

<학술논문>

# PEMFC 냉각 시스템의 물부식 방지에 관한 연구

박광진\* · 정재화\*\* · 김정현\*\*\* · 배중면†  
(2007년 8월 16일 접수, 2007년 10월 23일 심사완료)

## Study on Corrosion Problems in PEMFC Cooling System

Kwangjin Park, Jaehwa Jeong, Jung Hyun Kim and Joongmyeon Bae

**Key Words :** PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Corrosion(부식), Crack(균열), Fluororesin(불소수지), PTFE(테프론)

### Abstract

This study focuses on the corrosion problems of STS316(stainless steel 316) tube for the cooling system of PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) operation. Deionized water which is highly corrosive is used especially for cooling agent of PEMFC to eliminate electrical conductivity. The tensile stress analysis was performed to check the change of mechanical strength of cooling line and pH of the water was monitored for the observation of extent of corrosion at simulated PEMFC operating condition. When STS316 tube was exposed to deionized water for 500 hours, substantial cracks were found on the surface and the pH of water was decreased from 6.8 to 5.8. For prevention of corrosion problems, the STS316 was coated by three kinds of fluororesin such as PTFE, FEP and ETFE. Among the coating materials, PTFE was the most protective in corrosive environment and was maintained the mechanical strength. To lower the cost, the same experimental analyses were carried out for iron tubes and the result will be discussed in detail.

### 1. 서론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 다른 형태의 연료전지에 비하여 낮은 작동 온도, 높은 효율 및 전류 밀도, 그리고 쉬운 제작 등의 장점을 가지고 있어 휴대용 전력 시스템에서 연료전지 자동차(FCV: Fuel Cell Vehicle)까지 광범위하게 사용하기 위해 연구되고 있다.<sup>(1)</sup> 연료전지 자동차는 기존의 내연기관 자동차에 비하여 고효율과 저진동, 저소음 그리고 저 배기가스의 장점을 활용하여 향후 내연기관 자동차를 대체할 목적으로 많은 연구가

진행 중에 있다.<sup>(2)</sup> 열역학 적으로 전기 발생에 사용된 에너지 이외의 에너지는 열로 전환된다. 하지만, PEMFC 는 전해질로 사용되는 Nafion 의 특성상 물이 필요하기 때문에 100℃ 이하에서 작동해야 한다. 따라서 발생된 열에 의해 작동온도가 상승하는 것을 방지하기 위해 냉각을 해야 한다.<sup>(2-4)</sup> 냉각수는 각 단전지 사이를 움직이며 온도를 유지시키기 때문에 단전지의 전기적 독립을 유지하기 위해서 전기 전도도가 없는 탈이온수(Deionized water)를 사용한다. 그러나 탈이온수는 열역학적으로 엔트로피가 매우 낮아 불안정하기 때문에 주위 물질을 용해시키려는 성질이 강하다. 강한 용해특성으로 인해 냉각수관은 쉽게 부식되어 기계적 강도가 낮아지게 된다. 내식성이 매우 강한 스테인리스 스틸이 냉각수로 많이 이용되고 있지만 탈이온수의 경우 일반 물보다 부식성이 강하기 때문에 스테인리스 스틸 또한 부식되어 기계적 강도가 낮아진다. 이를 방지하기 위해 laser

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과  
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr  
TEL : (042)869-3045 FAX : (042)869-8207

\* 한국과학기술원 기계공학과  
\*\* 한국과학기술원 자동차기술대학원  
\*\*\* 한국과학기술원 기계공학과

surface melting method 와 같은 표면처리 방법과 내식성이 높은 물질을 코팅하는 방법이 널리 이용되고 있다.<sup>(5-7)</sup> 여러 방법 중 코팅은 모재의 특성에 상관없이 가장 쉽게 내식 특성을 유지할 수 있는 방법이다. 코팅을 통하여 내식 특성을 나타낼 수 있는 물질로는 현재 많이 사용되고 있는 불소수지계와 세라믹계로 구분할 수 있다. 세라믹 코팅은 전기 전도 향상과 고온에서 모재의 열에 의한 손상을 막기 위한 목적으로 사용되고 불소수지계는 비교적 낮은 온도에서 내식성 및 절연특성을 위하여 사용된다.

본 연구의 목적은 탈이온수에 의한 스테인리스 스틸의 부식 현상을 관찰하고, 이를 바탕으로 장시간 탈이온수의 노출에 의한 부식을 방지할 수 있는 다양한 불소수지계 재료의 코팅을 통하여 부식 방지에 가장 적합한 코팅 방법을 찾는 것이다.

## 2. 실험 및 모델링

### 2.1 실험 장치

Fig. 1 은 본 실험을 위해 제작된 실험 장치의 개략도이며, Table 1 은 실험조건을 나타낸다. 공급되는 물의 온도를 조절하고 일정 온도를 장시간 유지하기 위해서 전기로를 설치하였고, 펌프를 이용하여 물을 재순환하였다. 실험에 사용된 물은 PEMFC 의 냉각수로 사용되는 탈이온수를 사용하였고 실험 온도는 PEMFC 의 작동온도와 유사한 80℃로 실험하였다. 모든 라인의 온도를 일정하게 유지하기 위해 열처리 하였다. 전기로에서 부족한 열량을 공급하기 위해서 가슴기 형태의 열원을 더 설치하였다. 전기로 안의 시편은 SEM(scanning electron microscope)촬영을 위한 시편 제작과 인장 실험을 동시에 할 수 있도록 2 개의 관으로 제작하였다. SEM 촬영을 위한 시편은 관을 일정크기로 절단 후 에폭시와 경화제를 혼합하여 굳힌 후 0.3 μm의 마이크로 폴리싱하여 준비하였다. 코팅하지 않은 관과 다양한 불소수지 계통의 코팅재를 코팅한 관으로 부식 실험을 하였다. Table 2 는 코팅에 사용된 코팅재와 각 코팅재의 특징을 나타낸다.

### 2.2 측정 방법

제작된 시편의 탈이온수에 의한 부식 균열을 관찰하기 위한 SEM 촬영은 Hitach 사의 S-4300 모델을 이용하였고, 관의 산화 정도를 파악하기 위해서 탈이온수의 산도(pH)를 측정하였다. 그리고 부식 균열에 의한 기계적 특성 변화를 관찰하기.

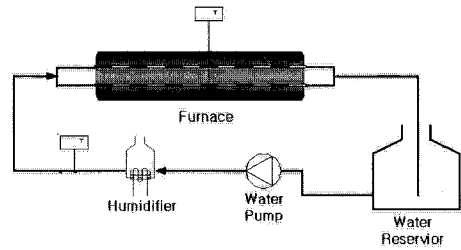


Fig. 1 Schematic of apparatus

Table 1 Experimental condition

Furnace Temp. (°C)	80
Line Temp. (°C)	85
Operation time (h)	500
Water flow rate (L/min)	3 (1.57m/s)
Line condition	With coating W/O coating

Table 2 Types and characteristics of coating material

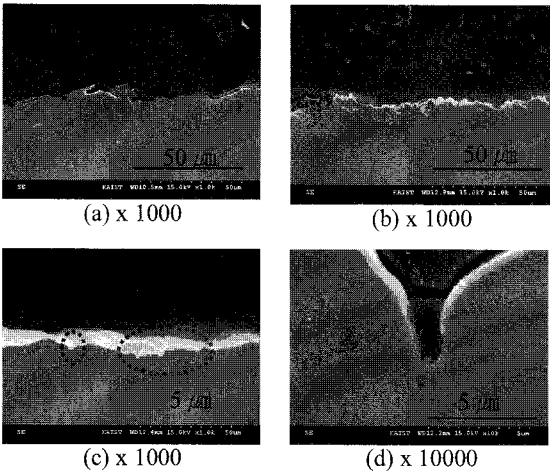
	Character	Thickness (μm)
PTFE (Polytetrafluoroethylene)	hydro-phobic corrosion resistance	10 ~ 1000
ETFE (Ethylentetrafluoroethylene)	hydro-phobic High mechanical strength	50 ~ 2000
FEP (Fluorinated Ethylene Propylene)	hydro-phobic corrosion resistance	50 ~ 1000

위하여 인장 실험을 하였다. 부식 균열이란 탈이온수에 의해 금속의 표면이 용해되어 표면에 발생되는 미세 균열을 말한다. 인장 실험을 위해서 INSTRON 4206 만능시험기를 이용하였다. 인장 실험을 위한 시편의 길이는 65mm 이고, 50mm 의 스트레인 게이지를 장착하여 1mm/s 의 속도로 시편을 당겨 항복응력과 최대 인장 응력을 측정하였다

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 STS316 관의 부식현상

STS316 관의 부식현상을 관찰하기 위해 관이 노출되는 시간에 따른 관 표면의 미세구조를 촬영하였다. 탈이온수와 관의 온도는 PEMFC 작동온도와 유사한 80℃로 정하였다. Fig. 2 의 (a)는 STS316



**Fig. 2** Microstructure of STS316 tube after corrosion experiment with variable exposure time (a) 24h (b) 120h (c) and (d) 500h

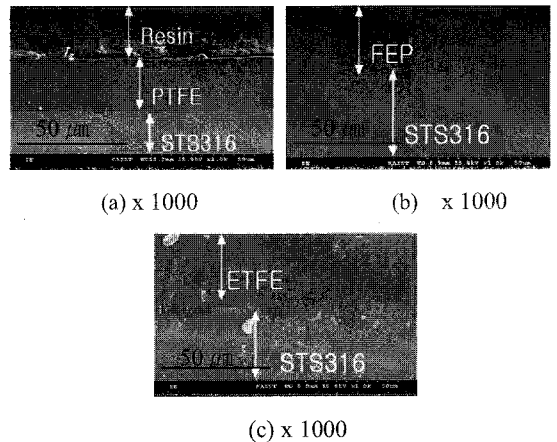
관을 24 시간 동안 탈이온수에 노출시킨 단면이며 (b)는 120 시간 동안 (c)와 (d)는 500 시간 노출 시킨 관의 단면을 나타낸다. 24 시간 및 120 시간의 노출조건에서는 관의 단면에서 부식 균열의 기계적 결합이 발견되지 않았다. 반면 500 시간의 노출에서는 그림에서 표시한 부분과 같이 부식에 의해 표면이 거칠어진 것을 확인할 수 있다. 또한 이를 10,000 배 확대한 (d)의 결과 STS316 관의 표면에서 균열이 발생했다. 이러한 균열의 경우 실험 STS316 관 표면에서는 관찰되지 않았다. 이를 통해 STS316 관도 부식이 발생됨을 확인할 수 있다.

3.2 코팅에 따른 부식 방지

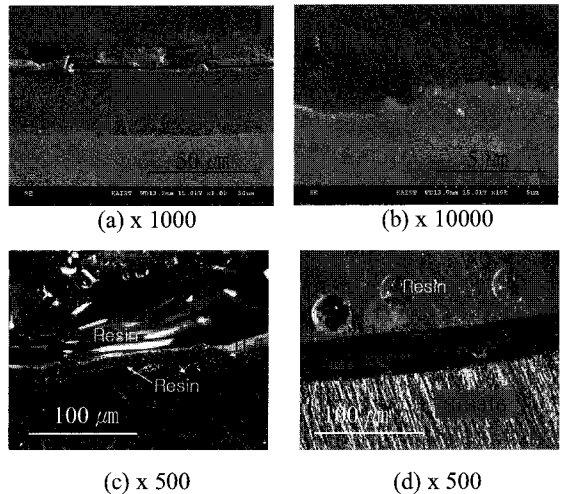
Table 2 에 나타난 것과 같이 일반적으로 불소수지 코팅은 소수성을 대표하는 물질로서 내부식성 및 내산화성에 강한 코팅방법이다. 본 연구에서는 내부식성이 강한 불소수지 코팅의 여러 방법을 이용하여 부식을 방지하기 위한 연구를 수행하였다.

3.2.1 SEM

Fig. 3 은 실험 전의 STS316 관과 코팅의 접촉면을 나타낸다. 3 가지의 코팅 모두 STS316 관과 매우 잘 밀착되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 4 는 80°C에서 다양한 불소수지를 코팅한 관의 표면을 500 시간 탈이온수에 노출시킨 후 관의 단면을 나타낸다. PTFE 코팅의 경우 500 시간 노출 실험 후 접촉면이 초기 코팅면과 같이 STS316 관과 잘 결합되어 있는 것을 확인할 수 있다. 하지만 ETFE 코팅과 FEP 코팅의 경우 STS316 관과 이탈되어 시편제작에 사용된 레진(resin)이 사이에 들어가 있음을 확인할 수 있다. 이는 코팅재가 관에서 이탈



**Fig. 3** Interface between STS 316 and Coating material (a) PTFE (b) FEP (c) ETFE

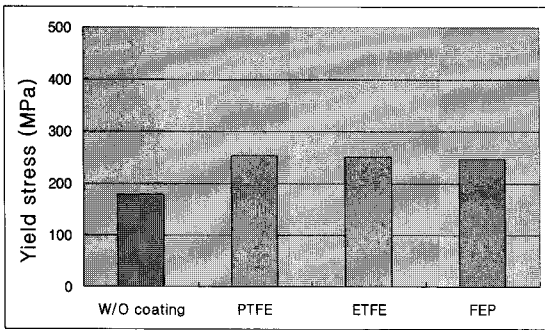


**Fig. 4** Microstructure of coated STS316 tube after corrosion experiment during 500h (a) and (b) PTFE (c) ETFE (d) FEP

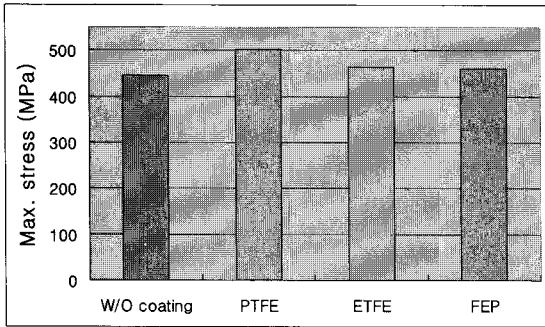
되어 관의 SEM 사진을 찍기 위해 고정 틀로 이용되는 레진이 침투되었기 때문이다. 불소수지 계통의 코팅은 탈이온수의 접촉을 방지하여 균열의 발생을 낮추기 위함이다. 하지만, FEP 와 ETFE 코팅의 경우 STS316 관과의 접촉능력 저하로 탈이온수에 의한 부식 방지능력을 크게 기대하기 어렵다.

3.2.2 인장실험

Fig 5 는 STS316 의 불소수지 코팅에 따른 항복 응력과 최대 인장 응력의 변화를 나타낸다. Fig. 3 에서 알 수 있듯이 코팅의 두께는 약 50 μm이고 코팅재는 폴리머 계열이므로 코팅에 따른 관의 기계적 강도 증가는 무시할 수 있다. STS316 관을



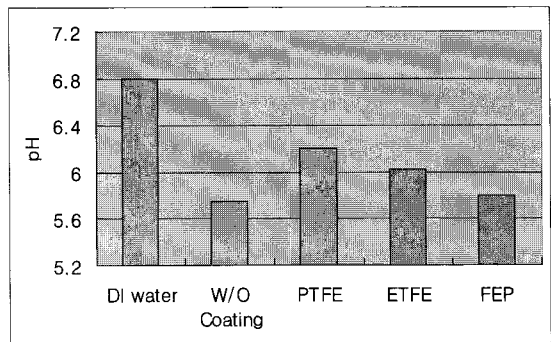
(a)



(b)

**Fig. 5** Tensile test of STS316 tube after corrosion experiment during 500h ; (a) yield stress (b) maximum stress

80℃의 탈이온수에 500 시간 노출함에 따라 부식에 의해 코팅 여부에 따른 많은 기계적 강도의 차이를 보인다. 기계적 강도는 SEM 촬영에서 나타난 부식에 의한 균열에 의해 강도가 낮아짐을 예상할 수 있다. 코팅을 하지 않은 관은 코팅된 관보다 기계적 강도가 낮다. 항복 응력에서 코팅을 하지 않았을 때 약 187MPa의 응력을 보인 반면 PTFE 코팅을 한 경우 252MPa로 약 30%의 향상된 기계적 강도를 보였고, 최대 인장 응력은 PTFE 코팅의 경우 502MPa로 코팅하지 않은 관보다 약 13% 높은 기계적 강도를 나타내었다. 또한, ETFE 코팅과 FEP 코팅을 한 관도 코팅을 하지 않은 관보다 높은 항복응력과 최대 인장응력을 나타냈지만 SEM 촬영 결과와 같이 코팅재의 이탈로 PTFE 코팅보다 기계적 강도가 낮아졌음을 확인할 수 있다. 코팅의 종류에 따라 탈이온수의 노출실험 후 기계적 강도가 하락되는 폭이 항복응력보다 최대인장응력이 더 컸다. 이는 소성 영역으로 천이되는 시점을 나타내는 항복응력의 경우 코팅의 종류에 큰 영향을 받지 않기 때문에 큰 차이를



**Fig. 6** pH measurement of deionized water after corrosion experiment during 500 hours

보이지 않지만, 재료의 파단 시점을 나타내는 최대 인장응력은 부식에 의한 부식 균열의 영향으로 코팅층이 분리된 ETFE 나 FEP 에서 큰 하락을 보이기 때문이다. 짧은 노출 시간에도 코팅의 여부와 코팅의 재료에 따라 기계적 강도의 차이를 보이는 이유는 탈이온수의 높은 활성도 때문이다. 높은 활성도 때문에 짧은 노출 시간과 코팅이 이탈된 곳에 쉽게 부식 균열이 발생된다. 이렇게 생성된 부식 균열에 응력이 집중되기 때문에 기계적 강도가 낮아지게 되는 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이 이로 인하여 STS316 라인의 부식이 촉진되기 때문에 관의 기계적 강도가 낮아지는 것이다. 하지만 코팅 관의 불소수지 코팅제에 의해 STS316 이 직접 탈이온수에 노출되는 것을 방지할 뿐만 아니라 코팅재의 내구성 및 내화학적 특성으로 부식이 촉진 되는 것을 방지할 하여 기계적 강도를 유지할 수 있게 해준다.

### 3.2.3 pH 측정

탈이온수는 초순수 물로써 내부에 이온이 제거되어 있는 물을 말한다. 하지만 부식이 진행됨에 따라 부식된 재료가 이온화되어 물속에 존재하게 된다. 순수한 물의 pH 는 7.0 으로 부식이 진행될수록 물의 pH 값은 7.0 에서 멀어지게 된다. 특히 금속이 부식되어 이온화되면 양이온으로 물속에 녹게 되어 pH 값은 낮아지게 된다. 따라서 부식의 정도를 확인하기 위하여 500 시간 동안 부식에 사용되었던 탈이온수의 pH 를 조사하였다. Fig. 6 은 500 시간 부식 실험 후에 사용된 탈이온수의 pH 를 나타낸다. 모든 실험 조건에서 pH 값이 실험 전보다 낮아진 것을 확인할 수 있다. 실험 중에 탈이온수가 저장탱크로 돌아오는 과정에서 공기중에 노출되게 된다. 이로 인하여 공기 중의 불순물이 탈이온수에 들어가게 되어 500 시간의 노출 실험 후 코팅이 잘 된 경우에도 pH 값이 낮아

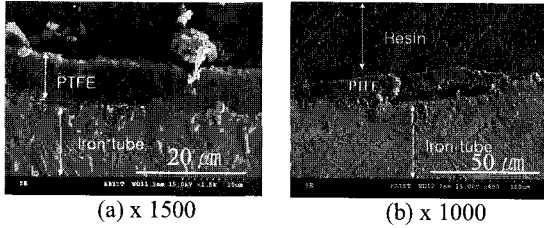


Fig. 7 Microstructure of surface of iron tube (a) before experiment (b) after experiment

지게 되는 것이다. 실험에 사용된 탈이온수의 실험 전 pH를 조사한 결과 6.8 이었다. 하지만 코팅하지 않은 관을 실험한 탈이온수의 경우 5.75 로 pH 값이 매우 낮아졌음을 확인할 수 있다. PTFE 코팅 관의 경우 6.2 이고, ETFE 관은 6.02, 그리고 FEP 관의 경우는 5.8 이다. FEP 관의 경우 코팅하지 않은 관과 비교하여 매우 비슷한 pH 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 SEM 이미지와 인장 실험에 나타난 결과와 유사하다고 할 수 있다. 낮아진 pH 값은 탈이온수 안에 녹 즉 이온이 다량 존재한다고 할 수 있다. 물속에 존재하는 이온으로 인해 전기 전도도가 발생되게 된다. 이렇게 생성된 전기 전도도로 인해 연료전지의 효율이 감소하게 되는 것이다.

3.3 순철관의 부식현상

순철관의 경우 스테인리스 스틸보다 가격이 5 배 ~10 배 정도 저렴하다. 가격 경쟁을 고려할 경우 순철관을 사용하는 것이 유리하다. 그러나 순철관은 스테인리스 스틸보다 내식성이 매우 낮기 때문에 탈이온수에 노출되면 부식되기 쉽다. STS316 관에 PTFE 코팅을 통하여 탈이온수에 대한 내식성이 향상됨을 앞선 연구에서 확인하였기 때문에 가격 절감 효과를 고려하여 순철관의 내식성을 높이기 위해 순철관에 PTFE 코팅을 하여 내식성 실험을 실시하였다. Fig. 7 은 코팅된 순철관의 탈이온수 노출에 따른 SEM 사진을 나타낸다. 실험 후 STS316 과 달리 코팅재가 순철관의 표면에서 이탈된 것을 확인할 수 있다. 코팅재가 이탈됨으로써 높은 내식 특성을 얻기 어렵다. 이는 pH 측정을 통해서도 확인할 수 있다. Fig. 8 은 PTFE 코팅된 순철관의 500 시간 노출 실험 후의 탈이온수 pH 변화를 나타낸다. 500 시간 노출 실험 후 PTFE 코팅 관의 실험 후 pH 가 코팅되지 않은 관보다는 약 3% 높은 값을 나타내지만 STS316 관에 비교하여 약 8% 낮아진 것을 확인할 수 있다. Fig. 9 는 탈이온수의 노출에 따른 코팅관과 코팅되지 않은 관

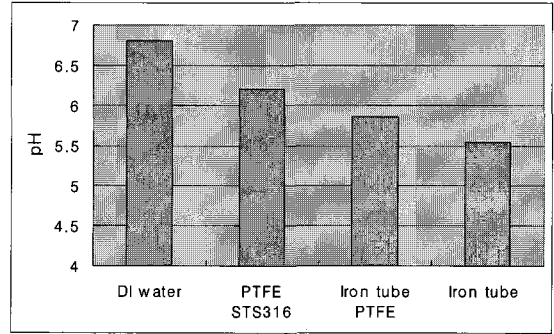
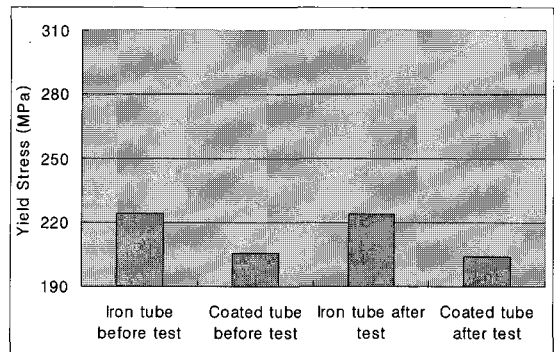
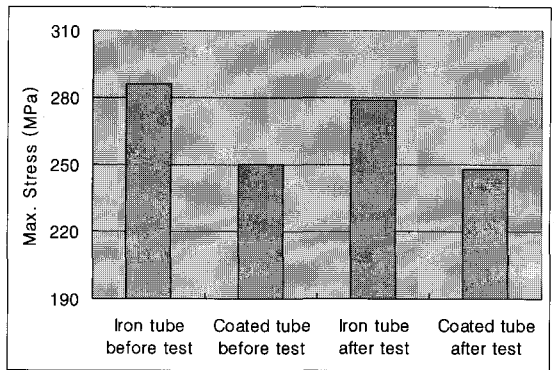


Fig. 8 pH measurement of deionized water after corrosion experiment during 500 hours



(a)



(b)

Fig. 9 Tensile test of iron tube after corrosion experiment during 500h ; (a) yield stress (b) maximum stress

의 기계적 강도 차이를 나타낸다. 순철관의 기계적 강도가 항복응력은 약 8%, 최대 인장응력은 약 12%가 감소되었다. PTFE 의 경우 코팅을 하기 위해서 약 400℃의 열처리 과정을 거쳐야 한다. 이 과정에서 STS316 의 경우 온도에 의한 기계적 강도 하락이 발생되지 않지만 순철관의 경우 일반

배관으로 널리 사용되는 탄소강이 아니므로 열처리 온도에 의해 산화되어 기계적 강도가 낮아진다. 따라서 STS316 관과 순철관 모두 PTFE 코팅에 의해 코팅하지 않은 관보다 탈이온수의 내식성을 얻을 수 있지만 가격 절감을 위한 PTFE 코팅 순철관은 고온 열처리 과정 때문에 기계적 강도가 낮아져 냉각관으로 사용하기 적합하지 않다.

#### 4. 결론

연구는 연료전지의 냉각을 위해 사용되는 STS316 관의 탈이온수에 의한 부식 현상을 관찰하고 이를 방지하기 위한 연구이다. 관의 부식을 억제하고 장시간 운전을 위한 방법으로 불소수지 코팅을 적용하였으며 15 MΩ이상의 저항 값을 가진 탈이온수를 이용하여 500 시간동안 연료전지의 작동 온도인 80°C로 순환하면서 STS316 관의 부식 현상을 관찰 하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 코팅을 하지 않은 관의 경우 탈 이온수의 pH가 6.6에서 5.8로 낮아졌을 뿐만 아니라 관의 절단면에서 미소 균열이 발견되었다.
- 불소수지코팅 재료에 따라 기계적 성능 및 이온수의 pH 값 차이를 보였으며 PTFE 코팅의 경우 코팅을 하지 않은 관에 비해 pH가 6.2로 높았으며 관의 절단면에서 균열이 발견되지 않았다.
- PTFE 코팅은 STS316 과 뛰어난 접착성으로 탈이온수에 대한 높은 내식 특성을 보였으며 냉각관의 코팅재로 적합함을 확인할 수 있었다.
- 가격 절감을 위하여 STS316 대신 순철관에 PTFE 코팅을 할 경우 코팅에 의한 부식 방지의

효과를 얻을 수 있지만 코팅의 열처리 때문에 강도가 하락됨을 관찰할 수 있었다.

#### 참고문헌

- (1) Gottesfeld, S. and Zawodzinski T., 1997, "Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, 5, pp. 195~301.
- (2) Park, K., Ji, H. and Bae, J., 2006, "Study of Operation Strategy for Hybrid PEM Fuel Cell and Supercapacitor," *Trans. of the KSME (B)*, Vol. 30, No. 8, pp. 756~763.
- (3) Gamburzev, S., AJ, A., 2001, "Recent Progress in Performance Improvement of PEM Fuel Cell," *J. power Sources*, 102, pp. 253~629.
- (4) Arita, M., 2002, "Technical Issues of Fuel Cell Systems for Automative Applications," Yokosuka, Japan: Nissan Motor Co. Ltd.
- (5) Chongdar, S., Gunasekaran, G. and Kumar, P., 2005, "Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aerobic Biofilm," *Electrochim. Acta*, 50, pp. 4655~4665.
- (6) Mohanan, S., Maruthamuthu, S., Venkatachari, G., Palaniswamy, N. and Raghavan, M., 2004, "Corrosion Inhibition by Freshwater Biofilm on 316 Stainless Steel," *Bull. Electrochem*, 20, pp. 129~132.
- (7) Hakkarainen, T., 2003, "Microbiologically Influenced Corrosion of Stainless Steels – What is Required for Pitting?" *Mater. Corros.* 54, pp. 503~509.
- (8) Cristobal, A., Arenas, M., Conde, A. and Damborenea, J., 2006, "Corrosion of Stainless Steels Covered by Exopolymers," *Electrochimica Acta*, 52, 2, pp. 546~551.