

산소센서의 열화에 관한 연구(I)

A Study of Aging of Oxygen Sensor (I)

손건석*, 윤승원*, 이귀영*
Geon Seog Son, Seung Won Yun, Kwi Young Lee

ABSTRACT

Oxygen sensors taken from the aftertreatment systems of 4 vehicles which had been aged in domestic filed were examined for aging pattern using a idle engine bench. The sensors were then cut into each layers along their components and characterized for poisoning, surface area and morphology. This study shows that amplitude and mean value of aged sensors are seriously affected by high temperature and oil components of exhaust gas.

주요기술용어 : Oxygen Sensor(산소센서), Aging(열화), Poisoning(피독), OBD(On Board Diagnosis)

Nomenclature

P_{o_air} : partial pressure of atmosphere oxygen

P_{o_exh} : partial pressure of exhaust oxygen

1. 서론

강화되는 배기규제는 오염원의 배출량에 대한 허용치 저감과 함께 내구 한도를 크게 강화시키고 있다. 따라서 유해 배출성분 저감과 함께 배기 관련 부품의 내구 향상이 배기규제 만족의 중요한 인자로 대두되었다. 특히 배기 후처리 시스

템의 핵심이라 할 수 있는 삼원촉매(TWC, Three Way Catalyst)와 산소센서의 성능 향상과 함께 내구성에 대한 연구는 그 중요성이 더해가고 있다.

삼원촉매의 내구에 대한 연구는 그 중요성으로 인하여 널리, 폭 넓게 연구되어져 배기의 고온과, 공존하는 수분, 그리고 엔진 윤활유 성분들에 의한 성능 저하가 밝혀졌으며, 이를 극복하기 위한 연구가 재료적인 면에서 많이 진전되어졌다.^(1, 2) 그러나 개선된 삼원촉매라 할지라도 정화성능을 유지하기 위해서는 엔진이 이론공연비 부근에서 운전되어져야만 한다. 미연 탄화수소와 일산화탄소를 산화시키고 질소산화물을 환원시키기 위해서는 배기 내 산소 농도가 중요하며, 이에 따라

* 정희원, 고등기술연구원 설계기술연구소

정확성능이 결정된다. 즉 엔진이 연료희박영역에서 지속적으로 운전되어 배기 내에 산소가 다량 존재하면 질소산화물의 정확성능이 저하되고, 반대로 엔진이 연료농후 영역에서 지속적으로 운전되어 배기 내 산소가 부족하면 미연 탄화수소 및 일산화탄소의 정확성능이 급격히 저하된다. 따라서 삼원촉매의 성능 확보를 위해서는 엔진의 정교한 공연비 제어와 연소 후 배기의 공연비 피이드백(feedback)이 매우 중요하며, 이를 위해 엔진 전자제어장치(ECU, Engine Control Unit)와 함께 산소센서가 채택되었다. 산소센서는 배기 내의 산소 농도에 대한 정보를 ECU에 제공하여 ECU가 엔진부하 및 속도, 흡입공기량에 따라 연료분사량을 적절히 하여 엔진이 이론공연비에서 운전될 수 있도록 한다. 일반적인 산소센서의 원리는 대기 중의 산소분압과 배기 내의 산소분압 차를 촉매전극을 이용하여 전위를 발생시켜 산소 농도 변화를 나타낸다. 앞에서 언급한 바와 같이 산소센서도 삼원촉매와 같이 배기의 고온과, 공존하는 수분, 그리고 엔진 윤활유 성분들에 노출되며, 특히 삼원촉매보다 상단에 위치하므로 열적 열화가 심하게 발생할 수 있다. 그러나 이러한 산소센서의 열화에 대한 연구는 아직 미흡하여 산소센서를 열화시키는 열화인자, 이들에 의한 열화거동 및 이에 따른 영향에 대한 평가는 미흡하다.

본 연구에서는 국내에 판매되어 운행된 2종의 승용차로부터 산소센서를 수거한 후, 아이들엔진벤치(idle engine bench)를 이용하여 운행거리에 따른 열화거동을 살펴보았으며, 이를 절단하여 미세구조 및 피독 물질을 조사하였다.

2. 실험

2.1 산소센서

본 실험에 사용한 산소센서는 국내에 시판되어 소비자가 운행하는 2종의 승용차 중 FTP75(Federal Test Procedure) 배기 평가에서 동일 운행거리의 차량보다 1.5배 이상 유해물

질을 배출한 4대로부터 구하였다. 산소센서는 모두 NGK사의 1선형(1-wire type)으로, Table 1에 장착되었던 차량의 운행적산계 거리를 나타내었다.

Table 1 Specification of Oxygen Sensors

Sample	Vehicle	Odometer
A-1	A	43,000km
A-2	A	44,000km
A-3	A	80,000km
B-1	B	50,000km
B-2	B	52,000km
B-3	B	80,000km

Fig. 1은 본 실험에 사용한 산소센서의 내부구조를 나타낸다. 배기와 접하는 최상위 층은 다공성세라믹(porous ceramic layer)이며, 내부에 지르코니아(zirconia) 세라믹관이 위치한다. 배기와 대기의 산소 농도 차를 감지하기 위한 전극으로 다공성세라믹과 지르코니아관 사이, 지르코니아관 내부에 각각 백금이 박판으로 존재한다.

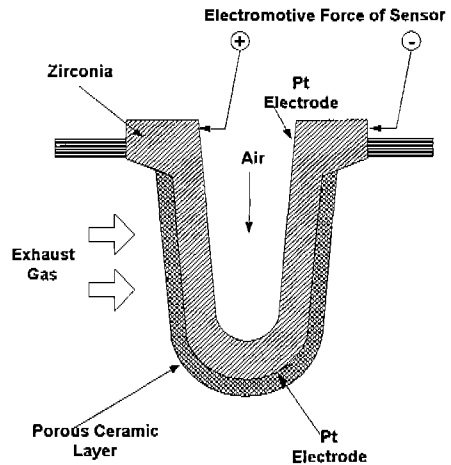


Fig. 1 Diagram of Oxygen Sensor

2.2 아이들엔진벤치 장치

수거한 산소센서의 열화거동을 평가하기 위해 Fig. 2와 같은 장치를 구성하였다. 사용한 엔진

은 1.5 DOHC, 97MY이며, ECU는 국내시판용이다. 엔진은 가속 또는 감속 없이 무부하 상태에서 3000 rpm 정속으로 운전하였으며, 산소센서 및 엔진이 충분히 활성화된 후에 데이터를 수집하였다.

배기 내의 정확한 산소 농도 및 배기성분 농도를 파악하기 위해 HORIBA MEXA9100 배기분석기를 사용하였으며, 배기 온도 및 삼원촉매의 온도를 측정하기 위해 고응답성 열전대를 삼원촉매의 입구와 각 삼원촉매 담체 중앙에 설치하였다.

삼원촉매기는 0.9L 체적의 세라믹 담체(400 cpsi) 2개를 갖는 Pd/Rh계열의 촉매를 사용하였다. 산소센서, 엔진, 배기분석기, 열전대로부터의 데이터는 10 ms 간격으로 PC(Personal Computer)에 저장, 분석하였다. ECU로 입력되는 공연비 신호는 새 산소센서로 입력하였으며, 위치는 배기다기관 하단에, 열화된 산소센서는 이보다 15 cm 하류에 위치시켜 새 산소센서의 신호를 이용하여 발생한 배기의 산소변화를 측정하여 이로부터 출력되는 신호로 열화된 산소센서의 열화거동을 살펴보았다.

2.3 미세구조 및 피독물질 분석

열화거동 분석을 완료한 산소센서를 절단하여

Fig. 1을 보호하고 있는 금속보호관(metal housing)을 제거한 후, Fig. 1의 층별 구조물을 분리, 수거하였다. 분리한 산소센서의 구성물에 대해 미세구조 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy, Philips XL30CP)을 이용하였으며, 피독 물질의 함량을 측정하기 위해 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy, Philips EDAX DX-4)를 이용하였다. EDS로 분석한 피독성분의 결합상태는 X-선회절분석기(XRD, X-Ray Diffractometry, Siemens D5005)로 확인하였다. 고온의 배기에 의한 다공성 세라믹 영향 평가를 위해 비표면적, 기공분포를 BET (Brunauer, Emmett, Teller)로 분석하였으며, 이때 시료는 300 °C에서 9 시간 동안 10^{-9} torr로 전처리하였다.

3. 시험 결과 및 고찰

3.1 산소센서의 열화거동

Fig. 3은 새 산소센서로 측정된 배기의 공연비 변화를 나타낸다. 공연비가 연료농후 및 희박영역에 고르게 분포되며, 파형은 사인파형(sinusoidal wave), 진폭은 0.3Volt., 주기는 3Hz이다. 본 실험에서는 이를 정상배기 결과로 가정하여 다음 시험을 진행하였다.

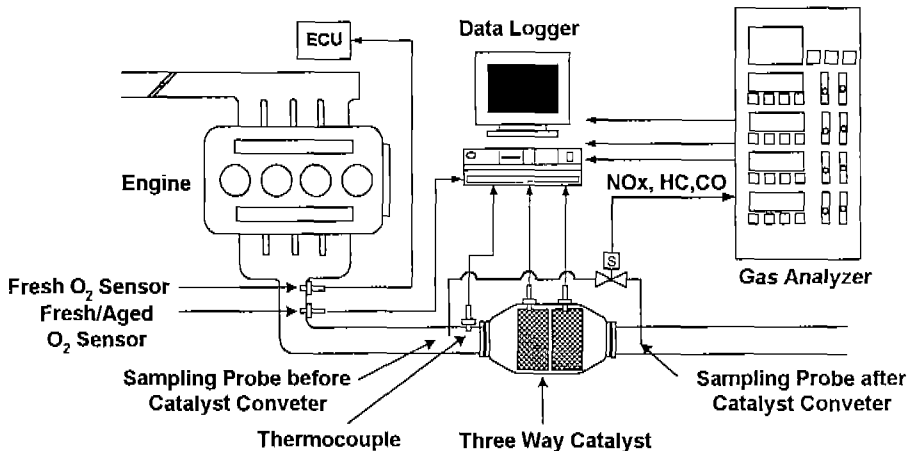


Fig. 2 Apparatus Diagram of Engine-Bench Test

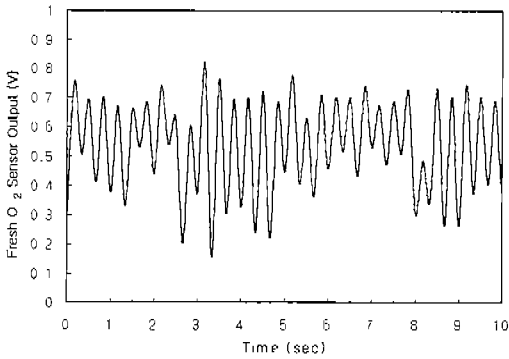


Fig. 3 Indication of Fresh Oxygen Sensor

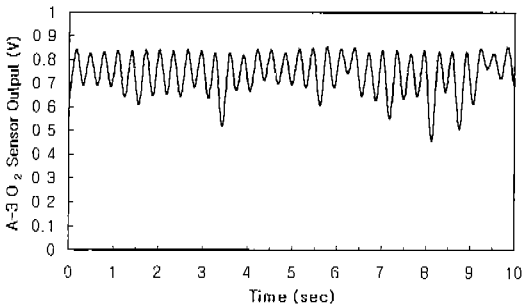
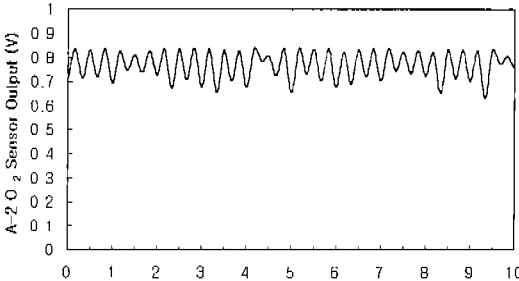
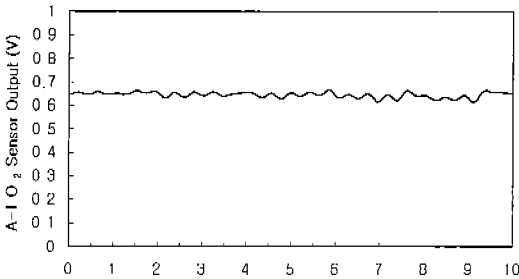


Fig. 4 Indication of A Aged Oxygen Sensors

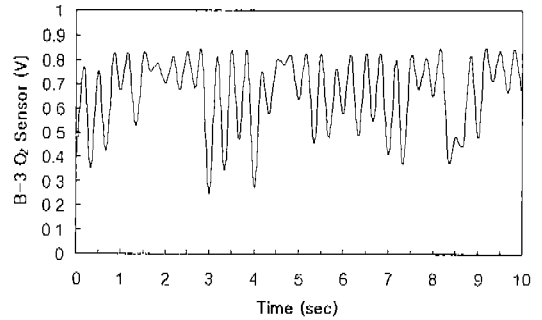
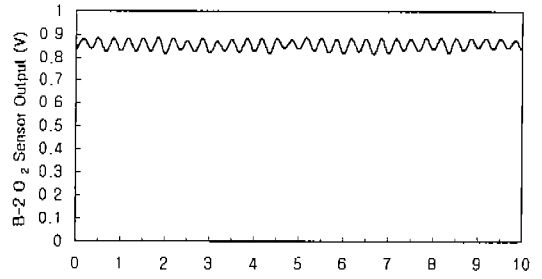
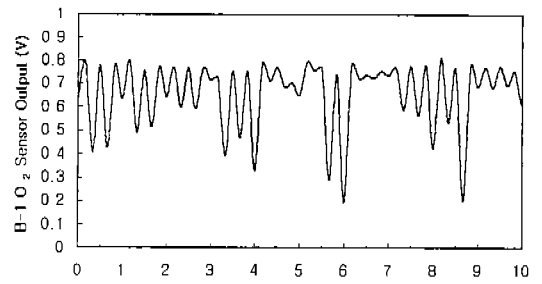


Fig. 5 Indication of B Aged Oxygen Sensors

Fig. 4는 차중 A로부터 수거한 산소센서로 측정된 정상 배기 내 공연비 변화를 나타낸다. A-1 산소센서의 경우, 과형, 진폭 등이 거의 존재하지 않으며, 정상 배기를 연료 농후공연비로 나타낸다. 또한 주기가 2.3 Hz로 감소하여 산소센서가 심하게 열화되었음을 알 수 있다. A-2와 A-3 산소센서는 A-1 센서에 비해 과형과 진폭이 어느 정도 유지되나 새 산소센서에 비해 크기가 많이 감소하였다. 또한 정상 배기를 연료 농후공연비로 나타내고 있어 ECU로 하여금 지속적으로 연료를 적게 분사하여 희박공연비로 운

진하게 함을 유추할 수 있다.

Fig. 5는 차종 B로부터 수거한 산소센서로 측정된 정상 배기 내 공연비 변화를 나타낸다. B-2 산소센서의 경우, 파형은 유지되나 진폭이 크게 감소하였으며, 정상 배기를 연료농후공연비로 나타내고 있다. B-1과 B-3 산소센서의 경우, 파형이 연속적이지 못하고 진폭은 다소 감소하였으며, 정상 배기를 연료 농후공연비로 나타내고 있다.

Fig. 3과 4, 5의 비교로부터 산소센서의 열화 거동을 다음과 같이 분류할 수 있다.

- 1) 농후영역으로의 공연비 지시값 이동
- 2) 진폭 감소
- 3) 파형 변화
- 4) 주기 감소

3.2 미세구조 및 피독물질 분석 결과

Fig. 6과 7은 각각 주사전자현미경으로 관찰한 새 산소센서와 열화된 산소센서(A-1)의 다공성 세라믹층 표면을 나타낸다. 열화된 산소센서의 다공성세라믹층 표면이 이물질로 심하게 오염되었음을 알 수 있다.

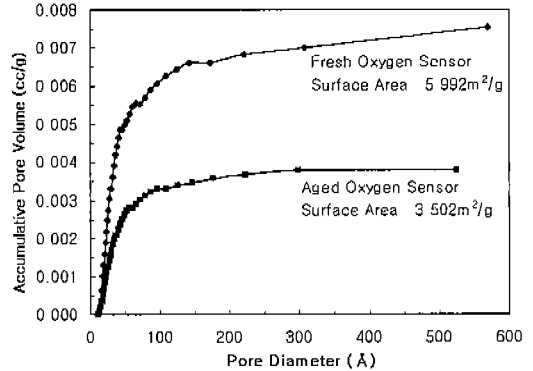


Fig. 8 Surface Area and Accumulative Pore Volume of Fresh and Aged (A-1) Sensor

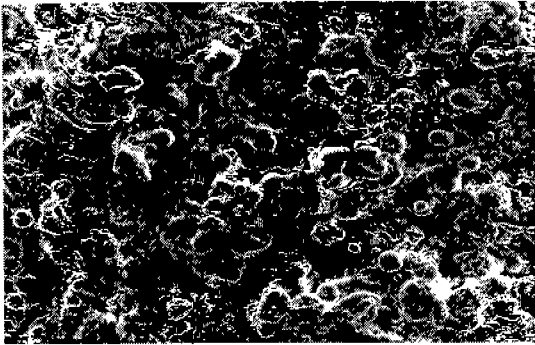


Fig. 6 SEM Photograph of Porous Ceramic Layer of Fresh Oxygen Sensor (x100)

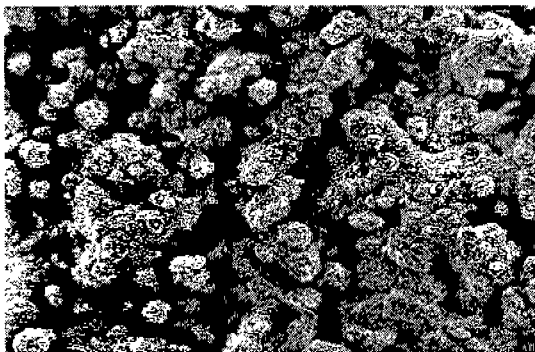


Fig. 7 SEM Photograph of Porous Ceramic Layer of A-1 Aged Oxygen Sensor (x100)

Fig. 8은 BET로 측정된 새 산소센서와 열화된 산소센서(A-1)의 다공성세라믹층의 비표면적 및 누적기공분포를 기공 지름에 대해 나타낸다. 센서가 고온의 배기 및 오염물질에 노출됨에 따라 비표면적이 감소하고 기공도가 감소함을 알 수 있다. 산소센서에 있어서 비표면적 기공은 배기 내의 산소가 센서 전극인 백금촉매와 접촉할 수 있는 중요한 인자로, 이들이 감소한다는 것은 배기 내 산소가 전극으로 이동하는 속도가 느려짐을 의미하고 결국에는 주기 감소를 유발한다. 이는 Fig. 4의 결과와 잘 일치한다.

Fig. 9와 10은 각각 주사전자현미경으로 관찰한 새 산소센서와 열화된 산소센서(A-1)의 다공성세라믹층과 지르코니아세라믹 사이의 백금전극 표면을 나타낸다. 센서가 열화됨에 따라 균일하며 고르게 분포된 백금층이 열화가 됨에 따라 상당량 소실되어 아래층인 지르코니아가 보일 정도로 불규칙하게 연결되어 있다. 배기 내 산소분압을 측정하는 백금촉매의 소실로 산소분압은 상대

직으로 감소한다. 식 $(E = (RT/4F) \ln(P_{O_{air}}/P_{O_{exh}}))$ 는 배기 내 산소분압($P_{O_{exh}}$)과 대기 중의 산소분압 차($P_{O_{air}}$)로 발생하는 전위를 나타낸다.⁽³⁾ 식에서 분모인 $P_{O_{exh}}$ 의 감소는 결국 전체 전위차(E)를 증가시켜 정상 센서보다 높은 값을 지시하게 되며, 이는 Fig. 4, 5의 결과와 잘 일치한다.

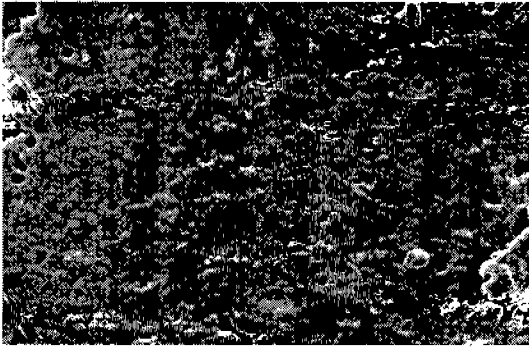


Fig. 9 SEM Photograph of Pt Electrode of Fresh Oxygen Sensor (x2000)

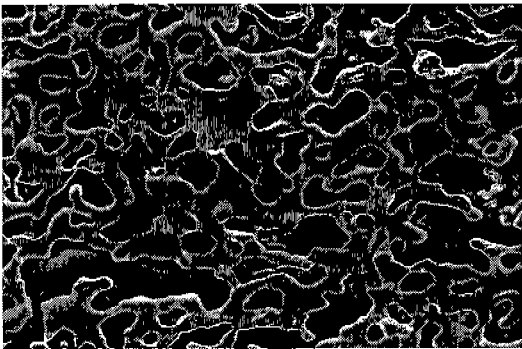


Fig. 10 SEM Photograph of Pt Electrode of A-1 Aged Oxygen Sensor (x2000)

Fig. 11은 EDS로 측정된 새 산소센서와 열화된 산소센서(A-1)의 다공성세라믹층 표면의 성분을 나타낸다. 새 산소센서에 비해 열화된 센서에서는 엔진 오일 성분인 P, Zn 등의 성분이 크게 증가하거나 새롭게 관찰된다. 또한 P와 Zn에 의한 피독현상을 방지하기 위해 첨가하는 Ca와 Mg 성분도 크게 증가함을 알 수 있다.^(2,4) Fig.

7에서 관찰된 오염물질은 이들의 복합산화물로 유추할 수 있으며, Fig. 8의 비표면적, 기공의 감소 또한 이들이 기공 및 표면을 막아 발생하였음을 알 수 있다.

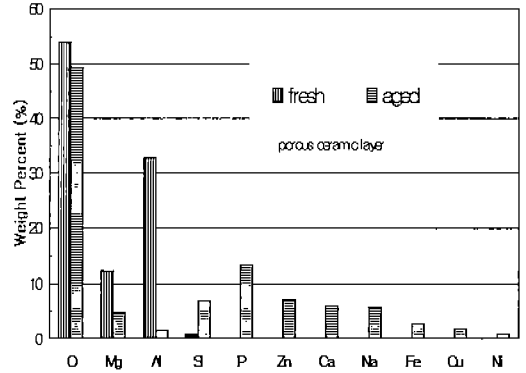


Fig. 11 EDS Results of Porous Ceramic Layer of Fresh and Aged (A-1) Sensor

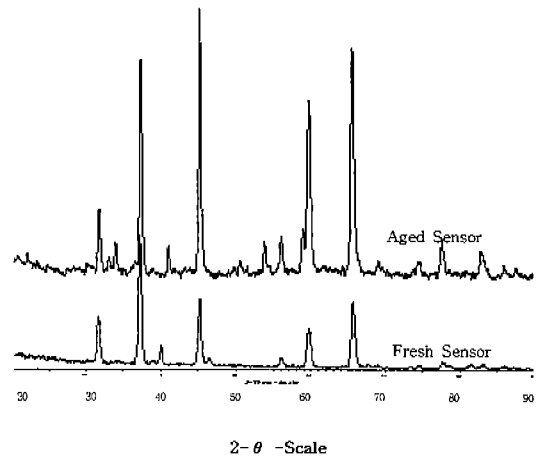


Fig. 12 XRD Results of Porous Ceramic Layer of Fresh and Aged (A-1) Sensor

Fig. 12는 XRD로 측정된 새 산소센서와 열화된 산소센서(A-1)의 다공성세라믹층 표면 결과를 나타낸다. 새 산소센서에 비해 열화된 센서에서는 새로운 각도에서 데이터 산이 보이며, Fig. 11에서 측정된 오염물질을 중심으로 한 성분 분

석 결과, $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{CuNa}(\text{PO}_4)_7$ 등과 같은 엔진 오일 성분인 금속 원소와 P와의 복합적인 산화물이었다.

4. 결론

국내에서 운행중인 승용차로부터 수거한 산소센서에 대해 아이들엔진벤치 및 SEM, BET, EDS, XRD 분석을 통하여 다음과 같은 산소센서의 열화거동 및 원인을 밝혔다.

1) 산소센서는 열화가 진행함에 따라 연료 농후영역으로 공연비 지시값이 이동하며, 이는 다공성세라믹층과 지르코니아세라믹 사이에 존재하는 백금전극이 소실되어 배기 내 산소분압이 낮게 측정되기 때문이다.

2) 산소센서의 주요 피독물질은 P, Zn 등과 같은 엔진오일 성분이 주를 이룬다. 또한 이들의 피독현상을 억제하기 위한 Ca, Mg 성분도 다량 존재하며, 이들이 P, Zn과 같은 피독물질과 복합산화물을 형성한다.

3) 산소센서는 열화가 진행함에 따라 진폭 및 주기가 감소하며, 이는 산소 이동 통로인 다공성세라믹층의 비표면적 및 기공이 배기 내 고온과 엔진 오일 성분과 같은 오염물질에 의해 감소하며 발생하는 배기 내 산소의 이동 속도 저하가 원인이다.

4) 산소센서는 열화가 진행함에 따라 파형이 다소 변하며 이는 상기 원인이 복합적으로 작용하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 손건석외, "촉매의 열화에 관한 연구I", KSAE 97370052, Vol. 5, pp86-94, 1997.
2. F. Ueda, "Engine Oil Additive Effects on Deactivation of Monolithic Three Way Catalysts and Oxygen Sensors", SAE 940746.
3. T. Yamada, et al., "Universal Air-Fuel Ratio Heated Exhaust Gas Oxygen Sensor and Futher Applications", SAE 920234.
4. S.A. Culley, et al., "The Impact of Passenger Car Motor Oil Phosphorous Levels on Automotive Emissions Control Systems", SAE 961898.