도에 대한 민감도를 둔화시킨다는 것을 알 수 있다. 47%-HF와 40% HF + 60% H₂SO₄의 활성화 에너지값은 B. C. Ateya 등이 구한¹⁾ 값과 좋은 일치를 보이며, 47%-HF의 활성화에너지값은 화학반응이 부식반응 속도 지배단계임을 알 수 있고 40% HF + 60% H₂SO₄의 값은 황산 단계가 부식반응 속도 지배단계임을 알 수 있

다. 부식반응의 생성물은 Black oxide (CuO)가 생성됨이 관찰되어졌다.¹⁸⁾

4) 결 론

플루오르산과 황산에서 Al-brass의 부식속도를 측정하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 47%-HF에 H₂SO₄의 첨가가 상호 부식 억제작용을 하며 H₂SO₄의 부식억제 효과는 온도와 농도의 함수임을 알았다.
- 2) 47%-HF에 60% H₂SO₄의 첨가는 Al-brass 부식에 부식 억제작용을 나타낸다.
- 3) 47%-HF의 활성화 에너지는 12.6Kcal/mol이고 40%-HF + 60% H₂SO₄는 4.6Kcal/mol이었다.
- 4) 활성화 에너지 값에서 47%-HF의 부식반응은 화학반응 단계 수준이고 40% HF + 60% H₂SO₄의 부식반응은 확산단계 수준이다.
- 5) HF에 H₂SO₄의 첨가는 부식반응의 온도의 민감성을 둔화시킨다.

5. 인용문헌

1. M. G. Fontanna and N. D. Greene, "Corrosion Engineering", Mc Graw Hill, N. Y. 2nd ed., 172, 174, 256. (1978)
2. R. K. Dinnappa and S. M. Mayanna, Corrosion NACE, 38(10), 525(1983).
3. P. T. Gilbert and W. North, Trans. Inst. Mar. Eng. m 84 520(1972).
4. W. Z. Friend et. al. Oil Gas J., 44(45) 87-101 (1946).
5. Martha Gretchman und K. W. Fröhlich, Chemie-Ing-Tech., 21, 68-74(1949).
6. G. C. Whitaker, Corrosion, 9, 74-5(1963).
7. Woodfin E. Shuler, U. S. A. At. Energy Comm., DP-348, 15(1959).
8. A. Wachter, U. S. 2, 452, 812(1948).
9. M. E. Holmberg et. al, Ind. Eng. Chem, 37, 1030-3(1945).

10. Akiichi Kigoshi and Gerald Strichland, U. S. Energy Comm., BNL-50007, 12(1966).
11. N. N. Bardizh E. N. Miroyubov and M. M. Kurtepov, Korrozia Metal, 368-79(1963).
12. B. B. Morton, Corrosion, 1(4), 228-30(1945).
13. G. A. Marsh, U. S. 2, 728, 727(1955).
14. M. E. Holmberg and F. A. Prange, Ind. Eng. Chem., 37, 1030-3(1945).
15. N. A. Bozin V. E. Gulyaev S. N. Bozin, Zashch. Met., 17(4), 437-9(1981).
16. R. H. Bennett, et, al, U. S. 3, 932, 130 (1976).
17. B. G. Ateya ABo EL-KHair B. M. and R. AL-Qasimi, Corros. Sci., 22 (8), 717(1982).
18. S. N. Mostafa M. Y. Mouract and S. A. Seliman, J. electro. Soc., 130. 221-28(1981).