

# Al-Si-Mg 합금의 산소 및 황화수소 환경에서의 고온부식 특성 High Temperature Corrosion Characteristics of Al-Si-Mg Alloy in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> Environments

이영환\* · 손영진\*\* · 이병우\*\*\*†

Yeong-Hwan Lee\*, Young-Jin Son\*\* and Byung-Woo Lee\*\*\*†

(Received 08 October 2016, Revision received 01 February 2017, Accepted 01 February 2017)

**Abstract:** The corrosion characteristics of Al-Si-Mg alloy were investigated in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> environments at high temperature. The weight gain and the reaction rate constant of the Al-Si-Mg alloy were measured in the oxygen and hydrogen sulfide environments at 773K. The weight gain of Al-Si-Mg alloy was showed parabolic increase in the oxygen and hydrogen sulfide environments. The reaction rate constants were confirmed to be  $1.45 \times 10^{-4} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-2}$  in the oxygen environment and  $6.19 \times 10^{-4} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-2}$  in the hydrogen sulfide environment respectively. As a result of XPS analysis on the specimen surface, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO compounds were detected in oxygen environment and Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sulfate was detected in the hydrogen sulfide environment. Corrosion rate of Al-Si-Mg alloy was about 4.3 times faster in hydrogen sulfide environment than oxygen environment.

**Key Words :** Corrosion characteristic, Al-Si-Mg alloy, Weight gain, Reaction rate constant, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sulfate

## 1. 서 론

고온부식(High Temperature Corrosion)은 금속이 고온에 노출될 때 환경성가스와 반응하여 산화 및 황화반응을 수반하므로 고온에서의 내식성을 좌우하고, 부품의 기능에 영향을 미치므로 그 현상을 이해하는 것은 매우 중요하다. 내식재료의 개발에 있어서는 연소장치 등에 이용할 재료로 기존의 스테인리스강이나 초합금에서 적절한 합금을 선택하여 고온 내열합금부품으로 사용하려는 연구<sup>1,2)</sup>가 많이 수행되어 있으나, Al 합금 등의

비철금속의 고온 내열합금부품에 사용하는 연구는 전무한 실정이다.

Al 합금들은 고온에서의 산화 및 황화환경에서 화학적인 반응으로 합금 표면에서 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 등을 생성시켜 환경성 가스를 차단시키므로 고온용 산업 부품으로 많이 사용되고 있다. 특히, Al 합금 중 Al-Si-Mg 합금이 자동차 부품 및 일반 산업 부품으로 가장 많이 이용되고 있다. 현재 Al 합금의 자동차 부품재료와 관련된 연구방향은 소재의 경량화에 집중되어 왔다. 소재의 경량화는 엔진효율을 높일 수 있는 최적의 방법이며 최종

\*\*\*† 이병우(교신저자) : 부경대학교 신소재시스템공학과  
E-mail : leebw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6378

\*이영환 : 부경대학교 대학원 신소재시스템공학과

\*\*손영진 : ㈜에이엠씨

\*\*\*† Byung-Woo Lee(corresponding author) : Department of Material System Engineering, Pukyong University.  
E-mail : leebw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6378

\*Yeong-Hwan Lee : Department of Material System Engineering, Graduate School, Pukyong University.

\*\*Young-Jin Son : AMC Co., Ltd.

적으로 자동차의 연비향상을 도모할 수 있기 때문이다.

Al 합금 중 Al-Si-Mg 합금은 실리콘(Si) 성분 함량이 높아 알루미늄 용탕의 유동성이 높다. 이에 따라, 일반적인 알루미늄 합금을 이용한 금형 및 사형 주조 시에 다소 복잡한 형상의 제품을 생산이 가능하며 알루미늄 합금은 엔진 블록, 엔진 헤드, 엔진 피스톤, 엔진 EGR/Cooling 및 배기 매니폴더 등의 알루미늄 부품에 직접적으로 용매 및 가스와 반응을 한다.<sup>3)</sup> Al 합금 중 Al-Si-Mg 합금을 이용한 자동차 부품 개발 및 적용이 크게 늘어나고 있어 알루미늄 부품 재료의 현실성 있는 사용을 위해 부식 특성 검증 및 평가가 요구되는 실정이다.

현재까지 Al-Si-Mg 합금의 기능성 평가 중 환경에 대한 내식성의 연구는 대부분 습식 환경, 즉 염수(해수) 조건에서 부식 특성을 평가 및 연구<sup>4-12)</sup>하는데 한정되어 있고, 내연기관 중 특히 자동차 부품 Al-Si-Mg 합금의 사용 환경인 고온의 산소 및 황화수소 환경에서의 연구는 미비한 실정이다. 이에 따라 합금의 고온 환경에서의 부식에 따른 재료의 손실과 부식반응에 의한 보호막의 형성으로 인한 방식효과 등의 소재의 전반적인 부식 특성에 관한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 773K 온도에서 Al-Si-Mg 합금을 산소 환경 및 극한 환경의 부식실험인 황화수소 환경에서 부식실험을 진행하여, 합금의 부식에 미치는 고온 산소 및 황화수소 가스의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 Al-Si-Mg 합금은 자동차 부품에 가장 많이 사용되는 주조용 알루미늄합금을 선정하였고, 그 화학적 성분은 Table 1에 나타났다. 산소 및 황화수소 환경시험을 위한 시험편은 Al-Si-Mg 합금을 10×10×5 mm의 크기로 절단한 후 시험편의 상단부에 지름  $\Phi$ 2 mm의 구멍을 뚫고 표면을 SiC연마지(#100~1000)로 연마한 후 에탄올로 세척한 뒤 열풍 건조하여 수분을 완전히

제거하여 산소 및 황화수소 환경시험편으로 사용하였다.

전처리가 끝난 시험편은 내부 온도가 773K 일정하게 유지된 수직관상로의 석영관 내부에서 순도 99.99%의 O<sub>2</sub> 가스를 200 cc/min으로 주입시켜 산소 환경을 조성하였고, 1.91%H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 혼합가스를 200 cc/min으로 주입시켜 황화수소 환경을 조성하여 실험을 진행하였다. 부식시간은 1시간부터 최대 50시간까지 구간별로 실시하였으며, 실험 전후의 시험편의 무게 변화를 10<sup>-4</sup>g 단위의 정밀도를 가진 전자저울을 이용하여 측정하였다.

Table 1 Chemical composition of Al-Si-Mg alloy (wt.%)

Chemical Composition(wt.%)							
Al	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti
bal.	10.44	0.18	0.4	0.41	0.18	0.03	0.11

실험 전후 시험편의 표면변화를 관찰하였고, 부식 표면에 대해 SEM/EDS 분석 및 표면 Mapping 분석, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 통하여 표면의 원소분포 변화 및 합금 표면에 생성된 부식물을 검토하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Al-Si-Mg 합금의 고온부식 무게증가 거동

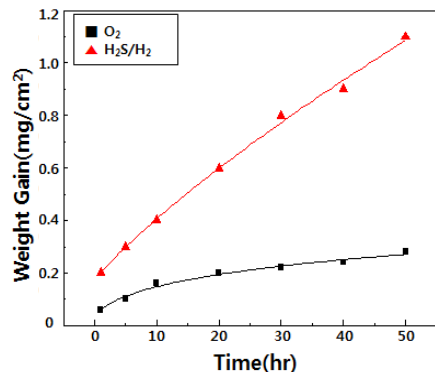


Fig. 1 Weight gain of Al-Si-Mg alloy after corrosion in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> environments at 773K

Fig. 1은 Al-Si-Mg 합금을 산소 및 황화수소 환경에서 50시간 동안 부식실험을 진행한 후 측정된 노출 시간별 무게증가를 나타낸 것으로, 산소 환경에 노출된 시험편의 무게증가는 1시간의 경우 0.06 mg 증가하였고, 5시간에 0.1 mg, 10시간에 0.16 mg, 30시간에 0.22 mg, 50시간에 0.28 mg로, 10시간 이후로부터 평균적으로 0.03 mg의 완만한 무게증가를 나타내었다. 황화수소 환경에 노출된 시험편의 무게증가는 1시간의 경우 0.2 mg으로 무게가 증가하고 5시간에 0.3 mg, 10시간에 0.4 mg, 30시간에 0.8 mg, 최종 50시간에 1.1 mg으로 증가하여 10시간의 노출시간마다 약 0.1 mg으로 산화 환경보다 큰 폭의 무게증가 거동을 나타내었다.

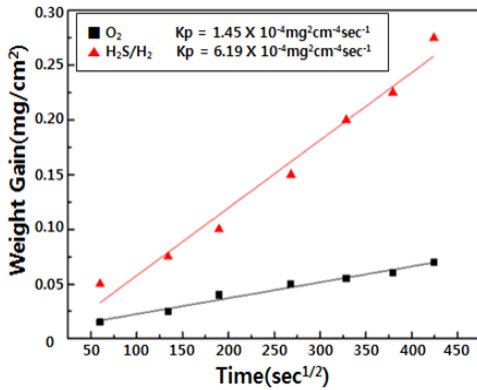


Fig. 2 K<sub>p</sub> variation of Al-Si-Mg alloy after corrosion in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> environments at 773K

Fig. 2는 산소 및 황화수소 환경에서 부식실험을 진행한 후 측정된 반응속도상수의 변화를 나타낸 것으로, 단위 면적당 무게증가를 시간의 평방근의 함수로 나타낸 경우 그림과 같이 직선적 관계를 가지는 것을 알 수 있다. 이에 따라 각 환경에서 합금에 생성된 부식생성물은  $W^2 = K_p t + C$  식의 함수관계를 포물선적인 성장거동 법칙을 따르는 것을 알 수 있다. 산소 환경에서의 반응속도상수 값  $K_p$ 는  $1.45 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 로 측정되었고 황화수소 환경의 반응속도상수  $K_p$ 는  $6.19 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 로 측정되었다. 이것은 산소 환경에서보다 황화수소 환경에서의 부식속도가 약 4.3배

증가한 것을 알 수 있다. Al-Si-Mg 합금의 황화수소 환경에서의 고온부식 반응은 산소 환경 보다 고온 내식성이 감소된 것임을 알 수 있다.

### 3.2 산소 환경에서의 Al-Si-Mg 합금의 부식층 표면 분석

Fig. 3은 Al-Si-Mg 합금을 산소 환경에서 부식실험을 진행한 후 표면을 SEM/EDS Mapping 분석한 결과로 Al, O, Mg의 성분이 검출되었다. 노출시간에 상관없이 전반적으로 Al의 강도(Intensity)가 가장 높게 나타났고, Mg, O 순으로 강도 값이 순차적으로 나타났다. 노출시간 30시간 이후부터 Mg 성분의 강도 값이 뚜렷하게 증가하는 것을 알 수 있다.

Time (hr)	Al	O	Mg
1			
5			
10			
30			
50			

Fig. 3 SEM-EDS analysis of Al-Si-Mg alloys surface after corrosion test in O<sub>2</sub> environment at 773K

Fig. 4는 산소 환경에서의 노출시간별 합금 표면의 부식생성물을 XPS 분석한 결과이다. 합금 표면에 생성된 부식생성물은 1~50시간 노출한 경

우, Peak binding energy(eV)가 532.2의  $Al_2O_3$ 가 나타난 것으로 보아 모든 노출시간에서  $Al_2O_3$  산화물이 생성된 것을 확인할 수 있다.

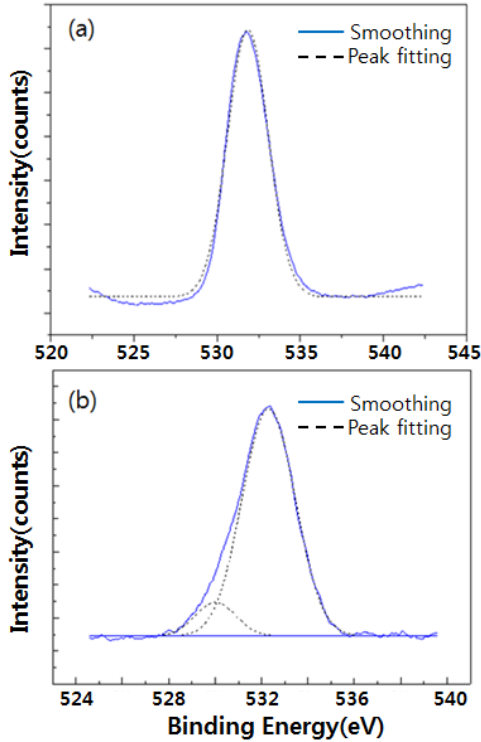


Fig. 4 XPS oxygen element narrow scan results of Al-Si-Mg alloy after corrosion test in  $O_2$  environment at 773K (a)1hr (b)50hrs

MgO의 XPS 피크는 반응 초기인 1~10시간에는 Fig. 4(a)와 같이 검출되지 않았으나, 30시간과 50시간에서는 Fig. 4(b)에 점선으로 나타난 바와 같이 Peak binding energy(eV)가 529.6의 MgO 피크가 검출되어 이는  $Al_2O_3$  산화물에 MgO가 소량 함유된 복합산화물이 형성된 것을 알 수 있다.<sup>13)</sup>

### 3.3 황화수소 환경에서의 Al-Si-Mg 합금의 부식층 표면 분석

Fig. 5는 황화수소 환경에서 부식실험을 진행한 후 시험편의 표면을 SEM/EDS Mapping 분석한 결과로 Al-Si-Mg 합금은 노출시간이 경과함에 따라 Mg 성분의 변화는 없었으나, 노출시간 30시간 이

상에서는 O 및 S 성분의 피크강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 합금 표면에서 황화수소 가스와 반응하여 부식물이 발생된 것으로 판단된다. 따라서 합금 표면의 부식생성물의 XPS 분석을 실시한 결과, 1시간부터 50시간 까지 모든 노출시간에서 Fig. 6과 같이 169.5로 나타낸  $Al_2(SO_4)_3$  Peak binding energy가 검출되어 이는  $Al_2(SO_4)_3$ 의 부식생성물임을 확인할 수 있고,  $H_2SO_4$  수용액에서 주조용 Al합금에서 생성된  $Al_2(SO_4)_3$ 의 황산염과 같은 것임을 알 수 있다.<sup>14)</sup> 특히, 무게증가 거동에서 산소 환경의 경우 초기 노출시간에 생성한 치밀한  $Al_2O_3$  산화물피막<sup>15)</sup>이 합금원소의 외부이동과 내부로의 산소이동을 방해한 것으로 생각되고, 황화수소 환경에서 산화환경보다 내식성이 감소된 이유는 합금 표면에서의 황화반응으로 비교적 치밀하지 못한  $Al_2(SO_4)_3$ 의 황산염의 생성 및 성장이 이루어진 것으로 판단된다.

Time (hr)	Al	O	S
1			
5			
10			
30			
50			

Fig. 5 SEM-EDS analysis of Al-Si-Mg alloys surface after corrosion test in  $H_2S/H_2$  environment at 773K

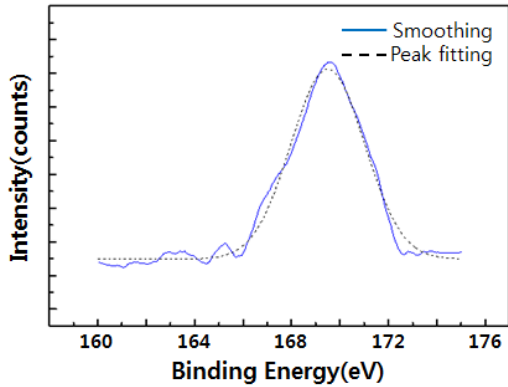


Fig. 6 XPS sulfur element narrow scan result of Al-Si-Mg alloy after corrosion test in  $H_2S/H_2$  environment at 773K for 50hours

#### 4. 결 론

Al-Si-Mg 합금을 773K 온도의 산소 및 황화수소 환경에서 부식실험 진행에 따른 고온부식 특성은 다음과 같은 결과를 나타내었다.

1) Al-Si-Mg 합금은 773K 온도의 산소환경 및 황화수소 환경에서 무게증가를 측정된 결과, 포물 선적 성장거동으로 확인되었다. 산소 환경 및 황화수소 환경에서의  $K_p$  값을 비교한 결과, 산소 환경보다 Al-Si-Mg 합금은 황화수소 환경에서 약 4.3배 정도 부식 속도가 증가하는 것을 알 수 있다.

2) 773K 온도의 산소 환경에서 SEM/EDS 분석한 결과, 노출시간이 경과함에 따라 O 및 Mg의 성분이 검출되었고, XPS 분석 결과, 1~10시간 노출 시간의 경우  $Al_2O_3$  산화물이 형성되었고, 30시간 이상을 경과한 경우  $Al_2O_3$  와 MgO의 복합 산화물이 생성된 것을 확인할 수 있다. 황화수소 환경에서는 노출 시간이 증가함에 따라, O 및 S 성분이 검출되었고, XPS 분석 결과 생성된 반응물은 주로  $Al_2(SO_4)_3$  황산염인 것을 확인하였다.

3) 황화수소 환경에서의 내식성이 산소 환경보다 다소 떨어지는 결과를 나타내었다. 이는 산소 환경의 경우 초기 노출시간에 생성된 치밀한  $Al_2O_3$  산화물 피막이 합금원소의 외부 및 내부로의 산소 이동을 방해하여 더 이상 산화물의 생성

및 성장이 억제된 것으로 생각되고, 황화수소 환경에서는 합금 표면의 황화반응으로 비교적 치밀하지 못한  $Al_2(SO_4)_3$ 의 황산염의 생성 및 성장이 일어난 것으로 판단된다.

#### 후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비 (2016년)에 의하여 연구되었음.

#### References

1. B. A. Gordon and V. Nagarajan, 1978, "Preliminary Observations of the Thermodynamic Predictions of Fe-Cr-Ni Alloys in Coal Gasifier Environments", Oxidation of Metals, Vol. 13, No. 2, pp. 197-202.
2. Byung-Woo Lee and Heung-Sik Kim, 1996, "A Study on High Temperature Corrosion Behavior of Fe-14Al-2Zr-Alloy", J. Corros. Sci. Soc. of Korea, Vol. 25, No. 3, pp. 269-277.
3. Y. Kojima, T. Aizawa, K. Higashi and S. Kamado, 2003, "Recent Magnesium Alloy Development for Automotive Powertrain Applications", Mater. Sci. Forum, pp. 419-422.
4. E. M. Sherifa and Su-Moon Park, 2006, "Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50M sodium chloride solutions", Electrochimica Acta, Vol. 51, Issue 7, pp. 1313-1321.
5. Yu Zuo, Peng-Hui Zhao and Jing-Mao Zhao, 2003, "The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions", Surface and Coatings Technology, Vol. 166, Issues 2-3, pp. 237-242.
6. H. M. Obispo, L. E. Murr, R. M. Arrowood and E. A. Trillo, 2007, "Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions", Journal of Materials Science, Vol. 35, Issue 14, pp. 3479-3495.
7. Z. Szklarska-Smialowska, 1999 "Pitting Corrosion

- of Aluminum", Corrosion Science, Vol. 41, Issue 9, pp. 1743-1767.
8. E. M. Sherifa and Su-Moon Park, 2005, "Effects of 1.5-Naphthalenediol on Aluminum Corrosion as a Corrosion Inhibitor in 0.50 M NaCl", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 152, Issue 6, pp. 205-211.
  9. A. Chiba, K. Kawazu, O. Nakano, T. Tamura, S. Yoshihara and E. Sato, 1994, "The effects of magnetic fields on the corrosion of aluminum foil in sodium chloride solutions", Corrosion Science, Vol. 36, Issue 3, pp. 539-543.
  10. J. O. Park, C. H. Paik, Y. H. Huang and R. C. Alkire, 1999, "Influence of Fe Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 146, Issue 2, pp. 517-523.
  11. David W. Buzza and Richard C. Alkire, 1995, "Growth of Corrosion Pits on Pure Aluminum in 1M NaCl", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 142, Issue 4, pp. 1104-1111.
  12. O. Seri, 1994, "The effect of NaCl concentration on the corrosion behavior of aluminum containing iron", Corrosion Science, Vol. 36, Issue 10, pp. 1789-1803.
  13. Dong-Hee Kim et al., 1996, "A Study on the Oxidation Behavior of A356.2 Alloys", J. Kor. Inst. Met. & Mater, Vol. 34, No. 4, pp. 535-539.
  14. Sang-Hyun Woo et al., 2016, "Corrosion Behavior of Casting Alloys in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution", KSPSE, Vol. 20, No. 3, pp. 17-21.
  15. Byung-Woo Lee and Woo-Yeol Kim, 2000, "High Temperature Sulfidation Behavior of Laser Alloying with Al Frame Sprayed Coating on Mild Steel" J. Corros. Sci. of Korea, Vol. 29, No. 3, pp. 177-185.