

고분자 전해질 연료전지 양극 작동 환경에서 실험 시간 및 작동 전압 변수에 따른 316L 스테인리스강의 전기화학적 특성과 손상 거동

신동호¹ · 김성종^{2,*}

¹목포해양대학교 대학원, 전라남도 목포시 해양대학로 91
²목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학로 91
(2021년 12월 9일 접수, 2021년 12월 13일 수정, 2021년 12월 13일 채택)

Electrochemical Characteristics and Damage Behavior in Cathode Operating Conditions of 316L Stainless Steel with Test Time and Applied Potential in Metallic Bipolar Plates for PEMFC

Dong-Ho Shin¹ and Seong-Jong Kim^{2,*}

¹Graduate School, Mokpo National Maritime University, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

²Division of Marine Engineering, Mokpo National Maritime University, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

(Received December 09, 2021; Revised December 13, 2021; Accepted December 13, 2021)

In this investigation, electrochemical characteristics and damage behavior of 316L stainless steel polymer electrolyte membrane fuel cell(PEMFC) were analyzed by potentiodynamic and potentiostatic tests in cathode operating condition of PEMFC. As the result of potentiodynamic polarization test, range of passive region was larger than range of active region. In the result of potentiostatic test, damage depth and width, pit volume, and surface roughness were increased 1.57, 1.27, 2.48, and 1.34 times, respectively, at 1.2 V compared to 0.6 V at 24 hours. Also, as a result of linear regression analysis of damage depth and width graph, trend lines of damage depth and width according to applied potentials were 16.6 and 14.3 times larger, respectively. This demonstrated that applied potential had a greater effect on pitting damage depth of 316L stainless steel. The damage tendency values were 0.329 at 6 hours and 0.633 at 24 hours with applied potentials, representing rapid growth in depth direction according to the test times and applied potentials. Scanning electron microscopy images revealed that surface of specimen exhibited clear pitting damage with test times and applied potentials, which was thought to be because a stable oxide film was formed by Cr and Mo.

Keywords: PEMFC, Metallic bipolar plate, 316L Stainless steel, Electrochemical characteristics, Corrosion behavior

1. 서론

최근 연료전지는 기존의 화석연료를 대체할 친환경 에너지원으로 주목받고 있다 [1]. 특히, 수소 연료전지는 수소와 산소를 화학적으로 반응시켜 전기 에너지를 생산하는 장치이다. 이러한 수소 연료전지는 환경적, 효율적 측면에서 매우 높은 관심을 받고 있다. 다양한 수소 연료전지 중 고분자 전해질 연료전지는 상대적으로

저온에서 작동하며, 고효율 및 고출력을 내는 연료전지로 알려져 있다 [2,3]. 그래서 많은 연구자들은 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위한 다양한 연구를 수행하고 있다. 연료전지 상용화를 위해서는 비용과 효율에 대한 문제 해결이 필요하다. 특히, 연료전지의 중요 구성품 중 하나인 분리판은 무게와 비용에서 큰 비중을 차지하고 있다 [4,5]. 초기의 분리판은 다양한 조건을 고려하여 흑연(Graphite) 또는 탄소복합체로 제작되었으나, 높은 가공 비용 및 기계적 특성 측면에서 문제가 있다 [6]. 그래서 최근 금속 소재를 이용한 분리판에 대한 관심이 증가하고 있다 [7]. 분리판 소재로 고려되고 있는

*Corresponding author: ks@mmu.ac.kr

신동호: 석사과정, 김성종: 교수

타이타늄, 인코넬 등과 같은 금속 소재 중 316L 스테인리스강은 저가이며, 기계적·화학적 특성이 우수하여 주목받고 있다 [8]. 그러나 고분자 전해질 연료전지의 운전환경은 H₂SO₄와 HF가 혼합된 강산성이므로 [9], 이러한 운전환경에서 316L 스테인리스강은 공식 손상을 유발하므로 내식성 평가는 필수적이다. 그동안 많은 연구자들이 연료전지 운전환경에서 다양한 스테인리스강에 대한 내식성을 연구해 왔다 [10-12].

Y. Yang *et al.*은 H₂SO₄의 농도를 변수로 하여 고분자 전해질 연료전지 환경에서 316L 스테인리스강의 부식 특성을 연구하였으며, H₂SO₄의 농도가 증가할수록 전류 밀도 및 부식 손상 모두 증가한다고 보고하였다 [13]. 또한, 추가적인 연구로 316L 스테인리스강에 대하여 pH, 불소 이온의 농도, 온도, 적용 전위를 변수로 정전위 시험을 실시하여 부식 특성을 연구하였으며, 다양한 변수 중 적용 전위가 부식 손상에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 보고하였다 [14]. 그리고 Kim *et al.*이 수행한 연구에 따르면 고분자 전해질 연료전지의 작동 중 산소 또는 수소가 부족할 경우 양극의 작동 전압이 약 1.4 V 까지 상승한다고 보고하였다 [15]. Y. Wang *et al.*은 고분자 전해질 연료전지 운전환경에서 산소와 수소가 금속 분리판용 316L 스테인리스강의 부식 손상에 미치는 영향에 관하여 전기화학적 시험을 통해 연구하였으며, 산소가 주입되는 환경에서 316L 스테인리스강의 내식성이 더 우수하다는 결과를 나타냈다 [16].

그러나 고분자 전해질 연료전지는 작동 시간이 항상 일정하지 않으며, 외부 환경에 따라 운전 조건이 변한다. 따라서 연료전지 금속 분리판 소재인 316L 스테인리스강의 부식 손상에 미치는 작동 시간 및 전압 변화의 영향에 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지 양극 작동 환경에서 316L 스테인리스강의 전기화학적 특성과 손상 거동을 연구하였다. 수용액은 미국 에너지부(United state department of energy, US DOE)에서 규정한 것을 사용하였으며, 시험 시간 및 작동 전압을 변수로 하여 정전위부식시험을 수행하였다.

2. 시험편 및 실험방법

본 연구에 사용된 316L 스테인리스강의 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다. 각 시험편은 1 cm × 1 cm의 크기로 절단 후 가공된 시험편에 구리선을 연결하였으

며, 에폭시 레진을 사용하여 마운팅하였다. 마운팅된 시험편은 연마지를 이용하여 # 600번까지 표면 연마하였으며, 아세톤과 증류수로 세척 후 진공 건조기에서 1일 동안 건조하였다.

316L 스테인리스강의 전기화학적 시험으로는 동전위분극시험 및 정전위부식시험을 수행하였다. 시험용 장비는 정전위차계(FR/VCP, Biologic)을 이용하였으며, 3전극 부식 셀을 구성하였다. 3전극 부식 셀의 작동 전극은 1 cm²만 수용액에 노출시켰으며, 기준 전극은 Ag/AgCl (sat. by KCl) 전극을, 대극은 2 cm × 2 cm 크기의 백금망을 사용하였다. DOE에서 선정한 시험 조건에 따라 0.1 ppm HF에 H₂SO₄를 이용하여 pH 3으로 맞춘 수용액을 제조하여 사용하였다. 또한, 금속 분리판의 양극 작동 환경을 구현하기 위하여 실험 전 산소(O₂)를 30분 동안 충분히 포화시켰으며, 실험 중에도 산소를 충분히 공급(Bubbling)하였다. 그리고 수용액의 온도는 80 °C를 유지시켰다. 동전위분극시험은 30분 동안 침지 후 개로전위 기준 -0.25 V에서 1.6 V까지 1.0 mV/s의 주사속도로 수행하였다. 또한 동전위분극곡선의 개로전위 기준 ±0.25 V 범위에서 Tafel 외삽법을 이용하여 부식전위와 부식전류밀도를 산출하였다. 정전위부식시험은 시험시간 6, 12, 24시간 및 적용 전위 0.6, 0.9, 1.2 V를 변수로 하였으며, 30분의 안정화 시간을 가진 후 시간-전류밀도 곡선을 구했다. 시간-전류밀도 곡선을 통해 시험 시간 및 적용 전위 변수에 따른 전기화학적 반응량을 비교하기 위하여 Origin pro 9를 이용하여 각 변수마다 총 전하량(시간-전류밀도 아래의 면적)을 산출하였다. 또한 시험 시간 및 적용 전위 변수에 따른 전기화학적 거동을 분석하기 위하여 정전위부식시험 시 획득한 전류밀도값의 합을 단위시간(6, 12, 24시간)으로 나누어 평균값을 산출하였다. 실험 종료 후 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)과 3D 공초점 레이저 현미경으로 손상된 표면을 관찰 및 분석하였다.

3. 실험결과 및 분석

고분자 전해질 연료전지 금속 분리판 소재로 고려되는 316L 스테인리스강에 대하여 0.1 ppm HF에 H₂SO₄를 이용하여 pH 3으로 맞춘 수용액에서 시험 시간 및 적용 전위 변수에 따른 전기화학적 시험을 수행하였다.

Fig. 1 및 Table 2는 실험 수용액에서 316L 스테인리스강에 대한 동전위분극시험 결과이다. 개로전위에서

Table 1. Chemical composition of 316L stainless steel

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	P	C	N	Al	S	Fe
316L	16.7	10.19	2.03	1.05	0.603	0.282	0.034	0.023	0.012	0.003	0.003	Bal.

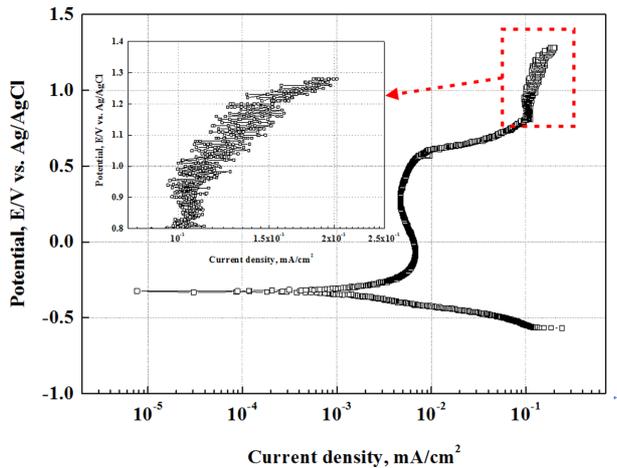


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of 316L stainless steel in DOE standard solution

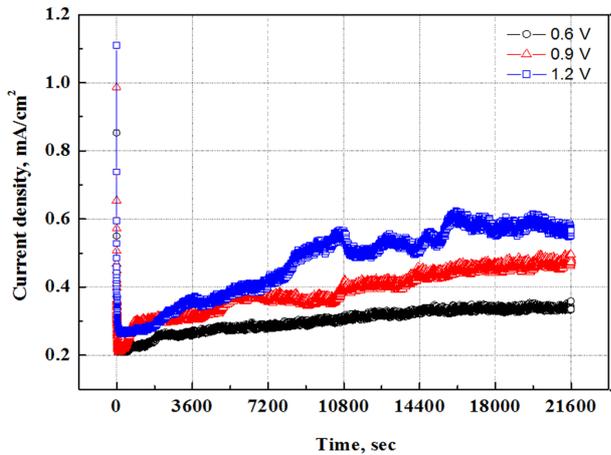
Table 2. Result of potentiodynamic polarization test

Data	Value
Corrosion potential	-0.325 V
Corrosion current density	1.254×10^{-3} mA/cm ²
Primary passivation potential	-0.085 V
Min. current density in range of passivity	4.681×10^{-3} mA/cm ²
Pitting potential	0.606 V
Current density at pitting potential	9.726×10^{-3} mA/cm ²
Current density at 0.6 V (Ag/AgCl)	9.083×10^{-3} mA/cm ²
Current density at 0.9 V (Ag/AgCl)	9.929×10^{-2} mA/cm ²
Current density at 1.2 V (Ag/AgCl)	1.402×10^{-1} mA/cm ²
MPY for corrosion current density	0.509 MPY

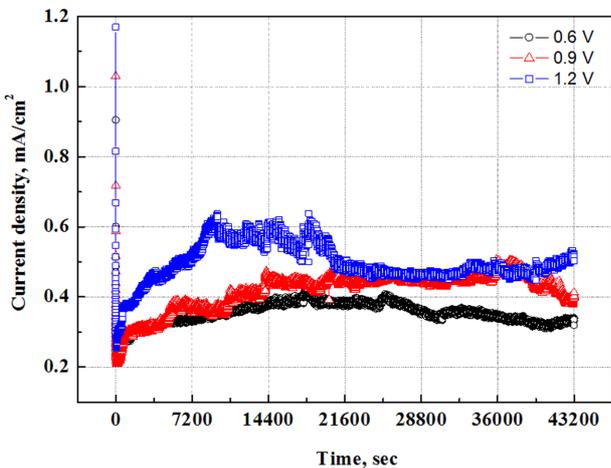
Flade 전위까지 전위가 상승함에 따라 전류밀도가 급격히 증가하는 활성태 영역을 나타냈다. 전위를 더욱 상승시키면 전류밀도의 정체 및 감소하는 부동태 영역이 나타났다. 특히, 활성태 범위와 비교하여 부동태 영역의 범위가 크게 나타났다. B. S. Covino *et al.*에 따르면 스테인리스강의 산화피막 형성에 있어 용존산소농도는 매우 중요한 요인이라고 보고하였다 [17]. 본 연구에서는 동전위분극시험 중 산소를 지속적으로 주입하여 용존산소농도를 유지하였기 때문에 안정적인 산화피막이 형성된 것으로 사료된다. 일반적으로 스테인리스강은 대기 중 부식에 강한 저항성을 나타내는 금속으로 알려져 있다. 그 이유는 표면에 내식성이 높은 Fe_2O_3 , FeO , Cr_2O_3 , $Cr(OH)_3$, NiO 등의 결정질 산화물로 구성된 산화피막이 형성되기 때문이다 [18,19]. 이러한 결정질 산화물은 스테인리스강 표면에 2중층의 구조로 외부층은 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 와 같은 철산화물이, 내부층은 Cr_2O_3 와 같은 크롬

산화물이 지배적으로 부동태 피막을 구성한다는 연구가 있다 [20,21]. 그러나 H_2S 와 pH에 따라 산화피막의 구조는 3중층의 구조로 외부층은 수산화철, 수산화크롬, 수산화 니켈과 같은 수산화물로, 중간층과 내부층은 철과 크롬의 산화물과 황화물로 구성되어 있다는 연구 결과도 존재한다 [22]. 많은 결정질 산화물 중 크롬 산화물은 스테인리스강의 합금 원소인 크롬과 부식환경에서의 산소가 결합하여 자발적으로 형성되며, 내식성을 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다 [23,24]. 본 연구에 사용된 고분자 전해질 연료전지 운전환경 모사 수용액에 산소를 지속적으로 공급하여 충분히 포화시켰다. 그래서 스테인리스강 표면에서는 다양한 결정질 산화물로 구성된 산화피막이 형성되어 부동태 특성이 나타난 것으로 여겨진다. 이후 전위가 상승할수록 전류밀도가 급격히 증가하는 과부동태 영역이 나타났다. 스테인리스강에서 과부동태 영역은 크게 2가지의 원인으로 나타난다 [25]. 첫 번째, 금속 산화피막의 전자 전도도가 양호할 경우 수용액에서 물이 분해되어 산소가 방출되는 전위 이상일 때 금속 산화피막 표면에서 산소가 방출되어 전류밀도가 급격히 증가하는 것이다. 두 번째, 금속의 산화피막을 파괴시켜 공식 손상을 유발하는 음이온이 존재할 경우 산소 방출 전위 이하에서 전류밀도가 급격히 증가하는 경우이다. 대표적으로 공식 손상을 유발하는 음이온은 염소, 불소이온과 같은 할로젠 이온이 있으며, 이러한 음이온들은 금속의 표면에 침투하여 산화피막을 파괴시키며 [12], 파괴된 영역에 공식 손상이 개시된다 [26]. 또한, 산화피막에 작은 결함이 존재할 경우 공식 손상이 개시된다는 연구 결과도 존재한다 [27]. 공식손상 개시영역에서는 할로젠 이온이 산화피막과 상호작용하여 pH가 감소된다. 그 결과 공식손상은 자기증식기구(self-propagating mechanism) 및 자동촉매기구(autocatalytic mechanism)에 의해 가속화되어 성장한다 [28]. 본 연구에 사용된 수용액의 경우 산소 방출 전위보다 낮은 전위에서 과부동태 영역이 나타났으며, 이는 금속 표면에서의 산화피막 파괴 및 공식 손상에 의한 영향으로 사료된다. Tafel 외삽법으로 구한 부식전위는 -0.325 V, 부식전류밀도는 1.254×10^{-3} mA/cm²를 나타냈으며, 부동태 영역에서의 최소전류밀도는 4.703×10^{-3} mA/cm²를 나타냈다. 공식 전위는 0.606 V로 고분자 전해질 연료전지의 양극 작동 전압인 0.6 V와 유사하게 나타났다. 또한 정상 작동 전압인 0.6 V에서의 전류밀도와 비교하여 비정상 작동 전압인 0.9, 1.2 V에서의 전류밀도는 10배 이상 높게 나타났다.

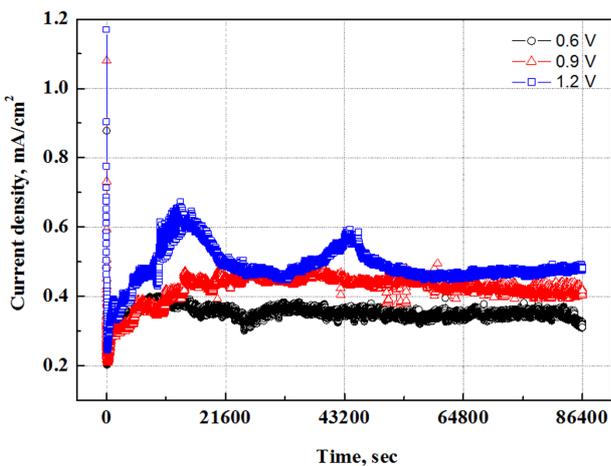
Fig. 2는 고분자 전해질 연료전지 양극 작동 조건을 모사한 수용액에서 시험 시간 및 적용 전위를 변수로 정전위부식시험 결과를 나타낸 것이다. 6시간의 경우 모



(a) 6h



(b) 12h



(c) 24h

Fig. 2. Current density-time curves after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

은 적용 전위에서 시험 시간 증가에 따라 전류밀도가 증가하는 현상이 관찰되었다. 특히, 적용 전위가 높을수록 전류밀도의 증가폭도 크게 나타났다. 이는 시험 시간 증가에 따라, 적용 전위 0.9, 1.2 V는 공식전위보다 높은 전위이므로 0.6 V와 비교하여 상대적으로 안정된 산화피막을 형성하지 못하여 전류밀도가 지속적으로 증가했기 때문으로 사료된다. 12시간에서는 시험도중 전류밀도의 증가와 감소가 반복되는 구간이 나타났다. 이는 316L 스테인리스강의 동전위분극곡선에서 변동구간이 관찰되었듯이, 표면에서 피막의 생성과 파괴가 반복한다는 것을 의미한다. 스테인리스강은 표면에 산화피막을 형성시켜 우수한 내식성을 가지나, 산화피막 자체의 점결함 등으로 인하여 국부적인 손상을 일으킨다 [27]. 이러한 점결함 이론을 기반으로하여 D. D. Macdonald *et al.*은 부동태 피막의 정상상태에 대하여 연구하였으며, 부동태 피막은 생성과 용해의 반복에 따라 피막의 두께 및 상태가 결정된다고 보고하였다 [29]. 24시간 시험한 경우 시간-전류밀도 곡선에서 적용 전위가 높을수록 전류밀도가 안정되는 시기가 지연되는 것으로 나타났다. 전류밀도가 안정되는 것은 산화피막의 생성 및 용해 반응이 균형을 이룬 것이다 [14]. 이를 통해 전류밀도가 안정되는 시간은 적용전위가 높을수록 긴 시간이 소요되었음을 알 수 있다. 이와 같이 전류밀도가 안정되는 시간이 증가하는 것은 적용 전위 0.9, 1.2 V가 과부동태 영역이기 때문으로 사료된다. 이를 통해 본 연구에 이용된 조건에서 0.6 V는 상대적으로 안정한 전위이며, 0.9, 1.2 V는 불안정한 전위로 판단할 수 있다.

Fig. 3은 정전위부식시험 후 전류밀도를 적산한 총 전하량값($Q=it$, C/cm²) 및 선형회귀분석을 통한 추세선 (a)와, 전류밀도의 합을 단위시간으로 나눈 평균값 (b)를 나타낸 것이다. (a)의 적용 전위-전하량 그래프에서 보는 바와 같이 시험 시간 및 적용 전위가 상승할수록 전하량도 함께 증가하는 경향을 나타냈다. 또한, 각 조건에 대한 그래프를 선형회귀분석한 결과, 시험 시간이 증가할수록 추세선의 기울기값이 더 크게 나타났다. 이를 통해 시험 시간과 적용 전위가 증가할수록 전하량의 증가폭이 더 크게 증가함을 알 수 있다. (b)의 적용 전위-전류밀도 평균값도 (a)와 유사하게 시험 시간 및 적용 전위가 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈다. (a)의 적용 전위-전하량 그래프와 (b)의 적용 전위-전류밀도의 평균값 그래프를 통하여 시험 시간 또는 적용 전위가 증가할수록 전기화학적 반응이 증가하여 부식이 많이 발생함을 의미한다.

Fig. 4는 316L 스테인리스강의 정전위부식시험 후 3D 현미경으로 손상된 표면의 단면 및 Profile 분석 결과이다. 단면 및 Profile 분석은 각 변수별 손상된 시험편 표

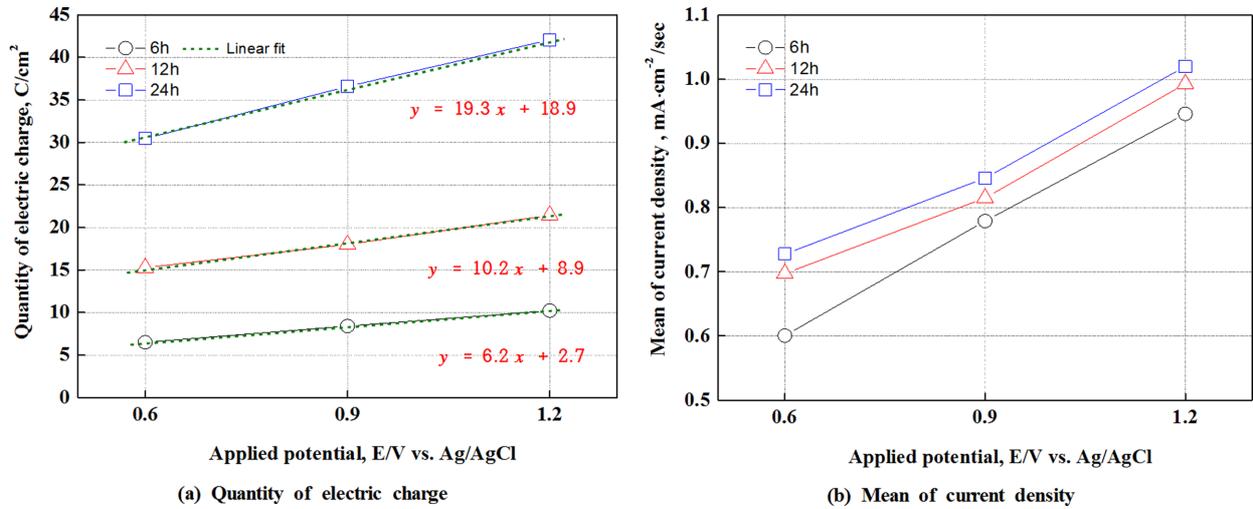


Fig. 3. Quantity of electric charge and mean of current density after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

면의 공식 손상이 발생한 10 포인트를 촬영 및 분석하였으며, 손상 깊이가 가장 큰 것을 나타낸 것이다. 모든 시험 조건에서 균일부식보다 공식 손상이 주로 관찰되었다. 시험 시간 및 적용 전위가 증가할수록 공식 손상은 더욱 크게 관찰되었으며, 손상 깊이 및 너비도 함께 증가하였다. 특히, 12시간 조건까지 적용 전위가 증가하더라도 공식 손상의 형태에 큰 변화는 나타나지 않았다. 그러나 24시간 조건의 경우 적용 전위가 증가할수록 공식 손상이 깊이 및 너비 방향으로 동시에 성장하면서 결정입자가 탈리된 형태를 나타냈다. 이를 통해 시험 초

기에는 상대적으로 작은 크기의 공식 손상이 형성되며, 시험 시간 및 적용 전위의 증가에 따라 손상이 성장하면서 결정입자 탈리 형태로 손상이 되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 스테인리스강은 대기 중에서 표면에 산화 피막을 형성시킨다. 이러한 산화피막은 상대적으로 산성 환경에서 형성된 산화피막보다 내식성이 우수하지 못하다 [30]. 그래서 정전위부식시험 시작과 동시에 산화피막 파괴에 의한 공식 손상이 발생할 수 있다. 공식 손상이 발생한 부위는 재부동태되어 공식 손상이 더 이상 성장하지 않는다. 그러나 금속 표면에 결함 또는 침

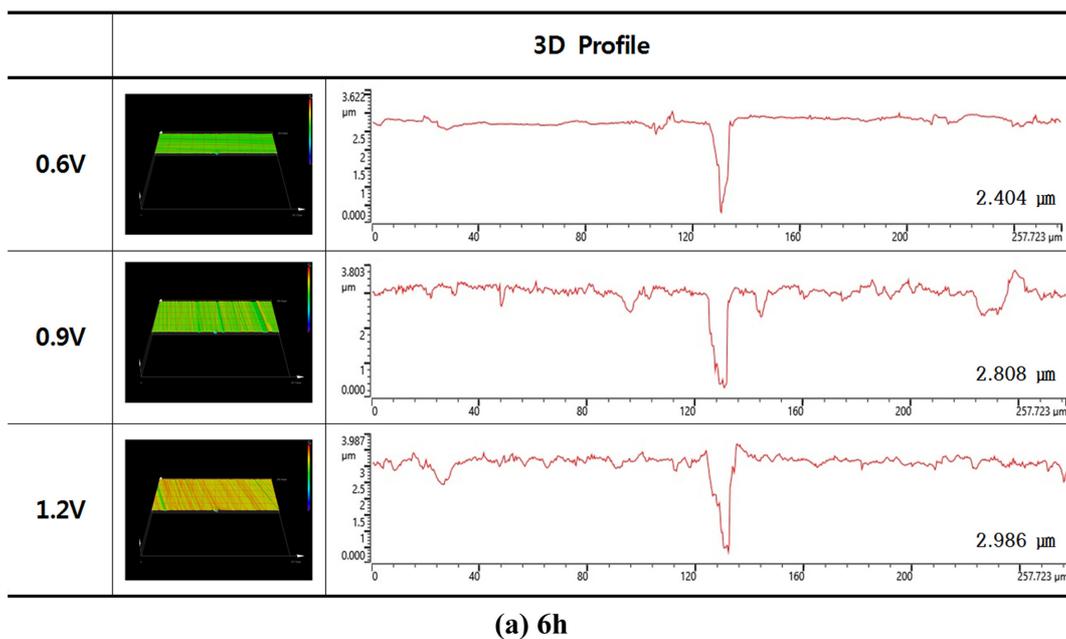


Fig. 4. 3D analysis of damaged surface after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

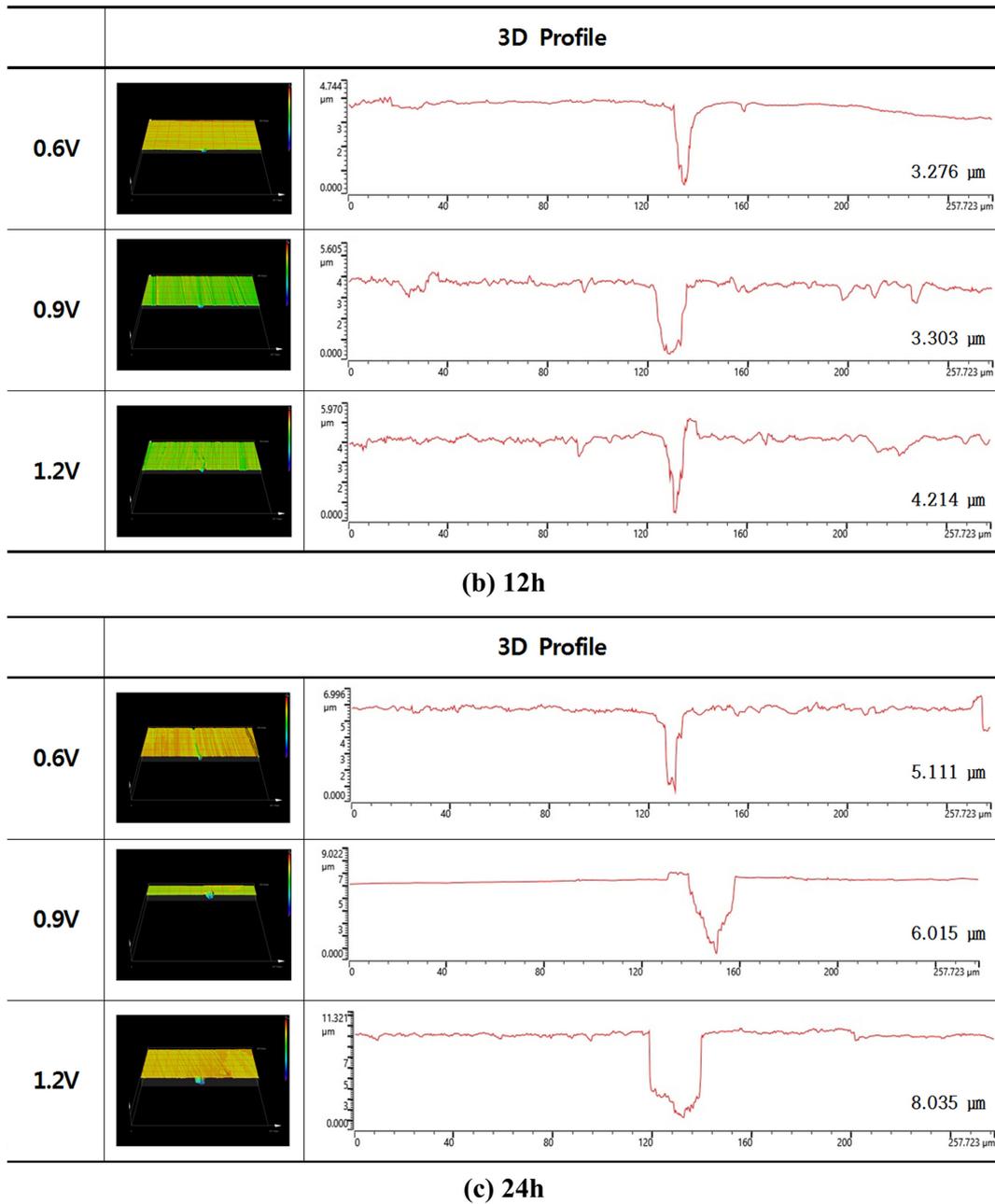


Fig. 4. Continued

전물이 존재할 경우 그 부위는 공식 손상이 지속적으로 성장할 수 있다 [31]. 본 연구에서 수행된 정전위부식시험의 경우 316L 스테인리스강 표면에 치밀한 산화피막이 형성되지 않았으며, 이로 인해 시험 시간 및 적용 전위가 증가할수록 공식 손상이 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 5는 시험 시간과 적용 전위에 따른 손상 깊이 및 너비에 대하여 선형회귀분석에 의한 추세선 및 분석 결과를 나타낸 결과이다. 이는 시험 시간과 적용 전위가 공식 손상 거동에 미치는 영향도를 규명하고자 하였으

며, 선형회귀분석의 경우 전위는 0.1 V, 시간은 1시간을 단위로 하였다. (a)의 적용 전위에 따른 손상 깊이와 너비 그래프에서 보는 바와 같이 시험 시간 및 적용 전위가 증가함에 따라 손상 깊이 및 너비는 증가하였다. 특히 손상 깊이 그래프에서 적용 전위 0.6 V와 1.2 V를 비교한 경우 6시간은 약 1.24배 증가하였으며, 24시간은 약 1.57배 증가하였다. 손상 깊이의 경향과는 달리 적용 전위가 증가할수록 손상 부위의 너비 증가 정도는 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 시험 시간이 증가할

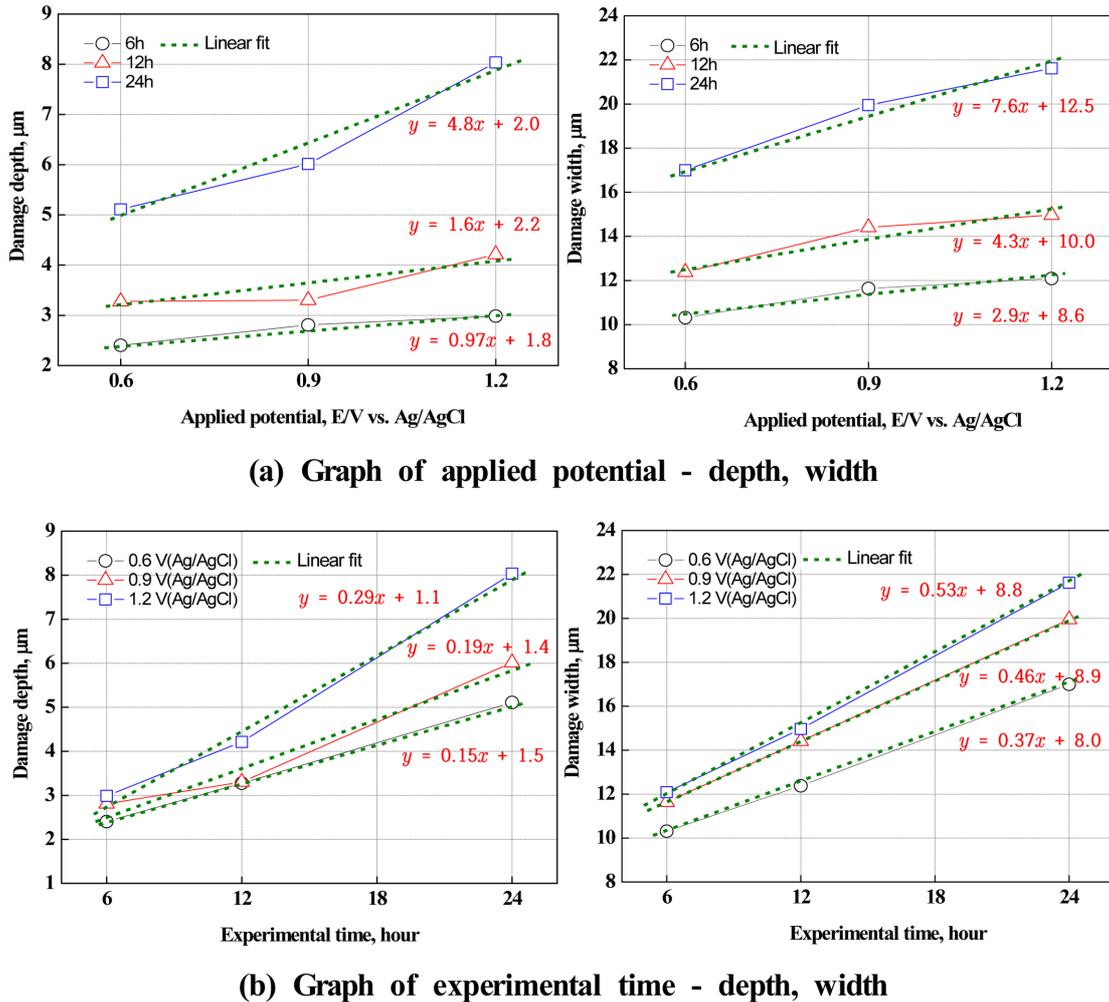


Fig. 5. Depth, width of pitting corrosion after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

수록 적용 전위에 따른 너비의 증가 정도는 1.17배에서 1.27배로 증가하였다. 이를 통해 고분자 전해질 연료전지의 양극 작동 조건에서 작동 시간 및 전압이 증가할수록 손상 깊이와 너비 모두 증가하지만, 손상 깊이의 증가속도가 더 빠르다는 것을 유추할 수 있다. 그리고 시험 시간은 손상 깊이 및 너비 성장에 비슷한 영향을 미치나, 적용 전위는 상대적으로 손상 깊이에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. (b)는 시험 시간에 따른 손상 깊이와 너비를 나타낸 그래프이다. (a)와 마찬가지로 시험 시간이 증가할수록 손상 깊이 및 너비 모두 증가하였다. 특히 6시간과 24시간을 비교할 경우 0.6 V는 약 2.13배 증가하였으며, 1.2 V는 약 2.69배 증가하였다. 마찬가지로 시험 시간에 따른 손상 너비는 각각 1.65, 1.79배 증가하는 결과를 나타냈다. 선형회귀분석결과 시험 시간-손상 깊이 및 너비 그래프와 비교하여 적용 전위-손상 깊이 및 너비 그래프의 추세선 기울기값이 각

각 최대 약 16.6, 14.3배 크게 나타났다. 이는 손상 깊이 및 너비에 대하여 시험 시간 1시간 보다 적용 전위 0.1 V의 영향이 더 크다는 것을 알 수 있다.

Table 3과 4는 고분자 전해질 연료전지의 양극 작동 조건에서 316L 스테인리스강의 부식 손상에 대한 시험 시간과 적용 전위의 관계를 파악하고 손상경향 및 정도를 수치화하기 위하여 산출한 값을 나타낸 표이며, 관계식은 아래와 같다.

$$\text{Damage tendency (손상경향)} = \frac{kD(\text{손상깊이 기울기})}{kW(\text{손상너비 기울기})} \quad (1)$$

$$k(\text{기울기}) = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$\text{Corrosion rate}_{pit}(\text{공식 손상 속도}) = \frac{MAX.pitting\ damage\ depth}{Time(\text{시험시간})} \quad (2)$$

Table 3. Damage tendency and corrosion rate calculation process for graph of applied potential - depth, width

Applied potential	Time	Slope of trend line for damage depth	Slope of trend line for damage width	Damage tendency	$\mu\text{m}/\text{V}$
0.6 V	6h	0.971	2.951	0.329	0.401
0.9 V					0.312
1.2 V					0.249
0.6 V	12h	1.563	4.311	0.363	0.546
0.9 V					0.367
1.2 V					0.326
0.6 V	24h	4.873	7.696	0.633	0.852
0.9 V					0.668
1.2 V					0.670

선형회귀분석을 통한 기울기는 적용 변수에 따른 손상 정도를 유추할 수 있다. 손상경향은 손상 깊이와 너비 추세선의 기울기를 상호 비교하여 지배적인 경향을 알 수 있는 지표가 된다. 즉, 손상경향값이 1보다 작으면 너비 방향의 손상이 지배적이며, 1보다 크면 깊이 방향의 손상이 지배적이라는 것을 의미한다.

Table 3은 적용 전위 변수에 대한 손상경향값 및 단위 전위(0.1 V)당 손상 정도이며, Table 4는 시험 시간 변수에 대한 손상경향값 및 단위 시간(1시간)당 손상 속도를 나타낸다.

Fig. 6은 Table 3과 4에서 산출한 값을 시험 시간 및 적용 전위에 따른 손상경향 그래프로 나타낸 결과이다. 이를 통해 시험 시간 및 적용 전위 변화에 따른 손상경향을 유추할 수 있다. 절대적인 지표는 될 수 없으나, 본 연구에서는 손상 깊이와 너비의 성장에 관한 상관 관계를 추론하고자 한다. 시험 시간 및 적용 전위가 작은 경우 손상경향값이 각각 약 0.329, 0.397 정도로 매우 낮은 값을 나타냈다. 그러나 시험 시간 및 적용 전위가 증가할수록 손상경향값이 지속적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 특히, 적용 전위보다 시험 시간이 증가할수록 손상경향값의 증가정도가 크게 나타났다. 이를 통해 초기의 공식손상은 시간 및 전위의 증가에 따라 상대적으로 좁고 깊은 형상으로 성장함을 알 수 있다.

Fig. 7은 최대 공식손상깊이를 적용 전위(a) 및 시험 시간(b)으로 나누어 산출한 결과이며, 시험 시간은 안정화 시간인 0.5시간을 합산하였다. (a)의 적용 전위-손상 정도 그래프의 경우 적용 전위가 증가할수록 손상정도는 감소하였으며, 시험 시간이 증가할수록 손상정도는 증가하였다. (b)의 적용 전위-손상속도 그래프에서 보는 바와 같이 모든 시험 시간에서 적용 전위가 증가할수록 손상속도는 증가하였으며, 시험 시간이 증가할수록 손

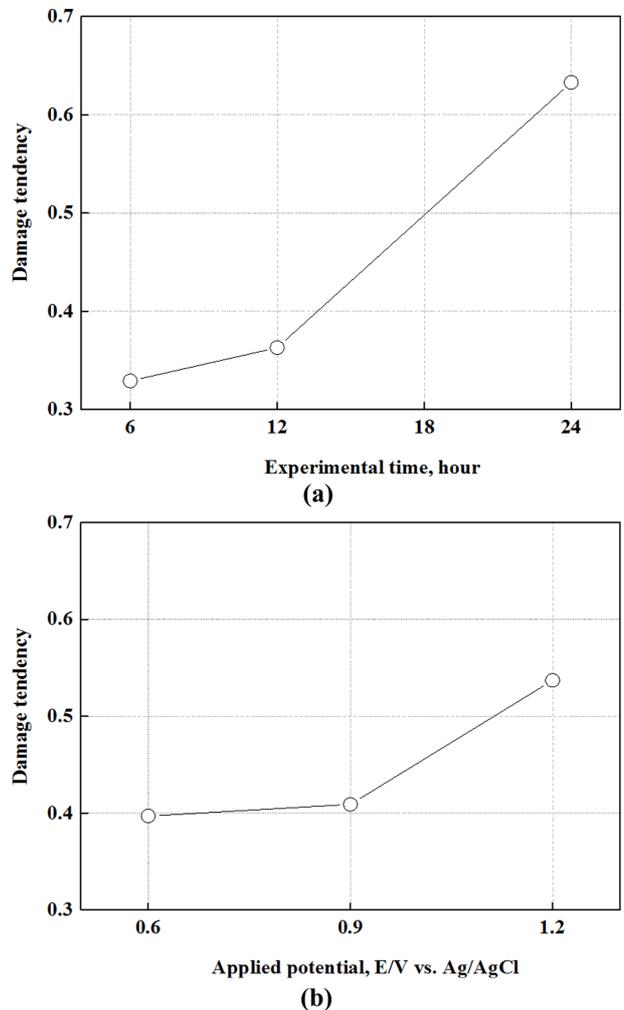


Fig. 6. Damage tendency after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

상속도는 감소하였다. 6시간의 경우 가장 빠른 손상속도를 나타냈으며, 적용 전위가 증가할수록 손상속도 증

Table 4. Damage tendency and corrosion rate calculation process for graph of experimental time - depth, width

Time	Applied potential	Slope of trend line for damage depth	Slope of trend line for damage width	Damage tendency	$\mu\text{m/h}$
6h	0.6 V	0.148	0.373	0.397	0.370
12h					0.262
24h					0.209
6h	0.9 V	0.189	0.462	0.409	0.432
12h					0.264
24h					0.246
6h	1.2 V	0.286	0.533	0.537	0.459
12h					0.313
24h					0.328

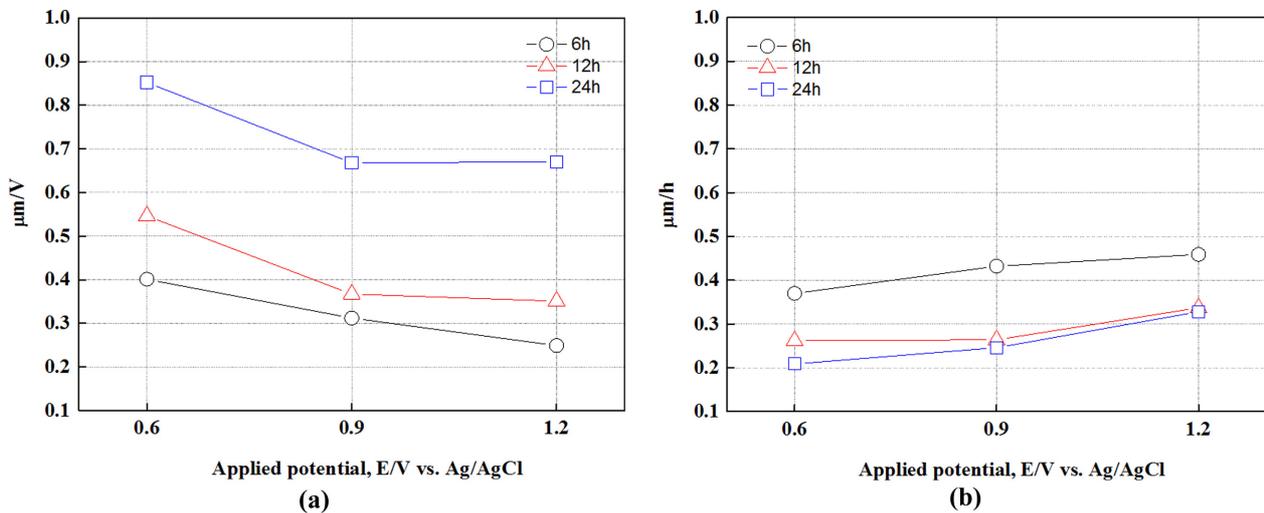
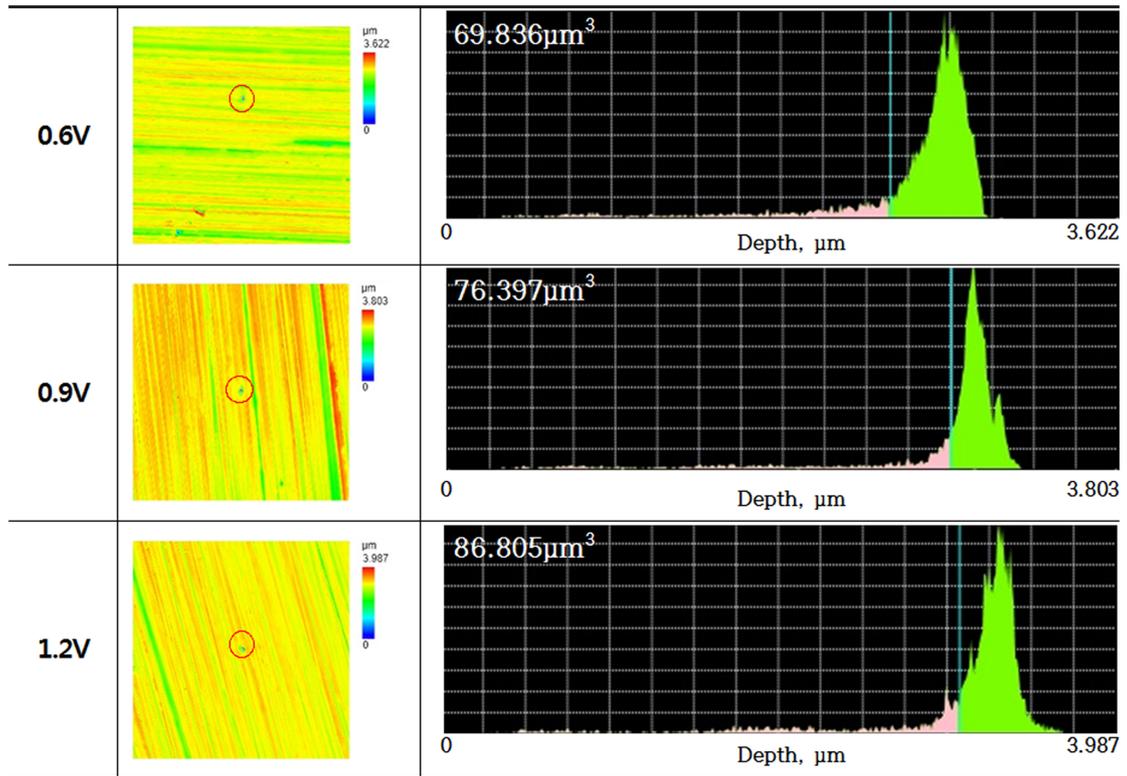


Fig. 7. Pitting corrosion depth per unit of potential and time after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

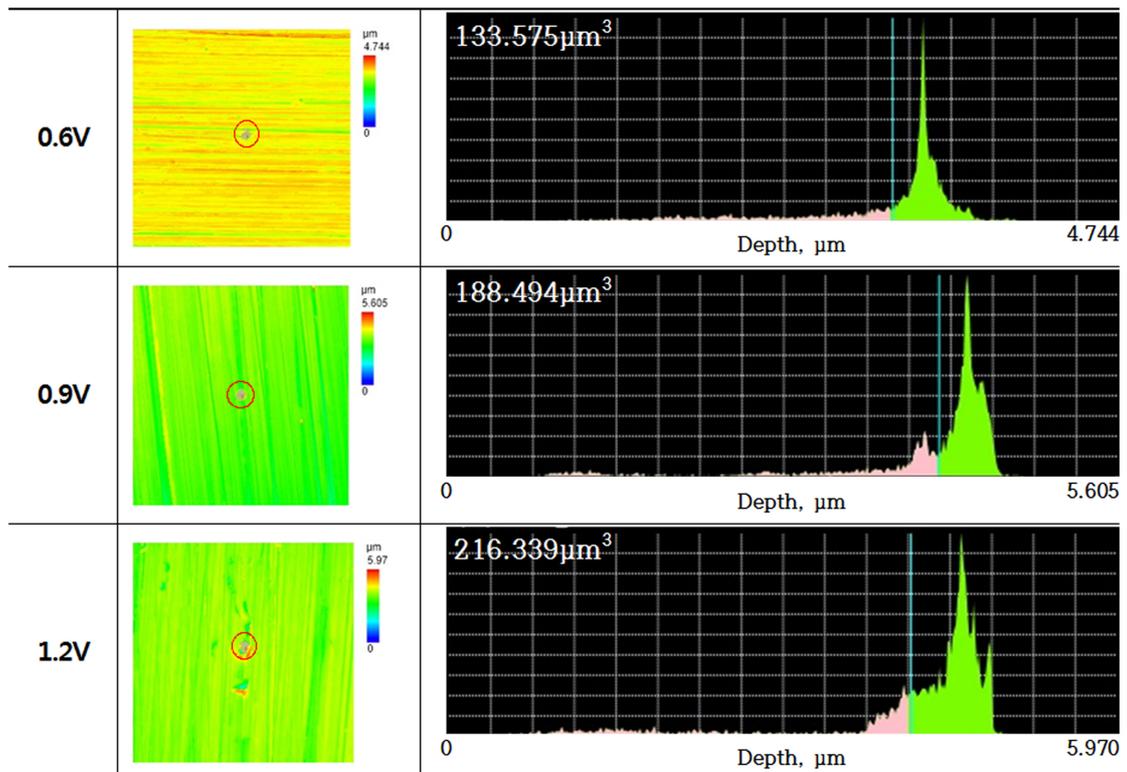
가정도는 감소하였다. 그러나 12, 24시간은 적용 전위가 증가할수록 손상속도 증가정도는 크게 나타났다. 두 그래프를 종합하면, 6시간의 0.9 V와 1.2 V에 해당하는 값을 제외하고 나머지 조건에서 (a)그래프의 손상정도가 더 높은 값을 나타냈다. 이를 통해 본 연구에서 수행한 시험 조건의 경우 적용 전위가 손상 정도에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 고분자 전해질 연료전지 양극 작동 조건에서 정전위부식시험 후 손상된 시험편을 3D 현미경을 이용하여 공식 손상 형상과 체적 측정 결과이다. 좌측 그림은 3D 현미경 촬영 후 손상된 시험편의 평면도이며, 색채는 높이를 의미한다. 그리고 공식 손상 체적 측정의 정확성을 향상시키기 위하여 촬영된 면적 중 붉은색 원으로 표시한 부분의 영역(면적 : $124.31 \mu\text{m}^2$)을 설정하였다. 우측 그림은 설정 영역에 대한 깊이 히스토그램

으로 Fig. 4에서 측정한 최대 공식 손상 깊이에 해당하는 깊이를 설정하여 최종적으로 공식 손상 체적을 측정하였다. 히스토그램에서 분홍색으로 표시된 영역이 최대 손상 깊이에 해당하는 크기이며, 공식 손상의 형상을 유추할 수 있다. 그리고 분홍색으로 표시된 영역의 면적이 클수록 공식 체적이 크다고 할 수 있다. 시험 시간 및 적용 전위가 증가할수록 히스토그램에서 분홍색으로 표시된 영역의 면적이 증가함을 나타냈다. 특히 6시간에서 적용 전위 0.6 V의 경우와 24시간에서 적용 전위 0.6 V를 비교하면 히스토그램의 형상이 비슷한 경향을 나타냈다. 그러나 24시간에서 적용 전위 0.9, 1.2 V의 경우 히스토그램의 형상이 다르게 나타났다. 깊이값의 낮은 영역이 상대적으로 넓게 나타났는데, 이는 공식 손상 부위의 바닥에서 너비 방향으로 손상이 성장하였다는 것을 의미한다.

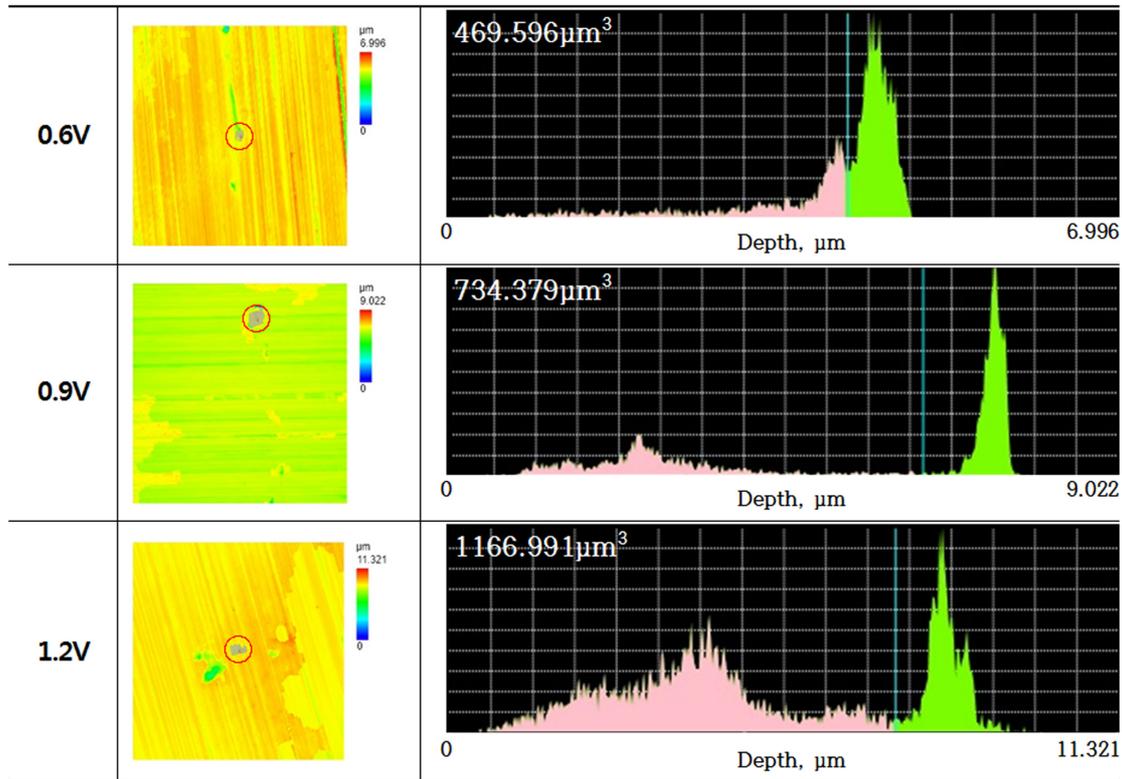


(a) 6h



(b) 12h

Fig. 8. Volume measurement of pitting corrosion after potentiostatic experiment for 316L stainless steel with test times and applied potential in DOE standard solution



(c) 24h

Fig. 8. Continued

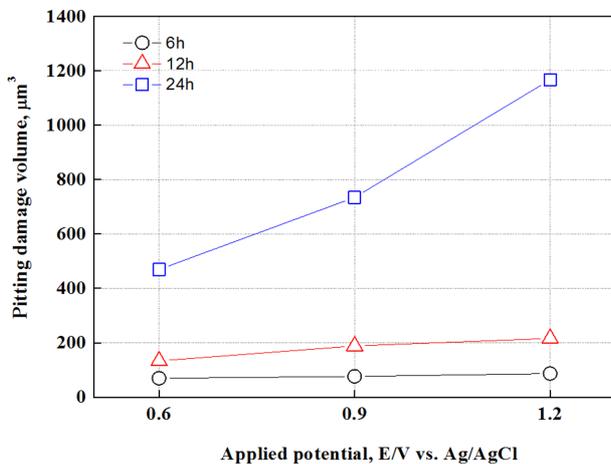


Fig. 9. Volume value of pitting corrosion after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

Fig. 9는 공식 손상 부위의 체적값을 그래프로 나타낸 결과이다. 6시간의 경우 적용 전위에 따라 최대 1.24배, 12시간은 최대 1.62배 증가하였다. 반면에 24시간은 최대 2.49배 증가하였다. 이를 통해 공식 체적은 12시간 까지 적용 전위가 증가하더라도 공식 체적의 변화가 크게 나타나지 않았으나, 반면에 24시간의 경우 급격히 증

가함을 알 수 있다. 이는 24시간에서 손상 깊이 및 너비가 크게 증가하였으며, 공식 손상이 좁고 깊은 형태가 아닌 넓고 깊은 형태가 나타났기 때문으로 사료된다. 또한, 전위 증가에 따른 공식 손상 체적 증가정도보다 시간 증가에 따른 체적의 증가정도가 더 큰 경향을 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 10과 11은 3D 현미경으로 공식 손상된 부위의 표면 거칠기 및 손상 깊이 히스토그램 측정 결과를 나타낸 것이다. 손상 깊이 히스토그램은 공식 손상 영역의 손상 깊이에 대한 분포도를 나타내며, X축은 손상 깊이, Y축은 손상 깊이 분포량을 의미한다. 시험 시간 및 적용 전위에 따른 상호 쉽게 비교하기 위하여 모든 히스토그램의 X축 값을 가장 손상 정도가 큰 24시간 및 적용 전위 1.2 V의 X축 값으로 설정하였다. 모든 시험 조건에서 공식 손상만 관찰되었으며, 뚜렷한 균일부식 형상은 관찰되지 않았다. 그러므로 Fig. 10에 나타난 표면 거칠기값과 히스토그램 변화는 공식 손상의 변화 정도를 나타낸 값이다. 시험 시간 및 적용 전위가 작을수록 히스토그램 영역은 낮은 구간에 좁게 분포하였으며, 클수록 높은 구간에 넓게 분포하였으므로 공식부식이 지배적임을 알 수 있다. Fig. 11은 표면 거칠기를 그래프로 나타낸 결과이다. 시험 시간 및 적용 전위가 증가

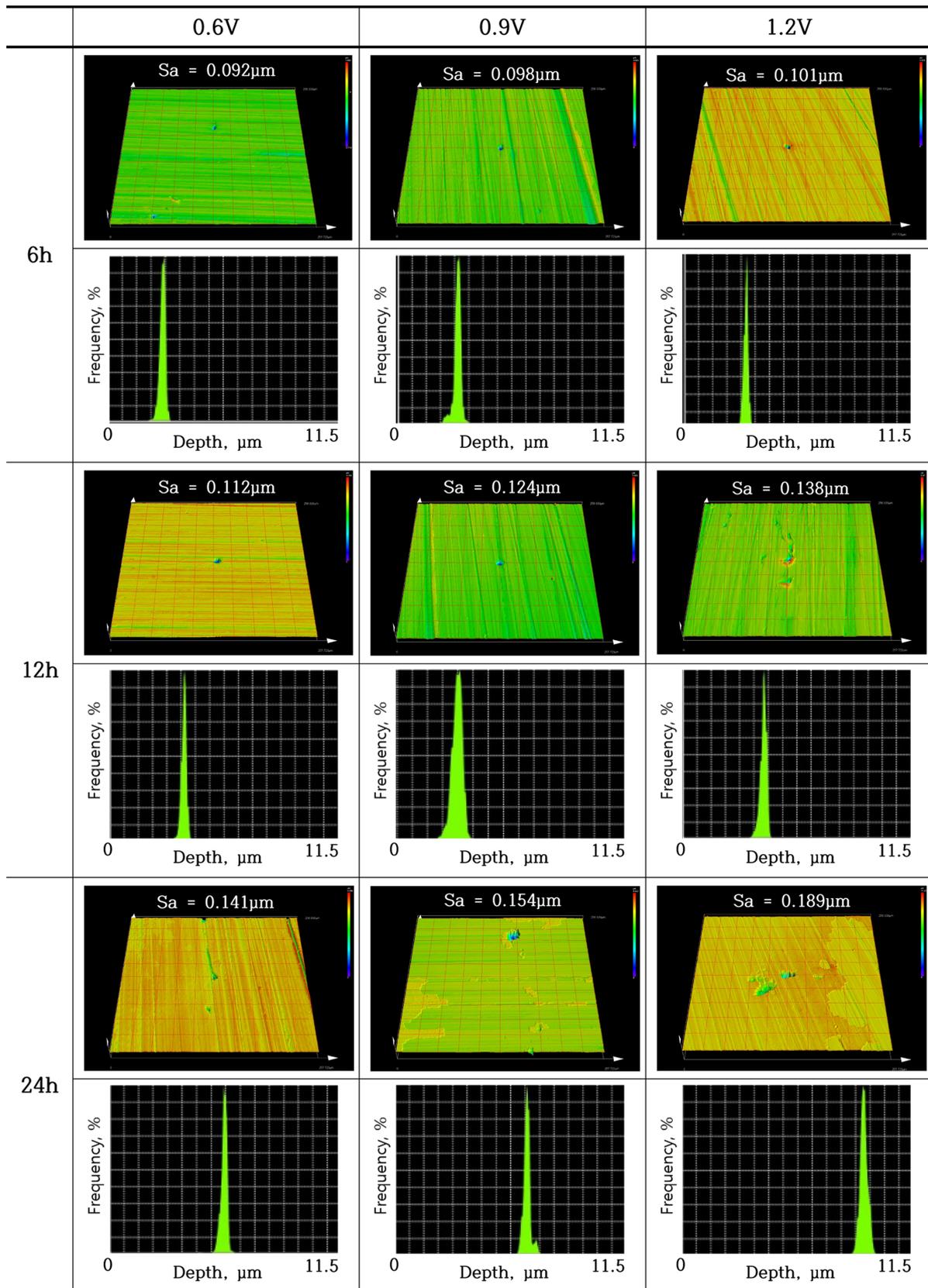


Fig. 10. Analysis of depth histogram after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

할수록 표면의 거칠기는 증가하였다. 특히, 공식 손상의 성장이 뚜렷하게 나타난 24시간의 경우 표면 거칠기의 증가정도가 가장 크게 나타났다.

Fig. 12는 정전위부식시험 후 손상된 부위를 주사전자

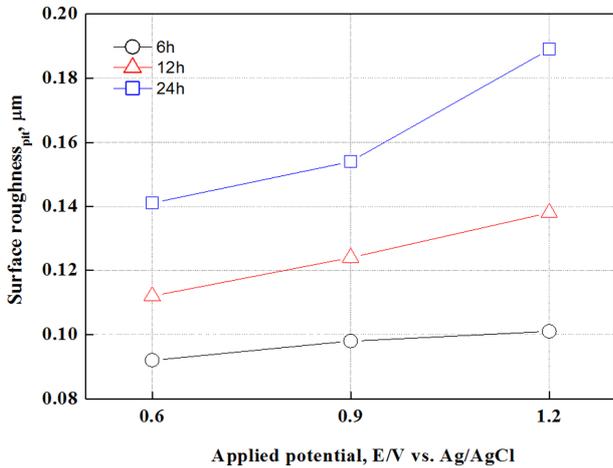


Fig. 11. Surface roughness of pitting corrosion area of damaged surface after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

현미경으로 관찰한 결과이다. 뚜렷한 공식 손상만 관찰되었으며, 그 외 영역에서는 표면 연마에 의한 스크래치만 관찰되었다. 앞서 분석한 결과와 마찬가지로 초기의 공식 손상은 상대적으로 얇게 생성되었지만, 시험 시간 및 적용 전위가 증가할수록 깊이 방향의 성장이 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 본 연구에 사용된 수용액 및 정상 작동 전압에서 316L 스테인리스강은 합금 원소 중 Cr과 Mo에 의해 안정적인 산화피막이 형성되어 균일부식 및 공식 손상에 대하여 우수한 저항성을 나타내기 때문으로 사료된다. 특히, 산화피막의 결함이 발생할지라도 Mo에 의하여 Mo^{4+} , Mo^{6+} 이온들이 점결함을 감소시켜 공식 손상을 억제시킨다 [32]. 그러나 안정적인 산화피막이 형성되더라도 SO_4^{2-} , F와 같은 이온들은 시간 경과에 따라 산화피막을 파괴시켜 공식 손상을 일으킨다. 그러므로 시험 시간 및 적용 전위가 증가함에 따라 공식 손상이 가속화되는 것으로 보아 중요한 요인인 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 316L 스테인리스강의 고분자 전해질 연료

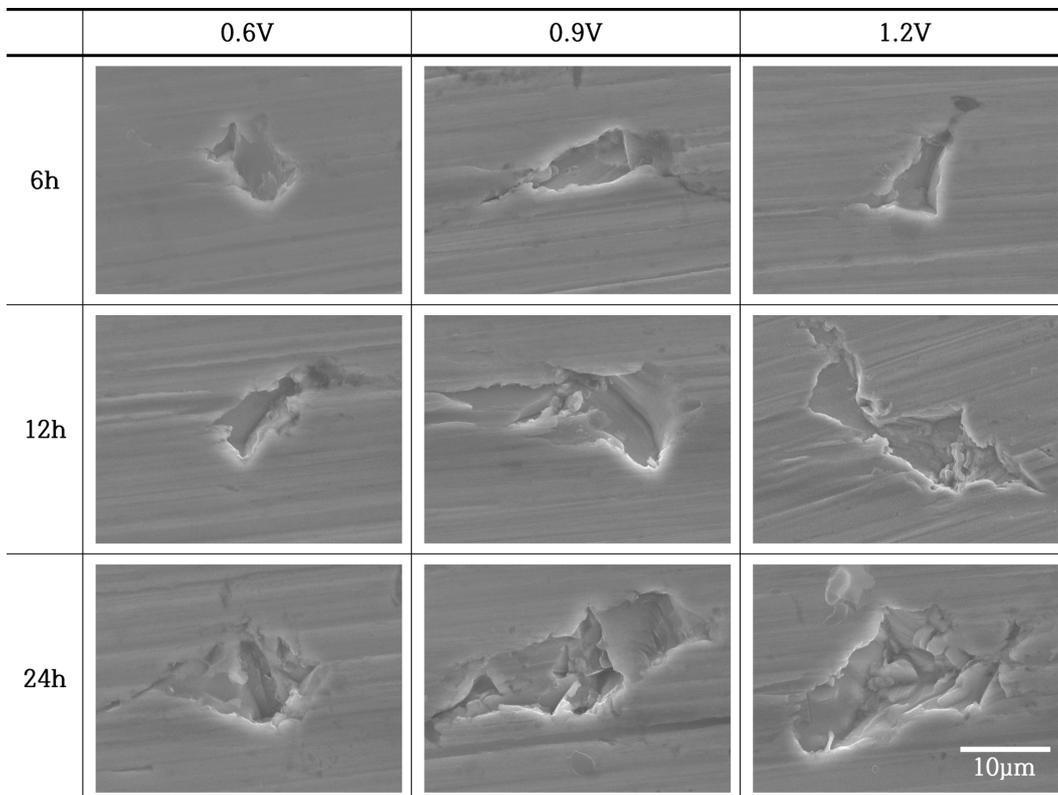


Fig. 12. Surface morphologies of damaged surface after potentiostatic experiment with experimental times and applied potential for 316L stainless steel in DOE standard solution

전지 양극 작동 환경에서 동전위분극시험과 정전위부식 시험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

동전위분극시험 결과, 전위가 상승함에 따라 활성화, 부동태, 과부동태 영역을 나타냈다. 특히, 활성화 범위와 비교하여 부동태 영역의 범위가 넓게 나타났는데 이는 시험 중 지속적으로 주입한 산소에 의해 안정적인 산화피막이 형성되었기 때문으로 사료된다.

정전위부식시험 결과, 시험 시간 및 적용 전위가 증가할수록 전류밀도는 높게 나타났다. 또한, 일부 조건에서는 전류밀도의 증가와 감소가 반복되는 현상이 나타났다. 이는 산화피막의 결함으로 인해 피막의 생성과 용해 반응이 반복되었기 때문으로 사료된다. 그리고 시험 시간 경과에 따라 피막의 생성과 용해 반응이 균형을 이루어 안정된 전류밀도를 나타냈다.

시험 후 표면 분석 결과, 손상 깊이와 너비는 적용 전위가 증가함에 따라 24시간의 경우, 0.6 V와 비교하여 1.2 V에서 각각 1.57, 1.27배를 나타냈으며, 시험 시간 증가에 따라 1.2 V의 경우, 6시간과 비교하여 24시간에서 각각 2.69, 1.79배를 나타냈다. 또한 선형회귀분석 및 손상 경향에 대한 수치화 검토 결과, 시험 시간보다 적용 전위가 증가할수록 손상이 더 크게 성장함을 나타냈다.

공식 체적과 표면 거칠기는 시험 시간과 적용 전위에 따라 증가하였으며, 상대적으로 적용 전위의 영향을 크게 받았다.

References

1. J. B. Lee and I. H. Oh, Corrosion characteristics and interfacial contact resistances of TiN and CrN coatings deposited by PVD on 316L stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates, *Corrosion Science and Technology*, **12**, 171 (2013). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2013.12.4.171>
2. B. C. H. Steele and A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, **414**, 345 (2001). Doi: https://doi.org/10.1142/9789814317665_0031
3. J. Ihonen, F. Jaouen, G. Lindbergh, and G. Sundholm, A novel polymer electrolyte fuel cell for laboratory investigations and in-situ contact resistance measurements, *Electrochimica Acta*, **46**, 2899 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00510-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00510-2)
4. J. M. Moton, B. D. James, and W. G. Colella, Advances in electrochemical compression of hydrogen, *Proc. of the ASME 2014 12th Int. Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, p. 1, ASME (2014). Doi: <https://doi.org/10.1115/FuelCell2014-6641>
5. H. Tawfik, Y. Hung and D. Mahagan, *Bipolar plate durability and challenges. polymer electrolyte fuel cell degradation*, pp. 249 - 291, Academic Press (2012),
6. H. Tsuchiya and O. Kobayashi, Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 985 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.10.011>
7. 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>
8. S. Jannat, H. Rashtchi, M. Atapour, M. A. Golozar, H. Elmkhah and M. Zhiani, Preparation and performance of nanometric Ti/TiN multi-layer physical vapor deposited coating on 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **435**, 226818 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226818>
9. N. Aukland, A. Boudina, D. S. eddy, J. V. Mantese, M. P. Thompson, and S. S. Wang, Alloys that form conductive and passivating oxides for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates, *Journal of Materials Research*, **19**, 1723 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0216>
10. R. C. Newman, W. P. Wong, H. Ezuber and A. Garner, Pitting of Stainless Steels by Thiosulfate Ions, *Corrosion*, **45**, 282 (1989). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3577855>
11. A. Garner, Thiosulfate Corrosion in Paper-Machine White Water, *Corrosion*, **41**, 587 (1985). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3582988>
12. P. A. Lozada, O. O. Xometl, D. G. Lucero, N. V. Likhonova, M. A. D. Aguilar, I. V. Lijanovna, and E. A. Estrada, 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>
13. Y. Yang, L. J. Guo, and H. Liu, Corrosion characteristics of SS316L as bipolar plate material in PEMFC cathode environments with different acidities, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 1654 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.067>
14. Y. Yang, L. J. Guo, and H. Liu, Factors affecting corrosion behavior of SS316L as bipolar plate material in PEMFC cathode environments, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 13822 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.026>
15. J. T. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Tak, Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a pro-

- ton-exchange membrane fuel cell during start/stop operation, *Journal of Power Sources*, **192**, 674 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.039>
16. Y. Wang, and D. O. Northwood, Effects of O₂ and H₂ on the corrosion of SS316L metallic bipolar plate materials in simulated anode and cathode environments of PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, **52**, 6793 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.001>
 17. B. S. Covino, Jr. M. Rosen, T. J. Driscoll, T. C. Murphy, and C. R. Molock, The effect of oxygen on the open-circuit passivity of Fe-18Cr, *Corrosion Science*, **26**, 95 (1986). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90039-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90039-9)
 18. H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara, and T. Shibata, Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution, *Electrochimica Acta*, **47**, 4357 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00508-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00508-X)
 19. W. Y. Lai, W. Z. Zhao, Z. F. Yin, and J. Zhang, EIS and XPS studies on passive film of AISI 304 stainless steel in dilute sulfuric acid solution, *Surface and Interface Analysis*, **44**, 418 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1002/sia.3819>
 20. Z. Ai, J. Jiang, W. Sun, D. Song, H. Ma, J. Zhang, D. Wang, Passive behaviour of alloy corrosion-resistant steel Cr10Mo1 in simulating concrete pore solutions with different pH, *Applied Surface Science*, **389**, 1126 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.142>
 21. H. Luo, C. Dong, K. Xiao, X. Li, The passive behaviour of ferritic stainless steel containing alloyed tin in acidic media, *Royal Society of Chemistry*, **6**, 9940 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA23698C>
 22. Z. Wang, L. Zhang, Z. Zhang, and M. Lu, Combined effect of pH and H₂S on the structure of passive film formed on type 316L stainless steel, *Applied Surface Science*, **458**, 686 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.122>
 23. X. Y. Wang, Y. S. Wu, L. Zhang, and Z. Y. Yu, Atomic Force Microscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study on the Passive Film for Type 316L Stainless Steel, *Corrosion*, **57**, 54, (2001). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3290380>
 24. G. H. Smudde Jr, W. I. Bailey, B. S. Felker, M. A. George, and J. G. Langan, Materials selection for HBr service, *Corrosion Science*, **37**, 1931 (1995). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00075-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00075-U)
 25. H. S. Kwon, H. S. Kim, C. J. Park, and H. J. Jang, *Comprehension of stainless steels*, p. 165, 191 Steel & Metal News (2007).
 26. 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>
 27. L. F. Lin, C. Y. Chao, and D. D. Macdonald, A Point Defect Model for Anodic Passive Films: II . Chemical Breakdown and Pit Initiation, *Journal of The Electrochemical Society*, **128**, 1194 (1981). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2127592>
 28. D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, pp. 267 - 281, Pearson (1992).
 29. D. D. Macdonald and M. U. Macdonald, Theory of Steady-State Passive Films, *Journal of The Electrochemical Society*, **137**, 2395 (1990). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2086949>
 30. Z. Wang, F. D. Franco, A. Seyeux, S. Zanna, V. Maurice, and P. Marcus, Passivation-Induced Physicochemical Alterations of the Native Surface Oxide Film on 316L Austenitic Stainless Steel, *Journal of The Electrochemical Society*, **166**, 3376 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.0321911jes>
 31. R. C. Newman, 2001 W.R. Whitney Award Lecture: Understanding the Corrosion of Stainless Steel, *Corrosion*, **57**, 1030 (2001). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3281676>
 32. I. Olefjord, B. Brox, and U. Jelestam, Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA, *Journal of The Electrochemical Society*, **132**, 2854 (1985). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2113683>