

## 고분자 전해질 연료전지 금속 분리판용 금속의 염화물 농도에 따른 전기화학적 특성 연구

신동호<sup>1</sup> · 김성종<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>목포해양대학교 대학원, 전라남도 목포시 해양대학교로 91  
<sup>2</sup>목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학교로 91  
(2021년 10월 6일 접수, 2021년 10월 7일 수정, 2021년 10월 7일 채택)

### Investigation on Electrochemical Characteristics of Metallic Bipolar Plates with Chloride Concentrations for PEMFC

Dong-Ho Shin<sup>1</sup> and Seong-Jong Kim<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Graduate school, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

<sup>2</sup>Division of marine engineering, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

(Received October 06, 2021; Revised October 07, 2021; Accepted October 07, 2021)

Currently, the demand for eco-friendly energy sources is high, which has prompted research on polymer electrolyte membrane fuel cells. Both aluminum alloys and nickel alloys, which are commonly considered as materials of bipolar plates in fuel cells, oxide layers formed on the metal surface have excellent corrosion resistance. In this research, the electrochemical characteristics of 6061-T6 aluminum alloy and Inconel 600 were investigated with chloride concentrations in an acid environment that simulated the cathode condition of the PEMFC. After potentiodynamic polarization experiments, Tafel analysis and surface analysis were performed. Inconel 600 presented remarkably good corrosion resistance under all test conditions. The corrosion current density of 6061-T6 aluminum alloy was significantly higher than that of Inconel 600 under all test conditions. Also, 6061-T6 aluminum alloy and Inconel 600 presented uniform corrosion and intergranular corrosion, respectively. The Ni, Cr, and Fe, which are the main chemical compositions of Inconel 600, are higher than Al in the electromotive force series. And a double oxide film of NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is more stable than Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, is formed. Thus, the corrosion resistance of Inconel 600 is better.

**Keywords:** PEMFC, Metallic bipolar plate, Metals, NaCl concentration, Electrochemical characteristics

## 1. 서론

전세계적으로 친환경 에너지에 대한 관심이 높으며, 여러 친환경 에너지 중 연료전지는 효율과 친환경 측면에서 우수한 특성을 지니고 있다 [1]. 특히, 고분자 전해질 연료전지는 100 °C 미만의 온도에서 작동되기 때문에 미래의 다양한 산업군에 적용 가능한 연료전지로 주목받고 있다 [2]. 연료전지의 중요한 구성품인 분리판은 다양한 특성 및 기능을 가져야 한다. 첫 번째로, 공급된 산소 및 수소를 가스확산층(Gas diffusion layer, GDL)에 공급하며, 이들의 화학반응으로 생성된 물은 외부로 배출시키는 유로를 가지고 있어야 한다. 두 번째

로, 두 반응가스가 혼합되는 것을 방지하고 전극반응으로 생성·소모되는 전자가 통과할 수 있는 전자전도체 특성을 나타내야 한다. 마지막으로 연료전지의 운전환경 특성에 따라 고내식성, 기계적 및 열적 안정성이 확보되어야 한다 [3,4]. 초기의 연료전지 분리판은 흑연(Graphite) 또는 탄소복합체로 제작되었다. 그러나 소재의 특성상 기계적 충격 및 진동에 취약하며, 어느 정도의 기공성을 가지고 있어 가스 투과성의 위험이 있다 [5]. 또한, 가스 유로의 가공이 쉽지 않아 공정비용이 높고, 대량생산이 어렵다 [6]. 이러한 단점을 보완하기 위해 최근에는 금속 소재를 이용한 분리판에 대한 연구 및 개발이 활발히 진행 중이다. 그러나 내식성과 산화피막 형성에 의한 전기전도도 저하라는 단점을 가지고 있다 [7]. 그래서 가볍고 가공성이 좋은 알루미늄 합금이

<sup>†</sup>Corresponding author: [ksj@mmu.ac.kr](mailto:ksj@mmu.ac.kr)

신동호: 석사과정, 김성종: 교수

나 전기 전도도가 상대적으로 우수한 니켈 합금에 대한 연구가 진행되어 왔다.

K. H. Hou. 등은 고분자 전해질 연료전지 운전환경에서 5052 알루미늄 합금의 부식 특성에 대하여 연구하였다. 연구 결과, 양극 및 음극 운전환경에서 다른 부식 거동이 나타나며, 비정상적인 운전조건에서는 상당한 부식 손상을 나타낸다고 보고하였다 [8]. S. Rivas 등은 고분자 전해질 연료전지 운전환경에서 스테인리스강과 인코넬에 대한 연구를 수행하였다. 그리고 양극 운전환경에서 인코넬은 부동태 구간이 나타났으며, 스테인리스강 대비 높은 전류밀도를 나타낸다고 보고하였다 [9]. R. F. Silva 등은 고분자 전해질 연료전지 양극 운전환경에서 니켈 합금에 대한 연구 결과, 접촉 저항성은 낮으나, 부식성이 크다고 보고하였다 [10]. S. Aryani 등은 인코넬 625에 대하여 부식 특성 및 전기 전도도에 대하여 연구하였으며, 표면 코팅이 없을 시 고분자 전해질 연료전지 분리판용으로 적합하지 않은 것으로 보고하였다 [11]. 연료전지의 양극환경은 대기중의 산소를 흡입하여 사용하는데, 해안가에 인접한 지역일수록 대기중의 염소이온 농도가 높게 측정된다 [12]. 그리고 육상뿐만 아니라 해상에서도 연료전지를 동력원으로 채택[13]할 수 있으므로 그래서 고분자 전해질 연료전지 금속 분리판의 염소이온 농도 변수에 따른 연구가 필요하다. 본 연구는 6061-T6 알루미늄 합금 및 Inconel 600에 대하여 고분자 전해질 연료전지의 양극 운전환경을 모사한 수용액에서 염화물 농도를 변수로 전기화학적 실험을 수행하였으며, 전기화학적 특성 및 부식 손상 거동을 연구하였다.

## 2. 시험편 및 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 연료전지 금속 분리판으로 고려되는 6061-T6 알루미늄 합금과 Inconel 600이며, 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다. 각 시험편은 2 cm × 2 cm의 크기로 절단 후 에머리 페이퍼 # 600번까지 표면 연마하였으며, 아세톤과 증류수로 세척후 진공 건조기에서 1일 동안 건조하였다.

전기화학적 특성을 분석하기 위하여 동전위 분극 시험을 수행하였다. 시험용 장비는 정전위차계(FR/VCP, Biologic)을 이용하였으며, 3 전극 부식 셀을 구성하였

다. 3 전극 부식 셀의 작동 전극은 시험편을 전용 홀더를 사용하여 1 cm<sup>2</sup>이 수용액에 노출되도록 하였으며, 기준 전극은 Ag/AgCl(sat. by KCl) 전극을, 대극은 2 cm × 2 cm 크기의 백금망을 사용하였다. 고분자 전해질 연료전지의 운전환경을 모사하기 위하여 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm HF(가속화 수용액)를 수용액으로 사용하였으며, 금속 분리판의 양극(cathode) 환경을 구현하기 위하여 실험 전 산소(O<sub>2</sub>)를 30분동안 충분히 포화시켰으며, 실험 중에도 산소를 충분히 공급하면서 수용액 온도 80 °C를 유지시켰다. 염화물 농도를 실험 변수로 하였으며, 염화나트륨(NaCl)을 사용하여 염화물 농도를 0 ppm, 200 ppm, 600 ppm, 1000 ppm으로 제조하였다. 동전위 분극 시험은 가속화 수용액에서 1시간 침지한 후 개로전위(OCP) 기준 -0.25 V에서 1.6 V까지 1.0 mV/s의 주사속도로 수행하였다. 또한 동전위 분극 곡선의 개로전위 기준 ±0.25 V 범위에서 Tafel 외삽법(Tafel extrapolation method)을 이용하여 부식전위와 부식전류밀도를 산출하였다. 타펠외삽법은 혼합 전위 이론(Mixed potential theory)을 기반으로 음극분극 또는 양극분극 곡선을 이용하여 부식전위 및 부식전류밀도를 측정하는 방법이다. 얻어진 곡선에서 전류밀도가 높아지게 되면 직선으로 변하는 영역이 나타나는데, 이를 타펠영역(Tafel region)이라 하며, 이 타펠영역을 외삽시켜 만나는 점을 이용하여 부식전위 및 부식전류밀도를 측정할 수 있다. 이렇게 측정된 부식전류밀도를 패러데이 법칙(Faraday's law)에 적용하여 부식속도를 산출할 수 있다. 그리고 동전위 분극 곡선을 이용하여 시험편의 부동태 범위와 공식전위를 측정하였다. 또한, 고분자 전해질 연료전지의 정상 작동전압(0.6 V, Ag/AgCl) 및 열화 시 작동전압(0.9 V, Ag/AgCl)에 해당하는 전류밀도를 비교하였다. 실험 종료 후 시험편은 아세톤과 증류수로 세척하였으며, 진공 건조기에서 1일 동안 건조 후 무게 감소량을 측정하였다. 또한 손상된 표면 분석을 위하여 Image J 프로그램을 이용하여 공식손상 면적 비율을 측정하였으며, 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)과 3D 현미경(3D microscope)으로 손상된 표면을 관찰 및 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 분석

고분자 전해질 연료전지 운전환경 중 양극 환경을 모

Table 1. Chemical composition of 6061-T6 Al alloy and Inconel 600

	Si	Fe	Mn	Cr	Cu	C	Al	Ni
6061-T6 Al alloy	0.3104	0.441	0.0069	0.1809	0.2086	-	Balanced	-
Inconel 600	0.05	6.97	0.14	15.3	0.01	0.01	-	Balanced

사한 수용액에서 6061-T6 알루미늄 합금과 Inconel 600에 대하여 염화물 농도 변수에 따른 전기화학적 시험을 수행하였다.

Fig. 1은 6061-T6 알루미늄 합금과 Inconel 600의 고분자 전해질 연료전지의 양극 운전환경을 모사한 수용액에서 수행한 동전위 분극 시험 결과이다. 6061-T6 알루미늄 합금은 개로전위에서 전위 상승에 따라 전류밀도가 지속적으로 증가하면서 활성화 영역만을 나타냈다. 특히, 염화물 존재 유무에 따라 전류밀도의 큰 차이를 나타낸 반면, 염화물 농도 변화에 대해서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 6061-T6 알루미늄 합금의 경우 Inconel 600보다 산화피막이 불안정하여 염화물 농도의 영향을 더욱 크게 받는다. 염화물이 존재하지 않는 경우 전류

밀도는  $15 \text{ mA/cm}^2$ 까지 급격히 상승하였다. 반면에 염화물이 존재하는 경우 전류밀도  $207 \text{ mA/cm}^2$ 까지 급격히 상승하였다. 이는 6061-T6 알루미늄 합금 표면에 산화피막을 형성하였으나, 염화물에 의해 파괴되어 전류밀도가 증가한 것으로 사료된다. 일반적으로 알루미늄은 대기중에 노출 시 표면에 수 ~ 수십 nm의 얇은 자연산화피막( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )이 형성되어 모재를 보호한다 [14]. 그러나 이렇게 형성된 자연산화피막은 두께가 매우 얇고 균일성이 없기 때문에 강산성 환경과 같은 가혹한 부식 환경에서는 산화피막이 용해되어 우수한 내식성을 기대하기 힘들다 [15]. 본 연구에서 사용된  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ ppm HF}$ 의 수용액은 pH 1.5 정도의 강산성 수용액이다.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에서 알루미늄은  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  또는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 산화물을 생성한다 [16,17]. 일반적으로  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 는 불안정하여 수용액에 알루미늄 이온과 황산 이온으로 쉽게 용해된다. 반면에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 알루미늄 합금 표면에서 안정한 산화피막이 형성되어 모재를 보호하는 역할을 한다. 그러나 고분자 전해질 연료전지의 양극 운전환경은 불소(F)를 포함하고 있기 때문에 산화피막의 손상 및 파괴를 유발하며, 해안가 근처에서는 염소이온( $\text{Cl}^-$ )에 의해 더 가속화 될 수 있다 [15]. 이는  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  이상의 전류밀도에서 형성된 알루미늄 산화피막은 유사부동태(pseudopassivation)라고 불리며, 이러한 산화피막의 외부층은 용해가 쉽게 된다는 연구 결과와 일치한다 [17,18]. Inconel 600은 개로전위에서 전위 상승에 따라 전류밀도가 증가하는 활성화 영역이 나타났다. 활성화 영역에서는 금속 표면 전반에 걸친 균일부식이 지배적으로 나타나며, 안정한 산화 피막은 형성되지 않는다. 전위가 더욱 상승하면서 전류밀도의 감소 및 정체하는 부동태 영역이 나타났다. Inconel 600에서 부동태 영역이 나타난 원인은 다량의 Cr을 함유한 합금이기 때문이다. Cr은 금속 표면에 내식성이 강한 크롬 산화피막( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )을 형성시키는 주요 원소이며, 이러한 크롬 산화피막은 금속과 부식 환경 사이의 이온 이동을 억제하여 금속의 전기화학적 반응에 의해 용해되는 것을 방해한다 [19]. 부동태 영역을 지나 전위 상승에 따라 급격히 전류밀도가 상승하는 과부동태 영역이 관찰되었다. 과부동태 현상은 산화피막에 의해 부동태 상태였던 금속 표면에 전기화학적 반응이 활발해지면서 금속의 부식속도가 급격히 증가하는 현상을 말한다 [20]. 이러한 과부동태 영역에서는 산화피막의 파괴가 일어나 국부부식의 한 종류인 공식이 발생한다. Inconel 600은 염화물 농도가 증가할수록 모든 영역에서 전류밀도의 증가와 공식전위 감소가 관찰되었다.

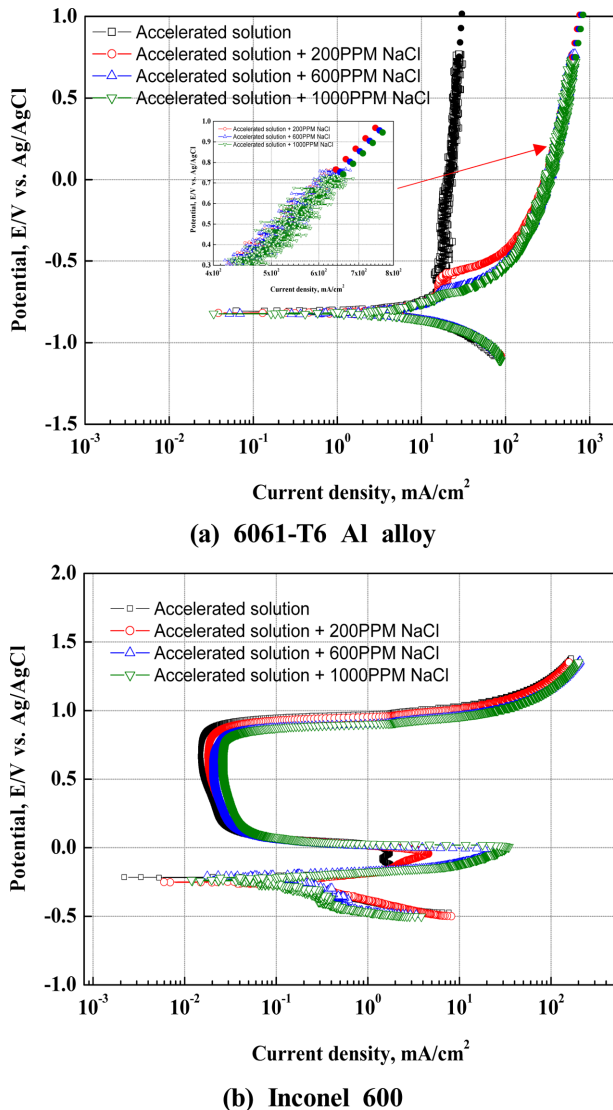
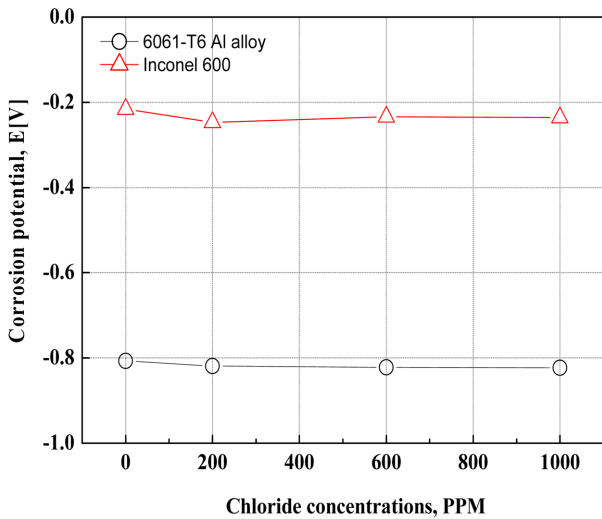


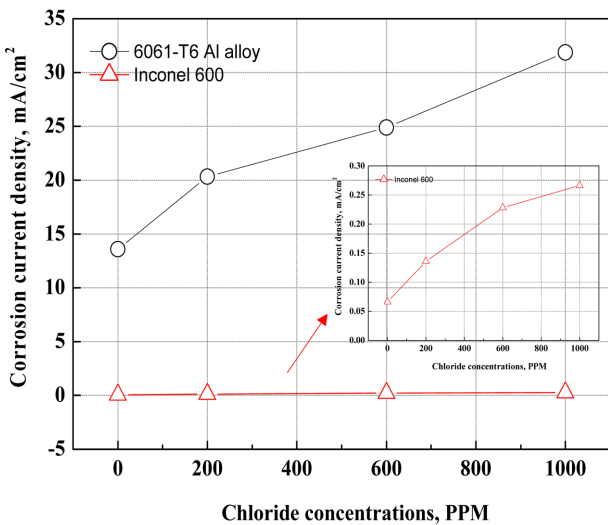
Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves with chloride concentrations in accelerated solutions

T6 알루미늄 합금과 Inconel 600은 대기중 또는 동전위 분극 시험 전 수용액 침지 시에 표면에 산화피막 형성된다. 이러한 산화피막은 동전위 분극 시험에서 부식전위와 부식전류밀도에 영향을 미친다. 그래프에서 보는 바와 같이 6061-T6 알루미늄 합금은 낮은 부식전위 및 높은 부식전류밀도를 나타냈다. 특히, 모든 시험 조건에서 Inconel 600에 비해 부식전류밀도는 약 100배 이상 차이를 나타냈으며, 현저히 낮은 내식성을 나타냈다. 또한, 염화물 농도가 증가할수록 부식전위의 변화는 거의 없었으나, 부식전류밀도는 현저히 큰폭으로 증가하였다. 일반적으로 부식전위는 합금원소 또는 자연 산화피막에 영향을 받는다. 그래서 염화물의 농도가 증가할지라도

자연적으로 형성된 산화피막으로 인해 부식전위의 변화가 크게 관찰되지 않았다. 부식전류밀도는 교환전류밀도라고도 하며 산화반응 전류밀도와 환원반응 전류밀도가 동일한 상태를 의미한다 [20]. 즉, 부식전류밀도가 높다는 것은 금속 표면에서의 산화반응과 환원반응이 동시에 증가하는 것이다. 6061-T6 알루미늄 합금은 Inconel 600과 비교하여 해수중 갈바닉계열에서 더 활성방향에 있다 [20]. 그래서 강산성의 고분자 전해질 연료전지 운전환경에 염화물 농도가 증가하면 6061-T6 알루미늄 합금 표면에서 산화 및 환원 반응이 더욱 더 활발히 일어나서 전류밀도가 높게 나타난 것으로 사료된다. 또한, 자연적 또는 수용액 침지 시 형성된 Inconel 600의 크롬 산화피막이 6061-T6 알루미늄 합금의 알루미늄 산

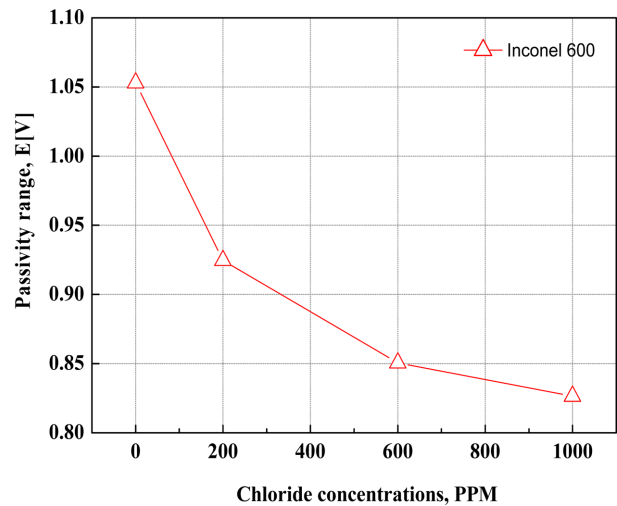


(a) Corrosion potential

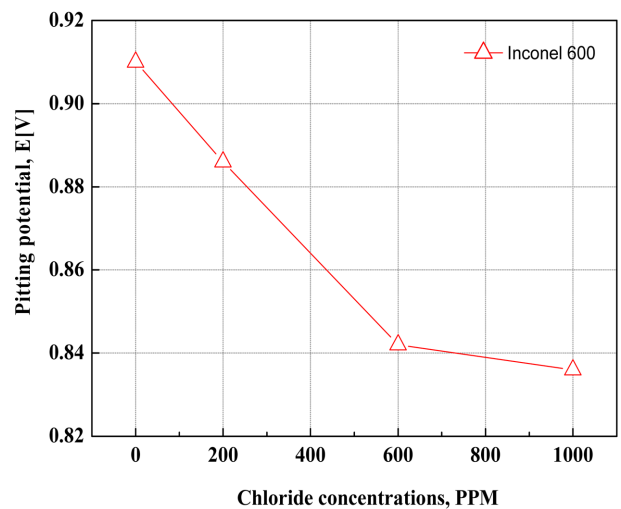


(b) Corrosion current density

Fig. 2. Results of Tafel analysis after potentiodynamic polarization experiment for 6061-T6 Al alloy and Inconel 600 with chloride concentrations in accelerated solutions



(a) Passivity range



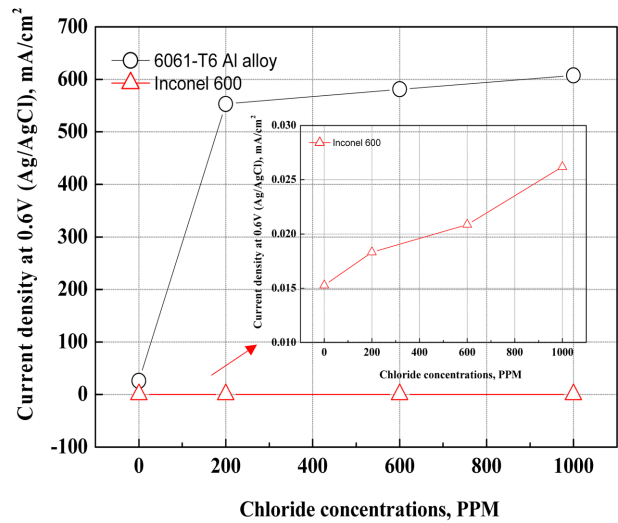
(b) Pitting potential

Fig. 3. Passivity range and pitting potential for Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solutions

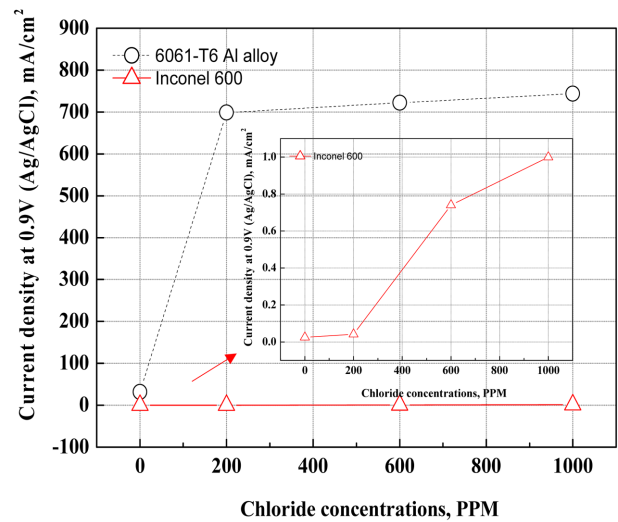
화피막보다 더 우수한 안정성을 가지고 있어 부식전위는 높고 부식전류밀도는 낮게 측정된 것으로 사료된다.

Fig. 3은 Inconel 600의 부동태 영역 크기와 공식 전위를 그래프로 나타냈다. 부동태 영역 크기와 공식 전위는 재료의 내식성 평가에 이용된다. Inconel 600은 부동태 및 과부동태 영역이 나타났으나, 6061-T6 알루미늄 합금은 부동태 및 과부동태 영역이 나타나지 않았다. 그 원인은 동전위 분극 시험 중 안정한 알루미늄 산화피막을 형성하지 못했기 때문으로 사료된다. 이를 통해 고분자 전해질 연료전지의 양극 운전환경에서 6061-T6 알루미늄 합금은 활성태 금속(Active metal)이며, Inconel 600은 활성태-부동태 금속(Active-passive metal)임을 알 수 있다. Inconel 600은 염화물 농도가 증가할수록 부동태 영역 크기와 공식 전위는 감소하였다. 특히, 200 ppm의 염화물 농도에서 가장 큰 감소를 나타냈으며, 염화물 농도에 따른 부동태 영역의 크기와 공식 전위는 다소 차이를 나타냈다. Fig. 1의 동전위 분극 곡선에서 보는바와 같이 Flade 전위의 차이는 거의 없으나, 공식 전위의 차이는 관찰되었다. 이를 통해 염소 이온은 산화피막이 형성되기 시작하는 Flade 전위에는 영향을 미치지 않으며, 공식 전위에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. Inconel 600은 표면에 니켈 산화피막(NiO)과 크롬 산화피막( $Cr_2O_3$ )의 이중층을 형성시켜 우수한 내식성을 나타낸다 [21,22]. 그러나 강산성 환경이나 염소 이온이 포함된 환경에서는 니켈 산화피막과 크롬 산화피막이 불안정하게 된다. 그리고 염소 이온은 산화피막 파괴 및 재부동태 형성을 방해하는 주요 인자로 알려져 있다[23, 24]. 그래서 염소 이온에 의해 공식 전위가 낮아지고, 공식 손상은 증가하게 된다.

Fig. 4는 고분자 전해질 연료전지 분리판의 양극 정상 작동전압(0.6 V, Ag/AgCl)과 열화 시 작동전압(0.9 V, Ag/AgCl)에서의 전류밀도를 나타낸 그래프이다. 연료전지 정상 작동시 산소가 주입되는 양극측 분리판은 0.6 V의 작동전압이 발생하며, 금속 분리판 또는 전극접합체(Membrane electrode assembly, MEA)의 열화에 의한 효율저하를 유발하는 작동전압을 0.9 V로 선정하였다. 0.6 V인 경우 Fig. 4a에서 보는 바와 같이 6061-T6 알루미늄 합금은 Inconel 600과 비교하여 현저히 높은 전류밀도를 나타냈다. 이는 정상 작동전압에서 6061-T6 알루미늄 합금은 활성태 특성을, Inconel 600은 부동태 특성을 나타내기 때문이다. 특히, 6061-T6 알루미늄 합금은 염화물 농도 0 ppm과 비교하여 1000 ppm의 시험 조건에서 최대 24배 증가한 반면, Inconel 600은 최대 1.7배 증가하였다. Fig. 4b는 고분자 전해질 연료전지의 열화 시 작동전압(0.9 V)에 해당하는 전류밀도를 나타냈다. 6061-T6 알루미늄 합금의 경우 동전위 분극 시험에서



(a) Current density at 0.6V



(b) Current density at 0.9V

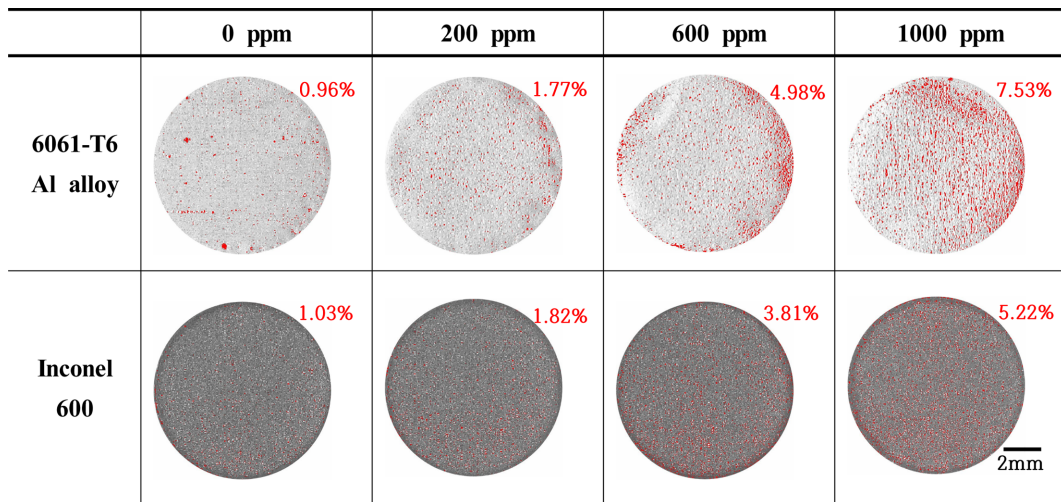
Fig. 4. Comparison of current density for 6061-T6 Al alloy and Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solutions

OCP가 매우 낮아 동전위 분극 곡선의 0.9 V(Ag/AgCl)에 해당하는 전류밀도가 나타나지 않았다. 그러나 Fig. 1a의 동전위 분극 곡선을 토대로 추정할 선(점선)을 토대로 6061-T6 알루미늄 합금은 모든 조건에서 높은 전류밀도를 나타낼 것으로 사료된다. 정상 작동전압에서의 전류밀도와 마찬가지로 염화물이 존재할 경우 전류밀도가 급격히 증가하는 경향을 나타냈다. Inconel 600은 염화물 농도 0 ppm에서 열화 시 작동전압인 0.9 V(Ag/AgCl)가 공식전위 미만의 부동태 구간에 해당하여 낮은 전류밀도가 측정되었다. 그러나 염화물이 존재할 경우 공식전위 이상으로 나타났으며, 상대적으로 높은 전류

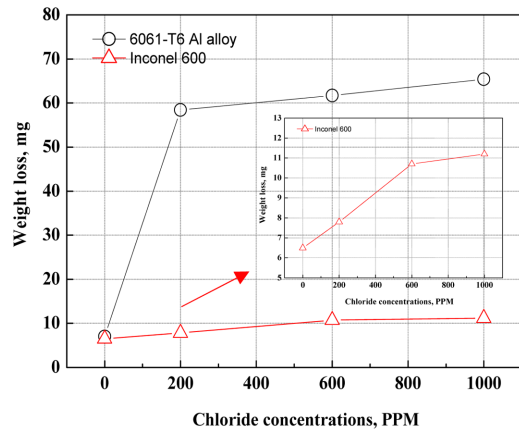
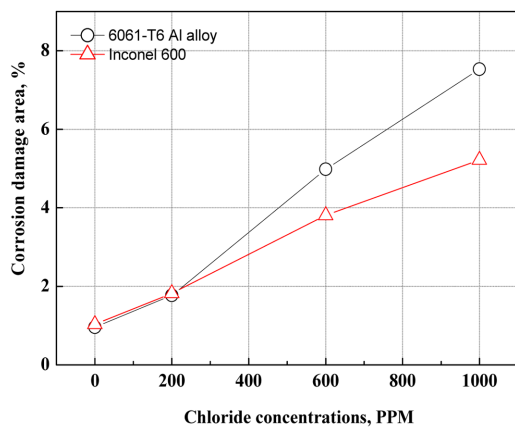
밀도를 나타냈다. 그래서 염화물이 존재하는 환경에서 열화된 고분자 전해질 연료전지 작동 시 금속 분리판의 부식이 가속화 될 수 있다. 그러나 Fig. 4b의 그래프에서 보는바와 같이 염화물 농도 600 ppm에서 전류밀도의 급격한 증가를 나타냈다. 이는 공식 전위 이후 과부동태 영역의 특성으로 사료된다. 공식 전위 이후의 과부동태 영역에서는 전위에 비해 전류밀도가 매우 큰 폭으로 증가한다. 일반적으로 공식 전위는 금속의 동전위 분극 거동에서 부동태 영역보다 높은 전위에서 나타난다. 공식 전위 이후의 영역을 과부동태 영역이라고 하며, 금속 표면 산화피막이 국부적으로 파괴되어 공식의 분포와 크기가 증가하는 영역이며, 전류밀도의 급격한 증가가 발생하게 된다. 그래서 Fig. 3b 그래프와 같이 염화물이 존재하는 모든 조건에서 공식전위는 0.9 V(Ag/AgCl) 미만이며, 염화물 농도가 증가할수록 공식전위는

작은 폭으로 감소한다. 그러나 0.9 V(Ag/AgCl)에 해당하는 전류밀도는 200 ppm에 비해 600 ppm에서 약 17 배 증가하였다. 이를 통해 금속 재료가 과부동태 영역에 있을 경우 전위의 미세한 차이에 의해 전류밀도의 급격한 변화가 발생하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 동전위 분극 시험 후 Image J 프로그램을 이용하여 시험편 표면의 공식 손상 면적과 무게 감소량을 측정할 결과이다. 6061-T6 알루미늄 합금은 공식전위가 나타나지 않았으나, 균일부식 내에 공식 손상이 관찰되었다. 반면에 Inconel 600의 경우 공식 손상은 공식 전위 이후 과부동태 영역에서 발생한 부식 손상으로 사료된다. 두 시험편 모두 염화물 농도가 증가할수록 공식 손상 면적은 증가하였다. 염화물 농도 0 ppm과 200 ppm의 시험 조건에서 두 시험편의 공식 손상 면적은 거의 유사하게 측정되었다. 그러나 6061-T6 알루미늄 합금과



(a)



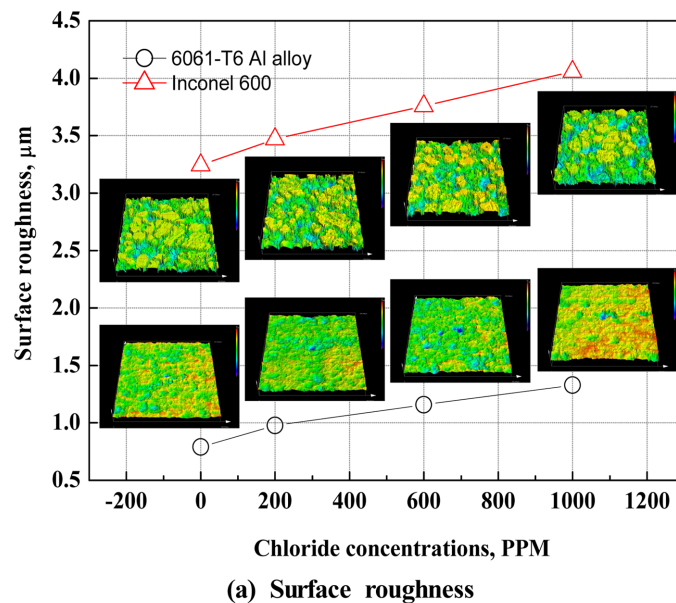
(b)

Fig. 5. Analysis of corrosion damage area and weight loss for 6061-T6 Al alloy and Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solutions

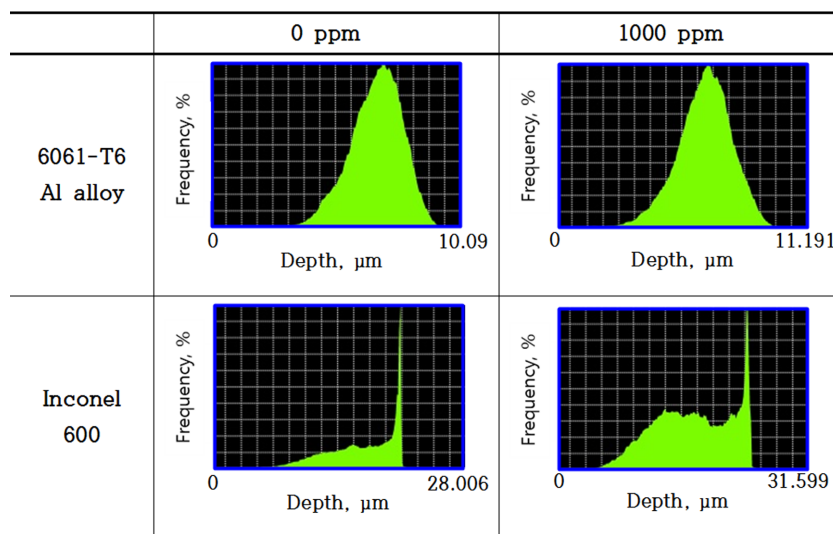
Inconel 600의 공식 손상 면적은 200 ppm에 비해 600 ppm에서 각각 약 2.8배, 2.1배 증가했다. 또한, 염화물 농도가 증가할수록 두 시험편의 공식 손상 면적 차이는 점점 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 Inconel 600이 부식저항성이 우수한 산화피막이 형성되었기 때문으로 사료된다. 또한 무게 감소량 측정 결과 염화물이 존재하지 않는 조건에서는 두 시험편이 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 6061-T6 알루미늄 합금의 무게 감소량은 염화물 농도 200 ppm의 조건에서는 Inconel 600에 비해 약 6배 증가하였다. 그리고 Inconel 600과 비교하여 현저히 큰폭으로 증가하는 경

향을 나타냈다. 이를 통해 공식 손상 면적과 무게 감소량 경향이 차이가 있음을 알 수 있다. 일반적으로 국부 부식에 비해 균일부식이 무게 감소량에 큰 영향을 미친다. 그러나 국부부식이 발생하면 스스로 가속되면서 깊이 방향으로 성장하기 때문에 주의를 요하는 부식 손상 중 하나이다.

Fig. 6은 3D 현미경을 이용하여 시험편 표면거칠기 및 손상 깊이 히스토그램을 측정 한 결과이다. 표면 거칠기는 금속 표면의 부식에 영향을 미치는 요소들 중 하나이며, 표면이 거칠수록 부식에 의한 손상이 증가한다 [25,26]. Fig. 6a는 표면의 형상 및 표면 거칠기를 나타



(a) Surface roughness



(b) Depth histogram

Fig. 6. Surface roughness and depth histogram of damaged surface for 6061-T6 Al alloy and Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solutions

났다. 두 시험편 모두 염화물 농도가 증가할수록 표면 거칠기가 증가하였다. 이는 염화물 농도가 높고, 시간이 경과할수록 부식 속도가 증가할 것으로 예측된다. 6061-T6 알루미늄 합금은 균일부식이 지배적이므로, 표면 거칠기 값이 낮게 측정되었다. 반면에 Inconel 600은 국부부식이 지배적이기 때문에, 표면 거칠기 값이 높게 측정되었다. 두 시험편의 부식 손상 형태 및 표면 거칠기가 다르게 나타나는 이유는 합금의 화학적 조성, 함유 원소의 편석의 정도 및 결정학적 구조의 차이 때문으로 여겨진다. Inconel 600의 경우 상대적으로 안정적인 산화피막이 형성되었으며, 국부부식의 한 형태인 입계부식이 나타났다. 반면에 6061-T6 알루미늄 합금은 불안정한 산화피막 형성으로 인한 균일부식이 나타났다. 이와 같은 부식 손상 특성 때문에 표면 거칠기 값과 손상 형태가 다르게 나타난 것으로 사료된다. Fig. 6b는 표면의 깊이 히스토그램을 나타낸 그래프이다. 깊이 히스토그램은 시험편 표면의 손상에 의한 깊이 분포도이다. Y축은 해당하는 깊이의 분포량을, X축은 손상 깊이를 나타낸다. 6061-T6 알루미늄 합금의 경우 X축의 깊이 분포도가 좁게 나타났다. 이는 균일부식이 지배적이며, 표면 거칠기 값이 작다는 것을 의미한다. 반면에 Inconel 600의 경우 X축의 깊이 분포도가 넓게 나타났다. 이는 국부부식이 지배적이며, 표면 거칠기 값이 크다는 것을 의미한다. 특히, 두 시험편 모두 염화물 농도가 증가할

수록 깊이 분포도는 넓게 나타났다. 6061-T6 알루미늄 합금의 경우 균일부식이 성장하면서 깊이 분포도의 증가폭이 작게 나타났다. 반면에 Inconel 600은 국부부식이 성장하면서 깊이 분포도의 증가폭이 크게 나타났다. 이러한 히스토그램을 통하여 손상된 시험편 표면의 부식 유형 및 경향을 유추할 수 있다.

Fig. 7과 8은 두 시험편의 동전위 분극 시험 후 부식된 시험편 표면과 단면 프로파일을 분석한 결과이다. 이를 통해 두 시험편의 공식 부식 경향이 다를 수 있다. 6061-T6 알루미늄 합금은 전체적으로 균일부식 내에 부분적인 공식 부식을 나타냈다. 반면에 Inconel 600은 전체적으로 입계부식과 공식 부식 형상이 함께 나타났다. 이는 6061-T6 알루미늄 합금은 표면의 부식 부식에 의한 입자의 탈리가 가속화되어 균일부식 내에 공식 손상이 진행된 것으로 사료된다. 반면에, Inconel 600의 경우 입계 부식이 진행되면서 결정 덩어리 형태의 탈리로 인해 공식 손상 형태가 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 9는 6061-T6 알루미늄 합금과 Inconel 600의 공식 부식 깊이와 폭 변화를 나타낸 그래프이다. 두 시험편 모두 염화물 농도가 증가할수록 공식 부식의 깊이와 폭이 증가하였다. 특히, 1000 ppm에서 공식 부식 깊이가 큰 폭으로 증가하였다. 또한, 모든 시험 조건에서 Inconel 600의 공식 부식 깊이 및 폭이 더 높게 나타났다. 그 손상경향은 6061-T6 알루미늄 합금의 경우 균일

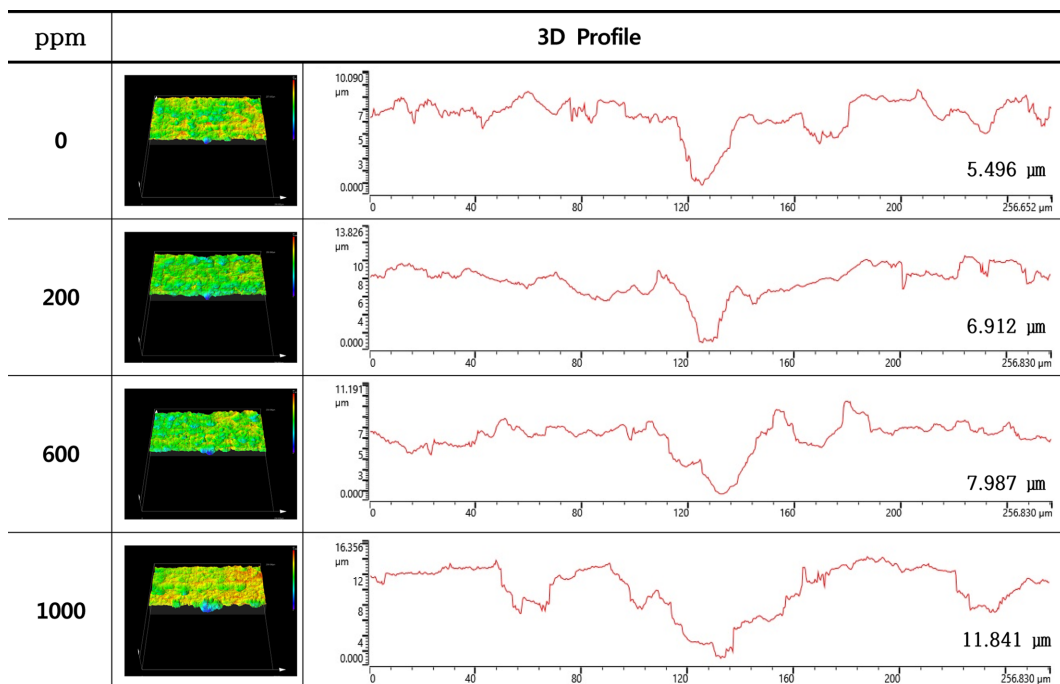


Fig. 7. 3D analysis of damaged surface for 6061-T6 Al alloy after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solutions



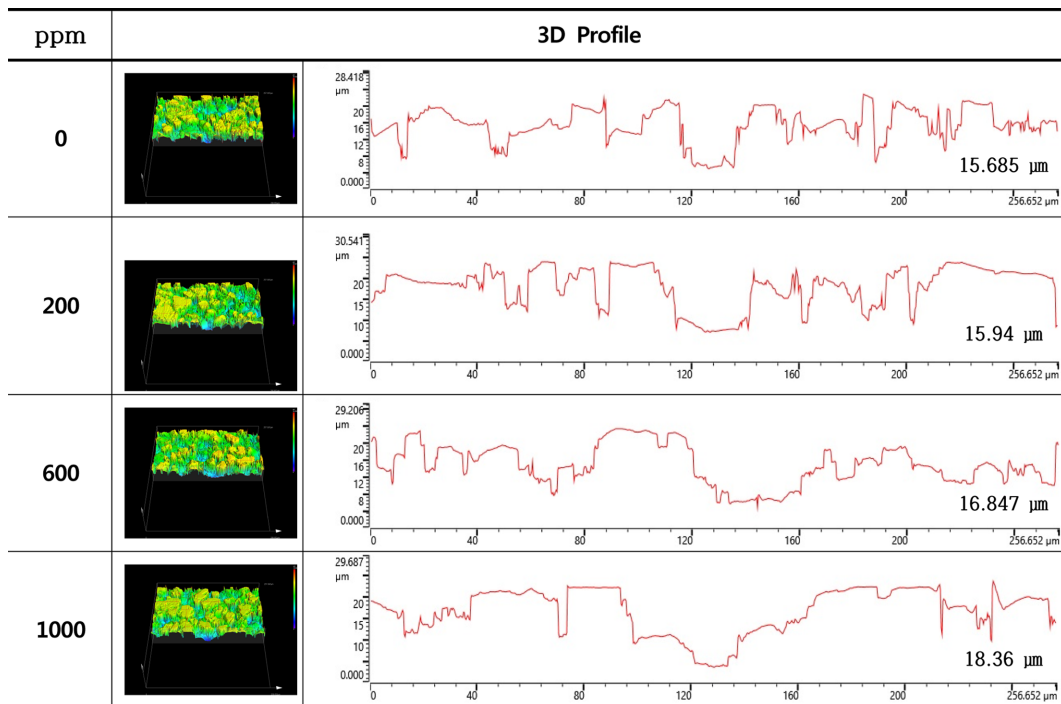


Fig. 8. 3D analysis of damaged surface for Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentration in accelerated solutions

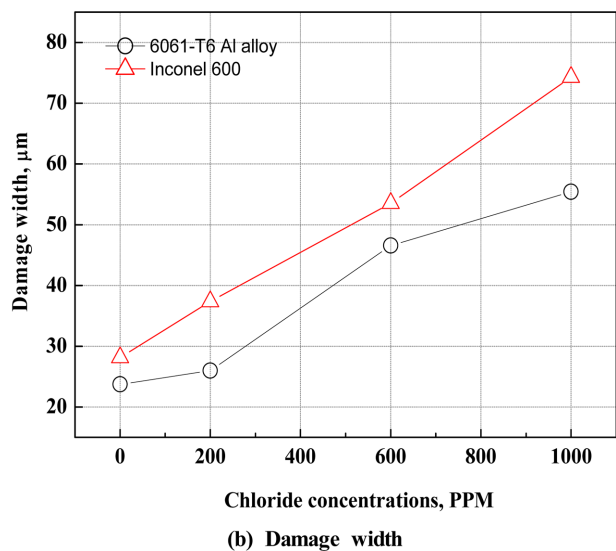
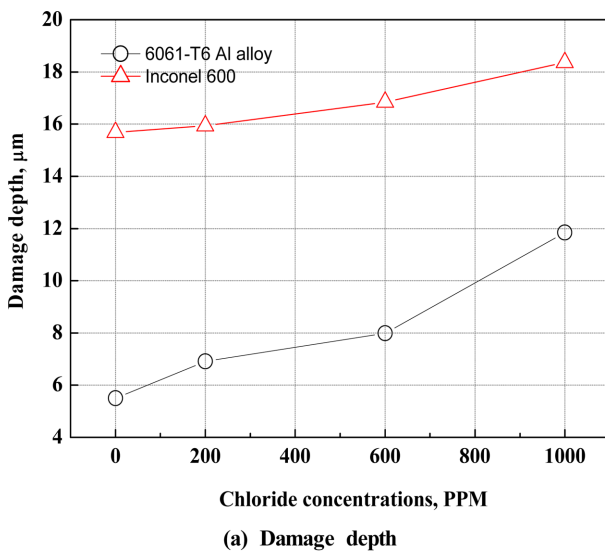


Fig. 9. Depth and width of damaged surface for 6061-T6 Al alloy and Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solutions

부식이 지배적이며, 공식 부식은 작게 나타났다. 반면에 Inconel 600은 국부부식이 지배적이고, 공식 부식이 상대적으로 크게 나타났다. 두 금속의 경우 염화물 농도 증가에 따라 깊이 및 폭 방향 성장에 있어 다른 경향을 나타냈다. 6061-T6 알루미늄 합금은 깊이 방향의 성장이 크게 나타난다. 반면에 Inconel 600은 깊이 방향보다

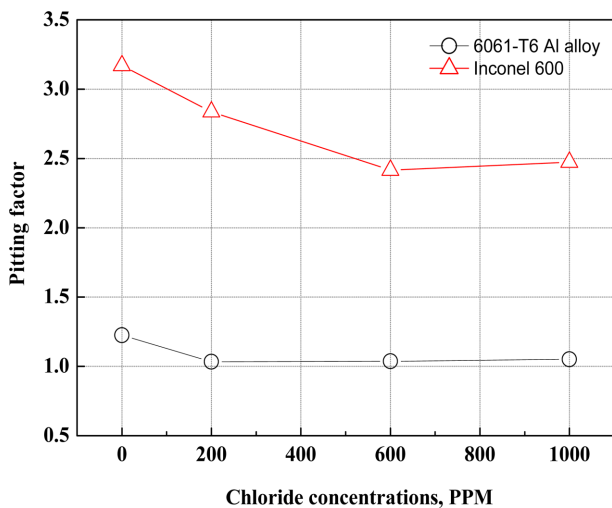
는 폭 방향 성장이 크게 나타났다.

Table 2는 공식을 정량화하기 위한 공식지수(Pitting factor) 값을 산출한 과정이며, equation(1)은 아래와 같다 [27].

$$\text{공식지수 (Pitting factor)} = \frac{p(\text{균일부식깊이} + \text{최대공식깊이})}{d(\text{균일부식깊이})} \quad (1)$$

**Table 2. Pitting factor value calculation process for 6061-T6 Al alloy and Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solution**

	Chloride concentration (ppm)	Vol <sub>unif</sub> (mm <sup>3</sup> )	Depth <sub>unif</sub> (d, μm)	Depth <sub>M.pit</sub> (μm)	p = d+Depth <sub>M.pit</sub> (μm)	pf = p/d
6061-T6 Al alloy	0	2.443	24.439	5.496	29.935	1.224
	200	20.389	203.896	6.912	210.808	1.033
	600	21.541	215.418	7.987	223.405	1.037
	1000	22.833	228.336	11.841	240.177	1.051
Inconel 600	0	0.723	7.230	15.685	22.915	3.169
	200	0.867	8.677	15.940	24.617	2.837
	600	1.190	11.903	16.847	28.750	2.415
	1000	1.245	12.459	18.360	30.819	2.473



**Fig. 10. Analysis of pitting factor for 6061-T6 Al alloy and Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solutions**

균일부식 부피 및 균일부식 깊이는 무게손실방법을 이용하여 무게감소량과 균일부식 깊이를 비례식으로 산출하였으며, 최대 공식 깊이는 3D Profile을 이용하여 측정하였다. 그리고 공식지수값은 Fig. 10에 그래프로 나타냈다. 공식지수값은 균일부식 깊이와 최대 공식 깊이를 합한 값(p)을 균일부식 깊이(d)로 나눈 값이다. 공식지수값이 작을수록 균일부식이 지배적이며, 클수록 공식이 깊게 발생하여 국부부식이 지배적이라는 것을 의미한다. 모든 시험조건에서 Inconel 600의 공식지수값이 높게 산출되었으며, 이는 6061-T6 알루미늄과 비교하여 국부부식이 지배적이라는 것을 의미한다. 일반적으로 알루미늄 합금이나 Cr을 화학조성으로 한 합금의 경우 염화물 농도가 증가하거나 pH가 감소할 경우 산화피막 파괴 및 공식 손상이 활발해진다 [28]. 그래서 공식 손상 깊이는 더 빠른 속도로 증가하게 된다. 그러나 Table 2

에서 보는바와 같이 두 시험편 모두 염화물 농도가 증가할수록 최대 공식 깊이는 증가하였으나, 공식지수값이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 공식 손상이 개시되기 위해서는 산화피막이 형성되어야 하기 때문이다. 즉, 두 시험편 모두 염화물 농도 0 ppm에서는 상대적으로 안정적인 산화피막이 형성되었다. 그로 인해 국부부식이 지배적으로 발생하였으며, 공식지수값이 상대적으로 높게 산출되었다. 반면에 염화물 농도가 증가할수록 불안정한 산화피막의 형성 및 파괴되어 균일부식이 지배적으로 발생하였으며, 공식지수값이 감소하는 경향을 나타냈다. 일반적으로 부동태 특성을 나타내는 합금의 경우 염화물 농도가 증가할수록 염소이온이 부동태 피막을 파괴시켜 공식 손상이 발생한다. 그러나 염화물이 존재하는 강산성의 용액에서 산화피막이 일정하게 형성되지 못하여 공식 손상이 표면 전체에 걸쳐 발생한 것으로 사료된다. 이를 통해 산화피막이 안정적일수록 공식 손상의 위험도가 증가한다는 것을 유추할 수 있다.

Fig. 11은 시험 종료 후 손상된 6061-T6 알루미늄 합금과 Inconel 600의 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 것이다. 6061-T6 알루미늄 합금은 균일부식이 뚜렷하게 나타났다. 또한, 염화물이 증가할수록 부식 손상이 큰 폭으로 증가함을 알 수 있다. 반면에 Inconel 600은 염화물에 상관없이 결정입계의 부식 손상이 뚜렷하게 나타났다. 그리고 염화물이 증가할수록 결정립내의 부식이 증가하는 경향을 나타냈다. 6061-T6 알루미늄 합금의 결정은 Inconel 600과 비교하여 매우 작은 것을 알 수 있으며, 결정입계의 부식 손상에 의해 전체적으로 손상되는 경향과 부분적으로 공식 손상이 관찰되었다. Inconel 600은 결정의 크기가 크고 결정 입자가 떨어져 나간 형상이 일부 관찰 되었다. 결정입계는 결정학적 방위가 다른 결정립들이 만나는 경계 지역이다. 그리고 원자의 배열이 불규칙하고 입내보다 높은 에너지

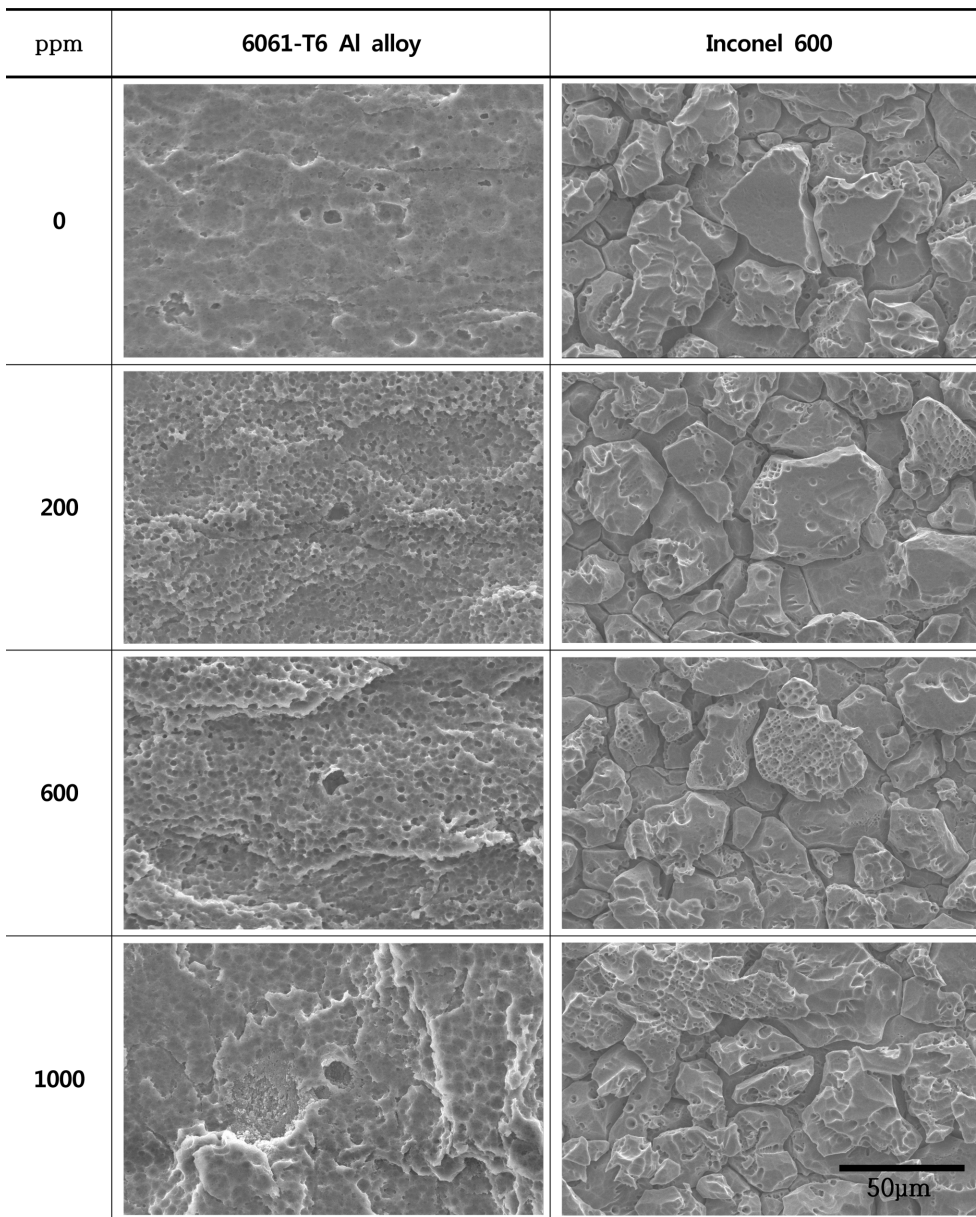


Fig. 11. Surface morphologies of damaged surface for 6061-T6 Al alloy and Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solutions

를 갖고 불순물을 많이 함유하고 있다. 그래서 결정입계는 용질 원소가 편석되거나, 금속 화합물이 석출되기 쉬운곳이다 [19]. 따라서 결정입계는 결정입내보다 부식에 취약한 경향을 나타냈다.

Fig. 12는 고분자 전해질 연료전지의 양극 운전환경에서 6061-T6 알루미늄 합금과 Inconel 600의 산화피막 형성 및 부식 거동에 대한 모식도이다. 강산성의 양극 운전환경에서 6061-T6 알루미늄 합금은  $Al_2(SO_4)_3$ 의 산화물과  $Al_2O_3$ 의 산화피막을 형성시킨다 [16,17]. 그러나  $Al_2(SO_4)_3$ 은 수용액에 쉽게 용해되며,  $Al_2O_3$ 의 경우 불

소의 영향으로 외부층은 준안정(metastable)상태이기 때문에 강산성의 수용액에 산화피막이 용해된다 [15]. 특히, 염화물 농도에 포함된 염소 이온에 의해 산화피막의 용해속도는 더욱 증가한다. 그래서 외부층의 산화피막이 용해되면 안정하였던 내부층의 산화피막이 준안정 상태로 되어 용해되어 모재의 부식손상이 발생한다. 결과적으로 모식도에서 보는 바와 같이 염화물 농도가 증가할수록 산화피막 두께( $H_{Pi(A)}$ )와 모재의 두께( $H_{B(M(A))}$ )는 모두 감소하는 경향을 나타내는 균일부식이 지배적이다. 반면에 Inconel 600은 외부층에  $NiO + Fe_3O_4$ 을, 내부층

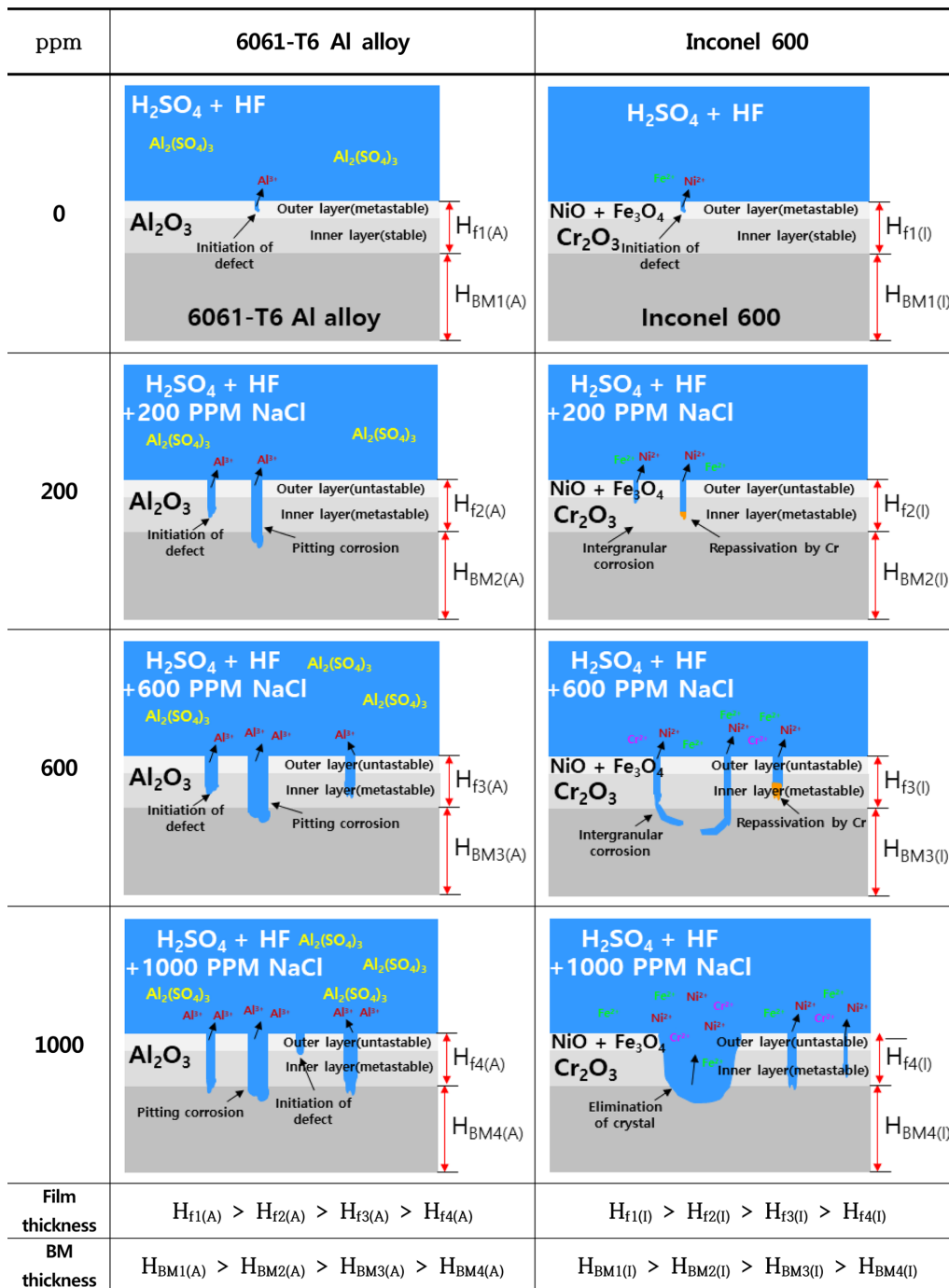


Fig. 12. Schematic diagram of passive film formation and corrosion behavior for 6061-T6 Al alloy and Inconel 600 after potentiodynamic polarization experiment with chloride concentrations in accelerated solutions

에  $Cr_2O_3$ 의 산화피막을 이중층으로 형성시킨다 [21,22]. 6061-T6 알루미늄 합금과 마찬가지로 불소와 염소 이온에 의해 산화피막의 안정성이 약해지고, 수용액에 용해된다 [23,24]. 그러나 6061-T6 알루미늄 합금의 산화피막보다 상대적으로 더 안정적이다. 그래서 Cr에 의해 재부동태가 발생하여 더 우수한 내식성을 나타낸다. 그러

나 더욱 안정적인 산화피막이 형성되었다 할지라도  $H_2SO_4$ 나 HF에 의해 다시 파괴되어 더 열악한 입계에서 입계부식이 발생하고, 시간이 경과하면 결정 자체가 탈락하는 현상을 나타낸다. 또한, 염화물 농도가 증가할수록 산화피막 두께( $H_{f(I)}$ )와 모재의 두께( $H_{BM(I)}$ )는 모두 감소하는 경향을 나타내지만, 결정입계의 부식에 의한

손상 깊이가 더 크게 나타나서 국부부식이 지배적인 경향을 나타낸다.

#### 4. 결론

본 연구는 고분자 전해질 연료전지 금속 분리판용 금속으로 고려되는 6061-T6 알루미늄 합금과 Inconel 600 중 적합한 소재 선정을 위하여 염화물 농도를 변수로 전기화학적 시험을 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

동전위 분극 시험 결과 6061-T6 알루미늄 합금은 활성태 특성만을 나타냈으며, Inconel 600은 활성태-부동태 특성을 모두 나타냈다. 염화물 농도가 증가할수록 두 시험편의 부식전위는 큰 변화가 없었으며, 부식전류밀도는 증가하였다. 특히, 모든 시험 조건에서 6061-T6 알루미늄 합금은 현저히 높은 부식전류밀도를 나타냈다.

고분자 전해질 연료전지 정상 및 열화 시 작동전압에 해당하는 전류밀도를 측정하였으며, 활성태 특성만을 나타내는 6061-T6 알루미늄 합금이 현저히 높은 전류밀도를 나타냈다. 반면에, Inconel 600은 부동태 특성을 나타내는 구간이므로 낮은 전류밀도를 나타냈다. 그러나 염화물 농도 600 ppm 이상의 조건에서 열화 시 작동전압은 공식전위보다 높기 때문에 급격한 전류밀도 증가를 나타냈다.

염화물 농도가 증가할수록 공식 손상 비율 및 무게감소량이 상승하였다. 특히, 6061-T6 알루미늄 합금의 증가폭이 더 크게 나타났다. 그리고 공식지수를 산출한 결과 두 시험편 모두 염화물 농도가 증가할수록 공식지수 값은 감소하는 경향을 나타냈다. 이를 통해 염화물 농도 증가에 따라 국부부식보다 균일부식이 더 지배적으로 발생함을 알 수 있다.

두 시험편 모두 염화물 농도가 증가할수록 표면 거칠기, 공식 손상 폭 및 깊이가 증가하였다. 특히, 6061-T6의 경우 균일부식 내 공식 손상이 나타났으며, Inconel 600은 입계부식에 의한 손상이 지배적이었다. 이는 합금의 화학적 조성 및 결정학적 구조의 차이로 사료되며, Inconel 600이 모든 면에서 우수한 내식성을 나타냈다.

#### References

1. S. H. Lee, J. S. Kim, N. H. Kang, H. H. Jo, and D. H. Nam, Surface Characteristic of Graphene Coated Stainless Steel for PEMFC Bipolar Plate, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, **44**, 226 (2011). Doi: <http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.5.226>
2. A. Hermann, T. Chaudhuri and P. Spagnol, Bipolar plates

- for PEM fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, 1297 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.016>
3. K. S. Weil, J. Y. Kim, G. Xia, J. Coleman, and Z. G. Yang, Boronization of nickel and nickel clad materials for potential use in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Surface & Coatings Technology*, **201**, 4436 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.039>
4. J. Scholta, B. Rohland, V. Trapp, and U. Focken, Investigations on novel low-cost graphite composite bipolar plates, *Journal of Power Sources*, **84**, 231 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00322-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00322-5)
5. D. R. Hodgson, B. May, P. L. Adcock, and D. P. Davies, New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **96**, 233 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00568-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00568-7)
6. K. M. Kim, S. U. Koh, and K. Y. Kim, Effect of Tantalum and Lanthanum Addition on Electrochemical Property of Austenitic Stainless Steel in a Simulated PEMFC Environment, *Corrosion Science and Technology*, **7**, 338 (2008). Doi: <https://scienceon.kisti.re.kr/srch/selectPORSrchArticle.do?cn=JAKO200821161843187>
7. H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan, Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review, *Journal of Power Sources*, **163**, 755 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.088>
8. K. H. Hou, C. H. Lin, M. D. Ger, S. W. Shiah, and H. M. Chou, Analysis of the Corrosion Behavior of Al Alloy Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Under Operating Thermal Conditions, *International Journal of Green Energy*, **9**, 71 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1080/15435075.2011.621474>
9. S. Rivas, E. Cuara, F. Manriquez, I. R. Terol, and G. Orozco, Corrosion Performance of Stainless Steel and Inconel in Simulated Fuel-Cell Media, *Journal of The Electrochemical Society*, **38**, 13 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2806946>
10. R. F. Silva, D. Franchi, A. Leone, L. Pilloni, A. Masci, and A. Pozio, Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **51**, 3592 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.015>
11. S. Aryani, and R. Taherian, Int. Multidisciplinary research e-journal, **3**, 232 (2016).
12. P. J. Dillon, R. A. Reid, and R. Girard, Changes in the Chemistry of Lakes Near Subury, Ontario Following

- Reductions of SO<sub>2</sub> Emissions, *Water Air Soil Poll*, **31**, 59 (1986). Doi: [https://doi.org/10.1007/978-94-009-3385-9\\_111](https://doi.org/10.1007/978-94-009-3385-9_111)
13. L. V. Biert, M. Godjevac, K. Visser, and P. V. Aravind, A review of fuel cell systems for maritime applications, *Journal of Power Sources*, **327**, 345 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.007>
  14. J. R. Davis, Corrosion of aluminum and aluminum alloys, pp. 25 - 26, ASM International (1999).
  15. A. L. Paulina, O. X. Octavio, G. L. Diego, V. L. Natalya, A. D. A. Marco, V. L. Irina, and A. E. Elsa, The Inhibition of Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid by Poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium Hexafluorophosphate), *Materials*, **7**, 5711 (2014). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma7085711>
  16. S. R. Kumar, S. D. Krishnaa, M. D. Krishan, N. T. Gokulkumar, and A. R. Alilesh, Investigation on corrosion behaviour of aluminium 6061-T6 alloy in acidic, alkaline and salt medium, *Materials Today : Proceedings*, **45**, 1878 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.079>
  17. M. Curioni and F. Scenini, The Mechanism of Hydrogen Evolution During Anodic Polarization of Aluminium, *Electrochimica Acta*, **180**, 712 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.076>
  18. K. S. Athanasios and G. L. Angeliki, Electrochemical Behavior of Al-Al9Co2 Alloys in Sulfuric Acid, *Corrosion and Materials Degradation*, **1**, 249 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/cmd1020012>
  19. H. S. Kwon, H. S. Kim, C. J. Park, and H. J. Jang, Comprehension of stainless steels, p. 168, 191, *Steel & Metal News* (2007).
  20. D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, pp. 267 - 281, Pearson (1992).
  21. H. Nagano and H. Kajimura, Clarification of stress corrosion cracking mechanism on nickel base alloys in steam generators for their long lifetime assurance, United States: *NACE International*, **6** (1995). Doi: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:27043608](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:27043608)
  22. T. Xu, S. Wang, X. Tang, Y. Li, J. Yang, J. Li, and Y. Zhang, Corrosion Mechanism of Inconel 600 in Oxidizing Supercritical Aqueous Systems Containing Multiple Salts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, 23046 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04527>
  23. B. M. Dougall, Effect of Chloride Ion on the Localized Breakdown of Nickel Oxide Films, *Journal of The Electrochemical Society*, **126**, 919 (1979). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2129194>
  24. C. R. Clayton and Y. C. Lu, A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition, *Journal of The Electrochemical Society*, **133**, 2465 (1986). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2108451>
  25. L. R. Hilbert, D. B. Ravn, J. Kold, and L. Gram, Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **52**, 175 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00104-5](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00104-5)
  26. G. T. Burstein, and S. P. Vines, Repetitive Nucleation of Corrosion Pits on Stainless Steel and the Effects of Surface Roughness, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**, 504 (2001). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.1416503>
  27. ASTM, G46-94, Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, p. 5, ASTM International, West Conshohocken, PA (2005).
  28. A. U. Malic, P. C. M. Kutty, N. A. Siddiqi, N. Andijani, and S. Ahmed, The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions, *Corrosion Science*, **33**, 1809 (1992). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(92\)90011-Q](https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90011-Q)