



UNIVERSITÀ  
POLITECNICA  
DELLE MARCHE

Università Politecnica delle Marche

---

FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

**ANALISI DEI PROCESSI PRODUTTIVI DI SERBATOI IN  
COMPOSITO PER LO STOCCAGGIO DI IDROGENO GASSOSO  
AD ALTA PRESSIONE E SVILUPPO DI UN MODELLO AGLI  
ELEMENTI FINITI PER LA PREVISIONE DELLA PRESSIONE  
DI SCOPPIO**

**A REVIEW OF HIGH-PRESSURE COMPOSITE VESSELS  
MANUFACTURING PROCESSES FOR GASEOUS HYDROGEN  
STORAGE AND DEVELOPMENT OF A FINITE ELEMENT  
MODEL FOR BURST PRESSURE PREDICTION**

Relatore:

*Prof. Archimede Forcellese*

Tesi di laurea di:

**Samir Borriello**

Correlatori:

*Ing. Alessio Vita*

*Ing. Alessia Nardinocchi*



*A Benedetta, a Cristian.*

# Sommario

Nel presente lavoro di tesi è riportata una panoramica sullo stato dell'arte dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno per applicazioni su veicoli *fuel cell*. Sono descritti in dettaglio i sistemi per l'immagazzinamento di idrogeno gassoso ad alte pressioni, basati sull'utilizzo di particolari serbatoi in materiale composito. È riportata, in seguito, un'analisi approfondita dei principali processi produttivi per la realizzazione dei suddetti serbatoi, con la descrizione sia dei metodi comunemente impiegati, come il *filament winding*, sia di quelli alternativi in fase di studio, come il *braiding*. Segue una valutazione dei costi dei sistemi di stoccaggio basati su serbatoi in composito e una presentazione della normativa attualmente in vigore. La seconda parte del lavoro di ricerca qui proposto riguarda lo sviluppo di due strumenti originali per la progettazione di serbatoi in composito: il primo è un tool per la rapida importazione in ambiente FEM di geometrie arbitrarie di serbatoi cilindrici, con possibilità di integrare modelli analitici per la definizione del profilo di meridiana delle calotte; il secondo, più complesso, è un algoritmo per la simulazione del danneggiamento del materiale composito in modelli agli elementi finiti, basato sull'integrazione tra il software di calcolo MATLAB e il software di analisi FEM Abaqus, sviluppato al fine di prevedere la pressione di scoppio e la modalità di cedimento dei serbatoi in questione. Infine, viene riportato un esempio di applicazione del suddetto modello di danneggiamento ad un caso di studio, seguito da un confronto sperimentale e da valutazioni dei risultati ottenuti.

# Abstract

In this thesis paper an overview about the state of the art of hydrogen storage systems for fuel cell vehicles is presented. In particular, the high-pressure storage systems for gaseous hydrogen based on composite pressure vessels are described. Then, a detailed analysis of the main manufacturing processes of these composite tanks is reported. Both commonly used processes (such as filament winding) and processes under development (such as braiding) are described. Next, a brief cost analysis of high-pressure composite pressure vessels is presented, followed by a presentation of the current standards. The second part of this research work is based on the development of two original tools for the designing of composite tanks: the first one is a simple tool for the quick importation of cylindrical tank geometry in FEA environment, with also the possibility of integration with the dome meridian profile analytical models; the second one is an algorithm for the damage simulation in composite material in finite element models and is based on the integration between the computational software MATLAB and the FEA software Abaqus. This damage model has been developed in order to predict the burst pressure and the failure mode of these composite pressure vessels. Finally, a case study of the application of this damage model is reported, followed by an experimental validation and the results discussion.

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione .....</b>	<b>1</b>
1.1	L'idrogeno come combustibile per veicoli stradali .....	1
1.2	Il problema dello stoccaggio .....	2
1.3	Prototipi da competizione FCEV .....	3
1.3.1	Il prototipo LMPH2G .....	4
1.3.2	Il prototipo Forze VIII .....	6
<b>2</b>	<b>Stato dell'arte .....</b>	<b>8</b>
2.1	I DOE Hydrogen Storage Targets .....	8
2.1.1	Significato dei DOE Targets .....	9
2.1.2	Struttura e descrizione dei DOE Targets .....	9
2.2	Metodi per lo stoccaggio dell'idrogeno .....	12
2.2.1	Stoccaggio dell'idrogeno gassoso compresso .....	13
2.2.2	Stoccaggio dell'idrogeno allo stato liquido .....	16
2.2.3	Stoccaggio dell'idrogeno allo stato crio-compresso .....	18
2.2.4	Sistemi di stoccaggio non meccanici .....	20
2.3	Tipologie di serbatoi per idrogeno ad alta pressione .....	21
2.3.1	Serbatoi in composito di Tipo III .....	25
2.3.2	Serbatoi in composito di Tipo IV .....	28
2.4	Processi produttivi dei <i>liner</i> .....	31
2.4.1	Produzione del <i>liner</i> dei serbatoi di Tipo III .....	32
2.4.2	Produzione del <i>liner</i> dei serbatoi di Tipo IV .....	34
2.5	Processi produttivi del rivestimento in composito .....	36
2.5.1	Il <i>filament winding</i> .....	37
2.5.2	Il <i>braiding</i> come alternativa al <i>filament winding</i> .....	45
2.5.3	Produzione di serbatoi di Tipo V .....	48
2.6	Costi di produzione di serbatoi in composito .....	49
2.7	Sicurezza dei serbatoi in composito .....	51
2.7.1	Normativa di riferimento .....	51
2.7.2	Test di omologazione di serbatoi in composito .....	52
2.8	Strumenti per la progettazione d serbatoi in composito .....	56

2.8.1	Definizione del profilo delle calotte .....	57
2.8.2	La <i>netting analysis</i> .....	64
2.8.3	Analisi FEM di serbatoi in composito .....	66
<b>3</b>	<b>Metodo .....</b>	<b>74</b>
3.1	<b>Metodo per l'importazione rapida di geometrie arbitrarie ...</b>	<b>74</b>
3.1.1	Struttura dell'algoritmo .....	76
3.1.2	Vantaggi rispetto al metodo tradizionale .....	79
3.2	<b>Metodo per la simulazione del danneggiamento .....</b>	<b>80</b>
3.2.1	Il limite dei criteri di crisi in analisi lineari .....	82
3.2.2	Ipotesi alla base del modello di danneggiamento .....	86
3.2.3	Struttura dell'algoritmo .....	90
3.2.4	Caso di studio sull'applicazione del modello .....	93
<b>4</b>	<b>Conclusioni .....</b>	<b>112</b>



# 1 Introduzione

## 1.1 L'idrogeno come combustibile per veicoli stradali

L'idrogeno rappresenta oggi una delle alternative più promettenti ai combustibili fossili per l'abbattimento delle emissioni, sia inquinanti, che climalteranti, da parte dei veicoli stradali.

L'idrogeno è un combustibile ad elevato contenuto energetico per unità di massa, con un potere calorifico inferiore (PCI) di 120 MJ/kg, all'incirca pari a tre volte quello della benzina e del gasolio. È considerato come un vettore energetico, in quanto in natura non è possibile trovarlo in forma libera e deve essere prodotto artificialmente. Può essere ricavato attraverso diverse tecniche, tra cui ad esempio l'elettrolisi dell'acqua, il *reforming* del gas naturale, la gassificazione del carbone.

Vi sono due modalità con cui l'idrogeno può essere sfruttato per produrre energia meccanica in una autovettura. La prima consiste nell'impiegarlo come combustibile in un tradizionale motore a combustione interna, in maniera del tutto simile ad un'automobile a metano: in tal caso si parla di *Hydrogen Internal Combustion Energy Vehicle* (HICEV). La seconda modalità è quella di utilizzarlo in pile a combustibile (*fuel cell*): l'idrogeno, reagendo con ossigeno in opportune celle, genera forza elettromotrice e alimenta i motori elettrici del veicolo, producendo come unica emissione vapore acqueo. In questo caso si parla quindi di *Fuel Cell Electric Vehicle* (FCEV). Se da un lato i veicoli di tipo HICEV sfruttano la tecnologia più matura del motore a combustione interna, dall'altro quelli di tipo FCEV sono maggiormente apprezzati per gli elevati rendimenti. Alcuni

tra i principali produttori mondiali di automobili, infatti, sono attualmente impegnati nello sviluppo e nella commercializzazione di veicoli *fuel cell*. Tra gli esempi più emblematici vi è la Toyota, che ad oggi sembra essere la casa automobilistica più interessata allo sviluppo di veicoli di tipo FCEV, e, in particolare, all'ottimizzazione del sistema di stoccaggio dell'idrogeno. Per completezza, nei paragrafi successivi, saranno quindi discusse alcune delle interessanti soluzioni tecniche del serbatoio della Toyota Mirai, il quale rappresenta attualmente uno dei sistemi più avanzati in commercio. Altri produttori di autovetture *fuel cell* noti sono: Honda, Hyundai, Mercedes.

## **1.2 Il problema dello stoccaggio**

Uno dei limiti principali della tecnologia *fuel cell* è legato allo stoccaggio dell'idrogeno (*storage*).

In primo luogo, l'idrogeno possiede una densità estremamente ridotta, da cui deriva una problematica fondamentale: concentrare in volumi ridotti una quantità apprezzabile di combustibile, tale da garantire al veicolo una adeguata autonomia (400-500 km). Basti pensare che allo stato gassoso, a pressione atmosferica e temperatura ambiente, la sua massa specifica è di soli 0.09 g/l, 11 volte inferiore a quella dell'aria. Per risolvere questo primo inconveniente vi sono quindi due strade: agire sulle proprietà fisiche del combustibile, aumentandone sensibilmente la pressione (gas compresso) e/o diminuendone drasticamente la temperatura (idrogeno liquido o criocompresso); oppure sfruttare il fenomeno della diffusione dell'idrogeno in altri materiali (idruri). Tutti i principali metodi di stoccaggio saranno descritti in dettaglio nel prossimo capitolo.

Un secondo importante aspetto è legato alla sicurezza del sistema di stoccaggio, in particolare per quelli ad elevata pressione, dove il rischio

maggiore è associato al potenziale esplosivo del serbatoio. Progettare e produrre un sistema di stoccaggio in grado di soddisfare tutti i requisiti di sicurezza imposti dalla normativa è una sfida tutt'altro che semplice.

Come conseguenza diretta delle considerazioni fatte è possibile definire, infine, un terzo ostacolo per la diffusione su larga scala della tecnologia *fuel cell*: il costo elevato del sistema di stoccaggio. Principalmente questo è associato all'impiego di materiali ad alte prestazioni, come i materiali compositi, ma anche ai processi produttivi e alla componentistica dell'intero impianto di immagazzinamento (*balance of plant*).

La chiave per il successo e la diffusione di automobili FCEV risiede quindi nello sviluppo di un sistema di stoccaggio in grado di soddisfare tre esigenze fondamentali: massimizzare la quantità di idrogeno immagazzinata (a parità di peso ed ingombro del serbatoio), minimizzare il costo dell'impianto, massimizzare la sicurezza del sistema. L'ottimizzazione di questi tre parametri rappresenta tuttora una delle sfide più rilevanti per la ricerca sui veicoli ad idrogeno, e, in generale, per quella sulle energie rinnovabili.

### **1.3 Prototipi da competizione FCEV**

Quello del motorsport rappresenta un settore ideale per accelerare lo sviluppo di nuove tecnologie. Un esempio attuale è quello della Formula E, nata nel 2014 con lo scopo di essere ambiente precursore per la ricerca sul veicolo elettrico e di diffonderne la cultura a livello mondiale. Negli ultimi anni sta nascendo un buon interesse anche per l'applicazione della tecnologia *fuel cell* a prototipi da competizione. L'ACO (*Automobile Club de l'Ouest*), il quale costituisce l'ente organizzatore di alcune tra le più

importanti competizioni tra prototipi, incluso il famoso campionato WEC (*World Endurance Championship*), ha avviato nel 2018 in collaborazione con la Green GT il progetto “Mission H24”. Lo scopo di tale iniziativa consiste nello sviluppo di vetture FCEV da gara in grado di competere entro il 2024 nella celebre 24 Ore di Le Mans in una categoria dedicata.

Lo studio qui proposto nasce dalla volontà dell’azienda HP Composites, produttrice a livello globale di componenti in materiale composito per il settore automotive, di essere tra i pionieri di questa iniziativa.

### 1.3.1 Il prototipo LMPH2G

Nel 2018 è stato presentato il primo prototipo relativo al progetto Mission H24, il quale si è esibito in alcuni giri di pista in occasione della 24 Ore di Le Mans. La vettura sfrutta un sistema di stoccaggio con idrogeno gassoso compresso a 700 bar, ripartito in tre serbatoi. Nella tabella seguente sono riassunte le principali caratteristiche tecniche del veicolo confrontate con quelle di un classico prototipo LMP2 (Tabella 1.1).

<b>Caratteristica</b>	<b>LMPH2G</b>	<b>LMP2</b>
Peso vettura	1420 kg	930 kg
Potenza massima	650 CV	605 CV
Potenza pacchetto fuel cell	250 kW	-
Massa H <sub>2</sub> stoccata	8.6 kg	-
Accelerazione 0-100 km/h	3.4 s	2.9 s
Velocità massima	300 km/h	310 km/h
Autonomia	40 min	40 min

**Tabella 1.1.** Confronto delle caratteristiche tecniche tra un prototipo LMP2 e il prototipo fuel cell LMPH2G.

È possibile notare come tutte le caratteristiche risultino molto simili tra i due prototipi, con un'unica rilevante differenza: la massa delle vetture. Ciò è dovuto principalmente al peso elevato del pacchetto di celle a combustibile, ma in buona parte anche alla massa dei serbatoi. Questo prototipo rappresenta solo un punto di partenza: ulteriori miglioramenti saranno apportati nei prossimi anni, grazie alla continua ricerca in ambito *fuel cell*, in modo da offrire per il 2024 delle vetture dalle eccezionali prestazioni.

Nelle immagini seguenti sono illustrati: la struttura interna del prototipo, in cui sono visibili i tre serbatoi di idrogeno (Figura 1.1); e una foto del prototipo reale (Figura 1.2).



**Figura 1.1.** Struttura interna del prototipo LMPH2G. Sono visibili i tre serbatoi: due ai lati dell'abitacolo, uno dietro ad esso.



**Figura 1.2.** Prototipo LMPH2G.

### **1.3.2 Il prototipo Forze VIII**

Un altro prototipo FCEV da competizione che occorre citare è quello sviluppato da studenti dell'università di Delft, in Olanda. Si tratta di un veicolo con un telaio Le Mans Series, in particolare LMP3, che ha gareggiato nel 2018 nella Supercar Challenge contro autovetture alimentate a combustibile fossile. Su di esso sono installati due serbatoi Toyota, capaci di contenere circa 5 kg di idrogeno gassoso a 700 bar. Uno di essi si trova dietro alla parte superiore dell'abitacolo, l'altro all'interno del *cockpit*, vicino al pilota.

Nella tabella seguente (Tabella 1.2) sono riportate le specifiche tecniche della vettura, mentre nella figura successiva (Figura 1.3) è illustrato il vero prototipo.

Caratteristica	Forze VIII
Peso vettura	1100 kg
Potenza massima	300 CV
Potenza pacchetto fuel cell	110 kW
Massa H <sub>2</sub> stoccata	5 kg
Accelerazione 0-100 km/h	4s
Velocità massima	210 km/h
Autonomia	60 min

**Tabella 1.2.** Specifiche tecniche del prototipo *fuel cell* Forze VIII.



**Figura 1.3.** Prototipo Forze VIII.

## 2 Stato dell'arte

Come già evidenziato nel capitolo introduttivo, sono molteplici le modalità con cui l'idrogeno può essere immagazzinato, ciascuna con specifici vantaggi e svantaggi.

Nel presente capitolo sono riportate informazioni sui principali metodi di stoccaggio dell'idrogeno per veicoli di tipo FCEV, seguite da una descrizione dettagliata dei serbatoi in composito per lo stoccaggio ad alta pressione, essendo argomento principale dello studio proposto.

### 2.1 I DOE Hydrogen Storage Targets

Il DOE (*Department of Energy*) è un dipartimento del governo statunitense che, tra le molteplici attività, è impegnato nella ricerca sulle energie rinnovabili e sull'efficientamento energetico, attraverso la sua divisione EERE (*Energy Efficiency and Renewable Energy*).

Per quanto riguarda la mobilità sostenibile, il DOE ha mostrato negli ultimi 20 anni grande interesse per lo sviluppo di veicoli *fuel cell*, attraverso collaborazioni con molteplici aziende ed enti di ricerca. Tra i vari argomenti di interesse per il DOE, è sicuramente rilevante quello relativo all'ottimizzazione dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno, il quale, come già accennato, rappresenta uno dei punti fondamentali per la diffusione su larga scala di autovetture FCEV. A tal proposito, lo stesso DOE ha stabilito negli ultimi anni attraverso il progetto U.S. DRIVE [2] (*Driving Research and Innovation for Vehicle efficiency and Energy sustainability*) quelli che in letteratura scientifica sono spesso citati come "DOE Hydrogen Storage Targets".

### **2.1.1 Significato dei DOE Targets**

I DOE Targets sono stati formulati inizialmente nel 2003 con uno scopo principale: fornire ai ricercatori, progettisti e sviluppatori di sistemi di *storage* dell'idrogeno una linea guida sulle performance ideali che tali sistemi dovrebbero possedere. I DOE Targets sono quindi una serie di valori di prestazione che, qualora soddisfatti, permetterebbero ad un impianto di stoccaggio dell'idrogeno di essere competitivo rispetto ai comuni serbatoi per combustibili fossili [2], favorendo la diffusione dei veicoli di tipo FCEV. I DOE Targets, quindi, non rappresentano ciò che la tecnologia attuale può offrire, bensì riflettono quelle che sono le esigenze e le richieste del mercato (*customers expectations*). È importante inoltre sottolineare come il raggiungimento di tali performance non costituisca una condizione necessaria per l'omologazione o la commercializzazione del sistema di stoccaggio.

### **2.1.2 Struttura e descrizione dei DOE Targets**

I DOE Targets sono definiti sia in modo assoluto (Ultimate Targets), sia in relazione a determinati orizzonti temporali (2015, 2020, 2025...). I primi rappresentano i valori di massime prestazioni, e costituiscono l'obiettivo ultimo per lo sviluppo di sistemi di stoccaggio in grado di competere nel mercato automobilistico con i classici serbatoi per combustibili fossili. I secondi, invece, sono dei valori di prestazioni intermedie, superiori alle performance dei sistemi attuali ma inferiori agli Ultimate Targets. Lo scopo di questi è quello di guidare gradualmente la ricerca verso il raggiungimento degli Ultimate Targets, fornendo obiettivi più accessibili per la tecnologia attuale e indicando una sorta di scadenza entro il quale soddisfarli. Nelle tabelle seguenti sono riportati i valori relativi all'anno 2020, al 2025, e gli Ultimate Targets.

Storage Parameter	Units of measurement	2020	2025	Ultimate
System Gravimetric Capacity	kWh/kg <sub>system</sub>	1.5	1.8	2.2
	kgH <sub>2</sub> /kg <sub>system</sub>	0.045	0.055	0.065
System Volumetric Capacity	kWh/litre <sub>system</sub>	1	1.3	1.7
	kgH <sub>2</sub> /litre <sub>system</sub>	0.030	0.040	0.050
Storage System Cost	\$/kWh	10	9	8
	\$/kgH <sub>2</sub>	333	300	266

**Tabella 2.1.** I tre DOE Targets principali [2].

Storage Parameter	Units of measurement	2020	2025	Ultimate
Fuel cost	\$/gge	4	4	4
Operating ambient temperature	°C	-	-	-40/60
Min/Max delivery temperature	°C	40/60	40/60	-40/85
		-	-	
Operational cycle life (1/4 tank to full)	Cycles	40/85	40/85	1500
		1500	1500	
Min delivery pressure from storage system	bar (abs)	5	5	5
Max delivery pressure from storage system	bar (abs)	12	12	12
Onboard Efficiency	%	90	90	90
“Well” to Powerplant Efficiency	%	60	60	60
System fill time	min	3-5	3-5	3-5
Minimum full flow rate	(g/s)/kW	0.02	0.02	0.02
Average flow rate	(g/s)/kW	0.004	0.004	0.004
Start time to full flow (20°)	s	5	5	5
Start time to full flow (-20°)	s	15	15	15
Transient response at operating temperature 10%–90% and 90%–0% (based on full flow rate)	s	0.75	0.75	0.75
Dormancy time target (minimum until first release from initial 95% usable capacity)	Days	7	10	14
Boil-off loss target (max reduction from initial 95% usable capacity after 30 days)	%	10	10	10

**Tabella 2.2.** Altri DOE Targets [2].

Nella prima tabella (Tabella 2.1) sono illustrati i tre parametri fondamentali, ovvero quelli di maggiore interesse scientifico. Nella seconda (Tabella 2.2), per completezza, sono mostrati tutti gli altri. I parametri fondamentali corrispondono a: capacità gravimetrica del sistema, capacità volumetrica del sistema e costo del sistema di stoccaggio.

Il primo (*System Gravimetric Capacity*) è definito come il rapporto tra la quantità utile di idrogeno immagazzinata e la massa dell'intero impianto di stoccaggio (serbatoio, valvole, condotti, sensori, ecc.). La massa di idrogeno può essere sia espressa normalmente in kg, sia in energia equivalente netta, utilizzando per la conversione il PCI del combustibile (120 MJ/kgH<sub>2</sub>, ovvero 33.3 kWh/kgH<sub>2</sub>). Occorre sottolineare che per “quantità utile di idrogeno” si intende quella che effettivamente può essere impiegata nelle *fuel cell* per produrre energia elettrica, al netto della massa di combustibile residua non utilizzabile.

Il secondo parametro (*System Volumetric Capacity*) è definito come il rapporto tra la quantità utile di idrogeno immagazzinata (kgH<sub>2</sub> o kWh equivalenti) e il volume dell'intero sistema di stoccaggio in litri.

Il terzo valore (*Storage System Cost*), infine, è espresso come il rapporto tra il costo in dollari americani dell'intero impianto e la massa utile di idrogeno immagazzinato (kgH<sub>2</sub> o kWh equivalenti).

Obiettivi principali della ricerca sono quindi quelli di: massimizzare la capacità gravimetrica, abbattendo il peso del sistema di stoccaggio; massimizzare la capacità volumetrica, studiando soluzioni per concentrare una data massa di idrogeno in un volume ridotto; minimizzare il costo del sistema, al fine di diminuire il prezzo complessivo del veicolo. A ciò si aggiunge l'ottimizzazione di una serie di parametri secondari (Tabella 2.2), ma comunque rilevanti, come: il numero di cicli di rifornimento richiesti

(*Operational cycle life*), il tempo massimo di riempimento del sistema (*System fill time*), e molti altri valori legati alla durabilità e sicurezza dell'impianto.

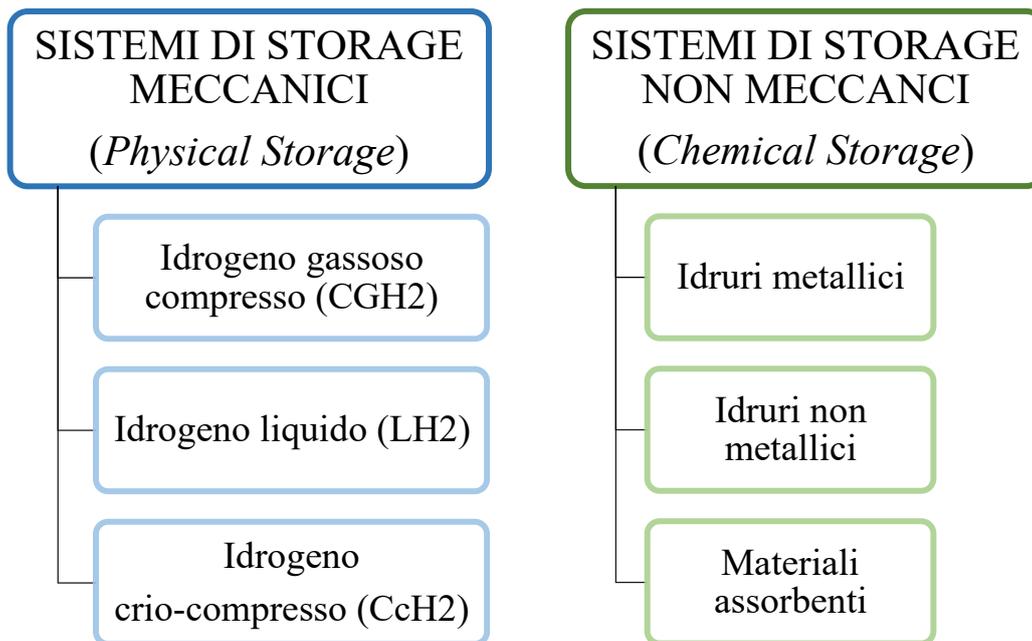
## 2.2 Metodi per lo stoccaggio dell'idrogeno

Le modalità con cui l'idrogeno può essere immagazzinato possono essere divise in due gruppi fondamentali: gli *storage* meccanici (*physical storage*) e gli *storage* non meccanici (*chemical storage*) [1,3,5].

In uno *storage* meccanico l'idrogeno viene stoccato senza alterare la sua struttura molecolare ( $H_2$ ), agendo solamente sulle condizioni fisiche di pressione e/o temperatura [3]. Sono i sistemi attualmente più diffusi tra i quali si distinguono tre tipologie: idrogeno gassoso ad elevata pressione; idrogeno liquido; e idrogeno crio-compresso, ovvero idrogeno allo stato liquido e/o gassoso ad elevata pressione e bassa temperatura.

In uno *storage* non meccanico l'idrogeno viene immagazzinato in altri materiali, sfruttando i legami chimici dell'idrogeno con questi. Vi sono due tecniche fondamentali: combinare l'idrogeno con altri elementi per formare idruri, i quali si distinguono a loro volta in metallici o non metallici, oppure assorbirlo con materiali nanostrutturati, sfruttando gli elevatissimi rapporti superficie/volume di questi.

Sistemi di *storage* della prima tipologia sono attualmente utilizzati nei veicoli *fuel cell* in commercio. Quelli non meccanici, essendo basati su una tecnologia recente, sono ancora in fase di studio. Il diagramma seguente fornisce un quadro riassuntivo dei sistemi di stoccaggio menzionati (Figura 2.1).

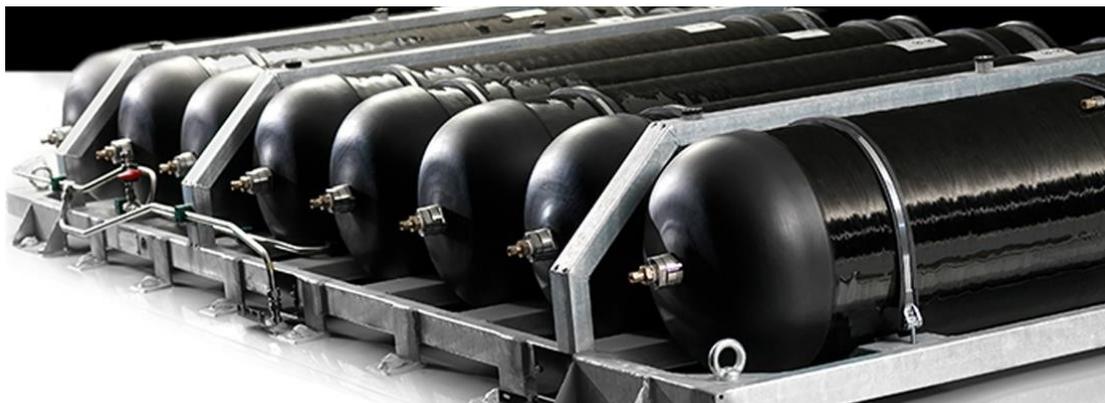


**Figura 2.1.** Principali sistemi di stoccaggio dell'idrogeno.

### 2.2.1 Stoccaggio dell'idrogeno gassoso compresso

Il sistema più semplice per immagazzinare un gas è quello di comprimerlo ad elevata pressione in opportuni serbatoi (Figura 2.2), in modo da incrementarne la massa specifica. Si tratta di una tecnica introdotta alla fine del diciannovesimo secolo [1] e, ad oggi, rappresenta la modalità più diffusa per lo stoccaggio di molte sostanze gassose. Un esempio applicativo in ambito automobilistico è quello dei serbatoi per vetture a gas naturale, dove il combustibile viene portato a circa 220 bar.

Attualmente, lo stoccaggio dell'idrogeno ad alta pressione (CGH<sub>2</sub>) rappresenta il metodo comunemente utilizzato nelle vetture FCEV in commercio [3,4]. I valori standard di pressione nominale sono di 350 bar o 700 bar, a cui corrispondono valori di densità dell'idrogeno pari a 24 g/l e 40 g/l rispettivamente (a temperatura di 25 °C) [4].



**Figura 2.2.** Serbatoi per idrogeno gassoso ad alta pressione  
(sito web HEXAGON™).

I principali vantaggi di questa tecnica possono essere riassunti in:

- Sistema semplice caratterizzato da una tecnologia matura.
- Consumi energetici contenuti: comprimere una determinata quantità di idrogeno a 700 bar comporta un consumo pari a circa il 10% dell'energia contenuta nell'idrogeno stesso [1] (inferiore agli altri metodi).

Tra gli svantaggi si possono identificare:

- Prestazioni inferiori rispetto agli altri metodi meccanici, soprattutto in termini di capacità volumetrica del sistema di stoccaggio (*System Volumetric Capacity*,  $\text{kgH}_2/\text{litre}_{\text{system}}$ ) [3,4].
- Elevato costo specifico (*Storage System cost*,  $\$/\text{kgH}_2$ ): il più alto tra i sistemi di tipo meccanico [4].

Altro aspetto da tenere assolutamente in considerazione per uno *storage* di questo tipo è quello legato alla sicurezza. Il rischio principale è associato all'elevata pressione di stoccaggio, la quale, nel caso di rottura o malfunzionamento del serbatoio, condurrebbe ad un'esplosione catastrofica. Ad ogni modo, gli attuali regolamenti sull'omologazione di sistemi di

stoccaggio dell'idrogeno ad alta pressione [18,19] assicurano l'immissione nel mercato di impianti ad elevati standard di sicurezza.

Nella tabella seguente è mostrato un confronto tra la capacità gravimetrica, capacità volumetrica e costo dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno gassoso ad alta pressione (700 bar) ed i DOE Targets (Tabella 2.3). I valori riportati fanno riferimento ad una valutazione condotta nel 2015 dall'Argonne National Laboratory (ANL) e Strategic Analysis Inc. (SA) per il DOE [6], basata sugli sviluppi tecnici raggiunti fino al medesimo anno. La stima del costo si riferisce ad un ipotetico volume produttivo di 500,000 unità/anno. Valori di prestazione simili possono essere trovati anche in letteratura in altre valutazioni recenti [14,38]. Come si evince dalla tabella, lo stoccaggio dell'idrogeno gassoso ad alta pressione risulta ad oggi limitato nelle prestazioni, non riuscendo a soddisfare nessuno dei tre DOE Targets principali del 2020.

<b>Parametro</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>2015 Status</b>	<b>2020 DOE Targets</b>	<b>Ultimate Targets</b>
System Gravimetric Capacity	kWh/kg <sub>system</sub>	1.4	1.5	2.2
	kgH <sub>2</sub> /kg <sub>system</sub>	0.042	0.045	0.065
System Volumetric Capacity	kWh/litre <sub>system</sub>	0.81	1	1.7
	kgH <sub>2</sub> /litre <sub>system</sub>	0.024	0.030	0.050
Storage System Cost	\$/kWh	14.8	10	8
	\$/kgH <sub>2</sub>	493	333	266

**Tabella 2.3.** Prestazioni di serbatoi per idrogeno ad alta pressione (Tipo IV, 700 bar).

Valutazione basata sugli sviluppi tecnologici del 2015 [6].

Tutti gli aspetti legati a tipologie costruttive, materiali, processi produttivi e normativa di riferimento sono discussi in dettaglio nei paragrafi successivi.

### 2.2.2 Stoccaggio dell'idrogeno allo stato liquido

Una seconda tecnica di immagazzinamento di tipo meccanico è quella basata sulla liquefazione dell'idrogeno ( $LH_2$ ), attraverso un raffreddamento a temperature inferiori a 20 K (punto di ebollizione). Allo stato liquido, a 20 K e pressione atmosferica l'idrogeno ha una massa specifica di circa 70 g/l, molto superiore a quella posseduta dal gas compresso (40 g/l a 700 bar) [3,4]. Tale metodo nasce infatti con l'esigenza di massimizzare la densità del combustibile e, di conseguenza, con lo scopo di incrementare la capacità volumetrica dell'impianto di stoccaggio. In Figura 2.3 è illustrato un esempio di serbatoio per idrogeno liquido, sviluppato da Linde.



**Figura 2.3.** Serbatoio per idrogeno liquido (Linde).

Una problematica rilevante associata a questo sistema di stoccaggio è quella relativa all'evaporazione dell'idrogeno (*boil-off*). A causa degli scambi termici tra l'interno del serbatoio e l'ambiente esterno, il combustibile a 20 K assorbe energia, inizia ad evaporare e ad incrementare la pressione nel sistema. Superata una determinata soglia (intorno ai 6 bar [11]), si attiva la valvola di sicurezza e l'idrogeno viene rilasciato nell'ambiente. Un primo inconveniente associato a questo fenomeno è quindi l'elevata pericolosità del combustibile gassoso liberato, in particolar modo nel caso in cui il serbatoio si trovi in luoghi non ventilati [4]. In secondo luogo, si ha uno spreco non trascurabile di energia. Per limitare questo fenomeno, occorre dunque massimizzare il grado di isolamento termico del serbatoio, utilizzando quello che è chiamato super-isolamento a vuoto (*vacuum superinsulation*) [3]. Il sistema è costituito da una capsula interna, contenente l'idrogeno liquido a 20 K, e da un involucro esterno. Tra di essi è presente una intercapedine sottovuoto, nella quale sono inseriti materiali termicamente isolanti come: multistrato di fogli metallici, lana di roccia o perlite, ecc. [1,3].

I principali vantaggi di questo sistema di stoccaggio sono:

- Elevata capacità volumetrica di sistema, approssimativamente il 50% in più di un sistema a gas compresso ( $\sim 0.036 \text{ kgH}_2/\text{litre}_{\text{system}}$  [5]).
- Possiede il costo più basso tra i sistemi meccanici, con valore stimato tra i 6 \$/kWh e gli 8 \$/kWh [5].

Gli svantaggi possono riassumersi, invece, in:

- Elevato consumo energetico per liquefare l'idrogeno, pari a circa il 35-40 % dell'energia contenuta nell'idrogeno stesso [1,3,4].
- Perdite ingenti di combustibile dopo alcuni giorni di inattività: il fenomeno del *boil-off* causa la fuoriuscita di tutto l'idrogeno utile in

appena 2 settimane di non utilizzo del serbatoio [3], da cui derivano un'elevata pericolosità in ambienti non ventilati e un ingente spreco di energia.

Nonostante le buone prestazioni, le problematiche legate all'evaporazione e alla fuoriuscita dell'idrogeno rendono questo sistema di stoccaggio poco apprezzato per l'applicazione su veicoli stradali, rispetto ad altri metodi meccanici [4].

### **2.2.3 Stoccaggio dell'idrogeno allo stato crio-compresso**

Il terzo ed ultimo sistema di stoccaggio di tipo *Physical Storage* è quello basato sull'immagazzinamento dell'idrogeno allo stato crio-compresso. Fondamentalmente, esso si basa sull'unione degli aspetti chiave delle altre due metodologie descritte, ovvero: elevata pressione e bassissime temperature. A tal fine si utilizzano serbatoi più complessi dei precedenti, in cui si combinano l'alta resistenza meccanica dei sistemi per idrogeno gassoso con l'elevato grado di isolamento termico di quelli per idrogeno liquido.

L'impiego di elevate pressioni apporta due benefici principali. Il primo è l'ulteriore incremento della densità dell'idrogeno: se allo stato liquido e a pressione atmosferica questo ha una massa specifica di 70 g/l, aumentandone la pressione a 240 bar è possibile raggiungere gli 87.5 g/l [3,4]. Il secondo è la riduzione rilevante del fenomeno del *boil-off* [1,4], dal momento che la pressione oltre la quale il combustibile viene rilasciato nell'ambiente è molto elevata. A tal proposito, alcuni ricercatori del Lawrence Livermore National Laboratory hanno osservato, per un sistema ad idrogeno crio-compresso, l'assenza di perdite di idrogeno per periodi di inattività (veicolo parcheggiato) fino a 8 giorni [4].

Un esempio di questo tipo di sistema è quello presentato da BMW nel 2015, installato su due prototipi di vetture *fuel cell* (Figura 2.4). Nella stessa figura si può notare la presenza sia della struttura in materiale composito (strato nero), la quale conferisce al serbatoio la resistenza meccanica richiesta, sia il rivestimento esterno per isolarlo termicamente.



**Figura 2.4.** Serbatoio per idrogeno crio-compresso (BMW [40]).

Tra i vantaggi di questa tecnica di stoccaggio vi sono:

- Elevata capacità gravimetrica di sistema: l'impianto adottato da BMW, ad esempio, possiede un valore pari a  $5.38 \text{ kgH}_2/\text{kg}_{\text{system}}$ , poco inferiore a quello dei DOE Targets per il 2025 [40].
- Buona capacità volumetrica di sistema: sempre in riferimento al sistema BMW [40] si ha un valore di circa  $0.033 \text{ kgH}_2/\text{litre}_{\text{system}}$ .
- Elevata flessibilità: alcuni sistemi possono sia essere riforniti con idrogeno liquido che con idrogeno gassoso [1]; altri possono essere riforniti con gas compresso a bassa temperatura, o, all'occorrenza, a temperatura ambiente [40].

Tra gli svantaggi si possono identificare:

- Costo elevato: seppur inferiore a quello di impianti di stoccaggio a gas compresso (Tabella 2.3), il costo di sistemi a idrogeno crio-compresso ha un valore stimato tra i 12 \$/kWh ed i 16 \$/kWh [39] (ipotesi di volume produttivo di 500,000 unità/anno).
- Elevati consumi energetici: la compressione e il raffreddamento comportano consumi di energia simili, se non superiori, a quelli per idrogeno liquido.

Le ottime prestazioni di questi sistemi li rendono una valida alternativa ai più diffusi serbatoi per idrogeno gassoso ad alta pressione. Ulteriori studi e valutazioni sono attualmente in corso.

#### **2.2.4 Sistemi di stoccaggio non meccanici**

Come mostrato in Figura 2.1, sono tre i metodi di stoccaggio che sfruttano i legami chimici dell'idrogeno con altre sostanze. Il primo è quello basato sull'utilizzo di idruri metallici (*Metal Hydrides*). Tali sistemi sfruttano la capacità di particolari leghe metalliche di formare legami deboli con l'idrogeno sotto alcune condizioni fisiche (assorbimento), e di rilasciarlo sotto altre condizioni, quando richiesto (desorbimento). La fase di assorbimento avviene fornendo idrogeno a queste leghe metalliche, contenute in un serbatoio, ad una pressione tipicamente tra i 10 bar ed i 40 bar [41]: l'idrogeno inizia a combinarsi con gli elementi presenti formando gli idruri. Quando il combustibile deve essere rilasciato, per alimentare ad esempio il pacchetto *fuel cell* del veicolo, si attiva la fase di desorbimento: fornendo calore agli idruri si attiva un processo endotermico in cui si rompono i legami chimici e l'idrogeno viene liberato. Il calore necessario affinché si verifichi quest'ultima fase può essere anche recuperato dalle pile di combustibile, incrementando l'efficienza complessiva dell'impianto [41].

Tra i numerosi composti in fase di studio, uno molto promettente è l'idruro di magnesio  $MgH_2$  [1].

La seconda tipologia è quella degli idruri non metallici (*Non-Metal Hydrides*), dove l'idrogeno è combinato con elementi quali boro, azoto, ossigeno, carbonio. Se da un lato presentano migliori prestazioni in termini di capacità gravimetrica di sistema, utilizzando sostanze più leggere, dall'altro il loro utilizzo comporta un grosso inconveniente: l'irreversibilità del processo di deidrogenazione. Occorre pertanto rifornire continuamente il sistema di stoccaggio con nuovi idruri sintetizzati esternamente.

La terza ed ultima tecnica di immagazzinamento di tipo non meccanico è quella basata su materiali assorbenti. Questo sistema prevede l'impiego di materiali nanostrutturati, caratterizzati da altissimi rapporti tra superficie libera e volume (es.  $1000-3500 \text{ m}^2/\text{g}$  [42]). Attraverso il processo di fisisorbimento, l'idrogeno si lega alla superficie di questi materiali, a causa dell'attrazione dovuta all'interazione debole di van der Waals. Alcuni esempi sono: nanostrutture di carbonio (nanotubi, nanofibre, ecc.), nanostrutture al boro-azoto, polimeri organici nanoporosi, o altro [42].

Tutti questi sistemi, rispetto a quelli meccanici, sono basati su tecnologie relativamente recenti, e rappresentano l'argomento attuale per la ricerca sullo stoccaggio dell'idrogeno.

### **2.3 Tipologie di serbatoi per idrogeno ad alta pressione**

Come già accennato in precedenza, la prima tecnica ad essere stata impiegata in passato per lo stoccaggio dell'idrogeno è quella basata sulla compressione allo stato gassoso. Circa 140 anni fa furono introdotti in ambito militare i primi serbatoi per idrogeno, realizzati completamente in materiale metallico (acciaio), con pressione operativa di 120 bar. Negli anni

'60 nacquero i primi sistemi in materiale composito a fibre di vetro, riservati al settore militare ed aerospaziale, che furono estesi, pochi anni dopo, anche al mercato civile [1]: ad esempio, attorno al 1990 furono immessi nel mercato i primi serbatoi in composito per lo stoccaggio del metano a 250 bar [7]. Da quel momento, attraverso continui studi sull'ottimizzazione dei materiali e dei processi produttivi, la tecnologia dei serbatoi in composito venne anche estesa allo stoccaggio dell'idrogeno, sino ad arrivare ai moderni sistemi a 700 bar.

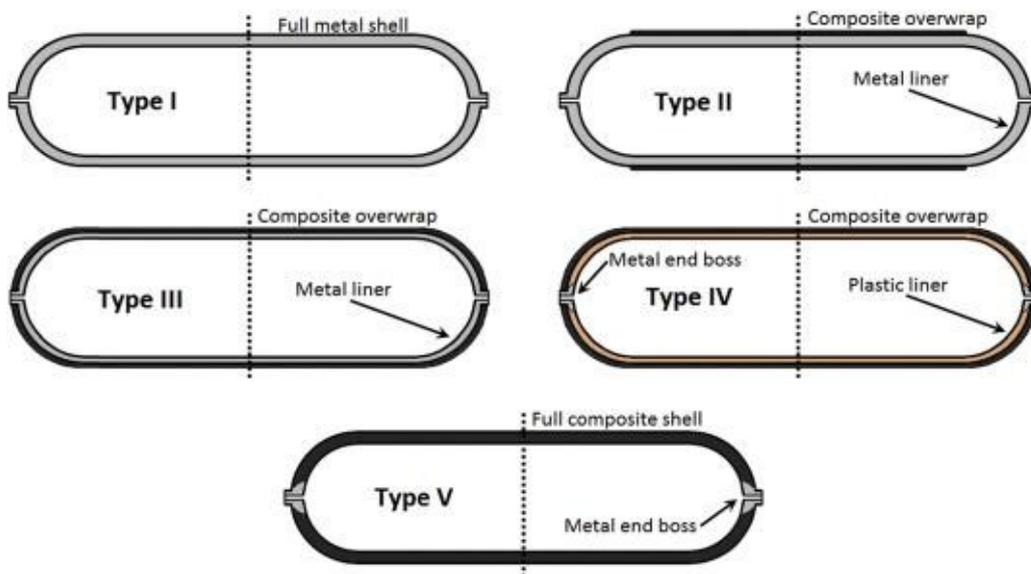
Le forme impiegate possono essere varie. Attualmente quella più diffusa in ambito automobilistico è quella cilindrica, anche se non raramente in letteratura è possibile trovare studi riguardanti geometrie sferiche o toroidali. Per semplicità, nella presente tesi, tutte le informazioni riportate fanno riferimento a serbatoi cilindrici.

In base ai materiali impiegati ed alle soluzioni costruttive si distinguono, oggi, 5 tipologie di serbatoi per lo stoccaggio di gas ad alta pressione (Figura 2.5):

- Tipo I: sono sistemi molto pesanti poiché completamente realizzati in materiale metallico (acciaio o alluminio).
- Tipo II: nascono come evoluzione di quelli di Tipo I, allo scopo di ridurre il peso del serbatoio. La struttura principale è in materiale metallico, alla quale sono aggiunti avvolgimenti circonferenziali in materiale composito. Tali rinforzi conferiscono maggiore resistenza al serbatoio, permettendo di ridurre lo spessore delle pareti metalliche, e quindi il peso.
- Tipo III: sono sistemi la cui struttura resistente è prevalentemente realizzata in materiale composito e avvolge tutta la superficie del serbatoio. Sono caratterizzati dalla presenza di un sottile strato

metallico interno (acciaio o alluminio), avente sia funzione strutturale, sia il compito di rendere il serbatoio impermeabile al gas contenuto.

- Tipo IV: sono serbatoi la cui struttura resistente è totalmente in materiale composito. È comunque presente un sottile strato interno in materiale polimerico, il quale ha la sola funzione di impedire la fuoriuscita del gas dal sistema (contributo strutturale irrilevante).
- Tipo V: sono i sistemi più moderni, attualmente riservati ad applicazioni nel settore aerospaziale. I serbatoi di questa tipologia, grazie ad alcuni accorgimenti nella scelta della resina e dell'orientazione delle fibre, sono realizzati completamente in materiale composito e sono privi di alcun rivestimento interno.



**Figura 2.5.** Classificazione dei serbatoi cilindrici per stoccaggio ad alta pressione.

I serbatoi di Tipo I sono ampiamente utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno in ambito industriale, mentre la loro applicazione su veicoli *fuel cell* risulta molto svantaggiosa. In primo luogo, sono caratterizzati da valori di capacità gravimetrica di sistema inferiori a  $0.010 \text{ kgH}_2/\text{kg}_{\text{system}}$  [1]:

basti pensare che per immagazzinare 5.6 kg di CGH corrispondenti ad un'autonomia per il veicolo di circa 500 km, occorrerebbe un impianto di stoccaggio dal peso di 560 kg. In secondo luogo, presentano problematiche di resistenza a fatica, a causa del fenomeno della diffusione dell'idrogeno nel metallo, meglio noto come *Hydrogen embrittlement* (Infragilimento da idrogeno). Unico aspetto vantaggioso di questa tipologia di serbatoi è il costo ridotto [1].

I serbatoi di Tipo II sfruttano l'ausilio di avvolgimenti circolari in materiale composito a fibra unidirezionale per ridurre la massa di metallo necessaria (Figura 2.6).



**Figura 2.6.** Serbatoio di Tipo 2 (sito web Faber®). Sono visibili nella parte cilindrica gli avvolgimenti circolari di materiale composito a fibre di carbonio.

Dalla teoria dei serbatoi cilindrici in pressione è noto come le tensioni circolari abbiano modulo circa doppio rispetto di quelle assiali. In fase di progettazione di questi sistemi, per prima cosa, si valuta lo spessore della parete metallica adatto a sostenere la componente assiale del carico di

pressione. Successivamente, si calcola quanto materiale composito aggiungere affinché la struttura possa resistere anche alle tensioni circonferenziali [35]. Dal punto di vista della capacità gravimetrica rappresentano una soluzione intermedia tra sistemi di Tipo I e quelli di Tipo III [1]. Il costo, seppur maggiore di quello di serbatoi di Tipo I, è inferiore a quello dei sistemi di Tipo III o Tipo IV, essendo minore la quantità di materiale composito utilizzata.

I serbatoi di Tipo III e Tipo IV, nonostante il costo di produzione maggiore, sono quelli attualmente adottati dai veicoli di tipo FCEV in commercio, essendo i sistemi dalle migliori prestazioni [3,4,7,8]. Caso a sé è poi quello dei serbatoi di Tipo V, ad oggi riservati al settore aerospaziale, i quali offrono notevoli performance sia dal punto di vista del peso (*System Gravimetric Capacity*), che del costo (*Storage System Cost*).

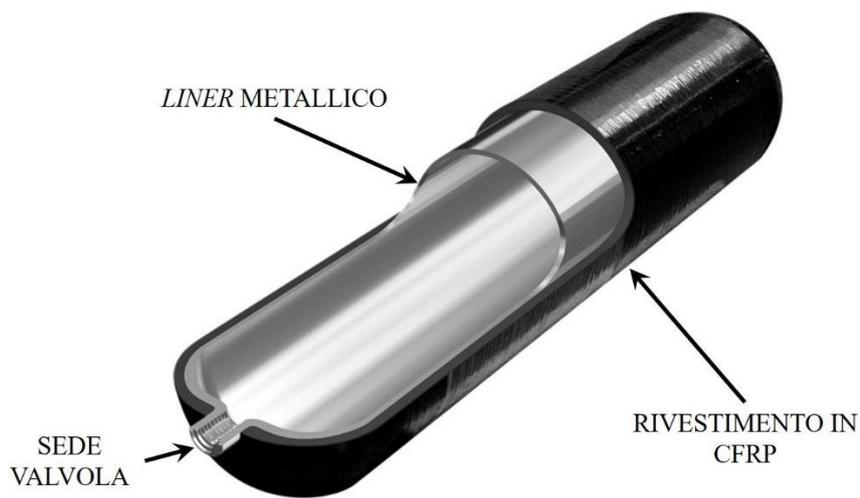
### **2.3.1 Serbatoi in composito di Tipo III**

I serbatoi di Tipo III sono costituiti da un guscio metallico interno, rivestito da uno spesso strato in materiale composito (Figura 2.7).

La parte interna, denominata “*liner*”, può essere in alluminio (tipicamente 6061 o 7060 [1]) o in acciaio (es. acciaio inossidabile [9]). La sua funzione principale è quella di rendere il sistema impermeabile alla fuoriuscita dell'idrogeno, ma offre anche un buon contributo strutturale al sistema, sostenendo almeno il 5% della pressione interna. Lo spessore del *liner* varia a seconda del tipo di materiale, della pressione nominale di esercizio, e alla quantità di materiale composito desiderata. Maggiori sono la pressione interna del serbatoio e la resistenza della lega metallica, minore è lo spessore richiesto per il *liner*. Al contrario, maggiore è lo spessore del rivestimento in composito, minore sarà la percentuale di carico agente sul

*liner* e con essa lo spessore necessario. I valori solitamente citati in letteratura vanno dai 5 mm ai 12 mm [10,13].

L'alloggiamento filettato per il corpo valvola, alla quale si collega il resto dell'impianto di stoccaggio, è ricavato direttamente sulla sommità del *liner* (Figura 2.7).



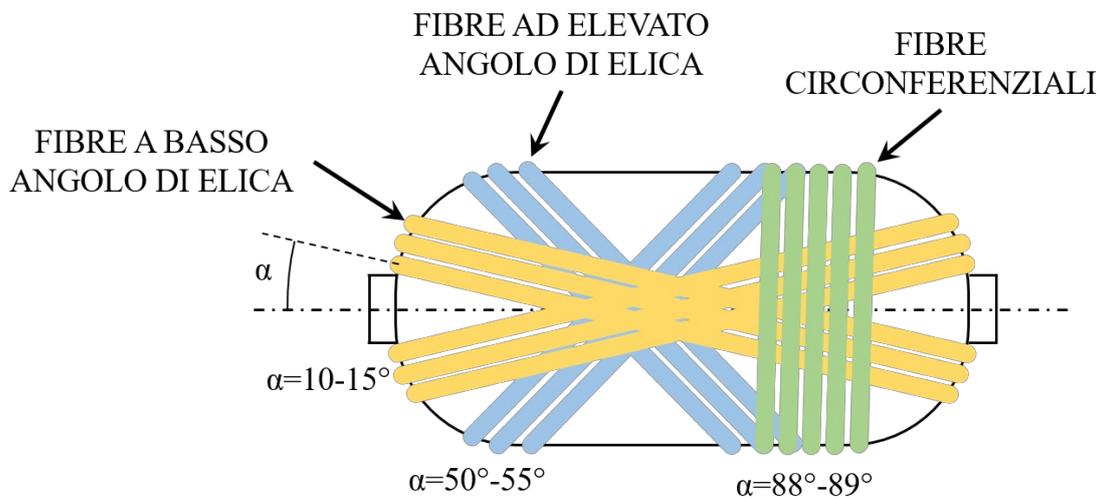
**Figura 2.7.** Struttura interna di un serbatoio di Tipo III (sito web Luxfer Gas Cylinders).

Per quel che riguarda i serbatoi installati sui moderni veicoli *fuel cell*, il rivestimento strutturale esterno è realizzato quasi esclusivamente in materiale composito a fibre di carbonio (CFRP), apprezzate per l'elevata rigidità e straordinaria resistenza meccanica. In alternativa al carbonio si potrebbero utilizzare fibre di vetro o fibre aramidiche (Kevlar), ma si otterrebbe come risultato una struttura estremamente spessa, e quindi un serbatoio dal peso eccessivo. Da un lato ciò è dovuto alla natura dei materiali, i quali possiedono generalmente un minor modulo elastico e, in particolare, una minore resistenza a rottura; dall'altro al fatto che l'attuale normativa europea, relativa all'omologazione di questi sistemi di stoccaggio, impone

l'adozione di maggiori coefficienti di sicurezza per serbatoi in fibre di vetro o in fibre aramidiche [17].

Le fibre di carbonio utilizzate sono quelle altoresistenziali: la più diffusa è la T700, prodotta da Toray®, la quale presenta un buon compromesso tra prestazioni, in termini di resistenza meccanica, e costo. La resina tipicamente impiegata è quella epossidica, la quale, oltre a possedere buone proprietà meccaniche, si presta molto bene ai processi produttivi impiegati.

L'applicazione del fascio di fibre (*roving*) avviene solitamente attraverso il processo automatizzato di *filament winding*: il *roving*, una volta impregnati di resina, sono applicati sulla superficie del *liner* con precise orientazioni, fino ad ottenere lo spessore desiderato.



**Figura 2.8.** Orientazioni tipiche dei fasci di fibre in serbatoi in composito.

Come illustrato in Figura 2.8, tipicamente si utilizza un giusto mix tra avvolgimenti circolari, in grado di sostenere le tensioni circonferenziali, avvolgimenti a basso angolo di elica ( $\alpha$  pari a circa  $10^\circ$ ), per sostenere le

tensioni assiali, e avvolgimenti ad elevato angolo di elica ( $\alpha$  pari a circa  $50^\circ$ ), capaci di offrire un contributo in entrambe le direzioni [15].

### 2.3.2 Serbatoi in composito di Tipo IV

I serbatoi di Tipo IV sono del tutto simili a quelli di Tipo III, ad eccezione del *liner* che è in materiale polimerico. Tipicamente il materiale utilizzato è il polietilene ad alta densità (HDPE) e lo spessore comune è di circa 5 mm [10,14]. Sono in fase di studio materiali alternativi all'HDPE, che permettano, grazie ad una maggiore impermeabilità all'idrogeno, di ridurre lo spessore del *liner*. Alcuni test sperimentali hanno dimostrato, ad esempio, come il PA66 (un tipo di Nylon) possa ridurre le perdite di gas attraverso il *liner* fino al 92-95%, rispetto al comune polietilene ad alta densità [16]. Ciò che al momento non ne rende possibile l'applicazione è il costo eccessivo: l'impiego del PA66 potrebbe potenzialmente raddoppiare il costo di produzione dell'interno serbatoio [16].



**Figura 2.9.** *Liner* in materiale polimerico con *boss* metallico integrato (sito web HANSHO Composites).

Come è possibile vedere in Figura 2.9, il *liner* è integrato con una appendice metallica (*boss*), la quale costituisce l'elemento di collegamento

tra il serbatoio ed il resto dell'impianto (valvole, condotti). Il *boss* metallico è di solito realizzato in lega di alluminio 6061-T6 [1] ma, anche in questo caso, sono in fase di valutazione leghe alternative dalle migliori proprietà meccaniche, come la 7075-T73 [16].

Il rivestimento esterno, analogamente ai serbatoi di Tipo III, è in CFRP, e utilizza la stessa tipologia di fibre precedentemente menzionata (T700). Alcune ricerche stanno valutando, in alternativa a questa, la possibilità di applicare altri tipi di fibre più performanti dal costo più elevato. Uno studio recente, riguardante l'ottimizzazione di sistemi di Tipo IV per idrogeno ad alta pressione [7], ha evidenziato ad esempio come l'impiego di fibre T720 e T800 permetta di ridurre il peso del serbatoio del 6.7% e del 10.1% rispettivamente, se paragonato alla configurazione standard con fibre T700. Dal momento che il *liner* in materiale polimerico non offre alcun contributo strutturale, il rivestimento in composito dei serbatoi di Tipo IV risulta generalmente più spesso di quello di serbatoi di Tipo III (a parità di pressione interna e dimensioni).

Attualmente i serbatoi di Tipo IV sono preferiti a quelli di Tipo III per diversi motivi:

- Maggiore capacità gravimetrica di sistema [10], grazie al peso ridotto del *liner* in materiale polimerico.
- Minor costo di sistema: nonostante i serbatoi di Tipo IV abbiano uno spessore maggiore dello strato in materiale composito, il *liner* in metallo comporta un costo complessivo superiore per sistemi di Tipo III [10].
- Maggior resistenza del *liner* ai cicli di pressione, e quindi maggior vita a fatica [12]. Ciò è dovuto al fatto che quello metallico dei serbatoi di Tipo III soffre di infragilimento da idrogeno.

I serbatoi di Tipo III rimangono comunque una valida alternativa, essendo per alcuni aspetti superiori a quelli di Tipo IV:

- Maggiore capacità volumetrica di sistema: potenzialmente i serbatoi di Tipo III possono raggiungere spessori del *liner* estremamente ridotti, inferiori al mm [8], lasciando un maggior volume disponibile per il combustibile.
- Migliore resistenza alle alte temperature: il *liner* metallico offre una protezione dal calore sensibilmente superiore rispetto a quello in materiale polimerico.

Ad oggi, la Toyota Mirai, veicolo *fuel cell* prodotto dall'omonima casa automobilistica, adotta uno dei migliori sistemi di stoccaggio da 700 bar in commercio. La Toyota, negli ultimi anni, è riuscita a sviluppare uno dei serbatoi di Tipo IV più leggeri al mondo [15], attraverso una continua ricerca sull'ottimizzazione dei componenti. Ciò che in particolare ha permesso di conquistare questo risultato è l'utilizzo altamente efficiente del materiale composito, ottenuto attraverso le seguenti soluzioni:

- Eliminazione degli avvolgimenti ad elevato angolo di elica, grazie ad una geometria innovativa del *liner* ed una disposizione ottimale delle fibre circolari.
- Ottimizzazione della geometria del *boss* metallico, con un incremento del diametro di flangia.
- Utilizzo di fibre di carbonio più performanti della tipologia T720.

La Toyota Mirai adotta un impianto a doppio serbatoio. Il rapporto tra la massa dell'idrogeno utile immagazzinato (5 kg) e quella complessiva dei due serbatoi (87.5 kg) è di 0.057. La capacità gravimetrica del sistema di stoccaggio non è dichiarata ufficialmente ma, assumendo per ipotesi che la massa degli altri componenti (*balance of plant*) sia di 19 kg [10], può essere

stimata attorno a  $0.045 \text{ kgH}_2/\text{kg}_{\text{system}}$ . In Figura 2.10 è illustrato uno dei due serbatoi di Tipo IV.



**Figura 2.10.** Serbatoio di Tipo IV Toyota.

Il rivestimento in composito in fibra di carbonio ha uno spessore di 25 mm ed è ricoperto da un sottile strato protettivo in fibra di vetro. Il costo dell'intero sistema è leggermente inferiore a quello base individuato dal DOE [6,38].

## 2.4 Processi produttivi dei *liner*

Il primo passo per poter progettare un qualsiasi componente è conoscere i processi produttivi necessari per realizzarlo. Tale considerazione assume ancor più rilevanza nel caso di parti complesse, come quelle in composito, dove sorge un naturale conflitto tra esigenze progettuali, legate alla massimizzazione delle prestazioni meccaniche, ed esigenze produttive, legate alla minimizzazione dei costi di produzione.

Nelle righe seguenti è presentata una panoramica sui processi produttivi dei moderni serbatoi in composito per idrogeno ad alta pressione.

#### **2.4.1 Produzione del *liner* dei serbatoi di Tipo III**

Il *liner* dei serbatoi di Tipo III è realizzato in maniera simile ai serbatoi metallici di Tipo I e II. I processi produttivi sono pressoché identici, sia che si utilizzi acciaio, che alluminio; le uniche differenze presenti riguardano aspetti particolari come temperatura di lavorazione o numero di stadi per i processi di formatura. In generale si distinguono tre possibilità con cui è possibile produrre un *liner* metallico.

Una prima modalità è quella basata sull'utilizzo di lamiera. All'inizio della catena di produzione il *coil* di lamiera è sottoposto alle fasi di spianatura e tranciatura, attraverso le quali si ottengono i dischi metallici di partenza. Tali dischi sono quindi immersi in un bagno lubrificante e sottoposti al processo di imbutitura a freddo: di solito la forma desiderata viene ricavata attraverso 3-4 stadi, nei quali si ripetono le fasi di imbutitura, ricottura e nuova lubrificazione. Per una maggiore precisione, lo spessore finale è quindi raggiunto attraverso il processo di *flow forming*.

Al termine di queste lavorazioni si ottiene come risultato una geometria parziale del *liner*, costituito dalla porzione cilindrica e da una sola calotta di chiusura (*dome*). La seconda calotta viene quindi ricavata attraverso una lavorazione per deformazione plastica a caldo, denominata "*hot metal spinning*": il *liner*, posto su un mandrino rotante, subisce l'azione di un rullo che ne modella l'estremità aperta (Figura 2.11). Nella stessa fase viene anche ricavato l'alloggiamento per il corpo valvola, ottenendo così la geometria primaria del *liner*.



**Figura 2.11.** Esempio di processo di *hot metal spinning*, con il quale si ottiene la seconda calotta del *liner*.

Le ultime fasi di lavorazione prevedono quindi: la tornitura della sede della valvola, seguita da maschiatura; la granigliatura della superficie del *liner*; e infine il trattamento termico specifico per la lega utilizzata. Durante l'intera catena di produzione, in aggiunta ai processi elencati, sono svolte ulteriori attività, come ispezioni visive, verifiche dimensionali, test di durezza, e controlli agli ultrasuoni.

La seconda modalità con cui un *liner* in metallo può essere realizzato è quella basata sulla lavorazione di tubi. In primo luogo, attraverso il processo di *hot metal spinning*, viene realizzata la calotta chiusa del *liner*, controllando che non vi siano fessure residue. Successivamente, utilizzando lo stesso processo, viene modellata la seconda calotta e, con essa, l'alloggiamento per il corpo valvola.

A differenza del metodo precedente, in cui il *liner* è ottenuto a partire da lamiere, non è necessaria la fase di imbutitura. Tutti i processi aggiuntivi

di lavorazione per asportazione di truciolo, trattamento superficiale e termico, e attività di controllo qualità, rimangono invariati.

Un terzo ed ultimo metodo per produrre un *liner* di Tipo III è quello che sfrutta barre circolari (*billets*) come semilavorato di partenza. Una porzione di barra, troncata alla lunghezza richiesta, viene sottoposta ad un processo di estrusione inversa, con la quale si ottiene la geometria parziale del *liner* (parte cilindrica e calotta). La seconda calotta è ottenuta, anche in questo caso, attraverso una fase di *hot metal spinning*. Le ulteriori operazioni di controllo e finitura sono le stesse elencate per le altre due metodologie.

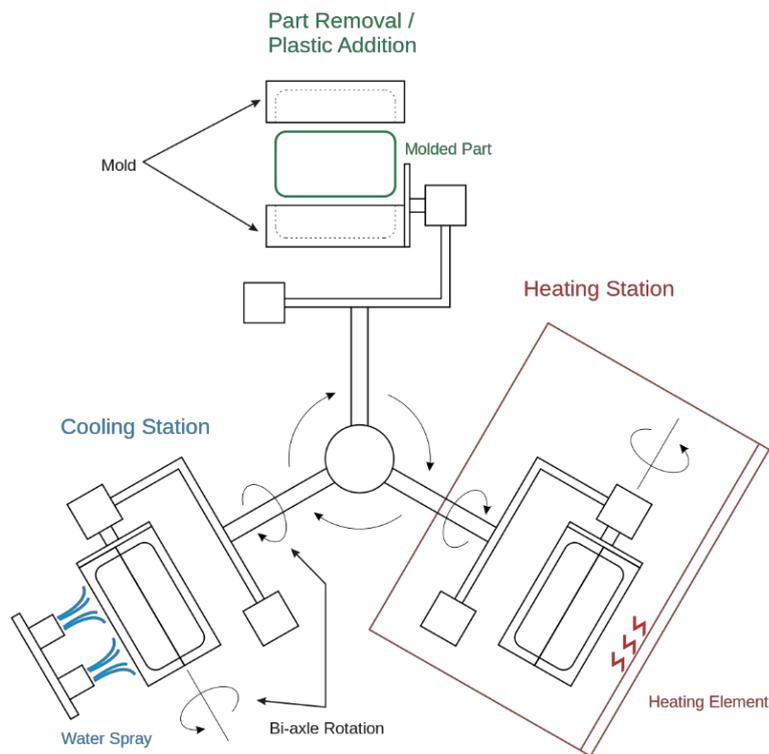
Una volta ottenuto il *liner*, qualsiasi sia la strategia utilizzata, vi è un ultimo step da dover eseguire per rendere operativo il serbatoio: il processo di *autofrettage* (traducibile come “autocerchiatura”). Dopo aver applicato anche il rivestimento in composito, il serbatoio viene sottoposto ad un’elevata pressione interna, superiore a quella di esercizio del sistema, tale da causare lo snervamento del materiale del *liner*. Una volta azzerato il carico, si ottiene come risultato uno stato tensionale residuo di compressione nella parete metallica, capace di migliorare la resistenza a fatica del *liner*.

#### **2.4.2 Produzione del *liner* dei serbatoi di Tipo IV**

Il *liner* dei serbatoi di Tipo IV è tipicamente realizzato in materiale polimerico termoplastico. Come già accennato, si utilizza spesso il polietilene ad alta densità (HDPE) o, in alternativa, poliammide (PA).

Esistono diverse modalità con cui un *liner* in polimero può essere realizzato. La prima, quella apparentemente più diffusa [1,12], consiste nell’utilizzare il processo di rotostampaggio. Si tratta di una tecnica adatta sia per materiali termoplastici, che termoindurenti, impiegata ad oggi per produrre oggetti cavi di elevate dimensioni, come serbatoi in plastica. Nel caso di alcuni polimeri termoplastici, come ad esempio il polietilene, la

materia prima viene posta nello stampo allo stato solido e temperatura ambiente. Lo stampo viene sia riscaldato alla temperatura di fusione del polimero, sia posto in rotazione, affinché il fuso si distribuisca uniformemente sulla parete interna dello stesso. Raffreddando lo stampo si pone fine al processo, ed il manufatto solidificato può essere estratto (Figura 2.12).



**Figura 2.12.** Rappresentazione semplificata del processo di rotostampaggio.

Per altri materiali termoplastici, come il PA6, o per materiali termoindurenti il processo è più correttamente definito come “*reactive rotational moulding*”. All’inizio del processo, a differenza del classico rotostampaggio, lo stampo non viene caricato con il polimero già sintetizzato, bensì con monomeri. Il processo prosegue poi in maniera simile: il calore avvia la reazione di polimerizzazione, e la rotazione assicura una

distribuzione omogenea della resina. Un esempio di materiale termoindurente, la cui applicazione come *liner* per serbatoi in composito è in fase di valutazione, è il poliuretano [12].

Un secondo metodo per produrre *liner* di serbatoi di Tipo IV è lo stampaggio per soffiaggio, processo largamente diffuso per la produzione di bottiglie di plastica. Una terza ed ultima alternativa è quella di realizzare il *liner* attraverso l'unione di tre parti: le due calotte, prodotte attraverso stampaggio ad iniezione, vengono saldate alle estremità di un tubo, ottenuto per estrusione.

Il *boss* in alluminio, prodotto per tornitura, può essere integrato al *liner* con due tecniche. La prima, più semplice, è quella di incollare le due parti assieme. La seconda, più rapida e sofisticata, è quella di inserire il *boss* direttamente all'interno di un macchinario per rotostampaggio dedicato, in modo che venga ricoperto dal polimero fuso durante la realizzazione del *liner*.

## **2.5 Processi produttivi del rivestimento in composito**

Il rinforzo in materiale composito per serbatoi di Tipo III e Tipo IV è ottenuto quasi esclusivamente attraverso il processo di *filament winding*. Si tratta di un processo tecnologico concettualmente semplice attraverso il quale un fascio di fibre di rinforzo viene avvolto attorno ad un supporto rotante, detto "mandrino". Attualmente, il *filament winding* offre il migliore rapporto tra qualità del manufatto e costo di produzione, essendo un processo automatizzato. Sono in fase di studio anche altre tecniche produttive che permettano di ottenere serbatoi con adeguate qualità meccaniche in tempi ancor più rapidi. Uno di questi è l'*over braiding*, processo sul quale diversi ricercatori stanno ponendo l'attenzione [32-36]. Tra i vantaggi che questo

metodo potrebbe offrire, vi sono in particolare l'elevata velocità con cui le fibre sono poste sul *liner*, e la maggiore tenacità degli strati in composito.

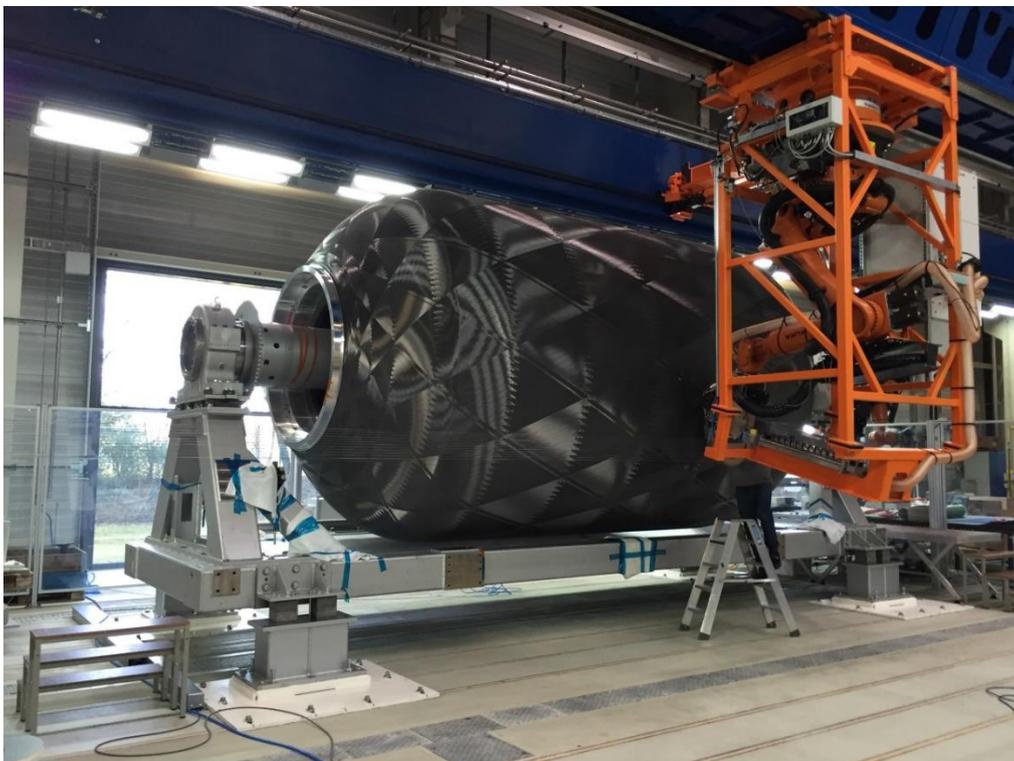
### 2.5.1 Il *filament winding*

Quello che è considerato il moderno processo di *filament winding* fu sviluppato nei primi anni '40 da Richard E. Young, considerato come il fondatore di questa tecnica di produzione [23]. Egli costruì un macchinario capace di avvolgere rapidamente fasci di fibre di vetro attorno ad un mandrino rigido rotante. La resina era applicata manualmente in un secondo momento, seguita dal processo di cura ed estrazione del supporto interno. Fino agli anni '80 gli impianti di *filament winding* rimasero non molto diversi da quanto sviluppato da Young. Si trattava di apparecchiature semplici, nelle quali il moto relativo tra l'applicatore di fibra e il mandrino era sincronizzato con un sistema ad ingranaggi: ad un certo rapporto di trasmissione corrispondeva un determinato angolo di avvolgimento. Nel caso in cui fosse necessario modificare l'angolo di elica delle fibre sul mandrino, occorreva intervenire manualmente sulla trasmissione ad ingranaggi, con non poche difficoltà per l'operatore del macchinario [23].



**Figura 2.13.** Esempio di processo di *filament winding* (sito web CONNOVA).

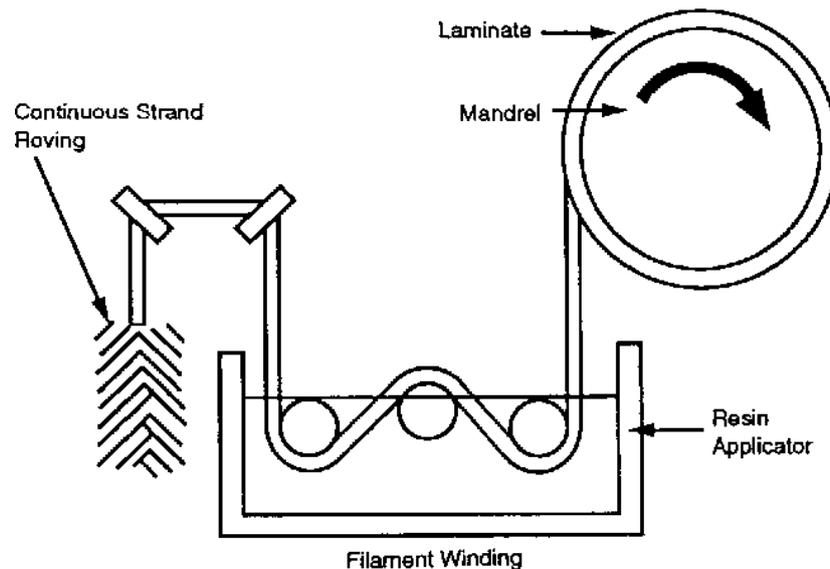
Da quel momento, fino ad oggi, i macchinari hanno subito importanti sviluppi tecnologici sino ad arrivare ai moderni sistemi altamente automatizzati (Figura 2.13). Negli attuali impianti di *filament winding* è possibile realizzare manufatti in composito di diverse dimensioni, da oggetti di diametro di pochi centimetri, fino a componenti per uso aerospaziale di qualche metro (Figura 2.14). Il processo è adatto sia per materiali compositi a matrice termoindurente che per quelli con polimeri termoplastici.



**Figura 2.14.** Processo di *filament winding* applicato ad un motore per razzi.

Per la realizzazione di serbatoi in fibra di carbonio, come già accennato, è tipicamente utilizzata resina epossidica (termoindurente). Si distinguono quindi due sottotipi di processo: il *dry-filament winding* ed il *wet-filament winding*. Nel *dry-filament winding* si utilizzano fibre pre-impregnate di resina allo stato B di reticolazione (tecnologia *pre-preg*). Si

tratta di un metodo più costoso ma che assicura elevata ripetibilità in termini di contenuto di resina, e di dimensioni del fascio di fibre [20]. Più diffuso è il *wet-filament winding*, processo dal minor costo, in cui i *rovings* di fibra di carbonio sono immersi in un bagno di resina poco prima di essere applicati (Figura 2.15).



**Figura 2.15.** Rappresentazione schematica del processo di *wet-filament winding*.

Nel *wet-winding*, i *rovings* vengono prelevati da rocchetti e immersi in una vasca contenente la resina ed il catalizzatore. Dopo una permanenza di almeno 0.5s, sufficiente a garantire la giusta impregnazione delle fibre [21], i *rovings* vengono liberati dalla resina in eccesso. Infine, sono uniti a formare una banda di larghezza uniforme, pronta per essere applicata sul mandrino. Affinché il manufatto possa essere realizzato correttamente, è fondamentale che la resina abbia le giuste proprietà. La viscosità deve essere abbastanza ridotta da permettere la totale impregnazione delle fibre, ma sufficiente per garantire l'adesione tra queste e la matrice. È inoltre necessario che tali caratteristiche rimangano inalterate fino al completamento del manufatto:

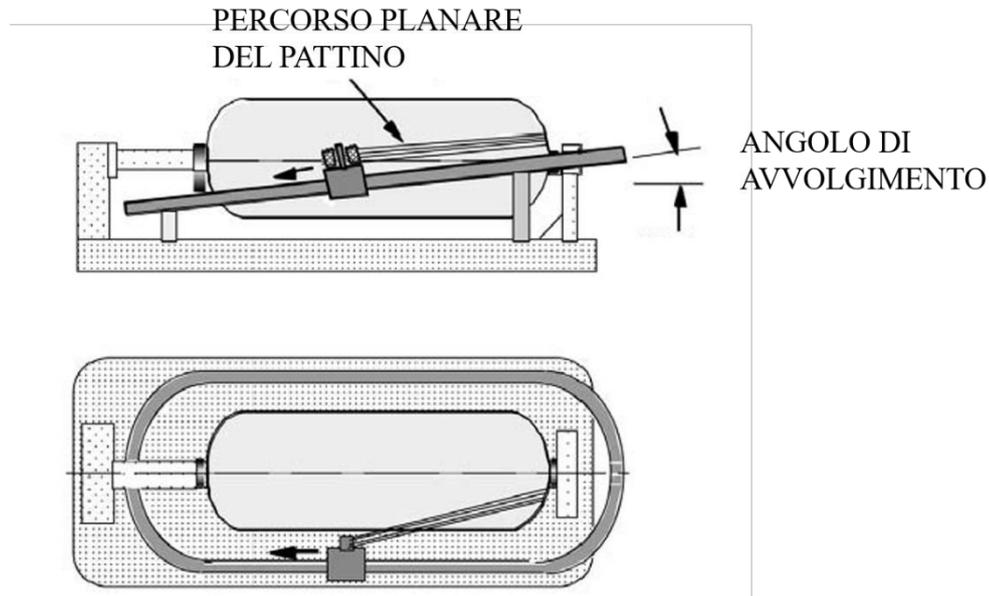
una cura parziale precoce della resina in fase di avvolgimento potrebbe condurre alla formazione di difetti interlaminari nel prodotto finito [21].

Oltre alla vasca di resina, un altro componente fondamentale è il sistema di messa in trazione dei *rovings*. La tensione delle fibre è indispensabile per assicurare l'adeguata compattazione degli avvolgimenti, per eliminare la presenza di vuoti tra i vari strati, e per garantire un posizionamento accurato delle fibre. Per evitare che il mandrino si danneggi, o affinché le tensioni residue nel manufatto non siano deleterie, il carico di trazione applicato ai *rovings* non deve essere eccessivo. Tanto più la tensione delle fibre è costante e di valore ottimale, tanto migliore è la ripetibilità del processo nel generare oggetti conformi alle specifiche. Solitamente il carico viene applicato dopo lo step di impregnazione, in modo da non danneggiare le fibre secche [21].

Una volta che la banda di *rovings* è alla giusta tensione e contiene l'ottimale quantità di resina è pronta per essere applicata sul mandrino. Solitamente la velocità di deposizione delle fibre va dai 90 ai 110 metri lineari al minuto, ma nel caso in cui sia necessaria elevata precisione è opportuno ridurla [21].

Di base vi sono due metodi con cui avviene il processo di *filament winding*: avvolgimento polare o avvolgimento elicoidale. Nel caso di *polar winding* la tipologia di macchinario è più semplice. Il carrello di alimentazione della fibra orbita attorno al mandrino, mantenendo la sua posizione all'interno di un piano. Vengono così applicati avvolgimenti da un'estremità all'altra dell'oggetto, con un angolo pari all'inclinazione relativa tra l'asse del mandrino ed il piano di rotazione del pattino di alimentazione (Figura 2.16). Ad ogni giro completo, il mandrino ruota di una quantità pari alla larghezza della banda di fibre, in modo tale che il secondo

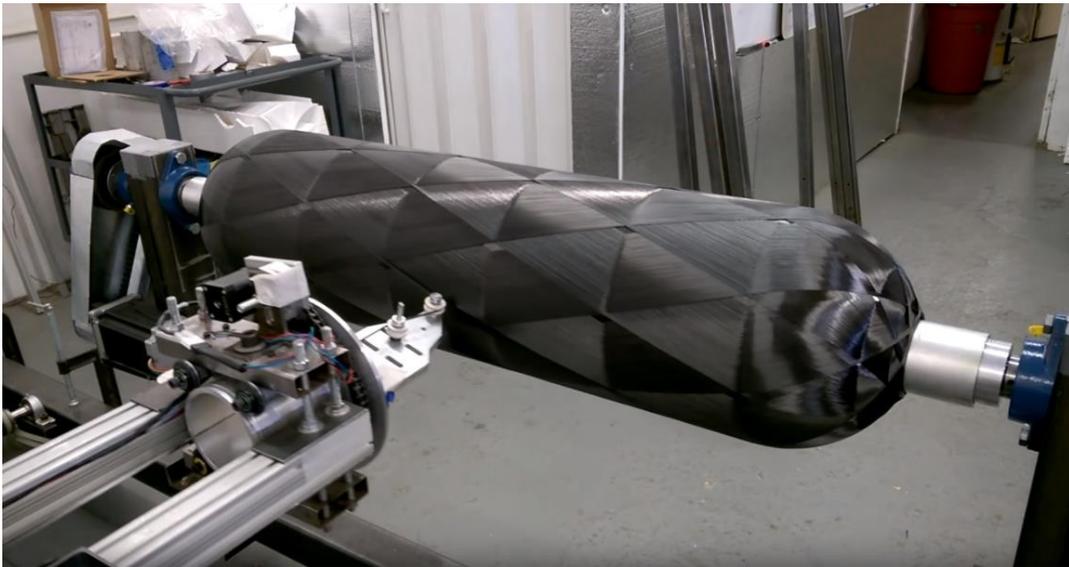
avvolgimento venga posto adiacente al primo. Gli avvolgimenti realizzati con questo tipo di macchinario sono detti anche planari.



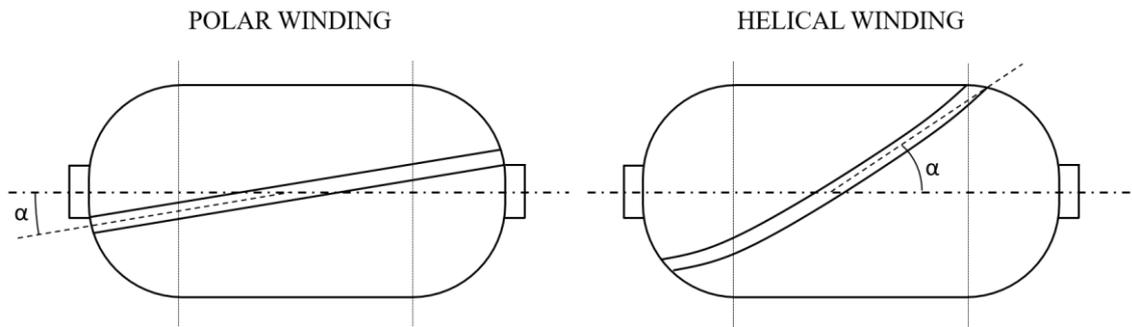
**Figura 2.16.** Rappresentazione semplificata di un macchinario per avvolgimenti polari, detti anche planari [23].

Se da un lato, per la realizzazione di serbatoi cilindrici, il *polar winding* offre la possibilità di utilizzare macchinari molto semplici [23], dall'altro comporta uno svantaggio non trascurabile: gli avvolgimenti planari non seguono sulla superficie del mandrino una traiettoria geodetica, ovvero non coincidono con il percorso più breve che collega due punti sulla superficie del serbatoio. In primo luogo, ciò comporta una minore capacità della fibra di sostenere i carichi di pressione, nonché una minore resistenza dell'intero serbatoio. In secondo luogo, in un avvolgimento planare, tanto maggiore è la differenza tra la traiettoria effettiva e quella geodetica, tanto più è probabile che in fase di cura, al diminuire della viscosità della resina, si abbia uno slittamento delle fibre sul mandrino dovuto al precarico [23].

Per evitare questi inconvenienti è preferibile utilizzare la tecnica di *helical winding*. Il carrello di alimentazione delle fibre si muove di moto rettilineo alternato, parallelamente all'asse del mandrino, mentre quest'ultimo ruota con continuità. Oltre al moto descritto, il braccio di alimentazione delle fibre può anche ruotare attorno al proprio asse per controllare l'orientazione della banda, o traslare perpendicolarmente all'asse del mandrino, in modo da ottenere una modellazione più accurata nella zona delle calotte. Se le aperture polari del mandrino hanno stesso diametro, un avvolgimento elicoidale su una superficie cilindrica è sempre stabile, poiché segue una traiettoria geodetica [20]. In Figura 2.17 è illustrato un esempio di *filament winding* elicoidale, mentre in Figura 2.18 è mostrata la differenza tra un avvolgimento planare (polare) ed uno elicoidale.



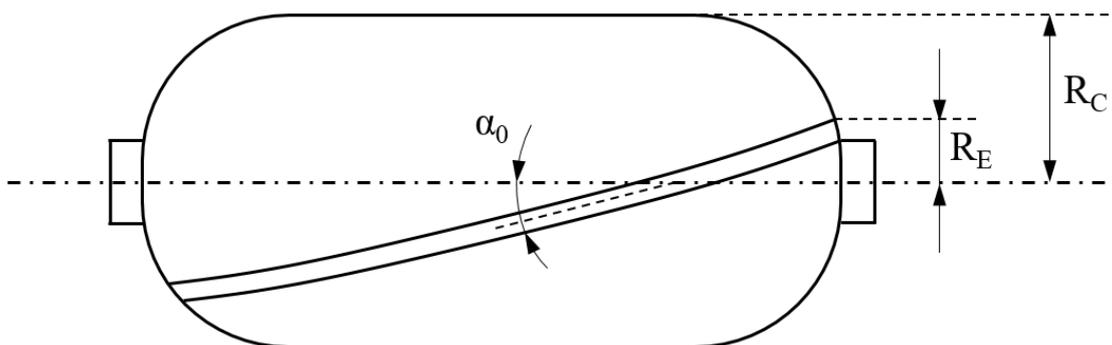
**Figura 2.17.** Macchinario per *filament winding* elicoidale a controllo numerico a 4 gradi di libertà (prodotto da Interorbital Systems).



**Figura 2.18:** Confronto grafico tra avvolgimenti polari (a sinistra) ed elicoidali (a destra).

L'angolo di elica, definito in questo caso come l'angolo compreso tra l'asse del mandrino e la direzione della fibra (Figura 2.19), risulta solitamente compreso tra  $90^\circ$  e  $10-15^\circ$ . Il limite inferiore  $\alpha_0$  per l'angolo di avvolgimento dipende dal rapporto tra il raggio della zona cilindrica e quello dell'apertura polare (raggio del *boss* più larghezza banda). Può essere calcolato come:

$$\alpha_0 = \sin^{-1} \left( \frac{R_E}{R_C} \right) . \quad (2.1)$$

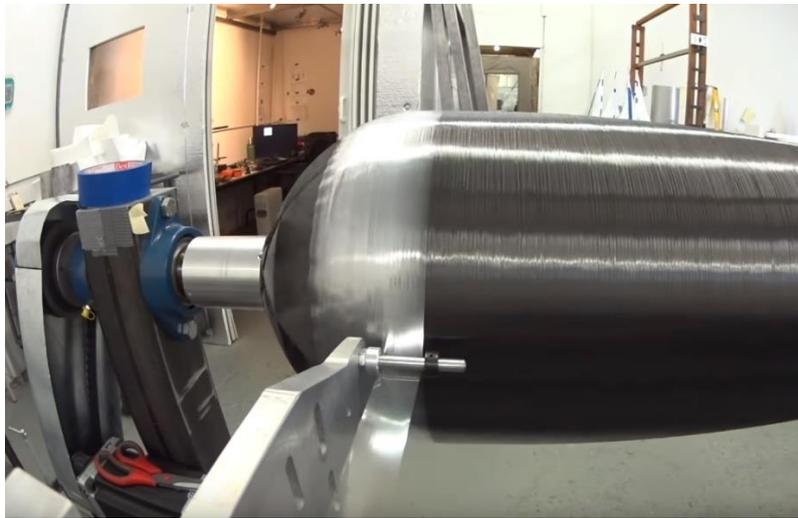


**Figura 2.19.** Rappresentazione semplificata dell'angolo di elica ( $\alpha$ ). L'apertura polare ha raggio  $R_B$ , la parte cilindrica ha raggio  $R_C$ .

Come già visto in Figura 2.8, i serbatoi di Tipo III e Tipo IV sono tipicamente costruiti utilizzando tre tipologie di avvolgimenti:

- Avvolgimenti circolari (*hoop*), dunque ad elevatissimo angolo di elica ( $88^{\circ}$ - $89^{\circ}$ ), aventi la funzione di resistere alle tensioni circonferenziali.
- Avvolgimenti longitudinali, a basso angolo di elica ( $10^{\circ}$ - $15^{\circ}$ ), aventi lo scopo di resistere alle tensioni assiali del serbatoio.
- Avvolgimenti ad elevato angolo di elica ( $50^{\circ}$ - $55^{\circ}$ ), i quali offrono un contributo in entrambe le direzioni (non sempre presenti).

Terminata la fase di *filament winding*, ottenuta la stratificazione desiderata, il componente è pronto per il processo di cura, che può avvenire per esposizione a raggi UV o più spesso tramite riscaldamento in forno [1]. In questo secondo caso, il materiale composito, ancora avvolto sul mandrino, viene ulteriormente ricoperto di nastro termoretraibile in poliestere, detto “*shrink tape*” (Figura 2.20).



**Figura 2.20.** Esempio di applicazione dello *shrink tape* (Interorbital Systems)

Una volta messo in forno e raggiunta la temperatura di cura della resina, il nastro inizia a contrarsi e a favorire l’ottimale compattazione del

composito sulla superficie del mandrino. Terminata anche la fase di cura il nastro in poliestere è rimosso manualmente. Nel caso di alcuni manufatti, come i serbatoi di Tipo III o Tipo IV, il mandrino è costituito dal *liner* e non deve essere rimosso. In altri casi, come ad esempio serbatoi in composito privi di *liner* di Tipo V, occorre impiegare mandrini rimovibili. Tra le varie soluzioni vi sono [20]:

- Mandrini in sabbia solubili, adatti per componenti di dimensioni ridotte.
- Mandrini distruggibili in stucco o gesso, ricoperti di film distaccante per evitare l'adesione con la resina del composito.
- Mandrini in materiale basso-fondente.
- Mandrini realizzati con sali eutettici, anch'essi solubili.
- Mandrini in stucco solubile.
- Mandrini scomponibili, i quali sono molto costosi, ma il loro utilizzo è giustificato per grandi serie produttive.

Qualunque sia la scelta, occorre sempre verificare che il materiale del mandrino sia sufficientemente resistente da sostenere il proprio peso, quello del manufatto, e la tensione di avvolgimento della banda di *rovings*.

### **2.5.2 Il *braiding* come alternativa al *filament winding***

La necessità di minimizzare i costi di produzione di serbatoi in composito sta spingendo la ricerca a valutare processi tecnologici alternativi. Una tecnica in fase di studio è quella del *braiding*, la quale offre la possibilità di realizzare manufatti in composito in tempi molto rapidi.

Il *braiding* è un processo produttivo semplice basato sulla tessitura di *rovings* o *tow* per creare una struttura (Figura 2.21). Il macchinario è costituito da un numero elevato di rocchetti di fibre, i quali vengono

intrecciati per realizzare il tessuto. In molti casi il processo è più correttamente indicato come “*over braiding*”, dal momento che le fibre sono applicate come rivestimento sulla superficie di un supporto rigido (mandrino). Nel caso specifico di serbatoi in composito di Tipo III o Tipo IV il tessuto viene applicato direttamente sul *liner*. Analogamente al *filament winding*, l’*over braiding* può essere eseguito con fibra secca o pre-impregnata. Nel primo caso, una volta realizzato il componente, la resina viene applicata con processi di RTM (*Resin Transfer Moulding*) o di infusione sottovuoto [35].



**Figura 2.21.** Tessitura realizzata attraverso la tecnica di *braiding* (sito web Cristex Composite Materials)

Uno dei principali vantaggi offerti dall’*over braiding* è la possibilità di applicare il materiale fibroso molto più rapidamente rispetto al *filament winding*, con la possibilità di ridurre i costi di produzione [35]. Tra le altre ragioni per cui questo processo è particolarmente attenzionato vi è la possibilità di realizzare manufatti di varie geometrie, non necessariamente assialsimmetriche, o la capacità di ottenere strutture altamente tenaci. Quest’ultima caratteristica è legata alla natura del tessuto, nel quale le fibre di trama ed ordito assumono un andamento ondulatorio (*crimping*). Se da un

lato il *crimping* delle fibre comporta una rigidità inferiore ed una minor resistenza in direzione delle stesse, dall'altro permette di realizzare strati con ottima tolleranza alla frattura e al danno da impatto, caratterizzati da elevati valori di tenacità inter-laminare e intra-laminare [20,32,35].

Il *braiding* comporta tuttavia anche alcuni svantaggi non indifferenti rispetto al tradizionale *filament winding*:

- Minor compattazione delle fibre, motivo per cui il manufatto finale presenta una maggior percentuale di resina [20].
- Minor resistenza e rigidità degli strati, a causa del *crimping* delle fibre.
- Range di angoli di inclinazione delle fibre più limitato, tipicamente compreso tra  $20^\circ$  e  $80^\circ$  [32,35].

Occorre specificare che gli angoli di avvolgimento delle fibre possono assumere valori limitati a causa della possibile nascita di difetti. Per angoli troppo piccoli il rischio è legato alla generazione di vuoti (Figura 2.22), mentre per angoli prossimi a  $90^\circ$  è possibile la formazione di sovrapposizioni (Figura 2.23).



**Figura 2.22 e Figura 2.23.** Difetti legati ad angoli di *braiding* troppo piccoli (sinistra) o troppo elevati (destra) [32].

Il valore limite di inclinazione delle fibre è legato al diametro del componente, alla larghezza dei *rovings*, e al numero di rocchetti: tanto maggiore è quest'ultimo, tanto minore può essere l'angolo di *braiding*. Come conseguenza di ciò si deduce che, per ottenere un componente privo di difetti, con angoli di avvolgimento sia bassi che prossimi a 90°, occorrere modificare il numero di rocchetti ad ogni passaggio da avvolgimenti circolari a longitudinali, causando l'interruzione del processo.

### **2.5.3 Produzione di serbatoi di Tipo V**

I serbatoi in composito di Tipo V rappresentano un'ottima opportunità per realizzare sistemi di stoccaggio ad alta pressione con prestazioni superiori ai tradizionali Tipo III e Tipo IV. Si tratta di serbatoi privi di rivestimento interno (*liner-less*), nei quali è il composito stesso ad essere la barriera impermeabile all'idrogeno. L'impiego di questa tecnologia permetterebbe di ridurre il peso ed il costo del manufatto di circa il 10-20% [37].

Tipicamente, in un serbatoio realizzato con *filament winding*, le elevate deformazioni causano la formazione di microfratture, capaci di propagarsi tra i vari strati della parete. La presenza di questi difetti può costituire un possibile percorso di fuga per l'idrogeno, causando la perdita di quantità eccessive di carburante: per questo motivo diventa obbligatorio l'utilizzo di un *liner* interno.

Tra le possibili soluzioni a questo inconveniente, vi è quella di utilizzare la tecnologia del *braiding*. Secondo un brevetto depositato dalla Composite Technology Development [36], unendo la tenacia di strati di fibre tessute con l'*over braiding* all'utilizzo di resine ad elevata duttilità, è possibile costruire una barriera in materiale composito impermeabile all'idrogeno. La realizzazione di un serbatoio di questo tipo può avvenire per

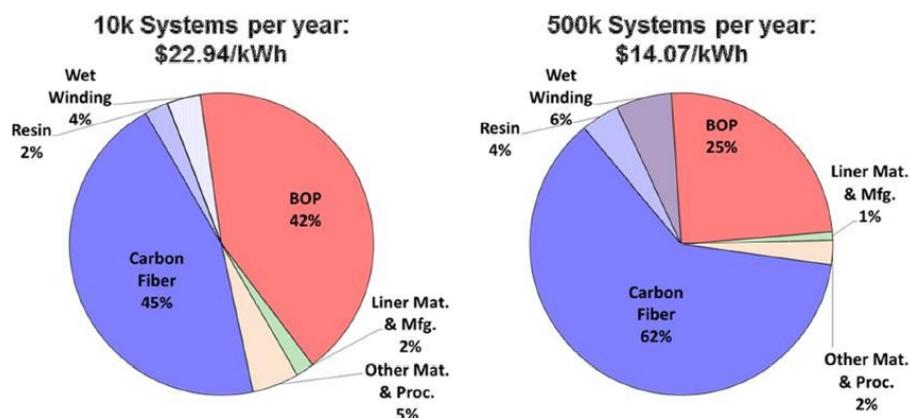
esempio in questo modo: utilizzando un mandrino rimovibile si realizza un primo strato tenace in composito attraverso l'*over braiding*; si esegue la fase di cura; si estrae il mandrino; si utilizza infine il guscio ottenuto come base per il processo di *filament winding*, dove vengono applicati fasci unidirezionali di maggiore resistenza. È in generale possibile alternare arbitrariamente le fasi di *braiding* e *filament winding*, in modo da combinare le proprietà meccaniche delle due tipologie di laminato [36].

## 2.6 Costi di produzione di serbatoi in composito

Uno dei tre DOE Targets principali, come già visto, è lo *Storage System Cost*. Ridurre il costo del sistema di stoccaggio è uno degli step fondamentali per facilitare la diffusione di veicoli *fuel cell* nel mercato automobilistico.

Una valutazione recente [38], condotta dalla Strategic Analysis, ha individuato come il costo di produzione degli attuali sistemi di Tipo IV possa variare da 14.07 \$/kWh (468.5 \$/kgH<sub>2</sub>), stimati su un volume produttivo di 500,000 unità/anno, fino a 22.94 \$/kWh (763.9 \$/kgH<sub>2</sub>) nel caso di 10,000 unità/anno. Tali valori fanno riferimento ad un serbatoio singolo capace di immagazzinare 5.6 kg di idrogeno utile. Nel caso di configurazione a doppio serbatoio, con capacità totale invariata di 5.6 kg di idrogeno, i costi aumentano a 15.45 \$/kWh (514.5 \$/kgH<sub>2</sub>) e 26.02 \$/kWh (866.5 \$/kgH<sub>2</sub>) rispettivamente. Occorre notare come i valori proposti siano molto distanti da quelli dei DOE Targets.

Il costo del sistema stoccaggio è formato, in generale da due contributi principali: il costo del serbatoio ed il costo della componentistica esterna ad esso (*Balance of Plant*, BOP). In Figura 2.24 è illustrata la composizione percentuale del costo totale del sistema di stoccaggio.



**Figura 2.24.** Composizione percentuale del costo di un sistema di stoccaggio (configurazione a serbatoio di Tipo IV singolo) [38].

Dall'immagine sovrastante si evince come gran parte del costo del serbatoio sia legato all'approvvigionamento delle fibre di carbonio, e di come questo sia poco sensibile al volume produttivo (da 10.32 \$/kWh per 10,000 unità/anno a 8.72\$/kWh per 500,000 unità/anno). Molto più variabile è il BOP che incide per 9.63 \$/ kWh nel caso di 10,000 unità/anno, e di soli 3,52 \$/kWh per 500,000 unità/anno. Rilevanza non trascurabile assumono anche il costo della resina e il processo di *filament winding*, in particolare per alti volumi produttivi. Il costo complessivo del serbatoio di Tipo IV, nel caso di configurazione a serbatoio singolo, è di 13.24 \$/kWh per 10,000 unità/anno, e di 10.54 \$/kWh per 500,000 unità/anno. Nell'ipotesi di configurazione a serbatoio doppio i costi aumentano leggermente a 13.47 \$/kWh e 10.80 \$/kWh rispettivamente.

I 5.6 kgH<sub>2</sub> considerati rappresentano la capacità di idrogeno tale da assicurare al veicolo una autonomia di circa 500 km. Sapendo che questi corrispondono a 186.5 kWh equivalenti, è possibile ricavare il costo totale del serbatoio e dell'interno sistema di stoccaggio (Tabella 2.4).

<b>Parametro</b>	<b>Volume produttivo 10,000 unità/anno</b>	<b>Volume produttivo 500,000 unità/anno</b>
Costo totale sistema (configurazione singola)	4278 \$	2624 \$
Costo totale serbatoio (configurazione singola)	2469 \$	1966 \$
Costo totale sistema (configurazione doppia)	4853 \$	2881 \$
Costo totale serbatoio (configurazione doppia)	2512 \$	2014 \$

**Tabella 2.4.** Valori di costo assoluto di un sistema di stoccaggio ad idrogeno compresso, con serbatoio di Tipo IV. I valori fanno riferimento a valutazioni prese in letteratura [38].

## 2.7 Sicurezza dei serbatoi in composito

Un ultimo aspetto fondamentale da tenere in considerazione per i sistemi di *storage* dell'idrogeno è quello legato alla sicurezza. Tale aspetto diventa ancor più rilevante nel caso di sistemi ad alta pressione, dove le condizioni di stoccaggio sono estremamente critiche: è facile intuire come la rottura di un serbatoio, contenente alcuni chilogrammi di gas combustibile a 700 bar, costituisca un rischio estremo per le persone nelle vicinanze. È molto importante, a tal proposito, che gli enti legislativi forniscano ai produttori di serbatoi dei regolamenti adeguati, allo scopo di limitare l'ingresso nel mercato ai soli sistemi ad elevati standard di sicurezza.

### 2.7.1 Normativa di riferimento

Ad oggi, a livello globale, i requisiti di sicurezza dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno per uso automobilistico sono determinati dal

regolamento GTR No. 13 [18], mentre, a livello europeo, il regolamento di riferimento è il N° 79/2009 [19]. Questi regolamenti nascono con l'obiettivo di fornire un quadro normativo riguardante: l'omologazione dei veicoli ad idrogeno; l'omologazione di tutti i componenti a contatto con esso; la corretta installazione dell'impianto di alimentazione. Le disposizioni di applicazione del regolamento CE N° 79/2009 sono racchiuse nel regolamento UE N°406/2010 [17].

Oltre a i regolamenti legislativi (*regulations*) sono presenti anche diverse norme tecniche (*standards*). Tra le più note vi sono la SAE J2579, la KHK S0128 o la più recente ISO 19881. Occorre precisare che, a differenza dei regolamenti legislativi, le norme tecniche forniscono unicamente delle linee guida per lo sviluppo, la produzione, e la verifica di sistemi di stoccaggio dell'idrogeno, e la loro ottemperanza non è obbligatoria per legge.

### **2.7.2 Test di omologazione di serbatoi in composito**

Il regolamento europeo CE N°79/2009 definisce tutte le prove da eseguire per la verifica di serbatoi contenenti idrogeno gassoso compresso. Come è possibile vedere in Figura 2.25, il numero e la tipologia di test sono strettamente legati alla tipologia costruttiva del serbatoio. Nello specifico sono quelli in composito di Tipo IV ad avere il numero più elevato di prove, con un totale di 14 test.

Prendendo come riferimento i sistemi di Tipo III e Tipo IV, i test fisici da eseguire sul serbatoio sono [17]:

- Prova di scoppio. È la tipologia di test principale ed ha lo scopo di dimostrare che la massima pressione sostenibile dal serbatoio sia in linea con quanto richiesto dal regolamento legislativo. Nel caso di serbatoi in fibra di carbonio, occorre dimostrare che la pressione di

scoppio sia almeno 2.25 volte quella nominale, mentre per fibre aramidiche o fibre di vetro i coefficienti moltiplicativi sono di 3.0 e 3.5 rispettivamente. La prova di scoppio, per ragioni di sicurezza, deve essere obbligatoriamente di tipo idraulico.

- Prova di cicli di pressione a temperatura ambiente. Questo test permette di dimostrare la capacità del serbatoio di mantenere le normali funzionalità dopo un elevato numero di cicli di pressione. La pressione viene fatta oscillare da un valore minimo, inferiore almeno a 20 bar, fino ad un valore massimo, pari a 1.25 volte la pressione nominale di esercizio. La prova è di tipo idraulico ed il numero di cicli può essere di 1500 o di 4500 (dipende da alcuni parametri specificati nel regolamento).
- Prova di *Leak Before Break* (LBB). È una prova idraulica di pressione ciclica, simile alla precedente, avente lo scopo di verificare la capacità di tenuta del serbatoio. La pressione viene fatta oscillare da un valore minimo, inferiore almeno a 20 bar, fino ad un valore massimo, pari a 1.5 volte la pressione nominale di esercizio. Affinché il serbatoio superi il test, nessuna perdita di liquido deve verificarsi per almeno 1500 cicli.
- *Bonfire test*. Per questa prova il serbatoio viene portato alla pressione di esercizio nominale con idrogeno o con un gas avente un aumento di pressione termica superiore. Occorre quindi verificare che il serbatoio, una volta esposto a fuoco diretto, permetta al gas contenuto di fuoriuscire dalla valvola di sicurezza, senza che si verifichi un'esplosione prematura.

- Prova di penetrazione. Consiste semplicemente nel verificare che il serbatoio non esploda a seguito dell'impatto con un proiettile da 7.62 mm (calibro del comune kalashnikov).
- Prova di resistenza all'esposizione chimica. Consiste nel danneggiare la superficie di cinque aree distinte del serbatoio con un oggetto impattante. Successivamente, su ciascuna area viene applicato uno specifico agente corrosivo (acido solforico, idrossido di sodio, benzina, nitrato di ammonio, liquido lavavetri). Si eseguono in seguito nuove prove di scoppio e di resistenza a cicli di pressione.
- Prova di resistenza all'intaglio del materiale composito. Si esegue una prova dei cicli di pressione su un serbatoio danneggiato da intagli.
- Prova di rottura accelerata da sollecitazione. Il serbatoio viene portato ad una pressione pari a 1.25 volte quella nominale, alla temperatura di 85° per un tempo pari a 1000 ore. Viene successivamente eseguita una nuova prova di scoppio: occorre verificare che quest'ultima sia almeno pari all'85% della minima pressione di scoppio in condizioni normali.
- Prova dei cicli di pressione a temperatura estrema. Si tratta di una prova dei cicli di pressioni in condizioni di temperatura elevata (maggiore ad almeno 85°).
- Prova del danno da urto. Il serbatoio viene sottoposto a prove di caduta con diverse orientazioni. Successivamente viene sottoposto ad una nuova prova dei cicli di pressione.

Nel caso di serbatoi di Tipo IV, come illustrato in Figura 2.25, vi sono altri test da dover eseguire, come:

- Prova di tenuta. Ha lo scopo di verificare che il serbatoio in pressione non presenti perdite di gas di prova a causa di difetti.

- Prova di permeazione. Occorre verificare, con questa prova, che il tasso di permeazione del serbatoio all'idrogeno sia inferiore ad un preciso valore soglia. Il test è eseguito alla pressione nominale di esercizio.
- Prova di momento torcente sul bocchello. Il *boss* metallico del serbatoio viene sottoposto ad un momento torcente pari al doppio della coppia di serraggio nominale della valvola. Si eseguono, in seguito, nuove prove di tenuta e di scoppio.
- Prova dei cicli dell'idrogeno gassoso. Si esegue una pressurizzazione ciclica del serbatoio mediante idrogeno, seguita da una nuova prova di tenuta.

**Procedure di prova dei serbatoi d'idrogeno destinati a contenere idrogeno compresso (gassoso)**

Tipo di prova	del serbatoio di tipo:			
	1	2	3	4
Prova di scoppio	✓	✓	✓	✓
Prova dei cicli di pressione a temperatura ambiente	✓	✓	✓	✓
Prova di perdita prima della rottura (LBB — leak-before-break)	✓	✓	✓	✓
Prova di esposizione al fuoco (bonfire)	✓	✓	✓	✓
Prova di penetrazione	✓	✓	✓	✓
Prova di resistenza all'esposizione chimica		✓	✓	✓
Prova di tolleranza all'incrinatura dei materiali compositi		✓	✓	✓
Prova di rottura accelerata da sollecitazione		✓	✓	✓
Prova dei cicli di pressione a temperatura estrema		✓	✓	✓
Prova del danno da urto			✓	✓
Prova di tenuta				✓
Prova di permeazione				✓
Prova di coppia sul bocchello				✓
Prova dei cicli dell'idrogeno gassoso				✓

**Figura 2.25.** Tabella dei test fisici per serbatoi per idrogeno gassoso [17]

Si eseguono, in aggiunta a questi test specifici per serbatoi, anche prove di conformità dei materiali, quali: prove di trazione del materiale plastico del *liner* di Tipo IV, prova della temperatura di rammollimento della resina del materiale composito, prova della temperatura di transizione vetrosa, prova di resistenza al taglio della resina, ecc.

## **2.8 Strumenti per la progettazione d serbatoi in composito**

Volendo riassumere quanto detto nel presente capitolo, per i serbatoi in composito per lo stoccaggio dell'idrogeno ad alta pressione sono fondamentali due aspetti: prestazioni e sicurezza. L'elemento chiave per lo sviluppo di un sistema altamente performante e affidabile risiede, come è facile intuire, nella attività di progettazione.

Tra i principali aspetti da tenere in considerazione durante questa fase vi è, in primo luogo, la definizione della geometria ottimale delle calotte (*domes*), il quale è tuttora oggetto di discussione in letteratura [23-27]. La scelta del profilo delle calotte, infatti, ha notevole influenza sull'orientazione delle fibre di carbonio, ed è quindi determinante dal punto di vista della resistenza meccanica del materiale composito. Parallelamente, qualora richiesto, occorre selezionare i materiali per il rivestimento strutturale del serbatoio, ovvero tipologia di resina e di fibre di carbonio. È evidente come la scelta sia direttamente influenzata dall'applicazione a cui è destinato il sistema di stoccaggio: se nel caso di veicoli per uso civile, ad esempio, è preferibile avere un compromesso tra prestazioni meccaniche del materiale e costo, nell'ipotesi di serbatoi destinati a vetture da competizione si potrebbe valutare l'impiego di materiali altamente performanti, come le fibre ad altissima resistenza (es. T1000) o quelle di nuova generazione (es. T1100). Nota la geometria del *liner*, selezionati i materiali, vi è infine la fase fondamentale della scelta del *layup*, nella quale è necessario stabilire l'ordine

di stratificazione, il numero, e lo spessore degli avvolgimenti di composito, al fine di massimizzare la resistenza del serbatoio alla pressione interna. Nel definire questi aspetti il progettista può contare sul supporto dei moderni sistemi di analisi numerica, come i software basati sul metodo degli elementi finiti (FEM).

Nell'ambito del presente lavoro di ricerca sono stati dunque sviluppati due strumenti di progettazione, potenzialmente capaci di facilitare e migliorare l'attività di analisi strutturale di serbatoi in composito: il primo è un *tool* per l'importazione automatica della geometria del serbatoio in ambiente FEM; il secondo è un modello di danneggiamento agli elementi finiti per la previsione della pressione di scoppio. Nel presente paragrafo è riportata, per completezza, una panoramica sui principali metodi di progettazione di serbatoi in composito, mentre, nel prossimo capitolo, sono descritti in dettaglio i due strumenti appena citati.

### **2.8.1 Definizione del profilo delle calotte**

Come appena accennato, uno dei primi step da compiere nell'attività di progettazione di un serbatoio in composito è la definizione della geometria delle calotte (*domes*). Quest'ultima, infatti, ha elevata influenza sulle proprietà meccaniche del serbatoio, motivo per cui la selezione di un profilo adeguato rappresenta una fase fondamentale nel processo di design.

Se per materiali isotropi, come acciaio o alluminio, si utilizzano tipicamente geometrie emisferiche o emi-ellissoidali, per materiali più complessi, come quelli compositi anisotropi, occorre definire un profilo più complesso, capace di garantire la migliore condizione di esercizio per le fibre. Un modo semplice, ma efficace, per individuare una geometria ottimale preliminare per le calotte è quello di utilizzare alcuni modelli analitici, basati sulla teoria semplificativa dei gusci (*shell theory*).

Nonostante tali metodi risultino abbastanza approssimativi per serbatoi a spessore elevato, come quelli per idrogeno, sono comunque considerati come un buon punto di partenza [27].

Una geometria comunemente utilizzata, spesso citata in letteratura [23-27], è quella isotensoidale, basata sulle traiettorie geodetiche dei *rovings*. Questo modello ha come obiettivo quello di conferire alle fibre degli avvolgimenti elicoidali una precisa orientazione, coincidente con la direzione della massima tensione principale. Adottando un profilo di tipo isotensoidale si va dunque ad annullare la componente di sollecitazione tangenziale delle fibre (Equazione 2.2), garantendo ad esse una stato tensionale privo di sforzi di taglio:

$$\tau_{xy} = 0 . \quad (2.2)$$

Vi sono in letteratura anche altri modelli incentrati sulle traiettorie geodetiche, come quello basato sulla minimizzazione di un particolare indice di rottura ( $X_f$ ) [27], definito come:

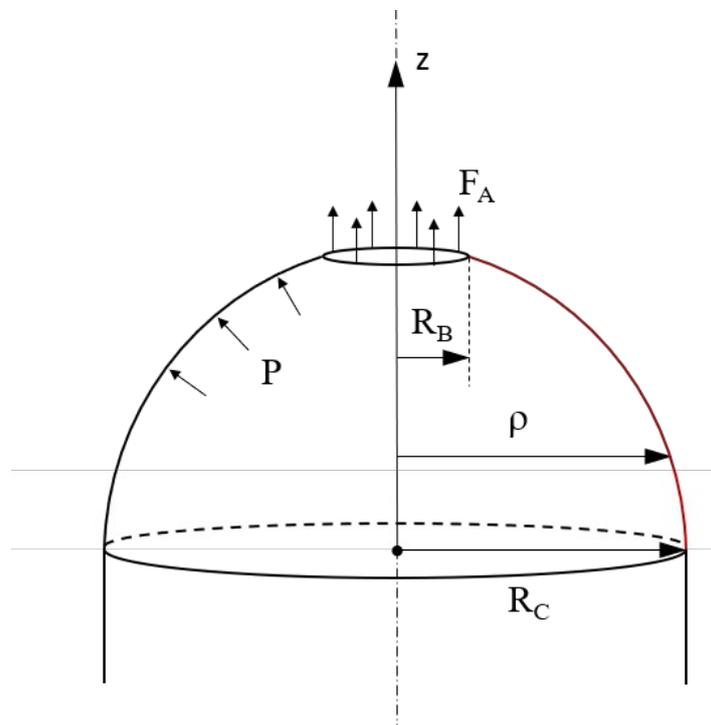
$$X_f = \left(\frac{\sigma_x}{S_x}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{S_y}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{xy}}{S_{xy}}\right)^2 ; \quad (2.3)$$

oppure quello basato sull'imposizione di una particolare condizione di rapporto tra tensione normale parallela alle fibre e tensione normale ortogonale alle fibre [27]:

$$\left(\frac{\sigma_y}{\sigma_x}\right) = \left(\frac{S_y}{S_x}\right) . \quad (2.4)$$

Nelle equazioni sovrastanti (Equazione 2.2, Equazione 2.3, Equazione 2.4),  $\sigma_x$  coincide con la tensione normale in direzione parallela alle fibre,  $\sigma_y$  con la tensione normale in direzione trasversale alle fibre, e  $\tau_{xy}$  con quella tangenziale.  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_s$  rappresentano le corrispondenti tensioni massime ammissibili.

Essendo i serbatoi cilindrici per gas ad alta pressione di forma assialsimmetrica, la geometria delle calotte è univocamente definita dal profilo di sezione radiale, detto profilo di meridiana (*meridian profile*). Nell'ipotesi in cui si utilizzi il modello classico a geometria isotensoidale, la curva che descrive il profilo di meridiana è definita da un'equazione differenziale del primo ordine (Equazione 2.4), la cui soluzione può essere ricavata solamente per via numerica. Nell'immagine seguente sono illustrati i parametri geometrici fondamentali della suddetta geometria (Figura 2.26).



**Figura 2.26.** Schematizzazione della sezione radiale della calotta di un serbatoio cilindrico (profilo di meridiana evidenziato in rosso).

Il modello in questione considera la presenza di due tipologie di carico: la pressione interna  $P$  ed una generica forza assiale  $F_A$ . quest'ultima può essere identificata, ad esempio, con la spinta esercitata dal *boss* metallico sull'apertura polare del serbatoio. La curva del profilo di meridiana è definita dalla coordinata radiale  $\rho$  e da quella assiale  $z$ , mentre  $R_B$  e  $R_C$  corrispondono, rispettivamente, al raggio del *boss* e al raggio della superficie cilindrica. Introducendo quindi le corrispondenti variabili adimensionali:

$$Y = \frac{\rho}{R_B} ; \quad (2.5)$$

$$Y_{eq} = \frac{R_C}{R_B} ; \quad (2.6)$$

$$Z = \frac{z}{R_B} ; \quad (2.7)$$

$$r = \frac{F_A}{\pi P (R_C)^2} ; \quad (2.8)$$

è possibile definire l'equazione differenziale che descrive il profilo di meridiana isotensoidale [23,25,27]:

$$\frac{dZ}{dY} = \pm \frac{Y(Y^2 + rY_{eq}^2)}{\sqrt{\left(\frac{k + Y^2 - 1}{k + Y_{eq}^2 - 1}\right)^{k+1} (1 + r)^2 Y_{eq}^6 - Y^2(Y^2 + rY_{eq}^2)^2}} . \quad (2.9)$$

Nell'equazione sovrastante è presente un'ulteriore grandezza, dipendente dalle proprietà elastiche del materiale composito, detta “parametro di

anisotropia". Il parametro di anisotropia  $k$ , nel caso specifico di modello isotensoidale, assume espressione [23,27].

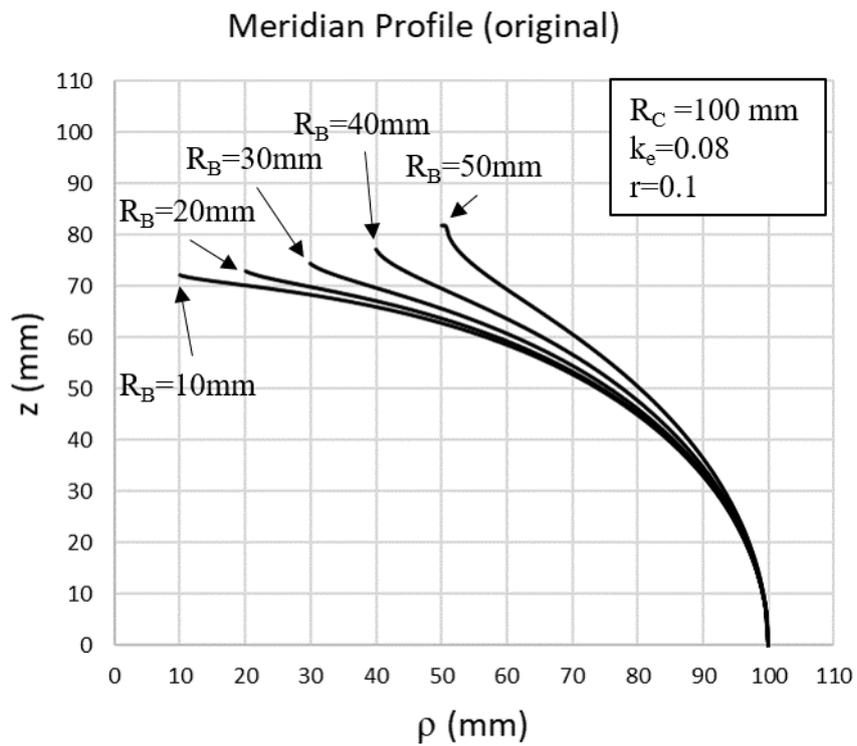
$$k = k_e = \frac{E_2(1 + \nu_{12})}{E_1(1 + \nu_{21})} ; \quad (2.10)$$

dove  $E_1$  corrisponde al modulo di Young del composito in direzione parallela alle fibre, mentre  $E_2$  al modulo di Young in direzione trasversale alle fibre. ( $\nu_{12}$  e  $\nu_{21}$  sono coefficienti di Poisson).

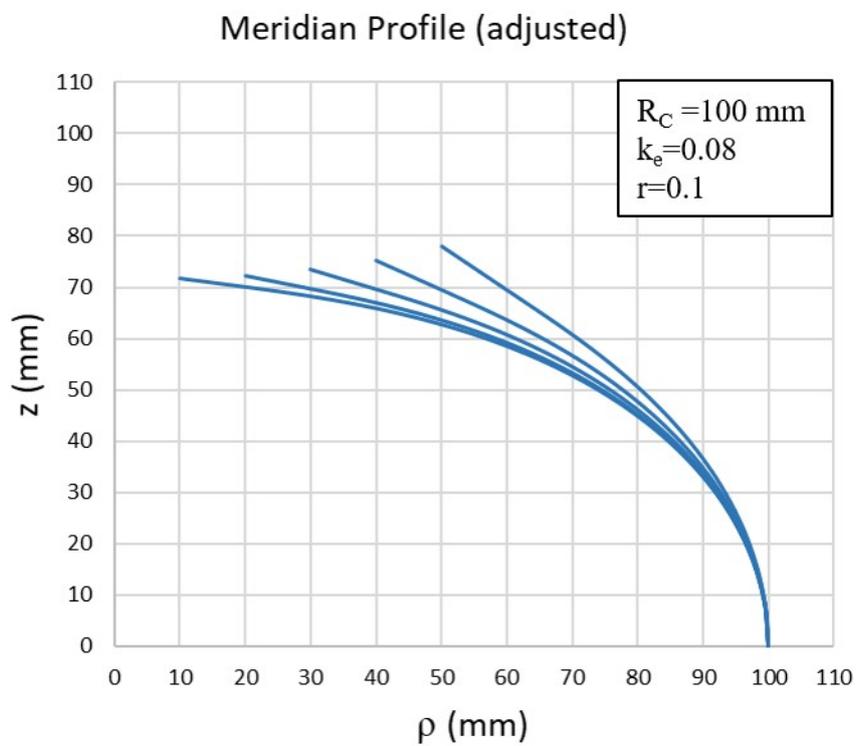
Riassumendo, il profilo di meridiana isotensoidale di un serbatoio in composito è determinato univocamente da tre tipologie di dati:

- Parametri geometrici ( $R_C, Y_{eq}$ )
- Fattori di carico ( $r$ )
- Proprietà del materiale ( $k_e$ )

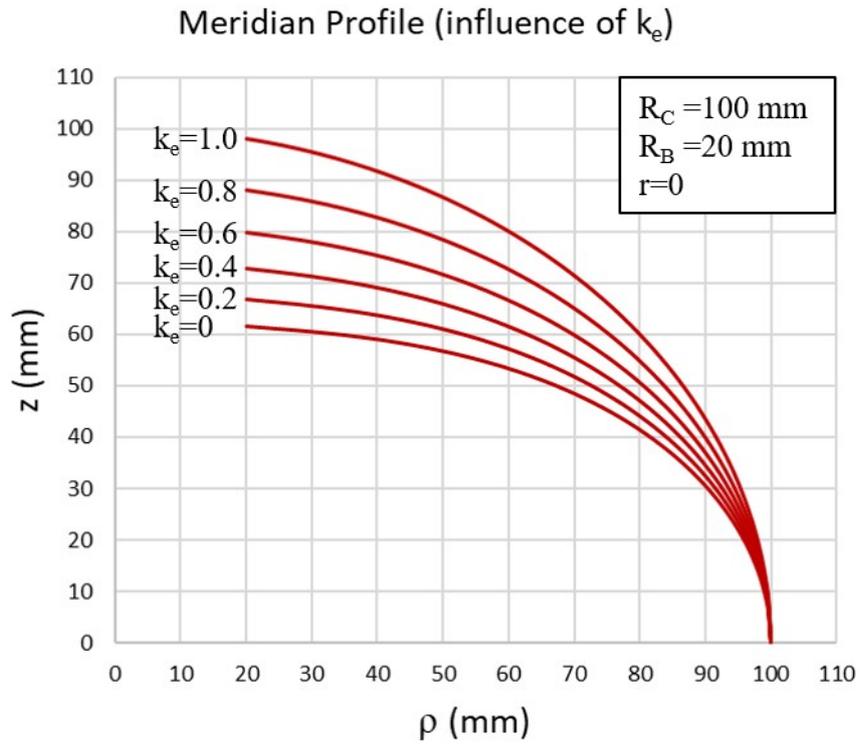
Nelle figure seguenti sono riportati alcuni esempi di profili isotensoidali, ricavati attraverso l'integrazione numerica dell'Equazione 2.9. Nella Figura 2.27 sono illustrati i profili di meridiana corrispondenti a diversi valori del raggio di apertura del *boss*  $R_B$ , aventi stesso valore di  $k_e$  e  $r$ . Come si evince dalla stessa immagine, le curve ricavate presentano un punto di flesso in prossimità dell'estremità superiore. Spesso, ma non necessariamente, la parte di profilo a curvatura verso l'alto viene troncata e sostituita da un segmento circolare, ellittico, o più semplicemente rettilineo [23]. In Figura 2.28 sono mostrati gli stessi profili isotensoidali di Figura 2.27 a cui è stata applicata questo tipo di correzione. I grafici riportati sono riferiti alle coordinate fisiche  $\rho$  e  $z$ , espresse in millimetri. L'integrazione numerica è stata eseguita semplicemente con il software di calcolo MATLAB.



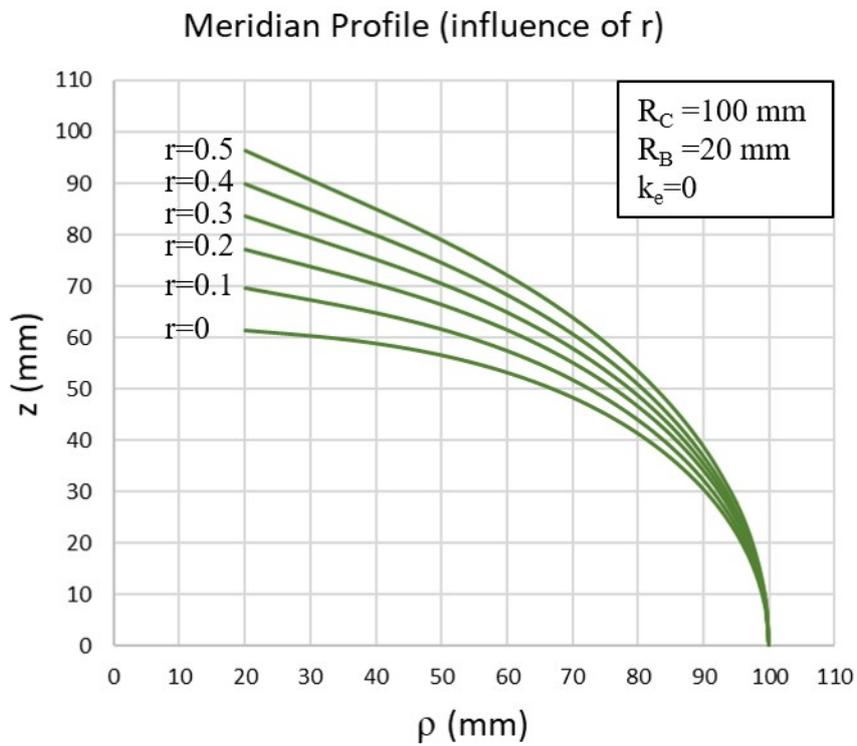
**Figura 2.27.** Profili di meridiana per diversi valori di  $R_B$ .



**Figura 2.28.** Profili di meridiana di Figura 2.27 con rimozione del flesso (semplificato con segmento rettilineo).



**Figura 2.29.** Profili di meridiana per diversi valori di parametro di anisotropia  $k_e$ .



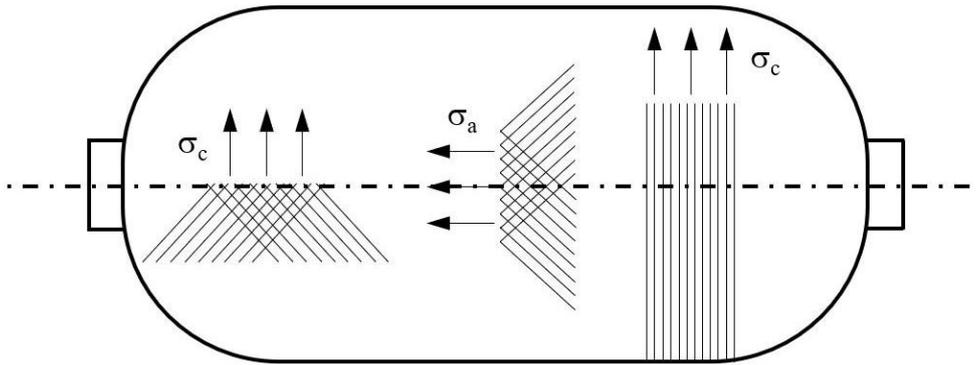
**Figura 2.30.** Profili di meridiana per diversi valori di spinta assiale  $r$ .

In Figura 2.29 è illustrata l'influenza del parametro di anisotropia sulla forma del profilo di meridiana. Per  $k$  di valore unitario, ovvero per materiale isotropo, la curva tende a diventare un arco di circonferenza: tanto più il materiale ha comportamento anisotropo, tanto più la calotta tende a schiacciarsi. In Figura 2.30, infine, è illustrata la dipendenza del profilo dalla spinta assiale agente sul *boss* metallico.

### 2.8.2 La *netting analysis*

Una volta definita la geometria del serbatoio occorre stabilire la quantità di materiale necessaria per il rivestimento strutturale. Un primo calcolo approssimativo può essere svolto con uno strumento semplice, detto “*Netting analysis*”. Si tratta di un modello analitico che permette di stimare lo spessore di avvolgimenti elicoidali e circonferenziali a partire dalla conoscenza della pressione interna, di informazioni geometriche di base, quali  $R_B$  e  $R_C$ , e del valore di resistenza a trazione del materiale composito. Alla base della *netting analysis* vi è l'ipotesi fondamentale per cui sono le sole fibre a sostenere il carico di pressione, mentre la resina non fornisce alcun contributo meccanico: pertanto, il modello risulta essere conservativo dal punto di vista delle proprietà meccaniche del materiale composito, essendo queste sottostimate [23].

Dalla teoria dei serbatoi cilindrici è noto come la pressione interna generi due componenti principali di tensione: quella assiale e quella circonferenziale. La prima è sostenuta unicamente dagli avvolgimenti elicoidali (basso angolo di elica  $\alpha$ ), mentre la seconda agisce principalmente su quelli circolari (angolo di elica di circa  $90^\circ$ ). In Figura 2.31 è illustrata la modalità di distribuzione dei carichi sulle fibre del materiale composito.



**Figura 2.31.** Distribuzione delle tensioni su avvolgimenti circolarizionali ed elicoidali.

Considerando che tutti gli avvolgimenti elicoidali abbiano la stessa orientazione  $\alpha$ , nota la percentuale in volume delle fibre nel composito ( $VF$ , *Volume Fraction*) e la resistenza a trazione della fibra ( $\sigma_f$ ) è possibile ricavare le seguenti formule [14,23]:

$$t_{helical} = \frac{PR_C}{2VF\sigma_f \cos^2(\alpha)} ; \quad (2.11)$$

$$t_{hoop} = \frac{PR_C(2 - \tan^2(\alpha))}{2VF\sigma_f \cos^2(\alpha)} . \quad (2.12)$$

In particolare,  $t_{helical}$  rappresenta lo spessore minimo richiesto per gli strati elicoidali,  $t_{hoop}$  quello per gli avvolgimenti circolarizionali. Occorre precisare che l'angolo di elica  $\alpha$  definisce l'orientazione delle fibre solo nella regione cilindrica del serbatoio: la *netting analysis* non tiene in considerazione ciò che accade nella zona delle calotte. Se da un lato questo strumento è molto utile per stimare rapidamente lo spessore richiesto per il rivestimento in composito, dall'altro è indispensabile

ricorrere, in fasi più avanzate della progettazione, a tecniche di analisi più sofisticate (FEA).

### **2.8.3 Analisi FEM di serbatoi in composito**

Uno strumento molto utilizzato per la progettazione di serbatoi in composito, e, in generale, per svolgere analisi strutturale è l'analisi agli elementi finiti (FEM). Tale metodo risulta molto utile, se non indispensabile, per lo studio della risposta meccanica delle calotte, dove sia la struttura del materiale, che la geometria, sono assai complicati. In letteratura sono riportati diversi articoli relativi alla modellazione FEM, ciascuno riguardante specifici software e tecniche di modellazione [7,13,14,28-31].

Uno strumento di questo tipo, spesso citato [7,14,29,30], è il Wound Composite Modeler, uno speciale plug-in di Abaqus per la modellazione di componenti prodotti con la tecnica di *filament winding*. Si tratta di un tool estremamente utile, in particolare per i seguenti vantaggi:

- Possibilità di disegnare in poco tempo il profilo base del serbatoio (superficie esterna del *liner*), utilizzando un modello a traiettorie geodetiche. È anche possibile specificare una geometria arbitraria del *liner* (definita esternamente), sulla quale il plug-in è poi in grado di sviluppare il *lay-up*.
- Possibilità di eseguire sia analisi semplificate, basate sulla formulazione assialsimmetrica degli elementi, sia modelli completi tridimensionali.
- Capacità di emulare, nella costruzione del modello, il processo produttivo di *filament winding*: il plug-in costruisce gli strati in materiale composito tenendo conto della variazione di spessore e

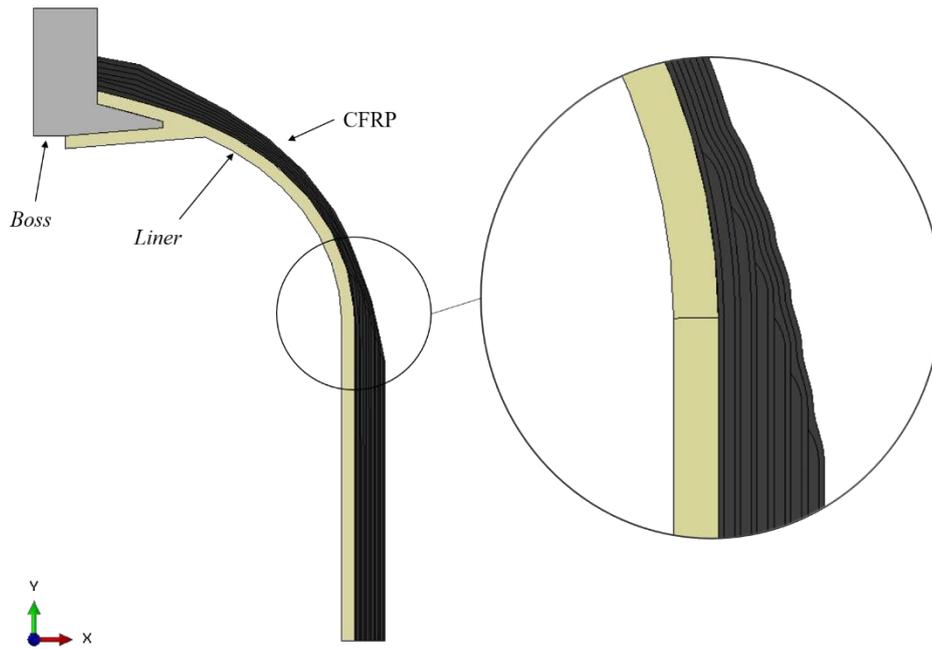
orientazione nella zona delle calotte, producendo una geometria quanto più fedele al manufatto reale.

- Capacità di calcolare, a valle della simulazione, output dedicati per il materiale composito: tensioni e deformazioni in direzione delle fibre, tensioni e deformazioni nelle direzioni ortogonali alle fibre, *failure index* relativi ai più diffusi criteri di crisi per compositi (Tsai-Wu, Tsai-Hill, Hashin) e altro ancora.

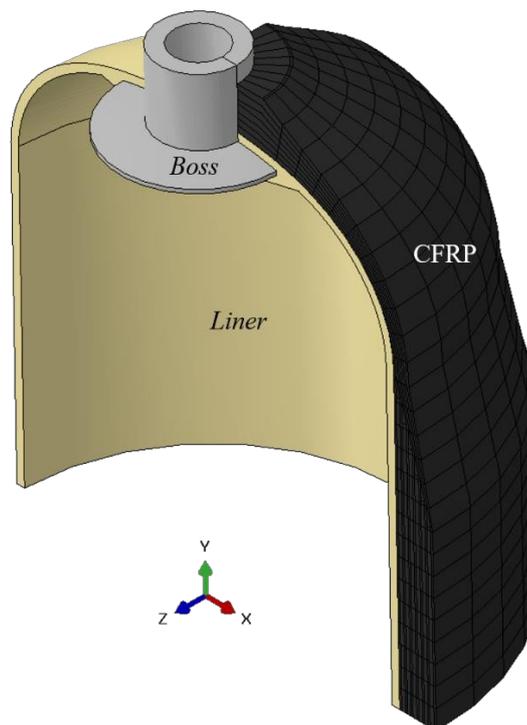
In pochi passaggi, con questo strumento, il progettista può quindi costruire un modello agli elementi finiti molto fedele al vero serbatoio.

Tra gli step previsti per l'utilizzo del plug-in vi è, in primo luogo, la costruzione della geometria. In questa fase occorre stabilire quale profilo di meridiana utilizzare e inserire i parametri geometrici fondamentali quali:  $R_B$ ,  $R_C$  e la lunghezza del serbatoio  $L$ . Il plug-in permette sia di creare modelli a metà serbatoio, utile per ridurre il tempo di calcolo nel caso di calotte simmetriche l'una all'altra, sia a serbatoio completo. Di base, per il profilo di meridiana, è possibile scegliere tra geometria emisferica, emi-ellissoidale o basata su traiettorie geodetiche. È inoltre possibile specificare, qualora necessario, un profilo di calotta arbitrario (definito esternamente al plug-in). *Liner* e *boss* devono essere creati a parte dall'utente, dal momento che all'interno del plug-in non vi sono comandi per la loro modellazione.

Il secondo step è la definizione del rivestimento strutturale: occorre quindi specificare lo spessore di ciascuno strato, l'angolo di avvolgimento, la tipologia di materiale (composito unidirezionale) e la larghezza della banda di *rovings*. In poco tempo si ottiene come output un modello geometrico altamente fedele al manufatto reale, cosa che risulterebbe molto complessa senza l'ausilio di tale strumento.



**Figura 2.32.** Geometria di un modello FE assialsimmetrico realizzata con il WCM. *Boss* e *liner* sono stati disegnati prima di utilizzare il plug-in.

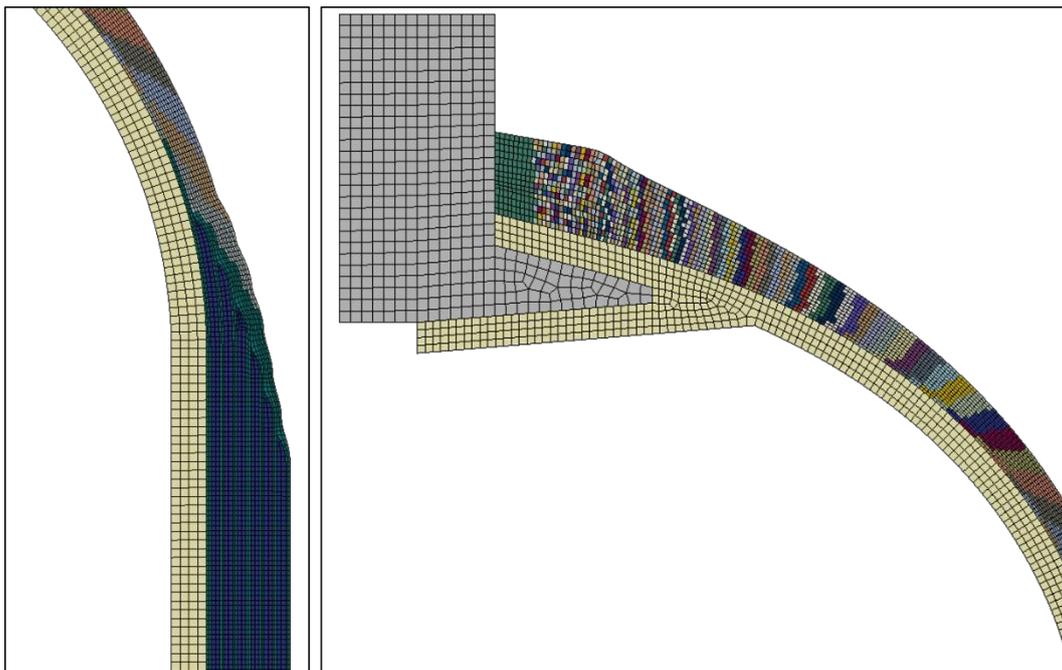


**Figura 2.33.** Vista in sezione di un modello geometrico tridimensionale di serbatoio in composito. Lo strato in composito è stato partizionato per facilitare la creazione della *mesh*.

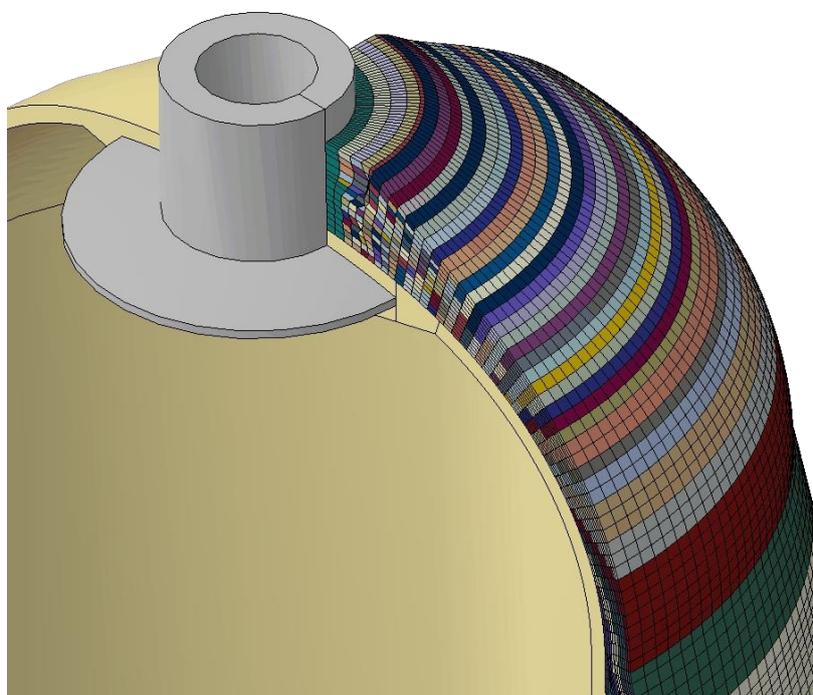
In Figura 2.32 e in Figura 2.33 sono riportati due esempi di stratificazione: la prima per un modello semplificato, basato sulla formulazione assialsimmetrica degli elementi, la seconda per un modello tridimensionale (entrambi a metà serbatoio).

Il terzo step è la creazione della *mesh*. Anche in questo caso il plug-in risulta molto utile, grazie alla possibilità di creare rapidamente delle partizioni della geometria, allo scopo di facilitare la suddivisione in elementi (esempio di partizione degli strati in Figura 2.33). Terminata la fase di discretizzazione, il plug-in assegna in maniera automatica le proprietà meccaniche a ciascun elemento: la matrice di elasticità del legame costitutivo viene ruotata a seconda dell'orientazione che assumono le fibre in corrispondenza dell'elemento stesso. Nelle immagini seguenti sono illustrate le *mesh* degli stessi modelli mostrati in Figura 2.32 e in Figura 2.33. Ad ogni colore corrisponde una diversa orientazione locale della fibra: tanto più si è in prossimità dell'apertura polare (*boss*), tanto più repentinamente cambia l'orientazione di quest'ultima.

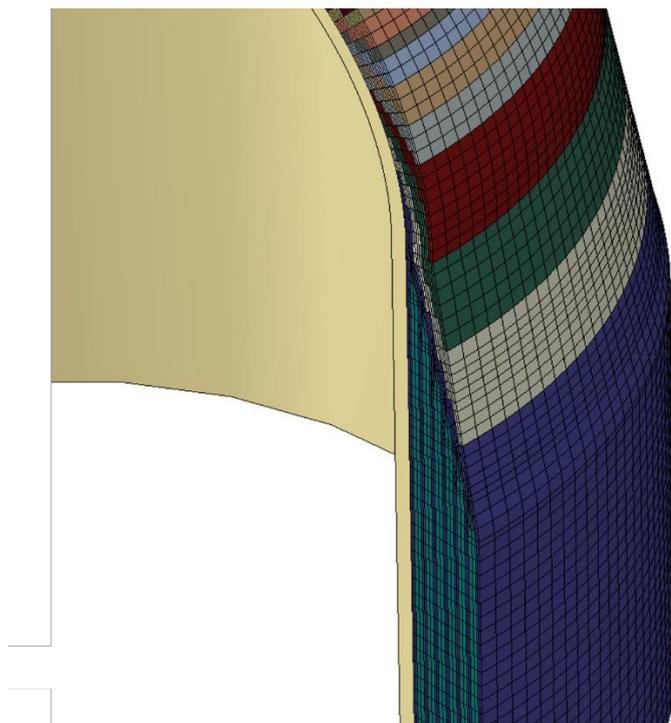
L'ultimo step è l'avviamento del calcolo e l'analisi dei risultati. Oltre alla classica modalità di visualizzazione su scala cromatica (Figura 2.38, Figura 2.39) è possibile anche rappresentare facilmente l'andamento di tensioni, deformazioni o *failure index* sui vari strati, in funzione della posizione lungo il profilo del serbatoio: ne è riportato un esempio in Figura 2.40. In Figura 2.38 e in Figura 2.39 sono illustrati, invece, due esempi di rappresentazione classica in scala cromatica delle tensioni lungo le fibre (serbatoi sottoposti a pressione interna). Tutte le immagini riportate hanno puramente un fine illustrativo.



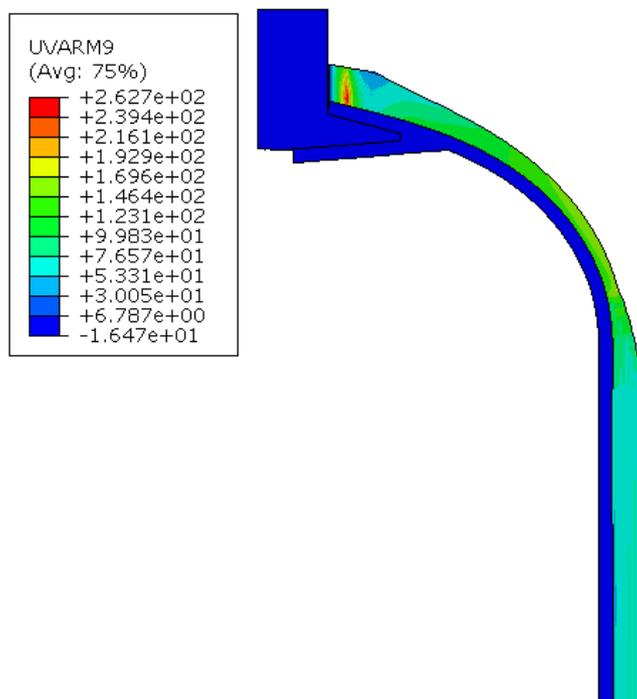
**Figura 2.34 e Figura 2.35.** Dettaglio della *mesh* del modello assialsimmetrico nella zona di collegamento tra cilindro e calotta (a sinistra), e nella zona superiore della calotta (a destra).



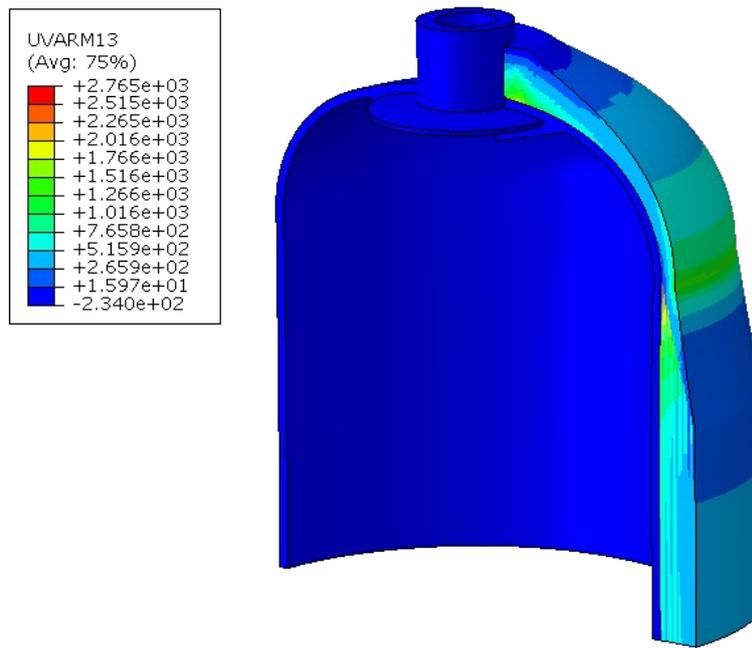
**Figura 2.36.** Dettaglio della *mesh* nella calotta del modello tridimensionale (vista in sezione).



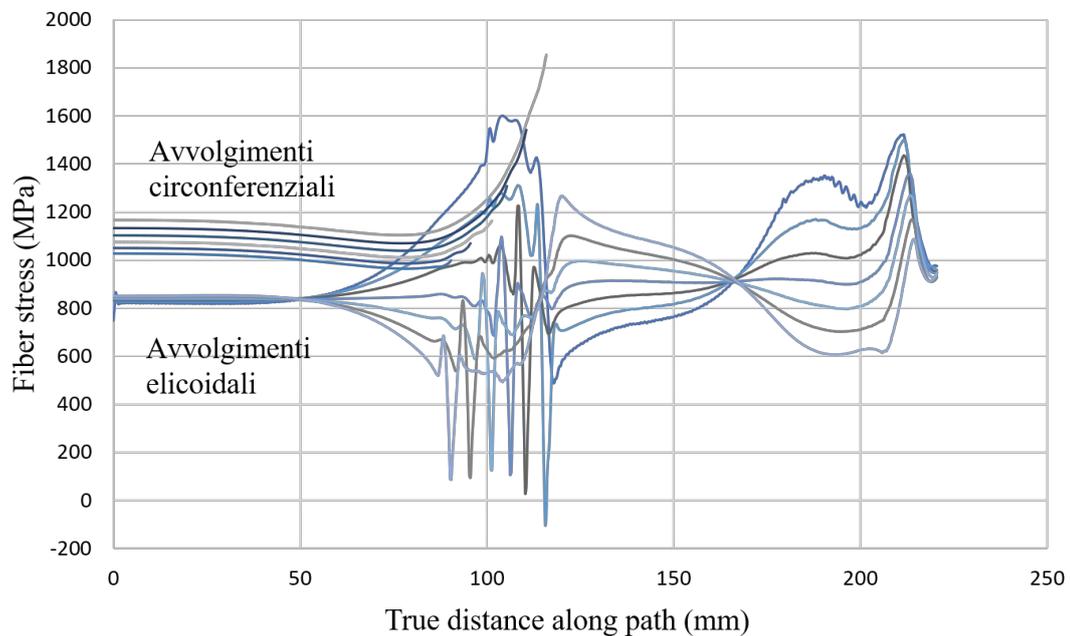
**Figura 2.37.** Dettaglio della *mesh* nella zona di collegamento tra calotta e cilindro del serbatoio (modello tridimensionale).



**Figura 2.38.** Esempio di stato tensionale lungo le fibre per modello assialsimmetrico.



**Figura 2.39.** Esempio di stato tensionale lungo le fibre per modello tridimensionale (vista in sezione).



**Figura 2.40.** Esempio di grafico delle tensioni in direzione delle fibre nei vari strati, in funzione della posizione lungo il profilo del serbatoio. Ad ogni curva corrisponde un singolo *layer*.

Il plug-in Wound Composite Modeler rappresenta dunque un tool molto utile, se non indispensabile, per una corretta modellazione agli elementi finiti di serbatoi in composito. Tuttavia, questo presenta alcune limitazioni, in particolare:

- È limitato dal punto di vista dei modelli per la creazione del profilo di meridiana. Il solo modello a traiettorie geodetiche presente non considera né le proprietà del materiale, come il parametro di anisotropia, né il carico esercitato dal *boss* metallico sull'apertura del rivestimento in composito.
- Non prevede l'applicazione di modelli di danneggiamento. È possibile solo valutare la "pericolosità" di uno stato tensionale attraverso alcuni criteri di crisi specifici per materiali compositi.

Al fine di dare una potenziale risposta a queste problematiche sono stati sviluppati, nell'ambito del presente lavoro di ricerca, due strumenti: il primo per facilitare la creazione di profili di meridiana arbitrari e la loro rapida importazione in ambiente FEM; il secondo, più sofisticato, per la simulazione dell'evoluzione del danno all'interno del rivestimento strutturale in composito. Entrambi sono stati progettati per operare in stretta sinergia con il plug-in di Abaqus, allo scopo di fornire ai progettisti un tool completo per l'analisi strutturale di serbatoi di questo tipo. Tutti i dettagli sul funzionamento di questi due strumenti sono riportati nel capitolo seguente.

## 3 Metodo

In questo capitolo sono descritti i due strumenti di progettazione che sono stati sviluppati nell'ambito del presente lavoro di tesi.

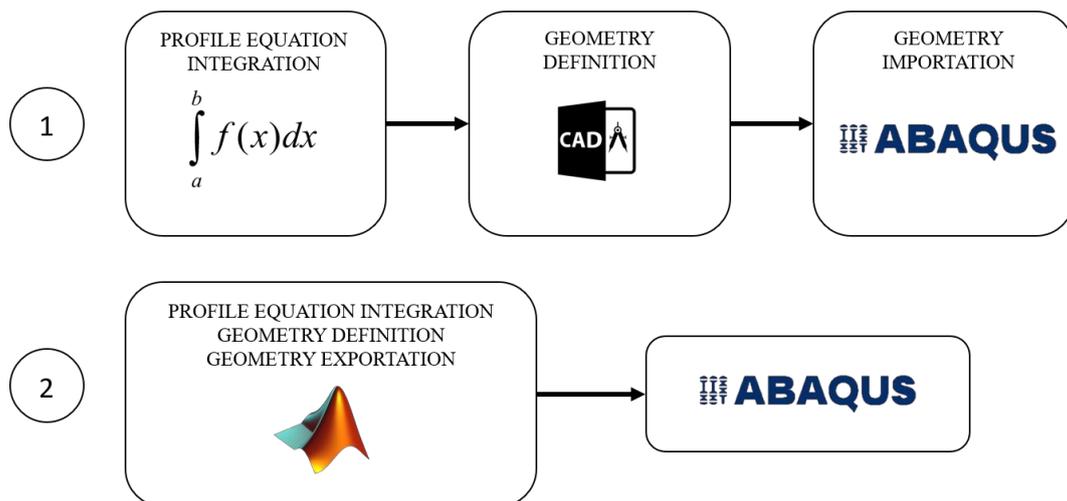
### 3.1 Metodo per l'importazione rapida di geometrie arbitrarie

Nell'ambito dello studio di serbatoi in composito, uno degli argomenti su cui alcuni ricercatori sono attualmente impegnati è lo sviluppo di nuovi modelli analitici per profili di meridiana. Gli articoli più recenti si basano, ad esempio, sull'individuazione di geometrie innovative, legate a traiettorie non geodetiche delle fibre, o sulla costruzione di algoritmi di ottimizzazione topologica del profilo delle calotte. Di conseguenza, risulta molto utile per il progettista avere la possibilità di inserire questi modelli in un software di analisi agli elementi finiti.

Come già accennato alla fine del precedente capitolo, un limite del plug-in di Abaqus (Wound Composite Modeler) è legato ai modelli per la definizione del profilo di meridiana. Di base vi sono tre possibilità nel software: profilo di calotta emisferica, profilo di calotta emi-ellissoidale, o profilo basato su traiettorie geodetiche delle fibre. Quest'ultimo risulta essere inoltre un modello semplificato, indipendente dalle proprietà del materiale (parametro di anisotropia), o dal carico esercitato dal *boss* metallico sull'apertura del rivestimento in composito. Fortunatamente il plug-in permette di utilizzare profili di

meridiana importati, in modo da poter definire anche geometrie arbitrarie delle calotte.

Un primo e semplice metodo per importare la geometria in ambiente FEM potrebbe essere, ad esempio, quello di utilizzare un foglio di calcolo per l'integrazione numerica dell'equazione del profilo della calotta, di importare la sequenza di punti  $(\rho, z)$  in un software CAD per la costruzione della curva, di salvare la geometria ottenuta in un formato standard (STEP, IGES), e infine di importare il profilo all'interno del software FEM. Si tratta, tuttavia, di un processo manuale, non adatto ad essere utilizzato in cicli di ottimizzazione topologica ad elevato numero di iterazioni. A questo si aggiunge la perdita di tempo causata al progettista, il quale preferirebbe uno strumento più rapido ed automatizzato. A tal proposito è stato sviluppato in MATLAB uno script capace di sopperire all'esigenza di svolgere tutte queste fasi elencate in pochi secondi (Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Confronto tra il metodo tradizionale di costruzione ed importazione della geometria e quello proposto.

### 3.1.1 Struttura dell'algoritmo

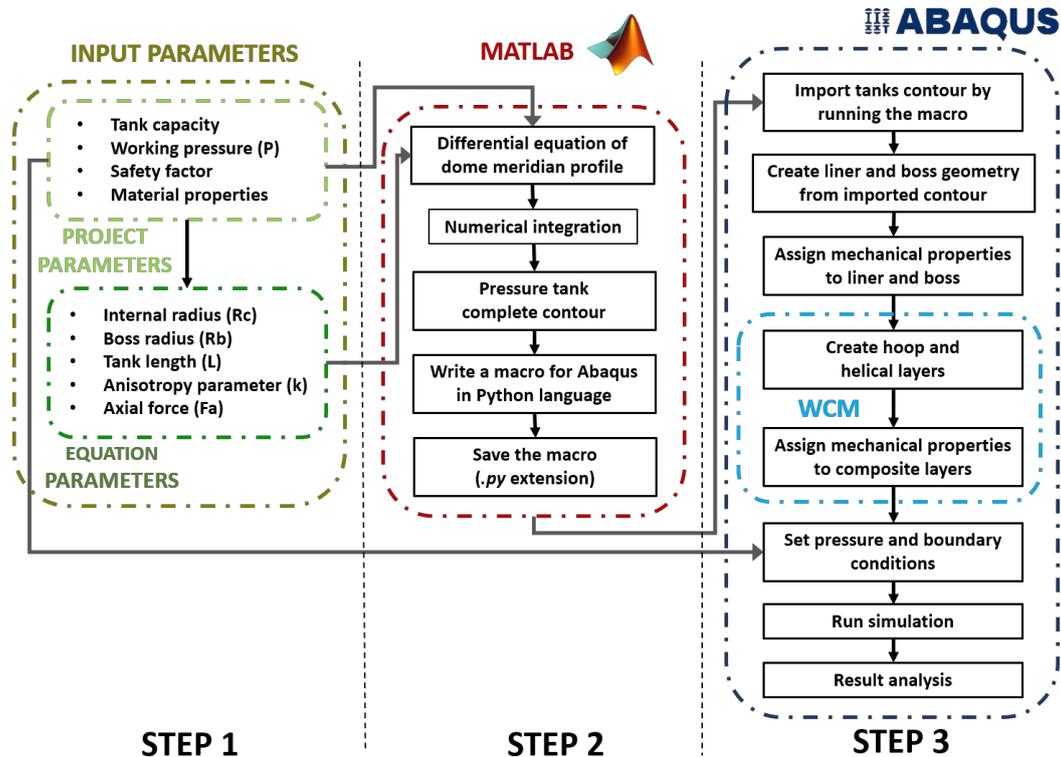


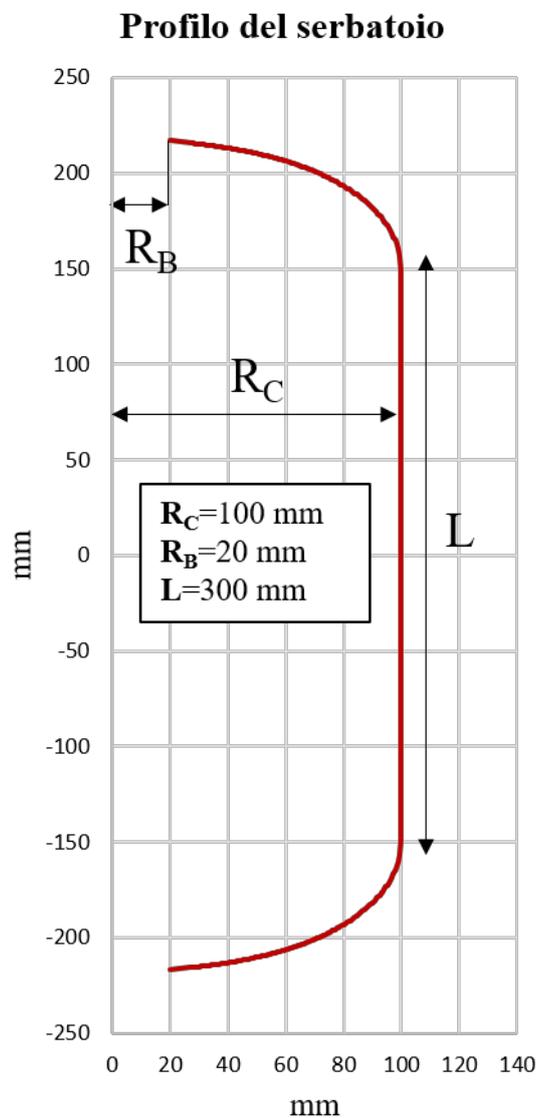
Figura 3.2. Struttura schematizzata del funzionamento dello script in MATLAB [43] all'interno del processo complessivo di modellazione agli elementi finiti.

L'algoritmo creato in MATLAB ha una struttura molto semplice, illustrata schematicamente in Figura 3.2 (Step 2). Nella prima fase l'utente inserisce tutti i dati di progetto del serbatoio quali:

- Parametri geometri ( $R_B$ ,  $R_C$ , L), sia per calotta superiore, che inferiore.
- Parametri di carico (P,  $F_A$ ).
- Parametri del materiale ( $k_e$ ).

Occorre inoltre specificare il nome del modello agli elementi finiti nel quale si desidera importare il profilo di meridiana ed il nominativo desiderato per la curva ottenuta. A questo punto lo script può essere avviato. Attraverso la funzione di MATLAB "ode45", l'equazione

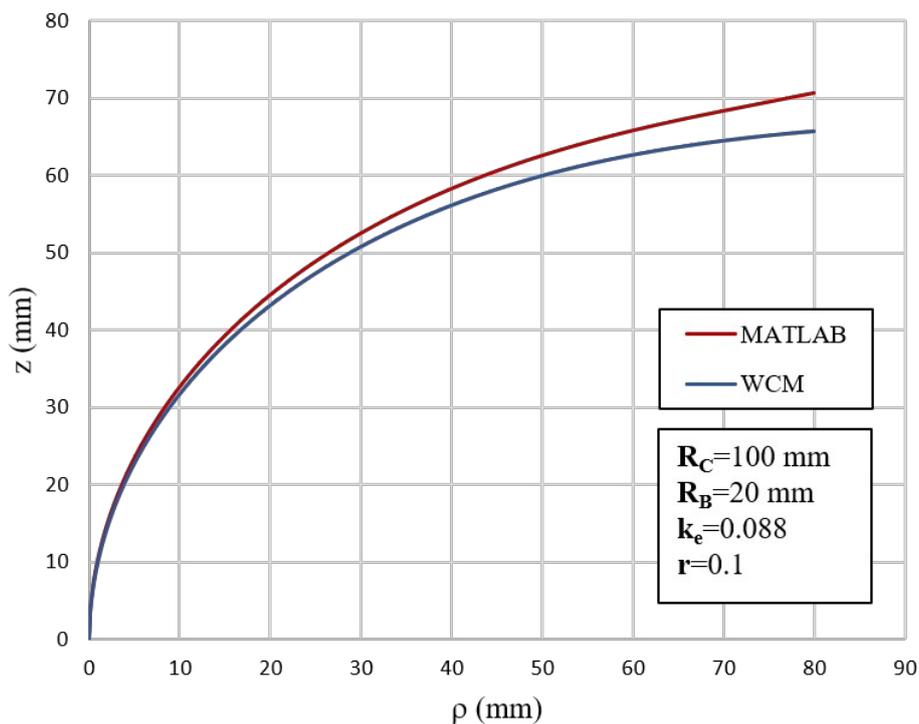
differenziale che descrive il profilo della calotta viene integrata numericamente, ottenendo in output la geometria del serbatoio sotto forma di sequenza di punti (coppie di coordinate ( $\rho, z$ )). Il profilo di meridiana viene quindi privato della zona a curvatura invertita, in modo di ottenere un profilo più uniforme come quello mostrato in Figura 2.28. Viene poi costruito il profilo complessivo del serbatoio, composto dalle due calotte e dalla regione cilindrica (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** Grafico generato da MATLAB del profilo del serbatoio (*liner*). Ha il solo scopo di mostrare all'utente quale sarà la geometria per il software FEM.

Una volta definite le curve di profilo del serbatoio occorre esportarle nel software di analisi agli elementi finiti. Per eseguire questa operazione l'algoritmo genera una macro in *Python*, il linguaggio di programmazione dell'interfaccia grafica di Abaqus CAE. Tale macro contiene tutte le istruzioni per la generazione della geometria in ambiente Abaqus, sfruttando la sequenza di punti ricavata in MATLAB. Quando la macro viene eseguita in Abaqus, o direttamente in MATLAB, il profilo del serbatoio viene ricostruito nel modello FE specificato dall'utente, ed è disponibile per lo svolgimento dell'analisi (Step 3, Figura 3.2).

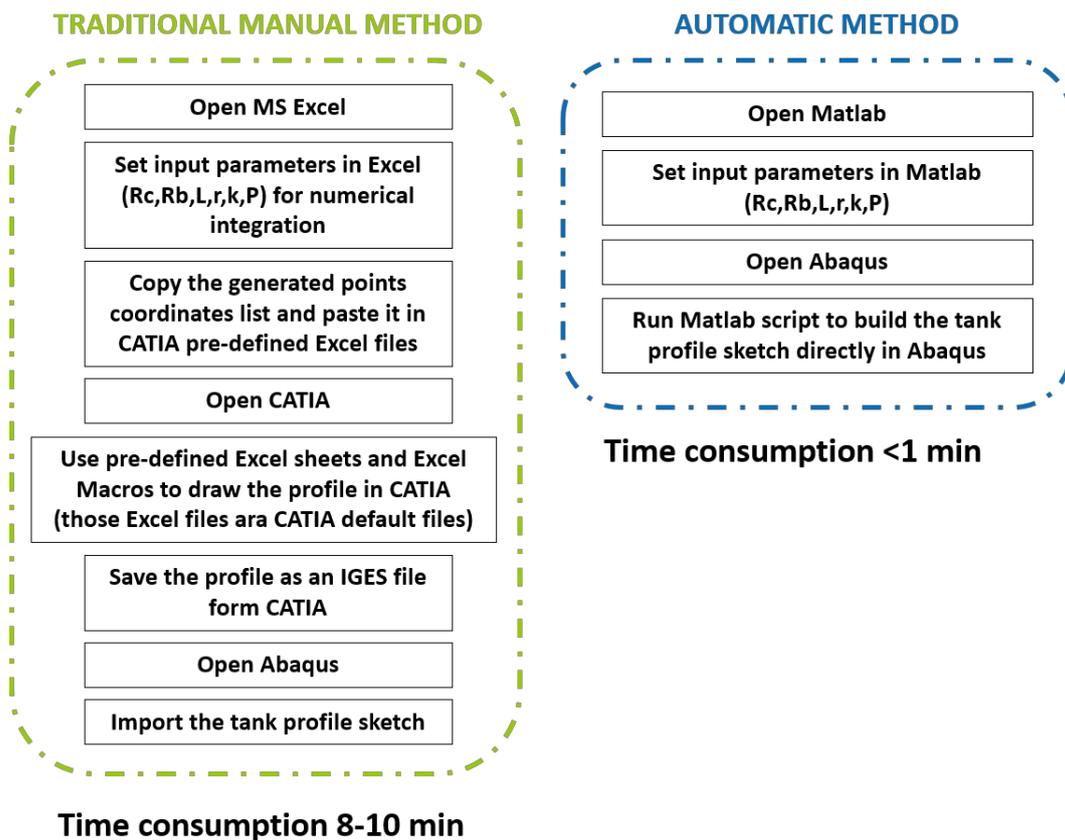
### Confronto WCM-MATLAB



**Figura 3.4.** Confronto tra il profilo di meridiana generato dal plug-in WCM e quello generato da MATLAB con modello isotensoidale.

È bene specificare che lo script in questione utilizza come modello per il profilo di meridiana quello isotensoidale presentato nel precedente capitolo (Equazione 2.9): il metodo alla base dell'algoritmo può essere tuttavia esteso ad una qualsiasi altra tipologia di geometria delle calotte. In Figura 3.4. viene mostrato un confronto tra la forma del profilo di meridiana generato dal plug-in di Abaqus (Wound Composite Modeler), e quello costruito dall'algoritmo di MATLAB. I valori di  $R_B$  e  $R_C$  sono identici per entrambi; i valori di  $k_e$  e  $r$  per il profilo isotensoidale, seppur nell'ordine di grandezza tipico, sono stati scelti a solo scopo illustrativo.

### 3.1.2 Vantaggi rispetto al metodo tradizionale



**Figura 3.5.** Confronto tra metodo manuale e metodo proposto relativamente ai passaggi necessari per importare una geometria arbitraria del serbatoio in ambiente FEM [43].

Come già accennato, l'utilizzo di questo semplice ma efficace strumento permette al progettista di importare in pochi secondi in ambiente FEM il profilo del serbatoio che si intende analizzare. Il metodo proposto da un lato consente di definire geometrie arbitrarie, superando uno dei principali limiti del plug-in WCM, dall'altro risulta essere più rapido e automatico rispetto ad un classico processo di importazione manuale della geometria. In Figura 3.5 è illustrato il confronto tra un potenziale metodo manuale, basato sull'utilizzo di fogli di calcolo Excel e di un software CAD (CATIA), e quello proposto, basato sul solo utilizzo di MATLAB. Il risparmio di tempo registrato è di circa 7-9 min (Figura 3.5) [43]: nel caso in cui il processo di progettazione di un serbatoio in composito risulti iterativo, e sia necessario sviluppare numerosi modelli agli elementi finiti, il risparmio complessivo potrebbe ammontare ad alcune ore.

### **3.2 Metodo per la simulazione del danneggiamento**

Come affermato alla fine del precedente capitolo, il secondo grande limite del plug-in di Abaqus (Wound Composite Modeler) è l'assenza di modelli per la previsione dell'evoluzione del danneggiamento nel materiale composito. Di base il WCM fornisce solo indicazioni sul raggiungimento di una certa condizione di crisi, determinata dai più comuni criteri di rottura, senza fornire alcun risultato sull'influenza di accrescimento e propagazione di fratture sul comportamento del serbatoio in pressione. Tra i più famosi criteri di crisi inclusi nel WCM vi sono: massima tensione ammissibile lungo le fibre, massima tensione ammissibile ortogonalmente alle fibre, massima deformazione ammissibile lungo le fibre, massima

deformazione ammissibile ortogonalmente alle fibre, criterio di Tsai-Wu, criterio di Tsai-Hill, ecc.

Solitamente, nei software agli elementi finiti, sono disponibili di default alcuni modelli di danneggiamento, seppur limitati: in Abaqus, ad esempio, è disponibile per i materiali compositi quello di Hashin, il quale, tuttavia, risulta applicabile solo nel caso di *mesh* ad elementi di tipo *shell*.

Da queste problematiche nasce quindi l'esigenza per il progettista di inserire all'interno del programma FEM dei modelli di rottura arbitrari. Nel caso specifico di Abaqus, il metodo più efficace per adattare il software ad esigenze personali è quello di ricorrere alla scrittura di opportune *subroutine* in linguaggio Fortran, da richiamare in fase di avvio della simulazione. Con questo metodo è possibile:

- Definire nuovi modelli di legame costitutivo.
- Definire nuove formulazioni matematiche per gli elementi (non incluse in Abaqus).
- Definire modelli di danneggiamenti.
- Inserire controlli logici.

La generazione di tali algoritmi è tuttavia un'attività molto ostica, riservata a sviluppatori esperti (spesso ricercatori), raramente propensi alla condivisione del loro lavoro.

In questo paragrafo viene dunque proposto un metodo originale per la simulazione del danneggiamento nel rivestimento in composito di serbatoi ad alta pressione, basato sull'integrazione tra il codice FEM Abaqus e MATLAB. Segue poi la descrizione di un caso di studio sull'applicazione di tale metodo.

### 3.2.1 Il limite dei criteri di crisi in analisi lineari

Viene proposto, in questo sottoparagrafo, un caso di studio di analisi agli elementi finiti di un serbatoio in composito, al fine di evidenziare i limiti dell'applicazione di semplici criteri di crisi.

Si consideri un piccolo serbatoio cilindrico con profilo simile a quello mostrato in Figura 3.3. I valori di  $R_C$ ,  $R_B$  e  $L$  sono di 100 mm, 20 mm e 200 mm rispettivamente. In Tabella 3.1 sono riportate le proprietà del materiale composito, basato sull'unione di fibre di carbonio alto-resistenziali di tipo T700 e resina epossidica, e degli altri materiali impiegati.

Proprietà meccanica	CFRP	Alluminio ( <i>boss</i> )	HDPE ( <i>liner</i> )
$E_1$	135 GPa	70 GPa	1.6 GPa
$E_2$	9.6 GPa	-	-
$E_3$	9.6 GPa	-	-
$\nu_{12}$	0.25	0.3	0.3
$\nu_{13}$	0.25	-	-
$\nu_{23}$	0.4	-	-
$G_{12}$	6 GPa	-	-
$G_{13}$	6 GPa	-	-
$G_{23}$	3.4 GPa	-	-
$X_T$	2550 MPa	-	-
$X_C$	1500 MPa	-	-
$Y_T$	70 MPa	-	-
$Y_C$	70 MPa	-	-
$S_s$	100 MPa	-	-

Tabella 3.1. Proprietà meccaniche dei materiali per la modellazione FE [43].

Gli ultimi cinque valori riportati in Tabella 3.1 ( $X_T$ ,  $X_C$ ,  $Y_T$ ,  $Y_C$ ,  $S_S$ ) rappresentano rispettivamente: tensione di rottura a trazione in direzione delle fibre, tensione di rottura a compressione in direzione delle fibre, tensione di rottura a trazione in direzione perpendicolare alle fibre, tensione di rottura a compressione in direzione perpendicolare alle fibre, e resistenza a taglio.

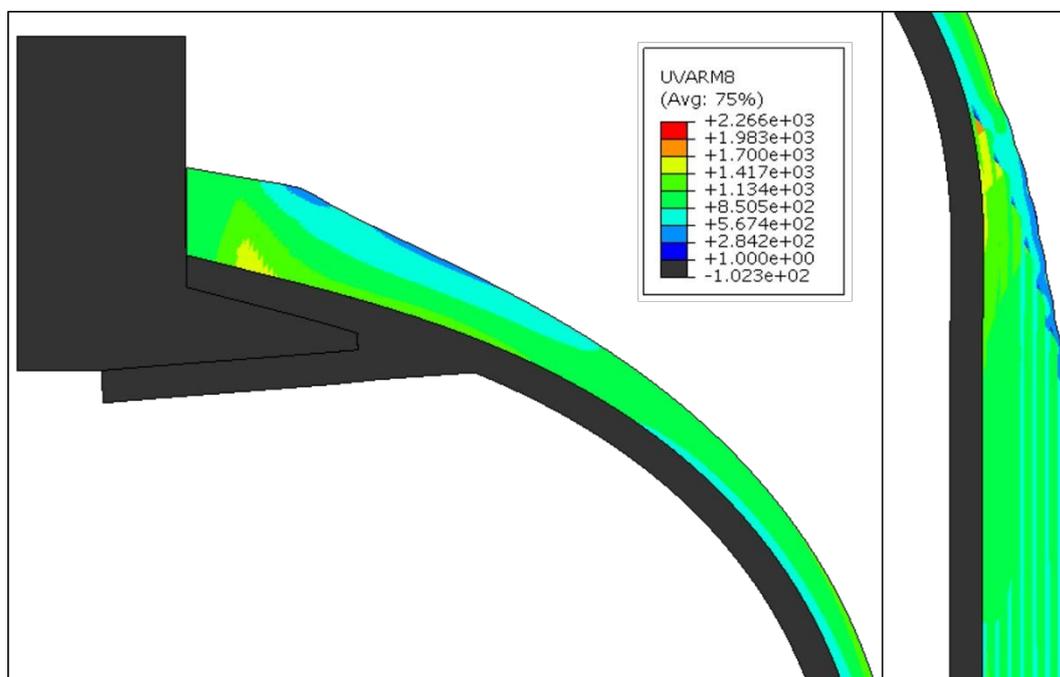
La stratificazione è stata valutata utilizzando il modello di *netting analysis*, considerando una pressione massima di 157.5 MPa (700 bar moltiplicato per il *safety factor* di 2.25, suggerito da normativa). Dalla Equazione 2.11 è stato ricavato un valore di  $t_{helical}$  pari a circa 3.5 mm, mentre dalla Equazione 2.12 un valore di  $t_{hoop}$  di circa 6mm. Tali spessori sono stati quindi suddivisi nel complesso in 13 strati, ottenendo il *layup* riportato in Figura 3.6. Il *liner*, modellato in polietilene ad alta densità, ha uno spessore di 4 mm.

È stato quindi sviluppato in Abaqus con il plug-in WCM un modello agli elementi finiti di tipo assialsimmetrico (Figura 2.32), a metà serbatoio, imponendo una pressione interna di 70 MPa. È stata svolta una analisi di tipo lineare quasi-statica, con applicazione progressiva della pressione interna. Nelle figure successive sono raffigurati i valori di tensione normale massima lungo le fibre (Figura 3.7), tensione normale massima ortogonale alle fibre (Figura 3.8), e Tsai-Wu *failure index* (Figura 3.9). Occorre specificare che la tensione ortogonale alle fibre a cui si fa riferimento è quella che agisce in direzione tangenziale alla superficie del *liner*: non deve essere confusa, pertanto, con la tensione ortogonale agli strati di composito (anch'essa perpendicolare alle fibre, ma perpendicolare anche alla superficie del *liner*).

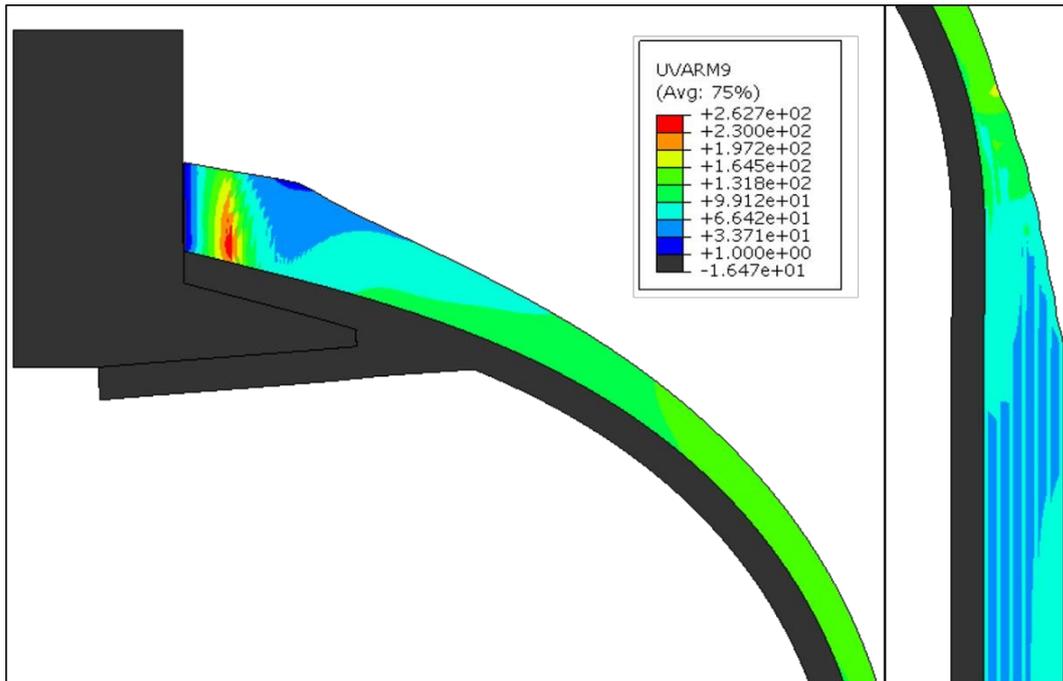
Helical 0.5 mm, +11.5°/- 11.5°
Hoop 1 mm, +89°/-89°
Helical 0.5 mm, +11.5°/- 11.5°
Hoop 1 mm, +89°/-89°
Helical 0.5 mm, +11.5°/- 11.5°
Hoop 1 mm, +89°/-89°
Helical 0.5 mm, +11.5°/- 11.5°
Hoop 1 mm, +89°/-89°
Helical 0.5 mm, +11.5°/- 11.5°
Hoop 1 mm, +89°/-89°
Helical 0.5 mm, +11.5°/- 11.5°
Hoop 1 mm, +89°/-89°
Helical 0.5 mm, +11.5°/- 11.5°
Hoop 1 mm, +89°/-89°
Helical 0.5 mm, +11.5°/- 11.5°

*Liner 4 mm*

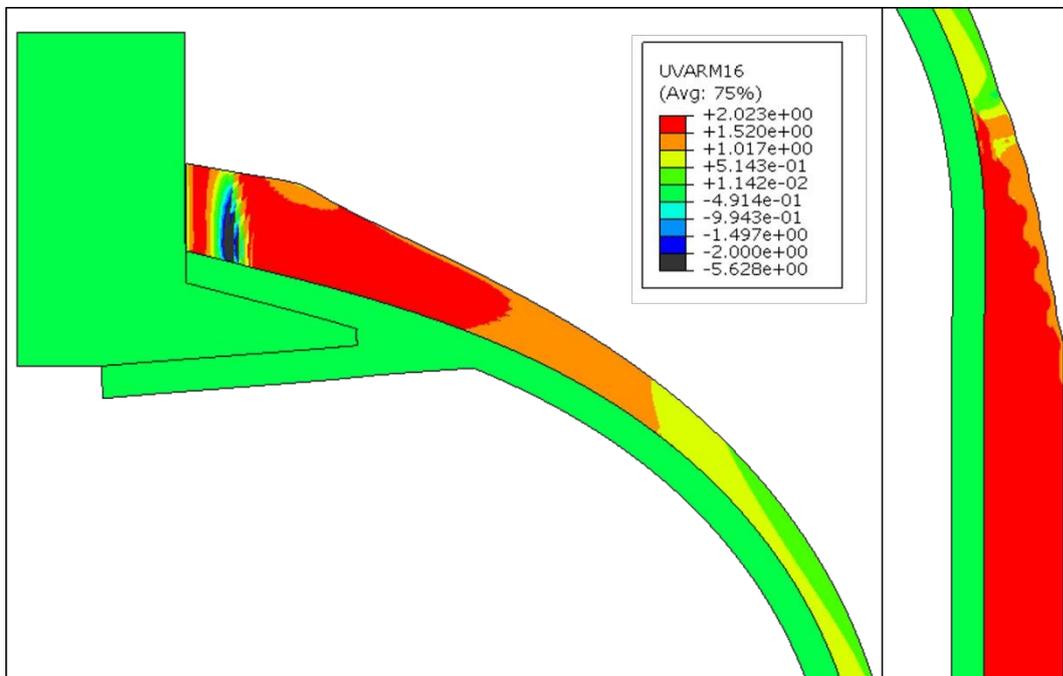
**Figura 3.6.** *Layup* scelto attraverso la *netting analysis* per il presente caso di studio.



**Figura 3.7.** Tensione normale massima lungo in direzione delle fibre del materiale composito, con serbatoio ad un pressione di 700 bar.



**Figura 3.8.** Tensione normale massima ortogonale alla direzione delle fibre del materiale composito, con serbatoio ad un pressione di 700 bar.



**Figura 3.9.** *Failure Index* del materiale composito per criterio di crisi di Tsai-Wu, con serbatoio ad un pressione di 700 bar.

In Figura 3.7 si può notare dalla legenda come la tensione in direzione delle fibre, esclusivamente di trazione, sia ovunque inferiore al limite riportato in Tabella 3.1 ( $X_T$ ), suggerendo come le fibre siano in grado di resistere alla pressione di 700 bar. La situazione è molto diversa per la tensione ortogonale alle fibre, anch'essa di trazione, la quale è abbondantemente superiore al valore  $Y_T$  in gran parte del serbatoio, indice di una probabile rottura della matrice in varie regioni del composito. Secondo il criterio di crisi di Tsai-Wu, infine, quasi la totalità del materiale supera la soglia del valore unitario, ma non sono presenti informazioni che ne indichino la tipologia di rottura (rottura fibra o rottura matrice).

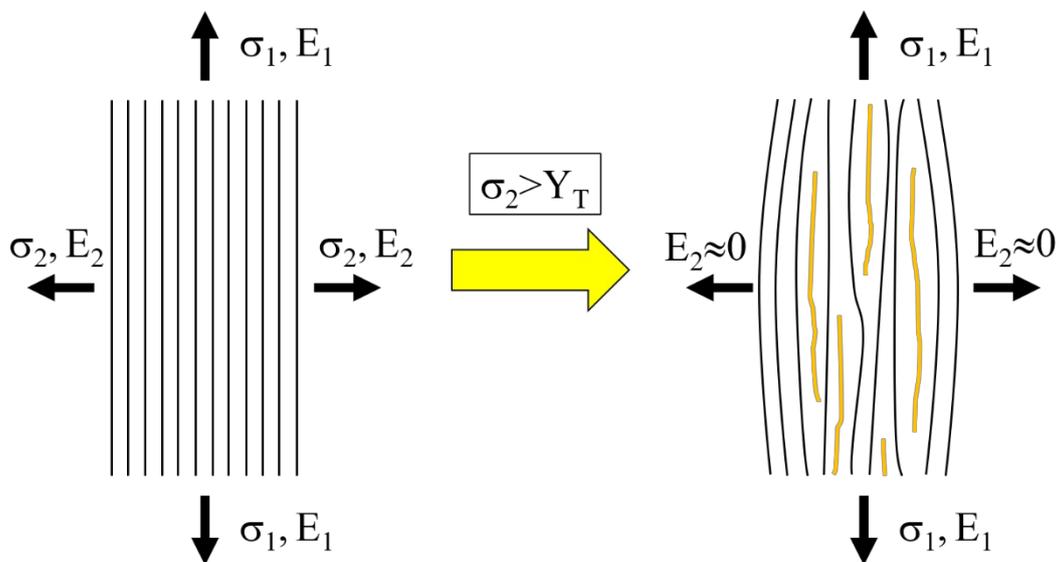
In assenza di un modello di danneggiamento è dunque difficile per il progettista stimare la pressione di scoppio di un serbatoio, poiché, come dimostrato, i risultati ottenuti da semplici analisi lineari appaiono scarsamente interpretabili.

### **3.2.2 Ipotesi alla base del modello di danneggiamento**

Il modello di danneggiamento sviluppato nel presente lavoro di tesi si basa su una ipotesi principale: il raggiungimento di una data condizione di crisi causa la variazione delle proprietà elastiche del materiale. Tale modello prevede sostanzialmente:

- L'applicazione del carico di pressione per piccoli incrementi nel modello agli elementi finiti del serbatoio.
- L'osservazione dello stato tensionale negli elementi ad ogni incremento.
- La degradazione delle proprietà elastiche per gli elementi in cui si verifica il danneggiamento, attraverso la modifica del legame costitutivo.

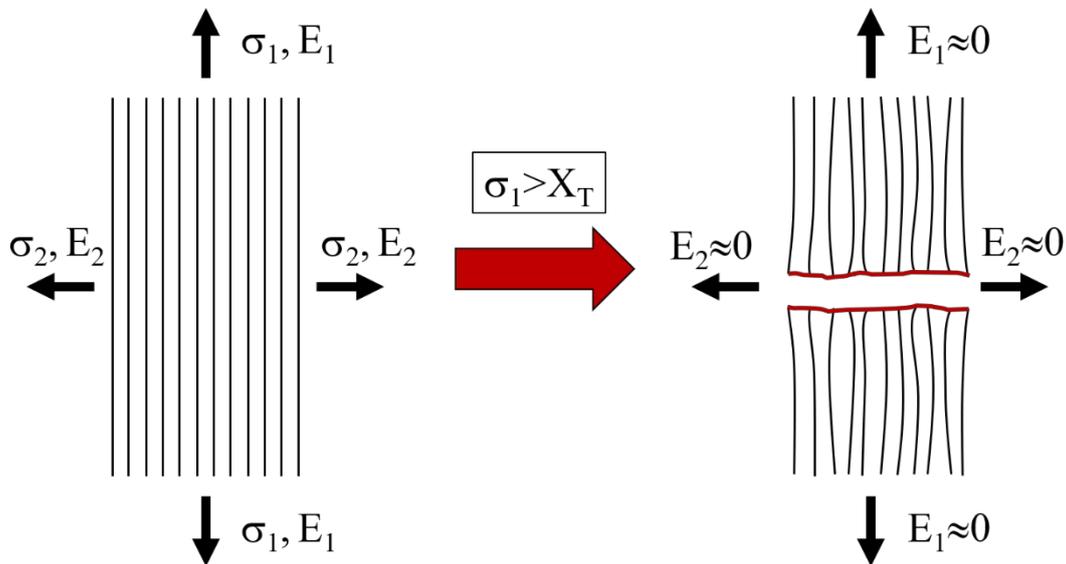
In particolare, il modello proposto valuta la presenza di due tipi di danneggiamento: la rottura della matrice, causata dalla tensione normale ortogonale alle fibre ( $\sigma_2$ ), e la rottura delle fibre, dovuta alla tensione normale in direzione parallela alle fibre ( $\sigma_1$ ). In riferimento al primo caso è stata formulata l'ipotesi secondo cui il raggiungimento della tensione limite  $Y_T$  induca la formazione di fessure nel materiale composito (Figura 3.10), diminuendo drasticamente la capacità di questo di reagire a sollecitazioni laterali. Si può pensare, tuttavia, che ciò non influisca in maniera rilevante sulle proprietà meccaniche del composito in direzione delle fibre, e che questo sia ancora in grado di resistere alla tensione  $\sigma_1$ .



**Figura 3.10.** Formazione di fessure (in giallo) dovuta alla tensione  $\sigma_2$ , con conseguente perdita di rigidità in direzione ortogonale alle fibre.

Nel secondo caso, qualora la tensione normale  $\sigma_1$  superi il limite  $X_T$ , si verificherebbe la rottura delle fibre (Figura 3.11), con conseguente

azzeramento del modulo di elasticità  $E_1$ . Inoltre, in questa situazione, si avrebbe anche separazione della matrice, a cui si associa una diminuzione del modulo di elasticità  $E_2$ .

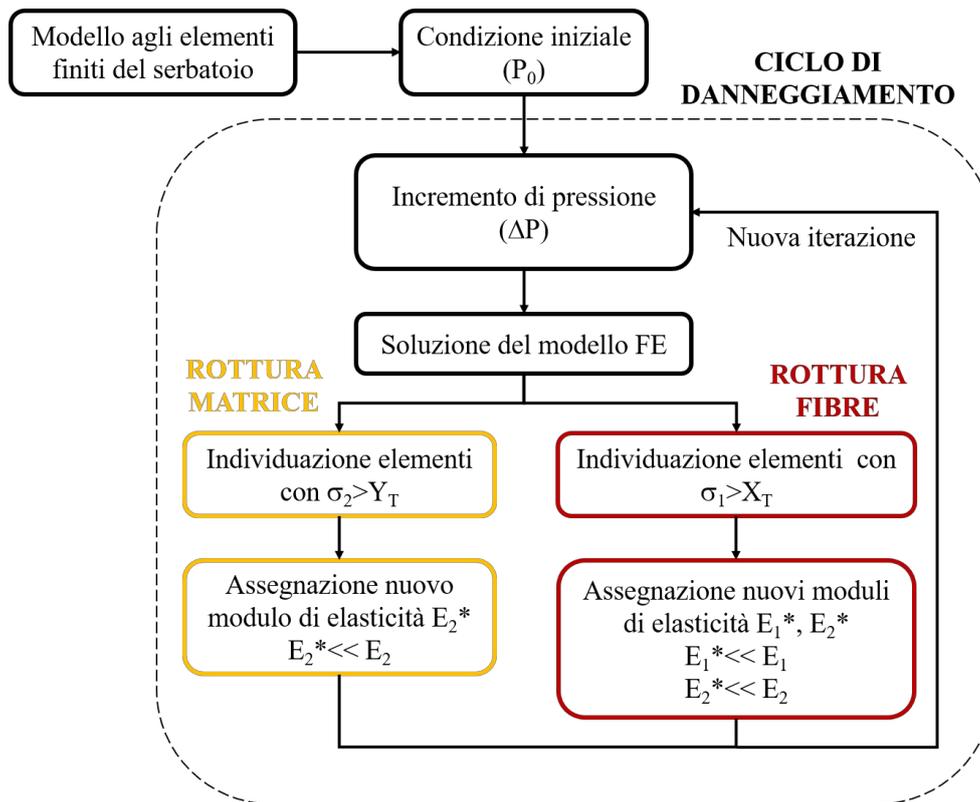


**Figura 3.11.** Rottura di fibre e matrice causata da una eccessiva tensione  $\sigma_1$ . Si ipotizza che in tal caso si riducano drasticamente entrambi i moduli di elasticità.

Nel caso di serbatoi in composito sottoposti a pressione interna non sono presenti tensioni di compressione lungo le fibre. Pertanto, il presente modello non tiene in considerazione la possibilità di danneggiamento da parte di sollecitazioni di compressione, dal momento che le uniche presenti agiscono sulla matrice, senza causare la separazione tra le fibre illustrata in Figura 3.10.

In Figura 3.12 viene mostrato lo schema logico del modello di danneggiamento, basato sulle considerazioni appena fatte. Si inizia dalla costruzione di un modello agli elementi finiti del serbatoio che si intende analizzare. Attraverso una prima simulazione si individua la pressione di partenza, tale per cui nessun elemento risulti in condizione

di rottura: tanto più questa è vicina al punto di inizio del danneggiamento, tanto minore è il tempo di calcolo (si evita di procedere per incrementi ai valori bassi di pressione, dove non si verifica danneggiamento degli elementi).



**Figura 3.12.** Schema logico del modello di danneggiamento.

Ad ogni incremento di pressione si valuta la presenza o meno di elementi nei quali una delle due condizioni di crisi menzionate è raggiunta. In caso affermativo, si procede con la degradazione delle proprietà meccaniche di questi elementi nelle modalità discusse precedentemente (Figura 3.10, Figura 3.11). Il ciclo di danneggiamento prosegue fino a che non si manifesta un'elevata deformazione degli elementi, sinonimo del raggiungimento della pressione di scoppio.



evidenziate in Figura 3.12. In Figura 3.13 viene illustrato il processo completo attraverso il quale opera lo script sviluppato.

In primo luogo, è necessario costruire il modello agli elementi finiti di partenza del serbatoio, in maniera identica al caso di semplice analisi lineare. La sola differenza è che occorre definire le proprietà del materiale in funzione di una variabile di stato arbitraria, nel presente caso identificata con  $\gamma$ . Il legame costitutivo del materiale, identificato nel tensore di elasticità  $C_{ijkl}$  (legge di Hooke generalizzata), è quindi formulato come:

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}(\gamma). \quad (3.1)$$

In particolare, è necessario specificare:

- Le proprietà del materiale nel caso di assenza di danneggiamento, associate al valore  $\gamma_0$ .
- Le proprietà del materiale nel caso di danneggiamento della matrice, associate al valore  $\gamma_1$ .
- Le proprietà del materiale nel caso di danneggiamento della fibra, associate al valore  $\gamma_2$ .

Occorre inoltre impostare la pressione iniziale ( $R_0$ ), a partire dalla quale l'algoritmo inizia ad applicare incrementi di pressione.

Alla costruzione del modello agli elementi finiti segue l'esportazione del file di estensione *.INP*. Si tratta di un file di testo contenente tutte le informazioni necessarie al solutore per effettuare il calcolo, quali: ID dei nodi e coordinate nodali, ID degli elementi e nodi associati a ciascuno di essi, proprietà dei materiali, contatti, orientazioni, condizioni al contorno, carichi, ecc.

A questo punto è possibile avviare l'algoritmo in MATLAB per la simulazione del danneggiamento. Come prima cosa, lo script esegue una lettura del file *.INP*, allo scopo di ricavare alcune informazioni fondamentali (Figura 3.13):

- Codice ID di tutti gli elementi associati alla *mesh* del materiale composito.
- Codice ID dei nodi associati a ciascun elemento
- Proprietà del materiale ( $C_{ijkl}(\gamma)$ ).
- Pressione iniziale  $P_0$ .

Il file *.INP* viene quindi sottoposto al solutore, il quale esegue la prima simulazione.

Terminato il calcolo, viene generato automaticamente il file di risultati di Abaqus di estensione *.ODB*. Affinché l'algoritmo possa ricavare informazioni sullo stato tensionale del materiale composito è stata ulteriormente sviluppata una macro in linguaggio *Python*, capace di aprire in background il file *.ODB* e di esportare in un file di testo i valori di tensione per ciascun elemento. Lo script esegue la macro di estensione *.py* ed effettua la lettura del file *.txt*, ricavando i valori di tensione in direzione delle fibre e tensione ortogonale alle fibre. Successivamente, l'algoritmo memorizza i codici ID degli elementi per cui una delle due condizioni di danneggiamento è verificata (Equazione 3.2, Equazione 3.3):

$$\sigma_1 > X_T ; \quad (3.2)$$

$$\sigma_2 > Y_T . \quad (3.3)$$

Una volta noti gli elementi con matrice o fibra danneggiata, lo script genera un nuovo file di estensione *.INP* di tipo *re-step*. Si tratta di un file identico a quello precedentemente menzionato, ma contenente unicamente informazioni su condizioni al contorno e carichi da applicare ad un modello preesistente. In questo modo è possibile aggiungere nuove sollecitazioni a partire dal file di risultati *.ODB* precedentemente elaborato. Nel presente caso il file *re-step* contiene due azioni fondamentali:

- Applicazione dell'incremento di pressione  $\Delta P$ .
- Modifica della variabile di stato  $\gamma$  ai nodi associati ad elementi danneggiati, in modo da modificare le proprietà meccaniche di quest'ultimi.

Il ciclo si conclude con l'esecuzione del nuovo calcolo, per poi ripartire dalla fase di lettura dei risultati. Al termine della simulazione globale si ottiene un file di risultati complessivo, contenente tutta la storia di carico.

### **3.2.4 Caso di studio sull'applicazione del modello**

Di seguito è riportato un esempio di applicazione del modello proposto. Si tratta di un piccolo serbatoio di Tipo III, la cui analisi agli elementi finiti è stata presentata in un articolo in letteratura [31], unita ai risultati di un test sperimentale condotto su un serbatoio fisico.

La lunghezza  $L$  della parte cilindrica del serbatoio è di 160 mm, mentre il raggio del *boss* metallico  $R_B$  (non specificato nell'articolo) è stato stimato ad un valore di 16 mm. Il raggio esterno del *liner* ( $R_C$ ) ha un valore di 45.8 mm. Tutte le informazioni sulla stratificazione sono illustrate in Figura 3.14. In Tabella 3.2 sono riportate le proprietà

meccaniche utilizzate per il materiale composito, definite in funzione della variabile di stato  $\gamma$ .

Hoop 0.84 mm, +90°/- 90°
Helical 0.84 mm, +28.6°/-28.6°
Hoop 0.84 mm, +90°/- 90°
Helical 0.84 mm, +18.9°/-18.9°
Hoop 0.84 mm, +90°/- 90°
<i>Liner 1.8 mm</i>

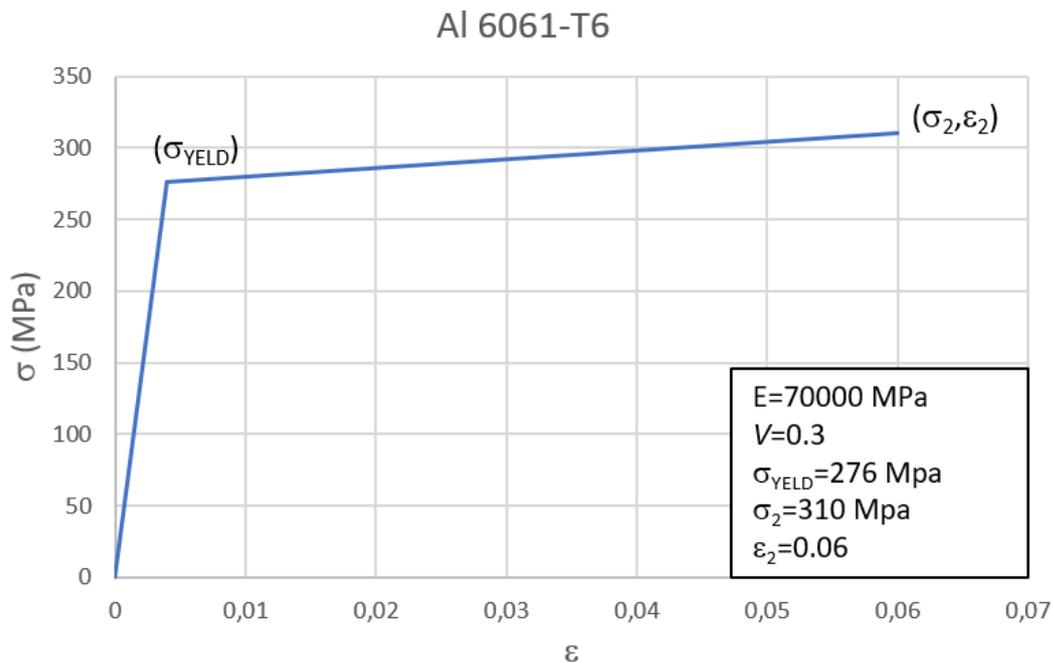
Figura 3.14. Layup del serbatoio di Tipo III in esame.

Proprietà meccanica	$\gamma_0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
$E_1$ (GPa)	181.0	181.0	0.5
$E_2$ (GPa)	10.3	0.1	0.1
$E_3$ (GPa)	10.3	10.3	10.3
$\nu_{12}$	0.28	0.28	0.28
$\nu_{13}$	0.28	0.28	0.28
$\nu_{23}$	0.49	0.49	0.49
$G_{12}$ (GPa)	5.6	5.6	5.6
$G_{13}$ (GPa)	5.6	5.6	5.6
$G_{23}$ (GPa)	3.5	3.5	3.5
$X_T$ (MPa)	2550	2550	2550
$X_C$ (MPa)	1500	1500	1500
$Y_T$ (MPa)	70	70	70
$Y_C$ (MPa)	70	70	70
$S_S$ (MPa)	100	100	100

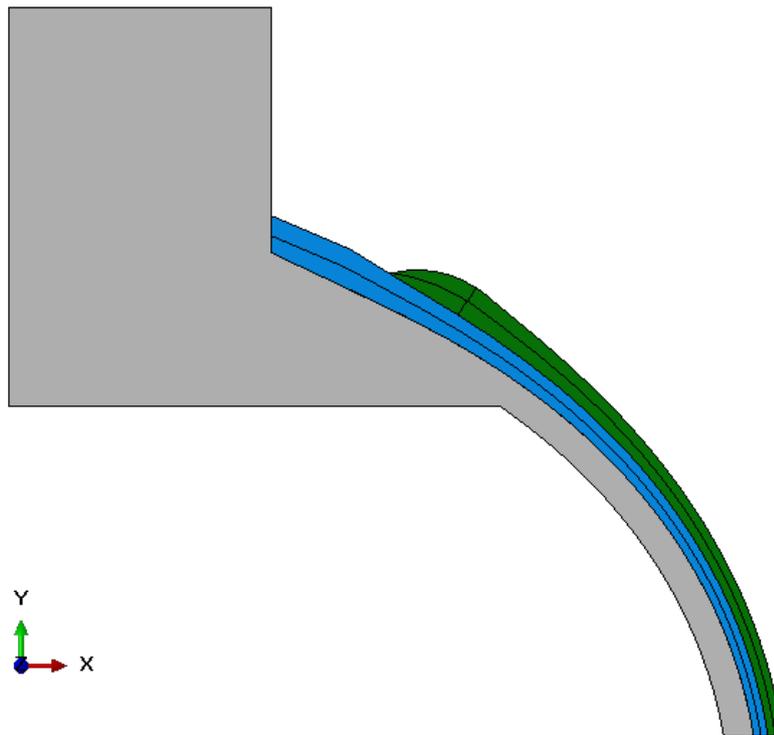
Tabella 3.2. Proprietà meccaniche considerate per il materiale composito in funzione della variabile di stato  $\gamma$ .

Occorre specificare che nell'articolo di riferimento [31] sono indicati solamente i valori di  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\nu_{12}$  e  $\nu_{23}$ . Tutte le altre grandezze elastiche sono state raccolte da altre fonti [4]. I valori di resistenza sono stati valutati da schede tecniche riferite ad un materiale composito con stessa tipologia di fibra e resina (T700/epossidica). Si può notare in Tabella 3.2 come nel caso di rottura di matrice ( $\gamma = \gamma_1$ ) si abbia un modulo di elasticità in direzione trasversale alle fibre pari a 0.1 GPa. Analogamente, nel caso di rottura della fibra ( $\psi = \gamma_2$ ), anche il modulo di elasticità in direzione parallela alle fibre si riduce a 0.5 GPa. Tali valori sono stati scelti in modo tale che il materiale danneggiato fornisca un contributo strutturale irrilevante, mantenendo allo stesso tempo una rigidità sufficiente per evitare deformazioni eccessive.

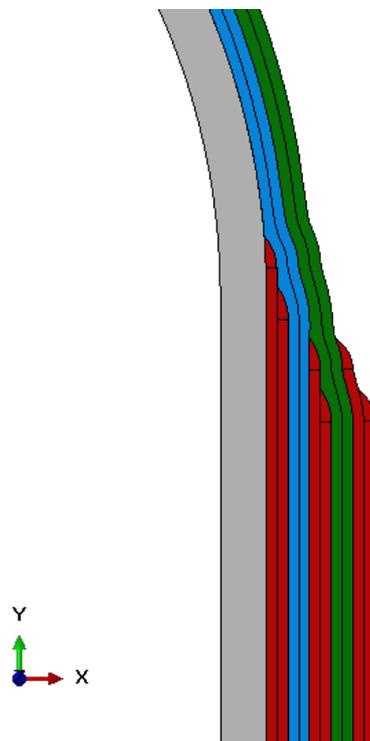
In Figura 3.15 è illustrato il modello impiegato per il materiale metallico del *liner* (Al 6061).



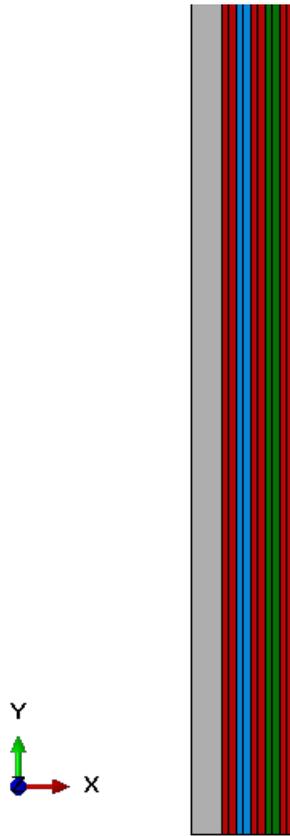
**Figura 3.15.** Modello elasto-plastico bilineare per l'alluminio del *liner*.



**Figura 3.16.** Geometria del serbatoio nella zona della calotta.



**Figura 3.17.** Geometria del serbatoio nella zona di collegamento tra calotta e parte cilindrica.

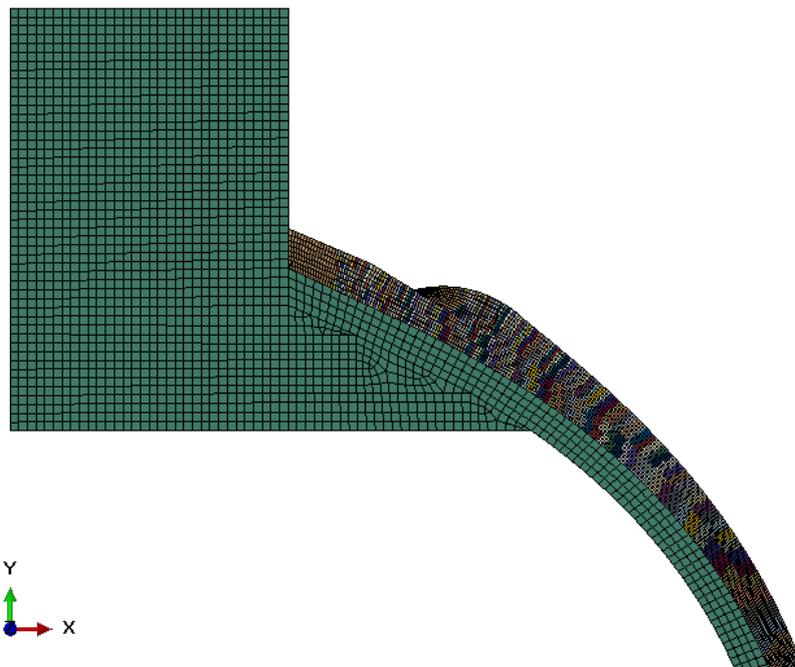


**Figura 3.18.** Geometria del serbatoio nella zona cilindrica.

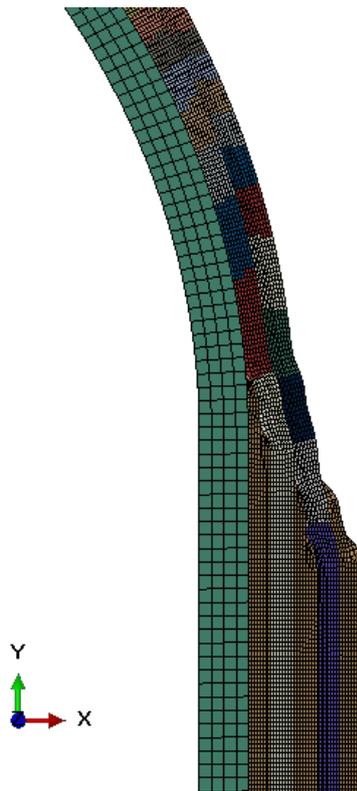
In Figura 3.16, Figura 3.17 e Figura 3.18 viene mostrata la geometria del serbatoio nel modello agli elementi finiti. In rosso sono evidenziati gli avvolgimenti circonferenziali ( $+90^\circ/-90^\circ$ ), in blu quelli elicoidali a basso angolo di elica ( $+18.9^\circ/-18.9^\circ$ ), in verde quelli elicoidali ad angolo di elica maggiore ( $+28.6^\circ/-28.6^\circ$ ). In grigio è rappresentato l'alluminio che costituisce il *liner* ed il *boss*, i quali sono integrati in un unico componente. In Figura 3.19 è illustrata la geometria complessiva del modello. In Figura 3.20 e Figura 3.21 è illustrata la mesh generata grazie al plug-in WCM: a diversi colori corrisponde una diversa orientazione locali delle fibre.



**Figura 3.19.** Geometria complessiva del serbatoio in composito.



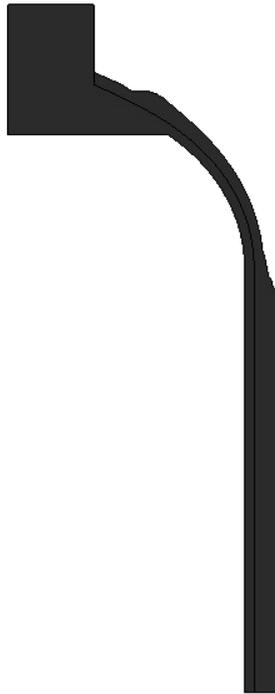
**Figura 3.20.** Dettaglio della *mesh* in corrispondenza della calotta.



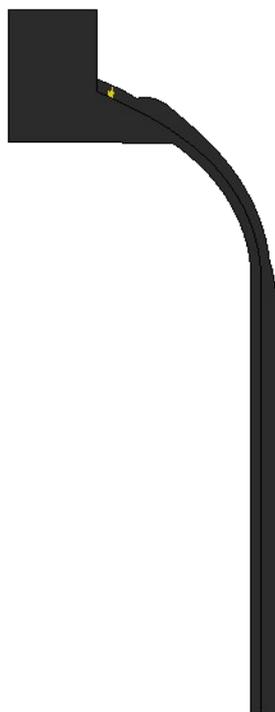
**Figura 3.21.** Dettaglio della *mesh* nella zona di collegamento tra calotta e parte cilindrica.

Attraverso una semplice analisi lineare è stata individuata la pressione iniziale  $P_0$ , pari a 45 MPa (450 bar). È stato avviato in seguito l'algoritmo per la simulazione del danneggiamento nel materiale composito, impostando un valore incrementale di carico  $\Delta P$  pari a 1 MPa. Il calcolo totale ha richiesto un tempo totale 8.5 ore (Intel Core i7-5500U CPU 2.4 GHz, 8 GB *memory*). La simulazione si è arrestata automaticamente dopo 83 incrementi, a causa dell'eccessiva deformazione di elementi con fibra danneggiata.

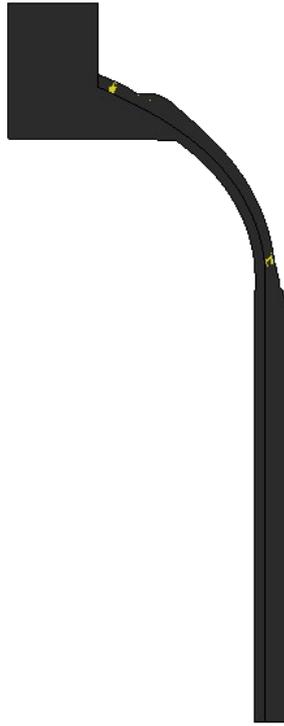
Da Figura 3.22 a Figura 3.31 è illustrata l'evoluzione del danneggiamento nel materiale composito all'aumentare della pressione: in giallo sono evidenziati gli elementi nei quali si verifica rottura della matrice, in rosso quelli con rottura della fibra.



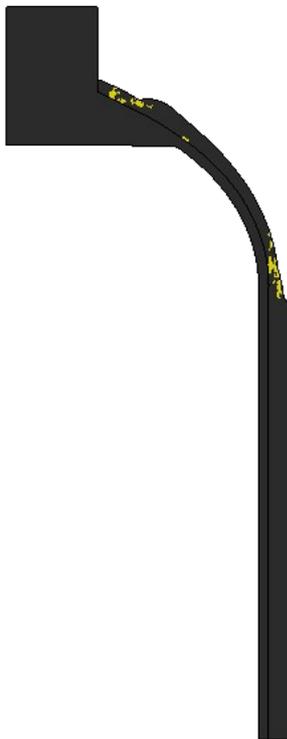
**Figura 3.22.** Condizione di pressione iniziale (45 MPa), assenza di elementi danneggiati.



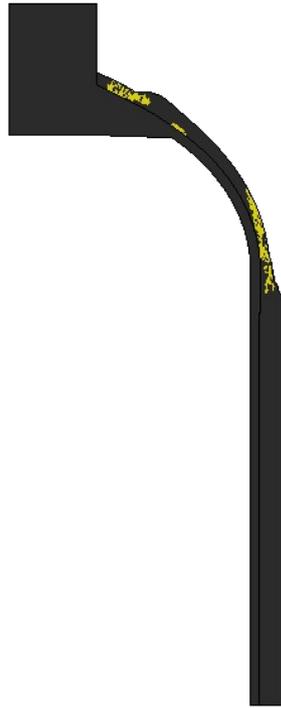
**Figura 3.23.** Danneggiamento nel serbatoio con pressione interna pari a 55 MPa.



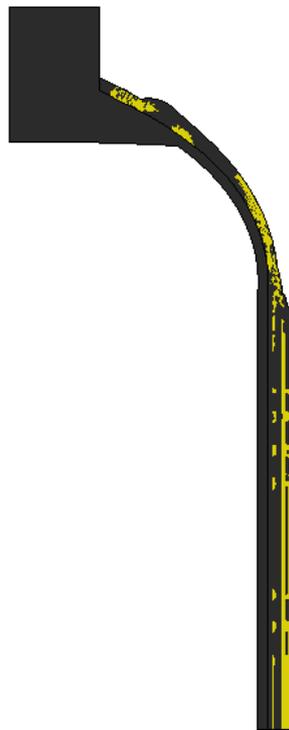
**Figura 3.24.** Danneggiamento nel serbatoio con pressione interna pari a 65 MPa.



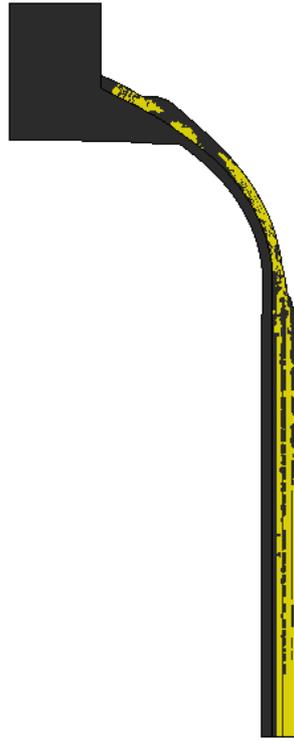
**Figura 3.25.** Danneggiamento nel serbatoio con pressione interna pari a 75 MPa.



**Figura 3.26.** Danneggiamento nel serbatoio con pressione interna pari a 85 MPa.



**Figura 3.27.** Danneggiamento nel serbatoio con pressione interna pari a 95 MPa.



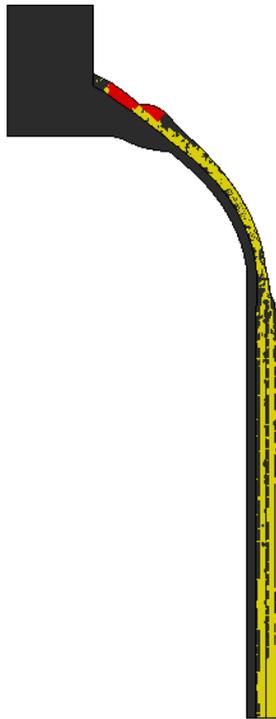
**Figura 3.28.** Danneggiamento nel serbatoio con pressione interna pari a 105 MPa.



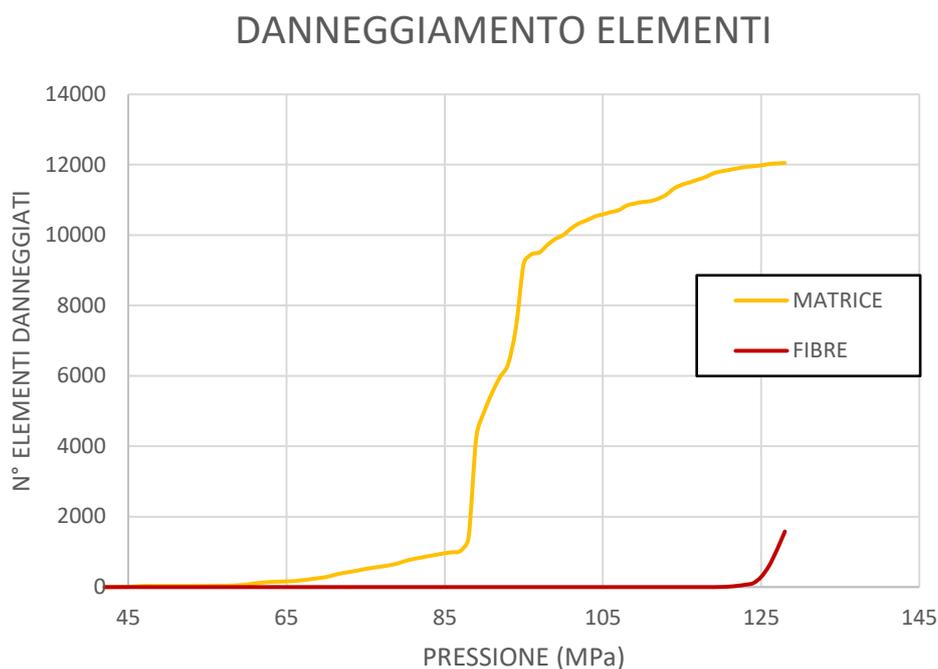
**Figura 3.29.** Danneggiamento nel serbatoio con pressione interna pari a 115 MPa.



**Figura 3.30.** Danneggiamento nel serbatoio con pressione interna pari a 125 MPa.



**Figura 3.31.** Danneggiamento nel serbatoio con pressione interna massima raggiunta (128 MPa).

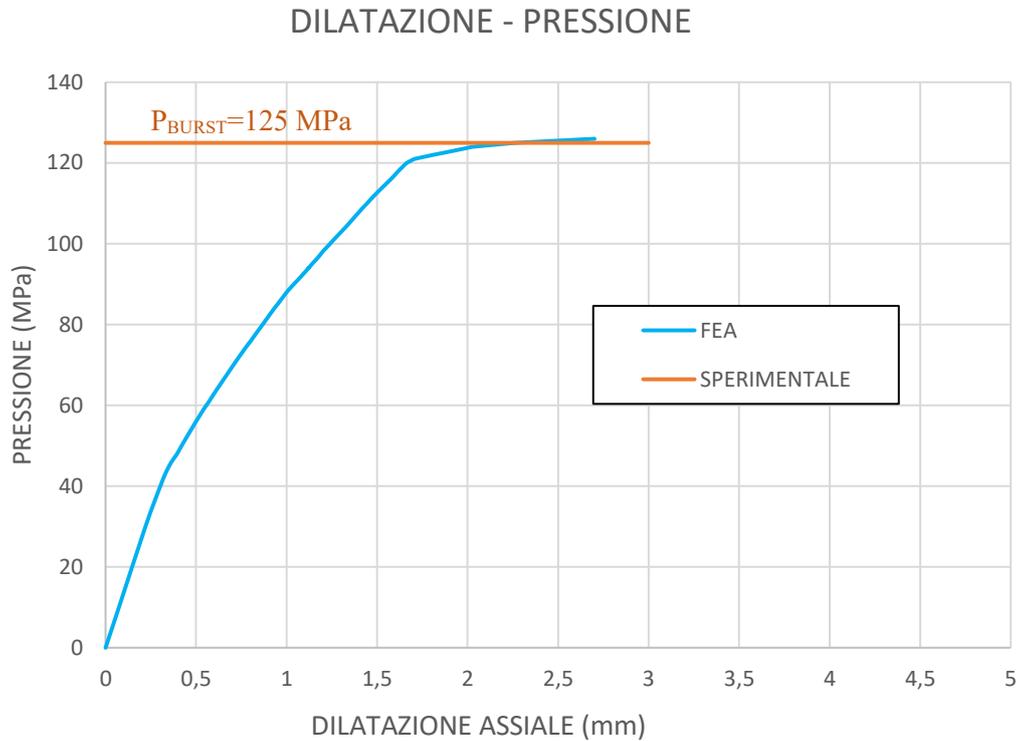


**Figura 3.32.** Numero di elementi danneggiati in funzione della pressione interna.

Dalle immagini precedenti si nota come, a partire da un valore di pressione di circa 45 MPa, la rottura della matrice inizi a propagarsi su gran parte del materiale composito. Quando raggiunge un valore di circa 120 MPa il danneggiamento inizia ad estendersi anche alle fibre. L'esplosione è dovuta alla lacerazione della parete in composito in corrispondenza dell'alloggiamento del corpo valvola. La pressione di scoppio ( $P_{BURST}$ ) può essere stimata ad un valore compreso tra i 120 MPa ed i 125 MPa, punto nel quale il danneggiamento delle fibre inizia ad accrescere repentinamente. Queste informazioni sono riassunte nel grafico di Figura 3.32.

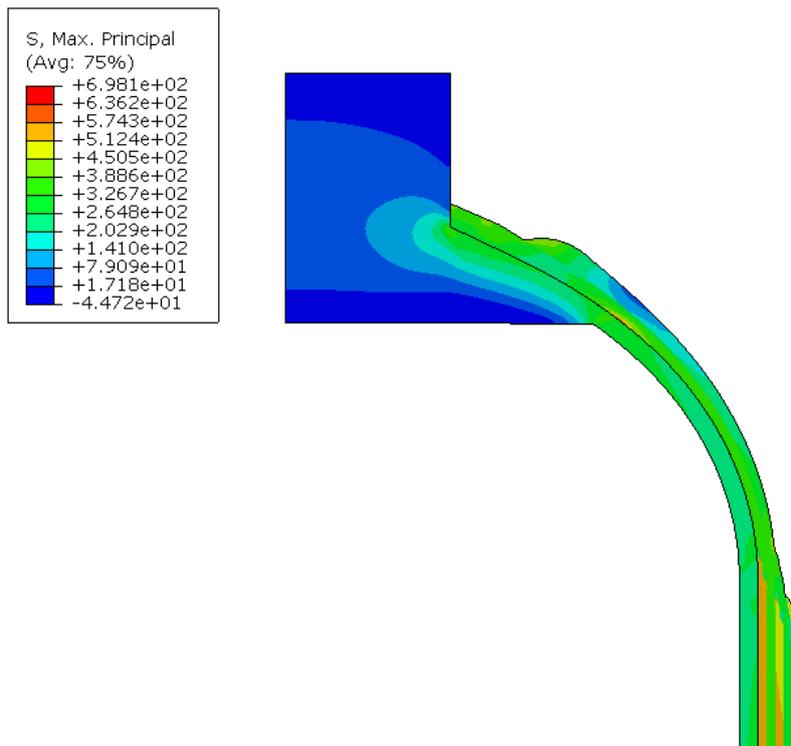
Il grafico in Figura 3.33 mostra l'andamento della pressione in funzione della dilatazione assiale del serbatoio, misurata attraverso lo spostamento verticale della faccia superiore del corpo valvola (*boss*). La linea arancione corrisponde al valore sperimentale della pressione di

scoppio riportato nell'articolo menzionato [31]. Come si può notare c'è una buona corrispondenza tra risultati numerici ( $P_{BURST}=120-125$  Mpa) e sperimentali ( $P_{BURST}=125$  Mpa).

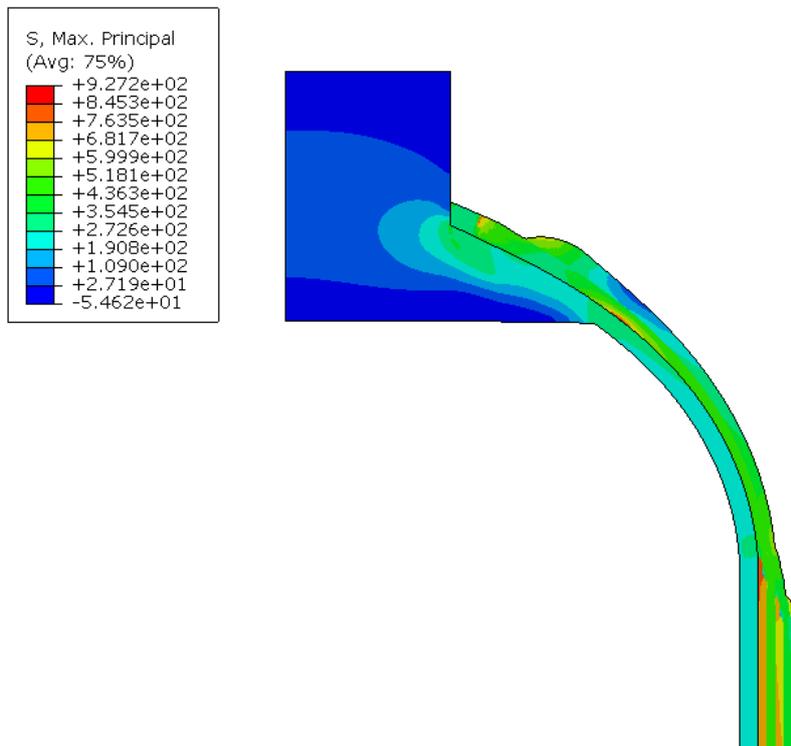


**Figura 33.** Grafico pressione-dilatazione del modello numerico e confronto con il valore sperimentale della pressione di scoppio.

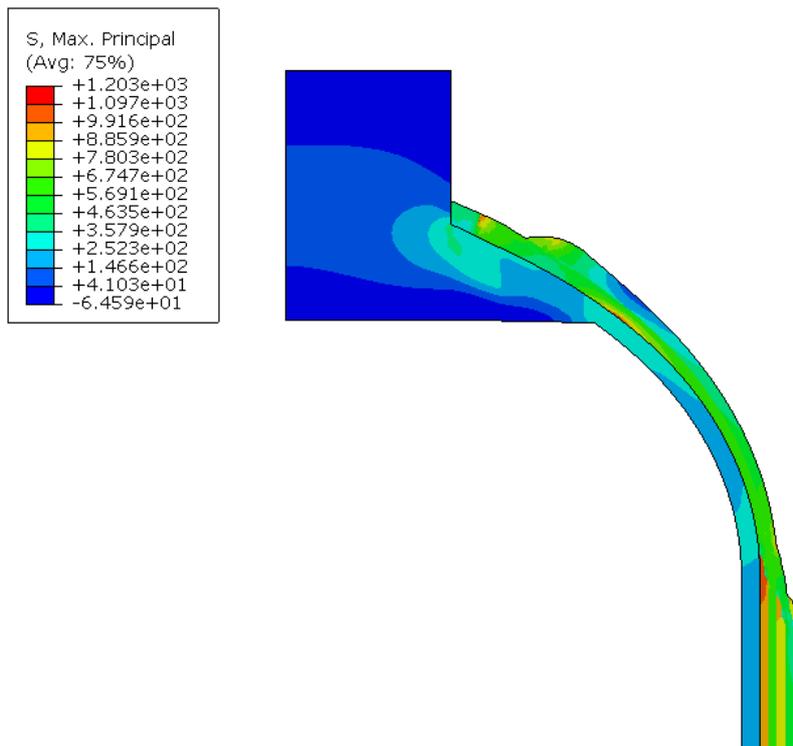
Da Figura 3.34 a Figura 3.43 viene infine illustrata l'evoluzione della massima tensione principale all'aumentare della pressione interna al serbatoio. È possibile notare come quest'ultima subisca un crollo repentino in corrispondenza della regione della calotta, zona nella quale si verifica rottura della fibra.



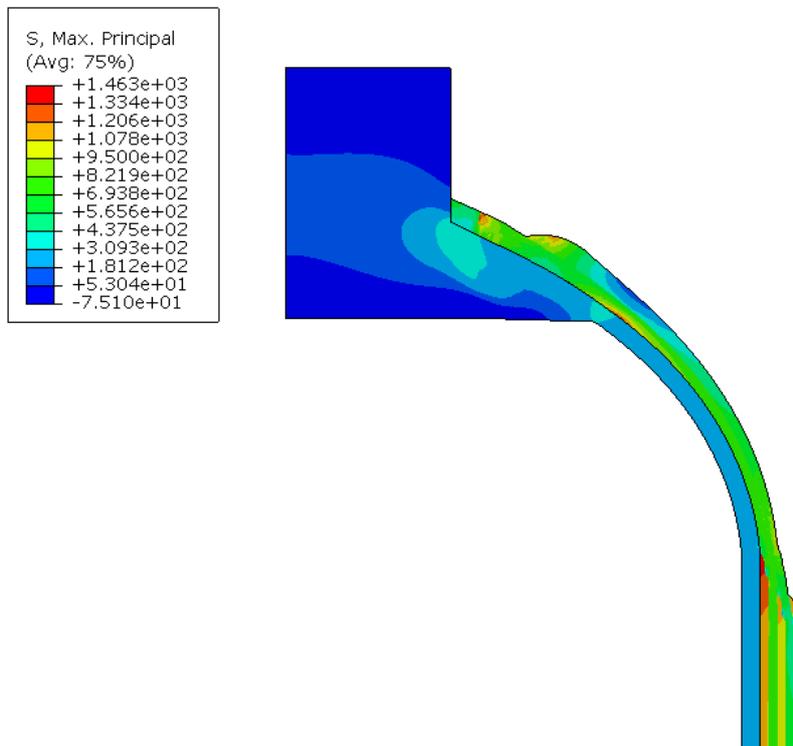
**Figura 3.34.** Massima tensione principale a 45 MPa di pressione.



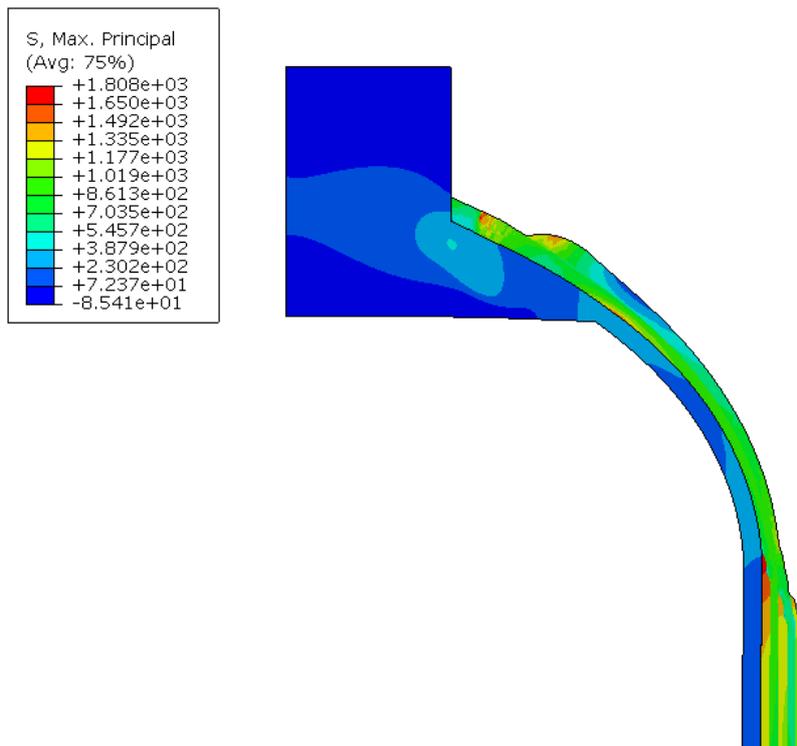
**Figura 3.35.** Massima tensione principale a 55 MPa di pressione.



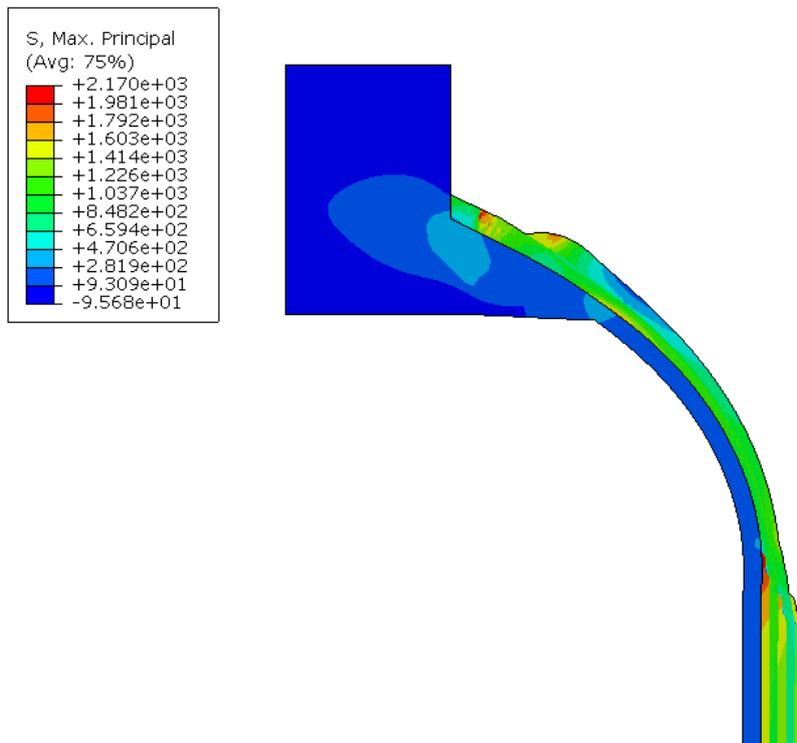
**Figura 3.36.** Massima tensione principale a 65 MPa di pressione.



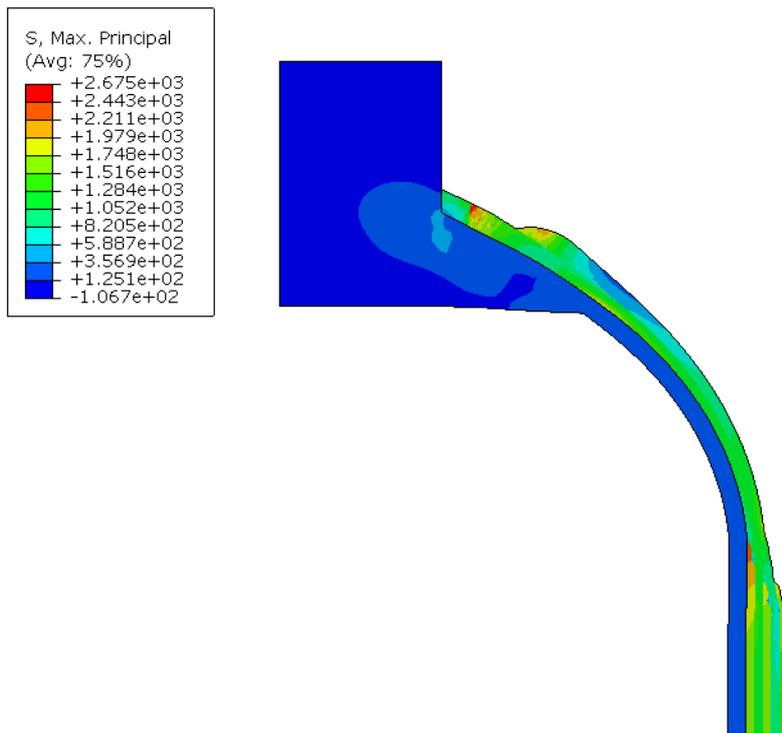
**Figura 3.37.** Massima tensione principale a 75 MPa di pressione.



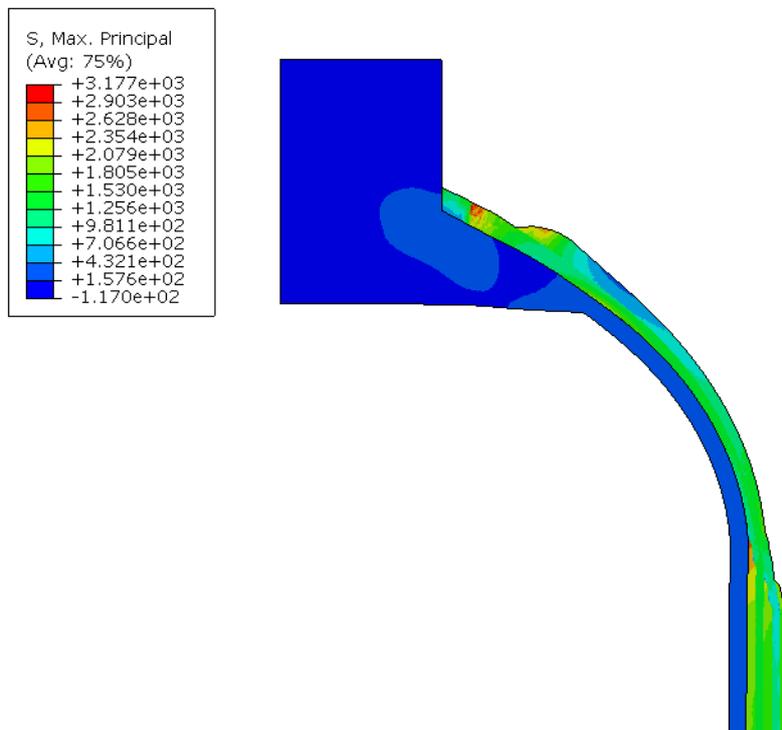
**Figura 3.38.** Massima tensione principale a 85 MPa di pressione.



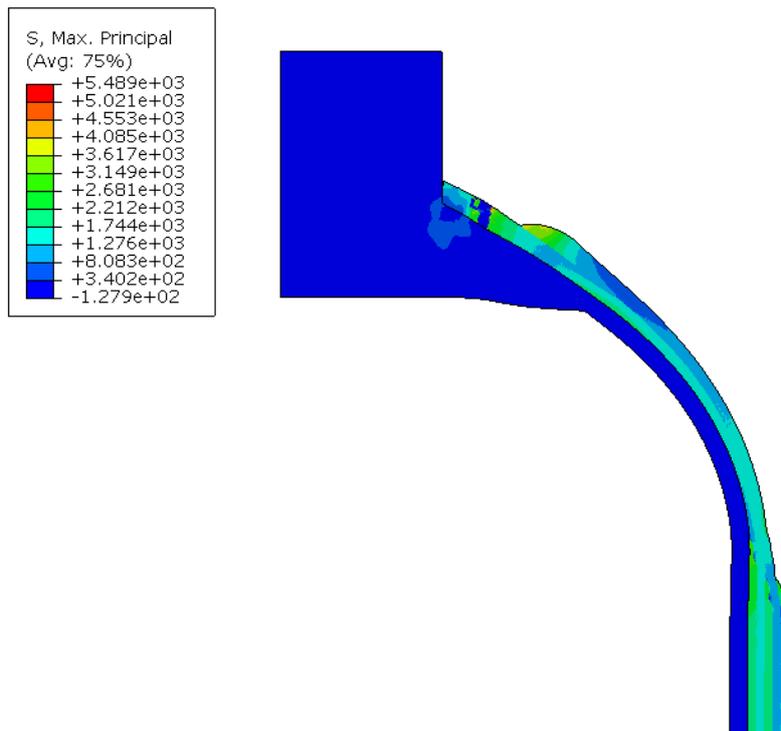
**Figura 3.39.** Massima tensione principale a 95 MPa di pressione.



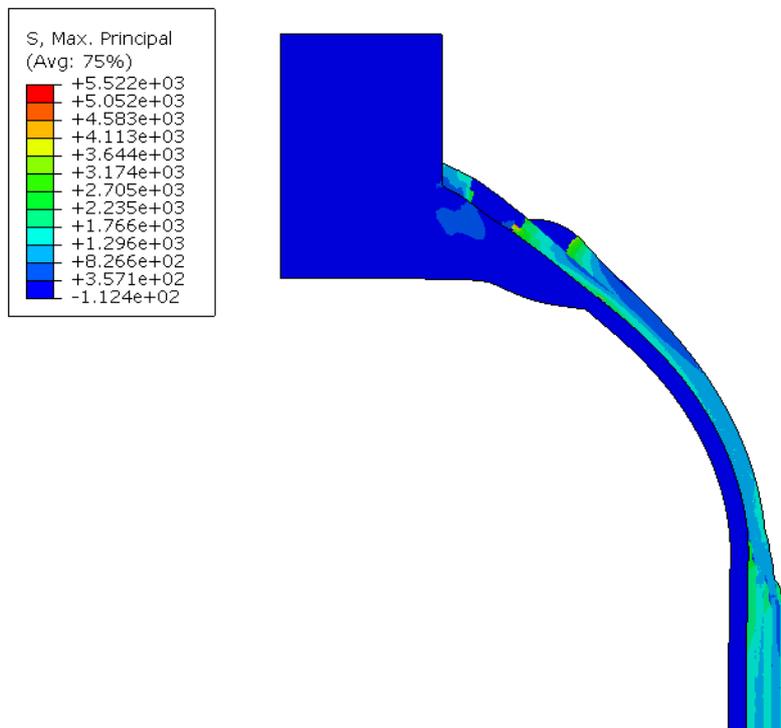
**Figura 3.40.** Massima tensione principale a 105 MPa di pressione.



**Figura 3.41.** Massima tensione principale a 115 MPa di pressione.



**Figura 3.42.** Massima tensione principale a 125 MPa di pressione.



**Figura 3.43.** Massima tensione principale a 128 MPa di pressione.

## 4 Conclusioni

La tecnologia dei serbatoi in composito per lo stoccaggio dell'idrogeno è stata largamente sviluppata negli ultimi decenni. Ad ogni modo, come affermato nel presente lavoro di tesi, sono ancora aperte sfide per lo sviluppo di sistemi ancor più leggeri, economici e sicuri di quelli attuali, che favoriscano una maggiore diffusione di veicoli *fuel cell*. Tra gli obiettivi principali vi sono: lo sviluppo di serbatoi di Tipo V per uso civile; lo svolgimento di ulteriori analisi sul *braiding* come processo produttivo alternativo o integrativo al classico *filament winding*; l'ottimizzazione degli strumenti di progettazione al fine di massimizzare le prestazioni complessive del serbatoio. In merito a quest'ultimo target sono stati dunque sviluppati due tool, allo scopo di migliorare l'attività del progettista.

Il primo si è dimostrato molto utile nel velocizzare e semplificare il processo di definizione della geometria del serbatoio ai fini del calcolo strutturale. Il confronto con un potenziale metodo manuale tradizionale ha evidenziato una riduzione notevole del tempo richiesto per importare la geometria in software di analisi agli elementi finiti (8-10 volte più rapido). Un possibile sviluppo futuro potrebbe essere l'integrazione di questo strumento in cicli di ottimizzazione topologica delle calotte del serbatoio, dal momento che si tratta di un tool completamente automatizzato.

Il secondo strumento si è dimostrato efficace nel prevedere attraverso analisi FEM la pressione di scoppio del serbatoio esaminato. Lo scostamento tra risultato numerico e sperimentale può essere stimato

tra l'1% ed il 4%. Ad ogni modo, un confronto più rigoroso dovrebbe essere condotto per validare il modello di danneggiamento, attraverso:

- La conoscenza della geometria esatta del manufatto. Nel presente caso il raggio del *boss* e la tipologia di profilo di calotta sono stati scelti arbitrariamente.
- La conoscenza delle proprietà meccaniche del materiale effettivamente impiegato. Nel presente caso, seppur riferite a materiali con stessa tipologia di fibra (T700) e resina (epossidica), le proprietà sono state raccolte da diverse fonti.

Un possibile sviluppo futuro potrebbe essere quello di estendere le ipotesi del modello di danneggiamento proposto anche ad analisi dinamiche, in modo da simulare i test di omologazione previsti da normativa (es. impatto con proiettile, prova di urto).



# Riferimenti bibliografici

- [1] H. Barthelemy, M. Weber, F. Barbier, “**Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives**”, International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42:7254-7262
- [2] Department of Energy, “**Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles**”, U.S. DRIVE Partnership, 2017
- [3] D.J. Durbin, C. Malardier-Jugroot, “**Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications**”, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38:14595-14617
- [4] H.T. Hwang, A. Varma, “**Hydrogen storage for fuel cell vehicles**”, Current Opinion in Chemical Engineering, 2014, 5:42-48
- [5] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, “**The U.S. Department of Energy’s National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements**”, Catalysis Today, 2007, 120:246-256
- [6] G. Ordaz, C.Houchins, T. Hua, “**Onboard Type IV Compressed Hydrogen Storage System - Cost and Performance Status 2015**”, DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record, 2015
- [7] K. Johnson, M.J. Veenstra, et al., “**Advancements and Opportunities for On-Board 700 Bar Compressed Hydrogen Tanks in the Progression Towards the Commercialization of Fuel Cell Vehicles**”, SAE International, 2017
- [8] J. Zeng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang, “**Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies**”, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37:1048-1057
- [9] M.J. Veenstra, B. Hobein, “**On-Board Physical Based 70 MPa Hydrogen Storage Systems**”, SAE International, 2011
- [10] T.Q. Hua, R.K. Ahluwalia, et al., “**Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications**”, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36:3037-3049
- [11] S. Tretsiakova-McNally, “**Lecture - Safety of hydrogen storage**”, HyResponse, 2016
- [12] S. Villalonga, F. Nony, et al., “**Composite 700 bar-vessel for on-board compressed gaseous hydrogen storage**”, CEA, 2009
- [13] D.S. Son, S.H. Chang, “**Evaluation of modeling techniques for a type III hydrogen pressure vessel (70 MPa) made of an aluminum liner and a thick carbon/epoxy composite for fuel cell vehicles**”, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37:2353-2369
- [14] T.Q. Hua, H.S. Roh, R.K. Ahluwalia, “**Performance assessment of 700-bar compressed hydrogen storage for light duty fuel cell vehicles**”, International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42:25121-25129
- [15] A. Yamashita, M. Kondo, S. Goto, N. Ogami, “**Development of High-Pressure Hydrogen Storage System for the Toyota Mirai**”, SAE International, 2015
- [16] N.L. Newhouse, “**Development of Improved Composite Pressure Vessels for Hydrogen Storage**”, Hexagon Lincoln Report, 2016
- [17] “**Regolamento (UE) N. 406/2010 della Commissione**”, Gazzetta Ufficiale dell’unione Europea

- [18] “**Global technical regulation No. 13**”, 2013
- [19] “**Regolamento (CE) N. 79/2009 del Parlamento Europeo e del Consiglio**”, Gazzetta Ufficiale dell’unione Europea
- [20] G. Sala, L. Di Landro, A. Airoidi, P. Bettini, “**Tecnologie e materiali aerospaziali**”, Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale – Politecnico di Milano
- [21] P.K. Mallick, “**Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design**”, CRC Press, 2007
- [22] J. Mack, R. Schledjewski, “**Filament winding process in thermoplastics**”, Woodhead Publishing Limited, 2012
- [23] S.T. Peters, “**Composite filament winding**”, ASM International, 2011
- [24] S. Koussios, “**Filament Winding: a Unified Approach**”; Delft University Press, 2004
- [25] S. Koussios, “**Design of cylindrical composite pressure vessels: integral optimization**”, 17th International Conference on Composite Materials, Edinburgh, UK, July 2009
- [26] L. Zu, S. Koussios, A. Beukers, D. Zhang, “**Development of Filament Wound Composite Isotensoidal Pressure Vessels**”, *Polymers & Polymer Composites*, 2014, 22:227-232
- [27] S. Koussios, Lei Zu, I.G. Tapeinos, A. Beukers, M. Sippel, A. Kopp, “**Some observations on the influence of the classic failure criteria on the optimal design of pressure vessels**”, Proceedings of the American Society for Composites – Twenty-eighth technical conference, State College, PA, September 2013
- [28] P.F. Liu, J.K. Chu, S.J. Hou, P. Xu, J.Y. Zheng, “**Numerical simulation and optimal design for composite high-pressure hydrogen storage vessel: A review**”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16:1817-1827
- [29] J.P.B. Ramirez, D. Halm, J.C. Grandidier, S. Villalonga, F. Nony, “**700 bar type IV high pressure hydrogen storage vessel burst – Simulation and experimental validation**”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40:13183-13192
- [30] R.S. Roh, T.Q. Hua, R.K. Ahluwalia, “**Optimization of carbon fiber usage in Type 4 hydrogen storage tanks for fuel cell automobiles**”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013
- [31] P.Xu, J.Y. Zheng, P.F. Liu, “**Finite element analysis of burst pressure of composite hydrogen storage vessels**”, *Materials and design*, 2009, 30:2295–2301
- [32] M. Lengersdorf, J. Multhoff, T. Gries, “**Braiding - A new production method approach for composite pressure vessels in automotive applications**”, Proceedings of the ASME 2014 Pressure Vessels & Piping Conference, July 2014, Anaheim, California, USA
- [33] J. H. van Ravenhorst, R. Akkerman, “**Circular braiding process simulation for a pressure vessel**”, Proceedings of the ASME 2014 Pressure Vessels & Piping Conference, July 2014, Anaheim, California, USA
- [34] M. Lengersdorf, J. Multhoff, T. Gries, “**Evaluation of braiding as a method for the manufacturing of composite pressure vessels**”, 20th International Conference on Composite Materials, July 2015, Copenhagen
- [35] R.J. Paul, “**The Development of Lightweight Composite Cylinders for use in Demanding Structural Applications**”, PhD Thesis, University of Manchester, 2011
- [36] J. Cronin, K. Mallick, M. Lake, M. Warner, N. Munshi, “**Damage and leakage barrier in all-composite pressure vessels and storage tanks**”, U.S. Patent 8,074,826 B2, December 13, 2011

- [37] H.M. Kang, J.K Lee, “**Linerless pressure vessel by centrifugal forced weaving and method for manufacturing thereof**”, U.S. Patent 2015/025874.0 A1. September 17, 2015
- [38] B.D. James, C. Houchins, J.M. Huya-Kouadio, D.A. DeSantis, “**Final Report: Hydrogen Storage System Cost Analysis**”, Strategic Analysis Inc., 2016
- [39] C. Houchins, B.D. James, “**Hydrogen Storage System Cost Analysis: Summary of FY 2017 Activities**”, Strategic Analysis Inc., 2017
- [40] K. Kunze, O. Kircher, “**Cryo-compressed hydrogen Storage**”, Cryogenic Cluster Day, Oxford, September 28, 2012
- [41] M. Gambini, T. Stilo, M. Vellini, “**Hydrogen storage systems for fuel cells: Comparison between high and low-temperature metal hydrides**”, International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44:15118-15134
- [42] X. Yu, Z. Tang, D. Sun, L. Ouyang, M. Zhu, “**Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications**”, Progress in Materials Science, 2017, 88:1-44
- [43] A.Vita, S. Borriello, D. Landi, M. Scafà, M. Germani, “**A Methodological Approach for the Design of Composite Tanks Produced by Filament Winding**”, 16th annual International CAD Conference, Singapore, May, 2019