

PEMFC 금속 분리판용 316L 스테인리스강의 전기화학적 특성 및 손상 거동에 미치는 온도 및 염화물 농도의 영향

신동호¹ · 김성종^{2,†}

¹목포해양대학교 대학원, 전라남도 목포시 해양대학로 91
²목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학로 91
(2022년 8월 17일 접수, 2022년 8월 25일 수정, 2022년 8월 25일 채택)

Effects of Temperature and Chloride Concentration on Electrochemical Characteristics and Damage Behavior of 316L Stainless Steel for PEMFC Metallic Bipolar Plate

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 August 17, 2022; Revised August 25, 2022; Accepted August 25, 2022)

Interest in polymer electrolyte fuel cell is growing to replace fossil fuels. In particular, in order to reduce the cost and volume of the fuel cell, research on a metallic bipolar plate is being actively conducted. In this research, investigated the effects of temperature and chloride concentration on the electrochemical characteristics and damage behavior of 316L stainless steel in an accelerated solution simulating the cathodic operating condition of PEMFC(Polymer electrolyte membrane fuel cell). As a result of the experiments, the corrosion current density, damage size, and surface roughness increased as the temperature and chloride concentration increased. In particular, the temperature had a significant effect on the stability of the oxide film of 316L stainless steel. In addition, it was described that the growth of the pit was affected by the chloride concentration rather than the temperature. As a result of calculating the corrosion tendency to compare the pitting corrosion rate and the uniform corrosion rate, the uniform corrosion tendency became larger as the temperature increased. And the effects of chloride concentration on corrosion tendency was different according to temperature.

Keywords: PEMFC, Metallic bipolar plate, 316L stainless steel

1. 서론

수소 연료전지(Hydrogen fuel cell)는 산소(O₂)와 수소(H₂)를 반응시켜 전기적 에너지를 생성하고, 물(H₂O)만을 배출하기 때문에 화석 연료를 대체할 미래의 친환경 에너지로 주목받고 있다 [1]. 특히 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 빠른 응답 속도, 고출력, 고효율의 특징을 가지고 있기 때문에 자동차, 드론, 항공기와 같은 운송 수단 분야를 다루는 산업체에서 활발히 연구·개발 중이다 [2]. 고분

자 전해질 연료전지에 관한 연구 중 내구성 확보 및 제작 단가 절감을 위하여 분리판에 대한 다양한 연구가 수행되어 왔다. 분리판은 안전성 측면에서 가스 투과성이 낮고, 기계적 강도와 화학적 내식성이 우수해야 한다. 또한, 연료전지의 효율 측면에서 높은 전기전도도를 가져야 한다 [3]. 이러한 측면에서 금속을 소재로 한 금속 분리판이 고려될 수 있다 [4]. 일반적으로 금속은 가스 투과성이 낮고, 상대적으로 기계적 강도와 전기전도도가 우수한 소재이다. 그러나 고분자 전해질 연료전지의 운전 환경 특성 상 강산성 환경이기 때문에 금속 분리판은 표면에 부식이 발생할 수 있고, 산화피막 형성에 따른 전기전도도 저하를 야기할 수 있다 [5]. 많은 연구자들은 다양한 금속 소재(스테인리스강, 타이타늄,

[†]Corresponding author: ks@mmu.ac.kr

신동호: 박사과정, 김성종: 교수

알루미늄 합금 등)에 대하여 금속 분리판 적용 연구를 수행해 왔다 [6,7]. 다양한 금속 소재 중 타이타늄은 매우 고가이며, 알루미늄 합금은 부식 손상에 의해 Al^{3+} 이온이 탈리될 경우 연료전지 전해질의 효율 저하에 가장 큰 영향을 미친다 [8]. 반면에 스테인리스강은 타이타늄보다 저렴하고, 상대적으로 우수한 내식성을 가지고 있기 때문에 연료전지 금속 분리판에 적용하기 위한 연구가 수행되어 왔다. C. Mele *et al.*에 따르면 다양한 종류의 스테인리스강 중 니켈을 함유한 스테인리스강이 연료전지 작동환경에서 더 우수한 내식성을 나타낸 것으로 보고하였다 [9]. 또한, N. D. L. Heras *et al.*은 오스테나이트계 스테인리스강에 대하여 저렴하면서 높은 강도 및 가공성이 용이하여 무게 대비 효율과 부피 측면에서 장점을 가지고 있다고 보고하였다. 특히, 다양한 오스테나이트계 스테인리스강 중 316L 스테인리스강이 금속 분리판 적용에 적합한 후보 소재로 고려된다고 보고하였다 [10]. 그러나 금속 분리판의 상용화를 위해서는 다양한 연구를 통한 내구성 평가가 필요하다. Y. Yang *et al.*은 고분자 전해질 연료전지의 작동 중 전해질로부터 방출되는 산성이온(SO_4^{2-})의 영향을 검토하기 위하여 H_2SO_4 농도를 변수로 316L 스테인리스강에 대하여 전기화학적 시험을 수행하였으며, H_2SO_4 농도 증가에 따라 전기화학적 반응은 활발해지고 그에 따라 부식 손상은 증가한다고 보고하였다 [11]. 또한, A. A. Hermas *et al.*은 NH_2SO_3H 와 H_2SO_4 의 농도와 실험 온도를 변수로 304 스테인리스강에 대하여 전기화학적 시험을 수행하였다. 실험 결과, NH_2SO_3H 보다 H_2SO_4 가 더 큰 부식속도를 나타냈으며, 실험 온도가 증가할수록 산성 용액에 함유된 산성 이온의 영향이 더 크게 나타나는 것으로 보고하였다 [12]. I. H. Oh *et al.*은 연료전지의 양극 및 음극 환경을 모사한 수용액에서 온도를 변수로 316L 스테인리스강 부식거동을 연구하였으며, 양극과 음극 모두 온도 증가에 따라 전류밀도 상승 및 부식거동은 가속화 되는 것으로 보고하였다 [13].

그동안의 연구는 연료전지 작동 환경을 고려한 수용액의 농도 및 온도를 변수로 수행되어 왔다. 그러나 대기중의 산소를 사용하는 연료전지 운전 특성으로 인해 해안가 근처 또는 해양 환경에서 연료전지가 작동할 경우 염화물이 침투하여 금속 분리판에 영향을 미칠 수 있다. S. Felu *et al.*에 따르면 해양 환경에서 파도와 바람에 의해 에어로졸(Aerosol)이 형성되며, 이를 통해 염화물이 육지까지 도달하여 부식속도를 증가시키는 것으

로 보고하였다 [14]. 또한 고분자 전해질 연료전지의 운전 온도는 상온에서 최대 $80^\circ C$ 이기 때문에, 더욱 다양한 실험 온도 범위에서 금속 분리판 소재에 대한 내구성 연구가 필요하다 [15]. 그리고 연료전지의 운전 특성상 정상/비정상(열화시) 또는 작동/정지 등에 의해 출력되는 전압은 최대 1.4 V까지 증가한다 [16]. 따라서 동전위분극시험 후 정상/비정상 전압에 대한 전기화학적 특성 분석이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지 금속 분리판용 소재로 고려되는 316L 스테인리스강에 대하여 전기화학적 특성 및 손상 거동을 연구하였다. 전기화학적 특성 분석을 위하여 고분자 전해질 연료전지 작동환경을 모사한 가속화 수용액에서 동전위분극시험을 수행하였으며, 316L 스테인리스강의 부식특성 및 손상 거동에 미치는 온도 및 염화물 농도의 영향을 연구하였다.

2. 시험편 및 실험방법

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지 금속 분리판 소재로 고려되는 316L 스테인리스강을 시험편으로 선정하였으며, 화학적 조성은 Table 1과 같다. 각 시험편은 미세 절단기를 이용하여 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 의 크기로 절단하였다. 그리고 연마지 # 600번까지 표면 연마 후 아세톤과 증류수로 세척하였다.

전기화학 시험 장비는 전위차계(FR/VCP, Biologic)를 이용하였으며, 동전위분극시험은 작동 전극, 대극 그리고 기준 전극의 3전극 부식 셀을 구성하였다. 작동 전극은 전용 홀더를 사용하여 시험편의 노출 면적을 1 cm^2 으로 하였다. 그리고 기준 전극은 Ag/AgCl (sat. by KCl) 전극을, 대극은 백금망(Platinum mesh)을 사용하였다. 고분자 전해질 연료전지의 산소극 작동 환경을 모사하기 위하여 0.5 M H_2SO_4 와 2 ppm HF를 혼합한 가속화 수용액을 사용하였으며, 시험 중 산소 가스를 지속적으로 공급하였다. 동전위분극시험은 30분의 안정화 시간을 가진 후 개로전위 기준 -0.25 V 에서 1.8 V까지 1.0 mV/s 의 주사속도로 수행하였다. 또한, 고분자 전해질 연료전지의 다양한 작동 환경을 모사하기 위하여 실험 온도와 염화물 농도를 실험 변수로 사용하였다. 동전위분극시험 후 개로전위 기준 $\pm 0.25\text{ V}$ 범위에서 Tafel 외삽법(Tafel extrapolation method)을 이용하여 부식전류밀도를 산출하였다. 그리고 고분자 전해질 연료전지의 정상(0.6 V vs. Ag/AgCl) 또는 비정상 작동 전압($0.9, 1.2\text{ V vs. Ag/}$

Table 1. Chemical composition of 316L stainless steel

Ni	Cr	Mo	C	Si	Mn	P	S	Cu	N	Fe
10.19	16.7	2.03	0.023	0.60	1.05	0.034	0.0028	0.282	0.012	Bal.

AgCl)에 해당하는 전류밀도를 측정하여 316L 스테인리스강의 전기화학적 특성을 상호 비교하였다. 동전위분극 시험 후 손상된 시험편은 아세톤과 증류수로 세척하였다. 그리고 무게 감소량 측정을 위하여 진공 건조기에서 1일 동안 건조하였다. 또한 손상된 표면 분석을 위하여 3D 공초점 레이저 현미경과 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 손상된 표면을 관찰하였다. 부식경향을 분석하기 위하여 ASTM G31-72 (Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals), G102-89 (Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements)에 따라 부식전류밀도와 무게 감소량을 이용하여 균일부식속도를 산출하였으며, 최대 손상깊이를 이용하여 공식손상속도를 산출하였다.

3. 실험결과 및 분석

Fig. 1은 고분자 전해질 연료전지의 산소극 작동 환경을

을 모사한 가속화 수용액에서 실험 온도 및 염화물 농도에 따른 316L 스테인리스강의 동전위분극시험 결과를 나타낸 것이다. 모든 시험 조건에서 개로 전위 이후 전위가 상승함에 따라 전류밀도가 증가하는 활성화 영역이 나타났다. 일반적으로 이러한 활성화 영역에서는 금속 표면에 산화피막이 형성되지 않고, 균일부식이 지배적으로 나타난다 [17]. 활성화 영역을 통과하여 전위를 더욱 상승시키면 전류밀도의 감소 및 정체하는 부동태 영역이 나타났다. 본 연구에서 사용된 수용액은 강산성이므로, 이러한 환경에서 알루미늄 합금, 탄소강과 같은 금속은 산화피막을 제대로 형성시키지 못하고 부식이 가속화된다고 [18,19]. 그러나 스테인리스강의 경우 강산성 환경하에서 일정 전위 이상이 인가될 경우 표면에 산화피막을 형성시켜 상대적으로 우수한 내식성을 나타낸다 [20]. 동전위분극시험 결과에서 보는바와 같이 316L 스테인리스강은 강산성의 수용액에서 전류밀도가 감소하는 부동태 영역이 뚜렷하게 나타났다. 그리고 전위가 공식 전위 이상으로 상승하면 전류밀도가 급격히

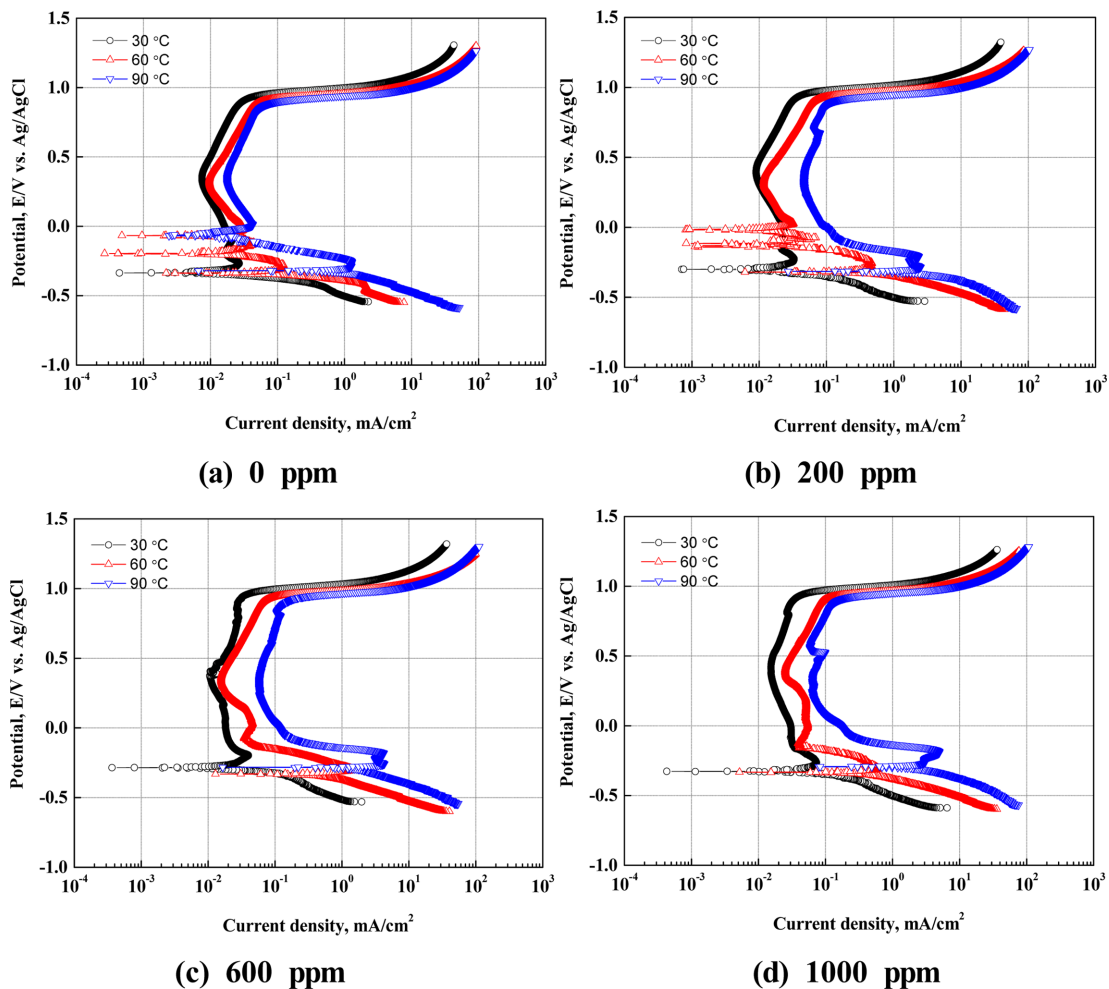


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of 316L stainless steel in accelerating solution

증가하는 과부동태 영역이 관찰되었다. 이러한 과부동태 영역에서는 스테인리스강 표면에 형성된 산화피막이 파괴되면서 전기화학적 반응 속도가 증가하는 특성을 나타낸다 [21]. 또한, 표면에 균일부식보다 공식(Pitting)과 같은 국부부식이 지배적으로 나타난다 [20].

본 연구에 사용된 실험 변수에 의한 영향 분석 결과, 실험온도와 염화물 농도가 증가할수록 전류밀도가 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나 실험 온도와 염화물 농도 증가에 따라 전류밀도의 증가폭은 다르게 나타났다. 염화물이 존재하지 않는 경우와 비교하여 염화물 농도 200 ppm에서는 실험 온도 90 °C에서 전류밀도의 증가폭이 크게 나타났다. 그리고 염화물 농도 1000 ppm에서는 실험 온도 60 °C부터 전류밀도의 증가폭이 다소 크게 나타났다. 반면에 실험 온도 30, 60 °C의 경우 염화물 농도 600 ppm 이상에서 전류밀도의 증가가 관찰되었다. 결과적으로 실험 온도와 염화물 농도는 특정한 값에서 상호작용하여 316L 스테인리스강 표면과 수용액의 전기화학적 반응속도를 더 크게 증가시키는 것으로 나타났다. 실험 온도와 염화물 농도에 따른 전류밀도 증가폭을 더욱 자세하게 관찰하기 위하여 Fig. 2에서는 부식전류밀도를, Fig. 3에서는 부동태 구간 크기와 공식 전위를, 그리고 Fig. 4에서는 고분자 전해질 연료전지의 작동 전위에 해당하는 0.6 V(정상 작동)와 0.9, 1.2 V(비정상 작동)에 해당하는 전류밀도를 상호 비교하였다.

Fig. 2에서 보는바와 같이 모든 실험 온도 조건에서 염화물 농도가 증가할수록 부식전류밀도가 증가하는 경향을 나타냈다. 실험 온도 30 °C의 경우 염화물 농도 증가에 따른 부식전류밀도는 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 그러나 실험 온도 60 °C의 경우 염화물 농도 200 ppm과 600 ppm에서 부식전류밀도의 증가폭이 크게 나타났

다. 또한, 염화물 농도 1000 ppm에서는 실험 온도 90 °C에서 가장 큰 증가폭을 나타냈다. 일반적으로 염화물에 함유된 염소이온(Cl⁻)은 금속의 산화피막에 결함의 생성 및 안정성을 저하시키고, 산화피막 자체를 파괴하여 부식 손상을 가속화시키는 주요 요인으로 알려져 있다 [17]. 그러나 상대적으로 저온에서 염화물 농도가 증가하더라도 부식 속도는 뚜렷하게 증가하지 않고 정체되는 현상이 관찰되었다. 반면에 특정 온도 이상에서 염화물 농도 증가에 따른 금속 표면과 염소이온의 전기화학적 반응이 활발하게 나타났다. 즉, 염화물 농도 200, 600 ppm은 실험 온도가 60 °C 이상이 되어야 금속 표면의 전기화학적 반응에 기여할 수 있는 것으로 사료된다. 또한, 염화물 농도 1000 ppm의 경우 실험 온도 60 °C보다 90 °C에서 부식전류밀도가 더 크게 증가함을 나타

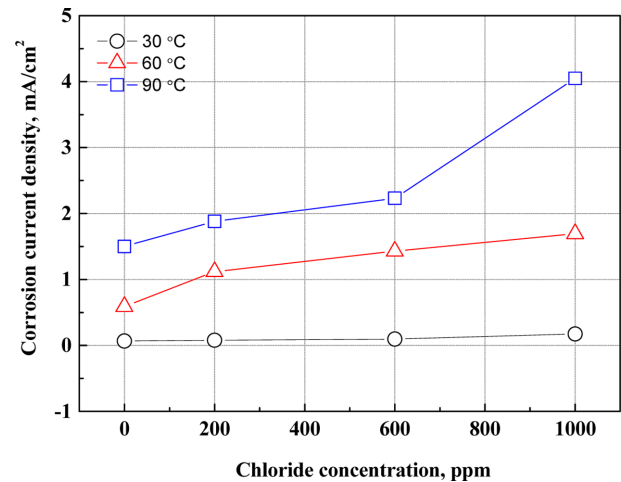
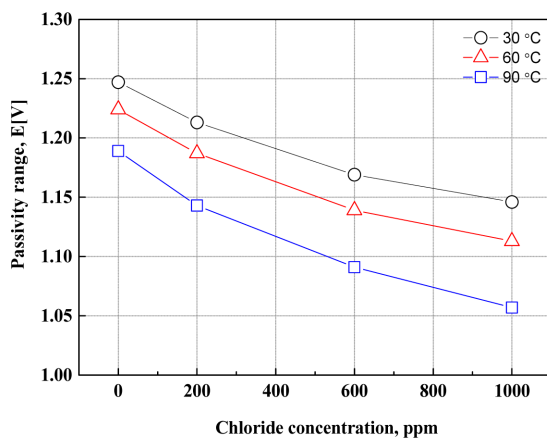
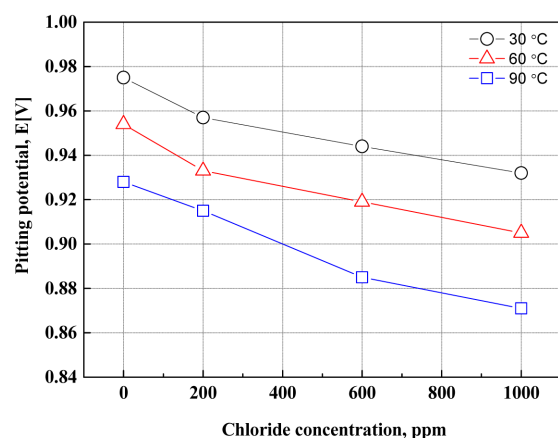


Fig. 2. Results of Tafel analysis after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution



(a) Passivity range



(b) Pitting potential

Fig. 3. Passivity range (a) and pitting potential (b) after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution

났다. 이는 실험 온도 60 °C에서 염화물 농도 1000 ppm에 해당하는 모든 염소이온은 전기화학적 반응에 크게 참여하지 못하고 실험 온도 90 °C에서 더 많이 반응할 수 있는 것으로 판단된다. 결과적으로 염화물에 함유된 염소이온이 금속 표면과 전기화학적 반응하는데 환경이 조성되어야 하며, 본 연구에서는 실험 온도가 염소이온이 충분히 반응할 수 있는데 영향을 미치는 요인으로 판단된다.

Fig. 3은 316L 스테인리스강의 동전위분극곡선을 이용하여 부동태 구간 크기와 공식 전위를 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 3a에서 보는 바와 같이 실험 온도와 염화물 농도가 증가할수록 부동태 구간 크기는 감소하는 것으로 나타났다. 특히 실험 온도 90 °C에서 염화물 농도 증가에 따라 부동태 구간은 크게 감소하였다. 또한, Fig. 3b의 공식 전위는 실험 온도와 염화물 농도에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 공식전위와 온도 사

이의 선형 관계를 연구한 Forchhammer의 연구 결과와 유사한 결과를 나타냈다 [22]. 결과적으로 실험 온도와 염화물 농도에 따라 부동태 구간 크기와 공식 전위는 유사한 경향(기울기)을 나타냈다. 스테인리스강의 경우 수용액 온도 증가와 염소 이온 농도 증가에 따라 산화 피막의 안정성을 저하시켜 부동태 구간 크기를 감소시키고 활성화 영역을 증가시킨다 [23]. 즉, 실험 온도가 증가하거나, 염소 이온이 존재할 경우 스테인리스강 표면의 산화피막 형성을 방해하고 부식 손상을 가속화시킨다 [20]. 이러한 경향은 본 연구에서 수행된 316L 스테인리스강에서도 유사하게 나타났다. 그러나 부동태 구간 및 공식 전위의 감소를 통하여 부식 정도를 판단하기 어렵기 때문에, 각 구간에 해당하는 전류밀도를 측정하여 Fig. 4에 그래프로 나타냈다.

Fig. 4는 고분자 전해질 연료전지의 정상 작동전위에 해당하는 0.6 V와 비정상 작동전위인 0.9, 1.2 V의 전

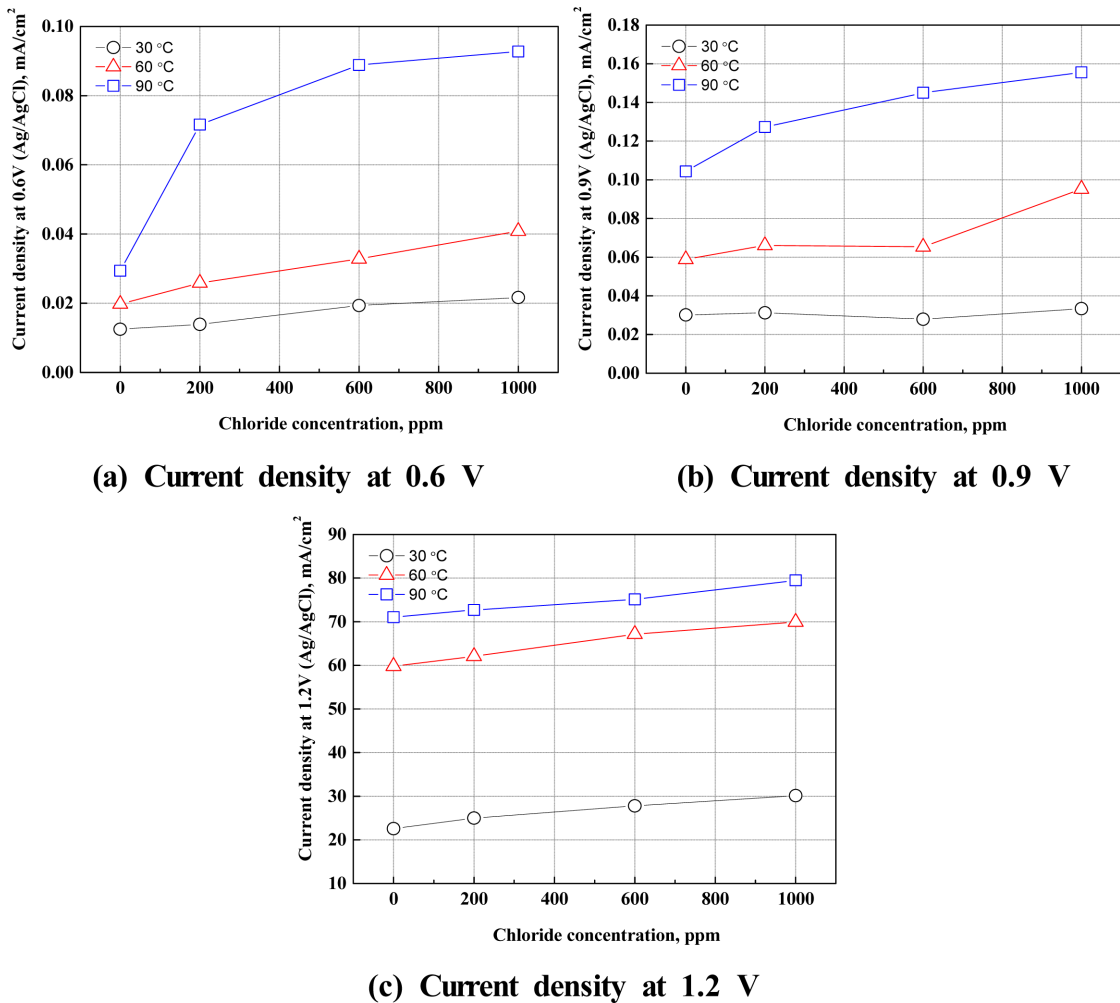


Fig. 4. Comparison of current density after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution

류밀도를 측정된 그래프이다. 0.6 V는 동전위분극곡선의 부동태 구간에 해당하며, 0.9 V는 공식 전위 근처에 해당한다. 또한 1.2 V의 경우 과부동태 구간을 나타낸다. (a)의 0.6 V에 해당하는 전류밀도 측정 결과, 실험 온도 90 °C에서 염화물 농도에 따른 전류밀도의 증가폭

이 상대적으로 뚜렷하게 나타났다. 반면에 공식 전위 근처에 해당하는 0.9 V에서 전류밀도 측정 결과(b), 실험 온도 60 °C, 염화물 농도 1000 ppm에서 전류밀도의 증가폭이 가장 크게 나타났다. 그리고 (c)와 같이 과부동태 영역인 1.2 V에서는 (a), (b)에 비해 현저히 큰 값을

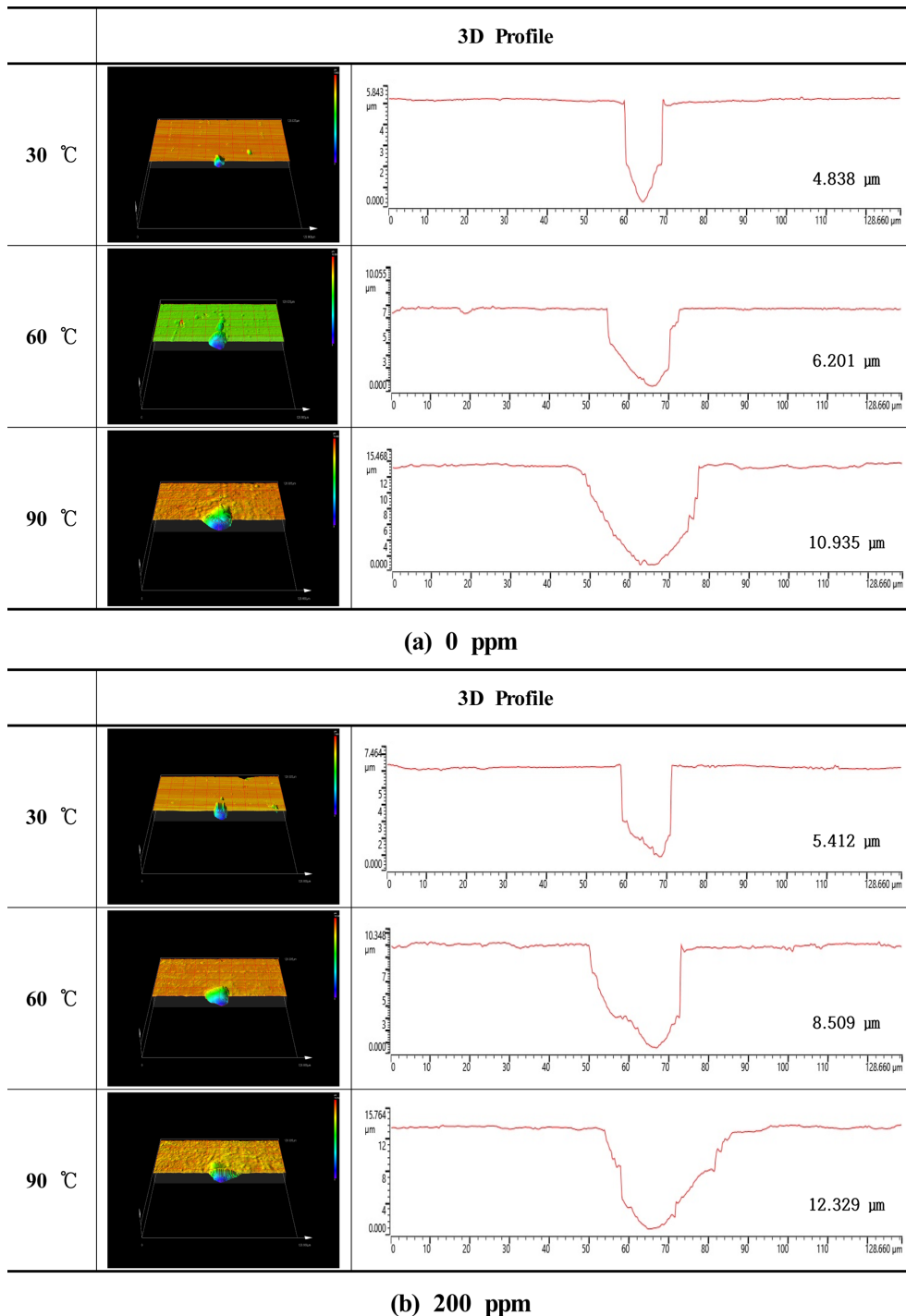
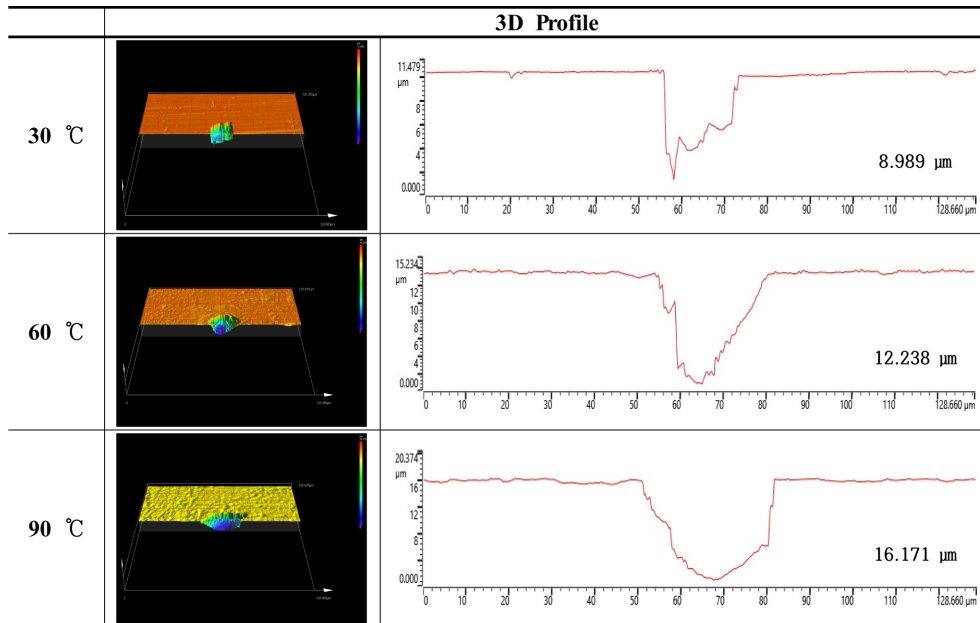
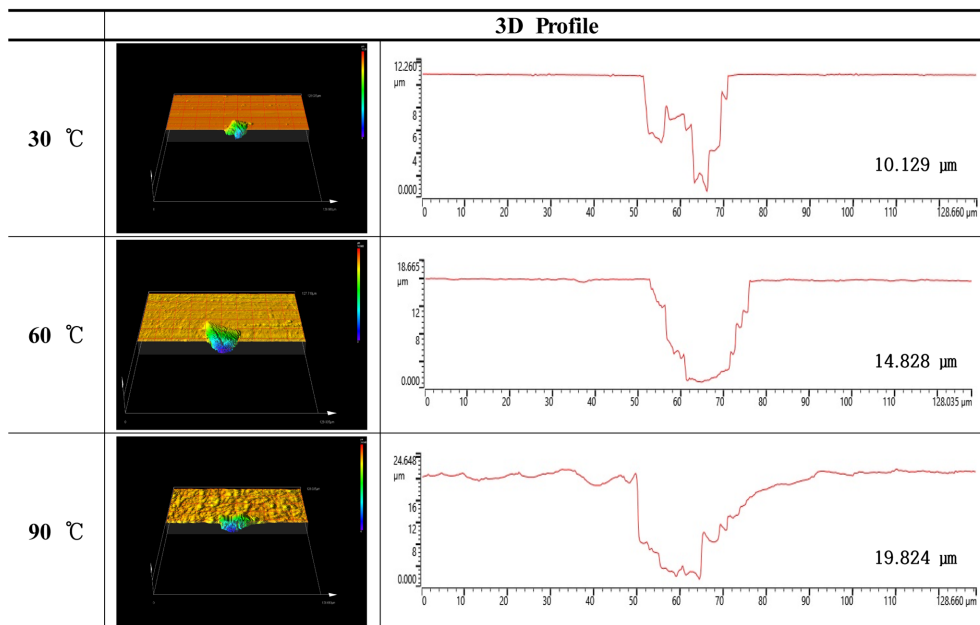


Fig. 5. 3D analysis of damaged surface after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution



(c) 600 ppm



(d) 1000 ppm

Fig. 5. Continued

나타냈으며, 실험 온도 60 °C 이상부터 전류밀도는 크게 증가하였다. 이를 통해 부동태 영역에서 전류밀도 증가는 염화물 농도보다 실험 온도가 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 2 ~ 4를 종합하면 금속의 부식 손상에 영향을 미치는 요인으로 실험 온도, 염화물 농도 그리고 적용 전위가 있다. 또한, 이 세 가지 요인은 단독으로 작용할 경우 요인이 증가한 만큼 금속 표면의 전기화학적 반응

에 크게 기여하지 않는 반면, 두가지 이상이 상호 작용한 경우 반응 속도는 가속화되어 부식 손상이 증가할 것으로 사료된다.

Fig. 5와 6은 동전위분극시험 후 손상된 시험편 표면을 3D 현미경 분석 결과이다. Fig. 5에 나타낸 결과는 각 시험편마다 10개 이상의 공식 손상 포인트를 촬영한 후 최대 손상 깊이를 나타내는 곳을 선정하였다. Fig. 5와 6에서 보는 바와 같이 실험 온도와 염화물 농도 증

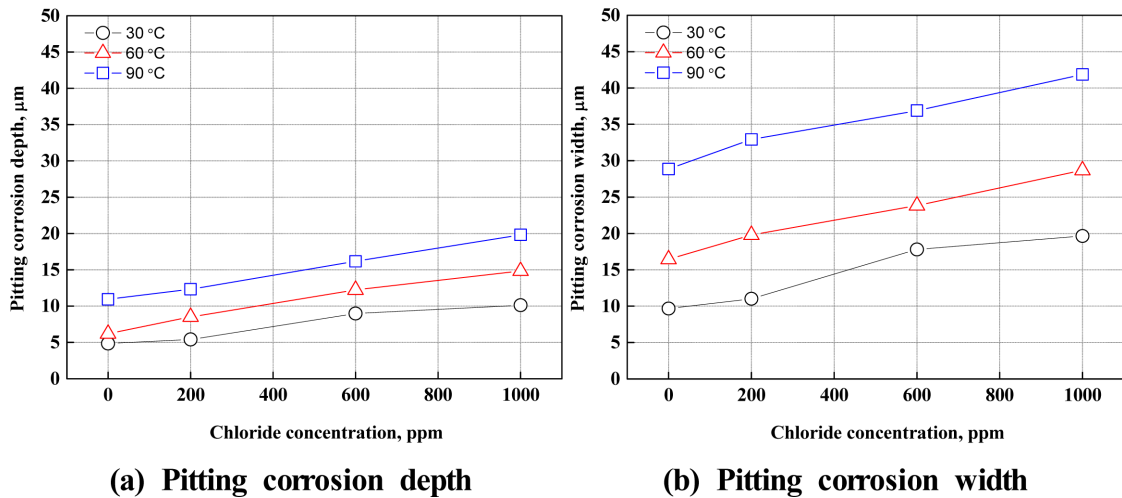


Fig. 6. Depth, width of pitting corrosion after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution

가에 따라 손상 깊이와 너비는 증가하는 경향을 나타냈다. 특히, 손상 너비와 비교하여 손상 깊이는 염화물 농도에 따른 영향이 더욱 크게 나타났다. 이는 염화물에 함유된 염소이온이 공식 손상을 유발하면서 너비 방향보다 깊이 방향으로의 손상을 가속화시키기 때문으로 사료된다 [24]. 그리고 손상 너비의 경우 실험 온도 90 °C에서 큰 폭으로 증가하였다.

Fig. 7은 최대 공식 손상 깊이에 해당하는 부위의 표면 거칠기 측정 결과이며, 이를 Fig. 8a에 그래프로 나타내었다. 또한, Fig. 8b는 무게 감소량을 측정한 결과이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 실험 온도가 30, 60 °C인 경우 염화물 농도가 증가하더라도 공식 손상만이 뚜렷하게 나타났다. 반면에 90 °C의 시험 조건에서는 공식 손상부 주변에 균일부식에 의한 손상 형태가 관찰되었다. 일반적으로 공식 손상은 금속 표면의 거칠기와 무게 감소량에 큰 영향을 미치지 않는다 [17]. 따라서 Fig. 8의 표면 거칠기(a)와 무게 감소량(b) 그래프에서 보는 바와 같이 실험 온도 90 °C에서 표면 거칠기 및 무게 감소량이 가장 큰 폭으로 증가함을 알 수 있다. 특히, 실험 온도가 높을수록 염화물 농도의 영향이 크게 나타났다.

Fig. 5와 6의 공식 손상 깊이와 너비를 분석한 결과와 Fig. 7과 8의 표면 거칠기 및 무게 감소량 측정 결과를 종합하면, 염화물 농도는 손상 깊이에 더 큰 영향을 미치며, 실험 온도는 손상 너비, 표면 거칠기 및 무게 감소량에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 앞에서 언급한 바와 같이 수용액 온도가 증가할수록 산화피막의 안정성이 감소하여 금속 표면에서 활발한 전기화학적 반응을 일으키면서 균일부식이 나타난다 [25]. 반면에 공식 손상은 금속 표면의 너비 방향이 아닌 깊이 방향으로 성장하는 부식 형태로 알려져 있으며, 온도는 공

식 손상의 개시 속도에 영향을 미치는 요인으로 알려져 있다 [26]. 특히, 수용액에 염소이온뿐만 아니라 황산이온(SO₄²⁻)이 존재할 경우 공식 손상은 더욱 가속화된다 [27,28]. 따라서 본 연구의 수용액에 함유된 염소이온과 황산이온은 온도가 증가함에 따라 산화피막의 형성을 저하시키면서 공식 손상을 가속화시키기 때문에 손상 깊이에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다 [29].

Fig. 9의 (a)와 (b)는 G102-89 식 (1)과 ASTM G31-72 식 (2)를 참고하여 부식속도를 산출하였으며, (c)는 최대 공식 손상 깊이를 시험 시간으로 나누어 부식속도를 산출한 결과 식 (3)이다. 부식속도를 산출한 관계식은 아래와 같다[30,31].

$$\text{부식속도(Corrosion rate)} = K_1 \frac{i_{cor}}{\rho} EW \quad (1)$$

$K_1 = 3.27 \times 10^3, \text{ mm} \cdot \text{g} / \mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{yr}$
 $i_{cor} = \text{Corrosion current density, mA/cm}^2$
 $\rho = \text{Density, in} \cdot \text{g/cm}^3$
 $EW = \text{Equivalent weight}$

$$\text{부식속도(Corrosion rate)} = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (2)$$

$K = \text{constant } (3.45 \times 10^6, \text{ MPY})$
 $T = \text{time (h)}$
 $A = \text{area (cm}^2)$
 $W = \text{mass loss}$
 $D = \text{density (g/cm}^3)$

$$\text{공식손상속도 (Corrosion rate}_{pit}) = \frac{MAX \cdot \text{pitting damage depth}}{\text{Time}} \quad (3)$$

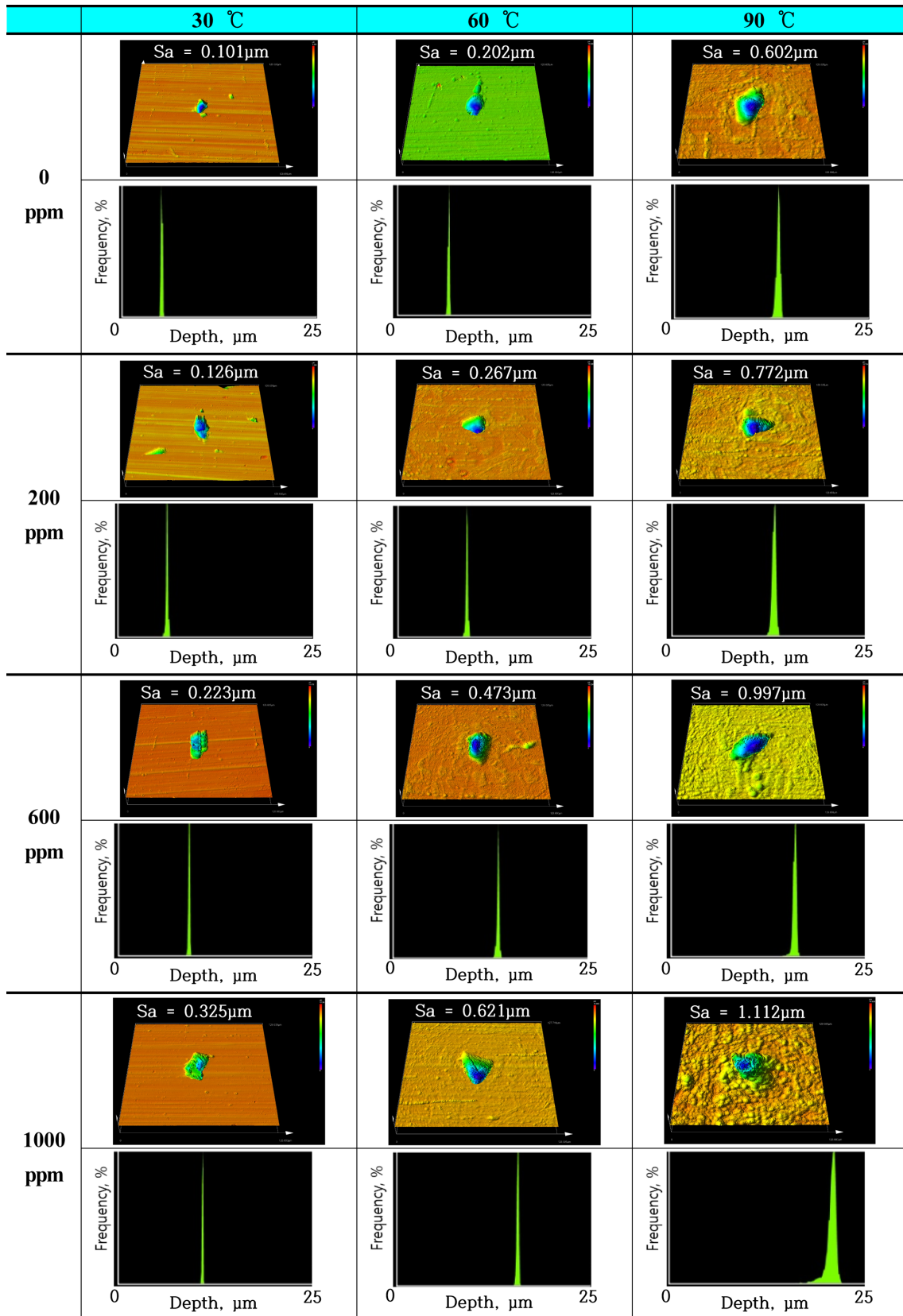


Fig. 7. Analysis of depth histogram after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution

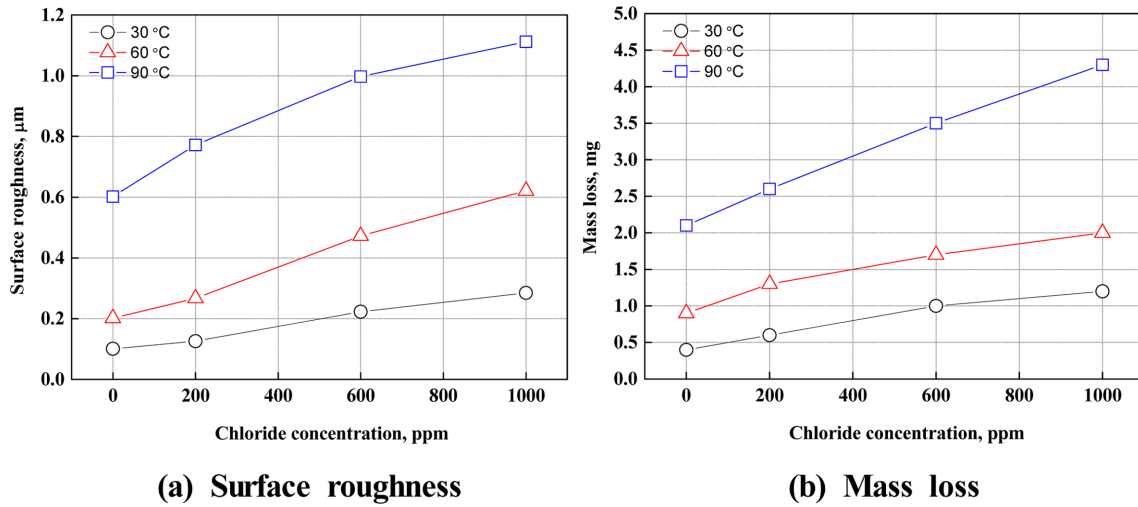


Fig. 8. Surface roughness and mass loss of damaged surface after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution

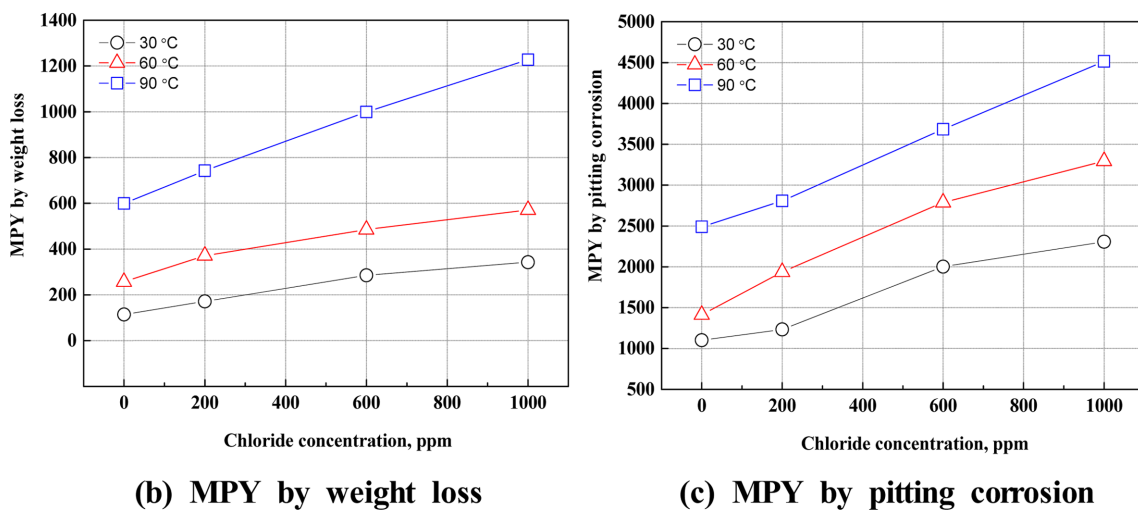
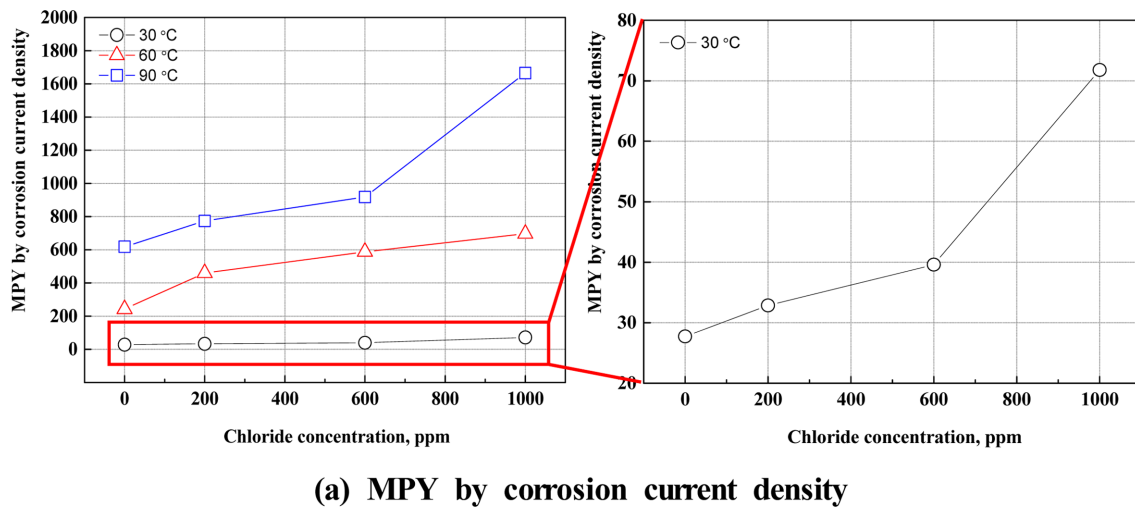


Fig. 9. Corrosion rate calculation after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution

Fig. 9a, b는 316L 스테인리스강의 균일부식속도를 의미하며, c는 공식손상 속도를 의미한다. 실험 온도 및

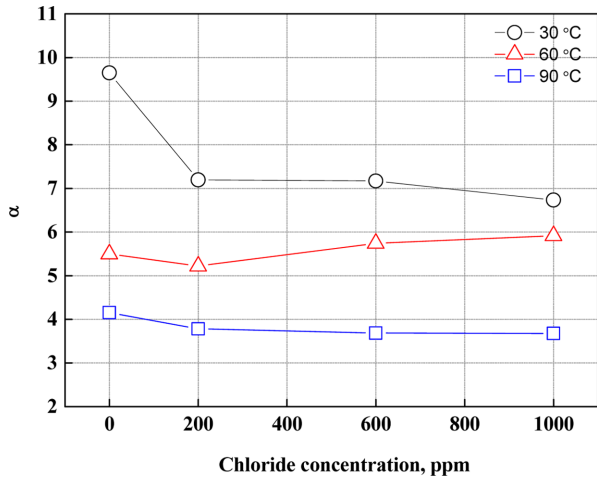


Fig. 10. Alpha(α) value after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution

염화물 농도가 증가할수록 균일부식속도와 공식손상속도는 모두 증가함을 나타냈다. 앞의 결과와 마찬가지로 균일부식의 경우 실험 온도가 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 공식손상의 경우 염화물 농도가 상대적으로 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히, 균일부식속도와 비교하여 공식손상속도가 더욱 크게 나타났다. 이는 강산성의 수용액 환경에서 스테인리스강 표면에 산화피막을 형성시키지 않기 때문에 나타날 수 있는 특성이다. 타 금속과 비교하여 상대적으로 견고하고 치밀한 산화피막을 형성시켜 균일부식에 대한 저항성은 우수하나 상대적으로 공식 손상에 취약할 것으로 사료된다.

Fig. 10은 공식손상속도를 균일부식속도를 상호 비교하기 위하여 나눈 후 Alpha(α)값을 산출한 결과이며, 관련식 (4)는 아래와 같다[32,33].

$$Alpha(\alpha) = \frac{Corrosion\ rate_{pit}}{Corrosion\ rate_{unif}} \quad (4)$$

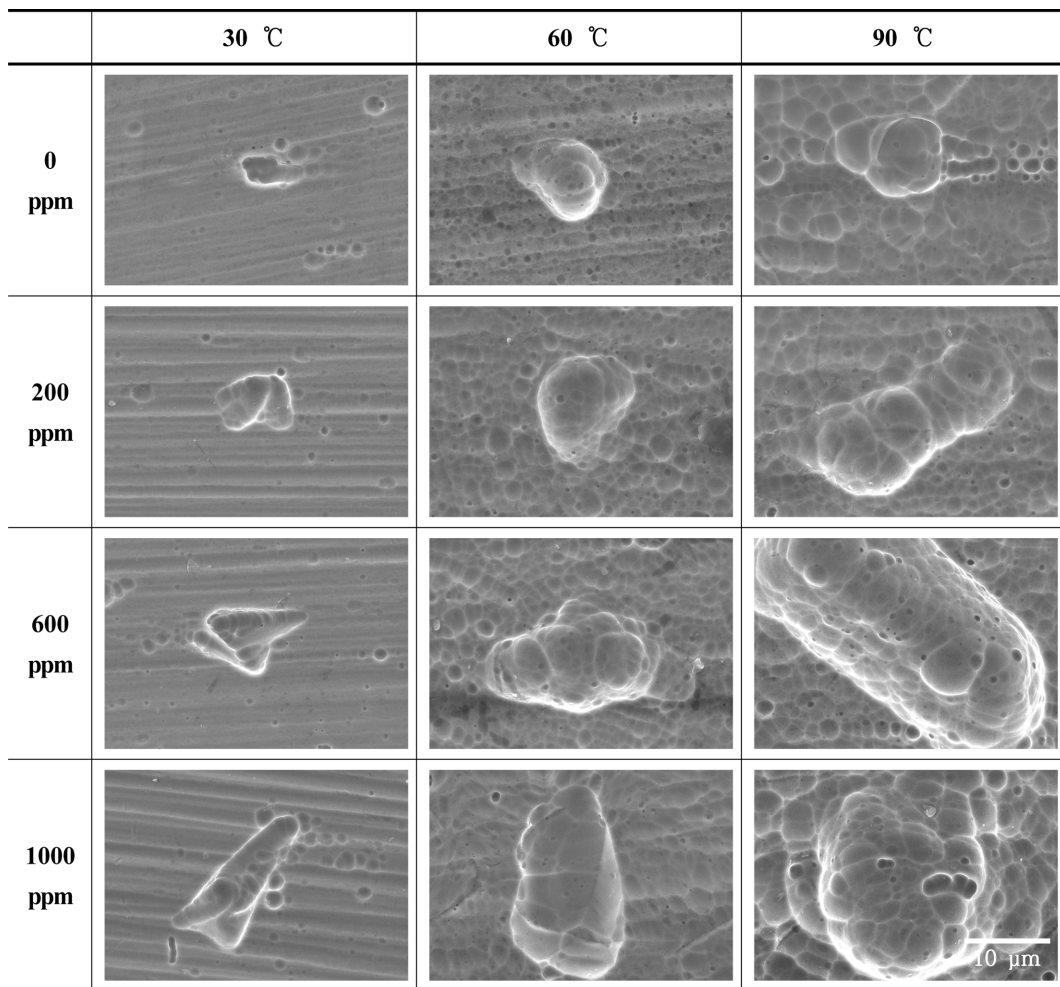


Fig. 11. Surface morphologies of damaged surface after potentiodynamic polarization experiment for 316L stainless steel in accelerating solution

α 값은 공식손상속도와 균일부식속도를 비교하여 본 연구에 사용된 316L 스테인리스강의 부식 경향을 알 수 있는 지표이며, 공식손상속도가 균일부식보다 α 배 높다는 것을 의미한다. 그래프에서 보는 바와 같이 실험 온도가 증가할수록 α 값은 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 실험 온도가 증가함에 따라 균일부식의 경향이 더욱 뚜렷하게 나타나는 것을 의미한다. 또한 30, 90 °C 조건의 경우 염화물 농도에 따라 α 값이 감소하였으며, 60 °C에서는 증가하였다. 이를 통해 실험 온도에 따른 염화물 농도의 영향도를 알 수 있다. 즉, 실험 온도 30, 90 °C에서 316L 스테인리스강의 공식 손상에 미치는 염화물 농도의 영향은 상대적으로 낮으며, 60 °C 조건에서는 상대적으로 염화물 농도의 영향이 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 동전위분극시험 후 손상된 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 실험 온도 및 염화물 농도 증가에 따라 공식손상의 크기는 증가하였다. 실험 온도 30 °C의 경우 공식 손상이 지배적인 것으로 나타났으며, 실험 온도 60 °C의 조건에서는 공식 손상과 균일 부식이 동시에 나타나기 시작했다. 또한 실험 온도 90 °C에서 공식손상의 크기는 더욱 크게 증가하였으며, 균일 부식 또한 뚜렷하게 관찰되었다. 특히, 실험 온도 90 °C 및 염화물 농도 1000 ppm의 조건에서는 공식 손상 내부에 또 다른 공식 손상이 개시되어 성장하는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구는 고분자 전해질 연료전지의 금속 분리판 소재로 고려되는 316L 스테인리스강의 연료전지 산소극 작동 환경을 모사한 가속화 수용액에서 실험 온도 및 염화물 농도를 변수로 동전위분극시험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

동전위분극시험 결과, 모든 시험 조건에서 활성화 영역, 부동태 영역, 과부동태 영역을 나타냈다. 실험 온도 및 염화물 농도 증가에 따라 부식전류밀도는 증가하였다. 특히, 실험 온도 60 °C 이상에서 염화물 농도의 영향이 뚜렷하게 나타났다.

동전위분극곡선을 이용하여 부동태 구간 크기 및 공식 전위를 측정된 결과, 실험 온도 90 °C에서 염화물 농도의 영향이 가장 크게 나타났다. 부동태 특성을 나타내는 산화피막의 안정성은 염화물 농도보다 실험 온도가 더 큰 영향을 미쳤다.

동전위분극시험 후 3D 현미경 관찰 결과, 실험 온도 및 염화물 농도가 증가함에 따라 공식손상깊이, 너비 및 표면거칠기 모두 증가하였다.

공식손상속도와 균일부식속도를 상호 비교한 결과, 실험

온도 30, 90 °C의 경우 염화물 농도에 따라 α 값이 감소하였다.

또한 SEM으로 표면 관찰 결과, 모든 시험 조건에서 공식손상이 발생하였다. 특히, 실험 온도 60 °C의 조건에서 공식손상과 균일부식이 동시에 나타나기 시작했다.

References

1. B. C. H. Steele and A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, **414**, 345 (2001). Doi: https://doi.org/10.1142/9789814317665_0031
2. G. Hinds and E. Brightman, Towards more representative test methods for corrosion resistance of PEMFC metallic bipolar plates, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 2785 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.085>
3. 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>
4. S. M. Moon, S. Y. Lee, and D. Y. Kwon, Properties and coating technology of metallic bipolar plate for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Surface Science Engineering*, **55**, 133 (2022). Doi: <https://doi.org/10.5695/JSSE.2022.55.3.133>
5. 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>
6. K. M. Kim, J. H. Park, H. S. Kim, J. H. Kim, Y. Y. Lee, and K. Y. Kim, Effect of plastic deformation on the corrosion resistance of ferritic stainless steel as a bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 8459 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.127>
7. H. McCrabb, E. J. Taylor, A. L. Morales, S. Shimpalee, M. Inman, and J. W. VanZee, Through-Mask Electroetching for Fabrication of Metal Bipolar Plate Gas Flow Field Channels, *The Electrochemical Society*, **33**, 991 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.3484593>
8. M. Sulek, J. Adams, S. Kaberline, M. Ricketts, and J. R. Valdecker, In situ metal ion contamination and the effects on proton exchange membrane fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, **196**, 8967 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.086>
9. C. Mele and B. Bozzine, Corrosion Performance of Austenitic Stainless Steel Bipolar Plates for Nafion- and

- Room-Temperature Ionic-Liquid-Based PEMFCs, *The Open Fuels & Energy Science Journal*, **11**, 47 (2012). Doi: <https://doi.org/10.2174/1876973X01205010047>
10. N. D. L. Heras, E. P. L. Roberts, R. Langton, and D. R. Hodgson, A review of metal separator plate materials suitable for automotive PEM fuel cells, *Royal Society of Chemistry*, **2**, 206 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1039/B813231N>
 11. 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>
 12. A. A. Hermas and M. S. Morad, A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions, *Corrosion Science*, **50**, 2710 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.029>
 13. I. H. Oh and J. B. Lee, Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel Bipolar Plate of PEMFC and Measurements of Interfacial Contact Resistance(ICR) between Gas Diffusion Layer(GDL) and Bipolar Plate, *Corrosion Science and Technology*, **9**, 129 (2010).
 14. S. Feliu, M. Morcillo, and B. Chico, Effect of Distance from Sea on Atmospheric Corrosion Rate, *Corrosion*, **55**, 883 (1999).
 15. Y. G. You and J. H. Joo, Anti-corrosion Properties of CrN Thin Films Deposited by Inductively Coupled Plasma Assisted Sputter Sublimation for PEMFC Bipolar Plates, *Journal of Surface Science Engineering*, **46**, 168 (2013). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.4.168>
 16. K. S. Eom, E. A. Cho, S. W. Nam, T. H. Lim, J. H. Jang, H. J. Kim, B. K. Hong, and Y. C. Yang, Degradation behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell employing metallic bipolar plates under reverse current condition, *Electrochimica Acta*, **78**, 324 (2012).
 17. D. A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd, pp. 156, 256, 257, Prentice Hall, New Jersey (1996).
 18. P. B. Madakson, I. A. Malik, S. K. Laminu, and I. G. Bashir, Effect of Anodization on the corrosion behavior of Aluminium Alloy in HCl acid and NaOH, *International Journal of Materials Engineering*, **2**, 38 (2012). Doi: <https://doi.org/10.5923/j.ijme.20120204.02>
 19. S. K. Singh and A. K. Mukherjee, Kinetics of Mild Steel Corrosion in Aqueous Acetic Acid Solutions, *Journal of Materials Science & Technology*, **26**, 264 (2010). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60044-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60044-8)
 20. H. S. Kwon, H. S. Kim, C. J. Park, and H. J. Jang, Comprehension of stainless steels, pp. 191, 213, 214, Steel & Metal News (2007).
 21. W. Ye, Y. Li, and F. Wang, The improvement of the corrosion resistance of 309 stainless steel in the transpassive region by nano-crystallization, *Electrochimica Acta*, **54**, 1339 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.073>
 22. V. P. Forchhammer and H. J. Engell, Untersuchungen uber den Lochfraß an passiven austenitischen Chrom-Nickel-Stählen in neutralen Chloridlosungen, *Materials and Corrosion*, **20**, 1 (1969). Doi: <https://doi.org/10.1002/maco.19690200103>
 23. G. Latha and S. Rajeswari, Pitting and Crevice Corrosion Behaviour of Superaustenitic Stainless Steels in Sea Water Cooling Systems, *Corrosion Reviews*, **18**, 429 (2000). Doi: <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2000.18.6.429>
 24. D. H. Shin and S. J. Kim, Corrosion Characteristics of 316L Stainless Steel with Chloride Concentrations in Cathode Operating Conditions of Metallic Bipolar Plate for PEMFC, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 435 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.6.435>
 25. A. A. Dastgerdi, A. Brenna, M. Ormellese, M. Pedferri, and F. Bolzoni, Experimental design to study the influence of temperature, pH, and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion of UNS S30403 stainless steel, *Corrosion Science*, **159**, 108160 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108160>
 26. Z. S. Smialowska, Pitting Corrosion of metals, pp. 24, National Association of Corrosion Engineers, 1440 South Creep Drive, Houston, Texas 77084, USA, (1986).
 27. A. Garner, Thiosulfate Corrosion in Paper-Machine White Water, *Corrosion*, **41**, 587 (1985). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3582988>
 28. 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>
 29. 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>
 30. ASTM G102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, p. 3, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2004).
 31. ASTM G31-72, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, p. 7, ASTM Interna-

- tional, West Conshohocken, PA (2004).
32. I. J. Jang, K. T. Kim, Y. R. Yoo, and Y. S. Kim, Effects of Ultrasonic Amplitude on Electrochemical Properties During Cavitation of Carbon Steel in 3.5% NaCl Solution, *Corrosion Science and Technology*, **19**, 163 (2020). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2020.19.4.163>
33. H. K. Hwang and S. J. Kim, Effect of Temperature on Electrochemical Characteristics of Stainless Steel in Green Death Solution Using Cyclic Potentiodynamic Polarization Test, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 266 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.5.266>