대한조선학회논문집
Journal of the Society of Naval Architects of Korea
eISSN:2287-7355, Vol. 58, No. 1, pp. 17-23, February 2021
https://doi.org/10.3744/SNAK.2021.58.1.017

멤브레인 형 섬유강화 복합재료의 열팽창 이방성을 고려한 열 기계적 특성 분석

정연제[1]·김희태[1]·김정대[1]·오훈규[2]·김용태[2]·박성보[2]·이제명[1,†]
부산대학교 조선해양공학과[1]
㈜현대중공업 선박연구소[2]

Analysis of Thermomechanical Properties Considering the Thermal Expansion Anisotropy of Membrane-Type Fiber-Reinforced Composite Material

Yeon-Jae Jeong[1]·Hee-Tae Kim[1]·Jeong-Dae Kim[1]·Hoon-Gyu Oh[2]·Yong-Tai Kim[2]·Seong-Bo Park[2]·
Jae-Myung Lee[1,†]
Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan National University[1]
Maritime Research institute, Hyundai Heavy Industries Co. Ltd[2]

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The membrane-type Liquefied Natural Gas (LNG) cargo tank is equipped with a double barrier to seal the LNG, of which the secondary barrier serves to prevent LNG leakage and mainly uses fiber-reinforced composite materials. However, the composite materials have thermal expansion anisotropy, which deteriorates shape distortion and mechanical performance due to repeated thermal loads caused by temperature changes between cryogenic and ambient during the unloading of LNG. Therefore, in this study, the longitudinal thermal expansion characteristics of the composite materials were obtained using a vertical thermo-mechanical analyzer, and the elastic modulus was obtained through the tensile test for each temperature to perform thermal load analysis for each direction. This is considered that it is useful to secure reliability from the viewpoint of the design of materials for a LNG cargo hold.

Keywords : Membrane-type LNG cargo hold(멤브레인 LNG 화물창), Thermal expansion anisotropy(열팽창 이방성), Fiber-reinforced composite material(섬유강화 복합재료), Thermal load(열응력)

1. 서 론

액화천연가스(Liquefied natural gas, LNG)는 액화공정 시 황, 질소 산화물 등이 제거 되어 공해물질이 거의 발생하지 않는 친환경 연료로 각광받고 있다 (Schinas & Butler, 2016). 액화천연가스는 기체상태의 천연가스에 비해 부피를 약 600배 줄일 수 있는 장점이 있으나 0.7 bar 이하 압력과 약 -163℃의 극저온 환경에서 액화 및 저장된다. 액화천연가스를 대량 운송하기 위한 대표적인 방법으로 운송선박을 이용한 운송법이 있지만 운송 중 6자유도 병진운동과 회전운동을 받으며, 특히 액화천연가스 운송의 경우 극저온 환경을 유지해야 하므로 특수한 단열시스템이 요구된다 (Kim et al., 2014). 액화천연가스 화물탱크로는 크게 멤브레인 유형과 모스 유형으로 나뉘며 최근 공간 효율성이 우수한 멤브레인 유형이 선호되고 있지만 선체와 일체형이기 때문에 다양한 하중에 직접적으로 영향을 받는다고 보고된다. 따라서 멤브레인 형 액화천연가스 화물탱크는 이중방벽을 설치하여 액화천연가스를 밀폐하며, 그 중 2차 방벽은 1차 방벽에서 손상이 발생하여 액화천연가스 유출 시 추가적으로 방지하는 역할을 하며 주로 섬유강화 복합재료를 사용한다고 보고된다 (Ishimaru et al., 2004). 멤브레인 형 액화천연가스 화물탱크의 2차 방벽에 사용되는 섬유강화 복합재료는 개별 소재의 우수한 특성을 활용하기 위해 이종 접합 복합재료의 형태

Received : 15 June 2020 | Revised : 18 August 2020 | Accepted : 3 November 2020
† Corresponding author : Jae-Myung Lee, jaemlee@pusan.ac.kr

로 제작된다 (Han et al., 2009). Fig. 1은 2차 방벽 복합재료의 모식도를 나타내며, 이러한 2차 방벽은 E-유리섬유와 알루미늄 호일의 이종 접합 복합재료로 이루어져 있다. 접합재의 재료에 따라 Flexible Secondary Barrier(FSB)와 Rigid Secondary Barrier (RSB)로 분류되며 그 중 FSB는 고무접착제에 의해 유연성의 특징을 가지며 RSB는 레진접착제에 의해 견고함의 특성을 가진다고 보고된다 (Oh et al., 2017). 이러한 2차 방벽은 E-유리섬유의 우수한 특성을 이용하여 기계적 성능을 개선시키는 것으로 보고되며 E-유리섬유는 강도, 절연, 부식에 모두 우수한 특성을 지닌다고 보고된다 (Han et al., 2009). 하지만 이러한 2차 방벽 복합재료는 액화천연가스 하역 시 발생하는 온도 변화에 의한 반복 열 하중에 의해 기계적 성능이 저하된다고 보고된다.

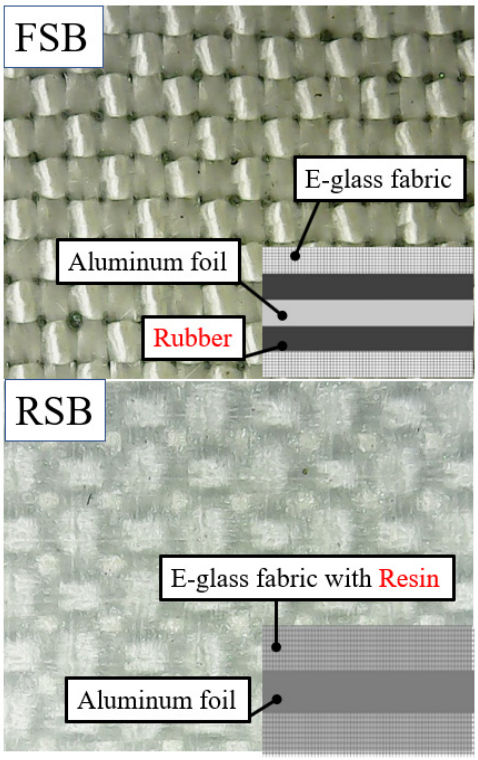


Fig. 1 Schematic of secondary barrier material

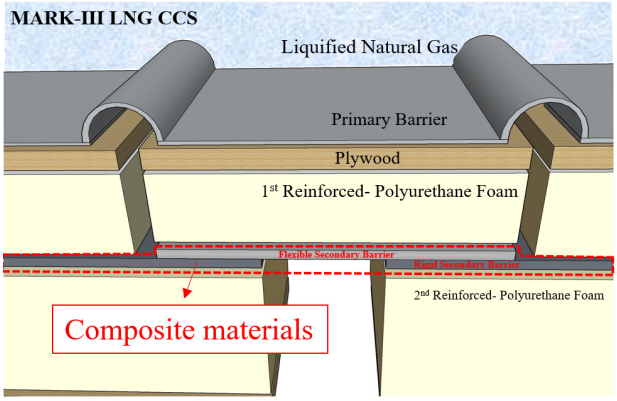


Fig. 2 Schematic of MARK-III LNG CCS

이러한 관점에서 섬유강화 복합재료의 온도 변화에 관한 여러 연구가 진행되어 왔다. Wijskamp et al. (2005)은 섬유강화 복합재료를 대상으로 열팽창계수 측정을 수행하였고 이를 통해 각 방향별 열팽창 특성이 모두 달라 운용 시 온도 변화에 의한 형상 왜곡(thermal distortion)을 보고하였다. Albert & Fernlund (2002)은 L자형 섬유강화 플라스틱 복합재료의 온도변화에 대한 열 변형을 측정하였고 이는 열팽창 특성에 의해 스프링-인(Spring-in) 및 휨(warpage)의 열 변형이 발생한다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 2차 방벽 복합재료인 FSB와 RSB를 극저온 환경까지 수직형 열팽창계수 측정기를 이용하여 시험편의 길이방향 열팽창 특성을 구하고, 온도별 인장시험을 통해 탄성계수를 구하여 방향별 열 하중 분석을 수행하고자 한다. Fig. 2는 멤브레인 형 화물탱크 2차 방벽 구조물에 대한 모식도를 나타내었다.

2. 실 험

2.1 열팽창 계수

섬유강화 복합재료의 열팽창 특성은 선형 열팽창 계수(coefficient of linear thermal expasion)로 정의되며, 이는 고온에 노출되었을 때 발생하는 열응력에 의하여 파손이 일어나는지를 계산하는데 사용된다 (ASTM E831). 열팽창 계수(Coefficient of Thermal Expasion, CTE)는 크게 순간 열팽창계수(α_T, instantaneous CTE), 평균 선형 열팽창계수(α_m, mean linear CTE), 할선 열팽창계수(α_s, secant based CTE)로 구분된다 (ASTM E228-11). 순간 열팽창계수는 인공위성 반사경과 같이 순간적으로 매우 정밀한 수준의 시편 길이 측정이 필요하며, 평균 선형 열팽창계수는 특정 온도 범위 안에서의 평균 열팽창을 나타내어 특정 온도범위 안에서 시험편의 열팽창계수는 동일하고 이는 재료의 비선형 열팽창 특성을 나타내기 어렵다고 보고된다. 할선 열팽창계수는 기준 온도(T_{ref})부터 관심온도(T)까지 시험편의 열팽창계수를 정의하고 관련된 식은 아래와 같이 나타낸다 (Kim & Chun, 2014).

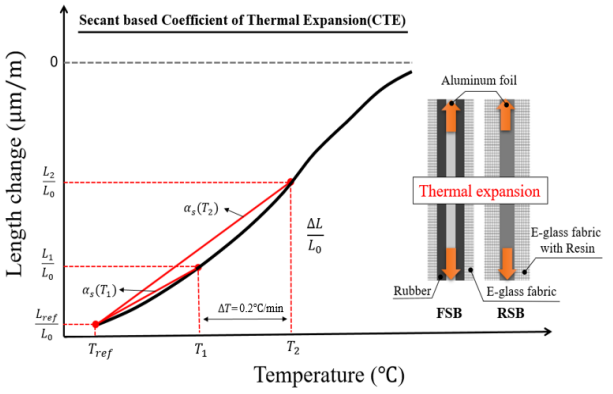


Fig. 3 Calculation diagram of secant based CTE (TMA 402 F1, NETZSCH)

$$\alpha_s(T) = \frac{L(T) - L(T_{ref})}{L(T_{ref})} \cdot \frac{1}{T - T_{ref}} \quad (unit = \frac{1}{K}) \tag{1}$$

할선 열팽창계수는 시험편 열팽창의 비선형성을 표현 할 수 있으며, 특정 온도 범위에서 충분히 정확한 열팽창계수를 획득할 수 있는 것으로 확인되며 이와 관련된 모식도를 Fig. 3에 나타내었다.

2.2 시험 시나리오

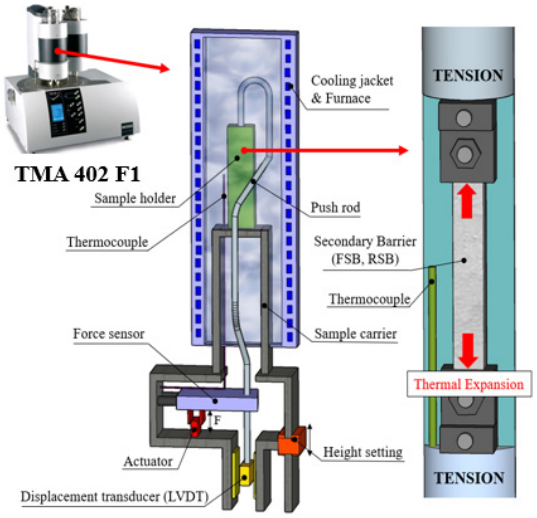
본 연구는 ASTM E831의 규격에 따라 기계적 열 특성을 이용한 복합재료의 열팽창 측정을 수행한다. 시험규격에 따라 시험편은 길이 20.5 mm, 폭 5 mm를 초과하지 않게 제작하며 최저온도인 −150℃를 기준온도(T_{ref})로 설정하여 승온(0.2℃/min)마다 관심온도(T)로 설정하여 상온 20℃까지 할선 열팽창계수 측정을 수행한다. 열팽창 계수 측정 장비의 교정 및 물질의 값을 결정하기 위해 표준물질(reference material)인 산화물 세라믹(Al_2O_3)을 사용한다. 각 시험편은 이방성 재료임을 고려하여 기계방향(Machine Direction, MD) 및 기계 횡 방향(Transverse Direction, TD) 열팽창 계수 측정을 수행하며 시험 시나리오를 Table 1에 나타내었다. 본 연구는 실험결과의 신뢰성 및 정확도를 높이기 위해 반복실험을 수행하였고, 한정적인 시편 수량으로 인해 각 시나리오 당 최소 3회 반복실험을 수행하였다. 3회 반복실험 수행 결과, 오차가 적은 일정한 경향성의 데이터를 확인하였고 이를 통해 3회 반복실험 데이터의 평균값을 이용하여 결과 값을 도출하였다.

Table 1 Test scenario of coefficient of thermal expansion

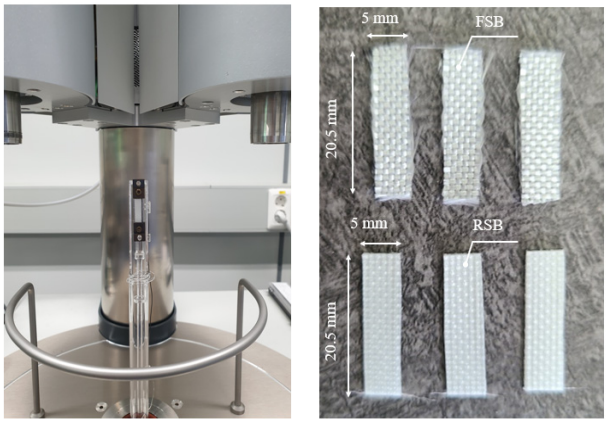
Material	Direction	Temp [℃]	Temp. Rise
FSB RSB	Machine Direction (MD) Transverse Direction (TD)	−150~20	0.2 (℃/min)

2.3 시험장비

본 연구에서는 LNG 환경을 고려해 상온에서 극저온 환경 온도 범위의 열팽창 계수 측정을 수행하고자 하며 수직형 열팽창계수 측정기(TMA 402 F1 Hyperion, NETZSCH)를 사용하였다. 극저온 환경을 구현하기 위해 액체질소(LN_2)를 분사하였으며 비활성의 낮은 팽창재인 용융 실리카 소재인 시편 홀더를 사용하였으며 섬유강화 복합재료 시험편을 고려하여 양단고정조건(tensile method)을 통해 시험편을 안정적으로 고정시킨다. 온도 센서 K타입 열전대(Type K thermocouple)를 사용하여 온도를 측정하며 시험편의 정확한 온도를 측정하기 위해 시험편과 가깝게 위치하였다. 길이측정센서(Linear Variable Displacement Transformer, LVDT)를 이용하여 온도 변화에 따른 길이변화 측정을 수행하며 LVDT가 시편에 접촉하도록 0.1~10g 사이의 예비하중을 가한다. Fig. 4는 열팽창 계수 측정에 사용된 장비 사진 및 모식도를 나타낸다.



(a)



(b)

Fig. 4 (a) Schematic and (b) photography of TMA 401 F1 apparatus

3. 실험 결과

3.1 열기계적 특성 분석

본 연구에서는 열기계적 특성 분석을 위해 팽창형 탐침(expansion probe)을 사용하여 승온 중 2차 방벽의 길이 변화 측정을 수행하였으며 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 온도 변화에 따른 길이변화를 통해 유리전이온도(glass transition temperature, T_g) 및 열팽창 계수를 측정할 수 있다. 길이변화 곡선의 변곡점을 주어진 시험편의 유리전이온도로 정의할 수 있으며 이는 고무 상에서 유리상으로의 급격한 상변화를 일으키는 지점으로 하역에 의한 주기적인 온도변화 시 기계적 성능을 저하시키는 요인으로 보고된다 (Szcześniak et al., 2008).

실험결과, 기계방향 FSB는 유리전이온도(−31.69℃) 전후에서 의미 있는 기울기의 변화를 확인하였고, T_g 이하에서 2.23 e^{-5}/K를, T_g 이상에서 3.69 e^{-5}/K의 열팽창계수 값을 얻었다. 기계 횡방향 FSB는 유리전이온도(−38.58℃) 전후에서 의미 있

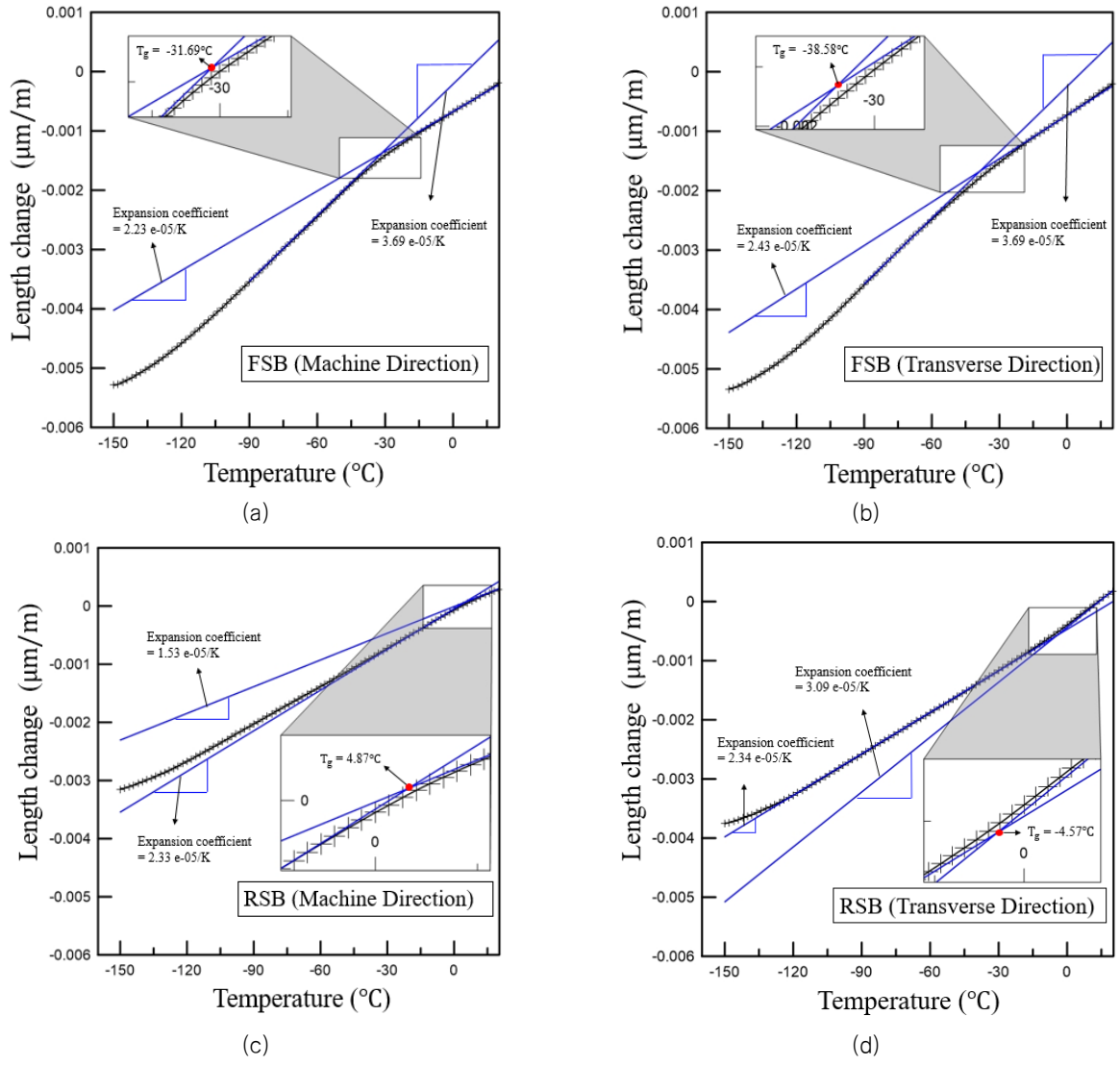


Fig. 5 Measure of Coefficient of Thermal Expansion(CTE) & glass transition temperature using Thermal Mechanical Analysis(TMA); (a) FSB(machine direction) (b) FSB(transverse direction) (c) RSB(machine direction) (d) RSB (transverse direction)

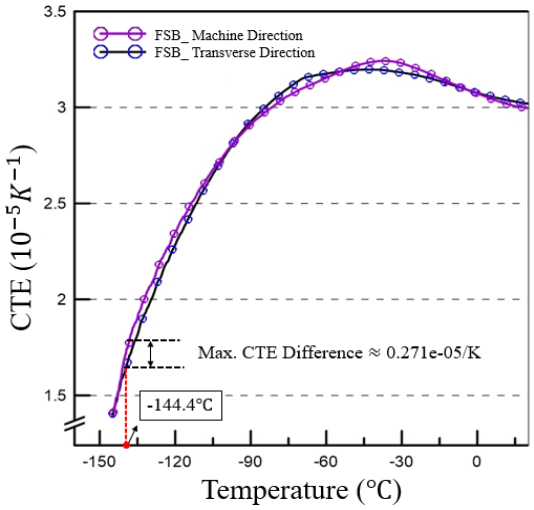
는 기울기의 변화를 확인하였고, T_g 이하에서 2.43 e^{-5}/K를, T_g 이상에서 3.69 e^{-5}/K의 열팽창계수 값을 얻었다. 기계방향 RSB는 유리전이온도(4.87℃) 전후에서 의미 있는 기울기의 변화를 확인하였고, T_g 이하에서 2.33 e^{-5}/K를, T_g 이상에서 1.53 e^{-5}/K의 열팽창계수 값을 얻었다. 기계 횡방향 RSB는 유리전이온도(-4.57℃) 전후에서 의미 있는 기울기의 변화를 확인하였고, T_g 이하에서 2.34 e^{-5}/K를, T_g 이상에서 3.09 e^{-5}/K의 열팽창계수 값을 얻었다.

3.2 할선 열팽창 계수

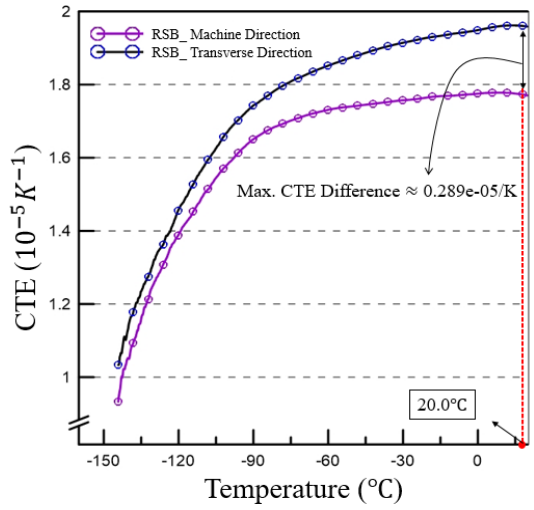
극저온에서 상온까지의 상당한 온도 변화를 받는 섬유강화 복합재료는 섬유별 서로 다른 열팽창 특성으로 인해 굽힘 변형을 야기 시키며 형상왜곡 및 기계적 성능을 저하 시킨다 (Kim & Chun, 2014). 이는 하역 시 발생하는 주기적인 온도변화는 이러한 열로 인해 형상왜곡현상이 우려된다. 본 연구에서는 극저온을 기준온도로 상온까지의 할선 열팽창계수를 측정하였으며 방향별 열팽창계수 차이가 가장 큰 지점의 온도를 선정하였다. Fig. 6는 2차 방벽의 온도별 열팽창계수 곡선을 나타내었으며 실험결과, FSB의 경우 -144.4℃에서 열팽창계수 차이가 0.271e^{-5}/K로 가장 컸으며 RSB의 경우 20℃에서 열팽창계수 차이가 0.289e^{-5}/K로 가장 큰 것을 확인하였다. 서로 다른 열팽창 계수를 가진 섬유강화 복합재료의 경우, 열팽창 계수 차이에 의해 굽힘 응력이 발생하며 박리 및 형상왜곡이 일어난다고 보고된다 (Kim & Jung, 2011).

3.3 열 하중 분석

액화천연가스 화물창의 2차 방벽 구조물로 이루어져 있는 섬유강화 복합재료는 극저온과 상온사이의 온도구배에서 발생하는 열에 의해 구조물에 의한 구속에 저항하려는 내력이 발생한다.



(a)



(b)

Fig. 6 Diagram of CTE difference at each direction in (a) FSB material and (b) RSB material

(Yoon and Kim, 2013). 단위 면적당 저항력을 열응력이라고 말하며 아래와 같은 식으로 나타낸다 (Goo et al., 2001).

$$\sigma = E(\epsilon - \epsilon^{th}) = E(\epsilon - \alpha \Delta T) \quad (2)$$

위의 식 (2)에서 σ는 열응력, E는 탄성계수, α는 열팽창 계수 그리고 ΔT는 온도 차이를 나타낸다. 단열패널 및 접착제에 완전히 구속된 2차 방벽은 변형이 없고 균일한 응력 상태에 있는 양단고정조건과 같으며 아래와 같은 식으로 표현된다 (Thornton, 1996).

$$\sigma = E\alpha\Delta T \quad (\epsilon = 0,\ \epsilon^{th} = -\alpha\Delta T) \quad (3)$$

위 식 (3)과 같이 양단고정조건을 고려한 열응력은 단면적과 함께 온도변화가 있을 때의 부재에 작용하는 열 하중을 구할 수 있으며 아래와 같은 식으로 표현된다 (Goo et al., 2001).

$$P = \sigma A = EA(\epsilon - \alpha\Delta T) \quad (4)$$

본 연구에서는 섬유강화 복합재료를 대상으로 방향 및 온도별 인장시험을 수행하였고 이를 통해 탄성계수를 측정하였다. 경사 인터로크 구조의 섬유강화 복합재료는 인장 시험 시 권축 팽창(crimp straighten), 선형구간(linear region), 소성구간(plasitc), 파단(fracture)의 4단계로 분류되며, 선형구간에서의 기울기를 재료의 탄성계수로 보고되며 Fig. 7에 나타내었다 (Ristaniemi et al., 2018).

상온에서 극저온까지 각 온도별 인장시험을 통해 응력-변형도 선도를 구하였다. 실험결과, FSB는 상온에서 -20℃까지 권축신장이 나타났고 특정온도 이하에서 나타나지 않았다. RSB는 상온에서 -20℃ 사이 특정 온도 이하에서 곡선 기울기가 급증하였다. 이는 냉각 시 특정 온도 이하에서 굳고 취약해지는 유리전이온도가 원인으로 사료된다. RSB는 권축신장이 나타나지 않았으며 이는 레진의 경화가 유리섬유의 권축 신장을 방지한 것이 원인으로 사료된다. Fig. 8은 각 방향 온도별 인장시험을 통한 기계적 거동을 나타내었다.

위의 식 (4)을 통해 각 2차 방벽 복합재료의 온도별 열 하중을 구하였고 이 때 섬유강화 복합재료의 단면적은 모두 36.5 mm^2으로 동일하다. Fig. 9은 각 복합재료의 온도별 열하중 그래프를 나타내었으며 비교결과, -20℃와 -70℃ 사이에서 열 하중이 급증하는 것을 확인하였고 이는 복합재료의 유리전이온도 전후 열팽창 계수의 급격한 변화가 영향을 미치는 것으로 사료된다.

본 연구에서는 2차 방벽 복합재료 모두 약 -120℃ 부근에서 열 하중이 가장 높았으며 이는 기존 멤브레인 형 화물탱크 2차 방벽 구조물에서의 온도환경과 동일한 것으로 보고된다 (Choi et al., 2012). 본 연구는 LNG 하역 시 온도구배에 의해 발생하는 열응력에 의한 변형을 고려한 화물탱크 설계 시 활용가치가 있을 것으로 사료된다.

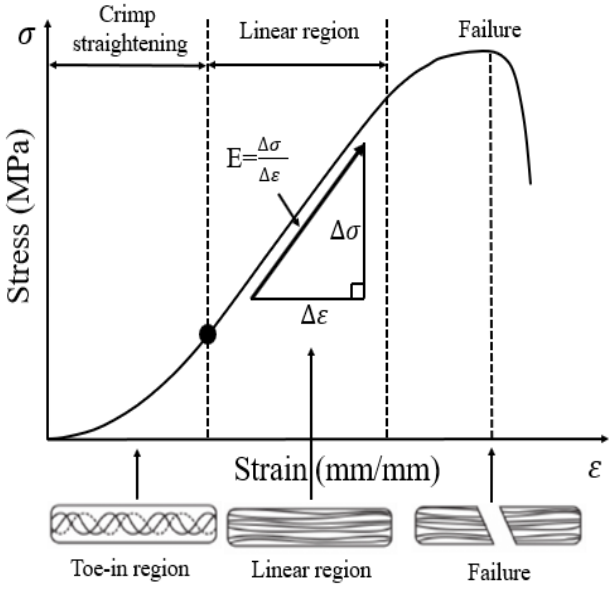


Fig. 7 Typical stress-strain curve of interlock material in tensile test (Ristaniemi et al., 2018)

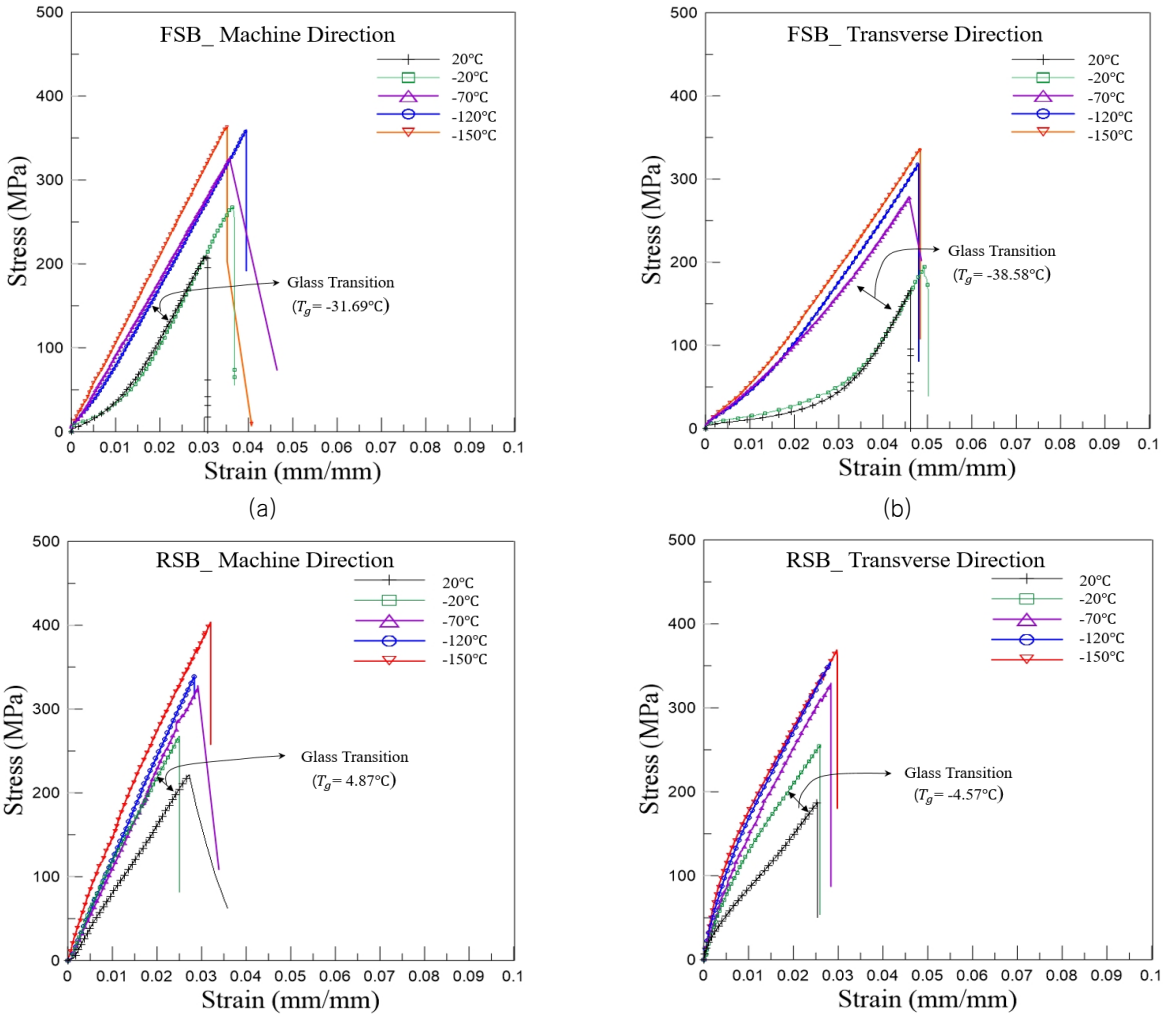


Fig. 8 Strain-stress curve at each temperature of (a) FSB(MD), (b) FSB(TD), (c) RSB(MD), (d) RSB(TD)

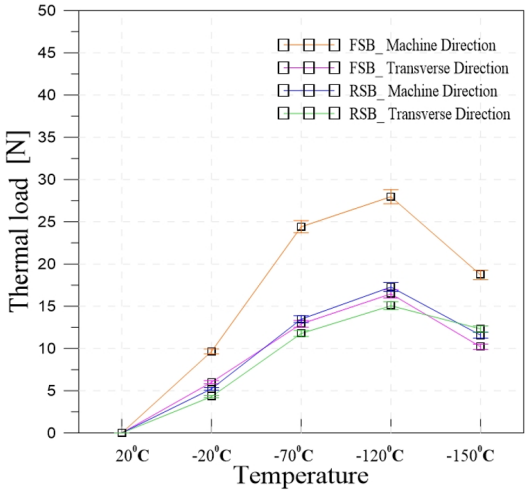


Fig. 9 Diagram of thermal load in secondary barrier

4. 결 론

본 연구에서는 수직형 열팽창계수 측정기(TMA 402 F1)를 사용하여 섬유강화 복합재료 대상으로 열팽창 계수를 측정하였으며, 온도별 준정적 인장시험을 통해 탄성계수를 측정하여 열하중 분석을 수행하였다. 섬유강화 복합재료에 관한 연구 결과를 아래와 같이 정리하였다.

1) 본 연구에서는 팽창형 탐침(expansion probe)을 사용하여 승온 중 2차 방벽의 길이 변화를 측정하였으며 이를 통해 열팽창 계수 및 유리전이온도를 구하였다. 이는 고무 상에서 유리상으로의 급격한 상변화를 일으키는 지점으로 하역에 의한 주기적인 온도변화 시 기계적 성능을 저하시키는 요인으로 사료된다.

2) 본 연구에서는 극저온(-150℃)을 기준온도로 상온(20℃)까지 할선 열팽창 계수를 측정하였으며 방향별 열팽창 계수 차이가 가장 큰 지점의 온도를 선정하였다. 서로 다른 열팽창 계수를 가진 섬유강화 복합재료의 경우, 열팽창 계수 차이에 의해 굽힘 응력이 발생하며 박리 및 형상왜곡이 일어난다고 보고된다.

3) 본 연구에서는 섬유강화 복합재료를 대상으로 방향 및 온도별 인장시험을 수행하였고 이를 통해 탄성계수를 측정하였다. 위의 식(4)을 통해 각 2차 방벽 복합재료의 온도별 열 하중을 구하였고 비교결과, -20℃와 -70℃ 사이에서 열 하중이 급증하

는 것을 확인하였고 이는 복합재료의 유리전이온도 전후 열팽창 계수의 급격한 변화가 영향을 미치는 것으로 사료된다. 2차 방벽 복합재료 모두 약 -120℃ 온도 환경에서 열 하중이 가장 높게 나타났으며, 이는 멤브레인 형 화물탱크 2차 방벽 구조물의 실제 온도환경 범위인 것으로 보고되며 화물탱크 설계 시 활용가치가 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2018R1A2B6007403). 본 연구는 2013년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2011-0030013).

Reference

Albert, C. & Fernlund, G., 2002. Spring-in and warpage of angled composite laminates. *Composites Science and Technology*, 62(14), pp.1895-1912.

ASTM Standards E831, 2012. Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermo mechanical Analysis.

ASTM Standards E228-11, 2011. Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials with a Push-Rod Dilatometer.

Choi, S.W., Roh, J.U., Kim, M.S. & Lee, W.I., 2012. Analysis of two main LNG CCS (cargo containment system) insulation boxes for leakage safety using experimentally defined thermal properties. *Applied Ocean Research*, 37, pp.72-89.

Goo, N.S., Kwon, Y.D., Kim, J.S. & Yoon, K.J., 2001. Measurement method of strain/stress in a variable temperature environment and its application to measurement of CTE of a composite. *Journal of the Korean Society for Aeronautical & Space Sciences,* 29(2), pp.43-51.

Han, S. et al., 2009. Experimental study on the structural behavior of secondary barrier of Mark-III LNG CCS, *In ASME 2009 28th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering*, pp.101-107.

Ishimaru, J. et al., 2004. Building of advanced large sized membrane type LNG carrier. *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review,* 41(6).

Kim, J.B., Kim, H.I. & Jeon, H.C., 2014. Analysis of thermal deformation of co-bonded dissimilar composite considering non-linear thermal expansion characteristics of composite materials. *Journal of the Korean Society for Aeronautical & Space Sciences,* 42(10), pp. 809-815.

Kim, J.H. & Chun, K.W., 2014. Technical trends of LNG fuelled ship and bunkering. *Korea Evaluation Institute of Industrial Technology PD Issue Report,* 14(10), pp. 31-39.

Kim, Y.S. & Jung, H.M., 2011. Thermal analysis of polymeric materials. *Polymer science and Technology,* 22(4).

Oh, D.J., Lee, J.M., Chun, M.S. & Kim, M.H., 2017. Reliability evaluation of a LNGC insulation system with a metallic secondary barrier. *Composite Structures,* 171, pp.43-52.

Ristaniemi, A., Stenroth, L., Mikkonen, S. & Korhonen R.K., 2018. Comparison of elastic, viscoelastic and failure tensile material properties of knee ligaments and patellar tendon. *Journal of biomechanics,* 79, pp.31-38.

Schinas, O. & Butler, M., 2016. Feasibility and commercial considerations of LNG-fueled ships. *Ocean Engineering*, 122, pp.84-96.

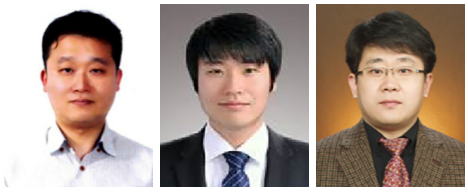
Szcześniak, L., Rachocki, A. & Tritt-Goc, J., 2008. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose,* 15(3), pp.445-451.

Thornton. & Earl .A., 1996. *Thermal structures for aerospace applications.* American Institute of Aeronautics and Astronautics: Reston.

WIJSKAMP. S., 2005. *Shape distortions in composites forming.* Ph.D. Enschede: University of Twente Mechanical Engineering.

Yoon, S.H. & Kim, K.H., 2013. Improvement of the adhesive peel strength of the secondary barrier with level difference for LNG containment system. *Composite Structures,* 95, pp.528-538.

정연제 김희태 김정대 오훈규


김용태 박성보 이제명