

PAG 및 POE 오일의 열안정성 평가 및 수명 예측

박근서, 강병하*, 박경근*, 김석현*

국민대학교 대학원, *국민대학교 기계·자동차공학부

Evaluation of the thermal stability and estimation of the lifetime of PAG and POE oil

Keun Seo Park, Byung Ha Kang*, Kyoung Kuhn Park*, Sukhyun Kim*

ABSTRACT: An experimental study was conducted to analyze the thermal stability and to estimate the lifetime of refrigerating lubricants. PAG and POE oil are considered as a test fluids in this study. The viscosity of PAG and POE oil was measured by the vibration type viscometer while temperature is varied periodically in the range of 0°C~100°C. The results indicate that the reduction rates of viscosity of PAG and POE oil were less than 5% after 510 cycles. In order to estimate lifetime of PAG and POE oil with temperature, the viscosity was measured while the temperature of oils was maintained at 180, 200 and 220°C. It is found that the lifetimes of PAG oil were shown to be 244, 177 and 89 hours at the temperature of 180, 200 and 220°C, respectively. Also the lifetimes of POE oil were estimated to be 1,744, 1,007 and 334 hours at the temperature of 180, 200 and 220°C, respectively. The lifetime correlations of PAG and POE oil are suggested in this paper.

Key words: Thermal stability(열 안정성), Lifetime(수명), PAG(Poly Alkylene Glycol), POE(Polyol Ester), Viscosity (점도)

기 호 설 명

- K : 분해속도상수
- E : 활성화 에너지 [cal/mol]
- R : 기체상수
- T : 절대온도 [K]

그리스 문자

- μ : 절대 점도 (absolute viscosity) [mPa·s]

1. 서론

냉동기유는 냉동 시스템 내에서 항상 냉매와 접촉하여 혼합되고 압축된다. 압축기 부위에서는 고온으로 증발기 부위에서는 저온으로 되는 등 가혹한 조건에서 장시간 사용된다. 따라서 냉동기유로서 요구되는 특성은 냉매와 희석하여도 화학적인 반응을 일으키지 않고 실린더나 베어링 등의 윤활을 원활히 하며, 고온에서 견디며 저온에서도 응고하지 않아 장기간 안정적으로 사용할 수 있어야 한다. 또한 압축기 부품의 윤활에는 냉동기유의 열 안정성은 매우 중요한 성질이다. 열 안정성이 우수하지 않은 오일을 사용하면 부품 손상의 문제가 발생할 수 있기 때문이다. 따라서 오일의 열안정성은 냉동기의 수명에 중요한 인자가 된다.

† Corresponding author
Tel.: +82-2-910-4681; fax: +82-2-910-4839
E-mail address: bhkang@kookmin.ac.kr

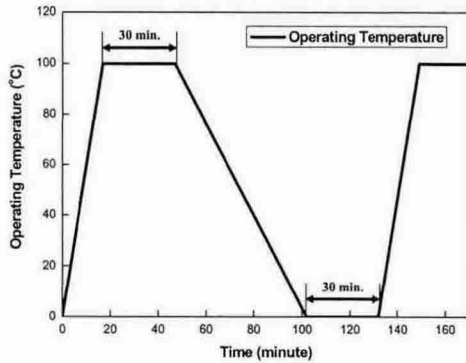


Fig. 1 The temperature cycle by time

오일의 열 안정성을 평가하는 방법으로는 열 유속(heat flux)을 측정하는 시차주사 열량법(DSC, Differential scanning calorimetry), 점도와 전산가(TAN, Total acid number)를 측정하는 산화안정성 분석법(FED-STD 791)⁽¹⁾, 질량변화를 측정하는 열 중량분석법(TGA, Thermogravimetric Analysis) 등이 있으며 여러 연구자들이 오일의 수명을 예측하였다.

Bowman and Stachowiak⁽²⁾은 sealed capsule differential scanning calorimetry(SCDSC) 방법을 사용하여 steam turbine 오일의 수명을 예측하였고, Kauffman and Rhine⁽³⁾는 DSC 방법을 사용하여 윤활유의 수명을 추론하였다. 또한 Yang et al.⁽⁴⁾은 열중량 분석(TGA)과 산화 안정성 분석(FED-STD-791 Method 5308)을 사용하여 POE 오일의 열안정성을 평가 하였으며 아레니우스 식에 의하여 각 시험온도에서의 수명을 예측하였다. 수명 예측 분석 결과 여러 분석 방법(TGA, 점도, TAN)에 따라 오일의 수명이 다르게 예측됨을 보였고 POE 오일의 경우, 점도 변화에 의한 수명예측이 TAN변화에 의한 수명예측보다 정확함을 보였다.

따라서 본 실험은 냉동사이클의 압축기 운전 온도범위 내에서의 주기적인 온도변화에 따른 오일의 점도 변화와 고온 등은 상태에서 오일의 점도 변화를 측정하여 오일의 열 안정성을 평가하였다. 또한 고온 등은 점도 변화의 결과를 아레니우스 식을 이용하여 PAG 및 POE 오일에 대하여 수명을 예측하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 주기적 온도 변화에 대한 실험

0°C에서 100°C 사이의 주기적인 온도 사이클 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 항온조를 가동시키고 항온조 내부의 온도를 0°C에서 100°C로 가열시킨 후 오일과 충분히 열전달을 할 수 있도록 100°C에서 30분 간 유지 시킨다. 냉동기가 작동하면서 항온조 내부는 100°C에서 0°C로 냉각된다. 0°C에서 또 30분간 온도를 유지 시킨 후 다시 100°C로 온도를 높이며 이 과정을 반복한다. 0°C에서 100°C로 그리고 다시 100°C에서 0°C로 온도가 변하는 시간을 한 주기로 설정 하였고 몇 번 사이클이 순환했는지를 알기 위해 사이클 수를 표시 할 수 있게 하였다. 사이클의 반복을 위한 컨트롤러를 제작하여 항온조에 연결 시켰다.

시험오일은 PAG (Poly Alkylene Glycol)와 POE (Polyol Ester) 오일을 사용하였고 점도 등급은 각각 ISO VG 100, ISO VG 68 급을 사용하였다. 10ml 샘플용기를 준비하여 PAG와 POE 오일을 각각 25개씩 채워 넣었고 항온조 내부 용액과 섞임을 방지하기 위해서 샘플용기는 밀봉처리를 하였다. 오일이 담긴 샘플 용기를 항온조 내부 용액에 넣음으로서 오일의 온도를 0°C에서 100°C까지 주기적으로 변화 시켰다. 매 30사이클이 지난 후 PAG, POE 오일이 담긴 샘플 용기를 각각 하나씩 꺼내어 점도변화를 관찰 하였다. 오일은 20°C, 40°C 그리고 60°C에서의 점도를 진동형 점도계(A&D사, SV-10 model)를 사용하여 측정하였다.

2.2 등온 점도 변화 실험

온도가 오일의 열안정성에 미치는 영향을 알아보고 이를 바탕으로 수명을 예측하기 위한 실험을 수행하였다. 시간의 제약이 있어 수명예측을 하기 위해서는 오일에 일반적인 사용온도 이상의 가혹조건을 주어야 했다. PAG와 POE 오일을 각각 샘플 용기에 담아서 최고 사용온도가 260°C인 Convection oven에 넣고 시험온도 180°C, 200°C 그리고 220°C에서 각각 일정한 온도로 유지 시켰다. 샘플용기로는 고온에서의 내열성이 우수한 Pyrex 유리병을 사용하였고 밀봉을 고려

해 주문 제작하였다. 시험온도에서 일정하게 유지시키며 일정시간마다 PAG와 POE 오일이 담겨진 샘플용기를 각각 꺼내어 진동형 점도계를 사용하여 40℃상태에서의 점도를 측정 하였다.

3. 실험데이터의 처리

시험온도에서 측정한 점도 데이터를 사용하여 임의의 온도에서 수명을 예측하기 위해서는 오일의 분해속도 식을 사용하여 오일의 수명과 온도에 관한 식을 추론하여야 한다. 일반적으로 오일의 분해속도는 아레니우스식인 다음 식 (1)과 같이 된다고 알려져 있다.⁽⁵⁻⁷⁾

$$K = Aexp(-E/RT) \quad (1)$$

여기서 K는 분해속도상수, A는 상수, E는 활성화 에너지(cal/mol), R은 기체상수, T는 절대온도(K)이다. 활성화 에너지가 감소하면 속도 상수 K는 커지며 따라서 반응이 빨라지게 된다. 오일의 수명은 분해속도에 반비례하며 다음 식 (2)와 (3)과 같이 나타낼 수 있고 오일의 lifetime의 log 값과 온도의 역수 (1/T)의 직선의 식을 얻을 수 있다.

$$lifetime \propto (1/A)exp(E/RT) \quad (2)$$

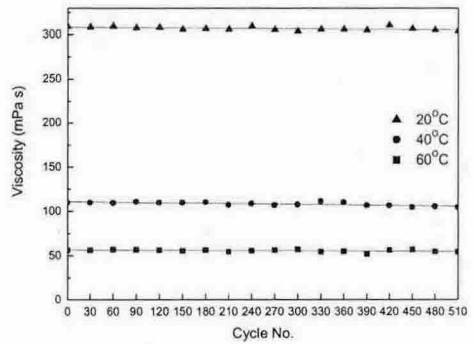
$$\log(lifetime) = C/T - B \quad (3)$$

(where $C = E/R \log e$, $B = \log A$)

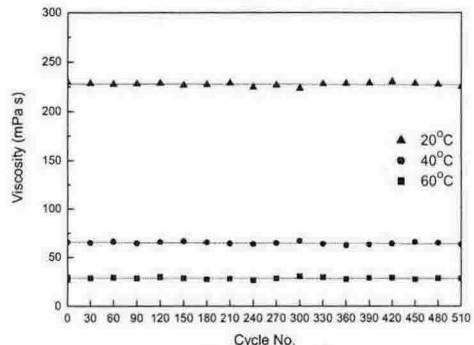
4. 실험결과 및 고찰

4.1 주기적 온도 변화 실험 결과

PAG 오일과 POE 오일의 시간에 따른 점도 변화를 Fig.2에 나타내었다. 총 510 cycle(46.75 day)동안 두 오일 모두 점도가 감소하는 경향을 보였다. PAG 오일의 경우 20℃, 40℃, 60℃의 점도가 각각 1.4%, 3.6%, 1.9% 감소 폭을 보였고 POE 오일의 경우 각 온도에 대해 1.4%, 2.4%, 4.5% 점도가 감소하였다. 40℃점도는 PAG 오일이 더 변화였고 60℃점도는 POE 오일이 더 큰 점도감소율을 보였다. 냉동기유의 점도에 따른 등급은 일반적으로 40℃ 점도를 기준으로 한다.



(a) PAG oil



(b) POE oil

Fig. 2 Viscosity variation with periodic temperature cycle (a) PAG oil (b) POE oil

따라서 냉동기유로서는 POE 오일이 PAG 오일보다 열적 안정성이 우수함을 확인할 수 있었다. 오일 모두 510 사이클 동안 5%미만의 작은 점도 변화로 수명 예측을 하기 위한 데이터를 취득하기 위해서는 많은 시간이 필요하다. 시간의 제약으로 인해 수명예측을 하기 위한 다른 방법이 고려되었다.

4.2 등온 점도 변화 실험 결과

시험 오일은 일정한 고온상태로 유지되며 시간의 경과에 따라 실험 초기에 투명하던 오일이 점점불투명해 짐을 확인 할 수가 있었다. POE 오일보다 PAG 오일이 훨씬 변화가 심했으며 이러한 현상으로부터 POE 오일이 PAG 오일보다 열에 대한 안정성이 우수하다는 것을 확인 할 수 있었다.

Table 1 Transient variation of viscosity at 180°C

PAG Viscosity (mPa.s) @40°C	initial	24h	48h	72h	96h	120h	144h	168h	192h	216h	240h	264h	288h	312h	336h	360h
POE Viscosity (mPa.s) @40°C	67.4	66.5	67.1	65.9	66.1	66.8 (0.9%)										

Table 2 Transient variation of viscosity at 200°C

PAG Viscosity (mPa.s) @40°C	initial	24h	48h	72h	96h	120h	144h	168h	192h	216h	240h	264h	288h	312h
POE Viscosity (mPa.s) @40°C	66.6	66.2	65.2	65.8	65.3	65.5	65.7 (1.4%)							

Table 3 Transient variation of viscosity at 220°C

PAG Viscosity (mPa.s) @40°C	initial	6h	12h	18h	24h	48h	72h	96h	120h	144h
POE Viscosity (mPa.s) @40°C	66.3	65.7	64.3	63.9	-	-	63.5	62.7	63.2	62.1 (6.3%)

180°C, 200°C 그리고 220°C에서의 시험시간에 따른 오일의 점도 값을 Table 1, 2, 3에 각각 나타내었다. 각 Table의 데이터를 이용하여 각 시험온도에서 시험시간에 따른 점도 변화를 polynomial fitting 하여 각 시험온도에서의 오일의 수명을 추론하였다. 점도 감소율이 15%일 때를 오일의 수명으로 보았고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 본 실험에 사용된 PAG 오일의 경우 오일의 수명은 180°C에서 244 시간, 200°C에서 177 시간 그리고 200°C에서는 89 시간으로 나타났다.

이러한 결과를 이용하여 $\log(Lifetime)$ 을 Y축으로 $1/T$ 를 X축으로 그래프를 그리면 Fig. 4와 같이 나타낼 수 있다. Fig. 4의 그래프로부터 PAG 오일의 수명식은 다음 식 (4)와 같이 표시된다.

$$\log\{lifetime\} = -1.306 + 1.636 \times 10^3 / T \quad (4)$$

POE 오일의 경우는 점도 감소 폭이 작아 15%의 점도 변화 시간을 실험을 통해 직접 구하기가 어려웠다. 따라서 주어진 POE 점도 데이터를 1차식으로 선형화 하였고(Fig. 5) 보외법을 사용하여 점도가 15% 감소할 때의 시간을 추론하였다. 그 결과 각 시험 온도에 따른 POE 오일의 수명은

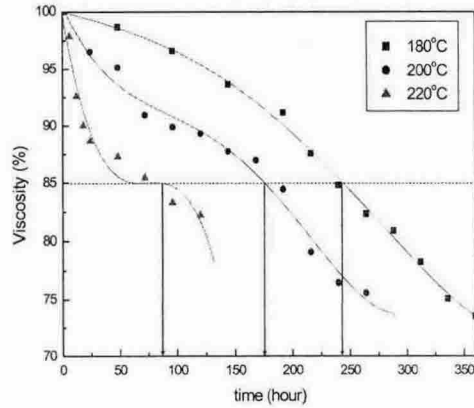


Fig. 3 Viscosity reduction rate of PAG

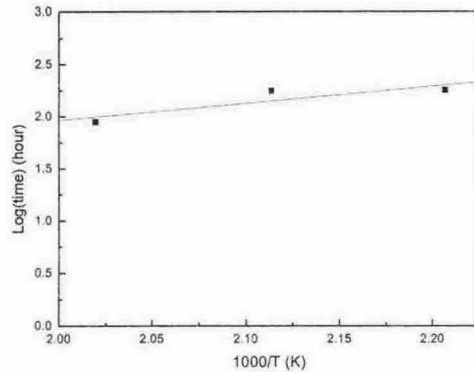


Fig. 4 Correlation of estimation lifetime of PAG

180°C에서 1,744 시간, 200°C에서 1,007 시간 그리고 200°C에서는 334 시간으로 나타났다. 이 결과를 이용하여 PAG 오일의 수명 예측 식을 구한 것과 같은 방법으로 $\log(Lifetime)$ 을 Y축으로 $1/T$ 를 X축으로 하여 그래프를 그리고 Fig. 6에 나타내었다. POE 오일의 수명 예측 식은 다음 식 (5)와 같다.

$$\log\{lifetime\} = -5.514 + 3.986 \times 10^3 / T \quad (5)$$

5. 결론

PAG 및 POE 오일의 열안정성을 분석하고 수명을 예측하기 위한 실험을 수행하였다. 온도 사이클 테스트에서 총 510 사이클(46.75 day)동안

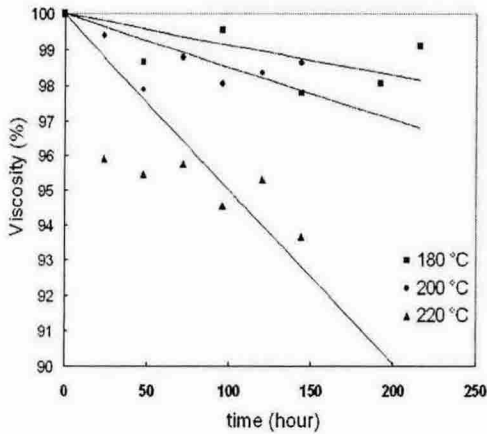


Fig. 5 Viscosity reduction rate of POE

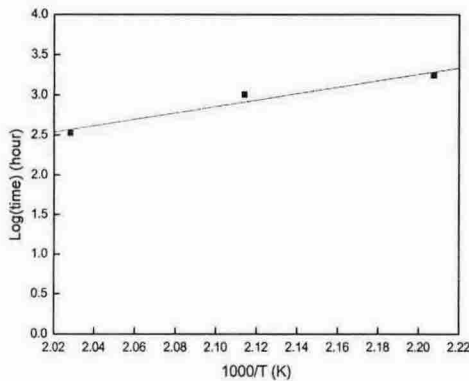


Fig. 6 Correlation of estimation lifetime of POE

두 오일 모두 점도가 감소하는 경향을 보였다. PAG 오일의 경우 20°C, 40°C, 그리고 60°C의 각각 1.4, 3.6, 1.9% 감소하였고 POE 오일의 경우 각 온도의 대해 1.4%, 2.4%, 4.5%의 점도가 감소하였다. 냉동기유에 사용될 경우 PAG 오일보다 열안정성 측면에서 POE 오일이 더 적합함을 확인하였다.

오일의 온도에 따른 수명을 예측하기 위해 고온 등온 상태에서 오일의 시간에 따른 점도변화를 측정하였다. 점도 변화율이 15%일 때를 오일의 수명으로 보았다. 본 실험에 사용된 PAG 오일의 경우 오일의 수명은 180°C에서 244 시간,

200°C에서 177 시간 그리고 200°C에서는 89 시간으로 나타났고 POE 오일은 180°C 일 때 1,744 시간 200°C 일 때 1,007 시간 그리고 220°C 일 때 334 시간으로 나타났다. 이 결과를 이용하여 PAG 오일과 POE 오일의 수명 예측 상관식을 도출하였다. 이 상관식들을 이용해서 PAG 오일과 POE 오일의 온도에 따른 수명을 예측할 수 있다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대 신기술 개발 사업 중 “환경친화적 자연냉매인 CO₂를 적용한 고효율 냉난방 시스템 개발” 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Bartl, P. and Volkl, C., 2000, Thermo-oxidative stability of high temperature stability polyol ester jet engine oils—a comparison of test methods, Synth Lub., Vol. 17, No. 3, pp. 179-189.
2. Bowman, W. F. and Stachowiak, G. W., 1998, New criteria to assess the remaining useful life of industrial turbine oils, Lubr. Eng., Vol. 52, No. 10, pp. 745-750.
3. Kauffman, R. E. and Rhine, W. E., 1998, Development of remaining useful life of a lubricant evaluation technique. Part 1 : Differential scanning calorimetry techniques, Lubr. Eng., Vol. 44, No. 2, p. 154.
4. Yang, D. S., Kim, Y. W., Chung, K. and Han, J. S., 2002, Thermal stability and life time change characteristics of polyolester oils with temperature, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 8, pp. 809-814.
5. Gamlin, C. D., Dutta, N. K., Roy-Choudhury, N., Kehoe, D. and Matisons, J., 2002, Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional,

- isothermal and modulated TGA and pressure DSC, *Thermochimica Acta.*, Vol. 392. No. 393, pp. 357-369.
6. Doyle, C. D., 1961, Kinetic analysis of thermogravimetric data, *J. appl. Polym. Sci.*, Vol. 5, No. 15, pp. 285-292.
7. Lee, T. V. and Beck, S. R., 1984, A new integral approximation formula for kinetic analysis of nonisothermal TGA data, *AICHE J.*, Vol. 30, No. 3, pp. 517-519.