



Università degli studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali
Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Triennale in
Ingegneria Meccanica e Meccatronica

APPLICAZIONE DEL TITANATO DI ALLUMINIO IN FILTRI ANTIPARTICOLATO DIESEL

ALUMINUM TITANATE APPLICATION IN DIESEL
PARTICULATE FILTER

RELATORE: CH.MO PROF. Enrico Bernardo

LAUREANDO: Carretta Alessio

ANNO ACCADEMICO: 2013/2014

INDICE

Introduzione	3
CAPITOLO 1 – Storia	4
CAPITOLO 2 – Particolato, normative e filtri DPF	
2.1 Particolato	8
2.2 Normative EURO	10
2.3 Ambiente e Salute	12
2.4 Filtro Antiparticolato Diesel	14
CAPITOLO 3 – Titanato di Alluminio	
3.1 Struttura del titanato di alluminio	19
3.2 Coefficiente di dilatazione termica	21
3.3 Modello della formazione di microcricche	24
3.4 Sinterizzazione e processo produttivo	26
3.4.1 Rivestimenti, washcoat	30
3.5 Incremento delle proprietà	31
3.5.1 Esempi di miscele: Al_2TiO_5 - ZrTiO_4 – mullite	32
3.5.2 Coefficiente TSP	34
3.6 Geometria delle celle	35
3.7 Compromesso fra porosità e dimensione media dei pori	37
3.8 Riduzione della parete cellulare	39
3.9 Confronto	44
3.10 Test termici e chimici	48
Conclusioni	53
Bibliografia	55

Introduzione

Nel seguente elaborato andremo ad analizzare le proprietà del titanato di alluminio e le performance che riesce ad offrire come substrato dei filtri antiparticolato per vetture diesel. Inizialmente affronteremo un'introduzione sull'inquinamento atmosferico dovuto al particolato, le normative e le tecnologie di abbattimento attualmente utilizzate. Successivamente proseguiremo con l'analisi del nostro materiale ceramico, detto anche tialite, osservandone la composizione, formatura e proprietà. Infine andremo a confrontare il nostro prodotto con ciò che offre, in alternativa, il mercato. Il titanato di alluminio è collocato tra i ceramici avanzati, ovvero materiali ceramici che al contrario di quelli tradizionali godono di particolari proprietà termiche, buona resistenza meccanica e leggerezza singolare. Le sue applicazioni sono svariate: isolante termico, anelli distanziatori, tubi alimentatori, ugelli per macchine di presso-fusione, rivestimenti, anelli (break rings) per colata di metalli bassofondenti, sedi ed otturatori per forni fusori di leghe leggere, protezione per termocoppie (scudi e barriere termiche) e naturalmente come substrato nei filtri antiparticolato. I filtri antiparticolato detti anche filtri DPF si basano sulla capacità di catturare e trattenere le particelle inquinanti incombuste, dette PM_{10} , all'interno di un apposito filtro, per poi eliminarle regolarmente mediante combustione nel corso di una fase successiva, detta rigenerazione. Questi filtri vengono prodotti in materiale ceramico come carburo di silice e cordierite ma anche in fibre metalliche. Il titanato d'alluminio grazie alla sua resistenza agli shock termici, l'ottima resistenza chimica e dilatazione termica estremamente bassa si sta imponendo in questo settore offrendo ottimi risultati tecnici nonché ottime risposte sul lato economico. L'azienda che si occupa della sua distribuzione è la Corning Inc., nota azienda americana, famosa per la sua produzione di tecnologie dedicate alla pulizia dell'aria, sviluppando filtri come il DuraTrap(R) AC, in cordierite, e DuraTrap AT, in titanato d'alluminio, che l'hanno resa leader in questo settore.

Capitolo 1

1.1 Storia

I primi utilizzi dei materiali ceramici risalgono a più di 2000 anni fa. L'etimologia del termine "ceramica", deriva dal greco "keramos" che significa appunto "argilla", attualmente quando ci si riferisce ai materiali ceramici parliamo di quei prodotti ottenuti da materie prime inorganiche non metalliche, ottenuti attraverso un processo ad alte temperature, generalmente caratterizzati dalla fragilità, dalla durezza e dalla elevata stabilità chimica. Tale definizione copre una gamma molto ampia di prodotti, per quanto concerne sia la composizione chimica, le materie prime (dai ceramici a base di argille e altri silicati, ai ceramici di ossidi puri, di nitruri, siliciuri, boruri ecc.), le proprietà e conseguentemente le applicazioni (dai ceramici per edilizia a quelli per alte temperature, per elettronica, per l'industria chimica, per l'industria nucleare ecc.).

Quando parliamo di ceramici possiamo distinguere 5 diverse categorie:

- Vetri: ovvero solidi a struttura amorfa, a base di silice, con additivi atti a ridurre la temperatura di fusione o impartire proprietà caratteristiche;
- Materiali cementizi: materiali leganti per sabbia, ghiaia, elementi in laterizio, fondamentali per le strutture di ingegneria civile;
- Materiali ceramici "naturali": ovvero le rocce e i minerali.

Le ultime due categorie sono le più "rappresentative" di questi materiali

- Materiali ceramici tradizionali: vengono usualmente indicati i prodotti ceramici di impiego ormai consolidato ottenuti da materie prime largamente diffuse in natura, costituite essenzialmente da tre componenti: argilla, silice e feldspati. Esempi di materiali ceramici tradizionali sono i mattoni e le tegole usati nell'industria edilizia, la porcellana e le stoviglie;
- Materiali ceramici avanzati: si riferisce alle applicazioni più recenti (nel campo dell'elettronica, della meccanica, della produzione di energia ecc.) e comprende materiali ottenuti da materie prime molto spesso di sintesi. I materiali ceramici avanzati sono tipicamente composti puri o quasi puri, formati soprattutto da ossidi, carburi o nitruri. Alcuni dei più importanti materiali ceramici avanzati sono l'allumina (Al_2O_3), il nitruro di silicio (Si_3N_4), il carburo di silicio (SiC) e la zirconia (ZrO_2).

In relazione alle richieste del mercato, i ceramici tradizionali e quelli avanzati si contraddistinguono oggi anche per quanto concerne la diffusione, la capacità produttiva, e per

l'importanza economica dei rispettivi settori industriali: notevolissima quella dei ceramici tradizionali, assai più limitata quella dei ceramici avanzati (molti dei quali non si possono ancora a rigore definire "prodotti industriali").

Benché i ceramici vengano già utilizzati dall'antichità il loro sviluppo non è stato "regolare" nel corso degli anni. In epoca romana si iniziò ad usare il piombo come fondente e la ceramica ebbe una capillare diffusione in tutto il mondo antico grazie al vasto impiego di anfore in ambito commerciale. In opposizione l'Alto Medioevo fu un'epoca buia per la ceramica, che si impoverisce e limita il proprio campo di applicazione, lasciando spazio a manufatti costruiti con altri materiali come il legno o il peltro. È da ricordare, però, che è in questo periodo che nasce una ceramica con impasto altamente vetrificato e resistente meccanicamente, oggi nota come grès.

Per parlare di una vera e propria rivoluzione produttiva e di mercato della ceramica, bisogna però arrivare alla fine della seconda guerra mondiale, periodo in cui i materiali ceramici hanno incontrato un forte sviluppo. Grazie anche all'introduzione di nuovi processi produttivi come l'estrusione e il perfezionamento del processo di sinterizzazione; si ottennero le prime trafilate nel 1915 con la sinterizzazione di carburi di W e Mo e già nel 1922 la Krupp si impegnò a mandare in produzione dei WC con il processo in fase liquida di cobalto. Sempre negli anni venti si cominciarono a realizzare tramite sinterizzazione materiali destinati a svolgere la funzione di contatti elettrici.

Il titanato d'alluminio iniziò ad avere i suoi estimatori a partire dal 1948 grazie al lavoro di Bachmann, il quale rilevò che la dilatazione termica del titanato di alluminio, nell'intervallo di temperatura studiato, potrebbe essere inferiore a quello della silice vetrosa; da qui furono un susseguirsi di scoperte riguardanti le sue caratteristiche. Nel 1952 si ebbero le prime informazioni sulle proprietà del titanato d'alluminio grazie al lavoro di Lang per la ricerca del suo punto di fusione, il quale identificò l'esistenza di 2 fasi allotropiche: α - Al_2TiO_5 , fase presente ad alta temperatura, stabile fra i 1820°C e la temperatura di fusione $1860+10^\circ\text{C}$, e β - Al_2TiO_5 una fase di bassa temperatura stabile fra la temperatura ambiente fino a circa 750°C e da 1280°C fino a 1820°C (nel valore intermedio abbiamo instabilità e decomposizione in $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ che può compromettere irrimediabilmente il materiale). La trasformazione tra le due fasi è spontanea e reversibile, ed è stato constatato che è quasi impossibile ottenere α - Al_2TiO_5 a temperatura ambiente, essendo la velocità di raffreddamento necessarie maggiore di 800 K/s. In questo periodo fu possibile stilare il diagramma di fase.

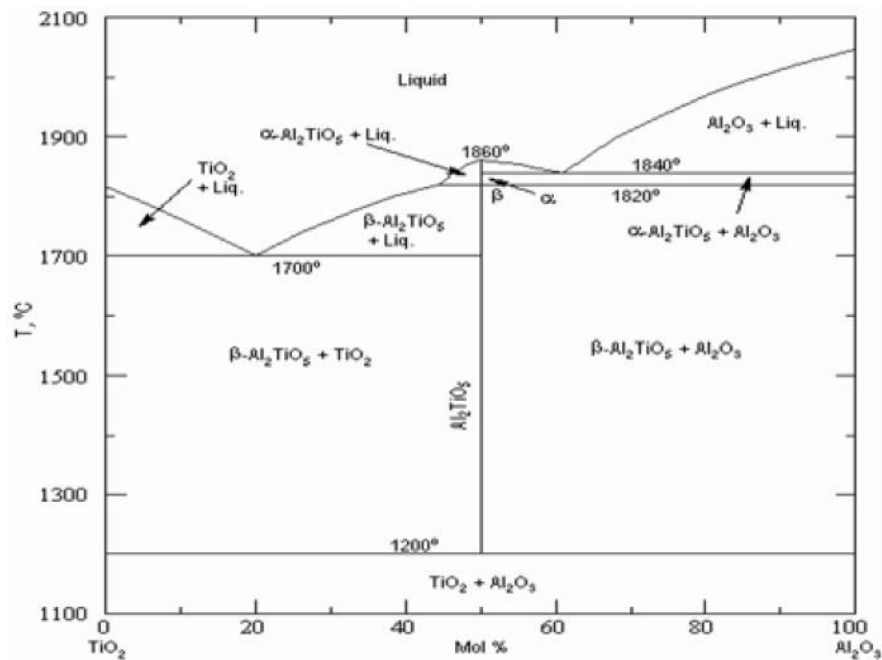


Fig. 1.1- Diagramma di fase del titanato di alluminio

All'inizio degli anni 70' ormai note molte delle sue proprietà ci si rese conto che il materiale presentava dei problemi per poter essere utilizzato: instabilità termodinamica sotto 1280 °C e scarsa resistenza meccanica correlata ad ampie microfessurazioni. Nel 1972 iniziarono a comparire delle soluzioni: attraverso l'aggiunta di ossidi come Fe₂O₃, MgO, SiO₂ e ZrO₂ si riuscì ad ottenere un aumento sensibile di stabilità e delle proprietà meccaniche. La sua applicazione nel campo dei filtri antiparticolato nei motori diesel è abbastanza recente e deriva dalla necessità di rendere più performanti ed economici strumenti di filtraggio già presenti in commercio.

All'inizio degli anni 80' in America iniziarono svariate ricerche sull'inquinamento ambientale a causa della pensante industrializzazione e dello sviluppo esponenziale del settore automobilistico, introducendo così svariate leggi contro le emissioni. Dal 1992 in Europa si iniziarono ad introdurre normative sull'inquinamento con un insieme di standard detti EURO 1, i quali limitano le emissioni per i diversi veicoli, inoltre per i mezzi diesel, i quali iniziarono ad essere sempre più diffusi, si limitò l'emissione di polveri fini, o anche detto particolato (non vengono stabiliti limiti di emissione per le vetture a benzina poiché la combustione di tale carburante ne produce in quantità minima). Per ridurre l'impatto determinato dalla combustione, sulla qualità dell'aria sono stati escogitati numerosi dispositivi in grado di limitare l'emissione di questa specie inquinante. Dal 1978 Corning iniziò lo sviluppo di catalizzatori e filtri ceramici e nel 2005 fecero la propria comparsa nel mercato i primi filtri DPF per automobili diesel in titanato d'alluminio, tutt'ora presenti,

denominati DuraTrap AT. La prima casa automobilistica ad adottare il filtro Corning fu la Volkswagen installandolo nei propulsori 2.0 litri Tdi da 140cv della Golf e della Touran. Nel 2007 fecero lo stesso anche il gruppo Hyundai-Kia motors integrando il filtro nella Kia Cee'd 1.6 litri diesel per il mercato Europeo e dal 2009 Ford installando in molte delle sue vetture, destinate al mercato Europeo, il DuraTrap AT.

Capitolo 2

2.1 Particolato

La parola Particolato identifica comunemente l'insieme delle sostanze sospese in aria (fibre, particelle carboniose, metalli, silice, inquinanti liquidi o solidi). Il particolato è l'inquinante considerato di maggiore impatto nelle aree urbane, ed è composto da tutte quelle particelle solide e liquide disperse nell'atmosfera, con un diametro che va da pochi nanometri fino ai 500 micron e oltre. Con la sigla PM intendiamo "l'unità di misura" cioè la dimensione delle polveri, ovvero il diametro della molecola volatile presa in esame, PM significa parte per milioni. Gli elementi che concorrono alla formazione di questi aggregati sospesi nell'aria sono numerosi e comprendono fattori sia naturali che antropici (ovvero causati dall'uomo), con diversa pericolosità a seconda dei casi. Fra i fattori naturali vi sono ad esempio: polvere, terra, sale marino alzati dal vento, incendi, pollini e spore, erosione di rocce, eruzioni vulcaniche. Fra i fattori antropici si include gran parte degli inquinanti atmosferici: emissioni della combustione dei motori a combustione interna, emissioni del riscaldamento domestico, residui dell'usura del manto stradale, dei freni e delle gomme delle vetture, inceneritori e centrali elettriche. Il rapporto fra fattori naturali ed antropici è molto differente a seconda dei luoghi. È stato stimato che in generale le sorgenti naturali contribuiscono per il 94% del totale lasciando al fattore umano meno del 10%. Tuttavia queste proporzioni cambiano notevolmente nelle aree urbane dove l'apporto preponderante sono senza dubbio il traffico stradale e il riscaldamento domestico (ma quest'ultimo molto basso se si utilizzano caldaie a gas), nonché eventuali impianti. In genere, il particolato prodotto da processi di combustione, siano essi di origine naturale (incendi) o antropica (motori, riscaldamento, legna da ardere, industrie, centrali elettriche, ecc.), è caratterizzato dalla presenza preponderante di carbonio e sottoprodotti della combustione; si definisce pertanto "particolato carbonioso".

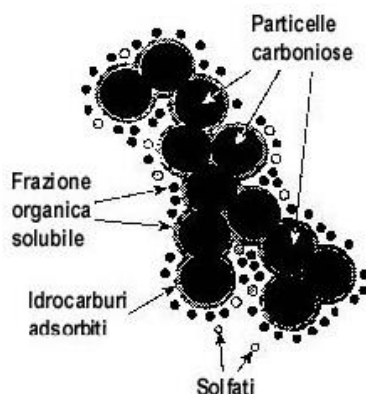


Fig. 2.1 – Particolato carbonioso

Il particolato carbonioso è una polvere nera (essenzialmente carbonio incombusto amorfo, più tracce di altri composti) che si può ottenere come sottoprodotto della combustione incompleta di una qualsiasi sostanza organica. Si può trovare facilmente su tutte le superfici esposte a fumi di combustione (ciminiere, condotti di scarico). Più nel dettaglio, esso è un agglomerato di particelle carboniose (dall'80% fino a circa il 96% di carbonio allo stadio finale, con percentuali variabili a seconda del tipo di combustione) di circa 1 μm di diametro, prodotte durante la combustione quando la quantità di ossigeno è insufficiente a bruciare completamente gli idrocarburi in CO_2 e acqua, oppure quando la temperatura di fiamma è bassa.

Le particelle sono classificate secondo le loro dimensioni caratteristiche: le polveri sottili, dette anche PM_{10} , includono tutte le particelle il cui *diametro aerodinamico* (ovvero corrispondente al diametro di un'ipotetica sferetta di densità uguale a 1 g/cm^3 ugualmente veicolata dall'aria) è uguale o inferiore a 10 μm , ovvero 10 millesimi di millimetro e il $\text{PM}_{2.5}$ comprende tutte le particelle "fini", di diametro fino a 2,5 micrometri. Queste particelle presenti nell'atmosfera sono indicate con molti nomi comuni: polvere e fuliggine per quelle solide, caligine e nebbia per quelle liquide. Inoltre, una parte rilevante del PM_{10} presente in atmosfera deriva dalla trasformazione in particelle liquide o solide di alcuni gas (composti dell'azoto e dello zolfo) emessi da attività umane. Il particolato che si forma in atmosfera prende il nome di particolato secondario, mentre quello che viene direttamente emesso in forma solida e/o liquida si definisce primario.

Sebbene i motori diesel costituiscano la categoria di propulsori a combustione interna maggiormente apprezzata per le sue elevate prestazioni e per i consumi di combustibile ridotti, essi presentano lo svantaggio di emettere quantità significative di materiale particolato e di ossidi di azoto, oltre che quantità più modeste di altri inquinanti. Nonostante i progressi tecnologici sui motori diesel siano stati notevoli nel corso degli ultimi dieci anni e abbiano portato a una sensibile riduzione dell'emissione del particolato, gli autoveicoli diesel costituiscono ancora una delle principali fonti di emissione del particolato nell'atmosfera dei grandi centri urbani. L'analisi dimensionale del particolato eseguita in laboratorio con le diverse apparecchiature attualmente disponibili e riportati nella cospicua letteratura tecnica specifica, ha indicato che il particolato generato dalla combustione nei motori diesel si presenta in massima parte come particolato fine e ultrafine. Infatti, oltre il 85% dell'emissione espressa in numero di particelle/km percorso presenta un diametro D_p inferiore a 1 μm . La struttura chimica del particolato diesel è alquanto complessa: esso è costituito da nuclei di materiale carbonioso sui quali sono adsorbiti idrocarburi, tra i quali gli IPA, i nitro-IPA e altre

sostanze organiche, acqua, solfati e materiali inorganici generati dall'usura delle parti metalliche del motore.

Secondo i dati dell'APAT (Agenzia per la protezione dell'ambiente) riferiti al 2005, la produzione di PM₁₀ in Italia deriverebbe: per il 49% dai trasporti; per il 27% dall'industria; per l'11% dal settore residenziale e terziario; per il 9% dal settore agricoltura e foreste; per il 4% dalla produzione di energia. Secondo uno studio del CSST su incarico dell'Automobile Club Italia, sul totale delle emissioni di PM₁₀ in Italia il 31% deriverebbe dagli autoveicoli a gasolio, e l'8% dalle automobili in generale e l'1-2% dalle auto Euro3 ed Euro4.

2.2 Normative EURO

Si tratta di una serie di standard, identificati con la sigla Euro- seguita da un numero, che vengono introdotti progressivamente dalla Comunità Europea, dalle caratteristiche sempre più restrittive, che riguardano le emissioni dei veicoli, misurate in g/kWh per i veicoli commerciali pesanti e in g/km per gli altri veicoli. Si indicano con numeri arabi (es. Euro 4) gli standard applicabili alle automobili e ai veicoli commerciali leggeri, e con numeri romani (es. Euro IV) gli standard applicabili ai veicoli industriali (camion, escavatori, ecc.).

Dal momento dell'entrata in vigore di uno di questi standard, le case automobilistiche devono terminare la vendita di nuovi veicoli con gli standard precedenti. I veicoli che rispettano un certo standard vengono gradualmente introdotti prima dell'entrata in vigore dello stesso.

Alcune città possono impedire la circolazione (sempre, o in determinati periodi dell'anno, o nei giorni di blocco della circolazione) ai veicoli al di sotto di un certo standard. Nel caso di blocco della circolazione, almeno in Italia, il fermo riguarda tutte le autovetture a gasolio e benzina, con eccezione solo per i mezzi di servizio e le auto a combustibile alternativa (elettriche, GPL e metano). In altri casi le eccezioni ai blocchi permettono effettivamente la circolazione ai veicoli più recenti (benzina e diesel Euro 4, ma questi ultimi a volte solo a patto che siano dotati anche del filtro attivo antiparticolato). Tali normative quando parlano di limitazione del particolato intendono la limitazione dell'emissione di PM₁₀ nell'aria mentre per il particolato fine ed ultrafine non è presente alcuna regolamentazione.

- **Euro 0:** rientrano in questa categoria tutti i veicoli a benzina senza catalizzatore e quelli "non ecodiesel". Si tratta per lo più di mezzi immatricolati prima del 31/12/1992, data dopo la quale è diventata obbligatoria l'omologazione alla classe Euro 1. Poiché altamente inquinanti, in molte città non possono circolare anche a

prescindere dai blocchi del traffico (tranne che per alcune eccezioni come ad esempio le auto d'epoca).

- **Euro I** – 1992: ha obbligato a montare sui nuovi veicoli la marmitta catalitica e a usare l'alimentazione a iniezione nei motori a benzina. Livello particolato limite per autoveicoli diesel 0,14 g/km
- **Euro II** – 1995: ha imposto modifiche per la riduzione delle emissioni inquinanti differenziate tra i motori a benzina e i diesel. Livello particolato limite per autoveicoli diesel 0,08 g/km
- **Euro III** – 2000: ha imposto l'adozione di un sistema chiamato Eobd, per tenere sotto controllo il sistema antinquinamento. Livello particolato limite per autoveicoli diesel 0,05 g/km
- **Euro IV** – 2006: impone limiti ancora più severi. Anche se in qualche caso era già presente sulle diesel Euro 3, il filtro antiparticolato comincia a diffondersi sulle Euro 4. Livello particolato limite per autoveicoli diesel 0,025 g/km
- **Euro V** – 2009: rispettata impone l'adozione generalizzata del filtro antiparticolato sulle diesel e riduce anche il livello di emissione delle auto a benzina. Livello particolato limite per autoveicoli diesel 0,005 g/km
- **Euro VI** – 2014: le emissioni prodotte dalle automobili e da altri veicoli destinati al trasporto non potranno superare il limite massimo di 80 mg/km (ossia una riduzione supplementare di più del 50 % rispetto alla norma Euro 5). Le emissioni combinate di idrocarburi e di ossidi di azoto prodotte da veicoli diesel non potranno superare 170 mg/km. Livello particolato limite per autoveicoli diesel 0,0025 g/km

Mezzo/classe veicolo	Motorizzazione	CO	HC [g/km]	NOx [g/km]	Particolato [g/km]
Autoveicolo e Autocarri leggeri M	Benzina	1	0,075	0,06	0,005
	Diesel	0,5	0,23 (HC + NO _x)	0,18	0,005
Autocarri leggeri N ≤ 1.250 kg	Benzina	1	0,075	0,06	0,005
		1,81	0,1	0,075	
Autocarri leggeri ≤ 1.700 kg Autocarri leggeri > 1.700 kg	Diesel	2,27	0,12	0,082	0,005
		0,5	0,23 (HC + NO _x)	0,235	
		0,63	0,295 (HC + NO _x)	0,28	
		0,74	0,35 (HC + NO _x)	0,28	

Tab. 2.1 - Esempio di restrizioni della normativa EURO V

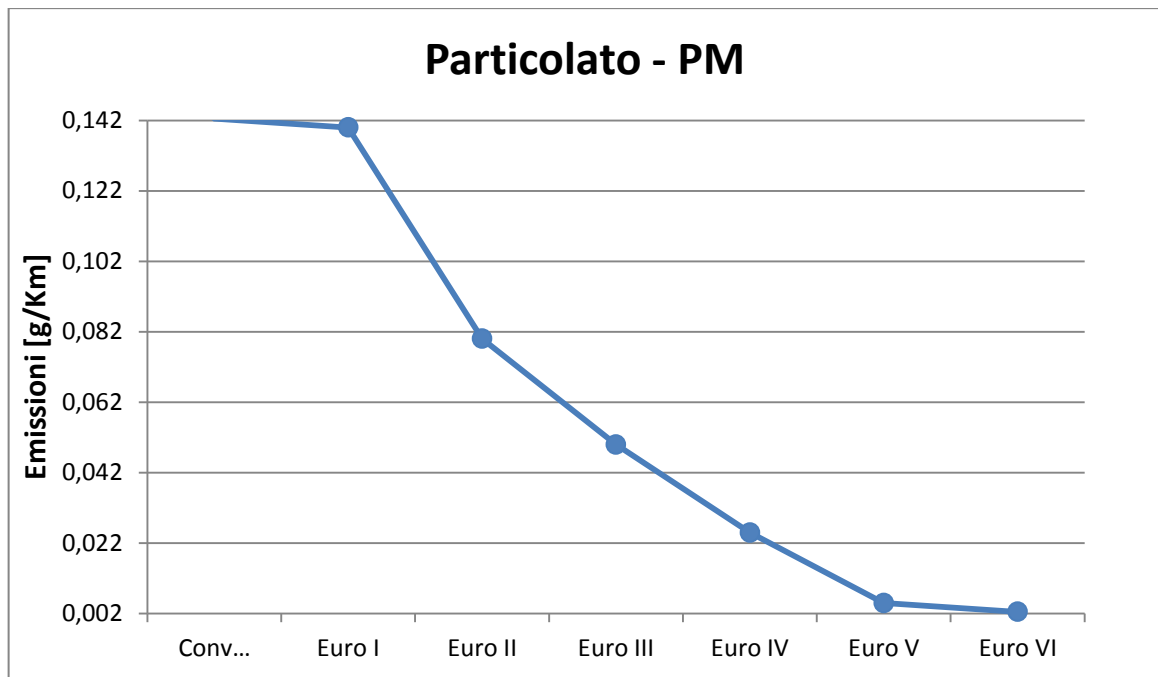


Fig. 2.2 - Variazione del livello limite di particolato.

2.3 Ambiente e salute

Il particolato emesso dai motori diesel presenta anche dimensioni inferiori a $0,1 \mu\text{m}$ e le particelle inalate raggiungono e si depositano facilmente nelle vie più profonde dell'apparato respiratorio attraverso i bronchi. La nocività delle polveri sottili dipende dalle loro dimensioni e dalla loro capacità di raggiungere le diverse parti dell'apparato respiratorio:

- oltre i $7 \mu\text{m}$: cavità orale e nasale
- fino a $7 \mu\text{m}$: laringe
- fino a $4,7 \mu\text{m}$: trachea e bronchi primari
- fino a $3,3 \mu\text{m}$: bronchi secondari
- fino a $2,1 \mu\text{m}$: bronchi terminali
- fino a $1,1 \mu\text{m}$: alveoli polmonari

Quelle più fini possono anche attraversare le sottili membrane degli alveoli polmonari passando nel sangue. Le particelle depositate rimangono apparentemente immutate nel tempo, ma la reazione delle cellule localmente è quella tipica del “rigetto” di un corpo estraneo con manifestazioni di una irritazione locale. In alcuni casi la presenza di sostanze tossiche caratterizzate da azione mutagena e cancerogena, possono determinare l'insorgere del cancro. Lo IARC, infatti, classifica il particolato diesel come “probabile cancerogeno”.

Le particelle di maggiori dimensioni non rappresentano un grave problema per la salute per due motivi: il primo è che data la velocità con cui sedimentano il tempo di esposizione è assai ridotto, e il secondo è che le particelle più grosse vengono efficacemente filtrate dal naso mentre quelle più piccole (come nel caso del PM_{10}) possono persino raggiungere gli alveoli polmonari. In genere, le patologie legate all'inquinamento da polveri sottili sono riconosciute essere l'asma, le affezioni cardio-polmonari e la diminuzione delle funzionalità polmonari, quindi vengono individuati come soggetti particolarmente a rischio chi è affetto da malattie cardiovascolari o polmonari, sia adulti, anziani e bambini sono considerati soggetti ad alto rischio specialmente durante lo svolgimento di attività fisiche. L'esercizio fisico, inoltre, può aggravare i sintomi in quanto l'aumento del ritmo e della profondità della respirazione determina una maggiore inalazione di polveri sottili. Chi è affetto da asma o Bronchite Cronica Ostruttiva è estremamente a rischio in quanto le polveri fini possono determinare un peggioramento di tali patologie. In individui in buona salute possono manifestarsi sintomi temporanei quali irritazioni degli occhi, naso e gola, infiammazioni locali delle vie respiratorie che causano tosse, dispnea e bronchiti.

Il pulviscolo ha effetti anche nella propagazione e nell'assorbimento delle radiazioni solari, sulla visibilità atmosferica e nei processi di condensazione del vapore acqueo (favorendo smog e nebbie). L'aumento dell'inquinamento ha causato negli ultimi anni la formazione di un fenomeno noto come oscuramento globale, che consiste in una graduale riduzione dell'intensità dell'irraggiamento diretto sulla superficie terrestre (a causa della maggior diffusione della luce dovuta ad una maggior quantità di aerosol atmosferico), risultante in un lieve raffreddamento della superficie terrestre. Tale fenomeno, che varia a seconda delle aree coinvolte, è stato osservato a partire dagli anni cinquanta ed ha fino ad ora compensato parzialmente gli effetti del riscaldamento globale, in termini difficilmente quantificabili. La diminuzione dell'emissione di particolato in atmosfera in aree come l'Europa sta riducendo tale fenomeno. Inoltre l'incremento dei veicoli diesel ha comportato un aumento di emissione di nerofumo, con la conseguenza di sporcare e, quindi, sciupare le linee architettoniche nitide e le superfici lisce di molte costruzioni moderne. Una categoria particolarmente importante di manufatti che subiscono il degrado a causa dell'inquinamento atmosferico sono i beni di interesse storico-artistico, e questo fatto è particolarmente critico per l'Italia dove è custodita la maggior parte dell'intero patrimonio mondiale.

2.4 Filtro Antiparticolato Diesel



Fig. 2.3 – Sezione di un filtro antiparticolato diesel

I sistemi di filtrazione del particolato proposti sul mercato possono classificarsi in due tipologie differenti in base al criterio di filtrazione scelto: sistemi a flusso a parete (*Wall-Flow Particulate Filter*), dei quali ci occuperemo, e sistemi a flusso parzialmente libero (*Flow-Through Diesel Filter*). Entrambe sono costituite da quattro elementi fondamentali:

- Il **substrato**, ossia il corpo filtrante vero e proprio che trattiene il particolato disperso nei gas di scarico.
- L'**involucro** in cui è alloggiato il substrato, che deve essere isolato termicamente, fonoassorbente e antivibrante.
- Il **sistema di controllo** e di gestione della rigenerazione, che provvede a modificare all'occorrenza la regolazione (portata) e la fasatura (anticipo) di iniezione del motore con lo scopo di innalzare rapidamente e per breve tempo la temperatura dei gas di scarico o attivare particolari dispositivi (fili caldi, bruciatori, ecc.) per la combustione della fuliggine accumulata.
- Il **sistema elettronico di diagnostica a bordo (OBD)**, posizionato nella cabina dell'autoveicolo, in modo da avvisare l'autista della presenza di un eventuale guasto al sistema di filtrazione o del momento in cui si deve intervenire per la sua manutenzione.

Il substrato è costituito da una struttura di materiale con notevole resistenza agli sbalzi termici e con elevata porosità, in grado di trattenere il particolato con un'elevata efficienza (superiore al 90 %). I materiali più usati, caratterizzati da un'elevata superficie specifica (1 – 3 m² per un litro di volume attraversato dai gas di scarico), sono quelli di tipo ceramico.

I sistemi convenzionali (*Wall-Flow Filters*) sono ottenuti per estrusione di materiali ceramici (SiC, cordierite, mullite e tialite). Strutturalmente essi si presentano come un monolito (tranne quelli in carburo di silicio) con struttura quadrata o a nido d'ape in cui i canali sono chiusi

alternativamente a un'estremità, così da lasciare fluire i gas di combustione attraverso i pori e trattenere le particelle carboniose.

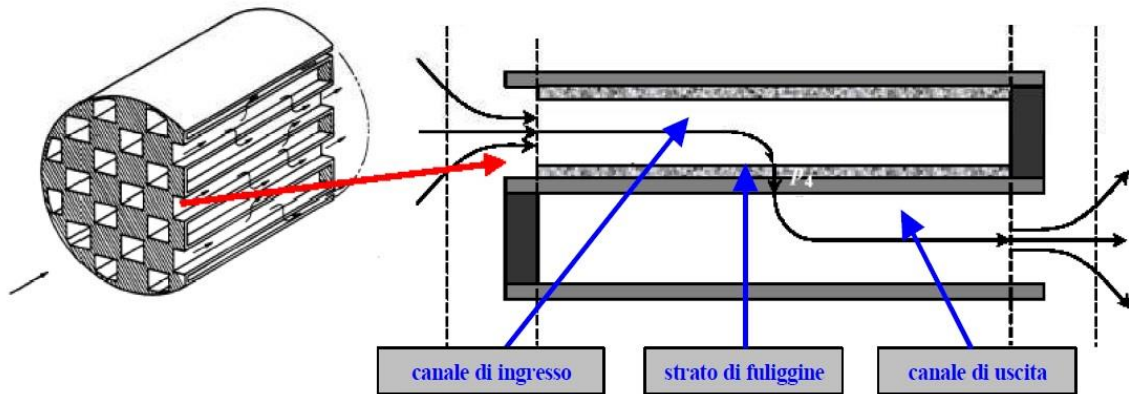


Fig. 2.4 – Schema di funzionamento del filtro

La scelta dei materiali con cui costruire il substrato è dettata dalla necessità di avere strutture altamente resistenti nel tempo ai fenomeni chimici e fisici (salti improvvisi di temperatura, combustione della fuliggine, assorbimento e desorbimento delle numerose sostanze presenti nella frazione organica del particolato, caratteristiche chimiche delle ceneri e di altri materiali inorganici che si accumulano sulla sua superficie). Nel corso dell'esercizio dell'autoveicolo le particelle trattenute dalla trappola filtro si accumulano progressivamente sulla superficie del filtro, determinando un aumento della contropressione allo scarico che, nel tempo, può raggiungere un valore elevato, tale da compromettere il funzionamento normale del propulsore. Questo è ritenuto trascurabile sino a quando la contropressione allo scarico si mantiene al di sotto di 0,2 bar. Viceversa, condizioni di contropressione superiori a 0,5 bar sono assolutamente da evitare perché la scarsa espulsione dei gas di scarico influisce negativamente sul processo di combustione e, quindi, sul funzionamento regolare del motore. L'effetto di un aumento delle perdite di carico determinato dall'accumulo progressivo del particolato sul filtro è quello di un incremento proporzionale del consumo di combustibile. Tale condizione non deve essere raggiunta, per cui si rende necessario rigenerare ciclicamente il corpo filtrante. La rigenerazione, quindi, diventa l'operazione più importante per ripristinare la capacità di filtrazione del dispositivo e deve svolgersi in modo automatico, basandosi sul controllo di parametri facilmente misurabili (contropressione allo scarico). Lo spessore della coltre di fuliggine accumulata è un parametro che influenza sensibilmente il processo di rigenerazione poiché controlla la velocità di autocombustione. Infatti, se la carica di particolato raccolto sul filtro è troppo elevata i ripetuti *shock* termici determinati dalla rapida

autocombustione della fuliggine depositata durante la rigenerazione possono provocare nel tempo un più rapido deterioramento del corpo filtrante, a causa di fenomeni di sgretolamento e/o di parziale fusione locale del materiale con cui è costruito il monolito. La dimensione dello spessore e la densità di impaccamento della fuliggine accumulata sul corpo filtrante dipende dal meccanismo di deposizione delle particelle presenti nei gas di scarico. Essenzialmente individuiamo due tipi di meccanismi differenti per la filtrazione, il primo detto intercettazione riguarda le particelle più grandi le quali si depositano sulle pareti del filtro a causa della loro dimensione maggiore rispetto a quella della porosità (filtrazione “meccanica”). La seconda detta diffusione normale è associata a meccanismi secondari (termoforesi, elettricità statica) per particelle con dimensioni minori (più di un ordine di grandezza inferiore alla dimensione dei pori). Nella deposizione a diffusione, a parità di massa di fuliggine depositata, la coltre presenta uno spessore maggiore e, di conseguenza, una densità minore rispetto allo stato generato col meccanismo di intercettazione. Con l’incremento della densità dell’impaccamento del particolato diminuisce la penetrabilità della coltre di fuliggine e aumentano le perdite di carico (aumento della contropressione alla scarico) attraverso la superficie del filtro. In linea generale il processo di rigenerazione consiste nella combustione (ossidazione) della coltre di fuliggine che si è formata sulla superficie del substrato in seguito un periodo di funzionamento dell’autoveicolo. L’autocombustione della fuliggine richiede che la temperatura raggiunga localmente il valore minimo di circa 550 - 600 °C, e che la concentrazione di ossigeno residuo nei gas di scarico non sia inferiore a 5 %. La temperatura dei gas di scarico sulla trappola generalmente non arriva a valori elevati ed essa viene mantenuta solo per brevi periodi di tempo. Per questo motivo occorre installare assieme al filtro sistemi ausiliari per favorire la rigenerazione. Il controllo dell’ispessimento della coltre di fuliggine viene effettuato attraverso il rilievo in continuo della contropressione allo scarico con opportuni sensori di pressione, il cui segnale viene elaborato da una centralina elettronica (ECU). Quando la contropressione raggiunge un livello non più compatibile col funzionamento normale del motore, la centralina di controllo interviene attivando in modo automatico i dispositivi necessari per avviare il processo di rigenerazione del sistema di filtrazione. La rigenerazione di un filtro può essere facilitata abbassando la temperatura di autoaccensione della fuliggine accumulata sulla sua superficie tramite un opportuno catalizzatore e/o innalzando per un breve periodo di tempo la temperatura dei gas di scarico attraverso la gestione pilotata della regolazione degli organi del motore che intervengono sul processo di combustione. L’innalzamento della temperatura dei gas di scarico deve essere sufficiente per innescare la reazione di autocombustione della coltre

di fuliggine accumulata sul filtro, evitando variazioni nel comportamento dell'autoveicolo avvertibili dal conducente durante la guida. La rigenerazione di un filtro può essere comandata o spontanea. La rigenerazione è comandata quando è avviata tramite un sistema di controllo "on-line" della contropressione allo scarico che al momento opportuno avvia i sistemi che forniscono energia (bruciatori, riscaldatori elettrici) o modifica i parametri di iniezione del combustibile con o senza l'ausilio di sostanze ad azione ossidante e/o di catalizzatori. Per avviare questo processo la centralina si occupa di interrompere il ricircolo dei gas di scarico (EGR: una quantità di gas di scarico, 10-15% viene inserita nell'aspirazione in modo da abbattere il più possibile gli inquinanti come gli idrocarburi incombusti), pilota la turbina in modo da mantenere il valore di coppia motore costante e attiva la post iniezione che riscalda direttamente i gas di scarico (tranne nel caso in cui siano presenti i bruciatori, ma non è il caso degli autoveicoli). Quella "spontanea" agisce direttamente sulla combustione spontanea della fuliggine attraverso l'uso di catalizzatori ossidanti oppure attraverso una guida sportiva, quindi, difficilmente si potrà usufruire di questa rigenerazione durante l'utilizzo normale del veicolo. Il processo di rigenerazione dura generalmente qualche minuto, mentre l'intervallo medio tra due rigenerazioni successive varia da circa 500 a 700 km di percorrenza, in dipendenza allo stile di guida dell'utente, del tipo di percorso effettuato e del livello di emissione di particolato dell'autoveicolo. L'impiego di opportuni catalizzatori con proprietà ossidanti, come i composti del cerio, del ferro e del platino, determinano un abbassamento della temperatura di autocombustione del particolato di un centinaio di gradi per favorire il processo di rigenerazione anche nelle condizioni di esercizio più difficili. Altri accorgimenti per facilitare il raggiungimento della temperatura di autocombustione dello strato di fuliggine raccolta sul filtro sono l'isolamento termico del corpo filtrante, la posizione più ravvicinata al collettore di scarico del motore, la formulazione del catalizzatore ossidante (es. la sostituzione del platino col sistema platino/palladio) e il materiale del supporto filtrante. Con l'avvicinamento del sistema di filtrazione al collettore di scarico l'incremento di consumo di combustibile necessario per arricchire la miscela combustibile/aria nel motore e, quindi, l'aumento della temperatura dei gas di scarico al valore richiesto per avviare la rigenerazione del filtro tendono a diminuire, poiché il sistema è intrinsecamente più caldo. L'installazione di filtri antiparticolato determina un lieve aumento (circa 1-2 %) di consumo di combustibile causato dall'incremento della contropressione allo scarico e dalla necessità di attivare iniezioni aggiuntive di combustibile nel motore per i sistemi a rigenerazione periodica. Molti sistemi di filtrazione, comunque, sono stati ottimizzati per minimizzare, fino ad annullare, questa penalità.

Possiamo definire, per comodità, due coefficienti che ci permettono di comprendere l'efficienza della filtrazione del nostro sistema. L'efficienza Eff di un sistema di filtrazione viene definita come rapporto percentuale della massa o del numero di particelle emesse misurata in uscita dal filtro (PM_{out}) e gli stessi parametri misurati in ingresso (PM_{in}):

$$Eff = \frac{PM_{in} - PM_{out}}{PM_{in}} \times 100$$

La penetrazione Pe , invece, è un parametro per caratterizzare l'efficienza delle trappole nel trattenere la frazione più fine del particolato ed è definita come:

$$Pe = 1 - Eff$$

La penetrazione indica il rapporto tra l'ammontare delle particelle che lasciano la trappola e quello delle particelle che entrano nella trappola. Tanto più basso è il valore di questo parametro, tanto più il filtro è efficace a trattenere la particelle.

Il progressivo inasprimento delle normative ambientali costituisce una formidabile spinta alla costante evoluzione delle tecnologie e dei sistemi di abbattimento delle emissioni inquinanti prodotte dagli autoveicoli. L'ostacolo più grande per questa evoluzione è la ricerca di un materiale adatto a sopportare un elevato stress termico causato dalle rigenerazione, con una buona resistenza meccanica, in quanto il filtro benché isolato è soggetto a urti e vibrazioni, la cui produzione non alteri eccessivamente il costo del prodotto mantenendo comunque un'elevata capacità di filtrazione.

L'integrazione del filtro nel sistema di scarico viene illustrata nell'immagine seguente:

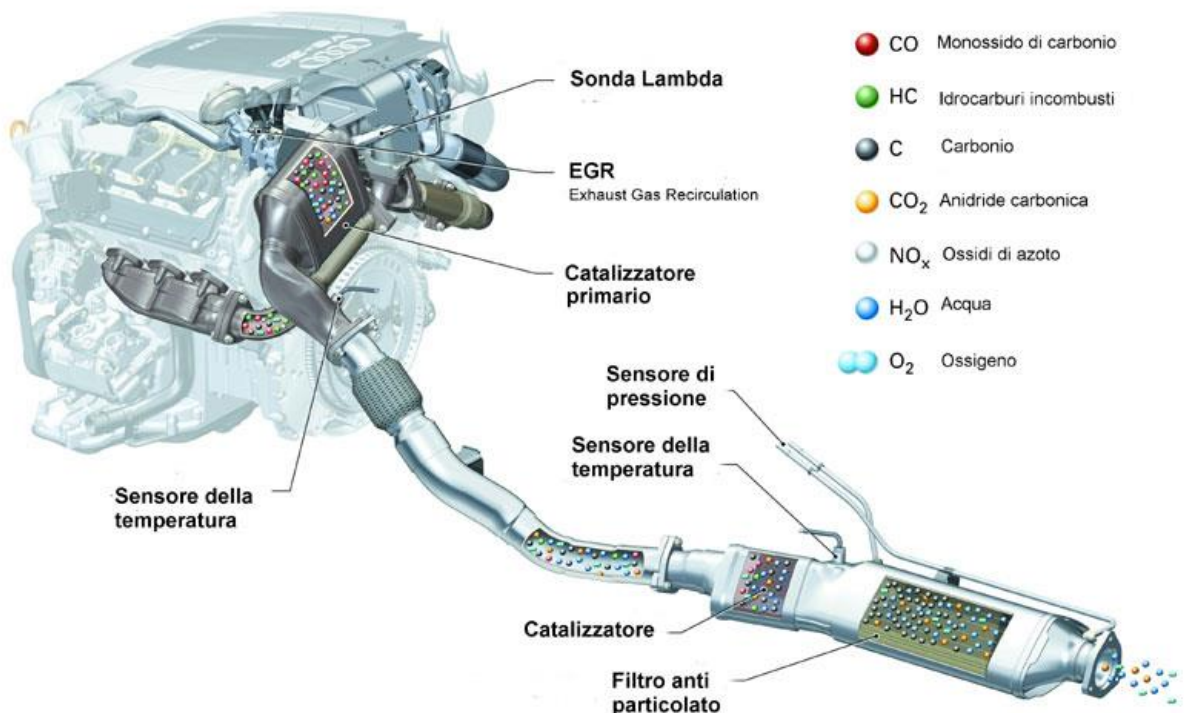


Fig. 2.5 – Struttura del sistema di scarico di una vettura

Capitolo 3

3.1 Struttura del titanato di alluminio

Il titanato di alluminio, anche detto tialite, appartiene al gruppo della pseudobrookite, i quali membri sono minerali accessori in rocce metamorfiche e ignee terrestri (basiche) e sono abbondanti nella crosta lunare, dato l'elevato contenuto in titanio di tale ambiente. Questi minerali sono stati studiati in quanto hanno applicazioni sia in campo petrologico che in campo industriale: sono infatti geotermometri, indicatori della fugacità d'ossigeno e delle proprietà magnetiche delle rocce cui fanno parte, nonché impiegati commercialmente per la produzione di titanio e come materie prime per ceramici avanzati e tradizionali. Il gruppo della pseudobrookite è formato da minerali aventi formula generale A_2BO_5 con $A = (Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+})$ e $B = (Mg^{2+}, Ti^{4+}, Fe^{2+})$; inoltre, ci possono essere sostituzioni allo stato solido fra Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Ti^{4+} . I principali minerali del gruppo sono: pseudobrookite ($Fe_2 + 2TiO_5$), ferro-pseudobrookite ($Fe_2 + Ti_2O_5$), karrooite ($MgTi_2O_5$), armalcolite [$(Mg_{1/2}Fe_2 + 0,5Ti_2O_5)$] e tialite (Al_2TiO_5) la quale viene prodotta in modo sintetico.

Questi minerali appartengono al gruppo trimetrico ($a \neq b \neq c$), sistema ortorombico ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), con numero di unità di formula $Z = 4$. La struttura è costituita da bande di ottaedri unite per uno spigolo che si estendono lungo la direzione b. I diversi siti ottaedrici sono distorti e denominati M1 e M2, con M1 più grande e più distorto di M2.

M1, M2	Minerale <i>Psb-type</i>
M1 = Ti^{4+} , M2 = Fe^{3+}	pseudobrookite
M1 = Ti^{4+} , M2 = Fe^{2+}	ferro-pseudobrookite
M1 = (Fe^{2+} , Mg^{2+}), M2 = Ti^{4+}	armalcolite
M1 = Mg^{2+} , M2 = Ti^{4+}	karrooite
M1 = Ti^{4+} , M2 = Al^{3+}	tialite

Tab. 3.1 - Minerali del gruppo della pseudobrookite.

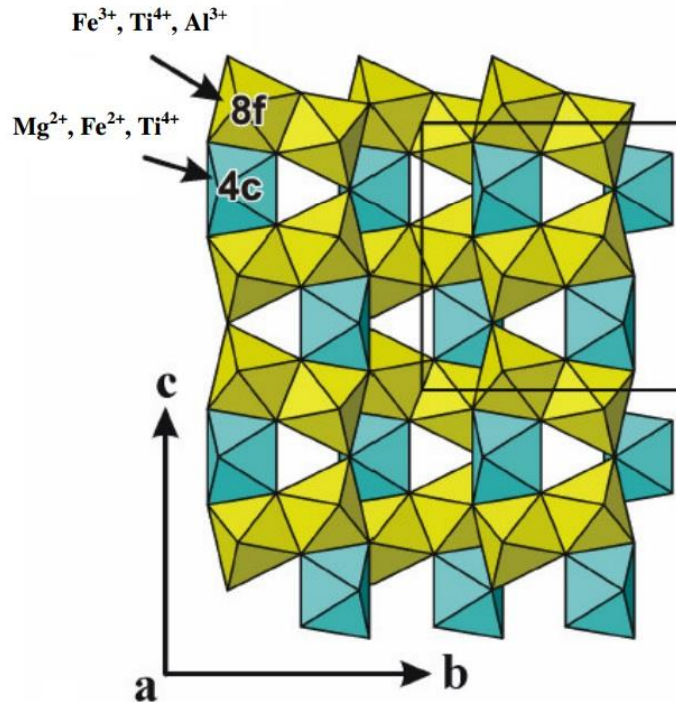


Fig. 3.1 - Vista lungo l'asse *a* della struttura di un cristallo del tipo pseudobrookite

Inoltre, il sito M1 è maggiormente occupato da Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , mentre il sito M2 è prevalentemente occupato da Fe^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} . La tialite pura nell'intervallo tra i 750°C e 1280°C è soggetta a decomposizione. Questo si verifica quando l'adiacente ottaedro si comprime a causa del sito reticolare occupato dalla Al^{3+} troppo piccolo rispetto lo ione. L'energia termica disponibile da questo crollo permette allo ione Al^{3+} di migrare dalla sua posizione e di formare rutilo (TiO_2) e corindone (Al_2O_3). A seguito della decomposizione, il materiale presenta un alto coefficiente di dilatazione termica e una scadente resistenza agli shock termici, rendendolo inutilizzabile per qualsiasi applicazione.

3.2 Coefficiente di dilatazione termica

Il coefficiente di dilatazione termica volumetrico è una proprietà di una sostanza (o di un materiale) dato da:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = +\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

dove ρ rappresenta la densità, T la temperatura, V il volume, le derivate sono considerate a pressione costante. La dilatazione di un materiale cristallino avviene solo quando il campo di forza del cristallo subisce una deviazione del quadrato perfetto. Il coefficiente di dilatazione termica lineare per un materiale isotopo vale $\alpha/3$.

Possiamo definire il coefficiente di dilatazione termica lineare come:

$$\lambda = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$$

La dilatazione e la contrazione di un materiale sono aspetti importanti nella progettazione di componentistica, grandi strutture, nelle misurazioni topografiche su grandi distanze, nella progettazione di stampi a caldo. Per un materiale anisotropo le considerazioni dovranno essere leggermente differenti. Ci sono due caratteristiche importanti per ottenere un bassissimo coefficiente di dilatazione termica, in una struttura cristallina ceramica altamente anisotropica. Il primo aspetto riguarda la cella unitaria cristallina, mentre il secondo riguarda i coefficienti di dilatazione termica degli assi i quali sono controllati nel tentativo di garantire che la somma dei coefficienti della assi principali dia zero. Nel caso di materiali ceramici policristallini, il coefficiente di dilatazione termica volumetrica è correlata alla somma degli unitari coefficienti di espansione termica. In strutture cristalline ortorombica come quella del pseudobrookita, il rapporto è:

$$\alpha = \lambda_a + \lambda_b + \lambda_c$$

Dove α = coefficiente di espansione volumetrica

λ_i = coefficiente di espansione termica dei principali assi

Poiché le strutture cristalline anisotrope hanno assi principali con coefficienti di espansione positivi e negativi, è necessario esaminare i coefficienti di espansione termica di tutti i membri di una famiglia isostrutturale e progettare chimicamente una soluzione solida il cui λ_i sia vicino allo zero. A condizione che la somma dei coefficienti di dilatazione termica degli assi principali (λ_i) raggiunga lo zero, si verifica una combinazione inevitabile di valori positivi e negativi. Questa condizione porta a sollecitazioni micromeccaniche molto elevate (a livello GPa) ai confini di grano, durante il raffreddamento. Durante i cicli termici, differenti coefficienti di dilatazione tra fasi differenti o tra diverse orientazioni cristallografiche della

stessa fase possono causare microfessurazioni. Tuttavia, l'esistenza di queste microcricche dipende dalla dimensione del grano microstrutturale. Kuszyk e Bradt (1973) notarono che la rigidità del corpo ceramico diminuisce aumentando la granulometria, determinando una dimensione critica del grano. Una volta determinata la correlazione è necessario un processo di produzione controllato per raggiungere un compromesso tra la microfessurazioni e la resistenza meccanica richiesta dalla struttura. Un'altra possibilità è quella di produrre un materiale con granulometria grande e vaste microfessurazioni dove le proprietà meccaniche sono scadenti ma l'interesse principale è la bassa dilatazione termica. Tuttavia, diversi ricercatori hanno suggerito che la presenza di microfessurazioni interne, contribuiscono ad un aumento della resistenza a rottura di questi ceramici policristallini altamente anisotropi, attivando meccanismi quali: schermatura, ramificazione o deviazioni. Sperimentalmente, questa ipotesi non è stata dimostrata, quindi è un concetto che deve essere maneggiato con cura.

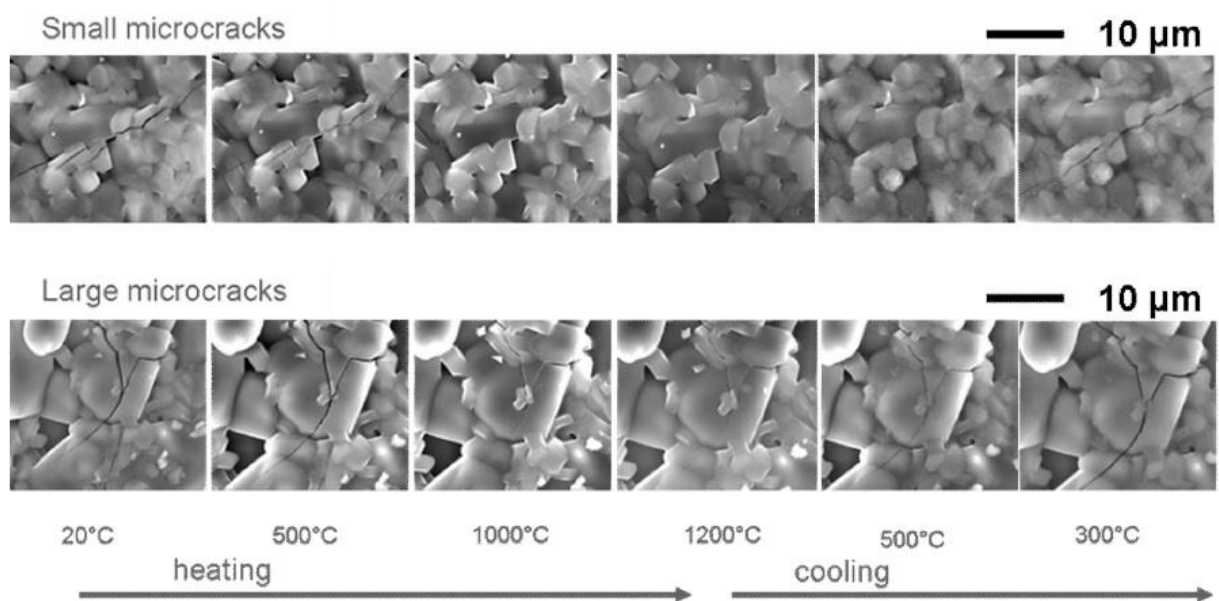


Fig. 3.2 – Comportamento di una cricca nel ciclo di riscaldamento-raffreddamento

L'immagine ottenuta con il microscopio SEM mostra il comportamento della cricca in cicli di riscaldamento e raffreddamento, la fila superiore delle immagini mostra una microcricca all'interno di un insieme di piccoli grani, mentre la riga inferiore mostra il comportamento di un insieme di grandi microcricche in grani grossi.

Per il titanato di alluminio il coefficiente di dilatazione è $\lambda=0-1.8 [10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}]$ a seconda della composizione, e tipicamente per la composizione tipica dei filtri dpf il valore è: $\lambda=5-9 [10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}]$. A causa dell'anisotropia, abbiamo dei differenti coefficienti di espansione termica per gli assi (-3.0 , $+11.8$ e $21.8 \times 10^{-6} / \text{K}$), per l'asse-c abbiamo un coefficiente negativo mentre

per l'asse-b è positivo quindi nei cicli di riscaldamento e raffreddamento si creano delle tensioni interne che culminano in microcricche. Le microfessure scollegano il grano di titanato di alluminio perpendicolarmente all'asse-b e si estendono parallelamente all'asse-c. Nel materiale iniziale, a temperatura ambiente, sono presenti microfessure di dimensioni diverse. Dopo il riscaldamento, le microcricche in grani più piccoli si chiudono a temperature inferiori a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, mentre microcricche nei grani più grandi richiedono temperature più elevate. Dalla temperatura di $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, il materiale è stato raffreddato ritornando a temperatura ambiente. Si osserva che le cricche nei grani più grandi si aprono prima rispetto quelle in grani più piccoli.

Un confronto tra le posizioni precise delle microcricche all'inizio del ciclo di riscaldamento e dopo raffreddamento mostrato che le microfessure globalmente riadottano il piano di frattura originale, seguendo le statistiche di propagazione. Tuttavia, differenze nel percorso della cricca indicano che le microfessure non solo si erano chiuse, ma ad alta temperatura il reticolo era ripristinato. Il riassetto delle microcricche e la loro riformazione durante il raffreddamento è supportato anche dalla isteresi osservata in cicli di riscaldamento - raffreddamento del modulo elastico. Un'analisi approssimativa delle immagini prima del riscaldamento e dopo raffreddamento indicano che la densità delle microfratture nel materiale è rimasta pressoché la stessa su parecchi cicli.

3.3 Modello della formazione di microcricche

Le differenze di coefficienti di dilatazione tra differenti fasi o tra diverse direzioni cristallografiche, all'interno di una fase, possono causare microfessurazioni durante le variazioni di temperatura. Le microfessurazioni sono associate ad una diminuzione del modulo elastico del materiale, dovuta ad una connettività ridotta del materiale, cambiamenti nella sua espansione termica, e anche diversa mobilità durante il riscaldamento e raffreddamento (isteresi). Per illustrare questo comportamento si farà riferimento al modello mostrato in Figura :

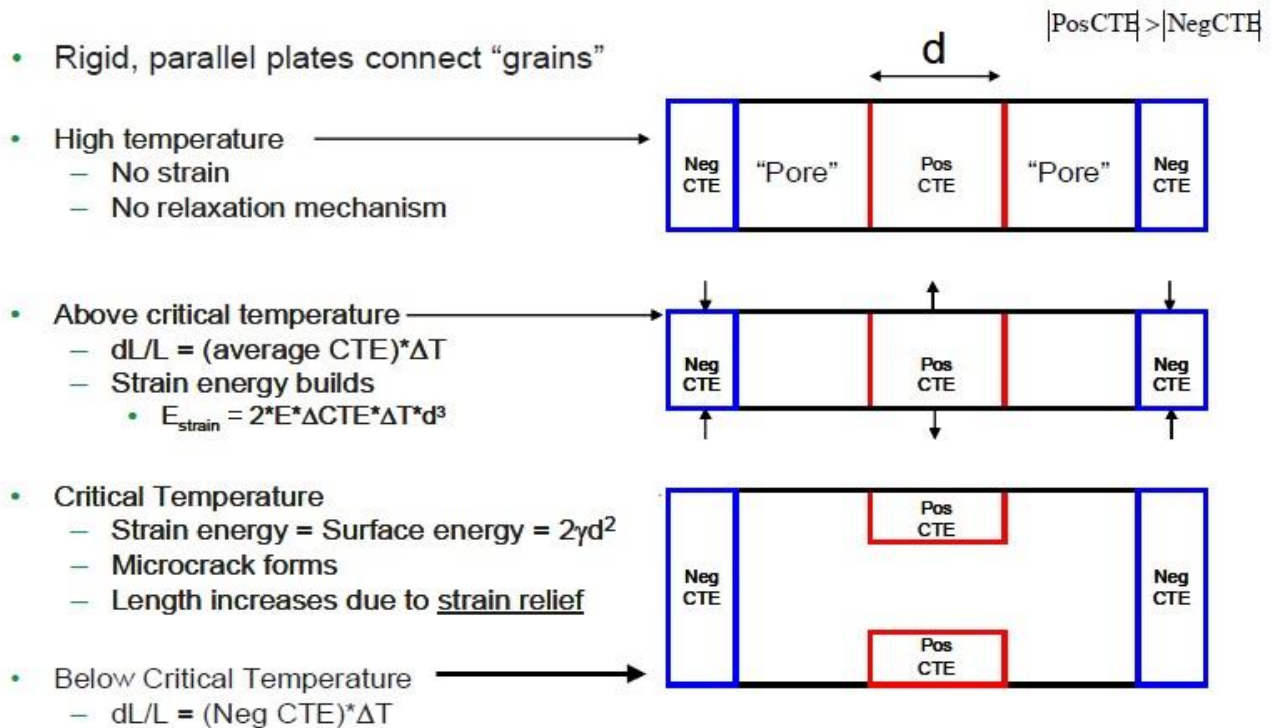


Fig. 3.3 – Modello di formazione cricche nel materiale

Il modello considera due materiali isotropi con proprietà identiche tranne che un materiale ha dilatazione termica negativa e l'altro ha dilatazione termica positiva . Per tale modello consideriamo il coefficiente di espansione termica positivo più grande rispetto al valore assoluto del coefficiente di espansione termica negativa .Immaginiamo di connettere due piastre (grani), di ugual volume, di questi due materiali, ad alta temperatura. Partiamo dal presupposto che la tensione di distensione si presenta solo dalla formazione di microcricche e che meccanismi di deformazione, come ad esempio il meccanismo di glide (conservativo) o climb (non conservativo) , diffusione o flusso viscoso, non vengano attivati nell'intervallo di temperatura considerato. I grani con lato di lunghezza d , sono separati da uno spazio vuoto (" pori ") . Poiché questo gruppo viene raffreddato da alta temperatura iniziale , le due piastre

rigide si avvicinano come determinato dalla dilatazione termica dei due materiali , le sollecitazioni di trazione saranno presenti nel grano con coefficiente di espansione positivo , mentre sollecitazioni di compressione nei grani con coefficiente di espansione negativo. L'energia di deformazione contenuta nell'insieme è proporzionale alla differenza di coefficiente di dilatazione termica , $DCTE$, la quantità di raffreddamento , ΔT , il modulo elastico , E , e il volume di materiale , $2d^3$. Ad una certa temperatura critica durante il raffreddamento, l'energia di superficie generata dalla formazione di una fessura nel materiale con espansione positivo sarà uguale all'energia immagazzinata dalla deformazione dovuta alla differenza di espansione termica. Sotto questa temperatura critica è energeticamente più favorevole la formazione di due grani separati da una cricca per alleviare l'energia di deformazione .Questa è l'origine della microfessurazioni. Durante la formazione di microcricche, le piastre si separano rapidamente per alleviare la tensione di compressione nel materiale con coefficiente di espansione negativo . Dopo un ulteriore raffreddamento , dopo la formazione della microcricche , la sua ulteriore apertura è controllato dall'espansione del materiale con coefficiente di espansione negativo. Durante il successivo riscaldamento per questo modello semplificato le piastre si avvicinano a causa della contrazione del materiale con coefficiente di espansione negativo fino al raggiungimento della temperatura senza stress originale. A questo punto, le superfici della fessura nel materiale a coefficiente negativo si incontrano, e si riuniscono. Analogamente alla dilatazione termica, il modulo elastico e la conducibilità termica subirà una modifica durante la sequenza di riscaldamento e raffreddamento. L'espansione termica e modulo elastico in questo semplice modello sono mostrati in Figura.

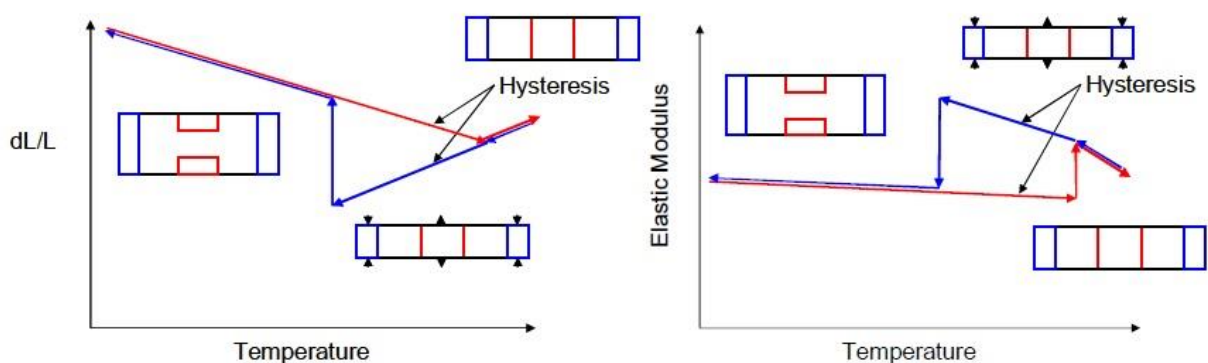


Fig. 3.4 – Fenomeno di isteresi nella variazione di temperatura per la dilatazione e il modulo elastico

La discontinuità nella dilatazione termica e il comportamento del modulo elastico al variare della temperatura sono determinati nel nostro modello semplificato dall'uguaglianza dell'energia di deformazione (E_{strain}) ed energia di superficie (γ) tale che la quantità di sotto raffreddamento, ΔT , necessario per la formazione microcricche sia favorevole:

$$\Delta T = \frac{\gamma}{\Delta CTE \cdot E \cdot d}$$

I grani più grandi si criccheranno prima durante il raffreddamento, mentre i grani più piccoli si criccheranno più tardi (il grano più piccolo che forma una cricca in un dato ΔT viene solitamente indicato come la dimensione critica del grano per la microfessurazione). Rispetto al nostro modello semplice, materiali reali avranno una distribuzione granulometrica che minimizza le brusche variazioni di dilatazione e del modulo elastico.

3.4 Sinterizzazione e processo produttivo

Per sinterizzazione intendiamo il processo che da un insieme di polveri, denominato “verde”, porta ad un solido denso, chimicamente e fisicamente stabile. La sinterizzazione viene tipicamente realizzata ad una temperatura che si aggira ai 2/3 della temperatura di fusione e possiamo distinguere tre tipologie: allo stato solido, in presenza di fase liquida e per flusso viscoso. Per comprendere al meglio cosa accade nel processo di sinterizzazione introduciamo in concetto di impaccamento. Se considerassimo le particelle come delle sfere è chiaro che non siamo in grado di ricoprire tutto lo spazio ma rimarranno degli spazi vuoti interstiziali, quindi con impaccamento intendiamo la progressiva rimozione della porosità interstiziale la quale avviene deformando le particelle di partenza da sfere a poliedri. Come visto precedentemente individuiamo tre meccanismi di sinterizzazione. Nella sinterizzazione allo stato solido osserviamo una deformazione “in massa” delle particelle ad opera della sola diffusione. La presenza di fase liquida, benchè essa sia minima, aiuta a rimodellare le particelle rimaste solide, infatti la diffusione in un liquido è assai più veloce di un solido, facilitando così l’impaccamento. Nella sinterizzazione per flusso viscoso la fase liquida è dominante quindi si ha solo flusso viscoso che porta alla formazione di un vetro. Possiamo affermare che la presenza di fase liquida rende possibile la densificazione a temperature più basse (rispetto a ceramici ottenibili per sinterizzazione allo stato solido) ma aumenta sensibilmente la deformabilità dell’oggetto sinterizzato quando nuovamente portato ad alte temperature, condizionando così la resistenza a creep. La sinterizzazione allo stato solido ben si adatta a materiali che godono di una buona autodiffusione mentre i ceramici con legami fortemente covalente sono difficilmente sinterizzabili per l’estrema lentezza di processo.

In questo processo possiamo individuare principalmente tre stadi:

- Iniziale: si avvia la formazione di “colli” di giunzione tra particelle generato dal movimento contrapposto di atomi e vacanze causato da una differenza di tensione che

genera spostamento di materia verso il collo. Abbiamo un aumento di densità pari al 60-65% della densità finale.

- Intermedio: i centri delle particelle si avvicinano e inizia la compenetrazione causando una modificazione della geometria della particella. Sussistono pori all'incontro fra più grani. La densificazione è massimizzata raggiungendo una compattezza del 90%.
- Finale: corrispondente all'ultimo 10% di compattazione, avviene un lento isolamento ed eliminazione dei pori. Nel caso in cui si verifichi un ingrossamento abnorme del grano i pori vengono inglobati in essi e quindi risultano ineliminabili.

La presenza di additivi può stabilizzare i bordi grano, favorendo l'impaccamento.

Le considerazioni appena fatte valgono sia per ceramici tradizionali che per quelli avanzati. Nel nostro caso il titanato d'alluminio rientra nella categoria dei ceramici avanzati e la loro formatura risulta leggermente differente, in quanto avendo applicazioni gravose e proprietà più performanti necessitano di particolare attenzione. I ceramici avanzati sono generalmente sottoposti a pressioni di formatura più elevate, che possono andare dai 40 ai 100 MPa e le materie prime (polveri) da cui vengono formati, arrivano da processi chimici talvolta molto complessi e costosi, che consentono un accurato controllo della composizione e della dimensione delle particelle.

Nel nostro caso specifico i filtri sono composti da un blocco monolitico il quale viene prodotto attraverso il processo di estrusione. Il processo di estrusione ci permette di creare prodotti cavi a sezione costante.

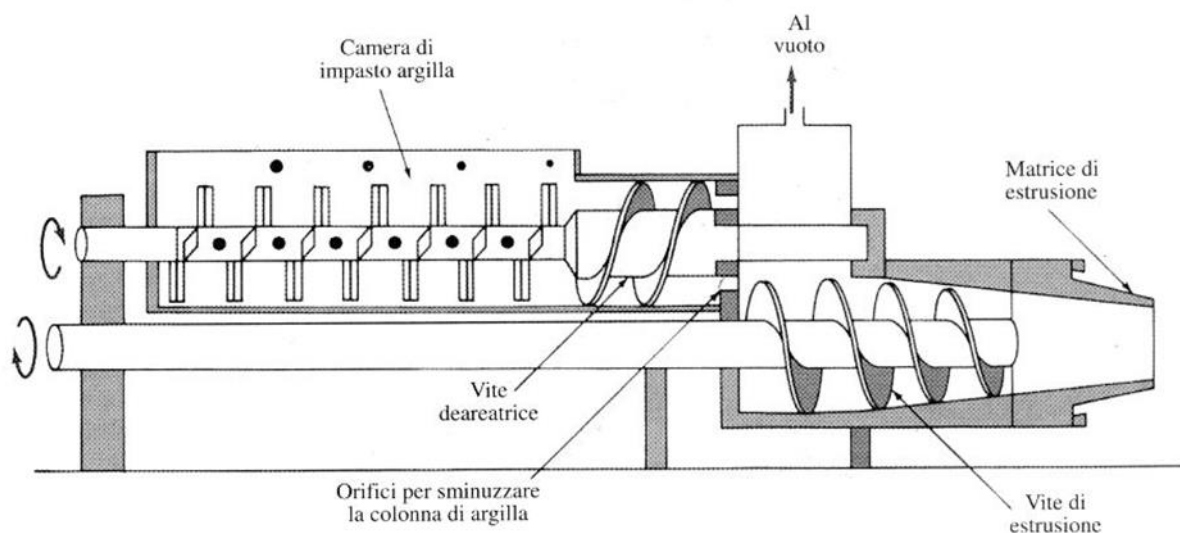


Fig. 3.5 – Struttura di un tipico estrusore

Per far ciò, dopo aver scelto la composizione ideale, poniamo il nostro "verde" all'interno della camera di impasto dove verrà aggiunta una quantità d'acqua che può andare dai 14 al 20

% e se necessario una determinata quantità di additivi. L'impasto passa quindi in una camera di deaerazione, mantenuta a pressione ridotta per eliminare le bolle d'aria inglobate in fase di mescolamento. Una vite senza fine o un pistone spingono il materiale attraverso la matrice (o filiera) che conferisce all'impasto il profilo desiderato. In seguito analizzeremo il profilo più performante.

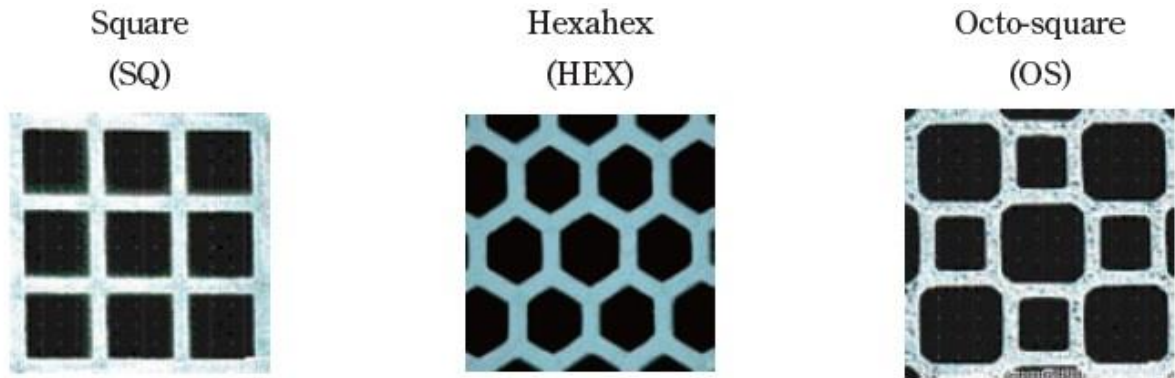


Fig. 3.6 – Diverse tipologie di strutture ottenibili per estrusione

L'estruso, sostenuto e guidato da un sistema di rulli viene tagliato a misura da una taglierina e avviato all'essiccazione e cottura.

La composizione per formare il substrato nel corso degli anni ha subito delle variazioni, inizialmente la composizione era composta da: 7,5 % mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), il 22,5 % di feldspato di stronzio ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), il 70 % titanato di alluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) e meno del 0,25 % di ossido di ferro (Fe_2O_3). L'ossido di ferro forma una soluzione solida con la fase di titanato di alluminio che migliora l'instabilità (evitando la decomposizione in $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) nell'intervallo di temperatura tra circa 750°C e 1280°C della fase $\beta - \text{Al}_2\text{TiO}_5$. Successivamente per aumentare la porosità, ridurre il coefficiente di espansione termica e incrementare così anche la vita del substrato venne ideata una nuova composizione tutt'ora in uso: viene aggiunto il calcio per formare una soluzione solida di un misto Feldspato (CaO , $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), circa il 4 % del lotto è Ca - feldspato ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), riducendo così il livello di feldspato di stronzio al 18,5 %, e gli stessi livelli di mullite e alluminio titanato descritto in precedenza, escludendo completamente l'ossido di ferro in quanto la sua presenza, si è scoperto in seguito, accorciava la vita del componente.

Con la seconda generazione si ha avuto un incremento della porosità passando dal 41% della prima generazione al 51% della seconda con una dimensione media dei pori che è passata dai $17\mu\text{m}$ della prima generazione ai $15\mu\text{m}$ della seconda, un lieve aumento del CTE e un calo del modulo elastico migliorando così la sua resistenza nei cicli termici oltre ad aver migliorato il problema della contropressione con l'aumento della porosità.

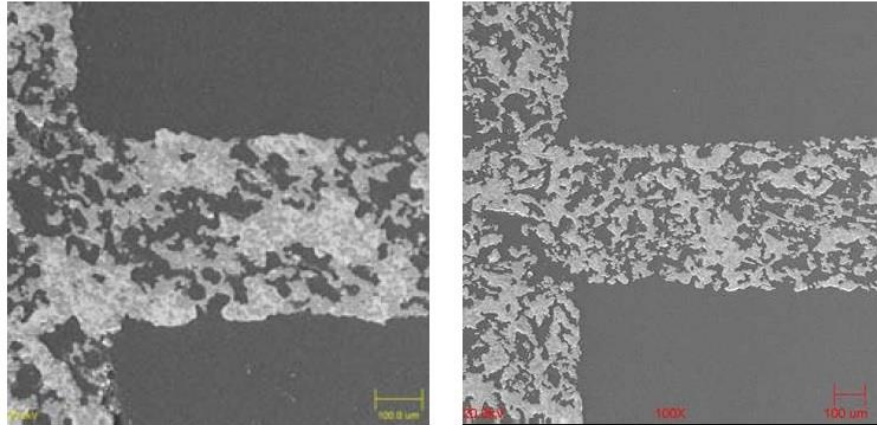


Fig. 3.7 - Sezione delle due differenti generazioni: a sinistra è visibile la prima, a destra la seconda.

Si nota subito l'incremento della porosità

Osservando la sezione del substrato possiamo notare che i canali, per permettere il processo di filtrazione del gas di scarico, presentano delle chiusure o per meglio dire delle barriere che obbligano il gas a passare solo ed esclusivamente per le pareti del canale. Dopo il processo di estrusione la formatura del nostro substrato non è ancora conclusa, ma è necessario iniettare in fori alterni un determinato quantitativo di “pasta” che andrà ad occludere il canale. Oltre la miscela andremo ad aggiungere un aiuto per la sinterizzazione, un legante organico e un veicolo liquido. Generalmente vengono miscelati insieme dal 8% al 15% in peso di SiO_2 , da circa il 45% al 53% in peso di Al_2O_3 , dal 27% al 33% in peso di TiO_2 . Tipicamente includeremo circa il 10% di quarzo, circa il 47% di allumina, circa il 30% di biossido di titanio e circa il 13% ulteriori additivi inorganici. La miscela tappante può opzionalmente comprendere almeno un coadiuvante supplementare, come un plastificante, lubrificante tensioattivo e un formatore di pori. Un plastificante esemplare utilizzato nella preparazione della miscela da collegare è la glicerina. Un lubrificante può essere un olio idrocarburico o tallolio. Per aumentare la porosità e la dimensione media dei pori, possiamo utilizzare opzionalmente grafite, amido o perline di polietilene.

Il prodotto “finito” deve esser essiccato. Tale processo consiste nell'eliminazione del liquido di processo a basse temperatura, tipicamente 70-80 °C. L'evaporazione dell'acqua comporta ad un ritiro che può esser gravoso per il pezzo causando delle fessurazioni che comprometterebbero il suo utilizzo. La prima fase dell'essiccazione consiste nell'omogeneizzazione fra la temperatura dell'oggetto e quella dell'ambiente dopodiché avviene l'evaporazione in superficie con conseguente contrazione e inizia il flusso capillare di liquido dall'interno verso l'esterno. La contrazione si arresta quando gli interstizi sono privi di liquido avviando così un lento processo di diffusione di vapore. Per ridurre al minimo il

rischio di contrazioni è consigliabile rallentare l'evaporazione controllando l'umidità atmosferica.

Per concludere il prodotto avviamo la cottura sul "verde" essicato, ad una temperatura massima di cottura nell'intervallo da 1350°C a 1500°C, e più preferibilmente a una temperatura massima di cottura nell'intervallo di 1375°C a 1465°C per un tempo che può andare dalle 6 alle 12 ore a seconda della composizione, iniziando così il processo di sinterizzazione illustrato precedentemente, il quale ci permette di ottenere la trasformazione irreversibile dei minerali argillosi rendendoli così stabili. Nella figura sottostante è possibile osservare il restringimento del materiale dovuto alla sinterizzazione.

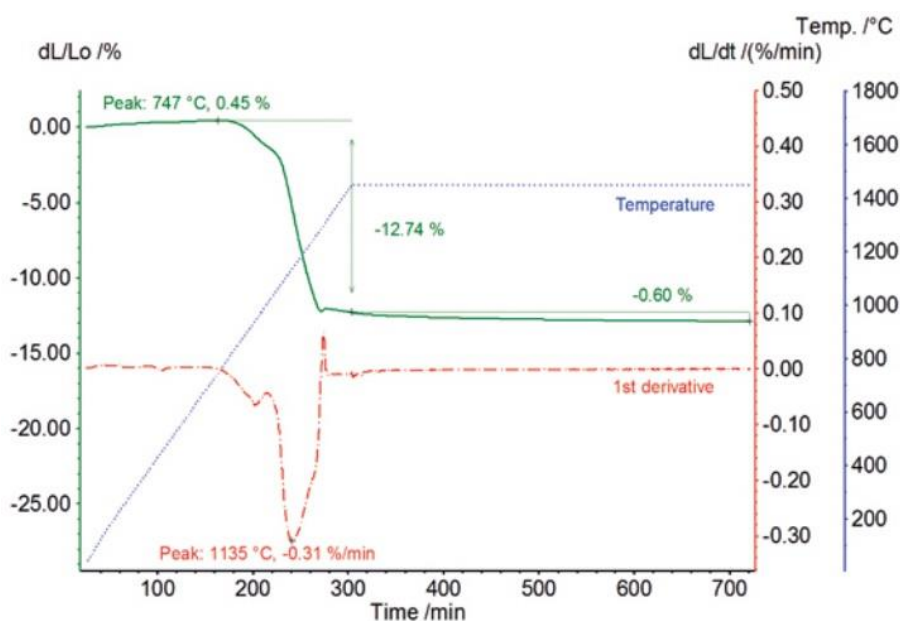


Fig. 3.8 - Esempio di un crudo di alluminio titanato durante il riscaldamento da 25°C a 1450°C e la cottura (isoterma) a 1450°C per 7 ore.

Generalmente il riscaldamento avviene a circa 10°C/min mentre il raffreddamento a 15°C/min. Bisogna tener presente che la cottura del componente in titanato di alluminio viene effettuata in aria quindi non necessita di particolari condizioni, contenendo notevolmente il costo della sua produzione. Dopo la cottura, i tappi dovrebbero presentare simili caratteristiche termiche, chimiche, e meccaniche rispetto la struttura del substrato. Generalmente i tappi vengono fatti di una miscela praticamente uguale a quella della matrice ma in alternativa, scelte diverse di materie prime potrebbero esser fatte tra il tappo e la matrice portando a differenti proprietà, come ad esempio tappi con modulo elastico inferiore.

3.4.1 Rivestimenti, washcoat

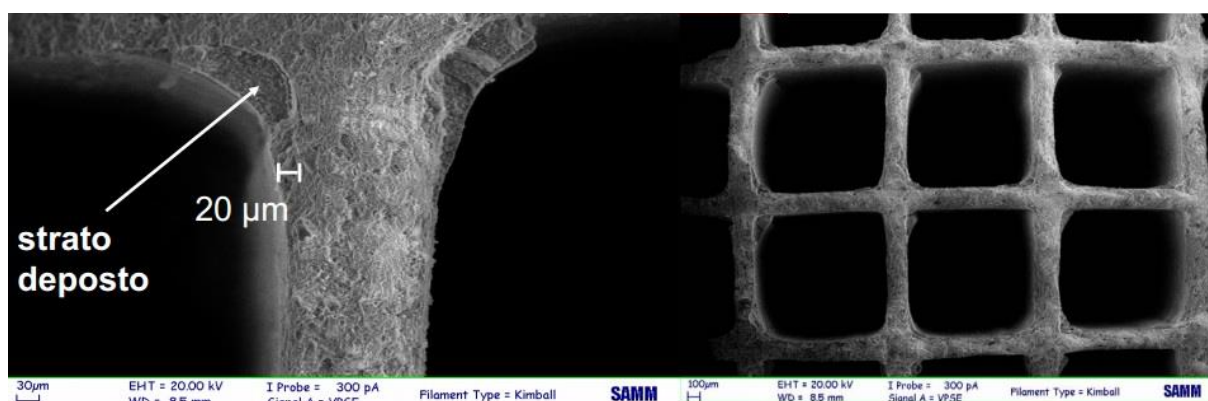


Fig. 3.9 – Immagine al SEM dello strato di rivestimento in un filtro

Il substrato del filtro può essere ricoperto da uno strato di materiale catalitico (ossido di alluminio, biossido di titanio, biossido di silicio, una miscela di silice e allumina, ossidi di metalli Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, V o metalli nobili Pt, Pd) che permette la riduzione di NO_x , questo strato catalizzatore è detto washcoat. I filtri per particolato *washcoated* sono stati sviluppati nei primi anni '80, ed introdotti da Mercedes in California nel 1985. I materiali sono selezionati per formare una superficie irregolare ruvida, che aumenta enormemente la superficie rispetto alla superficie liscia. Il mantello deve mantenere la superficie e prevenire la sinterizzazione delle particelle metalliche catalitiche anche ad alte temperature (1000 °C). Il catalizzatore viene applicato al substrato immergendolo in un liquido denso contenente gli ossidi catalizzatori e successivamente viene soffiato con aria calda per eliminare il liquido in eccesso e permettere ad un leggero strato di solidificare nelle pareti del substrato. Benché lo strato sia molto sottile comporta ad una riduzione di spessore dei canali che deve essere presa in considerazione per test e modelli. In un successivo test osserveremo che differenti rivestimenti possono portare a piccole variazioni in filtri dello stesso tipo (per esempio un incremento del 5% della pressione). Questa tipologia di filtri non è in grado di avere un grande azione catalitica ma associato ad un avanzato sistema di controllo può offrire una buona soluzione.

3.5 Incremento delle proprietà

I principali problemi del titanato di alluminio risiedono nella sua tendenza a decomporsi in un range di temperatura che va dai 750-1280°C e l'elevata densità di microcricche che si forma all'interno dei grani. In seguito andremo ad osservare come sia possibile migliorare le

sue caratteristiche. La stabilità termica del Al_2TiO_5 può essere migliorata attraverso la miscelazione di MgO , Fe_2O_3 , o TiO_2 , che porta alla formazione di soluzioni solide con strutture isomorfe con la pseudobrookite come Fe_2TiO_5 , MgTi_2O_5 , Ti_3O_5 e MgAl_2O_4 . Questo effetto stabilizzante termodinamico è connesso ad un diminuzione della temperatura di decomposizione dei composti isostrutturali durante il raffreddamento, i composti MgTi_2O_5 e Fe_2TiO_5 decompongono in $\text{MgTiO}_3 + \text{TiO}_2$ sotto 700°C e $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ a 565°C , rispettivamente. La stabilità termica di Al_2TiO_5 con le soluzioni solide Fe_2TiO_5 , MgTi_2O_5 , o Ti_3O_5 è inadatta alla permanenza per lungo tempo ad elevate temperature. Un'altra fonte di stabilizzazione è la limitazione della crescita del grano di Al_2TiO_5 attraverso l'aggiunta di additivi come SiO_2 , ZrO_2 , mullite e ZrTiO_4 la maggior parte dei quali non formano una soluzione solida con Al_2TiO_5 ma piuttosto inibiscono la sua decomposizione. Tuttavia, gli additivi, SiO_2 e ZrO_2 , non hanno un effetto significativo sulla stabilità termica di Al_2TiO_5 . Mentre, l'aggiunta di mullite o ZrTiO_4 non solo contiene la decomposizione ma aumenta anche la stabilità termica a 1100°C . La mullite, è utilizzata per ridurre microcricche così come la crescita del grano di Al_2TiO_5 ed eventualmente, migliorare il comportamento meccanico nel range di temperatura da 1300 a 1450°C . Gli effetti positivi riscontrati nel comportamento ad alte temperature sono dovuti al sistema di micro-fessure del Al_2TiO_5 a bordo grano come indicato in figura .

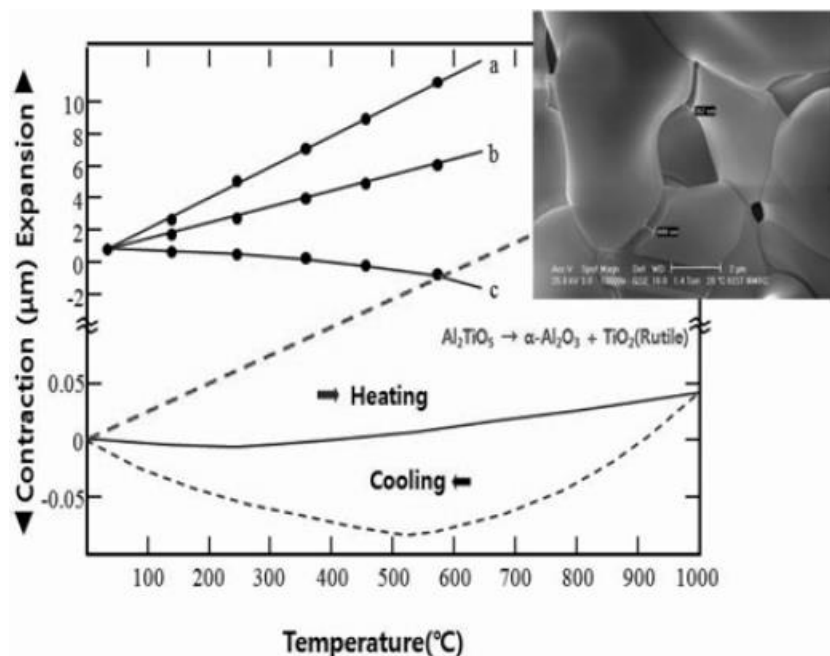


Fig. 3.10 – Digramma dilatazione/contrazione del materiale e dei singoli grani (a,b,c)

Sembra che l'alta dilatazione termica di un monocristallo Al_2TiO_5 (sopra , $9.70 \times 10^{-6} / \text{K}$) e la bassa dilatazione termica di Al_2TiO_5 sinterizzato (sotto) siano dovute agli effetti delle microfessurazioni a bordo grano causato dalla gran anisotropia nella dilatazione termica degli

assi del Al_2TiO_5 . Come risultato, il materiale espande leggermente fino a 1000°C e le microfessure si chiudono ad una temperatura più alta. Questo risultato è strettamente correlato alla curve di espansione termica che è relativamente ripida .

3.5.1 Esempi di miscele: Al_2TiO_5 - ZrTiO_4 - mullite

La maggior parte dei Al_2TiO_5 - mullite (ATM) utilizzati nelle ricerche per applicazioni di filtraggio sono preparati con un metodo di estrusione seguito dalla sinterizzazione formando Al_2TiO_5 - mullite e una fase vetrosa come caolino, feldspato, feldspato SrO , SiO_2 amorfo , cordierite. I materiali ATM hanno mostrato bassa espansione termica fino a 700°C . Tuttavia, l'isteresi aumenta con l'aumento della temperatura. Ciò è stato attribuito alla guarigione delle microfratture, quando la temperatura supera i 900°C , e alla riapertura delle cricche che si verificano durante il raffreddamento $< 730^\circ\text{C}$. I coefficienti di dilatazione termica dei materiali ATM sinterizzati a 1600°C per 6 ore sono:

(misurato a temperature che passano da 20 a 1000°C .)

	ATM1	ATM2	ATM3	ATM4	ATM5
% di mullite	10	20	30	40	50
CTE	$1,09 \times 10^{-6}$	$2,50 \times 10^{-6}$	$4,06 \times 10^{-6}$	$4,98 \times 10^{-6}$	$5,48 \times 10^{-6}$

Tab. 3.2 – Coefficienti di dilatazione termica di materiali ATM

Il maggiore incremento di resistenza meccanica si è verificato con la sintetizzato in polvere di Al_2TiO_5 , (in particolare) Al_2O_3 , MgO o ZrO_2 . La presenza di piccole fasi di MgAl_2O_4 , o ZrO_2 ai confini del grano impediscono la crescita del grano, riducendo microfessurazioni e aumentando così la resistenza. La miscela Al_2TiO_5 - mullite - ZrO_2 , presenta una resistenza meccanica 10 volte superiore al materiale Al_2TiO_5 puro. La resistenza allo shock termico della ceramica Al_2TiO_5 è influenzato non solo da caratteristiche quali il coefficiente di dilatazione termica, conducibilità termica , resistenza , modulo di elasticità , coefficiente di Poisson del materiale ma anche dalle dimensioni e dal profilo del prodotto fabbricato così come dal riscaldamento e raffreddamento effettuati e dalla velocità di trasferimento di calore quindi si rende difficile avere un confronto immediato e preciso fra due materiali. Successivamente introdurremo il coefficiente di parametro shock termico (TSP) che ci permetterà di avere un'informazione indicativa sulla resistenza agli shock termici. I ceramici in Al_2TiO_5 - mullite (ATM) presentano una elevata capacità termica, un basso CTE e un eccellente resistenza agli attacchi chimici. Tuttavia , nella fabbricazione di ceramica ATM è

necessaria un temperature di sinterizzazione superiore a 1500 ° C, incrementando, così, il costo di fabbricazione del prodotto finale . Inoltre le polveri “pre-reagite” di Al₂TiO₅ e / o mullite, aumentano ulteriormente il costo di fabbricazione rendendo questo prodotto non adatto alla produzione di filtri.

Il composto ceramico Al₂TiO₅ - ZrTiO₄ (ATZ), ha basso coefficiente di espansione termica ($0,1-1,3 \times 10^{-6} K^{-1}$), e un elevata temperatura di fusione (> 1600 ° C). Tra i 700 e 1000°C presenta una bassissima dilatazione termica. Tuttavia , la stabilità della fase Al₂TiO₅ nella matrice ZAT dopo un test di durata ad alta temperatura, 1100 °C, e un test di shock termico ciclico tra 750-1400-750 °C era insufficiente per applicazioni DPF. Pertanto , la stabilità di fase di Al₂TiO₅ ad alta temperatura dovrebbe essere migliorata attraverso la formazione di soluzioni solide , oppure cineticamente con la limitazione della crescita del grano di Al₂TiO₅ nella matrice. Vi è la necessità di nuovi composti ceramici ZrTiO₄ (ZAT) che stabilizzano Al₂TiO₅ e permettano una fabbricazione a temperature di sinterizzazione inferiori, con proprietà utili per filtrazione ad elevate temperature.

materiale	Contenuto AT [%]	Fasi presenti dopo 2h a 1600°C	Fasi dopo 100h a 1100°C	Coeff.di espansione termica [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	Decomposizione [%] dopo 100h a 1100°C	Decomposizione [%] dopo 23cicli 750-1400-750°C
AT	100	AT	AT+A+T	0.68	90	70
ZAT5	50	AT+ZT	AT+ZT+T+A	1.3	20	10
ZAT7	70	AT-ZT	AT+ZT	1.2	10.5	15
ZAT8	80	AT-ZT	AT+ZT+T	0.9	65	15
ZAT9	90	AT-ZT	AT+ZT+A+T	0.2	70.2	20

Tab. 3.3 – Risultati del test delle diverse composizioni di AT

L'aggiunta di additivi come Fe₂O₃ e MgO in quantità che vanno dall'1% al 5% in peso, permettono di ottenere una migliore stabilità e una ridotta microfessurazione in quanto riducono leggermente l'anisotropia del cristallo. Considerando le caratteristiche dei ceramici visti precedentemente è intuitivo cercare una miscela performante a base di Al₂TiO₅ - ZrTiO₄ - mullite compresi altri ossidi in minor entità. Durante il processo di reazione - sinterizzazione , ZrSiO₄ decompone per formare ZrTiO₄ come fase transitoria. Sono necessarie temperature maggiori di 1450 °C per ottenere Al₂TiO₅ , ZrTiO₄ , mullite e ZrO₂ . Questi composti possono comunque essere ottenuti a 1450 °C tenendo presente che la temperatura non deve superare i 1500 °C , in quanto si formerebbe una quantità apprezzabile di fase vetrosa accompagnato dalla scomparsa di mullite. La miscela Al₂TiO₅ - ZrTiO₄ - mullite è tutt'ora in fase di

sviluppo quindi non sono presenti dati significativi sulle sue reali performance ma potrebbe comunque rappresentare un'alternativa futura.

3.5.2 Coefficiente TSP

Abbiamo visto che la resistenza agli shock termici per un materiale è difficile da determinare empiricamente in quanto ci sono troppe variabili da considerare, quindi, è utile introdurre un coefficiente che si basa solo sulle proprietà del materiale. Per quantificare il livello di shock termico sopportabile da un certo tipo di filtro introduciamo il coefficiente TSP, parametro shock termico, calcolato semplicemente come correlazione delle proprietà dei materiali come illustrato di seguito:

$$TSP = \frac{MOR}{(CTE \times eMod)}$$

MOR : Resistenza a flessione

eMod: modulo di Young

CTE : Coefficiente di espansione termica

Per quanto riguarda la relazione MOR / EMOD, poiché i valori oscillano in sincronia il rapporto è quasi una costante, si presume che la riduzione del coefficiente di espansione termica (CTE) è più efficace per migliorare TSP.

3.6 Geometria delle celle

Nella produzione di filtri antiparticolato in titanato di alluminio possiamo identificare tre tipi differenti di canali i quali conferiscono proprietà diverse al filtro.

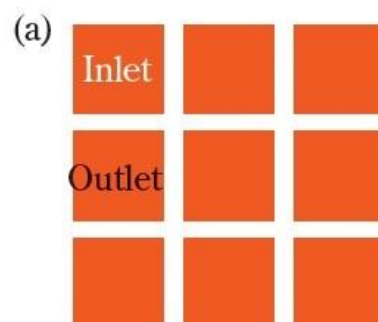


Fig. 3.11 – Geometria della cella quadrata

Il primo detto a struttura quadrata (SQ) è il più “semplice”. Inizialmente era il più utilizzato grazie alla sua semplicità, ma successivamente ci si rese conto dei suoi limiti. All’interno dei gas di scarico oltre a combustibile incombusto sono presenti piccole quantità di metallo, dovute all’usura dei componenti, tali componenti solidi vengono chiamati componenti della cenere. I componenti della cenere gradualmente si accumulano nel DPF, diminuendo l’area di filtrazione efficace, e quindi provocando un aumento della caduta di pressione. Questa struttura ha le seguenti proprietà: peso per unità di lunghezza pari a 800 g, diametro idraulico di ingresso/uscita pari a 1.2/1.2 [mm], densità di celle pari a 300 [cpsi], spessore parete pari a 12 mil (1 mil = 25,4 μm), area di accesso frontale 33% e un area di filtraggio per unità di lunghezza di 1 m².

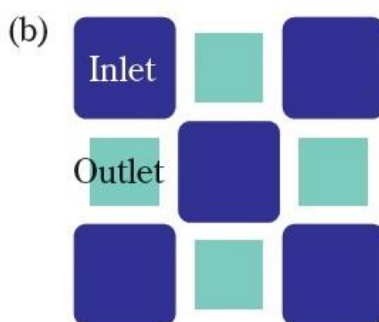


Fig. 3.12 – Struttura cellulare octo-quadra

Il secondo tipo detto struttura octo quadra (OS oppure ACT) propone una struttura asimmetrica in cui le dimensioni delle celle di ingresso sono maggiori di quelle delle celle di uscita permettendo così di ovviare al problema dell’accumulo delle componenti della cenere, consentendo di aumentare la capacità di immagazzinare le ceneri. Sembra che grazie a questa struttura la vita del filtro possa durare circa il 30% in più. In questa struttura l’area della sezione trasversale totale del canale di ingresso e quella di uscita sono squilibrate. Pertanto, la struttura ha lo svantaggio di avere una caduta di pressione dovuta al fatto che il flusso di gas diventa estremamente rapido in uno dei canali, aumentando così la resistenza all’interno del canale. Questa struttura ha le seguenti proprietà: peso per unità di lunghezza pari a 700 g, diametro idraulico di ingresso/uscita pari a 1.5/0.9 [mm], densità di celle pari a 300 [cpsi], spessore parete pari a 11 mil (1 mil = 25,4 μm), area di accesso frontale 44% e un area di filtraggio per unità di lunghezza di 1 m².

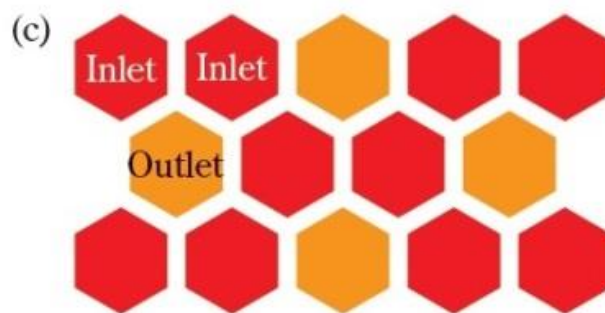


Fig. 3.13 – Struttura cellulare HEX

L'ultima struttura è detta Hex la quale a differenza della tipica struttura a nido d'ape alterna dai due ai tre canali di ingresso rispetto al singolo canale di uscita il quale è leggermente più grande per evitare il problema descritto precedentemente per la struttura OS. L'area di filtrazione effettiva della cella HEX è maggiore di quella della struttura OS, quindi la caduta di pressione dopo l'accumulo PM può essere ridotta grazie alla zona di filtrazione ingrandita. Questa struttura quindi può ridurre la caduta di pressione e allo stesso tempo aumentare la capacità di immagazzinare cenere. Proprietà: peso per unità di lunghezza pari a 800 g, diametro idraulico di ingresso/uscita pari a 1.2/1.3 [mm], densità di celle pari a 350 [cps], spessore parete pari a 11 mil (1 mil = 25,4 μm), area di accesso frontale 41% e un area di filtraggio per unità di lunghezza di 1.3 m^2 . Quest'ultima struttura è ancora in fase di sperimentazione quindi non è ancora presente a livello commerciale (è presente la struttura a nido d'ape semplice, la quale però non viene molto utilizzata in quanto sensibile agli shock termici), ed oltre alle caratteristiche citate prima questa struttura presenta una distribuzione più uniforme della temperatura rispetto la struttura OS.

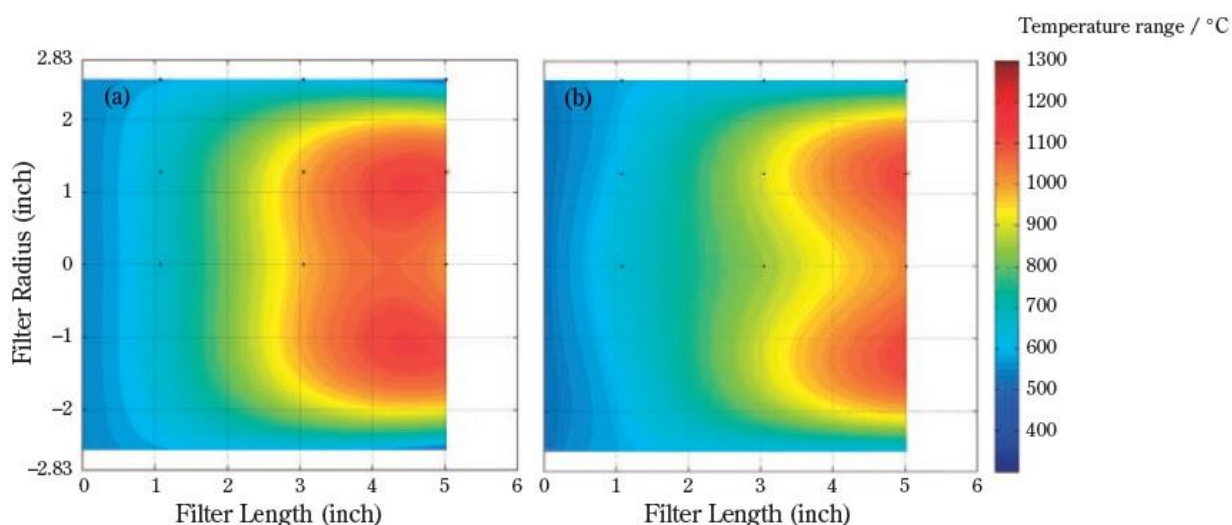


Fig. 3.14 – Distribuzione della temperatura in un filtro con struttura HEX (sinistra) e uno con struttura OS (destra)

La distribuzione più uniforme della temperatura permette, a parità di carico, una rigenerazione più efficace, minori stress termici e quindi una maggior resistenza ad essi. Attualmente la struttura più utilizzata rimane la OS in quanto raggiunge un buon compromesso fra proprietà e costi di produzione.

3.7 Compromesso fra porosità e dimensione media dei pori

Dopo aver analizzato la differenza fra le due generazioni di titanato di alluminio (composizioni differenti) è utile fare delle osservazioni. Una delle caratteristiche che salta subito all'occhio nelle due generazioni è l'incremento della porosità e la riduzione della dimensione dei pori. Intuitivamente possiamo affermare che un'elevata porosità ci permette di ridurre notevolmente la caduta di pressione e la stessa cosa accade con una dimensione media dei pori elevata. In contrasto però notiamo che una dimensione media dei pori elevata influirebbe in modo negativo sull'efficienza del nostro filtro, quindi è necessario cercare un compromesso fra la porosità che andrà ad influire sulla caduta di pressione e la dimensione dei pori che andrà a modificare l'efficienza del filtro.

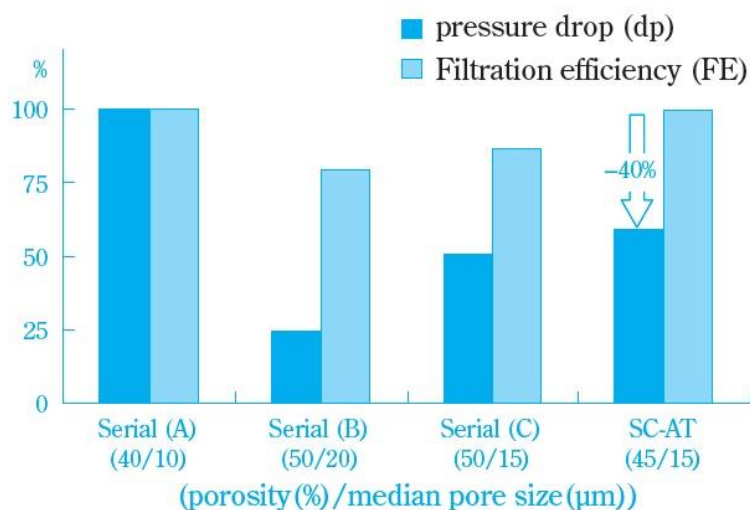


Fig. 3.15 – Confronto fra l'efficienza di filtrazione e l'aumento di pressione tra filtri con differenti porosità e dimensione media dei pori

Anche il parametro SML (soot mass limit) deve esser mediato. Esso si occupa di quantificare la quantità limite di fuliggine all'interno del filtro senza compromettere le funzionalità del motore. A seconda della geometria e delle dimensioni del filtro la quantità di fuliggine può variare, tenendo però sempre in considerazioni diversi fattori: nel caso di un basso SML il nostro filtro avrà la necessità di rigenerarsi numerose volte provocando frequenti stress

termici e un più alto consumo di carburante, mentre con un elevato SML le rigenerazioni saranno molto meno frequenti ma più gravose in quanto il filtro sarà sottoposto ad elevate temperature per un lungo tempo in quanto per bruciare tutto il particolato sarà necessario più tempo. Negli ultimi anni un continuo sviluppo da parte di Corning ha permesso di creare un perfetto compromesso tra porosità e dimensione media dei pori. Nel filtro AT 300/13 LP (300 celle per pollice quadrato e 13 mil spessore parete) sono state apportate delle variazioni rispetto il classico AT 300/13 con celle OS (ACT). La densità di massa è stata aumentata e la porosità è passata dal 51% a circa 44-45% e la distribuzione dei pori è stata migliorata attraverso trattamenti avanzati che hanno permesso di compensare la riduzione di porosità (la permeabilità è funzione della porosità). In combinazione con il miglioramento della robustezza si è ottenuto un aumento della SML nell'intervallo di 2-3 g/l.

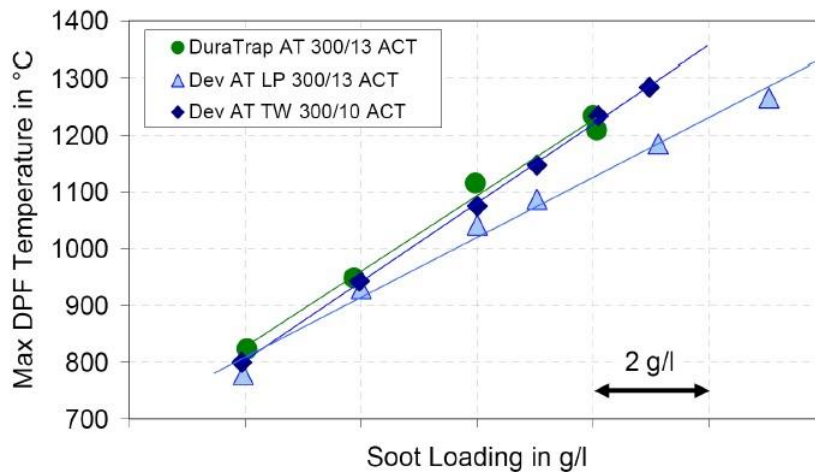


Fig. 3.16 – Temperature di picco osservate all'interno dei diversi filtri durante le rigenerazioni in funzione del carico di fuliggine.

I dati mostrano che per AT 300/13 LP a parità di temperatura (>1100°C) otteniamo un carico di polveri superiore di circa 2 g/l rispetto al filtro AT standard.

Successivamente metteremo a confronto questa tipologia di filtro nominata AT 300/13 LP con un altro nuovo prodotto denominato AT 300/10 TW , del quale illustreremo le caratteristiche nel successivo paragrafo, e i filtri AT e SiC presenti in commercio.

3.8 Riduzione della parete cellulare

Oltre alla composizione, porosità, dimensione media dei pori, forma dei canali possiamo intervenire in altre caratteristiche per incrementare le prestazioni del nostro filtro. In seguito prenderemo in considerazione la riduzione dello spessore della parete cellulare: il DuraTrap

AT TW. Questo prodotto offre una differenza di pressione inferiore e un più alto limite di polveri immagazzinate. La riduzione dello spessore della parete è il modo più efficace per ridurre la caduta di pressione, infatti permette l'aumento di volume del canale di ingresso e, in misura minore, l'aumento della superficie filtrante. Un inconveniente della riduzione dello spessore è che per un dato materiale diminuisce anche la densità apparente del filtro, che ridurrebbe la fuliggine limite di massa ed inoltre, la resistenza meccanica sarebbe ridotta. Consideriamo un filtro in AT con porosità ridotta al 45% e con una miglior distribuzione dei pori, estrusa con una configurazione di cella modificata, riducendo lo spessore della parete a 10mil (= 0,254 mm). Con tale configurazione il filtro avrà una riduzione della perdita di carico del 20-25% rispetto un filtro standard. Un ulteriore vantaggio ottenuto è un aumento in volume del canale di ingresso per una migliore conservazione di cenere. Tale prodotto verrà identificato DEV AT TW 300/10 e sarà confrontato con il tipico filtro AT 300/13 reperibile in commercio (entrambi con configurazione delle celle OS)

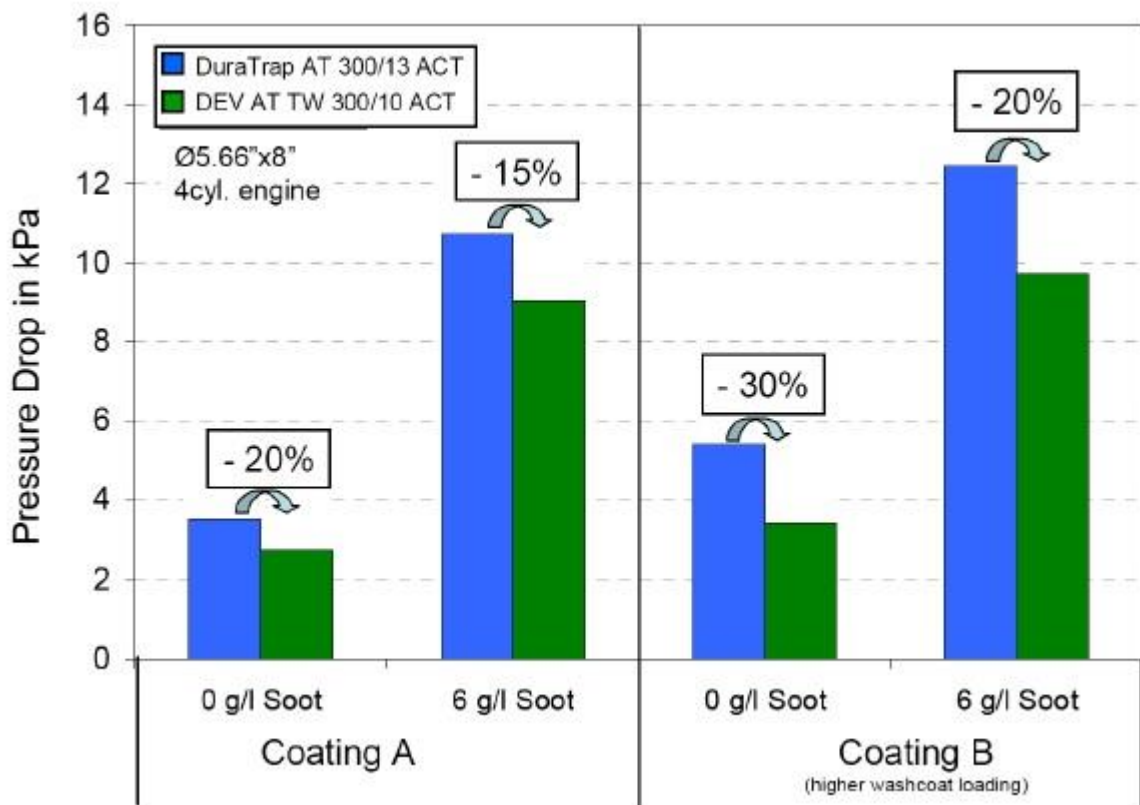


Fig. 3.17 – Confronto tra le contropressioni allo scarico di due differenti filtri AT a carico e a vuoto con due differenti rivestimenti (washcoat)

Nell'istogramma è visibile il confronto tra la pressione a vuoto e a carico (6 g / l) per entrambi i prodotti mostrando che il filtro 300/10 TW presenta una spiccata differenza di

pressione rispetto il AT 300/13. La misurazione è stata fatta su filtri 5.66 "× 8 ". Nel test vengono considerati due diversi tipi di rivestimenti catalizzatori. Nella seguente grafico osserviamo un confronto tra le variazioni di pressione fra campioni di dimensione 5.66 " x 6". I campioni sono stati rivestiti con la stesse tecnologie di rivestimento comparabili. Come nel precedente esempio , il beneficio atteso dal filtro TW è confermato .

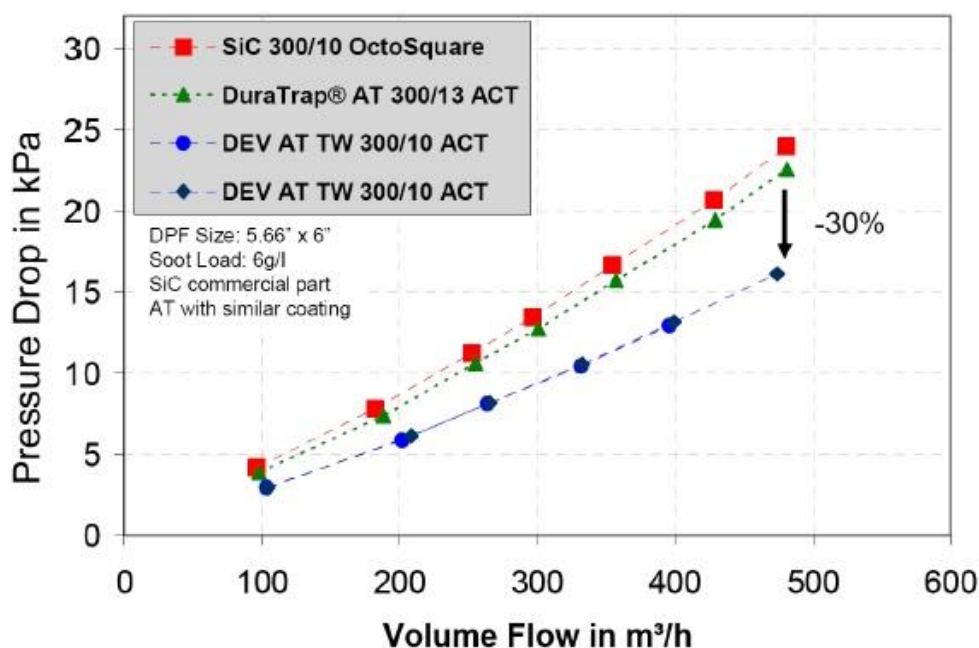


Fig. 3.18 – Confronto tra la contropressione allo scarico di 4 differenti filtri con flusso di gas di scarico crescente

In questo caso osserviamo una riduzione di circa il 30 % della variazione di pressione rispetto ad un filtro 300/13 AT ed una riduzione ancora maggiore rispetto un prodotto Sic 300/10 sempre con geometria OS. Può essere visto chiaramente che lo spessore ridotto del prodotto SiC consente di ottenere una caduta di pressione simile all'attuale prodotto commerciale 300 /13 AT. Tuttavia, a causa dell'area morta dovuta alle giunzioni in materiale cementizio presenta differente permeabilità che non permette di soddisfare la bassa variazione di pressione del nuovo 300/10 TW. Osservato il miglioramento nella variazione di pressione andremo a verificare se il filtro AT 300/10 TW offre un elevata efficienza anche nelle rigenerazioni. I risultati sono stati ottenuti caricando i filtri con la stessa quantità di polveri e avviando una rigenerazione della durata di 10 minuti partendo dalla temperatura di 450°C con condizioni di velocità e coppia costanti. L'efficienza della rigenerazione è stata determinata dalla differenza del carico di polveri prima e dopo la rigenerazione .

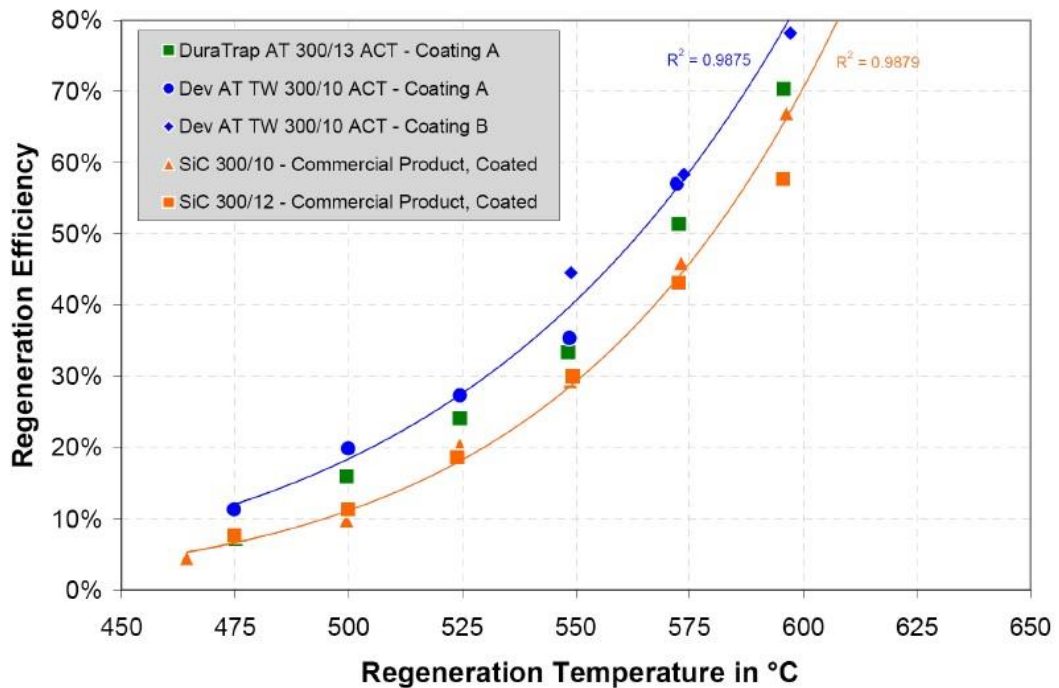


Fig. 3.19 – Confronto tra l'efficienza di rigenerazione di 5 differenti filtri con temperatura di rigenerazione crescente

Tutti i filtri in titanato di alluminio testati mostrano tassi di rigenerazione significativi per temperature superiori a 550 ° C. I due filtri 300/10 AT utilizzati in questi esperimenti avevano diversi rivestimenti catalizzatori e tuttavia, i risultati, sono molto simili, suggerendo che in queste condizioni l'impatto della tecnologia del catalizzatore è moderata. Il confronto con il prodotto di serie attuale AT 300/13 mostra alcuni benefici. Per riferimento sono aggiunti anche i dati di due diversi filtri SiC aventi differenti rivestimenti di ossidazione i quali presentano comunque dati simili. Notiamo che la stessa efficienza la otteniamo per temperature inferiori con il filtro AT 300/10 TW. La differenza fra i filtri AT e i SiC è dovuta probabilmente alla maggior conduttività termica del SiC che causa elevate perdite di calore locali e integrali durante il riscaldamento. Un altro fattore importante, soprattutto considerando l'elevato numero di fermate eseguite in una guida urbana, è il tempo minimo necessario per eseguire un'efficiente rigenerazione. Un modo semplice per valutare questo comportamento è quello di valutare l'efficacia della rigenerazione portando al minimo il motore dopo aver iniziato il processo stesso a diverse temperature. I risultati di tale prova sono mostrati in figura (3.19), per gli stessi filtri già discussi nelle precedenti prove. L'efficienza della rigenerazione è stata nuovamente determinata in modo gravimetrico, al termine della prova.

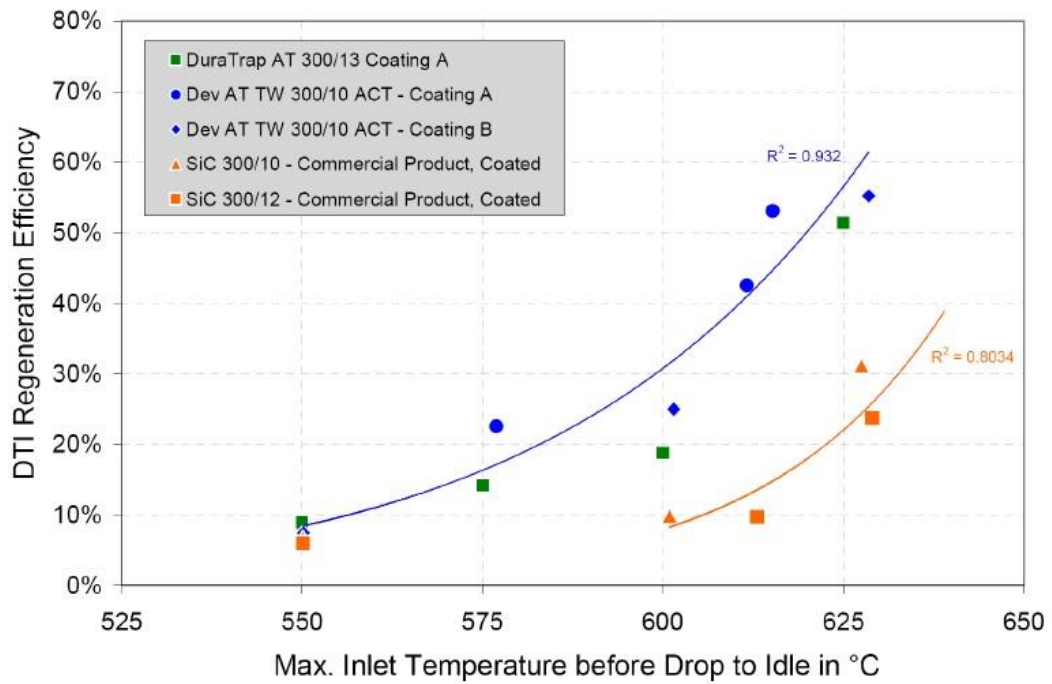


Fig. 3.20 – Confronto tra l'efficienza di rigenerazione di 5 differenti filtri con temperatura iniziale di rigenerazione crescente

I risultati mostrano un comportamento simile dei filtri in AT che si differenziano molto dalle prestazioni dei filtri SiC. Dal grafico è evidente che la quantità di polveri ossidate sotto i 625°C è irrilevante per i filtri SiC i quali raggiungono un livello di efficienza raggiungibile dai filtri AT ad una temperatura di circa 580°C. La differenza di efficacia fra i due materiali è di circa il 20-30% dimostrando un netto vantaggio del AT in questo tipo di rigenerazioni “interrotte” tipiche dell'utilizzo urbano delle vetture. I risultati qui riportati sono coerenti con i risultati discussi precedentemente e si spiegano con la maggiore dissipazione di calore dovuta a una conduttività termica superiore per SiC .

3.9 Confronto

Nel mercato dei filtri antiparticolato troviamo l'utilizzo di diversi materiali come carburo di silicio, cordierite e mullite. Il carburo di silicio (SiC), avente ottime proprietà di resistenza al calore, è il materiale principalmente utilizzato per i filtri DPF. Poiché SiC ha un elevato coefficiente di dilatazione termica, la struttura del filtro è composta da unità di base a forma prismatica con dimensioni specifiche legate l'uno all'altro, e l'espansione dell'intero DPF è assorbita dalla strati di coniugazione

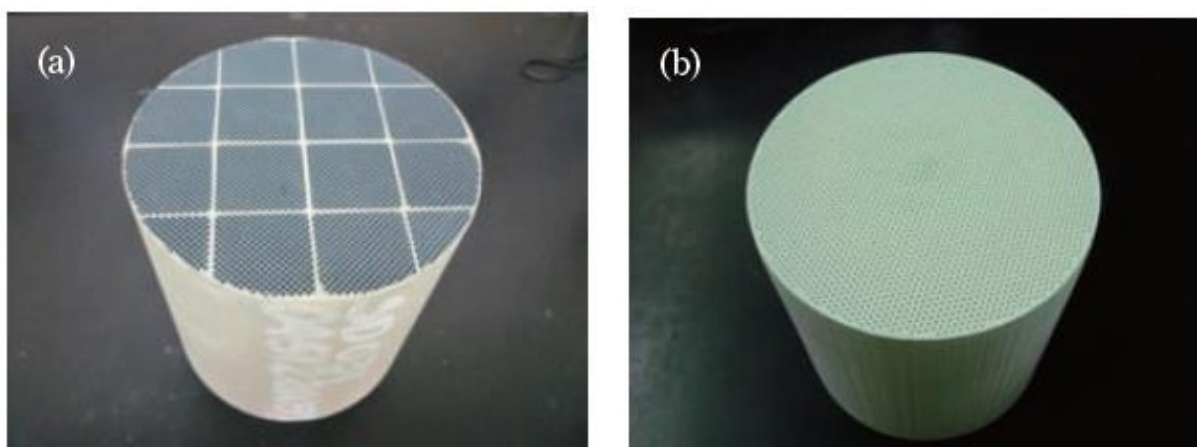


Fig. 3.21 – Struttura filtro in carburo di silicio (SiC) a sinistra e struttura monolitica del filtro AT a destra

Per quanto riguarda la produzione possiamo dire che non è delle più semplici: l'estrusione non può essere effettuata in aria ma deve avvenire in atmosfera controllata, necessita di elevata temperatura di cottura e il collegamento delle sezioni (segmenti) comporta una perdita di materiale significativa rispetto al "monolite", provocando così un alto costo per la sua produzione. Inoltre, ha anche uno svantaggio in termini di prestazioni, in quanto gli strati di coniugazione possono diventare "spazi morti" che non collaborano alla rimozione del particolato e potrebbero creare potenziali problemi di integrità meccanica. Un altro materiale molto utilizzato è la cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), la quale presenta un bassissimo coefficiente di dilatazione termica, che gli permette di avere un'ottima resistenza agli stress termici, bassa densità, buona stabilità chimica e basso costo di produzione, ma purtroppo sopra i 1200°C inizia a fondere e nelle rigenerazioni più gravose subisce dei danni che ne compromettono definitivamente la funzionalità. Un altro fattore che contribuisce al fallimento della cordierite si verifica quando impurità metalliche, olio motore, additivi catalitici sono introdotti nel filtro durante il funzionamento, in quanto questi metalli a circa 1300°C reagiscono con la struttura di cordierite provocando dei fori nel materiale. Particolare attenzione ha suscitato il titanato di alluminio (AT), che possiede elevata stabilità termica,

una bassa espansione termica e può esser prodotto con struttura monolitica con facilità e senza costi elevati. L'attuale utilizzo di filtri sta concedendo sempre più spazio al titanato di alluminio quindi è utile comprendere le prestazioni che possono offrire i filtri in AT e SiC per poi esser messi a confronto.

	AT	SiC
MOR (PSI [MPa])	213 [1.47]	1185 [8.17]
eMod (PSI x 10 ⁵ [GPa])	2.10 [1.45]	18.9 [13.0]
CTE (x10 ⁻⁷ /°C)	9	44
Strain Tolerance (MOR/eMod)	1.01e-3	6.27e-4
TSP (MOR/CTE x eMod)	1127	142

Tab. 3.4 – Confronto fra le diverse proprietà del titanato di alluminio e il carburo di silicio utilizzati per filtri antiparticolato diesel

Per il seguente test metteremo a confronto 3 filtri reperibili in commercio con dimensioni uguali (7.8"x4" x6.85" Diam.xDiam.xLength). I primi due, in titanato di alluminio, sono entrambi con struttura cellulare asimmetrica (OS) e hanno una porosità nominale del 50% e diametro medio dei pori pari a 17 µm. Il campione in SiC ha una struttura quadra (SQ) e una porosità superiore, 59%, e dimensione media dei pori pari a 20 µm. Come primo test confronteremo i due tipi di filtro paragonando le loro cadute di pressione dovute ad un carico di polveri crescente.

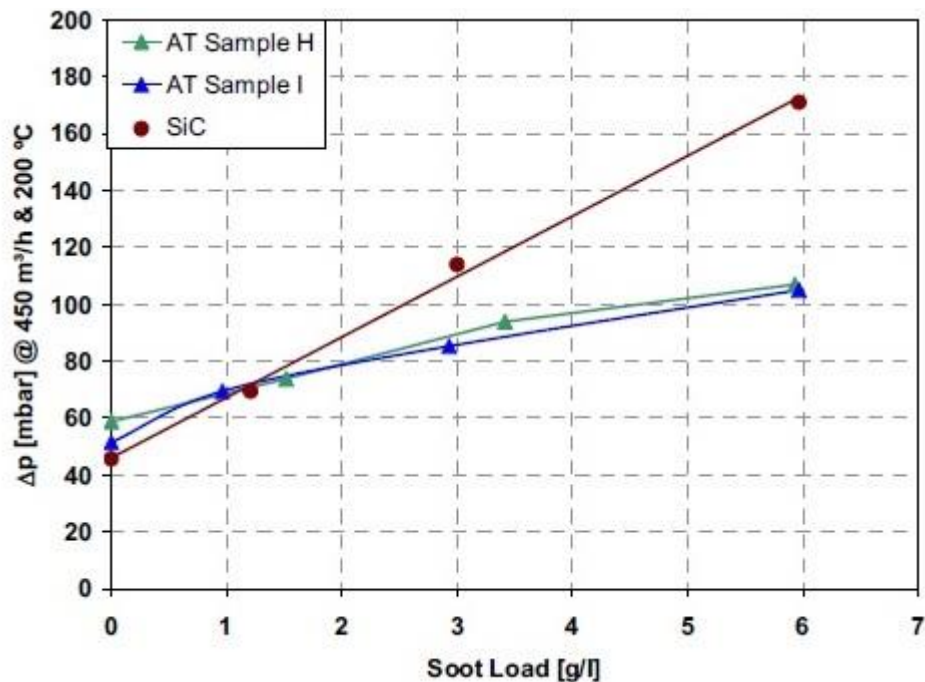


Fig. 3.22 – Incremento di pressione di tre differenti filtri a carico crescente

Dall'immagine (3.20) si può notare che all'inizio quando il filtro è pulito la differenza di pressione è leggermente maggiore per il filtro AT, e questo è dovuto principalmente alla sua geometria asimmetrica. In situazione di carico la situazione varia notevolmente, intorno ai 6 g/l la differenza di pressione per un filtro AT è del 40% inferiore rispetto al filtro SiC. A parità di caduta di pressione possiamo affermare che il filtro AT può immagazzinare circa 2,5 volte la quantità di polveri del filtro SiC. Oltre alle caratteristiche del titanato di alluminio questo risultato è ottenuto grazie alla geometria asimmetrica del filtro, la quale riesce a incrementare ulteriormente le sue prestazioni. Essendo il canale di ingresso più grande, la superficie filtrante risulta maggiore ottenendo così uno strato depositato di polvere, sulla parete, inferiore il quale limita la differenza di pressione. A penalizzare significativamente il filtro in SiC sono i collegamenti delle varie sezioni che permettono la dilatazione del materiale ma limitano la superficie filtrante del filtro, provocando una differenza di pressione maggiore.

Nel seguente grafico è visibile la differenza di pressione fra le due tipologie di filtro a vuoto e sotto carico con la portata dei gas di scarico variabile, in un intervallo di temperatura tra i 200-250°C

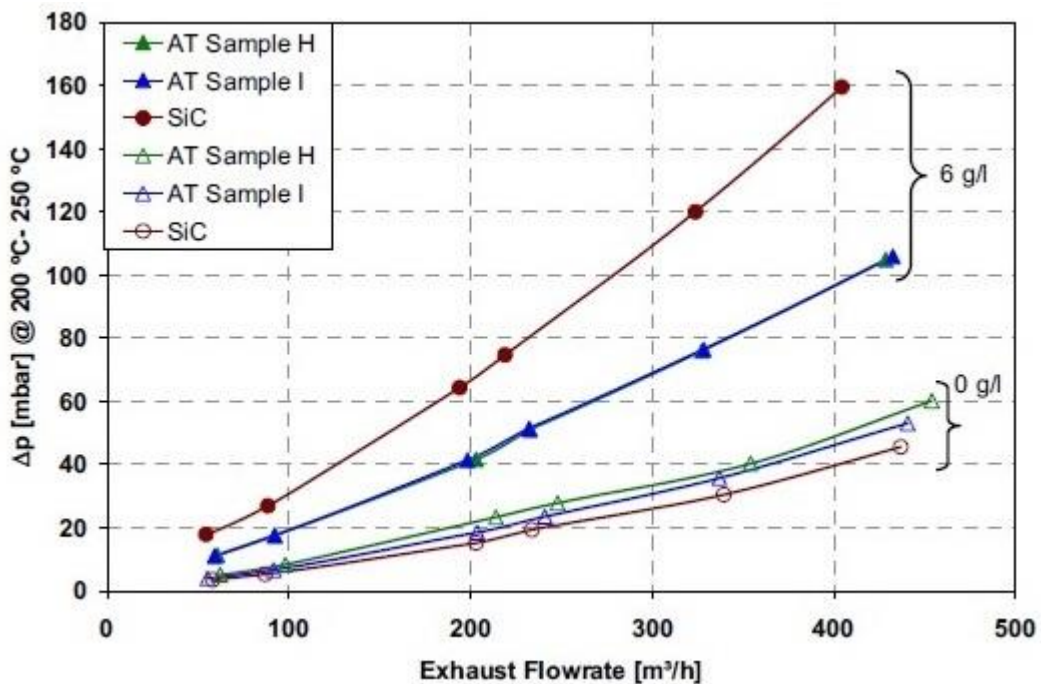


Fig. 3.23 – Incremento della pressione di tre differenti filtri in condizioni di carico e scarico con flusso di scarico crescente

In accordo a quanto detto prima anche in questo test possiamo notare una differenza di pressione inferiore per il filtro SiC a vuoto in quanto a causa della geometria asimmetrica il gas di scarico si espande e si contrae tra l'ingresso e l'uscita del filtro AT. Tuttavia, un filtro

passa pochissimo tempo totalmente pulito (completamente rigenerato) durante il funzionamento di un veicolo, quindi dal grafico notiamo la supremazia del filtro AT in condizioni di carico cioè nelle condizioni di normale utilizzo di un filtro. Osservando le curve superiori (filtro carico) notiamo un comportamento non lineare dovuto al calo del diametro causato dall'accumulo di polveri all'interno del canale. Possiamo fare un'ulteriore osservazione sul comportamento dei due filtri AT, è evidente che il filtro I presenta una differenza di pressione inferiore rispetto al filtro AT-H sia a vuoto che a carico (più aumenta il carico più la differenza cala), e questo è dovuto ad un rivestimento inferiore del 5%. Proseguendo con il test verranno confrontati i rendimenti dei nostri filtri partendo dalla condizione iniziale di pulizia del filtro fino ad una situazione di carico dopo una certa quantità di tempo.

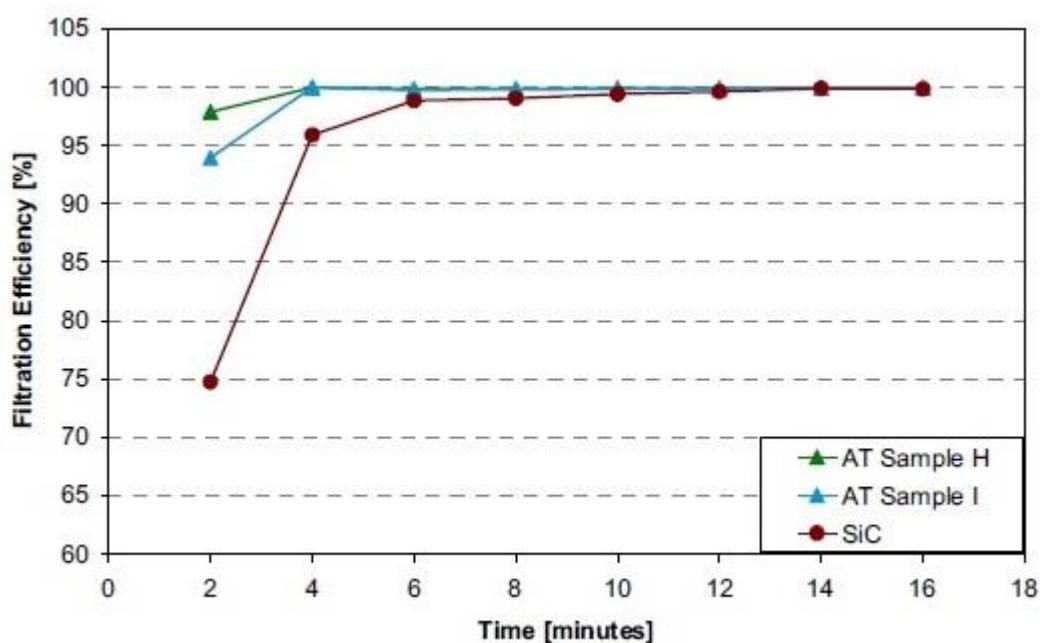


Fig. 3.24 – Efficienza di filtrazione dei tre diversi filtri nel tempo

Notiamo subito un basso rendimento iniziale per il filtro SiC del 75% mentre per il filtri in AT abbiamo un rendimento rispettivamente del 98% e 94% per H ed I i quali raggiungono rapidamente il 100%. Per il filtro in SiC sono necessari circa 12 minuti per raggiungere il massimo della sua efficienza, principalmente, ciò è dovuto alla dimensione media dei pori di 20 μm che consente una penetrazione maggiore delle polveri attraverso le pareti durante lo stato pulito, mentre col passare dei minuti si crea uno strato di polveri che permette un'ulteriore filtrazione.

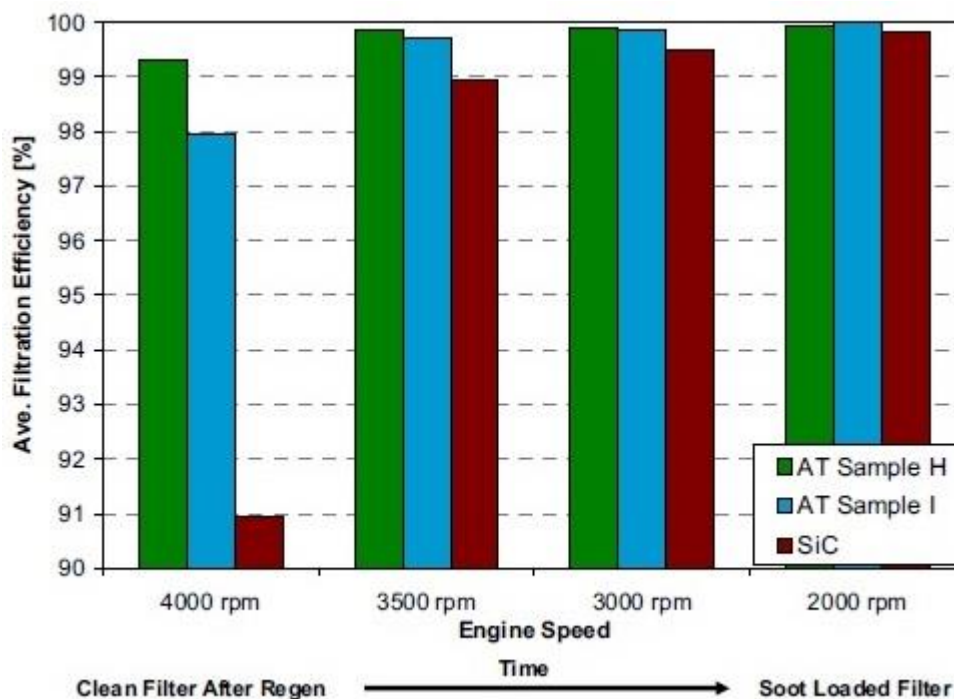


Fig. 3.25 – Efficienza di filtrazione media dei tre filtri in regimi di carico differenti

A conferma di quanto visto prima possiamo osservare il seguente istogramma (3.23). In questo caso l'efficienza iniziale è più elevata a causa di un elevato flusso di gas di scarico, dovuto agli alti giri del motore, che provoca un accumulo più rapido.

Dai precedenti test osserviamo delle efficienze molte "ottimistiche" dovute a test non troppo gravosi ma in condizioni ottimali da non prendere in considerazione per l'utilizzo "stradale" nel quale i filtri in titanato di alluminio raggiungono un'efficienza massima che si aggirano attorno ai 97-98% mentre per il carburo di silicio abbiamo efficienze nell'ordine del 95-96%. Da questi dati risulta che il titanato di alluminio è un'ottima alternativa al carburo di silicio sia per motivi costruttivi che prestazionali.

3.10 Test termici e chimici

Oltre ai test di confronto fra le due tipologie di filtri sono stati effettuati ulteriori test sul filtro AT per comprendere al meglio le prestazioni che può offrire. Nel primo test quattro filtri AT (D-E-F-G) con geometria OS e dimensioni 7.8"x4" x6.85" (cilindro ellittico) sono stati sottoposti a cicli di rigenerazione gravosi per osservare eventuali danni riportati dal filtro. Durante la prova i filtri vengono caricati di polveri (ogni ciclo il carico viene aumentato) e viene messo nelle condizioni di avviare una rigenerazione incontrollata per poi avviare una rigenerazione controllata per pulire completamente il filtro in quanto tipicamente, un filtro che

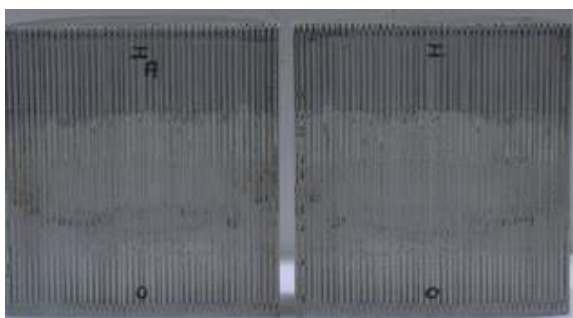
subisce una rigenerazione incontrollata non raggiungere la completa bruciatura delle polveri poiché la temperatura di ingresso del filtro non viene mantenuta per tutta la rigenerazione. Conclusa la rigenerazione vengono effettuati dei controlli per verificare l'integrità del filtro. Per caricare il filtro viene generato un flusso di gas di scarico stazionario di 8-12g/hr (a 1470 rpm e 60 Nm) . Le condizioni di rigenerazione sono scelte per simulare la peggior condizione possibile per un veicolo, infatti una volta avviata la rigenerazione incontrollata la velocità del motore viene diminuita in modo da aumentare il livello di ossigeno dal 6% al 17%, facilitando così la combustione, e il flusso dei gas di scarico cala riducendo così il calore asportato. Dopo ogni ciclo il filtro viene pesato per comprendere al meglio l'efficacia della rigenerazione ed apportare eventuali modifiche. Alla fine di ogni rigenerazione il filtro viene controllato con un esame visivo, controlli non distruttivi, e l'FSN (filter soot number). Dal test sono stati rilevati danni importanti nelle seguenti condizioni di rigenerazione: per il filtro D dopo un ciclo alla temperatura di 1240°C e un carico di 9,4g/L non evidenziava crepe in superficie ma la successiva sezione ha rilevato un'importante crepa assiale e l'assenza di crepe radiali. Il filtro E dopo un ciclo alla temperatura di 1316°C e un carico di 8,7g/L presentava cricche assiali allo sbocco le quali erano presenti anche all'interno escludendo, però, la presenza di cricche radiali attraverso test non distruttivi. Attraverso il test FSN è evidente un aumento di flusso dovuto probabilmente alla gravità dei danni interni causati dalla cricche assiali. I filtri F e G hanno subito delle rigenerazioni più gravose infatti sono stati rispettivamente sottoposti alle temperature di 1336°C (8,9g/L) e 1354°C (8,2g/L) presentano importanti crepe assiali (nessuna crepa radiale) e il filtro F presenta un aumento di flusso. Naturalmente un veicolo difficilmente raggiungerà queste condizioni di rigenerazione "ideali", in quanto un range di temperature fra i 1250-1350°C nell'utilizzo tipico dei veicoli è quasi impossibile da raggiungere, soprattutto con un elevato controllo da parte dell'elettronica, ma ci permette di conoscere i limiti di utilizzo ai quali possiamo avvicinarci senza causare danni irreparabili. Nel prossimo test analizzeremo la durata di tre filtri, di dimensione 5.66"x6" (cilindro), simulando dei cicli standard di utilizzo. Questo test è necessario per provare l'idoneità all'utilizzo di questo filtro in quanto non c'è la possibilità di verificare, analiticamente, la sua longevità, ma possiamo solo simulare il suo utilizzo. Durante il test si è cercato di simulare un utilizzo impegnativo del filtro ma che comunque rappresenti la realtà, infatti la temperatura difficilmente ha superato i 1100°C come accadrebbe effettivamente nella realtà. Per conoscere il carico di polveri sono stati utilizzati dei misuratori di pressioni. Nella seguente tabella riportiamo i dati della sperimentazione.

Campione	N° di cicli a T > 1000°C	Massima Temperatura [°C]	Danni riportati
A	198	1177	Nessuno
B	132	1240	Nessuno
C	101	1152	Nessuno

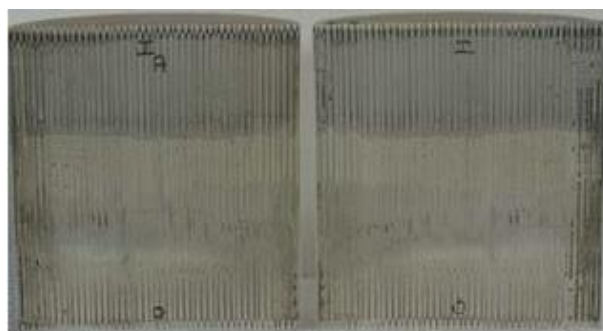
Tab. 3.5 – Lista dei campioni e delle diverse condizioni a cui sono stati sottoposti

Dobbiamo considerare che i filtri sono stati sottoposti a circa il doppio dei cicli ad alte temperature (> 1000°C) a dimostrazione del fatto che nell'uso quotidiano del veicolo si raggiungono difficilmente elevate temperature. La temperatura massima del filtro osservata durante ogni prova di durata è stata inferiore a 1250 ° C e circa metà dei cicli ad alta temperatura non ha mai superato i 1100°C. Alla fine dei test i filtri non presentavano nessun danno superficiale e, una successiva sezione di essi ha dimostrato la perfetta integrità della struttura interna, visibile nelle seguenti immagini:

A



B



C

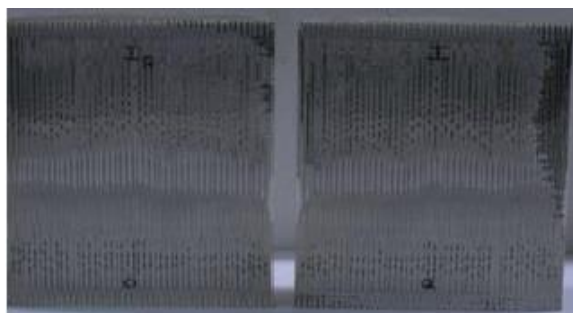


Fig. 3.26 – Sezioni dei tre filtri utilizzati per il test

Si stima che un filtro rischia di essere esposto a circa 600 rigenerazioni durante la vita di un veicolo diesel di 240,000 km, dove meno del 10% delle rigenerazioni sono incontrollate. Chiaramente, i filtri AT hanno dimostrato un eccezionale durata sopravvivendo a centinaia di rigenerazioni incontrollate. Analogamente, altri studi di conservabilità di AT hanno dimostrato di possedere robustezza e durata in condizioni di rigenerazioni spinte. La durata dell'esposizione a temperature oltre i 1100 ° C per il campione A con circa 200 rigenerazioni incontrollate era circa 10 minuti,. La durata prevista a temperature così alte per filtri in

applicazioni standard è molto minore, tipicamente le temperature di picco vengono mantenute per una durata di circa 30 secondi.

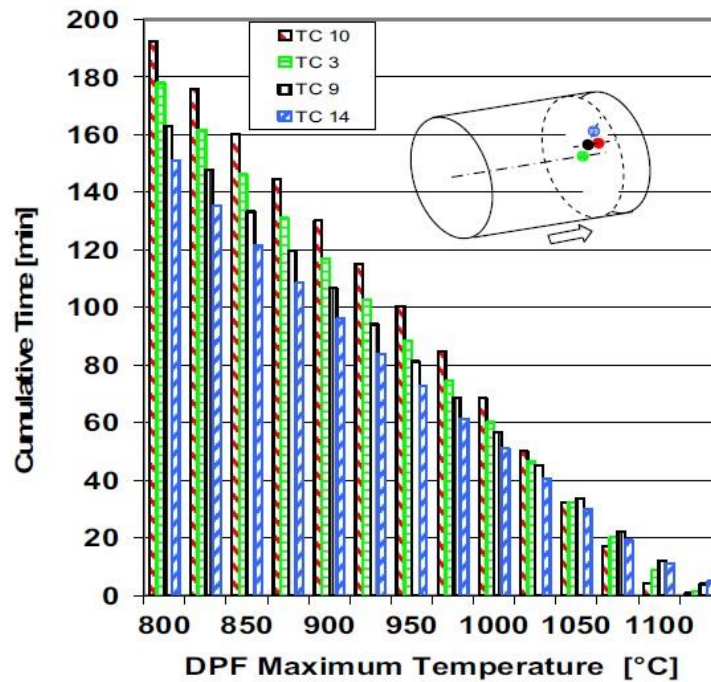


Fig. 3.27 – Permanenza del filtro ad una determinata temperatura durante varie rigenerazioni

In questo istogramma è possibile osservare per quanto tempo il filtro A è stato sottoposto alle varie temperature durante tutto il test e, a dimostrazione di quanto detto prima possiamo dire che durante la vita di un filtro le temperature sono tipicamente inferiori ai 1000°C mantenendo un buon livello di sicurezza per il materiale. Le temperature sono state rilevate da quattro termocoppie posizionate sul retro-centro del filtro.

Poiché un'autovettura dovrebbe essere in uso per 240 mila km con una durata del filtro regolamentata di 160,000 km, il materiale filtrante deve essere non solo termomeccanicamente resistente, come rilevato dai precedenti test, ma, termodinamicamente stabile e chimicamente resistente ai componenti del gas di scarico come fuliggine, ceneri, umidità, e acido. Al fine di verificare l'idoneità all'uso in applicazioni diesel, una serie di valutazioni di durata sono state condotte su AT:

1. Esposizione a cenere (che contiene Fe, P, Ca, Zn, ecc) che possono reagire con alcuni elementi del substrato per formare una fusione o eutettico;
2. Esposizione a ferro e ossido di ferro (che sono forme comuni di detriti presenti nel gas di scarico e possono reagire come le ceneri);
3. Soluzioni acide (che possono derivare dalla reazione di SO_x con H₂O con la presenza di un catalizzatore).

Il test di stabilità alle ceneri è stato eseguito in condizioni estreme: il filtro è stato sottoposto a 8 ore alla temperatura di 1100 ° C , 1200 ° C e 1300 ° C e 10 % di umidità con la presenza di ceneri (che contengono Fe , P , Ca , Zn , ecc) all'interno del filtro. Non è stato osservato nessun danno nel filtro. Le sezioni dei campioni hanno mostrato una penetrazione trascurabile dei componenti della cenere nella maggior parte dei campioni fino a 1200 ° C. Dopo il 1300 ° C , Ca e P avevano penetrato la parete cellulare. La stessa esposizione viene testata con il ferro e il suo ossido ed è condotta in un modo simile al test delle ceneri. Ossido di ferro in polvere e grossolana limatura di ferro sono stati applicati al substrato in prove distinte e anche alla temperatura di 1300°C non si è verificata alcuna penetrazione. L'esposizione del substrato AT a soluzioni con basso pH è stata condotta utilizzando acido solforico a 80 ° C per 5 ore. Diverse soluzioni a pH tra 7 e 1 sono state usate per determinare la resistenza del filtro AT il quale non ha subito alcun tipo di degradazione. Filtri in SiC e cordierite disponibili in commercio sono stati sottoposti allo stesso test. La cordierite non ha subito alterazioni significative mentre il SiC è influenzato da condizioni di estrema acidità.

Conclusioni

Come visto dal secondo capitolo l'emissione di particolato da parte dei motori diesel non è da sottovalutare, sia per l'ambiente che per la nostra salute. I veicoli diesel rappresentano una delle principali fonti di emissioni a causa del tipo di combustione e della loro numerosità, per questo si rende necessaria la presenza del filtro. La necessità di ridurre al minimo le emissioni dei veicoli implica un costante sviluppo dei filtri antiparticolato con una costante ricerca di nuove alternative per il substrato. Dalle analisi effettuate possiamo dire che il titanato di alluminio è un ottimo materiale per i filtri antiparticolato. Le sue proprietà come il basso coefficiente di dilatazione, la buona resistenza meccanica li permettono una elevata resistenza agli shock termici. Anche sul lato economico offre notevoli vantaggi in quanto sia il titanio che l'alluminio sono facilmente reperibili, ad esempio il titanio viene prelevato dal rutilo (TiO_2), e la sua produzione non richiede particolari accorgimenti o lavorazioni costose. I suoi principali problemi riguardano principalmente la sua capacità di microcriccarsi e la sua instabilità chimica sopra i 1270°C . Entrambe le problematiche hanno trovato una soluzione efficace. L'instabilità chimica è stata risolta mescolando alla miscela svariati elementi che hanno permesso di alleviare il problema ma non risolverlo definitivamente, quindi entra in gioco l'elettronica che si rende fondamentale e permette al filtro di non raggiungere mai temperature critiche per la sua stabilità. La presenza delle cricche può essere considerato un problema "secondario" in quanto la loro presenza può essere limitata attraverso l'aggiunta di additivi ma comunque possono migliorare le proprietà meccaniche del materiale rendendolo più resistente. Gli altri materiali utilizzati per la produzione di filtri DPF sono principalmente il carburo di silicio, la cordierite e la mullite anche se vengono costruiti dei filtri con matrice metallica (insieme di lamine metalliche corrugate) i quali offrono una bassa contropressione allo scarico ma una scarsa efficienza di cattura (30-75%). Ognuno di questi materiali presenta dei difetti: il carburo di silicio richiede particolari condizioni e processi per la produzione quindi presenta un costo più elevato e la sua efficienza non è elevatissima ma comunque presenta una buona resistenza meccanica e termica che gli consente di avere una buona stabilità (soffre solo ambienti molto acidi). La cordierite presenta una maggiore efficienza rispetto al carburo di silicio, un coefficiente termico molto basso e la sua produzione risulta molto economica ma purtroppo non ha una temperatura di fusione elevata, subendo così, danni ingenti quando sottoposto a rigenerazioni gravose. La mullite ha punto di fusione elevato, 1850°C , però presenta un coefficiente di dilatazione termica alto. Ciononostante i

filtri di questo materiale mostrano una maggiore resistenza agli stress termici a causa della particolare struttura porosa. L'elevata efficienza deve attribuirsi alla caratteristica struttura delle fibre particolarmente intrecciate. Alcuni substrati sono costruiti sotto forma di cartucce in fibra di ceramica tessuta o intrecciata che presentano una maggiore resistenza agli *shock* termici e una maggiore resistenza meccanica rispetto ai monoliti.

Attualmente i materiali più usati rimangono il carburo di silicio e il titanato di alluminio, il quale, come abbiamo osservato risulta essere una certezza per il futuro grazie alle sue prestazioni ed al suo margine di miglioramento.

Bibliografia

- S. B. Ogunwumi, P. D. Tepesch, T. Chapman, C. J. Warren, I. M. Melscoet-Chauvel and D. L. Tennent, *Aluminum Titanate Compositions for Diesel Particulate Filters*. Corning Incorporated, 2005-01-0583
- Akiyoshi NEMOTO, Kentaro IWASAKI, Osamu YAMANISHI, *Development of Innovative Diesel Particulate Filters based on Aluminum Titanate: Design and Validation*. Sumitomo Chemical Co. 2011
- R. S. Ingram-Ogunwumi, Q. Dong, T. A. Murrin, R. Y. Bhargava, J. L. Warkins and A. K. Heibel, *Performance Evaluations of Aluminum Titanate Diesel Particulate Filters*. Corning Incorporated 2007-01-0656
- Thorsten Boger, Joshua Jamison, Jason Warkins, Nancy Golomb, Christopher Warren and Achim Heibel, *Next Generation Aluminum Titanate Filter for Light Duty Diesel Applications*. Corning Inc. 2011-01-0816
- Ed.R.Narayan, P.Colombo, *Aluminum Titanate Composites For Diesel Particulate Filter*, included in *Advances in bioceramics and porous ceramics III*, Vol. 31; No. 6; pp. 145-162; January 2010
- Francesco Avella, Davide Faedo, *Le tecnologie di retrofitting per la riduzione dell'emissione di particolato degli autoveicoli*. Progetto PARFIL / PLG1 – 2007
- Prof. Ing. Vittorio Rocco, *Sistemi di Filtrazione del Particolato Emesso da Motori Diesel*. Università di Roma "Tor Vergata" - Dipartimento di Ingegneria Meccanica
- Irene Barrios de Arenas, *Reactive Sintering of Aluminum Titanate*. Instituto Universitario de Tecnología "Dr Federico Rivero Palacio" Venezuela
- Ik Jin Kim, *Thermal stability of Al₂TiO₅ ceramics for new diesel particulate filter applications-a literature review*. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 11, No. 4, pp. 411~418 (2010)
- Timothy V. Johnson, *Diesel Emission Control in Review*. Corning Incorporated 2006-01-0030
- Ramanathan Papitha, Madireddy Buchi Suresh, Dibakar Das, Roy Johnson, *Effect of micro-cracking on the thermal conductivity and thermal expansion of tialite (Al₂TiO₅) ceramics*. School of Engineering Sciences and Technology (SEST), University of Hyderabad 2013
- U.S. Environmental Protection Agency Certification and Compliance Division, *DIESEL RETROFIT TECHNOLOGY AND PROGRAM EXPERIENCE*
- E.Bernardo, G.Scarinci, *Lezioni del corso di Scienza e Tecnologia dei Materiali*. Università di Padova corso di Ing. Meccanica e Meccatronica, 2011

Sitografia

- <http://www.wroar.net/>
- <http://www.businesswire.com/>
- <http://www.notiziariomotoristico.com>
- <http://www.corning.com/environmentaltechnologies/>
- <http://www.informazione.it/>
- <http://www.bafu.admin.ch/>
- <http://www.rushlane.com/>
- <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>
- <http://www.dieselnet.com/>
- <http://www.epa.gov/>
- <http://www.hindawi.com/>
- <http://www.atzonline.com/>
- <http://www.google.com/patents/>
- <http://www.freepatentsonline.com/>
- <http://it.sae.org/>
- <http://it.wikipedia.org/>
- <http://scholar.google.it/>