

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.11.018

纤维方向对环氧树脂/玻纤复合材料导热性能影响

史超帆¹, 陈叔平¹, 王洋², 金树峰¹, 于洋³, 何远新², 杨帅², 熊珍艳², 史庆智¹

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050; 2. 中车长江车辆有限公司, 武汉 430200; 3. 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049)

摘要: 为研究环氧树脂/玻璃纤维(EP/GF)复合材料导热性能, 首先针对各向同性模型, 利用瞬态平面热源(TPS)法以及瞬态热线法研究了取样方式和位置对热导率的影响, 并对两种方法测试结果的差异性展开讨论。针对各向异性模型, 利用TPS法探讨纤维方向同热导率的关系, 通过串并联模型验证测定结果, 同时拟合不同温度下热导率, 计算液氢温区EP/GF热导率。结果表明, EP/GF导热性能同取样方式相关, 与取样位置无关; 测试过程中EP/GF内部纤维纱线传递作用不同, 造成两种测试方法测定结果的差异性; 沿着纤维方向热导率大于垂直于纤维方向热导率; 砂纸打磨后, 树脂基体软化分解, 玻璃纤维裸露, 接触界面微凸体增多, 造成EP/GF作支撑构件时其热导率随着磨损老化而增大。所得结论可为EP/GF用作支撑构件提供科学理论依据。

关键词: 环氧树脂/玻璃纤维复合材料; 热导率; 瞬态平面热源法; 纤维方向; 各向异性

中图分类号: TB658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)11-0108-09

Effects of Fibre Orientation on Thermal Conductivity of Epoxy/Glass Fibre Composites

Shi Chaofan¹, Chen Shuping¹, Wang Yang², Jin Shufeng¹, Yu Yang³, He Yuanxin², Yang Shuai², Xiong Zhenyan², Shi Qingzhi¹

(1. College of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. CRRC Yangtze Co., Ltd., Wuhan 430200, China; 3. School of Energy & Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract : In order to investigate the thermal conductivity of epoxy/glass fibre (EP/GF) composites, the thermal conductivity was firstly determined for the isotropic model by using the transient plane source (TPS) method and the transient hot wire method to demonstrate the effects of sampling method and location on the thermal conductivity, and the differences between the results of the two measurement methods were also analysed. Then, the relationship between fibre orientation and thermal conductivity was investigated using the TPS method for the anisotropic model, and the results were verified using a series-parallel model. Meanwhile, the thermal conductivity at varying temperatures was fitted to calculate the thermal conductivity of EP/GF in the liquid hydrogen temperature region. The results show that the thermal conductivity of EP/GF is related to the sampling method and unrelated to the location of the sampling. The difference in transfer of internal fibre yarns of EP/GF during testing contributes to the difference in the determination of the two measurement methods. The thermal conductivity along the fibres is greater than the thermal conductivity vertically to the fibres. The resin matrix softens and decomposes after sanding, as well as the glass fibres become bared and the number of micro convex at the contact interfaces increases, which results in an increase in the thermal conductivity of EP/GF as a support structure with wearing. The results obtained can provide a scientific and theoretical basis for the use of EP/GF as a support structure.

Keywords : epoxy/glass fibre composite ; thermal conductivity ; transient plane source ; fibre orientation ; anisotropy

环氧树脂/玻璃纤维复合材料(EP/GF)是以环氧树脂为基体, 玻璃纤维为增强材料的复合材料, 由于其具有轻质高强、耐腐蚀性强且介电良好等优势, 正被广泛应用于航天航空、建筑、军事装备等领

域^[1]。低温储罐支撑结构既需承受内外容器之间的静载荷, 又需承受移动式容器所带来的冲击载荷, 要求支撑结构具有高热绝缘和高强度性能, EP/GF可以同时兼顾支撑结构的力学性能和绝热性能要

基金项目: 国家自然科学基金项目(52163033), 甘肃省青年科技基金计划项目(21JR7RA269)

通信作者: 陈叔平, 教授, 研究方向为低温储运技术与设备

收稿日期: 2022-09-09

引用格式: 史超帆, 陈叔平, 王洋, 等. 纤维方向对环氧树脂/玻纤复合材料导热性能影响[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(11): 108-116.

Shi Chaofan, Chen Shuping, Wang Yang, et al. Effects of fibre orientation on thermal conductivity of epoxy/glass fibre composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11): 108-116.

求,因此EP/GF成为理想原材料^[2-3]。第十四个五年规划和2035年远景目标提出了推动清洁能源的高效利用,因此面对我国能源的绿色转型,在液氢能源的储运设备方面会有更高的要求。2022年,美国GTL公司推出超低温碳纤维储罐,与现有最先进航空低温储罐相比质量减轻了75%;荷兰宇航中心(NLR)计划2022年底设计全复合材料的储罐以消除结构问题。面对世界超低温复合材料储罐的激烈竞争,我国正在自行设计制造大型液氢储罐,将用EP/GF来制作支撑结构。液氢沸点低,在储运过程中往往伴随着蒸发损失,造成氢能源损失^[4],而支撑构件连接内外容器,两端温差大,作为外界向内容器漏热的主要部件,因此有必要对EP/GF导热性能进行研究;作支撑结构的EP/GF在运输过程中往往伴随着一定程度的磨损,有可能会对EP/GF导热性能的改变,因此有必要对磨损后的EP/GF热导率进行研究。

近年来,已有学者对EP/GF的导热性能进行研究,主要可以从以下两个方面进行综述:导热理论模型和试验测量分析。针对纤维增强型复合材料,Agari等^[5]将材料导热过程分为平行和垂直两种模式,建立串并联导热模型;Goyh        等^[6]基于串并联导热模型建立了玻璃纤维布增强复合材料导热模型,并综合了孔隙率对热导率的影响。由于复合材料的热导率受纤维排布方式、孔隙率、含水率、密度以及温度的影响^[7-8],故尚未获得精度高且适用性广泛的导热模型。为确定工程应用中EP/GF热导率,已有学者搭建热导率测试装置,测试不同工况下EP/GF热导率。目前热导率的测定方法可分为稳态法和瞬态法。稳态法测试中,陈艳婕等^[9]以4.2 K二级G-M制冷机为冷源,测得EP/GF在5.5, 11.1 K温度时热导率分别为0.07~0.18 W/(m·K)和0.25~0.35 W/(m·K);Ding等^[10-11]搭建了固体界面接触热阻试验装置测试玻璃钢/玻璃钢及玻璃钢/不锈钢接触导热,发现接触导热随着表面粗糙的增大而减小,随着界面压力的增大、界面温度的升高和材料热导率的增大而增加。国内关于EP/GF热导率研究大多是基于稳态法,相对于瞬态法,稳态法对设备要求高、耗时长^[12],若需测试低温下热导率,还需以低温液体或制冷机为冷源,从而造成经济消耗。赵玉芬等^[13]针对瞬态热线法和闪光法测试结果的差异性进行有限元拟合,结果表明,由于测试方法不

同,复合材料内部纱线导热作用不同,从而产生不同的热响应机制,导致测试结果不同。Colinart等^[14]基于瞬态平面热源(TPS)法和稳态法测定结果的差异性展开研究发现:对于各向同性材料,两种测试方法测定结果吻合;对于各向异性材料,若被测材料为均质材料,可测得其材料热导率,但热导率受比热容的影响较大;若被测材料为非均质材料,并不能准确测定材料的热导率。

为探究EP/GF用作低温储罐支撑构件时的适用性,笔者采用TPS法和瞬态热线法测试材料导热性能,拟合EP/GF在低温下的热导率,并针对磨损前和38 μm砂纸打磨条件下的EP/GF,研究其导热性能变化,从各向异性特性以及微观结构揭示引起导热性能变化的机理,为真空夹层中支撑构件的选型提供科学依据,为储罐漏热分析提供数据支撑。

1 热导率测定试验

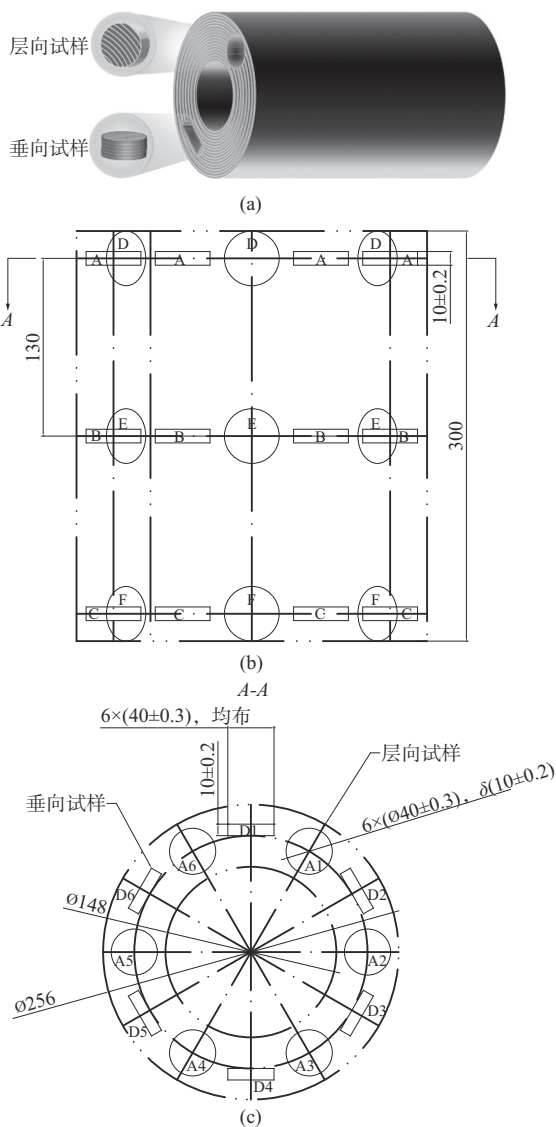
1.1 材料取样

EP/GF管材具有良好的综合力学性能^[15],用作低温储罐支撑结构,减少了接触面积,降低了环境向内容器的漏热,故现有移动式容器运用管状EP/GF居多。笔者选用在低温贮运设备中广泛使用的一种由青岛斯伯丁公司经湿法缠绕成型的高强度EP/GF,试验具体取样如图1所示。为对比分析EP/GF导热特性与纤维方向之间的关系,分别沿着纤维方向(层向)以及垂直于纤维方向(垂向)进行取样:在EP/GF管中沿着径向及轴向截面进行取样,样品直径为40 mm,壁厚 $\delta=10$ mm,同一轴向自上而下依次标注层向试样为A, B, C,垂向试样为D, E, F,如图1b所示,同一圆周顺时针依次编号为1~6,如图1c所示。

1.2 EP/GF热导率测定

(1)测定原理。

参照ISO 22007-2,采用如图2所示的由瑞典HOT DISK公司基于瞬态平面法生产的TPS2200型热常数分析仪,用于测量试样的瞬态热导率以及比热容。该设备采用的薄膜式探头由镍金属经蚀刻处理后的双螺旋结构构成,并将聚酰亚胺薄膜覆盖两侧,起到电绝缘及保护作用。薄膜探头除了具有加热功能外,同时作为感温元件,用以记录探头的温度变化。测试时,探头被紧密夹持在两块待测样品之间,形成瞬态“三明治”热导率测定模型。在传感器中通入恒定弱电流后形成阶梯式焦耳热引起



a—试样三维模型; b—试样主视图; c—试样俯视图

图1 EP/GF取样示意图

试样温度变化,同时使传感器自身阻值也发生改变,采用惠斯登电桥将电阻信号转化为电压信号,精确测量探头阻值变化。由于待测材料热输运性质不同,导致探头表面温度响应也不同,通过探头阻值变化记录温度响应,即可较为精确获得被测材料热物性参数^[16]。

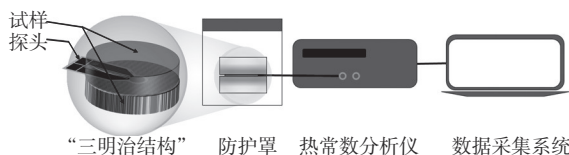


图2 TPS2200型热常数分析仪基本布局图

(2)测定过程。

EP/GF具有吸湿特性^[17],测试前将试样置于袋中防止空气中水分子向试样进行扩散。

采用TPS法测定的试样热导率受比热容影响较大^[14],故首先采用热常数分析仪进行比热容测定:通过各向同性导热模型预估EP/GF热导率小于1 W/(m·K);对其空杯进行测量时,设置加热功率为110 mW,测量时间为40 s;放入EP/GF试样后,设置加热功率为150 mW,测量时间为40 s。对三块EP/GF试样进行3次重复性测试,测试时间间隔为1 h,取测定结果的平均值作为参数用于热导率测定。

采用各向同性模型测定试样热导率,评价各向异性模型测定结果的适用性;采用各向异性模型测定分析纤维方向与热导率之间的关系。对EP/GF上中下各6个层向以及垂向试样进行分组,两两结合形成“三明治”结构,即试样A至试样F的编号1,2为组1,编号3,4为组2,编号5,6为组3。采用探头C5501进行测定,每次测量的加热功率为100 mW,持续时间为80 s,对每组试样进行3次再现性试验,时间间隔为1 h,取其平均值。

(3)测试结果误差分析。

由于每组试样测试次数多且测试时间跨度大,故可将测试结果的平均值作为EP/GF的测定值,计算测试结果的相对误差,用以表示测试结果偏离平均值的大小,相对误差由式(1)可得。

$$\frac{\delta}{\mu} = \frac{|x_i - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (1)$$

式中: x_i ——测试结果;

μ ——被测量真值(用测试结果的平均值代

$$\text{替}), \mu = \frac{1}{n} \sum x_i$$

笔者运用试验设备的测量范围及精度见表1。

表1 设备测量范围及精度

测量设备	测量参数	测量范围	测量精度
电子天平	质量	≤220 g	0.000 1
湿度计	相对湿度	0%~100%	±3%
TPS2200型热常数分析仪	热导率	0.01~500 W/(m·K)	2%~5%
	热扩散系数	$5 \times 10^{-8} \sim 10^{-4}$ (m ² /s)	5%~10%
	比热容	0.2~5 MJ/(m ³ ·K)	

1.3 磨损试验

采用砂纸打磨,通过控制打磨时间实现试样的不同表面粗糙度,模拟EP/GF在真空夹层中的磨损情况。选取试样A1~A4作为磨损样品进行对照试验,其中未处理组为车床加工试样,磨损组为经过38 μm砂纸打磨0.5 h,后置于105℃干燥箱中恒温处理1 h的试样。

2 结果与讨论

2.1 比热容测定

为避免热导率测定结果受比热容测定误差影响,采用TPS2200型热常数分析仪比热模块对EP/GF进行测定,将测定结果作为参数用于热导率的测量,防止热导率测定误差进一步增大。测试过程中发现测定试样比热容易受外界温度变化影响,故通过延长静置时间,以确保温度漂移图离散。

表2为EP/GF比热容测定结果。由表2可知测得平均比热容为 $1.808 \text{ MJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$,3组试样比热容最大相对误差为2.52%,而同一组试样不同时刻测得结果的最大相对误差为2.03%。与热导率测定结果相比,比热容测定结果相对误差较大,且展现各向同性。这表明EP/GF比热容为材料本身物质属性,只与纤维种类以及组分比有关,与纤维方向无关。但由于测试时间跨度大,且测试均在室温下进行,未能保证恒温恒湿,但其最大相对误差小于5%,故可以忽略微小的温度和湿度变化对其比热容的影响。

表2 EP/GF单位体积比热容测定结果

试样编号	静止时间/h	单位体积比热容/ ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)	相对误差/%
A	1	1.735 2	2.03
	2	1.792 8	1.22
	3	1.785 6	0.81
B	1	1.867 1	0.72
	2	1.818 7	1.89
	3	1.875 3	1.17
C	1	1.771 3	1.58
	2	1.819 5	1.10
	3	1.808 3	0.48

2.2 各向同性模型下热导率测定

(1) TPS法测定热导率。

图3为各向同性模型下EP/GF热导率测定结果。由图3可知,层向试样热导率处于 $0.50 \sim 0.52 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 范围内,不同组合试样热导率最大相对误差为1.41%,垂向试样热导率处于 $0.46 \sim 0.48 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 范围内,最大相对误差为2.05%,垂向试样热导率约为层向试样的90.9%。

测试过程中发现,随着测试次数的增多,其测定结果相对误差越来越小。各向同性模型下测得EP/GF层向试样热导率大于垂向试样,且热导率不会随径向不同方向以及轴向不同位置取样发生变化,只随试样纤维方向发生变化。拓展到单个EP/GF试样,如图4所示,其热导率可分解为径向热导

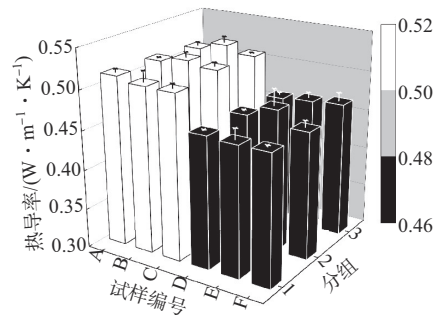


图3 各向同性模型下不同取样方式及位置的EP/GF热导率率(λ_{xy})以及轴向热导率(λ_z),符合TPS法各向异性模型测定要求。纤维方向单层板热导率计算公式如式(2)所示^[18]:

$$\lambda_d = \lambda_c V_c + \lambda_m V_m \quad (2)$$

式中: λ_d ——纤维方向单层板热导率;

λ_c, λ_m ——玻璃纤维、环氧树脂热导率;

V_c, V_m ——玻璃纤维、环氧树脂体积分数。

由式(2)可知,EP/GF热导率主要由环氧树脂、玻璃纤维比例和种类决定的,然而随不同位置取样热导率不发生变化,故可知EP/GF每层结构体积分数相近。

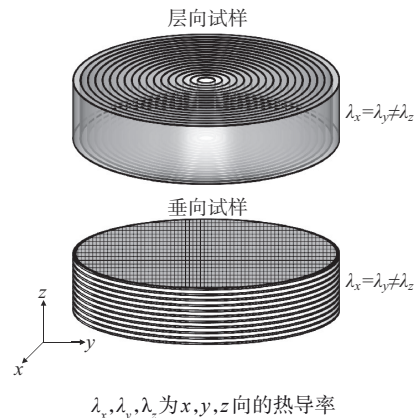


图4 不同取样方式的纤维方向示意图

(2)瞬态热线法和TPS法下测得试样的热导率对比。

对比。

表3为采用瞬态热线法和TPS法在各向同性模型下测得EP/GF的热导率。由表3测试结果可知:两种测试方法均表明层向试样热导率大于垂向试样的热导率;瞬态热线法测试结果的最大相对误差大于TPS法;采用瞬态热线法测定结果低于TPS法,对于层向试样,瞬态热线法的热导率测定结果约为TPS法的84.7%,对于垂向试样,瞬态热线法为TPS法的73.2%;瞬态热线法相对于TPS法的层向和垂向试样展现出较强的差异性。

由于各向同性模型下探头的热量向四周发散,

表3 两种测量方法测得试样的热导率

试样类型	试样编号	瞬态热线法		TPS法	
		热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	相对误差/%	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	相对误差/%
层向试样	A	0.429 1	1.36	0.512 5	0.14
	B	0.445 8	2.48	0.516 1	0.56
	C	0.430 1	1.13	0.511 1	0.42
垂向试样	D	0.338 6	0.93	0.465 1	0.31
	E	0.355 8	4.10	0.469 9	0.72
	F	0.330 9	3.17	0.464 6	0.41

如图5所示,玻璃纤维在导热过程中所起的作用大小不同,造成EP/GF沿纤维不同方向取样,热导率存在差异。对于层向试样,热量沿着纤维方向(z 向)传递,而在 xy 平面上,由于玻璃纤维热导率大于环氧树脂热导率造成热短路,故流经 xy 平面热流量较少;对于垂向试样,热量沿着纤维方向(xy 平面)传递,对于 z 向,环氧树脂位于两玻璃纤维布之间,阻碍了热量传递,同时由于 xy 平面玻璃纤维布温差逐渐衰减,从而造成 xy 平面散失热量进一步减少。无论是瞬态热线法还是TPS法测试试样热导率,试样中的温度分布均是随着时间变化而变化的,通过监测试样表面温度变化确定试样热扩散系数,再根据单位体积比热容即计算得到试样的热导率,而垂向试样相对于层向试样阻碍了热量的散失,从而导致层向试样热导率大于垂向试样热导率。

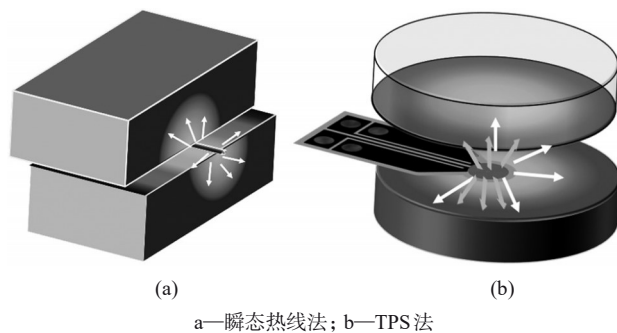


图5 两种热导率测试方法的加热方式

TPS法是以感温薄膜作为内热源,瞬态热线法是以热线为内热源,内热源接触面积不同造成复合材料内部纤维纱线系统的导热作用不相同,导致不同测试方法的测试结果不同。对于垂向试样,采用热线法测试时,热量沿着经纱纵向传递,沿着纬纱横向传递,因此纬纱导热作用相对较少^[13];采用TPS法测试时,由于增大了探头与试样的接触面积,沿着经纱和纬纱均是纵向传递。对于层向试样,采用TPS法测试时较多的纤维参与热量传递,同时减少了接触热阻对测定结果的影响,从而造成TPS法测试结果大于瞬态热线法。

各向同性模型下测试结果表明:EP/GF属于各向异性材料,沿着玻璃纤维布方向的试样热导率大于垂直于玻璃纤维布方向试样的热导率;由于EP/GF热导率随取样位置并未发生变化,故其单层结构组分比相近,可将EP/GF热导率分为 λ_{xy} , λ_z ,满足TPS法中各向异性测定要求;由于测试过程中纤维纱线的导热作用不同,造成瞬态热线法测定结果小于TPS法。

2.3 各向异性热导率测定

(1) 试验测定结果分析。

图6是采用TPS法在各向异性模型下测得试样的热导率。由图6测试结果可知, λ_{xy} , λ_z 随不同位置取样并未发生变化,垂向试样 λ_{xy} 和 λ_z 较层向试样展现较强的差异性。热导率存在以下关系:垂向试样 $\lambda_{xy} >$ 层向试样 $\lambda_z >$ 层向试样 $\lambda_{xy} >$ 垂向试样 λ_z 。如图4所示,层向试样 λ_{xy} , λ_z 与垂向试样 λ_z , λ_{xy} 导热方向分别一致,而层向试样 λ_z 为垂向试样 λ_{xy} 的89.5%,垂向试样 λ_z 为层向试样 λ_{xy} 的76.1%,由各向同性测试结果可知并非是由于材料组分比的差异性造成热导率测定结果的差异。沿着 xy 平面两试样接触面存在间隙,从而造成探头沿着 xy 平面热量的散失,导致测得 xy 平面的热导率大于 z 方向的热导率。

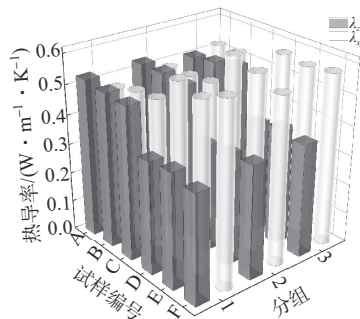


图6 各向异性模型下不同取样方式以及位置的EP/GF热导率

一方面,为保证试验的严谨性,另一方面,在实际应用过程中, xy 平面温差较小,由傅里叶定理可知,其热流量较 z 方向可忽略不计,故主要关注热导率 λ_z 。垂向试样 λ_z 约为层向试样 λ_z 的72.40%,如图7所示,由于层向试样 λ_z 为沿着纤维布方向的热导率,垂向试样 λ_z 为垂直于纤维布方向热导率,沿着纤维布方向的热导率大于垂直于纤维布方向的热导率。沿着玻璃纤维布方向,玻璃纤维布构成了连续的导热网络,而垂直于玻璃纤维布方向,环氧树脂间隔于两玻璃纤维布之间,阻碍了玻璃纤维布的

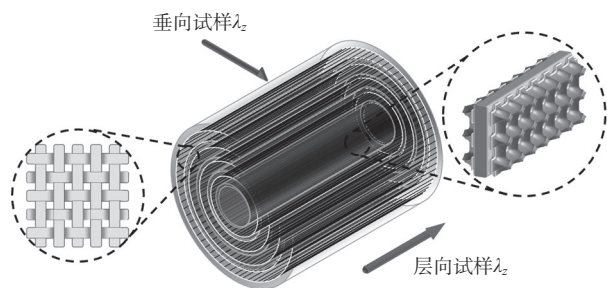


图7 层向及垂向试样 λ_z 在EP/GF中代表的方向接触,从而阻断了导热网络的形成。

(2)导热模型分析。

如图7所示,若不考虑纤维布上纤维与纤维之间渗透的环氧树脂产生的接触热阻,只考虑玻璃纤维布铺层方向对其热导率的影响,可将试样简化为串并联导热模型^[5],对于并联模型:

$$\lambda_{\text{parallel}} = \lambda_f V_f + (1 - V_f) \lambda_p \quad (3)$$

对于串联模型:

$$\lambda_{\text{series}} = (1 - V_f / \lambda_p + V_f / \lambda_f)^{-1} = \frac{\lambda_p \lambda_f}{\lambda_f (1 - V_f) + \lambda_p V_f} \quad (4)$$

式中: $\lambda_{\text{parallel}}$, λ_{series} ——并联和串联导热模型下EP/GF热导率;

λ_f ——玻璃纤维布热导率,

λ_p ——环氧树脂基体热导率;

V_f ——玻璃纤维布体积分数。

对两导热模型求差可知:

$$\lambda_{\text{parallel}} - \lambda_{\text{series}} = \frac{V_f (1 - V_f) (\lambda_f - \lambda_p)^2}{\lambda_f (1 - V_f) + \lambda_p V_f} \quad (5)$$

仅当 $\lambda_p = \lambda_f$ 时为各向同性材料 $\lambda_{\text{parallel}} = \lambda_{\text{series}}$,否则 $\lambda_{\text{parallel}} > \lambda_{\text{series}}$ 。

图8为EP/GF串并联导热模型。由图8可知,层向试样 λ_z 可简化为并联导热模型热导率,垂向试样 λ_x 简化为串联导热模型热导率,故层向样 $\lambda_z >$ 垂向试样 λ_x 。

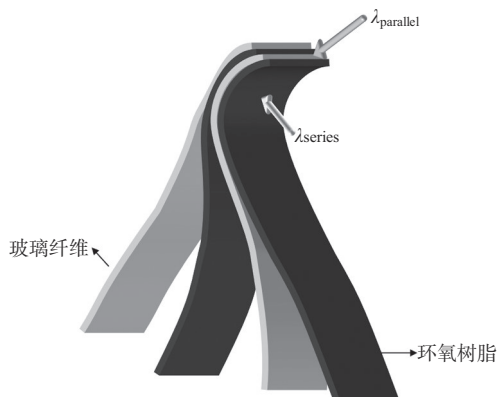


图8 EP/GF串并联导热模型

(3)不同温度下热导率分析。

国内关于EP/GF热导率研究大多是基于稳态法,稳态法主要是向试样中通入恒定的热流,在样品内部形成稳定的温度场,再结合傅里叶定律,即可获得被测材料的热导率。由前文可知,测试方法不同,测试过程中EP/GF导热作用不同,造成测定结果存在差异。由式(3)、式(4)可知,EP/GF热导率主要受环氧树脂和玻璃纤维热导率以及体积分数的影响,而其热导率随温度变化是其固有属性,若使EP/GF获得最佳的力学性能,一般玻璃纤维体积分数维持在75%左右^[9],故具有相同玻璃纤维体积分数的EP/GF应具有相同的温度-热导率关系。故通过拟合EP/GF温度变化关联式,计算本研究中EP/GF试样在液氢温区的热导率。

拟合文献[20]中通过轴向稳态热流法测得不同温度下EP/GF热导率可知,其层向试样以及垂向试样分别满足以下热导率关于温度 T 的关联式, R^2 接近于1。

$$k = -9 \times 10^{-14} T^5 + 8 \times 10^{-11} T^4 - 3 \times 10^{-8} T^3 + 5 \times 10^{-6} T^2 + 0.0005 T + 0.2667 \quad (6)$$

$$k' = 1 \times 10^{-14} T^5 - 1 \times 10^{-11} T^4 + 5 \times 10^{-9} T^3 - 4 \times 10^{-6} T^2 + 0.0018 T + 0.1151 \quad (7)$$

设本研究中EP/GF层向试样以及垂向试样热导率满足以下关联式:

$$k = -9 \times 10^{-14} T^5 + 8 \times 10^{-11} T^4 - 3 \times 10^{-8} T^3 + 5 \times 10^{-6} T^2 + 0.0005 T + m \quad (8)$$

$$k' = 1 \times 10^{-14} T^5 - 1 \times 10^{-11} T^4 + 5 \times 10^{-9} T^3 - 4 \times 10^{-6} T^2 + 0.0018 T + n \quad (9)$$

式(6)至式(9)中, k , k' 分别为层向及垂向试样热导率。通过室温下测得层向以及垂向试样 λ_z ,可以确定设置的系数 $m=0.3077$, $n=0.1218$ 。图9列举了一些文献近年来通过稳态法测得低温下EP/GF的热导率,由图9可知文献[20]测得低温下的热导率经式(6)和式(7)拟合的函数符合文献[9]测得的超低温下EP/GF热导率区间,故笔者通过拟合文献[20]中EP/GF温度变化关联式,利用式(8)和式(9)计算本研究中通过TPS法测得EP/GF试样在液氢温区的热导率。由图9可知,当温度低至5.5 K以及11.1 K时,EP/GF层向以及垂向试样热导率分别满足文献[9]中所给热导率区间,并计算得液氢温区层向试样 λ_z 为0.3197 W/(m·K),垂向试样 λ_x 为0.1568 W/(m·K)。

由拟合结果可知,层向试样 $\lambda_z >$ 垂向试样 λ_x ,且

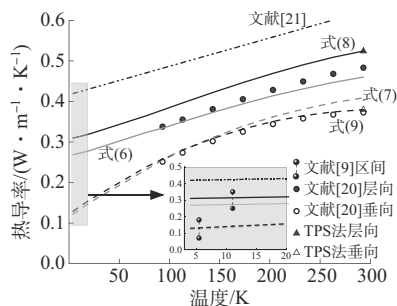
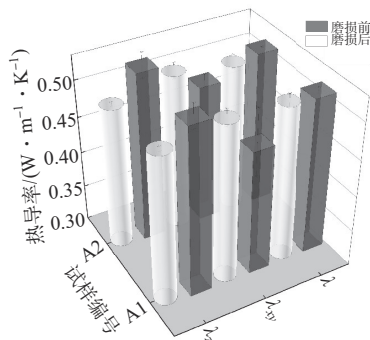


图9 EP/GF在4~293 K范围内热导率随温度变化曲线

随着温度降低,两试样热导率差别逐渐增大。故当EP/GF作支撑结构,若只承受压缩载荷时,可选用板材,使热流垂直于纤维方向,减少外界向低温储罐的漏热量。同时由导热通路理论可知,层向试样热导率受纤维增强材料影响较大,故板材可选用力学性能更优的纤维增强材料增加其承载能力。较管材,板材热导率并不会会有较大幅度地提升。若既承受剪切载荷又承受压缩载荷,则需要综合力学性能良好的EP/GF管材。

2.4 磨损老化对EP/GF热导率的影响

图10为两组EP/GF层向试样经过磨损前后热导率的测定结果,由测定结果可知,磨损前的整体热导率(λ), λ_{xy} 和 λ_z 分别为0.508 8,0.515 3,0.499 3 W/(m·K),相应的磨损后为0.513 7,0.481 2,0.531 3 W/(m·K)。与磨损前相比,磨损后 λ 及 λ_z 增大了0.97%,6.40%, λ_{xy} 减小了6.62%。

图10 磨损前后EP/GF的热导率(图中 λ 为整体热导率)

由于EP/GF为非金属,其导热主要方式为晶格震动,声子在传递过程中由于非晶相的缺陷发生散射产生接触热阻。接触热阻受接触表面影响较大,自然界并未存在完全光滑的固体表面,两固体面间的接触仅发生在一些离散的点或是极微小的面上,当热流流经接触表面时,会发生图11所示热流收缩^[22]。界面接触热阻与界面接触的微凸体个数有关,界面接触微凸体个数越多,界面热阻越小。

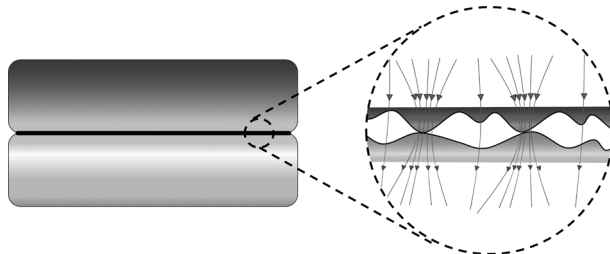


图11 热流穿过接触界面示意图

EP/GF经过38 μm 砂纸打磨,表面粗糙度减小,在相同载荷下,接触表面的表面粗糙度越小,接触表面越平整,表面发生接触的微凸体数目越多,接触热阻越小,故热导率增大。增大界面接触微凸体个数的方式主要有两种,一是增大载荷,使接触界面产生变形,二是减小表面粗糙度。故要求通过TPS法测试试样热导率时,要求试样表面平整,同时施加压力使探头与试样紧密结合,一方面减少接触热阻对测定结果的影响,另一方面避免粗糙表面在受到较大载荷时对探头造成损伤。

图12为磨损前后EP/GF外观图以及微观形貌图。由图12可知,磨损后EP/GF表面光滑平整。EP/GF中除了环氧树脂基体和玻璃纤维外,环氧树脂与玻璃纤维的接触界面同样会影响热导率。由图12微观图可知,磨损前环氧树脂基体和玻璃纤维结合紧密,界面完整性强,磨损后,玻璃纤维和环氧树脂基体之间结合界面开始变得疏松,纤维裸露。由此可知,由于接触界面在摩擦过程中产生摩擦热,摩擦热的聚集造成界面温度升高,从而导致EP/GF表面环氧树脂部分软化分解,使得纤维裸露。经过磨损后破坏了玻璃纤维与环氧树脂结合界面的完整性,使玻璃纤维与环氧树脂之间形成的导热区域离散,这些阻碍了声子传递,从而导致 λ_{xy} 减小。此外,由于EP/GF经过砂纸打磨,表面粗糙度减小,增大了两接触表面,从而导致玻璃纤维接触增多, λ_z 增大。综合考虑,EP/GF作低温储罐支撑构件,装配过程中需考虑其吸湿特性,防止空气中水分子对环氧树脂造成降解,同时随着低温储罐使用年限的增

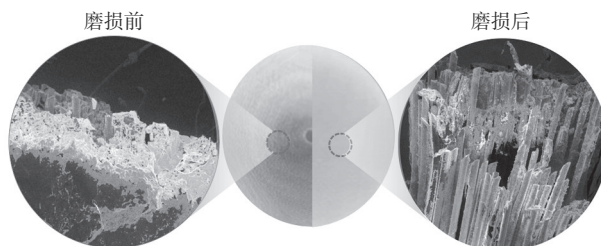


图12 EP/GF磨损前后表面形貌

加,由于EP/GF磨损老化,会使得其支撑结构漏热增加。

3 结论

通过TPS法测试EP/GF热导率,结合串并联导热模型探究热导率同纤维方向之间的关系;拟合不同温度下的热导率,计算液氢温区EP/GF热导率,为低温储罐支撑构件的选型和漏热分析提供理论支撑;并对瞬态热线法测试结果,分析测试过程中EP/GF纱线的导热形式;采用砂纸打磨模拟EP/GF作支撑结构时的磨损,探究导热性能变化规律,得到主要结论如下:

(1)通过各向同性模型测试试样EP/GF热导率,两种瞬态法测试结果同时展现出层向试样热导率大于垂向试样热导率,然而由于两种测试探头与试样接触面积不同,导致测试过程中纱线导热形式不同,瞬态热线法测试结果小于TPS法,测试结果相对误差大于TPS法。

(2)各向异性模型下,由于两试样接触之间存在间隙,使得沿着 xy 平面热导率大于 z 方向热导率,造成垂向试样 $\lambda_{xy} >$ 层向试样 $\lambda_z >$ 层向试样 $\lambda_{xy} >$ 垂向试样 λ_z ,为保证试验的严谨性,主要关注 z 方向热导率。垂向试样 λ_z 约为层向试样 λ_z 的72.40%,由串并联导热模型可知,沿着纤维方向热导率大于垂直于纤维方向热导率,通过拟合不同温度下热导率,计算得液氢温度下层向试样热导率 λ_z 为 $0.3197 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,垂向试样热导率 λ_z 为 $0.1568 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

(3)利用砂纸打磨后,EP/GF中玻璃纤维裸露,其表面粗糙度减小,玻璃纤维与环氧树脂的结合程度变差,界面的整体性遭到破坏,这些因素阻碍沿着 xy 平面的声子传递,增大了 z 方向微凸体的接触面积,使得EP/GF作支撑结构热导率增大。

参考文献

- [1] 马明明,张彦. 玻璃纤维及其复合材料的应用进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2):38–40.
Ma Mingming, Zhang Yan. Progress in the application of glass fiber and its composites material[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(2):38–40.
- [2] Ma H L, Jia Z M, Lau K T, et al. Impact properties of glass fiber/epoxy composites at cryogenic environment[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 92:210–217.
- [3] 武湛君,陈铎,李世超,等. 低温复合材料贮箱关键技术研究应用进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64(11):14–23.
Wu Zhanjun, Chen Duo, Li Shichao, et al. Research and application progress of key technologies for composites cryogenic tanks[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(11):14–23.
- [4] 张志宇,王峰,赵耀中,等. 基于低温技术的汽车储氢系统研究综述[J]. 低温与特气, 2020, 38(3):1–8.
Zhang Zhiyu, Wang Feng, Zhao Yaozhong, et al. Review of on-board cryo-hydrogen storage system for automotive[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2020, 38(3):1–8.
- [5] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivities of composites in several types of dispersion systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 42(6):1 665–1 669.
- [6] Goyh  n  che J M, Cosculluela A. A multiscale model for the effective thermal conductivity tensor of a stratified composite material[J]. International Journal of Thermophysics, 2005, 26(1): 191–202.
- [7] Hagstrand P O, Bonjour F, M  nson J. The influence of void content on the structural flexural performance of unidirectional glass fibre reinforced polypropylene composites[J]. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(5):705–714.
- [8] Su  rez-Bermejo J, Molleda F, Guemes A. Void content in carbon fiber/epoxy resin composites and its effects on compressive properties[C]//Proceedings of Ninth International Conference on Composite Materials. Madrid:Universidad Politecnica, 1993:589–596.
- [9] 陈艳婕,张鹏,王如竹. 固体材料低温热导率的测量[J]. 低温与超导, 2010, 38(6):1–6.
Chen Yanjie, Zhang Peng, Wang Ruzhu. Thermal conductivity measurements of solid materials at low temperatures[J]. Cryogenics & Superconductivity, 2010, 38(6):1–6.
- [10] Ding C, Wang R S. Experimental investigation of thermal contact conductance across GFRP-GFRP joint[J]. Heat & Mass Transfer, 2015, 51(3):433–439.
- [11] Ding C, Wang R S. Thermal contact conductance of stainless steel-GFRP interface under vacuum environment[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2012, 42(1):1–5.
- [12] Yang X T, Liang C B, Ma T B, et al. A review on thermally conductive polymeric composites: classification, measurement, model and equations, mechanism and fabrication methods[J]. Advanced Composites & Hybrid Materials, 2018, 1(2):207–230.
- [13] 赵玉芬,宋磊磊,李嘉禄,等. 三维机织碳纤维/环氧树脂复合材料在两种测量方法下的热响应机制对比[J]. 复合材料学报, 2018, 35(1):103–109.
Zhao Yufen, Song Leilei, Li Jialu, et al. Comparison of thermal response mechanisms for three dimensional woven carbon fiber/epoxy resin composites under two measurement methods[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(1):103–109.
- [14] Colinart T, Pajeot M, Vincelas T, et al. Thermal conductivity of biobased insulation building materials measured by hot disk: possibilities and recommendation[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 43. DOI: 10.1016/j.job.2021.102858.
- [15] 张磊,孙清,王虎长,等. E玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料力学性能试验研究[J]. 电力建设, 2010, 31(9):118–121.

- Zhang Lei, Sun Qing, Wang Huchang, et al. Experimental study on the mechanical properties of E-glass fiber/epoxy composite material[J]. Electric Power Construction, 2010, 31(9):118-121.
- [16] Gustafsson S E. Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials[J]. Review of Scientific Instruments, 1991, 62(3):797-804.
- [17] 杜永, 马玉娥. 湿热环境下纤维增强树脂基复合材料疲劳性能研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(2):431-445.
- Du Yong, Ma Yu'e. Fatigue performance of fiber reinforced polymer composites under hygrothermal environment—A review[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2):431-445.
- [18] Radcliffe D J, Rosenberg H M. The thermal conductivity of glass-fibre and carbon-fibre/epoxy composites from 2 to 80 K[J]. Cryogenics, 1982, 22(5):245-249.
- [19] 南洪尧. 玻璃纤维/环氧树脂复合材料力学性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018:11-14.
- Nan Hongyao. A study on the mechanical properties of glass fiber/epoxy resin composite[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018:11-14.
- [20] 杨超. 低温容器用玻璃钢支撑结构的接触导热性能和工程应用[D]. 北京: 北京工业大学, 2016:11-26.
- Yang Chao. Contact thermal conductivity and engineering application of glass fiber reinforced plastic support structure for cryogenic vessels[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016:11-26.
- [21] 丁昌. 真空环境下玻璃钢界面接触传热特性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014:18-56.
- Ding Chang. Research on heat transfer characteristics of GFRP interfaces under vacuum condition[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014:18-56.
- [22] Madhusudana C V. Thermal contact conductance[M]. New York: Springer-Verlag, 2014:139-179.

(上接第101页)

- [5] 傅莹龙, 邵明朝. 儿童安全座椅头枕的双滑块二次抽芯注塑模具设计[J]. 中国塑料, 2020, 34(7):92-96.
- Fu Yinglong, Shao Mingchao. Injection mold design for child safety seat headrest with double slider secondary core-pulling mechanism[J]. China Plastics, 2020, 34(7):92-96.
- [6] 孙令真, 叶烁. 分体空调底盘注塑模具设计[J]. 中国塑料, 2021, 35(12):129-136.
- Sun Lingzhen, Ye Shuo. Design of injection mold for split air conditioning chassis[J]. China Plastics, 2021, 35(12):129-136.
- [7] 汪政, 冯文, 孙袁星. 基于Moldflow的揭盖式洗发水瓶盖注塑模具设计[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):105-110.
- Wang Zheng, Feng Wen, Sun Yuanxing. Design of injection mold for shampoo bottle cap with a hood based on Moldflow[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):105-110.
- [8] 王颖, 秦龙, 冯安平. 汽车主副驾驶饰板顺序阀热流道注塑模具设计[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):99-104.
- Wang Ying, Qin Long, Feng Anping. Design of injection mold on sequence valve hot runner for automobile driver and co driver trim panel[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):99-104.
- [9] 张维合, 冯国树, 宋东阳, 等. 机器人关节轴二次抽芯及随形水路注塑模具设计[J]. 塑料工业, 2022, 50(3):63-66, 109.
- Zhang Weihe, Feng Guoshu, Song Dongyang, et al. Design of injection mold with twice side core-pulling and conformal cooling channel for robot joint axis[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(3):63-66, 109.
- [10] 傅莹龙. 基于动定模双侧斜顶机构的水箱底座模具设计[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(6):52-55.
- Fu Yinglong. Injection mould design of double inclined roof mechanism in moving and fixed side[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(6):52-55.
- [11] 杨志红, 海争平. 电动汽车电池盖多面及双层滑块脱模机构注塑模设计[J]. 塑料, 2017, 46(2):98-101.
- Yang Zhihong, Hai Zhengping. Design of injection mold for the new energy automotive battery cover with double layer sliding block ejection mechanism[J]. Plastics, 2017, 46(2):98-101.