



Wojciech Błazejewski*, Paweł Gašior, Jerzy Kaleta, Radosław Rybczyński

Politechnika Wroclawska, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław, Poland

** Corresponding author. E-mail: Wojciech.Blazejewski@pwr.wroc.pl*

Otrzymano (Received) 08.01.2010

BADANIA KOMPOZYTOWYCH BUTLI WYSOKOCIŚNIENIOWYCH W PODWYŻSZONYCH TEMPERATURACH

Przedstawiono metodykę badań ciśnieniowych butli na podstawie dostępnych standardów oraz opis testów zmęczeniowych z wynikami badań w podwyższonych temperaturach i wilgotności. Omówiono wybrane standardy ze szczególnym uwzględnieniem wymogów dotyczących materiałów kompozytowych stosowanych do budowy butli. Scharakteryzowano również laboratorium badań butli znajdujące się na PWr. W pracy badano partię wysokociśnieniowych butli hybrydowych (włókno szklane i węglowe) przeznaczonych do magazynowania paliwa CNG w pojazdach. Były to butle typu 4 o objętości wodnej 40 litrów. Podwyższona temperatura (do 100°C) i wilgotność (95%) w czasie badań zmęczeniowych kilkakrotnie obniżają wytrzymałość zmęczeniową zbiorników. Należy także podkreślić nagły charakter zniszczenia zbiorników typu 4 w czasie badań zmęczeniowych, niespotykany przy badaniach zbiorników metalowych lub z linerem metalowym. Także miejsce zniszczenia w czasie badań zmęczeniowych i niszczących może być inne, np. dennica i część walcowa.

Słowa kluczowe: kompozytowe butle wysokociśnieniowe, butle hybrydowe, badania ciśnieniowe zbiorników, badania zmęczeniowe, podwyższona temperatura i wilgotność

HIGH TEMPERATURE TESTS OF THE HIGH PRESSURE COMPOSITE VESSELS

This work presents methodology of hydrostatic pressure tests and pressure cycling tests based on available regulations. The selected tests procedures and obtained results at increased temperatures are described. Besides selected regulations especially concerning composite materials applied for vessels manufacturing are discussed. Moreover laboratory of high pressure vessels at Wrocław University of Technology is presented. Hydraulic test setup as well as applied in laboratory test procedures are characterised. In the work a batch of high pressure composite hybrid vessels (glass fibre + carbon fibre) designed for CNG storage in automotive application was tested. These vessels were so called type 4 with 40 liters water-capacity. At the first step hydrostatic pressure burst test of three tanks were realised. The fuel tanks were filled with a working fluid (degassed water) and the pressure was gradually increased with pressurisation rate of 5 bar/s until 470 bars. Next after 5 seconds hold the test was continued until burst occurred. The defect was localised at the vessel dome. The second step was cycling tests. Two vessels were cycled in a pressure range between 20 and 260 bars. The working medium was hydraulic oil which temperature was maintained between 40÷46°C. A cycling rate was about 7 cycles per minute. Tested vessels stand for 14.500 cycles (first vessel) and 16.200 cycles (second one). Similarly like in burst test the defect was localised at the vessels domes. The third step of tests includes hold at a temperature of 100°C and pressure of 260 bars for 200 hours. After this test the same tank was put into the cycling test at ambient temperature. The vessel stands for 3.300 cycles and burst at the dome area. The fourth step were cycling test of two vessels at extreme temperature. During the test vessels were spayed with a hot water (60°C). Tested vessels stand for 2.800 and 3.200 cycles, but both of them burst at the domes. An increased temperature (up to 100°C) and humidity (95%) during the cycling test few times decrease fatigue strength of vessel. It is worth to underline the damage in form of burst during type 4. cylinders cycling test, which is unusual for vessels with metallic liner. Also the defect location during the cycling and burst test can be different.

Keywords: composite high pressure vessels, hybrid vessels, pressure tests of cylinders, fatigue tests, height temperature and humidity

WPROWADZENIE

Zastosowania wysokociśnieniowych butli kompozytowych są bardzo szerokie, np. w lotnictwie, przemyśle samochodowym, medycynie, służbach ratownictwa górniczego, pożarowego. Tak duża popularność butli kompozytowych jest głównie związana ze znaczną redukcją masy zbiornika w porównaniu do zbiorników stalowych,

redukcja masy może być nawet czterokrotna. Inne zalety butli kompozytowych to:

- brak iskrzenia przy otarciach i uderzeniach,
- brak odłamków w razie zniszczenia zbiornika (np. przestrzelenia, rozerwania),
- duża odporność chemiczna,

- brak wyraźnego przejścia plastyczno-kruchego w niskich temperaturach.

Do najważniejszych wad w porównaniu do butli metalowych należy zaliczyć konieczność spełniania bardzo rygorystycznych wymagań określonych przez standardy [1-10].

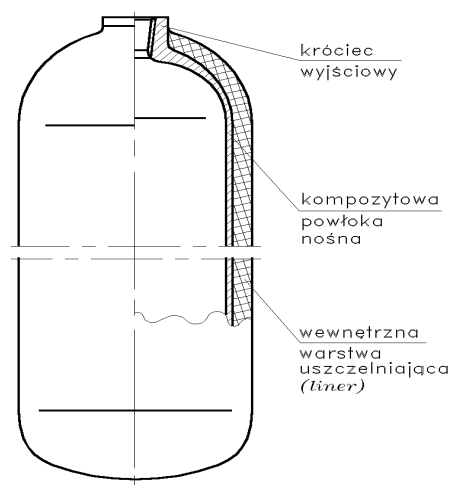
Autorzy mieli możliwość uczestniczenia w pracach podwyższających parametry użytkowe kompozytowych butli wysokociśnieniowych do gromadzenia sprężonego wodoru i metanu, zapoznali się ze stanem obecnym i prognozami w zakresie rozwoju butli kompozytowych oraz najnowocześniejszymi osiągnięciami renomowanych ośrodków badawczych i produkujących omawiane butle, między innymi przy okazji wspólnej realizacji dwóch projektów europejskich: StorHy (6PRUE) i InGAS (7PRUE) [11].

Spośród wyżej wymienionych zastosowań butle kompozytowe przeznaczone do magazynowania sprężonego gazu ziemnego CNG (Compressed Natural Gas) i sprężonego wodoru w pojazdach są obciążone najwyższymi wymaganiami. Jest to związane głównie z bezpieczeństwem eksploatacji zbiorników, również w ekstremalnych warunkach i w czasie wystąpienia kolizji drogowych. Należy wspomnieć, iż standardy [1-10] przewidują maksymalne ciśnienia pracy dla butli CNG 200 barów, natomiast dla sprężonego wodoru 350 barów. Obecnie trwają prace homologacyjne nad dopuszczeniem do eksploatacji zbiorników do 700 barów [1, 11] oraz można spotkać doniesienia o rozpoczęciu prac badawczych nad zbiornikami wodorowymi do 1050 barów. Materiałem wyjściowym do formułowania standardów dotyczących zbiorników paliwa wodorowego w pojazdach były normy i regulaminy dotyczące CNG. Z tego względu w pracy omówiono równoległe zbiorniki CNG i wodorowe ze wskazaniem rozbieżności. Aktualnie jest produkowanych na świecie około 700 rodzajów gazowych butli kompozytowych (różniących się zastosowaniem, konstrukcją i technologią wykonania). Najwięcej pojazdów zasilanych CNG porusza się w Argentynie (ok. miliona). W Europie liderem są Włochy i Niemcy (po około 500 tys.). W ciągu ostatnich pięciu lat najszybszy wzrost liczby pojazdów zasilanych CNG, nawet dziesięciokrotny, zanotowano w USA, Chinach, Niemczech, Szwecji i Japonii. Tak duża dynamika rozwoju paliw gazowych jest związana z aspektami ekologicznymi, parametrami eksploatacyjnymi, lepszą i bardziej niezależną dostępnością. Najważniejszy jest jednak aspekt ekonomiczny. W Niemczech 90% nowego taboru taxi stanowią pojazdy zasilane CNG. Należy także wspomnieć, iż systemy zasilania silników elektrycznych pojazdów z ogniw paliwowych CNG i wodorem oraz zasada tankowania tymi paliwami są bardzo podobne. Przeniesienie doświadczeń związanych ze stosowaniem paliwa CNG przyczyni się również do dynamicznego rozwoju użytkowania paliwa wodorowego.

BUDOWA ZBIORNIKÓW KOMPOZYTOWYCH

Na rysunku 1 przedstawiono schemat budowy wysokociśnieniowej butli kompozytowej. Podstawowymi elementami jego budowy są:

- nieprzepuszczalna wykładzina wewnętrzna (dętka) zwana w nomenklaturze anglosaskiej linerem, może być wykonana z metalu lub tworzywa sztucznego; zwykle liner jest warstwą wewnętrzną, nieprzepuszczalną dla gazu,
- kompozytowa warstwa nośna wykonana z wysoko wytrzymałych włókien (szklane, węglowe, bazaltowe) nasyconych żywicą epoksydową lub tworzywami termoplastycznymi; włókna warstwy kompozytowej ułożone są w sposób zaprogramowany, stosownie do występujących obciążeń.



Rys. 1. Schemat budowy butli kompozytowej typu 3

Fig. 1. Scheme of composite pressure vessel type 3

W standardach dotyczących zbiorników CNG oraz projekcie regulacji związanych ze zbiornikami na paliwo wodorowe rozróżnia się 4 typy zbiorników ciśnieniowych [1, 9]:

- **Typ 1** - zbiornik metalowy bezszwowy
- **Typ 2** - zbiornik złożony z linera metalowego - bezszwowy z powłoką kompozytową, w której włókna ułożone są obwodowo na części walcowej zbiornika
- **Typ 3** - zbiornik zbudowany z linera metalowego (bezszwowy lub spawany), którego cała powierzchnia pokryta jest materiałem kompozytowym (rys. 1)
- **Typ 4** - podobnie jak typ 3, ale liner jest niemetalowy (z tworzywa sztucznego), którego cała powierzchnia pokryta jest materiałem kompozytowym.

Proponuje się następującą klasyfikację systemów na wodór [1]:

- klasa 0 - wysokociśnieniowa, nominalne ciśnienie pracy większe niż 3,0 MPa,
- klasa 1 - średnociśnieniowa, nominalne ciśnienie pracy większe niż 0,45 MPa,
- klasa 2 - niskociśnieniowa, nominalne ciśnienie pracy do 0,45 MPa włącznie.

OMÓWIENIE OBOWIĄZUJĄCYCH STANDARDÓW DOTYCZĄCYCH BADAŃ BUTLI KOMPOZYTOWYCH

W UE wymagania w zakresie bezpieczeństwa w odniesieniu do butli kompozytowych na paliwa gazowe w pojazdach są objęte Dyrektywą 99/36/EC, lecz do chwili obecnej brakuje dokumentów zharmonizowanych. Istnieje wiele norm opisujących badania i wymagania w obszarze tych konstrukcji, prowadzone są także intensywne prace w celu opracowania nowych standardów [1-10]. Przykładowo, norma uznaniowa [2] dotyczy butli do gazów wielokrotnego napełniania, z pełnym opłotem o pojemności wodnej do 450 litra. Standard specyfikuje minimum wymagań dla materiałów, projektu, konstrukcji, badania prototypów i rutynowych sprawdzeń produkcji butli kompozytowych na gazy sprężone, ciekłe i rozpuszczone. Normę stosuje się do zbiorników z linerem metalowym (spawanym lub bezszwowym) lub niemetalowym (lub złożonym z obu typów materiałów), wzmocnionych kompozytem nawijającym, zawierającym włókna szklane, węglowe lub aramidowe (lub ich mieszanię - konstrukcje hybrydowe) nasycone spoiwem. Normę stosuje się również do butli bez lineru (bezdętkowych).

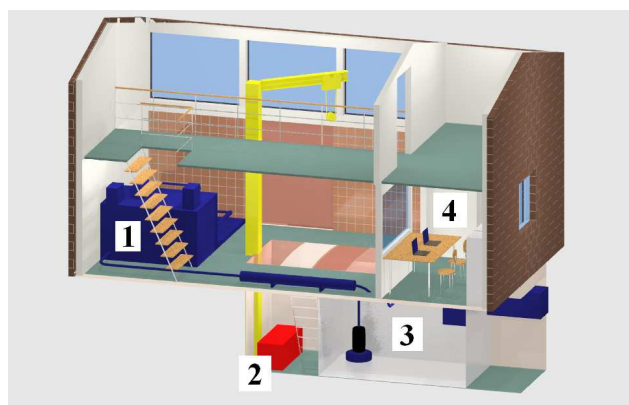
Poniżej podano przykładowo proponowane badania materiałów kompozytowych zawarte w [1-11]:

- badania materiału kompozytowego z włączeniem klejów,
- materiału lineru,
- rozrywanie lineru i zbiornika,
- odporność na cykle ciśnieniowe w temperaturze otoczenia (badania zmęczeniowe),
- odporność na cykle ciśnieniowe w temperaturach ekstremalnych (+85°C, mniej niż -40°C),
- obciążenia udarowe zbiornika różnego typu,
- przepuszczalność zbiornika,
- test ogniowy,
- odporność chemiczna,
- przestrzelenie.

Szczególnie czasochłonne oraz kosztowne ze względu na stosowane wyposażenie są testy zmęczeniowe (odporności na cykle ciśnieniowe). Liczba cykli ciśnieniowych zależy od typu zbiornika i może wynosić nawet kilkadziesiąt tysięcy cykli. Standardy zgodnie dopuszczają maksymalną częstotliwość 10 cykli na minutę.

Na rysunku 2 przedstawiono schemat laboratorium badań zbiorników Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej (1 - pulsator hydrauliczny, unikatowe urządzenie w skali europejskiej, umożliwiające prowadzenie ciśnieniowych badań zmęczeniowych, zarówno w temperaturze otoczenia, jak i w temperaturach ekstremalnych we współpracy z komorą klimatyczną 3). Urządzenie 1 umożliwia wytwarzanie cykli ciśnienia przy użyciu oleju w zakresie ciśnień do 140 MPa. Maksymalna pojemność badanych zbiorników wodorowych może wynosić 200 litrów,

a zbiorników CNG 1000 litrów, w zależności od rozszerzalności zbiornika w czasie badań. Urządzenie jest sterowane komputerowo i może rejestrować charakterystykę każdego cyklu z wyszczególnieniem najważniejszych danych liczbowych, np. maksymalne ciśnienie, długość cyklu, objętość cieczy wtłoczonej w cyklu. W laboratorium badań zbiorników PWr. dodatkowo rejestrowane są odkształcenia zbiornika za pomocą czujników tensometrycznych lub optycznych oraz emisja akustyczna. Nadzorujący badania przebywa w pomieszczeniu sterowni 4 (rys. 2), prowadząc pełną kontrolę nad urządzeniami badawczymi. Wydajność pomp przy wymienionych parametrach technicznych urządzenia musi wynosić co najmniej 80 litrów/minutę, przy średnim ciśnieniu 30 MPa! Tak wysokie parametry urządzenia są związane ze znacznymi odkształceniami zbiorników kompozytowych, które mogą osiągnąć nawet 10% objętości (standardy dopuszczają takie odkształcenie zbiornika). Ponadto przy ciśnieniach rzędu 100 MPa występuje znacząca ściśliwość cieczy roboczej. Na rysunku 2 widoczna jest w dolnej części komora klimatyczna 3, pracująca w zakresie temperatur od -65 do +100°C oraz wilgotności 95%. Inne typy badań, które wymagają specjalistycznego sprzętu, to badania zbiornika na rozrywanie. W laboratorium badań zbiorników PWr znajduje się także urządzenie do badań zbiorników na rozrywanie. Urządzenie pozwala na obciążanie zbiorników o pojemności 300 litrów z prędkością narostu ciśnienia w przedziale od 1 do 10 barów na sekundę. Maksymalne ciśnienie rozrywania urządzenia wynosi 2500 barów. W tabeli 1 zamieszczono wartości wymaganych przez [1, 9], minimalnych ciśnień niszczących dla próby ciśnieniowej prowadzonej do zniszczenia oraz współczynniki bezpieczeństwa przyjmowane przy projektowaniu powłok kompozytowych.



Rys. 2. Schemat laboratorium badań zbiorników na PWr: 1 - pulsator hydrauliczny, 2 - komora bezpieczeństwa, 3 - komora klimatyczna, 4 - sterownia

Fig. 2. Scheme of pressure vessels laboratory in WrUT: 1 - hydraulic pulsator, 2 - safety chamber, 3 - climatic chamber, 4 - control room

Współczynniki bezpieczeństwa są rozumiane w [1, 9] jako stosunki największych naprężeń występujących we włóknach w momencie zniszczenia oraz przy ciśnieniu

pracy. Oznacza to, że udział osnowy polimerowej w przenoszeniu obciążeń jest pomijany.

TABELA 1. Wartości minimalnych ciśnień niszczących w MPa, CNG / H₂ [1, 9] oraz współczynniki bezpieczeństwa
TABLE 1. Minimum value of the burst pressure (MPa), CNG / H₂ vessels [1, 9] and safety coefficients

Material	Type 1		Type 2		Type 3		Type 4	
	Safe coef.	Burst pres.	Safet. coef.	Burst pres.	Safet. coef.	Burst pres.	Safet. coef.	Burst pres.
Metal	2.25	45/158	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glass composite	-----	-----	2.75 2.5*	55/ 193	3.65 3.5*	73/ 256 245*	3.65	73/ 256
Aramid composite	-----	-----	2.35	47/ 165	3.1 3.0*	62/ 217 210*	3.1	62/ 217
Carbon comp.	-----	-----	2.35	47/ 165	2.35	47/ 164	2.35	47/ 164
Hybrid comp.	-----	-----	For H ₂ vessels with documentation, according fibre content.					

*) - value for H₂ vessels with documentation.

Zróznicowanie wartości współczynników bezpieczeństwa w zależności od rodzaju zastosowanych włókien wynika z różnic w przebiegu procesów rozwoju uszkodzeń. Uszkodzenia rozwijają się w materiale pod wpływem działających obciążeń. Głównie chodzi tu o odkształcenie inicjacji uszkodzeń, powstawanie mikropęknięć na granicy międzyfazowej włókno-spoivo w obszarach o niekorzystnej orientacji włókien. Ponadto włókna węglowe charakteryzują się bardzo wysoką wytrzymałością zmęczeniową.

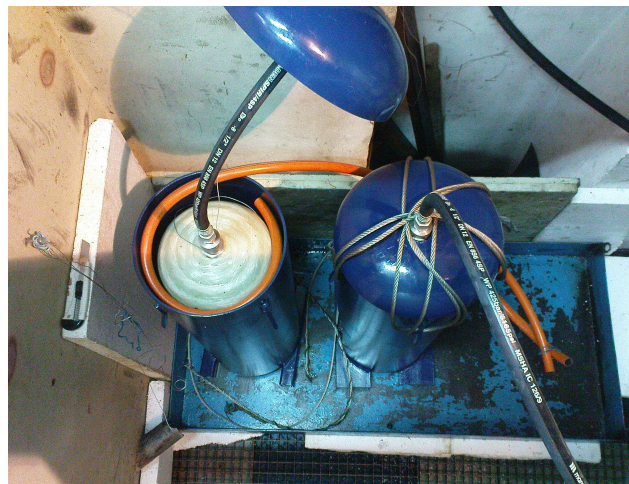
BADANIA ZBIORNIKÓW W PODWYŻSZONYCH TEMPERATURACH

W ramach pracy badano kompozytowe, prototypowe butle hybrydowe typu 4, o objętości 40 litrów. Butle były przeznaczone do magazynowania paliwa CNG w pojazdach. W pierwszej fazie badań przeprowadzono badania niszczące na 3 szt. Próbę rozrywania przeprowadzono z użyciem wody jako medium roboczego. Zbiorniki kolejno obciążano do ciśnienia 470 barów z prędkością 5 barów/s. Następnie po wyczekaniu 5 sekund zbiorniki obciążano do zniszczenia. Wszystkie zbiorniki przeszły testy rozrywania pomyślnie (510, 540 i 550 barów), miejsce zniszczenia we wszystkich zbiornikach znajdowało się na części cylindrycznej.

Drugim etapem badań były badania zmęczeniowe. Dwie sztuki butli obciążano cyklicznie w zakresie 20÷260 barów, zgodnie z życzeniem producenta, ponieważ zbiorniki powinny być badane przy ciśnieniu 20÷220 barów. Medium roboczym był olej hydrauliczny utrzymywany w temperaturze 40÷46°C. Zbiorniki badano z częstotliwością 7 cykli/minutę. Zbiorniki wy-

trzymały 14 500 i 16 200 cykli, jednak uległy rozerwaniu na dennicy.

Trzeci etap badań obejmował wygrzewanie jednego zbiornika w temperaturze 100°C, pod ciśnieniem 260 barów, w czasie 200 godzin. Po przeprowadzeniu tej próby zbiornik poddano badaniom zmęczeniowym, jak w poprzednim etapie. Zbiornik wytrzymał 3300 cykli oraz także uległ rozerwaniu na dennicy (standardy zgodnie dopuszczają tylko niszczenie w części cylindrycznej).



Rys. 3. Butle w czasie badań zmęczeniowych (wilgotność 95%, temp. 60°C)

Fig. 3. Pressure vessels during fatigue test (humidity 95%, temp. 60°C)

Czwartym etapem badań były badania zmęczeniowe dwóch sztuk butli jak powyżej, jednak zbiorniki były w czasie badań zraszane wodą o temperaturze nie mniejszej niż 60°C. Zbiorniki wytrzymały 2800 i 3200 cykli, jednak także uległy rozerwaniu na dennicy. Na rysunku 3 przedstawiono widok butli w czasie tych badań w temperaturze 60°C przy wilgotności powyżej 95%.

PODSUMOWANIE

1. Badania zmęczeniowe zbiorników wysokociśnieniowych typu 1, 2 i 3 (zbiornik lub liner metalowy) przy użyciu cieczy należą do bezpiecznych, ponieważ w metalu powstaje szczelina zmęczeniowa, przez którą następuje powolny wyciek. Natomiast w czasie badań zbiorników kompozytowych typu 4 może nastąpić rozerwanie, które wynika ze specyfiki konstrukcji zbiornika typu 4, w której liner jest wykonany z tworzywa termoplastycznego charakteryzującego się dużym odkształceniem przy zniszczeniu. Jednak w obu przypadkach należy zachować szczególne środki ostrożności.
2. Miejsce zniszczenia zależy od typu badań, tzn. zbiornik, który rozerwał się na części walcowej w czasie badań niszczących, może ulec zniszczeniu na dennicy w czasie badań zmęczeniowych.
3. Podwyższona temperatura w czasie badań zmęczeniowych ma znaczny wpływ na zmniejszenie liczby

zaliczonych cykli badań. W pracy temperatura miała wpływ na pięciokrotne obniżenie liczby cykli (14 500 i 16 200 cykli dla 21°C oraz 2800 i 3200 cykli w temperaturze 60°C przy wilgotności powyżej 95%).

4. W fazie projektowania zbiorników kompozytowych wykorzystywane są również metody analityczne, w tym MES, wspomagane komputerowo. Jednak w przeciwieństwie do zbiorników metalowych nie ma powszechnie uznanej metody analitycznej do oceny nośności zbiorników kompozytowych ze względu na znaczny błąd, jakim opatrzony jest wynik obliczeń. Jednak standardy dotyczących zbiorników wodorowych [1] ostrożnie dopuszczają dokumentację obliczeniową (patrz tab. 1). Dlatego decydującym kryterium dopuszczenia konstrukcji zbiornika kompozytowego do użytkowania jest pozytywne zaliczenie forsownego programu badań homologacyjnych, w zależności od przeznaczenia zbiornika.

LITERATURA

- [1] Draft ECE Compressed Gaseous Hydrogen Regulation, Revision 12b.
- [2] PN-EN 12245:2002 (U) Butle do gazów - Butle wykonane z kompozytów całkowicie wzmocnionych.
- [3] PN-EN 12257:2002 (U) Butle do gazów - Butle z kompozytów bez szwu wzmocnione obwodowo.
- [4] PN-EN 13923:2006 (U) Zbiorniki ciś. pokrywane wł. szklanym (FRP) - Materiały, projektowanie, wytw. i badanie.
- [5] PN-EN ISO 11114-1, 2, 3, 4: 2005 Butle do gazów, zgodność mat. butli i zaworu z gazem wew. butli, Cz. 1, 2, 3, 4: „Mat. metalowe”, „Mat. niemetaliczne”, „Badanie samozapalenia w atmosferze tlenu”, „Metody badań i selekcji materiałów metalowych na kruchość wodorową”.
- [6] ISO 11119-1:2002 Gas cylinders of com. Constr. - Specification and test methods - Part 1: Hoop wrapped com. gas cyl.
- [7] ISO 11119-2:2002 Gas cylinders of composite construction - Specification and test methods - Part 2: Fully wrapped fibre reinforced composite gas cylinders with load-sharing metal liners.
- [8] ISO 11119-3:2002 Gas cylinders of composite construction - Specification and test methods - Part 2: Fully wrapped fibre reinforced composite gas cylinders with non load-sharing metallic or non-metallic liners.
- [9] PN-EN ISO 11439:2003 Wysokociśnieniowe butle do gazu ziemnego stosowane jako zbiorniki paliwa pojazdów samochodowych. http://www.cleanairnet.org/caiasia/1412/articles-58757_PNS_ISO_11439_2003.pdf
- [10] PN-EN ISO 11623:2002(U) Butle do gazów - okresowa kontrola i badania butli do gazów wykonanych z kompozytów.
- [11] <http://www.storhy.net/>, <http://www.ingas-eu.org/>