

复合式天然气瓶缠绕工艺研究

任鹏刚 梁国正 官兆合

(西北工业大学化学工程系)

任鹏刚等. 复合式天然气瓶缠绕工艺研究. 天然气工业, 2004; 24(3): 129~131

摘要 压缩天然气(CNG)储气瓶, 是天然气汽车十分重要的部件。压缩天然气气瓶一般为钢制圆筒压力容器, 但由于气瓶质量大, 且易发生爆炸性事故而造成严重的后果。因此, 复合式气瓶成为汽车用天然气瓶的一个重要发展方向。金属内胆外加复合材料缠绕的复合式压缩天然气气瓶具有刚度大、气密性好、重量轻、成型工艺简单及生产成本低廉等优点。在力学分析的基础上, 得出了复合式压缩天然气瓶的玻璃钢/环氧复合材料缠绕层数, 并结合浇注体力学性能、弹性粘贴层厚度及缠绕工艺的对比, 最终研制出能满足使用要求的复合式天然气瓶。

关键词 压缩天然气 储气装置 弹性 胶结 包缠 复合材料

复合式气瓶成为汽车用天然气瓶的一个重要发展方向。金属内胆外加复合材料缠绕的复合式压缩天然气瓶具有刚度大、气密性好、重量轻、成型工艺简单及生产成本低廉等优点^[1~5]。在此, 对复合式压缩天然气瓶的制作进行了探讨。

实 验

1. 原材料

9121 橡胶片, 航天四院四十三所生产; JX-9 胶粘剂, 上海橡胶制品厂生产; 无碱玻璃纤维 240TEX, 兴平玻璃纤维厂生产; 环氧 E-51、TDE-85、6360, 无锡树脂厂生产; 甲基四氢苯酐, 岳阳树脂化工厂生产。

2. 试样制备

(1) 固化树脂的制备: 将配好的胶液充分搅拌后, 倒入调平且预热(60℃)的模具中, 按 100℃/2 h + 130℃/2 h + 150℃/3 h - RT 的条件固化。

(2) 橡胶弹性层粘贴性能试样制备: 将 2 块标准 45# 钢片用 100 目布打磨干净, 并于稀 H₂SO₄ (浓度为 20% 左右) 中浸泡 30 min 取出, 用丙酮液擦洗干净后, 在其表面均匀涂一层 JX-9 胶粘剂, 然后将 9121 橡胶片贴于 2 块 45# 钢片间, 在 100℃/2 h + 130℃/2 h + 150℃/3 h (同产品的固化制度) 下加压固化。

3. 实验方法

(1) 浇注体力学性能测试: 根据 GB/T 2568—1995《树脂浇注体拉伸性能试验方法》; GB/T 2570—1995《树脂浇注体弯曲性能试验方法》进行。

(2) 橡胶弹性体剪切性能测试: 根据 GB 532—1997《硫化橡胶或热塑性橡胶与织物粘合强度的测定》进行。

(3) 气瓶疲劳试验: 根据 GB 9252—1988《气瓶疲劳实验方法》进行。

结果与讨论

1. 缠绕方案设计

(1) 性能要求

该复合式压缩天然气瓶采用 45# 钢为内胆, 外加玻璃纤维缠绕成型, 要求满足以下性能: ①采用环向缠绕后的整体爆破压力不小于 57.3 MPa (其中内胆可承受 31 MPa 的爆破压力)。②在常温下对缠绕固化后的气瓶按 GB 9252—1988 进行疲劳试验, 循环压力上限为 30 MPa, 下限为 2 MPa, 循环次数不小于 8000 次。

(2) 缠绕工艺参数设计

复合式气瓶的结构尺寸示意图如 1 所示。

由壳体受力分析可知:

$$\begin{aligned} p &= \sigma/R \\ t &= pR/\sigma \end{aligned} \quad (1)$$

作者简介: 任鹏刚, 1972 年生, 在读博士研究生; 研究方向为高性能树脂基复合材料的工程应用。地址: (710072) 西安市友谊西路 127 号。电话: 13991363946。E-mail: renpenggang_ll@sina.com

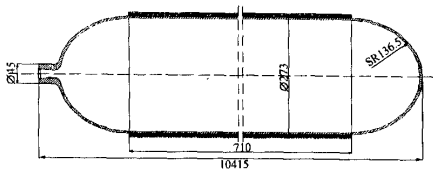


图1 复合式气瓶尺寸示意图

式中： p 表示壳体所受内压； σ 表示壳体材料许用应力； t 表示壳体厚度。

对该复合式气瓶有： $t_f = (p_{爆} - p_{钢})R/\sigma_f = 2.244$ mm。式中： t_f 表示缠绕层纤维厚度； $p_{爆}$ 表示复合式气瓶设计爆破压力(57.3 MPa)； $p_{钢}$ 表示钢内胆的爆破压力(31 MPa)； σ_f 表示增强纤维许用应力(无碱玻璃纤维许用应力取1600 MPa)； R 表示复合式气瓶内半径(取273/2 mm)。

需缠绕的复合材料厚度 t_c 为： $t_c = t_f/V_f = 4.233$ mm。其中： V_f 表示纤维体积含量(取0.53)。

环向缠绕循环数 n 按以下方式计算：
取纱团数 n_t 为20；带宽 b_0 为5 mm，则：
 $A_0 = \rho_t/\rho_f = 9.45 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$
 $\gamma_0 = n_t/b_0 = 4$ 股/mm

每循环厚度：

$$t = t_0/V_f = A_0 \gamma_0 n \theta / V_f = 1.4264 \text{ mm} \quad (2)$$

式中： A_0 表示纤维截面积； ρ_t 表示玻纤线密度(0.24 g/m)； ρ_f 表示玻纤密度(2.54 g/cm³)； t_0 表示环向层纤维厚度； γ_0 表示环向排纱密度； n_0 表示环向每循环的层数(取2)。

环向循环数 $n = t_c/t = 4.233/1.4264 = 2.968$ (层)

环向缠绕循环数取3。

2. 树脂配方选择

由复合式气瓶性能设计要求可知，缠绕所用的树脂必须具有一定的韧性，否则在气瓶受到内压作用时，会因金属内胆和复合材料延伸率差别过大而在界面上产生轴向及环向应力，使复合材料层与金属内胆脱粘，影响材料性能的发挥。因此，树脂体系的选择十分重要。另外，复合式气瓶属于民用性产品，在保证产品性能的同时，应尽可能降低生产成本，基于以上原因，经过性能对比，最终选用了混合环氧树脂(75%环氧E-51+15%环氧TDE-85+10%环氧6360，单位为重量分数)及甲基四氢苯酐配方体系，其浇注体的物理性能值见表1。

表1 混合式环氧树脂体系浇注体性能值表

序号	拉伸强度(MPa)	拉伸模量(GPa)	弯曲强度(MPa)	弯曲模量(GPa)	延伸率	马丁耐热(°C)
1	94.7	3.56	151.1	3.36	3.9%	137
2	98.6	3.82	167.3	3.54	4.6%	138
3	95.3	3.67	158.9	3.57	5.0%	---
4	99.1	3.63	171.0	3.45	4.7%	---
5	103.0	3.74	165.3	3.48	4.3%	---
平均值	98.1	3.68	162.7	3.48	4.5%	137.5

由表1可看出，该树脂固化体系的拉伸强度及拉伸模量分别为98.1 MPa及3.68 GPa，弯曲强度和弯曲模量高达162.7 MPa和3.48 GPa，表现出良好的强度及刚度，而4.5%的断裂延伸率则表明该配方体系又具有一定的韧性，适合作为复合式气瓶的树脂基体，加之该树脂配方体系良好的耐热性和低廉的价格，故能够满足复合式气瓶的设计要求。

3. 弹性层粘贴技术研究

直接将玻璃/环氧复合材料缠绕到金属内胆的复合式天然气瓶均没有达到设计要求(其爆破压力只有为46.9 MPa)，失效发生于金属内胆及界面层，玻璃/环氧复合材料依然完好无损。其原主要是内胆(45#钢)和加增强层(玻璃/环氧复合材料)的热

膨胀系数(CTE)、弹性模量及延伸率不同，复合材料/金属内胆的界面层常会因为温度变化(主要为固化过程及使用环境的温度变化)及载荷的变化而产生过大的应力，致使外增强的复合材料层与金属内胆分层，在气瓶承载过程中，内胆与外增强层不能作为一个整体同时受力，常常会发生复合材料层与钢内胆的分层。因此必须加入中间缓冲层。为此，在复合材料与金属胆之间增加了9121橡胶弹性层。为保证橡胶弹性层与钢内胆间的良好粘合，选用了性能优异的JX-9胶粘剂。JX-9型胶粘剂同45#钢-45#钢片、45#钢-生9121橡胶片及45#钢-熟9121橡胶片之间的拉剪性能测试结果见表2。

由表2可知，JX-9胶粘剂同45#钢间的粘接

表2 JX-9型胶粘剂与不同材料的拉剪性能对比

性能	钢—钢	钢—9121 橡胶片	钢—含5%JX-9的 9121橡胶片
拉剪 (MPa)	11.35	2.28	5.25
	11.79	2.30	5.13
	12.08	2.54	5.08
	12.83	2.48	5.18
	13.07	2.29	5.04
平均值(MPa)	12.24	2.38	5.13

良好(拉剪强度为12.24 MPa),而钢同生9121橡胶片间的拉剪强度只有2.38 MPa,通过断面分析发现,钢—钢间的粘接面积较大,且胶粘剂分布均匀,而钢片与9121橡胶片的粘接面极为光滑,且几乎观察不到JX-9胶粘剂,因此,造成了钢片与9121橡胶片间的粘接性较差。

由于钢—生9121橡胶片的界面层上几乎不存在JX-9胶粘剂,由此可知,JX-9胶粘剂在固化过程中可能会向生的9121橡胶片中渗透。将部分(重量分数为5%,下同)JX-9胶粘剂提前加入9121橡胶片之中,混炼均匀,使橡胶片中的JX-9胶粘剂达到一定浓度,然后将该胶片与钢片用JX-9胶粘剂粘接后进行固化,其剪切强度可达5.13MPa,这表明,在生9121橡胶片中预加JX-9胶粘剂后能明显提高钢片与橡胶片间的粘接强度,且在钢片及橡胶片的断面处可观察到少量的JX-9胶粘剂。故采用含5%JX-9胶粘剂的生9121橡胶片做弹性缓冲层。

弹性层粘贴前,先用丙酮清洗金属内胆表面,然后均匀地涂一层JX-9胶粘剂,用压辊将弹性层由一端沿径向贴于内胆表面,如有气泡包裹于弹性层内,可用刀片将其切开一小口放气,然后用压辊加一定的压力使其紧密的粘贴于内胆上。

4. 弹性层厚度及缠绕工艺对复合式气瓶性能的影响

首先选用厚度为0.6 mm的9121生橡胶片作为弹性层缠绕的复合式气瓶,固化后在存放中复合材料表面产生3道环向裂纹。经3000次左右的循环疲劳试验后,复合式气瓶的内胆开裂,裂纹自封头处一直贯穿筒身,外层复合材料却完好无损,造成环向开裂的原因为钢胆与复合材料收缩不一致,而纯环向缠绕的玻璃纤维复合材料不足以抵抗因收缩不同而产生的纵向应力,弹性层厚度又太薄,调节能力不够,因此必须加入复合材料纵向层,且对弹性层的厚度进行调整。图1所示的复合式气瓶金属内胆一端无法挂纱,给纵向缠绕增加了难度,虽然也可通过辅助模具的方法实现纵向缠绕,但这无形中增加了

生产成本及生产工序,难以实现批量生产的要求,为此,采用钢胆内侧粘贴弹性层+环向缠绕+特殊纵向层的方法来实现。

在此基础上笔者对弹性层厚度及缠绕工艺进行了改进,在环向层间加入两层特殊纵向层,主要是轴向增强以阻止复合材料环向开裂(见表3),将橡胶片

表3 调整后的复合式压缩天然气的缠绕工艺参数

铺层顺序	环向缠绕层数	纵向层数
1	1	
2		1
3	1	
4		1
5	1	

的厚度由原来的0.6 mm变成1.6 mm。改进后的复合式缠绕气瓶由于增加了弹性层厚度及特殊纵向层,从而提高了弹性层的缓冲调节能力及纵向应力承受能力。采用该方法缠绕的气瓶固化后,在存放过程中没有出现环向裂纹,经8000次循环疲劳试验而未失效,疲劳后的复合式气瓶爆破压力也超过了58 MPa,满足了设计要求。

结 论

(1)采用低成本的混合环氧树脂+酸酐类固化剂满足复合式天然气的性能要求。

(2)在9121生橡胶片中预加部分JX-9胶粘剂混炼后,可提高钢胆与9121橡胶片间的粘接强度。

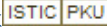
(3)复合式气瓶缠绕过程中,应选择厚度为1.5~2 mm的生胶片,并应加入适当的纵向增加层。

参 考 文 献

- 汝训. 复合材料天然气的几个问题. 宇宙材料工艺, 2001; (5)55~57
- Ayhan Demirbas. Fuel Properties of Hydrogen, Liquefied Petroleum Gas and Compressed Natural Gas for Transportation. Energy Sources, 2002; 24 (7): 601~610
- 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(上). 纤维复合材料, 2000; (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). 纤维复合材料, 2000; (3)
- 杨卫国, 徐焕思. 车用压缩天然气复合材料气瓶研制. 天然气工业, 1998; (2)

(收稿日期 2002-09-23 编辑 居维清)

复合式天然气瓶缠绕工艺研究

作者: [任鹏刚](#), [梁国正](#), [宫兆合](#)
作者单位: [西北工业大学化学工程系](#)
刊名: [天然气工业](#) 
英文刊名: [NATURAL GAS INDUSTRY](#)
年, 卷(期): 2004, 24(3)
被引用次数: 4次

参考文献(5条)

1. 汝训 [复合材料天然气气瓶设计的几个问题](#)[期刊论文]-[宇宙材料工艺](#) 2001(05)
2. Ayhan Demirbas [Fuel Properties of Hydrogen, Liquefied Petroleum Gas and Compressed Natural Gas for Transportation](#)[外文期刊] 2002(07)
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\(上\)](#)[期刊论文]-[纤维复合材料](#) 2000(03)
4. 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\(下\)](#)[期刊论文]-[纤维复合材料](#) 2000(04)
5. 杨卫国;徐焕思 [车用压缩天然气复合材料气瓶研制](#) 1998(02)

本文读者也读过(10条)

1. [杨卫国](#) [汽车用压缩天然气全复合材料气瓶设计、制造、检验技术及安全使用研究](#)[会议论文]-2005
2. [张永清](#); [赵臣](#); [王占英](#); [王贵森](#); [梁永生](#) [压缩天然气气瓶的焊接工艺](#)[期刊论文]-[焊接技术](#)2006, 35(1)
3. [岳忠](#); [李晓辉](#); [张树](#); [YUE Zhong](#); [LI Xiao-hui](#); [ZHANG Shu](#) [基于ANSYS对车用全复合材料CNG气瓶的安全研究](#)[期刊论文]-[中国安全科学学报](#)2011, 21(3)
4. [黄再满](#); [蒋鞠慧](#); [薛忠民](#); [黄毓圣](#) [复合材料天然气气瓶预紧压力的研究](#)[期刊论文]-[玻璃钢/复合材料](#)2001(5)
5. [苏文献](#); [祝彦寿](#); [马宁](#); [李霁](#); [SU Wen-xian](#); [ZHU Yan-shou](#); [MA Ning](#); [LI Ji](#) [车用压缩天然气全缠绕复合材料气瓶强度试验及数值模拟](#)[期刊论文]-[上海理工大学学报](#)2010, 32(2)
6. [徐延海](#); [李永生](#); [黄海波](#); [XU Yan-hai](#); [LI Yong-sheng](#); [HUANG Hai-bo](#) [全复合材料车用天然气气瓶使用寿命的计算与分析](#)[期刊论文]-[玻璃钢/复合材料](#)2010(3)
7. [周海成](#); [阮海东](#) [纤维缠绕复合材料气瓶的发展及其标准情况](#)[期刊论文]-[压力容器](#)2004, 21(9)
8. [陈汝训](#) [复合材料天然气气瓶设计的几个问题](#)[期刊论文]-[宇航材料工艺](#)2001, 31(5)
9. [嵇醒](#); [戴瑛](#); [顾星若](#) [碳纤维缠绕铝内胆气瓶的有限元分析与自紧设计](#)[期刊论文]-[力学季刊](#)2003, 24(3)
10. [任鹏刚](#); [梁国正](#); [杨洁颖](#); [王结良](#); [房红强](#); [张增平](#) [柔性缓冲层对T300/BADCy复合材料力学性能影响研究](#)[期刊论文]-[航空材料学报](#)2004, 24(4)

引证文献(4条)

1. [徐延海](#); [李永生](#); [黄海波](#) [表面损伤对全复合材料车用天然气气瓶强度的影响](#)[期刊论文]-[天然气工业](#) 2008(1)
2. [贾晓龙](#); [李刚](#); [薛忠民](#); [杨小平](#) [碳纤维/环氧树脂在橡胶内衬表面的全缠绕工艺设计](#)[期刊论文]-[玻璃钢/复合材料](#) 2009(2)
3. [安明康](#); [吴晓青](#) [UHMWPEF缠绕气瓶线型设计与试验](#)[期刊论文]-[天津工业大学学报](#) 2010(4)
4. [张红星](#); [江华生](#) [用压缩天然气气瓶的研究概况](#)[期刊论文]-[石油和化工设备](#) 2011(10)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_trqgy200403038.aspx