

车用压缩天然气全复合材料气瓶缺陷分析

雷 闽,李文春,梁勇军

(北京市特种设备检测中心,北京 100029)

摘要:在对车用压缩天然气全复合材料气瓶进行定期检验过程中,发现气瓶内胆出现鼓包和裂纹等缺陷。为了确定缺陷产生的原因,对复合气瓶内胆材质进行力学性能、微观分析、缠绕层和内胆材料线膨胀系数测试。在此基础上,采用工业 CT 方法分析了气瓶内压与缺陷产生的关系。分析认为,缠绕层与内胆材料线膨胀系数不同是复合气瓶产生鼓包和裂纹的根本原因,同时,充放气过程中的内压和温度的低周循环也是气瓶产生缺陷的重要因素。

关键词:压缩天然气;全复合材料气瓶;鼓包;裂纹;线膨胀系数;工业 CT

中图分类号:TE834 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-4837(2010)03-0056-06

doi:10.3969/j.issn.1001-4837.2010.03.011

Defect Analysis on Compressed Natural Gas All - Composite Materials Cylinder

LEI Min, LI Wen - chun, LIANG Yong - jun

(Beijing Special Equipment Inspection & Testing Centre, Beijing 100029, China)

Abstract: During regular inspections on compressed natural gas all - composite materials cylinder, prone to defects such cracks and convex were found in cylinder. In order to determine the causes of defects, the mechanical properties of liner layer materials, micro - analysis, linear expansion coefficient of winding layer and liner layer were tested. On this basis, relationship between cylinder pressure and the defects was analyzed using industrial methods of CT. The results show that the different of linear expansion coefficient between winding layer and the liner material of composite cylinders is most fundamental reason. At the same time, at process of filling and deflating gas, low - frequency changes in temperature and pressure is an important factor to have defects.

Key words: compressed natural gas; all - composite materials cylinder; convex; cracks; linear expansion coefficient; industrial methods of CT

1 前言

随着经济建设的快速发展,对特种设备安全性提出了越来越高的要求。目前,北京市内以压缩天然气作为清洁燃料的汽车已达 4100 余部,已安装的

车用压缩天然气复合材料气瓶数量约为 20000 只。由于使用环境特殊,对车用缠绕气瓶的安全性能提出了更高的要求。

在对车用压缩天然气全复合材料气瓶进行的首次定期检验中,总检气瓶数量 12119 只,其中合格的只有 3868 只,检验合格率仅为 32% 左右,出现的主

要问题是外部损伤、过渡件螺纹直径与瓶阀不符、水压试验与气密试验泄漏、法兰切根、内胆鼓包、裂纹等情况。针对以上情况,对在用的同类(同厂家)气瓶进行深入地分析研究,以期得出有效监控气瓶安全可靠使用的方法和途径。

2 复合气瓶检测

发展燃气汽车的重要和关键零部件之一是加气站的高压气瓶和燃气汽车用的压缩天然气(CNG)气瓶。气瓶的性能和质量不仅会影响到燃气汽车的发展,而且直接影响到燃气汽车的使用安全。无缝钢质气瓶的生产始于 1897 年美国的 CPI 公司,作为

气体燃料容器,钢质容器的制造工艺和性能也日渐完善,规格尺寸也较齐备,容积从 10 ~ 400 L 各种规格的气瓶都在生产,以适合于各种用途的需要,但钢质气瓶重量较大,限制了其在汽车上的发展。

为了提高气瓶的容重比,减轻同样容积下气瓶的重量,国内外进行了不同内衬的复合材料气瓶的研究。这类气瓶综合了复合材料的高比强度、可设计性以及内衬的良好气密性、优良的耐蚀性等诸多优点,使其达到高承压能力、高疲劳寿命、质轻、耐腐等优良性能完美结合,这也使得对复合材料车用缠绕气瓶的研制开发成为国内外的一大热点。

几类气瓶的容积系数值 L_g ($L_g = \text{工作压力} \times \text{容器体积} / \text{容器重量}$)。如图 1 所示。

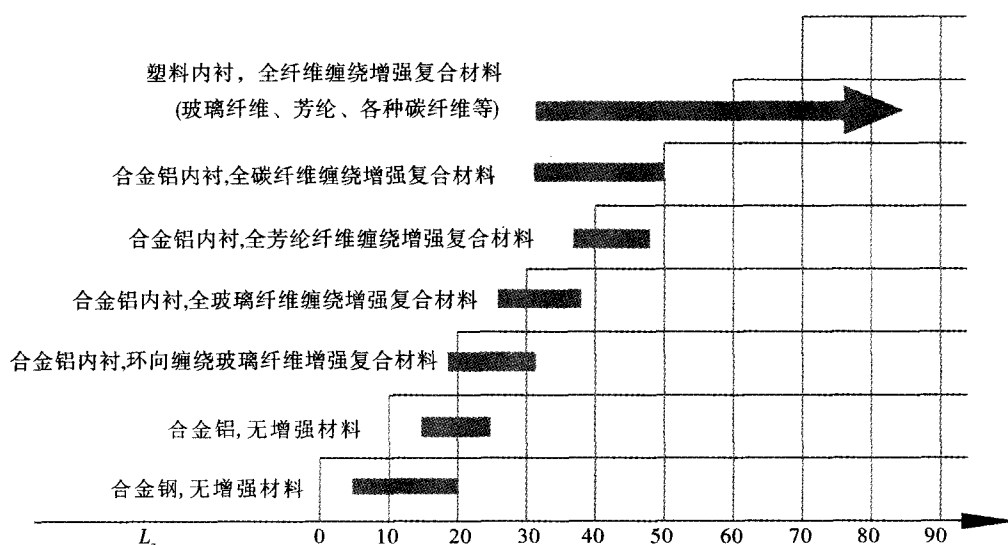


图 1 几种类型结构的气瓶的容积系数

在同样容积和压力下,依其内衬的种类和外层复合材料的选材不同,复合材料车用缠绕气瓶比钢质气瓶的重量可减轻 1/3 ~ 2/3,二者相比较,显然复合材料车用缠绕气瓶在汽车运行节能上更具有优势;同时复合材料在受到撞击或高速冲击发生破坏时,不会产生具有危险性的碎片,从而降低或避免了对人员和车辆的损害。

2.1 复合材料气瓶的结构

该类气瓶包括金属接头、工艺接头、气瓶塑料内胆和缠绕强度层。结构如图 2 所示。

2.2 对气瓶进行内外部检验中发现的问题

(1) 气瓶内胆形状的改变: 瓶内胆鼓包 (如图 3

所示)。

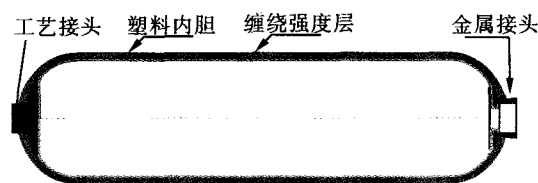


图 2 全塑 CNG 复合材料气瓶结构简图

(2) 气瓶内胆材料出现明显的宏观裂纹,如图 4 所示。

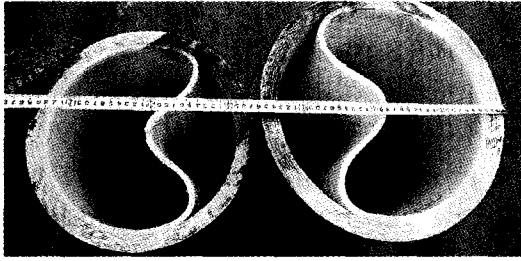


图3 气瓶内鼓横向解剖照片
(瓶号 C90C-1999-001-019 解剖后形状)

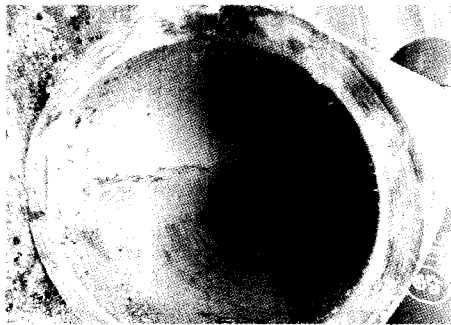


图4 气瓶横向内鼓裂纹

3 缺陷成因分析

3.1 全塑 CNG 复合气瓶内胆材料分析

3.1.1 气瓶塑料内胆的成型质量

全塑 CNG 复合材料气瓶的内胆,由 HDPE 聚乙烯材料,通过滚塑工艺成型。HDPE 材料具有较高密度、较大的刚度、良好的防渗透性和较高的熔点,但一般具有较差抗环境应力开裂性(ESCR)。ESCR 是抵抗由机械或化学应力所引起的开裂性的能力。气瓶内胆的质量有很多影响因素环节,在用气瓶的解剖情况非常直观地印证了塑料内胆存在的质量问题,其主要有以下几类:

(1) 内胆层内有孔洞,如图 5 所示。

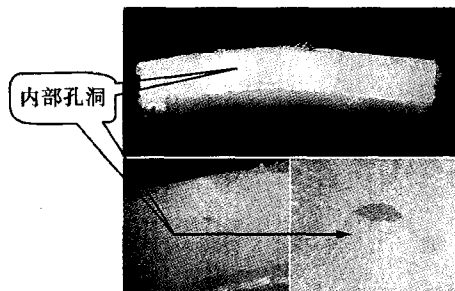


图5 HDPE 内胆层内的孔洞

HDPE 聚乙烯的滚塑工艺过程有一个特殊的现象:在粉末熔融过程中,粉末颗粒之间滞留的空气形成了气泡,随着加热过程的持续,这些气泡又消失了。进一步研究表明,这些气泡的消失并非由于它们在浮力的作用下移向熔体的自由面,而是因为气泡中的空气逐渐融合在熔融的塑料熔体中。试验表明,当温度升至 150 ℃ 时,聚乙烯熔体中形成了不同尺寸的气泡。由于聚乙烯熔体粘度很大,气泡的浮力不足以把气泡推向自由面。当温度升至 200 ℃ 时,所有的气泡都消失了。因此,对于聚乙烯的滚塑成型的内胆来说,科学地控制加热过程对消除聚乙烯制品中的气泡,提高产品质量有十分重要的意义。反过来,不合适的温度控制,自然会造成内部气泡的形成。

(2) 层内的银纹,见图 6。

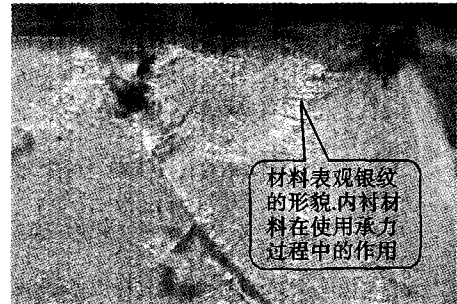


图6 内胆层内的银纹裂纹

这种银纹的存在是固有的,在内胆的制造中就已存在,只是在后续的气瓶疲劳载荷过程中,会逐步扩大加深。同时瓶内气体的杂质以及固体的油性物质,会加速裂纹的不可逆性扩展。

(3) 结晶过程的粗晶粒,如图 7 所示。

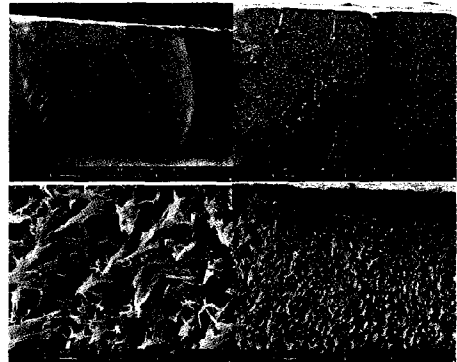


图7 内胆 HDPE 材料结晶过程形成的粗晶粒(微观形貌)

3.1.2 塑料内胆在气瓶整体中的状态

由解剖件可以看出,全塑气瓶的内胆与外缠绕复合材料壳体层,是处于紧贴型的脱粘状态,只是一个内壳体依附于缠绕复合材料壳体层的内壁,如图 8,9 所示。内胆的外表面没有外层的复合材料层表面光滑,也没有形成“岛貌”连接的痕迹。二者之间的结合力很小或几乎没有。

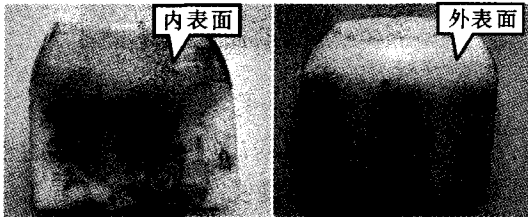


图 8 内胆的外表面状况

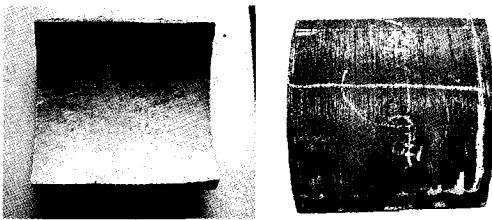


图 9 气瓶外复合材料层的内表面状况
(光滑、无连接痕迹)

3.1.3 内胆材料力学性能测试

根据 GB/T 1040—1992,对 15 件取自同批次内胆的哑铃型试样进行拉伸力学性能测试,试验温度分别为 -20 ℃、常温、70 ℃,每种温度 5 个试样,测试结果见表 1。测试结果表明,70 ℃时的拉伸强度约为常温时的 50%,70 ℃时的模量约为常温时的 34%;-20 ℃时的拉伸强度约为常温时的 160%,-20 ℃时的模量约为常温时的 200%。可见温度变化对内胆的强度及模量影响较大。

3.1.4 平均线膨胀系数测试

对 6 件内胆试样和 6 件外胆试样分别进行 2 个温度下的平均线膨胀系数测试,测试结果见表 2。测试结果表明:室温 ~ -20 ℃ 区间内,内胆平均线膨胀系数约为外胆的 13.5 倍,室温 ~ 70 ℃ 区间内,内胆平均线膨胀系数约为外胆的 18.7 倍。

表 1 力学性能测试结果

试样编号	24 ℃		70 ℃		-20 ℃	
	E_t (MPa)	σ_t (MPa)	E_t (MPa)	σ_t (MPa)	E_t (GPa)	σ_t (MPa)
1#	615	17.1	213	7.84	1.45	27.8
2#	744	16.9	—	8.18	1.44	28.0
3#	702	17.6	234	8.60	1.25	26.1
4#	682	17.0	235	8.34	1.39	27.0
5#	664	16.7	238	9.40	1.42	26.6
X	681	17.1	230	8.47	1.39	27.1
S	48	0.34	11	0.59	0.082	0.80
CV (%)	7.0	2.0	4.8	6.9	5.9	3.0

注: X 为 E_t 的平均值; S 为均方差; CV 为离散系数; 变形量超过 4 mm 时延伸率无法测量。

表 2 平均线膨胀系数测试结果 (10⁻⁶/℃)

试样编号	室温 ~ 70 ℃				室温 ~ -20 ℃			
	1#	2#	3#	平均	4#	5#	6#	平均
外胆	7.46	12.3	13.8	11.2	9.89	13.0	12.6	11.8
内胆	218	200	211	210	157	161	161	160

气瓶内胆的这种状况致使其在使用过程中因其材料与外缠绕层复合材料模量的较大差异、二者线胀系数的巨大差异,以及缺少必要的约束变形的外力作用,会形成内胆的“内鼓”。这种现象,不一定会造成气瓶的泄漏失效,但该效应,会随着气瓶的反复冲放气的循环疲劳作用,促使有内在裂纹、较薄的结构处或者本身就存在缺陷的薄弱环节部位,发生裂纹扩展、贯通,直至泄漏失效。

3.2 复合材料气瓶工业 CT 检测试验

选取 1 只全塑 CNG 复合材料气瓶,应用工业 CT 的检测手段,通过对气瓶在充气过程中内衬的形态变化进行工业 CT 检测试验,从而分析气瓶内衬结构在压力变化下的形态情况,为气瓶的泄漏失效分析提供依据。

采用工业 CT 设备 URT - CT450 - 2520 - SYS 快速工业 CT 系统,分别在内压为 4.8, 2.3, 1 MPa 情况下,对气瓶的上、中、下部位内衬形貌情况进行了检测分析。工业 CT 层析位置如图 10 所示。

3.2.1 CT 检测结果

(1) 图 11, 12 为气瓶在 4.8 MPa 下的检测剖面。从图 11 中可看出,气瓶内衬层于外表面且贴合良好,内衬层结构完整;内衬层的厚度不均匀,且差别较为明显,外复合材料缠绕层厚度及结构均匀,无异常。从图 12 中可看出,气瓶内衬层于外表面且贴合良好,内衬层结构完整;内衬层的厚度稍显不均匀,外复合材料缠绕层厚度及结构均匀,无异常。

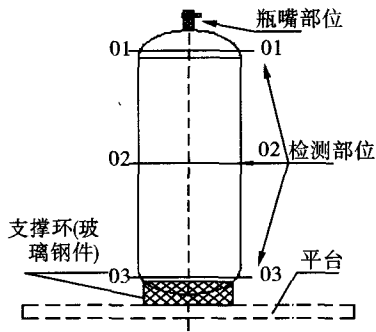


图 10 气瓶 CT 检测部位示意

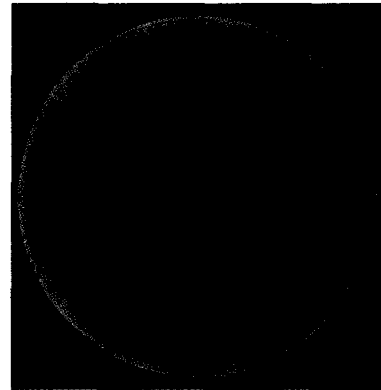


图 13 2.3 MPa 下的 02-02 切层的结果

均匀,内鼓变形的位 置大约出现在内衬壁厚 的较薄处;外复合材 料缠绕层厚度及结构 均匀,无异常。从图 15 中可看出,气瓶内 衬内鼓明显,内鼓的 幅度达到了气瓶内径 的 3/5 以上;内衬层 的厚度稍显不均 匀,内鼓变形的位 置大约出现在内衬 壁厚的较薄处; 外复合材料缠绕层 厚度及结构均匀, 无异常。从图 16 中可看出,气瓶内 衬结构形状完整, 可见内层与外缠绕 强度层有局部分层 影像;内衬层的厚 度稍显不均匀, 内鼓变形的位 置大约出现在内衬 壁厚的较薄处; 外复合材料缠绕层 厚度及结构均匀, 无异常。

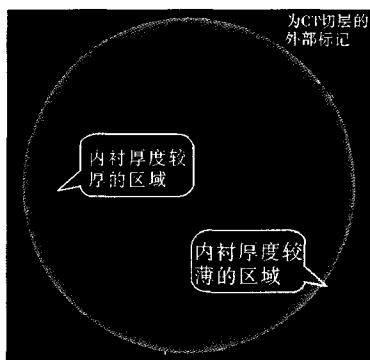


图 11 4.8 MPa 下的 01-01 切层的结果

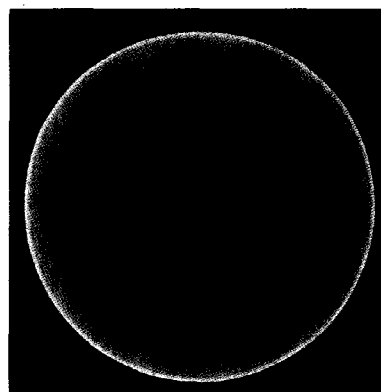


图 14 1 MPa 下的 01-01 切层的结果

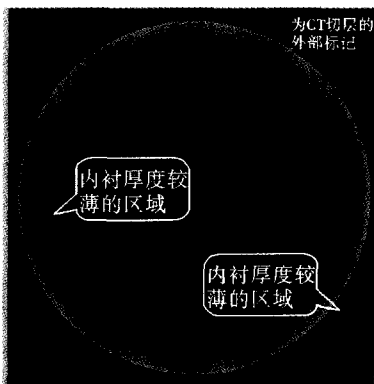


图 12 4.8 MPa 下的 02-02 切层的结果

(2)图 13 为气瓶在 2.3 MPa 下的检测剖面。从图 13 中可看出,气瓶内衬层与外表面贴合良好,内衬层结构完整;内衬层的厚度稍显不均匀,外复合材料缠绕层厚度及结构均匀,无异常。

(3)图 14~16 为气瓶在 1 MPa 下的检测剖面。从图 14 中可看出,气瓶内衬内鼓明显,内鼓的幅度达到了气瓶内径的 1/5 以上;内衬层的厚度稍显不

3.2.2 结果分析

通过几种内压状态下 CT 检测结果的对比分析可知,气瓶内衬的结构状况随着压力的变化发生了明显的变化。气瓶内压在 2.3 MPa 以上时,气瓶内衬的形状,保持原来的结构状况,且与外缠绕强度层贴合紧密。随着瓶内气压的再降低,有可能逐步出现内衬的“内鼓”现象,这种内鼓的程度在瓶体的前、中、后部位不一样。当内压降低到约为 1 MPa 时,出现内衬层明显的“内鼓”变形。

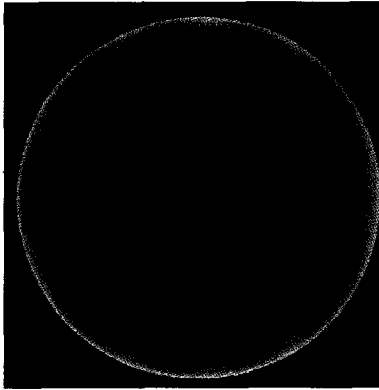
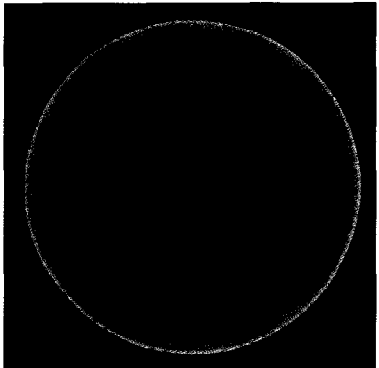


图15 1 MPa下的02-02切层的结果



内衬层与外缠绕层的分层脱粘影像

图16 1 MPa下的03-03切层的结果

4 结论

(1) 缠绕层和内胆材料的线膨胀系数不同是导致复合气瓶产生鼓包和裂纹的最根本原因,在 $-20 \sim 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内内胆材料的平均线膨胀系数均为外胆材料的10倍以上。

(2) 充放气过程中,内压和温度的低周循环也是气瓶产生缺陷的直接因素。在气瓶充放气的低周循环过程中,气瓶内胆和外缠绕层的线膨胀系数存在很大差异,导致其出现分层,同时气瓶在使用过程中会经历温度和压力变化。由于膨胀系数相差较大,内胆的膨胀量较外胆大,同时受到外胆的约束作用,内胆的内应力会随膨胀量的增加而逐渐增大,当内应力增大到某一临界值时,内胆局部区域会产生

失稳导致向内翻转变形,翻转区域内表面及折皱区域存在较大的应力作用,当再次充气时随着气瓶内部压力的增加,内胆局部的翻转变形可能会回复,当气体再次排出,内部压力降低后,整个过程为原变形区域重复温升—膨胀—失稳—翻转变形的过程,多次循环后当变形量超过材料的变形极限时翻转区域内表面或折皱区域即会产生损伤开裂,导致气瓶发生漏气。

5 建议和展望

对于全塑CNG复合材料气瓶,防止内胆的变形疲劳损伤,保持其形状的完整性,是使用过程中应重视的环节。在使用过程中,建议设置低限压力控制设备,以确保气瓶高于 2.0 MPa 。

燃气汽车发展的重要部件是储存燃料的气瓶。这类气瓶属高压容器,制造用材、工艺与技术均要求十分严格。通过使用环节的检验和分析研究,将发生的问题和暴露出的缺陷的情况反馈给复合材料高压气瓶的设计和制造部门,这对行业的发展将会起到推进作用。

参考文献:

- [1] 陈浩然,任明法,赵伟. 复合材料缠绕壳体结构成型和使用过程多场分析的研究进展[J]. 力学进展,2007,37(2):233-245.
- [2] 张晓兵,魏喜龙,宋凌云,等. 复合材料压力容器基体开裂损伤的研究[J]. 纤维复合材料,2008,25(1):7-10.
- [3] 刘永纯,董雨达,王秉权. 复合材料压缩天然气(CNG)气瓶应用研究(下)[J]. 纤维复合材料,2000,17(4):49-50.
- [4] 天然气汽车关键设备——压缩天然气复合材料气瓶[J]. 化工新型材料,1998,26(2):17-18.
- [5] 吕琴. 压缩天然气用复合材料气瓶材料性能的实验研究[A]. 玻璃钢学会第十四届全国玻璃钢/复合材料学术年会论文集[C]. 大连:玻璃钢/复合材料协会,2001,106-108.

收稿日期:2009-09-04 修稿日期:2009-11-16

作者简介:雷闽(1964-),女,高级工程师,锅炉、压力容器检验师,主要从事特种设备安全检测工作,通讯地址:100029北京市朝阳区惠新东街3号北京市特种设备检测中心,E-mail:leimin@bseic.com.cn.