

LNG 저장탱크용 멤브레인재(STS 304강)의 강도 및 파괴인성에 미치는 저온효과

김정규* · 김철수** · 조동혁**** · 김도식*** · 윤인수****
(1999년 4월 6일 접수)

Low Temperature Effects on the Strength and Fracture Toughness of Membrane Material for LNG Storage Tank

Jung-Kyu Kim, Chul-Su Kim, Dong-Hyuk Cho, Dosik Kim and In-Su Yoon

Key Words: LNG Storage Tank(LNG 저장탱크), *J*-Integral(*J*-적분), Strain-Induced Martensitic Transformation(변형을 유기 마르텐사이트 변태), Elastic-Plastic Fracture Toughness (탄소성 파괴인성), Effective Yield Strength(유효항복강도), Tearing Modulus(찢음 계수), Stretched Zone Width(스트레치 존 폭)

Abstract

Tensile and fracture toughness tests of the cold-rolled STS 304 steel plate for membrane material of LNG storage tank were performed at wide range of temperatures, 111K(boiling point of LNG), 153K, 193K and 293K(room temperature). Tensile strength significantly increases with a decrease in temperature, but the yield strength is relatively insensitive to temperature. Elongation at 193K abruptly decreases by 50% of that at 293K, and then decreases slightly in the temperature range of 193K to 111K. Strain hardening exponents at low temperatures are about four times as high as that at 293K. Elastic-plastic fracture toughness(J_c) and tearing modulus(T_{mat}) tend to decrease with a decrease in temperature. The J_c values are inversely related to effective yield strength in the temperature range of 111K to 293K. These phenomena result from a significant increase in the amount of transformed martensite in low temperature regions.

1. 서 론

액화천연가스(liquefied natural gas, LNG)는 냉·난방, 산업용 등의 기본적인 사용이외에도 발전용 연료, LNG 냉열을 이용하는 공기액화분리사업, 냉열 발전, LNG 자동차 등 청정연료로서 최근 이의 사용이 점차 증가하고 있다. 이로 인하여 국내 LNG 인수기지에서 액화천연가스를 저장하기 위한 대용량의 저장탱크의 건설이 필요하다.

이에 한국가스공사에서는 독자적인 저장탱크용 박판 멤브레인 형상을 개발하였고,⁽¹⁾ 이를 이용하여 저장탱크를 건설하기 위해서는 저온상태에서 적용될 신기술 확보 및 설비부품의 안전성 평가가 반드시 필요하다.

저온용 강재들 중에서 AISI- 300 계열의 스테인리스강들은 강도가 높을 뿐만 아니라, 저온에서 뛰어난 연성과 인성을 가짐이 보고되고 있다. 이 중에서 특히 스테인리스 304강은 미시조직학적 관점에서 극저온 환경 하에서의 기계적 특성 및 탄소성 파괴거동에 관한 연구가 많이 수행되어왔다.^(2,5) 이의 대표적인 것으로 Reed와 Tobler⁽²⁾는 Fe-18Cr-8Ni 합금들에 대하여 응력-변형률선도가 초저온에서 상온과는 다른 3단계의 소성변형을 나타낸다고 보고하였고, Guntner와 Reed⁽³⁾는 스테인리스 304강과

* 회원, 한양대학교 기계공학부
E-mail : kimj@email.hanyang.ac.kr
TEL : (02)2290-0442 FAX : (02)2291-6707

** 회원, 한양대학교 대학원

*** 회원, 한국원자력 연구소

**** 회원, 한국가스공사 연구개발원

***** 한양대학교 대학원

304L강의 저온에서의 기계적 특성이 마르텐사이트 변태와 밀접한 관계가 있음을 밝혔다. 탄소성파괴 거동에 있어서 Tobler와 Reed⁽⁴⁾는 가공성을 높이고 용접성을 개선하기 위해 망간이 첨가된 AISI 304LN 재료에 대하여 4K에서 시험을 수행하였다. 그리고 Shimada 등⁽⁵⁾은 스테인리스 304강의 탄소성 파괴인성 값에 미치는 측면홈(side-groove), 피로 예비균열, 시험편의 크기의 영향을 고찰하였다.

한편 멤브레인은 저장탱크 내부 벽면에 고정되어 있기 때문에 LNG가 충전된 위치에 따라 상온으로부터 최대 111K(-162℃)까지의 온도변화를 겪게 된다. 이러한 관점에서 LNG 저장탱크용 멤브레인의 건전성과 안전성을 확보하기 위하여 온도변화에 따른 강도 및 파괴인성의 평가가 중요하다.

본 연구에서는 포항제철(POSCO)에서 생산된 냉간 압연 오스테나이트계 스테인리스강(STS 304)의 멤브레인 재료로서의 타당성을 검토하기 위하여 상온 및 저온 환경 하에서 인장 및 파괴인성 시험을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 저온 실험장치

사용한 재료는 한국가스공사에서 멤브레인 제작에 사용될 예정인 두께 2mm인 냉간 압연된 STS 304 강판이며, 이의 화학적 성분과 기계적 특성은 Table 1 및 Table 2와 같다.

저온실험은 자체 제작한 저온용 챔버를 유압서어보식 피로시험기에 설치한 후 액체 질소의 주입량을 조절함으로써 저온상태에서 시험을 수행하였다. 챔버 내에 유입된 액체질소는 용기 내에서 기

화되면서 온도를 저하시키고, 동시에 순환장치에 의하여 순환된 후 배출된다. 이 액체질소는 온도조절장치와 연결된 솔레노이드 밸브에 의하여 유입, 차단되며, 챔버 내부의 분위기 온도는 설정온도의 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 유지되도록 하였다. Fig. 1은 저온 실험장치의 모식도를 나타낸 것이다. 각각의 실험은 시험편이 원하는 설정온도로 안정화되고 또한 변위신장계 및 클립-온 게이지의 출력 값이 최소에 이른 후 시작하였다.

2.2 인장시험

인장시험은 온도에 따른 기계적 특성의 변화를 검토하기 위하여 293K(20℃), 193K(-80℃), 153K(-120℃) 및 111K(-162℃)의 4가지 온도에서 수행하였다. 시험편은 Fig. 2와 같이 ASTM E8M-97⁽⁶⁾의 규정에 따라 압연방향(L)으로 제작되었다. 시험속도는 마르텐사이트 변태에 영향을 주게되므로, 이의 영향을 최소화하기 위해 충분히 낮은 속도로 생각되

Table 1 Chemical compositions of STS 304 steel (wt%)

Material	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
STS 304	0.05	1.2	0.021	0.008	0.41	18.02	8.6

Table 2 Mechanical properties of STS 304 steel

Material	Temp. (K)	Yield strength σ_y (MPa)	Tensile strength σ_u (MPa)	Elongation (%)	Remark
STS 304	293	279.5	637.5	56	POSCO's data

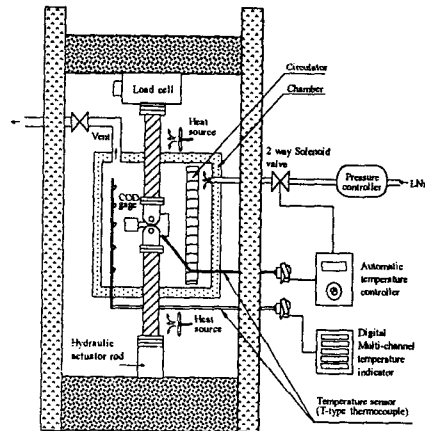
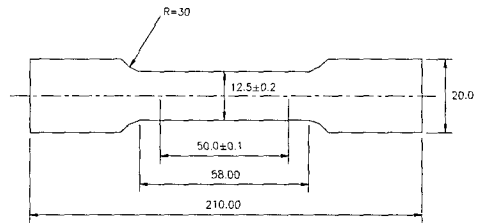


Fig. 1 Schematic diagram of the low temperature experimental apparatus



thickness : 2mm

Fig. 2 Configuration of tensile test specimen

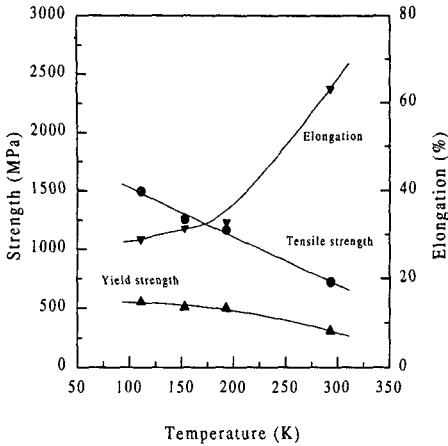


Fig. 5 The temperature dependence of yield strength, tensile strength and elongation

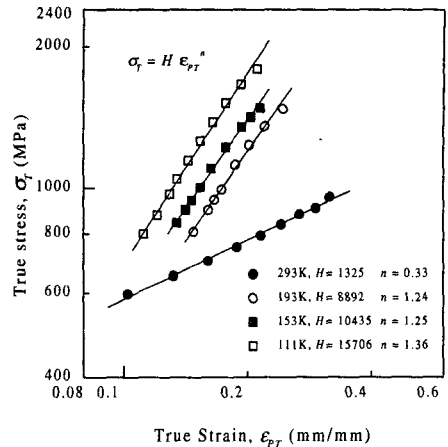
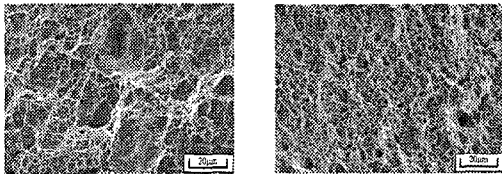


Fig. 7 The effect of temperature on strain hardening



(a) 293K (b) 111K

Fig. 6 Micro-fracture surfaces tensile-tested at 293K (a) and 111K(b)

온도가 감소함에 따라 항복강도는 조금 증가하는 경향을 보이나 인장강도는 현저히 상승하였다. 또한 연신율은 111K의 경우 상온보다 약 50%정도 급격히 감소하였으나 연성파괴거동을 보였다. Fig. 6(a), (b)는 상온(293K)과 저온(111K)에서 인장시험 후 파면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 대표적인 양상이다. 저온(111K)에서의 연신율이 상온에 비하여 50% 감소하였음에도 불구하고 파괴양상은 덩풀을 동반한 연성파괴임을 알 수 있다. 그러나 이들 덩풀의 크기는 상온의 것에 비하여 현저히 작으며, 이것은 미소공동의 성장·합체에 의하여 파괴가 쉽게 일어났음⁽⁹⁾을 의미하는 것이다.

한편 가공경화의 정도를 나타내는 가공경화지수 (n)는 진 응력(σ_T)과 진 소성변형률(ϵ_{PT})의 관계로부터 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\sigma_T = H \epsilon_{PT}^n \quad (1)$$

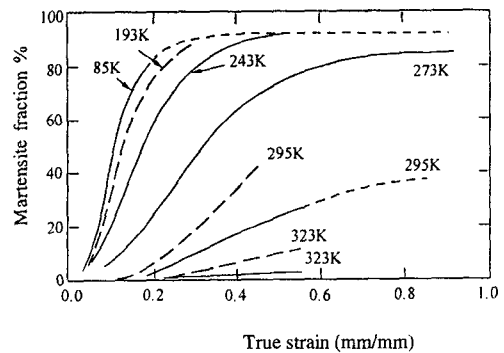


Fig. 8 The effect of strain and temperature on the strain-induced martensite volume fraction in AISI 304 steel⁽⁸⁾

여기서 H 는 강도계수를 의미한다.

Fig. 7은 σ_T 와 ϵ_{PT} 의 관계를 log-log 그래프에 나타낸 것이며, 가공경화지수(n)는 상온에서 0.33, 193K, 153K, 111K의 저온에서 각각 1.24, 1.25 및 1.36이다. 이와 같이 저온 환경 하에서 가공경화지수는 거의 일정한 값을 나타내었으나, 이들의 값은 상온의 것에 비하여 상당히 증가하였음을 알 수 있다.

저온 환경 하에서 가공경화지수의 증가와 함께 인장강도가 크게 상승하고, 또한 연신율이 저하하는 현상은 오스테나이트로부터 마르텐사이트로의 변태와 관계된다고 보고되고 있다.^(2,3,8,10)

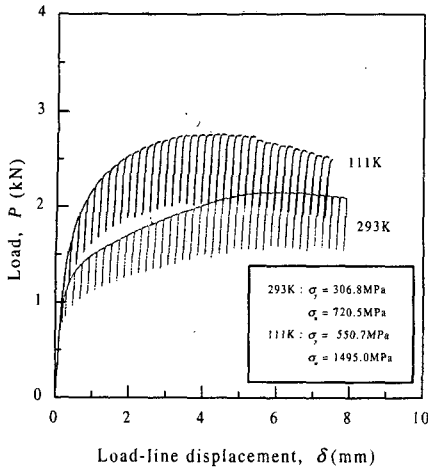
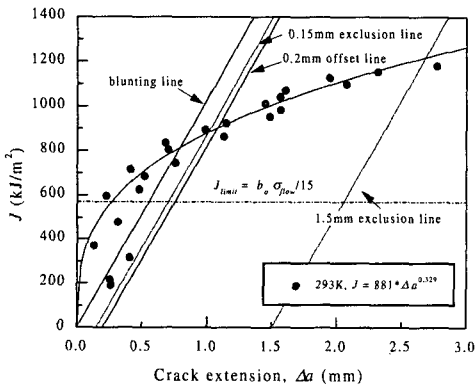
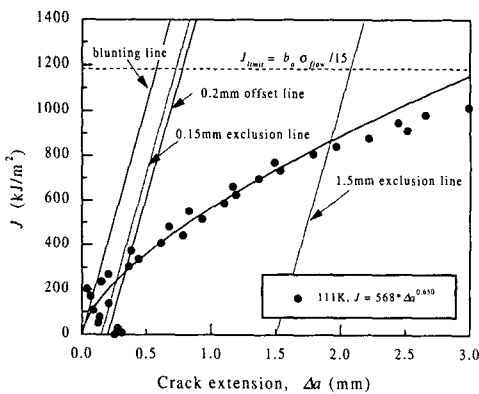


Fig. 9 Typical example of load vs. load-line displacement curve in J -integral test



(a) 293K



(b) 111K

Fig. 10 $J-\Delta a$ curves at 293K and 111K

Fig. 8은 온도변화에 따른 마르텐사이트 변태량을 나타낸 것으로 변태량은 동일한 변형률에 있어서도 온도가 저하할수록 증가하며, 또한 저온일수록 마르텐사이트 변태량의 변형률 의존성이 큼을 보이고 있다.⁽⁸⁾ 따라서 STS 304강의 온도저하에 따른 연성의 저하와 가공경화지수의 증가에 따른 인장강도의 상승은 마르텐사이트 변태량과 밀접한 관계가 있다고 할 수 있다.

3.2 파괴인성평가

3.2.1 $J-\Delta a$ 곡선 (J_Q 평가)

Fig. 9는 L-T 방향으로 가공한 CT 시험편에 대하여, 상온(293K) 및 저온(111K)에서의 하중(P)과 하중선 변위(δ)의 관계를 나타낸 대표적인 예이다. 그림에서 보는 바와 같이 $P-\delta$ 곡선은 온도와 상관없이 각각의 제하점에서 균열성장에 기인하는 pop-in 현상을 보이지 않고 있으며, 이러한 현상은 실험이 종료될 때까지 계속된다. 이것은 균열이 둔화되고 진전되는 과정에서 안정적으로 성장하였음을 의미한다. 따라서 본 연구에 있어서 상온 및 저온에서의 균열성장은 벽개파괴에 의한 불안정 성장이 아니라 미소공동 합체에 의하여 안정 성장하였음을 예측할 수 있다.

Fig. 10(a), (b)는 상온(293K) 및 저온(111K) 환경에서 탄소성 파괴인성시험 결과로부터 얻어진 $J-\Delta a$ 곡선의 대표적인 예를 나타낸 것이다. 안정 균열성장 개시점에 해당하는 탄소성파괴인성(J_Q)은 식 (2)와 같은 균열 둔화직선(blunting line)을 기초로 하는 두 개의 배제선(0.15mm and 1.5mm exclusion line) 사이에 존재하는 J-적분과 균열길이 진전량(Δa)에 대한 멱함수 회귀곡선과 0.2mm 오프셋 선(offset line)의 교점에 의하여 결정된다.

$$J = 2 \sigma_{flow} \Delta a \quad (2)$$

여기서 σ_{flow} 는 유효항복강도(effective yield strength)를 의미하며, 이는 항복강도(σ_y)와 인장강도(σ_u)의 평균값이다.

결정된 J_Q 값이 J_{Ic} 유효성의 판정 조건⁽⁷⁾을 만족하면, 이 값은 평면변형률 탄소성 파괴인성 J_{Ic} 가 된다. 그러나 본 실험에 사용된 시험편의 두께는 ASTM E1737⁽⁷⁾에서 추천된 시험편 크기조건을

Table 4 Results of elastic-plastic fracture toughness test at room and low temperatures

Material	Test Temp. (K)	$(J_c)_{low}$ (kJ/m ²)	$(T_{mat})_{low}$
STS 304	293	953.0	189.3
	193	430.1	100.6
	153	378.2	93.4
	111	317.4	60.5

만족하지 못할 뿐만 아니라 J_c -적분의 상한값의 범위를 만족하지 않으므로 J_c 로 평가하여 파괴인성을 검토하였다.

한편 Paris⁽¹¹⁾ 등은 $J-\Delta a$ 곡선으로부터 균열의 성장에 대한 재료의 저항력을 나타내는 파라미터로서 찢음계수(tearing modulus, T_{mat})를 식 (3)과 같이 평가하였다.

$$T_{mat} = \frac{E}{\sigma_{flow}^2} \frac{dJ}{da} \quad (3)$$

여기서 dJ/da 는 $J-\Delta a$ 곡선의 기울기 그리고 E 는 탄성계수이다.

Table 4는 각 온도에서의 파괴인성 J_c 와 균열 성장에 대한 T_{mat} 의 평균값을 정리한 것이다.

3.2.2 온도감소에 따른 파괴인성의 변화

Fig. 11과 Fig. 12는 $J-\Delta a$ 곡선으로부터 결정된 J_c 및 식 (3)에서 구한 T_{mat} 를 온도변화에 대하여 나타낸 것이다. 이들 값과 온도 사이에는 다음의 관계식이 성립된다.

$$J_c = 608.68 - 4.32 \text{ Temp.} + 0.019 \text{ Temp.}^2$$

$$T_{mat} = 0.429 (\text{Temp.})^{1.043} \quad (4)$$

여기서 Temp.는 시험온도(K)이다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 저온영역(193K, 153K 및 111K)에서의 J_c 는 상온에 비하여 급격히 저하하였으나, 저온영역에서는 완만한 저하현상을 나타내고 있다. 그러나 T_{mat} 는 Fig. 12에서와 같이 온도가 저하할수록 직선적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 파괴인성 저하의 원인을 강도 측면에

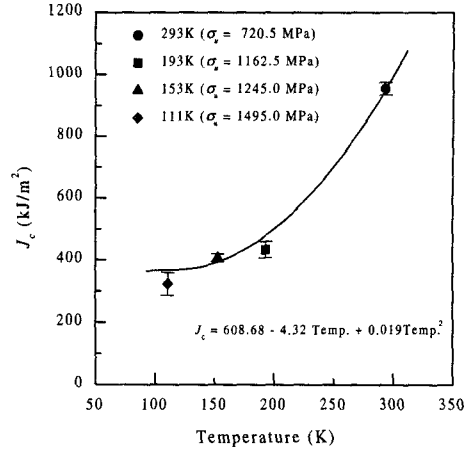


Fig. 11 Effect of temperature on J_c for STS 304 steel

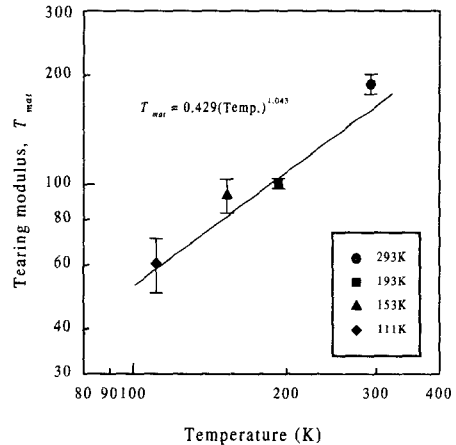


Fig. 12 Effect of temperature on T_{mat}

서 살펴보면, 앞서 언급한 바와 같이 온도저하에 따른 가공경화의 증가에 의한 인장강도의 현저한 상승과 관계된다고 할 수 있으므로 파괴인성(J_c)을 유효항복강도(σ_{flow})에 대하여 검토하였다.

Fig. 13은 유효항복강도에 대한 J_c 의 변화를 나타낸 것으로, 이들 사이에는 식 (5)의 관계가 얻어진다.

$$J_c = 1.820E7 (\sigma_{flow})^{-1.580} \quad (5)$$

이 그림으로부터 유효항복강도가 증가할수록 J_c 값은 저하하며, 유효항복강도와 J_c 사이에는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

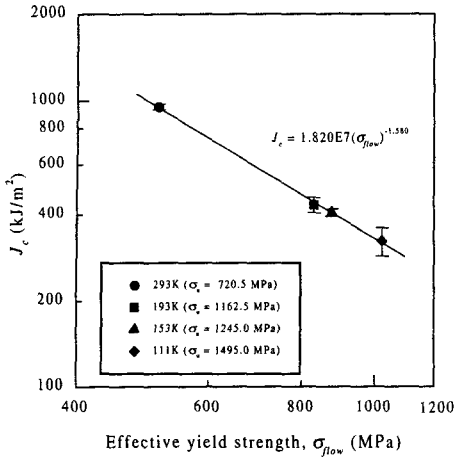


Fig. 13 Correlation between J_c and σ_{flow}

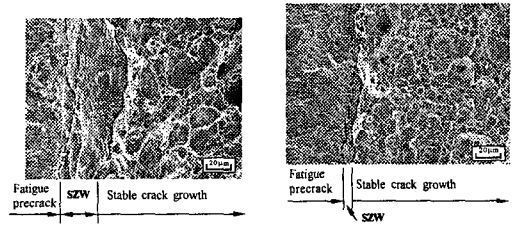
3.2.3 파면 해석

대부분의 금속에서는 파괴인성시험에 있어서 피로 예비균열과 안정파괴 개시점 사이에 소성둔화의 양상인 스트레치존이 형성되고, 이 쪽의 한계값 (critical stretch zone width, SZW_c)은 탄소성파괴인성(J_c)에 대응된다고 할 수 있으므로 파면해석을 통하여 이를 정량적으로 해석한 연구가 많다.^(12~15) 시험편 두께방향에 따라 측정된 SZW_c 의 평균은 개재물과 같은 제2상 입자(second phase particle)의 체적률이 증가할수록 감소하며, 이는 유효항복강도의 증가와 관계됨이 보고되고 있다.^(13,14) 식 (6)은 안정 파괴 개시점에 상당하는 임계 스트레치존 폭 (SZW_c)과 유효항복강도와와의 관계이다.

$$SZW_c = \frac{J_c}{\eta \sigma_{flow}} \quad (6)$$

여기서 $\frac{1}{\eta}$ 은 응력상태와 재료특성치에 의존하는 무차원 상수이다.

Fig. 14는 상온(293K) 및 저온(111K)에서 파괴인성시험을 행한 후 파면을 관찰한 사진이다. 상온에서의 SZW_c 는 저온의 값에 비하여 약 3배 큰 값을 나타내고 있다. 또한 안정 균열성장영역에서의 덤플 크기는 상온에 비하여 저온에서 미세하므로, 균열성장이 보다 용이하다고 할 수 있다.



(a) 293K, $SZW_c \approx 33 \mu m$ (b) 111K, $SZW_c \approx 10 \mu m$

Fig. 14 Appearance of fracture surfaces at 293K and 111K

4. 결론

본 연구에서는 LNG 저장탱크용 멤브레인에 사용될 STS 304강의 실용화를 위한 기본적 설계자료를 얻기 위하여 상온 및 저온 환경 하에서 기계적 특성 및 파괴인성을 평가하였다. 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 저온(193K, 153K, 111K)에서의 인장강도는 상온에 비하여 약 1.6~2.0배 증가하였으나 연신율은 약 50% 저하하였고, 항복강도는 완만한 증가를 보였다. 또한 저온 환경 하에서의 가공경화지수는 거의 일정한 값을 나타내었지만, 이들의 값은 상온의 경우보다 현저하게 증가하였다. 저온에서의 기계적 특성의 변화는 온도가 낮을수록 마르텐사이트 변태량의 변형률 의존성이 크기 때문이라고 할 수 있다.

(2) 저온 환경하에서의 파괴인성 및 균열성장에 대한 저항값은 상온에 비하여 현저히 감소하였다.

(3) 유효항복강도(σ_{flow})와 파괴인성(J_c) 사이에는 다음과 같은 관계가 있으며, 유효항복강도가 증가할수록 파괴인성 값은 저하하는 양상을 나타내었다.

$$J_c = 1.820E7 (\sigma_{flow})^{-1.580}$$

(4) 파면해석을 통하여 얻어진 소성둔화의 한계값은 저온에서의 값이 상온에 비하여 저하되었으며, 이는 J_c -적분에 의한 파괴인성의 변화와 대응되었다.

후 기

본 연구는 한국가스공사의 연구비 지원으로 이루어진 것으로서, 이에 관계자 여러분들께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) 한국가스공사 최종보고서, 1995, "LNG저장탱크용 Membrane 개발 및 응력해석," DD-CR-031-92049509.
- (2) Reed, R. P. and Tobler, R. L., 1982, "Deformation of Metastable Austenitic Steels at Low Temperatures," *Advances in Cryogenic Engineering - Materials*, Vol. 28, pp. 49~56.
- (3) Guntner, C. J. and Reed, R. P., 1962, "The Effect of Experimental Variables Including the Martensitic Transformation on the Low-Temperature Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel," *Transactions of the ASM*, Vol. 55, pp. 399~419.
- (4) Tobler, R. L. and Reed, R. P., 1982, "Tensile and Fracture Properties of Manganese-modified AISI 304 Type Stainless Steel," *Advances in Cryogenic Engineering - Materials*, Vol. 28, pp. 83~92.
- (5) Shimada, M., Tobler, R. L., Shoji, T. and Takahashi, H., 1989, "Size, Side-Grooving, and Fatigue Pre-cracking Effects on J -integral Test Results for SUS 304 Stainless Steel at 4K," *Advances in Cryogenic Engineering - Materials*, Vol. 34, pp. 259~266.
- (6) "Standard Test Method for Tension Testing of Metallic Materials," 1993, *Annual Book of ASTM Standards*, E8M-97.
- (7) "Standard Test Method for J -Integral Characterization of Fracture Toughness," 1996, *Annual Book of ASTM Standards*, E1737-96.
- (8) Huang, G. L., Matlock, D. K. and Kaus, G., 1989, "Martensite Formation, Strain Rate Sensitivity, and Deformation Behavior of Type 304 Stainless Steel Sheet," *Metallurgical Transactions A*, Vol. 20A, No. 7, pp. 1239~1246.
- (9) 小寺澤 良一, 1981, "フラクトグラフィイとその應用", 日刊工業新聞社, pp. 39~42.
- (10) Suzuki, T., Kojima, H., Suzuki, K., Hasimoto, T., Koike, S. and Ichihara, T., 1976, "Plastic Deformation and Martensitic Transformation in an Iron-base Alloy," *Scripta Metallurgica*, Vol. 10, pp. 353~358.
- (11) Paris, P. C., Tada, H., Zahoor, A. and Ernst, H., 1979, "The Theory of Instability of the Tearing Mode for Elastic-plastic Crack Growth", *ASTM STP* 668, pp. 5~36.
- (12) 오세욱, 안광주, 윤영재, 1986, "SB강의 평활 및 측면홈 CT시험편의 J_c 평가," 대한기계학회논문집, 제10권, 제4호, pp. 494~503.
- (13) 中村春夫, 小林英男, 中澤 一, 1979, "ストレッチゾーン幅の J -積分による評価弾とその弾塑性破壊じん性試験への適用," 日本機械學會 論文集, Vol. 45, No. 392, pp. 336~345.
- (14) Sreenivasan, P. R., Ray, S. K. Vaidyanathan, S. and Rodriguez, P., 1996, "Measurement of Stretch Zone Height and Its Relationship to Crack Tip Opening Displacement and Initiation J -value in an AISI 316 Stainless Steel", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures*, Vol. 19, No. 7, pp. 855~868.
- (15) Brothers, A. J., Hill, M., Parker, M. T., Spitzig, W. A., Wiebe, W. and Wolff, U. E., 1971, "Correlation of Fracture Toughness, K_{Ic} , with Fractographically Derived Plastic Stretched Zone Width-A Report of ASTM E-24/II Task Group," *ASTM STP* 493, pp. 3~19.