

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.012

复合材料气瓶内加热固化成型方法及数值模拟研究^{*}

陈海燕, 杨海, 于立英, 许家忠

(哈尔滨理工大学, 哈尔滨 150080)

摘要:采用有限元方法对由玻璃纤维增强环氧树脂复合材料和金属内衬组成的复合材料气瓶内固化成型工艺进行研究,利用 ANSYS 仿真软件开发了复合材料气瓶内固化过程的仿真程序,实现复合气瓶固化过程温度和固化度变化规律的数值模拟研究。结果表明,数值模拟与实际实验数据较吻合,算法准确有效;复合材料气瓶固化时的温度是由复合材料内层至外层逐渐传递的,固化时的峰值温度由内向外逐渐提高,气瓶也是逐层固化的,而且固化时间是由内向外逐渐变短。根据模拟结果分析了金属内衬材质、环境温度和复合材料厚度对温度和固化度变化规律的影响。结果表明,环境温度越高,固化时达到峰值温度的时间越早且峰值温度越低,开始固化的时间越早;复合材料越厚,达到峰值温度的时间越晚且峰值温度越高,开始固化的时间越晚;金属内衬材质对薄壁内衬的复合材料气瓶影响微小。

关键词:复合材料气瓶;内加热固化;ANSYS;数值模拟

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0052-06

Numerical Simulation of Internal Heat-curing Molding Process for Composite Gas Cylinder

Chen Haiyan, Yang Hai, Yu Liying, Xu Jiazhong

(Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Internal heat-curing molding process of composite gas cylinder made of glass fiber reinforced epoxy resin and metal liner was studied with finite element method. The simulation program of the internal heat-curing molding process was developed on ANSYS software platform, which realized the numerical simulation research on the changing law of curing temperature and curing degree for the composite gas cylinder. The results indicate that the algorithm result based on the numerical simulation is accordance with the actual experimental data, so the algorithm is accurate and effective. During the curing process of the composite gas cylinder, the temperature is passed from the inner layer of the composite to its outer layer and the peak temperature in the curing process becomes higher from the inner layer to outer layer, the gas cylinder is cured step by step, and curing time becomes shorter gradually from the inner layer to outer layer. The influences of the metal liner materials, environment temperature and the composite thickness on the changing law of curing temperature and curing degree were also analyzed according to the simulation result. The results show when the environment temperature is higher, the time of reaching the curing peak temperature becomes early and the peak temperature is lower, the time of starting curing becomes early. When the composite gets thicker, the time of reaching the curing peak temperature gets later and the peak temperature is higher, the time of starting curing becomes later. The influences of the metal liner materials on this composite cylinder with thin wall liner are small.

Keywords: composite gas cylinder; internal heat-curing; ANSYS; numerical simulation

在科技迅速发展的现代社会中,气瓶制造业被认为属于朝阳工业范畴^[1],从二十世纪七十年代起,科技人员开始将气瓶结构从金属气瓶转为金属内衬加纤维增强树脂基复合材料缠绕成型的复合气瓶(以下简称复合材料气瓶)^[2]。复合材料气瓶目前主要应用于呼吸器及燃料气瓶两大领域^[4]。复合材料气瓶具有轻质高强、耐腐蚀、减震性好和可设计性强等优点^[3]。目前复合材料气瓶中复合材料的固化工艺主要采用外加热固化成型,即在气瓶内衬上将纤维增强树脂基复合材料缠绕成型后,将其放入固化

炉中对其按照设定的固化升温历程加热,实现复合材料固化成型^[5]。这种将缠绕和固化两个过程分开进行的工艺过程显然会大大限制成型效率的提高。由于纤维增强树脂基复合材料在气瓶内衬上缠绕成型后为中空结构,且其成型时的内衬为金属材料,因此可以采用加热气瓶内衬的方式使复合材料升温,

^{*} 黑龙江省自然科学基金项目(E201301)

联系人:许家忠,教授,主要从事复合材料高效成型工艺及装备的研究

收稿日期:2014-10-14

进而完成其固化成型^[6]。图1为内固化工艺与外固化工艺的对比。

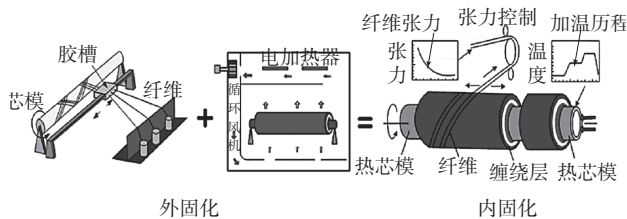


图1 内固化工艺与外固化工艺的对比

内固化相对于外固化工艺的优点是显而易见的,即:复合材料在内部热压作用下由内向外逐层固化,利于复合材料密实和树脂流动及气泡排出,从而提高气瓶的质量和承载能力;气瓶的缠绕和固化在同一设备上完成,缠绕成型后即可原位固化,消除了气瓶在缠绕机和固化炉两台设备间装卸及运输工序,从而提高了生产效率^[7]。笔者对采用蒸汽加热方式的复合材料气瓶的内固化成型工艺进行研究。由于复合材料气瓶固化过程发生了放热性化学反应和热传导,是一个复杂的耦合过程,因此建立了复合材料气瓶固化过程的热传导模型和固化动力学反应模型,利用有限元仿真软件 ANSYS 和 APDL 参数化语言开发复合材料气瓶内固化过程的数值模拟仿真程序,实现复合材料气瓶固化温度和固化度的变化规律的数值模拟研究。求解之后在通用后处理器中提取温度和固化度云图,使用 OriginPro 8.0 绘制温度和固化度曲线。然后使用热电偶传感器对模拟过程的温度进行试验验证。为了得到性能优异的复合材料气瓶,还分析了金属内衬材质、环境温度和复合材料厚度对温度和固化度变化规律的影响。研究结果和结论可为复合材料气瓶的内固化成型研究提供一定的借鉴和理论依据。

1 固化过程模型

1.1 热传导模型

复合材料气瓶固化过程的温度场由热传导和固化反应放热共同决定,根据 Fourier 热传导定律和能量守恒方程建立热传导问题数学模型^[7-8],如式(1)所示。

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (k_x \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (k_y \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (k_z \frac{\partial T}{\partial z}) + q \quad (1)$$

式中: ρ, c ——密度和比热;

T, t ——温度和时间;

k_x, k_y, k_z ——沿 x, y, z 方向的导热系数;

q ——内热源项。

当树脂和纤维参数已知时,可由式(2)计算复合材料的 ρ, c 以及导热系数 K ^[9-10]:

$$\rho = v_f \rho_f + (1 - v_f) \rho_r \quad (2)$$

$$c = \frac{v_f \rho_f c_f + (1 - v_f) \rho_r c_r}{\rho} \quad (3)$$

$$K = \frac{K_f K_r \rho}{v_f \rho_f K_f + (1 - v_f) \rho_r K_r} \quad (4)$$

式(2)、式(3)和式(4)中下标 f 代表纤维, r 代表树脂, v 代表体积含量。

通过式(5)计算复合材料中树脂固化反应放出的热量 q :

$$q = \rho_r H_u \frac{d\alpha}{dt} \quad (5)$$

式中: H_u ——固化反应总体放热量;

α ——树脂固化度,固化度对时间的导数即为固化反应速率。

1.2 固化动力学模型

一般环氧树脂的固化反应动力学模型可表示为^[11-12]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha^n) \quad (6)$$

式中: k_1, k_2 ——Arrhenius 温度函数;

m, n ——反应级数。

其中 k_1, k_2 可用式(7)和式(8)表示:

$$k_1 = A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (7)$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (8)$$

式中: A_1, A_2 ——频率因子;

E_1, E_2 ——活化能;

R ——气体常数;

T ——绝对温度;

式(6)、式(7)和式(8)中的参数均可由试验确定。

由式(1)和式(6)可知,固化动力学模型中含有温度变量,而热传导模型中的最后一项内热源项又是固化度的函数,因此温度和固化度之间是一种强耦合的关系。

2 气瓶内固化过程的数值模拟与分析

2.1 内固化过程模型的建立

以铝内衬加玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料缠绕成型的复合材料气瓶为研究对象,对其内

加热固化过程中内部温度和固化度的变化历程进行数值模拟及分析,建立的复合材料气瓶的有限元模型如图2所示。模型中间柱体部分的内径为0.225 m,外径为0.245 m,铝内衬厚度0.004 m,复合材料厚度0.016 m;封头段复合材料的厚度最大达到0.021 m。封头段从复合材料内层至外层依次选取节点1,2,3和4,中间圆柱部分从复合材料内层至外层依次选取节点5,6,7和8,各节点的具体位置如表1所示。复合材料中环氧树脂和玻璃纤维的含量和物理性质,以及复合材料与金属内衬的物理性质分别如表2和表3所示。热分析的单元类型选择SOLID70,采用扫略网格划分的方法分别对铝内衬和复合材料进行网格划分。假设不考虑树脂流动,其热边界条件为:复合材料气瓶的内表面温度与压缩空气温度相等;外表面的有效对流换热系数为8.0;铝内衬设置为热传导;复合材料部分设置为生热。分别通过柱坐标系和球坐标系选择模型的节点对其进行加载。

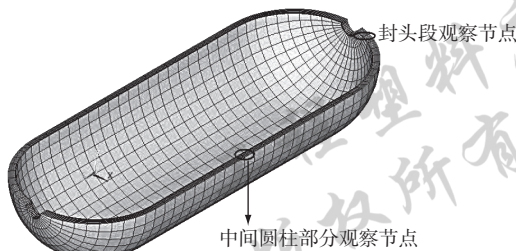


图2 复合材料气瓶模型

表1 观察节点位置

节点号	节点位置
节点1	封头段金属内衬和复合材料接触处
节点2	封头段复合材料靠近金属内衬的1/2部分中间层
节点3	封头段复合材料中间层
节点4	封头段复合材料最外层
节点5	中间圆柱部分金属内衬和复合材料接触处
节点6	中间圆柱部分复合材料靠近金属内衬的1/2部分中间层
节点7	中间圆柱部分复合材料中间层
节点8	中间圆柱部分复合材料最外层

表2 复合材料中各组分的物理性质

材料组成	质量分数 / %	密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	比热容 / $[\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}]$	导热系数 / $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}]$
环氧树脂	60	1200	7900	8.65
玻璃纤维	40	2600	690	0.270

表3 复合材料和金属内衬的物理性质

材料组成	密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	比热容 / $[\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}]$	导热系数 / $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}]$
复合材料	1614	1050	0.851
铝内衬	2800	880	174.6

2.2 实验验证

为验证仿真方法的正确性,对气瓶固化过程中

壳体外表面节点4、节点8和节点9的温度进行了测量,如图3所示,其中,节点9位于封头段和中间圆柱部分的交界处,即材料厚度开始变化的位置,该点温度变化相对复杂,具有代表性,因而增加了这一节点以进行验证。实验中选择热电偶传感器测温。将装配式热电偶传感器WRE-625的参比端与数字式控制器欧姆龙E5CC/EC的传感器输入端子连接,WRE-625的参比端分别接在节点4、节点8和节点9上,接通电源即可测量温度。在复合材料气瓶固化过程中,记录欧姆龙E5CC/EC上显示的温度数据,然后将测量的试验值和固化程序模拟的值进行对比分析,如图4、图5和图6所示。由图4、图5和图6可见,仿真曲线和实验测定的数据吻合得较好,因此所采用的数值模拟方法能够模拟材料固化过程,算法正确有效。

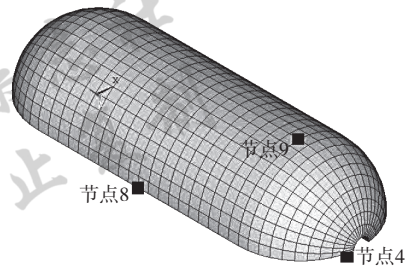


图3 实验观察节点

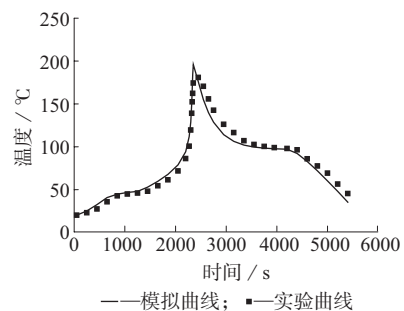


图4 节点4的模拟结果与实验数据对比

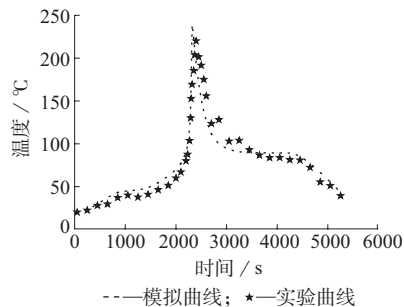


图5 节点8的模拟结果与实验数据对比

2.3 模拟结果分析

图7和图8给出了复合材料气瓶8个节点的温度和固化度随时间的变化曲线。

从图7和图8可以看出,由于铝内衬较薄且铝

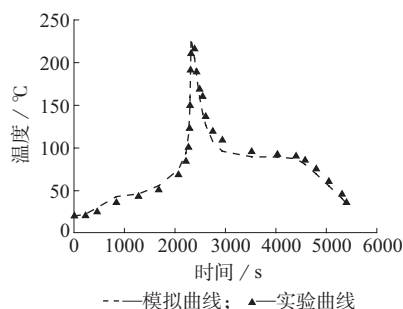
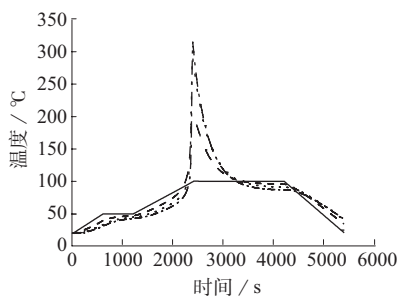
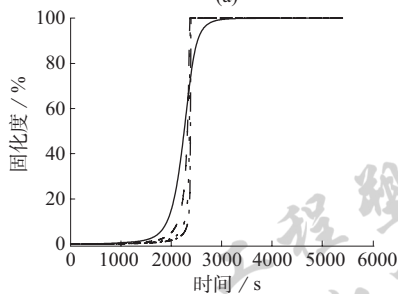


图6 节点9的模拟结果与实验数据对比



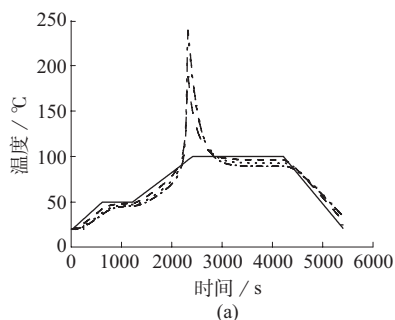
(a)



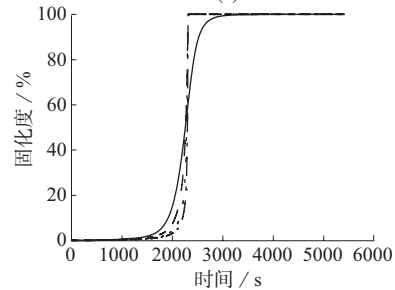
(b)

——节点1; ---节点2; ···节点3; -·-·节点4

图7 复合材料气瓶在节点1~节点4处的温度和固化度变化曲线



(a)



(b)

——节点5; ---节点6; ···节点7; -·-·节点8

图8 复合材料气瓶在节点5~节点8处的温度和固化度变化曲线
的导热系数较大,所以节点1和节点5的温度变化

和加温历程基本一致。开始时内层温度比外层的温度高,内层的节点1和节点5最先达到固化温度开始固化反应,反应放出的热量从内层传递至外层,由于固化放热和热传递的共同影响,进一步引起温度的升高。大部分节点达到固化温度时开始固化,放出大量的热,由于复合材料的导热系数和表面对流换热系数较低,热量不能够及时的传递出去,使固化速率急剧上升(加热时间2300s左右)。热量的积累也使温度达到峰值,最外层的峰值温度最高,封头段节点4达到307.5℃,中间部分节点8达到239℃。加热2400s时,大量节点已经完成固化,只有靠近金属内衬的少数内层节点还没有固化,这是因为复合材料最内层节点紧挨着模具,热量散失较快,导致固化速率较慢。固化后放出的热量很少,同时热量也逐渐散失,所以温度开始下降,复合材料内层紧挨着模具,散热快,节点1和节点5的温度最先降到室温。通过以上分析可以得出以下结论:复合材料气瓶内固化时的温度是由复合材料内层至外层逐渐传递的,固化时的峰值温度由内向外逐渐提高,气瓶的固化是逐层进行的,固化时间由内向外逐渐变短。

3 影响复合材料气瓶固化的因素分析

3.1 金属内衬材质的影响

表4为不同金属内衬的物理性质,图9是不同金属内衬材质下的复合材料气瓶温度和固化度随时间变化的曲线。由图9可以看出,3种金属内衬下温度和固化度随时间变化的曲线基本相差不大,仅峰值温度有所差异,其中钢内衬的峰值温度最大,铜内衬的峰值温度最小,铝内衬的峰值温度居中。由于本研究中金属内衬较薄,只有4mm,同时金属的导热系数较大,所以温度由金属内衬传递至复合材料内层所需时间极短,因此金属内衬材质的不同,对温度和固化度的影响极小,即内衬材质对薄壁内衬的复合材料气瓶影响微小。

表4 内衬材料物理性质

内衬材料	密度 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	比热容 / [$\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$]	导热系数 / [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$]
铝	2800	880	174.6
铜	8450	390	333.7
钢	7850	480	50.2

3.2 环境温度的影响

图10是固化过程环境温度分别为10,20,35℃时复合材料气瓶温度和固化度随时间变化的曲线。由图10可以看出,环境温度为10℃时,气瓶峰值温

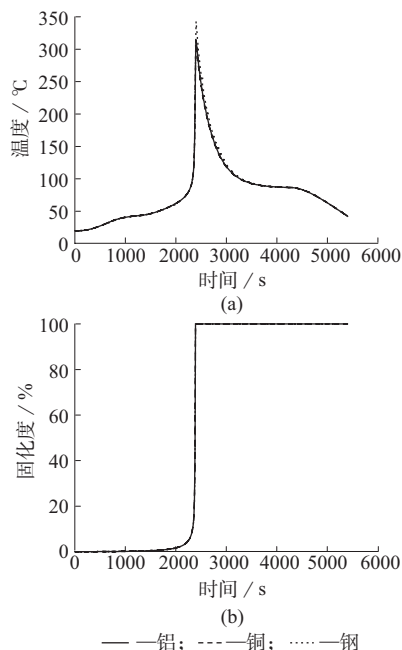


图9 金属内衬材质不同的温度和固化度随时间变化曲线

度最大且出现最晚,开始固化时间晚;环境温度为20℃次之;环境温度为35℃时,复合材料气瓶峰值温度最低且出现最早,开始固化时间早。这说明环境温度越高,气瓶开始固化的时间越早,在内固化时达到峰值温度的时间越早且峰值温度越低。

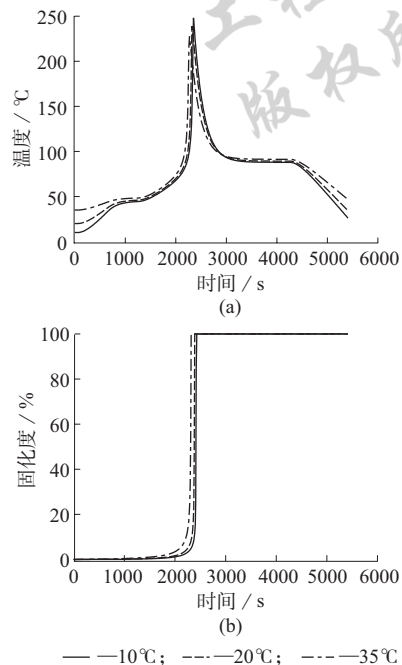


图10 固化环境温度不同的温度和固化度随时间变化曲线

3.3 材料厚度的影响

图11给出了复合材料厚度不同时复合材料气瓶温度和固化度随时间的变化曲线。从图11可以看出,复合材料越厚,其在内固化时达到峰值温度的

时间越晚且峰值温度越高,固化时间越晚。这是因为复合材料越厚,需要传递的热量越多,所以固化时间和达到峰值的时间都会相对滞后。复合材料越厚越不利于热量的传递,从而导致峰值温度越高。峰值温度过高会严重影响复合气瓶的成型质量及性能,因此,对于厚度大的复合材料可以合理选择内衬、改变环境温度来降低峰值温度,从而提高复合材料气瓶的质量。

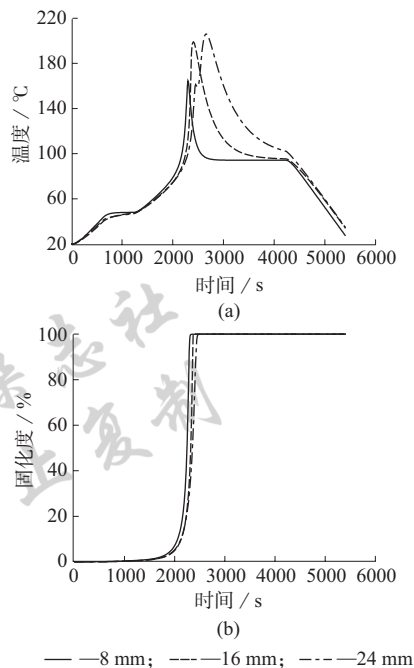


图11 复合材料厚度不同的温度和固化度随时间变化曲线

4 结论

(1) 利用 ANSYS 仿真软件开发了复合材料气瓶内加热固化成型过程的仿真程序,对复合材料气瓶内固化过程的温度和固化度变化规律进行了数值模拟研究,发现数值模拟的结果与实际实验数据吻合良好,算法准确有效。

(2) 复合材料气瓶内固化时的温度是由复合材料内层至外层逐渐传递的,固化时的峰值温度由内向外逐渐提高,气瓶的固化是逐层进行的,固化时间由内向外逐渐变短。

(3) 环境温度越高,复合材料气瓶内固化时达到峰值温度的时间越早且峰值温度越低,开始固化的时间越早;复合材料越厚,达到峰值温度的时间越晚且峰值温度越高,开始固化的时间越晚。金属内衬材质对薄壁内衬的复合气瓶影响微小。

参考文献

- [1] 张洁. 国内复合材料气瓶发展及气瓶标准概况 [J]. 纤维复合材料, 2007(3):38-42.

- Zhang Jie. Development and specification summary of composite gas cylinder in China[J]. Fiber Composites, 2007(3):38-42.
- [2] Khashaba. Delamination in drilling GFR-thermoset composites[J]. Composite structures, 2004, 63(3-4):313-327.
- [3] 许家忠, 乔明, 尤波. 纤维缠绕复合材料成型原理及工艺 [M]. 北京: 科学出版社, 2013:1-20.
- Xu Jiazhong, Qiao Ming, You Bo. Filament winding composites molding principle and process[M]. Beijing: Science Press, 2013:1-20.
- [4] 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 [J]. 压力容器, 2004(9):32-36.
- Zhou Haicheng, Ruan Haidong. Development of filament wound composite gas cylinder and its standard condition[J]. Pressure Vessel Technology, 2004(9):32-36.
- [5] Abdel-Hady F. Filament winding of revolution structures[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2005, 24(8):855-868.
- [6] Xu Jiazhong, Wang Xingying, Qiao Ming, et al. Research on heated-mandrel winding process for rein-matrix composite shells[J]. Polymers & Polymer Composites, 2011, 19(4):319-326.
- [7] Bogetti T A, Gillespie J W. Process-induced stress and deformation in thick-section thermoset composite laminates[J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(5):626-660.
- [8] Bogetti T A, Gillespie J W. Two-dimensional cure simulation of thick thermosetting composites[J]. Journal of Composite Materials, 1991, 25(3):239-273.
- [9] 郭兆璞, 陈浩然, 段滋华. 复合材料层合板粘弹性固化残余应力分析 [J]. 计算结构力学及其应用, 1996, 13(4):401-407.
- Guo Zhaopu, Chen Haoran, Duan Zihua. Thermo-viscoelastic analysis of curing residual stresses in composite laminates[J]. Computational Structural Mechanics and Applications, 1996, 13(4):401-407.
- [10] 戴福洪. 树脂传递模塑工艺有限元模拟与树脂流动过程监测 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004:62-80.
- Dai Hongfu. Finite element simulation of resin transfer molding technique and resin flow process monitoring[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2004:62-80.
- [11] Fernlund G, Ossooly A, Poursartip A, et al. Finite element based prediction of process-induced deformation of autoclaved composite structures using 2D process analysis and 3D structural analysis[J]. Composite Structures, 2003, 62(2):223-234.
- [12] 郭战胜, 杜善义, 张博明, 等. 先进复合材料用环氧树脂的固化反应和化学流变 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(4):146-152.
- Guo Zhansheng, Du Shanyi, Zhang Boming, et al. Cure kinetics and chemorheological behavior of epoxy resin used in advanced composites[J]. Acta materiae compositae sinica, 2004, 21(4):146-152.

道达尔将收购 Polyblend 大部分股权

法国石油和天然气巨头道达尔公司发言人称, 道达尔已签订一份合同, 将收购德国 Polymer-Chemie 旗下子公司 Polyblend 68% 的股份。

道达尔表示, 公司目前尚未生产 Polyblend 聚烯烃增强混配料, 但在洛林 Carling 生产基地已开始建设两条联合产能为 3 万 t/a 的生产线, 预计将于 2016 年春季投产。

道达尔曾在 2013 年宣布, 计划 2016 年前投资 1.6 亿欧元整改其位于法国东部洛林 Carling 的石化平台。“作为外延投资计划的一部分, 将 Carling 建设成碳氢化合物树脂业务的欧洲中心和欧洲领先的聚合物工厂, 能够帮助我们在法国维持可持续性工业活动, 投资发展潜力可观的市场。” 道达尔精炼 & 化学品业务总裁 Patrick Pouyanné 说道。

关于 Polyblend 交易, 道达尔一位发言人表示: “收购 Polyblend 代表着 Carling 工厂又添了一份资产, 这将大大促进专有技术的转移。” 他同时表示: “这项收购将增强道达尔的市场地位, 使道达尔获得 Polyblend 在混配料上的专有技术; ‘混配料玻璃纤维’ 技术, 这是道达尔尚未涉及的高增长领域。” 另外, “汽车轻量化趋势、汽车制造商降低二氧化碳排放量的迫切需求为这种高科技 PP 混配料提供了增长机会。”

通过德国竞争机构的审批后, 这笔交易预计将于 2015 年 2 月最终完成。Polyblend 目前拥有 91 名员工, 其混配料年产能 8.3 万 t。

(中塑在线)

天津石化聚乙烯两新品成功下线

近日, DFDA-2704 和 DFDA-2304 两种聚烯烃新产品在天津石化聚乙烯装置成功下线。此新产品的成功生产, 进一步丰富了天津石化聚烯烃新产品系列, 提高了企业的市场竞争力。

近几年, 天津石化致力于新产品的开发和生产, 其中聚烯烃产品逐步实现了系列化、差异化, 形成了以低密度、超低密度聚烯烃产品为主打的拳头产品, 成为国内系列齐全的高性能聚乙烯薄膜原料生产供应企业之一。为进一步丰富聚烯烃产品种类, 抢夺市场, 天津石化在进行深入市场调研的基础上, 决定进一步拓展应用领域。

聚乙烯新产品 DFDA-2704 和 DFDA-2304 主要用于聚乙烯热收缩膜领域, 与低密度聚乙烯掺混, 可用于啤酒、饮料等重型物体的集合收缩包装。该领域产品能为聚乙烯热收缩膜提供优异的横纵向回缩性能、抗穿刺性能和拉伸性能, 具有广阔的市场前景。

新产品在生产中极易产生静电, 不仅会引起装置波动, 还会使料结块。更由于其密度高, 熔体流动速率低, 使得物料硬度高, 造粒困难。为顺利完成生产, 聚乙烯车间与技术质量科充分吸取以前新产品生产的经验, 制订了产品切换方案, 严格采用既定的方式生产, 实现该产品的一次生产成功。

此次共生产 DFDA-2704 新产品 49.35 t, DFDA-2304 新产品 101.5 t。目前, 有关部门正在对产品进行全面的测试分析, 以期尽快推向市场, 打开销路。

(慧聪塑料网)