

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

〈연구자료〉

플루오르와 그 화합물에 의한 부식

박건유\* · 권영수\* · 국명호\*\* · 김면섭\*\*

\* 한국과학기술원  
\*\* 한양대학교 화공과

플루오르와 그 화합물에 의한 부식에 관한 지금까지의 연구동향은 다음과 같다. Hydrofluoric acid 중에서 high-silicon cast iron, ston ware는 잘 부식된다. 그러나 Mg 합금은 부식 저항이어서 shipping container를 이것으로 만든다. 1% 이하의 Mg에서는 부식이 일어나나 5% 이상에서는 표면에 fluoride film을 형성하기 때문에 금속의 부식을 감소시킨다. Hydrofluoric acid의 60~100% 수용액에는 steel이 적당하다. steel의 부식은 농도가 감소됨에 따라 급속히 증가한다. 순수한 62% 산은 steel을 침식하나 시중에서 판매되는 60% 산은 불순물로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 fluorosilicic acid를 함유하므로 이들이 부식을 감소시킨다. 대단히 높은 온도에서 보통 carbon steel중의 silicon 함량이 0~1/10% 증가함에 따라 부식이 증가한다. Monel은 비점까지의 모든 온도와 모든 농도에서의 우수한 부식 저항이 있다. Aeration과 oxidizing salt의 존재에서는 Monel의 부식이 증가한다. HF를 사용하는 hydrocarbon alkylation process에 존재하는 불순물에 의해서는 Monel은 침식되지 않는다. 은은 많은 강산에 사용되며 구리는 온 또는 냉 회산에 사용된다.

구리는 monel보다 HF의 aeration과 oxidizing salt 존재에서는 부식이 더 심하며 erosion도 더 심하다. 구리의 침식은 고속도의 부유 고형물 흐름중에서 심하며 brass와 bronze에서도 같다. Brass는 HF중에서 stress corrosion를 받는다. Curponickel은 monel보다 못하나 구리보다는 좋다. 납은 실온

에서 60% HF 이하에서는 저항성이 좋다. 더 높은 온도에서는 납의 부식이 증가한다. 납은 25% 산 176°F에서 9mpy의 부식 속도를 갖는다. 그러나 50% 산에서는 28mpy이다. 더 강한 농도 특히 무수물에서 납은 침식된다. Aerated HF나 Fe<sup>3+</sup>나 Cu<sup>2+</sup>와 같은 산화제를 함유한 HF에서는 구리 합금이 적당하지 않다. 이 경우에는 비금속이나 고합금 stainless 재료가 좋다. 이 합금에는 25~20(Cr=Ni)와 Durimet 20이 있다. 보통의 Cr stainless steel와 austenitic stainless steel(18~8)은 pitting되므로 적당하지 않다. 410 stainless steel은 erosion되기 쉽다. 무수 HF는 부식이 강하지 않으므로 보통 steel이 사용된다. 그러나 valve stem, valve trim, pump shaft 등은 monel로 만들어진다. 150°F 이상에서는 monel와 cupronickel이 steel보다 많이 쓰인다. 대단히 높은 온도에서는 nickel monel, cupronickel이 좋으며 Carbon steel와 stainless steel은 빨리 침식된다. 건조 F 기체는 금속이나 합금을 침식하지 않는다. 무수 HF나 수용 KHF<sub>2</sub>를 전해하여 F를 만들때 Carbon steel이 사용된다. F 기체는 steel 용기에 보관한다. 그러나 습기가 있는 F는 부식이 심하다. 금이나 백금은 부식되지 않는다. 적열 steel는 F 환경에서 급히 연소한다. Ni, monel, Al은 400°F까지에서는 좋은 저항성이 있으나 stainless steel은 그렇지 않다.

1) HF 산에 의한 부식

pt와 Ag 외에 monel가 가장 플루오르화 수소산

의 부식에 저항이 크다.<sup>23)</sup> 40% HF중에서 99.98% Ag의 18, 50, 75, 100, 115°C에서의 부식 속도는 각각 0.002, 0.007, 0.011, 0.047 mpy이며 부식생성물은 AgCl이다.<sup>24)</sup> C강은 65°C까지에서는 거의 HF에 부식되지 않는다. monel은 현저히 높은 온도에서도 부식되지 않아 135~149°의 산, 물, 기름으로된 나쁜 조건에서도 적당하다. Cupronickel 이외의 Cu 합금은 액체의 속도가 높은 농산 공급 시설에는 적합하지 않다.<sup>25)</sup> HF-H<sub>2</sub>O 환경에서 Cr-Ni 합금은 저렴하고 고온에서 강도가 요구되는 경우에 좋은 부식저항 재료이다.<sup>26)</sup> monel, stainless 310, 304, 309 Cb는 4MHF와 10MHNO<sub>3</sub>에 가장 큰 부식 저항이 있다. 온도가 증가하면 부식속도도 증가한다. 혼합산중에서는 F<sup>-</sup>은 크게 부식 속도를 증가시킨다. 침식속도는 15~30mil/y 정도이다.<sup>24)</sup> 용접된 hastelloy C-4를 80°에서 zirconium을 HF에 용해한 용액에 넣으면 0.006% C 이하를 함유하는 Hastelloy C-4는 부식되지 않으며 0.011%C를 함유하는 것은 3주 내에는 부식되지 않으나 4주후에는 부식된다. Hastelloy C-4와 Inconel 625는 HF 용액과 HF 증기중에서 SCC를 받지 않는다. 그러나 Inconel 625는 HF 증기 중에서 1주일 내에 end grain에 심한 침식을 받아 embrittle 하게 된다.<sup>24)</sup> 9MHF, 90°C에서 Cu, Ni, stainless steel은 부식이 적으나 Cr, NiCr은 부식이 더 된다. 액상과 기상에서의 부식속도는 각각 Pd와 Mg는 0, 0 Monel은 0.824, 8.96, Cu는 0.884, 5.97, stainless steel(Kh<sup>23</sup>, N<sup>27</sup>, M<sub>3</sub>, T)은 2.09, 16.3, Ni은 4.46, 6.10, NiCr은 10.3, 2.85, Cr은 732.5, 366.5g/m<sup>2</sup>·gr이다. 기상의 산소 분압을 증가시키면 monel과 Cu는 액상에서 보다 부식속도가 증가한다. 부식속도는 용액의 온도를 증가시키면 증가된다. 20% 용액에서 monel 부식의 활성화 에너지는 용액중에서와 용액 위에서 각각 5와 8.3Kcal/mole이다. Pd는 HF용액의 재료로서 가장 좋다.<sup>26)</sup> 13MHNO<sub>3</sub>와 0.1MHF의 끓는 용액(120°)에서 HAPO 20(50wt% Ni, 25% Cr, 16% Fe, 6% Mo, 1% Cr)가 부식 저항이 크다. Corronel 230(Ni와 36% Cr, 5% Fe, 1% Cu, 1% Mn, 1% Ti), Ni-50% Cr, Haynes 25(50% Co, 20%

Cr, 15% w, 10% Ni, 3% Fe, 1.5% Mn)은 부식 저항은 좋으나 용접부 또는 그 가까이에서 부식된다. 309 stainless steel은 용접되어 열을 받은 부분의 부식이 심하다. 그러나 용접부를 1950°F에서 1시간 열처리하면 부식되지 않는다. 309 Scb stainless steel (Nb 치환 합금)은 185 mils/month로 부식되며 knife-line 침식을 받는다. 이 금속 용접부를 열처리하여도 부식속도를 별로 감소시킬 수 없으나 1950°F에서 15시간 열처리하면 knife-line 침식은 거의 없어진다. 용액에 0.1MAI (No.3)를 가하면 합금을 24시간 넣어 두어도 부식은 크게 감소된다.<sup>50)</sup> 끓는 HF-HNO<sub>3</sub>중에서 monel, Ta, 309와 316 extra-low-C stainless steel, Hastelloy F, incoloy 804, Carpenter-20은 재료로 적합치 않다.<sup>26)</sup>

(2) Fluoride에 의한 부식

Hastelloy N(Ni 16%, Mo 7%, Cr 5%, Fe)은 순수 용융 fluoride와 반응하여 금속 fluoride와 금속 부식 생성물을 석출한다.<sup>8, 11)</sup> 950°의 Mg F<sub>2</sub> 용융물에는 Fe가 가장 저항이 적으며 Ni가 가장 크고 Cr는 그 중간이다. 6시간후에 표면에 형성된 얇은 피막 때문에 중량이 평균 Fe는 10.3%, Cr은 9.3%, Ni은 극히 소량 증가한다. Cr-C강은 처음에는 C 함량 증가에 따라 품질이 저하되나 공극점 가까이의 높은 C 함량에서는 품질이 향상된다. Ni강은 Ni 함량이 증가함에 따라 부식 저항이 증가한다. Si는 약간의 개량 영향이 있다. Cr와 Ni는 저항을 현저히 증가시킨다. Al, Mo, Cu의 첨가는 좋은 효과가 있다. Ni을 Co로 대신하면 부식이 강해진다. 일반적으로 용융 Mg, F<sub>2</sub>에서는 순수한 Ni은 가장 저항이 크고 Cr-Ni의 합금강은 다음이고 전형적인 열저항 C-Si강은 비교적 강하게 부식된다.<sup>27)</sup> KF, HF, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>F, HF의 염용액은 HF 용액보다 부식성이 적다. Cu와 그의 합금의 안정성은 산소에 의해 영향을 받으며 Cu는 그의 합금보다 안정하다. monel와 Ni은 더 안정한 금속이다. Pb는 온 NH<sub>4</sub>F와 NH<sub>4</sub>F, HF중에서와 HF의 냉용액 중에서 안정하다.<sup>27)</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에 halide 이온이 존재하면 austenitic stainless steel은 20~120°에서 부식 속도는 halide ion의 농도와 ion의 크기에 따라 달라지며 한계 전류밀도, 부동태화 전류밀도, 부식

전위도 변한다. 30%와 50%  $H_3PO_4$  중에서의 부식활성은  $F^- > Cl^- > Br^-$ 이며 70%와 85%  $H_3PO_4$  중에서는  $Cl^- > F^- > Br^-$ 이다.<sup>52)</sup>

### (3) 기상에서의 부식

HF 0.6~1.2,  $H_2O$  10~12, O 18~19, N 70~1%의 기상 분위기에서 70, 200, 400°에서 부식속도는 gray cast iron이 1.70, 0.13, 8.40이고 ST-45가 1, 10, 37.8이고 Al이 9.30, 0.32, 0.90 mpy이다. 전기 화학적 영향이 없기 때문에 노점보다 약간 높은 온도에서는 부식속도가 현저히 떨어졌다. 그리고 온도가 증가할수록 부식속도는 증가한다. 실제 제조조건(rotary phosphate fusing furnace와 나란히 있는 gas-exhaust cyclone중에 시료를 넣었음)에서는 약 400°C에서는 부식속도는 위 값보다 작았다. 그것은 기체중의 HF의 적은 함량 때문이다. 이 속도는 700~60°C에서는 12.45~15.54 mpy였으며 Al는 더 크다.<sup>25)</sup> 450°C까지에서는 Ni와 monel은 불루오르에 대한 저항이 크다. 0.01% S 이하의 탄소강은 350°C까지에서 저항이 있다. 347형 외의 stainless steel은 250°C까지에서 만족스러운 저항이 있다. Al와 Mg는 각각 450°C와 300°C까지 저항이 있다. 이들 온도 이상에서도 부식이 크지 않다. Cu는 고온에서 불루오르를 취급하게 한다. Ni합금과 Cu는 600°C까지에서 HF에 대단히 좋은 저항을 보인다. 90°C에서  $KHF_2 \cdot HF$  중에서 강의 anodic 부식은 5V 이상에서 급히 증가한다.<sup>30)</sup> HCl,  $SO_2$ , HF 기체의 강철에 대한 부식은 Fe와 Cl, S, F의 주된 화합물의 용해도에 관계된다. 같은 농도의 세 기체중에 가장 concrete에 부식성인 것이 HF이다. HF는 산저항 lacquer에 대한 부식성이 가장 큰 기체이다. 1에서 0.01mg/l로 농도를 낮게 하여도 부식성이 감소되지 않는다. 이것은 HF가 lacquer의 aging을 촉진하기 때문이다. 일반적으로 기체의 농도를 증가시키면 부식성이 증가한다.<sup>36)</sup> C10 C Mild steel ( $C \geq 0.1\%$ ), 18~10low-C steel NS-22S (Fe72, Cr 18, Ni 95,  $C < 1\%$ ), AG3 (Al 97, Mg 3%), Konigen (Ni c'ating) 중 AG3가 50~200°, 48~240hrs, 720~767 torr의 불루오르에서 가장 부식에 대한 저항성이 크다. C<sup>10</sup> C와 18~10(NS-22 S)는 각각  $14.5 \pm 1.5$  침투

값이  $0.18 \pm 0.02 \mu/year$ 와  $10 \pm 1 mg/dm^2 \cdot year$  (깊이  $0.1 \mu/year$ )이다. Activation energy는 각각 5600, 7500cal/mol이다. 18~10 steel은 200°C에서 mild steel보다 더 부식성이 크다.<sup>41)</sup> Ni-200, Ni-201, monel, inconel, duranickel-301, HyMu --80, INOR - 8 중에서 30시간 500°에서  $F_2$ , 또는 플루오르 화물에 대해 Ni-200과 monel이 부식 저항이 가장 크다.<sup>44)</sup> Al, Ti, Cu, Mg, Ni, stainless steel를 1시간 액체플루오르에 넣으면 yield strength는 변하지 않는다. 건조계에서의 F의 부식작용은 무시할 수 있다. 액체 F에 노출된 금속에서 응력 부식과 균열은 없다. F기체의 낮은 압력에서는 부동태화 즉 얇은 금속 플루오르 화물층이 형성된다.<sup>42)</sup> Fe, Ni, Cu, Pd와 그의 합금이 F, HF,  $ClF_3$ ,  $UF_6$ 에 의한 부식에서 불순물은 부식생성물의 형태에 중요한 영향을 끼친다. 그들은 금속이 침식되는 온도를 더 낮게 하며 미세하게 분산되면 침식은 덜 된다.<sup>49)</sup> 70°C에서 maraging steel (350)의 crackin<sup>g</sup>은  $UF_6$  기체만 있을때는 일어나지 않으나 1 Kpa의 HF기체가 함유되면 일어난다. HF기체 압력이 증가할수록 심해진다. 주사 현미경 사진에 의하면 고stress에 의한 파괴부는 유연한 저 stress에 의한 것은 brittle하다. HF 존재시의 파괴기구는 반응 생성 수소에 관계된다.  $UF_6/HF$  중에서 공기 aging된 산화물 피복시료는 진공 aging 시료보다 cracking에 대한 좋은 저항을 가지지 않는다.<sup>56)</sup>

### (4) 부식 억제제

산에 의한 강의 부식을 감소하기 위한 최적  $H_2SiF_6$  농도는 45%이다. 20~30%  $H_2SiF_6$ 에서의 부식은 HCl에서와 유사하였다. 부식 억제제 PB<sub>3</sub>와 acetylenic polymer lacquer의 강에 대한 방식률은 각각 94~9와 100%<sup>17)</sup>였다. 철은 0.85N KF 기상 용액에서는 철 표면에 Fe fluoride 또는 double fluoride의 부식 방지 피막이 형성되므로 부식되지 않는다. 저 농도의  $Na_2CO_3$ 나  $K_2CrO_4$ 는 희 KF 용액에서 부식 억제제의 역할을 한다. 이것은 생성된 부식 방지피막을  $F^-$  이온이 투과하기 어렵기 때문이다. 0.1 NKF와 0.05~0.005MK<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 용액중에서 Fe는 검은 색으로 되는데 처음에 생성된 Fe-F<sub>2</sub>

와 용액중의 chromate의 상호작용 때문이다.<sup>11</sup> HF와 그의 유도체 특히 50% 이플루오르화 인산에 의한 강의 부식은 0.5 내지 1.0% As 화합물과 0.5 내지 1.0% 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 thiourea 화합물에 의하여 억제된다. 이 용액은 sandstone 중의 oil well을 산성화하는데 사용되고 있다. 한 예로 증량으로 0.6% dibuthylthiourea와 0.32% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 것은 50% difluorophosphoric acid 수용액중에서 10ipy의 부식속도이다. 이것은 300° F의 높은 온도에서도 사용될 수 있다.<sup>12</sup> 황산 용액에 의한 알루미늄 금속의 부식은 가용성 플루오르 화합물을 이 산용액에 가하면 억제된다. 이와 같은 부식 억제제의 사용에 의하여 지금까지 더 무겁고 값비싼 금속 금속이 사용되었던 공정장치 특히 황산 alkylation 장치의 재료로서 알루미늄을 사용할 수 있게 한다.<sup>13</sup> 산 중에서 큰 표면활성과 안정도를 갖인 플루오르 표면 활성제들이 냉각탑수와 온수 순환계의 부식 억제제로서 저 농도의 크롬산염과 같이 사용되면 부식 억제에 사용될 수 있다.<sup>14</sup> F화합물(≥0.01wt%)을 함유하는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 진한 용액중에서 stainless steel(08 Kh/18 Ni0T)의 부식 억제제로 NaF, NH<sub>4</sub>F, HF를 사용한 70~120°에서의 연구가 있다.<sup>55</sup> 강과 합금의 60과 80°C와 F/Si = 4.5-10의 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 용액중에서의 부식 저항을 연구하여 부식 저항을 결정하는 인자는 주로 F/Si 비율임을 알았다.<sup>20</sup>

(5) 부식기구

HF중에서 금속표면의 fluoride film의 격자에너지가 크면 부식 속도는 작다. 금속 fluoride중의 양이온이 크기가 크면 HF에 더 잘 녹는데 이것은 고상에서 금속 fluoride의 응집력의 크기 때문이다.<sup>53</sup> 여러 농도의 fluoride용액에서 steel의 부식작용은 전류 전위 곡선의 양극 부분의 형태에서 부동태로 되어 있다. 이 현상은 fluoride 용액에서는 분명하나 bifluoride 용액중에서는 현저하지 않다. 부식생성물의 낮은 용해도와 용액의 고 농도는 이 부동태화에 좋다. H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>와 그 염에서는 부동태가 관찰되지 않는다.<sup>9</sup> HF, HCl, H Br의 높은 농도인 10 MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서는 할로젠화 이온은 stainless steel의 부동태화를 이루기 어려우며 유지하기도 어렵다. 그들은 부동태화가 이루어지는 전위를 변

화하지 않으며 부동태가 시작되는 전위의 증가에 의하여 부동태화 전위 범위를 좁게 한다. 그들은 작용 전류가 끊기면 부동태의 파괴를 촉진한다. 부식으로부터의 효과적인 방식은 이들 계에서 이루어질 수 있다.<sup>40</sup> fluorid 이온은 티탄의 활성적 부식을 촉진하며 부식 전위를 더 활성화하며 부동태를 위하여 더 많은 전류를 필요로 하게 한다. 한계 전류 밀도는 저 농도에서는 F이온에 관하여 1차이다. 고 불화물에서는 1차보다 작다. 부동태 영역에서의 부식은 활성적 상태에서 보다 적다.<sup>8</sup>

(6) 제조공정에서의 방식

HF-촉매 알킬화의 철 또는 강으로 된 장치의 방식을 위하여 직접 또는 촉매에 Sb, As, Bi의 할로화물 또는 이 금속 자체를 가한다. 촉매가 액상이면 부식 억제제는 액체 화합물이어야 하며 촉매가 기체이면 부식 억제제도 기체이어야 한다. 부식 억제제는 반응기와 반응기로부터 분리기까지의 생성물 수송 line 중의 여러 점에서 주입된다. 부식 억제제는 촉매와 함께 또는 탑화수소 공급 흐름과 함께 운반되는 것이 좋다. 부식 억제제의 보관 용기는 As, Sb, Bi의 화합물의 제조 반응기로 사용될 수 있다. 이들중에서 As와 Sb 화합물이 더 좋다.<sup>22</sup> HF촉매를 사용하는 유기반응에서 금속표면의 부식은 촉매중에 주기율표의 IV와 V족 금속 또는 금속들을 넣으면 현저히 감소된다. Sb, As, Bi가 특히 좋다. 이들은 금속으로서 또는 할로겐화물로서 또는 산소를 함유하는 산의 염으로서 또는 유기산의 염으로서 가해진다. 사용되는 화합물은 조작 특성에 의하여 결정된다. 다른 조작에서 얻어진 부식 억제제 - 금속 sludge도 사용될 수 있다. 부식억제제의 농도는 촉매의 0.1%에서 10%이다. 이것은 원 feed나 촉매 어느쪽에 넣어도 좋고 계의 여러점에 넣으면 더 좋다.<sup>11</sup> Ca, Mg, SO<sub>x</sub>, Cl, H, F를 함유하는 flue gas 탈황 공정에서의 pH 2.5 이상의 묽은 용액 중에서 titanium 합금(2, 9, 12 steel)의 부식 속도는 0.01mm/y(0.4mpy)이다. F가 없으면 pH 1.5 이상에서 같은 부식 속도이다. flyash를 소량 가하면 부식이 pH 1.0 이하에서도 부식이 억제된다.<sup>57</sup> F 함유 기체에 의한 부식에서 UF<sub>6</sub>의 역할이 복잡하다. UF<sub>6</sub> 기체 확산 공정에서 FeF<sub>3</sub>

가 형성되고 이것은  $UF_6$ 와 반응하여 그 생성물이 다공성 막을 매게 한다.<sup>40)</sup> HF의 제조에서 반응기 rining의  $H_2SO_4$ 에 의한 침식을 방지하기 위하여  $H_2SO_4$  또는 fluorosulfonic acid의 얇은 산을 저온에서 섞고 고무로 lining된 반응기에서  $CaF_2$ 로 처리한다. 반응기를  $10\sim 25^\circ$ 로 유지하고 0.12%  $CaF_2$ 를 함유하는  $CaSO_4$ 를 더 가하고 이 덩어리를 다른 mild steel 반응기에 넣어  $120\sim 200^\circ C$ 에서 1시간 가열하여 발생된 HF를 응축한다.<sup>41)</sup> Monel-400과 Ni-200가  $NO_2$ -HF 용액에서의 부식 저항이 크므로 원자로 원료 재생 공정에 유용하다.  $25\sim 150^\circ$ ,  $\leq 30\text{mole}\%$   $NO_2$  용액에 담글때 Ni이 monel보다 우수하다.  $NO_2$ 의 농도를 증가시킬때  $150^\circ$ , 20 monel%  $NO_2$ -20mole% HF 용액에서 monel의 부식이 처음에 검출된다. Ni의 경우에는  $125^\circ$ , 25 mol%  $NO_2$ 에서 처음에 검출된다. 25와 30mol%  $NO_2$  용액에서는 monel의 높은 초기 부식속도가 보호피막의 현상으로 점차 감소된다. 이 피막은 온도 또는 온도의 큰 변화에 견딜만큼 강하다. 습기는 mongli와 Ni의 기상 부식에 나쁜 영향을 준다. 용해된  $UO_2$  또는  $H_2O$ 의 존재는 액상에서 부식을 증가시킨다. 표면부식에서의 stress의 영향은 탄성 범위에서는 무시할 수 있으나 plastic 범위에서는 피막 형성 사이의 초기 부식속도와 전체부식을 크게 증가시킨다. Monel과 Ni은 장치 재료로 우수하다.<sup>47)</sup> Hydrofluorinator의 액체 표면 바로 밑에 Ar, He 기체를 불어 넣으면 HF를 회석하여 계면에서 부식을 감소시킨다.<sup>45)</sup>  $H_2SO_4$  공장에서 발생하는 F에 의하여 scrubbing의 과정에서 lining과 rasching ring에 부식이 생긴다. HF에 의한 부식은  $150g/lH_2SO_4$ 에서만 일어난다. Na와 Al에 의한 부동태화에는  $Na_3AlF_6$ 를 만들기 위한 이론량의 두개가 필요하다. 더 높은 산성에서는 역시 더 많은 양이 요구된다.  $SiO_2$ 를 첨가하면 부동태를 돕는다.<sup>44)</sup>  $H_2SO_4$  공장에서 발생하는 F에 의하여 scrubbing의 과정에서 lining과 rasching ring에 부식이 생긴다. HF에 의한 부식은  $>150g/lH_2SO_4$ 에서만 일어난다. Na와 Al에 의한 부동태화에는  $Na_3AlF_6$ 를 만들기 위한 이론량의 두개가 필요하다. 더 높은 산성에서는 역시 더 많은 양이 요구된다.  $SiO_2$ 를 첨가하

면 부동태화를 돕는다.<sup>44)</sup> Detergent alkylate plant에서 탄소강은 HF수용액에서 부동태 피막을 만들므로  $30^\circ C$ 에서 조작하는 반응기에 사용된다. Monel은  $110^\circ C$ 에서 조작되는 regenerator에 사용된다. 대개의 stripping계는 탄소강이 사용되나 해수냉각 응축기에는 monel과 Cu-Ni 70/30이 사용된다.<sup>39)</sup> B관이 여러 온도와 부식 환경에서 F를 수송하기 위하여 사용된다. 처음 생긴 Pb, F<sub>2</sub>는  $100^\circ$  까지의 고무로 lining된 반응기에서 온도에서 더 부식되지 않도록 한다. HF용액을 취급하기 위하여 고무로 line한 위에 phenolic cement로 붙인 탄소벽돌로 line한 강철 탱크가 사용된다. Neoprene이 더 고온에서는 천연고무 대신에 사용된다. 압력이 낮은 곳에는 saran pipe가 사용된다. 특별한 plastic로 line한 bronze로 만든 pump도 사용된다. worthite 합금 pump나 valve가 3%까지의 F화합물을 함유하는  $H_3PO_4$ 와  $H_2SO_4$ 를 취급하는데 사용된다. Bronze pump는 25%까지의 HF에 사용된다. 더 진한 HF에는 monel이 사용된다. dil HF에서의 금속의 부식은 산화제에 의해 촉진된다. 10-30ppm F화합물을 함유하는 페 가s scrubber에는 Pb rubber-lined steel이나 tar-coated wood 또는 C-brick가 고온을 위하여 사용된다. 보통의 알킬 화장지에서 강철중의 Si 함량은 무수 HF의 부식 속도에 영향을 주지 않는다.<sup>31)</sup> HF알킬화 장치에서 HF로부터 부식을 방지하기 위한 가장 유용한 재료는 Cu-Ni 합금(2/3 Ni, 1/3 Cu)이다. 이 합금은 ring과 packing과 같은 것의 용기와 valve와 fitting의 liner로서 사용된다. 탄소질 재료로 채운 탭의 경우에는 이것이 Cu-Ni 합금 또는 다른 금속 liner의 부식을 촉진시킨다. valve plug의 경우에는 4% Si를 galling을 제거하기 위하여 가한다. HF를 취급하는 valv의 bolt는 Al-Cu-Ni 합금을 hot-rodling하고 age하여 만들어진다.<sup>28)</sup> 플루오르화 수소산 alkylation에서 HF에 의한 부식은 전형적인 산화 환원 현상이다. 대개의 경우 그 과정은 H가  $H_2$ 로 환원되며 F는 금속과 반응하여 금속플로오르화물로 된다. H는 밀폐된 용기의 압력 증가로 관찰되며 산소는 HF수용액에서의 부식 속도를 크게 증가시킨다. Al와 stainless steel 같은 금속은

대기 하에서는 보호 피막을 형성한다. 이것들이 HF에 접했을때 이 피막이 잠시 그들을 보호한다. 피막이 완전히 침투되면 진짜 부식속도가 나타난다. 온도 역시 중요한 역할을 한다. 온도가 증가됨에 따라 반응 속도도 증가한다. 재료의 표면을 HF가 흐르는 속도가 증가하면 부식 속도도 증가한다.

Cu, red brass, antimonial admiralty brass, cupronickel, phosphor bronze, 444 bronce는 275-300 f에서 21일간의 실험에서 부식 속도는 0.0125-0.0250 ipy였다. Monel은 약간 큰 0.0296 ipy의 부식속도였다. 이들 data는 tensile-strip 부식시험에 의해 얻은 것이다. Mg합금(Dow metals E와 J)은 0.024-0.016 ipy의 부식 속도이다. 저온에서는 HF장치의 부분, scale의 두께, mackining marks, 용접부등은 0.01 ipy 이하의 부식 속도이다. yellow brass와 copper tubing fittings는 입계부식에 대단히 민감하다. Crack이 HF에 노출후 짧은 시간내에 나타나며 온도를 150F 올리면 1시간 내에 나타난다. 처방 방법은 stress crecking이 적은 tin bronze, Al bronze, Si bronze, red brass 또는 70 Cu-29Zn - 1 tin형 brass를 사용하는 것이다.<sup>2)</sup> dodecylbenzenesulfonic acid 51%와 benzenesulfonic acid 20%와 dodecylbenzene 29%를 섞은 것에 HF가 175ppm MeCH가 0.2%되게 혼합하고 Al 박을 100°C에서 20시간 당구면 Al는 0.3A/min로 부식한다. 이것은 5ppm HF만의 경우의 75A/min보다 적게 부식된다.<sup>3)</sup> HF와 ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl로 부터 CH<sub>2</sub>:CHCF<sub>3</sub> 제조시 HF-촉매(Sb의 염화물 또는 플루오르화물)의 여러 조건에서 carbon steel 와 Carpenter 20 steel에 대한 부식 속도는 느리다.<sup>4)</sup>

5. B. Burrows, et al, J. Electro. Chem. Soc., 115(4), 348-54(1968).
6. L. G. Spears, et al, J. Electro. Chem. Soc., 115(5), 452-56(1968).
7. L. Vincent, et al, Energ. Nucl., 11(7), 411-22(1969).
8. M. J. Mandry, et al, J. Electro. Chem, Soc., 119(1), 29-33(1972).
9. J. W. Koger, Corrosion NACE, 30(4), 125-30(1974).
10. A. Wachter, U. S. 2, 431, 715(1947).
11. A. Wachter, U. S. 2, 452, 812(1948).
12. W. Stericher, Corrosion, 4(2), 83-92(1948).
13. G. A. Marsh, U. S. 2, 728, 727(1955).
14. R. D. Burke, et al, Mater, Protect., 4(7), 44-9(1965).
15. W. D. English, et al, Pro. Jt. Aeroap. Mar. Corros. Technol. Semin., 1st, 12-15(1968).
16. R. H. Bennett, et al, U. S. 3, 932, 130(1976).
17. V. S. Ugolev, et al, Neft. Khoz., 1977(4), 44-7(1977).
18. L. L. Ferstandig, Ger. 2, 644, 594(1977).
19. V. Mey, et al, Brit. 2, 023, 165(1979),
20. V. A. Kalinichenko, Khim. Prom. -st., 1980(2), 94-5(1980).
21. G. I. Dremova, et al, Podgotovka Poverkh-nosti Naneseniem Galvanich. Pokrytii, 1980, 59-64, (1980).
22. M. J. Holmberg, et al, Ind. Eng. Chem., 37, 1030-3(1945).
23. W. Z. Friend, et al, Oil Gas J., 44(45), 87-101(1946).
24. M. Gretchman, et al, Chemie-Ing-Tech, 21, 67-74(1949).
25. L. N. Sidolkovskii, et al, Khim. Prom., 1962, 1962, 209-12(1962).
26. N. N. Bardizh, et al, Korroziya Matal. i Splavav, Sb. 1963, 368-79(1963).
27. R. Mueller, et al, Berg-U. Huttenmann, Jahrb, 80, 74-8(1932).

◇ 참고 문헌 ◇

1. A. W. Chapman, J. Chem. Soc., 1930, 1546(1930).
2. C. Alexander, U. S. 2, 458, 044(1949).
3. W. Katz, et al, Werkstoffe U. Korresion, 172(1954).
4. S. M. Hu, et al, J. Electro. Chem. Soc. 144, 414(1967).

28. B. B. Morton, *Corrosion*, 1 (4), 228-30(1945). (1945).
29. F. A. Prange, et al, *Petroleum Refiner*, 25, 25, 85-8(1946).
30. W. R. Myer, et al, *Chem. Eng. Progress*, 44 (5), 359-62(1948).
31. G. C. Whitaker, *Corrosion*, 9, 74-5(1953).
34. W. E. Shuler, U. S. At. Energy Comm. Dp-348(1959).
35. C. F. Ritchie, et al, *ibid.*, NYO-1330(1959).
36. J. J. Bordeaux, et al, *ibid.*, IDO-14516(1960).
37. E. I. Antonorskaya, et al, *Zhur. Vsesoyus. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva*, 6, 477-8(1961).
38. N. A. Moshchanskii, et al, *Tr. Nauchn-Issled. Inst. Betona i Zhelezobetona*, 1962(28), 5-27(1962).
39. R. Corinaldi, *Australasian Corrosion Eng.*, 7 (11), 9-12(1963).
40. O. L. Riggs, *Corrosion NACE*, 19, 180(1962).
41. G. Langlois, et al, *Corrosion Anti-Corrosion*, 13(4), 159-73(1965).
42. A. H. Singleton, et al, *Ind. Eng. Chem*, 57 (3), 47-53(1965).
43. Imperial Chemical Industries, Ltd., *Fr.* 1, 436, 984(1966).
44. V. V. Rodzaevskii, et al, *Tsvetn. Metal*, 38 (5), 44-5(1965).
45. P. D. Miller, et al, AEC Accession No. 16012, Rept. No. BMI-X-329(1965).
46. W. H. Gunther, et al, U. S. At. Energy Comm. ANL-7241(1966).
47. A. Kigoshi, et al, U. S. At. Energy Comm. BNL-50007(1966).
49. L. M. Vincent, *Chim. Ind. Genie Chim.*, 95(4), 611-21(1966).
49. R. Hasson, et al, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 64 (3), 213-24(1967).
50. P. D. Miller, et al, U. S. At. Energy Comm. BMI-X-434(1967).
51. L. A. Poluboyartseva, et al, *Tr. Uralsle. N.-i. Khim. In-ta*, 1975(38), 41-6(1975).
52. A. Alon, et al, *Corrosion NACE*, 31 (9), 315-9(1975).
53. A. K. Vijn, *Mater. Chem.*, 1 (4), 281-7(1976).
54. B. E. Paige, *Mater. Performance*, 1978, 15-9(1978).
55. N. A. Bozin, et al, *Zashch. Met.*, 17(4), 437-9(1981).
56. D. H. Bradhurst, et al, *Corrosion NACE*, 37(2), 63-70(1981).
57. D. E. Thomas, et al, *Mater. Performance*, 1983, 29-36(1983).