

# Corrosione ad alta temperatura di filtri anti-particolato per marmitte catalitiche

C. Menapace, A. Molinari

*All'interno del programma di sviluppo sostenibile finanziato dalla comunità europea, riveste una particolare importanza la riduzione dell'inquinamento atmosferico causato dai gas di scarico dei veicoli a motore. Entro il 2008 la direttiva EURO 5 impone la riduzione delle emissioni di particolato e di NOx da parte dei motori diesel a valori ben più bassi di quelli concessi attualmente. In questo quadro si inserisce il progetto europeo COMET, in cui è coinvolto anche il DIMTI di Trento. All'interno di questo progetto europeo è stato studiato il comportamento in temperatura di filtri anti-particolato sinterizzati in acciaio inossidabile, sia tal quali che rivestiti con vari rivestimenti ceramici. Le prove di ossidazione sono state condotte tramite una termobilancia sia in aria che in un'atmosfera corrosiva, che simula la composizione dei gas di scarico. Si è valutato l'aumento in peso dovuto all'ossidazione e, dopo tali prove, i filtri sono stati esaminati al SEM per valutare la morfologia dello strato di ossidazione.*

Parole chiave: acciaio inox, metallurgia delle polveri, corrosione

## INTRODUZIONE

La salvaguardia dell'ambiente è uno dei grandi obiettivi che l'unione europea si trova ad affrontare alla soglia del ventunesimo secolo. L'inquinamento dell'aria, in particolare, è uno dei più dannosi anche alla salute dell'uomo ed è in gran parte legato al traffico dei veicoli su strada. Il 60% degli NOx dell'aria provengono dalle emissioni dei motori diesel, montati, fra l'altro, su tutti i camion e i tir che nell'Europa occidentale sono il principale mezzo di trasporto delle merci. I dati fanno prevedere un aumento di questo traffico del 40% nei prossimi 10 anni. Il controllo delle emissioni di questi motori è regolato da tre direttive della comunità europea (EURO 3, EURO 4, EURO 5) che entreranno in vigore a passi successivi da qui al 2008, portando una progressiva riduzione sia degli NOx che del particolato fine emesso, pur mantenendo basse le emissioni di CO<sub>2</sub>, co-responsabile dell'effetto serra. Le emissioni di NOx dovranno essere inferiori ai 2 g/kWh, mentre le PM10 dovranno scendere sotto ai 0,02 g/kWh, con una riduzione rispettivamente del 60 e dell'80% rispetto agli standard dei motori attuali [1, 2, 3]. In questo contesto si inserisce il progetto COMET (coated sinter metal trap), volto allo sviluppo di un filtro anti-particolato, in grado anche di svolgere, grazie al suo rivestimento e al catalizzatore che vi viene deposto sopra, l'ossidazione degli NOx ad NO<sub>2</sub> e di utilizzare poi gli NO<sub>2</sub> per il processo di rigenerazione del filtro. La rigenerazione consiste nell'autopulitura del filtro dai residui carboniosi che vi si depositano sopra e che, a lungo andare, ne minacciano il corretto funzionamento, alzando notevolmente la pressione dei gas a monte. I residui carboniosi bruciano in presenza di NO<sub>2</sub> ad una temperatura inferiore rispetto che in O<sub>2</sub>, ovvero attorno ai 250-300°C anziché a 550°C. Quando il filtro è molto intasato, però, la temperatura prodotta dalla combustione di questi residui può arrivare anche fino a 1000°C per pochi minuti. Questi picchi di temperatura rappresentano uno stress termico altamente deleterio per il filtro. Nel progetto COMET, quindi, si studia anche la resistenza ad alta temperatura del filtro anti-particolato e la sua capacità di auto-

generarsi. I partners del progetto sono 9, provenienti da 7 paesi diversi e con compiti, capacità e conoscenze scientifiche ben diverse. Il DIMTI di Trento è coinvolto nel progetto nella fase di sviluppo del materiale utilizzato per il filtro e nello studio della sua interazione con i vari rivestimenti ceramici proposti a protezione del filtro base. Questo studio prevede principalmente l'analisi del comportamento dei filtri in temperatura in un'atmosfera più ossidante dell'aria, che simula le emissioni corrosive dei motori diesel.

## PROCEDURA SPERIMENTALE

I filtri anti-particolato studiati nel progetto europeo COMET sono in acciaio inox AISI 310S, la cui composizione è presentata in Tabella 1. Si tratta di un acciaio austenitico ad alto contenuto sia di Cr che di Ni, per questo appartenente alla categoria di quelli resistenti ad alta temperatura [4]. Il filtro base analizzato è costituito da una rete di fili metallici intrecciati secondo lo schema trama e ordito, su cui è sinterizzata la polvere metallica dello stesso acciaio. I filtri base differiscono fra di loro per larghezza della maglia e granulometria delle particelle di polvere. Quello analizzato in questo progetto ha una larghezza di maglia di circa 240 µm ed è costituito da particelle di polvere di dimensione inferiore a 75 µm. In Figura 1 sono riportate una micrografia all'ottico e una al SEM del filtro anti-particolato.

Il filtro è stato sottoposto a prove di ossidazione in aria in una termobilancia Netzsch a tre diverse temperature (800-900 e 1000°C) per 10 h. Queste temperature sono state scelte, in accordo con gli altri partners del progetto, poiché il filtro, sebbene lavori mediamente a temperature attorno ai 300°C, a causa del processo di "rigenerazione" (autopulitura dai residui carboniosi) può raggiungere anche temperature di picco attorno ai 1000°C gradi per un tempo di circa 2 minuti. Tenendo conto che nella vita di un camion (circa 1.000.000 di km) si hanno circa 1700 rigenerazioni, vuol dire che il filtro passa un totale di più di 50 ore a questa temperatura. Le stesse prove di ossidazione sono state eseguite

C. Menapace, A. Molinari  
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e delle Tecnologie Industriali,  
Università degli Studi di Trento, Trento

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

Cr%	Ni%	C%	Mn%	Si%	S%	P%
24-26	19-22	<0,08	2	1,5	0,030	0,030

Tabella 1

Table 1

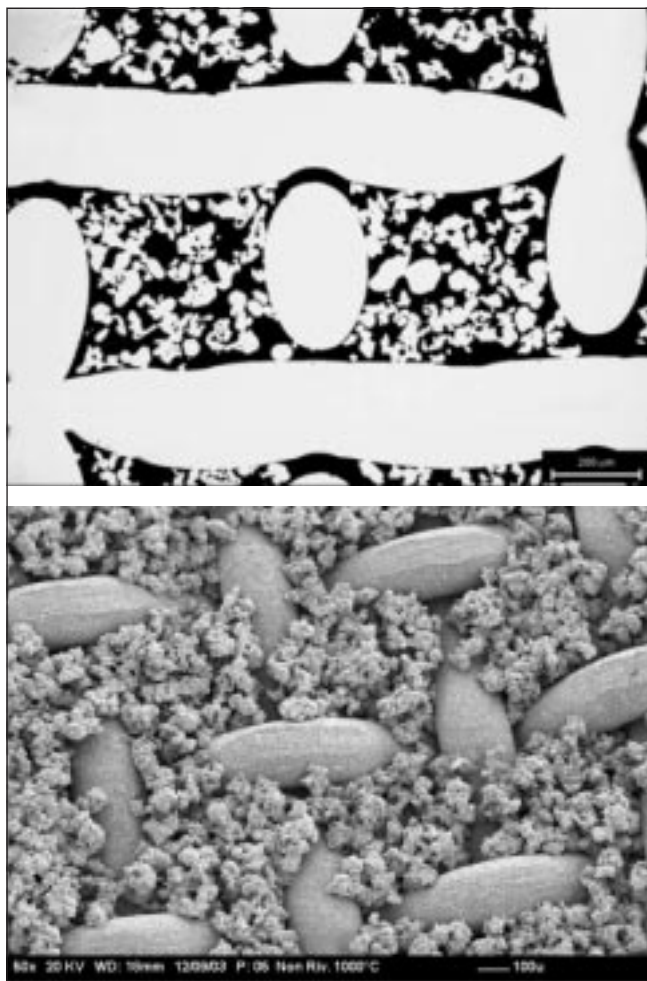


Fig. 1 – Micrografie all’ottico e al SEM del filtro anti-particolato, non rivestito.

Fig. 1 – LOM and SEM micrographs of the uncoated filter.

anche su filtri coperti con un rivestimento ceramico. I primi rivestimenti analizzati sono uno a base di Allumina (chiamato A) e uno a base di ossidi misti (B). Successive prove di ossidazione sono state eseguite in atmosfera maggiormente aggressiva, di composizione prossima a quella dei gas di scarico del motore diesel. La composizione dell’atmosfera corrosiva utilizzata è riportata in Tabella 2. Per queste prove si è scelta la temperatura più alta (1000°C). Queste prove sono state eseguite anche su due nuove serie di filtri rivestiti con due tipi diversi di zeoliti (chiamati C e D). La differenza fra questi due gruppi sta nella struttura cristallina della zeolite. I rivestimenti C e D, sono stati scelti perché hanno mostrato caratteristiche di permeabilità migliori rispetto a quelli A e B. All’interno di ognuno dei due gruppi C e D, vi sono poi differenze nella quantità di rivestimento depositato, che va da 18 a 78 g/m<sup>2</sup> per i C (indicati con la numerazione progressiva da C1 a C5) e da 6 a 23 g/m<sup>2</sup> per i D (crescente da

CO	2 ppm
CO <sub>2</sub>	0,5%
CH <sub>4</sub>	15 ppm
SO <sub>2</sub>	1 ppm
NO	80 ppm
NO <sub>2</sub>	20 ppm
H <sub>2</sub> O	100 ppm
O <sub>2</sub>	16%
N <sub>2</sub>	bal

Tabella 2 – Atmosfera corrosiva utilizzata per le prove di ossidazione ad alta temperatura.

Table 2 – Composition of the corrosive atmosphere used for high temperature oxidation tests.

D1 a D4). La tecnologia di produzione e la composizione di questi rivestimenti è coperta da segreto industriale, trattandosi di un brevetto di uno dei partner del progetto COMET.

RISULTATI

Ossidazioni in aria

Le curve termogravimetriche dell’ossidazione in aria del filtro non rivestito a 800, 900 e 1000°C sono riportate in Figura 2a. Si nota che l’aumento di peso nel tempo segue un andamento parabolico, con un incremento di peso finale che passa da 0,24 a 1,13 a 2,97%, aumentando la temperatura da 800, a 900, a 1000°C. La legge di crescita parabolica dello strato d’ossido è descritta dalla formula:

$$\Delta m^2 = k_p \cdot t \tag{1}$$

Dove  $\Delta m$  è l’aumento di peso dovuto all’ossidazione,  $k_p$  è la costante di ossidazione e  $t$  il tempo di prova. In realtà l’aumento di massa dovrebbe essere normalizzato rispetto alla superficie iniziale del filtro. Nel nostro caso, non essendo nota la superficie reale del filtro, l’incremento di massa viene normalizzato sulla superficie nominale del campione di filtro analizzato. La costante che si ottiene è stata chiamata  $k_m$ . In un grafico  $\Delta m^2$  vs.  $t$  (Figura 2b) questa legge descrive delle rette la cui pendenza è proprio la costante  $k_m$  appena definita.

Questa ossidazione via via crescente è visibile anche dall’analisi al microscopio ottico dello strato di ossido formatosi alle tre diverse temperature (Figura 3). Come si può vedere in Fi-

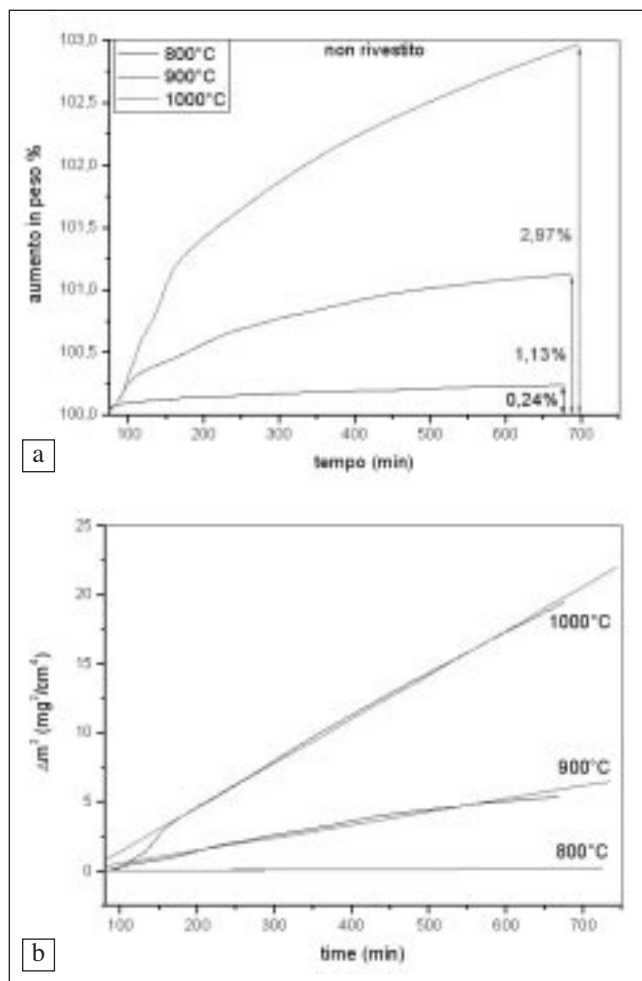


Fig. 2 – Curve di ossidazione in aria del filtro non rivestito.

Fig. 2 – Oxidation thermogravimetric curves of the uncoated filter under air.

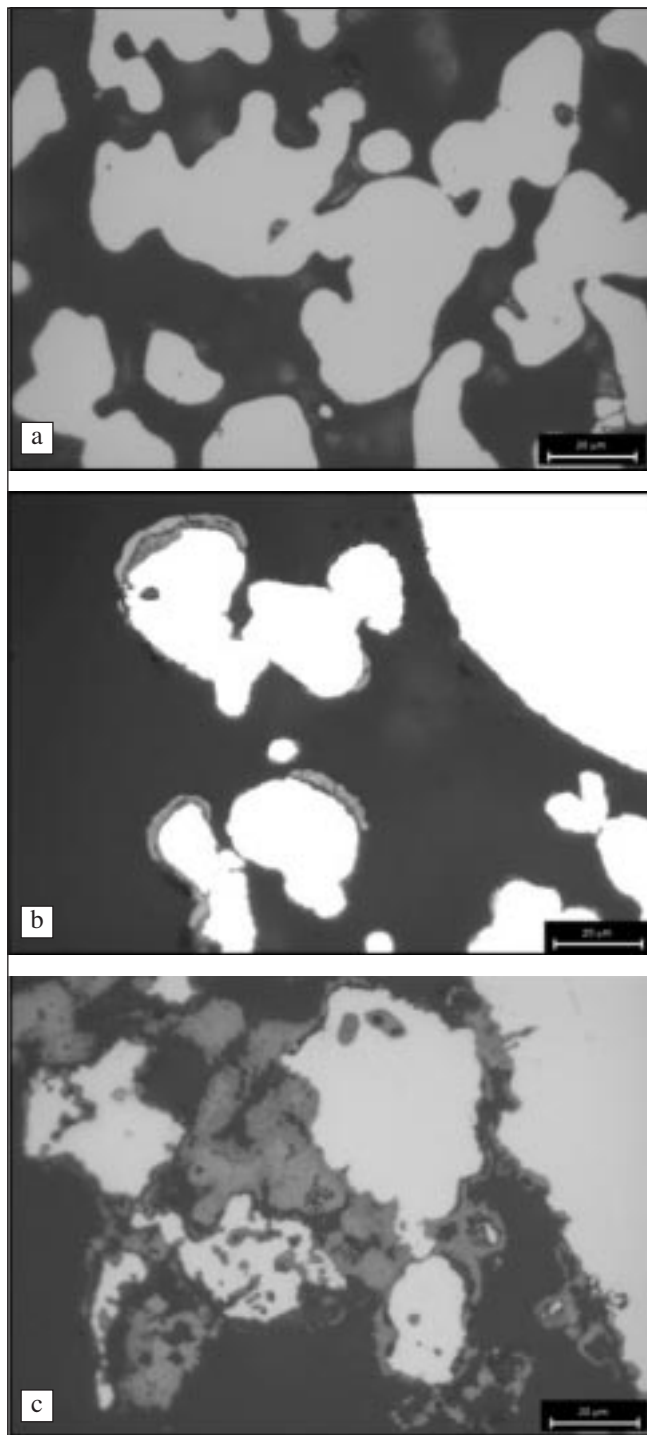


Fig. 3 – Stato di ossidazione del filtro non rivestito dopo la prova a 800°C (a), 900°C (b) e 1000°C (c).

Fig. 3 – Uncoated filter after oxidation test at 800°C (a), 900°C (b) and 1000°C (c) in air.

gura 3(a) le particelle di polvere non presentano strati d'ossido visibili, l'ossido comincia a vedersi sulle particelle del filtro ossidato a 900°C (3b) ed è massicciamente presente sulle particelle di polvere del filtro ossidato a 1000°C (3c). L'analisi EDXS ha rivelato che si tratta di ossido misto di Fe e Cr.

Tabella 3 – Costanti di ossidazione  $k_m$  dei filtri in aria.

Table 3 – Oxidation constants  $k_m$  of the filters under air.

	Non rivestito $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	Rivestimento A $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	Rivestimento B $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
800°C	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$7,35 \cdot 10^{-7}$
900°C	$3,81 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
1000°C	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$k_{m1} = 3,18 \cdot 10^{-4}; k_{m2} = 2,11 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$

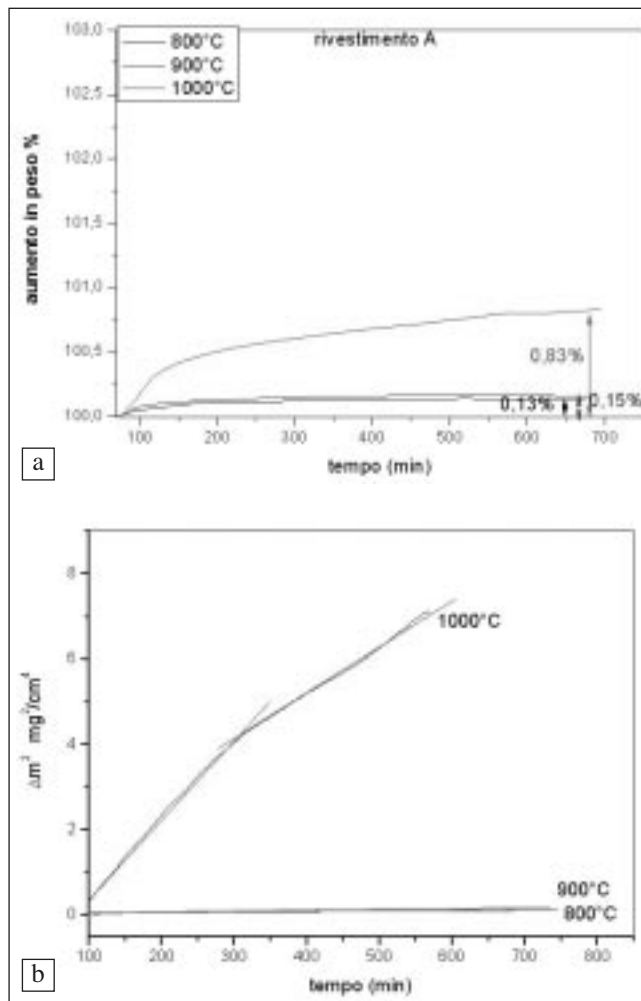


Fig. 4 – Curve di ossidazione in aria del filtro con rivestimento A.

Fig. 4 – Oxidation thermogravimetric curves of A-coated filter in air.

Le stesse prove di ossidazione sono state condotte anche sui filtri rivestiti A e B. Le curve ottenute sono riportate in Figura 4a e 5a. In Figura 4b e 5b sono riportate le curve  $\Delta m^2$  vs. t, che, come si vede, hanno quasi tutte un andamento pressoché rettilineo. L'unica curva che si discosta dall'andamento lineare è quella del filtro A ossidato a 1000°C. In questo caso, infatti, si nota una transizione da una retta avente una certa pendenza ad una con pendenza minore, come riportato in Tabella 3.

La presenza del coating ceramico (sia A che B) riduce l'ossidazione. In particolare, si può notare che il rivestimento A fornisce una maggiore protezione contro l'ossidazione rispetto al B. L'aumento di peso finale è infatti minore. Le costanti  $k_m$  ottenute dai grafici 4b e 5b sono riportate, assieme a quelle dell'ossidazione del filtro non rivestito, in Tabella 3. Dai grafici di Figura 2, 4 e 5 si nota come l'ossidazione, abbastanza moderata fino a 900°C, subisca un consistente aumento a 1000°C. Infatti, la serie 300 degli acciai inox mostra una buona resistenza all'ossidazione fino a 900-950°C, grazie alla formazione di uno strato protettivo di cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [5]. Sopra questa temperatura la cromia comincia a

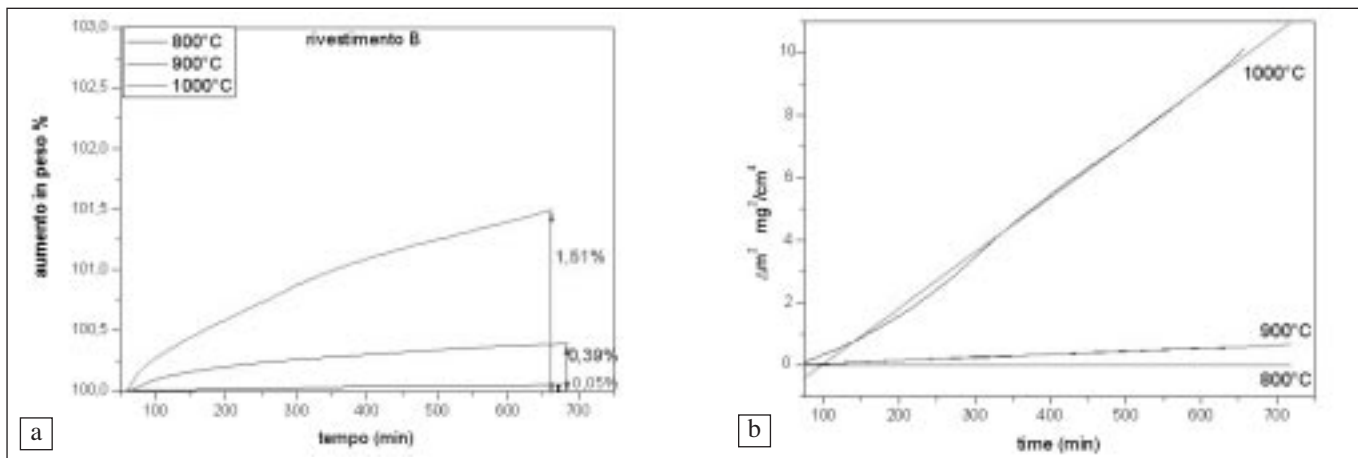


Fig. 5 – Curve di ossidazione in aria del filtro con rivestimento B.  
 Fig. 5 – Oxidation thermogravimetric curves of B-coated filter in air.

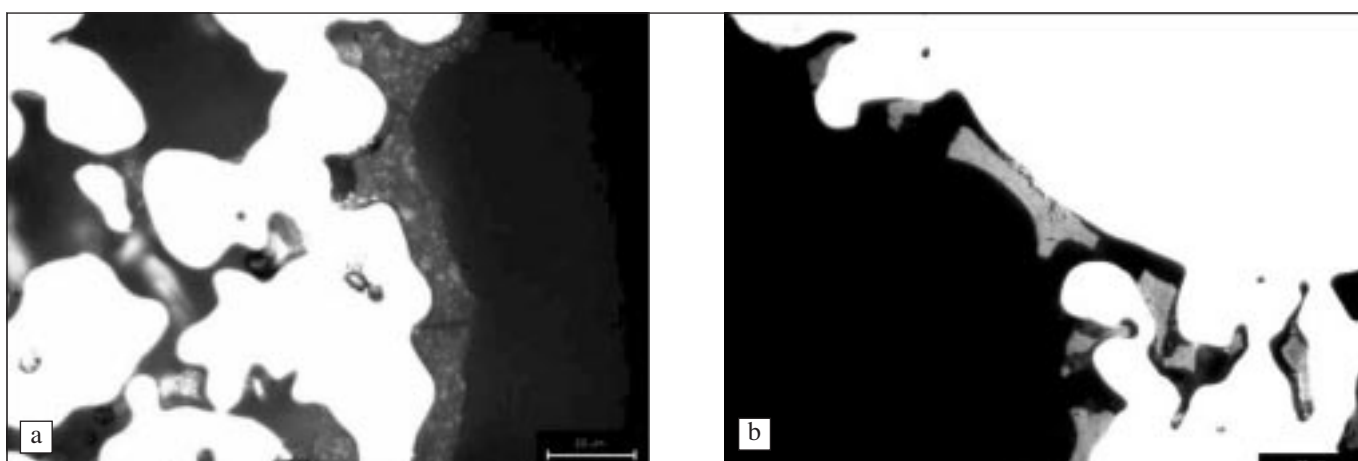


Fig. 6 – Sezione di filtro con rivestimento A (a) e con rivestimento B (b).  
 Fig. 6 – Section of the filter with A coating (a) and with B coating (b).

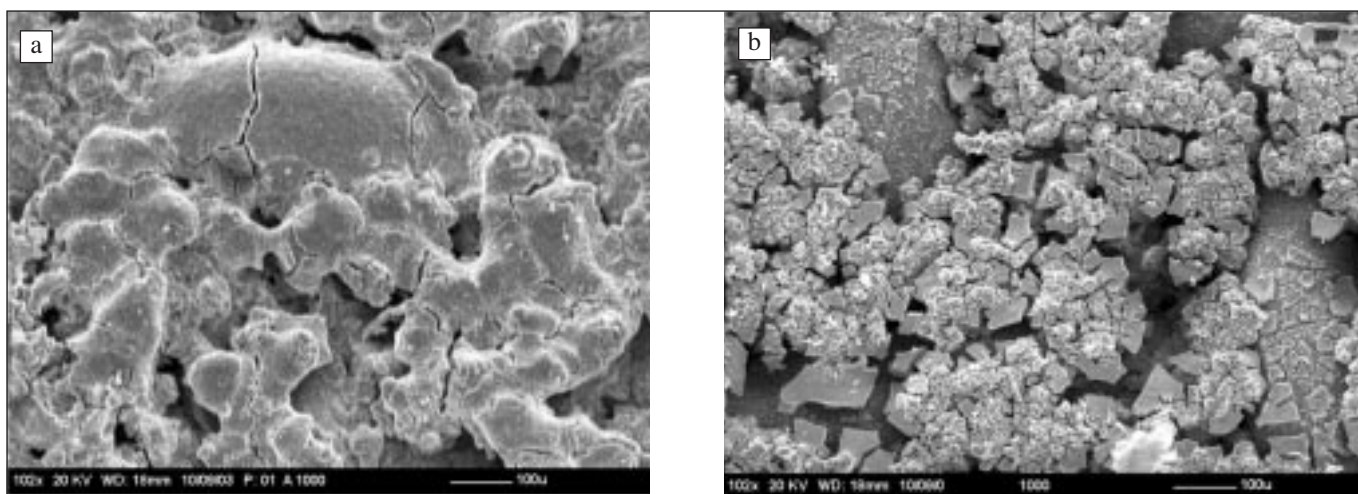


Fig. 7 – Superficie del filtro A (a) e del filtro B (b) dopo la prova di ossidazione.  
 Fig. 7 – Surface of A-coated filter (a) and B-coated filter (b) after oxidation test at 1000°C in air.

decomporsi in  $\text{CrO}_3$  che è volatile e la protezione viene meno, portando così all'ossidazione del Fe. Si può notare, inoltre, come il rivestimento A riduca l'aumento di peso a 1000°C dal 3% allo 0,8%, molto più del B che riesce peraltro a dimezzarlo. La diversa efficacia dei due rivestimenti risiede nella loro diversa adesione al substrato e nella loro resistenza ad alta temperatura. Analisi al microscopio ottico e

al SEM, infatti, hanno messo in luce la scarsa adesione al substrato, del rivestimento B rispetto all'A (Figura 6) e il completo "sgretolamento" di questo rivestimento dopo l'ossidazione a 1000°C (Figura 7). Queste numerose cricche consentono la penetrazione dell'ossigeno e la formazione di scaglie di ossido misto di Fe e Cr, ovvero  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

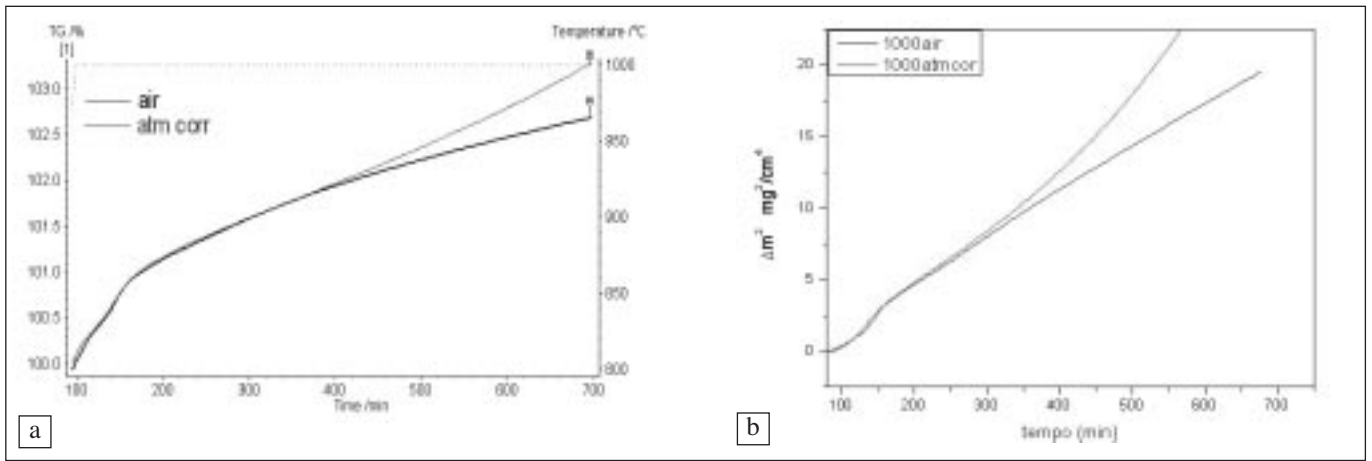


Fig. 8 – Curve di ossidazione del filtro non rivestito ossidato in aria e atmosfera corrosiva.  
 Fig. 8 – Oxidation thermogravimetric curves of uncoated filter, in air and under corrosive atmosphere.

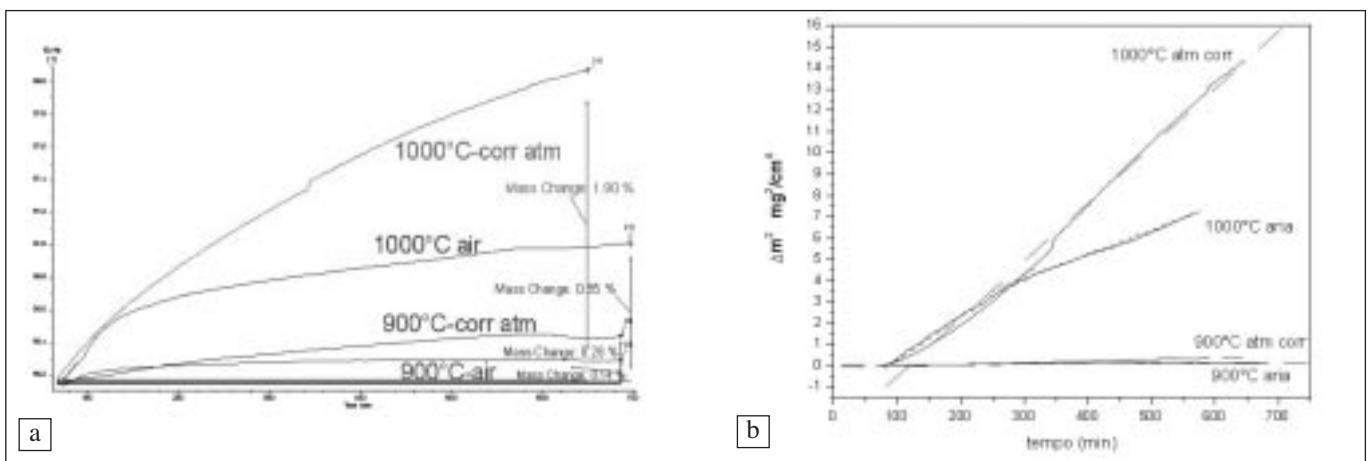


Fig. 9 – Curve di ossidazione del filtro rivestito A ossidato in aria e atmosfera corrosiva.  
 Fig. 9 – Oxidation thermogravimetric curves of A-coated filter, in air and under corrosive atmosphere.

**Ossidazioni in atmosfera corrosiva**

In atmosfera corrosiva la presenza di composti quali SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, rende le condizioni di prova più aggressive. Infatti, confrontando le curve TG del filtro non rivestito, in aria e in atmosfera corrosiva (Figura 8a), si nota subito un maggiore incremento di peso in atmosfera corrosiva. Inoltre si osserva che, mentre in aria la crescita dello strato d'ossido segue una legge di tipo parabolico, in atmosfera corrosiva tale legge è piuttosto di tipo lineare. Questo è confermato anche dal grafico di Figura 8b, dove l'incremento di Δm<sup>2</sup> nel tempo ha un andamento parabolico.

L'aumento del fenomeno ossidativo in atmosfera corrosiva rispetto a quello in aria risulta molto più rilevante sul filtro rivestito (rivestimento A, scelto, come detto, rispetto al B, per le sue migliori caratteristiche di adesione e protezione in aria). Nel grafico di Figura 9a si può notare che l'aumento di peso, passando dall'aria all'atmosfera corrosiva, diventa più che doppio. Questo accade in particolare a 1000°C, mentre invece il fenomeno è molto più controllato a 900°C, sebbene anche in questo caso l'atmosfera corrosiva produca un incremento di peso maggiore rispetto all'aria. Per le ragioni appena indicate, i successivi test di ossidazione sono stati quindi condotti a 1000°C in atmosfera corrosiva. Analogamente a quanto fatto sinora, in Figura 9b le curve di ossidazione sono presentate mettendo Δm<sup>2</sup> in funzione del tempo. Si ottengono con buona approssimazione delle rette, tranne, come detto prima, per il filtro A ossidato a 1000°C in aria. La pendenza k<sub>m</sub> di queste rette è riportata in Tabella 4.

	<b>Rivestimento A</b> <b>mg<sup>2</sup>*cm<sup>-4</sup>*s<sup>-1</sup></b>
900°C aria	4,87*10 <sup>-6</sup>
900°C atm corr	1,25*10 <sup>-5</sup>
1000°C aria	k <sub>m1</sub> = 3,18*10 <sup>-4</sup> ; k <sub>m2</sub> = 2,11*10 <sup>-4</sup>
1000°C atm corr	4,51*10 <sup>-4</sup>

Tabella 4 – Costanti di ossidazione k<sub>m</sub> del filtro A in aria e in atmosfera corrosiva.

Table 4 – Oxidation constants k<sub>m</sub> of the A-coated filter under air and under corrosive atmosphere.

L'esame al SEM della superficie del filtro dopo la prova di ossidazione ha messo in luce la presenza di un reticolo molto fitto di cricche. Fra le cricche si osservano placche di ossido misto di Fe e Cr, come si può vedere in Figura 10 dalle analisi EDXS eseguite sulle placche di colore grigio chiaro e scuro. Non sono stati rilevati zolfo o altri composti riconducibili alla composizione dell'atmosfera ossidante, che probabilmente sono contenuti in percentuale troppo bassa. Hanno comunque l'effetto di aumentare il processo ossidativo.

**Ossidazione di filtri con rivestimento a base zeolite**

Nel corso del progetto COMET, sono stati sviluppati anche due nuovi rivestimenti a base di zeolite, più promettenti in termini di permeabilità ed efficienza, rispetto agli A e B. An-

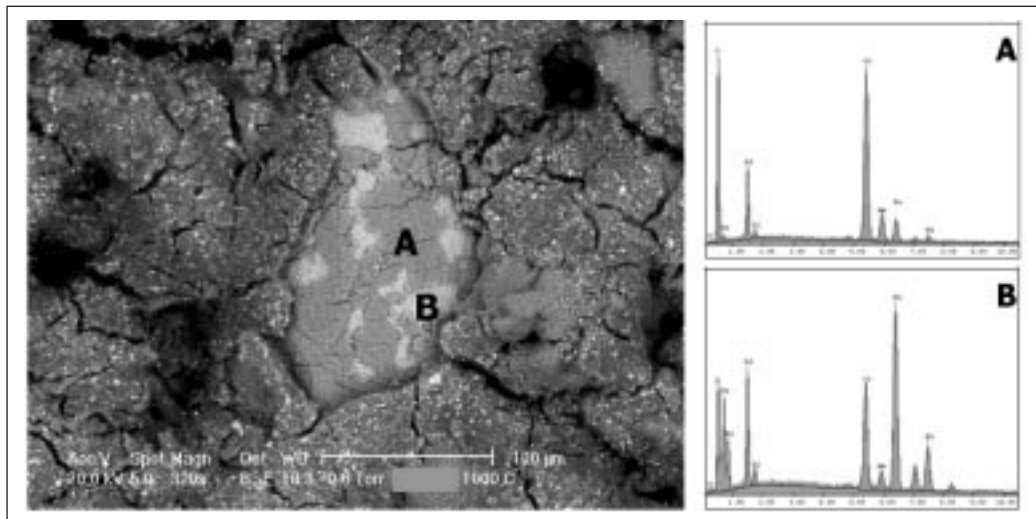


Fig. 10 – Superficie del filtro A ossidato a 1000°C.

Fig. 10 – Surface of A-coated filter, after oxidation test at 1000°C under corrosive atmosphere.

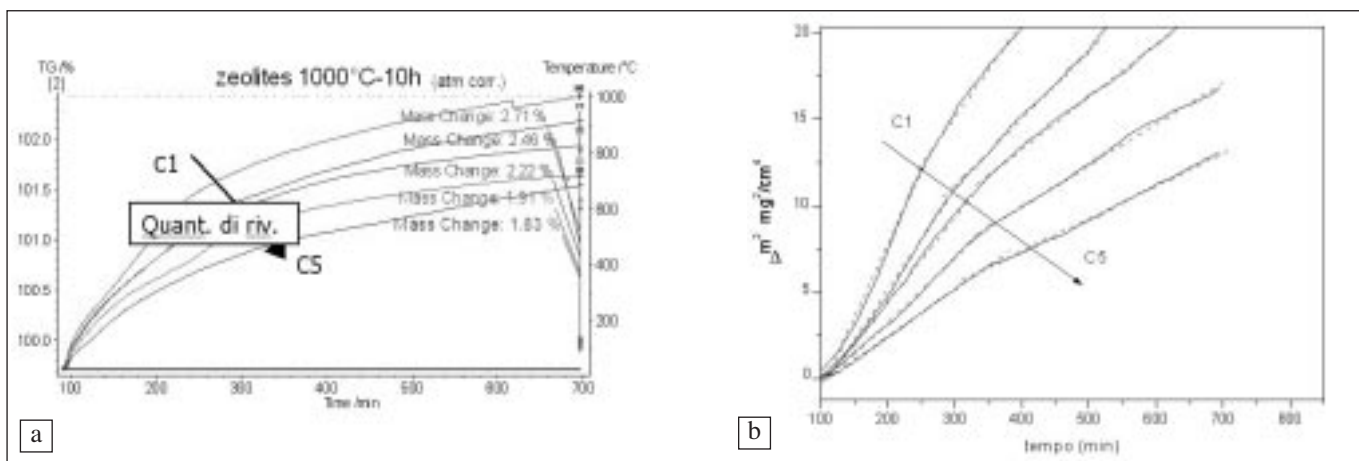


Fig. 11 – Curve di ossidazione dei filtri con rivestimento C.

Fig. 11 – Oxidation thermogravimetric curves of C-coated filters.

ch'essi sono stati sottoposti a prove di ossidazione in atmosfera corrosiva, su campioni aventi diversa quantità di rivestimento. Le curve di ossidazione ottenute sono riportate in Figura 11 e 12. Dalle Figure 11a e 12a si nota che gli aumenti in peso sono mediamente superiori rispetto a quello del filtro A e che l'aumento in peso diminuisce al crescere della quantità di rivestimento che vi è depositato sopra.

Per quanto riguarda i filtri C, riportando le curve nella forma  $\Delta m^2$  vs.  $t$  (Figura 11b), si nota che queste non hanno un andamento perfettamente lineare, ma che piuttosto mostrano una transizione da un comportamento lineare ad un altro, indice di una transizione da una cinetica parabolica veloce ad una più lenta. Tali curve sono state interpolate con due tratti di retta le cui pendenze  $k_{m1}$  e  $k_{m2}$  sono riportate in Tabella 5. Dalla figura 11a si vede, come detto, che gli aumenti in peso finali sono maggiori di quello del filtro A, tranne che per i filtri C con il rivestimento più spesso (C4 e C5). Anche tutti i filtri D (Figure 12a e 12b) presentano aumenti in peso ben maggiori. La crescita dello strato di ossido, inoltre, ha un andamento che risulta di difficile interpretazione. Analogamente a quanto fatto sopra, si sono infatti riportate, in Figura 12b, le curve  $\Delta m^2$  vs.  $t$ . In questo caso, il loro andamento mostra diversi scostamenti dalla linearità, per cui non è sembrato opportuno interporle con delle rette.

Confrontando le curve di Figura 11 e 12, si vede che i filtri D si ossidano più dei filtri C. Questo è probabilmente dovuto alla minore quantità di rivestimento protettivo che possiedono, rispetto ai C. Infatti, per poter fare un giusto confronto fra i filtri A, C e D, è opportuno riportare l'aumento in peso

**Filtri C**  
 $mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$

C1	$k_{m1} = 1,46 \cdot 10^{-3}; k_{m2} = 9,86 \cdot 10^{-4}$
C2	$k_{m1} = 9,93 \cdot 10^{-4}; k_{m2} = 8,47 \cdot 10^{-4}$
C3	$k_{m1} = 9,13 \cdot 10^{-4}; k_{m2} = 8,29 \cdot 10^{-4}$
C4	$k_{m1} = 9,38 \cdot 10^{-4}; k_{m2} = 6,41 \cdot 10^{-4}$
C5	$k_{m1} = 7,13 \cdot 10^{-4}; k_{m2} = 5,17 \cdot 10^{-4}$

Tabella 5 – Costanti di ossidazione  $k_m$  dei filtri C.

Table 5 – Oxidation constants  $k_m$  of C-coated filters.

dovuto all'ossidazione in funzione della quantità di rivestimento depositato, che, come detto nella procedura sperimentale, varia molto anche all'interno di ogni singolo gruppo di filtri. Questo grafico è presentato in Figura 13.

Ciò che si nota da questo grafico è che i filtri C e D hanno una tendenza all'ossidazione mediamente più alta dell'A e ciò è sostanzialmente legato alla quantità di rivestimento. E' importante notare, però, che il filtri C4 e C5 si ossidano come il filtro A, anche se hanno una quantità minore di rivestimento depositato. Questo rende tali filtri più promettenti in termini di prestazioni generali (efficienza e resistenza ad alta temperatura) rispetto all'A finora studiato.

**Ossidazioni su lamierino di inox**

Le prove di ossidazione condotte in un'atmosfera estrema-

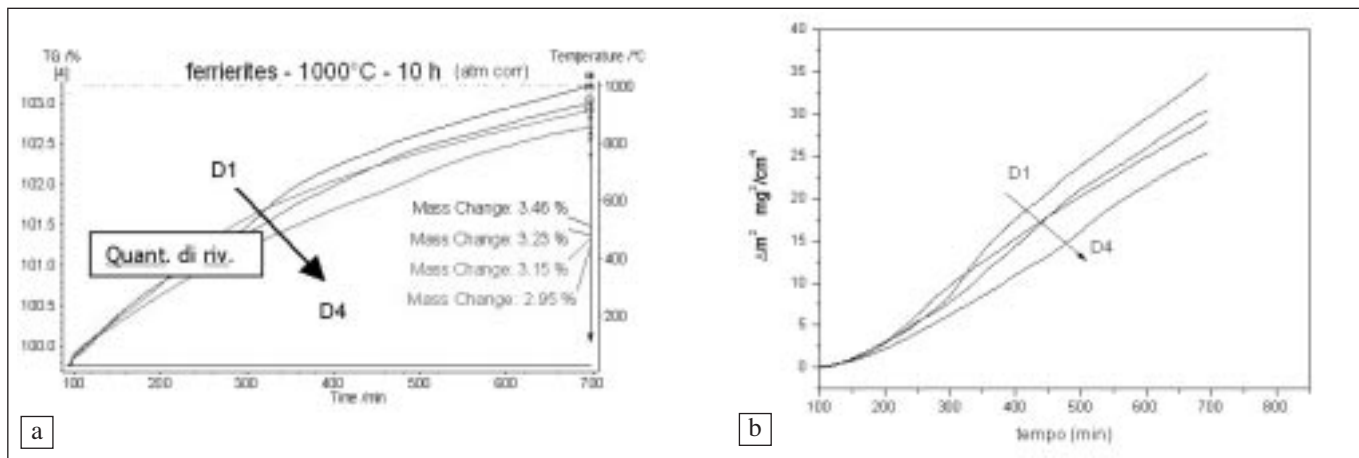


Fig. 12 - Curve di ossidazione dei filtri con rivestimento D.  
 Fig. 12 - Oxidation thermogravimetric curves of D-coated filters.

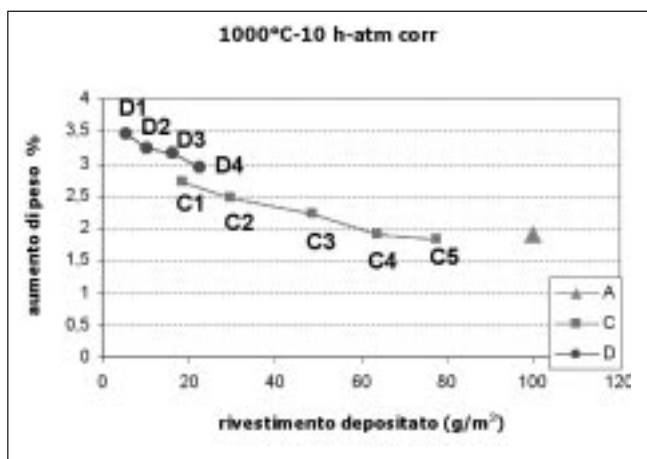


Fig. 13 - Aumento in peso al termine della prova di ossidazione in funzione della quantità di rivestimento depositato.  
 Fig. 13 - Mass increase after oxidation test vs. wash-coat loading.

mente complessa come quella di Tabella 2 rendono difficile comprendere quali reazioni avvengano all'interfaccia filtro-atmosfera e quale sia il loro effetto sull'ossidazione del filtro stesso. Per questo motivo, al fine di capire quale sia il ruolo dei vari componenti ossidanti presenti nell'atmosfera usata per le prove di corrosione, si sono condotte le stesse prove utilizzando singolarmente le quattro miscele di gas preparate per creare l'atmosfera ossidante, riducendo in questo modo, il nu-

mero di componenti che reagiscono simultaneamente col filtro base. Queste specifiche ossidazioni sono state fatte in:

- O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> (20/80)
- O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>(20/80)+100 ppm H<sub>2</sub>O
- O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>(20/80)+2 ppm CO + 0,5%CO<sub>2</sub> + 15 ppm CH<sub>4</sub> + 1 ppm SO<sub>2</sub>
- O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>(20/80)+ 80ppm NO + 20ppm NO<sub>2</sub>

Le prove sono state condotte su un lamierino di acciaio inox AISI 304L, in modo da poter misurare la reale superficie di ossidazione e normalizzarvi l'aumento di peso. Le curve di ossidazione ottenute sono riportate in Figura 14. Si può notare come la presenza di H<sub>2</sub>O e CO+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+SO<sub>2</sub> aumentino l'ossidazione che si ha in sola aria, mentre invece l'ambiente contenente NO e NO<sub>2</sub> la riduca. Inoltre, l'andamento di tali curve non è perfettamente parabolico, come si vede dal grafico di Figura 14b, ma mostra in tutte le curve, tranne quella ottenuta in presenza di NOx, la transizione da una cinetica parabolica ad un'altra avente velocità minore. Le costanti k<sub>p</sub>, ricavate dalla Figura 14b sono riportate in Tabella 6. L'effetto dell'H<sub>2</sub>O è quello di aumentare la capacità ossidativa del solo O<sub>2</sub>, fungendo da trasportatore di ossigeno in fase gassosa [6]. Nella miscela contenente CO+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+SO<sub>2</sub>, si deve considerare sia l'effetto di CO e CO<sub>2</sub> che quello della SO<sub>2</sub>. Per quanto riguarda il primo, essendo il rapporto CO<sub>2</sub>/CO molto alto, questo produce una ulteriore ossidazione [6]. Anche l'aggiunta di SO<sub>2</sub> ha un effetto deleterio sull'acciaio, sommando all'ossidazione anche una certa solforazione. La

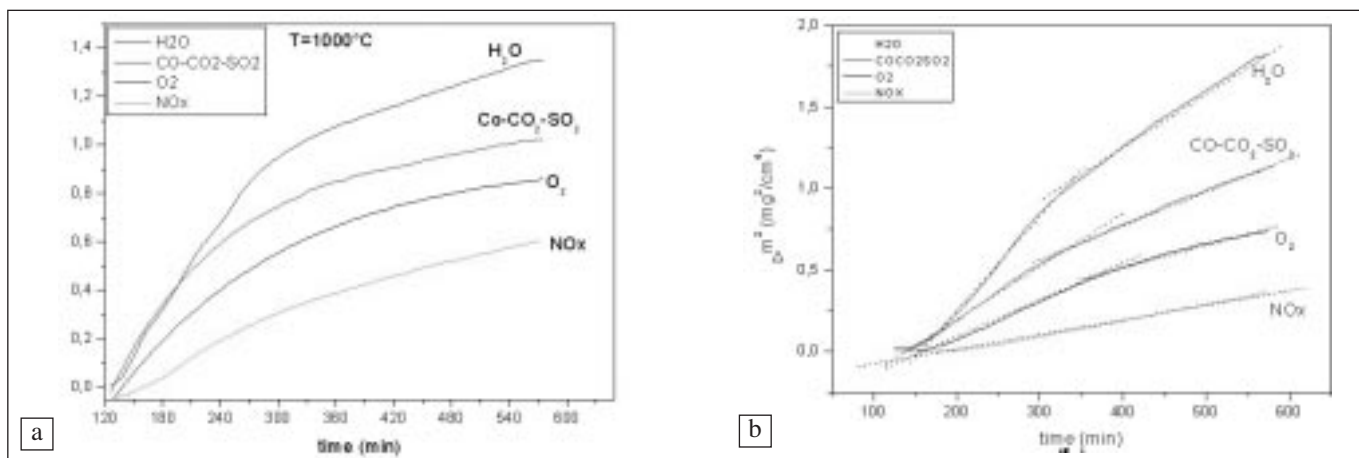


Fig. 14 - Curve di ossidazione di un lamierino di acciaio inox in varie atmosfere corrosive.  
 Fig. 14 - Oxidation thermogravimetric curves of an austenitic stainless steel sample under different corrosive atmospheres.

quantità di SO<sub>2</sub> non è comunque sufficiente a far sì che si riveli la presenza di solfuri sulla superficie del campione ossidato. I diagrammi di stabilità di ossidi e solfuri di un inox austenitico come l'AISI 304, indicano infatti, come termodinamicamente stabile, l'ossido e non il solfuro di Fe a tali pressioni parziali di O<sub>2</sub> [5].

Infine, la curva di ossidazione più bassa è stata ottenuta in presenza di NO (80 ppm) e NO<sub>2</sub> (20 ppm). Questi, in presenza di O<sub>2</sub>, reagiscono fra loro secondo la reazione che porta l'NO ad ossidarsi ad NO<sub>2</sub> [7]. Si può pensare che tale reazione, togliendo O<sub>2</sub> all'ambiente circostante e riducendone la pressione parziale, riduca di conseguenza l'ossidazione dell'acciaio.

La morfologia degli strati d'ossido che si ottengono a seguito di queste ossidazioni è mostrata in Figura 15. Si può notare uno spessore di ossido diverso nei campioni ossidati nelle varie atmosfere. In accordo con i risultati delle prove termogravimetriche, si ha uno spessore maggiore ove si è ottenuta una curva di ossidazione più alta. Si può inoltre notare che l'ossidazione avvenuta in presenza di H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub> è penetrata anche lungo il bordo grano dell'acciaio, a conferma della maggior capacità di penetrazione dell'O in presenza di fasi gassose [5].

**CONCLUSIONI**

All'interno di un progetto europeo è stato studiato il comportamento in temperatura di diversi filtri anti-particolato rivestiti, per marmitte catalitiche di motori diesel. La resistenza ad alta temperatura è stata studiata sia in aria che in un'atmosfera che ricrea l'ambiente corrosivo dei gas di scarico di

	Kp (mg <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> *s <sup>-1</sup> )	
Air	3,45*10 <sup>-5</sup>	2,43*10 <sup>-5</sup>
Air+H <sub>2</sub> O	8,31*10 <sup>-5</sup>	5,9*10 <sup>-5</sup>
Air+CO+CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +SO <sub>2</sub>	5,08*10 <sup>-5</sup>	3,15*10 <sup>-5</sup>
Air+NOx	1,49*10 <sup>-5</sup>	

Tabella 6 – Kp dell'acciaio inox AISI 304 ossidato in diverse atmosfere.

Table 6 – The parabolic constant Kp of AISI 304 oxidized under different atmospheres.

questi motori. Fra i filtri esaminati, quelli che mostrano una buona resistenza all'ossidazione sono sia il filtro con il rivestimento a base di allumina, che alcuni a base di zeolite che, tra l'altro, necessitano di una quantità minore di rivestimento rispetto al precedente per resistere a queste temperature, il che consente loro di avere una migliore permeabilità.

Le prove termogravimetriche hanno permesso di mettere in evidenza anche il ruolo di H<sub>2</sub>O, CO-CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e NOx sull'ossidazione ad alta temperatura.

**RINGRAZIAMENTI**

Si ringrazia la commissione europea, che tramite il progetto COMET (contratto numero: G3RD-CT-2002-00811) ha sostenuto parte di questa ricerca.

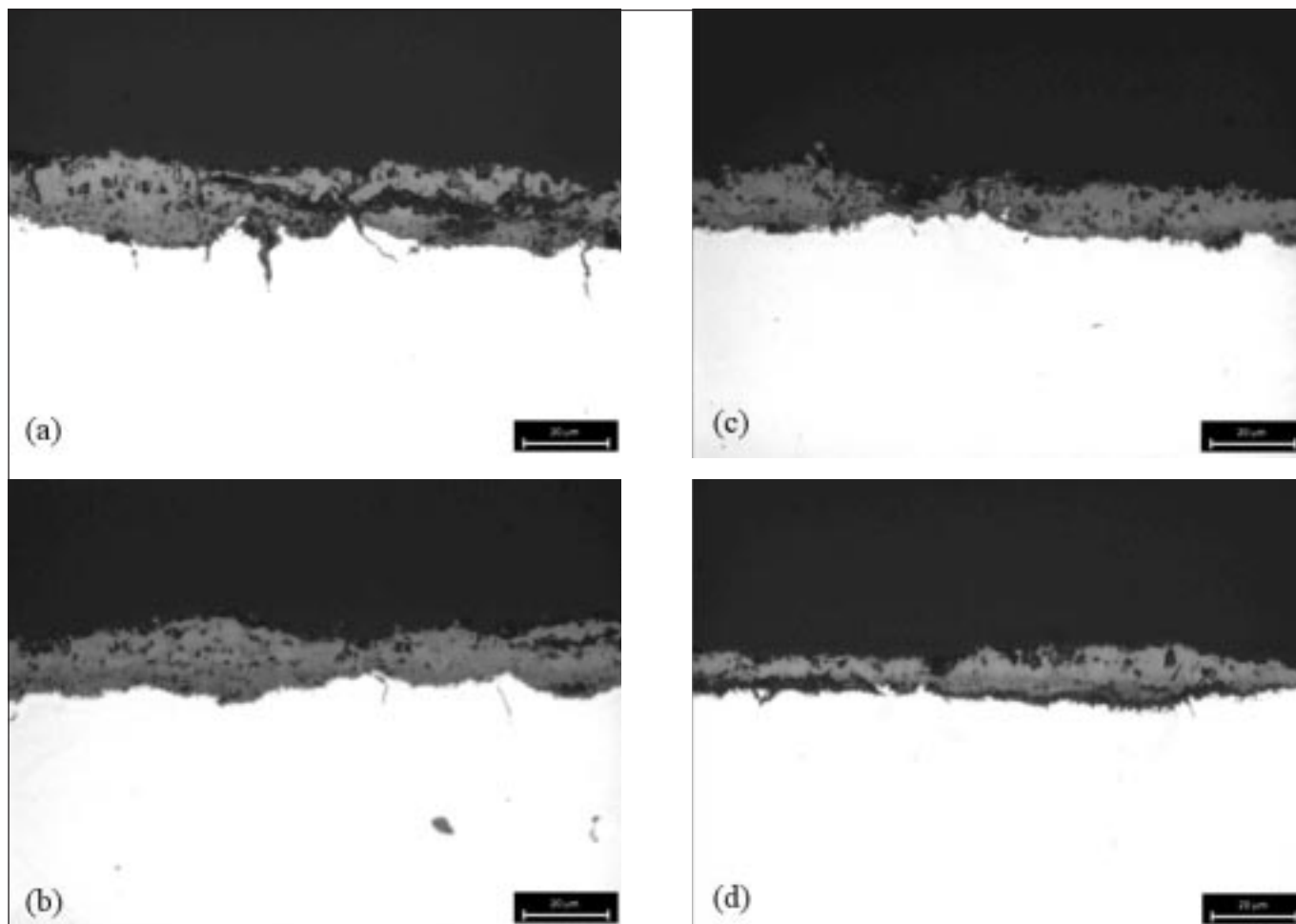


Fig. 15 – Strato d'ossido formatosi dopo ossidazione in diverse atmosfere corrosive. (a) aria+H<sub>2</sub>O; (b) aria+CO-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>; (c) aria; (d) aria+NOx.

Fig. 15 – Oxide layers formed after oxidation tests under different atmospheres: (a) air+H<sub>2</sub>O; (b) air+CO-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>; (c) air; (d) air+NOx.



BIBLIOGRAFIA

1. J.Gieshoff et al., "Improved SCR Systems for heavy-duty applications, Proceedings of SAE 2000 World Congress, Detroit, 6-9 March 2000.
2. P.Hawker et al., "Effect of a Continuously regenerating DPF on non-regulated emissions and particle size distribution, Proceedings of SAE 1998 World Congress, Detroit, 23-26 February 1998.
3. R. Allansson et al., "Optimising the low temperature performance and regeneration efficiency of the continuously regenerating diesel particulate filter system", Diesel Exhaust Emissions Control 2002, special publication of Society of Automotive Engineers (SAE), Warrendale, USA.
4. Metals Handbook, Ninth Edition, ASM Publishing, 1980.
5. A.S. Khanna, "Introduction to high temperature oxidation and corrosion", ASM International, 2002.
6. Per Kofstad, "High temperature corrosion", Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London, 1988.
7. S.M.Vesecky et al., "Catalytic Reduction of nitrogen Oxides by methane over Pd(110), J. Phys. Chem., 1996, 100, 15242-15246.

A B S T R A C T

**HIGH TEMPERATURE CORROSION  
OF PM FILTERS FOR DIESEL ENGINES**

**Keywords:**  
*stainless steel, powder metallurgy, corrosion*

*Diesel engines are significant contributors to air pollution, producing NOx and particulate matter, which have an adverse impact on health and environment. EU directives are introduced in order to reduce the emission of NOx and particulates. Within year 2008, the EURO 5 directive enforces a limit of 0,02 g/kWh for PM and of 2 g/kWh for NOx. In this context is placed the COMET project, sustained by the European Union, in which are involved 9 partners from 7 European member states. The objective of this project is to develop and validate an efficient particulate trap, consisting of sintered metal coated with an appropriate ceramic coating, able to reduce the exhaust gas emission, and also its ash plugging. DIMTI of Trento is involved in this project for studying the base material, its interaction with the coatings and, especially, its behaviour at high temperature.*

*Base material is a heat resistant stainless steel, AISI 310 S. It was used to produce the wires and the powder particles which constitute the base filter. Filters are made of a wire mesh on which the powder was sintered. High temperature behaviour of uncoated as well as coated filters was studied by means of a Thermo-gravimetric Analyzer. The temperatures selected for these tests were 800°C, 900°C and 1000°C, since these filters can reach such temperatures very frequen-*

*tly when the regeneration process occurs, particularly if the filters are very clogged.*

*Different coatings for the base metal were examined, the first one based on alumina (named A), the second on mixed oxides (B). Other zeolite based coatings (C and D) were also investigated. Ceramic coatings offer a suitable substrate for the catalyser deposition.*

*Oxidation tests were carried out in air and under a corrosive atmosphere, simulating the exhausted gas composition.*

*Oxidation curves of uncoated filters show a parabolic trend. Even A and B coated filters show a similar trend, in air and under the corrosive atmosphere, but with a lower mass increase rate, due to the protective effect of these coatings. Changing from air to corrosive atmosphere produces an increase of one order of magnitude in the oxidation parabolic constants.*

*Oxidation curves of C and D coated filters do not reveal a clear parabolic trend and show a higher mass increase than the other coated filters (A and B). It is due to the lower thickness of these coatings, that makes them less protective. Such a lower thickness was selected on purpose, in order to achieve a higher permeability as compared to A and B filters. It was seen that two of the C filters, even if less coated than filter A, show the same low oxidation rate. D filters too, when increasing the coating thickness, are expected to provide a good protection against oxidation.*

*Further tests within the COMET project will be focused on finding the right amount of coating in order to reach the best compromise between oxidation resistance and filter permeability.*