

Topsector Energie project eindrapportage

0. Indeling eindrapport

In deze rapportage worden de resultaten van het onderzoeksprogramma gepresenteerd via de volgende secties:

1. Gegevens project
2. Inhoudelijk eindrapport
3. Uitvoering van het project

1. Gegevens Project

- | | |
|--|--|
| 1.1. Projectnummer : | TKIG01035 |
| 1.2. Projecttitel : | A014 Research program LNG Material and construction |
| 1.3. Penvoerder en medeaanvragers : | TNO (penvoerder Dhr. B. Wiersema), Universiteit Twente |
| 1.4. Projectperiode : | 1 februari 2013 – 1 augustus 2017 |

2. Inhoudelijk eindrapport

2.1. Samenvatting

In dit onderzoeksprogramma werd nagegaan of alternatieve materialen en constructiemethodes kunnen bijdragen tot een economischer productie, transport of opslag van LNG. In een eerste inventarisatiefase werden lichtgewicht gelamineerde composiet structuren van metaalfolies met vezel-versterkte kunststoffen geïdentificeerd als interessante kandidaat materiaalklasse voor LNG transport tanks. Om vervolgens efficiënt een meer gedetailleerde preselectie van materialen te kunnen uitvoeren, werd een bestaand mechanisch laminaatmodel uitgebreid door de temperatuur afhankelijkheid van de materiaaleigenschappen in rekening te brengen. Dit uitgebreide model werd experimenteel gevalideerd met behulp van een aantal klassieke mechanische tests, die werden aangepast zodat ze ook bij cryogene temperatuur kunnen worden uitgevoerd.

2.2. Inleiding

Vloeibaar aardgas (LNG) wordt gezien als één de van nieuwe, schonere brandstoffen voor de transportsector. De ondersteunende infrastructuur (denk bijvoorbeeld aan tankstations) die daarvoor nodig is, vergt hoge investeringen. Op dit moment is de benodigde investering voor een LNG-tankstation vier keer zo hoog als voor een regulier tankstation. Goedkopere alternatieven zijn daarom hard nodig. Kennis over de toepassing van alternatieve materialen en constructiemethoden schiet op dit moment tekort.

2.3. Doelstelling

TNO, Universiteit Twente en Shell onderzoeken in dit programma alternatieven die de investeringskosten voor ondersteunende LNG-infrastructuur omlaag kunnen brengen. Alternatieve materialen en constructiemethoden zoals cryogene laminaatstructuren en 'multi-composites' zijn de sleutel om investeringen in LNG-infrastructuur in de toekomst rendabel te maken. Uiteraard moeten die alternatieven wel een veilig en schoner gebruik van LNG garanderen.

Beoogd resultaat is het ontwikkelen van alternatieven die op termijn een goedkopere ondersteunende LNG-infrastructuur mogelijk maken. Op de korte termijn gaat het om het aandragen van alternatieve materialen en constructiemethoden. Op langere termijn moeten de alternatieven op kleine schaal veilig en betrouwbaar toe te passen zijn. Het onderzoek draagt direct bij aan een veiligere, betrouwbaardere en kosten-effectievere LNG-infrastructuur, en daarmee aan een lagere CO₂-emissie.deren.

2.4. Werkwijze

Het onderzoeksprogramma bestaat uit drie deelprojecten, zie het (gewijzigde) projectplan¹:

0. Inventarisatie, uitgevoerd door Universiteit van Twente en TNO;
1. Fundamenteel onderzoek naar een nieuw concept voor alternatieve constructiemethoden, uitgevoerd door Universiteit van Twente;
2. Toegepast onderzoek; testen en kwalificatie van nieuwe materialen, gedeeltelijk uitgevoerd door UT en gedeeltelijke door TNO.

Het onderzoek aan de Universiteit van Twente (UT) werd uitgevoerd binnen de leerstoelen Energy, Materials and Systems (EMS, Prof. M. ter Brake) in de Faculteit TNW en Productie Technologie (PT, Prof. R. Akkerman) in de Faculteit CTW. Het expertisegebied van EMS omvat o.a. cryogene technologie, PT specialiseert zich o.a. in het mechanische gedrag van vezel-versterkte composiet materialen. Dit UT deel van het onderzoek werd vooral gedragen door een doctoraal student (Ir. W. van de Camp), onder begeleiding van ervaren UHDs (Dr. M. Dhallé vanuit EMS en Dr. L. Warnet vanuit PT) en ondersteund door technische staf uit beide leerstoelen.

Het toegepast onderzoek van TNO is uitgevoerd in nauwe samenwerking met UT en Shell. TNO heeft sinds 2007 een grote hoeveelheid LNG materialen en constructie ervaring opgebouwd door het uitvoeren van onderzoeks- en adviesprojecten in opdracht van industrie of als onderdeel van gezamenlijke projecten in RVO/TKI trajecten. De experts die de uitvoering van het project verzorgd hebben zijn dr. B. Atli en ir. G. van der Weijde, beide specialist op het gebied van composiet materialen en cryogene omstandigheden, en ir. S. van der Putten, specialist op het gebied van introductie van nieuwe materialen en concepten.

2.5. A) Resultaten van het project zelf

De resultaten van het project zijn door middel van verschillende deelprojecten gegenereerd. In deze sectie worden per deelproject de belangrijkste resultaten samengevat. Het eerste deelproject (0. Inventarisatie) is de inventarisatie uitgevoerd door UT en TNO gezamenlijk. Het deelproject naar een nieuw concept voor alternatieve constructiemethoden (1. Fundamenteel onderzoek) is uitgevoerd door de UT. Het laatste deelproject (2. Toegepast onderzoek) is gedeeltelijk uitgevoerd door UT en gedeeltelijk door TNO en behelst een studie naar het testen en kwalificeren van nieuwe materialen voor het maken van LNG opslagtanks. De onderstaande rapportages van UT zijn in het Nederlands geschreven, de rapportages van TNO in Engelse taal.

Onderzoeksprogramma onderdeel	Rapportage sectie
0. Inventarisatie, Universiteit Twente	2.5.A.0
1. Fundamenteel onderzoek naar een nieuw concept voor alternatieve constructiemethoden, Universiteit Twente	2.5.A.1
2. Toegepast onderzoek testen en kwalificatie van nieuwe materialen, Universiteit Twente	2.5.A.2
0. Inventarisatie, TNO	2.5.A.3
2. Toegepast onderzoek testen en kwalificatie van nieuwe materialen, TNO	2.5.A.4

¹ A014 Final Full proposal IC LNG 2012_commentsSjoerd11102012_adjusted with new budget.doc

2.5.A.0. Inventarisatie (UT)

Doel van deze initiële literatuurstudie was na te gaan in welke downscale LNG toepassingsgebieden alternatieve materialen de grootste kans op impact hebben. Hierbij werd uitgegaan van een zgn. matrix methode: enerzijds werd voor een breed aantal toepassingen nagegaan welke kwalitatieve vereisten zij vooral aan de gebruikte materialen stellen (Tabel 1), anderzijds werden kandidaat materialen en materiaalcombinaties die geschikt zijn voor cryogeen gebruik kwantitatief gerankt m.b.t. deze vereiste eigenschappen (Tabel 2).

		Storage		Fuel tank		Transport			Piping		Components		
		small storage tank	large storage tank	Fuel Tank Truck	Fuel Tank Ship	Road Transport	Small Ship Transport	Large Ship Transport	Hoses	Tubes	Couplers	Nozzles	Receptacles
Construction	Civil area	yes	no	yes	yes	yes	yes	no	yes	yes	yes	yes	yes
	Has to be produced at large numbers	yes	no	yes	yes	yes	-	no	yes	yes	yes	yes	yes
	Components have to be transportable	yes	no	yes	yes	yes	yes	no	yes	yes	yes	yes	yes
	Built on site	no	yes	no		no		yes	no	no	no	no	no
	Very Thick Walled Structure (50-150 cm)		yes					yes					
	Medium Thick Walled Structure (± 10 cm)	yes		yes	yes	yes							
	Thin Walled Structure (± 1 cm)								yes	yes	yes	yes	yes
	Contains vacuum space	yes	no	yes	yes	yes	yes	yes			-	-	-
	Contains Complex Components										yes	yes	
	Free movement between the walls and insulation	no	no	no	no	no	no	no	yes	no	-	-	-
Mechanical	Protected against traffic accidents	yes		yes		yes							
	Protected against attacks		yes										
	Large Forces		yes		yes			yes					
	Small Forces	yes		yes		yes	yes						
	Can overpressure be a problem?	yes	no	yes	yes	yes		no					
	A lot of vibrations	no	no	yes	no	yes	no	no	yes	yes			
	Forces on the structure due to movement	no	no	yes									
	Flexible								yes				
Thermal	Stiffness	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	no	yes	yes	yes	yes
	Thermal Cycling of main component	yes	yes	yes				no	yes	yes	yes	yes	
	Thermal Shock		no	yes				no	yes	yes	yes	yes	
Other	Quality of Thermal Insulation												
	Impermeable	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
	Sloshing	no	no	yes	-	yes	yes	yes	na	na	na	na	na
	Many different users, requires easy operation	yes		yes	yes								
	Weight reduction priority	low	low	high	low	high	high	low	low	low	low	low	low
	Earthquake Resistant	yes	yes										
	Lifetime in years [65]		40	20	20	20	20						
	Fire resistance												
	Corrosion from sea water				yes		yes	yes	yes	yes	yes	yes	no
	Cost	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes

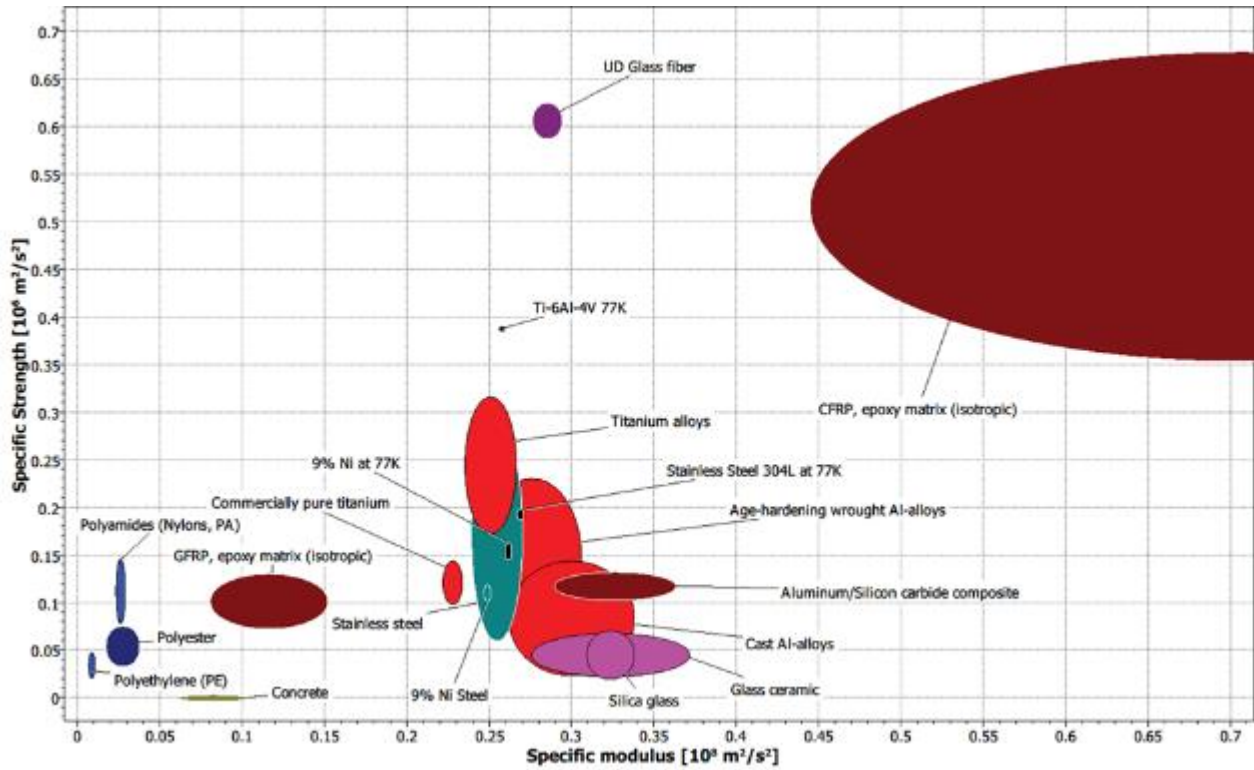
Tabel 1: Inventarisatie van 'downscale' LNG toepassingen, met daarin specifiek aandacht voor de identificatie van de voornaamste functionele vereisten (rijen) die de toepassingen (kolommen) aan de gebruikte materialen stellen.

		Structural Materials															Supportive materials								
		Metals					Material combinations										Foam				MLI	Film	Matrix		
		Stainless Steel 304L	9% Ni Steel	High Mn Steel	Titanium	TL-6Al-4V	Aluminium	Ceramics (SiC)	Ceramic Composites	Hybrid	fiber/(matrix)					Reinforced Concrete	metal foam	Perlite	Aerogel	Cryo-Lite	Aerotherm	beta-Ti 15-3	Polyimide	Thermoplastic	Thermoset
									Fiber Metal Laminates	Metal/Synest	E-glass	Carbon Fiber	Dyneema (HMPE)	Vectra HT (LCP)	Zylon (PBO)	Aramid									
Thermal	Conductivity	W/(m K)	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x	x	x	x
	Thermal Expansion	K ⁻¹	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x							
	Thermal Shock/Cycling		x				x			x	x	x	x							x	x	x	x		
	Melting Point	K	x			x	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x						x	
	Specific Heat	J/(kg K)	x	x		x	x	x			x	x	x	x	x	x	x						x	x	x
	Thermal Aging																								
	Phase Transition	K		x																				x	x
	R value for insulator																								
Mechanical	Tensile Strength	MPa	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					x	x	x
	Compressive Strength	MPa	x			x	x		x			x	x	x			x	x	x		x				
	Yield Strength	MPa	x	x	x		x			x	x													x	x
	Young's Modulus	GPa	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x						x	x
	Fracture Toughness	MPa m ^{0.5}	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x					x	x					x	x
	Fracture Strain	%	x	x	x		x				x			x	x	x	x							x	x
	Maximum Elongation	%									x													x	x
	Poisson's ratio		x	x	x	x	x	x	x			x												x	x
	Ductility			x					x	x			x	x	x										x
	Impact Resistance		x	x	x						x			x	x	x									x
	Fatigue Behavior		x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x									x
	Shear Strength	MPa					x				x		x												x
	Shear Modulus	GPa	x	x	x		x	x			x		x												x
Weldability		x	x		x	x	x																		
Performance	Density	kg/m ³	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x							x	x
	Cost	euro	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x													x
	Ease of production																								x
	Permeability																								x
	Isotropic																								x
	Flammability		x	x	x	x	x	x	x	x															x
	Corrosion/Chemical		x	x	x	x																			x
	Environment																								
Moisture	wt%																								
References		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Comments																									

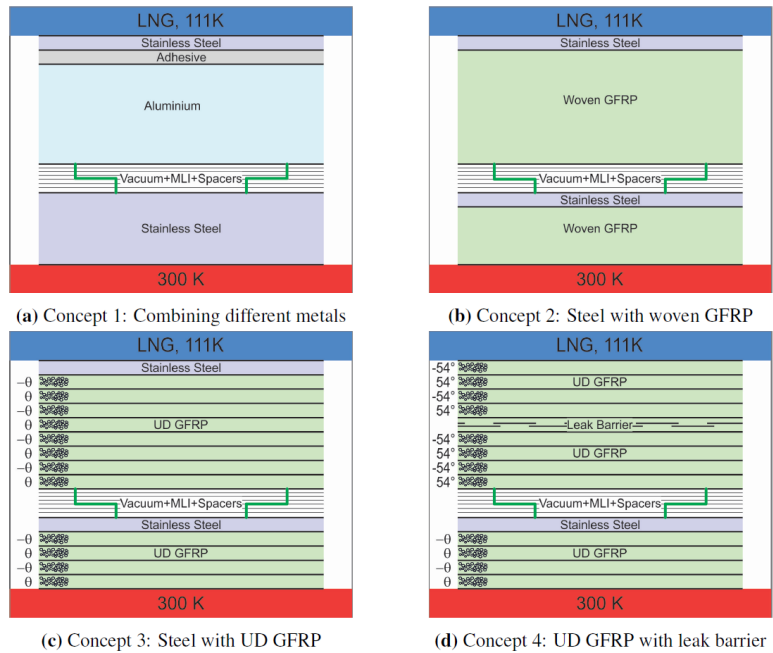
Tabel 2: Inventarisatiematrix voor cryogeen-compatibele kandidaat materialen en materiaalcombinaties (kolommen), met de eigenschappen (rijen) die relevant zijn voor downscale LNG applicaties. Voor de cellen met een kruis werd (cryogene) literatuurdata gevonden. De eigenlijke tabel met daarin kwantitatieve waarden is te omvangrijk om in dit verslag weer te geven maar is beschikbaar van de UT.

Uit deze vergelijkende inventarisatie volgt dat vooral de tanks gebruikt in downscale LNG transport per schip of op de weg baat kunnen hebben bij alternatieve materialen. Zulke tanks zijn nu typisch dubbelwandige roestvrij stalen vaten met tussen beide wanden een vacuümruimte die gevuld is met een gelaagde Al-coated kunststof deken (MLI) als thermisch stralingsschild. Deze constructie heeft als voornaamste voordelen mechanische stevigheid en lektheid en als belangrijkste nadelen fabricatiekosten en gewicht. Vooral deze laatste eigenschap is relevant in de context van transporttanks.

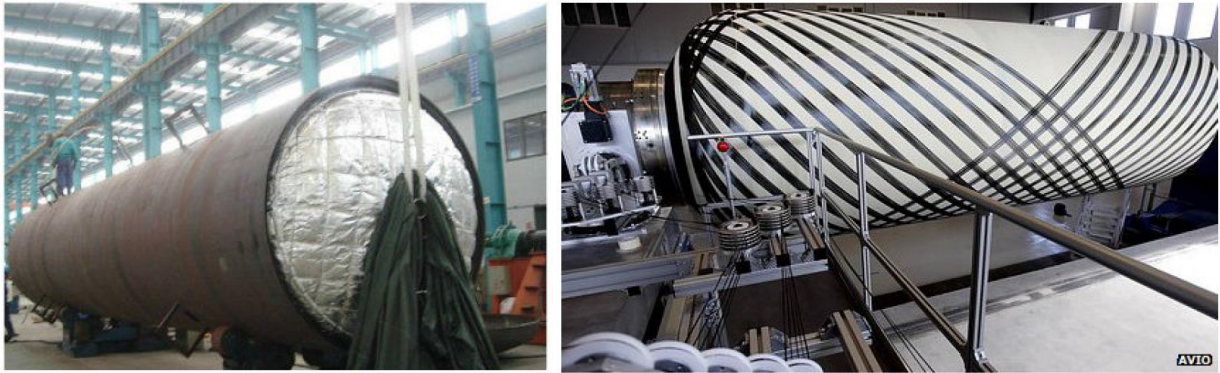
Met behulp van de materialen matrix werden vooral vezel-versterkte metaal/polymeer laminaten geïdentificeerd als interessant alternatief voor de huidige RVS tanks. De metaal-lagen verzekeren de lektheid en impactbestendigheid, terwijl het vezel-versterkte polymeer een superieure specifieke sterkte (sterkte genormaliseerd met specifiek gewicht) toelaat (fig. 1). LNG tanks gefabriceerd van zulke 'Fibre Metal Laminates' (FML) kunnen dan in principe ook significant lichter gemaakt worden, hetgeen leidt tot brandstofbesparing en/of hoger laadvermogen.



Figuur 1: Specifieke vloeigrens uitgezet tegen specifieke stijfheid voor een aantal cryogeen toepasbare materialen. Vezel-versterkte polymeren kunnen potentieel ca. 3-5 keer sterker en 3 keer sterker gemaakt worden dan staal.



Figuur 2: Schematische weergave van een aantal alternatieve cryogene tankwand concepten die getoetst zijn op specifieke sterkte, materiaalkost en gewicht. Vooral de 2 laatste, die roestvrij staal combineren met een anisotroop glasvezel-versterkt polymeer werden interessant bevonden voor verder onderzoek.



Figuur 3: links, state-of-the-art productieproces van een stalen cryogene tank, vóór het lassen van de einddeksels zodat de MLI isolatiedekens in de vacuümruimte van de dubbelwandige constructie nog zichtbaar zijn. Rechts, wikkelen van de vezelversterking op de vorm van een kunststof tank voor de luchtvaartindustrie. Deze wikkelstap wordt gevolgd door impregnatie met de kunststof. Het proces rechts kan gecombineerd worden met metalen wanden (concept 3 in fig. 2) en/of metaalfolies (concept 4).

Hoewel deze potentiële eigenschappen zeker aantrekkelijk zijn, moeten tanks met FML wanden ook maakbaar zijn. Om na te gaan of fabricatie geen showstopper is werd een aantal tankwand concepten geïdentificeerd (fig. 2) en geëvalueerd in termen van functionaliteit, materiaalkost en maakbaarheid (fig. 3).

Het potentiële voordeel van de FML wordt geïllustreerd in tabel 3, die een ruwe afschatting geeft van de gewichtsbesparing die in principe haalbaar is voor het type tank dat standaard gebruikt wordt in wegtransport per vrachtwagen. Het gewicht van de ca 7 ton zware stalen tank kan worden gereduceerd tot 500 kg – 1 ton, afhankelijk van het gebruikte materiaal.

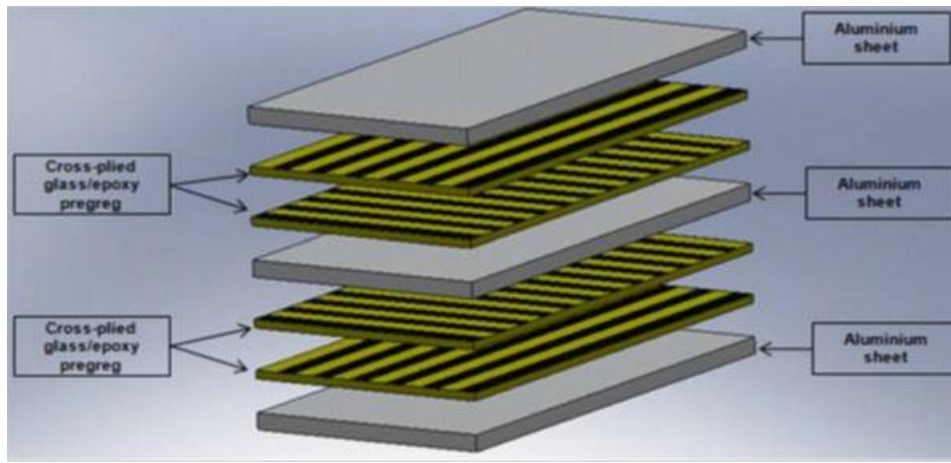
De voornaamste resultaten van de inventarisatiefase kunnen we dus samenvatten als volgt: 1) vooral gelamineerde composiet structuren opgebouwd uit metaallaagjes (die lekdichtheid bieden) en vezel-versterkte kunststof (als lichtgewicht structureel element) zijn interessant als potentieel alternatief voor staal; en 2) deze alternatieve materiaalklasse is voornamelijk aantrekkelijk vanuit het oogpunt van gewichtsbesparing, waardoor het beoogde toepassingsgebied zich toespitst op cryogene tanks voor LNG transport.

	SS 304L	Al 2024	G-10	UD GFRP	UD CFRP
σ_1 [MPa]				1500-2300	1500-3500
σ_y [MPa]	260	400	420	1000-1500	970-2300
density [kg/m ³]	7870	2780	1830	1900	1800
thickness [mm]	7.1	4.7	4.5	1.2-1.8	0.8-1.9
weight [kg]	7200	1700	1100	310-460	200-460

Tabel 3: mogelijke gewichtsbesparing haalbaar met vezel-versterkte kunststofftanks van ca .68 000 liter (standaard in wegtransport) bestand tegen een interne druk van 15 bar. "SS" staat voor – het standaard gebruikte - roestvrij staal, "Al" voor aluminium, "G-10" is een vezel-versterkte kunststof met gewoven vezellagen, "UD GFRP" voor een uni-directionele-glasvezel versterkte kunststofftank en "UD CFRP" voor een uni-directionele-koolstofvezel versterkte tank. De term 'uni-directioneel' duidt erop dat de vezels enkel gewikkeld zijn in de richting van maximale belasting, voor drukvaten $\pm 54,7^\circ$ (zoals in fig. 3, rechts).

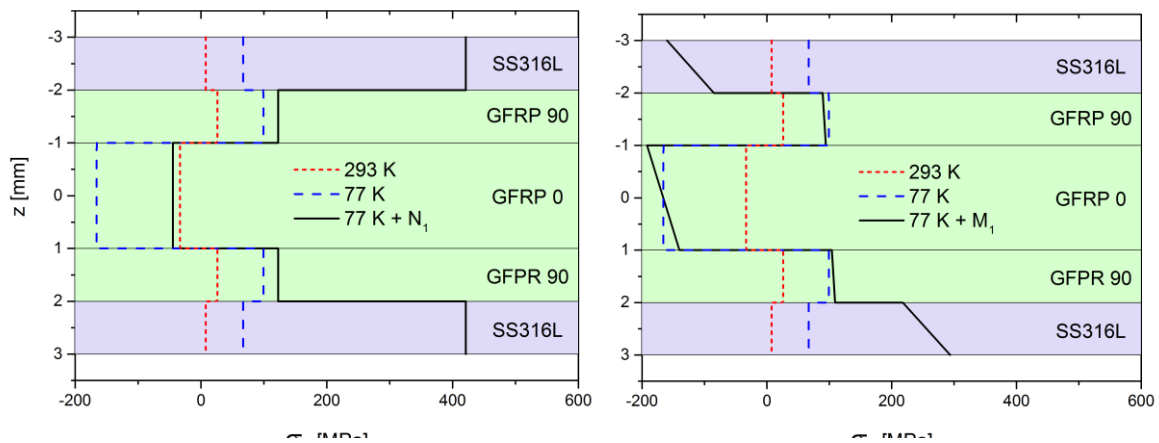
2.5.A.1. Fundamenteel onderzoek (UT)

Vezel-versterkte metaal/polymeer laminaten werden dus geïdentificeerd als meest interessante materiaalklasse voor verder onderzoek. Zulke FML worden al gebruikt in de luchtvaartindustrie, vanwege hun hoge specifieke sterkte en mechanische vermoeiingsbestendigheid (fig. 4). Deze bestaande FML zijn echter ongeschikt voor cryogeen gebruik, omdat ze spontaan delamineren wanneer ze te ver worden afgekoeld. Anderzijds toonde een voorstudie aan de UT (uitgevoerd voor het begin van het project) dat laminaten van Al en epoxyhars versterkt met keramische deeltjes net sterker wordt bij het afkoelen naar lage temperaturen. Om beter inzicht te krijgen welke materiaalcombinaties wél geschikt zijn voor LNG toepassing en welke niet, moest het samenspel van thermisch-geïnduceerde spanningen en externe mechanische belasting beter in kaart worden gebracht.



Figuur 4: Schematische weergave van het FML GLARE, gebruikt in de luchtvaart. De grijze lagen stellen aluminium voor, de geel/zwart gestreepte lagen het uni-directioneel vezelversterkte polymeer.

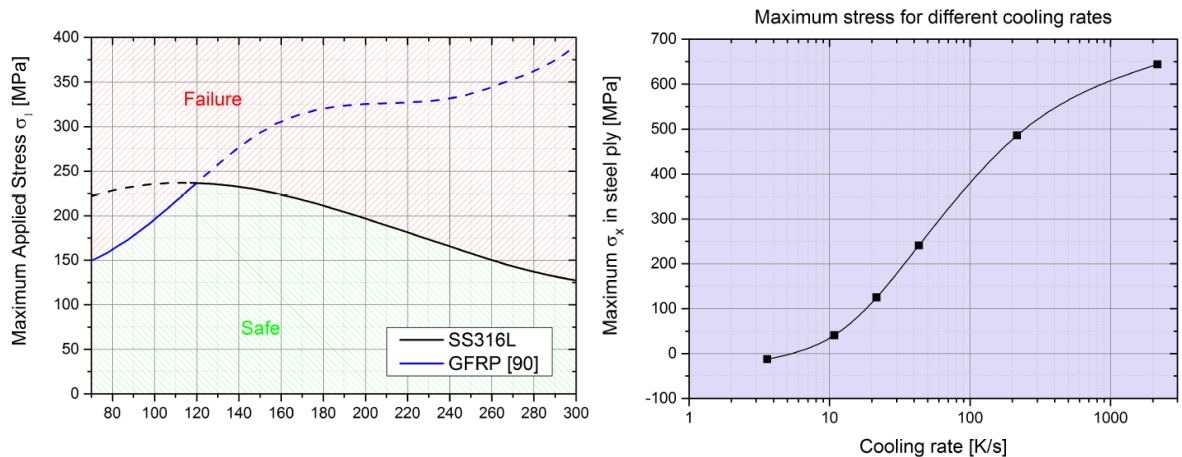
De mechanische sterkte van laminaten kan voorspeld worden met de zgn. Klassieke Laminaat Theorie (CLT). Deze werd ook in het huidige project geadopteerd als voornaamste instrument om materiaalcombinaties te selecteren, maar moest daarvoor eerst wel worden uitgebreid. De (anisotrope) temperatuur-afhankelijkheid van de mechanische eigenschappen van de deelmaterialen moet mee in rekening genomen worden tijdens het afkoeltraject, alsook de



Figuur 5: Mechanische spanning in de verschillende lagen (grijs: roestvrij staal; groen: glasvezel versterkt polymeer (met vezels in 2 loodrechte richtingen)) berekend bij verschillende temperaturen (rode stippellijn: kamertemperatuur; blauwe streepjeslijn: 77 K (-196°C) onbelast; zwarte volle lijn: 77 K, extern belast). De linkse schets veronderstelt een trekbelasting, de rechter een buigbelasting.

verschillen in thermische krimp. Hiertoe werd in de software omgeving MatLab een code ontwikkeld die de thermisch geïnduceerde mechanische spanning berekent tijdens het hele afkoeltraject en, eens de eindtemperatuur bereikt, combineert met een extern aangebrachte mechanische belasting (fig. 5).

Door deze berekende spanning in de afzonderlijke lagen dan te vergelijken met de sterktes van de overeenkomstige deelmaterialen, kan voorspeld worden of een laminaat al dan niet zal beginnen te barsten onder belasting bij lage temperatuur (of zelfs spontaan, wanneer de thermisch geïnduceerde spanning op zich al te hoog wordt, zoals in de hogervermelde FML uit de luchtvaartindustrie). Een voorbeeld van een dergelijke berekening voor de staal/GFRP combinatie van fig. 5 wordt gegeven in fig. 6 (links).



Figuur 6: links, Voorspelde treksterkte van het FML uit fig. 5, berekende met het uitgebreide CLT model. De volle lijnen geven aan wélk deelmateriaal eerst faalt. Rechts, maximaal optredende spanning berekend als functie van de afkoelsnelheid.

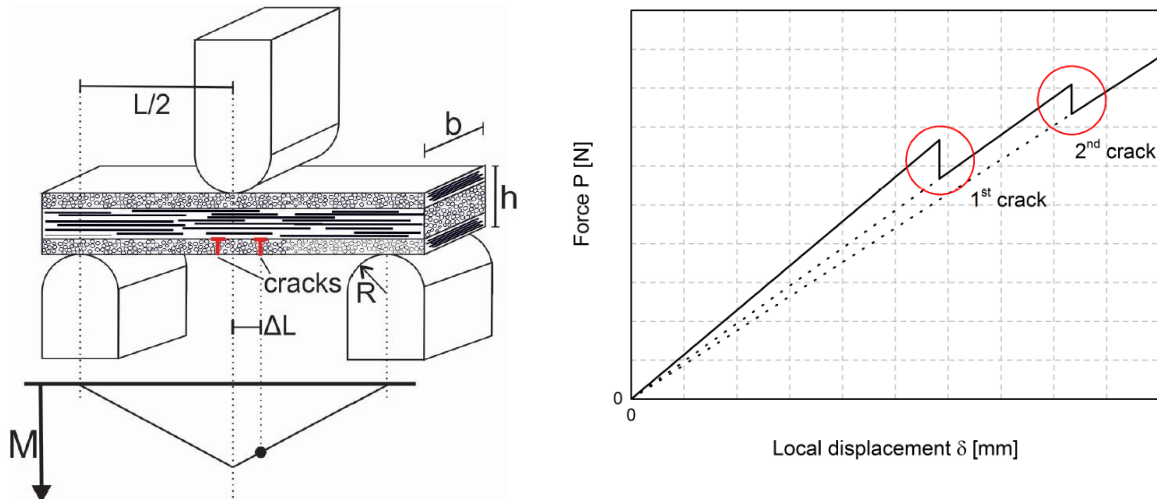
Door deze relatief eenvoudige maar statische berekening te combineren met een 1-dimensionaal eindige-elementen model dat ook de temperatuur profielen doorheen de dikte van het laminaat voorspelt, kan daarnaast ook het dynamisch gedrag tijdens de afkoeling voorspeld worden (fig. 6, rechts). Dit laat toe niet alleen te bepalen welke externe belasting, maar ook welke koelsnelheid acceptabel is voor een gegeven materiaal combinatie.

De uitbreiding van het CLT model met temperatuur-afhankelijke materiaaleigenschappen en met berekende temperatuur profielen laat een efficiënte selectie toe van materiaalcombinaties die geschikt kunnen zijn voor LNG gebruik, maar moest nog wel gevalideerd worden. Bovendien zegt dit model zegt niets over het vermoeiingsgedrag van deze kandidaat FMLs. M.a.w. met dit type model kan voorspeld worden bij welke belastingniveaus er scheurtjes zullen ontstaan, maar niet hoe snel deze scheurtjes zullen groeien en eventueel leiden tot het falen van de hele structuur. Scheurgroei gaat gepaard met delaminatie en hierbij is vooral de breuktaaiheid van het vezelversterkte polymeer belangrijk. Omdat die parameter nauwelijks onderzocht is bij cryogene temperatuur, werd besloten die ook mee te nemen in het experimenteel programma dat hieronder beschreven wordt.

2.5.A.2. Toegepast onderzoek (UT)

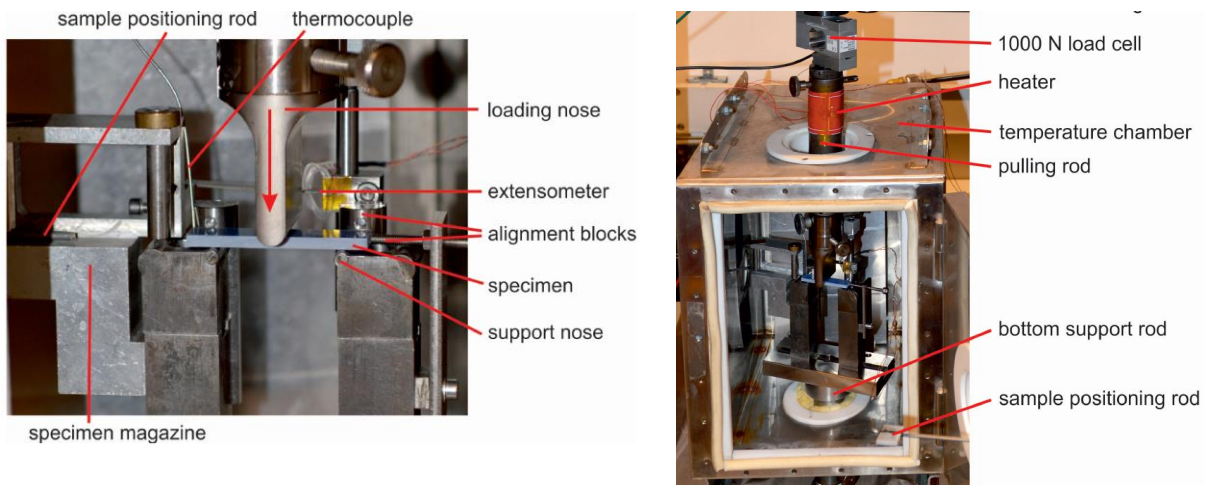
Het experimentele traject dat gevolgd werd had dus 2 hoofddoelen: 1) validatie van het hoger beschreven uitgebreide CLT model; en 2) het verzamelen van schaars-gedocumenteerde parameters nodig voor dieper inzicht in het breukgedrag bij cryogene temperaturen.

Voor het eerste doel (validatie CLT voorspellingen) werd besloten de klassieke 3-punts buigproef (3PB) te gebruiken (fig. 7). De data die met dit type proef gemeten kunnen worden zijn relatief eenvoudig te interpreteren in termen van mechanische spanning - wat vergelijking met de modelvoorspellingen vergemakkelijkt – en bovendien is de 3PB proef bij uitstek compatibel met de laminaatstructuren die in dit onderzoek bestudeerd werden. Een bestaande



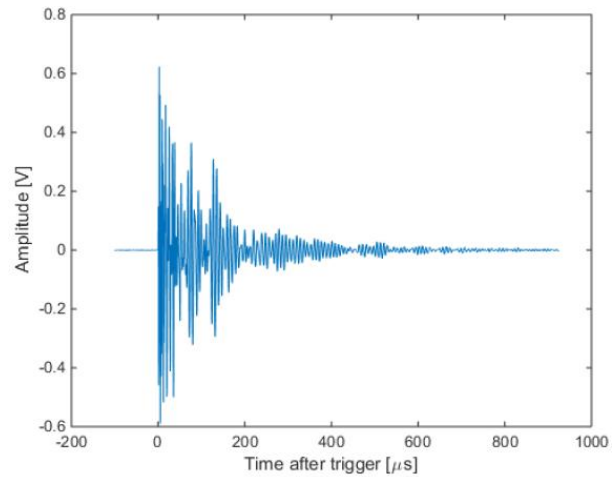
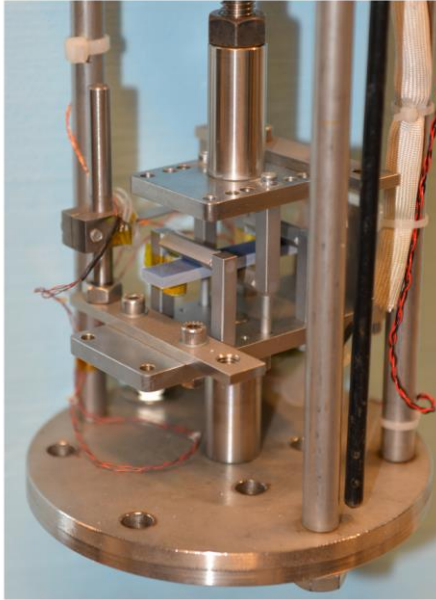
Figuur 7: links, Schematische weergave van de klassieke 3-punts buigproef (3PB), hier uitgevoerd op een 3-laagse testcoupon van vezel-versterkt polymeer. **Rechts**, De kracht waarmee het centrale aambeeld op de testcoupon drukt wordt gemeten, evenals de lokale doorbuiging van de coupon onder het aambeeld. Uit de 3PB data kan eenvoudig de opgebouwde mechanische spanning worden berekend, alsook de belasting waarbij de materiaalcombinatie faalt en een eerste barst vertoont.

commerciële 3PB opstelling in de OPT groep werd uitgebreid met een thermisch geïsoleerde kamer waarin de meetcoupons kunnen worden afgekoeld tot ~ 170 K (-100 °C) (Fig. 8). Door de proef op identieke testcoupons van geselecteerde materiaalcombinaties bij verschillende temperaturen uit te voeren, kunnen modelvoorspelling zoals in fig. 6 geverifieerd worden.



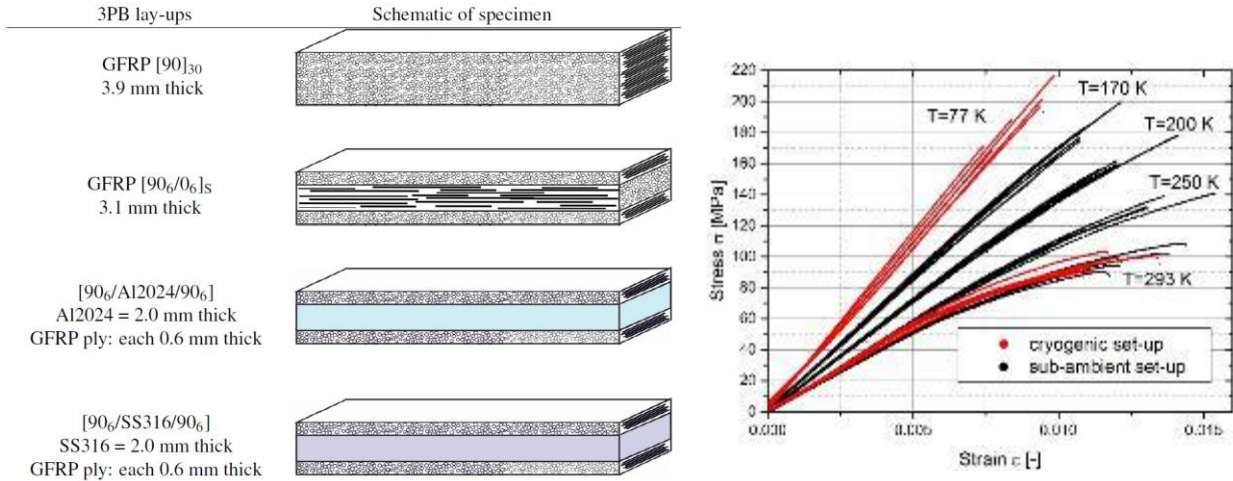
Figuur 8: links, Een bestaande gestandaardiseerde 3PB meetopstelling werd voor het project uitgebreid (**rechts**) met een variabele-temperatuur kamer die toelaat monsters te testen in een temperatuurbereik van -100 °C tot kamer temperatuur.

Omdat de laagste temperatuur haalbaar met de aangepaste gestandaardiseerde opstelling nog steeds boven de normale kookpunt van LNG ligt (111 K), werd er daarnaast een nieuwe 3PB opstelling ontworpen en gebouwd voor gebruik in vloeibare stikstof (77 K) (Fig. 9). Deze proefopstelling werd ook uitgebreid met cryogene microfoons, die toelaten ook het ontstaan van kleine barsten te detecteren en – door het signaal van meerdere microfoons te vergelijken - de precieze positie van de barst te lokaliseren.

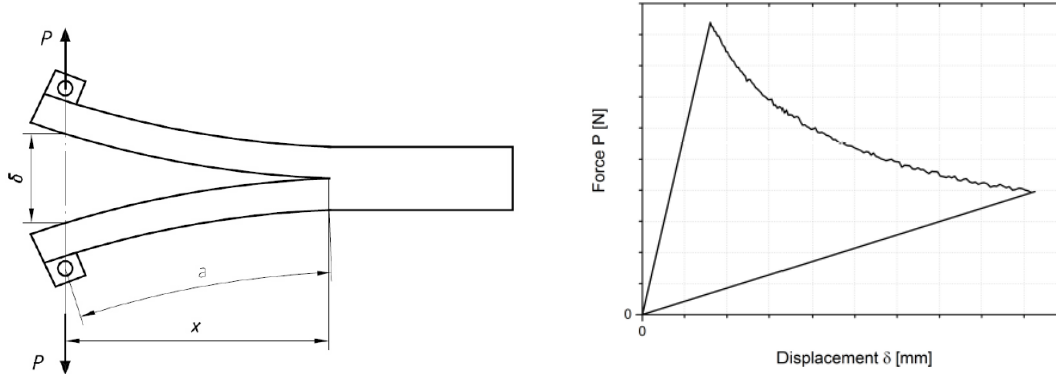


Figuur 9: links, Speciaal gebouwde meetopstelling voor 3PB experimenten bij een temperatuur van 77 K. Rechts, Akoestische signatuur van een barst in-situ gemeten tijdens een 3PB proef bij 77K.

Een aantal FML-relevante materiaalcombinaties werd geselecteerd voor het uitvoeren van de 3PB proef en testcoupons geprepareerd (fig. 10). De geselecteerde combinaties hebben tot doel óf beter inzicht te krijgen in de temperatuur-afhankelijke eigenschappen van de beoogde glasvezel-versterkte polymeren zelf (GFRP [90] en GFRP [90/0]), óf staan model voor de laminaten uit fig. 2 (GFRP/Al en GFRP/SS).



Figuur 10: links, Geselecteerde materiaalcombinaties onderzocht met de 3PB opstellingen. Rechts, kracht-verplaatsingskrommes gemeten aan het eerste type monster (GFRP [90]). De zwarte krommes werden gemeten met de gestandaardiseerde opstelling uit fig. 8, de rode met de speciaal gebouwde cryogene proefopstelling uit fig. 9.



Figuur 11: links, Schematische voorstelling van de klassieke 'Double Cantilever Beam' (DCB) test, waarin een voor-geprepareerde scheur verder wordt opengetrokken. Rechts, Vanuit de opgemeten kracht-verplaatsing kromme kan de breuktaaiheid van het materiaal worden berekend.

Zoals beschreven onder 2.5.A.1, is het niet alleen belangrijk te kunnen voorspellen bij welke mechanische belasting een gegeven materiaalcombinatie zal barsten, maar ook h oe en hoe snel zulk een barst zal groeien. Het 3PB experiment geeft hierover geen uitsluitel. Daarom werd er ook een tweede type experiment aangepast voor cryogeen gebruik, een zgn. 'double cantilever beam' test (DCB). Het testprincipe wordt ge illustreerd in fig. 11. Een testcoupon wordt voorbereid met een gecontroleerd aangebrachte barst, die dan verder wordt opengetrokken. Ook in dit experiment worden de benodigde kracht en de verplaatsing van de aangrijppunten precies gemeten. Uit de kracht-verplaatsing kromme kan dan de breuktaaiheid worden berekend. Deze parameter is centraal voor het delaminatie gedrag van een composiet zoals de FML.

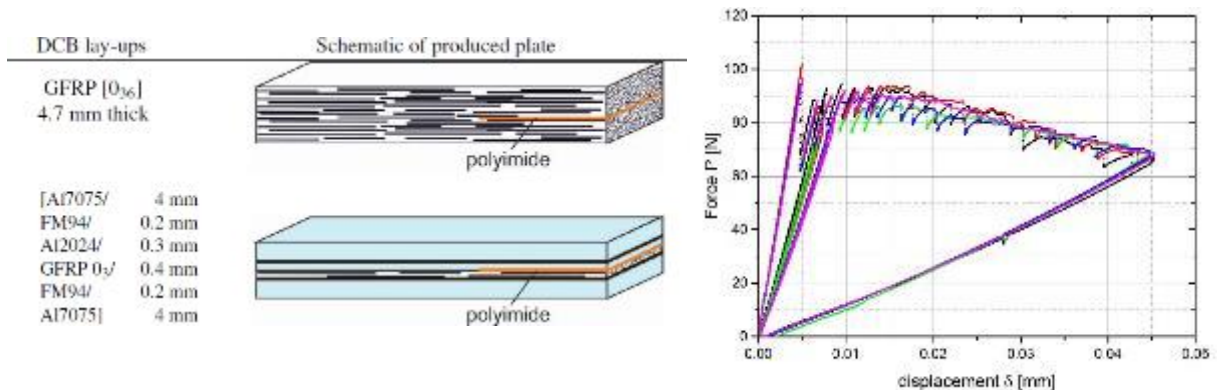
Net zoals in het 3PB experiment werden ook hier de resultaten verkregen met een bestaande gestandaardiseerde meetopstelling in het PT lab vergeleken met data opgemeten met een speciaal ontworpen cryogene opstelling die metingen bij 77 K toelaat (fig. 12).



Figuur 12: links, Gestandaardiseerde DCB test bij kamer temperatuur in the PT lab. Rechts, Speciaal vervaardigde cryogene DCB opstelling, ontworpen voor het uitvoeren van dezelfde test bij 77 K.

Het doel van de DCB experimenten is 2-ledig. Enerzijds is de breuktaaiheid van vezel-versterkte polymeren bij cryogene temperaturen weinig gedocumenteerd in de literatuur, zodat experimentele data onontbeerlijk zijn voor verder onderzoek en materiaalselectie. Anderzijds is het belangrijk een eerste verkenning te maken of het delaminatie-gedrag van FML bij cryogene temperatuur kwalitatief hetzelfde is als op kamer temperatuur (dat laatste is uitvoerig bestudeerd, e.g. in laminaten voor de luchtvaart).

De monsters geselecteerd in dit onderzoek reflecteren dit 2-ledige doel (fig. 13). GFRP testcoupons werden bereid en gemeten om te bepalen hoe de breuktaaiheid van dit materiaal varieert tussen kamer- en cryogene temperatuur. Daarnaast werden aluminium-GFRP sandwiches bereid als model FML materiaal, om na te gaan wáár de breuk zich precies voortplant bij verschillende temperaturen (binnen in de GFRP laag of aan de interface tussen het polymeer en het metaal).



Figuur 13: links, Type testcoupons geprepareerd voor de DCB experimenten. Rechts, kracht-verplaatsingskrommes gemeten aan GFRP monsters bij 77 K. Verschillende kleuren stemmen overeen met verschillende coupons van hetzelfde materiaal en illustreren de reproduceerbaarheid van het experiment.

Naast deze mechanische testen (3PB en DCB) bij cryogene temperatuur werden er ook ondersteunende metingen uitgevoerd. Alle coupons werden na de tests onderworpen aan visuele 'post-mortem' inspectie met de verschillende microscopie technieken (optisch, SEM) beschikbaar binnen het PT lab, om zo het breukgedrag beter te begrijpen op een microscopische schaal. Daarnaast werd de thermische uitzettingscoëfficiënt van alle onderzochte materialen in het EMS lab experimenteel bepaald van 77 K tot kamertemperatuur, als input voor de modelvorming beschreven onder 2.5.1.A. Ten slotte werd ook de warmtecapaciteit van de gebruikte polymeren opgemeten bij lage temperaturen, om temperatuur-gedreven faseovergangen in kaart te brengen.

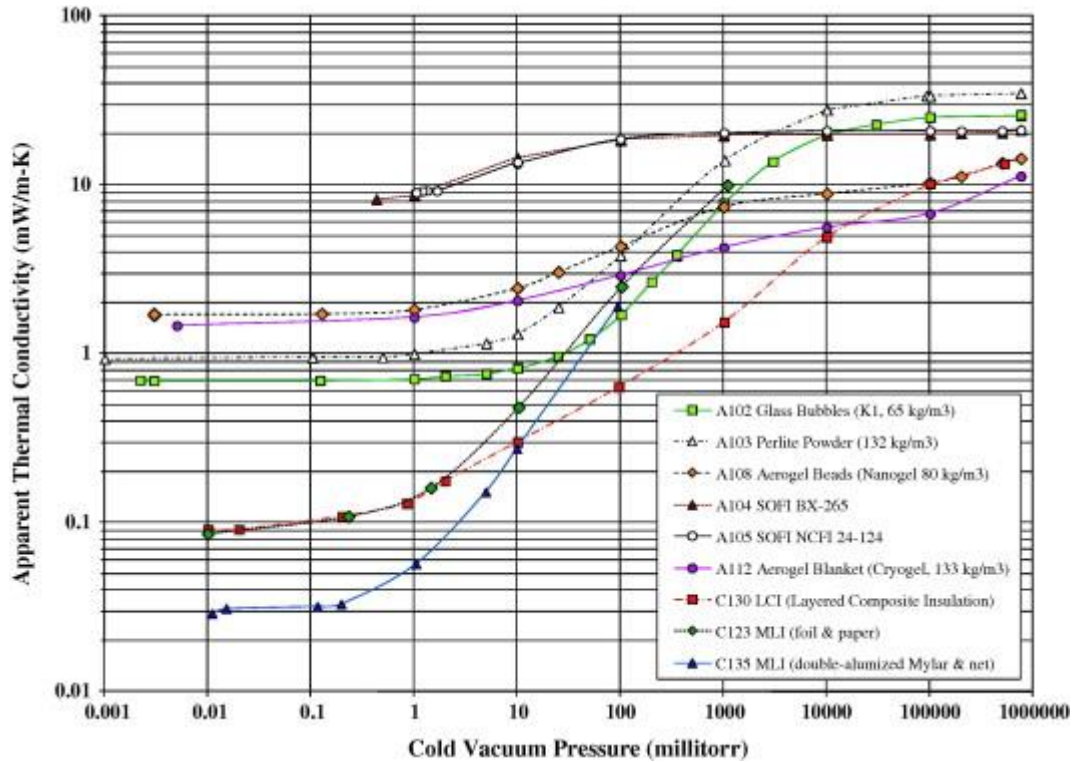
2.5.A.3. Inventory (TNO)

In the inventory phase a material and performance matrix has been created and completed, together with the UT. This effort is covered by paragraph 2.5.A.0.

In addition, information is collected as part of the TNO study on the important material properties and the material behaviors at cryogenic temperatures in a mostly qualitative way, including an indication of the costs of the materials from different perspectives.

The priority of the property in the design depends on the requirements of certain applications. For example, for some applications fatigue might be more important than the weight of the material. The thermal conductivity is one of the most important parameter for cryogenic applications. If the thermal conductivity of the container material is low, the heat transfer between the ambient and the content will occur slowly. Materials with very low thermal conductivity are used as insulation materials (such as wood or polystyrenes). Thermal conductivity decreases with high vacuum (corresponds to low pressures), see Figure 14. In cryogenic applications, such

as storage tanks, vacuum space between the inner and outer tank is filled with an insulating material such as aerogels or perlite. According to Figure 14, best vacuum insulation material is MLI (multi-layer insulation).

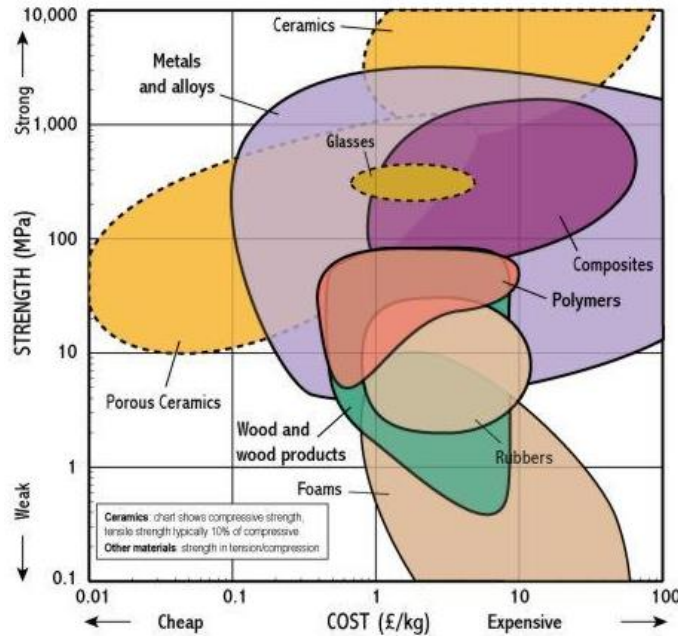


Figuur 14: Variation of thermal conductivity with vacuum pressure (Fesmire, Coffman and Meneghelli)

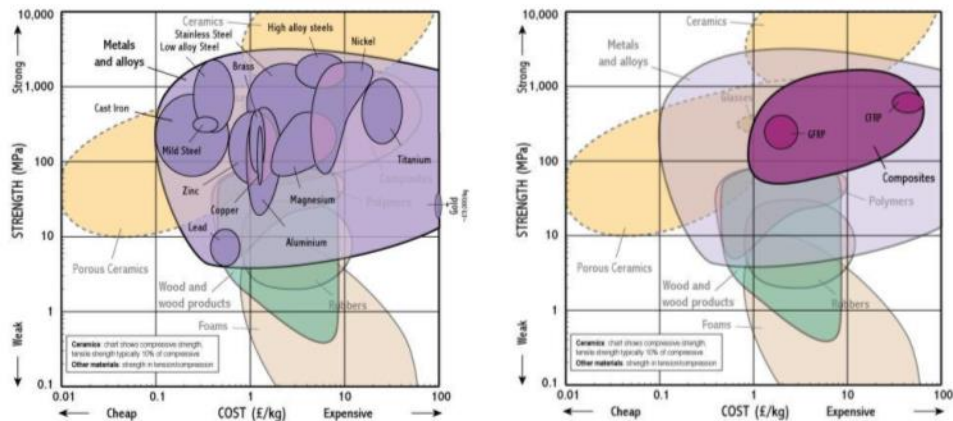
Many LNG applications will be cooled down and warmed up several times during their operation. If the thermal gradient of a structure is too high in such a way that the different parts of it expands or contracts by different amounts, the thermal stresses caused by this gradient may be more than the strength of the structure. In this case material fails due to thermal shock. Thermal shock can be prevented by reducing the thermal gradient, by changing the temperature slowly, reducing the CTE, increasing thermal conductivity, increasing strength, decreasing Young's modulus and increasing toughness.

Temperature cycling causes thermal fatigue on the structure, which then results in crack growth and propagation due to repeated loading. The process of thermal cycling by subjecting the structure through a temperature range is done intentionally for some applications, such as electronic chips, in order to test reliability. Thermal aging is the change in material's properties when subjected to elevated or low temperatures for long amount of time. For example, tensile strength and stiffness of CFRP composites at cryogenic temperatures increase after a certain duration, and compressive strength decrease.

Figure 15 shows the yield strength – resistance of a material to failure (y axis) vs. cost. Figure 16 shows the detailed metal and composite groups. It can be seen that the alloys are much stronger than pure metals. The composites group show that the CFRP are more expensive than the GFRP (Glass fiber reinforced plastics). Comparing stainless steel to the composites it can be seen that the stainless steel is stronger and costs almost same as GFRP.



Figuur 15: The strength vs. the cost of the raw material (Cambridge charts)



Figuur 16: The strength vs. the cost of the raw material – Left) metal detailed, Right) composites detailed (Cambridge charts)

Even though the objective of this LNG material and construction program is to identify the cost saving material and construction options for cryogenic applications, it is undoubtable that the comparison of cost is not only based on the virgin material cost but also on the costs that are introduced by manufacturing, training of the personnel, operation, maintenance, adaptation of existing technology and readiness of the industry, among others. Preliminary evaluations show that high-Mn steel provided by POSCO is claimed to be performing as good as %9 Ni steel in cryogenic conditions. Cost of the material is less compared to the cost of stainless steel.

Higher material costs for glass or carbon fibers might be compensated with the gain in weight reduction of the components. Influence of weight in aerospace applications has given the composite development a significant boost. In oil & gas applications weight is relatively less important, however, in maritime industry weight of applications is gaining importance, since ship owners ask for lighter weight fuel tanks. Industry survey could be prepared to study the interest in the oil & gas and maritime industry for lighter weight tanks and other applications. This helps

determining the correlation between the increase in cost and reduction in weight that would be introduced with composite components.

2.5.A.4. Applied research: materials for manufacturing LNG fuel tanks (TNO)

This study comprised the investigation of the materials that can potentially be used for the manufacturing of the LNG fuel tanks. In the scope of the work, fuel tanks located on the heavy duty trucks and marine vessels with a capacity of 100 liters up-to 86,000 liters are considered. LNG tank manufacturers with large market share are identified. It is found that, there are variations in the volume, used insulation material or position of the tank on the vehicle; however, the main construction materials used for the tanks are not varied. Stainless steel is the most common material used for the parts in contact with the cryogenic LNG.

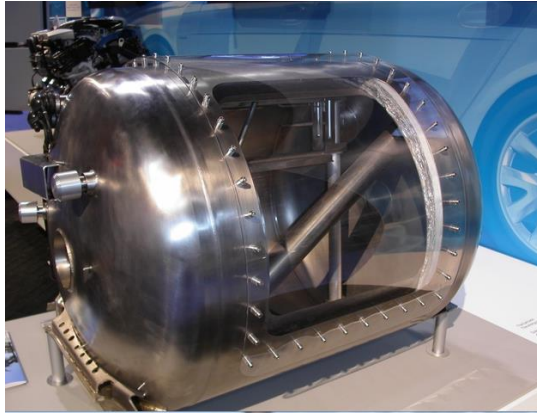
Looking at the space industry and academic research, it can be seen that there are many promising materials showing good cryogenic performance that can be alternative for LNG applications. High performance fibers are for example carbon fibers; AS4, IM7, T1000 and M40, see the table below.

Carbon fibre	Cryogenic studies
AS4 (by Hexcel)	Unidirectional tape AS4 / 3501 6 (resin) by Sanchez-Saez
IM7 (by Hexcel)	Unidirectional and angle-ply laminates of IM7 / PETI-5 (thermoplastic polyimide matrix) by Whitley
T 300 (by Toray)	Unidirectional and angle-ply laminates of T300 / Cy 221-Hy 979 epoxy resin by Hartwig and Knaak
T 1000 (by Toray)	Spherical tank made of T-1000 / 31-43B resin by Rayand and Schaumburg
M 40 (by Toray)	Unidirectional and angle-ply laminates of T300 / Cy 221-Hy 979 epoxy resin by Hartwig and Knaak

Tabel 4: carbon fibers; AS4, IM7, T1000 and M40 study references

Other materials are synthetic fibers; aramids, ultra high molecular weight polyethylene, liquid crystal, and in addition fluoroethylenes and M5 fiber reportedly have good performance at extreme low temperatures.

Next examples of composite material use in cryogenic applications have been studied. An example is a state of the art in liquid hydrogen (LH2) tank used for the automotive industry (Magna Steyr for BMW). The LH2 fuel tank shown in Figuur 17 is mostly stainless steel, but contains a small number of composite parts. The connection pieces between the inner and outer tanks are made of carbon fiber. The tank is used in the BMW Hydrogen 7 dual-fuel sedan car, which was introduced in 2006. The LH2 tank is a double-wall tank with 2 mm thick stainless steel walls and a 20 mm thick multi insulation layer. The tank keeps the LH2 at 3-5 bar pressure and at -250 °C. The liquefaction of hydrogen with current technologies is very costly; typically 30 % of the heating value of hydrogen is required for liquefaction.



Figuur 17: Liquid hydrogen fuel tank used in the BMW Hydrogen 7 sedan ca

Another result of the study is an overview of available codes and standards for LNG fuel tanks, see table 5. It is shown that both BS EN 13530-1:2002, which is the standard used for cryogenic fuel tanks on inland waterway vessels, and NEN-ISO 12991:2012, which is the standard used for on-road vehicle fuel tanks, do not pose an obstacle to alternative materials in the construction. “Regulation 110” by United Nations Economic Commission for Europe can be followed for the certification and qualification of LNG fuelled vehicles. These standards and certification regulation are open to nonmetallic materials, if subjected to experimental validation programs showing feasibility at LNG conditions.

Standard	Used mostly in:	Title
EN 1251 Cryogenic Vessels or ISO 21029	Spain	Transportable vacuum insulated vessels of not more than 1,000 litres volume
EN 1252 Cryogenic Vessels or ISO 21028		Materials
ISO 21014:2006 Cryogenic Vessels		Cryogenic insulation performance
ISO 2010 Cryogenic vessels		Gas / Materials compatibility
ISO 12614-1:2014 ISO 12617		Road vehicles – LNG fuel system components
UN ECE Regulation 110 (since July 2014)	Sweden, UK	Fuel systems of CNG and LNG vehicles
US National Fire Protection Association (NFPA) Code N. 57	Occasionally in Spain	LNG Vehicular Fuel Systems
The Society of Automotive Engineers (SAE) Standard J2343		Recommended Practices for LNG Medium and Heavy Duty Powered Vehicles
NEN-ISO 12991:2012:		LNG – Tanks for on-board storage as a fuel for automotive vehicles
BS EN 13530-1:2002	Netherlands	Cryogenic vessels. Large transportable vacuum insulated vessels. Fundamental requirements

Table 5: overview of available codes and standards for LNG fuel tanks

2.5. B) mogelijkheden voor spin off en vervolgactiviteiten

Samenvattend werden in dit project FML materialen geïdentificeerd als veelbelovend kandidaat materiaal voor kosten-efficiënte LNG transport tanks. Een analytisch model is opgesteld om geschikte materiaalcombinaties snel te kunnen selecteren op basis van hun voorspelde mechanische eigenschappen. Om dit model te valideren en om aanvullende materiaal eigenschappen bij cryogene temperatuur te bepalen is er een experimenteel instrumentarium opgezet. Hiermee is het grondwerk verricht, zowel op vlak van fundamenteel begrip als experimentele infrastructuur en expertise.

Het hoger beschreven onderzoek focuste op eenvoudige modelsystemen van 2 verschillende materialen (fig.6, fig. 10). Een volgende stap is om het ontwikkelde model en instrumentarium te gebruiken om meer toepassingsgerichte materiaalcombinaties door te rekenen en te testen, zoals de ingewikkelder sandwichconstructies van fig. 2. Experimenteel zou daarnaast de maakbaarheid van zulke cryogene FML combinaties in meer detail onderzocht moeten worden. Dit vervolgonderzoek zou kunnen uitmonden in de constructie van een FML demo tank, waarbij ook additionele technologie wordt ontwikkeld (e.g. het maken van lassen en doorvoeren).

Ook het dynamisch gedrag van de voorgestelde materialen tijdens het afkoeltraject kan verder bestudeerd worden. De invloed van de koelsnelheid op de opgebouwde thermische spanningen is meegenomen in de modelvorming (zie §2.5.A.1), maar niet experimenteel gevalideerd.

Een verdere interessante mogelijke spin-off betreft de akoestische detectie van scheurvorming in cryogene materialen. De gebruikte microfoontjes en detectiemethode bleken robuust, accuraat en relatief makkelijk in gebruik en lijken zeker mogelijkheden te bieden bij de monitoring en diagnose van cryogene materialen.

Tenslotte is het aangewezen ook het faal- en vermoeiingsgedrag van de geselecteerde materialen dieper te onderzoeken onder cryogene omstandigheden. Hier is binnen het huidige project een kwalitatieve aanzet toe gegeven met de double cantilever beam experimenten beschreven onder §2.5.A.2, maar verdere studie - zowel op vlak van (numerieke) modelvorming als verdere (duur)testen – is zeker aanbevolen vooraleer FML werkelijk ingezet worden in concrete LNG applicaties.

Verder is er een aantal TNO projecten uitgevoerd vanaf 2015 welke een directe relatie hebben met de resultaten bereikt in dit project. Zo is TNO betrokken bij verschillende onderzoekstrajecten voor LNG slangen en tanks, gemaakt van geavanceerde materialen en gelaagde constructies, onder andere via de TKI instrumenten. Daarnaast is er een aantal advies- en testprojecten geweest met als klant verschillende grote internationale klanten (GTT, Shell, Trelleborg).

Ook voor 2017 en daarna ziet TNO veel mogelijkheden voor het toepassen van de ontwikkelde kennis in het project. In het kader van het dutch offshore technology centre (DOTC) werkt TNO aan een haalbaarheidsstudie van een test-faciliteit voor midden grote constructies met niet alleen LNG maar ook H2 als medium.

3. Uitvoering van het project

3.1. De problemen (technisch en organisatorisch) die zich tijdens het project hebben voorgedaan en de wijze waarop deze problemen zijn opgelost

Het programmadeel uitgevoerd aan de Universiteit van Twente (UT) heeft ca. ½ jaar vertraging opgelopen door ziekte van de doctoraal student. Het contract van de student is daarom door de universiteit vanuit eigen middelen verlengd na de looptijd van het project (i.e. vanaf febr. 2017). Daardoor is de inhoudelijke projectuitvoering gevrijwaard kunnen blijven en zal ook de student zijn promotie kunnen afronden.

Verder heeft de programma deelnemer Shell besloten in 2015 de laatste twee jaar niet aan het programma mee te doen. Shell is in overleg uit het programma gestapt, zie ook de voortgangsrapportage van 31-12-2015. De begroting van UT is volledig gedekt door de subsidie

en eigen inbreng. De begroting van TNO werd gedekt door de inbreng van Shell. Het gevolg op het project is dat deelproject 3 is weggefallen uit de oorspronkelijke scope².

3.2. Toelichting op wijzigingen ten opzichte van het projectplan

Afgezien van de vertraging vermeld onder 3.1. is het inhoudelijk projectplan uitgevoerd zoals voorzien voor de deelprojecten 0, 1 en 2. Deelproject 3 is weggefallen uit de oorspronkelijke scope.

3.3. Toelichting op de verschillen tussen de begroting en de werkelijk gemaakte kosten.

In de aanvraagfase werd het UT aandeel van het onderzoek begroot op 757 k€ (personeel 652 k€; apparatuur 50 k€ en materialen 55 k€) en werd verzocht om een subsidie van 490 k€. De gemaakte UT kosten bedragen 800 k€ (683 k€; 56 k€, 59 k€, met daarbij 2 k€ reiskosten), een budgetoverschrijding van ca. 5 % die uit eigen middelen gefinancierd is. Zie bijlage A voor de accountantscontrole en het overzicht van de door UT gerealiseerde kosten.

Het aandeel van TNO in het project is minder dan begroot gebleken, door het terugtrekken van Shell uit het programma, zie de voortgangsrapportage van 31-12-2015. Het aantal TNO uren is van 1955uur, zoals origineel gepland, naar 1289uur gegaan. Het TNO budget is gedaald van 255 k€ naar 168 k€. Het totale begrootte programma budget is hierdoor veranderd van 1,0113 k€ naar 925 k€.

De TNO gerealiseerde kosten zijn 168 k€, wat overeenkomt met de begrootte bijdrage aan het project. Voor deze inspanning is een gedeelte door Shell (165k€) en een gedeelte door TNO (3 k€) gefinancierd. Er is geen subsidie ontvangen over dit gedeelte van het project. Zie bijlage B voor een overzicht van de door TNO gerealiseerde kosten.

3.4. Toelichting wijze van kennisverspreiding

De kennis gegenereerd door de UT in het project is verspreid via de gebruikelijke wetenschappelijke kanalen: de theoretische modelvorming beschreven in 2.5.A.1 is voorgesteld op een internationaal congres (ICEC26-ICMC2016) en gepubliceerd in de proceedings van deze conferentie. Naast deze modelvorming vormt het experimentele werk besproken onder 2.5.A.2 onderdeel van de scriptie van de PhD student, die in januari 2018 zal verdedigd worden. N.a.v. deze scriptie zullen naar alle waarschijnlijkheid nog een aantal manuscripten worden ingediend ter publicatie in de wetenschappelijke vakliteratuur.

Daarnaast zijn er twee rapporten van TNO geschreven die de activiteiten en resultaten van de TNO bijdrage beschrijven:

TNO 2015 R10427 A014 Research program LNG material and construction, Project 0: Inventory Study Report, 30 March 2015, Bilim Atli-Veltin

TNO 2015 R10173 A014 Research program LNG material and construction, Project 2: Identification of Suitable Materials for LNG Fuel Tanks, 17 March 2015, Bilim Atli-Veltin

Bijlage A – in separaat document

Bijlage B – in separaat document

² A014 Final Full proposal IC LNG 2012_commentsSjoerd11102012_adjusted with new budget.doc