

PEMFC 금속분리판의 내식성에 미치는 DLC 코팅층의 두께 및 결함의 영향

신동호¹ · 김성종^{2,†}

¹국립목포해양대학교 대학원, 전라남도 목포시 해양대학로 91
²국립목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학로 91
(2024년 1월 03일 접수, 2024년 1월 14일 수정, 2024년 1월 15일 채택)

Effects of Thickness and Defects of DLC Coating Layer on Corrosion Resistance of Metallic Bipolar Plates of PEMFCs

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

¹Department of Marine Engineering, Graduate School, Mokpo National Maritime University, 91,
Haeryangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

²Division of Marine System Engineering, Mokpo National Maritime University, 91,
Haeryangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

(Received January 03, 2024; Revised January 14, 2024; Accepted January 15, 2024)

DLC coatings have been widely applied in industrial fields that require high corrosion resistance due to their excellent mechanical characteristics and chemical stability. In this research, effects of DLC coating thickness and defects on corrosion resistance were investigated for application of metallic bipolar plates in polymer membrane electrolyte fuel cells (PEMFCs). Results revealed that a DLC coating thickness of 0.7 μm could lead to a defect size reduction of about 75.9% compared to that of 0.3 μm . As a result of potentiodynamic polarization experiments, the current density under a potential of 0.6 V was measured to be less than 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, which was an excellent value. In particular, the delamination ratio and the decrease rate of maximum pitting depth were up to 84.8% and 63.3%, respectively, with an increase in the DLC coating thickness. These results demonstrate that DLC coating thickness and defects are factors that can affect corrosion resistance of DLC coating and its substrate.

Keywords: PEMFCs, Metallic bipolar plates, DLC coating, Effect of thickness and defect, Corrosion resistance

1. 서론

다양한 탄소코팅 중 DLC (Diamond-Like Carbon) 코팅은 그래파이트 결정구조(sp^2)의 분율보다 다이아몬드 결정구조(sp^3)의 분율이 지배적인 것을 의미한다 [1]. 일반적으로 DLC 코팅은 높은 경도와 낮은 마찰계수로 우수한 기계적 특성을 나타낸다 [2,3]. 따라서 자동차, 전자, 항공 등 다양한 산업분야에 적용된다 [4]. 그리고 화학 안정성이 매우 우수하여 고내식성을 요구하는 산업분야에 적용 가능하다 [5,6]. 또한, DLC 코팅은 물리적 증착법(Physical vapor deposition, PVD)과 화학적 증착법(Cheical vapor deposition, CVD)으로 수소첨가된 DLC (a-C:H)와 사면체 비정질 DLC (ta-C) 등 다양한

형태의 코팅이 가능하다 [7]. 특히, 물리적 증착법은 상대적으로 저온공정 및 광범위한 기판 재료에 적용 가능하다 [8]. 또한, 진공상태에서 증착공정을 수행하여 불순물이 없는 청정공정으로 코팅의 순도와 품질이 우수하다.

이와 같이, 다양한 장점을 가지고 있는 DLC 코팅을 고분자 전해질 연료전지(PEMFCs)의 금속분리판에 적용하기 위한 다양한 연구가 수행되었다. I. Alaefour *et al.*은 다양한 공정변수로 316L 스테인리스강에 DLC 코팅 증착 후 내식성 및 전기 저항성을 연구하였다 [9]. 결과적으로, DLC 코팅은 금속분리판의 내식성을 향상시키거나 sp^3 분율 증가로 전기 저항성이 함께 증가한다. 또한, H. Dong *et al.*은 DLC 코팅에 질소 또는 크롬/질소를 도핑시켜 내식성 및 전기 전도성을 연구한 결과, 코팅되지 않은 316L 스테인리스강보다 우수한 특성을 나타냈다 [10]. 특히, 크롬과 질소를 함께 도핑시킬 경우 sp^2

[†]Corresponding author: ksj@mmu.ac.kr

분율이 증가하고, 나노결정의 CrN이 동시에 형성되어 가장 우수한 내식성과 전기 전도성을 나타냈다. 그러나 B. B. Han *et al.*의 연구에 따르면, 316L 스테인리스강에 증착된 DLC 코팅의 sp^3 결정구조 분율 증가에 따라 내식성이 현저히 향상되었으나, DOE 기준을 충족시키지 못하였다 [11].

이와 같이 스테인리스강에 DLC 코팅 증착 후 분리판 적용을 위한 다양한 연구가 수행되었다. 그러나 이러한 연구들은 0.5 M 이상의 황산(H_2SO_4) 수용액에서 전기화학적 실험을 수행하였으며, 이로 인해 부식손상 및 산화피막 형성에 따른 계면접촉저항이 증가하였다 [12]. 그러나 실제 PEMFCs의 운전환경은 pH 3 이상의 산성 환경이며, 이러한 수용액 기준을 DOE에서도 명시하고 있다 [13]. 따라서 이러한 운전환경을 고려한 연구가 필요하다 [14].

본 연구에서는 DOE 기준 수용액에서 PEMFCs 금속 분리판의 내식성에 미치는 DLC 코팅 두께 및 결합의 영향을 연구하였으며, 동전위분극실험 및 계면접촉저항 측정을 통해 DOE 기준 충족 여부를 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 샘플 준비 및 특성 분석

본 연구에 사용된 기판은 PEMFC의 금속분리판으로 고려되는 316L 스테인리스강이며, 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다. 각 샘플은 20 mm × 20 mm × 5 mm의 크기로 가공하였으며, 그 후 SiC 연마지 및 알루미늄 현탁액을 이용하여 1 μ m까지 표면 연마하였다. 연마된 샘플은 아세톤과 증류수로 세척 후 진공건조기에서 24 시간 동안 건조하였다. 그 후 아크이온 플레이팅(Arc ion plating, AIP)법을 이용하여 기판 표면에 0.3, 0.5 및 0.7 μ m 두께로 DLC 코팅을 증착시켰으며, 자세한 공정

은 Table 2에 제시하였다. 그 후 전계방출형 주사전자현미경을 이용하여 DLC 코팅된 샘플의 단면과 표면을 분석하였다.

2.2 동전위분극실험

DLC 코팅의 전기화학적 특성 및 부식손상 거동을 연구하기 위하여 3 전극 전기화학 셀을 구성하여 동전위분극실험을 수행하였다. 작동전극은 전용 홀더를 사용하여 노출면적이 1 cm^2 이 되도록 하였으며, 기준전극과 대극은 각각 은/염화은 전극(sat. by KCl)과 20 mm × 20 mm 크기의 백금망을 사용하였다. 수용액은 황산(H_2SO_4)과 0.1 ppm의 불산을 혼합하여 pH 3의 DOE 기준 수용액을 사용하였다. 또한, PEMFCs의 운전환경 모사를 위해 수용액 온도는 80 $^{\circ}C$ 로 설정하였다. 동전위분극실험은 30 분 안정화 후 개로전위 기준 -0.25 V에서 1.6 V까지 1.0 mV/s의 주사속도로 수행하였다. 또한, 전기화학적 특성 분석을 위하여 개로전위 기준 ± 0.25 V 범위에서 타펠외삽법을 이용하여 부식전위와 부식전류 밀도를 산출하였다. 실험 종료 후 시험편은 아세톤과 증류수로 세척하였으며, Image J 프로그램, 3D 공초점 레이저 현미경 및 전계방출형 주사전자현미경으로 손상된 표면을 분석 및 관찰하였다.

2.3 계면접촉저항 측정

DLC 코팅된 샘플의 계면접촉저항 측정을 위해 Wang *et al.*의 방법을 이용하였다 [15]. 샘플은 금으로 코팅된 구리판과 가스확산층(Gas diffusion layer, GDL)인 전도성 탄소종이(Toray TGPH-090) 사이에 위치시킨 후 압축응력을 20 N/ cm^2 에서 180 N/ cm^2 까지 증가시키면서 해당하는 압축응력에서 10초동안 안정화 후 디지털 멀티미터(Agilent, 34461A)를 이용하여 저항값을 측정하였다.

Table 1. Chemical composition of 316L stainless steel

Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	S	Cu	N	Fe
10.16	16.71	2.04	0.022	0.61	1.03	0.035	0.003	0.283	0.015	Bal.

Table 2. Condition of coating process for DLC

Parameter	Heating	Glow discharge	Metal etching	Metal (Cr) coating	Carbon etching	Carbon coating		
						A	B	C
Temp. (°C)	350				130	95		
Press. (torr)	$\sim 3 \times 10^{-5}$	$\sim 2.5 \times 10^{-2}$	$\sim 7 \times 10^{-4}$	$\sim 2.5 \times 10^{-3}$	$\sim 2 \times 10^{-4}$	$\sim 6 \times 10^{-4}$		
Bias (V)	-	400~500	550	60	750	10		
Gas flow (Sccm)	-	Ar:H ² = 66:34	Ar 25	Ar 100	Ar 4	Ar 5		
Time (min)	60	40	1.6	2	2	5	10	15

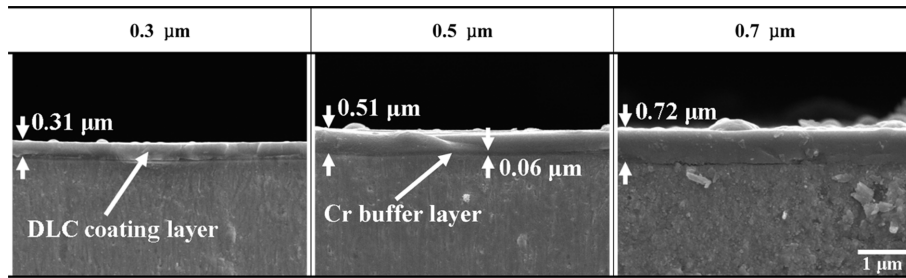


Fig. 1. Cross-sectional images with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel

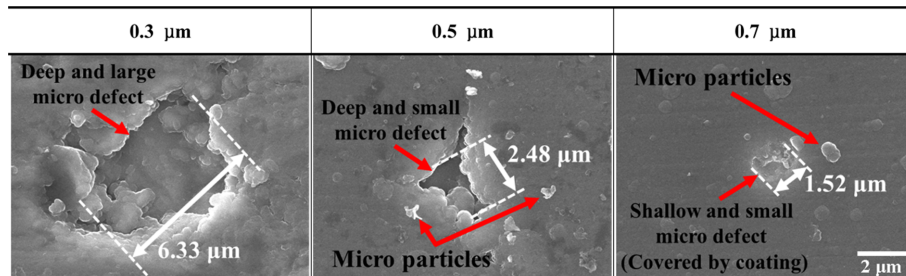


Fig. 2. Surface analysis with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 DLC 코팅 두께에 따른 단면 측정결과이다. 모든 조건의 DLC 코팅은 매우 조밀하고 균일한 구조를 나타냈으며, 핀홀 및 크랙과 같은 결함은 관찰되지 않았다. 또한, DLC 코팅과 기판 사이에 약 $0.06\ \mu\text{m}$ 두께의 크롬 중간층이 관찰되었으며, 각 층 사이의 경계면을 뚜렷하게 나타냈다. 특히, 경계면에서 기공과 같은 결함은 발견되지 않아 기판과 코팅의 밀착력이 우수할 것으로 여겨진다. 일반적으로 스테인리스강 표면에 DLC 코팅을 직접 증착시킬 경우, DLC 코팅과 스테인리스강 사이의 열팽창 계수 차이로 코팅층 내부에 높은 잔류응력이 발생한다. 그 결과, DLC 코팅과 기판 사이의 밀착력 저하와 코팅의 박리를 야기시킨다 [16]. 그러나 크로뮴(Cr), 타이타늄(Ti), 텅스텐(W) 등의 금속 버퍼층을 중간층으로 증착시켜 DLC 코팅의 잔류응력 감소 및 밀착력을 향상시킨다 [17]. 특히, 크로뮴 버퍼층은 다른 금속과 비교하여 스테인리스강과의 적합성이 우수하고 DLC 코팅과 기판의 내식성을 증가시킨다 [18,19]. 따라서 본 연구의 크로뮴 버퍼층에 의해 DLC 코팅과 스테인리스강의 밀착력 및 내식성이 향상될 것으로 사료된다.

Fig. 2는 DLC 코팅 두께에 따른 표면관찰 결과이다. 모든 조건의 코팅표면에서 핀홀 및 포어와 같은 결함이 관찰되었다. DLC 코팅 두께 $0.3\ \mu\text{m}$ 의 경우, $6.33\ \mu\text{m}$ 크기의 상대적으로 깊고 큰 결함이 관찰되었다. 그러나 DLC 코팅 두께 $0.7\ \mu\text{m}$ 의 결함 크기는 $1.52\ \mu\text{m}$ 로 약

75.9 % 감소하였다. 일반적으로 코팅의 결함은 기판 표면의 결함, 미세입자, 돌기 등 다양한 요인에 의해 형성된다 [20]. 특히, 코팅 두께보다 큰 미세입자와 돌기가 존재하는 경우 결함의 형성 및 형상에 큰 영향을 미친다 [21]. 그러나 코팅 두께를 증가시키면 내부응력이 증가하여 마이크로 크랙 및 결함이 형성된다 [22]. 특히, 아크이온 플레이팅 공정 중 코팅 두께를 증가시키기 위해 높은 이온 에너지 또는 장시간의 공정으로 이온충격이 축적되어 코팅 결함의 수 및 크기가 증가하게 된다 [23]. 이러한 결과는 다양한 연구자들에 의해 보고되었다 [24,25]. P. Yi *et al.*은 비정질 탄소 코팅 두께 증가가 결함에 미치는 영향을 연구하였으며, 코팅 두께 $52\ \text{nm}$ 에서 $101\ \text{nm}$ 까지 증가 시 이온충격 및 내부응력 증가로 결함이 더욱 선명하게 나타나는 것으로 보고하였다 [26]. 그러나 코팅 두께 $128\ \text{nm}$ 에서 결함 형성을 감소시키고 조밀한 코팅층이 관찰되었다. 이는 탄소 코팅의 고유 특성 중 하나인 압축잔류응력에 의한 것으로 사료된다 [27]. 즉, 코팅에 존재하는 압축잔류응력이 강할수록 결정이 매우 조밀하게 형성되어 마이크로 크랙 및 결함을 감소시킨다. 특히, DLC 코팅은 탄소 이온이 코팅층 내부로 침투하여 다이아몬드 결정구조를 형성시켜 결함 크기는 감소한다 [28]. 결과적으로, DLC 코팅 두께 증가에 따라 기판 표면의 영향 감소 [29] 또는 DLC 코팅 내부 성장모델 [30]로 인해 결함 크기는 감소한 것으로 사료된다.

또한, 코팅 표면에서 다양한 크기의 미세입자가 함께

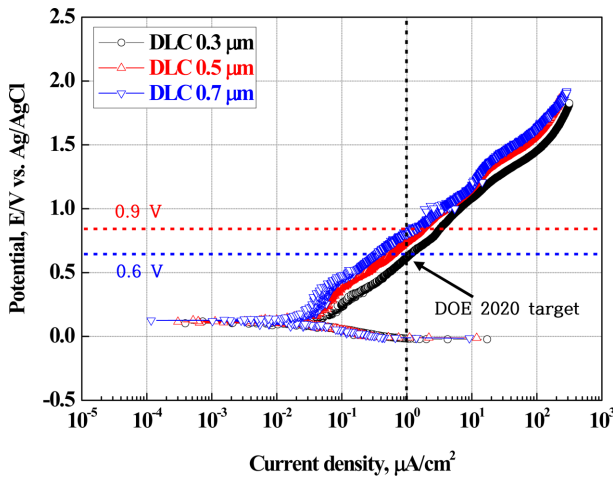
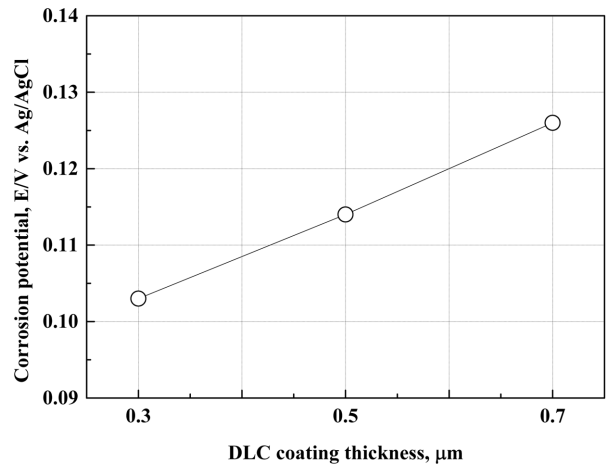


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

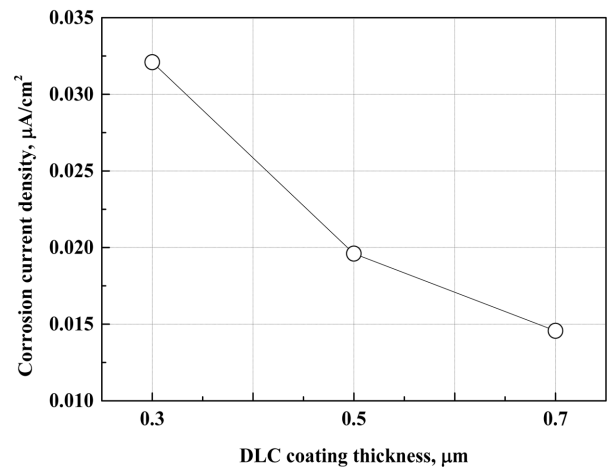
관찰되었다. 이러한 미세입자는 코팅과정 중 타겟의 국부전류밀도 변동과 아크 스팟의 이동으로 입자들이 상호 충돌 및 파편화되어 형성된다. 특히, 코팅 표면에 증착된 미세입자와 충돌하여 손상 또는 탈리에 의해 핀홀 및 포어와 같은 결함이 형성된다 [31]. 이러한 결함은 부식성 이온의 침투 경로로 작용하여 기판의 내식성과 수명을 감소시킬 것으로 사료된다.

Fig. 3은 DLC 코팅 두께에 따른 DOE 기준 용액에서의 동전위분극실험 결과이다. 모든 조건에서 전위 상승에 따라 전류밀도가 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 따라서, 현저한 부동태 특성은 나타나지 않았으며, 활성화 반응만 관찰되었다. 또한, 부식전위부터 약 0.6 V(vs. Ag/AgCl)까지 최대전류밀도는 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 미만으로 매우 낮은 값을 나타냈다. 일반적으로 DLC 코팅은 불활성이기 때문에 산성 환경에서 특별한 반응을 하지 않는다 [32]. 그러나 코팅 공정중 형성된 결함부에서 전기화학적 반응에 의해 활성화 반응이 나타난다. 특히, 결함부의 초기 면적은 DLC 코팅 면적보다 현저히 작기 때문에 전류밀도는 상대적으로 낮게 측정된다. 그러나 전위 상승에 따라 결함부의 부식손상 면적이 증가하고, 상대적으로 작은 면적의 결함부는 소양극으로 작용하여 공식과 같은 손상이 가속화된다 [33]. 이로 인해 전류밀도는 선형적으로 증가하여 높은 전류밀도를 나타낸 것으로 사료된다. 결과적으로, DLC 코팅에 의해 균일부식 저항성보다 결함으로 인한 공식 저항성이 매우 중요한 요인이다. 특히, 코팅 두께 증가에 따라 결함 크기를 감소시킬 수 있어 공식 저항성을 향상시키는 요인으로 사료된다.

Fig. 4는 DLC 코팅 두께에 따른 동전위분극곡선에 대하여 타펠외삽법으로 부식전위와 부식전류밀도 분석 결



(a) Corrosion potential



(b) Corrosion current density

Fig. 4. Results of Tafel analysis after potentiodynamic polarization experiment with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

과이다. DLC 코팅 두께 증가에 따라 부식전위는 증가하였다. 일반적으로 부식전위가 높을수록 내식성이 우수하다. 특히, 모든 조건에서 부식전위는 0.1 V 이상의 매우 귀한 전위를 나타내었다. 한편 부식전류밀도는 DLC 코팅 두께 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 모든 조건에서 $0.035 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 미만의 현저히 낮은 값을 나타냈으며, 코팅 두께 0.5 μm 에서는 큰 감소폭을 나타내었다. 이러한 결과는 코팅 두께 증가에 따른 결함 크기 감소로 DLC 코팅의 불활성적인 특성을 더욱 뚜렷하게 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 5는 PEMFCs 양극환경(Cathode)의 정상 및 비정상 작동전압조건에서 DLC 코팅 두께에 따른 전류밀도 값을 나타낸 것이다. 일반적으로 PEMFCs의 양극은 정상상태에서 작동전압은 0.6 V를 나타낸다 [34]. 그러나 초기 시동 및 고출력과 같은 특정 상황에서 작동전압은

0.6 V보다 높은 전압에서 작동된다 [35]. 따라서 이에 대한 고려가 필요하다. 정상과 비정상 작동조건인 0.6 V와 0.9 V 전위에서의 전류밀도는 코팅 두께 증가에 따라 감소하였다. 특히, 0.6 V 전위 조건의 경우, 모든 조건에서 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 전류밀도를 나타내어 DOE 기준을 충족시켰다. 그러나 0.9 V 전위 조건에서의 전류밀도는 현저히 큰 값을 나타내었다. 특히, 코팅 두께 0.7 μm 의 경우 전류밀도는 최대 7.1배 증가하였다. 이는 전위 상승에 따라 DLC 코팅 표면의 결함부에서 노출된 기관의 전기화학적 반응이 더욱 활성화되었기 때문으로 사료된다. 특히, DLC 코팅의 결함에 의해 국부적으로 노출된 기관은 소양극으로 작용하여 부식손상이 가속화될 것으로 사료된다.

Fig. 6은 동전위분극실험 후 손상된 DLC 코팅의 표면관찰 및 박리율 산출 결과이다. 표면관찰 결과, 코팅의 손상형태는 대부분 원형형태의 박리가 관찰되었다. 또한, DLC 코팅 두께 증가에 따라 코팅의 박리율은 감

소하였다. 특히, DLC 코팅 두께 0.7 μm 의 박리율은 0.3 μm 와 비교하여 0.58 %로 약 84.8 % 감소하였다. 결과적으로, 코팅 두께와 결함은 DLC 코팅의 내구성에 영향을 미치는 요인으로 사료된다.

Fig. 7은 동전위분극실험 후 DLC 코팅 두께에 따른 3D 이미지 및 표면거칠기 측정 결과이다. 모든 조건에서 코팅의 부분박리는 뚜렷하게 관찰되었다. 특히, 코팅 두께 증가에 따라 코팅의 박리부 크기와 표면거칠기는 감소하였다. DLC 코팅 두께 0.3 μm 의 경우, 박리부에서 표면 연마자국이 뚜렷하게 관찰되었다. 또한, 모든 조건에서 박리부에 공식손상이 관찰되었다. 이를 통해 0.3 μm 의 두께에서는 코팅 박리 후 균일부식과 공식이 함께 나타났으나, 그외의 조건에서는 상대적으로 공식만이 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 DLC 코팅이 두꺼울수록 결함부의 부식에 의한 기관의 노출 시기를 지연시켜 내구성이 향상된다.

Fig. 8과 9는 DLC 코팅과 공식 손상도를 3D 공초점

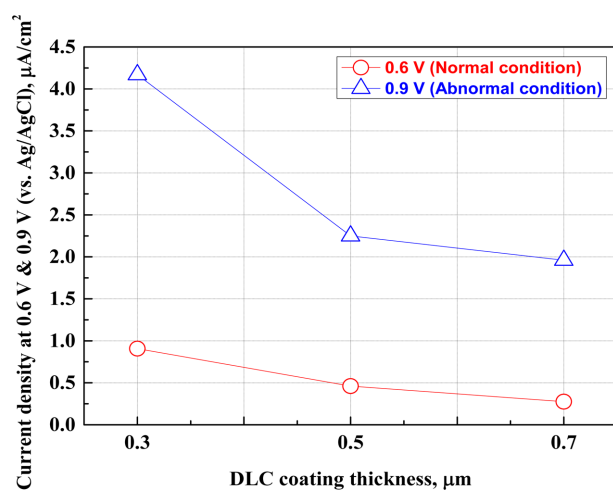


Fig. 5. Comparison of current density after potentiodynamic polarization experiment with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

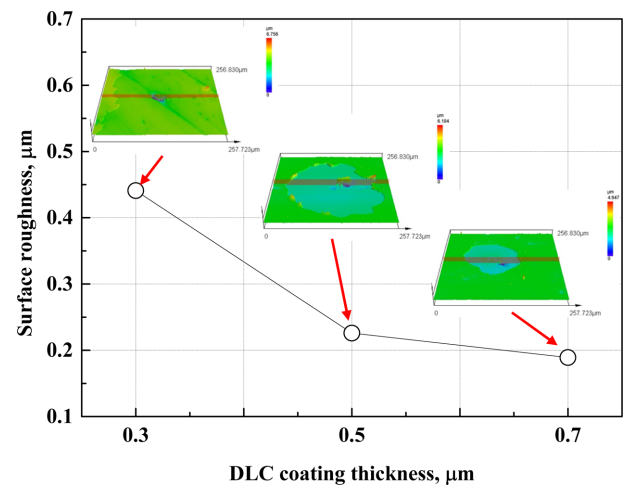


Fig. 7. 3D image and surface roughness of damaged surface after potentiodynamic polarization experiment with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

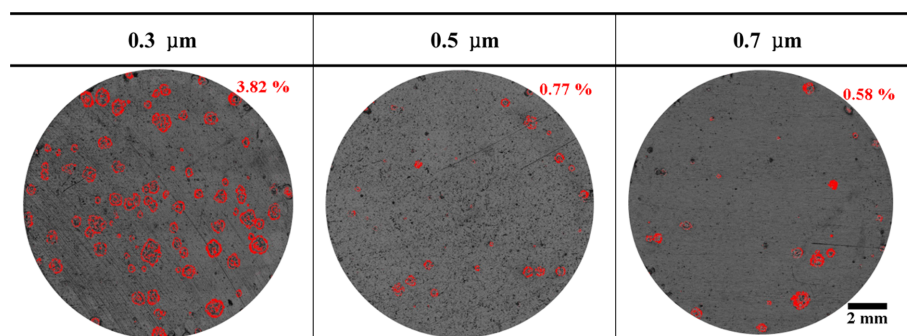


Fig. 6. Analysis of corrosion damage area after potentiodynamic polarization experiment with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

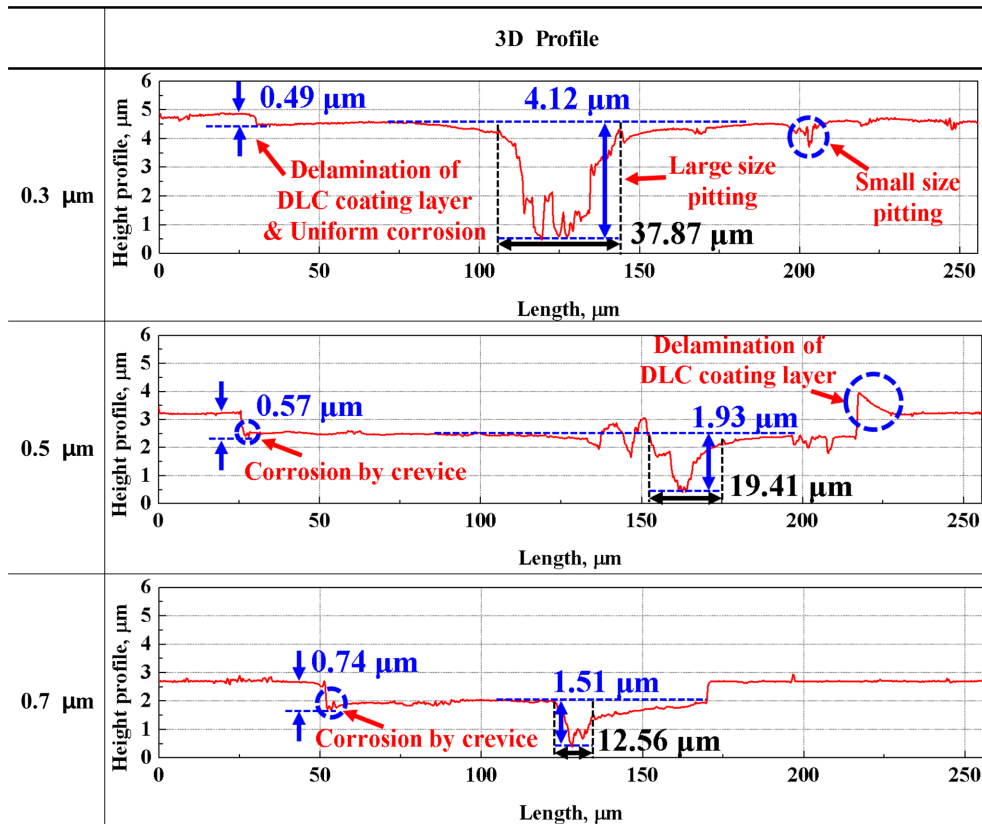


Fig. 8. 3D profile analysis of damaged surface after potentiodynamic polarization experiment with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

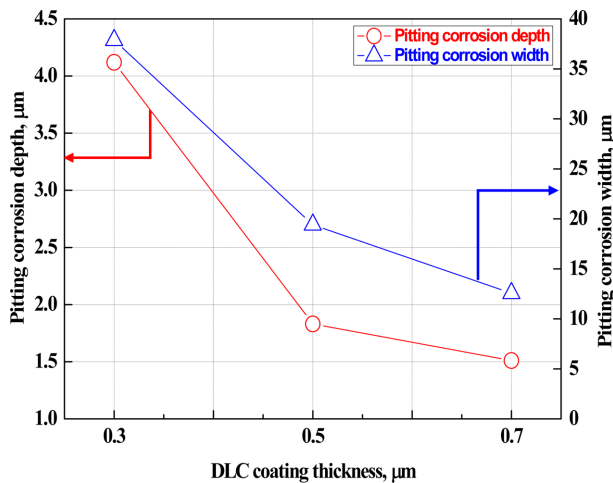


Fig. 9. Pitting corrosion depth and width of damaged surface after potentiodynamic polarization experiment with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

레이저 현미경 분석 결과이다. 모든 조건에서 코팅 두께 이상의 손상깊이가 관찰되었다. 특히, DLC 코팅 두께 0.3 μm는 약 0.49 μm로 기존 코팅 두께(0.3 μm)보다 약 1.63배 큰 손상깊이를 나타냈다. 그러나 코팅 두께

0.7 μm는 약 0.74 μm로 기존 코팅 두께(0.7 μm)보다 약 1.06배 큰 손상깊이를 나타냈다. 이는 DLC 코팅의 박리와 기관의 균일부식에 기인한 것으로 사료되며, DLC 코팅 두께 증가에 따라 기관이 부식환경에 노출되는 시간이 길어지기 때문에 균일부식이 현저히 감소한 것으로 사료된다. 또한, 손상부의 가장자리에서 국부부식과 유사한 손상형태가 나타났다. 이러한 손상경향은 DLC 코팅 두께 증가에 따라 더욱 뚜렷하게 나타났다. 이는 DLC 코팅이 수용액 상태에서 손상 및 박리됨에 따라 기관과 코팅층 사이에 발생하는 틈부식으로 사료된다. DLC 코팅은 화학적으로 매우 안정하기 때문에 산성 수용액에서 쉽게 용해되지 않는다. 그러나 코팅공정 중 형성된 결함으로 수용액이 침투하여 노출된 기관 표면과 반응한다. 이때 금속이온의 용해반응으로 DLC 코팅과 기관 사이의 밀착력이 감소한다. 이후 기관에서 코팅이 부분적으로 박리되면서 틈부식에 의한 손상을 가속화시킨다 [36]. 특히, DLC 코팅 두께 증가에 따라 자체 결정구조의 상호 결합력 및 압축잔류응력이 증가한다 [37,38]. 따라서 DLC 코팅과 기관과의 밀착력이 저하되거나 코팅이 박리되지 않고 잔류하고 있어 코팅과 기관 사이에 더욱 넓은 면적의 틈이 형성된다. 또한, DLC 코

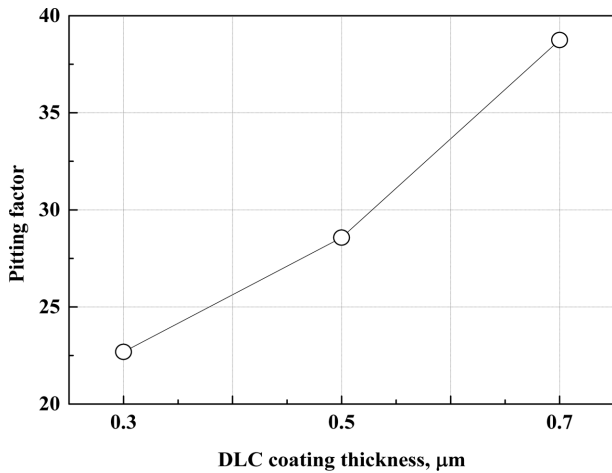


Fig. 10. Pitting factor after potentiodynamic polarization experiment with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

팅층과 기판은 갈바닉 쌍을 형성시킨다 [39]. 결과적으로 DLC 코팅이 박리된 영역의 가장자리에서 틈부식과 갈바닉 부식에 의한 손상이 더욱 가속화될 것으로 사료된다. DLC 코팅 두께 0.3 μm 는 크고 작은 공식이 여러 포인트에서 관찰되었다. 그러나 코팅 두께 증가에 따라 공식의 크기와 수는 감소하였다. 또한, 코팅 두께 증가에 따라 공식의 최대 손상깊이 및 너비도 감소하였으며, 코팅 두께 0.7 μm 는 0.3 μm 와 비교하여 각각 63.3 %와 66.8 % 감소하였다.

Fig. 10은 DLC 코팅 두께에 따른 공식손상을 정량화하기 위하여 공식지수값 산출 결과이며, equation (1)은 다음과 같다 [40].

$$\text{Pitting factor} = \frac{p}{d} \quad (1)$$

p = Maximum pitting corrosion depth
 d = Uniform corrosion depth

균일부식깊이와 최대공식깊이는 각각 Fig. 9와 10의 결과를 이용하였다. 최대공식깊이는 균일부식깊이와 3D 공초점 레이저 현미경으로 측정된 최대공식깊이의 합산

결과이다. 공식지수 산출 결과, DLC 코팅 두께 증가에 따른 공식지수는 각각 22.68, 28.57 및 38.75로 증가하는 경향을 나타냈다. 결과적으로 DLC 코팅의 부식경향은 균일부식보다 공식이 현저히 지배적인 것을 알 수 있다. 특히, 코팅 두께가 얇을수록 쉽게 박리되어 균일 부식의 영향이 상대적으로 더욱 클 수 있다. 그러나 DLC 코팅 자체의 화학적 안정성 및 우수한 내구성으로 인해 기판의 균일부식보다 코팅 결함에 의한 공식이 현저히 지배적일 것으로 사료된다. 특히, 코팅 두께 증가에 따라 균일부식보다 공식손상이 더욱 뚜렷하게 나타난다.

Fig. 11은 동전위분극실험 후 전계방출형 주사전자현미경으로 손상된 DLC 코팅 두께에 따른 표면 관찰 결과이다. DLC 코팅 두께 0.3 μm 의 경우, 코팅 박리에 의해 노출된 기판 표면에서 표면 연마자국이 전반적으로 관찰되었다. 또한, 공식이 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 산성환경에서 스테인리스강의 산화피막 파괴로 나타난 손상거동과 유사하다 [41]. 또한, DLC 코팅 두께 0.5 μm 의 표면에서 균열과 연마 시 형성된 스크래치가 관찰되었으며, 0.7 μm 표면에서는 균열이 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. 이러한 균열부는 DLC 코팅과 기판의 밀착력 향상을 위해 증착된 크롬 버퍼층으로 사료된다. 크롬 버퍼층은 크롬의 함량이 지배적이며, 산성환경에서 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 와 Cr_2O_3 의 비정질층으로 형성되어 부식에 의한 균열손상을 나타낸다 [42]. 특히, 균열이 발생한 틈은 연료전지 작동환경을 모사한 수용액에 포함된 음이온(SO_4^{2-} , F^-)이 기판으로 침투할 수 있는 통로 역할을 한다 [43,44]. 그리고 기판과 크롬 버퍼층(산화피막층)의 갈바닉쌍을 형성시켜 부식손상을 가속화시킨다 [45].

Fig. 12는 DLC 코팅 두께에 따른 전기화학실험 전/후의 계면접촉저항 측정 결과이다. 손상되지 않은 DLC 코팅의 두께 증가에 따라 계면접촉저항은 감소하였다. 코팅의 계면접촉저항에 영향을 미치는 요인은 매우 다양하다 [46]. 특히, 표면거칠기, 다공성, 불순물 등의 요인에 의한 불균일로 국부적인 접촉으로 실제 접촉면적이 감소하여 계면접촉저항을 증가시킨다 [47]. 이는 본 연구에서도 유사한 경향을 나타내었다. 코팅 두께 증가

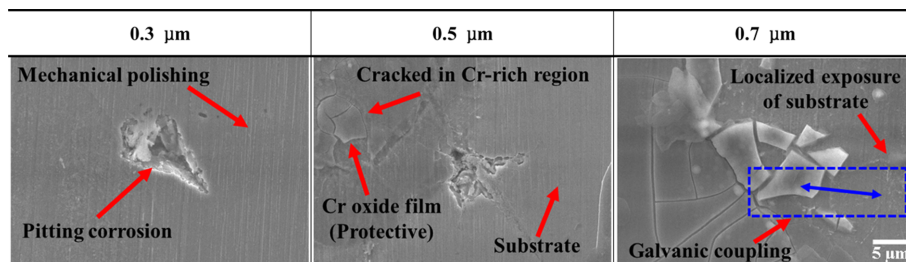


Fig. 11. Morphologies of damaged surface after potentiodynamic polarization experiment with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

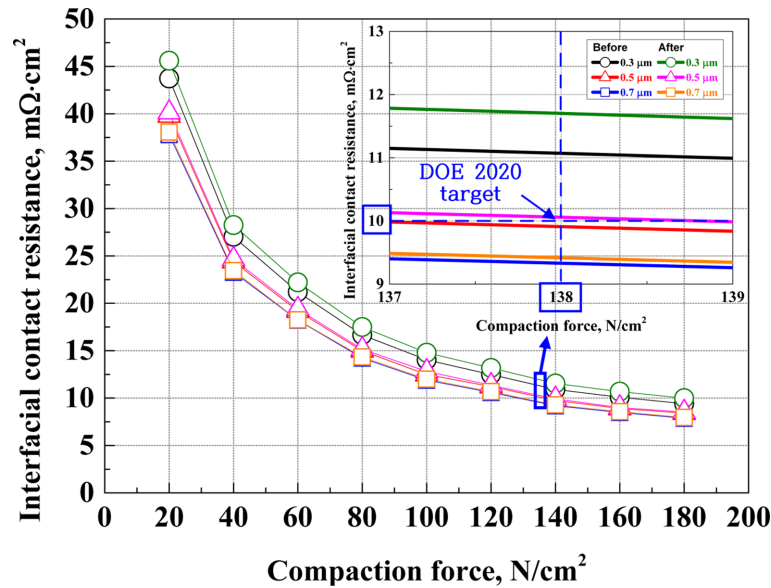


Fig. 12. Interfacial contact resistance with/without potentiodynamic polarization experiment with DLC coating layer thickness of 316L stainless steel in DOE standard solution

에 따라 표면결함 크기 및 미세입자의 수 감소에 따라 계면접촉면적이 증가하여 저항이 감소한 것으로 사료된다. 그러나 동전위분극실험 후 DLC 코팅 두께에 따른 계면접촉저항은 실험전과 비교하여 높은 저항값을 나타냈다. 특히, DOE에서 명시된 압축력 138 N/cm²에서 DLC 코팅 두께 0.3 μm의 계면접촉저항은 약 11.071 mΩ·cm²에서 11.699 mΩ·cm²으로 약 5.67 %의 최대 증가율을 나타냈다. 그러나 코팅 두께 0.7 μm의 계면접촉저항은 약 9.335 mΩ·cm²에서 9.406 mΩ·cm²으로 약 0.76 %의 최소 증가율을 나타냈다. 이는 DLC 코팅 박리로 스테인리스강의 산화피막 형성에 기인한 것으로 사료된다. 결과적으로 DOE 기준 계면접촉저항인 10 mΩ·cm² 미만 [48]을 충족한 DLC 코팅 두께는 실험전 0.5 μm와 0.7 μm 조건이 충족하였으며, 실험후는 0.7 μm가 유일하다.

4. 결론

본 연구에서는 DLC 코팅의 두께와 결함이 내식성에 미치는 영향에 관하여 연구하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

(1) DLC 코팅 두께 증가에 따라 표면 결함의 크기는 감소하였다. 특히, 코팅 두께 0.7 μm는 0.3 μm와 비교하여 약 75.9 %의 결함 크기 감소율을 나타냈다.

(2) 동전위분극실험 결과, PEMFCs의 정상작동 전위인 0.6 V 이하에서 전류밀도는 1 μA/cm² 미만으로 측정되어 DOE 기준을 충족시켰다.

(3) DLC 코팅 두께 증가에 따라 박리율과 최대공식

깊이의 감소율은 0.3 μm와 0.7 μm 비교시 각각 84.8 % 및 63.3 %로 나타났다. 특히, 코팅 두께 0.3 μm는 균일 부식과 공식이 동시에 나타났으나, 0.5 μm와 0.7 μm는 공식이 지배인 경향을 나타냈다.

(4) 계면접촉저항 측정 결과, 동전위분극실험 후 계면접촉저항은 증가하였다. 그러나 실험 후 DOE 기준 계면접촉저항을 충족한 DLC 코팅 두께는 0.7 μm로 나타났다.

(5) 결과적으로, DLC 코팅 두께와 결함은 DLC 코팅과 기관의 내식성에 영향을 미치는 요인으로 사료된다. 특히, 결함으로 인해 DLC 코팅과 기관이 산성환경에 노출된 경우 국부부식 및 갈바닉 쌍 형성으로 부식속도는 가속화될 것으로 사료된다.

References

1. D. K. Rajak, A. Kumar, A. Behera, and P. L. Menezes, Diamond-like carbon (Dlc) coatings: Classification, properties, and applications, *Applied science*, **11**, 1 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/app11104445>
2. H. J. Park, J. H. Kim, and K. I. Moon, Effect of Fluorine Gas Addition for Improvement of Surface Wear Property of DLC Thin Film Deposited by using PECVD, *Journal of Surface Science and Engineering*, **54**, 357 (2021). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.6.357>
3. Z. Ren, H. Qin, Y. Dong, G. L. Doll, and C. Ye, A boron-doped diamond like carbon coating with high hardness and low friction coefficient, *Wear*, **436**, 203031 (2019).

- Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203031>
4. W. J. Kim, J. G. Kim, S. J. Park, and K. R. Lee, Effect of Si Addition on the Corrosion Resistance of Diamond-Like Carbon (DLC) Films, *Corrosion Science and Technology*, **4**, 226 (2005). <https://koreascience.kr/article/JAKO200521161694088.page>
 5. T. Nagai, M. Hiratsuka, A. Alnazi, H. Nakamori, and K. Hirakuri, Anticorrosion of DLC coating in acid solutions, *Applied Surface Science*, **552**, 149373 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149373>
 6. J. G. Kim, K. R. Lee, Y. S. Kim, and W. S. Hwang, Electrochemical Evaluation of Si-Incorporated Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings Deposited on STS 316L and Ti Alloy for Biomedical Applications, *Corrosion Science and Technology*, **6**, 18 (2007). <https://koreascience.kr/article/JAKO200721161736113.page>
 7. A. Tyagi, R. S. Walia, Q. Murtaza, S. M. Pandey, P. K. Tyagi, and B. Bajaj, A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **78**, 107 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.006>
 8. J. S. Song and T. W. Nam, The Effects of Interlayer on the DLC Coating, *Corrosion Science and Technology*, **10**, 65 (2011). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2011.10.2.065>
 9. I. Alaefour, S. Shahgaldi, J. Zhao, and X. Li, Synthesis and Ex-Situ characterizations of diamond-like carbon coatings for metallic bipolar plates in PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 11059 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.259>
 10. H. Dong, S. He, X. Wang, C. Zhang, and D. Sun, Study on conductivity and corrosion resistance of N-doped and Cr/N co-doped DLC films on bipolar plates for PEMFC, *Diamond & Related Materials*, **110**, 108156, (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108156>
 11. B. B. Han, D. Y. Ju, M. R. Chai, H. J. Zhao, and S. Sato, Corrosion Resistance of DLC Film-Coated SUS316L Steel Prepared by Ion Beam Enhanced Deposition, *Advances in Materials Science and Engineering*, **2019**, Article ID 7480618 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1155/2019/7480618>
 12. 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>
 13. 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>
 14. H. S. Heo and S. J. Kim, Electrochemical Characteristics of MMO(Ti/Ru)-Coated Titanium in a Cathode Environment of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 340 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.5.340>
 15. H. Wang, M. A. Sweikart, and J. A. Turner, Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **115**, 243 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00023-5)
 16. C. Forsich, D. Heim, and T. Mueller, Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C:H:Si coatings on nitrided and postoxidized steel deposited by DC-PACVD, *Surface and Coating Technology*, **203**, 521 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.044>
 17. F. D. Duminica, R. Belchi, L. Libralesso, and D. Mercier, Investigation of Cr(N)/DLC multilayer coatings elaborated by PVD for high wear resistance and low friction applications, *Surface and Coating Technology*, **337**, 396 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.052>
 18. D. Kek Merl, P. Panjan, M. Cekada, M. Kahn, and W. Waldhauser, Corrosion Properties of DLC-Coated Stainless Steel in Hanks Solution for Biomedical Applications, *ECS Transactions*, **35**, 67 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.3571977>
 19. W. Mingge, L. Congda, T. Dapeng, H. Tao, C. Guohai, and W. Donghui, Effects of metal buffer layer for amorphous carbon film of 304 stainless steel bipolar plate, *Thin Solid Films*, **616**, 507 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.043>
 20. T. Spalvins and W. A. Brainard, Nodular Growth in Thick-Sputtered Metallic Coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology*, **11**, 1186 (1974). Doi: <https://doi.org/10.1116/1.1318706>
 21. P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Cekada, and M. Panjan, Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques, *Coatings*, **10**, 1 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings10050447>
 22. B. Halder and P. Saha, Identifying defects and problems in laser cladding and suggestions of some remedies for the same, *Materialstoday:Proceedings*, **5**, 13090 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.297>
 23. X. Xie, J. Li, M. Dong, H. Zhang, and L. Wang, Structure and properties of TiSiCN coatings with different bias

- volages by arc ion plating, *Surface Topography: Metrology and Properties*, **6**, 014003 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1088/2051-672X/aaa6fd>
24. F. A. Delfin, S. P. Brühl, C. Forsich, and D. Heim, Carbon based DLC films: Influence of the processing parameters on the structure and properties, *Materia(Rio de Janeiro)*, **23**, 1–8 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0395>
 25. E. Bemporad, M. Sebastiani, F. Casadei, and F. Carassiti, Modelling, production and characterisation of duplex coatings (HVOF and PVD) on Ti-6Al-4V substrate for specific mechanical applications, *Surface and Coating Technology*, **201**, 7652 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.041>
 26. P. Yi, D. Zhang, L. Peng, and X. Lai, Impact of Film Thickness on Defects and the Graphitization of Nanoscale Carbon Coatings Used for Metallic Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **10**, 34561 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08263>
 27. J. Gunnars and A. Alahelsten, Thermal stresses in diamond coatings and their influence on coating wear and failure, *Surface and Coating Technology*, **80**, 303 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02436-0](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02436-0)
 28. Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, and W. Eckstein, Subplantation model for film growth from hyperthermal species, *Physical Review Letters*, **41**, 10468 (1990). Doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10468>
 29. A. Dorner, C. Schurer, G. Reisel, G. Irmer, O. Seidel, and E. Muller, Diamond-like carbon-coated Ti6Al4V: Influence of the coating thickness on the structure and the abrasive wear resistance, *Wear*, **249**, 489 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00587-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00587-7)
 30. Z. H. Liu, J. F. Zhao, and J. McLaughlin, A study of microstructural and electrochemical properties of ultra-thin DLC coatings on AlTiC substrates deposited using the ion beam technique, *Diamond & Related Materials*, **8**, 56 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00364-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00364-1)
 31. R. L. Boxman and S. Goldsmith, Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control, *Surface and Coating Technology*, **52**, 39 (1992). Doi: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(92\)90369-L](https://doi.org/10.1016/0257-8972(92)90369-L)
 32. L. Joska, J. Fojt, L. Cvrcek, and V. Brezina, Properties of titanium-alloyed DLC layers for medical applications, *Biomaterials*, **4**, 1 (2014). Doi: <https://doi.org/10.4161/biom.29505>
 33. E. Ilic, A. Pardo, T. Suter, S. Mischler, P. Schmutz, and R. Hauert, A methodology for characterizing the electrochemical stability of DLC coated interlayers and interfaces, *Surface and Coating Technology*, **375**, 402 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.055>
 34. Y. Yang, X. Ning, H. Tang, L. Guo, and H. Liu, Effects of passive films on corrosion resistance of uncoated SS316L bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell application, *Applied Surface Science*, **320**, 274 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.049>
 35. P. Yi, D. Zhang, D. Qiu, L. Peng, and X. Lai, Carbon-based coatings for metallic bipolar plates used in proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 6813 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.176>
 36. D. H. Shin and S. J. Kim, Electrochemical characteristics and damage behaviour of DLC-coated 316L stainless steel for metallic bipolar plates of PEMFCs, *Transactions of the IMF*, **101**, 308 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1080/00202967.2023.2223835>
 37. Y. Pauleau, Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, pp. 102 - 136, Springer, New York, USA (2008). Doi: https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_4
 38. M. S. Park, D. Y. Kim, C. S. Shin, and W. R. Kim, Improved Adhesion of DLC Films by using a Nitriding Layer on AISI H13 Substrate, *Journal of Surface Science and Engineering*, **54**, 307 (2021). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.6.307>
 39. A. H. S. Bueno, J. Solis, H. Zhao, C. Wang, T. A. Simoes, M. Bryant, and A. Neville, Tribocorrosion evaluation of hydrogenated and silicon DLC coatings on carbon steel for use in valves, pistons and pumps in oil and gas industry, *Wear*, 394–395, 60 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.09.026>
 40. ASTM G46-94, *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2018). <https://www.astm.org/g0046-21.html>
 41. D. H. Shin and S. J. Kim, 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, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 451 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.6.451>
 42. S. Guo, L. Xu, L. Zhang, W. Chang, and M. Lu, Characterization of corrosion scale formed on 3Cr steel in CO₂-saturated formation water, *Corrosion Science*, **110**, 123

- (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.033>
43. H. Parangusan, J. Bhadra, and N. Al-Thani, A review of passivity breakdown on metal surfaces: influence of chloride- and sulfide-ion concentrations, temperature, and pH, *Emergent Materials*, **4**, 1187 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00194-6>
 44. D. H. Shin and S. J. Kim, Electrochemical Characteristics with NaCl Concentrations on Stainless Steels of Metallic Bipolar Plates for PEMFCs, *Coatings*, **13**, 109 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings13010109>
 45. J. Zhang, Z. L. Wang, Z. M. Wang, and X. Han, Chemical analysis of the initial corrosion layer on pipeline steels in simulated CO₂-enhanced oil recovery brines, *Corrosion Science*, **65**, 397 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.045>
 46. H. Kwon, S. S. Jang, Y. H. Park, T. S. Kim, Y. D. Kim, H. J. Nam, and Y. C. Joo, Investigation of the electrical contact behaviors in Au-to-Au thin-film contacts for RF MEMS switches, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **18**, 1 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/8/085025>
 47. F. Cheng and J. Sun, *Proc. 65th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, pp. 250 – 256, The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., USA (2019). Doi: <https://doi.org/10.1109/HOLM.2019.8923685>
 48. H. S. Heo and S. J. Kim, Investigation of Electrochemical Characteristics and Interfacial Contact Resistance of TiN-Coated Titanium as Bipolar Plate in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Coatings*, **13**, 123 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings13010123>