

Corso di laurea magistrale in Ingegneria Meccanica



**POLITECNICO
DI TORINO**

Tesi di Laurea Magistrale

**Effetti dell'idrogeno sulle proprietà meccaniche dei materiali
metallici impiegati nei motori endotermici**

Relatori Accademici:

Prof. Paolo Matteis

Candidato:

Ranieri Granata

Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia gratitudine al Professore Paolo Matteis, relatore di questa tesi, per avermi guidato con pazienza e competenza lungo tutto il percorso di ricerca.

Un ringraziamento speciale va ai miei genitori. Grazie per avermi sostenuto in ogni scelta e per essere stati il mio porto sicuro. Senza il vostro supporto, i vostri sacrifici e i vostri consigli questo traguardo non sarebbe stato possibile.

A Paola, grazie per aver avuto la pazienza di ascoltare i miei infiniti dubbi e per aver saputo riportare il sereno nei momenti di stanchezza e sconforto. La tua presenza è stata la mia più grande forza.

Infine, un ringraziamento lo dedico a me stesso: per non aver mollato quando la strada sembrava in salita e per aver trovato la determinazione di arrivare fin qui.

Indice

1.	Introduzione	1
2.	Panoramica del Motore Endotermico	5
2.1.	Principali Componenti e Ciclo di Lavoro di un Motore a Combustione Interna	5
2.2.	Confronto tra motori Otto e Diesel	8
3.	Idrogeno Come Combustibile Alternativo	11
3.1.	Introduzione Generale all'Idrogeno	12
3.2.	Il Vettore del Futuro?	13
3.2.1.	Produzione Idrogeno	14
3.2.2.	Stoccaggio e Produzione di Idrogeno	17
3.3.	H ₂ come carburante per i motori a combustione interna (ICE)	20
4.	L'Infragilimento Da Idrogeno HE	24
4.1.	Interazione dell'idrogeno con i difetti del metallo	27
4.1.1.	Difetti puntuali	28
4.1.2.	Difetti in presenza di soluti	28
4.1.3.	Dislocazioni	29
4.1.4.	Difetti interfacciali	30
4.2.	I modelli HEDE e HELP	31
4.3.	Proprietà meccaniche	37
4.4.	Temperatura, velocità di deformazione e resistenza	38
4.5.	Prove meccaniche	40
5.	Effetti dell'idrogeno sui materiali impiegati nei motori endotermici	42
5.1.	Infragilimento dell'Acciaio	44
5.1.1.	Acciai Ni-Cr (austenitici)	44
5.1.2.	Acciai Fe-Ni	48
5.2.	L'infragilimento della ghisa	51
5.2.1.	Ghisa sferoidale	51
5.2.2.	Ghise CGI e SiMo51	55
5.2.3.	Prove di trazione su campioni di un motore	59

5.2.4.	Effetti della dimensione della grafite sull'assorbimento dell'idrogeno	65
5.3.	Infragilimento della lega di alluminio	68
5.3.1.	Prove effettuate su testata motore e pistone	69
5.4.	Altri Componenti e Materiali	75
6.	Conclusioni	79
	Riferimenti	84

1. Introduzione

I motori endotermici, comunemente noti come motori a combustione interna, hanno rappresentato per lungo tempo il fondamento dell'industria automobilistica e dei trasporti su larga scala.

Tuttavia, l'ampia diffusione di tali motori ha portato con sé una serie di problematiche ambientali, principalmente legate alle emissioni inquinanti generate durante il processo di combustione dei carburanti fossili.

Nel 2021 le emissioni di biossido di carbonio (CO₂) prodotte dal settore dei trasporti hanno costituito il 23 % delle emissioni di gas a effetto serra dell'UE-27, ossia la seconda maggiore fonte di questo genere di emissioni dopo il settore dell'approvvigionamento energetico. Nell'UE quello dei trasporti resta l'unico settore economico il cui livello totale di emissioni non è diminuito dal 1990 [1].

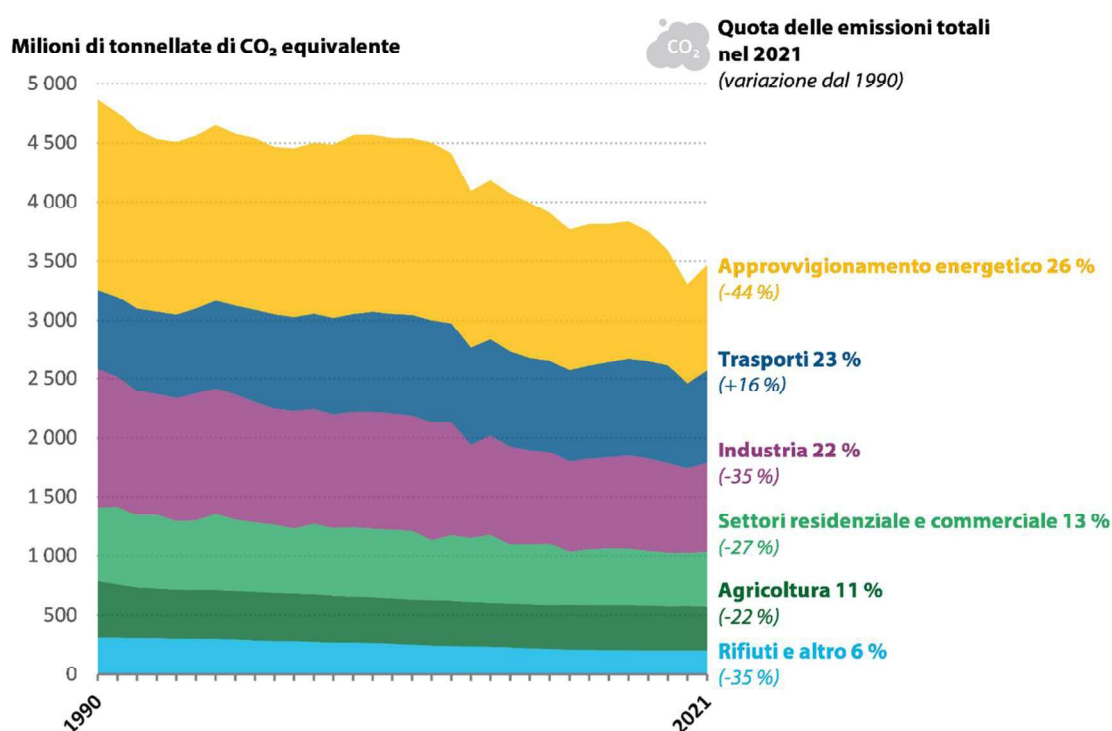


Figura 1.1: Variazione livelli emissioni per settore dal 1990 al 2021 [1].

I motori sono alimentati principalmente da carburanti come benzina e gasolio che alla fine del processo di combustione rilasciano una serie di sostanze che sono inquinanti per l'ambiente, tra queste le principali sono:

- Anidride Carbonica (CO₂). La combustione dei carburanti fossili produce anidride carbonica, uno dei principali gas responsabili dell'effetto serra e del riscaldamento globale.

- Ossidi di Azoto (NOx). La temperatura elevata all'interno della camera di combustione favorisce la formazione di ossidi di azoto, che contribuiscono all'inquinamento atmosferico e all'acidificazione del suolo e delle acque.
- Idrocarburi (HC). I residui di combustione incompleta sono gli idrocarburi, che contribuiscono alla formazione dell'ozono troposferico e possono avere effetti nocivi sulla salute umana.
- Particolato. Le particelle solide prodotte durante la combustione, come il carbonio nero e i composti organici volatili condensati, possono causare problemi respiratori e inquinare l'aria.

Negli ultimi tre decenni l'unico settore a vedere un aumento delle emissioni di gas serra è stato proprio quello dei trasporti e per questo motivo l'Unione Europea ha adottato una serie di provvedimenti per affrontare l'inquinamento atmosferico e promuovere la transizione verso una mobilità più sostenibile.

L'UE mira, dunque, a ottenere una riduzione del 90% delle emissioni di gas serra prodotte dal settore dei trasporti e raggiungere così la neutralità climatica entro il 2050, una sfida molto ardua in quanto le attuali proiezioni collocano la diminuzione di tali emissioni al 22% entro il 2050, una percentuale decisamente inferiore a quella delle ambizioni correnti.

Le emissioni di biossido di carbonio prodotte dalle autovetture nel 2021 hanno costituito il 56 % del totale di emissioni generate dai trasporti. La *Figura 1.2* mostra che le emissioni prodotte dalle autovetture sono aumentate rispetto ai livelli del 1990, salvo alcune riduzioni occasionali causate da recessioni economiche come quella relativa alla pandemia di COVID-19 del 2020 [1].

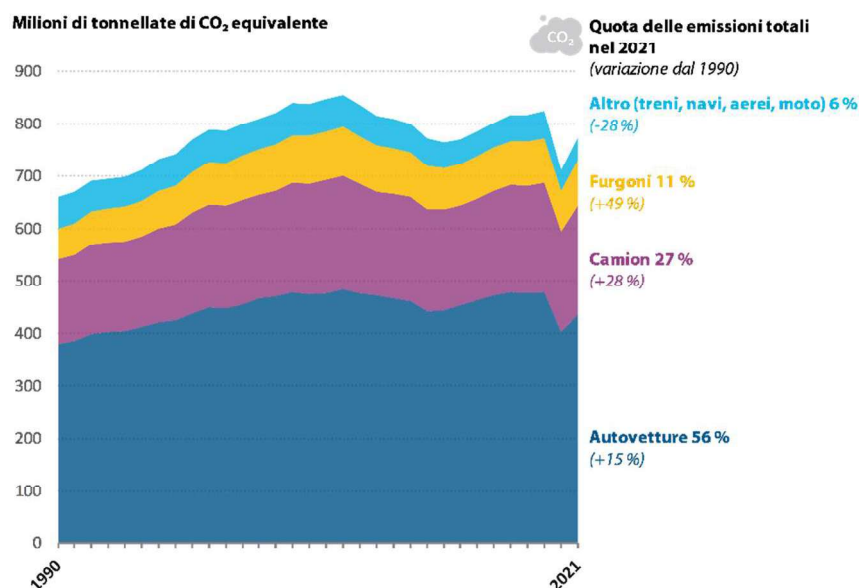


Figura 1.2: Ripartizione delle emissioni per modalità di trasporto 2021 [1].

Per ridurre le emissioni di CO2 delle automobili, si possono adottare due approcci principali: aumentare l'efficienza dei veicoli o cambiare il tipo di carburante utilizzato.

Anche se le auto elettriche stanno diventando sempre più popolari, nel 2021 rappresentavano il 17,8% delle nuove immatricolazioni, un aumento significativo rispetto al 10,7% del 2020.

Già dal 2017 le vendite di veicoli elettrici, compresi quelli a batteria, ibridi e plug-in, sono cresciute rapidamente e sono triplicate nel 2020, con l'implementazione degli attuali obiettivi di CO2. Nel 2021, i furgoni elettrici costituivano il 3,1% delle nuove immatricolazioni nel loro segmento [2].

Oggi la situazione vede un aumento di immatricolazione di auto elettriche e ibride (Figura 1.3).

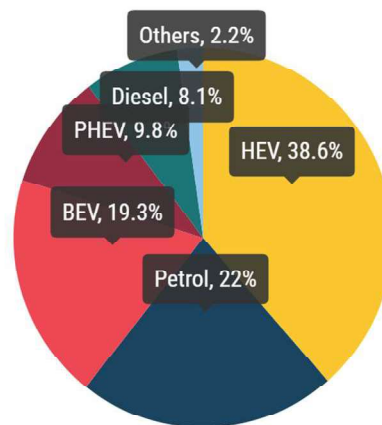


Figura 1.3: Nuove immatricolazioni di auto nell'UE per tipo di alimentazione [3].

Quando si valuta l'impatto delle emissioni di CO2 di un'auto, è importante considerare non solo le emissioni durante l'uso, ma anche quelle prodotte durante la produzione e lo smaltimento del veicolo.

La produzione e lo smaltimento delle auto elettriche sono generalmente meno ecologici rispetto a quelli dei veicoli con motore a combustione interna. Inoltre, le emissioni di CO2 delle auto elettriche variano a seconda del metodo di produzione dell'elettricità utilizzata.

Tuttavia, considerando il mix energetico medio in Europa, le auto elettriche risultano già più ecologiche rispetto ai veicoli alimentati a benzina o altri combustibili derivati dal petrolio. Con l'aumento previsto della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, le auto elettriche diventeranno ancora più sostenibili, specialmente se si considerano le misure dell'UE per promuovere batterie più ecologiche. Infatti, entro il 2035, il Consiglio Europeo ha approvato la cessazione delle vendite di veicoli con motore a combustione interna alimentati a benzina e diesel.

Questa decisione è motivata dalla disponibilità di alternative meno inquinanti e più efficienti in termini di consumo di carburante, nonché di tecnologie innovative.

Per affrontare l'inquinamento causato dai motori endotermici, è dunque necessario adottare approcci innovativi e sostenibili. Una delle soluzioni potenziali coinvolge l'utilizzo dell'idrogeno come combustibile alternativo. L'idrogeno offre diversi vantaggi ambientali:

1. Emissioni di CO₂ pari a zero. La combustione dell'idrogeno produce solo acqua come sottoprodotto, eliminando completamente le emissioni di anidride carbonica e riducendo le emissioni di inquinanti atmosferici.
2. Riduzione del Particolato. L'uso dell'idrogeno può contribuire a ridurre la formazione di particolato, migliorando così la qualità dell'aria e proteggendo la salute pubblica.
3. Riduzione della Dipendenza dai Combustibili Fossili. L'idrogeno può essere prodotto da fonti rinnovabili come l'energia solare e eolica.

La produzione di idrogeno e di combustibili verdi, ottenuti convertendo elettricità e idrogeno in benzina sintetica, risulta attualmente più costosa a causa dell'elevato fabbisogno di elettricità. Nonostante ciò, le batterie delle macchine elettriche presentano delle limitazioni, in particolare per il peso, rendendole meno adatte per alcuni tipi di trasporto.

Per veicoli pesanti, navi e aerei, l'idrogeno o i combustibili verdi rappresentano delle valide alternative alle batterie. Queste soluzioni possono fornire la flessibilità necessaria per alimentare mezzi di trasporto che richiedono maggiore autonomia e capacità di carico, evidenziando la necessità di una strategia diversificata per la transizione energetica nel settore dei trasporti.

In questo contesto, la ricerca sull'utilizzo dell'idrogeno nei motori endotermici gioca un ruolo cruciale nel promuovere una mobilità più pulita e sostenibile, contribuendo alla riduzione delle emissioni inquinanti e al raggiungimento degli obiettivi climatici stabiliti dall'UE e dalla comunità internazionale.

Tuttavia l'integrazione dell'idrogeno nei motori endotermici richiede una serie di sfide tecnologiche e infrastrutturali, tra cui lo sviluppo di nuovi materiali metallici in grado di resistere alle condizioni di funzionamento dell'idrogeno.

Nel seguito di questa tesi, esamineremo gli effetti dell'idrogeno sulle proprietà meccaniche dei materiali metallici impiegati nei motori endotermici, esplorando le potenziali sfide e le opportunità di sviluppo tecnologico in questo campo.

2. Panoramica del Motore Endotermico

Un motore a combustione interna (ICE = Internal Combustion Engine) è una macchina termica che trasforma l'energia chimica del carburante in energia meccanica. Questo processo avviene attraverso la combustione del carburante all'interno di una camera di combustione, chiamata cilindro, che contiene un elemento mobile che viene messo in movimento, che prende il nome di pistone; all'interno del cilindro dunque viene fatta bruciare una miscela, fatta di combustibile (come diesel e benzina) e comburente (solitamente ossigeno presente nell'aria); l'esplosione scaturita genera una forte espansione che spinge il pistone e mette in movimento gli organi mobili trasmettendo lavoro a un albero motore che è collegato meccanicamente al pistone tramite la biella.

2.1. Principali Componenti e Ciclo di Lavoro di un Motore a Combustione Interna

I componenti principali che caratterizzano un motore a combustione interna (*Figura 2.1*) si dividono in due categorie, componenti fissi e componenti mobili e sono:

- Cilindri : le camere in cui avviene la combustione del carburante. I motori possono avere vari numeri di cilindri (4, 6, 8, ecc.).
- Pistoni: componenti mobili all'interno dei cilindri che si spostano a seguito della combustione.
- Bielle: collegano i pistoni all'albero a gomiti e trasformano il moto lineare dei pistoni in moto rotativo.
- Albero a Gomiti: tramite le bielle converte il moto lineare dei pistoni in moto rotativo, trasmettendo la potenza alle ruote del veicolo.
- Valvole: regolano l'ingresso del carburante e dell'aria e l'uscita dei gas di scarico.
- Candele: forniscono la scintilla necessaria per innescare la combustione nella miscela aria-carburante (nei motori a benzina).
- Sistema di Alimentazione: comprende il serbatoio, la pompa del carburante e gli iniettori (o il carburatore) che forniscono il carburante al condotto di aspirazione.
- Sistema di Scarico: espelle i gas di scarico prodotti dalla combustione.

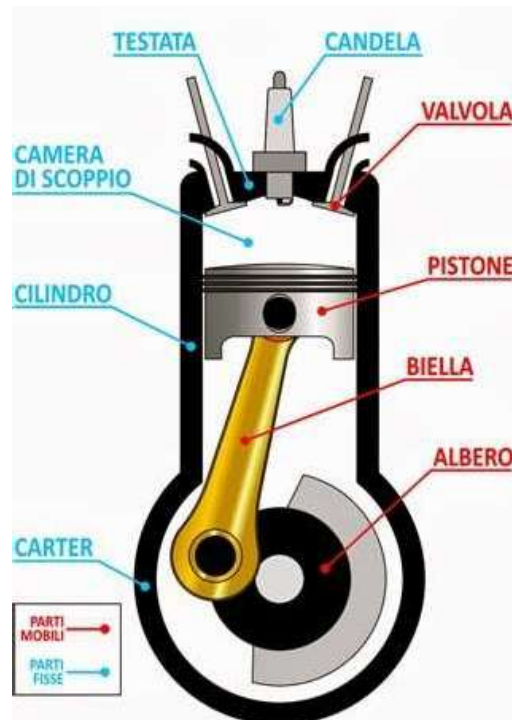


Figura 2.1: Componenti principale di un motore

Esistono vari modelli di motori che presentano differenze sul modo in cui trasmettono il lavoro e/o il tipo di ciclo che effettuano, la differenza sostanziale tra un motore e un altro è data da 3 caratteristiche diverse, che sono:

- A. il numero dei tempi, cioè il numero di fasi che il motore impiega per completare il ciclo di lavoro, i motori odierni si distinguono in 2 o 4 tempi.
- B. La tipologia di movimento, cioè il modo in cui il pistone si muove per trasmettere il moto dell'albero motore, le due principali categorie sono le macchine alternative, caratterizzate da un moto lineare del pistone che scende e sale in maniera alternata all'interno di un cilindro, e le macchine rotative, dove il pistone è sostituito con un rotore che ruota in maniera eccentrica rispetto all'albero motore (nel nostro caso di interesse andremo a considerare solo le macchine alternative).
- C. L'ultima caratteristica è la tipologia di accensione, che può essere comandata (ciclo Otto) o spontanea (Ciclo Diesel), la prima è caratterizzata dal fatto che la miscela, una volta compressa, ha bisogno di un dispositivo (la candela) che inneschi la combustione tramite una scintilla, la seconda invece è caratterizzata da una miscela ad alta reattività in grado di auto accendersi.

Il ciclo di lavoro di un motore a combustione interna è generalmente composto da quattro fasi principali: aspirazione, compressione, combustione e scarico (Figura 2.2).

1. Aspirazione: durante questa fase, la valvola di aspirazione si apre e il pistone si muove verso il basso, aspirando l'aria, oppure, una miscela di aria e carburante nel cilindro. Durata: 180° dell'albero a gomiti (per motore a 4 tempi).
2. Compressione: la valvola di aspirazione si chiude e il pistone si muove verso l'alto, comprimendo la miscela di aria e carburante. La compressione aumenta la temperatura e la pressione della miscela, rendendo la combustione più efficiente. Durata: 180° dell'albero a gomiti (per motore a 4 tempi).
3. Combustione (Esplosione): quando il pistone raggiunge il punto morto superiore (TDC), la candela emette una scintilla (nei motori a benzina che sono ad accensione comandata), accendendo la miscela compressa. Nei motori diesel (ad accensione spontanea), la compressione stessa è sufficiente a causare l'accensione. La combustione rapida e l'espansione dei gas producono una grande quantità di energia che spinge il pistone verso il basso. Durata: 180° dell'albero a gomiti.
4. Scarico: la valvola di scarico si apre e il pistone si muove di nuovo verso l'alto, espellendo i gas di scarico fuori dal cilindro attraverso il sistema di scarico. Durata: 180° dell'albero a gomiti.

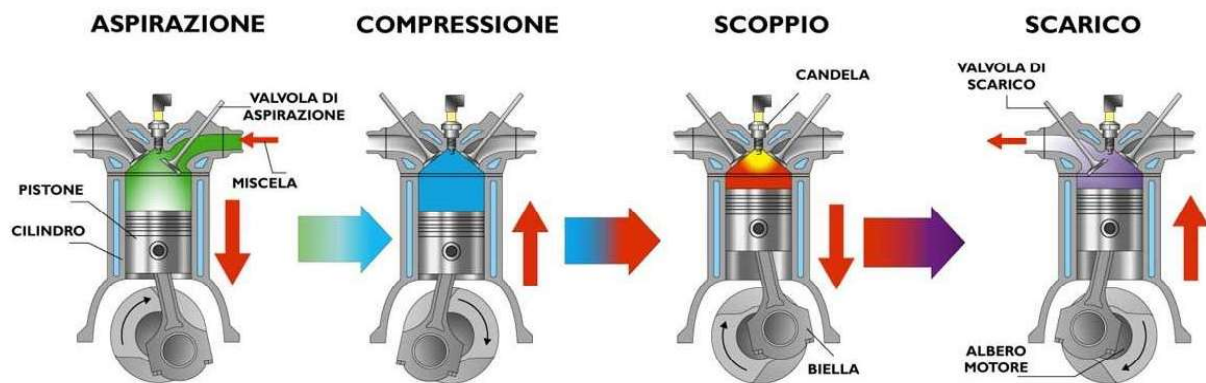


Figura 2.2: Le quattro fasi del motore a scoppio

In un motore 4 tempi (motore più diffuso e utilizzato sui veicoli) ogni fase descritta avviene singolarmente rispetto alle altre, il ciclo viene completato con due rotazioni complete dell'albero motore e le valvole per l'aspirazione l'espulsione dei gas sono inserite solitamente sulla testa dei cilindri.

Nei motori a due tempi invece nella prima fase avviene contemporaneamente la compressione e l'aspirazione, mentre l'espansione e lo scarico nella seconda, in questo modo il ciclo è completo dopo una singola rotazione dell'albero motore; in questi motori l'aspirazione e l'espulsione dei gas avviene tramite feritoie, praticate lungo le pareti della camicia del cilindro, collegate con i relativi condotti di aspirazione e scarico.

Sarà il moto alternativo del pistone a determinare l'apertura e la chiusura di queste feritoie, coprendole e/o scoprendole in una sequenza temporale definita dalla posizione che le aperture stesse occupano all'interno del cilindro.

2.2. Confronto tra motori Otto e Diesel

Il motore Otto rispetto al motore Diesel vanta sicuramente una maggiore leggerezza a parità di potenza; il maggiore peso dei motori Diesel è dovuto ai più alti rapporti di compressione necessari per raggiungere le pressioni e temperature che provocano l'autoaccensione del carburante nel cilindro. In media, il rapporto peso/potenza di un motore Diesel è circa tre volte superiore rispetto a quello di un motore Otto.

I motori Otto possono operare a velocità di rotazione più elevate rispetto ai motori Diesel; questo è dovuto al fatto che in questi ultimi, il processo di combustione è più lento e le componenti in movimento alternato sono più pesanti, limitando così i regimi di rotazione. Di conseguenza, anche per questo motivo i motori Diesel hanno potenze specifiche circa la metà rispetto a motori Otto di dimensioni equivalenti.

I motori Diesel tendono a essere più rumorosi a causa della "ruvidezza" della combustione, che genera vibrazioni nella struttura del motore. I motori Otto, invece, producono meno rumore durante il loro funzionamento.

I motori Otto hanno, di contro, un rendimento globale inferiore rispetto ai motori Diesel, dove sono possibili rapporti di compressione molto più alti senza rischio di detonazione, poiché si comprime solo aria, mentre nei motori Otto si comprime una miscela aria-carburante.

Nei motori a due tempi la fase di espansione, cruciale per la produzione di lavoro, deve essere ridotta nel suo tratto finale per consentire lo scarico dei gas combusti e l'introduzione della nuova carica: questo compromette l'efficienza del motore diminuendone il rendimento.

Inoltre, nei motori Diesel, l'efficienza non diminuisce bruscamente con la riduzione del carico come accade nei motori Otto, perché il loro sistema di regolazione permette di aumentare il

rapporto aria/carburante per ridurre la potenza, rendendo questi motori particolarmente adatti per applicazioni come il traffico urbano, dove operano spesso a carichi parziali.

Le sollecitazioni termiche e meccaniche sono più elevate nei motori a due tempi perché manca una fase del ciclo dedicata alla sostituzione del fluido di lavoro, che altrimenti abbasserebbe le temperature e le pressioni (come avviene nei quattro tempi). Le compressioni e le espansioni avvengono con una frequenza doppia, aumentando i carichi termici meccanici.

Il ricambio del fluido di lavoro è meno efficiente rispetto al quattro tempi, portando a una maggiore contaminazione della nuova carica di fluido aspirata con i residui dei gas combusti.

Questo peggiora la regolarità e la completezza del processo di combustione, aumentando i consumi specifici e peggiorando la qualità dei gas di scarico.

I motori Otto richiedono carburanti più raffinati rispetto ai motori Diesel, che, invece, possono utilizzare carburanti di qualità inferiore, il che li rende più economici per applicazioni con potenze medie e alte, come trasporti industriali, mezzi agricoli e macchine per il movimento terra.

Per questi motivi i motori Diesel trovano il loro utilizzo ideale in settori dove il costo operativo è più importante del peso e dell'ingombro, come trasporti su strada, agricoltura, e macchine pesanti. Al contrario, i motori Otto sono più adatti per applicazioni che richiedono basse potenze, dove la leggerezza, le dimensioni compatte e un funzionamento fluido sono prioritari, come nei trasporti leggeri e impianti mobili di bassa potenza.

1. Prestazioni e Applicazioni:

A. Ciclo Otto:

- Utilizzato in auto, motociclette e piccoli motori.
- Prestazioni elevate con risposta rapida dell'acceleratore.
- Vantaggio: Costi di produzione più bassi e struttura più semplice.
- Svantaggio: Consumo di carburante relativamente elevato e di CO₂ maggiori rispetto ai motori Diesel.

B. Ciclo Diesel:

- Utilizzato in camion, autobus, macchine agricole e alcuni automobili.
- Prestazioni migliori a bassi regimi e carichi pesanti.
- Vantaggio: Maggiore durata e affidabilità, minori consumi di carburante.
- Svantaggio: Rumorosità maggiore e emissioni di NO_x più elevate.

2. Impatto Ambientale

A. Ciclo Otto:

- Emissioni di CO₂ e HC più elevate.
- I motori a benzina tendono a produrre più ossidi di carbonio.
- Vantaggio: Emissioni di NO_x generalmente più basse.
- Svantaggio: Peggioramento della qualità dell'aria in termini di smog ozono.

B. Ciclo Diesel:

- Emissioni di NO_x e particolato più elevate.
- I motori Diesel sono più efficienti in termini di CO₂.
- Vantaggio: Emissioni di CO₂ per km generalmente più basse.
- Svantaggio: Problemi di inquinamento locale a causa del particolato fine.

3. Idrogeno Come Combustibile Alternativo

L'umanità si trova di fronte a una delle sfide più critiche del nostro tempo: trovare fonti di energia sostenibili e rinnovabili che possano sostituire i combustibili fossili, limitando così l'impatto ambientale e contrastando il cambiamento climatico.

Ma quale ruolo ha davvero l'idrogeno in tutto questo? Esso può essere considerato un semplice vettore energetico, uno strumento che potrebbe facilitare la transizione energetica o che, a seconda delle circostanze, potrebbe non avere alcun coinvolgimento.

Sulla Terra, l'idrogeno molecolare non è presente naturalmente e deve essere estratto dai suoi composti. Sebbene questo possa sembrare una limitazione, rappresenta in realtà la sua grande forza: poiché ogni volta che viene usato per generare energia, torna sotto forma di acqua, non rischia di esaurirsi .

Con il progresso tecnologico, i costi di produzione dell'idrogeno sono destinati a diminuire. Come viene utilizzato e quale funzione può avere? Si può pensare all'idrogeno come a una sorta di accumulatore di energia, che la rilascia quando necessario.

Il suo ruolo futuro e l'impatto sul sistema energetico dipenderanno non tanto dall'idrogeno in sé, ma da quale fonte primaria di energia verrà impiegata per la sua produzione. Gli esperti prevedono che nei prossimi anni le tecnologie legate all'idrogeno aumenteranno il fabbisogno di energia primaria e l'uso di risorse non rinnovabili. Tuttavia, questo potrebbe essere un sacrificio temporaneo, necessario per accelerare la transizione verso un sistema energetico basato su fonti rinnovabili, come un ultimo sforzo per il raggiungimento di un futuro energeticamente sostenibile [4].

3.1. Introduzione Generale all'Idrogeno

Attualmente, la produzione di idrogeno è quasi interamente destinata a scopi industriali non legati al settore energetico, in particolare nel campo della chimica, dove viene utilizzato per la fabbricazione di prodotti agricoli.

La produzione di idrogeno avviene prevalentemente attraverso il processo di reforming dei combustibili fossili, che consiste in reazioni chimiche ad alta temperatura tra il metano e il vapore acqueo. Questo processo genera anidride carbonica come sottoprodotto, insieme all'idrogeno, ed è al momento la soluzione più conveniente dal punto di vista economico per l'industria chimica.

Per sviluppare un sistema di trasporti basato sull'uso dell'idrogeno, è essenziale che, nel breve termine, ci sia un'ampia disponibilità di questo combustibile, ma i motori a idrogeno non sono ancora tecnologicamente maturi, e sono necessari ulteriori progressi, come nei sistemi di stoccaggio che attualmente offrono di immagazzinare combustibile che offre un'autonomia inferiore rispetto ai veicoli tradizionali. Contemporaneamente, sarà indispensabile sviluppare una filiera di produzione dell'idrogeno che garantisca un'ampia distribuzione sul territorio, mantenendo al contempo un basso impatto ambientale [4].

Sfortunatamente la possibilità di generare grandi quantità di idrogeno in impianti dedicati alla sua sola produzione è strettamente legata alla creazione di una rete di distribuzione capillare. Sebbene sia teoricamente possibile utilizzare i metanodotti esistenti per trasportare idrogeno, farlo impedirebbe di trasportare contemporaneamente il metano.

Utilizzare la rete di metanodotti rende la distribuzione dell'idrogeno realizzabile, almeno nel prossimo futuro, solo in aree servite dalle attuali infrastrutture.

D'altro canto, la rete elettrica è già diffusa a livello globale e copre quasi tutte le aree servite dai trasporti. Inoltre, esistono già sul mercato elettrolizzatori di piccola potenza, che permettono la produzione locale di idrogeno, fornendo anche ossigeno ad alta purezza come sottoprodotto del processo.

Il consumo energetico necessario per dissociare l'acqua mediante elettrolisi diminuisce con l'aumento della temperatura.

3.2. Il Vettore del Futuro?

Sebbene l'idrogeno sia un gas trasparente, per facilitarne la comprensione, a seconda del metodo con cui viene prodotto e delle emissioni di CO₂ generate dal processo, gli viene attribuito un colore differente.

I principali "colori" dell'idrogeno sono: l'idrogeno marrone, derivato dal carbone; il grigio, ottenuto da fonti fossili come il gas naturale; il blu, anch'esso prodotto da fonti fossili, ma con sistemi di cattura e stoccaggio della CO₂; il verde, creato dall'elettrolisi dell'acqua utilizzando energia rinnovabile; e il rosa, prodotto con l'uso di energia nucleare (Figura 3.1).



Figura 3.1: Classificazione dell'idrogeno in colori

Dal punto di vista ambientale, l'idrogeno offre un importante vantaggio: quando viene bruciato, l'unico sottoprodotto è l'acqua, senza emissioni di anidride carbonica.

Un altro fattore rilevante è la sua alta densità energetica: per ogni chilogrammo di idrogeno si possono ottenere circa 120 MJ di energia, rendendolo quasi tre volte più denso energeticamente rispetto alla benzina.

L'idrogeno è estremamente versatile, trovando applicazione in vari settori come l'industria e i trasporti. Inoltre, può essere usato come mezzo per immagazzinare l'energia in eccesso prodotta da fonti rinnovabili, permettendone l'utilizzo in momenti successivi quando la domanda energetica aumenta.

Nonostante questi vantaggi, ci sono ancora diverse limitazioni che ostacolano la diffusione globale dell'idrogeno. In particolare, i tipi di idrogeno prodotti da fonti fossili hanno una resa energetica inferiore rispetto all'energia necessaria per la loro produzione. Anche i costi di produzione, stoccaggio e distribuzione dell'idrogeno sono attualmente più elevati rispetto ad altre fonti di energia, rappresentando una sfida significativa.

Un'altra problematica rilevante è la permeabilità dell'idrogeno: le sue molecole, molto piccole, possono penetrare facilmente attraverso materiali che non sono adeguatamente progettati,

causando perdite di gas durante il trasporto o lo stoccaggio. Per questo motivo, sono necessarie tecnologie specializzate per evitare dispersioni.

In conclusione, sebbene l'idrogeno offra un grande potenziale sia dal punto di vista della versatilità che da quello ambientale, rimangono sfide legate all'efficienza, ai costi e alla sostenibilità della produzione. Superare questi ostacoli sarà cruciale per la sua diffusione su scala globale [5].

3.2.1. Produzione Idrogeno



Figura 3.1: Produzione dell'idrogeno

Secondo un articolo del 2022 su *Elettricomagazine* [6], la produzione di idrogeno è principalmente legata a fonti fossili, costituendo circa il 98% del totale. Un rapporto del 2019 della *International Energy Agency* (IEA) evidenzia che il gas naturale, responsabile dell'idrogeno grigio, è la fonte preponderante tra le fossili, contribuendo per tre quarti alla produzione mondiale annuale di idrogeno, pari a 70 milioni di tonnellate e corrispondente al 6% del consumo globale annuo di gas naturale.

Il gas naturale è seguito dal carbone, particolarmente rilevante in Cina, contribuendo a circa un quarto della produzione totale di idrogeno, noto come idrogeno marrone. La quota rimanente si divide tra l'idrogeno blu, rappresentante circa l'1.5%, e l'idrogeno verde, costituente circa lo 0.5%.

Questi dati evidenziano quanto sia ancora lontano l'obiettivo di una produzione di idrogeno interamente basata sull'idrogeno verde, che avrebbe un impatto ambientale nullo. Nonostante ciò, è importante considerare che l'attuale produzione di idrogeno è responsabile del 2,2% delle emissioni globali di gas serra, una percentuale che supera addirittura le emissioni generate dall'aviazione. Tuttavia, una transizione diffusa verso l'idrogeno verde potrebbe ridurre le emissioni globali di carbonio fino al 20% [5].

- **L'idrogeno “marrone” e la gassificazione**

La gassificazione è un processo che permette di convertire una sostanza solida, liquida o gassosa mediante una reazione di ossidazione parziale. Lo scopo principale di questa trasformazione è generare un combustibile gassoso. In questo caso specifico, il gas prodotto è composto in larga parte da idrogeno, monossido di carbonio e idrocarburi leggeri come il metano.

La gassificazione, in termini semplici, è un processo che trasforma il carbone in combustibili gassosi, i quali vengono successivamente purificati e utilizzati come carburanti in processi chimici o nella produzione di fertilizzanti. Il gas combustibile prodotto, noto come syngas, è composto principalmente da monossido di carbonio e idrogeno [5].

- **Idrogeno “grigio” e lo *steam reforming***

Il processo di steam methane reforming (SMR) è il metodo più utilizzato a livello industriale per produrre idrogeno da combustibili fossili, in particolare dal gas metano. Questo fa sì che l'idrogeno grigio sia il tipo di idrogeno maggiormente prodotto a livello globale.

Esistono tre varianti del modello SMR, ma la più diffusa prevede una reazione tra metano e vapore acqueo in un processo endotermico. I reagenti vengono riscaldati a temperature elevate, solitamente tra 700 e 1.000°C, in presenza di un catalizzatore, come il nichel o altri materiali attivi. Il catalizzatore accelera la reazione chimica riducendo l'energia di attivazione necessaria, senza subire alterazioni permanenti. Durante la reazione, il metano interagisce con il vapore acqueo, generando idrogeno e monossido di carbonio.

Nella fase successiva, chiamata shift reaction, il monossido di carbonio reagisce ulteriormente con il vapore acqueo, producendo ulteriore idrogeno e biossido di carbonio. Anche se l'idrogeno prodotto ha un contenuto energetico superiore a quello del metano impiegato, l'elevato consumo energetico degli impianti riduce l'efficienza del processo a circa il 65% [5].

- **Idrogeno “blu” e la cattura della CO₂**

L'idrogeno blu viene prodotto tramite il processo di steam methane reforming (SMR), combinato con tecnologie di cattura e stoccaggio del carbonio (CCS) per ridurre l'impatto ambientale e mitigare l'effetto serra. Un'evoluzione di questo sistema è rappresentata dal CCUS (carbon capture, utilization, and storage), che non solo si occupa della cattura e dello stoccaggio dell'anidride carbonica, ma ne promuove anche il riutilizzo. La CO₂ catturata può essere impiegata in settori come la produzione di materiali, carburanti o sostanze chimiche, invece di essere semplicemente immagazzinata.

Il metodo più comune per catturare la CO₂ utilizza solventi capaci di assorbirla dai gas di combustione, separandoli. La CO₂ viene poi recuperata esponendo i solventi a elevate temperature, completando così il processo di isolamento.

Rispetto all'idrogeno verde, l'idrogeno blu presenta vantaggi significativi in termini di costi e riduzione delle emissioni di CO₂. Tuttavia, l'efficienza energetica e l'impatto ambientale restano problematici, sottolineando l'importanza di utilizzare questa tecnologia come soluzione transitoria verso una futura produzione di idrogeno completamente verde, con miglioramenti previsti in efficienza e costi.

- **Idrogeno “verde” e l'elettrolisi dell'acqua**

La produzione di idrogeno verde avviene principalmente attraverso l'elettrolisi dell'acqua, un processo che sfrutta l'elettricità per scindere le molecole di H₂O nei loro componenti di base: idrogeno (H₂) e ossigeno (O₂), con un'efficienza che può raggiungere circa l'80%.

Il cuore del processo è l'elettrolizzatore, un dispositivo formato da due elettrodi immersi in acqua. Uno di essi, il catodo, è caricato negativamente, mentre l'altro, l'anodo, è caricato positivamente. Gli elettrodi, realizzati in materiali conduttivi come il platino, vengono immersi in una soluzione di acqua e un elettrolita, sostanza che facilita il flusso di elettricità e agevola la separazione dei gas.

Per il funzionamento dell'elettrolizzatore si utilizza energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili, come quella solare o eolica. Questo è il motivo per cui il processo viene definito "verde", poiché l'elettricità impiegata non genera emissioni di CO₂.



Figura 3.2: Produzione idrogeno verde, grigio e blu

- Idrogeno “rosa” e l’energia nucleare

L'idrogeno rosa viene prodotto tramite un processo analogo a quello dell'idrogeno verde, utilizzando un elettrolizzatore. La differenza chiave sta nella fonte di energia elettrica impiegata: mentre l'idrogeno verde sfrutta energie rinnovabili come l'eolico o il solare, l'idrogeno rosa utilizza l'energia nucleare [5].

3.2.2. Stoccaggio e Produzione di Idrogeno

L'idrogeno a temperatura e pressione ambiente è un gas privo di colore e odore, il che lo rende non rilevabile dai sensi umani. Sebbene non sia tossico, la sua presenza può causare asfissia se sostituisce l'ossigeno nell'aria. È il gas più leggero esistente e ha la capacità di diffondersi rapidamente attraverso materiali porosi e, a temperature elevate, anche attraverso alcuni metalli. Quando viene raffreddato a una temperatura inferiore a $-252,73^{\circ}\text{C}$, l'idrogeno si trasforma in un liquido trasparente. A questa temperatura tutti i gas, tranne l'elio, solidificano. I suoi bassi punti di ebollizione ($-252,73^{\circ}\text{C}$) e il ridotto calore latente di evaporazione evidenziano le sfide associate alla conservazione e gestione del liquido, oltre ai rischi che comporta il contatto con la pelle. Di conseguenza, per rallentare efficacemente l'evaporazione, sono necessari materiali isolanti di altissima qualità.

Il trasporto e lo stoccaggio dell'idrogeno rappresentano non solo una sfida tecnica, ma anche una trasformazione radicale della gestione delle fonti energetiche. Con l'idrogeno destinato a diventare un vettore energetico chiave, sarà fondamentale ripensare l'intera catena logistica.

A differenza dei combustibili fossili, che vengono trasportati tramite infrastrutture consolidate come oleodotti, gasdotti e navi cisterna, l'idrogeno richiede soluzioni innovative a causa della sua bassa densità energetica e della sua propensione alla diffusione.

Come già accennato, adattare gasdotti esistenti per il trasporto di idrogeno può rappresentare un'opzione interessante, sfruttando infrastrutture già operative per contenere i costi e migliorare l'efficienza. In parallelo, l'adozione di sistemi ibridi che gestiscono sia combustibili tradizionali che idrogeno offre un percorso di transizione verso un'economia più sostenibile.

L'idrogeno può inoltre risolvere uno dei problemi più critici dell'energia rinnovabile: l'intermittenza. In periodi di sovrapproduzione di energia rinnovabile, l'idrogeno può essere generato attraverso l'elettrolisi dell'acqua, accumulato e poi riutilizzato quando la domanda energetica è elevata o la produzione rinnovabile è insufficiente.

Tuttavia, immagazzinare idrogeno presenta notevoli difficoltà a causa della sua bassa densità energetica volumetrica, che significa che per contenere la stessa quantità di energia rispetto ad altri gas, come il gas naturale, è necessario un volume maggiore. Inoltre, nel suo stato liquido, richiede temperature estremamente basse ($-252,73^{\circ}\text{C}$), il che rende necessarie attrezzature speciali per il suo stoccaggio. Sebbene non sia corrosivo per i serbatoi, l'idrogeno può causare crepe nei metalli in determinate condizioni.

- Idrogeno gassoso stoccaggio

Il volume dell'idrogeno è quasi quattro volte superiore a quello del gas naturale per la stessa quantità di energia prodotta, il che rende la compressione indispensabile per facilitarne il trasporto e lo stoccaggio. Una volta compresso, l'idrogeno può essere conservato in appositi serbatoi all'aperto o nel sottosuolo, sfruttando cavità naturali o artificiali appositamente realizzate.

Lo stoccaggio all'aperto è particolarmente diffuso nel settore automobilistico, soprattutto nelle stazioni di rifornimento. Esistono diversi tipi di serbatoi: i serbatoi "a sigaro", progettati per operare a una pressione di circa 45 bar, vengono definiti "a bassa pressione". I gruppi di bombole o cilindri operano a una pressione tra i 200 e i 500 bar, rappresentando lo "stoccaggio a media pressione". Infine, i serbatoi o cilindri compositi, con pressioni che variano dai 700 ai 1000 bar, costituiscono lo "stoccaggio ad alta pressione".

Lo stoccaggio sotterraneo dell'idrogeno, noto come UHS (Underground Hydrogen Storage), prevede l'iniezione e l'accumulo del gas in serbatoi naturali situati sotto terra, come giacimenti salini o cavità formate dall'estrazione di gas naturale o petrolio in passato. Questo metodo offre

un alto livello di sicurezza, in quanto è virtualmente immune da rischi legati a incendi, condizioni atmosferiche avverse o atti terroristici e militari.

Un vantaggio distintivo di questo approccio è il suo costo relativamente basso, sia per le operazioni che per gli investimenti, rispetto ai serbatoi di superficie su larga scala. Inoltre, la presenza di molti siti geologicamente idonei permette una decentralizzazione delle infrastrutture di stoccaggio. Al contrario, l'adozione di cavità artificiali richiede investimenti significativamente maggiori, rendendo questo approccio meno conveniente economicamente.

Nonostante i vantaggi, lo stoccaggio sotterraneo dell'idrogeno comporta anche alcuni rischi. Uno dei principali timori riguarda la possibilità di innescare terremoti se non vengono effettuati studi geologici e ingegneristici adeguati. Un fattore cruciale è la gestione della pressione: è essenziale non superare la pressione originaria del giacimento, quella che era presente quando conteneva gas naturale o altre sostanze. Per prevenire potenziali problemi, è fondamentale un monitoraggio sismico costante che garantisca la sicurezza e prevenga conseguenze indesiderate.

- Idrogeno gassoso trasporto

Il trasporto dell'idrogeno in forma gassosa può avvenire attraverso le reti esistenti di gas naturale, miscelandolo con quest'ultimo. Attualmente, con semplici modifiche, questi gasdotti possono gestire una miscela contenente fino al 10-20% di idrogeno senza subire danni. Tuttavia, per il trasporto di idrogeno puro, è necessario riconvertire i gasdotti o costruire nuove infrastrutture specificamente progettate a questo scopo.

La riconversione delle condutture di gas naturale implica costi aggiuntivi, dovuti alle differenze tra le caratteristiche dei due gas. Per adattare le tubature al trasporto di idrogeno, è necessario utilizzare materiali che siano resistenti all'infrangimento da idrogeno, capaci di prevenire fughe e in grado di sopportare le elevate pressioni necessarie per la distribuzione dell'idrogeno.

3.3. H₂ come carburante per i motori a combustione interna (ICE)

L'idrogeno, come carburante per motori a combustione interna (ICE) o veicoli a celle a combustibile (FC), rappresenta una prospettiva interessante per il futuro del trasporto. I motori a combustione interna sono in grado di funzionare con una varietà di carburanti, a patto che vengano adattati correttamente. Questo richiede una taratura della centralina del motore e la compatibilità delle componenti interne con il nuovo combustibile. Utilizzare l'idrogeno per i motori a combustione interna offre diversi vantaggi rispetto alle celle a combustibile. I principali benefici sono la maggiore resistenza alla contaminazione, la tecnologia consolidata dell'ICE, la riduzione dell'uso di materiali rari e la facilità di adattare l'ICE all'idrogeno.

La *Figura 3.6* mostra un'analisi comparativa delle prestazioni in termini di coppia e potenza tra un motore a combustione interna e un motore elettrico. È evidente che la coppia dei motori elettrici è molto alta a basse velocità, ma cala in modo iperbolico con l'aumentare del regime del motore. La potenza di un motore elettrico è rappresentata da una linea costante, poiché ogni motore elettrico mantiene un valore di potenza nominale fisso per evitare surriscaldamenti e problemi di isolamento elettrico. In confronto, la coppia nei motori a combustione interna tende a rimanere stabile al crescere del regime (soprattutto nei motori sovralimentati), il che consente all'ICE di sviluppare più potenza a regimi elevati. Come si può osservare nella *Figura 3.6*, oltre una certa velocità, l'ICE genera una potenza superiore, caratteristica tipica dei motori a combustione, inclusi quelli alimentati a idrogeno.

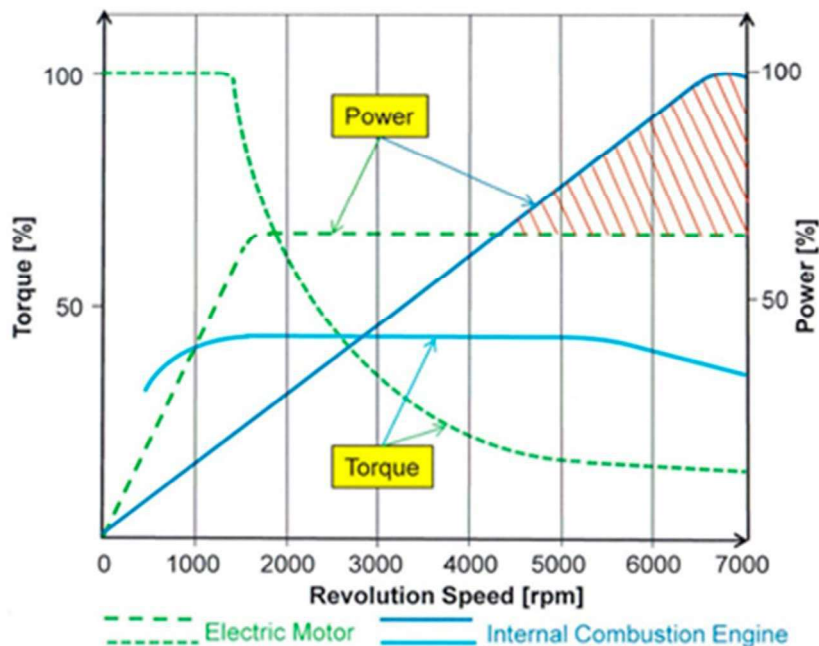


Figura 3.3: Confronto tra motori a combustione interna e motori elettrici (BEV e FCEV) [7].

Secondo le normative dell'Unione Europea, un veicolo è considerato a emissioni zero se rispetta alcuni requisiti specifici: per un veicolo pesante, indipendentemente dal fatto che abbia o meno un motore a combustione interna, le emissioni di CO₂ devono essere inferiori a 1 g/kWh, come indicato dal regolamento (CE) n. 595/2009 e dalle sue disposizioni applicative, oppure inferiori a 1 g CO₂/km, secondo quanto stabilito dal regolamento (CE) n. 715/2007 del Parlamento europeo e del Consiglio, con le relative misure di attuazione.

Ad oggi, l'unico motore a combustione interna in grado di rispettare queste rigide normative europee è il motore a idrogeno. Rispetto ai tradizionali motori diesel, il motore a idrogeno produce anche quantità significativamente inferiori di altri agenti inquinanti. Gli ossidi di azoto (NO_x) sono i principali inquinanti che possono derivare dalla combustione dell'idrogeno, ma grazie a tecniche avanzate di combustione e a un sistema di post-trattamento relativamente semplice, è possibile ridurre le emissioni di NO_x quasi a zero.

Le proprietà dell'idrogeno presentate nella *Tabella 3.1* sono particolarmente rilevanti. Di seguito, verranno confrontate alcune di queste caratteristiche con quelle dei combustibili convenzionali, mentre per un'analisi più dettagliata si rimanda a ulteriori studi specifici sull'argomento.

Proprietà	Idrogeno	Metano	Benzina	Diesel
Tenore di carbonio (massa%)	0	75	84	86
Potere calorifico inferiore (netto) (MJ/kg)	119.9	45.8	43.9	42.5
Densità (a 1 bar e 273 K; kg/m ³)	0.089	0.72	730-780	830
Contenuto energetico volumetrico (a 1 bar e 273 K; MJ/m ³)	10.7	33.0	33x10 ³	35x10 ³
Peso molecolare	2.016	16.043	110	170
Punto di ebollizione (K)	20	111	298-488	453-633
Temperatura di autoaccensione (K)	853	813	623	523
Energia minima di accensione in aria (a 1 bar; mJ)	0.02	0.29	0.24	0.24
Rapporto stechiometrico massa aria/carburante	34.4	17.2	14.7	14.5
Distanza di spegnimento (a 1 bar e 298 K; mm)	0.64	2.1	2	-
Velocità laminare della fiamma nell'aria (a 1 bar e 298 K; m/s)	1.85	0.38	0.37-0.43	0.37-0.43
Coefficiente di diffusione nell'aria (a 1 bar e 273 K; m ² /s)	8.5x10 ⁻⁶	1.9x10 ⁻⁶	-	-
Limiti di infiammabilità nell'aria (vol%)	4 -76	5.3-15	1-7.6	0.6-5.5
Temperatura di fiamma adiabatica (a 1 bar e 298 K; K)	2480	2214	2580	2300
Numero di ottano (R+M)/2	130+	120+	86-94	-
Numero di cetano	-	-	13-17	40-55

Tabella 3.1: Proprietà di diversi carburanti [7].

A una temperatura di 273 K e a pressione atmosferica, l'idrogeno presenta una densità molto bassa, significativamente inferiore a quella del gas naturale, a causa del suo peso molecolare estremamente ridotto; tra tutti i combustibili chimici, possiede un potere calorifico inferiore più elevato e, considerando il consumo energetico per unità di massa, supera la benzina di circa 3 volte, l'alcol di 5-6 volte, e il metano e il propano di 2,5 volte.

Per questo motivo, è possibile combinare l'idrogeno con idrocarburi per migliorare l'efficienza del motore e diminuire il consumo specifico di carburante. Tuttavia, la bassa densità dell'idrogeno causa una ridotta densità di energia della miscela idrogeno-aria all'interno del cilindro del motore, comportando una potenza inferiore. Una soluzione efficace per compensare questa perdita di potenza è l'uso dell'iniezione diretta di idrogeno, mantenendo la valvola di aspirazione chiusa. Per incrementare la densità e il contenuto energetico volumetrico dell'idrogeno, è necessario aumentarne la pressione di stoccaggio. Per esempio, a 273 K, l'idrogeno compresso a 350 bar raggiunge una densità di 31 kg/m³, aumentando anche il contenuto energetico volumetrico a 3700 MJ/m³.

Un altro vantaggio dell'idrogeno è la sua alta diffusività molecolare e la velocità con cui la fiamma si propaga, permettendo la formazione rapida di una miscela omogenea di carburante e aria all'interno del cilindro. Questo contribuisce a una combustione più efficiente e stabile, migliorando la variabilità ciclica e l'efficienza complessiva del motore.

L'idrogeno ha una temperatura di autoaccensione di 853 K, che è molto più alta rispetto a quella di altri combustibili. Questo rende difficile accendere una miscela di idrogeno e aria basandosi solo sul riscaldamento causato dalla compressione. Per questo motivo, è necessaria una fonte di accensione esterna per innescare una miscela idrogeno-aria, poiché il solo aumento della temperatura durante la compressione non è sufficiente. La temperatura di autoaccensione è cruciale perché stabilisce il limite massimo del rapporto di compressione del motore, poiché è legata all'aumento di temperatura derivante dalla compressione stessa. Grazie a questa caratteristica, è possibile adottare rapporti di compressione più elevati nei motori che utilizzano idrogeno.

Un altro aspetto da considerare è che l'energia minima necessaria per accendere l'idrogeno nell'aria, a rapporti stechiometrici, è molto più bassa rispetto ai combustibili a base di idrocarburi. Questo comporta il rischio di accensioni indesiderate dovute a punti caldi o residui nella camera di combustione, che possono portare a un'ignizione incontrollata e anticipata del carburante. Tali situazioni possono compromettere la gestione del processo di combustione, aumentando il rischio di detonazioni e possibili danni meccanici al motore.

Per rendere un motore a combustione interna adatto all'uso di idrogeno, sono necessarie modifiche significative. Bisogna intervenire sull'hardware, cambiando il design dei sistemi di combustione, del turbocompressore, e dei sistemi di iniezione e accensione del carburante. Anche il software di controllo deve essere aggiornato, così come il sistema di post-trattamento dei gas di scarico.

Nei motori alimentati a idrogeno, le combustioni irregolari possono verificarsi in alcune condizioni operative, causando picchi di temperatura e pressione in punti critici, come valvole e sedi delle valvole. Questi picchi possono ridurre la resistenza a fatica dei componenti, aumentando i costi di manutenzione. Anche le parti del sistema di manovella possono risentire di queste combustioni irregolari. Inoltre, come vedremo nel capitolo successivo, l'idrogeno ha effetti specifici sulle proprietà meccaniche di materiali come il ferro e l'acciaio, causando un fenomeno noto come "infragilimento da idrogeno". Questo comporta una riduzione della duttilità e un calo della resistenza alla frattura dei materiali [7].

4. L'Infragilimento Da Idrogeno HE

L'idrogeno, come già introdotto nel capitolo precedente, può degradare i materiali metallici; penetrando nel reticolo metallico di una lega influisce sulle sue proprietà meccaniche riducendone la tenacità alla frattura, la resistenza alla fatica e la duttilità; questo effetto è chiamato infragilimento da idrogeno (e da qui in poi sarà spesso indicato con l'acronimo HE dall'inglese Hydrogen Embrittlement). I seguenti materiali possono essere messi in pericolo da questo processo: leghe di titanio (che vengono utilizzate nell'industria aeronautica); leghe di nichel (utilizzate nella perforazione di pozzi); alluminio (ad alte temperature); acciaio temprato; e, in particolare, gli acciai alto-resistenziali [8].

Il fenomeno dell'infragilimento da idrogeno è stato segnalato per la prima volta quasi 150 anni fa. Nel 1874, Johnson trovò diminuzioni significative della deformazione di rottura dei campioni di acciaio e ferro dopo l'immersione in soluzioni contenenti idrogeno. Questa degradazione meccanica è stata recuperata dopo che l'idrogeno è stato completamente desorbito, dimostrando che queste diminuzioni della deformazione a rottura erano il risultato dell'assorbimento di idrogeno. Johnson ha anche scoperto che l'HE nei campioni con resistenza più elevata era più significativo rispetto a quelli con composizioni simili ma con forza inferiore. Prima di entrare nel dettaglio, è necessario distinguere tra infragilimento da idrogeno interno (IHE) e infragilimento da idrogeno ambientale (EHE). IHE si riferisce a un cedimento indotto dall'idrogeno causato dalla presenza di idrogeno preesistente nella lega. EHE è la risposta del materiale all'idrogeno quando un campione è soggetto a un carico meccanico e contemporaneamente a una carica di idrogeno. Il cedimento EHE in genere si avvia sulla superficie del campione, in cui gli effetti ambientali sono più gravi [9].

L'HE si verifica solo quando un campione è sottoposto a uno stress sufficientemente elevato (applicato o residuo) e contiene un contenuto di idrogeno superiore a un livello critico, come definito in *Figura 4.1*.

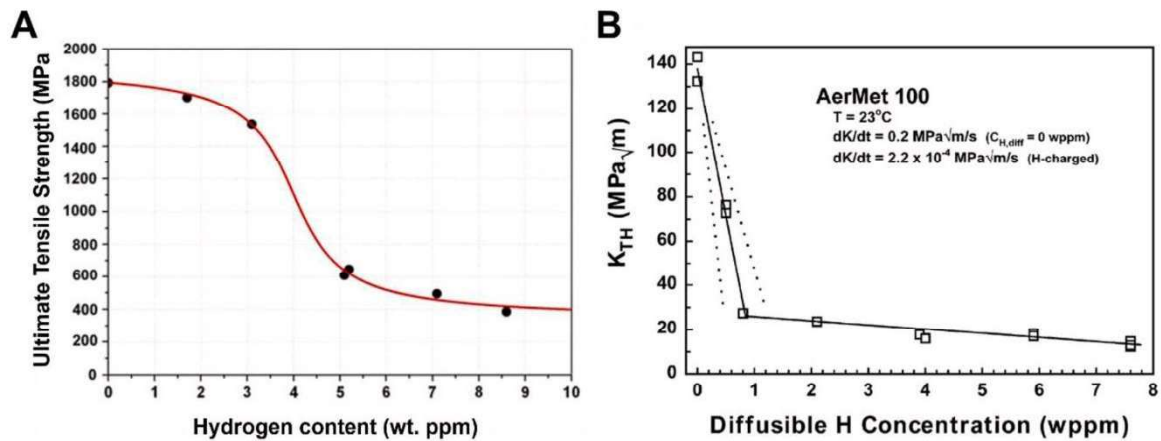


Figura 4.1: Contenuto di idrogeno nei metalli comuni e suscettibilità all'HE [10].

L'esatta sollecitazione critica e il contenuto di idrogeno dipendono dal tipo di lega. Metalli come Fe e Ni presentano una soluzione dell'idrogeno di tipo endotermico, il che implica che l'assorbimento dell'idrogeno nel reticolo cristallino richiede un apporto energetico. Di conseguenza, a temperatura e pressione ambiente tali materiali mostrano una solubilità dell'idrogeno relativamente bassa.

Questi metalli hanno generalmente un basso contenuto critico di idrogeno, fino a parti per milione di peso (ppm, wppm o $\mu\text{g/g}$). La Figura 4.1 A mostra la resistenza alla trazione finale (UTS) di un acciaio martensitico in funzione del contenuto di idrogeno che diminuisce con l'aumentare del contenuto di idrogeno, raggiungendo valori bassi per contenuti di idrogeno superiori a 5 ppm in peso; infatti, solo 5 ppm in peso di idrogeno riducono significativamente l'UTS (circa 600MPa rispetto ai 1800MPa in assenza di idrogeno).

La Figura 4.1 B mostra il fattore di intensità della sollecitazione di soglia per il cracking assistito da idrogeno (K_{TH}) rispetto al contenuto di idrogeno diffusibile per un acciaio martensitico (AerMet 100), mostrando una diminuzione del K_{TH} con l'aumentare del contenuto di idrogeno con un carico di snervamento nominale di 1765 Mpa [10].

L'introduzione dell'idrogeno nel materiale si manifesta in tre fasi:

1. Adsorbimento. È la prima fase di interazione tra il gas e la superficie del metallo, consiste nell'accumulo di atomi di idrogeno sulla superficie dei materiali. C'è un adsorbimento fisico (bassa temperatura) e chimico (alta temperatura). Durante l'adsorbimento fisico (fisisorbimento), le forze di Van der Waals agiscono sugli atomi di idrogeno, questa fase è caratterizzata da:
 - Legami deboli e temporanei con la superficie del metallo.
 - Nessuna rottura del legame H-H, quindi l'idrogeno rimane molecolare (H_2).

- L'energia coinvolta è generalmente bassa, con effetti che sono spesso reversibili dipendenti dalla temperatura e dalla pressione.

Durante l'adsorbimento chimico (chemisorbimento) l'idrogeno molecolare si dissocia in atomi di idrogeno (H), che si legano chimicamente agli atomi della superficie del metallo. In questa fase:

- Si verifica la rottura del legame H-H, quindi l'idrogeno diventa atomico e può interagire più fortemente con la superficie.
- Gli atomi di idrogeno formano legami chimici con il metallo, unendo gli orbitali elettronici con quelli della superficie metallica.
- Il processo è più energeticamente stabile rispetto al fisisorbimento e comporta una maggiore energia di legame.
- In genere, questo passaggio è meno reversibile rispetto al fisisorbimento e tende a dipendere maggiormente dalla struttura chimica del metallo.

2. Assorbimento-dissoluzione di atomi di idrogeno adsorbiti nei materiali.

L'assorbimento può avvenire sia con rilascio che con assorbimento di calore, dipende esclusivamente dalla natura del materiale in esame. Qui:

- L'idrogeno si sposta dalla superficie del metallo verso il suo interno, occupando spazi interstiziali (tra gli atomi) nel reticolo.
- Questa fase crea una soluzione solida di idrogeno nel metallo e può portare a cambiamenti nelle proprietà fisiche del metallo (come dilatazione volumetrica, cambiamento della conducibilità elettrica e, in alcuni casi, fragilità).
- Il processo di assorbimento è influenzato da fattori come la pressione dell'idrogeno, la temperatura e la struttura reticolare del metallo, ed è solitamente un processo reversibile ma con un'energia di attivazione più alta rispetto alle fasi precedenti.

3. Diffusione. L'idrogeno, a causa del suo piccolo raggio atomico, si diffonde molto più facilmente rispetto, ad esempio, al carbonio e all'azoto. Il coefficiente di diffusione dell'idrogeno per il ferro puro è $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, per acciaio ferritico $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, e per l'acciaio austenitico $2,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [11, 8].

L'insorgenza dell'HE dipende dalla complessa interazione di vari fattori, il tipo di ambiente idrogenato gioca un ruolo fondamentale, comprendendo parametri come pressione, temperatura, purezza dell'idrogeno, forma e fonte. Un altro fattore determinante critico è il metallo specifico in esame, che include aspetti che vanno dalla sua struttura cristallina

fondamentale alle caratteristiche microstrutturali, alle eterogeneità, alle condizioni substrutturali, alla stabilità di fase, al livello di resistenza e alle condizioni superficiali. Il terzo fattore vitale è il campo di sollecitazione, che tiene conto di fattori quali il tipo di carico (monotono o ciclico), lo stato di sollecitazione applicata e la presenza di sollecitazione residua. Mentre gli effetti individuali di questi fattori sono stati ampiamente studiati nel tempo, comprendere la loro interazione sinergica rimane una sfida complessa.

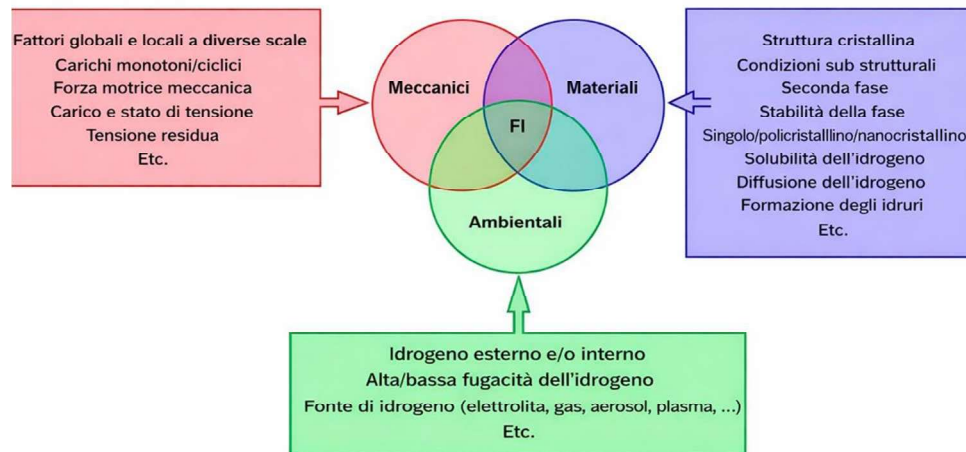


Figura 4.2: Fattori che influenzano la suscettibilità all'HE.

In generale, maggiore è la resistenza di un materiale, maggiore è la sensibilità all'HE.

La qualità della superficie metallica ha una grande influenza sulla cinetica dell'assorbimento dell'idrogeno da parte del metallo. L'idrogeno si accumula in eventuali discontinuità o difetti sulla superficie metallica.

Se presenti, i film di ossido ostacolano notevolmente la penetrazione dell'idrogeno nei metalli. L'accumulo di idrogeno nella maggior parte dei metalli e delle leghe porta ad un aumento della concentrazione di vacanze di diversi ordini di grandezza. L'eccessiva formazione di vacanze stabilizzate con idrogeno è un prerequisito per la formazione di micro-danni ed è il momento iniziale dell'HE [8].

4.1. Interazione dell'idrogeno con i difetti del metallo

Le interazioni dell'idrogeno con le imperfezioni del reticolo sono importanti e spesso dominanti nel determinare il meccanismo dell'infragilimento da idrogeno.

La *Figura 4.3* mostra schematicamente dei possibili difetti nel metallo puro e la loro interazione con l'idrogeno.

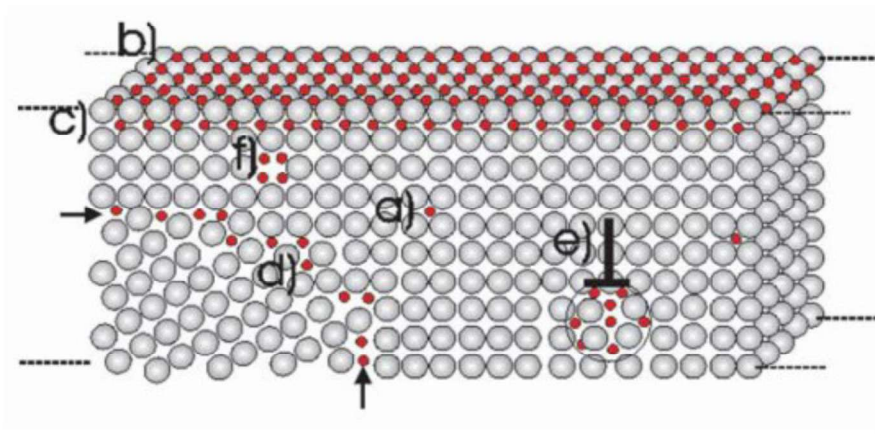


Figura 4.3: Accumulo di atomi di idrogeno nei difetti del reticolo del metallo [11].

Dalla figura distinguiamo: a) solubilità convenzionale dell'idrogeno all'interno della matrice regolare; b) trappole per gli atomi di idrogeno sulla superficie; c) trappole per gli atomi di idrogeno in siti sotto-superficiali; d) bordi del grano che ospitano l'idrogeno in modo diverso rispetto alla matrice; e) dislocazioni; f) vacanze [11].

4.1.1. Difetti puntuali

Il più semplice dei difetti puntuali è la vacanza, ovvero un sito "vacante" nel reticolo. Il vuoto è probabilmente il difetto più comune nei metalli, l'idrogeno è fortemente legato a questo tipo di imperfezione nella maggior parte dei metalli.

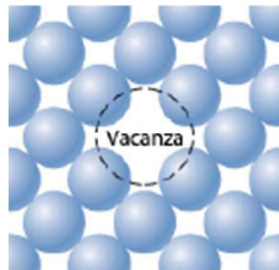


Figura 4.4: Presenza di uno spazio vuoto all'interno del reticolo cristallino

In questa condizione l'idrogeno viene spinto a entrare nel vuoto.

4.1.2. Difetti in presenza di soluti

Quando l'idrogeno si inserisce in un metallo, non si limita a "galleggiare" tra gli atomi del metallo stesso; interagisce attivamente con essi, influenzando le proprietà meccaniche e la stabilità del materiale. Queste interazioni dipendono non solo dalla struttura del metallo, ma anche dalla presenza di altri atomi, chiamati soluti, che possono distorcere la struttura del metallo o influenzare il modo in cui l'idrogeno si lega.

È importante ricordare che un materiale puro è praticamente impossibile da ottenere, sono sempre presenti impurezze o atomi estranei.

Ci sono due tipi principali di interazioni: la distorsione elastica, avviene quando un atomo di soluto si inserisce nel reticolo (la griglia tridimensionale di atomi di un metallo) e deforma leggermente la struttura del metallo, proprio come accade se si inserisce una biglia in una rete elastica: la rete si deforma per adattarsi. Questa deformazione può creare delle zone dove l'idrogeno tende a "preferire" stare, perché il reticolo del metallo è leggermente più "aperto" o più "chiuso" a causa della presenza del soluto. Questo effetto è particolarmente evidente nei cosiddetti soluti interstiziali, come l'azoto e l'ossigeno, che si inseriscono tra gli atomi del metallo senza sostituirli.

L'altra forma di interazione sono le differenze elettroniche: gli atomi del soluto non alterano solo la struttura fisica del metallo, ma influenzano anche la distribuzione degli elettroni attorno agli atomi. Questo cambia il modo in cui l'idrogeno si lega agli atomi circostanti.

Questo effetto è particolarmente rilevante per i soluti sostituzionali, come quelli appartenenti ai metalli di transizione. In questi casi, un atomo del soluto sostituisce un atomo del metallo, cambiando la natura delle forze elettroniche che legano l'idrogeno al reticolo. Più grande è l'atomo del soluto e maggiore è il suo numero di elettroni "d" (che sono un tipo particolare di elettroni nei metalli di transizione), più forte può essere l'interazione elettronica con l'idrogeno. Il comportamento dell'idrogeno nei metalli diventa molto più complicato quando ci sono soluti rispetto ai metalli puri. Questo perché le distorsioni elastiche e le variazioni elettroniche agiscono insieme, e spesso in modi non lineari o difficili da prevedere.

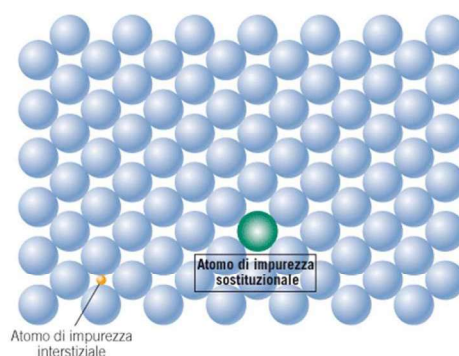


Figura 4.5: Impurezze nel reticolo cristallino, in posizione sostituzionale in verde e interstiziale in arancione

4.1.3. Dislocazioni

Le dislocazioni sono difetti all'interno della struttura cristallina dei metalli che influiscono su come il metallo si deforma e reagisce alla presenza di altri atomi come l'idrogeno; quindi

influenzano il comportamento plastico (cioè la capacità del metallo di deformarsi permanentemente) e come l'idrogeno si muove all'interno del metallo. Capire queste interazioni è importante per spiegare fenomeni come la fragilità del metallo in presenza di idrogeno.

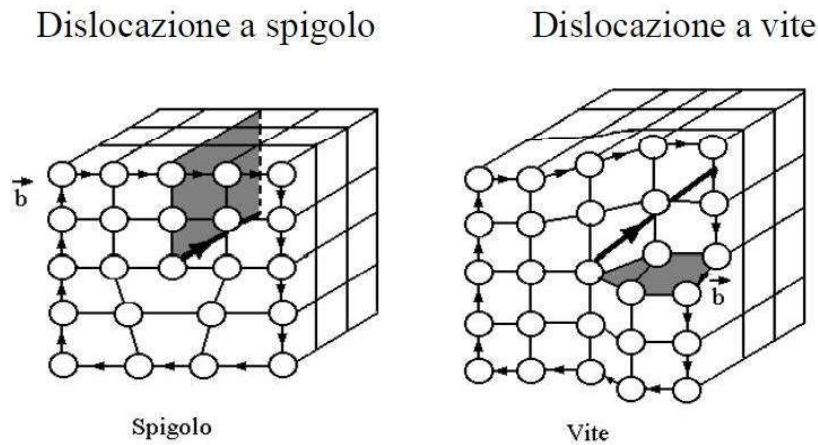


Figura 4.6: I due tipi di dislocazioni.

Quando c'è una concentrazione elevata di idrogeno vicino alle dislocazioni, gli atomi di idrogeno tendono a "raggrupparsi" intorno alla dislocazione, formando delle regioni ad alta concentrazione che possono anche alterare la struttura locale del metallo.

L'idrogeno si muove più lentamente nei metalli quando si lega alle dislocazioni, rallentando la sua mobilità complessiva. Misurare queste interazioni è difficile perché il volume effettivo del metallo influenzato dalle dislocazioni è molto piccolo. Tuttavia, metodi elettrochimici e tecniche di "nanoindentazione" (che permettono di analizzare volumi ridotti di materiale) sono utili per studiare come le dislocazioni influenzano la solubilità e la diffusione dell'idrogeno.

4.1.4. Difetti interfacciali

Sono aree di confine che separano regioni di materiali che hanno differente struttura cristallina e/o differente orientazione cristallografica.

A queste imperfezioni appartengono le superfici esterne (dove termina il cristallo) e i bordi di grano (superficie che separa due grani con differente orientazione cristallografica in un materiale policristallino)

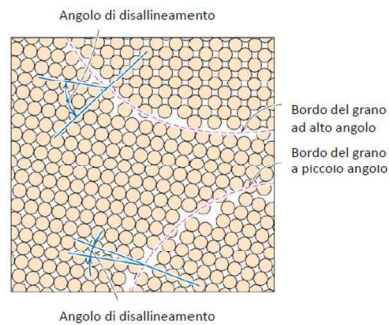


Figura 4.7: Gradi di disallineamento differenti fra grani adiacenti, a piccolo o alto angolo

Non è facile prevedere come l'idrogeno interagisca con i bordi del grano, sia perché non si hanno dati precisi sulle configurazioni atomiche dei bordi, sia perché lungo i bordi possono esserci altri elementi non metallici come carbonio, azoto o ossigeno che creano legami complessi che influenzano l'idrogeno in modo diverso rispetto ai legami metallici.

I bordi del grano non solo intrappolano l'idrogeno ma possono anche accelerarne la diffusione, offrendo dei percorsi più veloci rispetto a quello che succede quando H_2 diffonde all'interno del grano cristallino.

4.2. I modelli HEDE e HELP

Le forze esterne che agiscono su un oggetto in acciaio vengono tradotte in deformazioni e sollecitazioni microscopiche all'interno della sua struttura policristallina. Se l'entità di queste sollecitazioni è sufficientemente grande, si formeranno microscopiche cricche da fatica che si propagheranno nel tempo. Fondamentalmente, nelle stesse condizioni di carico esterno, qualsiasi cricca da fatica esposta all'idrogeno crescerà da 10 a 100 volte più velocemente di quelle esposte all'aria. Le microscopiche cricche da fatica nell'acciaio sono mostrate nella *Figura 4.8* la cricca nell'immagine superiore si è formata in aria, mentre la cricca inferiore si è formata in H_2 .

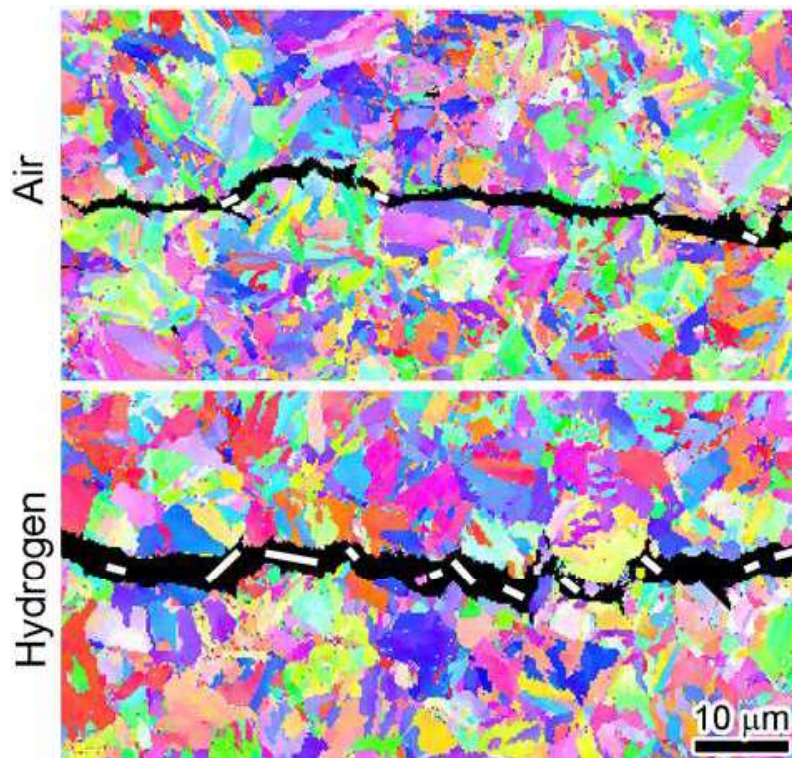


Figura 4.8: Confronto delle cricche da fatica nell'acciaio esposto all'aria (immagine superiore) e all'idrogeno (immagine inferiore) [12].

La cricca più grande che appare nel pannello inferiore è indicativa della crescita accelerata causata dall'esposizione a H_2 . I singoli grani nell'acciaio sono identificati dal colore. Le piccole barre bianche evidenziano i punti in cui si è formata la cricca tra i diversi grani, tecnicamente definita fratturazione intergranulare.

Sono stati proposti numerosi meccanismi per spiegare la crescita significativamente più elevata delle cricche da fatica osservata negli acciai esposti all'idrogeno.

I due modelli di infragilimento considerati nell'articolo [12] sono stati la decoesione potenziata dall'idrogeno (hydrogen enhanced decohesion - HEDE) e la plasticità localizzata potenziata dall'idrogeno (hydrogen enhanced localized plasticity - HELP).

Il primo modello spiega la crescita aumentata delle cricche come risultato della decoesione promossa dall'idrogeno all'interno dell'acciaio. In termini generali, la decoesione si riferisce all'allentamento dei legami atomici o molecolari quindi a una riduzione della forza coesiva di tali legami nel reticolo metallico.

A differenza di altri meccanismi, l'attivazione dell'HEDE è strettamente legata al raggiungimento locale di una specifica soglia, definita "concentrazione critica di idrogeno". Una volta superata questa soglia, si verifica un brusco calo della resistenza alla frattura e della duttilità del materiale [13].

La dominanza dell'HEDE è tipicamente associata a modalità di frattura fragile, come la frattura intergranulare, il clivaggio e il quasi-clivaggio. L'HEDE è più probabile in condizioni di elevate concentrazioni di idrogeno, alti stati di sforzo e velocità di carico elevate [13].

Quando l'idrogeno interferisce con il legame metallico occupando siti interstiziali, in alcuni casi, trasferisce il proprio elettrone per riempire parzialmente gli orbitali-d non occupati degli atomi metallici. Questa interazione elettronica riduce di fatto l'energia coesiva del reticolo cristallino, abbassando così la tensione necessaria per rompere i legami atomici e innescare la propagazione della cricca.

Questa riduzione della forza coesiva è intorno al 20-40% e, nel contesto della teoria del continuo, non sarebbe sufficiente per innescare la decoesione dato che la resistenza al contorno reticolo/grano è circa 10 volte la tensione di snervamento; tuttavia, la teoria che tiene conto del ruolo delle dislocazioni (HELP) e dei gradienti di deformazione plastica portano a sollecitazioni più elevate e livelli di idrogeno più alti all'estremità della cricca, rendendo il modello HEDE ampiamente accettato nel contesto dell'induzione di guasti inter-granulari [10].

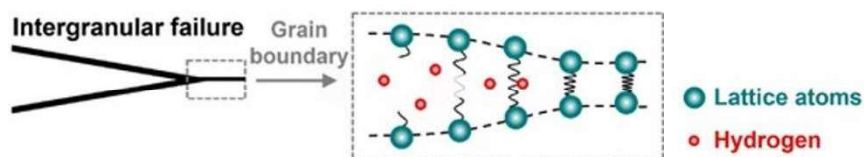


Figura 4.9: Meccanismo di decoesione potenziato con idrogeno a bordo di un grano [10]

Il modello HELP invoca un meccanismo diverso per spiegare la crescita delle cricche potenziata dall'idrogeno.

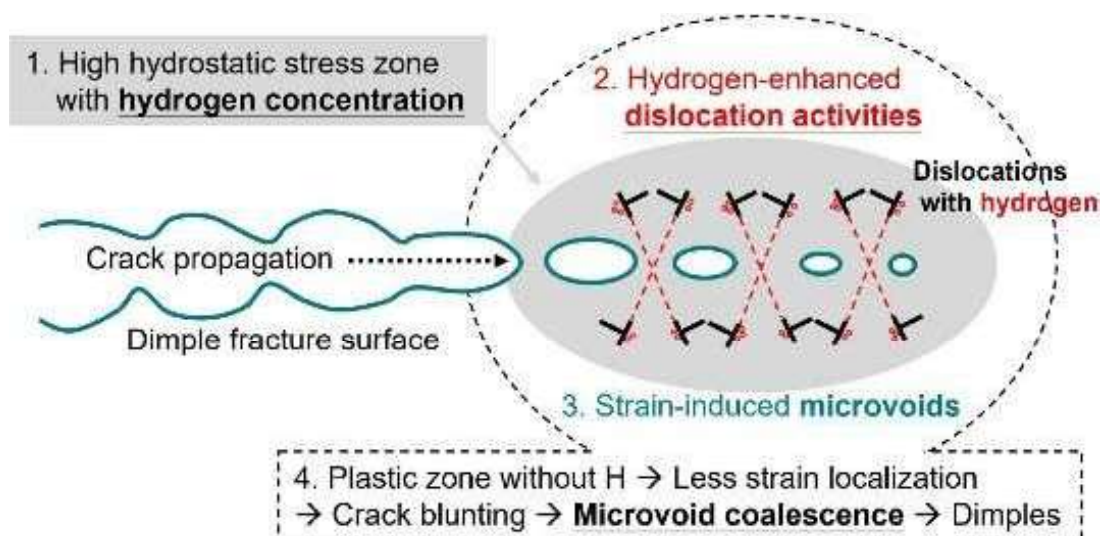


Figura 4.10: Rappresentazione schematica del meccanismo HELP [10]

Secondo la teoria HELP gli atomi di idrogeno assorbiti nel reticolo metallico si accumulano preferenzialmente nei concentratori di tensione, come le punte di cricca, dove abbassano significativamente le barriere energetiche per la nucleazione e il movimento delle dislocazioni. Questa riduzione dell'energia di attivazione facilita una maggiore mobilità delle dislocazioni anche a tensioni applicate relativamente basse, favorendo una deformazione plastica altamente localizzata, concentrata in una zona plastica ridotta rispetto a quella che normalmente si svilupperebbe davanti alla punta di cricca.

Di conseguenza si ha un minore arrotondamento (blunting) della punta di cricca e, quindi, una minore riduzione del campo di tensioni: ciò può causare l'innesco e la propagazione di cricche in condizioni di carico nelle quali il materiale, in assenza di idrogeno, non dovrebbe rompersi, con la conseguente presenza di microvuoti più piccoli e meno profondi.

Questo aumento di mobilità porta a un "rammollimento" del materiale su scala microscopica, spesso manifestato come una diminuzione del carico di snervamento [13].

Nel corso degli anni, gli scienziati dei materiali hanno citato diversi risultati sperimentali per promuovere entrambi i modelli.

Tuttavia, studi recenti favoriscono un approccio più equilibrato in cui i meccanismi HEDE e HELP sono visti come complementari, con entrambi che svolgono un ruolo nello spiegare l'effetto deleterio dell'idrogeno sulla formazione e la crescita delle crepe [12].

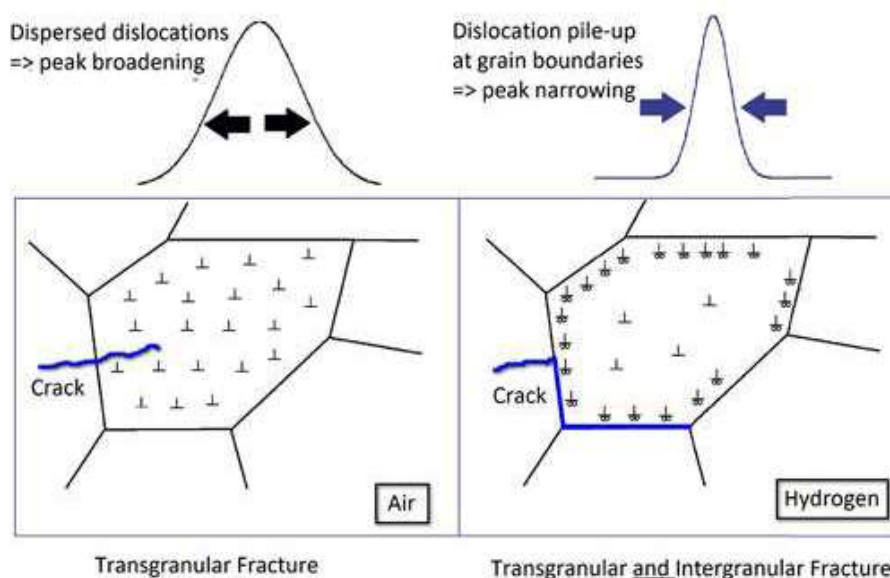


Figura 4.11: Illustrazione del movimento di dislocazione all'interno dei grani di acciaio [12].

Il restringimento o l'ampliamento dei picchi di diffrazione (parte superiore della Figura 4.11) indica la distribuzione della dislocazione. Il lato sinistro mostra che in un ambiente di aria le

dislocazioni sono distribuite uniformemente sull'intero grano. Al contrario, in un ambiente di idrogeno le dislocazioni migrano verso i confini del grano (lato destro) a causa del meccanismo HELP [12].

Nel modello unificato HELP+HEDE, la plasticità localizzata tende a dominare quando la concentrazione di idrogeno è relativamente bassa ($HELP > HEDE$). In questa fase, si osserva spesso una frattura di tipo duttile con coalescenza di microvuoti [13].

Le modalità di frattura delle leghe infragilite sono normalmente caratterizzate dall'acquisizione di immagini al microscopio elettronico a scansione (scanning electron microscope - SEM) della superficie di frattura dall'alto o in sezione trasversale. Gli esempi sono presentati rispettivamente in *Figura 4.12 A* (vista dall'alto) e *B* (sezione trasversale), che mostrano la frattura intergranulare indotta dall'idrogeno lungo i bordi dei grani dell'austenite (GB) in un acciaio martensitico temperato.

Le migliori pratiche per l'esame delle superfici di frattura richiedono osservazioni con un angolo inclinato e ad alta risoluzione in modo che le caratteristiche critiche ma sottili dell'HE possano essere correttamente catturate e correttamente collegate con i meccanismi associati. Ad esempio, la *Figura 4.12 C* fornisce un'immagine a basso ingrandimento che può essere considerata come una manifestazione di frattura fragile; tuttavia, un'immagine ad alta risoluzione dello stesso campione indicava la presenza di fossette sottili, come mostrato nella *Figura 4.12 D*, che indicavano una certa deformazione plastica durante la frattura indotta dall'idrogeno. L'HE provoca tipicamente una perdita macroscopica di duttilità; tuttavia, ci sono molte modalità di frattura microscopica tra cui la formazione di cavità, frattura fragile e quasi clivaggio transgranulare con micro-creste, come mostrato in *Figura 4.12 E e F*. Per la frattura duttile l'aumento della densità delle fossette nei campioni affetti da HE indica che l'idrogeno facilita la nucleazione e la crescita dei micro-cavità [10].

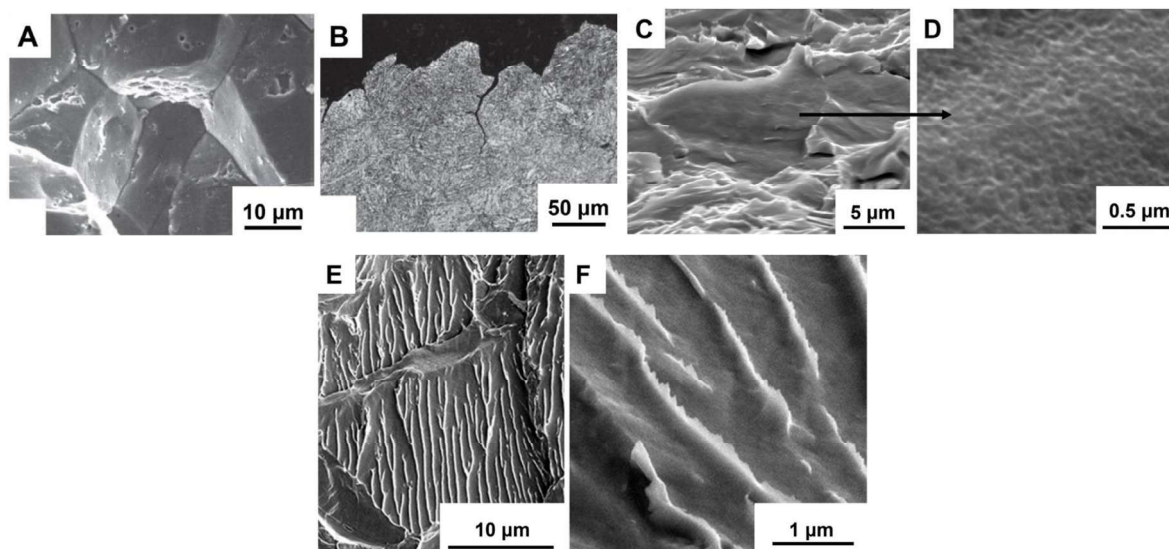


Figura 4.12: Frattografia di fratture macroscopicamente fragili indotte dall'idrogeno [10].

La Figura 4.13 mostra visivamente l'HE attraverso immagini SEM delle aree di frattura di due varianti di acciaio, mostrando gli effetti della pre-idrogenazione sulla microstruttura dell'acciaio. Le superfici di S355 (Figura 4.13 A) e H8 (Figura 4.13 C) senza idrogeno mostrano una tipica morfologia duttile, caratterizzata dalla nucleazione, crescita e coalescenza di microvuoti (MVC). Nell'acciaio S355, la superficie di frattura rimane duttile, con l'effetto dell'idrogeno limitato ai microvuoti più grandi e piatti, indicativi di HELP (Figura 4.13 B). Al contrario, la presenza di idrogeno nell'acciaio H8 trasforma significativamente il suo comportamento da duttile a fragile, con evidenti caratteristiche di clivaggio (Figura 4.13 D) [8].

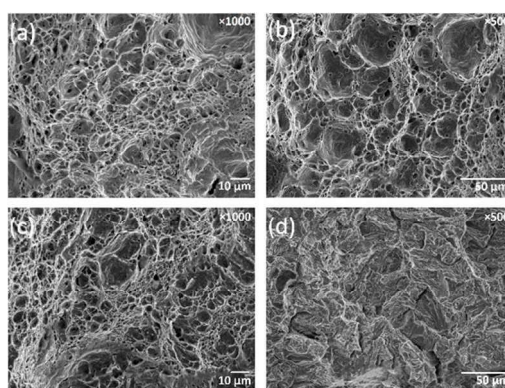


Figura 4.13: Superfici di frattura dei campioni: (a) S355 H-free; (b) S355 dopo il trattamento H; (c) H8 I-free; (d) H8 dopo il trattamento H [8]

4.3. Proprietà meccaniche

L'HE può ridurre la resistenza meccanica della lega e/o la duttilità nelle prove di trazione (UTS, Ultimate Tensile Strength) come mostra per due diversi acciai la *Figura 4.14A* e B. Le metriche comuni per la suscettibilità all'HE per i provini di tipo a trazione sono la perdita di resistenza e la perdita di duttilità:

$$\text{Indice di perdita di resistenza} = \frac{\sigma_{ref} - \sigma_H}{\sigma_{ref}}; \text{Indice di perdita di duttilità} \\ = \frac{RA_{ref} - RA_H}{RA_{ref}}$$

Dove σ_H (o RA_H) è la resistenza (o riduzione di area) nell'idrogeno e σ_{ref} (RA_{ref}) è la resistenza (o riduzione di area) in una condizione priva di idrogeno, tipicamente aria o gas inerte. L'aumento della suscettibilità all'HE si manifesta con una forza inferiore σ_H o una ridotta duttilità RA_H nell'idrogeno, portando a un valore maggiore per l'indice di perdita di forza o di duttilità. L'HE può anche causare una crescita più rapida di crepe da fatica. Questo è mostrato nella *Figura 4.14C* per un acciaio austenitico, che richiedeva circa la metà del numero di cicli in presenza di idrogeno per raggiungere la stessa lunghezza di cricca del campione senza idrogeno [10].

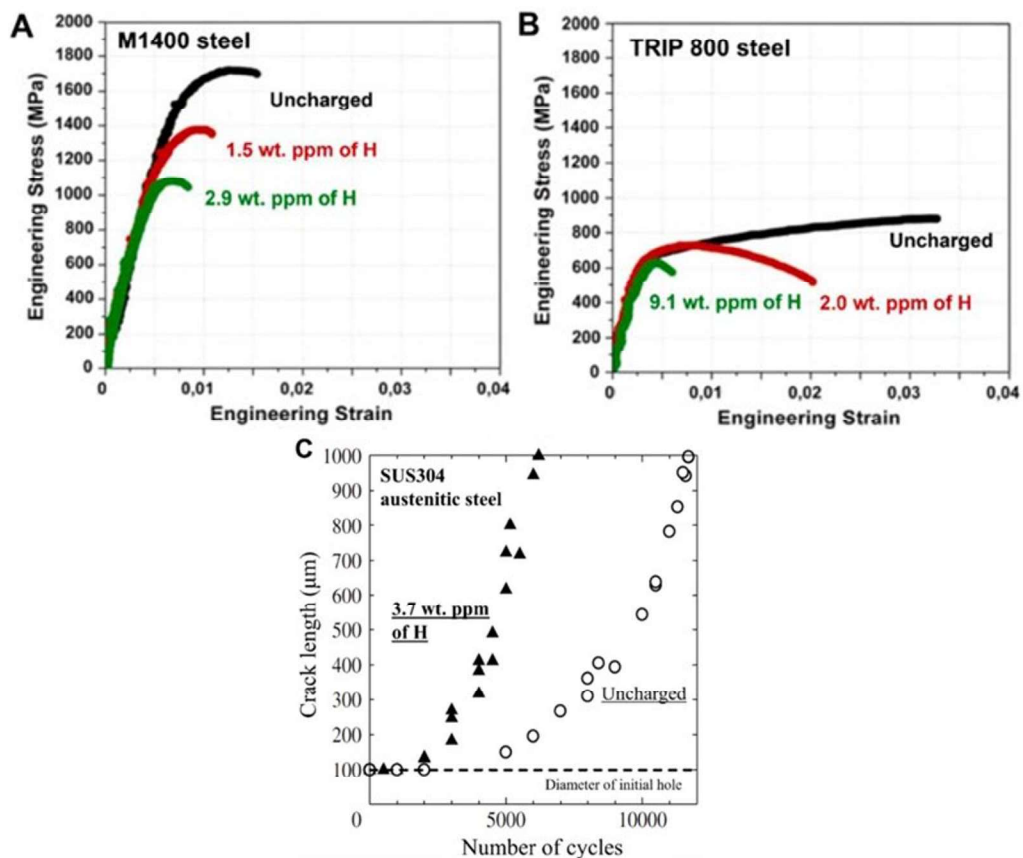


Figura 4.14: Effetto dell'HE su forza(A), duttilità(B) e resistenza alla fatica(C) [10]

L'HE può anche manifestarsi come frattura ritardata indotta dall'idrogeno, che può essere caratterizzata dal tempo di rottura in un test di curvatura a U sotto carico costante, dove il tempo di frattura diminuisce con l'aumentare del contenuto di idrogeno, dello stress e/o della deformazione. Questi test, che caricano il provino al di sotto dell'UTS (quindi senza cedimenti immediati), indicano che la presenza di idrogeno può diminuire il fattore di intensità della sollecitazione di soglia richiesto per la crescita della cricca o causare cricche sub-critiche per alcune condizioni di stress. Questo tipo di HE può verificarsi a circa la metà della tensione di snervamento con velocità di cricca fino a 10^{-4} m/s [10].

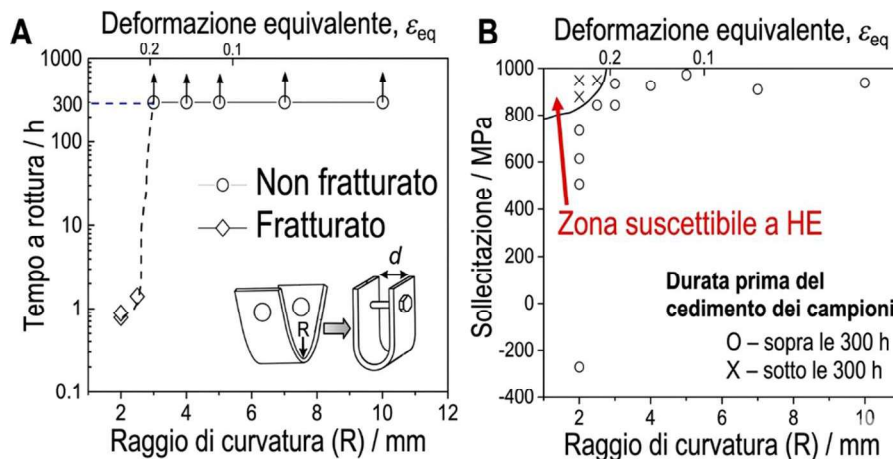


Figura 4.15: Test di curvatura a U per la caratterizzazione della frattura indotta da H. (A) Tempo alla frattura in funzione della deformazione utilizzando un limite di 300 ore. (B) Mappa della frattura HE sforzo-deformazione con la sollecitazione valutata mediante misurazione a raggi X o calcolo agli elementi finiti [10]

4.4. Temperatura, velocità di deformazione e resistenza

La suscettibilità all'HE dipende dalla temperatura ed è spesso più grave a una temperatura vicina alla temperatura ambiente, come mostrato in Figura 4.16 dove l'HE raggiunge un massimo a 300-320 K ($T_{amb}=293K$).

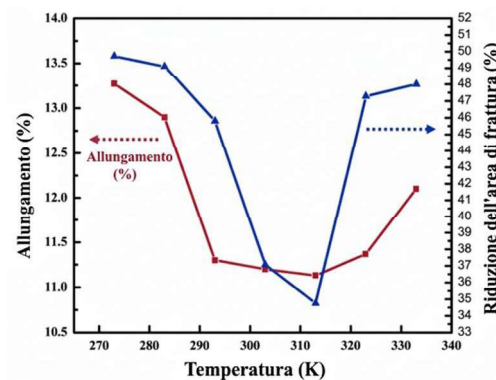


Figura 4.16: Finestra di temperatura per HE, fa riferimento a provini in acciaio ferritico/bainitico con carica continua di idrogeno durante un test di velocità di deformazione lenta; in rosso vediamo l'andamento dell'allungamento, mentre in blu l'andamento della riduzione dell'area di frattura [10]

L'influenza della temperatura è correlata alla cinetica di diffusione dell'idrogeno e al trasporto verso aree sensibili nella microstruttura del materiale. A bassa temperatura (sotto quella ambiente), l'idrogeno non ha sufficiente mobilità per facilitare i meccanismi HE controllati dalla diffusione che portano alla frattura, sebbene HE possa ancora avvenire attraverso un meccanismo che non richiede la diffusione dell'idrogeno (come la decoesione del bordo del grano). Ad alta temperatura, l'idrogeno è troppo mobile per essere bloccato dalle dislocazioni. Analogamente alla temperatura, la cinetica del movimento dell'idrogeno influisce sulla suscettibilità dell'HE a diverse velocità di deformazione. La *Figura 4.17A* mostra che l'UTS e l'allungamento (duttilità) di un acciaio martensitico a basso tenore di carbonio, caricato e non caricato con idrogeno, sono diminuiti con la diminuzione della velocità di deformazione, dimostrando che HE è maggiore a velocità di deformazione inferiori. L'analisi frattografica (*Figura 4.17B*) degli stessi campioni di A mostra una frazione di area superficiale delle caratteristiche duttili e fragili, indicando un cambiamento da frattura transgranulare-duttile a frattura intergranulare-fragile con velocità di deformazioni decrescenti.

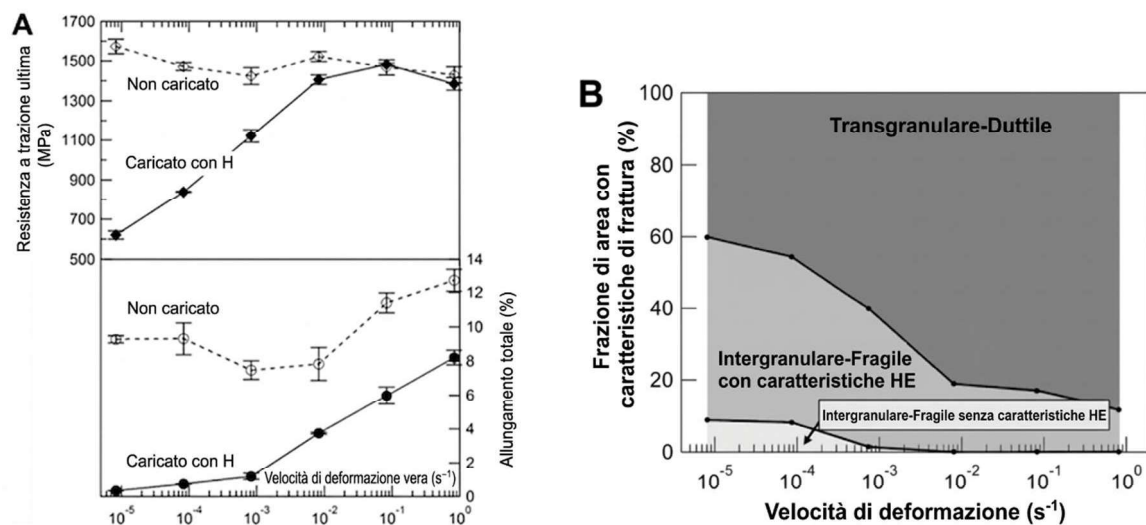


Figura 4.17: Effetto della velocità di deformazione sull'HE [10].

Come regola generale, all'interno di una classe di leghe, le leghe con una resistenza più elevata tendono ad essere più suscettibili all'HE. Pertanto, è necessario prestare la massima attenzione quando si considera l'uso di acciaio con una resistenza superiore a 1 GPa in un ambiente contenente idrogeno. Questa relazione tra resistenza e suscettibilità può essere attribuita alla forte interazione dell'idrogeno con difetti cristallini come dislocazioni e bordi di grano (GB), che determinano in gran parte la resistenza del materiale e le sollecitazioni più elevate (e quindi la concentrazione di idrogeno) raggiunte nella regione di frattura. Le correlazioni della

suscettibilità all'HE con la densità di dislocazione e la granulometria, per un'ampia gamma di acciai bainitici e martensitici con resistenze simili, sono mostrate rispettivamente in *Figura 4.18 A e B* [10].

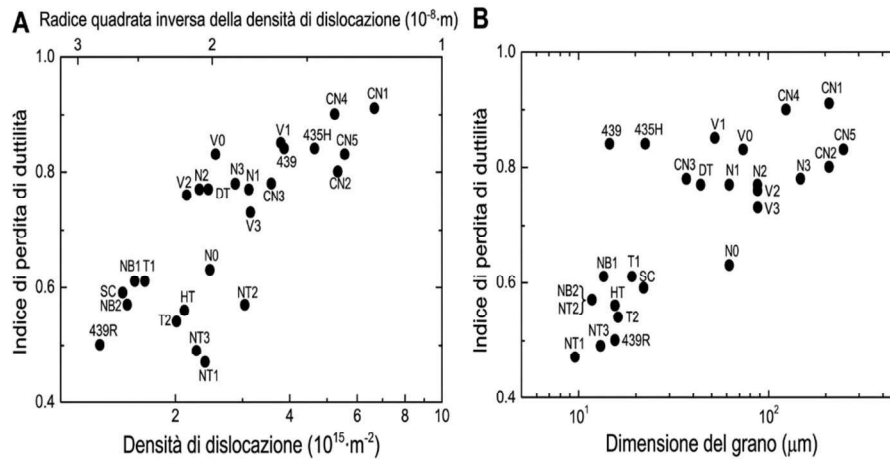


Figura 4.18: Dislocazioni e granulometria rispetto alla suscettibilità ambientale all'HE. Indice di perdita di duttilità (suscettibilità HE) in funzione di (A) densità di dislocazione e (B) granulometria in una gamma di acciai bainitici e martensitici con resistenze simili (853-1142 MPa) [10].

4.5. Prove meccaniche

Ci sono vari metodi disponibili in letteratura per valutare l'EHE (Environmental Hydrogen Embrittlement), ma il più comune è basato sullo Slow Strain Rate Testing (SSRT). Questo test consiste nell'applicare ad un provino una trazione con una velocità di allungamento molto ridotta. Durante la prova, il carico varia, mentre la velocità di deformazione viene mantenuta costante e risulta di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto a una normale prova di trazione, generalmente compresa tra 10^{-5} s^{-1} e 10^{-6} s^{-1} .

L'idrogeno può entrare a contatto con il provino prima del test SSRT (pre charging) o anche durante il test (in situ charging) tramite diverse metodologie. Tra esse c'è, ad esempio, la carica catodica che consiste nell'imporre una differenza di potenziale tra un anodo e un catodo (che in questo caso è il provino stesso) per far avvenire una reazione che porta alla formazione di idrogeno sulla superficie del provino.

Un metodo più semplice consiste nell'esposizione ad un ambiente in cui è presente idrogeno puro a pressioni molto elevate [14].

Ci sono varie normative che impongono gli standard per la preparazione dei provini e le misurazioni da effettuare nei test, come l'ASTM G129 e l'ASTM G142. In linea generale, per valutare la suscettibilità all'HE, si confrontano le proprietà meccaniche del provino in un

ambiente saturo di H_2 con quelle standard in ambiente inerte e da questo confronto si ha un'idea sull'entità dell'HE [14].

Per esempio, la prova descritta nella norma ASTM G142–98 [15] consiste nell'esporre provini ad un ambiente gassoso contenente H_2 , a vari valori di pressione e temperatura, mentre vengono sollecitati a rottura in tensione uniassiale, per confrontarla con i risultati ottenuti in ambiente inerte. In particolare, l'ambiente alla quale si espongono i provini può contenere H_2S gassoso con una concentrazione variabile di H_2 o soluzioni clorate, le temperature e le pressioni delle prove sono variabili che si possono manipolare in base alle condizioni operative di funzionamento del materiale.

Un altro metodo molto utilizzato per valutare l'HE consiste nell'esporre il campione metallico ad un'ambiente saturo di H_2O . In ambienti umidi, infatti, l'acqua presente sotto forma di vapore può dissociarsi sulla superficie metallica, soprattutto se il metallo è in uno stato teso o presenta difetti superficiali, generando idrogeno atomico.

L'idrogeno così generato può diffondere nel reticolo cristallino del metallo, specialmente lungo i bordi di grano o le dislocazioni, dove provoca riduzione della coesione tra gli atomi e nucleazione facilitata di cricche che a loro volta comportano fratture intergranulari.

Questa procedura di analisi è meno efficace, in quanto, nell'ambiente a contatto col metallo non è presente idrogeno puro bensì H_2O (umidità). In aria umida l'ingresso dell'idrogeno dipende da processi di corrosione, da film di ossidi superficiali e dalla percentuale stessa di umidità [16]. In gas H_2 puro ad alta pressione, invece, l'ingresso e gli effetti sono decisamente più elevati e rapidi: l'ambiente stesso favorisce diffusione e permeazione, senza dover attendere film di corrosione o reazioni superficiali [17].

5. Effetti dell'idrogeno sui materiali impiegati nei motori endotermici

I parametri da valutare per l'infragilimento di idrogeno sono sicuramente la propagazione della cricca nel provino, le curve sforzo-deformazione a monte e a valle dell'esposizione all'ambiente corrosivo e la diffusività dell'idrogeno nel mezzo, questi parametri verranno valutati in funzione della pressione e della temperatura.

Nei motori tradizionali, gli acciai ad alta resistenza, le ghise e le leghe di alluminio sono impiegati per le loro eccellenti proprietà meccaniche, ma quando l'idrogeno viene usato come combustibile, può penetrare in questi materiali, causando danni attraverso l'infragilimento da idrogeno, un processo che, come abbiamo visto, compromette la tenacità e la duttilità dei metalli.

Ecco una tabella riepilogativa dei materiali principali impiegati nella costruzione di un motore endotermico. [18]

Componente	Materiale
Blocco motore	Ghise e leghe di Alluminio
Pistone	Leghe Al-Si-Cu-Mg
Anello del pistone	Ghise e Acciaio Inox
Albero a camme	Ghisa, acciai Cr-Mo
Valvola	Acciaio termoresistente, leghe di Ti e materiali ceramici SiC
Sede della valvola	Metalli sinterizzati a base di Fe e Ghise
Turbocompressore	Ghise al Ni, acciai da colata, superleghe
Bronzina	Leghe Al-Si-Sn e Cu-Pb

Tab.5.1 materiali impiegati nelle varie parti dei motori endotermici [18].

Nei motori a combustione, ciascun componente deve soddisfare requisiti specifici di resistenza, durabilità e stabilità termica, dato l'ambiente estremo a cui è sottoposto. La scelta dei materiali è dunque accurata e si basa sulla valutazione delle proprietà meccaniche e termiche, nonché sulla loro compatibilità con le sollecitazioni tipiche del motore. È quindi fondamentale comprendere a fondo i meccanismi dell'infragilimento da idrogeno nei diversi materiali per poterli selezionare o trattare adeguatamente, progettando motori sicuri ed efficienti.

Dalla *Figura 5.1* si vede come differiscono di molto i valori di diffusività dell' H₂ di vari materiali ad un aumento di temperatura.

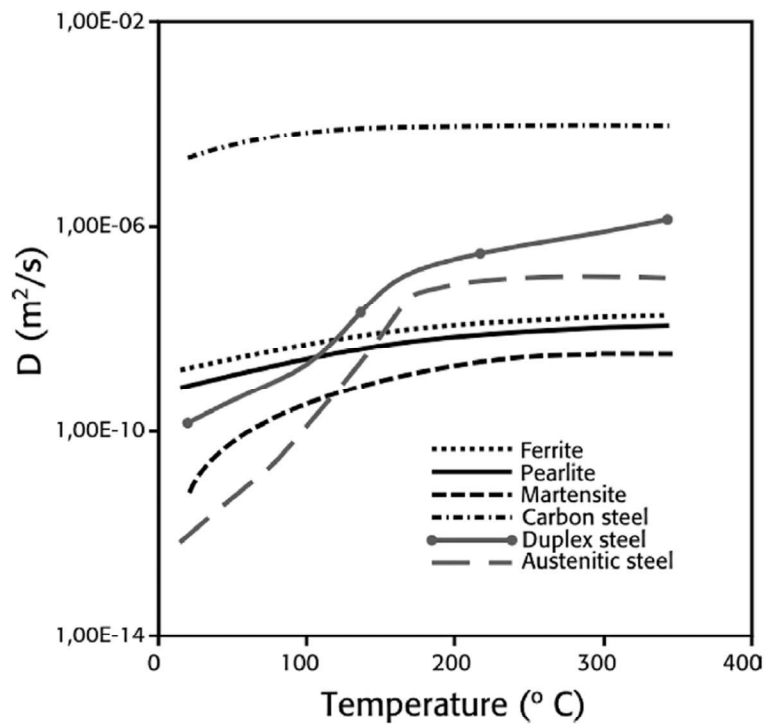


Figura 5.1: Diffusività dell'idrogeno per diversi materiali [19].

Vediamo allora i principali materiali che troviamo all'interno del motore a combustione interna, le loro caratteristiche e i loro comportamenti in presenza di un ambiente carico di idrogeno.

Dalla tabella riepilogativa risulta che le classi dei materiali principali da approfondire sono tre:

- Acciai (in minima parte)
- Ghise
- Leghe per colata di Alluminio

5.1. Infragilimento dell'Acciaio

Sono diverse le varietà di acciaio impiegate nei motori endotermici, gli impieghi più comuni sono nella realizzazione delle bielle, dell'albero motore, dei collettori di scarico e delle valvole. All'interno di un motore endotermico, rispetto alle ghise e alle leghe di alluminio (che analizzeremo più avanti), gli acciai hanno meno impieghi che implicano un contatto diretto con l'idrogeno. Bielle, albero motore e collettori di scarico, infatti, nel motore HICE lavorerebbero in un ambiente privo di idrogeno; ma possono esserci componenti come valvole, candele, sedi di valvole e iniettori che possono essere soggetti a interazioni con l'idrogeno, al limite può esserci anche una percentuale di idrogeno non reagito nei collettori di scarico. Per questi motivi andremo ad analizzare le varietà di acciai più utilizzate in queste parti dei motori endotermici: Acciai Cr-Mo, Ni-Cr e Fe-Ni.

5.1.1. Acciai Ni-Cr (austenitici)

Gli acciai inox Ni-Cr trovano applicazione principalmente per i collettori di scarico o per le valvole. Il contatto diretto con l'idrogeno impone, in questo caso, una maggiore attenzione nell'analisi della risposta di questi acciai ad un ambiente saturo di H₂.

L'idrogeno tende a diffondersi tra i bordi di grano della struttura cristallina degli acciai Ni-Cr, indebolendo la coesione tra i grani stessi. Quando l'idrogeno si accumula, può causare cricche intergranulari, in cui le fratture si propagano lungo i bordi di grano, aumentando la probabilità di rottura [20].

Vediamo i risultati di uno studio in cui si valuta la risposta all'HE di tre acciai inox austenitici Ni-Cr a varie pressioni di gas idrogeno usati nei sistemi di scarico [14].; essi sono il 3R65, il 3R60 e il HP160. Nella Tabella 5.2 è mostrata la composizione chimica dei tre acciai.

	3R65	3R60	HP160
C	< 0.03	< 0.03	< 0.03
Si	0.4	0.4	0.5
Mn	1.8	1.5	4.1
Cr	16.6	17.2	20.6
Mo	2	2.6	2.3
Ni	11.4	13	9.6
N	0.06	0.05	0.39
Nieq	27.4	29.6	33.9

Tabella 5.2: Composizione chimica delle tre leghe 3R65, 3R60 e HP160 [14].

Molti studi tra cui quello in esame usano il numero Nickel equivalente Ni_{eq} per indicare la resistenza alla formazione di martensite come indicatore dell'immunità di un tipo di acciaio all'HE [14]. La formula del Ni_{eq} è la seguente:

$$Ni_{eq} = Ni + 12.93C + 1.11Mn + 0.72Cr + 0.88Mo - 0.27Si + 7.55N$$

Il numero di Ni_{eq} è influenzato dalla presenza di vari atomi come l'Azoto, il Silicio, il Molibdeno, il Cromo, il Manganese e il Carbonio, oltre ovviamente al Nichel. Per i tre provini sono stati condotti test SSRT a una pressione di 85 MPa per l'HP160 e 87.5 MPa per 3R65 e il 3R60. I test sono stati condotti in accordo con l'ASTM G129, di cui abbiamo già parlato nel capitolo precedente, in un ambiente composto da H_2 puro al 99.99% ad una temperatura di - 40 °C. Dopo aver ricavato i risultati dai test SSRT, sono stati comparati con gli stessi valori stavolta ricavati in aria atmosferica. In particolare, l'HE si è valutato considerando tre parametri:

- Tensione a rottura σ_{H2}
- Riduzione dell'area A_{H2}
- Elongazione a rottura ε_{H2}

Per ogni valore è stato calcolato il rapporto con il suo corrispondente misurato in aria; dunque, i tre parametri di riferimento sono i seguenti:

$$Rm = \frac{\sigma_{H2}}{\sigma_{aria}} \quad RA = \frac{\text{riduzione area}_{H2}}{\text{riduzione area}_{aria}} \quad A = \frac{\varepsilon_{H2}}{\varepsilon_{aria}}$$

I risultati dei test per i tre provini di acciaio inox austenitico Ni-Cr sono mostrati in figura 5.2.

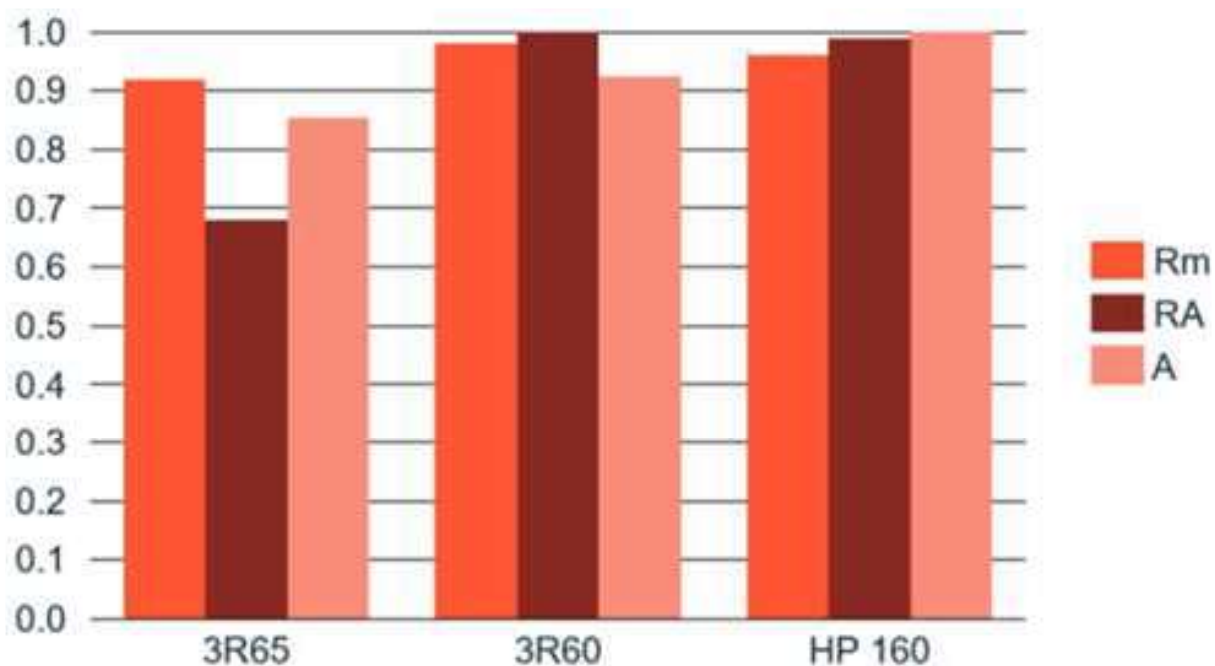


Figura 5.2: Valori degli indici Rm, RA e A ricavati dai test SSRT a 85-87.5 MPa e -40 °C [14].

La lega 3R65 ha mostrato un rapporto di riduzione dell'area significativamente ridotto così come il rapporto di allungamento, mentre 3R60 e HP160 hanno i tre indici prossimi a 1.

Nello studio sono state analizzate anche le superfici di frattura tramite SEM (Microscopio a Scansione Elettronica) mostrate nella Figura 5.3.

Come mostrato in Figura 5.3a, la lega 3R65, presenta una strizione ridotta, inoltre sono chiaramente visibili delle cricche secondarie, che indicano frattura fragile. La lega 3R60, così come HP160, presentano strizione e frattura duttile con presenza di fossette (Figure 5.3b e c).

Sono stati ottenuti buoni risultati con 3R60 e HP160, ma 3R65 ha mostrato una minore resistenza all'HE.

L'acciaio HP160, nonostante abbia il 9.6% di Ni, ha aumentato i livelli di Mn e N; dunque, raggiunge un valore Nickel equivalente superiore a 33.

L'acciaio 3R65, invece, ha un contenuto di nichel dell'11,4%, ma di Nickel equivalente solo del 27,4%.

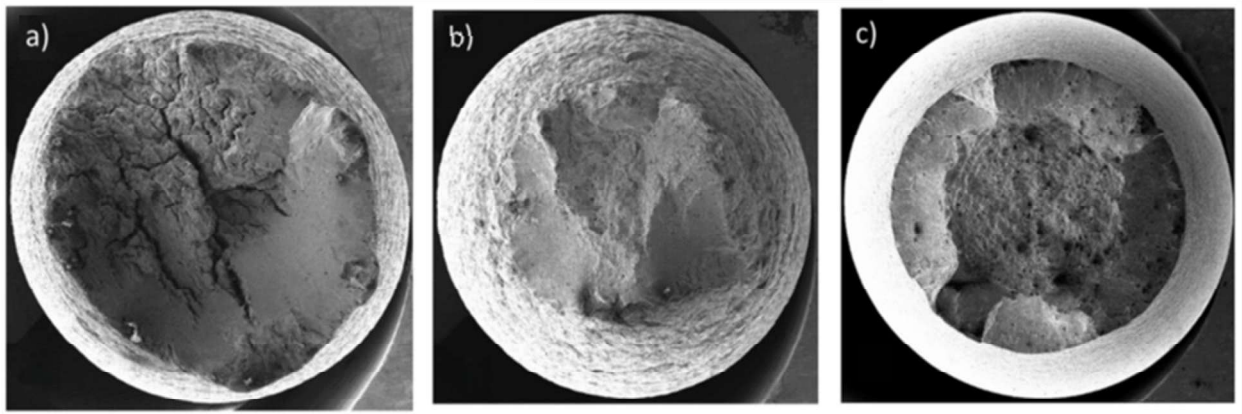


Figura 5.3: Fratture superficiali di a) 3R65 b) 3R60 c) HP160, immagini SEM [14].

Il confronto dei parametri di duttilità per i campioni esposti all'idrogeno rispetto all'ambiente inerte combinato con lo studio delle superfici di frattura ha dimostrato l'importanza di una stabilità dell'austenite sufficientemente buona. I gradi con un Ni equivalente di 33,9 e 29,6 hanno mostrato un'influenza trascurabile dell'idrogeno e il 3R65 con un Ni equivalente inferiore a 27,4 ha subito una rottura fragile. La buona resistenza all'infragilimento da idrogeno dell'HP160, con un contenuto di Ni inferiore ma un elevato equivalente di Ni, indica che un elevato equivalente di Ni e dunque la resistenza alla formazione della martensite migliora la resistenza all'infragilimento dell'idrogeno.

C'è da dire che alcune fonti però indicano chiaramente che gli equivalenti di Nichel (Ni_{eq}) non sono strumenti affidabili per prevedere con precisione la suscettibilità di specifiche colate all'infragilimento da idrogeno.

Sebbene esista un trend generale per cui la resistenza aumenta all'aumentare del Ni_{eq} , si riscontrano deviazioni significative nei risultati di HE per valori di Ni_{eq} tra 24 e 27, tipici degli acciai di grado 316. Per questi materiali, la composizione chimica nominale non è sufficiente a prevedere il comportamento reale.

Le metriche basate sugli equivalenti ignorano anche la metallurgia locale; ad esempio, le lamiere laminate mostrano una resistenza inferiore rispetto alle barre trafilate pur avendo lo stesso Ni_{eq} .

Questi calcoli, inoltre, non tengono conto dell'influenza dell'idrogeno sulla mobilità delle dislocazioni e sulla planarità dello scorrimento (*slip*), che è uno dei meccanismi predominanti dell'infragilimento [21].

5.1.2. Acciai Fe-Ni

L'ultimo acciaio che andremo a valutare è un acciaio inox al Ni, NCF3015, comunemente utilizzato per la produzione delle valvole motore [22]. La composizione è mostrata in *Tabella 5.3* e la sua microstruttura in *Figura 5.4*.

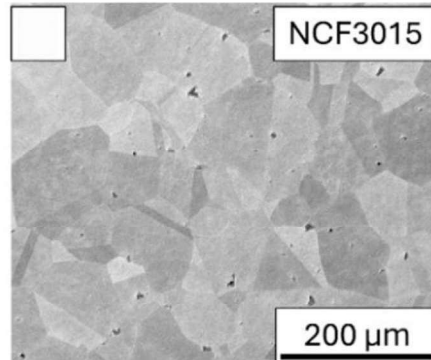


Figura 5.4: Microstruttura dell'acciaio NCF3015 [22].

% massa	C	Si	Mn	Ti	Cr	Ni	Al	Mo
NCF 3015	<0.08	<0.5	<0.5	2.3 - 2.9	13.5 - 15.5	30.0 - 33.5	1.6 - 2.2	0.4 - 1

Tabella 5.3 Composizione chimica dell'acciaio NCF3015 [22].

Lo studio usato come riferimento esegue una prova SSRT, secondo la norma ISO 7039:2024, sul provino di NCF3015, utilizzando provini cavi pressurizzati internamente con 200 bar di H₂, rispetto al gas inerte (Ar) come riferimento. I campioni hanno un diametro del foro di 2 mm, un diametro esterno di 8 mm e una lunghezza parallela di 16 mm.

Sono stati eseguiti due tipi di test, come mostrato in *Figura 5.5*, uno a temperatura ambiente (Room Temperature) e uno a 600 °C (High Temperature) [22].

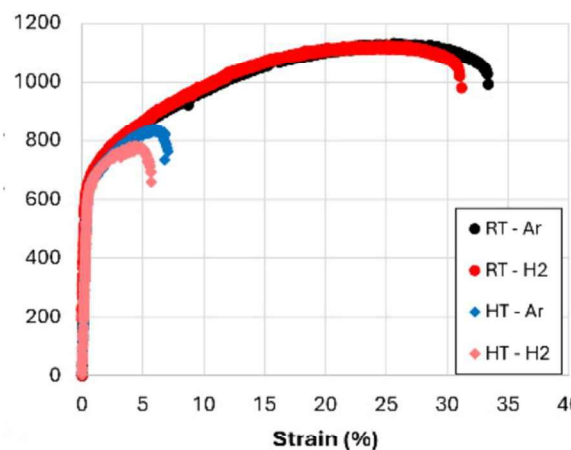


Figura 5.5: Curve sforzo-Deformazione ricavate in Argon e H₂ a due temperature RT (Room Temperature) e HT (High Temperature), per la lega NCF3015 [22].

Come evidenziato dalle curve ricavate, l'NCF3015 ha subito una leggera diminuzione della deformazione massima raggiunta, sia per la prova RT che per quella ad alte temperature. Nello

specifico in *Tabella 5.4* sono mostrati i valori del limite di snervamento del carico di rottura e della deformazione a rottura, delle prove SSRT, ricavati in H₂ e in Argon.

Materiale	Temp.	Lim. Snerv [MPa] H ₂	Lim. Snerv [MPa] Ar	Tensione a rottura [MPa] H ₂	Tensione a rottura [MPa] Ar	Elongazione Massima [%] H ₂	Elongazione Massima [%] Ar
NCF3015	RT	644±2	642±0.5	1122±5	1126±7	32±0.6	34±0.5
NCF3015	600 °C	638±4	636±0	785±11	838±3	6±0.5	8±0.7

Tabella 5.4. Proprietà meccaniche ottenute in argon e idrogeno a 200 bar, a temperatura ambiente e ad alta temperatura, per NCF3015 [22].

Dalla tabella vediamo che il discostamento delle proprietà meccaniche tra i due ambienti è minimo, infatti i valori delle tensioni di snervamento e di rottura, così come l'elongazione massima, ricavati in H₂ e in Argon sono molto simili. Questi risultati suggeriscono che l'NCF3015 ha una sensibilità molto ridotta all'infragilimento da idrogeno e dunque possiede un ottimo potenziale per una sua futura applicazione nei motori H₂ICE.

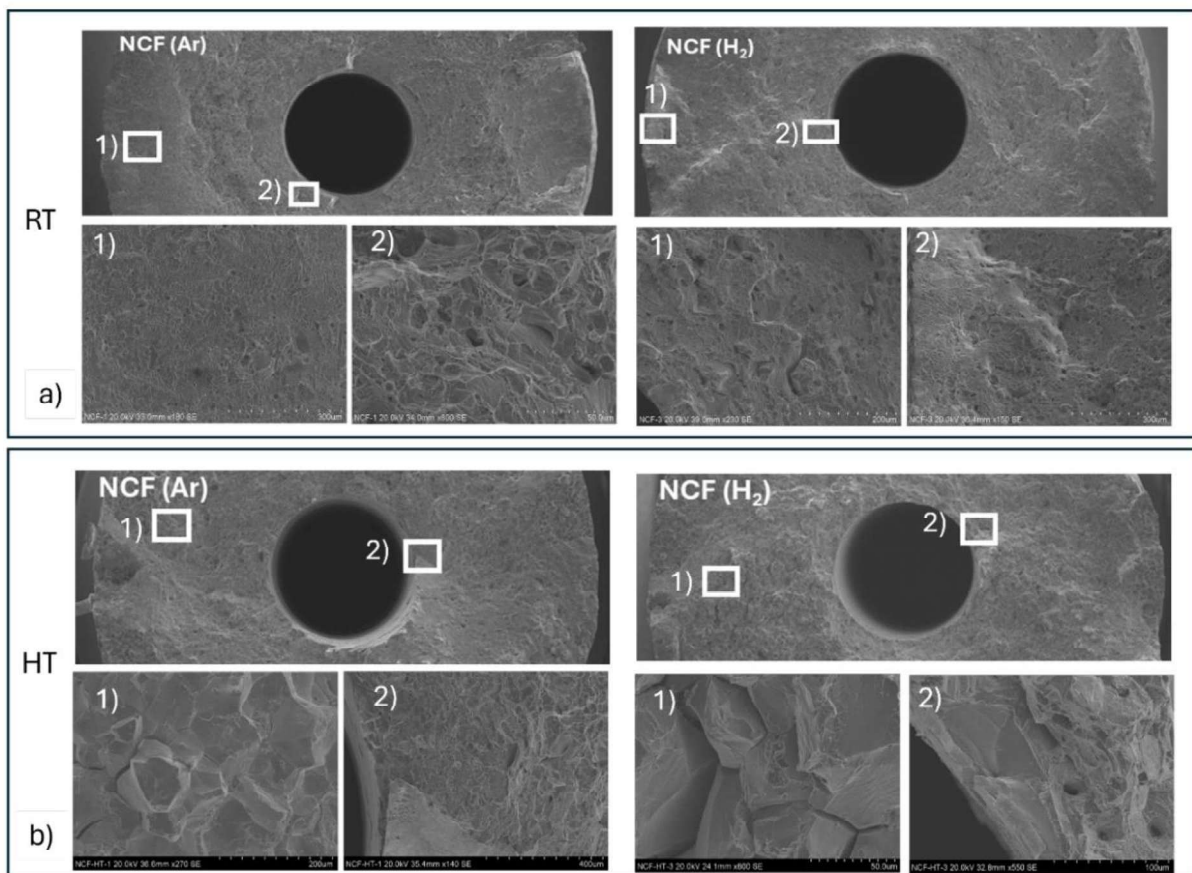


Figura 5.6: Superfici di frattura rappresentative ricavate da campioni SSRT testati in argon (a sinistra) e idrogeno (a destra) a) temperatura ambiente e b) alta temperatura per il materiale NCF3015. Le micrografie a maggiore ingrandimento scattate nell'area contrassegnata dai numeri nei riquadri bianchi sono riportate sotto le micrografie generali [22].

Dalla *Figura 5.6* in generale, per i campioni testati a temperatura ambiente in entrambi i gas, è stata osservata una superficie di frattura di tipo duttile.

In entrambi i casi non sono state osservate regioni piatte (tipiche di una rottura fragile) sulle superfici di frattura. Le superfici di frattura erano piene di fossette generate dalla coalescenza di microvuoti.

A differenza dei campioni testati a temperatura ambiente, entrambi i campioni testati ad alta temperatura in Ar e in H₂ hanno mostrato una deformazione macroscopica nulla o molto limitata.

Le superfici di frattura di entrambi i campioni presentavano ampie aree caratterizzate da frattura intergranulare (vedi *Figura 5.6b*).

Per entrambi i gas, erano inoltre presenti piccole zone in cui si osservava una frattura di tipo misto, sia duttile che fragile.

È importante sottolineare quindi che la frattura di tipo intergranulare non è stata associata alla presenza di idrogeno.

Pertanto, si può concludere che la modalità di frattura intergranulare rappresenta un comportamento generale del materiale NCF3015 ad alta temperatura, indipendentemente dall'ambiente.

5.2. L'infragilimento della ghisa

Le ghise possono essere utilizzate nei motori endotermici nella realizzazione degli anelli dei pistoni, del basamento e dell'albero motore e, in alcuni casi se non utilizzato l'acciaio, anche per i collettori di scarico.

Sono ampiamente utilizzate in diversi settori industriali grazie alle loro eccellenti proprietà di scorrimento, colabilità e duttilità. Tuttavia, l'infragilimento da idrogeno di queste ghise è ancora oggetto di studio in quanto non è stato completamente compreso [23].

5.2.1. Ghisa sferoidale

Lo studio condotto da Okumura [23] mira a scoprire il potenziale applicativo delle ghise sferoidali in applicazioni con idrogeno.

Il materiale indagato è una ghisa duttile JIS-FCD400 formata all'89% da ferrite e all'11% di perlite, la composizione, in termini di % massica, è mostrata in *Tabella 5.5*.

% mass	C	Si	Mn	P	S	Mg
JIS-FCD400	3.85%	2.66%	0.35%	0.04%	0.01%	0.44%

Tabella 5.5. Composizione chimica della ghisa JIS-FCD400 [23].

Il test alla quale è stato sottoposto il campione di ghisa si chiama test FCG (Fatigue Crack Growing). Questa analisi si divide in due parti, inizialmente il campione di ghisa viene inciso (provino precriccato), in seguito viene sottoposto a un carico con andamento sinusoidale.

Per valutare l'effetto dell'idrogeno, il provino è stato sollecitato in tre ambienti differenti: Aria, Idrogeno gassoso a 0,7MPa con una purezza superiore al 99,9% (H₂ puro) e Idrogeno gassoso a 0,7MPa contenente lo 0,1% in volume di ossigeno (H₂ + 0,1% in volume di O₂). I test sono stati condotti a tre temperature distinte: temperatura ambiente, 90 °C e 150 °C. In *Figura 5.7 e 5.8* è mostrata la crescita della cricca (dA/dn) in funzione del ΔK .

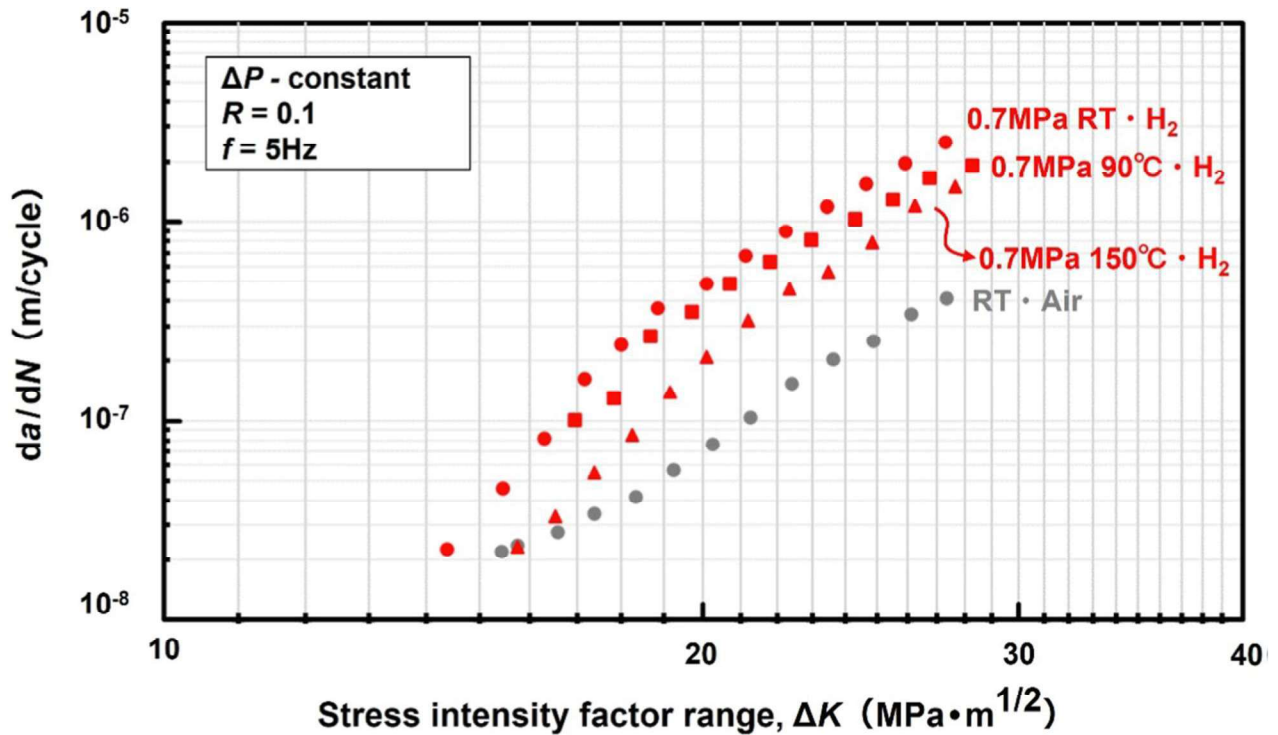


Figura 5.7 confronto del da/dN in funzione del ΔK in aria e in H₂ puro a tre diverse temperature [23].

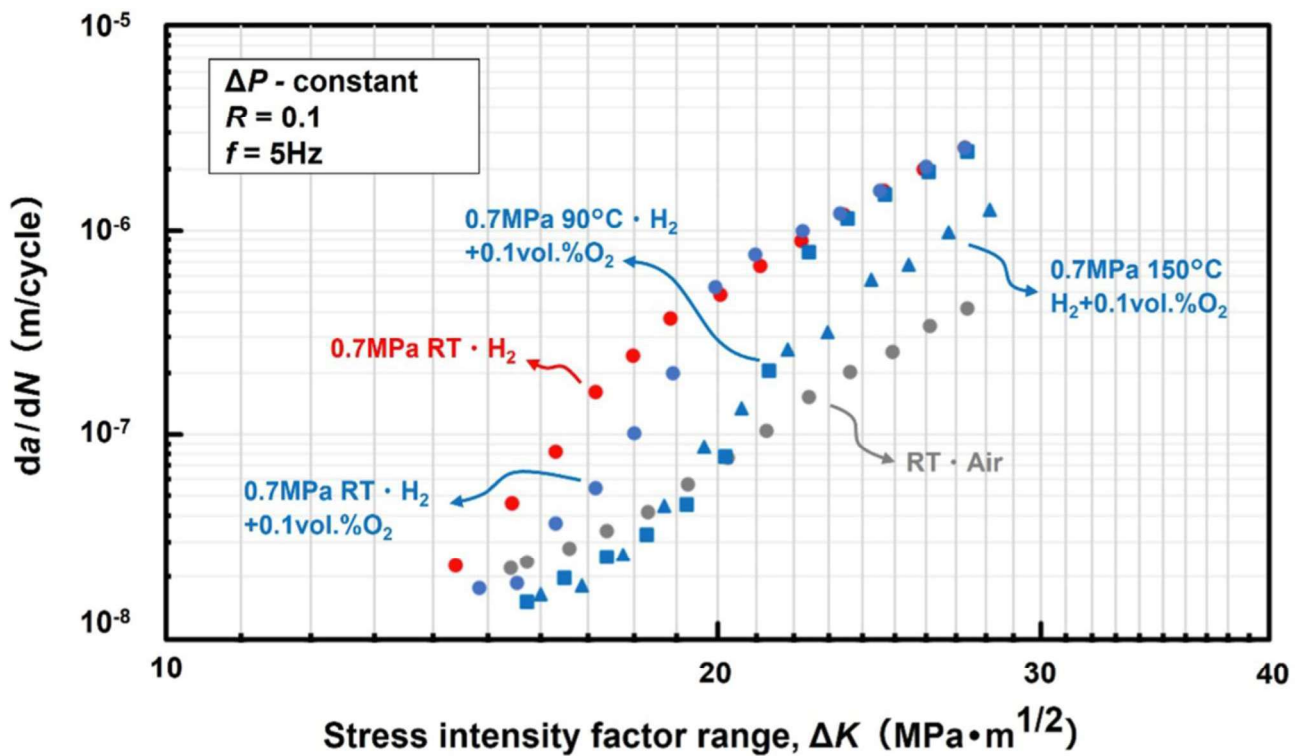


Figura 5.8 Confronto del da/dN in funzione del ΔK con 0.1% (vol) di O₂ a tre diverse temperature [23].

Dalla Figura 5.7 e 5.8 vediamo che la propagazione delle cricche aumenta all'aumentare del ΔK e ha un valore maggiore nei provini in un ambiente H₂ puro; infatti, nel regime di ΔK elevato, il da/dN in H₂ puro e a T ambiente (RT), era circa 7 volte maggiore rispetto a quella dell'aria (sempre a T ambiente).

Un'altra informazione importante che si ricava è che, in atmosfera idrogenata, un aumento di temperatura operativa fornisce un contributo positivo alla ghisa, dal grafico vediamo infatti che il da/dN a 150 °C è circa 3 volte minore rispetto a quello a temperatura ambiente (RT). La presenza di impurità di ossigeno invece rallenta la propagazione della cricca nel regime basso ΔK .

In *Figura 5.7* sono mostrate le analisi al SEM (Microscopia Elettronica a Scansione – *Scanning Electron Microscopy*) delle superfici delle cricche a valle della prova. Sia in regime a basso ΔK che ad alto ΔK , è stata osservata una morfologia più piatta in H_2 puro (dovuta tipicamente a frattura causata da infragilimento da idrogeno) rispetto a quella in aria; al contrario, nei casi in cui l'HEFCG (Hydrogen Embrittlement Fatigue Crack Growth) è mitigato da impurità di ossigeno e/o da temperature elevate, la superficie della frattura assomigliava a quella in aria; possiamo quindi affermare che aggiungendo O_2 o aumentando la temperatura la frattura torna a essere più duttile, quindi l'effetto dell'infragilimento diminuisce.

Ciò può essere spiegato dalla riduzione dell'occupazione del sito di intrappolamento dell'idrogeno per un nucleo di dislocazione. Come sappiamo e abbiamo già visto nel capitolo precedente, nel metallo l'idrogeno può penetrare e diffondere tra gli atomi. Durante questo processo, tende ad accumularsi in punti specifici del reticolo cristallino chiamati "siti di intrappolamento"; in questo modo riduce la coesione locale tra atomi e facilita la frattura.

È noto che l'energia necessaria per l'adsorbimento dell'ossigeno nelle superfici solide è minore di quella dell'idrogeno [23], dunque in presenza di O_2 si formerà barriera di ossido, o ossigeno adeso, sulla superficie metallica che innalzerà la barriera energetica per adsorbimento dell'idrogeno e contemporaneamente diminuiranno i siti di adsorbimenti disponibili. Entrambi questi effetti inibiscono quantitativamente la penetrazione di H_2 nei provini di JIS-FCD400.

Ad elevate temperature invece vi è una competizione tra due effetti contrastanti; il primo è l'aumento dell'adsorbimento che è un processo favorito dalle alte temperature, il secondo è la diminuzione dell'effetto barriera del film di ossigeno. Il risultato finale dipende da quale di questi due effetti è più rilevante [23].

Dalle immagini e dai diagrammi risulta evidente sia l'effetto che l'idrogeno ha sul campione sia l'influenza positiva dell'impurità di ossigeno, che mitiga la propagazione della cricca anche all'aumentare della temperatura.

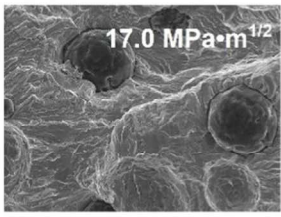
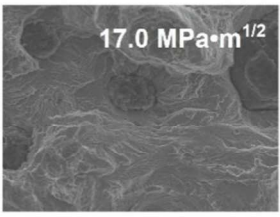
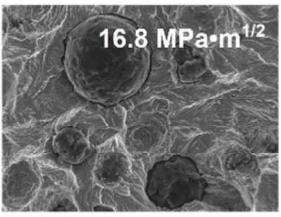
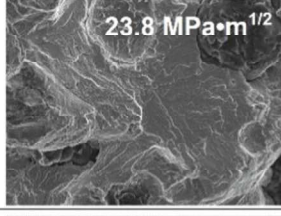
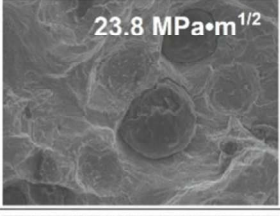
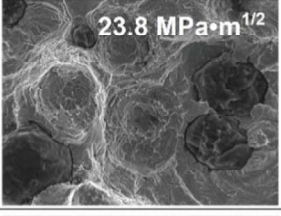
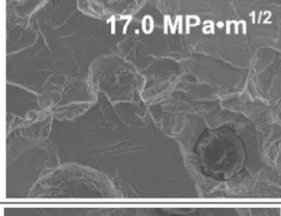
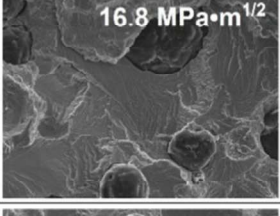
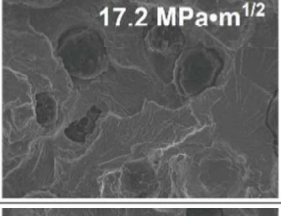
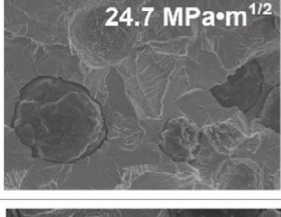
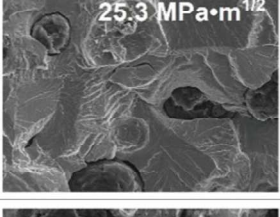
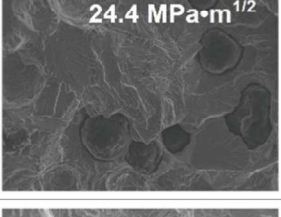
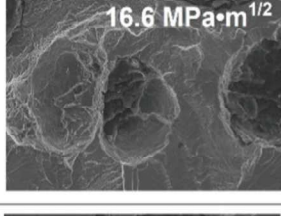
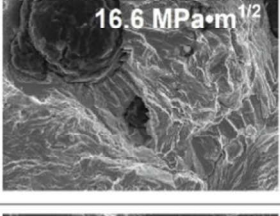
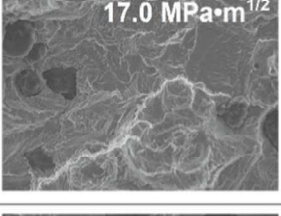
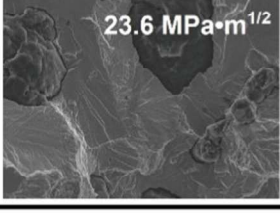
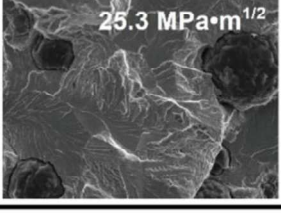
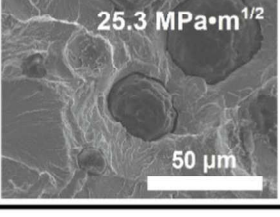
Atmosphere	ΔK	Room Temperature	90°C	150°C
Air	Low ΔK	 17.0 MPa·m ^{1/2}	 17.0 MPa·m ^{1/2}	 16.8 MPa·m ^{1/2}
	High ΔK	 23.8 MPa·m ^{1/2}	 23.8 MPa·m ^{1/2}	 23.8 MPa·m ^{1/2}
0.7MPa Pure H ₂	Low ΔK	 17.0 MPa·m ^{1/2}	 16.8 MPa·m ^{1/2}	 17.2 MPa·m ^{1/2}
	High ΔK	 24.7 MPa·m ^{1/2}	 25.3 MPa·m ^{1/2}	 24.4 MPa·m ^{1/2}
0.7MPa H ₂ +0.1vol.%O ₂	Low ΔK	 16.6 MPa·m ^{1/2}	 16.6 MPa·m ^{1/2}	 17.0 MPa·m ^{1/2}
	High ΔK	 23.6 MPa·m ^{1/2}	 25.3 MPa·m ^{1/2}	 25.3 MPa·m ^{1/2} 50 μm

Figura 5.9 Superfici di frattura analizzate con il SEM (Scanning Electron Methods). I valori di ΔK indicati in ogni immagine [23].

I risultati di questo studio hanno evidenziato che diverse leghe di ghisa non mostravano segni di infragilimento da idrogeno significativi, il discostamento dalla curva RT è minimo, anche se esposte a concentrazioni di idrogeno che tipicamente causano infragilimento negli acciai ad alta resistenza [23].

Ciò suggerisce che questo materiale potrebbe essere una scelta valida per i componenti da utilizzare in applicazioni con idrogeno [23].

5.2.2. Ghise CGI e SiMo51

Per valutare l'HE di altri due tipi di ghisa, utilizzati per la produzione di vari componenti del motore, ci viene in aiuto lo studio di Sefer et al. [22]. La ghisa CGI (Compacted Graphite Iron) e la SiMo51 sono utilizzate per la realizzazione, rispettivamente, delle testate (cylinder heads) dei sistemi di scarico dei motori endotermici. Entrambe le microstrutture (*Figura 5.10*) consistono in una matrice ferritica con all'interno particelle di grafite, nella SiMo51 le particelle di grafite sono sferoidali, mentre nella CGI sono vermicolari.

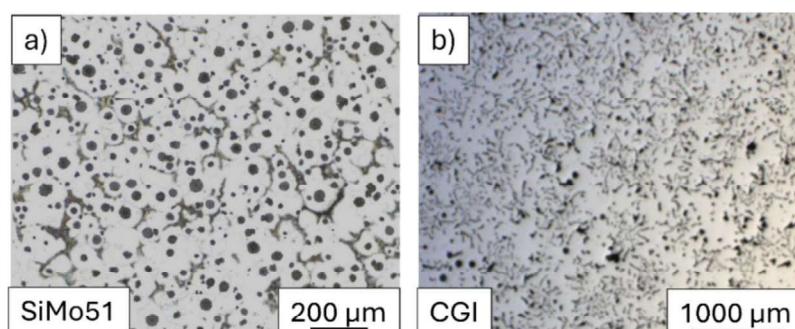


Figura 5.10: Microstrutture delle ghise SiMo51 e CGI [22].

Di seguito è mostrata la *Tabella 5.6* con la composizione chimica delle due ghise.

	C	Si	Mn	Cr	Cu	Ni	Mo
CGI	3.6-3.9	1.7-2.4	< 0.5	< 0.1	0.5-1	-	-
SiMo51	3-3.5	4.2-4.8	< 0.4	< 0.1	<0.1	< 0.1	0.8

Tabella 5.6: Composizione chimica in % massica dei materiali analizzati [22].

Nello studio sono state effettuate delle prove di trazione SSRT, utilizzando provini cavi pressurizzati internamente con 200 bar di H₂. I campioni hanno un diametro del foro di 2 mm, un diametro esterno di 8 mm e una lunghezza parallela di 16 mm.

Da queste prove sono stati ricavati i diagrammi sforzo-deformazione e sono stati confrontati con gli stessi diagrammi riferiti a test SSRT in ambiente inerte (Argon).

Per valutare anche l'effetto della temperatura sull'HE, i test sono stati condotti sia a temperatura ambiente che a temperature elevate (300 °C per CGI e 600 °C per SiMo51). In *Figura 5.11* sono mostrati i risultati dei test SSRT.

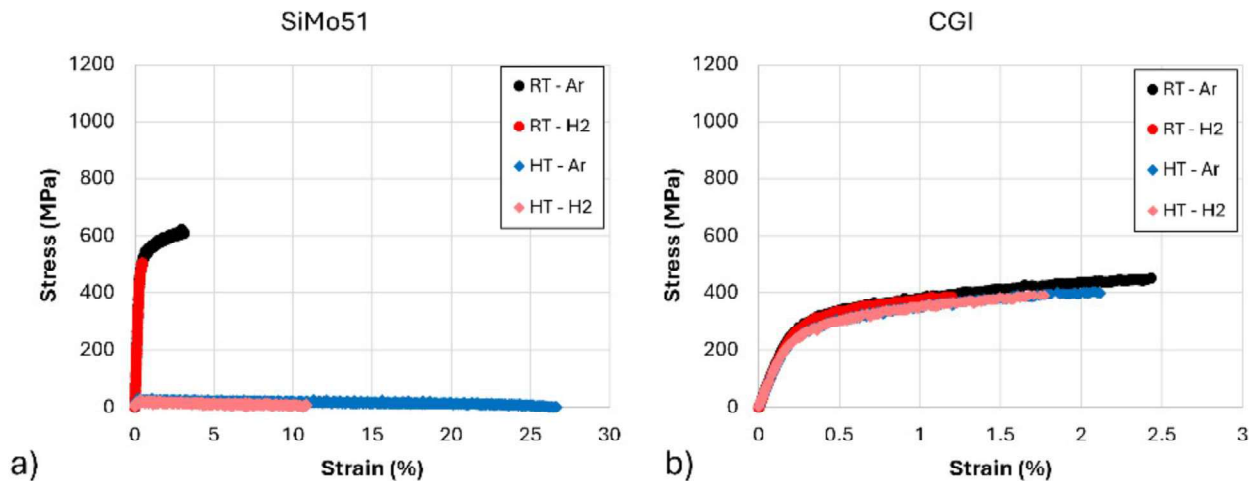


Figura 5.11: Curve sforzo-Deformazione ricavate in Argon e H₂ a due temperature RT (Room Temperature) e HT (High Temperature), a) SiMo51 b) CGI [22].

Dai diagrammi è emerso che il materiale SiMo51 presenta una perdita significativa delle proprietà meccaniche a causa dell'idrogeno, sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura, mentre la ghisa a grafite compatta (CGI) mostra una sensibilità più elevata a temperatura ambiente. Infatti, nel diagramma sforzo-deformazione del SiMo51, l'allungamento massimo diminuisce sensibilmente passando da un ambiente inerte (Argon) ad uno saturo di H₂, inoltre, nella prova a temperatura ambiente (RT) diminuisce anche lo sforzo massimo.

Discorso leggermente diverso per la ghisa a grafite compatta, che, come si evince dalle sue curve sforzo deformazione, passando da un ambiente inerte ad un ambiente con H₂, subisce una diminuzione sensibile dell'allungamento massimo mentre lo sforzo massimo rimane pressoché invariato.

Inoltre, l'effetto negativo sull'allungamento massimo è più evidente a basse temperature.

I risultati di questo lavoro mostrano che è necessaria ulteriore ricerca per determinare se i materiali investigati per componenti di scarico e motori siano realmente idonei all'utilizzo in combustione di idrogeno raccomandando in particolare prove SSRT a ulteriori regimi di pressione e temperatura, sia in Ar che in H₂, e sottolineando che oltre alle SSRT sarà fondamentale ottenere dati sulle proprietà a fatica per capire in modo migliore l'effetto delle condizioni di servizio sull'integrità di questi materiali [22].

Dalla Figura 5.12a relativa alla ghisa SiMo51 si può osservare che i campioni testati in Ar e in H₂ a temperatura ambiente non presentano differenze evidenti nella modalità di frattura. Entrambi mostrano una rottura fragile, caratterizzata da un meccanismo di decoesione per quasi-clivaggio.

Al contrario, i campioni testati ad alta temperatura (*Figura 5.12b*), per entrambi i gas, presentano un aspetto di frattura di tipo “spugnoso”.

Questa osservazione indica che il materiale SiMo51 ha subito un cambiamento significativo ad alta temperatura, che ha influenzato in modo rilevante anche le sue proprietà.

Inoltre, si ipotizza che la struttura “spugnosa” osservata nei campioni testati in H₂ ad alta temperatura possa essere associata anche a fenomeni di attacco da idrogeno ad alta temperatura, in cui il carbonio reagisce con l’idrogeno formando gas metano.

Sono necessari ulteriori studi per verificare questa ipotesi.

Nel complesso, l’analisi frattografica del materiale SiMo51 a temperatura ambiente e ad alta temperatura ha confermato che questo materiale è sensibile all’infragilimento da idrogeno nelle condizioni di prova considerate.

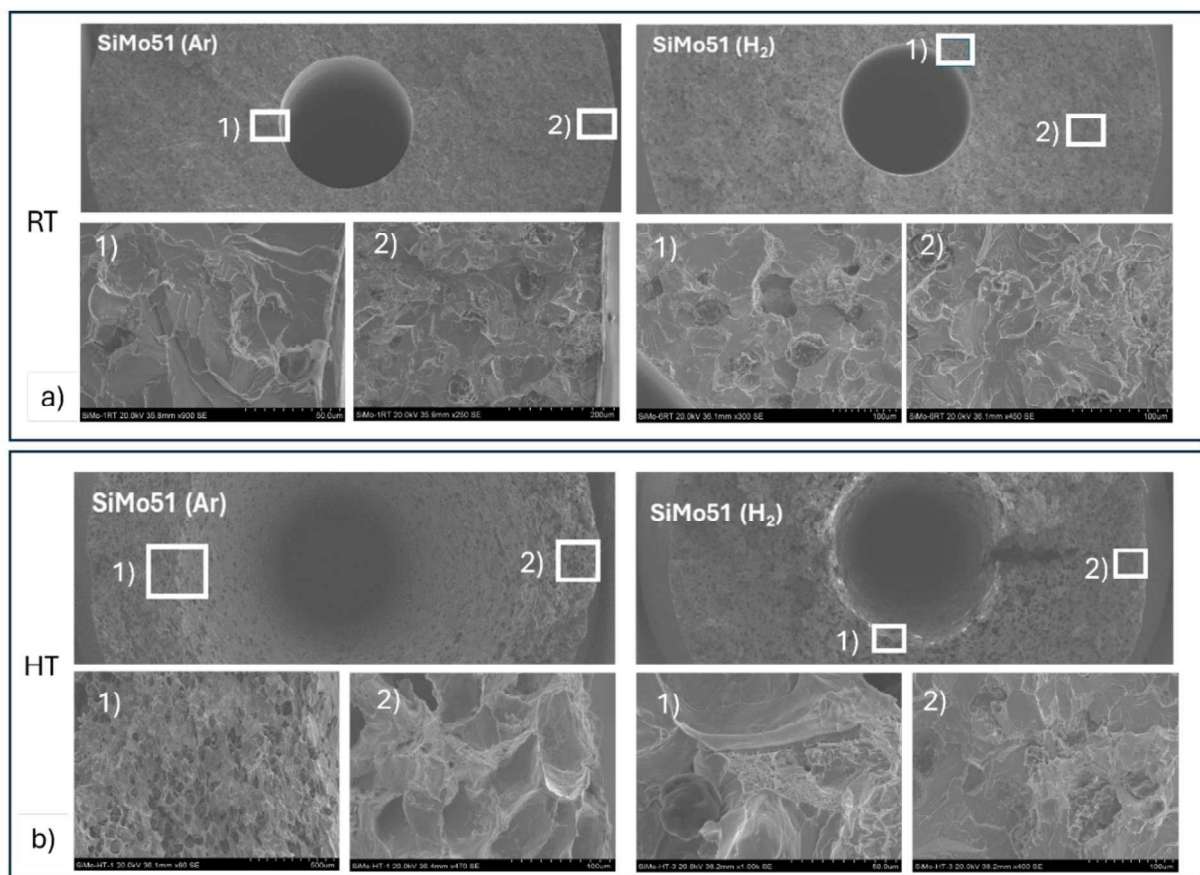


Figura 5.12: Superfici di frattura rappresentative ricavate da campioni SSRT testati in argon (a sinistra) e idrogeno (a destra) a) temperatura ambiente e b) alta temperatura per il materiale SiMo51. Le micrografie a maggiore ingrandimento scattate nell'area contrassegnata dai numeri nei riquadri bianchi sono riportate sotto le micrografie generali [22].

La *Figura 5.13* mostra micrografie SEM delle superfici di frattura dei campioni in CGI, ottenute in modo analogo a quelle presentate per il SiMo51 nella *Figura 5.11*.

Le micrografie a temperatura ambiente (*Figura 5.13a*) evidenziano che entrambi i campioni testati in Ar e in H₂ seguono una modalità di frattura fragile simile.

Al contrario, ad alta temperatura il materiale CGI ha mostrato una superficie di frattura di tipo duttile, caratterizzata dalla presenza di “dimples” (cavità), dovuti alla coalescenza di microvuoti (Figura 5.13b), per entrambi i campioni testati rispettivamente in Ar e in H₂.

Questa osservazione è coerente con il maggiore allungamento relativo alla rottura stimato nei test SSRT ad alta temperatura rispetto a quello a temperatura ambiente.

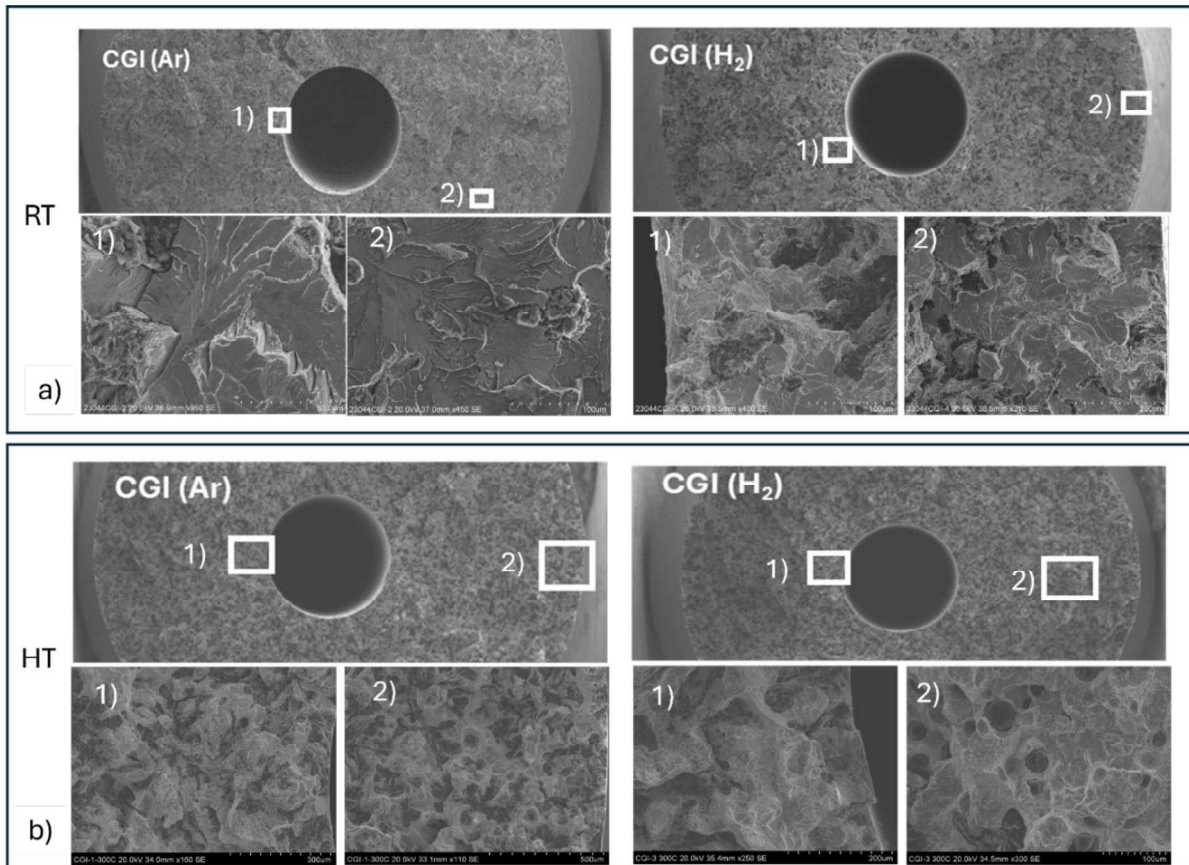


Figura 5.13: Superfici di frattura rappresentative ricavate da campioni SSRT testati in argon (a sinistra) e idrogeno (a destra) a) temperatura ambiente e b) alta Temperatura per il materiale CGI. Le microfotografie a maggiore ingrandimento scattate nell'area contrassegnata dai numeri nei riquadri bianchi sono riportate sotto le microfotografie generali [22].

5.2.3. Prove di trazione su campioni di un motore

Nello studio effettuato da M. Astolfi [24] sono stati analizzati dei provini provenienti da vari componenti di un motore a combustione interna.

Nello specifico delle ghise sono stati analizzati il collettore di scarico, che è realizzato in ghisa duttile (sferoidale) Si-Mo, una lega specifica per alte temperature caratterizzata da noduli di grafite immersi in una matrice ferritico-perlitica e il blocco motore realizzato in ghisa grigia perlitica (GMW4-IR-C-G250).

Durante la prova i provini sono stati sottoposti a carica catodica per 24h per consentire all'idrogeno di diffondere al loro interno. Come anodo è stata utilizzata una rete di platino, mentre i provini in ghisa sono stati usati come catodo.

La reazione di riduzione degli ioni idrogeno in soluzione ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) avveniva sulla superficie del provino. Una parte dell'idrogeno si disperdeva nell'atmosfera, mentre un'altra parte diffondeva nel provino in forma atomica.

Successivamente sono state eseguite prove a bassa velocità di deformazione (*Slow Strain Rate Tests*, SSRT) ed è stato scelto un tasso di deformazione pari a $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, come raccomandato dalle norme. I campioni sono stati deformati fino a rottura, misurando la forza tramite una cella di carico ed è stata adottata la tecnica di Digital Image Correlation (DIC) per misurare la deformazione con maggiore accuratezza.

I dati sono stati esportati e sono state tracciate le curve sforzo–deformazione per calcolare la tensione di snervamento, la resistenza ultima a trazione e l'allungamento a rottura.

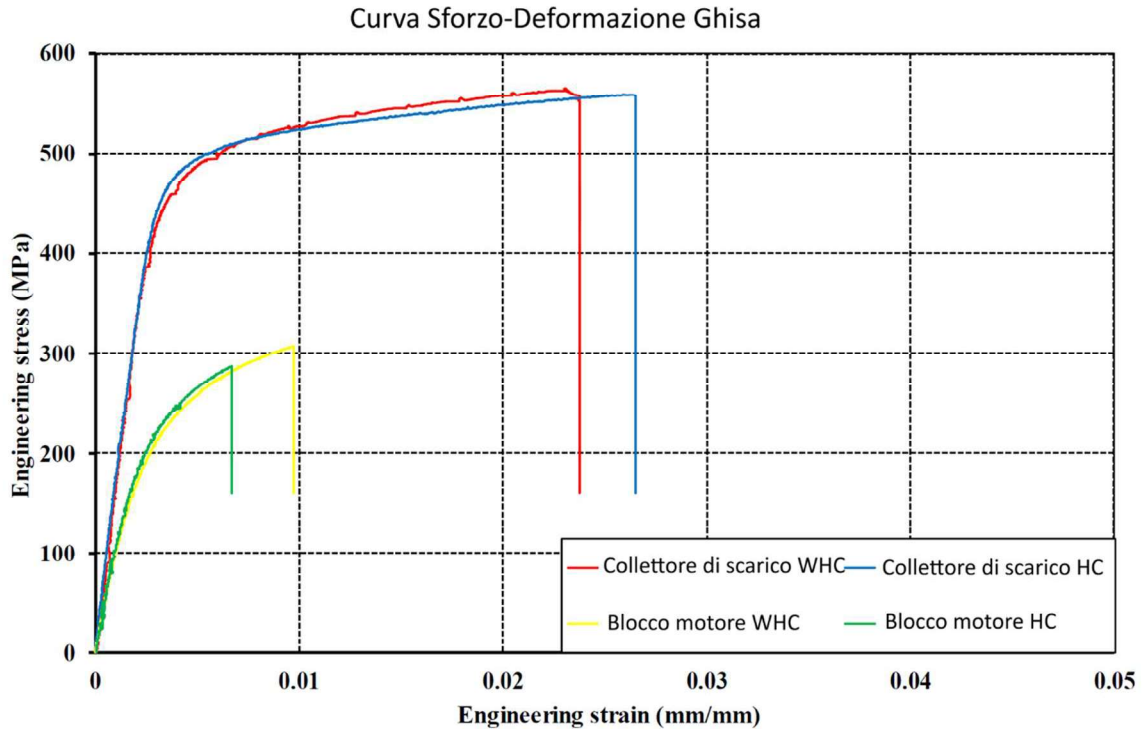


Figura 5.14: Curve sforzo-deformazioni dei campioni di ghisa non caricati (WHC) e caricati (HC) [24].

Dalla *Figura 5.14* vediamo che la tensione di snervamento dei provini non caricati e di quelli caricati con idrogeno è simile.

Ciò vale sia per i provini in ghisa sferoidale sia per quelli in ghisa grigia. La resistenza ultima a trazione dei materiali si è ridotta durante la SSRT sotto carica di idrogeno. Dalla *Tabella 5.7* l'allungamento a rottura si è ridotto di oltre il 30% nei provini di ghisa grigia, mentre l'allungamento a frattura dei provini di ghisa sferoidale è risultato aumentato del 15%, indicando un aumento di duttilità contrario ai risultati attesi e alla letteratura scientifica.

	σ_y [MPa]	σ_{y-H} [MPa]	σ_{UTS} [MPa]	σ_{UTS-H} [MPa]	ϵ_{af} [%]	ϵ_{af-H} [%]	L_σ [%]	L_ϵ [%]
Collettore di Scarico	489	495	575	559	2.3	2.65	2.88	-15.36
Blocco motore	252	254	307	286	0.97	0.67	6.64	31.44

Tabella 5.7: Proprietà meccaniche dei campioni di ghisa [24].

dove L_σ e L_ϵ rappresentano rispettivamente la perdita di resistenza ultima a trazione e la perdita di duttilità.

Nei test SSRT, il collettore ha mostrato una perdita minima di resistenza massima (UTS) pari al 2,88% e, sorprendentemente, un aumento della duttilità del 15,36% dopo il caricamento di

idrogeno. Questo comportamento è considerato atipico rispetto alla letteratura scientifica e alla ghisa grigia, che nello stesso studio ha perso oltre il 31% di duttilità.

L'analisi dettagliata delle immagini SEM fornite e dei dati EDS (spettroscopia a raggi X a dispersione di energia) evidenzia una microstruttura complessa nel campione di ghisa sferoidale, nella quale sono state identificate diverse caratteristiche riconducibili a potenziali siti di intrappolamento dell'idrogeno (Figura 5.15 e 5.16).

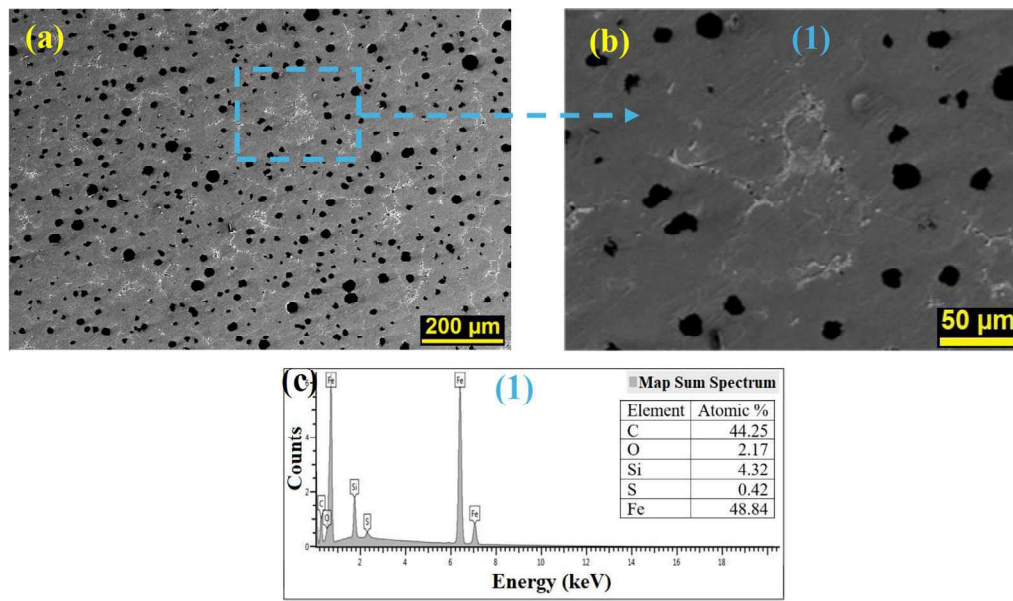


Figura 5.15: (a) Micrografia SEM della microstruttura del campione "Collettore di scarico", (b) ingrandimento di una zona di (a) e (c) spettro EDS e composizione dell'analisi della regione [24].

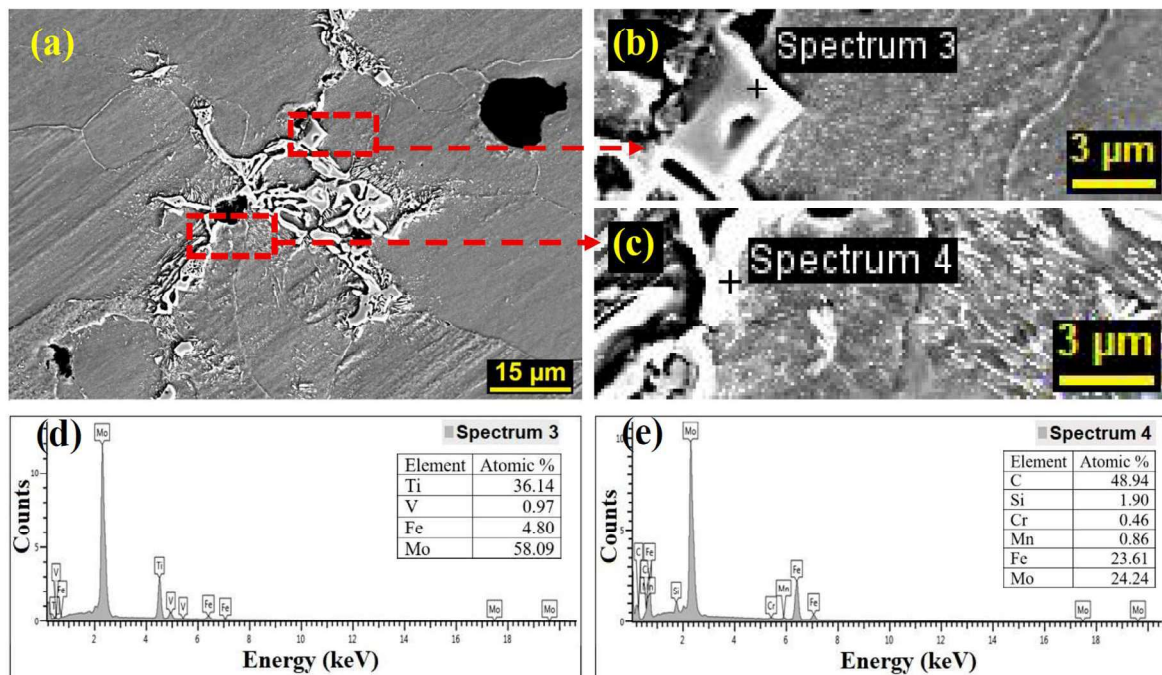


Figura 5.16: (a) Micrografia di una regione nella Figura 5.11(a), (b, c) ingrandimento maggiore che indica i siti per l'analisi EDS e (d, e) gli spettri EDS corrispondenti e la composizione elementare [24].

La microstruttura della ghisa Si-Mo offre siti di trappola estremamente potenti. Le interfacce tra i noduli di grafite e la matrice hanno un'energia di legame di circa 60 kJ/mol, mentre i carburi di molibdeno e titanio ((Mo,Ti)C) possono raggiungere i 105 kJ/mol, agendo come trappole potenzialmente irreversibili.

Si ipotizza che una distribuzione omogenea di queste trappole abbia ridotto la concentrazione di idrogeno diffusibile libero, impedendo accumuli critici che avrebbero causato la nucleazione di crepe.

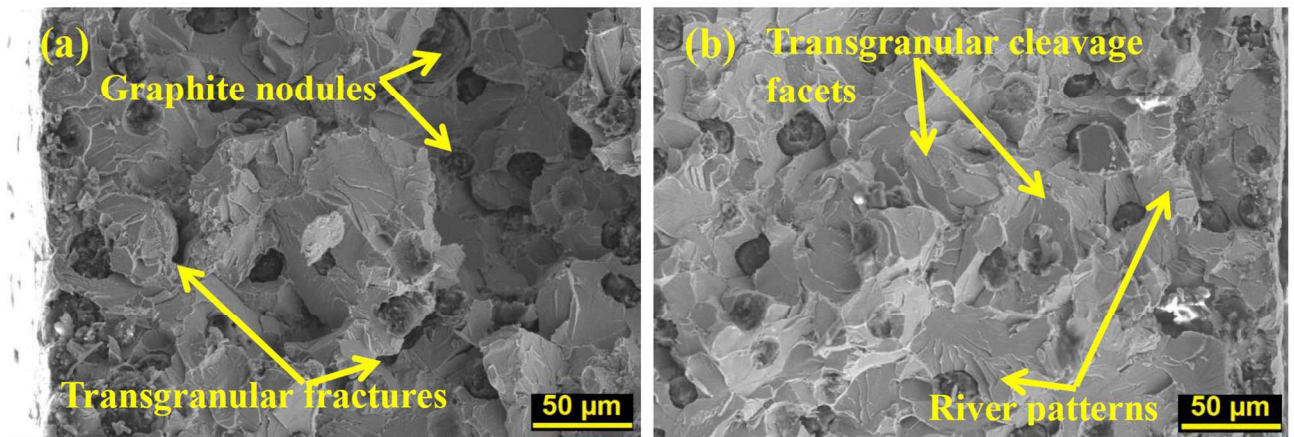


Figura 5.17: Micrografie SEM delle superfici di frattura dei campioni di “Collettore di scarico” (a) non caricati e (b) carichi [24].

Proseguendo, lo studio [24] esamina la superficie della frattura; qui si possono osservare piccole cricche secondarie, la cui presenza è un segnale rivelatore dell'infragilimento da idrogeno: indica che più fronti di cricca fragile si sono innescati e propagati in modo indipendente prima di confluire, oppure che la cricca principale ha generato cricche laterali a causa di una fragilità locale; nella *Figura 5.17(b)* notiamo che i fronti di cricca possono mostrare sottili “river pattern”, che indicano la direzione di propagazione della cricca all'interno di un grano.

Nonostante i risultati positivi nei test di allungamento, la frattura rimane di tipo quasi-clivaggio (fragile) in entrambe le condizioni. Sulla superficie si osservano distacchi dei noduli di grafite dalla matrice (meccanismo HEDE) e piccole crepe secondarie tipiche dell'azione dell'idrogeno. Le fonti concludono che, per analizzare appieno la suscettibilità di questo materiale, sarebbero necessari tempi di caricamento dell'idrogeno più lunghi per garantire la saturazione delle trappole.

Spostandoci sui provini in ghisa grigia l'esposizione all'idrogeno causa un chiaro infragilimento, con una riduzione della duttilità del 31%. Anche la resistenza massima a trazione (UTS) subisce un calo di circa il 6%, passando da 307 MPa a 286 MPa, mentre il limite di snervamento rimane pressoché invariato. Rispetto alle leghe Al-Si, le curve SSRT della ghisa grigia (con e senza

idrogeno) riflettono una matrice ampiamente fragile controllata dalle lamelle di grafite; l'idrogeno accelera leggermente la frattura, ma le sue caratteristiche sono dominate dalla struttura della grafite che è intrinsecamente fragile.

Entrambe le curve sono ripide e brevi, riflettendo la bassa duttilità intrinseca della ghisa grigia. Ciò è confermato anche dai valori di $L\sigma$ e $L\varepsilon$ visti nella *Tabella 5.10*.

La ghisa grigia è composta principalmente da ferro, carbonio (tipicamente > 2% in peso) e silicio (comunemente 1–3% in peso). Si distingue per la sua microstruttura, nella quale una parte significativa del contenuto di carbonio è presente sotto forma di lamelle di grafite.

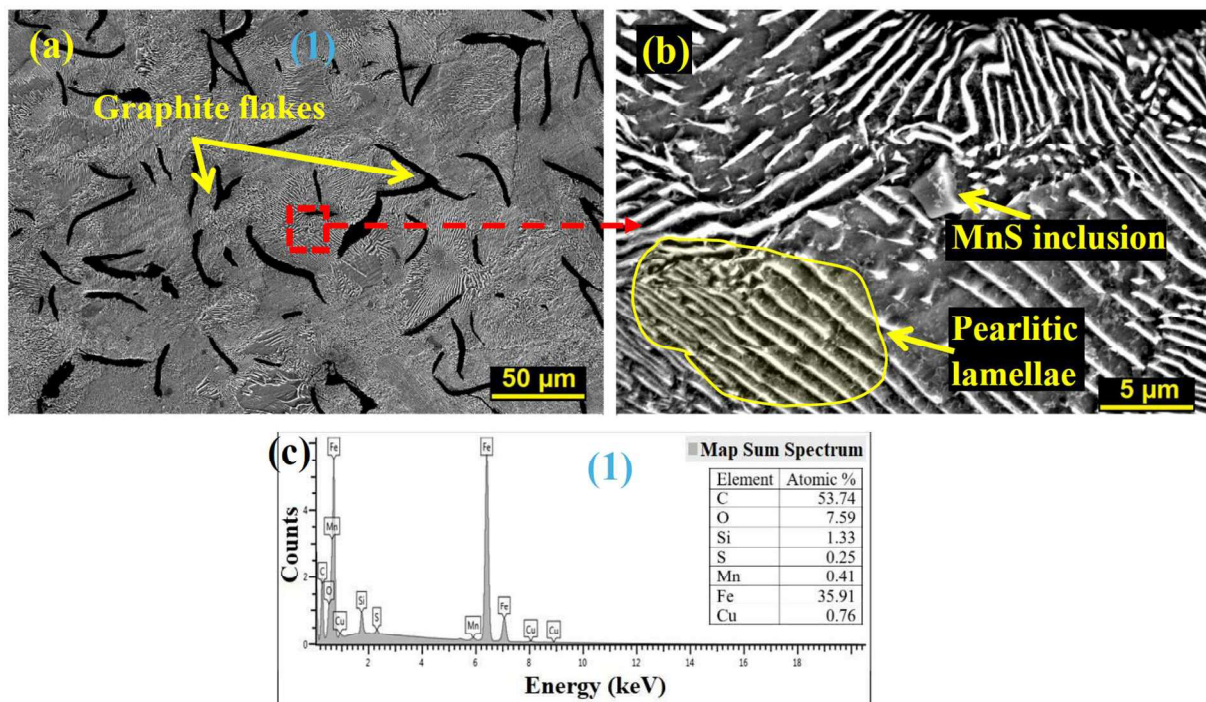


Figura 5.18: (a) Micrografia SEM, (b) ingrandimento maggiore della microstruttura del campione del blocco motore e (c) lo spettro EDS corrispondente e la composizione elementare [24].

Dallo spettro EDS in *Figura 5.18* possiamo dire che l'elevato contenuto di carbonio è attribuito alla significativa frazione volumetrica di lamelle di grafite (Tipo A) immerse in una matrice perlitica di ferrite e cementite.

Queste lamelle di grafite, a causa delle loro punte acuminate, agiscono come concentratori di stress e inneschi naturali per le crepe.

Le interfacce tra grafite e matrice, insieme alle inclusioni di solfuro di manganese (MnS), identificate tramite analisi EDS, agiscono come siti di trappola molto forti per l'idrogeno (circa 72 kJ/mol per i MnS).

L'idrogeno si concentra in queste interfacce, favorendo il distacco delle lamelle o la propagazione di micro-crepe che in condizioni normali non si svilupperebbero.

Sulla base delle curve sforzo–deformazione del provino in ghisa grigia, mostrate in *Figura 5.14*, la presenza di idrogeno ha comportato una perdita delle proprietà meccaniche.

Considerando il comportamento fragile di entrambi i provini, è plausibile ipotizzare che la presenza di trappole relativamente forti, più che limitare la quantità di idrogeno diffusibile (come visto nella ghisa sferoidale), possa aver aumentato la concentrazione di idrogeno in corrispondenza delle lamelle di grafite e delle loro interfacce con la matrice perlitica, favorendone il distacco oppure promuovendo la crescita e la propagazione di microcricche a partire da esse, che in condizioni normali non si sarebbero innescate.

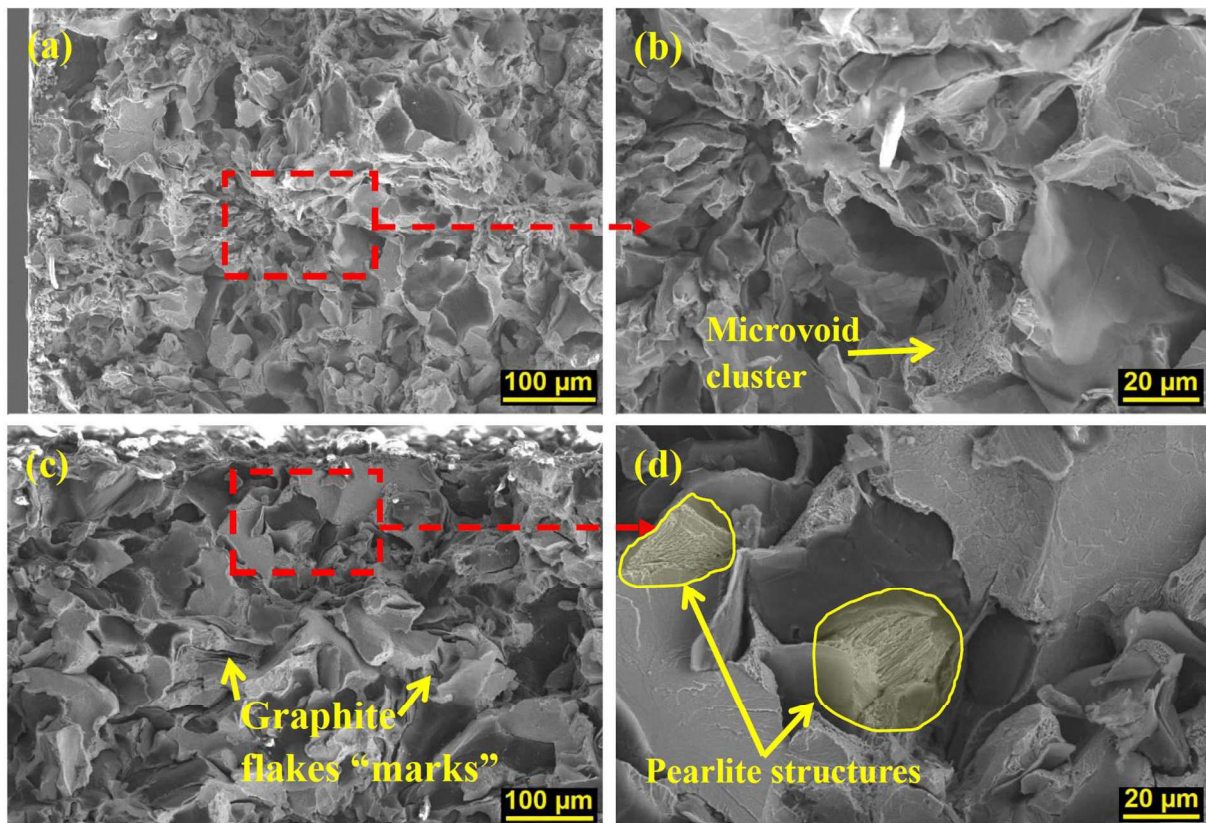


Figura 5.19: Micrografie SEM delle superfici di frattura (a, b) del campione di “blocco motore” non caricato a diversi ingrandimenti e (c, d) del campione di blocco motore carico a diversi ingrandimenti [24].

La superficie di frattura della ghisa grigia caricata con idrogeno mostrata in *Figura 5.19(c)* appare molto simile a quella del campione non caricato, con la stessa combinazione di caratteristiche di clivaggio e quasi-clivaggio, la frattura inizia quasi simultaneamente su più lamelle di grafite; sono evidenti solo cambiamenti molto sottili; come ad esempio le faccette planari che ricoprono gran parte della superficie risultano essere relativamente lisce, suggerendo che la cricca si sia propagata rapidamente attraverso la matrice con scarsa deformazione plastica, questo perché l'idrogeno sopprime la già limitata coalescenza dei microvuoti tra le lamelle, rendendo la frattura ancora più brusca.

I meccanismi dominanti sono la decoesione (HEDE) alle interfacce grafite/matrice e la plasticità locale (HELP) entro le lamelle ferritiche.

In conclusione, la ghisa grigia caricata con idrogeno ha ceduto in modo più fragile rispetto al campione non caricato [24].

5.2.4. Effetti della dimensione della grafite sull'assorbimento dell'idrogeno

Nelle ghise sferoidali (DCI) ferritiche, la capacità di assorbimento dell'idrogeno è strettamente correlata alla microstruttura, in particolare alla dimensione dei noduli di grafite.

Nello studio di Yoshimoto et al [25] sono stati investigati gli effetti della dimensione della grafite sulla capacità di assorbimento dell'idrogeno e sulla perdita di duttilità indotta dall'idrogeno in DCI ferritica.

Le fonti evidenziano che la quantità di idrogeno immagazzinato nel materiale non aumenta in modo lineare, ma è influenzata da un valore soglia specifico: è stato individuato un diametro critico della grafite di circa 13 μm che agisce come spartiacque per la capacità di assorbimento. Quando il diametro medio della grafite è inferiore a 13 μm , il contenuto di idrogeno assorbito rimane relativamente basso e costante, attestandosi intorno a 10 mass ppm.

Una volta superato il diametro di 13 μm , si osserva un incremento repentino e marcato del contenuto di idrogeno, che raggiunge circa 60 mass ppm. Oltre questo punto, la quantità di idrogeno tende a stabilizzarsi, rimanendo quasi costante nonostante ulteriori aumenti della dimensione della grafite.

Nel suddetto studio [25] sono stati utilizzati tre campioni di DCI ferritici con diversi diametri medi della grafite di circa 10, 20 e 30 μm ,

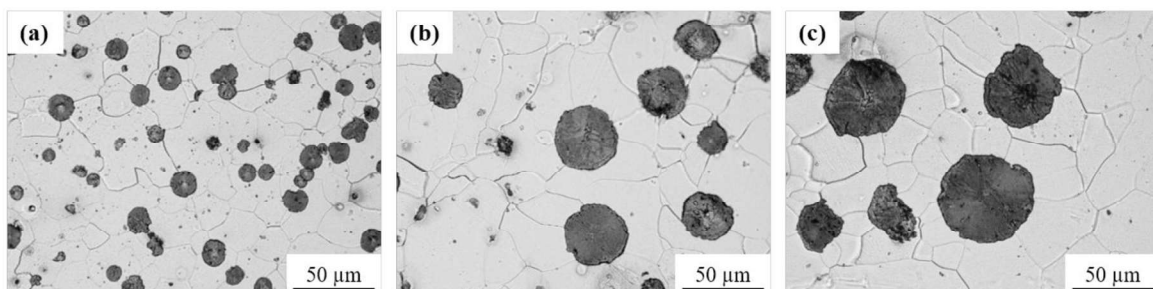


Figura 5.29: Microstrutture del DCI (a) Materiale small (S); (b) Materiale medium (M); (c) Materiale large (L) [25].

I provini per i test di trazione sono stati esposti a idrogeno gassoso a 100 MPa alla temperatura di 85 °C per 452 ore, al fine di ottenere una distribuzione uniforme dell'idrogeno.

Per valutare l'effetto del diametro della grafite sul comportamento di assorbimento dell'idrogeno, sono stati ricavati sottili frammenti quadrati di spessore pari a 1 mm da diverse

posizioni di tre tipi di blocchi grezzi. Questi campioni sono stati caricati con idrogeno immergendoli in una soluzione acquosa di tiocianato di ammonio al 20% in massa a 40 °C per 168 ore. Il contenuto di idrogeno è stato misurato tramite un analizzatore a desorbimento termico (TDA).

Tutti i test di trazione sono stati eseguiti in aria a temperatura ambiente ed è stata applicata una velocità della traversa costante di 0,02 mm/min.

Nella *Figura 5.21* sono rappresentate le curve sforzo-deformazione ottenute da una serie di prove di trazione per 4 tipi di provini con diametro di grafite diverso.

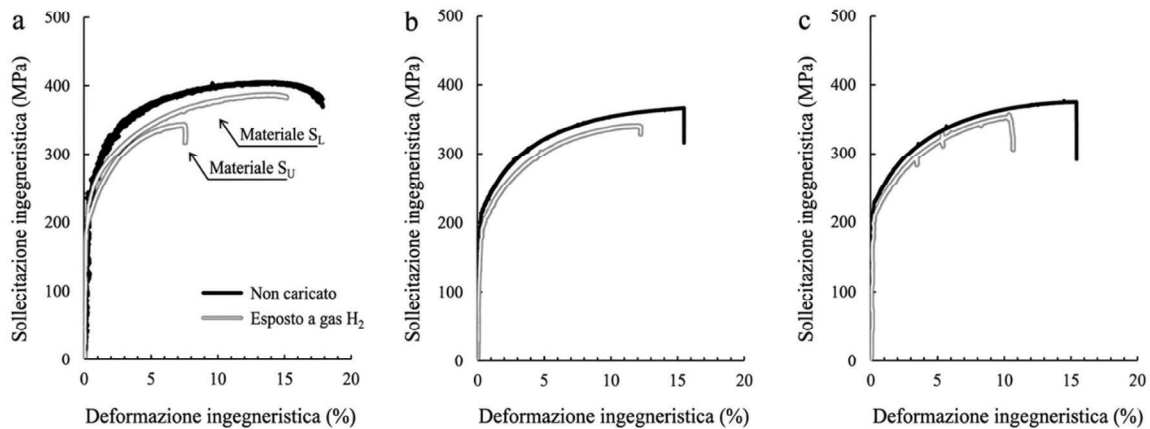


Figura 5.21: Curve sforzo-deformazione (a) Materiale SU e SL; (b) Materiale M; (c) Materiale L. [25].

La perdita di duttilità indotta dall'idrogeno (misurata come riduzione d'area relativa, RRA) è direttamente proporzionale al contenuto di idrogeno assorbito.

In particolare nella *Figura 5.17a* entrambi i materiali derivano dal cosiddetto materiale S, caratterizzato da noduli di grafite generalmente fini; ma i due campioni sono stati prelevati da differenti parti del blocco di fusione: i provini del materiale SL (S-Lower) sono stati prelevati dalla parte inferiore, vicino alla superficie di colata e presenta noduli di grafite più piccoli, con un diametro medio di 11,4 μm ; i provini del materiale SU (S-Upper) provengono dalla parte superiore del blocco, a causa di una leggera differenza termica durante la solidificazione, sviluppa noduli di grafite più grandi, con un diametro medio di 13,8 μm .

La differenza di soli 2,4 μm nel diametro della grafite tra i due materiali produce un effetto sproporzionato sulla capacità di assorbire idrogeno, il materiale SU avendo superato la soglia critica dei 13 μm , ha subito un'impennata di assorbimento di idrogeno.

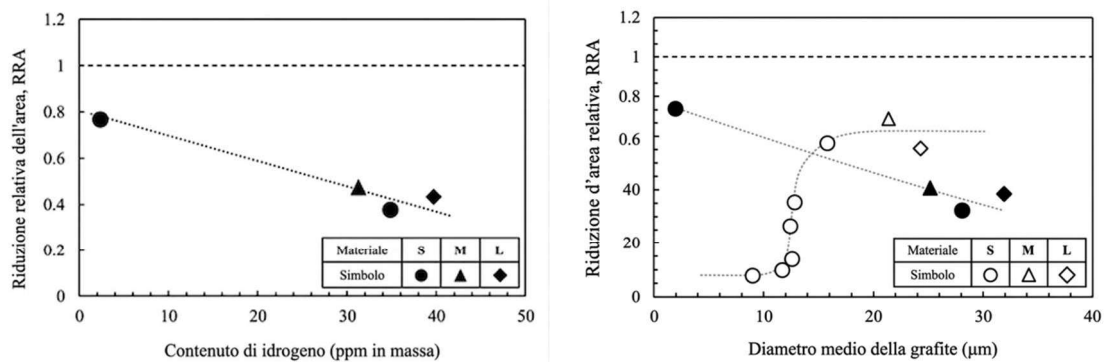


Figura 5.22: a sinistra relazione tra contenuto di idrogeno e RRA; a destra relazione tra contenuto di idrogeno e diametro medio della grafite [25].

I risultati chiariscono che la dimensione della grafite non causa l'infragilimento in modo diretto, ma agisce come un regolatore della capacità di assorbimento; ed è l'idrogeno così immagazzinato a provocare poi la perdita di proprietà meccaniche, come possiamo vedere dagli andamenti dei grafici in *Figura 5.22*.

5.3. Infragilimento della lega di alluminio

Le leghe di alluminio hanno acquisito col tempo un ruolo primario nella realizzazione dei componenti strutturali del motore endotermico, trovano particolare applicazione nella realizzazione dei pistoni e della testata, questo grazie alle loro eccellenti proprietà fisico-meccaniche.

In particolare, l'elevato rapporto resistenza/peso e la buona conducibilità termica hanno reso tali leghe una valida alternativa ai tradizionali materiali ferrosi, come la ghisa e l'acciaio, specialmente in applicazioni in cui la riduzione delle masse risultano determinanti per l'efficienza globale.

L'incremento dell'impiego delle leghe di alluminio è stato favorito anche dall'evoluzione delle tecnologie metallurgiche e dei processi di fusione ad alta precisione, che hanno permesso di ottenere geometrie sempre più complesse e proprietà meccaniche migliori.

La suscettibilità dell'alluminio alla fragilità da idrogeno (HE) dipende da una complessa interazione tra fattori ambientali, metallurgici e meccanici.

Difetti come vacanze, dislocazioni, bordi di grano e precipitati agiscono come siti di "trapping". Questi siti possono accumulare idrogeno in concentrazioni locali molto elevate, influenzando i meccanismi di frattura. L'infragilimento è influenzato dall'intensità dello sforzo (K) e richiede velocità di deformazione molto basse (slow strain rate) per permettere all'idrogeno di diffondere e accumularsi nelle zone critiche; infatti, mentre la tenacità a frattura intrinseca (K_{IC}) dell'alluminio strutturale varia tra 20 e 40 MPa \sqrt{m} , la soglia di intensità dello sforzo in presenza di idrogeno (K_{IHE}) può scendere drasticamente fino a 5 MPa \sqrt{m} [26].

La composizione chimica delle leghe di alluminio è un fattore determinante per la loro suscettibilità all'infragilimento da idrogeno (HE), poiché influenza la produzione, la solubilità e il trasporto dell'idrogeno nel metallo.

Nelle leghe della serie 7XXX, ad esempio, il rame svolge un ruolo protettivo fondamentale. Un contenuto di rame più elevato, combinato con trattamenti di sovra-invecchiamento (overaging), riduce significativamente la velocità di crescita delle cricche rallentando la diffusione dell'idrogeno [26].

Il Silicio, nella matrice di alluminio, nuclea e solidifica con una forma aciculare. Queste strutture mostrano elevate proprietà meccaniche e di resistenza. Le leghe di Al-Si per fusione inoltre sono le leghe commerciali più importanti a causa delle loro superiori caratteristiche di colabilità [27].

Grazie all'elevato contenuto di silicio, le parti del motore sottoposte a stress meccanici e termici, come ad esempio i pistoni, riescono a sopportare meglio le sollecitazioni esterne. Il pistone, infatti, è una delle parti più importanti di un'automobile ed è sempre sottoposto a condizioni più gravose per cicli di carico prolungati [28]. L'aumento del contenuto di silicio amplifica la resistenza a trazione e la durezza. La variazione dello spessore dello stampo, inoltre, influisce sulla velocità di raffreddamento delle leghe di fusione alluminio-silicio, quindi sulla microstruttura [28].

Nella *Tabella 5.8* sono elencati tutti i componenti del motore endotermico realizzati in lega di alluminio [29].

Componente	Lega di Alluminio
Testata (Cylinder Head)	Al-Si (Si ipoeutettico)
Blocco Motore	Al-Si (Si ipoeutettico o ipereutettico)
Pistoni	Al-Si (Si ipoeutettico o ipereutettico)

Tabella 5.8: Principali componenti del motore realizzati con leghe di Al [29].

5.3.1. Prove effettuate su testata motore e pistone

La testata motore (EH) è un componente fondamentale dei motori a combustione interna, realizzata in una lega fusa di alluminio-silicio (Al-Si). La sua microstruttura è caratterizzata da una matrice duttile di α -Al circondata da una miscela eutettica di silicio e particelle intermetalliche (IMC) contenenti elementi come il ferro e il rame (*Figura 5.23*).

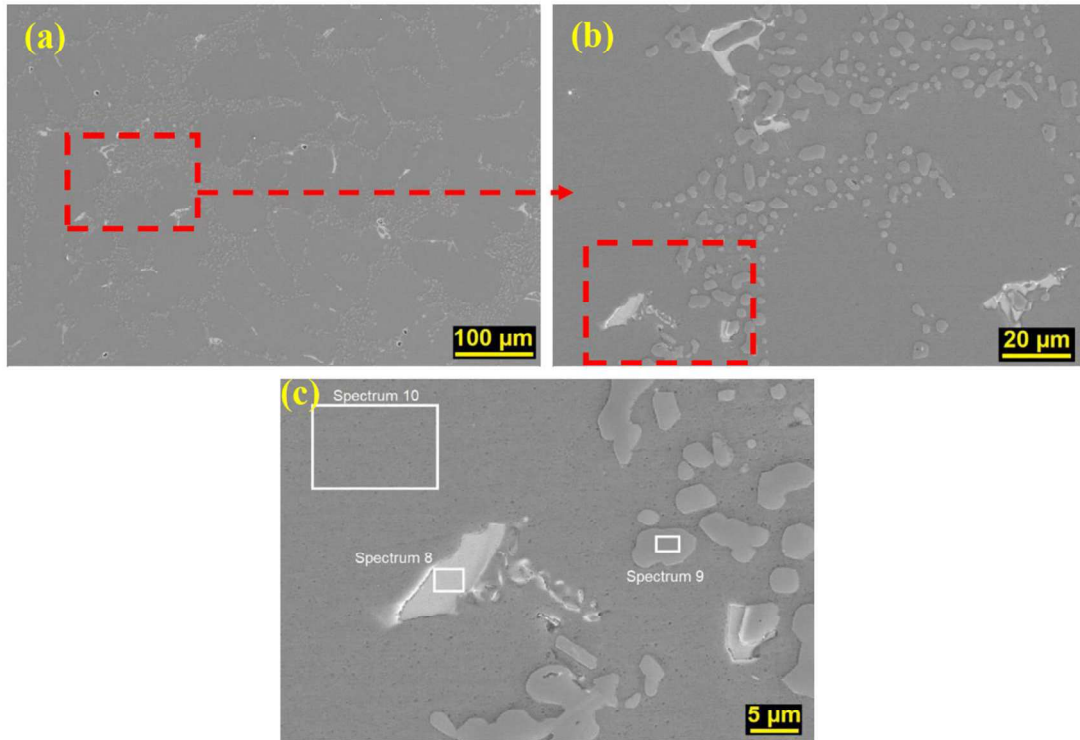


Figura 5.23: (a) Micrografie SEM della microstruttura del campione Testata Motore, (b) ingrandimento 2000x e (c) ingrandimento 5760x che indica i siti per l'analisi EDS [24].

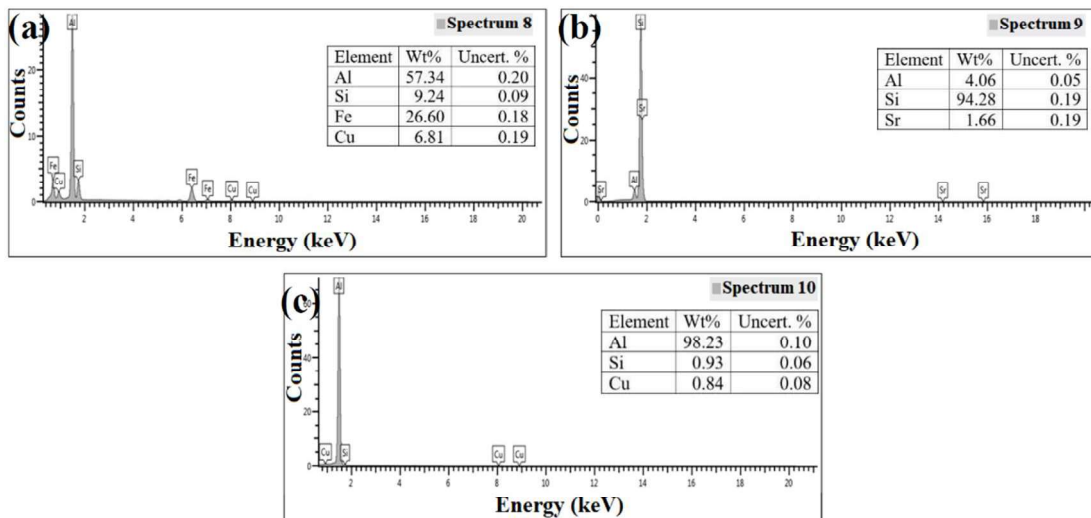


Figura 5.24: (a) Micrografie SEM della microstruttura del campione Testata Motore, (b) ingrandimento 2000x e (c) ingrandimento 5760x che indica i siti per l'analisi EDS [24].

Nella Figura 5.24 i dati EDS corrispondono alle fasi comuni della fusione Al-Si.

Lo Spettro 8 (Figura 5.24a) mostra circa 57% in peso di Al, 27% in peso di Fe, 7% in peso di Cu e 9% in peso di Si, suggerendo la presenza di una fase intermetallica Fe-Cu-Si.

Lo Spettro 9 (Figura 5.24b) è circa 94% in peso di Si, con circa 4% di Al e 1,7% di Sr. Lo stronzio è un noto modificatore per le leghe Al-Si: la sua aggiunta trasforma la morfologia del

Si eutettico da lamelle grossolane e aciculari (dannose per le proprietà meccaniche) a una struttura fine, fibrosa o lamellare.

Lo Spettro 10 (*Figura 5.24c*) è circa 98% in peso di Al con circa 1% di Si e Cu, indicando la matrice α -Al (alluminio con una piccola quantità di Si/Cu disciolti).

Il pistone, invece, è realizzato in una lega fusa di alluminio-silicio identificata come “GMW 5 AlSi10Cu4Ni2Mg1-T5” (*Figura 5.25*).

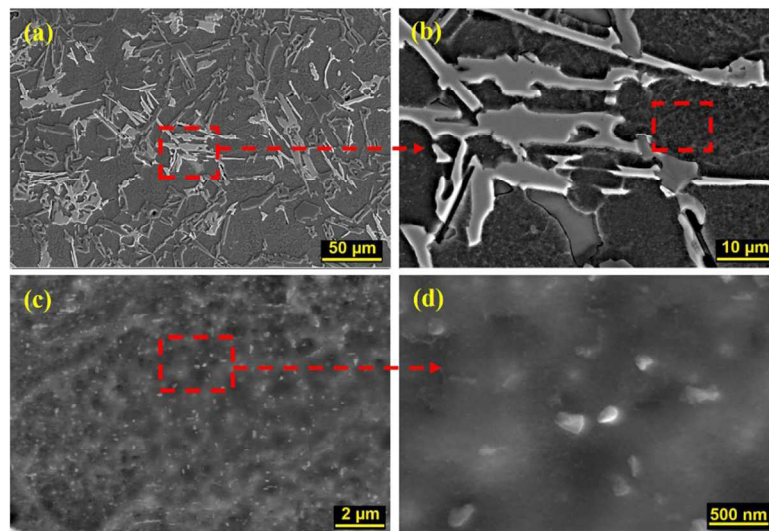


Figura 5.25: Micrografie SEM del campione pistone a diversi ingrandimenti. (a) 1000x, (b) 5000x, (c) 20000x, (d), 100000x [24].

La sua microstruttura è ottimizzata per resistere alle sollecitazioni termiche ed è caratterizzata da: cellule dendritiche di α -Al circondate da una rete "a ragnatela" di silicio eutettico grossolano e aciculare (*Figura 5.25b*); fasi intermetalliche (IMC) ricche di nichel e rame (come Al_3Ni o Al_2Cu) distribuite nei canali interdendritici (*Figura 5.25c*); precipitati nanometrici ad alta densità che agiscono sia come rinforzo che come potenziali siti di trappola per l'idrogeno a causa dell'elevato rapporto superficie/volume (*Figura 5.25d*).

Durante la prova effettuata in [24] i provini di Al-Si della testata motore e del pistone sono stati sottoposti a carica catodica per 24h per consentire all'idrogeno di diffondere al loro interno. Come anodo è stata utilizzata una rete di platino, mentre i provini in alluminio sono stati usati come catodo (esattamente come fatto per le ghise).

Successivamente sono state eseguite prove a bassa velocità di deformazione (*Slow Strain Rate Tests*, SSRT) ed è stato scelto un tasso di deformazione pari a $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, come raccomandato dalle norme.

I campioni sono stati deformati fino a rottura, misurando la forza tramite una cella di carico ed è stata adottata la tecnica di Digital Image Correlation (DIC) per misurare la deformazione con maggiore accuratezza.

I dati sono stati esportati e sono state tracciate le curve sforzo–deformazione (*Figura 5.26*) per calcolare la tensione di snervamento, la resistenza ultima a trazione e l’allungamento a rottura.

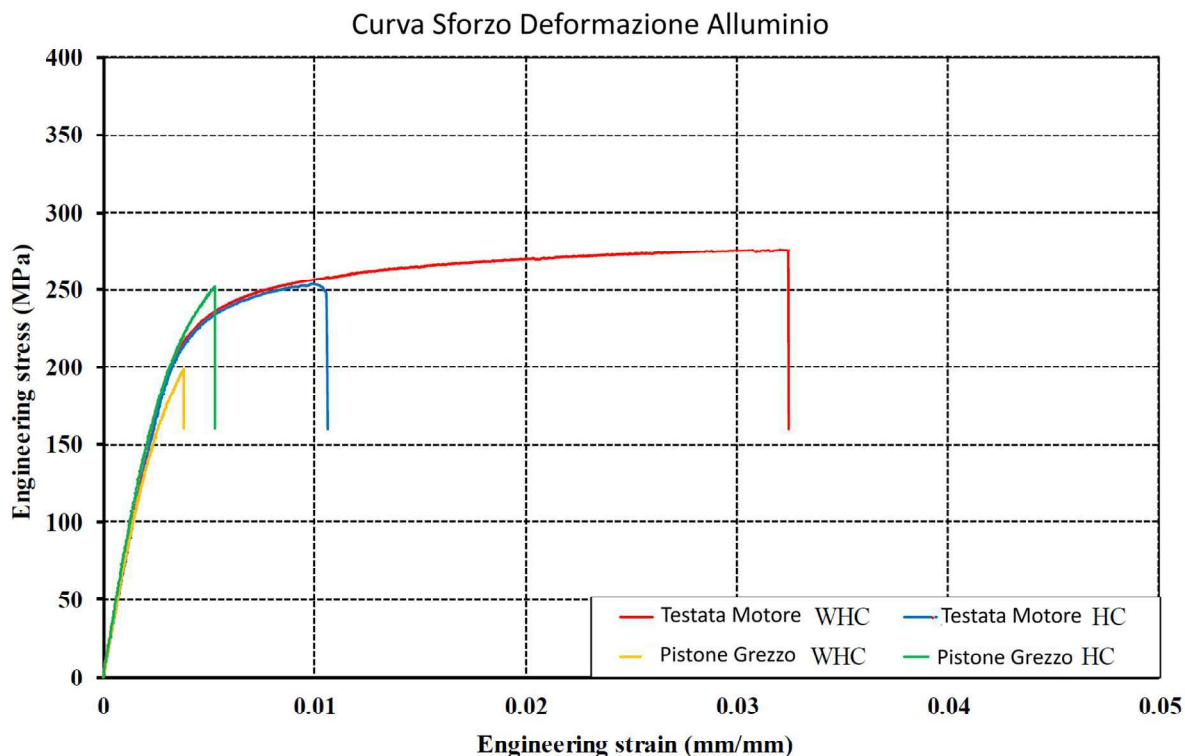


Figura 5.26: Curve sforzo-deformazione dei campioni di alluminio non caricati (WHC) e caricati (HC) [24].

	σ_y [MPa]	σ_{y-H} [MPa]	σ_{UTS} [MPa]	σ_{UTS-H} [MPa]	ϵ_{af} [%]	ϵ_{af-H} [%]	L_σ [%]	L_ϵ [%]
Pistone Grezzo	198	250	198	251	0.38	0.53	-27.19	-38.60
Testata Motore	236	234	276	256	3.24	1.06	7.95	67.31

Tabella 5.9: Proprietà meccaniche dei campioni di alluminio [24].

La testata motore ha mostrato una significativa suscettibilità all'infragilimento da idrogeno, è stata osservata una riduzione drastica della duttilità (allungamento a rottura) di circa il 67% in seguito al caricamento di idrogeno, passando dal 3,24% a solo l'1,06%. La resistenza massima a trazione (UTS) ha invece subito una diminuzione più contenuta, pari a circa il 7,95%.

Il pistone, invece, ha mostrato una risposta insolita nei test di trazione dopo il caricamento di idrogeno. Invece di degradarsi, ha presentato un aumento apparente della resistenza massima (UTS) del 27,19% e dell'allungamento del 38,60%. Le fonti ipotizzano per questa anomalia, una diffusione insufficiente: l'idrogeno potrebbe non aver avuto tempo a sufficienza per penetrare nel cuore del materiale durante il caricamento.

In *Figura 5.27* sono messe a confronto le superfici di frattura dei provini della testata motore caricato e non.

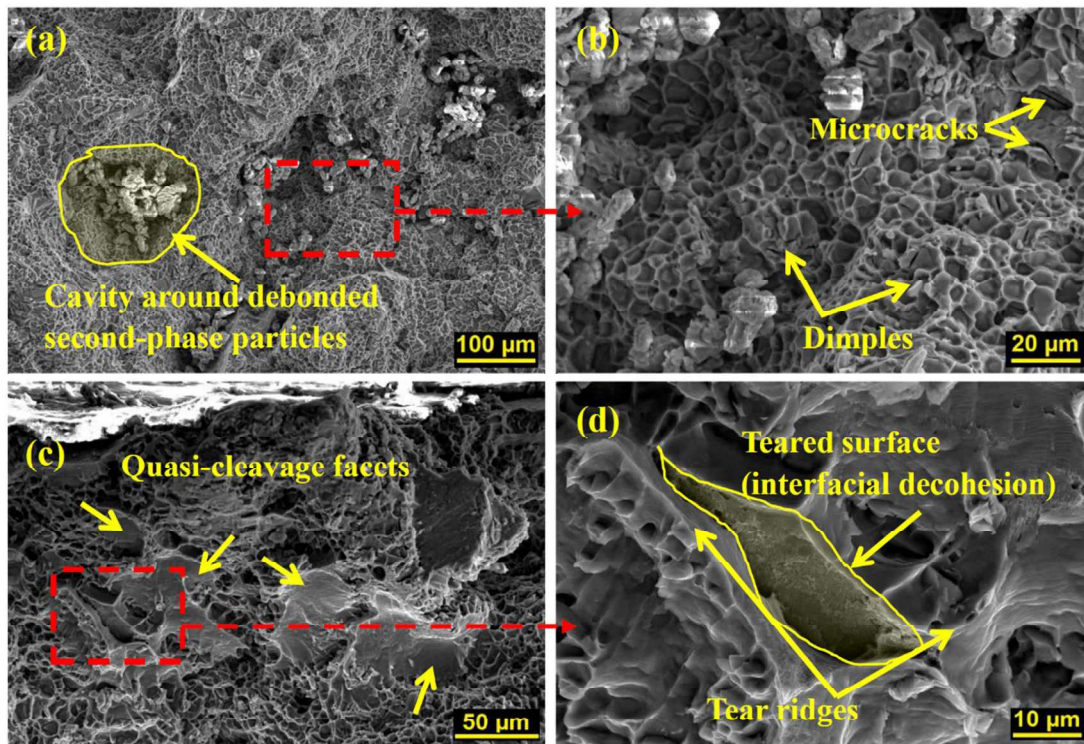


Figura 5.27: Micrografie SEM delle superfici di frattura (a, b) del campione testata motore non caricato a diversi ingrandimenti e (c, d) del campione testata motore caricato a diversi ingrandimenti [24].

Il materiale non esposto all'idrogeno presenta una frattura duttile con grandi e profonde fossette (dimples) originate attorno alle particelle di silicio o intermetalliche. Dopo il caricamento, la frattura diventa a modalità mista, mostrando sfaccettature piane (quasi-clivaggio) e fossette molto più piccole e superficiali, segno di una plasticità limitata.

La rottura è guidata dalla combinazione di due meccanismi: la decoesione potenziata dall'idrogeno (HEDE), che indebolisce le interfacce tra matrice e particelle, e la plasticità locale potenziata dall'idrogeno (HELP), che facilita il movimento delle dislocazioni creando microvuoti localizzati.

Le interfacce tra la matrice di α -Al e le particelle di silicio eutettico agiscono come forti siti di trappola per l'idrogeno, con un'energia di legame di circa 51 kJ/mol.

Come già accennato precedentemente, la microstruttura della testata motore viene spesso modificata con lo stronzio per rendere il silicio eutettico più fine e fibroso, migliorando la tenacità. Tuttavia, questa modifica aumenta notevolmente l'area totale dell'interfaccia Al/Si, creando potenzialmente una rete più vasta di trappole che potrebbero favorire l'accumulo di idrogeno in punti critici.

In *Figura 5.28* sono messe a confronto le superfici di frattura dei provini del pistone caricato e non.

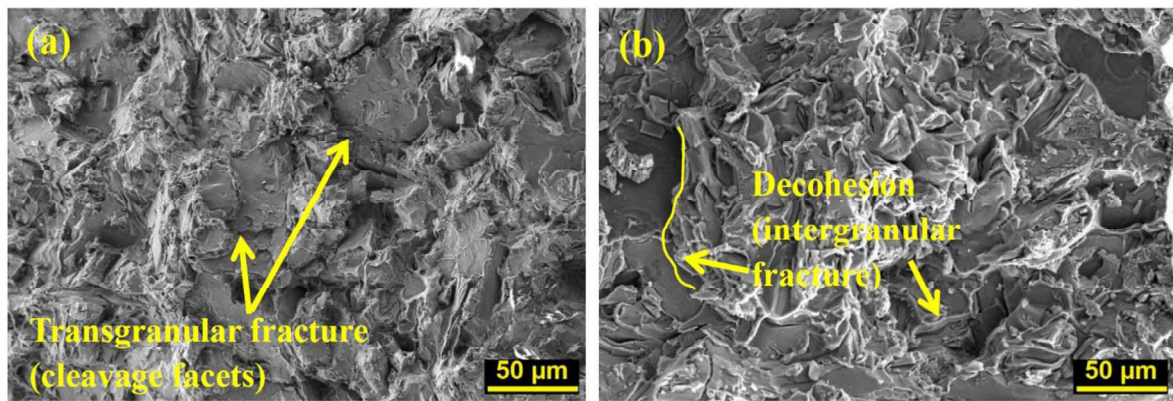


Figura 5.28: Micrografie SEM delle superfici di frattura del campione Pistone (a) non caricato e (b) caricato [24].

Nonostante i dati positivi post-caricamento, il pistone rimane un materiale intrinsecamente fragile con una plasticità estremamente limitata (allungamento inferiore all'1%).

La frattura è prevalentemente fragile in entrambe le condizioni, con crepe che seguono il reticolo interdendritico delle fasi dure, quindi, non si osserva una transizione duttile-fragile perché la lega è già fragile a causa di una microstruttura ricca di fasi secondarie grossolane e dure. L'idrogeno agisce indebolendo le interfacce tra la matrice e le particelle secondarie (decoesione), creando un percorso di frattura "più facile" attorno ai grani (meccanismo HEDE). La sua microstruttura è caratterizzata da una rete interconnessa di fasi eutettiche e intermetalliche (Ni, Cu, Fe, Mg) che circondano le cellule dendritiche. La presenza di una alta densità di precipitati nanometrici introduce una vasta quantità di siti di trappola che potrebbero influenzare la diffusione dell'idrogeno.

In sintesi, mentre la microstruttura del pistone lo rende resistente alle temperature, la sua rete di fasi intermetalliche agisce come un punto debole che l'idrogeno può sfruttare attraverso la decoesione interfacciale.

5.4. Altri Componenti e Materiali

Abbiamo visto nei paragrafi precedenti cosa ci possiamo aspettare dall'interazione tra idrogeno e i singoli metalli che compongono i motori endotermici; nell'insieme di queste ed altre parti però i risultati possono coinvolgere anche altri organi importanti per il funzionamento di un motore.

In letteratura sono disponibili diversi studi relativi alla corrosione di diversi componenti, che possiamo trovare all'interno del motore e che sono esposti all'idrogeno: come ad esempio gli attuatori piezoelettrici negli iniettori di carburante che sono soggetti a degradazione quando esposti costantemente a idrogeno ad alta pressione [30].

L'Acciaio 55NiCrMoV7 è un acciaio termoresistente comunemente usato per gli iniettori (composto da C, Mn, Si, Cr, Ni, Mo e V). Nonostante la sua resistenza, subisce danni significativi in ambienti idrogenati; in esercizio, questo materiale subisce una dissoluzione selettiva degli elementi della lega e fenomeni di cavitazione che creano tracce di erosione sulle superfici; le analisi di uno studio [31] hanno mostrato che l'idrogeno penetra nel materiale, con una concentrazione che raggiunge i 6,2 ppm. Un iniettore usurato perde la precisione millimetrica necessaria e causa un dosaggio di carburante errato, specialmente alle alte pressioni [31] [32].

Candele corrose sono state rilevate in un HICE utilizzato su un banco prova per motori per 1000 ore [33] dove la combustione dell'idrogeno ha prodotto elevate quantità di acqua come sottoprodotto, questo vapore acqueo, unito alla possibile interazione chimica con l'idrogeno stesso, ha accelerato drasticamente il processo di corrosione dei componenti metallici della candela.

La corrosione porta a un fouling delle candele, cioè a un accumulo costante di depositi o a un deterioramento che impedisce alle candele di funzionare correttamente, portando a mancate accensioni, compromettendo il corretto funzionamento del motore.

Proprio per questo motivo, mentre le candele nei motori a benzina durano molto a lungo, i test su strada di motori HICE hanno dimostrato una vita utile delle candele di soli 6 mesi [33].

A differenza dei motori tradizionali, il sottoprodotto principale della combustione in un motore HICE è il vapore acqueo. Insieme alle alte temperature, il vapore accelera drasticamente l'ossidazione sia della candela che del materiale trasferito dalla testata. Questo crea depositi irregolari che possono compromettere la tenuta e facilitare il grippaggio della candela.

Si parla quindi di acciai e non solo di ghise e alluminio (che costituiscono i materiali principali della camera di combustione di un motore) in quanto l'usura indotta dall'idrogeno viene spesso

anche rilevata nei sistemi di valvole e nei sistemi di alimentazione dei motori e deriva dall'interazione adesiva delle superfici scorrevoli e dall'effetto dell'assorbimento di idrogeno [34].

Mentre gli acciai ferritici al carbonio semplice e gli acciai ferritici legati sono suscettibili alla frattura assistita dall'idrogeno, l'acciaio inossidabile austenitico può essere un forte candidato per i componenti del motore alimentati a idrogeno [35]. Sebbene l'idrogeno gassoso infragilisce molte leghe strutturali, questi tipi di acciai saldati hanno funzionato bene in un ambiente di gas idrogeno ad alta pressione [36].

Altro fattore importante è la martensite indotta da deformazione nell'acciaio inossidabile austenitico che è associata a una minore resistenza all'infragilimento da idrogeno [37].

L'acciaio inossidabile austenitico è soggetto a precipitazione di carburi adiacente ai bordi dei grani alla temperatura di circa 773-1073 K, che è chiamata sensibilizzazione. La formazione di carburi dovrebbe essere evitata poiché porta all'esaurimento del carbonio (stabilizzatore dell'austenite) e del contenuto di cromo adiacente ai bordi dei grani, ed entrambi gli elementi possono ridurre la temperatura di trasformazione martensitica. Queste regioni possono diventare i siti di intrappolamento dell'idrogeno attivo poiché hanno una stabilità inferiore e sono soggette a trasformazioni martensitiche indotte da deformazione lungo i bordi dei grani [37].

In alcuni test, prima su banco prova e poi su strada [33], è stata esaminata l'affidabilità degli H2ICE, con risultati che non mostrano guasti significativi dei componenti in applicazioni di laboratorio e sul campo, confrontati ai risultati dei test condotti su un motore a benzina di progettazione simile. Tuttavia, sorgono diversi piccoli problemi riguardanti componenti specifici come il sistema di valvole, gli iniettori di carburante e le candele (già citate in precedenza). I risultati dei test di laboratorio hanno mostrato un guasto dell'iniettore di carburante: il carburante a idrogeno non è riuscito a fornire lubrificazione per le parti mobili degli iniettori, causando un guasto di apertura/chiusura.

Per quanto riguarda l'olio lubrificante, i risultati dei test sul campo, nello stesso progetto del 2010 [33], hanno indicato che i motori operativi su strada sono inclini a creare acqua di combustione eccessiva nella coppa dell'olio lubrificante e quindi a degradare lo stesso olio e le sue proprietà. Questo fenomeno può essere attribuito ai frequenti eventi di arresto/avvio che impediscono al motore di raggiungere la temperatura di esercizio completa per far evaporare l'acqua.

Inoltre, utilizzando l'idrogeno come combustibile per motori endotermici ad accensione comandata, è necessario prestare particolare attenzione alla ventilazione del basamento rispetto ai motori a benzina. I depositi carboniosi derivanti dall'olio lubrificante del motore, presenti nella camera di combustione, sulla testa del pistone e nelle sedi delle fasce elastiche rappresentano potenziali punti caldi pronti a innescarsi.

Il fenomeno di trafileamento dei gas oltre le fasce elastiche può causare l'ingresso di idrogeno non bruciato nel basamento e, a determinate concentrazioni, l'idrogeno può attivarsi nel carter a causa della sua bassa energia di innesco e degli ampi limiti di infiammabilità.

L'idrogeno nei motori a combustione interna presenta molti vantaggi in termini di proprietà combustibili, ma richiede un'analisi dettagliata della progettazione del motore per evitare una combustione anomala, che rappresenta il problema principale nei motori a idrogeno. Ciò, di conseguenza, può migliorare l'efficienza del motore, la potenza erogata e ridurre le emissioni di NO [38] x.

Una caratteristica importante da esplorare è la dinamica dell'idrogeno in ingresso e in uscita dal metallo. A causa del comportamento alternativo del motore a combustione interna, ci si aspetta che per un breve periodo di tempo l'idrogeno iniettato venga esposto alle parti metalliche provenienti dalla camera di combustione ad alta pressione e alta temperatura, mentre una volta liberato dalla pressione, l'idrogeno sia in grado di fuoriuscire dal metallo. La questione è capire con quale velocità l'idrogeno viene rilasciato.

Su questo argomento dei test effettuati in recipienti a pressione (150 bar, 300°C per 7 giorni) su vari tipi di ghisa (FC300, CGI450, CGI500HT) [39] hanno rivelato che la concentrazione di idrogeno non cala immediatamente dopo la fine dell'esposizione; si riduce solo della metà dopo 72 ore.

Ciò suggerisce che, durante il funzionamento del motore (movimento alternativo), l'idrogeno tenda ad accumularsi costantemente, poiché i cicli di pressione sono troppo brevi per permettere un degasaggio significativo, venendo rilasciato in modo significativo solo dopo lo spegnimento. Questa lentezza indica che una parte dell'idrogeno rimane intrappolata o "incapsulata" all'interno della struttura metallica per un tempo prolungato. Nelle ghise, questo accade perché le particelle di grafite e i bordi di grano fungono da siti di "accomodamento" o depositi che trattengono l'idrogeno.

Questa persistenza nel tempo è considerata il principio fondamentale che porta all'effetto di infragilimento, poiché l'idrogeno intrappolato può iniziare a creare tensioni interne

In sintesi, i test evidenziano che il metallo agisce come una spugna che assorbe rapidamente ma rilascia molto lentamente, rendendo la gestione dell'accumulo di H₂ residuo una priorità per la durabilità a lungo termine (fino a 2 milioni di km) [39].

6. Conclusioni

L'adozione dell'idrogeno come combustibile per motori endotermici si colloca in un quadro tecnico in cui la riduzione delle emissioni di scarico non esaurisce il problema ingegneristico: l'utilizzo di idrogeno modifica, infatti, in modo sostanziale l'ambiente a cui sono esposti i materiali, introducendo meccanismi di degrado che, nei motori convenzionali, risultano marginali o comunque più lenti.

L'impostazione di questo lavoro nasce da tale consapevolezza e segue un filo logico preciso: chiarire perché l'idrogeno possa compromettere proprietà meccaniche chiave, identificare quali componenti e quali famiglie di leghe risultino più sensibili nel contesto specifico del motore a combustione interna e leggere criticamente i risultati sperimentali disponibili (con particolare attenzione alle condizioni di prova) per estrarre indicazioni utili alla progettazione e alla durabilità dei sistemi H₂ICE.

Il passaggio dalla panoramica sul motore endotermico e sui cicli ideali fino alla trattazione dell'idrogeno come vettore non è un semplice “contorno” introduttivo: serve a mettere in evidenza che, al variare del combustibile, cambiano le emissioni e la gestione della combustione, ma soprattutto le condizioni al contorno per i materiali.

In altri termini, nel motore alimentato a H₂ coesistono due piani che vanno trattati insieme: quello della combustione, caratterizzata dalle proprietà intrinseche dell'idrogeno come combustibile, e quello della resistenza dei materiali nell'ambiente risultante.

In un H₂ICE l'interazione fra alte temperature locali, presenza di vapore acqueo come prodotto primario, possibili picchi di pressione e una quota (anche piccola ma non nulla) di idrogeno non reagito può creare un ambiente meno ossidativo e, in certe zone, più favorevole a permeazione e diffusione dell'idrogeno.

Il contributo tecnico più solido del lavoro emerge nella parte dedicata ai meccanismi di infragilimento da idrogeno e, soprattutto, nel modo in cui questi meccanismi vengono messi in relazione con microstrutture e difetti tipici delle leghe impiegate nei motori.

La discussione su interazione dell'idrogeno con difetti puntuali, dislocazioni e interfacce, e l'inquadramento dei modelli HELP e HEDE, permette di interpretare in modo non “meccanico” i risultati sperimentali: non ci si limita a dire che duttilità e tenacità calano, ma si ragiona sul perché e sul dove avvenga la localizzazione della deformazione, su come la presenza di trappole (reversibili e irreversibili) e siti di accumulo influenzino tempi caratteristici di assorbimento/rilascio.

Scendendo sui materiali, il lavoro consente di distinguere chiaramente tra sensibilità intrinseca della classe di lega e sensibilità “effettiva” del componente in motore, che dipende da geometria, stato di sollecitazione, trattamenti e percorso di ingresso dell'idrogeno.

Per gli acciai: molti organi (bielle, albero motore) non sono necessariamente in contatto diretto con idrogeno in un H₂ICE; al contrario, componenti come valvole, sedi valvole, iniettori e zone limitrofe alla camera di combustione possono esserlo, e in questi casi la scelta della famiglia di acciaio e del suo stato microstrutturale diventa critica.

Il lavoro richiama inoltre un concetto chiave, l'aumento della resistenza tende ad aumentare la suscettibilità all'HE, per via della più intensa interazione dell'idrogeno con i difetti che governano la resistenza stessa.

La parte sulle ghise è, nel complesso, la più coerente con il titolo della tesi e offre risultati particolarmente interessanti: non tutte le ghise reagiscono allo stesso modo e, soprattutto, non sempre l'infragilimento si manifesta come crollo della resistenza, ma spesso come perdita marcata di deformazione a rottura o come cambiamento della modalità di frattura.

Il confronto tra CGI e SiMo51 in condizioni SSRT in Ar e H₂ evidenzia che la SiMo51 subisce una perdita significativa delle proprietà in presenza di idrogeno, sia a temperatura ambiente sia ad alta temperatura, mentre la CGI mostra una sensibilità più elevata a temperatura ambiente ma, nel quadro complessivo, risponde meglio per impieghi ad alta temperatura in termini di resistenza all'HE.

Ancora più istruttiva è la discussione delle prove su campioni reali di motore (collettore di scarico in ghisa duttile e blocco motore in ghisa grigia perlitica).

Sulla ghisa grigia si osserva un infragilimento coerente con l'atteso: riduzione della duttilità di oltre il 30% e calo della UTS di alcuni punti percentuali, in un materiale già intrinsecamente fragile per via delle lamelle di grafite che governano l'innescò e la propagazione della frattura. Qui l'idrogeno non “trasforma” il materiale, ma accelera e facilita una frattura già dominata dalla microstruttura, suggerendo che, per alcune ghise, l'effetto principale sia un peggioramento della tolleranza ai difetti e della capacità di deformazione locale più che un cambiamento drastico dei livelli di tensione.

Più delicata è l'anomalia osservata sulla ghisa duttile (e analogamente su alcuni campioni di alluminio, come si vedrà): l'allungamento a rottura risulta aumentato dopo caricamento, in apparente contraddizione con l'aspettativa, probabilmente la causa è il non aver raggiunto una saturazione delle trappole (tempi di caricamento insufficienti rispetto alle scale di diffusione e intrappolamento).

La sezione sulle leghe di alluminio completa il quadro perché sposta l'attenzione su componenti e su microstrutture da fonderia tipiche di testate e pistoni. Il dato più robusto è la forte suscettibilità della testata in Al-Si: la duttilità crolla con una riduzione di circa due terzi dell'allungamento a rottura, mentre la UTS cala in modo più contenuto.

Questa combinazione (forte perdita di deformabilità con perdita moderata di resistenza) è esattamente il tipo di rischio che in un componente motore si traduce in minore capacità di redistribuire le tensioni locali e maggiore probabilità di cricche da fatica termica o termomeccanica, soprattutto in presenza di concentratori e cicli ripetuti.

In questo caso il pistone mostra un incremento apparente di UTS e un allungamento dopo carica, questo risultato viene interpretato come possibile esito di diffusione insufficiente (idrogeno non penetrato nel "cuore" del provino).

Un ulteriore elemento di valore del lavoro è l'allargamento, nell'ultimo paragrafo, ai fenomeni di degrado non riconducibili solo all'HE "classico". La degradazione di attuatori/iniettori e i problemi su candele (corrosione accelerata, fouling, riduzione drastica della vita utile) mostrano che l'introduzione dell'idrogeno non impatta soltanto la resistenza a frattura di un metallo, ma anche la stabilità di superfici funzionali e accoppiamenti, dove basta perdere micron di precisione per compromettere il funzionamento stesso.

Questi esempi collegano in modo concreto il tema "proprietà meccaniche" con la "funzionalità" del sistema motore: la durabilità non è solo integrità strutturale, ma mantenimento delle tolleranze, controllo della combustione e della qualità dell'interfaccia materiale-ambiente.

Rimane però necessario essere realistici sui limiti dello studio, perché sono gli stessi limiti a suggerire gli sviluppi futuri più sensati. Il primo limite è strutturale: i risultati derivano da studi sperimentali, condotti con metodologie diverse (carica catodica, esposizione in H₂ ad alta pressione, SSRT a parametri specifici), che rendono complesso un confronto quantitativo diretto tra materiali e condizioni. Questo non invalida le conclusioni qualitative, ma impone cautela quando si cercano "classifiche" assolute di resistenza all'HE.

Il secondo limite riguarda la rappresentatività del servizio: l'ambiente del motore è ciclico, termicamente non uniforme e condizionato da lubrificanti, prodotti di combustione e transitori (avviamenti, spegnimenti, variazioni rapide di carico). Prove SSRT, per definizione, enfatizzano certi meccanismi (ad esempio la sensibilità alla velocità di deformazione e alla presenza continua di idrogeno) ma non riproducono direttamente fatica termomeccanica, gradienti di temperatura, contatto/attrito e carichi di vibrazione.

Un terzo limite è legato alle anomalie sperimentali osservate (incrementi apparenti di duttilità o resistenza dopo carica). Questi risultati indicano che, senza una misura accurata della quantità di idrogeno effettivamente assorbita e della sua distribuzione (profilo di concentrazione, grado di saturazione delle trappole), il legame causa-effetto resta parzialmente indeterminato.

Una prima direzione promettente per esempio per le ghise è la progettazione microstrutturale della grafite: dimensione, forma e distribuzione influenzano sia la capacità di intrappolamento sia i percorsi di propagazione; un approccio sistematico che correli morfologia della grafite, densità di trappole e risposta in H_2 potrebbe portare a criteri di scelta più “ingegnerizzabili”.

Una seconda direzione è metallurgica e di processo: trattamenti termici, controlli di purezza e micro-leghe possono modificare densità di dislocazioni, bordi di grano e precipitati, cioè gli stessi siti che interagiscono con l'idrogeno.

Per gli acciai impiegati in zone idrogenate (iniettori, sedi), la selezione dovrebbe integrare non solo resistenza a caldo e all'usura ma anche suscettibilità all'HE in condizioni ambientali; qui sarebbe utile un set di prove comparabili (stessa pressione di H_2 , stessa temperatura, stessa velocità di deformazione) per creare mappe di rischio che tengano conto della resistenza meccanica e della microstruttura effettiva dopo trattamento.

Per le leghe di alluminio da fonderia, gli sviluppi potrebbero concentrarsi su riduzione di difetti di colata e su rivestimenti/barriere superficiali che limitino permeazione e reazioni superficiali in presenza di vapore e idrogeno, perché la perdita di duttilità osservata sulle testate suggerisce che la tolleranza al danno potrebbe diventare il collo di bottiglia più che la resistenza statica.

Una terza direzione, trasversale, riguarda il sistema e non solo il materiale: mitigare l'esposizione significa anche controllare combustione (per ridurre irregolarità e picchi locali), gestire il post-trattamento e la chimica dei lubrificanti; alcune fonti, per esempio, evidenziano come l'uso di additivi lubrificanti possa contrastare questo problema attraverso la formazione di un tribofilm protettivo, la sua funzione principale è disattivare l'azione catalitica delle superfici “native” dell'acciaio (superfici di metallo esposto, formate per usura), che altrimenti favorirebbero la scomposizione dell'idrogeno molecolare (H_2) o di molecole lubrificanti in idrogeno atomico (H), l'unico in grado di penetrare nel reticolo cristallino del metallo [40].

Altri studi hanno indagato l'utilizzo di altre leghe per componenti critici dove le proprietà termiche e meccaniche sono fondamentali, come l'uso delle leghe di rame nelle sedi e guide valvole, che permettono una rapida dissipazione del calore della valvola mostrando un assorbimento di idrogeno estremamente basso e quindi mantenendo inalterate le proprietà

meccaniche. Oppure ancora compositi a matrice metallica di alluminio rinforzati con carburo di silicio che risultano migliorate rispetto alle leghe di Al convenzionali [41].

Alla fine di questo percorso, la tesi consegna un messaggio tecnico equilibrato: l'idrogeno nei motori endotermici non è un semplice sostituto "pulito" del carburante, ma un agente che cambia le regole del gioco per i materiali, soprattutto vicino alla camera di combustione e nelle zone ad alta temperatura, ma che convive con le tecnologie e strutture esistenti.

Questo concetto è interessante perché sfrutta l'attuale stato avanzato delle tecnologie ICE, come affidabilità, durata, catena di fornitura esistente e infrastrutture di produzione.

Questa combinazione rende l'HICE una soluzione diffusa per accelerare l'introduzione su larga scala dell' H_2 nel mercato dei trasporti, sia per un utilizzo transitorio che a lungo termine.

L'HICE potrebbe fornire una soluzione affidabile, durevole ed economica basata su tecnologie esistenti ben note, contribuendo a una rapida transizione verso una mobilità a zero emissioni di carbonio riducendo l'investimento iniziale, escludendo però gli investimenti e le innovazioni continue nella produzione di idrogeno verde a basso costo, uniti allo sviluppo di infrastrutture solide per lo stoccaggio e la distribuzione di idrogeno ad alta densità, in cui ancora c'è molto lavoro da fare.

Riferimenti

- [1] «Relazione speciale 01/2024: Ridurre le emissioni di biossido di carbonio delle autovetture,» 2024. [Online]. Available: <https://www.eca.europa.eu/it/publications?ref=SR-2024-01>.
- [2] «Emissioni di CO2 delle auto: i numeri e i dati.,» 2022. [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/topics/it/article/20190313STO31218/emissioni-di-co2-delle-auto-i-numeri-e-i-dati-infografica>.
- [3] «ACEA.auto,» 2026. [Online]. Available: https://www.acea.auto/pc-registrations/new-car-registrations-3-9-in-january-2026-battery-electric-19-3-market-share/?utm_source=chatgpt.com.
- [4] A. Guercio, «L'IDROGENO COME COMBUSTIBILE PER IL SISTEMA DEI TRASPORTI,» Relatore: Prof. Dario Pozzetto, Tesi di dottorato, Università degli studi di Trieste, 2006.
- [5] D. Ruatti, «IDROGENO, IL VETTORE ENERGETICO DEL FUTURO?,» Relatore: Prof. Luca Beltrametti, Tesi di Laurea, Università di Genova, 2023.
- [6] L. r. d. ElettricoMagazine, «I 7 colori dell'idrogeno: panoramica sui processi di produzione,» *ElettricoMagazine*, 2022.
- [7] Z. Stepien, «A Comprehensive Overview of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines: Achievements and Future Challenges,» *enegies*, vol. 14, n. 20, 2021.
- [8] R. Sobola e D. Dallaev, «Exploring Hydrogen Embrittlement: Mechanisms, Consequences, and Advances in Metal Science,» *Energies*, vol. 17, n. 12, p. 2972, 2024.
- [9] V. Martin, P. Ashworth, S. Petrova, B. Wade e K. Witt, «Public perceptions of hydrogen: 2021 national survey results.,» in *Future Fuels*, Canberra, ACT, Australia, 2021.
- [10] Y.-S. Chen e al., «Hydrogen trapping and embrittlement in metals – A review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 136, pp. 789-821, 2025.
- [11] S. Wang, «Sensibilità all'infragilimento da idrogeno di acciai e di leghe di alluminio per applicazioni automobilistiche,» Relatore: Prof. Paolo Matteis, Tesi di Laurea, Politecnico di Torino, 2018.

- [12] P. Koth, «Argonne National Laboratory,» 02 06 2020. [Online]. Available: <https://www.aps.anl.gov/APS-Science-Highlight/2020-06-02/unraveling-the-mechanisms-responsible-for-hydrogen-embrittlement>.
- [13] M. Djukic, G. Bakic, V. Zeravcic, A. Sedmak e B. Rajcic, «The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion,» *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 216, 2019.
- [14] U. Kivisäkk, B. Bosbach, E. Cederberg, U. Borggren e e. al., «Test Methods for Evaluating Materials for High-Pressure Hydrogen Gas Applications,» *SAE Technical Paper*, vol. 1, n. 2023-28-1332, 2023.
- [15] «ASTM G142-98 (Reapproved 2022): Standard Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Enviroments at High Pressure, High Temperature, of Both,» 2022. [Online]. [Consultato il giorno 12 2025].
- [16] H. Xiaole e S. Masatoshi, «Hydrogen Permeation Behavior of Steel under Wet/dry Corrosion with Changes in Relative Humidity at the Dry Period,» *ISIJ International*, vol. 61, n. 4, pp. 1194-1200, 2021.
- [17] H. Shigeharu, T. Fukunaga e T. Keizo, «Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels in High Pressure Hydrogen Gas at Ambient Temperature,» *Tetsu-to-Hagane*, vol. 64, n. 7, pp. 899 - 905, 1978.
- [18] M. González e I. Hernandez, «Review: Hydrogen Embrittlement of Metals and Alloys in Combustion Engines,» *Tecnología en Marcha*, vol. 31, n. 2, pp. 3-13, 2018.
- [19] F. Zhili e a. et, «Permeation, Diffusion, Solubility Measurements: Results and Issues,» *Hydrog.Pipeline Working Group Workshop*, pp. 25-26, 2007.
- [20] S. Marchi, C. W. e P. S. B., Technical Reference for Hydrogen Compatibility of Materials, Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States): Sandia National Laboratories , 2012.
- [21] T. Michler, J. Naumann, T. Michler e J. Naumann, «Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 33, n. 8, pp. 2111-2122, 2008.
- [22] B. Sefer, P. Rydgren, E. Navalles, N. Israelsson, E. Edin, L. O. Nordin e N. Fuertes, «Screening the Mechanical Degradation of Combustion Engine and Exhaust Metallic

- Materials in High Pressure and High Temperature Hydrogen Gas Environment,» *Procedia Structural Integrity*, vol. 68, pp. 1129 - 1139, 2025.
- [23] K. Okumura, K. Motoyama e H. Matsunaga, «Fatigue crack-growth properties of ductile cast iron in hydrogen gas with oxygen impurity at various temperatures,» *Engineering failure analysis*, vol. 158, n. 108012, 2024.
- [24] M. Astolfi, «Analysis of hydrogen embrittlement susceptibility of H2ICE components,» Relatori: G. Ubertaini. P. Matteis, Tesi di laurea, Politecnico di Torino, 2025.
- [25] Y. Takuya, M. Takashi e I. Tomohiro, «The effect of graphite size on hydrogen absorption and tensile properties of ferritic ductile cast iron,» *Procedia Structural Integrity*, vol. 14, pp. 18-25, 2019.
- [26] J. Scully, G. Young e S. Smith, «19 - Hydrogen embrittlement of aluminum and aluminum-based alloys,» in *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, Richard P. Gangloff and Brian P. Somerday, 2012, pp. 707-768.
- [27] Tsushima-Naka, «An investigation into solidification and mechanical properties behavior of Al-Si casting alloys,» *International journal of mechanical & mechatronics engineering ijmm-ijens*, vol. 10, n. 4, 2010.
- [28] B. Mathai, C. Mathew, K. Pratheesh e C. K. Varghese, «Effect of Silicon on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Si Piston Alloys,» *International Journal of Engineering Trends and Technology*, vol. 29, n. 6, pp. 299-305, 2015.
- [29] M. Javidani e D. Larouche, «Application of Cast Al-Si Alloys in Internal Combustion Engine Components,» *International Materials Reviews*, vol. 59, n. 3, pp. 132-158, 2014.
- [30] A. Welch, D. Mumford, S. Munshi, J. Holbery e al., «Challenges in developing hydrogen direct injection technology for internal combustion engines,» SAE Technical Papers 2008-01-2379, 2008.
- [31] A. Balitskii, T. Osipowicz, M. Krolikowski e e. al, «Hydrogen-Containing Fuel Influence on Compression-Ignition Engine Part Wear and Emissions of Toxic Substances,» *Energies*, vol. 18, n. 7, p. 1722, 2025.
- [32] S. Verhelst e T. Wallner, «Hydrogen-fueled internal combustion engines,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, pp. 490-527, 2009.
- [33] G. Beauregard, «Findings of hydrogen internal combustion engine durability,» *Electric Trans Engineering Corporation*, 2010.

- [34] V. Pokhmurs'kyi e K. Vasyliiv, «Influence of hydrogen on the friction and wear of metals (a survey),» *Materials science*, vol. 48, n. 2, pp. 125-138, 2012.
- [35] L. Hughes, B. Somerday, D. Balch e C. Marchi, «Hydrogen compatibility of austenitic stainless steel tubing and orbital tube welds,» *International journal of hydrogen energy*, vol. 39, n. 35, pp. 20585-20590, 2014.
- [36] C. S. Marchi, D. K. Balch, K. Nibur e B. P. Somerday, «Effect of high-pressure hydrogen gas on fracture of austenitic steels,» *Journal pressure vessel technology*, vol. 130, n. 4, 2008.
- [37] G. Han, J. He, S. Fukuyama e K. Yokogawa, «Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures,» *Acta materialia*, vol. 46, n. 13, pp. 4559-4570, 1998.
- [38] H. Fayaz, R. Saidur, N. Razali, F. Anuar, A. Saleman e M. Islam, «An Overview of Hydrogen as a Vehicle Fuel,» *Renewable & sustainable energy reviews*, vol. 16, n. 8, pp. 5511 - 5528, 2012.
- [39] A. Ferrarese, E. Kurnotol, R. Marquardl, M. Wieser, C. Traxler, U. Lundqvist, D. Mumford e J. Walker, «Resistant Cast Iron for a 50% Efficient Hydrogen Engine,» in *10th International Engine Congress*, Baden-Baden, GERMANY, 2023.
- [40] H. Tanaka, V. Niste, J. Sugimura, H. Tanaka, V. B. Niste, Y. Abe e J. Sugimura, «The Effect of Lubricant Additives on Hydrogen Permeation Under Rolling Contact,» *Springer Nature*, vol. 65, n. 94, 2017.
- [41] A. Frehn, D. Krus e S. Mack, «High-Performance Alloys for Conventional ICE and Hydrogen ICE Applications,» in *Proceedings of the ASME 2023 ICE Forward Conference*, Pittsburgh, Pennsylvania, USA., 2023.