

# 考虑成型工艺的IV型储氢气瓶固化度仿真模拟

## Simulation of Cure Degree in Type IV Hydrogen Storage Cylinders Considering Peak Liner Temperature

冯家稷<sup>1</sup>, 谷俊峰<sup>1,2</sup>, 阮诗伦<sup>1,2\*</sup>  
FENG Jiaji<sup>1</sup>, GU Junfeng<sup>1,2</sup>, RUAN Shilun<sup>1,2</sup>

(1. 大连理工大学 力学与航空航天学院, 大连 116024; 2. 大连理工大学宁波研究院, 宁波 315020)

### 摘要:

本研究针对IV型复合材料储氢气瓶的固化工艺影响因素展开系统研究, 构建了考虑热传导效应与固化反应放热的分析模型。基于数值模拟方法, 重点探讨了保温平台数量、最高温度及温度梯度对储氢气瓶固化度演变规律、固化速率以及内胆温度峰值的影响。研究表明: 采用多级阶梯保温工艺可有效降低内胆温度峰值, 同时使气瓶复合材料层固化度分布均匀性提升; 随最高温度的升高, 固化度、固化速率也随之升高, 内胆温度峰值也随之升高; 较高的升温速率对于低升温速率工况, 会提升升温速率, 使内胆温度峰值升高。

关键词: 固化工艺, 储氢气瓶, 有限元仿真

## 0. 引言

当今世界面临着十分严重的能源危机与环境污染, 为缓解环境的持续恶化, 亟需寻找到来源广泛, 清洁高效的新型能源, 氢能源便是理想之选。但是, 氢气的储存以及安全运输一直是制约氢气广泛应用的一个关键问题。由于成本低、重量轻、耐腐蚀、耐疲劳、爆破后无金属碎片等诸多优点, 纤维缠绕复合材料压力容器尤其是IV型储氢气瓶在航空航天、汽车等领域具有广阔的应用前景。当前, 中国的氢能产业尤其是储氢高压容器行业正处在蓬勃发展的上升期, 但仍有许多技术问题有待解决。其中, IV型储氢气瓶的固化成型过程会受到外部热源加热以及树脂固化反应放热两个热源共同作用, 形成复杂的温度梯度。复合材料层固化不充分会导致材料性能显著劣化, 使其孔隙率超标, 直接影响气瓶的承载能力以及服役寿命, 大大增加了安全风险; 固化度分布不均则会使低固化度区域因其承载能力薄弱导致应力集中, 还会增加残余应力的大小, 从而削弱气瓶整体强度; 固化反应放热则会使局部温度高于固化

时设置的最高温度，引起内胆垮塌等现象。因此，确定合适的固化工艺以保证复合材料层固化度高且温度场分布均匀成为了IV型储氢气瓶成型过程中的重点。现如今，有限元技术的蓬勃发展，使得用数值分析技术代替部分实验，最终获得复合材料固化度，固化速率以及残余应力等数据成为可能。Loos 等人<sup>[1]</sup>通过有限元分析，发现固化工艺如升温速率、温度梯度对复合材料内部质量和性能至关重要。左德峰等<sup>[2]</sup>利用有限元方法对复合材料固化工艺过程进行数值仿真，发现沿厚度方向分布的温度场在厚度加大的情况下更不均匀，降低升温速率可以增加温度场分布的均匀性。张纪奎<sup>[3]</sup>对各向异性复合材料进行数值模拟，发现厚度越大的复合材料纤维体积含量越低，温度峰值越大。刘欣宁等<sup>[4]</sup>对复合材料层合板在热压罐中的固化成型过程进行了数值仿真，绘制了不同厚度层合板的中心温度与固化度的分布曲线，发现固化进度随着厚度增加而减慢，认为这与中心温度上升速度减慢有关。吕佳镁等<sup>[5]</sup>通过 COMSOL 对复合材料热压罐成型温度场分布进行模拟，并在模具支撑结构中添加了导流板，降低了模具最大温差且优化了固化工艺曲线。朱宁<sup>[6]</sup>基于热传导模型和固化动力学模型，建立了 IV 型储氢气瓶固化工艺温度场预测模型，分析了固化工艺过程中气瓶温度场分布规律，讨论了固化工艺最高温度和保温平台对内胆温度峰值的影响。目前，鲜有文献指出IV型储氢气瓶固化工艺最高温度、保温平台数、温度梯度对固化速率、复合材料层固化度分布及内胆温度峰值的影响。

为探究不同固化工艺对IV型储氢气瓶复合材料层固化度分布及内胆温度峰值的影响，提升固化度并减小固化度方差，降低气瓶结构在固化过程中的温度峰值。本文通过 Abaqus-WCM 插件，建立了IV型储氢气瓶的二维轴对称模型，模拟了其固化过程，并讨论了最高温度、保温平台数量及升温速率对于气瓶缠绕层的固化速率、固化度及内胆温度场分布的影响。

## 1. 固化反应模型

### 1.1 固化反应动力学模型

本文在考虑外部热源传热的同时，也考虑了树脂在发生固化反应时的放热量。固化反应动力学模型描述了复合材料在固化过程中固化反应速率与固化度、时间与温度三者之间的关系。本文采用半经验公式法来建立固化反应动力学模型。

$\alpha < 0.3$  时

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2)(1 - \alpha)(0.47 - \alpha) \quad (1)$$

$\alpha \geq 0.3$  时

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_3(1 - \alpha) \quad (2)$$

式中,  $\alpha$ 为树脂的固化度,  $da/dt$ 为树脂的固化率,  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 为固化速率函数, 根据 Arrhenius 方程确定。

$$K_i(T) = A_i \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{RT}\right) (i=1, 2, 3) \quad (3)$$

$A_i$ 是反应速率因子,  $R$ 为普适气体常数,  $\Delta E_i$ 为活化能。其取值如表 1 所示。

表 1 复合材料固化动力学参数<sup>[7]</sup>

Tab.1 Dynamic parameters of composite material curing

参数	$A_1(s^{-1})$	$A_2(s^{-1})$	$A_3(s^{-1})$	$\Delta E_1(J/mol)$	$\Delta E_2(J/mol)$	$\Delta E_3(J/mol)$
值	$3.50 \times 10^7$	$-3.36 \times 10^7$	$3.26 \times 10^3$	$8.07 \times 10^4$	$7.78 \times 10^4$	$5.56 \times 10^4$

## 1.2 热传导模型

热传导控制方程:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q \quad (4)$$

式中,  $\rho$ 和  $C$ 分别为复合材料的密度和比热容,  $T$ 为  $t$ 时刻复合材料的温度,  $k_x$ 、 $k_y$ 、 $k_z$ 为复合材料三个方向的热导率。  $Q$ 为树脂固化反应的产热速率。

$$Q = \rho_r (1 - V_f) H_r \frac{d\alpha}{dt} \quad (5)$$

式中,  $V_f$ 为纤维体积分数,  $\rho_r$ 为树脂密度,  $H_r$ 为单位质量树脂反应放热。

## 2. 算例分析

### 2.1 有限元模型

本研究采用 Abaqus-WCM 插件建立气瓶的二维轴对称有限元模型。金属接头材料选用 316L 不锈钢, 内胆选用 PA6, 材料参数见表 2-4。其中金属接头, 内胆以及复合材料层均选用四节点轴对称热-力耦合单元 CAX4T, 以模拟气瓶的热力耦合行为。气瓶结构与铺层方式如图 1 所示:

表 2 复合材料力学参数<sup>[8-10]</sup>

Tab.2 Mechanical parameters of matrix composites

模量 (E <sub>1</sub> )/[GPa]	弹性模量 (E <sub>2</sub> = E <sub>3</sub> )/[GPa]	泊松比( $\nu_{12}$ )	泊松比( $\nu_{13}$ )	泊松 比 ( $\nu_{23}$ )	剪切模量( $G_{12}$ = $G_{13}$ )/[GPa]	剪切模量 ( $G_{23}$ )/[GPa]	纵向抗拉强 度( $\sigma_c$ )/[MPa]
134	7.42	0.28	0.28	0.3	3.71	4.79	2300
纵向抗压强 度( $\sigma_c$ )/[MPa]	横向抗拉强 度( $Y_c$ )/[MPa]	横向抗压强 度( $Y_c$ )/[MPa]	剪切强度 (S)/[MPa]	纤维 体积 分数	热导率 ( $K_{xx}$ )/[W/(m·K)]	密度 ( $\rho$ )/[kg/m <sup>3</sup> ]	比热容 ( $C_p$ )/[J/kg·K]
1250	74	180	50	0.65	0.4135	1600	1000

表 3 316L 不锈钢力学性能<sup>[11]</sup>

Tab.3 316L stainless steel mechanical properties

弹性模量/[GPa]	泊松比	屈服强度/[MPa]	拉伸强度/[MPa]	密度/[g·m <sup>-3</sup> ]	热导率 ( $K_{xx}$ )/[W/(m·K)]	比热容 ( $C_p$ )/[J/kg·K]
200	0.3	281	405	8	16.3	502

表 4 PA6 力学性能<sup>[12]</sup>

Tab.4 PA6 mechanical properties

弹性模量 /[GPa]	泊松比	屈服强度 /[MPa]	抗拉强度 /[MPa]	密度/[g·m <sup>-3</sup> ]	热导率 ( $K_{xx}$ )/[W/(m·K)]	比热容 ( $C_p$ )/[J/kg·K]
1.88	0.4	47	55	1.15	0.27	1500

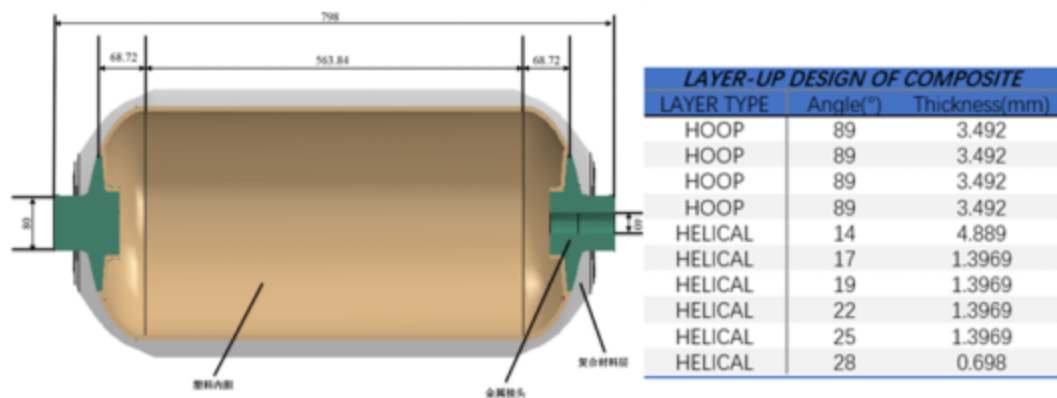


图 1 气瓶示意图及铺层方式

本研究中通过 FILM 子程序定义环境温度及热传递系数；通过 USDFLD 子程序引入了固

化度和固化速率；通过 HETVAL 子程序定义固化反应的放热量，并根据固化动力学模型对固化度和固化速率两个场变量进行更新。

## 2.2 固化度场、固化速率及温度场分析

### 2.2.1 保温平台数量的影响

为探究保温平台数量对固化度的影响，对最高温度为 150℃，保温平台数量为 1，2，3 的三种固化工艺分别进行分析。固化工艺温度曲线如图 2 所示：

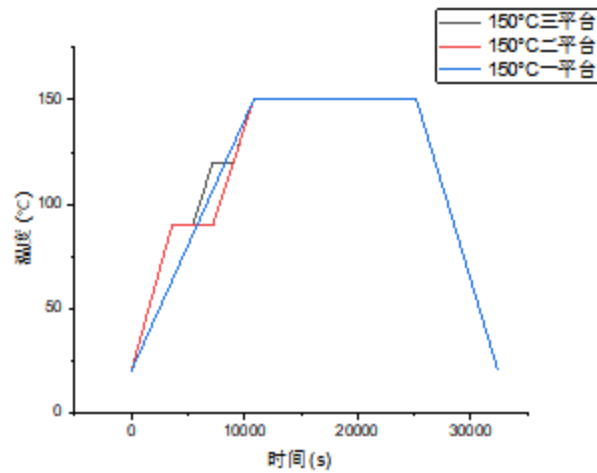


图 2 150℃下不同平台数固化制度示意图

三种不同固化制度下的固化度分布特征如图 3 所示。从左至右分别展示了 150℃单平台、双平台及三平台三种固化制度对应的最终固化度云图。仿真结果表明，三种固化制度下最终固化度均超过 99%。然而进一步对比发现，三平台固化制度的平均固化度要高于单平台和双平台。除此之外，通过云图分布特征可知，三平台的固化度方差较单平台与双平台更低，表明多平台固化制度具有更优的固化效果。

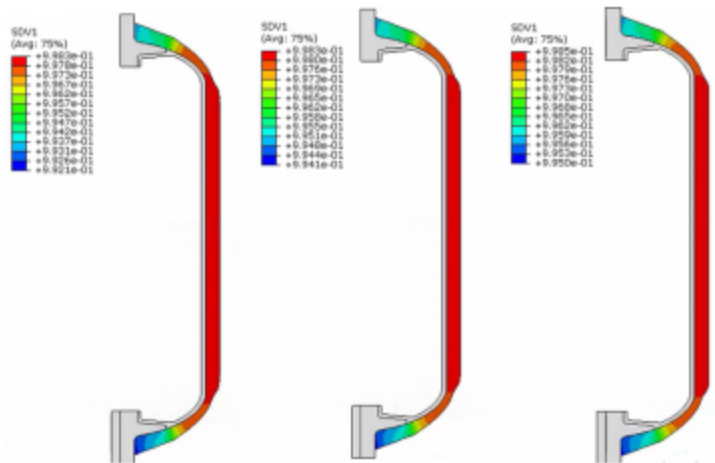


图 3 不同平台数下最终固化度分布对比

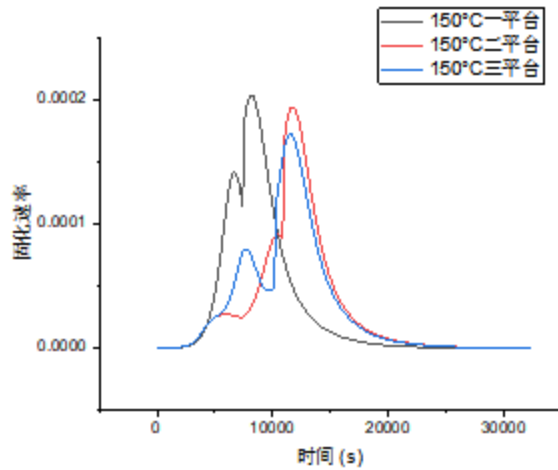


图 4 不同平台数下固化速率随时间变化曲线

固化速率对比如图 4 所示，可以明显看到，随着保温平台数量的增加，最高固化速率减小。而由式（4）可知，固化反应放热量与固化速率呈正相关，故多保温平台有助于减小内衬温度峰值，温度场云图（图 5）对比也证明了这一点。

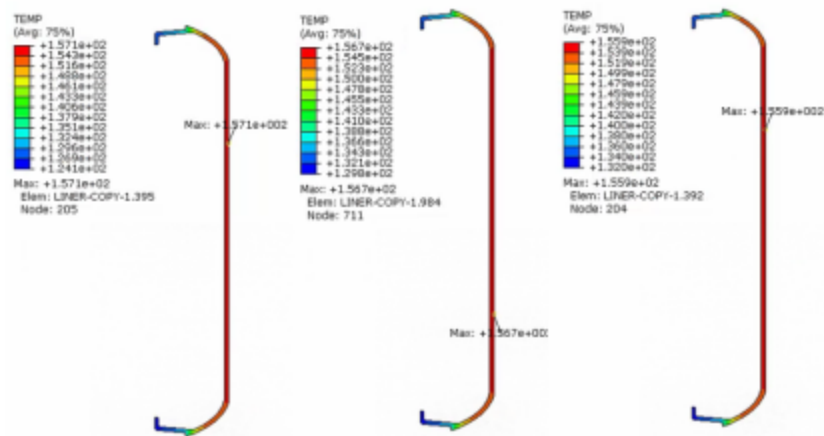


图 5 不同平台数下内胆最高温度对比

图 5 中从左至右分别是 150°C 单平台、150°C 二平台和 150°C 三平台固化制度下的温度场云图，150°C 三平台固化制度下的温度场分布最为均匀，最高温度为 155.9°C，固化反应放热使温度升高 5.9°C，而单平台和二平台分别升高 7.1°C 和 6.7°C。最高温度位置均在内胆筒身段。仿真结果说明，适当增加保温平台数量可以提高复合材料固化度，同时降低温度峰值，使温度场分布更加均匀，有效避免了因内衬温度过热而导致内胆失效的问题。

### 2.2.2 最高温度的影响

为探究最高温度对固化度以及固化速率的影响，对保温平台数量为 2，最高温度为 150°C，155°C 以及 160°C 三种不同最高温度的固化制度分别进行分析，固化工艺曲线如图 6 所示：

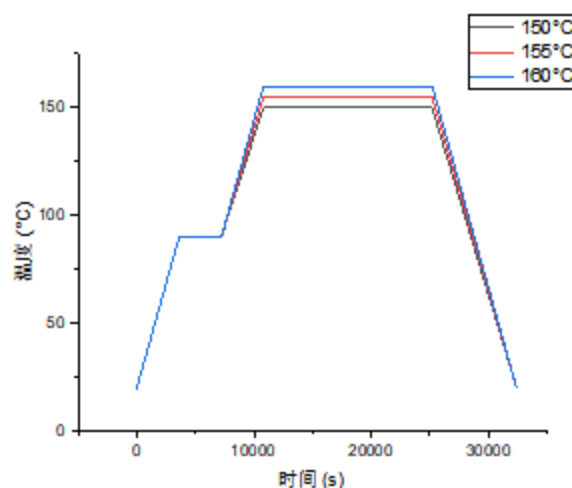


图 6 不同最高温度固化制度示意图

固化度云图如图 7 所示，从左至右分别是最高温度为 150°C，155°C 以及 160°C 二平台固化制度下的固化度分布，随着最高温度的增加，最终固化度也呈现上升的趋势，且固化度分

布越来越均匀。说明最高温度的提升会提高固化的效果。

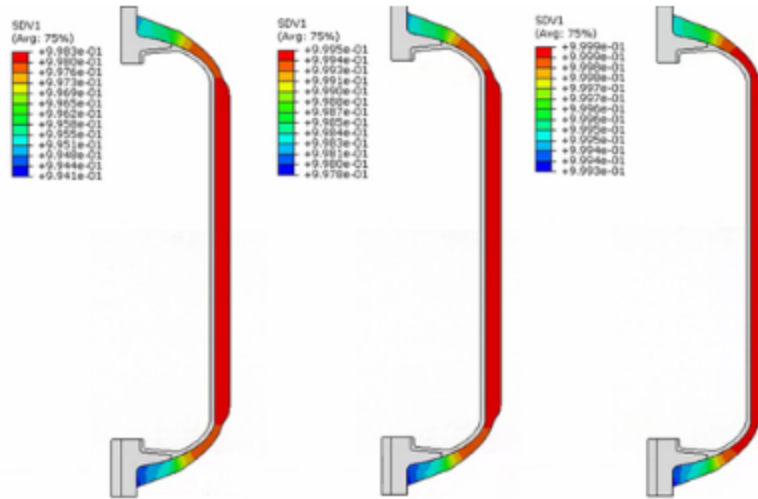


图 7 不同最高温度下最终固化度对比

固化速率对比如图 8 所示，可以看出，随着最高温度的升高，固化速率也在不断增加。所以可以适当提升固化最高温度以加快固化速率节省时间。但随着固化速率的增加，固化反应放热也在增加，如图 9 所示的温度场云图也说明了这一点，从左至右分别是 150°C，155°C 以及 160°C 的温度场云图，筒身段最高温部位升温分别为 6.7°C、7.1°C、7.2°C，所以在提高最大温度的同时要注意最高温度不能过高使内胆垮塌。

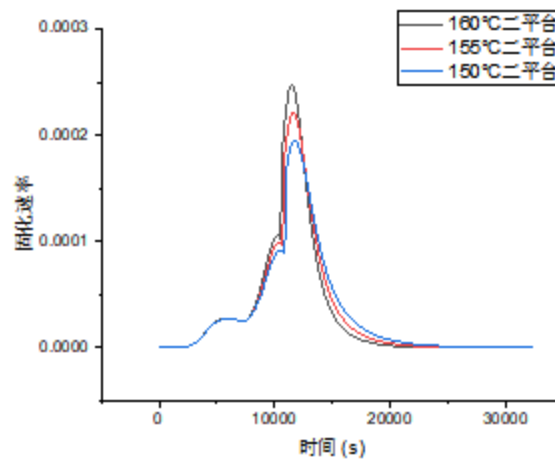


图 8 不同最高温度下固化速率对比

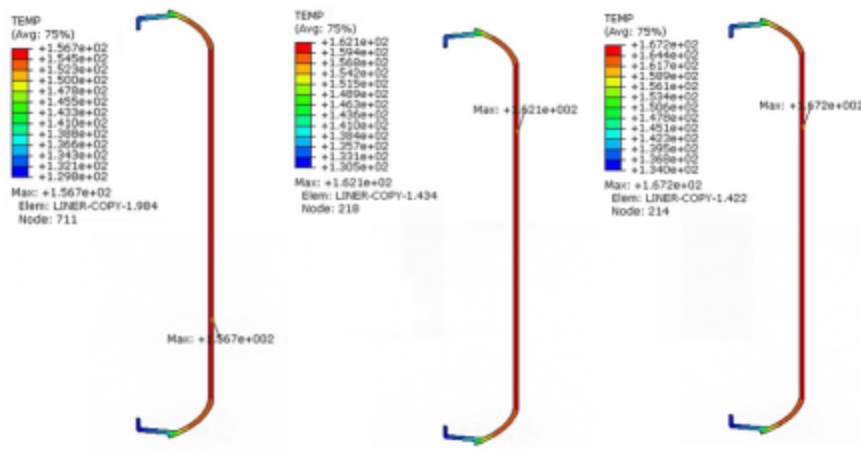


图 9 不同最高温度下内胆温度峰值对比

### 2.2.3 温度梯度对固化度及固化速率的影响

为探究温度梯度对固化度以及固化速率的影响，同样对保温平台数量为 2，最高温度为 150°C，155°C以及 160°C三种不同最高温度的固化制度分别进行分析，但加快了升温过程以及降温过程的速率，固化制度曲线如图 10 所示：

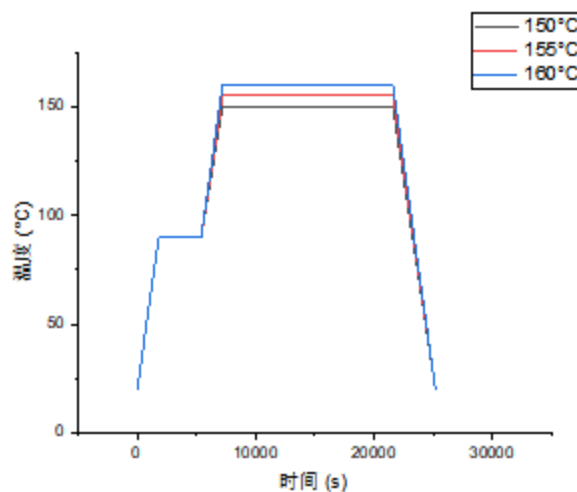


图 10 增加升温速率后的固化制度

固化度云图如图 11 所示，从左至右分别是最高温度为 150°C，155°C以及 160°C三种不同最高温度的固化制度下的模拟结果，同样遵循随温度升高，固化度升高的规律。但是，在相同温度的条件下，温度梯度大的固化制度下，最终的固化度会降低且固化度分布更不均匀。

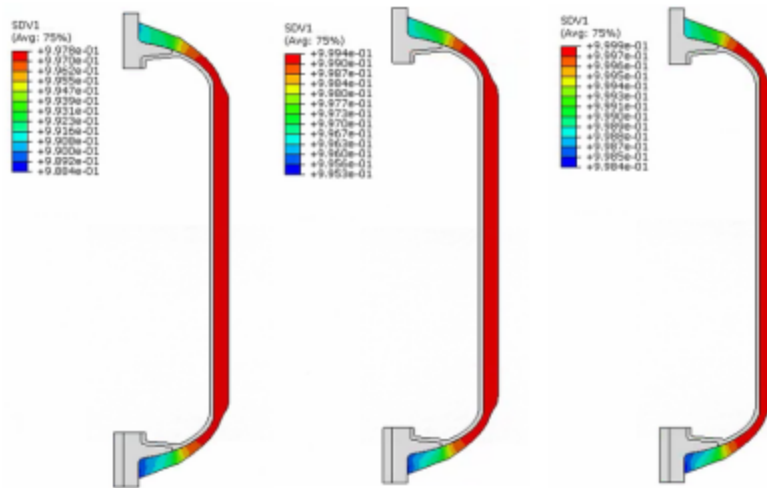


图 11 增加升温速率后的固化度分布云图

根据固化速率随时间变化曲线（图 12），可以看出，在相同最高温度下，温度梯度较大的固化制度下最高固化速率偏高，虽然两个保温平台的保温时间相同，但是温度梯度大的情况下固化速率的变化更为剧烈。

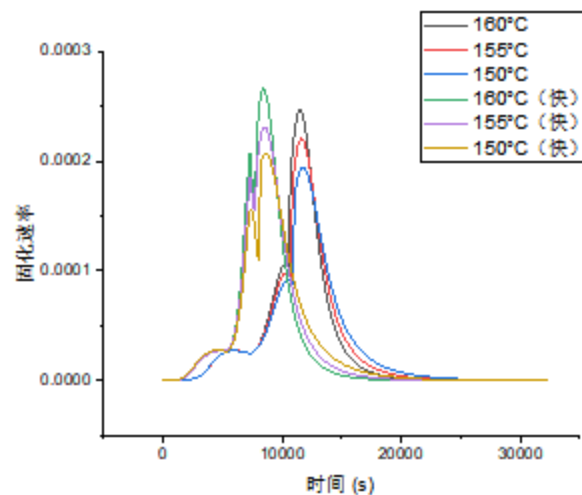


图 12 增加升温速率后固化速率与原升温速率对比曲线

内胆温度场分布如图 13，左侧为温度梯度较大的固化制度下温度场分布，两者均为最高温度 150°C，保温平台数量为 2，升温分别为 7.3°C与 6.7°C。可以看到，温度梯度较大时，内胆温度峰值要更高。所以要保证内胆不因高温而失效，不宜升温过快。

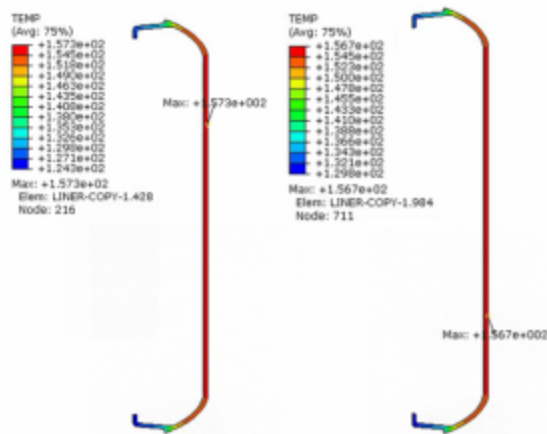


图 13 150℃二平台不同升温速率下内胆温度峰值对比

### 3. 总结

本文基于热传导模型和固化动力学模型，建立二维轴对称IV型储氢气瓶有限元模型预测了其固化度，固化速率及温度场分布，讨论了最高温度，保温平台数量及升温速率对于气瓶缠绕层的固化速率，固化度及内胆温度场分布的影响，得到如下结论：

(1) 增加保温平台数量可以提高复合材料固化度，使固化度分布更加均匀，同时降低温度峰值，使温度场分布更加均匀，避免因内胆温度过热而导致内胆失效的问题。

(2) 适当提升最高温度可以使固化度增加，增加固化速率。但随着固化速率的增加固化反应放热量也在增加，温度不宜过高否则会有使内胆失效的风险。

(3) 较大的温度梯度会降低固化度，也会使固化度分布不均匀。使固化速率增加，同时导致固化反应放热增加，故而温度梯度较大时，内胆温度峰值要更高。所以要保证内胆不因高温而失效，不宜升温过快。

在实际气瓶生产过程中，若内胆材料的耐热性能较好，可以通过增加最高温度的方式来增加固化速率，提高固化度；若内胆材料的耐热性能较差，降低最高温度的同时也可以考虑通过增加保温平台数量或者降低升温速率的方式降低内胆温度峰值。缓慢升温，设置多个保温平台则有利于提高固化度，减小固化度方差，避免产生残余应力过高与应力集中等问题对气瓶质量造成影响。

## 参考文献

- [1] Loos A C, Springer G S. Curing of Epoxy Matrix Composites[J]. *Journal of Composite Materials*,1983,17(2):135-169.
- [2] 左德峰, 朱金福, 黄再兴. 树脂基复合材料固化过程中温度场的数值模拟[J]. *南京航空航天大学学报*. 1999(06): 701-705.
- [3] 张纪奎, 付国正, 吴烈苏, 等. 厚截面复合材料结构固化残余应力研究进展[J]. *高科技纤维与应用*. 2012, 37(06): 57-61.
- [4] 刘欣宁, 李成思. 树脂基复合材料固化过程中固化度场和温度场数值模拟[J]. *机械制造*. 2017, 55(12): 73-76.
- [5] 吕佳镁. 复合材料构件热压罐成型模具温度场分析与结构优化[D]. 中北大学, 2022.
- [6] 朱宁. IV型高压储氢气瓶结构设计及优化研究[D]. 浙江大学,2023.
- [7] 赵一鸣. 复合材料构件热压罐成型模具温度场模拟与结构改进研究[D]. 南京航空航天大学, 2018.
- [8] Li X, Liu P, Cheng H, et al. Experimental and numerical analysis of low-velocity impact damage of CFRP laminates with negative Poisson ratio (NPR) rubber protective layer [J]. *Thin-Walled Structures*, 2023, 191: 111066.
- [9] Zhang Q, Xu H, Jia X, et al. Design of a 70 MPa type IV hydrogen storage vessel using accurate modeling techniques for dome thickness prediction [J]. *Composite Structures*, 2020, 236: 111915.
- [10] Toudeshky H H, Sadighi M, Vojdani A. Effects of curing thermal residual stresses on fatigue crack propagation of aluminum plates repaired by FML patches. *Composite structures*,2013,100(5):154-162.
- [11] LEH D, SAFFRÉ P, FRANCESCATO P, et al. A progressive failure analysis of a 700-bar type IV hydrogen composite pressure vessel [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(38): 13206-14.
- [12] Yersak T A, Baker D R, Yanagisawa Y, et al. Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(48): 28910-28917.

作者简介: 冯家禧, 男, 硕士研究生, 专业: 航天力学。主要从事复合材料储氢气瓶的研究。

联系方式: 电话: 13214283665. 邮箱:2517824104@qq.com

地址: 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号、

邮编: 116024