

대체냉매를 적용한 냉동공조기기의 개발 동향

좌 성 훈

삼성전자(주) 기술총괄 기반기술센터

1. 서 론

1989년 발효된 몬트리올 의정서에 의하면 냉동공조기기의 냉매로서 사용되고 있는 CFC (Chlorofluorocarbon, 일명 프레온) 계열물질의 오존층 파괴효과와 지구 온난화효과로 인하여 그의 사용 및 제조가 단계적으로 금지될 예정이다. 이에 따라 범세계적으로 대체냉매의 적용에 대한 방안이 강구되고 있으며 국내의 자동차에어콘 및 가전업체들도 새로운 냉매를 사용한 제품을 출시하기 시작하였다.

최근까지 개발되어진 대체냉매는 매우 다양한데, 실제 적용되고 있고 또한 적용이 고려되고 있는 대체냉매는 주로 기존의 냉매와 열역학적인 특성이 유사하여 기존의 냉동시스템의 구조변경 없이 사용될 수 있는 것들이 주류를 이루고 있으며, 현재 오존층 파괴효과가 없는 HFC (Hydrofluorocarbon)계통의 냉매가 많이 개발되고 있다. 대체냉매의 적용에는 냉매의 열역학적인 성질 뿐만 아니라 화학적 안정성, 윤활유와의 혼합성, 연소성 등 많은 문제를 고려해야 한다. 본 해설에서는 대체냉매를 적용한 공조시스템의 개발 동향 및 문제점에 관해서 간단히 서술하였으며, 비록 제한적이기는 하나 주로 삼성전사에서 생산되고 있는 냉장고와 에어컨을 모델로 하여 설명하였다.

2. 냉장고

2-1. 냉매

기존 냉장고에 사용되고 있는 냉매는 CFC-12 (R12)인데 대체냉매로서 R12와 열역학적 특성(증기압)이 유사하고 화학적으로 안정된 HFC-134a (R134a)가 주로 사용되고 있다. 한편 R134a는 ODP (오존파괴지수)는 0이나 GWP (지구온난화지수)는 0이 아니므로 유럽에서는 ODP와 GWP가 각각 0인 탄화수소계의 R600a (Iso-Butane)을 사용하려고 하고 있다. 그러나

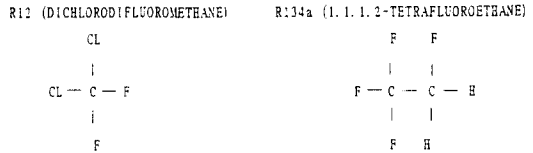


Fig. 1. Molecular structure of CFC-12 and HFC-134a.

R600a는 가연성이 있는 물질로 냉장고 사용시나 생산시에 화재나 폭발을 방지하기 위한 안전성 고려가 문제로 되고 있다. Fig. 1은 R12와 R134a의 화학구조를 보여준다. 전술한 바와 같이 R134a는 오존과 반응하여 오존층을 파괴하는 염소(Cl)분자를 포함하고 있지 않아 ODP가 0이며, 포화증기압도 R12와 거의 일치하여 냉장고의 배관 등을 변경할 필요가 없다. 그러나 냉장고 설계조건(응축온도 40°C/증발온도 -30°C)에서 압축비가 R12보다 다소 높아 압축기의 효율이 약간 저하하는 경향이 있다.

2-2. 냉동기유

R134a는 극성물질로 비극성의 R12에서 사용되었던 광유(mineral oil)와는 서로 용해성(miscibility)이 없다. 냉동 사이클에서 압축기가 운전되면 윤활유와 냉매가 함께 토출되는데, 이때 냉매와 윤활유가 서로 용해성이 없으면 압축기에서 토출되는 윤활유가 압축기로 재순환되지 않아 압축기내에는 윤활유 부족 현상이 일어나고 마모에 의하여 압축기 고장이 발생한다. 따라서 R134a와 용해성이 좋은 새로운 윤활유의 선정이 필수적이다. 한편 전술한 바와 같이 R12에 포함된 염소분자는 오존층을 파괴시키는 주요 인자이나 다른 한편으로는 압축기 구동부위의 금속과 화학반응을 하여 금속표면위에 보호막을 형성시킴으로서 높은 극압(extreme pressure) 윤활성을 보인다. 따라서 염소분자가 없는 R134a는 마모, 마찰 측면에서는 기존의 R12 냉매에 비해 매우 불리한데 이를 극복하기 위하여 냉동기유에 극압첨가제 및 마모방지제를 혼합하여 사용

하거나 구동부위의 재질변경 등을 고려해야 한다.

R134a용 냉동기유로서는 초기에 합성유인 PAG (Poly alkene glycol)오일이 고려되었으나 전기 절연성이 부족하고 고온에서 2상분리되는 문제로 POE (Polyol ester)오일의 적용이 확정되었다. 그러나 POE 오일은 높은 흡습성(hygroscopicity)로 인하여 압축기 내에 잔류되어 있는 물성분과 결합하여 가수분해를 일으켜 산을 생성시킴으로서 금속의 부식 및 오일의 열화를 촉진시킨다[1]. 따라서 POE 오일의 사용시 냉동기의 조립 및 세척과정과 오일 주입과정 등 생산의 전과정에 걸쳐 수분이 함유되지 않도록 세심한 관리가 요구된다.

2-3. 압축기

Fig. 2에 대체냉매 적용시 냉동사이클에서 발생하는 문제를 도식적으로 설명하였다. 그림에서 보듯이 대체냉매의 적용은 압축기에 가장 많은 영향을 미친다. 첫째, 압축기의 신뢰성 문제, 즉 마찰과 마모의 증가이다. 이는 극압작용을 하는 염소분자의 부재와 가수분해로 인한 산의 생성으로 부식 및 마모가 증가하게 된다. 현재 냉장고 압축기로는 왕복동식 압축기가 주로 사용된다. 기존의 R12냉매 압축기에서 마모가 문제가 되는 곳은 피스톤 상단부, 커넥팅로드와 wrist 핀사이, 베어링상단과 로터사이, 즉 트러스트 하중을 받는 곳이다. 특히 베어링 상단의 트러스트부위는 경계윤활조건하에서 구동되는 부위로 대체냉매 적용시 마모의 증가가 예상된다. 따라서 오일 급유시스템의

변경 및 재질의 변경이 고려되어야 한다. 둘째, 압축기 모터 고무수지 재료의 변경 문제이다. R134a는 분자구조가 작고 흡습성이 크므로 고무자재에 대한 팽윤작용 및 질량변화가 예상된다. 특히 절연재료인 PET 필름으로부터 추출되는 PET oligomer는 모세관에 퇴적되어 관로를 막히게 할수 있으므로 새로운 고무재질의 선택이 필요하다.

2-4. 건조제 (Molecular sieve, Dryer)

Fig. 2에 나타나 있듯이 냉동사이클에 설치되어 있는 수분흡수제인 건조제의 개발도 고려해야 한다. 냉동사이클에 잔존하게 되는 수분은 거의 대부분의 양이 건조제에 흡착되도록 설계되나 잔존수분의 양이 지나칠 경우 모세관 출구부에서 수분이 냉매와 분리되어 낮은 온도(-30°C) 때문에 결빙되어 모세관이 막히게 되고, 가수분해 현상에 의해 산이 발생되어 금속과 반응하게 된다. 건조제는 특정기체에 대한 선택적 흡착능력을 갖는 결정형 무기 흡착제의 일종으로 표면에는 직경이 수 Å이 되는 미세한 구멍(흡착공)이 균일하게 분포되어 그 흡착공의 직경보다 작은 기체 분자만을 흡착함으로써 선택적 흡착능력을 갖게 되는 것이다. 가령 Table 1에 나타난 것과 같이 현재 R12 냉매를 사용한 공조시스템에서는 흡착공의 직경이 R12 분자의 직경(4.4Å) 보다는 작고 물분자의 직경(2.8Å)보다는 큰 건조제를 사용하여 물분자만을 효과적으로 흡착하게 된다. 한편 R134a를 사용하는 경우 R134a의 분자의 직경(4.2Å)이 R12보다 작음으로써 기존의 건조제를 사용하였을 경우 물분자외에 R134a 분자도 건조제에 흡착되어 건조제의 성능을 저하시키거나 냉동공조 시스템전체의 성능 및 신뢰성에 치명적인 영향을 초래할수 있다. 따라서 R134a용 건조제는 직경이 3~3.5Å 정도이어야 한다[2].

한편 본사의 연구[3]에 의하면 오일과 첨가제의 부적절한 선택에 의하여 건조제가 때때로 파괴되는 경향이 있으며 건조제가 파괴될 경우 건조제 성분인 Si

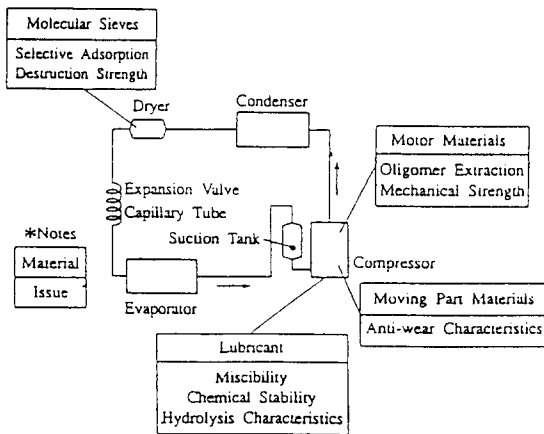
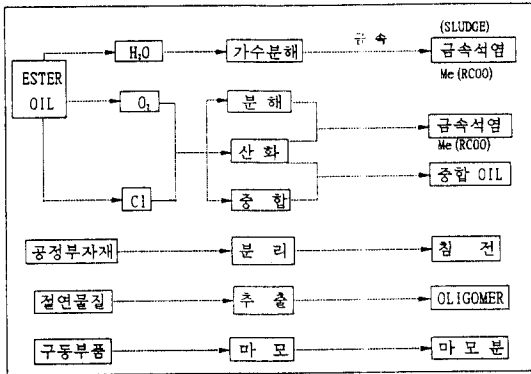


Fig. 2. Issues of refrigeration system adapting alternative refrigerant.

Table 1. Molecular diameter

H ₂ O	2.8Å
R12	4.4Å
R32	3.3Å
R22	3.8Å
R134a	4.2Å
R125	4.2Å

Table 2. Sludge formation mechanism



입자에 의한 연삭마모가 발생되며 수분흡수 능력도 크게 감소하는 등 오히려 역효과를 가져온다. 따라서 건조제의 성분인 Si의 분해를 피할수 있는 첨가제의 사용과 적정화, 그리고 적합한 오일의 사용이 필요하다.

2-5. 모세관의 막힘현상

냉장고에서 문제의 발생은 보통 압축기의 마모보다는 모세관의 막힘현상이다. 불순물 또는 sludge의 흡착으로 모세관이 막히든지 직경이 작아지면 냉매의 압력감소 현상이 발생하고 에너지 효율이 떨어진다. R134a와 POE 오일을 사용하는 냉동 사이클에서 다음과 같은 이물질에 의한 sludge 생성과정이 일반적으로 알려져 있다(Table 2 참조). 이러한 sludge의 발생을 억제하기 위해서는 모터 절연재의 변경으로 oligomer의 발생을 억제시켜야 한다. 또한 Cl성분이 포함된 세척용제나 용접 flux를 사용할 경우 염소기(Cl)가 수분과 결합하여 HCl을 형성하고, 고온에서 열분해하여 CuCl₂ 등의 금속염을 생성시켜 모세관에 퇴적됨에 따라 Cl성분이 없는 세척용제나 용접 flux를 사용해야 한다.

3. 에어콘

3-1. 냉매

현재 실내 에어컨에 폭넓게 사용되고 있는 냉매는 R22이다. R22 (HCFC, hydrochlorofluorocarbon)는 R12에 비해 Cl분자를 하나만 포함하고 있고 ODP도 0.05로서 R12에 비하여 낮으나 2030년 부터는 사용이

전면 금지된다. R22의 대체물질로서는 현재 R22와 열역학적인 특성이 비슷한 R407C가 가장 유력하며 R134a는 압축비가 낮아 압축기의 크기가 달라지게 됨으로 사실상 고려되고 있지 않다. R407C는 3종혼합냉매 (R32/125/134a, 23/25/52 wt%)로 비공비 (Nonazeotrope) 냉매이다. 따라서 냉동시스템에 냉매 유실이 발생할 경우 조성비의 변화로 재충전이 불가능하기 때문에 2종혼합 공비(Azeotrope) 냉매인 R410A(R32/R125, 50/50%)의 사용도 고려되고 있으나, 압축비가 R22에 비하여 높은 단점이 있다. 이와 함께 유럽에서는 암모니아나 프로판 등 탄화수소계의 냉매를 사용하려고 하고 있다.

3-2. 냉동기유

R407C의 냉동기유로서는 R134a의 경우와 같이 POE오일이 적합할 것으로 검토되었다. 따라서 냉장고의 경우와 마찬가지로 수분관리 및 새로운 건조제의 제작이 불가피하다.

3-3. 압축기

에어콘에 사용되는 압축기는 현재 로타리압축기가 주종을 이루고 있다. 로타리압축기의 개략도가 Fig. 3에 나타나있다. 대체냉매 로타리압축기를 개발하는데 있어서 가장 어려운 점은 신뢰성의 확보이다. 로타리압축기는 왕복동압축기에 비하여 고온, 고압상태하에서 운전되며 압축비도 크기 때문에 압축기 각 부위의 접촉운동조건이 과도함으로서 마모문제가 크게 대두되고 있고 이에 따라 선진각국에서도 개발이 늦어지고 있는 실정이다.

로타리압축기 내부에서 마모가 문제가 되는 부분은 베인과 롤러, 샤프트와 베어링, 플렌지와 롤러의 세곳이다. 이중에서도 베인과 롤러부는 가장 과도한 조건(경계운할조건)에서 상대운동하는 곳으로 염소분자가 없는 R407C를 사용하는 압축기의 경우 심한 마모를 보여주고 있다. 전술한 바와 같이 압축기의 마모 및 마찰을 줄이기 위해서 주로 오일 및 첨가제의 개발과 구동부위의 재질 변경이 고려되고 있다. 오일 및 재질의 변경에 따른 신뢰성의 평가는 실제 세트하에서의 수명시험이 필수적이데 수천시간의 시간과 많은 비용이 드는 등 여러 제약이 따른다. 따라서 보통 수명시험을 모사할수 있는 가속시험을 개발하여 screening test로서 이용하고 있다. 가속시험은 대부분 pin-on-

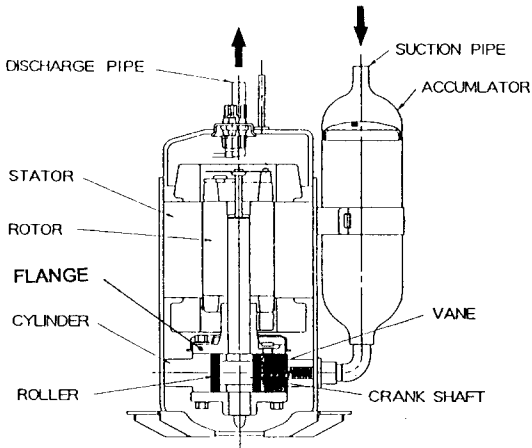


Fig. 3. Schematic figure of rotary compressor.

disk, block-on-ring, 4-ball 등의 마찰마모 시험기를 이용하고 있으나, 아직까지 실제 압축기의 수명시험 결과를 만족하게 모사할수 있는 시험방법의 개발은 매우 미미한 상태이다[4].

3-4. 수명시험 및 가속시험

본장에서는 대체냉매 로타리압축기의 개발을 위해 실제 수명시험과 가속시험을 하여 그 결과를 토대로 대체냉매인 R407C와 POE 오일을 채택하였을 경우의 문제점 및 그 해결방향에 대하여 간략하게 요약하였다.

3-4-1. 수명시험

현재 광유로 사용되고 있는 로타리압축기에 R407C와 POE오일을 넣고 4000시간 연속적으로 작동하였다. POE 오일은 pentaerythritol type의 alcohol에 fatty acid를 반응시켜 만든 것으로 첨가제의 종류 및 화학구조가 서로 다른 6종류의 오일을 선정하여 시험하였다. 시험후 압축기를 분해하여 압축기 각 부위의 마모량을 측정하였으며, 압축기 성능 및 오일의 화학적 안정성, 전산가, 수분량 등을 종합적으로 평가하여 첨가제의 영향과 가장 우수한 유행성을 갖는 오일의 특성을 연구하였다.

시험 후 압축기를 분해한 결과 기존 압축기(R22와 광유의 혼합)에 비하여 마모는 주로 베인과 롤러, 플렌지와 롤러 사이에서 매우 심하게 발생하였다. 그러나 기존 압축기에서 초기 운전시 빈번히 발생되었던 사프트와 베어링사이에서의 scuffing 현상은 발생되지 않았으며 마모의 양도 매우 미미하였다. 이것은 POE

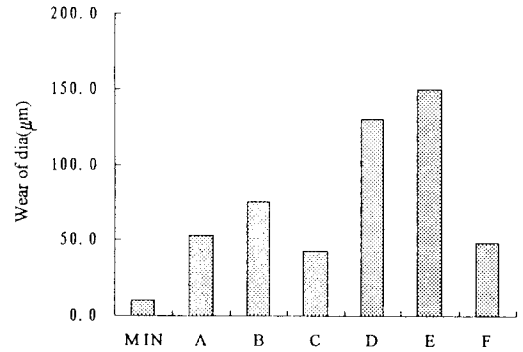


Fig. 4. Vane tip wear width in real compressor life test

오일이 기존의 광유에 비하여 점도지수가 높고 열화학적 안정성도 높아서 유체유행조건(사프트와 베어링 사이)에서는 매우 우수하나, 베인과 롤러, 플렌지와 롤러사이 등의 경계유행조건에서는 극압첨가제의 역할을 하는 염소분자의 부재로 마모가 오히려 증가한 것으로 사려된다. Fig. 4에 수명시험 후의 각 오일에 대한 베인 tip의 마모량을 나타내었다.

3-4-2. 가속시험

가속시험으로 Falex 마찰마모 시험기를 사용하였다. 실제 압축기의 내부조건이 20기압, 70°C인 것을 고려하여 고압챔버를 사용하여 마찰마모 시험 내부의 압력을 10기압으로 하였으며, 카트리지 히터를 사용하여 70°C까지 온도를 증가시켰다. 시험기의 개략도를 Fig. 5에 나타내었다. 시험은 베인과 디스크형태로 가공한 물러를 선접촉시켜 구동하였으며, 실제 접촉 조건보다 가속조건인 400 lbf와 1.04 m/s의 선속도로 하여 5시간 시험하였다. 시험후 측정된 베인 tip의 마모폭을 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과를 Fig. 4의 수명시험 결과와 비교하여 보았을 때 밀접한 유사성을 볼 수 있었다. 한편 냉매 주입없이 오일만의 상태에서 가속시험을 하였을 경우의 결과가 Fig. 7에 나타나 있다. 냉매를 주입한 경우와 비교하여 볼때 어느 정도의 차이가 있었다. 이는 오일에 냉매가 혼합됨으로써 단순히 오일의 점도를 감소시키는 변화외에 유체유막형성 정도에 큰 영향을 미치는 viscosity-pressure coefficient가 각 오일과 냉매와의 용해성과 solubility등에 크게 영향을 받으며, 또한 각 오일의 수분 흡수정도의 차이에 따라 마모와 마찰에 많은 영향이 있음을 의미하는 것이다[5]. 따라서 냉매와 오일이 혼합된 상태에서의 가속시험이 필수적이라고 할수 있으며, 이러

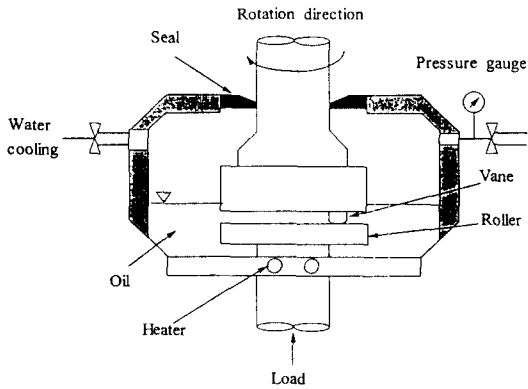


Fig. 5. Schematic figure of Falex wear test machine with high pressure chamber.

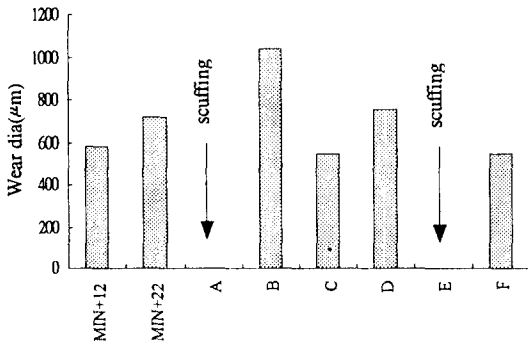


Fig. 6. Vane tip wear width with R407C and POE oil.

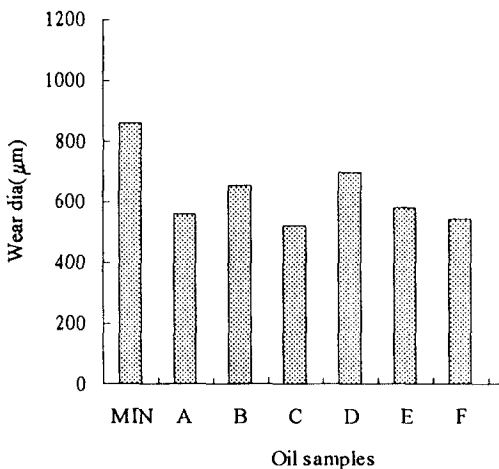


Fig. 7. Vane tip wear width without R407C.

한 점이 가속시험과 수명시험 결과와의 많은 차이를 초래하는 것이라고 사료된다.

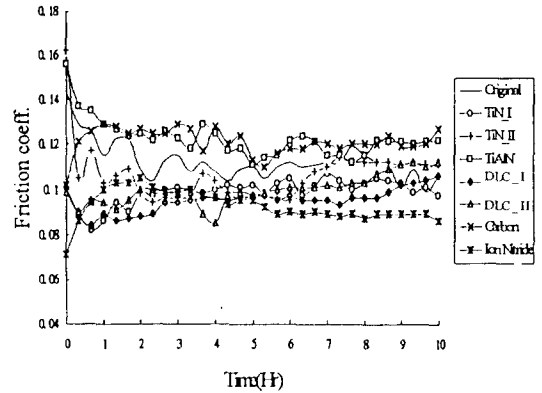
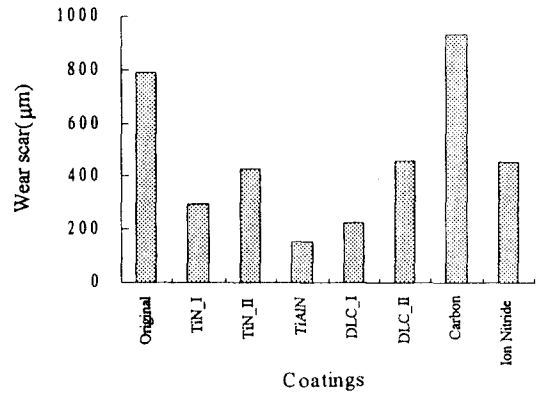


Fig. 8. Vane wear and friction coefficient for various coatings.

한편 문제가 되고 있는 베인과 롤러사이의 마모 및 마찰을 줄이기 위하여 베인에 여러 종류의 hard coating를 적용하여 그 가능성을 실험하였다. 시험에는 TiN, TiAlN, DLC, Ion Nitriding의 4종류의 코팅이 사용되었으며, 일본에서 사용되고 있는 Carbon베인도 참고로 사용되었다. TiN은 Arc Ion Plating 방식(TiN_I)과 RF Magnetron Sputtering 방식(TiN_II)을 사용하여 증착하여 그 성능을 비교하였고, DLC 코팅은 Dual Ion Beam Sputtering 방식(DLC_I)과 DLC에 금속성분을 추가시켜 Magnetron Sputtering방식(DLC_II)으로 증착된 두 종류를 사용하여 시험하였다. 각 코팅 베인의 마모 및 마찰계수의 결과가 Fig. 8에 각각 나타나있다. 코팅된 베인은 코팅이 안된 베인보다 모두 적은 마모를 보여주고 있으나 Carbon베인은 기존 베인보다 많은 마모를 보여준다. 마모의 정도는 TiAlN이 가장 적었으며 DLC_II, TiN_I, TiN_II, Ion Nitriding, DLC_II의 순이었다. 마찰계수는 DLC_II, Ion

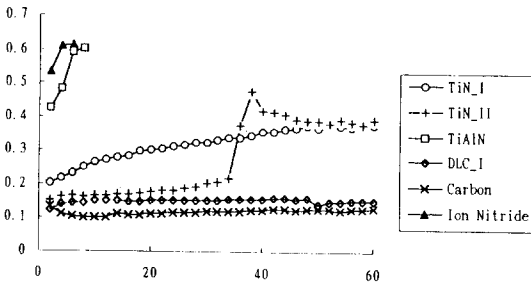
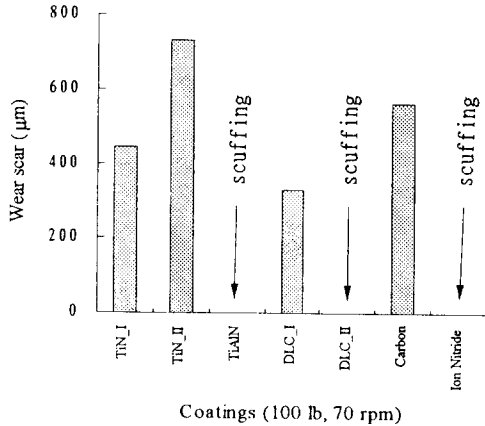


Fig. 9. Vane wear and friction coefficient tested in refrigerant only.

Nitriding등이 가장 적었고 TiAlN이 가장 높았다. 디스크의 마모량은 너무 미미하여 측정하지 못하였으나 Ferrogram을 사용하여 오일 속의 마모입자를 분석한 결과, 경도가 상대적으로 높은 TiN, TiAlN, DLC_I에 많은 오일입자가 함유되어 상대적으로 마모가 많았음을 알 수 있었다.

베인과 디스크에서 일어나는 마찰 및 마모 현상을 좀더 면밀히 조사하기 위하여 냉매만의 분위기에서 실험하였으며 그 결과가 Fig. 9에 나타나있다. 그림에서 보듯이 DLC_I이 가장 적은 마모를 보여주고 있고 TiAlN, DLC_I, Ion Nitriding은 scuffing이 발생하였다. 마찰계수는 DLC_I과 Carbon베인이 가장 낮았다. TiN_I과 TiN_II는 scuffing은 발생되지 않았으나 마찰계수는 상대적으로 높았다. 위의 결과들을 종합하여 볼때 DLC_I이 가장 좋은 tribological 특성을 나타내었는데 SEM과 EDX로 디스크의 표면을 분석한 결과 표면에 금속산화막 및 carbon 막이 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 한편 경도가 높은 TiAlN과 DLC_II는 롤러의 과도한 마모를 발생시킴으로 부적합하다. Ion

Nitriding 코팅의 경우, 본 시험에서는 우수한 마찰, 마모특성을 보여주지 못하였지만, 다른 코팅에 비하여 제작공정이 간단하고 저렴하다는 장점이 있으므로 이에 대한 연구가 좀더 필요하리라고 생각된다. Ion plating으로 증착된 TiN 코팅도 비교적 좋은 결과를 보였는데 마찰계수가 높은 단점이 있었다. 베인의 마찰계수가 높으면 냉동 시스템의 에너지효율이 낮아지게 된다. 따라서 마모를 방지할수 있는 어느 정도의 경도를 지니면서 롤러 표면에 내구성이 우수하고 전단응력이 낮은 tribo-film을 형성하여 마찰계수를 저감할수 있는 DLC_I과 같은 코팅의 개발이 필요할 것으로 보인다.

4. 결 론

이상에서와 같이 대체냉매 공조기기 개발의 문제점과 현황에 대하여 간략하게 소개하였다. 이것외에 냉매와 오일의 열전달 특성 및 oil return 특성 등 고려해야 될 부분이 많으나 여기에서는 주로 오일의 영향과 신뢰성에 대하여 소개하였다. 공조기기에서 가장 중요한 부분은 압축기이다. 현재 압축기의 개발추세는 대체냉매용 압축기의 개발과 병행하여 에너지효율이 우수하고 진동, 소음이 낮은 압축기의 개발에 주력하고 있는데 주로 DC Brushless Motor를 사용한 Inverter 압축기, Scroll 압축기, Turbo 압축기 등이 현재 활발하게 연구되고 있다. 이러한 압축기는 기존의 압축기에 비하여 압축기 구동부위의 접촉운동조건이 과도하게 됨으로서 마모 및 마찰의 증가 등 신뢰성의 확보가 주요한 과제로 남아있다. 따라서 압축기 tribology 분야의 연구 및 개발이 기업과 학교 및 연구소의 좀더 긴밀한 상호 협조를 통하여 많은 발전이 있어야 한다.

참 고 문 헌

1. Nomura, M., Sakitani, K., Kato, T., "Evaluation of Oil Applicable to HFC134A," Proc. of 1994 International Refrigeration Conference at Purdue, pp. 135-140.
2. Adachi, S. "Development of Molecular Sieve Desiccants for Alternative Refrigerants," Proc. of the International Symposium on R22 & R502 Alternative Refrigerants, 1994, pp. 130-134.

3. 최성훈, 현광수, 홍정기, 강석춘, 조원오, "대체냉매 에어컨에서 오일이 건조제에 미치는 영향," 1995년 공기조화 냉동공학회 하계학술발표논문집, pp. 348-353.
4. Cusano, C., Yoon, H., Poppe, C., "Accelerated Screening Methods for Predicting Lubricant Performance in Refrigerant Compressors," Univ. of Illinois at Urbana-Champaign, 1994 Reports for the Air-Conditioning and Refrigeration Technology Institute.
5. Wardle, F.P. *et al.* "The Effect of Refrigerants on the Lubrication of Rolling Element Bearings Used in Screw Compressors," Proc. of the 1992 International Compressor Engineering Conference at Purdue. pp. 523-534.