

글라스버블/에폭시 수지 접착부의 극저온 압축 동적 성능

배진호* · 황병관* · 이제명*†

Compression Dynamic Performance of Glass Bubble/Epoxy Resin Adhesion

Jin-Ho Bae*, Byeong-Kwan Hwang*, Jae-Myung Lee*†

ABSTRACT: Sloshing impact loads on liquefied natural gas (LNG) carriers are the main issue of damage to the insulation system in LNG cargo containment system (LNG CCS). The damage to the insulation system would be fatal in maintaining a temperature-savings environment in LNG CCS. The typical method is to enhance the insulation materials that can maintain a constant cryogenic temperature. Insulation materials consist of polyurethane foam and plywood, an adhesive for bonding these two materials. This study intends to improve the absorption energy of the material when the impact load is applied by creating a glass bubble/epoxy composite resin as part of the insulation. The experimental scenarios consider the effect of temperature (20°C, -163°C), glass bubble weight fraction in epoxy resin through free fall experiments. Experiments have shown that if the glass bubble additive reaches 20 wt.%, the cryogenic absorption energy is a maximum performance and that 0 wt.% has a maximum ambient absorption energy. However, the agglomeration has been occurred due to deterioration of the stirring performance if weight fraction was 20 wt.% and the result of 0 wt.% have been revealed that ambient absorption energy is significantly lower.

초 록: LNG 운반선의 슬로싱 충격하중은 LNG 화물창 내 단열시스템의 파손을 야기하는 주원인이다. 단열시스템의 파손은 LNG 화물창 내 극저온을 유지시키는 데 치명적으로 작용하게 된다. 극저온을 유지하기 위해서는 단열재료의 성능 강화가 가장 전형적인 방법이다. 일반적으로 LNG 화물창 내의 단열재료는 폴리우레탄 폼과 플라이우드, 이 두 재료를 접합시키기 위한 접착제가 사용된다. 본 연구에서는 단열시스템에 채용되는 단열재료를 강화하기 위한 일환으로 글라스 버블/에폭시 복합수지를 제작하여 충격 하중이 작용할 때 재료의 흡수에너지를 향상시켰다. 실험 시나리오는 글라스버블의 첨가량, 온도의 영향성을 분석하기 위한 상온 및 극저온 환경을 고려하여 자유낙하 실험을 수행하였다. 실험 결과는 글라스 버블 첨가량이 20 wt.%에 도달할 경우 극저온 흡수에너지가 최대의 성능이 나타나는 것을 확인하였다. 반면에 상온 흡수에너지는 첨가량 0 wt.%에서 최대 성능을 보였다. 글라스버블/에폭시 수지의 혼합성능의 경우 첨가량이 20 wt.%가 되면 교반성능 저하로 인하여 응집현상이 발생하여, 접착성능이 떨어질 것으로 판단된다.

Key Words: 에폭시 수지(Epoxy resin), 글라스버블(Glass bubble), 폴리우레탄 폼(Polyurethane foam), 플라이우드(Plywood), 극저온(Cryogenic temperature)

1. 서 론

전 세계적으로 환경 규제에 관하여 관심이 집중되는 가

운데, 해운과 조선의 국제적인 문제를 다루는 유엔 산하 국제해사기구(international maritime organization; IMO)는 선박 연료 규제를 IMO Tier III(00년 이후 적용)부터 Tier III

Received 22 January 2019, received in revised form 25 April 2019, accepted 29 April 2019

*Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan National University

*†Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan National University, Corresponding author (E-mail: jaemlee@pusan.ac.kr)

(16년 이후 적용)까지 강화하였다. 이는 종래의 대형 선박에 사용되는 저품질 벙커C유(황함유량 4% 이하)의 대량 해양오염물질 배출을 제한하는 것으로, IMO Tier III는 질소산화물(NOx) 발생량을 3.4 g/kWh로, 2020년부터 전 세계 대형선박을 대상으로 황 함유량 0.5%의 고품질 연료사용을 권고하였다.

천연가스는 질소산화물과 황산화물 배출량이 각각 0.003 g/kWh, 1.17 g/kWh로 상기 규제를 만족시키는 친환경 연료로 알려져있다. 특히나 대형선박에 적용하기 위한 필수조건인 충분한 에너지효율도 보유하고 있다. 하지만 대형선박의 연료로 사용하기 위해서는 부피대비 에너지 효율의 향상은 경제성과 직결되는 부분이다. 다양한 연구에서 천연가스를 연료로 사용하기 위한 방법을 제안하였으며, 일반적으로 압축천연가스와 액화천연가스가 부피대비 에너지효율이 높으면 고도화된 기술체계를 가지고 있다. 이 중에서 액화천연가스는 기체상태의 천연가스보다 부피를 1/600배까지 획기적으로 줄일 수 있는 기술이다.

액화천연가스는 극저온(-163°C)을 유지시키는 기술과 동시에 선박의 6자유도에 의해 발생하는 액화천연가스의 공진현상, 즉 LNG 슬로싱 충격 하중이 고려되어야 한다. LNG 슬로싱 충격하중은 화물창 내부에서 지속적으로 작용하며 단열시스템의 파손을 야기하고, 이는 열침입에 의한 액화천연가스의 자연기화율(Boil off rate; BOR) 발생량을 급격하게 증가시키는 원인이 된다.

Qu 등[1]은 LNG 운반선의 boil off gas에 대하여 실제 선박의 실험결과와 수치적으로 해석한 결과를 심층적으로 분석하였다. 극저온 화물창 내의 액화천연가스의 충전율에 따라서 다양한 하중범위가 발생하는 것을 확인하였으며, 최대 160mbarg의 압력이 나타났다. 이 결과는 단열재료의 열성능과 파손 하에서 BOR이 급격하게 증가하는 것에 기초하여 성능강화가 필요한 것을 시사한다.

Yoo 등[2]은 탄소섬유강화복합재료(carbon fiber reinforced plastics; CFRP)와 금속 재료의 접합제로 에폭시 수지(epoxy resin) 및 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes; MWCNT) 복합 수지를 제조하여 기계적 특성 분석을 수행하였다. 기계적 실험으로 충격, 접합강도, 열처리에 따른 접합강도 및 파괴거동과 경화조건에 따른 기계적 물성치를 비교하였다. MWCNT의 무게분율에 따라 충격강도는 다소 낮아졌지만, 접합강도 및 인장강도, 열처리를 통하여 강도가 향상되었다. MWCNT의 최적 무게분율(weight fraction)은 3 wt.%(weight percentage)로 제안하였다.

Viot 등[3]은 에폭시 수지에 글라스버블을 첨가하여 충격강도 실험을 수행하였다. 충격강도에 한하여 글라스버블의 첨가량이 증가할 경우 감소하는 경향을 보였지만, 흡수에너지는 점진적으로 증가하였다. 충격실험의 변수로 자유낙하실험의 임팩터 낙하높이를 고려하였으며, 증가한 낙하높이에서 높은 첨가량에서 흡수에너지가 증가하는 것은 동

일하였다.

본 연구에서는 액화천연가스에 의해 발생하는 슬로싱 충격하중을 자유낙하실험으로 모사하며, 동시에 극저온 챔버를 사용하여 액화천연가스의 환경적 요인을 고려하였다. 단열재료의 성능강화를 위하여 에폭시 수지에 글라스버블을 함침하여 동적 성능 향상을 유도하였다.

2. 실험 준비

2.1 폴리우레탄 폼 제작과정

높은 강도와 함께 낮은 열전도를 지닌 폴리우레탄 폼은 극저온 화물창의 단열재료로 사용된다. 일반적으로 단열시스템에 채용되는 폴리우레탄 폼의 밀도는 $135 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ 으로, 다소 낮은 강도 대비 우수한 열전도 성능을 중요시하게 된다. 해당 밀도에 가장 인접한 폴리우레탄 폼을 제작하는 과정은 다음과 같다. 첫 번째로, 3L 용량의 빈 용기에 아이소시아네이트와 폴리올 시스템을 각각 1000 g:1160 g의 무게비율과 함께 발포제 50g을 동시에 붓는다. 균일한 분산을 유도하기 위해 호모제나이저를 4500 rpm으로 60초간 고르게 용액을 분산한 뒤, 사각형으로 제작한 개방형 박스에 혼합물을 붓는다. 충분한 경화시간을 부여하기 위해서 24시간 동안 약 15°C의 밀폐된 공간에서 자연발포한다. 자연적으로 발포된 폴리우레탄 폼은 발포과정에서 박스와 접촉되는 부분, 자중으로 인하여 밀부분에서 고밀도화되기 때문에 중앙부에서 $50 \times 50 \times 35 \text{ mm}^3$ 의 크기로 한국산업규격(KS ISO 844)의 압축시험편에 근거하여 제작하였다.

2.2 에폭시 수지/글라스버블 제작

글라스버블은 내부가 진공상태인 유리 미소구체(Microsphere)이다. 본 연구에서 사용하는 글라스버블(3M™)의 평균직경은 약 100 μm 이다. 복합수지를 제작하기 위해서 에폭시 수지(Araldite® 2011-A/B adhesive)는 주변 온도가 고온으로 갈수록 경화시간이 급격하게 줄어들어 제작 상황과 함께 상부에 부착한 플라이우드가 목재로 이루어진 점을 고려하여 약 20°C의 온도에서 제작 환경을 만들었다.

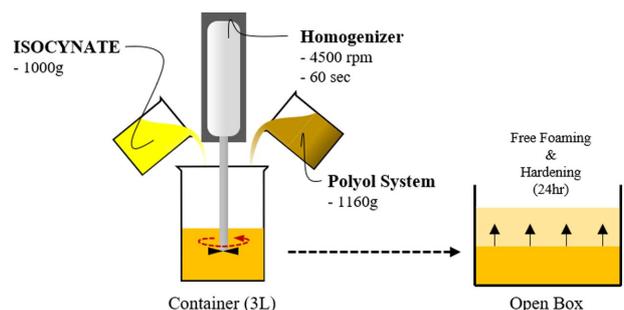


Fig. 1. Manufacturing process of polyurethane foam

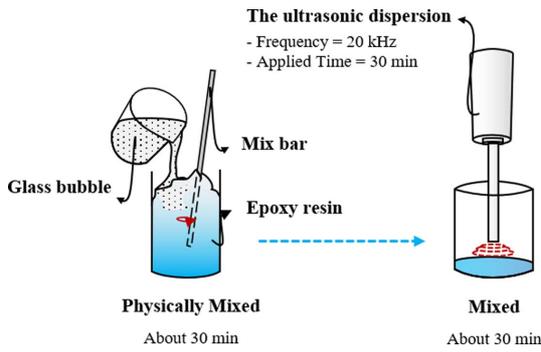


Fig. 2. Manufacturing process of epoxy/glass bubble resin

상온에서 24시간 경화할 경우사용한 에폭시 수지의 접착력은 14.7 MPa이다. 글라스버블은 중량비 0, 10, 20 wt.%에 따라 첨가시나리오를 산정하였다. 글라스버블/에폭시 복합수지의 제작과정은 다음과 같다. 첫 번째로, 에폭시 수지에 글라스버블을 첨가하여 물리적으로 약 30분간 혼합과정을 부여한다. 이때 용기는 아세톤으로 세척하여 복합수지에 이물질이 들어가지 않도록 하였다. 두 번째로, 출력 500 W 인 초음파 분산기를 20 kHz로 약 30분간 에폭시 수지에 함침한 글라스버블의 균일한 분포를 유도하였다. 복합 수지는 최종적으로 플라이우드와 폴리우레탄 폼을 부착하기 위한 접착제로 사용하였다. Fig. 2는 복합 수지의 제작과정을 나타내었다.

2.3 시편 제작

준비한 글라스버블/에폭시 복합 수지와 폴리우레탄 폼, 플라이우드으로 시편을 제작하였다. 복합 수지의 접착강도를 향상시키기 위해 금속판 0.5 kg으로 압착하였으며, 24시간동안 충분한 경화시간을 부여하였다. 이때 외부 온도는 15°C의 밀폐된 공간에 두었다[7].

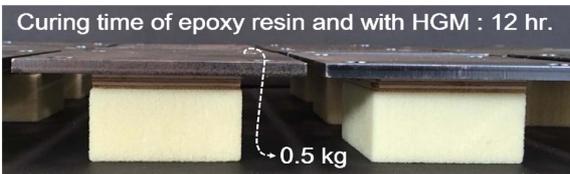


Fig. 3. The specimen pressed by steel plate of 0.5 kg for 12 hr

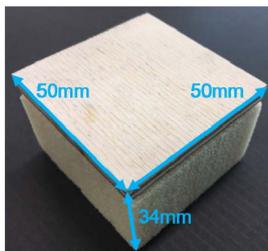


Fig. 4. The main dimension of the specimen

최종적으로 제작된 시편 및 크기는 Fig. 4에 도시하였다. 시편의 밀도는 동일한 조건 하에서 충격 실험을 수행하였으며, 최종 시편의 밀도는 352±2 kg/m³이다.

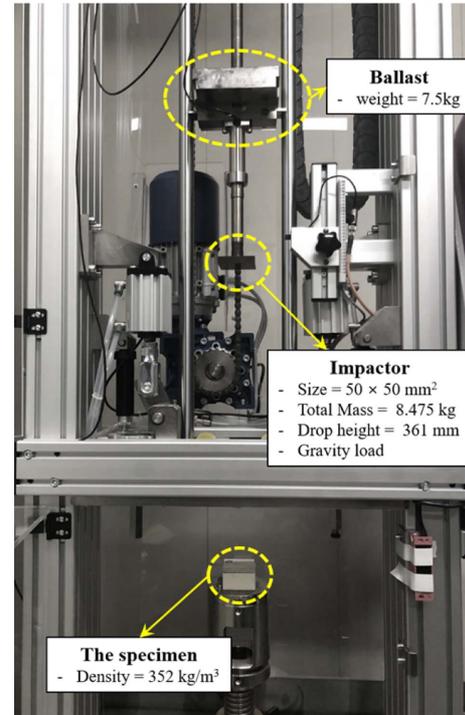


Fig. 5. The description of impact facility

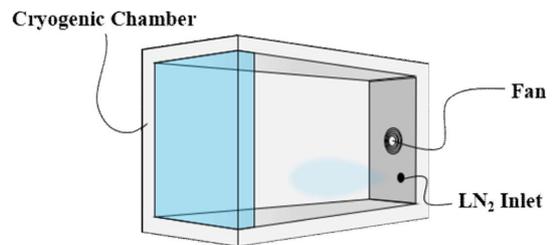


Fig. 6. Schematic view of cryogenic chamber



Fig. 7. The picture of scanning electron microscope

2.4 실험 장비

본 연구에서는 액화천연가스의 슬로싱 충격하중을 재료 단위 자유낙하 충격 시험과 극저온 챔버를 사용하여 하중 조건 및 온도조건을 만족시켰다. 충격에너지는 30 J이며, 변형률 속도는 78.2 s^{-1} 이다. Fig. 5는 자유낙하시험 장비를 나타내며, Fig. 6는 극저온 챔버를 도시하였다. 극저온 챔버는 액화질소가스를 사용하여 -163°C 의 온도를 챔버 내부 제어기를 통해 제어하였다. 챔버 내부의 온도를 균일하게 분산시키기 위해서 내부 팬이 설치되어있다. 단열재료의 경우 열평형조건을 고려하여 챔버내부가 목표한 온도에 도달한 뒤 30분간 온도를 유지시켰다. 충격시험장비와 극저온 챔버는 결합되어있지 않기 때문에 챔버에서 시험편을 옮긴 후 5초 이내로 실험하였으며, 5회 반복 실험을 수행하였다. 에폭시 수지와 글라스버블의 균일한 함침을 확인하기 위하여 Fig. 7과 같이 주사전자현미경을 사용하였다.

3. 실험 결과

본 연구에서 미소구조분석으로 에폭시/글라스버블 수지의 균일한 혼합을 확인하였으며, 상온 및 극저온 하에서 동적거동과 해당 온도의 흡수에너지를 계측하였다.

3.1 혼합 균질성

Fig. 8은 에폭시/글라스버블 수지의 함량비 0, 10, 20 wt.%에 따른 미소광학전자현미경으로 표면부를 촬영한 것을 보여준다. 상기 복합수지 제조방법을 통해 제작한 복합수지의 표면은 글라스버블이 첨가되지 않을 경우 매끈한 표면을 가지지만, 글라스버블이 첨가된 Fig. 8(b)와 (c)에서는 에폭시 수지로 도포된 글라스버블이 발견되었다. 기계적 성능을 저하시키는 원인인 수지 자체의 접착력 강하가 있다.

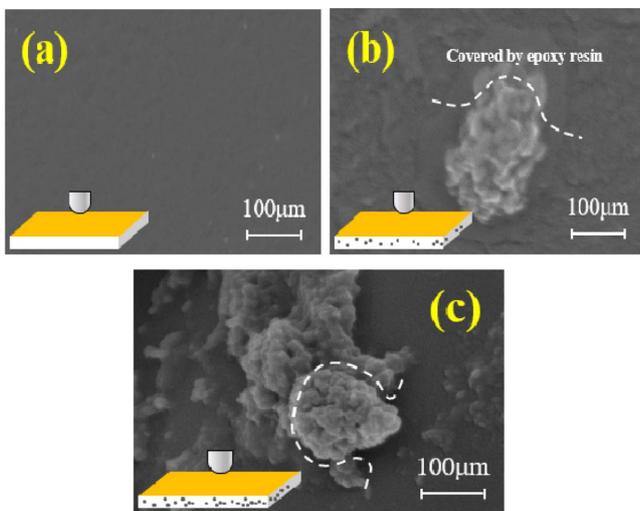


Fig. 8. Microstructures on the surface imaged by SEM with glass bubble of (a) 0 wt.% (b) 10 wt.% (c) 20 wt.%

이러한 현상은 글라스버블 첨가량 20 wt.%에서 크게 나타났다. 실제로 응집현상이 매우 두드러지게 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 도포 방식이 글라스버블 전체를 감싸 표면부와 일정 간격으로 이격되어있는 것을 확인할 수 있다.

Qiao 등[4]는 에폭시 수지 내 균일하게 분포한 글라스버블이 향상된 기계적 성능을 확보하였다고 서술한 바 있다. 그러나 Fig. 8(c)와 같이 응집현상이 발생하는 경우 기계적 성능이 저하된다고 발표하였다. 이러한 연구 결과를 통해서 20 wt.% 이상 글라스버블을 함침하게될 경우 기계적 성능이 다소 떨어질 것으로 판단된다.

본 연구에서는 응집현상에 따라 에폭시/글라스버블 수지로 접착시킨 단열재료의 동적 기계적 성능의 추이와 함께

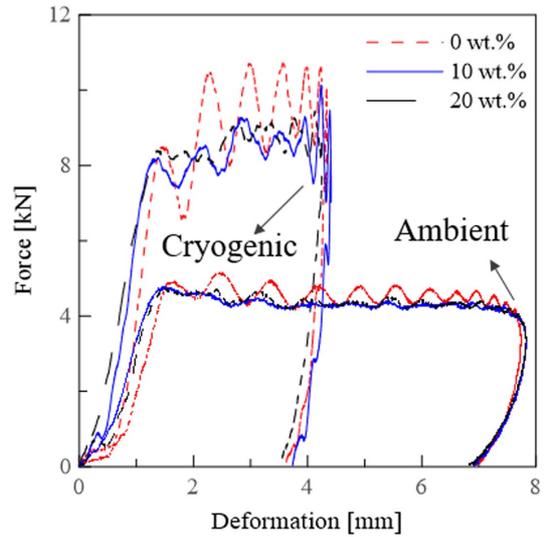


Fig. 9. Dynamic behavior of the insulation materials with glass bubble weight fraction of 0, 10, 20 wt.% under ambient (20°C) and cryogenic (-163°C) temperatures

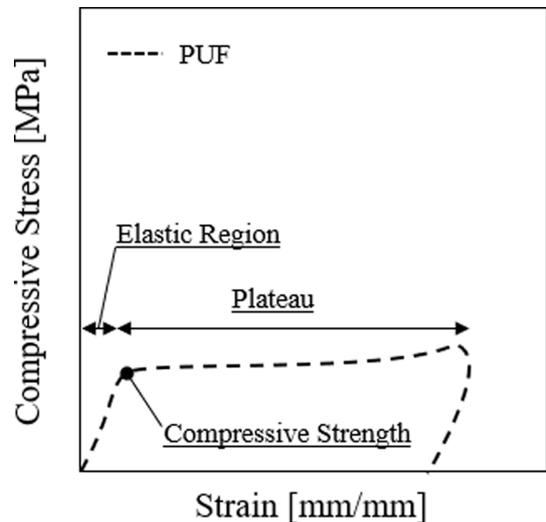


Fig. 10. Typical behavior of polyurethane foam with elastic and plastic region under compressive dynamic loads

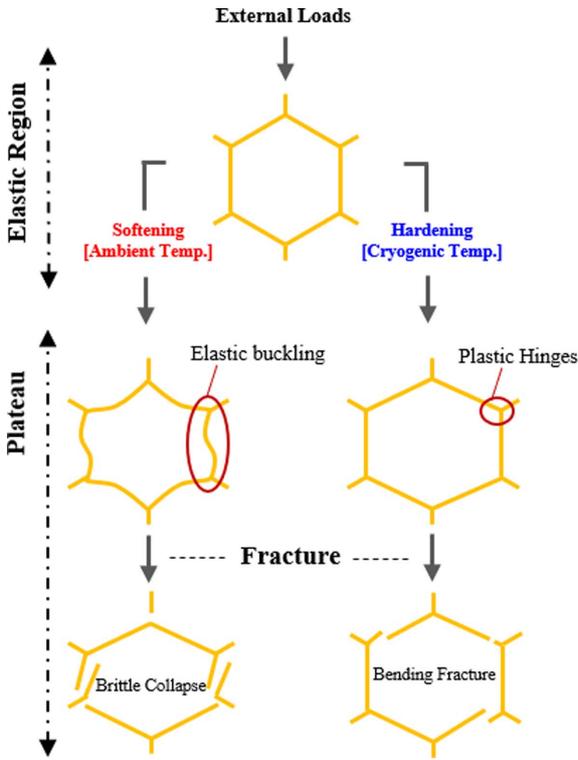


Fig. 11. The compressive behavior of polymeric materials with the fracture mechanism based on temperature

충격에너지에 따른 흡수에너지의 거동을 SEM 분석을 통하여 추가적으로 설명하였다.

3.2 동적거동

처짐은 임팩터가 시편의 표면에 닿는 순간부터 임팩터의 움직임으로, 하중은 임팩터 위에 설치된 게이지를 통해 측정된다. Fig. 9는 글라스버블 함량비 0, 10, 20 wt.%를 기준으로 상온(25°C)과 극저온(-163°C)에 대한 동적 거동을 나타낸다. 충격실험의 낙하높이는 361 mm, 질량 8.475 kg으로 충격에너지 30 J에 해당하는 에너지를 전달하게 된다. 시편에 닿는 순간의 변형률 속도는 93.11 s⁻¹로 계측되었다.

실험 결과 시편의 거동양상은 온도 변화에 따라 급격한 차이가 발생하는 것을 확인하였다. 극저온 하에서 충격 실험이 진행되면 시편의 처짐이 줄어드는 반면 하중이 매우 증가하는 것을 확인할 수 있다. 추가적으로 변형이 지속적으로 작용하게 되는 평탄부(plateau)에서 변형 경화 및 연화가 진행되었다. 이러한 경향성은 일반적인 PUF의 동적 거동과 동일하게 나타났다[6].

Fig. 10은 폴리우레탄 폼이 하중을 받는 동안에 발생하는 거동을 도시하였으며, Fig. 11은 내부 셀의 파괴 거동에 따른 변형 경화 및 연화의 발생 메커니즘을 나타내었다[5]. 상세 사항으로 폴리머 폼의 내부 셀의 형상을 육면체로 가정하여 표현하여 극저온 및 상온 하에서 동적 거동의 추이를

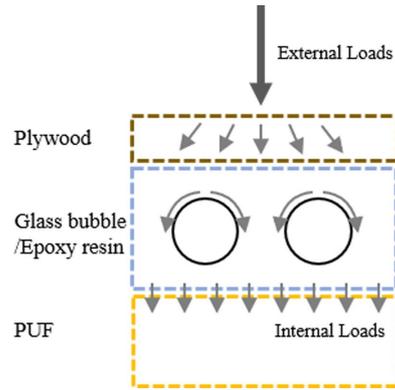


Fig. 12. The advantage of glass bubble inserted under external loads including internal loads

내부 셀의 파단 형태에 따라 나타내었다.

글라스버블의 함량비가 증가할수록 요동(fluctuation)의 저하가 발생하는 것이 확인된다. 실험 결과에서 상온의 경우 함량비 0, 10, 20 wt.% 기준 각각 338.9, 138.2, 123.4 N의 편차가 발생하였다. 극저온에서는 함량비 0, 10, 20 wt.% 기준 각각 984.6, 652.1, 358.6 N의 편차가 나타났다. 동적 거동에서 요동의 발생원인은 다시 Fig. 11을 참고하여 표현할 수 있는데, 내부 셀의 하중이 작용하게 될 때 일정한 하중 이상이 작용하게 될 때 좌굴(buckling)로 인하여 순간적으로 하중 강하(force drop) 현상이 나타나게 된다. 추가적으로, 글라스버블은 중공유리막으로 이루어져 있으며, 내부는 진공으로 형성된다. 하중은 전달 매개체, 즉 매질이 없을 경우 작용하는 하중의 방향이 바뀌게 된다. 이로 인하여 Elastic buckling 또는 plastic hinges가 발생하는 비중이 균일하게 작용한 것으로 판단된다. Fig. 12는 서술한 내용을 바탕으로 도시하였다.

3.3 흡수에너지

흡수에너지는 충격을 받는 대상물체의 저항성을 나타내는 지표이다. 일반적으로 흡수에너지가 높을 경우 재료단위에서 작용 하중을 충분히 분산시키는 것을 나타낸다. 본 연구에서는 동적 거동의 관계와 함께 흡수에너지의 경향성을 확인하였다.

글라스버블/에폭시 복합수지는 첨가량 0, 10, 20 wt.%에 따라서 온도별로 극단적인 거동을 보인다.

Fig. 13은 흡수에너지의 실험결과를 나타낸다. 상온에서는 글라스버블이 첨가되지 않은 0 wt.%에서부터 첨가량이 증가하게 될 경우 다소 낮은 흡수에너지 경향성을 보였다. 반면에 극저온에서는 글라스버블이 첨가되지 않을 경우 22.93 J로 10, 20 wt.%로 첨가한 경우 각각 28.86, 29.2 J과 확연히 줄어들게 되었다. 앞서 서술한 바와 같이, 극저온 하에서 단열재료는 소성현지에 큰 영향을 받게 되며, 또한 글라스버블에 기인한 작용 하중의 균일한 분산을 유도하기가 어려

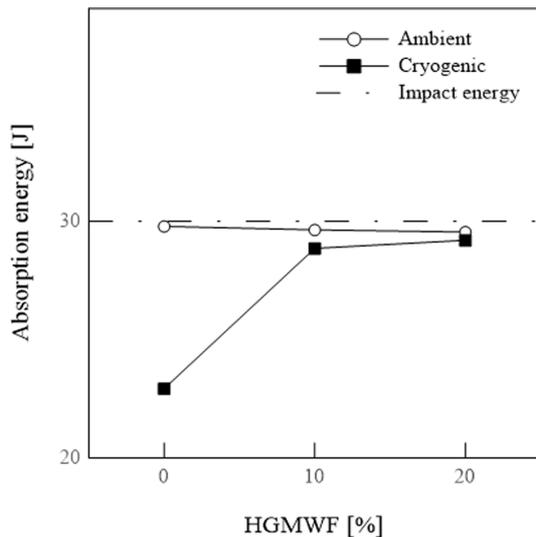


Fig. 13. The tendency between absorption energy and contents of glass bubble/epoxy composite resin with ambient and cryogenic temperatures

위 국부적인 파손을 야기하게 되며 이는 곧 매우 낮은 흡수 에너지를 나타낸 것으로 확인된다.

극저온 흡수에너지는 글라스버블 첨가량이 증가할수록 지속적으로 증가하는 것을 확인하였다. 추가적으로 첨가량을 높일 경우 Fig. 8에서 보이는 바와 같이 응집현상이 더욱 두드러져서 공정상의 오차가 더욱 증대할 수 있다. 결과적으로 흡수에너지는 글라스버블 첨가량 20 wt.%에서 가장 우수한 성능을 나타내었으며, 이는 상온 흡수에너지가 급격하게 줄어들지 않는 것에 기반한다.

4. 결 론

본 연구에서는 에폭시 수지에 글라스버블을 함침한 후 플라이드와 폴리우레탄 폼의 접착 후 동적 응답을 분석하였다. 다양한 연구를 참고하여 시험편을 제작하였다. 시험편의 동적 응답에 관한 분석은 다음과 같이 요약하였다.

1) 글라스버블과 에폭시 수지를 혼합할 경우 물리적 교반 및 초음파 분산기를 사용하였음에도 글라스버블 20 wt.%에서는 응집현상이 발생하였다. 반면에 10 wt.%에서는 우수한 혼합성을 보였으며, 두 첨가량 모두 단열재료의 접착제로 사용할 경우 우수한 동적 성능을 보여주었다. 차후 교반성능을 향상시키게 될 경우 더욱 우수한 흡수에너지 수용량을 가질 것으로 사료된다.

2) 동적 거동에서 극저온에 도달한 시편은 변형이 급격하게 감소하며, 변형정화가 나타났다. 이러한 거동의 추세는 폴리우레탄 폼의 소성현지에 의해 파괴되는 양상에 기

인하며, 탄성좌굴과 달리 파괴까지 높은 하중과 낮은 변형을 야기하는 원인이다.

3) 글라스버블 첨가량은 전달하중을 원활하게 분산시켜 국부적인 파손양상을 저지하게 된다. 전체 면적에 걸쳐서 내부 셀의 붕괴가 나타나게 될 경우 동적 거동 내의 요동이 확연히 급감하는 것을 확인하였다.

흡수에너지 거동에서 글라스버블 첨가량은 더욱 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 글라스버블이 첨가되지 않은 0 wt.%에서는 극저온 충격 실험 하 흡수에너지가 치명적으로 줄어들었다. 흡수에너지의 감소는 단열재료의 두께 증가로 이어지는 원인이 되어, 경제적 손실을 야기한다.

후 기

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

REFERENCES

1. Qu, Y., Noba, I., Xu, X., Privat, R., and Jaubert, J.N., "A Thermal and Thermodynamic Code for the Computation of Boil-Off Gas-Industrial Applications of LNG Carrier," *Cryogenics*, <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2018.09.002>.
2. Yoo, S.H., Kwon, I.J., Shin, D.W., Park, S.M., and Yeum, J.H., "The Analysis on Properties of Epoxy/MWCNT for Bonding CFRP to Steel Plates," *Composites Research*, Vol. 30, No. 3, 2017, pp. 215-222.
3. Viot, P., Shankar, K., and Bernard, D., "Effect of Strain Rate and Density on Dynamic Behaviour of Syntactic Foam," *Composite Structure*, Vol. 86, No. 4, 2018, pp. 314-327.
4. Qiao, Y., Wang, X., Zhang, X., and Xing, Z., "Thermal Conductivity and Compressive Properties of Hollow Glass Microsphere Filled Epoxy-Matrix Composites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 34, No. 17, 2015, pp. 1413-1421.
5. Park, S.B., Choi, S.W., Kim, J.H., Bang, C.S., and Lee, J.M., "Effect of the Blowing Agent on the Low-Temperature Mechanical Properties of CO₂- and HFC-245fa-Blown Glass-Fiber-Reinforced Polyurethane Foam," *Composites Part B*, Vol. 93, 2016, pp. 317-327.
6. Chen, W., Lu, F., and Winfree, N., "High-strain-rate Compressive Behavior of a Rigid Polyurethane Foam with Various Densities," *Experimental Mechanics*, Vol. 42, No 1, 2002, pp. 65-73.
7. Kim, J.M., Kim, J.H., Ahn, J.H., Kim, J.D., Park, S.K., Park, K.H., and Lee, J.M., "Synthesis of Nanoparticle-enhanced Polyurethane Foams and Evaluation of Mechanical Characteristics," *Composite Part B*, Vol. 136, 2018, pp. 28-38.