

基于碳纳米传感器的复合材料压力容器健康检测

罗瑞¹, 徐涛¹, 卢少微², 马克明²

¹沈阳航空航天大学自动化学院, 辽宁 沈阳

²沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳

Email: luo_rui1102@163.com

收稿日期: 2020年10月1日; 录用日期: 2020年10月9日; 发布日期: 2020年10月26日

摘要

针对复合材料储能压力容器结构健康检测的需求, 本文提出了基于碳纳米薄膜传感器的在线检测方法, 并设计了容器表面应变的在线检测系统。本文给出了碳纳米薄膜传感器的制备方法, 分析了基于碳纳米薄膜传感器的应变检测机理模型。在线检测系统以国产单片机GD32F407为主控芯片, 以CL1606为模数转换芯片实现了数据采集。进行容器压力测试时, 多组碳纳米传感器均匀分布在压力容器罐表面, 传感器会随同罐体的复合材料产生协同形变, 实现对压力容器的在线健康检测。采集系统可同时采集48通道的实时电阻值, 并在上位机LabVIEW软件中生成电阻变化曲线。结合复合材料压力容器损伤与电阻变化机理, 来检测容器表面应变变化及健康程度。最后通过实验验证了该检测方法的合理性。

关键词

碳纳米传感器, 采集系统, 复合材料压力容器, 在线检测

Health Detection of Pressure Vessels Based on Carbon Nanosensors Composites

Rui Luo¹, Tao Xu¹, Shaowei Lu², Keming Ma²

¹College of Automation, Shenyang Aerospace University, Shenyang Liaoning

²Department of Materials Science Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang Liaoning

Email: luo_rui1102@163.com

Received: Oct. 1st, 2020; accepted: Oct. 9th, 2020; published: Oct. 26th, 2020

Abstract

In response to the need for structural health detection of composite energy storage pressure vessels, this paper proposes an online detection method based on carbon nano-film sensors, and designs an online detection system for the surfaces train of the container. In this paper, the preparation method of carbon nano-film sensor is given, and the strain detection mechanism model based on carbon nano-film sensor is analyzed. The online detection system uses the domestic MCUGD32F407 as the main control chip and CL1606 as the analog-to-digital conversion chip to realize data collection. During the vessel pressure test, multiple sets of carbon nanosensors are evenly distributed on the surface of the pressure vessel, and the sensors will deform synergistically with the composite material of the vessel body to realize online health detection of the pressure vessel. The acquisition system can collect the real-time resistance value of 48 channels at the same time, and generate the resistance change curve in the upper computer LabVIEW software. Combined with the mechanism of damage and resistance change of composite pressure vessel, the surface strain change and health degree of vessel are measured. Finally, the rationality of the detection method is verified through experiments.

Keywords

Carbon Nanosensor, Acquisition System, Composite Pressure Vessels, On-Line Inspection

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近几年,我国航空航天领域在无数优秀科研工作者的默默奉献努力追赶下取得迅猛的发展,天宫二号受控离轨,再次进入大气层标志着我国正式进入空间站时代。探索太空需要大量的能源做动力,能源以液氧、液氢为主。随着复合材料性能的提升,为了携带更多的动力能源,空间站中的储能压力容器罐已由全金属材料替换为质量轻、强度大、成本低的聚合物基复合材料[1][2]。但是相对于金属材质的压力容器而言,复合材料的压力容器健康检测更为复杂。复合材料压力容器在制造与使用过程中产生的缺陷与损伤更加微小且隐蔽,但是若不能及时有效的发现则会导致能源泄露带来巨大的损失。通过无损检测来评价复合材料压力容器的损伤状态、预测损伤发展规律,对评价压力容器的使用性能健康状况具有重要意义。

针对复合材料压力容器无损检测这一课题,目前国内外主要采用检测方法如下:

1) 超声波检测,其检测机理是向被测压力容器发射超声波,利用材料中缺陷区与正常区之间超声波的反射、衰减和共振的差异来确定材料中缺陷的位置和大小。S. M. Aceves [3]等人使用水介质超声波 C 对初始和经过 1000 次的疲劳测试的两个外部复合材料缠绕的压力容器进行检测。实验结果表明,1000 次循环的压力容器结构损伤多处,而初始压力容器结构良好。超声波检测技术可以有效地检测复合材料结构中的气孔、裂纹、界面脱粘和分层等缺陷。但它的缺点是复合材料的缺陷类型不同,要用的探头规格也不同。在测试过程中,超声波探头和被测样品之间需要水或其他液体作为声耦合介质,导致测试效率低。此方法属于离线测试模式,需要的测试人员需要很高的专业技能。

2) 红外热波检测, 其检测机制是对样品进行外部加热, 利用被检测材料内部热性质的差异在样品表面产生温度梯度, 然后利用红外热像仪采集样品表面的红外辐射数据, 从而分析推断内部缺陷。杨晓等人[4]利用红外无损检测采集压力容器冷却过程中的热辐射进行数据处理, 并利用基于尺度不变特征变换(SIFT)的红外重建图像拼接方法对各部分进行拼接得到最终图像, 较好地反映了压力容器的完整缺陷。红外热波无损检测具有非接触、在线、高效、检测范围广的特点。其缺点是缺陷检测深度不够, 检测分辨率不如超声波检测, 受环境温度影响较大。

3) 射线检测(工业 CT 技术), 其检测机理是利用 X 射线穿过待测样品的某一个断面从而得到该断面的图像, 重复该过程, 得到完整样品的数据信息进行分析, 从而达到内部缺陷检测的目的。康普顿散射成像(CST)检测技术在国外航天领域得到广泛的应用[5]。射线检测方法对常见的缺陷具有很高的检测灵敏度, 且能准确定位缺陷。其缺点是检测设备庞大, 成本高, 属于离线检测的一种且射线对检测人员身体有危害。

针对复合材料储能压力容器无损检测这一课题, 本文提出一种新的在线监测方法, 即利用碳纳米薄膜优异的电学性做传感器间接改变复合材料的导电特性, 建立复合材料损伤与传感器电阻变化的机理模型, 并设计出一套完整的采集系统用来采集碳纳米传感器的实时应变数据。根据采集到的数据结合损伤-电阻机理模型对复合材料健康进行评价。

2. 碳纳米传感器制备及电学特性研究

1991 年日本科学家 Iijima 在用真空电弧蒸发石墨电极后的产物中发现碳纳米管[6], 作为一种结构特殊的纳米材料引发国内外学者研究的热潮。多壁碳纳米管是由多个不同径向尺寸的单壁碳纳米管嵌套在一起形成的, 直径在 0.5~200 nm 之间。碳纳米管凭借其优异的力学性能、电学性能、热学性能, 在复合材料、电子、机械、生物领域得到广泛的研究与应用。

2.1. 碳纳米传感器的制备方法

本文中碳纳米传感器采用真空吸滤方法制备而成的。制备碳纳米传感器的材料及器械如表 1 所示。制备步骤如下:

- 1) 500 mg 碳纳米管加入 5 ml 曲拉通试剂充分研磨后倒入 1 L 去离子水中搅拌均匀。
- 2) 机械搅拌 2 小时后使用超声波细胞粉碎机进行超声分散处理, 计时 20 分钟。
- 3) 将超声处理后的溶液分成多份置于高速离心机卡槽内, 设定转速 10 kr/min, 离心处理 40 分钟。
- 4) 取离心后上层悬液倒入真空吸滤机上, 抽滤完成后得到湿态的碳纳米薄膜放到保温干燥箱内烘干即得到直径为 10 cm 的碳纳米薄膜传感器。

碳纳米管有很强的自团聚特性, 曲拉通 TritonX-100 的作用是将碳纳米管互相分开, 使其电学性能充分发挥出来。去离子水做溶剂可以使碳纳米管在溶液中分布更为均匀。制备得到的碳纳米传感器实物如图 1(a)所示。利用场发射扫描电镜观察制备的碳纳米薄膜, 放大到 2000 倍 SEM 像如图 1(b)所示。

2.2. 碳纳米传感电学特性

碳纳米传感器电阻 R 是由两部分组成的, 一部分为碳纳米管内部自身的电阻 R_1 , 另一部分为碳纳米管之间彼此接触而产生的电阻 R_2 [7], 其表达形式如下所示:

$$R = \mu_1 R_1 + \mu_2 R_2 \quad (1)$$

$$\mu_i = \frac{L_i}{A_i} \quad (2)$$

$$R_1 = A \exp \frac{J_0}{T + J_1} \quad (3)$$

$$R_2 = B \exp \frac{-\eta \omega_0}{k_A T} \quad (4)$$

上述公式中 μ_i 、 A 、 B 、 η 、 k_A 为常数； L_i 为参与导电的碳纳米管的有效长度； A_i 为参与导电的碳纳米管的有效横截面积； T 为温度； J_1 为碳纳米管接触处的宽度； J_0 为隧道势垒的高度； ω_0 为电子频率。但是碳纳米传感器接触电阻 R_2 远大于自身电阻 R_1 ，所以在分析时通常忽略自身电阻 R_1 ，即碳纳米薄膜电阻 R 为：

$$R = \mu_2 R_2 \quad (5)$$

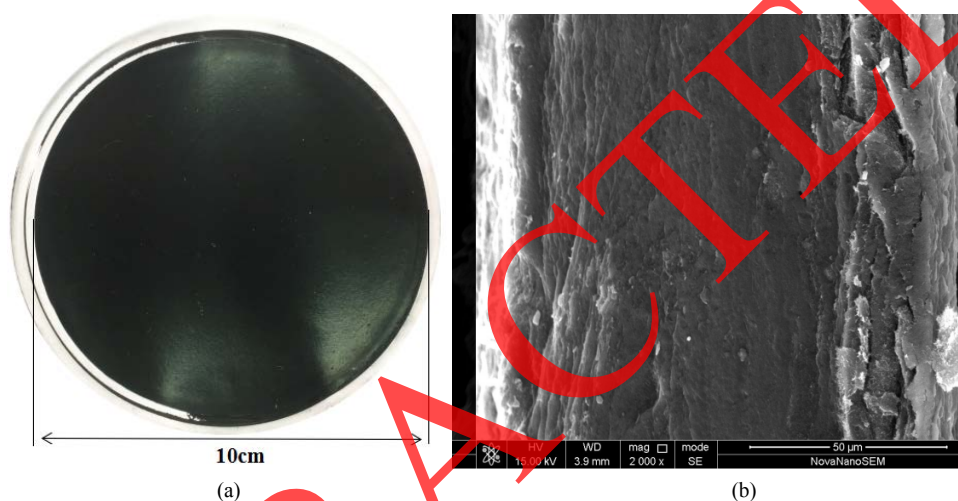


Figure 1. The prepared carbon nano sensor and SEM image
图 1. 制备的完成的碳纳米传感器及 SEM 图像

Table 1. System resulting data of standard experiment
表 1. 标准试验系统结果数据

序号	材料	规格	厂商
1	多壁碳纳米管粉末	外径小于 8 nm，纯度 > 98%	中科时代纳米有限公司
2	曲拉通 TritonX-100	分析纯，密度 ≥ 0.98 g/m	阿法埃莎有限公司
3	去离子水	分析纯，电导率 0.1~1 us/cm	沈阳嘉鑫玻璃厂
4	研磨设备	WN-1	沈阳嘉鑫玻璃厂
5	平板硫化机	---	仪通检测设备仪器公司
6	鼓风烘干箱	DHG-9035A	上海林频仪器公司
7	高速离心机	TG1650-WS	德国 SIGMA 公司
8	真空抽取泵	R600	美国 SCIENCE 公司
9	超声波细胞粉碎仪	Q-700	美国 QSONICA 公司
10	机械搅拌装置	JJ-1	意大利 VELP 公司

2.3. 复合材料压力容器损伤与传感器电阻变化机理

由于组成碳纳米传感器的碳纳米管之间的距离在纳米量级，根据量子隧道效应，其内部会产生隧穿

电阻，是碳纳米管之间接触电阻 R_2 主要组成部分[8] [9]。当碳纳米管之间的距离发生改变时，量子隧穿间距也会发生改变，从而导致电势势垒发生改变，导电网络也发生改变，宏观表现出来就是碳纳米传感器的电阻发生变化。

Zhao 等[10]通过实验表明应变式传感器要想获得其理想的灵敏度特性，其内部的导电粒子体积分数在逾渗阈值附近时效果最好，Kanoun 等人通[11]过实验发现碳纳米纸传感器中的碳纳米管浓度在逾渗值附近时导电能力显著增强。根据薄膜电荷隧穿效应，可以精确计算出两根碳纳米管之间通过隧穿效应所产生的电阻值 R_i 。

$$R_i = \frac{h^2 w}{ae^2 \sqrt{2mj}} \exp \frac{4\pi w}{h} \quad (6)$$

式中， e 表示每个电子所带的电荷量， h 是普朗克常量， a 是隧道的有效横截面积， w 是隧穿所通过距离， j 是相互接触的碳纳米管之间的势垒高度， m 是电子的质量。

碳纳米传感器的灵敏度越高，对复合材料压力容器管损伤检测的分辨率越高。而碳纳米传感器的灵敏度则是由碳纳米管的浓度决定的。本文采用真空吸滤法制作的碳纳米薄膜传感器在 $0 \sim 39,000 \mu\epsilon$ 应变之间，灵敏度系数为 10.21，在 $39,000 \sim 55,000 \mu\epsilon$ 应变之间，灵敏度系数为 524.79，由此可见碳纳米传感器可以用来做复合材料损伤检测的传感器[12]。

复合材料压力容器损伤检测机理微观表现实质就是碳纳米管之间的距离 w 发生变化，当距离增大到一定程度时，量子隧穿效应消失，传感器导电网络被破坏，此过程是不可逆的。宏观方面就是压力容器加压、释压过程中传感器与复合材料协同形变，在合理范围内随着应变增大，传感器电阻也会连续增加，若某一时刻传感器电阻发生突变，线性度下降且在释压结束后未能恢复初始阻值，则可推断出该部位复合材料内部突发损伤，传感器导电网络遭到破坏。

3. 采集系统组成与设计

3.1. 系统组成及工作过程

本采集系统采用主从式设计结构，如图 2 所示。一块子插板包含一个 A/D 采集模块，8 路信号调理转换放大模块，可同步采集转换 8 通道的数据。集控版集成的模块包含两个 A/D 采集模块，共计 16 路采集通道、16 路的信号调理转换放大电路、GD32 单片机控制模块、网口通信模块、OLED 显示模块、SD 卡存储模块以及外部扩展模块。集控主板也包含了 4 组插槽，最多可同时插 4 块子板，采集通道可扩展到 48 路。A/D 转换芯片采用国内核芯互联科技公司生产的 CL1606 芯片，其内部集成 8 通道、16 位、双极性输入，同步采样 ADC。共需 6 片即可满足本系统 48 通道同步采集的要求。

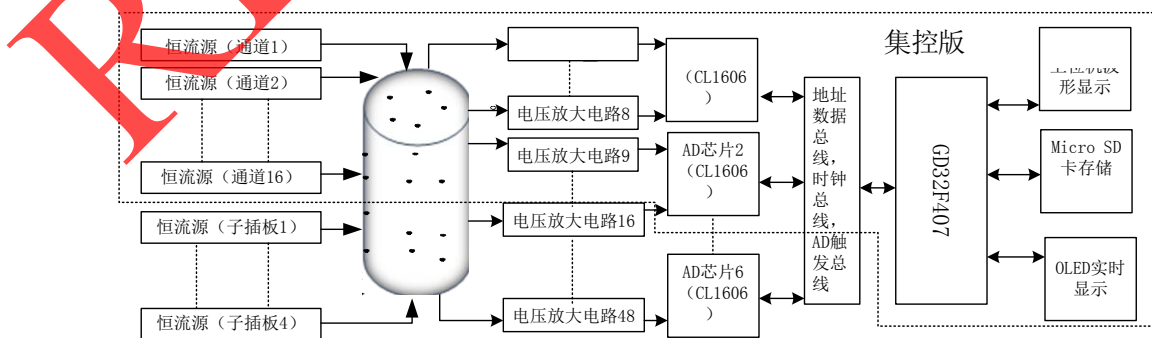


Figure 2. The overall design of the acquisition system
图 2. 采集系统整体设计

图 2 中压力容器罐壁上的黑色物体即为固定好的碳纳米传感器。进行压力容器健康检测实验时, 分布在不同部位的传感器会随着管壁加压膨胀产生拉伸形变, 进而形成变化的电阻, 通过恒流源电路转变成变化电压信号再通过放大电路将信号放大到 A/D 芯片模拟输入通道信号输入范围要求内方可正常转换。单片机可控制 48 个采集通道进行同步采集转换。一次模拟量转换结束后通过点名方式依次选取各通道进行数字量的读取并保存在相应的数组内, 全部读取完成后开始第二次模拟量的采集转换, 各通道采样速率最高均可达 200KSPS。转换出来的 16 位的数字信号通过并行方式传送到单片机内部处理还原成阻值保存在 SD 卡中, 同时将各通道数据实时显示在 OLED 屏幕上。最后通过以太网通信方式, 将传感器实时数据发送到上位机 LabVIEW 中进行分析显示。检测人员可同时观察 48 路波形, 掌握压力容器罐各部位健康程度。

3.2. 采集系统设计

采集系统设计由硬件部分和上位机软件部分组成。硬件部分设计关键包括调理电路模块、A/D 采集转换模块、单片机控制模块等。上位机是采用 LabVIEW 软件进行编程设计的。

3.2.1. 调理电路设计

采集系统调理电路设计主要包括两部分, 恒流源电路设计[13]如图 3(a)和减法放大电路如图 3(b)。该恒流源电路的工作原理是: 通过反馈电压在高精密电阻 R_{N1} 上产生恒定压降, 从而输出恒定电流。输出恒电电流为 1 毫安, 最大输出误差为 0.2%, 负载变化在 50~300 Ω 变化时, 输出电流稳定性误差最大值为 0.082%。减法放大电路将采集到的电压放大到 ± 4.5 V 范围内, 便于 A/D 模块采集转换。

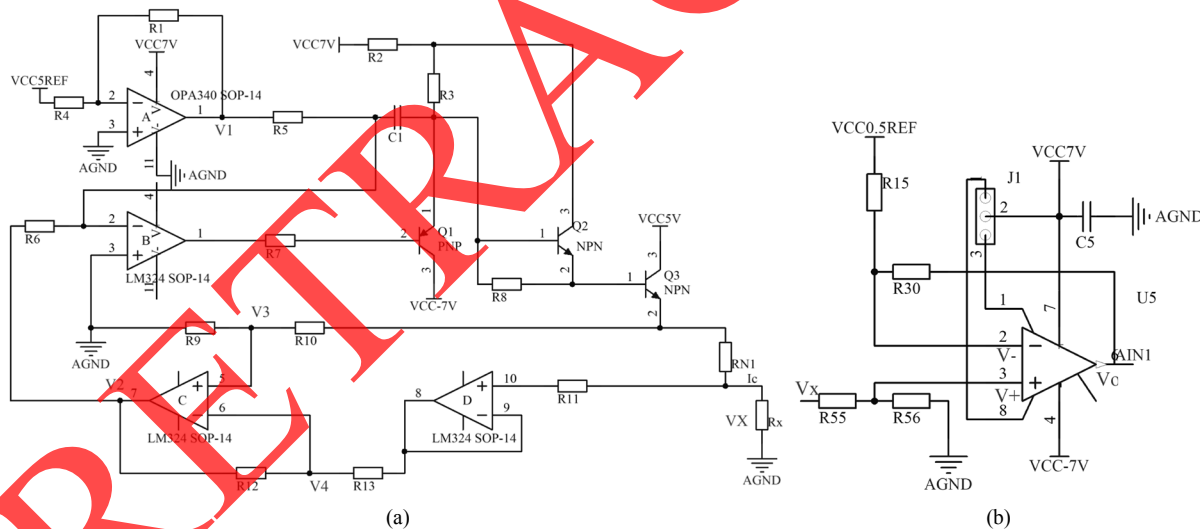


Figure 3. Conditioning circuit design

图 3. 调理电路设计

3.2.2. A/D 同步转换模块设计及 PCB 布局考虑

系统集成板包含了 2 片 CL1606 国产 A/D 芯片, 共有 16 个数据输入通道。它由单个 5 V 电源供电。该芯片内置 16 位电荷再分配逐次逼近型模数转换器、二阶抗混叠滤波器、采样保持放大器、数字滤波器 and 高速串、并行接口。每个通道的输入阻抗可以达到 1 M Ω , 不需要外部驱动运算放大器和外部滤波电路。采集系统选用 ± 5 V 单端信号输入模式, 混叠滤波器 3 dB 截止频率为 15 kHz, 可过滤传感器电压信号中混叠的大于 15 kHz 的杂波, 外部电路如图 4 所示。

3.2.4. 上位机软件设计

本系统采用 LabVIEW 虚拟仿真软件做上位机,主要是用来将多路采集通道数据分析显示出来。数据通过以太网与 LabVIEW 通信,采用 UDP 协议,网口传输模块将 UDP 数据包通过源端口发送出去,上位机 LabVIEW 只需通过相应的目标端口接收数据即可。该上位机功能包括暂停、清零、一键存储等,同时也可在前面板中设置上下限,若采集到的电阻值超出范围则对应通道的指示灯会点亮报警。LabVIEW 前面板(通道 1)如图 6(a)所示,程序面板(部分)如图 6(b)所示。

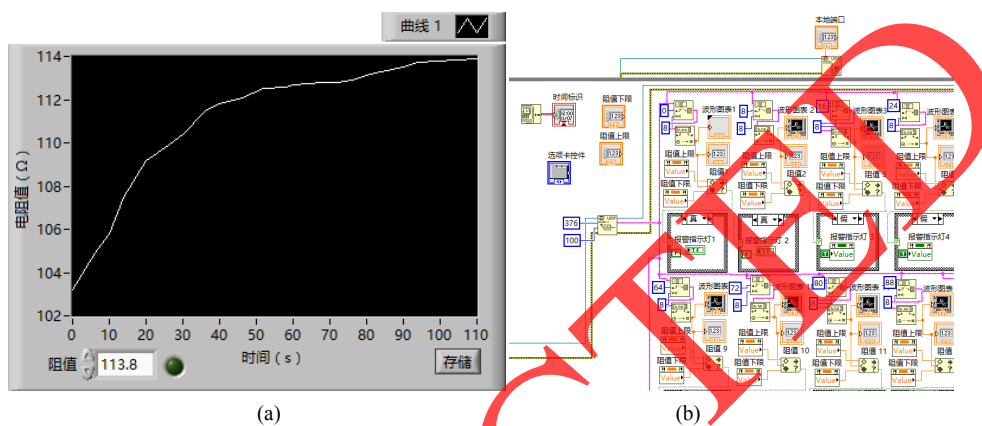


Figure 6. Host computer software design
图 6. 上位机软件设计

4. 实验分析与结论

按照工艺流程对储能压力容器罐壁进行打磨后,开始缠绕玻璃纤维,同时将 5 组碳纳米传感器固定在玻璃纤维之间的不同部位,碳纳米传感器两端用导电银浆固定引出两根导线接入采集系统中,同时在压力容器表面粘贴金属应变片,用来监测加压过程中压力容器的应变,如图 7 所示。

给压力容器充气加压,以 10 MPa 为一个阶梯,然后稳压一段时间,打压到 50 MPa,释压过程与加压步骤一样,第一次加压、释压过程 5 组传感器电阻变化趋势大体一致如图 8、图 9 所示。在进行 3000 次循环疲劳试验过程时,碳纳米传感器与金属应变片电阻经处理后在两次循环内变化如图 10 所示。随着循环次数增加,不同位置的 5 组传感器电阻均出现不连续变化,图 11、图 12 分别为通道 1、通道 3 传感器电阻值随时间变化趋势。



Figure 7. Fixed carbon nano sensor
图 7. 固定碳纳米传感器

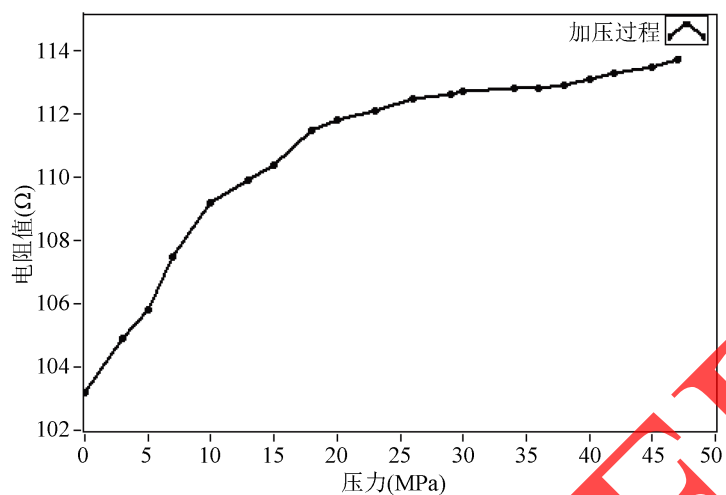


Figure 8. Curve: Pressure process resistance-pressure change
图 8. 加压过程电阻 - 压力变化曲线

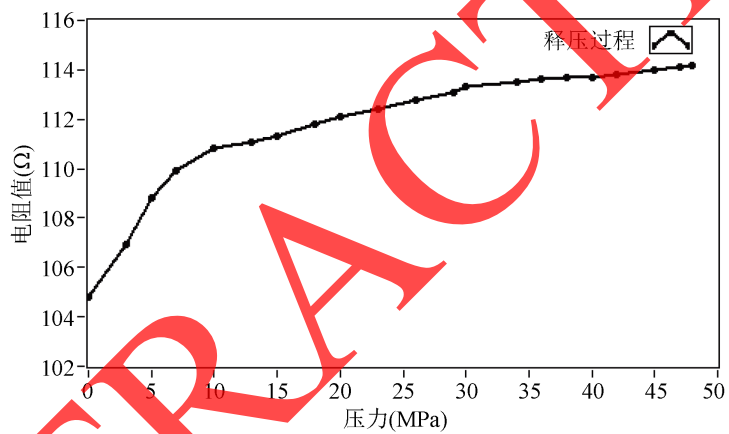


Figure 9. Curve: Pressure-releasing process resistance-pressure change
图 9. 释压过程电阻 - 压力变化曲线

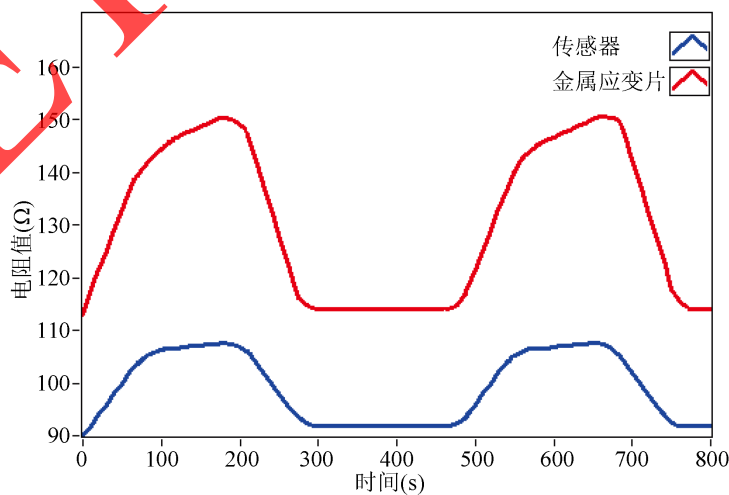


Figure 10. Curve: Sensor-strain gauge change with time
图 10. 传感器 - 应变片随时间变化曲线

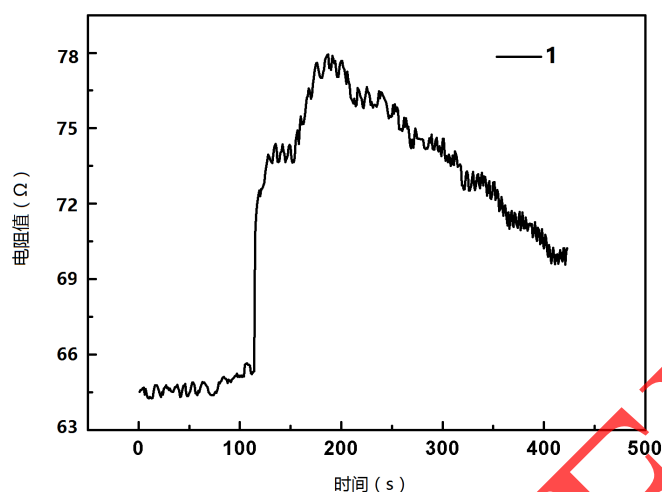


Figure 11. Curve: Channel 1 resistance mutation

图 11. 通道 1 电阻突变曲线

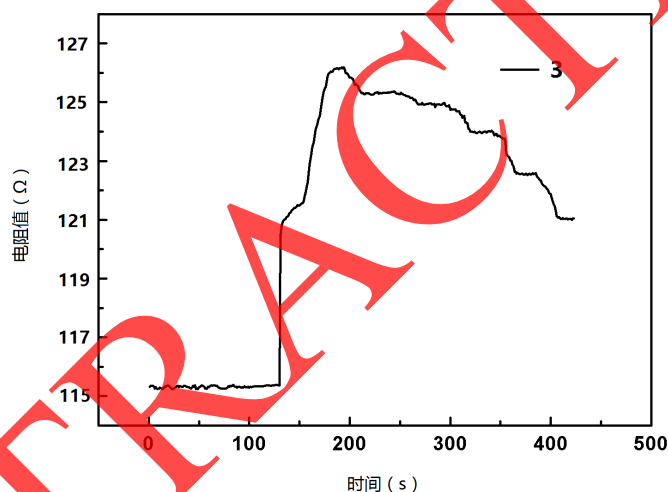


Figure 12. Curve: Channel 2 resistance mutation

图 12. 通道 3 电阻突变曲线

由图 8 和图 9 可以看出碳纳米传感器电阻与容器压力值成正相关，且在释压结束后，传感器阻值恢复初值，实验表明，在加压到 50 MPa 时碳纳米传感器电阻值未出现突变，即压力容器罐壁在该位置处未出现裂痕，表现符合预期。由图 10 可以看出碳纳米传感器电阻变化趋势与金属应变片变化趋势一致，可以得出碳纳米传感器电阻变化率与应变成良好的线性关系。

图 11、图 12 电阻在疲劳试验过程中出现突变，且释压结束后未恢复初值，根据复合材料压力容器损伤与碳纳米传感器电阻变化机理可判断出此次循环中，压力容器在传感器 1、3 处出现微小裂痕，可以进一步利用工业 CT 扫描进行观察，找到裂痕位置并判断损伤程度。通过上述的加载、卸载和突变试验，表明本文设计的新型压力容器应变检测方法能够对表面的应变及时响应，将来可以用于复合材料压力容器的健康监测和诊断分析。

5. 总结

本文针对复合材料储能压力容器无损检测这一课题，采用碳纳米薄膜传感器设计了容器表面应变的

在线检测系统, 实现了 48 通道同步采集; 根据传感器随容器协同形变得到传感器的电阻实时变化值, 结合容器结构损伤与电阻变化的机理在线检测容器表面的应变变化。与目前常用的无损检测方法相比, 本文设计的方法具有操作简单、分辨率高、成本低以及在线检测等优势。该检测方法为后续的储能压力容器健康监测与评价打下了良好的基础。

参考文献

- [1] 冯雪, 沈俊, 田桂, 晏飞. 复合材料压力容器在航天领域的应用研究[J]. 火箭推进, 2014, 40(4): 35-42.
- [2] 赫晓东, 赵俊青, 王荣国, 刘文博. 复合材料压力容器无损检测研究现状[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41(12): 78-82.
- [3] Aceves, S.M., Martinez-Frias, J. and Garcia-Villazana, O. (2000) Analytical and Experimental Evaluation of Insulated Pressure Vessels for Cryogenic Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 1075-1085. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00016-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00016-1)
- [4] 杨晓, 黎琼炜, 殷春, 陈凯, 邱根, 薛婷, 黄雪刚. 应用于压力容器红外无损检测的 SIFT 图像拼接方法[J]. 电子测量与仪器学报, 2019, 33(12): 31-40.
- [5] Zhu, P., Peix, G., Babot, D., et al. (1995) In-Line Density Measurement System Using X-Ray Compton Scattering. *NDT&E International*, **28**, 3-7. [https://doi.org/10.1016/0963-8695\(94\)00008-8](https://doi.org/10.1016/0963-8695(94)00008-8)
- [6] Iijima, S. (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, **354**, 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [7] Rafiee, M., Yang, J. and Kitipornchai, S. (2013) Thermal Bifurcation Buckling of Piezoelectric Carbon Nanotube Reinforced Composite Beams. *Computers & Mathematics with Applications*, **66**, 1147-1160. <https://doi.org/10.1016/j.camwa.2013.04.031>
- [8] 刘伯谦, 吕太. 逾渗理论应用导论[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 52-68.
- [9] 黄锐, 张玲, 王旭, 王港, 蔡碧华. 聚合物/弹性体/无机粒子三元复合体系的逾渗规律[J]. 塑料, 2003(4): 1-5+68.
- [10] Zhao, J., Zhang, G.Y. and Shi, D.X. (2013) Review of Graphene-Based Strain Sensors. *Chinese Physics B*, **22**, Article ID: 057701. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/5/057701>
- [11] Kanoun, O., Müller, C., Benchirouf, A., et al. (2014) Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors. *Sensors*, **4**, 10042. <https://doi.org/10.3390/s140610042>
- [12] 卢少微, 冯春林, 聂鹏, 王晓强, 熊需海, 吕伟. 喷射吸滤成型法制备碳纳米纸及其应变/温度传感特性[J]. 航空学报, 2015, 36(9): 3187-3194.
- [13] 许宜申, 顾济华, 陶智, 吴迪. 一种高精度恒流源电路的设计与实现[C]//中国仪器仪表学会. 第六届全国信息获取与处理学术会议论文集(3): 2008 年卷. 中国仪器仪表学会: 《仪器仪表学报》杂志社, 2008: 732-734.