한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 15 No. 1, March, 1986.

〈研究論文〉

풀루오르산과 규풀루오르산에 의한 재질의 부식에 관한 연구

박건유* · 권영수* · 국명호** · 김면섭**

*한국과학기술원
**한양대학교 화공과

Study on Corrosion of Materials by Fluoric Acid and Silicofluoric Acid

Kun You Park* · Yeong Soo Kwon*
Myung Ho Kuk** · Myun Sup Kim**

**Advanced Institute of Science and Technology*
***Dept of Chem. Eng., Hanyand Univ.*

ABSTRACT

The corrosion propetries of 304 Stainless steel, Cupro-nickel, NiCrMo alloy in hydrofluoric acid and silicofluoric acid has been studied.

The corrosion resistance of NiCrMo alloy and Cupro-nickel in hydrofluoric acid or mixed acid of hydrofluoric and sulfuric acid is excellent. Because of lower corrosion resistance of 304 Stainless steel, it would not be used for these corrosion resistant materials. The corrosion activation energy of 304 Stainless steel, Cupro-nickel and NiCrMo alloy in 40% HF solution are 42.7, 58.9 and 89.7 kJ/mol, respectively. By these values, it is assumed that the corrosion rate determining step is the chemical reaction on surface of metals. In the plastics, Teflon and polychlorotetrafluoroethylene are most excellent for corrosion resistance in hydrofluoric acid.

1. 서 언

풀루오르기체는 매우 유독하여 오랫동안 그 이용이 없었으나 최근에는 연구가 활발해져 여러 용도가 개발되고 있으며 큰 규모의 풀루오르 취급공업이 이루어진 것은 이차대전 중이었다.[1] 풀루오르의 수용액인 불루오르산 또한 매우 유독할 뿐만 아니라 금속을 심하게 부식한다.[2]

불루오르산 부식에 대한 저항 금속으로는 Monel[3,4]이나 납[5]이 적당한 것으로 되어 있으며 B. B. Morton[6]은 풀루오르화수소에 의한 alkylation 공정에서 Cu-Ni 합금 사용에 대하여 연구하였으며 W. Z. Friend와 H. O. Teeple[7]은 풀루오르화수소에 의한 부식작용을 연구하였으며 W. Stericker[7]는 석유공업에서 가용성 silicate의 부식억제 작용에 대하여 연구하였으나 풀루오르 취급 장치 재료[8]의 적은 정보가 있을 뿐이었다.

본 연구에서는 304 Stainless steel, Cupro-nickel, NiCrMo alloy 등 금속재료와 plastics재료들의 풀루오르산과, H_2SO_4와 HCl등의 풀루오르산과의 혼산 중에서의 부식속도를 비교하였으며 silicofluoric acid의 존재가 부식에 미치는 영향도 연구 검토하였다.

2. 실　험

가. 부식용액

304 Stainless steel, Cupro-nickel, NiCrMo alloy의 부식실험에서의 부식용액은 10～15% HF, 0～15% H_2SO_4, 10～30% HCl, 10% H_2SiF_6를 사용하였다.

Polymer들의 부식실험에서의 부식용액으로는 10～47% HF, 10～50% H_2SiF_6 및 20% H_2SO_4용액을 사용하였다.

나. 시　편

304 Stainless steel, Cupro-nickel, NiCrMo alloy의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

Natural rubber, polyvinylchloride, ploypropylene, polychlorotetrafluoroethylene, teflon 및 위 금속들은 시중에서 사용되는 것을 사용하였다.

다. 부식 감량 측정

시편을 가로 30mm, 세로 15mm, 두께 1.3mm가 되게 직사각형으로 잘라 표면을 1200CW emery paper로 다듬고 아세톤과 증류수로 교대로 세척한 뒤에 공기중에서 건조하여 500mℓ polyethylene 용기에 장치하고 100mℓ의 부식용액을 가한 후 항온조에 넣어 실험하였다. 매 24시간 마다 용액을 새로 교환하여 주었다. 실험은 ASTM G31～72, KSD0244 (HF 부식 시험 방법)를 참조하여 행하였으며 실험값은 3회식 반복 실험한 값의 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Stainless steel이 HF 또는 HF와 H_2SO_4 혼산중에서 HF와 H_2SO_4의 농도에 따르는 부식속도를 Fig. 1에 표시하였다. 특히 70℃와 같은 높은 온도에서는 HF 또는 HF와 H_2SO_4의 혼산중에서는 부식이 심하여 장치재료로서 적합하지 않다. 부식속도는 H_2SO_4의 농도의 영향은 별로 없는 것으로 보아 HF에 의한 부식이 지배적이라고 생각된다.

Cupro-nickel이 HF 또는 HF와 H_2SO_4 혼산 중에서 HF와 H_2SO_4의 농도에 따르는 부식속도를 Fig. 2에 표시하였다. Cupro-nichel은 Stainless steel에서 보다 HF 또는 HF와 H_2SO_4 혼산중에서 부식저항이 크다. 그러나 70℃에서는 H_2SO_4의 농도가 증가할수록 부식성이 커지는 것으로 보아 HF에 의한 부식도 문제되지만 H_2SO_4에 의한 부식이 문제시된다. 그러나 부식속도가 별로 크지 않으므로 장치재료로서 본 실험에서 취급한 금속 중에서는 가장 부식저항이 우수한 금속이다. 그러나 백금, 금, Monel은 Cupro-nickel보다 HF에 대한 부식성이 더 우수함이 알려져 있다.[3,4]

NiCrMo alloy의 HF 또는 HF와 H_2SO_4 혼산 중에서 HF와 H_2SO_4의 농도에 따르는 부식속도를 Fig. 3에 표시하였다. Cupro-nickel의 경우와 같은 경향을 보였으나 차이점은 H_2SO_4의 농도의 영향이 더 크다는 점이다. NiCrMo alloy는 Cupro-nickel보다 HF 또는 HF와 H_2SO_4 혼산에서의 부식저항이 못하나 25℃ 정도의 저온에서의 장치재료로는 적합하다.

Fig. 4에 Stainless steel, Cupro-nickel, NiCrMo alloy의 40% HF중에서의 부식속도를 Arrhenous plot한 것을 표시하였다.

Table 1. Chemical composition of alloys.

Metals	Zn (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	Mo (%)	Al (%)
304 Stainless steel	–	71.2	18.8	8.0	–	–	–
Cupro-nickel	–	–	32.2	66.1	–	–	–
NiCrMo alloy	–	14.0	15.0	54.2	–	16.1	–

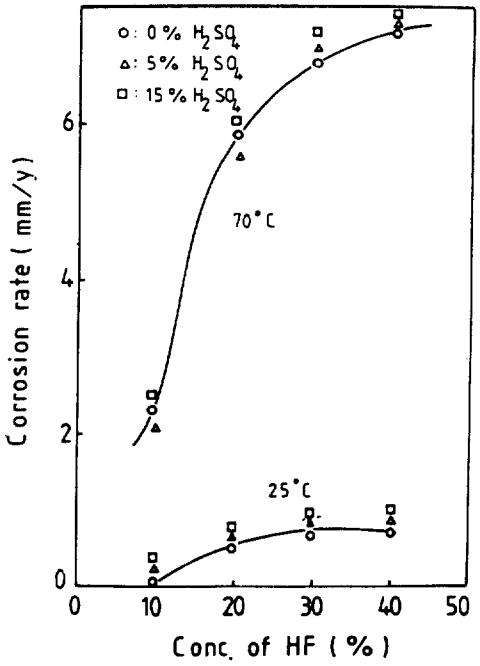

Fig. 1. Corrosion rate of 304 Stainless steel in hydrofluoric acid and sulfuric acid at 25 or 70°C.

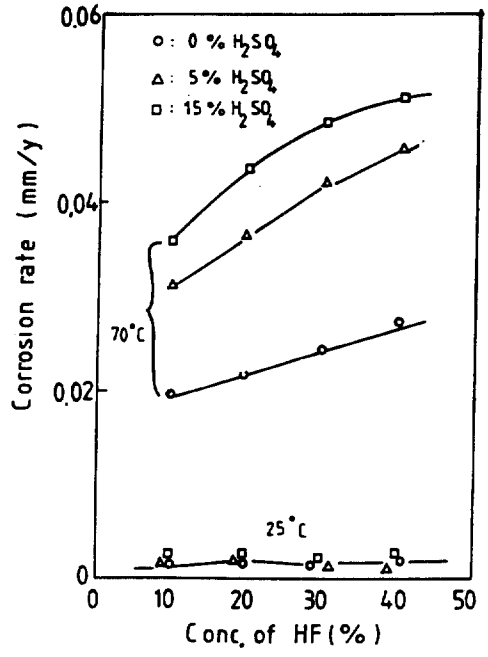

Fig. 2. Corrosion rate of Cupro-nickel in hydrofluoric acid and sulfuric acid at 25 or 70°C.

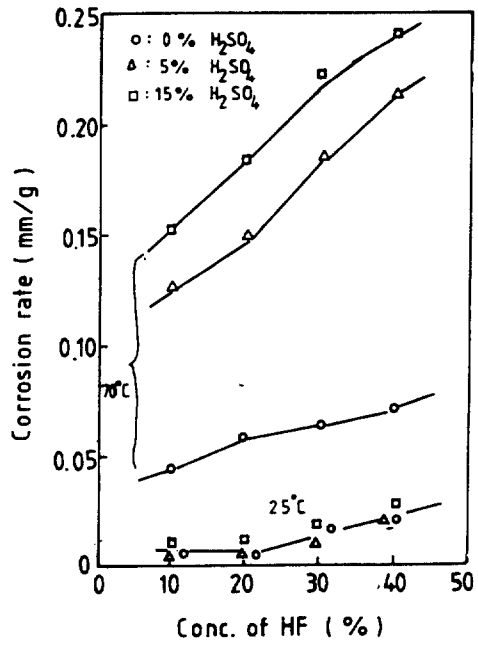

Fig. 3. Corrosion rate of NiCrMo alloy in hydrofluoric acid and sulfuric acid at 25 or 70°C.

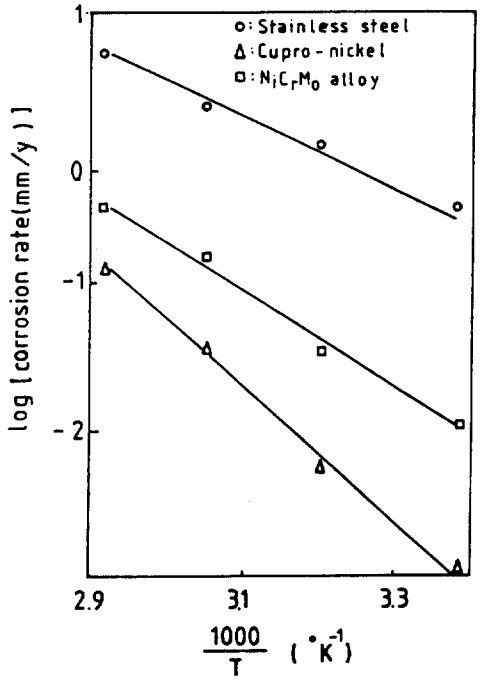

Fig. 4. Arrhenius plots of samples in 40% hydrofluoric acid.

Activation energy는 Stainless steel이 42.7kJ/mol이고 Cupro-nickel이 58.9kJ/mol이고 NiCrMo alloy가 89.7kJ/mol였다. 이들 값으로 보아 부식반응은 모두 표면으로의 확산속도나 표면에서의 흡착속도 보다는 표면에서의 화학반응속도가 부식속도의 지배단계임을 알 수 있다. Activation energy는 방식력이 가장 좋은 NiCrMo alloy가 가장 크다.

염산 중에서 H_2SiF_6의 금속의 부식에 미치는 영향을 조사하기 위하여 304 Stainless steel의 염산중에서와 염산에 10% H_2SiF_6를 가한 용액중에서의 부식속도를 Fig. 5에 표시하였다. 10% H_2SiF_6의 염산용액중에서 H_2SiF_6는 부식을 오히려 억제해 준다. 이것은 SiF_6^{-2}이 금속과 착화합물을 이루어 금속표면에 흡착되어 있으므로 방식효과가 있다고 생각되는데 그 방식률은 별로 크지는 않다. 그것도 염산의 농도가 진할수록 방식률이 떨어지는 이것은 SiF_6^{-2}이 강염기이므로 H_3O^+에 의하여 H_2SiF_6로 되기 때문이라 생각되며 온도가 70℃로 높아지면 25℃에서보다 방식률이 작아짐은 SiF_6^{2-}의 금속착화합물의 금속표면에서의 흡착이 작아지기 때문이라 생각된다.

여기에서 방식률은 다음 식에 의해 정하였다.

$$P = (1 - W/W_0) \times 100$$

단 $W = H_2SiF_6$ 첨가시의 부식속도, $W_0 = H_2SiF_6$를 첨가하지 않았을때의 부식속도, P = 방식률. Fig. 6와 Fig. 7은 각각 Cupro-nickel와 NiCrMo alloy의 염산과 염산에 H_2SiF_6를 첨가한 용액중에서의 부식속도를 나타내는데 304 Stainless steel에서와 거의 같은 경향을 나타낸다.

염산 중에서 H_2SiF_6의 농도에 따르는 Stainless steel, Cupro-nickel, NiCrMo alloy의 H_2SiF_6에의한 방식률을 Fig. 8에 나타내었는데 1% H_2SiF_6 이상의 농도에서의 방식률은 H_2SiF_6의 농도에 따라 거의 일정한 것은 1% H_2SiF_6 이하로 표면의 피막의 현상에 충분한 양이라 생각된다. 그러나 방식률이 0.4에도 미치지 못하며 부식 억제를 위해

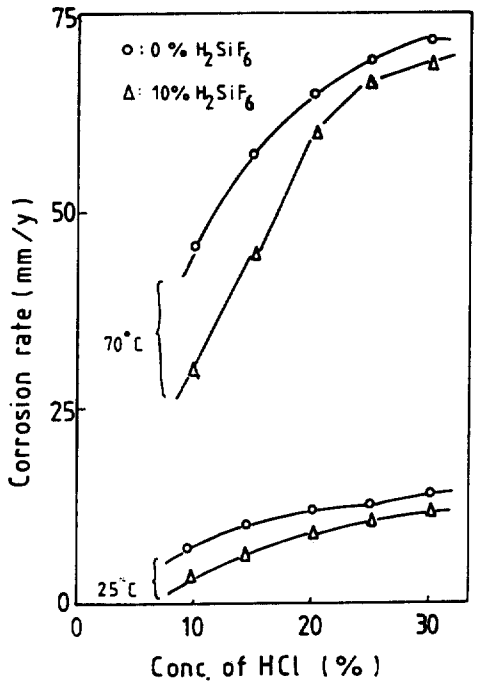

Fig. 5. Corrosion rate of 304 Stainless steel in hydrochloric acid and silicofluoric acid at 25 or 70°C.

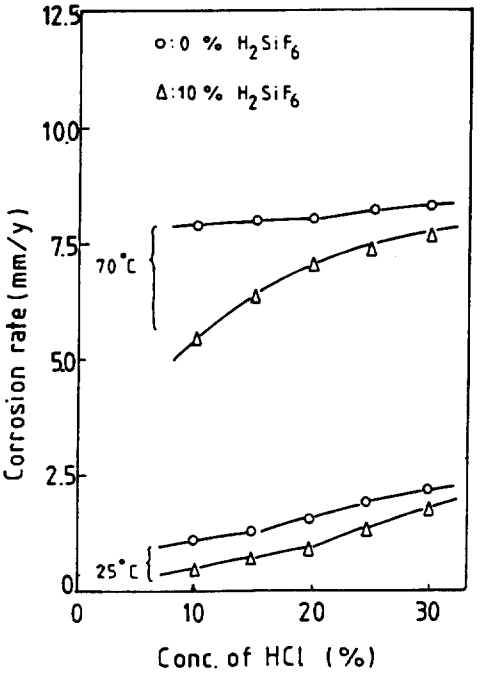

Fig. 6. Corrosion rate of Cupro-nickel in hydrochloric acid and silicofluoric acid at 25 or 70°C.

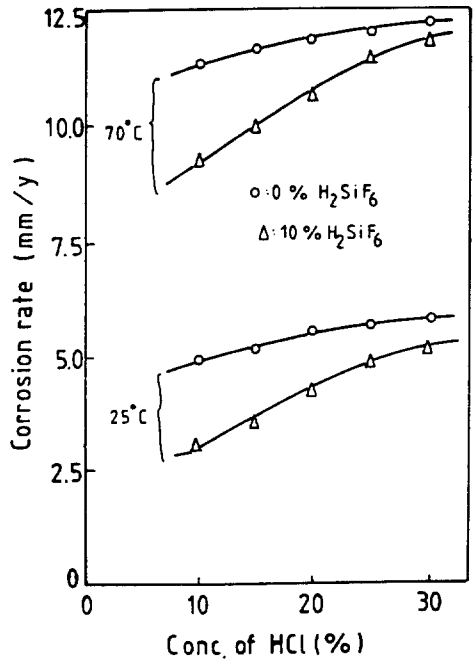

Fig. 7. Corrosion rate of NiCrMo alloy in hydrochloric acid and silicofluoric acid at 25 or 70°C.

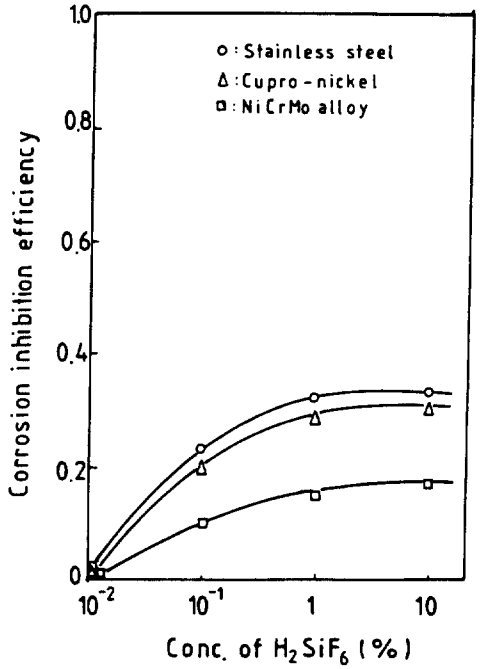

Fig. 8. The effect of silicofluoric acid concentration on protection efficiency for samples in 10% hydrochloric acid at 70°C.

Table 2. Resistance of polymers to acids.

Chemicals	Conc (%)	Temp. (℃)	Natural rubber	Poly-vinyl chloride	Poly-propylene	Poly-chloro tetra fluoro ethylene	Teflon
HF	10	25	×	×	×	○	○
		70	×	×	×	○	○
	30	25	×	×	×	○	○
		70	×	×	×	○	○
	47	25	×	×	×	○	○
		70	×	×	×	○	○
H_2SiF_6	10	25	×	×	○	○	○
		70	×	×	×	○	○
	30	25	×	×	○	○	○
		70	×	×	×	○	○
	50	25	×	×	×	○	○
		70	×	×	○	○	○
HF	10	25	×	×	×	○	○
H_2SO_4	20	70	×	×	×	○	○

o Recommended x Not recommended

필요한 농도가 1%나 되므로 부식억제제로는 적합하지 않다.

Natural rubber, Polyvinylchloride, Polypropylene, Polychlorotetrafluoroethylene, Teflon등을 각 농도의 HF, H_2SiF_6, HF와 H_2SO_4 혼산 중에서 행한 실험에서는 부식감량에 의한 부식량을 조사할 수 없었으나 재료의 변형성 등으로 관찰한 결과를 Tabel 2에 표시하였다. 이 Table로 부터 Polychlorotetrafluoroethylene과 Teflon이 HF, H_2SiF_6 HF와 H_2SO_4 혼산 중에서 가장 우수함을 알 수 있다.

4. 결 론

풀루오르와 규풀루오르산에 의한 304 Stainless steel, Cupro-nickel, NiCrMo alloy 및 plastics 등의 부식을 조사 연구한 결과는 다음과 같다.

Monel보다는 못하나 Cupro-nickel나 NiCrMo alloy는 HF와 H_2SO_4 혼산 중에서 부식이 덜된다. 그러나 Al-brass나 304 Stainless steel은 부식이 심하여 부식저항재료로서는 적합하지 않다. 304 Stainless steel, Cupro-nickel, NiCrMo alloy의 40% HF중에서의 activation energy는 각각 42 7, 58.9, 89.7kJ/mol로 금속표면에서의 확학반응이 속도지배단계이었다. Plastics중에서는 Teflon과 Polychlorotetrafluoroethylene이 HF중에서 가장 좋은 방식 재료이다.

5. 인용문헌

1) W. R. Myer, et. al., Chem. Eng. Progress, **44** (5), 359 (1948).
2) A. Alon, et. al., Corrosion NACE, **31** (9), 315 (1975).
3) W. Z. Friend, et. al., Oil Gas J., **44** (45), 87 (1946).
4) A. Kigoshi, et. al., U. S. At. Energy Comm. BNL-50007 (1966).
5) N. N. Bardizh, et. al., Korroziya Matel. i Splavov, Sb. **1963**, 368 (1963).
6) B. B. Morton, Corrosion, 1 (4), 228 (1945).
7) W. Stericher, Corrosion, **4** (2), 83 (1948).
8) W. R. Myer, et. al., Chem. Eng. Progress, **44** (5), 359 (1948).