

# ZPŮSOBY MĚŘENÍ PERMEACE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

Ondřej Uher\*, Milan Růžička, Jiří Teichman, Jaromír Kučera

*Fakulta strojní ČVUT v Praze, Technická 4, Praha 6*

## Abstrakt

Standardní navíjené kompozitní nádrže typu 3 nebo 4 využívají vnitřní nepropustnou kovovou nebo polymerní vrstvu tzv. liner, který sice dobře zabraňuje pronikání plynu nebo média z nádoby jeho stěnou, zvyšuje však hmotnost nádoby. Proto roste zájem o nádrže typu 5. Jejich znakem je, že jsou schopny udržet uchovávaný plyn uvnitř bez použití lineru. Dostatečnou nepropustnost kompozitní stěny je třeba prokázat experimentálně. V současné době se využívá několika metod pro měření propustnosti tzv. permeace. Hlavní nevýhodou je jejich náročnost na vybavení a realizaci. Proto byla navržena nová, zjednodušená prvotní metodika, která pracuje se vzduchem. To umožní porovnávat permeabilitu různých kompozitních materiálů a skladeb relativně mezi sebou a umožní výběr vhodných variant pro náročnější metody zkoušení. Dále je navržena úprava této metody pro užití i jiných plynů a pro možnosti porovnání výsledků se standardními metodami.

## 1. Motivace

Z důvodu rostoucí poptávky po bez emisních pohonech, roste zájem o tlakové nádoby sloužící jako nádrže na plynná paliva jako je vodík. Standardně užívané nádrže jsou až na výjimky nádrže typu 3 nebo 4. Tedy využívající vnitřní bariérovou vrstvu pro zabránění úniku plynu skrze stěnu nádrže a vnější kompozitový ovin pro zajištění pevnostních parametrů. Nevýhodami těchto nádrží jsou vyšší technologické nároky a vyšší hmotnost. Z těchto důvodů je obecná snaha o vývoj nádrží typu 5, které využívají technologicky pokročilé materiály a samotná kompozitní vrstva zabraňuje průniku plynu skrze stěnu nádoby. Tyto nádrže tedy ve své konstrukci nevyužívají žádnou aditivní bariérovou vrstvu a dostatečná nepropustnost plynu stěnou musí být zajištěna použitím vhodné matrice i výrobní technologie. Aby bylo možno certifikovat a vyrábět takové nádrže, je nutné jejich vlastnosti prokázat experimentálně, tj. realizovat zkoušky prostupnosti plynu skrze stěnu nádoby tzv. zkoušky permeace. Obecně se jedná o zkoušku náročnou na vybavení a její provedení je nákladné. Provedení zkoušek stanovují např. mezinárodní standardy BS EN 16523, ISO 6529 nebo ASTM F739. Náklady takových zkoušek jsou obzvláště vysoké, zejména pokud je zkouškou třeba porovnat více vzorků různých materiálů.

## 2. Permeace a metody jejího měření

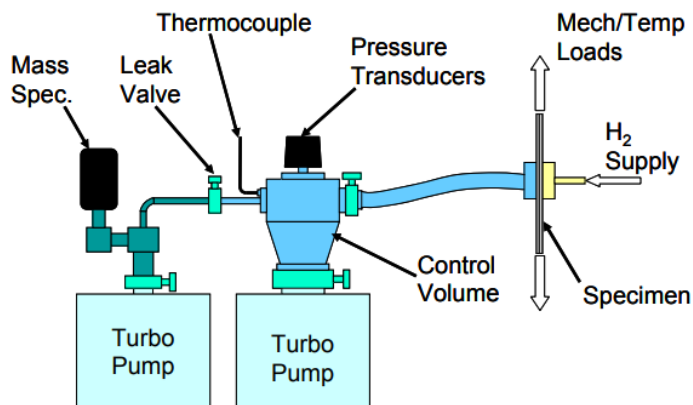
Permeace je proces průniku molekul plynu skrze pevné látky, je vyjádřena pomocí koeficientu permeace  $P$  a lze jej vyčíslit pomocí rovnice (1), viz lit. [1], kde  $Q$  je normalizovaný objemový tok pracovní plynu skrze vzorek,  $t$  je tloušťka vzorku,  $A$  je plocha vzorku,  $p_p$  je tlak pracovního plynu a  $p_2$  je tlak na druhé straně vzorku.

$$P = \frac{Q \cdot t}{A \cdot (p_p - p_2)} \quad (1)$$

---

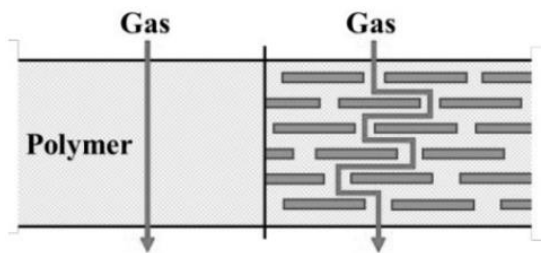
\* tel. +420 735 014 607, e-mail: ondrej.uher@cvut.cz

Metody využívané v současné době se nejčastěji dělí dle [1] na metody s tlakovou diferencí a na metody s rovností tlaku. Pro případy tlakových nádob je vhodnější využívat metody s tlakovou diferencí, protože lépe korespondují s reálným problémem. Je možné je dále dělit dle tlakové difference na nízkotlaké (tlaková difference kolem 0,1 MPa) a vysokotlaké (tlaková difference až 100 MPa) [2]. Principem těchto metod je přivést na jednu stranu vzorku (nejčastěji desky) pracovní plyn pod vysokým tlakem, druhá strana vzorku je ofukována plynem, který slouží pro přenos molekul, které prošly skrze vzorek, k detektoru. Detektorem bývá nejčastěji hmotnostní spektrometr [1],[2],[3] a [4]. Jedním z potenciálních problémů zmíněných metod měření za zvýšeného tlaku je deformace vzorku vlivem zatížení tlakového gradientu. Toto zatížení způsobuje vznik a růst mikrotrhlin v matici, tím se ovlivňuje stav namáhání skořepiny, a tedy i výsledek měření. V literatuře se vyskytují popisy metod [5], které při měření zatěžují vzorek tahem, viz Obr. 1, pro rovnoměrné rozložení mikrotrhlin.



Obr. 1 Schéma experimentu se zatěžováním vzorku [5]

V případě nehomogenitních materiálů se při permeaci vyskytuje tzv „labyrintový efekt“, který popsal a dokázal Kloppfer a kolektiv [6], který zkoumal vliv tohoto efektu na permeaci polyamidu a různá plniva. Došel k závěru, že permeace je silně ovlivněna nejen hustotou plnění, ale i tvarem a typem plniva [6], [7] a [8]. Tento efekt je patrný z Obr. 2 níže.



Obr. 2 Schéma labyrintového efektu [9]

Z výše uvedeného přehledu je zřejmé, že realizace permeačních experimentů je náročná na vybavení i provedení. Pro potřeby porovnání většího množství různých vzorků jsou tyto klasické metody nákladné.

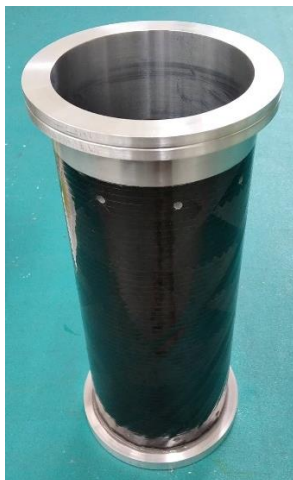
### 3. Navrhovaná metoda měření

Pracovním médiem navržené metody je vzduch. Principiálně se jedná o metodu s nízkou tlakovou diferencí. Je založená na vyčerpání objemu vzduchu z testovací komory a měření natékání skrze stěny měřeného vzorku. V současnosti jsou měřeny kompozitové trubkové vzorky opatřené kovovými přírubami, viz. Obr. 4 Při experimentu je měřen čas a zaznamenávána změna tlaku uvnitř pracovního prostoru. Testovací aparatura sestává z rotační (Lavat VRO 4/21) a turbomolekulární vývěvy (Pfeiffer vacuum TPU 050), vakuové měřky (KJLC® 275i) a vzorku samotného. Nejprve se odčerpá celý objem plynu z celého aparátu bez vzorku. Vzorek je v tomto kalibračním měření nahrazen nádobou o obdobném objemu. Provede se měření změny tlaku v čase, aby se zjistil tzv. „nátok“ měřicí soustavy, způsobený možnými netěsnostmi soustavy. V dalším kroku je nutné nejprve samostatně vyčerpat měřený trubkový vzorek, aby se odplynil a uvolnily se plyny z matrice. Následuje měření natékání vlastního trubkového vzorku připojeného k měřicí soustavě. Po skončení měření se korigují hodnoty natékání soustavy se vzorkem kalibračním měřením samotné měřicí soustavy, čímž se získají hodnoty průtoku stěnou trubkového vzorku. Na Obr. 3 je zobrazena měřicí soustava s trubkovým vzorkem. Černá trubka představuje měřený kompozitový vzorek, dole na stole se nachází turbomolekulární vývěva, ze které vychází hadice k rotační vývěvě, v horní části je číslicový displej digitálního tlakoměru.



Obr. 3 Měření natékání skrze stěnu vzorku

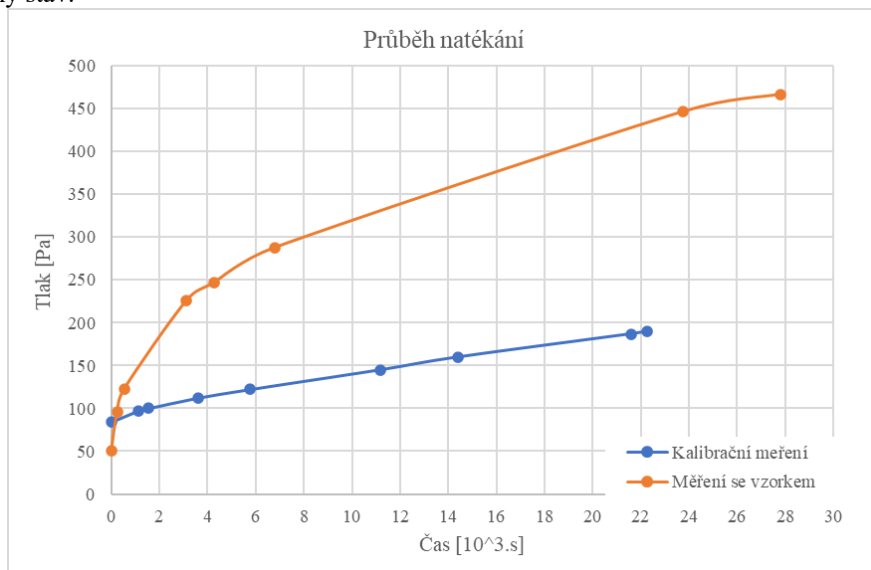
Měření bylo realizováno podle popisu v předchozím odstavci. Měřený vzorek byl vyroben z uhlíkového vlákna Toray T700 a epoxidové pryskyřice LG275. Návin sestává z jedné vrstvy pod úhlem  $90^\circ$  vůči ose trubky a poté dvou  $\pm 45^\circ$  vrstev. Jedná se o trubku s vnitřním průměrem 108,8 mm a vnějším 111,3 mm. Vzorek byl výpočtově navržen tak, aby nedošlo po vakuaci k jeho zhroucení. Ke kompletaci vzorku byly k trubce přilepeny lepidlem LOCTITE EA 9394 víko a příruba ISO K100 z hliníkové slitiny. Po vytvrzení lepidla byla zkontrolována těsnost lepených spojů ponořením do vody a přetlakováním vzorku na 0,2 MPa. Na obrázku níže (viz Obr. 4) je vidět vzorek připravený k měření.



Obr. 4 Připravený vzorek

#### 4. Výsledky měření

V grafu Obr. 5 jsou vidět 2 křivky, horní (oranžová) zobrazuje průběh natékání měřicí aparatury včetně vzorku a spodní křivka (modrá) reprezentuje průběh natékání pouze měřicí soustavy, tedy kalibrační měření. Natékání  $Q$  lze vyčíslit dle rovnice (2), kde  $\Delta p$  je změna tlaku,  $V$  je objem měřené soustavy a  $\Delta t$  je změna času. Výsledky jsou uvedeny viz Tabulka 1, kde ve třetím řádku je uvedena hodnota natékání pro měřený vzorek. Ta je vypočtena prostým odečtem předchozích hodnot. Je třeba počítat s hodnotami až v ustáleném stavu, tedy v přímkové části křivek. Křivka měření se vzorkem začíná na nižší hodnotě tlaku, protože se podařilo vyčerpat vzorek na nižší tlak, následný nárůst je pravděpodobně způsoben zbytkovým odplyněním a poté následuje ustálený stav.



Obr. 5 Průběh natékání

$$Q = \frac{\Delta p \cdot V}{\Delta t} \quad (2)$$

Tabulka 1 Výsledky měření

	Nátok [ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
Kalibrační měření	$4,762 \cdot 10^{-6}$
Měření se vzorkem	$2,443 \cdot 10^{-5}$
Vzorek	$1,967 \cdot 10^{-5}$

Hodnotu koeficientu permeace  $P$  lze získat dosazením do rovnice (1), kde tloušťka stěny vzorku je  $t = 1,25$  mm, pro výpočet plochy vzorku byla použita střední hodnota průměru  $d = 110,05$  mm a délka 250 mm, tlak pracovního plynu je atmosférický tlak dle mezinárodní standardní atmosféry  $p_p = 101325$  Pa a tlak na druhé straně vzorku byl zvolen z přímkové části křivky natékání  $p_2 = 300$  Pa.

$$P = \frac{1,967e-5 \cdot 1,25}{0,0864 \cdot (300 - 101325)} = 2,816 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad (3)$$

## 5. Diskuse

Zjištěná hodnota koeficientu permeace se přibližuje hodnotám vyskytujícím se v odborné literatuře [10] a tudíž lze navrženou metodu považovat za validní. Nevýhodou navržené metody je, že nelze její výsledky porovnávat s metodami zmíněnými v kapitole 2. Je to zejména z důvodu jiných pracovních plynů, kdy vodíkové médium bylo nahrazeno vzduchem. Lze totiž očekávat, že permeace vodíku bude podstatně vyšší. Popsaná metoda však byla navržena k prvotnímu a levnějšímu porovnávání různých typů vzorků mezi sebou (např. různých typů vláken, skladeb kompozitu a způsobu pokrytí povrchu při navíjení). To umožňuje snazší výběr vhodných vzorků pro další náročnější měření. Pro možnost porovnání se zmíněnými standardizovanými metodami se také nabízí možnost modifikace této zkoušky, a to umístěním měřeného vzorku s aparaturou do větší vnější komory naplněnou odpovídajícím pracovním plynem (vodík, helium) a realizovat experiment v tomto médiu. Zmíněná komora, však musí být dostatečně objemná, aby se minimalizoval pokles vnějšího tlaku případným průchodem stěnou do vakuovaného trubkového vzorku.

## Poděkování

Za autorský kolektiv děkujeme Ing. Jaroslavu Kousalovi Ph.D. za cenné rady a pomoc při návrhu a realizaci experimentu, dále kolegům z dílny Ústavu letadlové techniky fakulty strojní ČVUT za pomoc s výrobou dílů. Díky patří i firmě CompoTech za výrobu vzorku.

## Literatura

- [1] Testing Methods and Instruments of Gas Permeability. LabThink [online]. [cit. 2023-02-16]. Dostupné z: <http://en.labthink.com/en-us/literatures/testing-methods-and-instruments-of-gas-permeability.html>
- [2] Hirotada Fujiwara, Hiroaki Ono, Kiyooki Onoue, Shin Nishimura, High-pressure gaseous hydrogen permeation test method -property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (1)-, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 45, Issue 53, 2020, Pages 29082-29094, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.215>.
- [3] Vincenc Nemanič, Hydrogen permeation barriers: Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation, *Nuclear Materials and Energy*, Volume 19, 2019, Pages 451-457, ISSN 2352-1791, <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.04.001>.
- [4] M. Flanagan, D.M. Grogan, J. Goggins, S. Appel, K. Doyle, S.B. Leen, C.M. Ó Brádaigh, Permeability of carbon fibre PEEK composites for cryogenic storage tanks of future space launchers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 101, 2017, Pages 173-184, ISSN 1359-835X, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.013>.
- [5] Peddiraju, P., Grenoble, R., Gates, T., & Lagoudas, D. (2005). Analytical Predictions and Experimental Measurements of Hydrogen Permeability in a Microcrack Damaged Composite. 46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference. doi:10.2514/6.2005-2087
- [6] Klopffer, M.H.; Berne, P.; Weber, M.; Castagnet, S.; Hochstetter, G.; Espuche, E. New materials for hydrogen distribution networks: Materials development & technico-economic benchmark. *Diffus. Mater. Dimat* 2011 2012, 323, 407–412.
- [7] Kunz, D.A.; Schmid, J.; Feicht, P.; Erath, J.; Fery, A.; Breu, J. Clay-Based Nanocomposite Coating for Flexible Optoelectronics Applying Commercial Polymers. *ACS Nano* 2013, 7, 4275–4280.
- [8] DeRocher, J.P.; Gettelfinger, B.T.; Wang, J.S.; Nuxoll, E.E.; Cussler, E.L. Barrier membranes with different sizes of aligned flakes. *J. Membr. Sci.* 2005, 254, 21–30.
- [9] Yanbin Cui, S.I. Kundalwal, S. Kumar, Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites, *Carbon*, Volume 98, 2016, Pages 313-333, ISSN 0008-6223, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.018>.
- [10] Jens Humpenöder, Gas permeation of fibre reinforced plastics, *Cryogenics*, Volume 38, Issue 1, 1998, Pages 143-147, ISSN 0011-2275, [https://doi.org/10.1016/S0011-2275\(97\)00125-2](https://doi.org/10.1016/S0011-2275(97)00125-2).