

# Ceramic In-Cylinder Coatings

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯  
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

## Abstract

단열(adiabatic) 엔진 또는 저열방출(low heat rejection) 엔진에 사용하기 위하여 개발된 산화지르코늄계열의(zirconia based) 세라믹 연소실 코팅(coating)은 디젤의 배기가스를 저감시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 즉, 실린더 내부에 지르코니아 코팅(in-cylinder zirconia coating)을 함으로서  $\text{NO}_x$  또는 다른 규제물질의 증가없이 PM의 고체탄소부분(carbonaceous fraction)을 저감시킬 수 있다. 지르코니아 코팅(zirconia coating)과 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst)를 함께 사용함으로써 TPM의 저감이 가능하다. 지르코니아(zirconia)를 코팅한 엔진은 PM의 증가없이  $\text{NO}_x$ 를 제어할 수 있는 지연분사(retarded injection)를 할 수 있다.

## 1. Ceramic Coatings and Engine Emissions

세라믹 열차폐코팅(thermal barrier coating)은 원래 가스터빈과 제트엔진용으로 개발되어 상업화된 것이다. 내연기관의 연소실 벽에 이러한 코팅(coating)을 적용하기 위한 많은 연구가 수행되었다. 이러한 연구의 주목적은 연소실에서 버려지는 열량을 감소시킴으로서 높은 열효율(thermal efficiency)을 얻고자 하는 것이다. 한편, 가솔린 및 디젤엔진의 시험결과에 따르면 비록 단열막(heat insulator)으로서는 덜 효과적이지만 얇은 코팅(thin coating)이 두꺼운 코팅(thick coating)보다 엔진효율이 보다 높은 것으로 알려져 있다. 하지만 아직까지 세라믹 코팅의 영향이 자세히 밝혀진 것은 아니다. 일부 자세한 열전달 특성은 엔진에서의 전체적인 열방출율(overall heat rejection rate)보다 엔진의 열역학적 효율(thermodynamic efficiency)에 보다 많은 영향을 미친다.

엔진실린더 내부의 코팅(in-cylinder coating) 재료로서 산화지르코늄(zirconium oxide), 산화크롬(chromium oxide), 그리고 물라이트(mullite)와 같은 여러 가지 세라믹 재료들에 대한 연구가 진행되고 있다. 이 중에서 지르코니아(zirconia)는 열전도도(thermal conductivity)가 낮을 뿐만 아니라 열팽창계수(thermal expansion coefficient) 또한 금속과 비슷하기 때문에 코팅(coating) 재료로서 가장 선호되고 있다. 세라믹코팅(ceramic coating)은 플라즈마 분무(plasma spraying) 또는 세라믹 슬러리(slurry)의 형태로 연소실 벽에 부착될 수 있다. 플라즈마 발염방사장치(plasma torch)를 이용한 열분무기술(thermal spraying technique)이 이러한 목적으로 가장 광범위하게 사용되고 있다. 플라즈마(plasma) 분사 공정에서 지르코니아(zirconia)는 발염방사장치(torch)의 플라즈마 흐름(plasma stream)에 분말 형태

로 공급되어 약 16,000 °C 의 온도에서 용융되고, 고압 플라즈마 가스 흐름(high pressure plasma gas stream)에 의해 용융된 입자들이 코팅될 표면으로 강하게 분사되어 그 표면에서 고체화된다. 코팅(coating)의 구조와 물성치를 제어하기 위하여 분말(powder) 및 공정(process) 변수(parameter)들이 사용된다. 코팅(coating)의 두께는 0.05 ~ 2 mm 로 다양하지만, 실제 사용에 있어서 가장 최적의 두께는 0.5 mm 이하이다. 얇은 코팅(thin coating)일수록 성능과 내구성이 더욱 좋은 것으로 발표되고 있다.

열효율(thermal efficiency)의 향상 이외에도 세라믹 코팅(ceramic coating)의 다른 장점들, 즉, 엔진내구성의 향상, 침식 및 부식의 감소, 내부 마찰의 저감, 소음 및 배출물의 저감 등이 있는 것으로 보고되고 있다. 실린더 내부 코팅(in-cylinder coating)이 디젤엔진의 성능과 배출가스에 미치는 영향을 평가하기 위한 수많은 연구가 이루어지고 있다. 하지만 결론을 도출할 수 없거나 또는 서로 상반되는 결론이 많이 발표되고 있다. 발표된 논문의 대부분(Assanis, 1991; Winkler, 1993)에서는 배출물 저감효과가 있는 것으로 발표되었으나, 일부 논문의 경우(Jackson, 1993; Tree, 1996) 코팅(coating)은 연료의 혼합 및 연소에 악영향을 미치고, 따라서, 엔진의 성능 및 배출물을 악화시키는 것으로 발표되고 있다. 지금까지 발표된 실험논문에서 도출한 세라믹코팅(ceramic coating)이 디젤 배출물에 미치는 영향을 정리하면 다음과 같다.

Table 1 Effect of Ceramic Coatings on Emissions

Emission	Effect of Coating
Total Particulate Matter	No significant change
- solid particulate fraction (carbon)	Significant decrease (up to 50 %)
- organic particulate fraction (SOF)	Increase
Visible Smoke	Decrease
Hydrocarbons	Slight increase
Carbon Monoxide	Decrease

배기가스 저감 측면에서 세라믹 실린더 내부 코팅(in-cylinder coating)의 가장 큰 장점으로 PM 고체탄소부분(carbonaceous portion)의 저감 능력을 들 수 있지만, SOF의 배출이 증가하기 때문에 TPM의 순수 저감효과는 거의 없다. 하지만 전체적인 배출저감 효과를 얻기 위하여 다른 배기저감 기술과 코팅(coating)을 혼합하여 사용할 수 있다. 여기에서는, 세라믹 엔진 코팅(coating)과 함께 사용되어 배출가스 저감의 상승효과를 얻을 수 있는 다음의 두가지 방법을 소개하기로 한다.

- Diesel oxidation catalyst (DOC)
- Retarded ignition timing.

디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst, DOC)는 PM의 SOF 저감능력을 가지고 있기 때문에, 디젤산화촉매와 코팅을 함께 사용한 시스템의 경우 세라믹 코팅(coating)으로 PM의 고체탄소부분(carbon

fraction)을 저감하고 촉매에서는 SOF 를 저감시킴으로서 TPM 을 저감시킬 수 있다.

한편, 세라믹 코팅(coating)과 지연분사(retarded timing injection)을 같이 사용함으로써 NO<sub>x</sub> 저감시스템을 구축할 수 있다. 이 경우, 코팅(coating)은 NO<sub>x</sub> 저감을 위한 지연분사(retarded timing injection)에 따른 PM 의 증가 및 엔진 성능의 기타 부정적 효과를 상쇄할 수 있다. 한편, 이러한 시스템에 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst)를 추가할 경우 시스템의 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

## 2. Emission Control Systems

### 2.1 Zirconia Coating and Diesel Oxidation Catalyst

PM 저감을 위하여 지르코니아(zirconia)를 이용한 실린더 내부 코팅(in-cylinder coating)과 디젤산화촉매(DOC)를 이용하여 시스템을 구축한 첫번째 회사는 Engelhard 社로서, 미국 EPA의 시내버스 회수/보완 프로그램의 일환으로 2행정 DDC 엔진에 장착하여 0.1 g/bhp·hr 의 PM 규제 인증을 획득하였다. (EPA, 1997) 인증을 받은 장치는 촉매변환기(catalytic converter)가 달린 엔진 보완 장치이다. 실린더 내부 세라믹 코팅(in-cylinder coating)은 피스톤 상부(crown), 실린더헤드의 방화벽(fire deck), 그리고 배기밸브의 표면에 지르코니아 열차폐막(zirconia thermal barrier)을 코팅(coating)으로 구성되어 있다.

Engelhard 社의 시스템은 플라즈마 분사공정(plasma spray process)을 사용하여 총 두께가 0.5 mm 이하로 매우 얇은 두겹의 코팅(thin 2-layer coating)을 적용하였다. (Voss, 1997) 먼저, 코팅(coating)의 접착력을 높이기 위하여 금속합금 “접착코팅(bond coat)”을 표면에 바르고 나서, 산화이트륨으로 안정화된 지르코니아(yttria-stabilized zirconia)를 접착코팅(bond coat) 위에 도포한다. 이러한 코팅(coating) 기술은 DDC 6ℓ 71 시내버스엔진의 실차시험 112,000 mile 를 통하여 그 접착력과 내구성이 검증되었다. 한편, 이러한 배기가스제어 인증 시스템의 한 부분을 구성하는 촉매장치로는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> 담층(washcoat)에 백금(platinum, Pt)이 담지된 촉매가 사용되었다. 또한 촉매에는 지름 267 mm , 길이가 152 mm 이고 셀밀도(cell density)가 310 cpsi 로서 촉매부피가 총 8.51 ℓ 인 금속 관통형 담체(metallic flow-through substrate)가 적용되었다. 이 촉매는 변환기-소음기(converter-muffler) 시스템 안에 삽입되었다.

성능시험에 사용된 엔진은 정격출력이 294 hp @ 2100 rpm 인 배기량 9.04 ℓ , V6 2-행정 디젤엔진인 MY 1986 DDC 6V-92TA MUI 엔진이다. 배출가스 시험은 US HD FTP 과도 사이클(transient cycle)에서 수행되었는데, 이 엔진에 대한 다음과 같은 네가지 사양, 즉, (1) 지르코니아 코팅(zirconia coating)이 되지 않은 표준 사양의 엔진, (2) 촉매만을 사용한 개조엔진, (3) 지르코니아 코팅(zirconia coating)을 사용한 개조엔진, 그리고 (4) 촉매 및 지르코니아 코팅(zirconia coating) 모두 적용한 개조엔진에 대한 시험이 수행되었다. 아래의 Figure 1은 PM 의 시험결과를 나타낸 것이다.

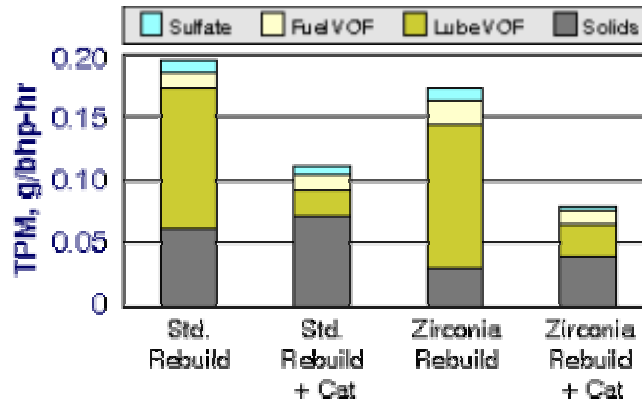


Figure 1 TPM Emission Results

윗 그림에서 살펴보면, 첫번째 데이터인 표준 개조사양에서 배출된 TPM은 0.194 g/bhp·hr임을 알 수 있다. 이러한 표준 개조사양 엔진에 촉매를 장착하는 경우 TPM은 약 42% 정도 감소하는데, 이는 주로 촉매에 의한 윤활유에서 나오는 VOF의 저감에 따른 것으로 풀이된다. (여기에서 VOF는 TPM의 휘발성유기물질(volatile organic fraction)로서 근본적으로 SOF와 동일하다.) 따라서, 촉매 자체만으로는 0.1 g/bhp·hr의 PM 규제를 만족할 수 없음을 알 수 있다. 한편, 지르코니아(zirconia) 개조엔진의 경우 표준 개조엔진보다 약간의 TPM 배출저감 효과가 있을 뿐이다. 여기에서 TPM의 탄소부분(carbon fraction)은 표준 사양에 비하여 약 50% 정도의 대폭 저감이 이루어졌지만, VOF의 배출증가로 인하여 그 부분이 상쇄되어 버린다. 그리고, 이 VOF의 경우 상대적으로 윤활유 성분의 VOF보다는 연료에 의한 VOF의 증가가 많아진다. 마지막으로, 지르코니아 코팅(zirconia coating)과 촉매를 함께 사용하는 경우 표준 개조사양의 엔진에 비하여 TPM 배출이 약 59% 정도 감소하였다. 이러한 효과는 세라믹 코팅(coating)과 촉매의 상승작용에 기인한 것으로서, PM의 최종 배출량은 0.1 g/bhp·hr의 규제치를 만족할 수 있음을 알 수 있다.

한편, 코팅(coating)/촉매(catalyst) 시스템의 경우 표준 개조사양에 비하여 NO<sub>x</sub>의 배출이 증가하지 않았다. 지르코니아 코팅(zirconia coating)만을 사용한 경우 HC 배출이 약간 증가하였지만, 코팅(coating)/촉매(catalyst) 시스템의 경우 CO와 HC의 배출이 큰 폭으로 감소하였다. 한편, 이러한 시스템으로 인한 연비의 손실은 없는 것으로 발표되고 있다.

### 2.2 Retarded Injection Timing

지연분사법(retarded injection timing)은 디젤엔진의 NO<sub>x</sub> 배출을 제어할 수 있는 가장 잘 알려져 있는 효과적인 방법이다. 하지만, 이 방법은 PM 배출의 증가, 출력 및 연비손실과 같은 여러 가지 엔진 성능 및 배출가스의 제약으로 인하여 그 사용이 제한되고 있다. 하지만, PM 저감 성능을 갖고 있는 실린더 내부 지르코니아 코팅(zirconia in-cylinder coating)을 사용함으로써 지연분사법의 일부 단점을 제거할 수 있을 것이다.

아래의 Figure 2는 실린더 내부 지르코니아 코팅(zirconia in-cylinder coating)과 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst)가 장착된 DDC 6V-92T 디젤엔진에서 분사시기(injection timing)를 변화시

킨 시험에서 측정된 TPM과  $\text{NO}_x$ 의 배출을 나타낸 것이다. (Voss, 1997) 기준 데이터(baseline)로 사용하기 위하여 지르코니아 코팅(zirconia coating)이 사용되지 않은 표준 개조사양 엔진에서 측정된 조기분사(advanced injection timing) 데이터가 그림에 함께 도시되어 있다.

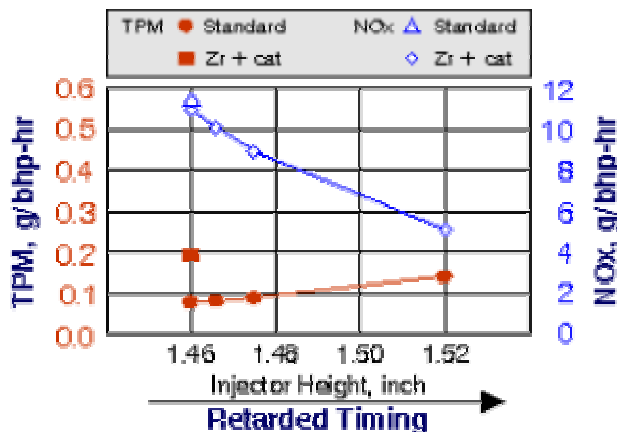


Figure 2 TPM and  $\text{NO}_x$  Emissions at Different Injection Timing

윗 그림에서 살펴보면, 지연분사(retarded timing)에 의해  $\text{NO}_x$  배출이 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 하지만 TPM의 경우 단지 완만한 비율로 증가하고 있을 뿐이다. 이 연구에서 가장 많은 지연분사(retarded injection timing)가 이루어진 경우(윗 그림에 “1.520” injector height”로 표시되어 있다.)에도 TPM의 배출은 더전히 표준 개조엔진의 기준데이터(baseline)보다 낮음을 알 수 있다. 이 분사점에서의  $\text{NO}_x$  배출은 표준 개조엔진에 비하여 약 50% 정도 감소하여 5.1 g/bhp·hr이 된다. 이러한 TPM- $\text{NO}_x$  상반관계(trade-off)는 세라믹 코팅(ceramic coating) 기술을 사용함으로써 TPM의 배출증가 없이 지연분사법(retarded timing)을 통한  $\text{NO}_x$ 의 저감이 가능함을 보여주고 있다.

## 참 고 문 헌

1. Assanis, D., et al., 1991, “The Effects of Ceramic Coatings on Diesel Engine Performance and Exhaust Emissions,” SAE 910460.
2. EPA, 1997, “U.S. Environmental Protection Agency, Retrofit/Rebuild Requirements for 1993 and Earlier Model Year Urban Buses; Approval of a Notification of Intent To Certify Equipment, Federal Register: March 14, 1997 (Volume 62, Number 50), 12166-12180 [Engelhard Retrofit/Rebuild Kit certified for Detroit Diesel Engines]”.
3. Jackson, N. S., and Wotton, C. R. N., 1993, “The Effects of Ceramic Thermal Insulation on DI Diesel Engine Combustion,” SAE 932959.
4. Tree, D. R., et al., 1996, “Experimental Measurements on the Effect of Insulated Pistons on Engine Performance and Heat Transfer,” SAE 960317.

5. Voss, K., et al., 1997, "Zirconia Based Ceramic, In-Cylinder Coatings and Aftertreatment Oxidation Catalysts for Reduction of Emissions from Heavy Duty Diesel Engines," SAE 970469.
6. Winkler, M. F., and Parker, D. W., 1993, "The Role of Diesel Ceramic Coatings in Reducing Automotive Emissions and Improving Combustion Efficiency," SAE 930158.