

**KARBOTERMAL İNDİRGEME
NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE DİZEL
PARTİKÜL FİLTRE (DPF)
ÜRETİMİNE YÖNELİK Si₃N₄ ESASLI
MALZEME GELİŞTİRİLMESİ**

Şefik Baran TARHAN
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran - 2015

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Şefik Baran TARHAN'ın “**Karbotermal İndirgeme Nitrürleme Yöntemi ile Dizel Partikül Filtre (DPF) Üretimine Yönelik Si₃N₄ Esaslı Malzeme Geliştirilmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora tezi tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Hasan Mandal
Üye	: Prof. Dr. Ferhat Kara
Üye	: Prof. Dr. Ali Bayram
Üye	: Prof. Dr. Figen Kaya
Üye	: Prof. Dr. Alpagut Kara

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

KARBOTERMAL İNDİRGEME NİTRÜRLEME YÖNTEMİ İLE DİZEL PARTİKÜL FİLTRE (DPF) ÜRETİMİNE YÖNELİK Si_3N_4 ESASLI MALZEME GELİŞTİRİLMESİ

Şefik Baran TARHAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MANDAL

2015, 134 sayfa

Bu tez çalışmasında, dizel partikül filtre(DPF) ihtiyaçlarına cevap verebilmek için yeni malzeme ve farklı üretim yöntemleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Ticari seramik dizel partikül filtrelerin alternatifi olabilecek gözenekli Si_3N_4 'ün üretimi, yapı-özellik-performans ilişkisi göz önünde tutularak araştırılmıştır. Çalışmalarda; karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi(CRNSN) ve reaksiyon bağlı silisyum nitrür(RBSN) üretim yöntemleri birleştirilerek, optimum C/SiO₂, Si_3N_4 ilave miktarı belirlenerek, başlangıç hammaddelerinin ve sinterleme ilavelerinin etkisi incelenerek gözenekli Si_3N_4 malzemeler üretilmiş, malzemelerin basınç kaybı, geçirgenlik ve partikül tutma davranışları incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, CRNSN ve RBSN yöntemleri birleştirilerek daha düşük maliyetli gözenekli Si_3N_4 üretilmiştir. Bu iki yöntemin birleştirilmesiyle mikroyapı ve diğer özellikler geliştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar dizel partikül filtrelerin performans özelliklerinin malzemenin gözenek hacminden daha çok gözenek boyutu ve içyapısından etkilendiğini ortaya koymuştur. Üretilen gözenekli Si_3N_4 düşük geçirgenlik değerlerine rağmen yüksek partikül filtreleme kabiliyeti göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Dizel partikül filtre, Gözenekli Si_3N_4 , İçyapı, Karbotermal indirgeme nitrürleme, Reaksiyon bağlı silisyum nitrür

ABSTRACT

PhD Dissertation

DEVELOPMENT OF Si₃N₄ BASED MATERIAL FOR DIESEL PARTICULATE FILTER APPLICATION WITH CARBOTHERMAL REDUCTION AND NITRIDATION METHOD

Şefik Baran TARHAN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Department of Ceramic Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Hasan MANDAL

2015, 134 pages

In this thesis, in order to full fill the environmental emissions needs new diesel particulate filter materials and new production processes developed. There are several filter material exist in the DPF market. Porous Si₃N₄ investigated considering the performance and structural properties. Carbothermal reduction and nitridation of silicon nitride(CRNSN) method and reaction bonding(RBSN)method combined. C/SiO₂ ratio, quantity of Si₃N₄ additive, effect of starting raw materials and sintering additives type determined and porous silicon nitride filters produced. Pressure drop tests, permeability and soot loading tests made to the developed porous Si₃N₄ Ceramic filter. With using this two method, mechanical and filtering properties of porous silicon nitride developed with acceptable cost.

Regarding the experimental work, pore size and distribution are more important than porosity volume. Pore size and distribution directly related with the filter performance. Microstructure is key point of the mechanical properties. Even though produced porous Si₃N₄ has low permeability, high soot loading properties obtained.

Keywords: Diesel particulate filter, Carbothermal reduction and nitridation of silicon nitride (CRNSN), Reaction bonding (RBSN), Porous Si₃N₄

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GÖZENEKLİ SERAMİKLER	3
2.1. Gözenek Özelliklerine göre Gözenekli Seramikler	3
2.2. Kullanım Alanlarına Göre Gözenekli Seramikler	4
2.3. Gözenekli Seramiklerin Üretimi	5
2.3.1. Şablon(Taklit) malzeme ile gözenekli seramik üretimi	6
2.3.2. Doğrudan köpükleştirme ile gözenekli seramik üretimi.....	6
2.3.3. Boşluk oluşturuvcu ilaveler ile gözenekli seramik üretimi	7
3. DİZEL PARTİKÜL FİLTRE	9
3.1. Dizel Partikül Madde(DPM)	9
3.2. DPM'in İnsan ve Çevre Sağlığına olan Etkisi.....	10
3.3. Dizel Partikül Filtrenin Fiziksel Özellikleri	11
3.4. Dizel Partikül Filtrenin Isısal Özellikleri	11
3.5. Rejenerasyon	12
3.6. Dizel Partikül Filtrenin Mekaniksel Özellikleri	12
3.7. Dizel Partikül Filtre Pazar Analizi	12
3.8. Dizel Partikül Filtrenin Tarihçesi ve Önemi	13
3.8.1. DPF'in yapısı ve özellikleri	19
3.8.2. DPF üretiminde kullanılan ticari seramik malzemeler	20
3.8.2.1. Kordierit ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$)	20
3.8.2.2. Silisyum Karbür (SiC).....	20
3.8.2.3. Müllit ($2Al_2O_3.2SiO_2$)	21

3.8.2.4. Aluminyum Titanat ($Al_2O_3.TiO_2$)	21
3.8.2.5. Silisyum Nitrür (Si_3N_4).....	22
3.9. Gözenekli Silisyum Nitrür Üretimi	24
3.9.1. Gözenek oluşturuvcu ilavelerle gözenekli Si_3N_4 üretimi	25
3.9.2. Reaksiyon bağılı Si_3N_4 (RBSN)yöntemi ile gözenekli Si_3N_4 üretimi	26
3.9.3. Karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile (CRNSN) gözenekli Si_3N_4 üretimi.....	26
3.9.4. Düşük miktarda sinterleme ilaveleri ile kısmi sinterleme	30
3.10. Gözenekli Malzemelerde Akış	31
3.10.1. Geçirgenlik nedir?	32
3.10.2. Geçirgenliğin deneysel olarak değerlendirilmesi	33
3.10.3. Geçirgenliği etkileyen değişkenler nelerdir?	33
3.10.4. Gözenekli malzemelerin geçirgenlik değerleri	35
3.11. Günümüz DPF Teknolojisinin Durumu, Yeni Yapılan Çalışmalar, Eksiklikler ve Çözümleri	37
4. MALZEME VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	40
4.1. Standart Test ve Karakterizasyon Çalışmaları	40
4.1.1. Tane boyut ve dağılımı ölçümü	40
4.1.2. Su emme	40
4.1.3. Yoğunluk ve % görünür gözenek ölçümü	41
4.1.4. Mukavemet ölçümü	42
4.1.5. Faz analizi	42
4.1.6. Mikroyapı analizi	42
4.1.7. Boyut değişiminin ölçülmesi	42
4.1.8. Gözenek boyutu ve dağılımının belirlenmesi	43
4.1.9. Nitrürleme ve sinterleme davranışının belirlenmesi.....	43
4.2. Kullanılan Malzemeler	43
4.2.1. Silika Kaynağı- SiO_2	43
4.2.2. Karbon-C	44
4.2.3. Silisyum Nitrür- Si_3N_4	44
4.2.4. İtiryum Oksit- Y_2O_3	45

4.2.5. Kalsiyum Oksit-CaO	45
4.2.6. Samaryum Oksit-Sm ₂ O ₃	46
4.2.7. Metalik Silisyum-Si	46
4.2.8. Zirkonya-ZrO ₂	46
4.2.9. Seryum Oksit CeO ₂	46
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve SONUÇLAR	47
5.1. Kompozisyon Tasarımı	47
5.2. Başlangıç Hammaddelerinin Tane Boyutunun Etkisinin İncelenmesi.....	57
5.3. Karbotermal İndirgeme Nitrürleme Yöntemi ile Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür Yöntemlerinin Birleştirilerek Kullanılması.....	64
5.4. Sinterleme İlavelerinin Etkisinin İncelenmesi	74
5.4.1. Sinterleme ilavesi olarak CaO-Sm ₂ O ₃ ilavesinin etkisi.....	74
5.4.1. Sinterleme ilavesi olarak Y ₂ O ₃ -CaO ilavesinin etkisi	88
5.5. Gözenekli Si ₃ N ₄ 'ün Mukavemet Ölçümleri	88
5.6. Süreç İyileştirme Çalışmaları	91
5.6.1. Zirkon ilavesinin etkisi	91
5.6.2. Seryum oksit ilavesinin etkisi	94
5.6.3. Çekirdekleştirici olarak β-Si ₃ N ₄ ilavesinin etkisi	100
6. GÖZENEKLİ Si₃N₄'ÜN GEÇİRGENLİK VE PARTİKÜL TUTMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI	104
6.1. Basınç Kaybı (ΔP) ve Geçirgenliğin Hesaplanması.....	104
6.1.1. ΔP ve PM yükleme ölçümü, geçirgenlik değerlerinin hesaplanması	105
6.1.2. PM tutma etkinliği	107
6.1.3. Basınç kaybı (ΔP) ve geçirgenlik test sonuçları	109
6.1.4. Gözenekli Si ₃ N ₄ seramiklerin partikül yükleme testi	113
6.1.4. Si ₃ N ₄ içyapısının PM tutma davranışına etkisi	115
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	119
KAYNAKLAR	124

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Gözenekli seramiklerin gözenek özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılması	4
2.2. Gözenekli seramik üretiminde kullanılan özel yöntemlerin karşılaştırılması.....	5
2.3. Temel gözenekli seramik üretim yöntemleri ile üretilmiş seramikler (a) kısmi sinterleme ile üretilmiş Si_3N_4 , (b) polimerik sünger ile üretilmiş SiC- Si_3N_4 köpük, (c) doğrudan köpükleştirme ile üretilen Al_2O_3 ve (d) nişasta ilavesi ile üretilen Al_2O_3	8
3.1. Dizel partikül filtrenin görünümü.....	10
3.2. Duvar akışkan filtre ve filtreleme mekanizması.....	15
3.3. DPF PM filtreleme mekanizmaları (a) PM ve malzemenin ilk teması, (b) derin yatak filtreleme, (c) gözeneklerin tamamen kapanması ve derin yatak filtrelemenin sona ermesi ve (d) kek filtreleme	16
3.4. PM tutma sırasında DPF'nin ΔP değerinde meydana gelen değişim	17
3.5. Tek parça kordierit ve çok parça(segmentli) olarak üretilmiş SiC DPF.....	21
3.6. Temel iki akış türünün (a) paralel akış ve (b) karışık akışın hız profillerinin modellenmesi	31
3.7. Gözenekli malzemelere ait, literatürden derlenen Darcy ve Darcian olmayan geçirgenlik değerleri (kırmızı bölge bu tezde üretilen malzemelerin dahil olduğu bölgeyi göstermektedir)	35
3.8. Üretim yöntemine göre Darcian geçirgenliği grafiği.....	37
4.1. (a) $\alpha-Si_3N_4$, (b) $\beta-Si_3N_4$ ait SEM görüntüleri	44
5.1. Si_3N_4 ve SiC kararlılık bölgeleri.....	51
5.2. C/SiO ₂ oranı 1,8 olan numunelere ait; a) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş %0 Si_3N_4 ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, b) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş %20 Si_3N_4 ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, c) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş %0 Si_3N_4 ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü d) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş %20 Si_3N_4 ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü	53

5.3. C/SiO ₂ oranı 2 olan numunelere ait; a) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş %5 Si ₃ N ₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, b) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş %20 Si ₃ N ₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, c) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş %5 Si ₃ N ₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü d) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş %20 Si ₃ N ₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü	54
5.4. C/SiO ₂ oranı 2,2 olan numunelere ait; a) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş %5 Si ₃ N ₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, b) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş %20 Si ₃ N ₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, c) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş %5 Si ₃ N ₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü d) 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş %20 Si ₃ N ₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü	55
5.5. VLS mekanizması ile uzayan bir tane	56
5.6. Farklı SiO ₂ karbon karışımlarında yapılmış DSC analizleri	57
5.7. Farklı karbon yüzey alanına sahip amorf silikalı A-40-Y, A-80-Y, A-112-Y kodlu nitrülenmiş numunelere ait faz analizleri.....	58
5.8. Farklı karbon yüzey alanına sahip kuvarslı K-40-Y, K-80-Y, K-112-Y kodlu nitrülenmiş numunelere ait faz analizleri	59
5.9. Farklı karbon yüzey alanına sahip amorf silikalı A-40-Y, A-80-Y, A-112-Y kodlu sinterlenmiş numunelere ait faz analizleri.....	60
5.10. Farklı karbon yüzey alanına sahip kuvarslı K-40-Y, K-80-Y, K-112-Y kodlu sinterlenmiş numunelere ait faz analizleri	60
5.11. 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş, 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş numunelere ait ikincil elektron görüntüsü a) karbon yüzey alanı 40 m ² /g ve amorf silikalı, b) karbon yüzey alanı 40m ² /g ve kuvarslı, c) karbon yüzey alanı 80 m ² /g ve amorf silikalı d) karbon yüzey alanı 80m ² /g ve kuvarslı, e) karbon yüzey alanı 112 m ² /g ve amorf silikalı f) karbon yüzey alanı 112m ² /g ve kuvarslı.....	62
5.12. 100Si-Y, 80Si-20CS-Y, 50Si-50CS-Y, 20Si-80CS-Y nitrülenmiş numunelerine ait faz analizleri.....	65

5.13. 100Si-Y, 80Si-20CS-Y, 50Si-50CS-Y, 20Si-80CS-Y sinterlenmiş numunelerine ait faz analizleri.....	65
5.14. Başlangıç yoğunluğu ve tane büyümesi arasındaki ilişki grafiği	68
5.15. Numunelere ait ikincil elektron görüntüsü a) 100Si-Y kodlu numuneye ait 1400°C'de 4 saat nitrülenmiş, 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş, b) 80Si-20CS-Y kodlu numuneye ait 1400°C'de 3 saat, 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C'de 2 saat sinterlenmiştir c) 50Si-50CS-Y kodlu numuneye ait 1400°C'de 3 saat, 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C'de 2 saat sinterlenmiştir d) 20Si-80CS-Y 1400°C'de 3 saat, 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C'de 2 saat sinterlenmiştir	69
5.16. Silisyum nitrür büyümesindeki sterik etki	70
5.17. Abartılı tane büyümesi.....	71
5.18. Cıva porozimetresi ile ölçülmüş numunelere ait gözenek boyut dağılımı grafiği.....	72
5.19. 80CS-20Si-Y adlı numuneye ait ikincil elektron görüntüsü.....	73
5.20. Cıva porozimetresinde ölçülen ve gerçek gözenek boyutunun şematik gösterimi	73
5.21. Si ₃ N ₄ tane büyümesinin şematik gösterimi.....	75
5.22. CaO-Sm ₂ O ₃ ilaveli nitrülenmiş kompozisyonlara ait faz analizleri.....	76
5.23. CaO-Sm ₂ O ₃ ilaveli sinterlenmiş kompozisyonlara ait faz analizleri.....	77
5.24. CaO-Sm ₂ O ₃ sinterleme ilaveli numunelere ait ikincil elektron görüntüsü a) 1400°C'de 4 saat nitrülenmiş, 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş, 100Si-CaSm kodlu numune b) 1400°C'de 3 saat, 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C'de 2 saat sinterlenmiş. 80Si20CS kodlu numune c) 1400°C'de 3 saat, 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C'de 2 saat sinterlenmiş 50Si50CS kodlu numune d) 1400°C'de 3 saat, 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C'de 2 saat sinterlenmiş 20Si80CS kodlu numune	80
5.25. Cıva porozimetresinde yapılan gözenek boyut dağılımı grafiği.....	81
5.26. CaO-Y ₂ O ₃ ilaveli nitrülenmiş kompozisyonlara ait faz analizleri	83
5.27. CaO-Y ₂ O ₃ ilaveli Sinterlenmiş kompozisyonlara ait faz analizleri.....	83
5.28. CaO- Y ₂ O ₃ sinterleme ilaveli numunelere ait ikincil elektron görüntüsü a) 1400°C'de 4 saat nitrülenmiş, 1750 °C'de 2 saat sinterlenmiş, 100Si-	

YCa kodlu numune b) 1400°C'de 3 saat, 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C'de 2 saat sinterlenmiş. 80Si20CS-YCa kodlu numune c) 1400°C'de 3 saat, 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C'de 2 saat sinterlenmiş 50Si50CS-YCa kodlu numune d) 1400°C'de 3 saat, 1500°C'de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C'de 2 saat sinterlenmiş 20Si80CS-YCa kodlu numune	86
5.29. 80Si20CS-YCa kodlu numuneye ait cıva porozimetresi gözenek boyutu dağılımı grafiği	90
5.30. ZrO ₂ nitrülenmeye olan etkisinin şematik gösterimi.....	92
5.31. ZrO ₂ ilaveli kompozisyona ait faz analizi sonuçları.....	92
5.32. ZrO ₂ ilaveli kompozisyonun ikincil elektron görüntüsü	93
5.33. Farklı oksitlerin silisyum tozunun nitrülenmesi üzerine etkisi	94
5.34. Ce ₂ O ₃ ilaveli kompozisyona ait faz analizi	95
5.35. CeO ₂ ilaveli ve standart kompozisyona ve farklı ısıl döngülerdeki ikincil elektron görüntüleri	99
5.36. Çekirdekleştirici olarak β-Si ₃ N ₄ ilaveli kompozisyona ait faz analizi sonuçları.....	101
5.37. Çekirdekleştirici olarak β-Si ₃ N ₄ ilaveli kompozisyona ait a) nitrüleme sonrası b) sinterleme sonrası ikincil elektron görüntüsü	102
6.1. Basınç kaybı ve PM yükleme test düzeneğinin şematik gösterimi	106
6.2. (a) Basınç kaybı ve PM yükleme test düzeneği, (b) disk numune tutucu...106	
6.3. Tane ölçüm test düzeneği	108
6.4. SMPS test düzeneğinde bulunan elektrostatik sınıflandırıcı	108
6.5. 80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃ nolu numunelere ait basınç kaybı grafiği	110
6.6. Bütün kompozisyonlara ait $P_1^2 - P_0^2 / 2PL - v$ grafiği.....	111
6.7. Havanın (a) β-Si ₃ N ₄ ve (b) SiC kompozisyonlarında izlediği yolun şematik gösterimi.....	113
6.8. 80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃ numuneye ait partikül yükleme testi sırasında meydana gelen ΔP	114
6.9. PM testi sonrasında 80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃ numunesine ait ve PM tabakasının genel ikincil elektron görüntüsü	115

6.10. PM tutma davranışının (a) $80\text{Si}20\text{CSCaO-Y}_2\text{O}_3$ ve (b) Ticari SiC kompozisyonlarında gerçekleşmesinin şematik gösterimi	116
6.11. Ticari SiC geçirgenlik değerlerinin çalışma ile üretilen malzemelerle karşılaştırılması.....	117

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. AB ülkelerinde geçerli olan dizel yakıt kullanan otomobillere ait salınım standartları	14
3.2. Corning DuraTrap CO DPF'nin fiziksel özellikleri	18
3.3. Ticari olarak kullanılan seramik DPF malzemelerin özellikleri.....	22
3.4. Si ₃ N ₄ DPF'nin ticari DPF'ler ile karşılaştırılması	24
3.5. Gözenekli malzemelerin geçirgenlik değerlerine göre sınıflandırılması.....	36
4.1. Kuvarsa ait XRF analizi.....	44
4.2. Tez çalışmasında kullanılan tozlar ve özellikleri.....	45
5.1. C/SiO ₂ oranını belirlenmesi için hazırlanan kompozisyonlar (%).....	48
5.2. C/SiO ₂ oranını belirlenmesi için hazırlanan kompozisyonlara ait faz analizleri	49
5.3. Hazırlanan kompozisyonlara ait ortalama kütle kaybı değerleri	52
5.4. Hazırlanan kompozisyonlar (ağırlıkça %).....	58
5.5. Hazırlanan kompozisyonlara ait ortalama % kütle kaybı değerleri.....	61
5.6. CRNSN ve RBSN yöntemlerinin birleştirilmesi ile hazırlanan kompozisyonlar (ağırlıkça %).....	64
5.7. Hazırlanan kompozisyonlara ait ortalama % kütle kaybı değerleri.....	66
5.8. Boyut değişimi değerleri.....	66
5.9. Çizelge yığınsal yoğunluk, gözenek miktarı değerleri	67
5.10. CaO-Sm ₂ O ₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlar	74
5.11. CaO-Sm ₂ O ₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait kütle değişim değerleri	78
5.12. CaO-Sm ₂ O ₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait boyut değişimi değerleri	78
5.13. CaO-Sm ₂ O ₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait yoğunluk, gözenek miktarı değerleri	79
5.14. CaO-Y ₂ O ₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlar (ağırlıkça %)	82

5.15. CaO-Y ₂ O ₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait kütle değişimi değerleri	84
5.16. CaO-Y ₂ O ₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait ortalama boyut değişimi değerleri	84
5.17. CaO-Y ₂ O ₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait yoğunluk, gözenek miktarı su emme değerleri.....	85
5.18. Sinterleme ilaveleri özet tablosu.....	87
5.19. Metallerin RBSN metodundaki sıvı faz oluşturdukları sıcaklıklar	88
5.20. Kompozisyonlara ait ortalama gözenek ve mukavemet değerleri	88
5.21. ZrO ₂ ilaveli kompozisyona ait yüzde miktarları	92
5.22. CeO ₂ ilaveli kompozisyon yüzde miktarları	95
5.23. CeO ₂ ilaveli kompozisyona ait Kütle değişim değerleri	95
5.24. CeO ₂ ilaveli kompozisyona ait boyut değişimi değerleri.....	96
5.25. CeO ₂ ilaveli kompozisyona ait yoğunluk, gözenek miktarı değerleri	96
5.26. CeO ₂ ilaveli kompozisyona ve farklı pişirim döngülerine ait faz analizi sonuçları.....	97
5.27. CeO ₂ ilaveli ve farklı pişirim döngülerine ait kütle değişimi sonuçları.....	97
5.28. CeO ₂ ilaveli ve standart kompozisyona gözenek miktarı değerleri	81
5.29. Çekirdekleştirici olarak β-Si ₃ N ₄ ilaveli kompozisyon yüzde miktarları.....	98
5.30. Çekirdekleştirici olarak β-Si ₃ N ₄ ilaveli kompozisyona ait Kütle değişim değerleri	100
5.31. Çekirdekleştirici olarak β-Si ₃ N ₄ ilaveli kompozisyona ait yoğunluk, gözenek miktarı değerleri	101
6.1. 80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃ kompozisyonlarına ait Darcian ve Non-Darcian geçirgenlik değerleri	112
6.2. Ticari SiC geçirgenlik değerlerinin çalışma ile üretilen malzemelerle karşılaştırılması.....	117

1. GİRİŞ

Enerjiye duyulan ihtiyaç teknolojinin gelişimine paralel olarak artmaktadır. Her geçen yıl dünyanın gerek duyduğu enerji artmaktadır. Bu enerji ihtiyacının yaklaşık %60'ı petrol ve kömür gibi çevreye zararlı fosil kaynaklarından sağlanmaktadır. 2010 yılında petrol tüketimi 87 milyon varilken, 2020 yılında 97 ve 2040 yılında da 115 milyon varil olacağı öngörülmektedir. Dünyada petrol üreten ülkelerdeki kararsız yapılarından, Avrupa ve Amerika'daki ekonomik krizlerden dolayı petrol fiyatları sürekli artmaktadır[1].

Petrol ürünlerini kullanan araçların artmasıyla çevre daha fazla kirlenmeye başlamıştır. 1960'lı yıllarda petrol ürünlerinin yol açtığı hava kirliliği anlaşılmaya başlanmıştır. 1970'li yılların başlarında araçlardan dolayı çevre kirliliğine yol açan emisyon değerleri sınırlandırılmaya başlanmıştır. 1975 yılında Corning firması tarafından ilk katalitik kovertör üretilmiştir[2-3].

Dizel motorlar hala içten yanmalı motorlar arasında en verimli olanıdır. Benzinle çalışan diğer motorlara göre %20-30 daha verimli olan dizel binek araçlarının kullanım oranı 1990'lı yıllarda %15 civarlarındayken 2012 yılında %55'in üzerine çıkmıştır[4]. Özellikle ağır vasıtalarda, binek araçlarda, jeneratör, dizel trenler gibi dünya çapında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Günümüz motor teknolojisi, sıvı yakıtları hala birincil enerji kaynağı olarak kullanmakta ve yakıtların yanması sonrasında CO₂, NO_x, HC ve PM gibi çevre için çok ciddi zararlara neden olan salınımlar (emisyonlar) ortaya çıkmaktadır. Belirtilen salınımların kontrol altına alınma çalışmaları, 1970'lerin başında ABD'deki "Clean Air Act" hareketi ile başlamış ve salınımların miktarını azaltacak yeni bir teknolojiye ihtiyaç duyulmuştur [5]. 1975 yılında Corning Inc. tarafından benzinli taşıtların yarattığı kirliliği azaltmak için katalitik dönüştürücüler üretilmiş ve 1978 yılında yine aynı firma dizel motorların neden olduğu salınımları düşürmek amacıyla Dizel partikül filtreleri (DPF) sunmuştur. O tarihten bu yana üç milyar tondan fazla kirliliğin atmosfere verilmesi önlenmiştir[6]. DPF'ler sabit motorlarda 1980 ve otomobillerde 1985 yılından beri kullanılmaktadır [7].

Bu tez çalışmasının amacı; DPF üretiminde henüz ticari olarak uygulaması bulunmayan gözenekli Si₃N₄'ün bu tür bir uygulama için üretilmesi ve kullanım

potansiyelinin araştırılmasıdır. Çalışmanın ilk aşamasında DPF özelliklerine sahip gözenekli Si_3N_4 malzeme üretilmiş olup ikinci aşamada malzemenin performans özellikleri incelenmiş ve bu özelliklerin içyapıya bağlılığı araştırılmıştır.

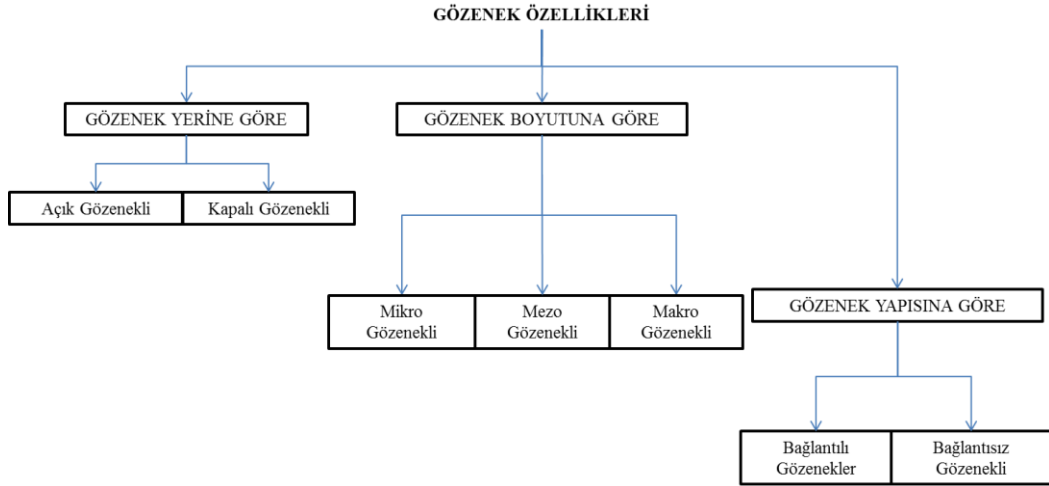
2. GÖZENEKLİ SERAMİKLER

Belirli ve istenilen bir gözenek boyutuna ve dağılımına sahip malzemeler, yoğun malzemeler ile kıyaslandığında özel davranışlar sergilemektedir. Bu nedenle gözenekli malzemeler, günümüzde birçok uygulamada son ürün olarak kullanılmaktadır. Polimerik köpükler, inşaat ve uçaklardaki düşük ağırlığa ve yüksek dayanıma sahip alüminyum yapılar, su temizlemede kullanılan gözenekli seramikler bu alandaki malzemelere verilebilecek örneklerden bazılarıdır [6, 8].

Son yıllarda özellikle enerji ve çevre uygulamaları için gözenekli seramikler; yüksek yüzey alanı, mukavemet, geçirgenlik, düşük yoğunluk, ısı iletim, ısı kütle ve dielektirik sabiti değerleri ile ihtiyaç duyulan bir malzeme haline gelmiştir. Bu özellikleri sayesinde gözenekli seramikler, metal veya polimer malzemelerin kullanılmadığı yüksek sıcaklık dayanımına, kontrol edilebilir elektriksel özelliklere, yüksek korozyon ve aşınma direncine ihtiyaç duyulan uygulamalarda kullanılmaktadır [6-9].

2.1. Gözenek Özelliklerine Göre Gözenekli Seramikler

Bir malzemenin gözenek özelliklerini gözenek boyutu, gözenek yeri ve yapısı oluşturmaktadır. Gözenek özelliklerine göre gözenekli seramikler; konumlarına göre gözenekler açık ve kapalı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Açık gözenek, malzemenin yüzeyiyle bağlantılı olup malzemedeki yüksek yüzey alanı yaratır. Filtreleme, ayırma ve membran uygulamalarında açık gözeneğe sahip malzemeler tercih edilir. Kapalı gözenek ise malzemenin yüzeyiyle bağlantıları yoktur ve genellikle ısı-ses yalıtımında ve hafif yapı uygulamalarında tercih edilir.



Şekil 2.1. Gözenekli seramiklerin gözenek özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılması[6,10]

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) gözenek boyutuna göre malzemeleri üç gruba ayırmıştır. Buna göre 2 nm'den küçük gözenek boyutuna sahip seramikler mikro, gözenek boyutu 2-50 nm olan seramikler mezo ve 50 nm'den büyük boyutta gözenek içeren seramikler makrogözenekli seramikler olarak adlandırılır. Uygulamadaki gözenekli malzemelerin gözenek boyutu genelde ≥ 2 nm olduğundan mezo ve makro gözenekli seramikler üzerinde daha yoğun çalışılmaktadır [6, 10, 11, 12].

Gözenek yapıları göz önüne alındığında ise gözenekli seramikler bağlantılı ve bağlantısız olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bağlantılı seramiklerde boşluklar birbiriyle bağlantılı olup seramik duvar ağı ile çevrelenmiştir, bağlantısız seramiklerde ise gözenekler kapalı konumdadır ve birbirleriyle bağlantıları yoktur. Bağlantılı seramikler yüksek geçirgenliğe sahipken bağlantısız seramiklerin geçirgenlik özellikleri zayıftır [9, 12, 13].

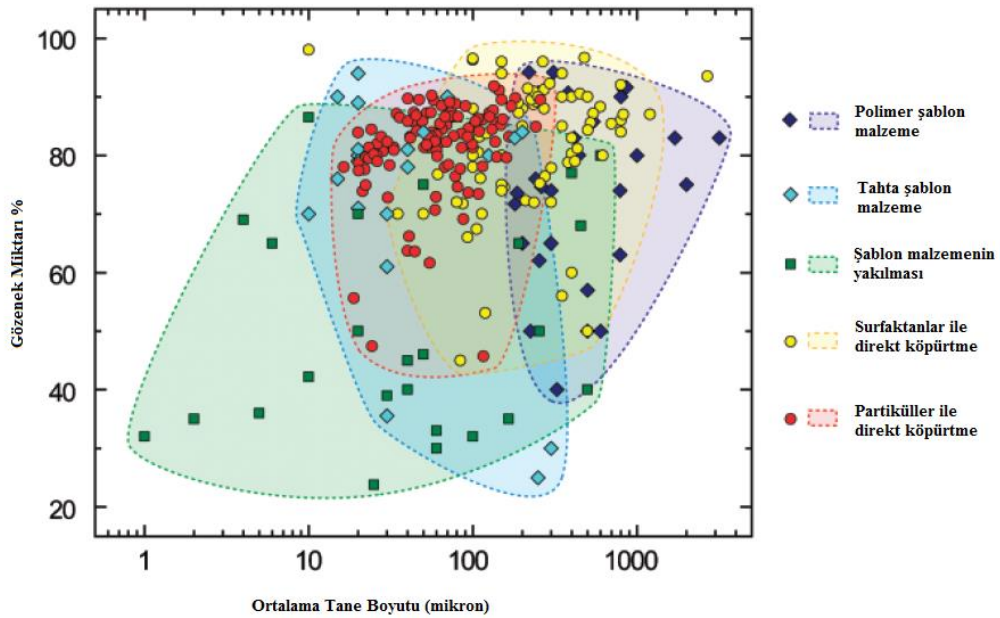
2.2. Kullanım Alanlarına Göre Gözenekli Seramikler

Gözenekli seramikler gözenek boyutuna göre makro ve mikro olarak göze ikiye ayrılırlar. Makro seramiklerin gözenek boyutları 400 nm ile 4 mm arasında ve gözenek miktarı da %20-97 arasında değişir. Gözenekli seramikler ergimiş metal

filtrelenmesinde, sıcak gaz filtrelenmesinde, yüksek sıcaklık izolasyonunda, dizel araçların egzoz gazlarının filtrelenmesi, altlık malzeme ve refrakter endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. [10, 14, 15-16]

2.3. Gözenekli Seramiklerin Üretimi

İstenilen gözenek boyutuna göre üretim süreci farklılık gösterir. Makrogözenekli seramik üretmek için temel olarak bazı yöntemler vardır. Şablon malzemeyle, direkt köpükleştirmeyle, boşluk oluşturu malzeme ilavesiyle gözenekli seramik üretimi olarak sınıflandırılır. Makrogözenekli seramik üretiminin en basit yöntemi sinterlemenin az miktarda ilave ile veya katı hal tepkimesi ile yapılmasıdır. Bu yöntemde, gözenek yapısı tanelerin paketlenmesiyle, gözenek boyutu ise başlangıç tane boyutu ve yaş yoğunluk tarafından kontrol edilmektedir. Kısmi sinterleme ile nihai yapıda hacimce %60'dan az miktarda ve homojen dağılmış gözeneğe ulaşılmaktadır. Fakat gözenek boyutu, şekli gibi özelliklerin sınırlı olarak kontrol edilmesi nedeniyle makrogözenekli seramik üretiminde Şekil 2.2 'de görülen farklı tekniklerden yararlanılmaktadır [10, 13, 14].



Şekil 2.2. Gözenekli seramik üretiminde kullanılan özel yöntemlerin karşılaştırılması [10]

Makrogözenekli seramiklerin üretim yönteminin seçimini belirleyen en önemli etken, ulaşılması hedeflenen özelliklerdir. Gözenek miktarı, gözenek boyutu, mukavemeti, yüksek sıcaklık dayanımı bunlardan bazılarıdır. Bunun dışında üretimin maliyeti, basitliği ve değişkenliği yöntem seçiminde göz önünde bulundurulmuş diğer etmenlerdir [17].

2.3.1. Şablon (Taklit) malzeme ile gözenekli seramik üretimi

Yöntem makrogözenekli seramiklerin üretimi için geliştirilen ilk yöntem olup, seramik çamur veya çözeltinin esnek ve boşluklu bir yapıya emdirilmesi, fazla olan çamurun sıkıştırılarak veya santrifüj ile uzaklaştırılması, kurutma, şablon malzemenin ısı ile işlem ile yok edilmesi ve ardından sinterleme süreçlerini kapsamaktadır. Kullanılan boşluklu yapıya şablon (taklit) malzeme adı verilir. Şablon malzeme olarak poliüretan, lateks gibi yapay sünger malzemeler kullanıldığı gibi mercan, ahşap gibi doğal malzemelerden de yararlanılmaktadır [9-10, 18-19].

2.3.2. Doğrudan köpükleştirme ile gözenekli seramik üretimi

Doğrudan köpükleştirme yönteminde; bir süspansiyon veya sıvı içinde hava kabarcığı oluşturulur ve sinterleme sürecine kadar oluşturulan kabarcığın kararlı halde tutulmasıyla gözenekler elde edilir. Hava kabarcığı, mekanik köpürtme veya seramik süspansiyona gaz verilmesiyle üretilir. Kabarcıklar ısı devinimi olarak kararsızdır, bu nedenle bir araya gelme eğilimine sahiptir. Bunun sonucunda hedeflenen boyuttan daha büyük boyutta gözenekler oluşabilir. Kabarcıkları kararlı halde tutmak için yüzey aktifleştirici ilavelerden veya tanelerden yararlanılmaktadır. PEG gibi yapay ilavelerin yanı sıra albümin gibi doğal malzemeler de yüzey aktifleştirici olarak kullanılabilir. Yüzey aktifleştirici ilaveler kararlılığı sınırlı bir süre sağlayabilir.

Köpükleştirme yöntemi diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha basit, ucuz ve çevreye en az zarar verendir. Ayrıca, taklit malzeme yönteminin aksine daha

yoğun ve hatasız hücre duvarlarına ulaşıldığı için bu yöntemle daha yüksek mukavemette ürün üretilebilir [10, 19-20].

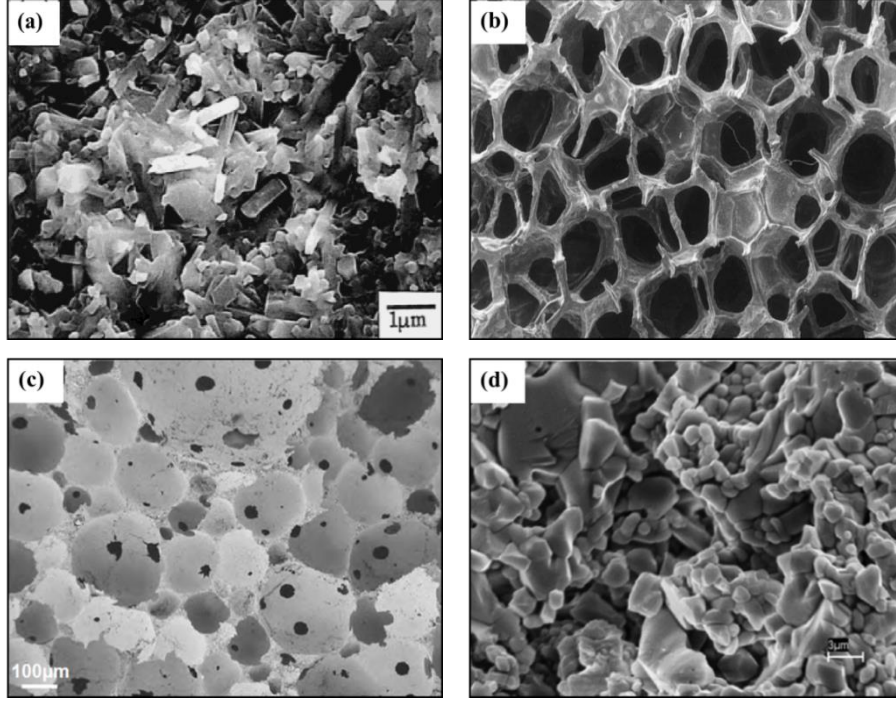
2.3.3. Boşluk oluşturuvcu ilaveler ile gözenekli seramik üretimi

Bu yöntemde, seramik bünye içinde dağıtılan ilavelerin kimyasal veya ısıl işlemlerle yapıdan uzaklaştırılmasıyla gözenek elde edilir. Kullanılan ilaveler sayesinde gözenek miktarı, boyutu ve dağılımı kesin bir şekilde kontrol edilebilir. Doğal veya yapay polimerler, tuzlar, seramik veya metal parçalar, uçucu özelliğe sahip yağlar ve çeşitli emülsiyonlar gözenek oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır [9-10, 13, 21-22].

İlaveleri uzaklaştırmak için en yaygın olarak kullanılan yöntem ısıl işlemdir. Isıl işlem genellikle 200-600°C arasında ve oldukça uzun sürede gerçekleştirilir. Çok büyük boyutlu parçalarda ilave uzaklaştırma süreci üç haftadan daha fazla vakit almaktadır. Yöntemin diğer olumsuz tarafları ise ısıl işlemle çok yüksek miktarda zararlı gazın açığa çıkmasıdır. Ayrıca, gözenek oluşturuvcu organik ilave ile inorganik ana yapının ısıl genişleme katsayılarının çok farklı olması nedeniyle işlem sırasında malzemede oluşan gerilmenin çatlak meydana getirme ihtimali çok yüksektir.

Bu tür sorunları ortadan kaldırmak için kolayca buharlaşabilen gözenek oluşturuvcular (su veya yağ gibi) ya da süblimleşebilen malzemeler (naftalin gibi) kullanılabilir. Bu tarz ilaveler, yapıdan daha kolay uzaklaşır, zararlı gazlar açığa çıkarmazlar ve bünyede çatlak oluşturabilecek gerilmelere neden olmazlar.

Tuzlar, seramik veya metal parçalar ise genellikle kimyasal yöntemlerle yapıdan uzaklaştırılır. Tuzların uzaklaşması için suyla yıkama işlemi kullanılırken, seramik veya metal parçalar için asit kullanılır. İlavelerin bünyeden ayrılması sırasında üründe zarar oluşmaması için yapının belirli bir yaş mukavemete sahip olması gerekir [23-24]. Şekil 2.3 'de temel gözenekli seramik üretim yöntemleri ile üretilmiş bazı malzemelerin içyapıları verilmiştir.



Şekil 2.3. Temel gözenekli seramik üretim yöntemleri ile üretilmiş seramikler (a) kısmi sinterleme ile üretilmiş Si_3N_4 , (b) polimerik sünger ile üretilmiş $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ köpük, (c) doğrudan köpükleştirme ile üretilen Al_2O_3 ve (d) nişasta ilavesi ile üretilen Al_2O_3 [17, 23, 25, 26]

3. DİZEL PARTİKÜL FİLTRE (DPF)

Dizel partikül filtre gözenekli yapısı ile dizel motorlarda yakıtın yanması sonucu ortaya çıkan partikül maddelerinin tutulmasını sağlamaktadır. Zamanla kapanan bu gözenekler filtrenin ısıtılarak, yanmamış karbon bileşiklerinin yanmasının sağlanmasıyla tekrar kullanılabilir hale getirilmektedir[27].

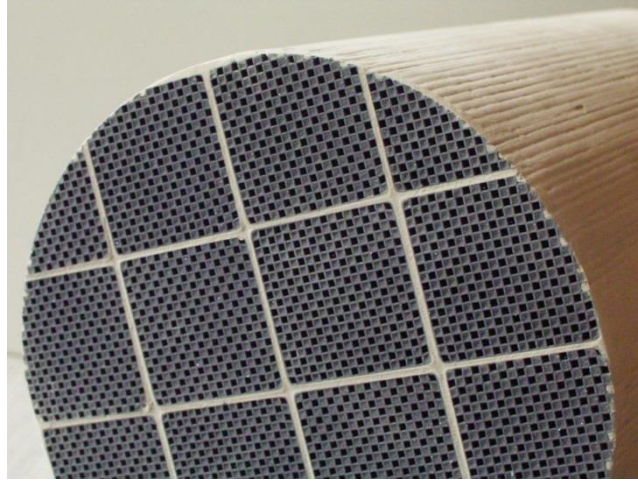
3.1. Dizel Partikül Madde

Dizel partikül madde(DPM) dizel motorlarda yakıtın tam yanmaması sonucu oluşur. İçerisinde karbon, su, inorganik oksitler, sülfür bileşikleri ve toksik bileşiklerin olduğu hidrokarbonlar içerir. DPM'in bileşimi yakıtın kompozisyonuna, motor dizaynına, motor aşınmasına vb. göre değişiklik gösterir[28-29]. Birincil tane boyutları 5-20 nm civarındadır ve aglomera olarak 50-150 nm boyutunda gruplar oluştururlar[30]. Bu karbon partikülleri boyutlarına göre PM₁₀ ve PM_{2,5} olmak üzere iki kısımda incelenirler. PM₁₀ partikül boyutu 10µm altında olan parçacıklardır. Bu partiküller üst solunum sistemine ve akciğerlere yerleşirler. PM_{2,5} ise partikül tane boyutu 2,5µm'dan küçük olan parçacıklar için kullanılır. İnsan sağlığı için çok daha tehlikelidirler ve alveollere kadar ulaşabilirler. PM₁₀ atmosferde birkaç saat kalabilir, solunum yolu hastalıklarının artmasına sebep olur. Her 10 mg/m³ PM₁₀'un artmasıyla %4 solunum yolu hastalıkları artmaktadır. PM_{2,5} ise günler hatta haftalarca havada asılı kalabilirler ve rüzgar gibi etmenlerle uzun yollar kat edebilirler. 10 mg/m³ PM_{2,5}'un artmasıyla akciğer kanseri oranı %14 artmaktadır. Genel bir bakış açısıyla; havadaki partikül miktarının artması solunum yolu hastalıklarını arttırmaktadır. Bu da insan sağlığını bozulmasına, sağlık giderlerinin artmasına, iş gücü kayıplarının artmasına sebep olmaktadır[31-32]. Bu zararları nedeniyle doğaya salınan partikül miktarının azaltılması için 1978 yılında Corning firması tarafından dizel partikül filtre üretilmiştir. 1985 yılında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü(EPA) doğaya salınan partikül maddelerini sınırlandırmaya başlamıştır[3, 33].

3.2. DPM'in İnsan ve Çevre Sağlığına Olan Etkisi

Partikül maddeler 10mikron altı (PM10) ve 2,5 mikron altı (PM2,5) olmak üzere sınıflandırılırlar. PM2,5 en çok sağlığı etkileyen partikül boyutudur. Yapılan araştırmalarda PM2,5 boyutundaki partiküller kronik olarak maruz kalmak insan sağlığı açısından çok riskli olduğu ortaya çıkmıştır[34-35].

Dünya sağlık Örgütü (WHO) 2012 yılında dizel motor emisyonlarının kansorejen olduğunu açıkladı ve dizel partiküllerini kanser sebebi olarak listeye almıştır[36]. Karbon partikülleri direkt olarak sera etkisi yaratmaktadır. Atmosferdeki karbon partikülleri karbondioksitten(CO₂) tam 2000 kat daha fazla sera etkisi yaratarak çevreyi olumsuz etkilemektedir [37].



Şekil 3.1. Dizel partikül filtrenin görünümü[105]

DPF'nin partiküllerin tutulması için belirli bir gözenek miktarına ve yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu yüzden genellikle bal peteği şeklindedirler. Egzoz sistemine koyulan bu filtre ile egzoz gazı bu kanallardan geçmeye zorlanarak yanmamış karbon bileşiklerinin filtrede toplanması amaçlanmaktadır. Bu tip filtrelere mekanizması nedeniyle duvar akışlı filtre denmektedir[38-40].

Dizel partikül filtrenin kullanım ömrü kullanım şartlarına göre değişmektedir ve 150.000-250.000 km arasındadır[41].

3.3.Dizel Partikül Filtrenin Fiziksel Özellikleri

Duvar akışlı DPF'lerin geçirgenliklerinin yüksek, yüzey alanlarının geniş olması sebebiyle filtrenin gözeneklerinin tıkanmasıyla oluşan basınç kaybı daha az olmaktadır[42].

DPF'lerin ortalama gözenek boyutları 10 µm boyundadır. Gözenek boyutu arttıkça filtrenin verimliliği azalmaktadır[43]. DPF'lerin ortalama gözenek hacmi %40-50 arasındadır. Fakat farklı üretim yöntemleri ile bu rakamlar %60'a kadar çıkarılmaktadır[30]. Gözenek hacminin yüksek istenmesinin sebebi; zamanla filtrenin gözeneklerinin tıkanmasıyla motora doğru olan geri basıncın oluşma ihtimalini azaltmak içindir. Yüksek filtre yüzey alanı ile bu sağlanabilir[44]. Dizel partikül filtreler inch²'de bulunan hücre sayısına göre sınıflandırılabilirler. Genellikle inch²'de 200 hücre bulunur(31 hücre/cm²) ve hücre duvar kalınlığı hücre sayısına göre değişmekle birlikte 0,3 mm civarındadır[45].

3.4. Dizel Partikül Filtrenin Isısal Özellikleri

Dizel Partikül filtreler, kullanımı sırasında egzoz gazından ve filtre tıkanıldıktan sonra gözeneklerin tekrar açılması için sıcaklığın belirli bir seviyeye kadar çıkarılması ile(rejenerasyon) sebebiyle yüksek sıcaklıklara ve ısı değişimlere maruz kalırlar[42-46].

Filtre malzemesinin ısı kapasitesi, ısı iletim katsayısı ve ısı genleşme katsayıları filtrenin fiziksel özelliklerini dolayısıyla kullanım ömrünü etkileyecektir. Dizel partikül filtre malzemesinden yüksek ısı kapasitesi istenmektedir. Rejenerasyon sırasında malzeme yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı için ani sıcaklık değişimlerinde, malzemenin çatlamaması için malzemenin ısı kapasitesi önemlidir[42-46].

Yüksek ısı iletim katsayısına sahip malzemelerde ısı kolayca iletildiği için, filtrenin her bölgesinde aynı sıcaklık değerinin olması sağlanır. Böylece sıcaklık farkından doğan gerilimler azaltılmış olur[30].

Isıl genleşme katsayısı malzemenin sıcaklık karşısında genleşme veya küçülme davranışlarının bir göstergesidir. Yapını bütünlüğünün korunması için termal genleşmenin olabildiğince düşük olması istenir[46].

3.5.Rejenerasyon

Filtrede toplanan kurum(karbon artıkları) egzoz gazının filtreden geçmesine izin vermez ve basıncın düşmesine yani egzoz gazının motorun içine doğru basın oluşturmasına sebep olur. Bu kurum genellikle 600 °C civarlarında yanar. Bazı katalizörlerle bu sıcaklık daha da düşürülebilir. Elektrikli ısıtıcılar yada gazlı ısıtıcılar yaygın olarak kullanılan ısıtıcılardır. Bu işlem sonunda filtre gözenekleri açılır ve filtrasyon devam eder. Bu işlem için aracın durmasına yada filtrenin araçtan çıkarılmasına gerek yoktur. Kullanım şartlarına göre 500-1000 km arasında rejenerasyon gerçekleşmektedir. Bu işlem, kullanım şartlarına göre sıklığı değişmektedir ve işlem sırasında %2-5 yakıt tüketiminin artmasına sebep olmaktadır[30,41].

3.6. Dizel Partikül Filtrenin Mekaniksel Özellikleri

Bir malzemenin gözenek miktarı arttıkça mukavemeti de azalır[48]. Dizel partikül filtrelerin gözenek miktarları yaklaşık hacimce %50 civarındadır. Dolayısıyla mekanik özellikleri zayıftır. Bu nedenle kullanılacak olan malzemenin mekanik özellikler son derece önem taşımaktadır[45]. DPF'nin egzoz sitemine yerleştirilmesi sırasında, araç kullanılırken oluşan titreşimlerde ve rejenerasyon sırasında ısıl gerilmelere karşı dayanıklı olması istenir[30-47].

3.7. Dizel Partikül Filtre Pazar Analizi

Dizel partikül filtreler 2010 yılında Avrupa Birliği ülkelerindeki pazar büyüklüğü 1038 milyon Euro ile mühendislik seramikleri alanında ki en büyük pazar büyüklüğüne sahip ürün grubunu oluşturmaktadır. Amerika Birleşik devletlerindeki pazar büyüklüğü ise 260 milyon dolar ile yine en büyük pazara

sahip mühendislik seramiğidir. En büyük üretici ülke sırasıyla Almanya, Fransa, İngiltere ve İtalya'dır. 2016 yılında tahmini olarak Avrupa Birliği pazarında %4,5 büyüyerek 1330 milyon Euro'luk bir pazar büyüklüğüne ulaşması beklenmektedir. Amerika Birleşik Devleti'nde ise %2,5 büyüme ile 300 milyon dolar piyasa hacmine ulaşılacağı öngörülmektedir [51].

Başka bir araştırmaya göre 2016 yılında 13 milyon DPF birimi satılacağı ve ortalama fiyatı 480 Euro olacağı öngörülmektedir. Seramik filtre pazarının da 2,45 milyar Euro'ya ulaşacağı tahmin edilmektedir[52].

Euro 6 standardına göre; Eylül 2014 yılından itibaren üretilen yeni modellerde olması gerekirken Eylül 2015 tarihinden itibaren üretim hattından çıkan tüm arabalarda Euro 6 standardını sağlaması gerekmektedir. Bu standardın yürürlüğe girmesiyle, özellikle NO_x salınımlarına ve PM miktarlarına ciddi sınırlamalar getirmektedir bu yüzden araç üreticilerinin filtre stratejilerinin değiştirilmesi gerekmektedir. Birçok ticari olarak sunulan dizel partikül filtre şimdiden limit olan $6 \cdot 10^{11}$ partikül/km sınırına ulaşmış durumdadır. Her ne kadar Euro 6 standardının uygulama süresi uzun olsa da otomobil üreticileri Euro 7 sınırları için çalışmalar yapmaktadırlar.

Euro 6 standardıyla birlikte; dizel araçlarda emisyon sınırlaması olan kilometrede atılan partikül sayısı, benzinli araçlarda da ölçülmeye başlanacaktır. Euro 5 standardında olmayan bu sınırlamayla birlikte, benzinli araçlarda da partikül filtre kullanılmasının ileriki yıllarda zorunlu olacağı anlamına gelmektedir.

Euro 7 emisyon standartlarının yürürlüğe girmesiyle birlikte yeni malzemeler, yeni tasarımların yapılması kaçınılmaz olacaktır[54, 100].

3.8. Dizel Partikül Filtrenin Tarihçesi ve Önemi

Partikül maddeler çok küçük tanelerden oluştuğu için canlılarda hücre duvarlarına rahatlıkla sızıp kan dolaşımına ve lenf sistemine karışabilirler. Ayrıca, zehirli olmaları nedeniyle de oldukça tehlikelidirler [6,30]. PM salınımlarının azaltılmasına yönelik çalışmaların sonucu olarak 1978 yılında Corning Inc. egzoz gazında bulunan PM'leri tutan DPF'yi üretmiştir [27].

Çevreye yönelik birçok uygulamada olduğu gibi üretilen filtre başlangıçta gereksiz ve lüks bir malzeme olarak görülmüş fakat EPA'nın, 1985 yılında, PM salınım değerlerini sınırlandırmasıyla DPF'ler gereken önemi kazanmaya başlamıştır [3].

Avrupa'da otomobiller için PM salınımına ilk sınırlama Euro 1 standardı ile 1992 yılında getirilmiş ve her yeni standart ile de emisyon değerleri giderek düşmüştür. Yıllara göre azalan salınım standartları Çizelge 3.1 'de verilmiştir [54].

Çizelge 3.1. AB ülkelerinde geçerli olan dizel yakıt kullanan otomobillere ait salınım standartları [54]

Standart	Geçerlilik tarihi	PM (g/km)	PN (#/km)
Euro 1	1992	0.14	–
Euro 2	1996	0.08	–
Euro 3	2000	0.05	–
Euro 4	2005	0.025	–
Euro 5a	2009	0.005	–
Euro 5b*	2011	0.005	6.0×10^{11}
Euro 6*	2014	0.005	6.0×10^{11}

*İşaretili standartlar benzinli taşıtlar için de geçerli olacaktır. Benzinli taşıtlarda partikül miktarı (PN) kısıtlaması Euro 6 ile başlayacaktır.

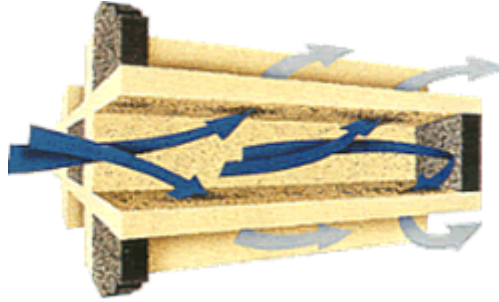
Çizelge 3.1 incelendiğinde Euro 5b ile PM salınımlarının sadece kütleli değil sayısal olarak da ölçüleceği, ayrıca ilk defa benzinli taşıtların da (doğrudan enjeksiyona sahip) PM salınım değerlerinin kontrol altına alınacağı görülmektedir. Bu gelişmeler nedeniyle yeni nesil DPF malzemelerin çok daha üstün PM tutma kabiliyetine sahip olması gerekirken, benzinli araçlarda da filtre kullanımı zorunlu hale gelecektir [54].

Avrupa'da seri olarak üretilen otomobillerde DPF ilk kez 2000 yılında, PSA tarafından Peugeot 607 HDI modelinde kullanılmıştır. Ardından Citroen C5 ve Peugeot 307 DPF'li olarak üretilmeye başlanmıştır. Kullanılan filtre sistemi PSA, Ibiden ve Bosh'un ortak çalışması ile üretilen yeniden kristalleşmiş SiC'dür. 2003 yılında da Daimler katalizör kaplı SiC DPF'ye sahip otomobillerin üretime

başlamıştır. 2012 yılı itibariyle Batı Avrupa’da DPF’li olarak üretilen otomobillerin sayısının 9.1 milyon adeti geçmesi beklenmektedir[6, 30].

3.8.1.DPF’nin yapısı ve özellikleri

Partikül maddelerin atmosfere salınımının engellenmesi için yüksek yüzey alanına sahip filtreler yapılması gerekmektedir. DPF’ler özel bir şekle ve geometriye sahiptir, genel olarak da bal peteği şekilli filtreler kullanılır. Filtrelerin, yüksek yüzey alanı yaratan kanallı yapısı ekstrüzyon ile üretilir ve kanallar ya giriş ya da çıkış kısmından filtre ile aynı malzemeden hazırlanan çamur ile kapatılır. Bu yapı sayesinde egzoz gazı filtrenin kanal duvarlarından geçmeye zorlanır ve az hacimde mümkün olduğunca çok PM filtrelenmesi sağlanır. Bu tür filtreler, filtreleme mekanizması nedeniyle duvar-akışkan filtre olarak adlandırılır. Şekil 3.2’de duvar akışkan filtre ve filtreleme mekanizması görülmektedir [40,55].

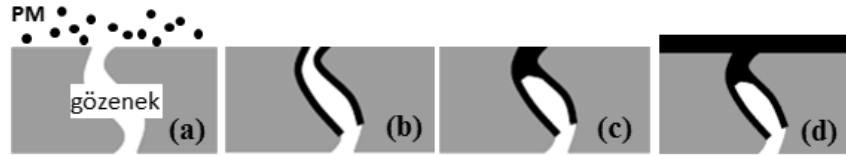


Şekil 3.2. Duvar akışkan filtre ve filtreleme mekanizması [56]

Dizel yakıtın yanmasıyla oluşan egzoz gazı, egzoz manifoldu vasıtasıyla motordan alınarak DPF’ye aktarılır. Egzoz gazında bulunan PM’ler, filtrede tutulduğundan DPF’nin geçirgenliğini (**geçirgenlik**; makroskopik bir özellik olup filtre boşluklarında akışkanın ne kadar kolay ilerlediğinin bir ifadesidir) geri basınç (**geri basınç**; filtre ve akışkan arasındaki sürtünme kuvveti sonucu egzoz gazının akış yönüne ters yönde oluşan basınçtır) yaratarak düşürür. Geri basınç, ΔP (**ΔP** ; egzoz gazının akış yönünde, filtrenin giriş ve çıkış kısımları arasında meydana gelen basınç farklılığıdır) meydana getirir ki bunun motor performansına ve yakıt tüketimine yapacağı olumsuz etkileri önlemek için rejenerasyona (**rejenerasyon**;

DPF'nin PM'lerden temizlenmesi işlemidir, aktif veya pasif olarak gerçekleştirilebilir) ihtiyaç duyulmaktadır [58]. Dış enerji kaynağı kullanılarak (elektrikli ısıtıcı, gaz brülörü veya mikrodalga gibi) PM'lerin yanmasına aktif rejenerasyon adı verilir. Tüm aktif rejenerasyon sistemlerinde filtre sıcaklığı 600°C'nin üzerindedir, bu sıcaklıkta oksijenin etkisiyle PM'ler çok çabuk olarak yanar. Herhangi bir enerji kaynağı olmaksızın sadece egzoz gazının kullanılmasıyla rejenerasyon gerçekleşmesi pasif rejenerasyondur. Aktif sisteme göre daha düşük sıcaklıkta PM'nin yanmasını sağlar. Pasif sistemler, ek bir düzenek veya karmaşık kontrol sistemlerine ihtiyaç duymadığından genelde retrofit (yenileştirilmiş) araçlarda tercih edilir. Çeşitli pasif rejenerasyon sistemlerinden en çok bilineni CRT (sürekli rejenerasyon yapan kapan) yöntemidir. Bu yöntemde O₂ yerine NO₂ kullanılarak PM'ler yakılır. İki filtreden oluşan sistemde ilk filtre CO, HC ve NO'nun oksitlenmesini sağlar. İkinci filtrede tutulan PM'ler, ilk filtreden gelen NO₂ ile tepkimeye girerek CO₂ ve NO oluşturur. Yöntemin kullanılabilmesi için yakıttaki kükürt oranının < 50 ppm ve egzoz gaz sıcaklığının > 250°C olması gerekir [30-57].

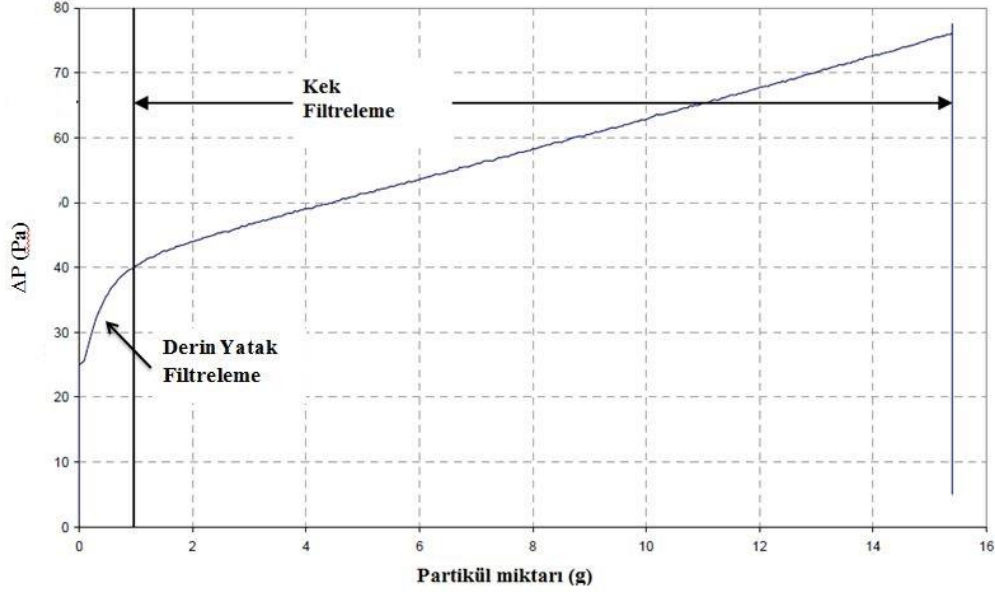
DPF'nin PM'leri filtreleme aşamaları Şekil 3.3 'de gösterilmiştir. İlk aşamada (a) PM'ler numune ile temas halindedir, ikinci aşamada (b) gözeneklere yerleşen PM'ler derin yatak filtrelemeyi başlatırlar. Gözeneklerin PM ile tamamen dolmasıyla (c) deri yatak filtreleme sona erer, son aşamada ise (d) kalan PM'lerin filtrelenmesi malzemenin yüzeyde tutulan PM'ler ile gerçekleşir ki bu mekanizmaya da kek filtreleme adı verilmiştir [6,30].



Şekil 3.3. DPF PM filtreleme mekanizmaları (a) PM ve malzemenin ilk teması, (b) derin yatak filtreleme, (c) gözeneklerin tamamen kapanması ve derin yatak filtrelemenin sona ermesi ve (d) kek filtreleme [59]

PM filtrele aşamasında DPF'nin ΔP değerindeki değişim Şekil 3.4 'de gösterilmiştir. Derin yatak filtreleme aşamasında gözeneklerin kapanması

nedeniyle ΔP çok hızlı artmıştır. Kek filtrelemede ise ΔP artışı ise PM'ler yüzeyde tutulduğundan azalmıştır [6,30,59-62].



Şekil 3.4. PM tutma sırasında DPF'nin ΔP değerinde meydana gelen değişim [89]

Duvar akışkan filtreler genellikle kare şeklinde hücrelerden oluşur ve birim alandaki hücre sayısı (cps) değeri 200 veya 300 arasında değişir. Her bir hücre kalınlığı 350-400 μm arasındaki duvarlarla birbirinden ayrılmıştır. DPF'lerin ortalama yüzey alanları 1-3 m^2/lt arasındadır [6,30].

Kullanılacak rejenerasyon sürecine bağlı olarak gözenek boyutu ve miktarı değişiklik gösterse de ortalama gözenek boyutu 10-15 μm 'dir. Boyutu 40 μm 'nin üzerinde olan gözenekler ince PM'leri tutmazken, 10 μm 'dan küçük gözenekler filtrenin Young Modülü'nü düşürür ve özellikle 5 μm 'nin altındaki gözenekler basınç kaybını artırır [63-64]. Filtrelerin ortalama gözenek hacmi %40-50 arasındadır fakat özel gözenek yapıcı ilavelerle bu değer %60'a kadar çıkabilmektedir [6,30]. Gözenek hacmi %30'un altına düştüğünde, filtrenin gaz geçirgenliği azalır [64]. Yüksek gözenek hacmi, filtrenin yüksek gaz geçirgenliğine sahip olmasını sağlayarak geri basıncın oluşma ihtimalini düşürür [45]. Çizelge

3.2’de Corning Inc. tarafından üretilen ticari bir DPF’nin fiziksel özellikleri görülmektedir.

Çizelge3.2. Corning DuraTrap CO DPF’nin fiziksel özellikleri [27]

Fiziksel Özellikler	Birim	Değerler
Hücre yoğunluğu	(cps)	200
Hücre duvarı kalınlığı	(μm)	300
Yüzeydeki açık alan oranı	(%)	34.5
Yüzey alanı	(m^2/lt)	1.85
Gözenek	(%)	48
Ortalama gözenek boyutu	(μm)	13

Dizel motorun egzoz gazının sıcaklığı otomobiller için 250°C gibi düşük bir sıcaklıktır. Fakat özellikle aktif rejenerasyon sırasında filtre sıcaklığı bölgesel olarak 1000°C ’nin üzerine çıkabilir. Bu nedenle DPF’nin yüksek sıcaklığa ve ani sıcaklık değişimlerine karşı dayanım gösteren malzemelerden üretilmesi gerekmektedir [57].

Yüksek ısı kapasitesi rejenerasyon sırasında filtrenin sıcaklığının mümkün olduğunca az artmasını sağlar. Yüksek ısıl iletim malzeme içinde sıcaklık farklılığını azaltarak ısıl gerilmelerin oluşmasını engeller. Düşük ısıl genleşme katsayısı hem üretim hem de özellikler açısından önemlidir. Değer ne kadar küçük olursa DPF’nin tek parça üretimi o kadar mümkün olur. Isıl genleşme ne kadar yüksek olursa malzeme içinde o kadar yüksek ısıl gerilme oluşur bu da filtrenin tek parça olarak kullanımını zorlaştırır. SiC filtreler yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip olduklarından küçük segmentler halinde üretilir ve ardından birleştirilerek nihai filtre şeklini alır. Bu da üretim sürecine ek işlemlerin girmesi ve maliyetlerin artması anlamına gelmektedir [6,30, 65-66]. Rejenerasyon sırasında yüksek sıcaklıklara çıktığından filtrenin ergime sıcaklığının yüksek olması gerekmektedir [67].

Birçok özellik gibi mekanik özellikler de malzeme içindeki gözenekten etkilenir. DPF’ler yüksek gözenek hacmine ve makro boyutta gözeneğe sahip

olduklarından mekanik özellikleri zayıftır. Bu nedenle, DPF altlık malzemesi seçimini belirleyen bir etmen de yüksek gözenek oranında mekanik bütünlüğün korunabilmesidir [45]. Filtrenin egzoz sistemine yerleştirilmesi esnasındaki işlemlere, kullanım sırasında oluşan titreşimlere ve rejenerasyon sırasında oluşacak ısı gerilmelere dayanacak kadar mukavemetli olması istenir [6, 47].

Ani ısı değişimleri sonrasında malzemede meydana gelecek ısı gerilme miktarı Eşitlik 3.1. kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\sigma = E\alpha\Delta T(1-2\nu) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte, σ : ısı gerilme, E: Young Modülü, α : İGK, ΔT : sıcaklık değişimi ve ν : Poisson oranıdır. Malzemede daha az ısı gerilme oluşması için Young Modülü küçük olan bir malzeme seçilmelidir [63].

DPF kullanım sırasında farklı kaynaklardan gelen kirleticilere maruz kalmaktadır. Bunlar; Fe, P, Ca ve Zn içeren motor külü, egzoz sisteminin aşınmasıyla oluşan demir ve demir oksit, oksitleyici ve indirgeyici atmosferler ve yakıttan gelen SO_x ile katalizörde bulunan H_2O 'nun tepkimeye girmesiyle oluşan H_2SO_4 gibi asidik çözeltilerdir [47, 66].

Rejenerasyon sırasında ulaşılan yüksek sıcaklıkla birlikte bu kimyasalların filtre üzerindeki etkisi daha da artar. Uygun filtre malzemesinden gerek kullanım gerekse rejenerasyon sırasında bu kimyasallarla tepkimeye girmeyerek yapısını ve özelliklerini koruması beklenir.

3.8.2. DPF üretiminde kullanılan ticari seramik malzemeler

Dizel partikül filtre için birçok seramik malzeme kullanılmaktadır. Ticari olarak en çok silisyum karbür ve kordierit kullanılmaktadır. Fakat her geçen gün emisyon standartlarının daha da yükselmesinden dolayı yeni filtre malzemelerine ihtiyaç artacaktır.

3.8.2.1. Kordierit ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)

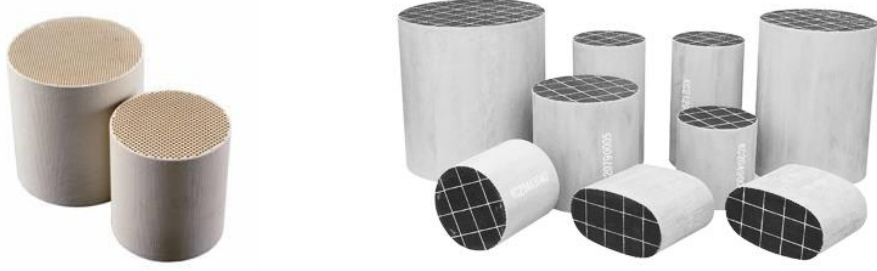
Kordierit Mg-Al-Silikattır. Kaolen, talk gibi doğal hammaddelerin kullanılmasıyla ve özel bir atmosfer gerektirmeksizin, düşük sıcaklıkta ($\sim 1250^\circ\text{C}$ 'de) sinterlenerek üretilen seramik malzemedir. İlk kullanılan DPF malzemesi olan kordieritin avantajları arasında düşük üretim maliyeti, tek parça üretilmesi, ekstrüzyon eksenine paralel yönde $0.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ gibi düşük ısıl geçirgenlik katsayısına sahip olması ve rejenerasyon sırasında az miktarda ısıl gerilmeye neden olması yer almaktadır.

Kordierit düşük ısıl iletme sahip olduğundan özellikle rejenerasyon sırasında malzemenin ergime sıcaklığının üzerine çıkabilecek ısıl bölgeler oluşabilir. Bu olaya da kordierit filtrelerin kullanımı sırasında karşılaşılan temel sorundur. Corning Inc. ısı kapasitesi, gözenek boyutu/gözenek hacmiyle birlikte rejenerasyon sırasındaki süreci uygun hale getirerek ısıl bölge oluşumunu sınırlandırmaya çalışmaktadır. Kordierit filtrelerde karşılaşılan bir diğer sorun ise özellikle sodyum içeren kül bileşenlerine karşı malzemenin sınırlı korozyon dayanımı göstermesi ve motoryağından gelen metal safsızlıkların da korozyona yol açabilmesidir. [30-68].

3.8.2.2. Silisyum Karbür (SiC)

Silisyum karbür son yüzyılın başlarından itibaren kullanılmaya başlanmıştır. SiC kordierit ile karşılaştırıldığında daha yüksek ısıl genişleme katsayısına sahiptir. Rejenerasyon sırasında oluşacak bu gerilmeleri azaltmak için segmentler halinde üretilirler. Segmentler alümina silikat içeren ve düşük elastik modülüne sahip özel bir çimento yardımıyla birbirlerine bağlanarak dizel partikül filtre oluşturulur. SiC üretim yöntemleri arasında silika bağlı, yeniden kristalleştirilmiş (R-SiC), sinterlenmiş (S-SiC), silisyum bağlı (Si-SiC) veya sıvı faz ile sinterlenmiş LPS-SiC bulunmaktadır. İlk iki yöntemde ilave veya ek bir süreç uygulamadan gözenekli seramik üretilirken diğer yöntemlerde ek işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek sertliğe sahip olan SiC üretim sırasında özellikle ekstrüzyon ile şekillendirme yapılıyorsa cihazda ve kalıpta aşınmalara sebep olur.

Kordierit ile kıyaslandığında SiC yüksek ısı genleşme katsayısına sahip olduğundan kullanım sırasında oluşan ısı gerilmelere dayanıklı olabilmesi için filtreler tek parça yerine birçok parça olarak üretilir. SiC'ün yüksek ısı iletimi, mekanik ve kimyasal direnci kordierit ile kıyaslandığında DPF uygulamaları için sahip olduğu avantajlardır [30-68].



Şekil 3.5. Tek parça kordierit ve çok parça(segmentli) olarak üretilmiş SiC DPF [40]

3.8.2.3. Müllit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)

Müllit dizel partikül filtre için; düşük termal genleşme katsayısı olmasına rağmen yüksek termal ve kimyasal kararlılığından dolayı en uygun aday malzemelerden biridir. Malzemenin üretimi sırasında yüksek mukavemete sahip iğnemsiz müllit kristalleri oldukça yüksek miktarda camsı fazın içinde oluşurlar. Bu camsı faz malzemenin termal kararlılığını olumsuz etkiler. Bu nedenle Pyzik ve Li [47] tarafından yapılan çalışmada kil ve Al_2O_3 'den, SiF_4 atmosferi altında katalitik sentez ile iğnemsiz müllit taneleri elde edilmiştir. Üretilen malzemenin ısı genleşme katsayısı SiC ile benzer olmasına karşın rejenerasyon davranışı ve dayanımı yüksek, basınç kaybı düşük olan DPF'ye ulaşmışlardır. [47].

3.8.2.4. Alüminyum Titanat ($Al_2O_3 \cdot TiO_2$)

Alüminyum titanat uzun yıllardır otomotiv endüstrisinde çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Alüminyum titanat mükemmel ısı şok dayanımına sahip malzemelerdendir. Kordierit gibi alüminyum titanat kristalleri de anizotropik ısı

genleşme katsayısına sahiptir ve bu nedenle üretilen malzemede oluşan mikro çatlaklar Young Modülüyle birlikte mukavemeti düşürür. Ticari olarak kullanılan filtrelerin yapısında %70 alüminyum titanat bulunurken, kalan fazlar Ca/Sr-feldispat ve müllittir. Alüminyum titanat esaslı DPF'ler mükemmel ısı şok dayanıma ve yüksek kimyasal-ısı kararlılığına sahip olmasına karşın mekanik mukavemeti ve ısı iletimi kordieritten bile daha düşüktür.

Çizelge 3.3'de ticari olarak kullanılan seramik DPF malzemelerin özellikleri daha belirgin bir şekilde kıyaslama yapılabilmesi için bir arada verilmiştir [30-68].

Çizelge 3.3 . Ticari olarak kullanılan seramik DPF malzemelerin özellikleri [30]

Özellik	Birim	Kordierit	SiC	Müllit	Al-titanat
Yoğunluk	(g/cm ³)	2.1	3.1-3.2	2.9	3.3
Isıl iletimi	(W/mK)	1-3	90	4-5	1.5-3
Isıl genleşme katsayısı	(10 ⁻⁶ /°C)	0.9-2.5	4.7-5.2	4.4	-0.5-3
Young modülü	(GPa)	130	410	150	20
En yüksek kullanım sıcaklığı	(°C)	1350	1500	1600	1500
Korozyon direnci		-	+	o	o
Maliyet		++	-	+	+

OS: oda sıcaklığı, -: kötü, o: ortalama, +: iyi, ++: çok iyi

3.8.2.5. Silisyum nitrür (Si₃N₄)

Emisyon sınırlamalarının ve DPF malzemeler ile ilgili beklentilerin her geçen gün artmasına ve ticari olarak kullanılan seramiklerin üretim ve kullanım sırasında çeşitli sorunlar yaratması nedeniyle alternatif seramik malzemeler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Kordierit çok düşük mukavemete, sıcaklık dayanımına ve kimyasal dirence sahiptir. Ayrıca, filtre için oldukça düşük yüzey alanı (1 m²/g) yaratır [69]. SiC ise mükemmel ısı ve kimyasal kararlılık göstermesine karşın düşük ısı şok dayanımı nedeniyle parçalı olarak üretilmektedir. Bu da maliyetlerin artması ve yaygın kullanımının engellenmesi anlamına gelmektedir.

Si_3N_4 bahsedilen tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldıracabilecek özelliklere sahiptir. Kordierite göre mekanik, sıcaklık ve kimyasal dayanımı daha iyidir. SiC ile kıyaslandığında ise ısı şok direnci daha yüksektir, bu nedenle de üretimi tek parça yapılabilir. Yüksek mukavemete sahip olması nedeniyle Si_3N_4 'den daha yüksek gözenek hacmine sahip filtre üretilebilir. Si_3N_4 'ün filtre malzemesi olarak tercih edilmesindeki bir neden de çubuksu tane şekline sahip olması ve bu özel şekil sayesinde yüksek filtreleme alanı yaratabilmesidir.

Geleneksel Si_3N_4 üretim süreçlerinin yüksek maliyete sahip olması, küçük gözenek boyutu ($\leq 1 \mu\text{m}$) nedeniyle geçirgenliklerin ticari malzemelere göre çok zayıf olması ve ısı iletiminin SiC'e göre düşük olması malzemenin ticari olarak kullanılmasındaki en büyük engellerdendir.

Si_3N_4 'ten DPF üretimi ilk olarak Asahi Glass Co. Ltd. tarafından gerçekleştirilmiş olup maliyetteki dezavantajı ortadan kaldırmak için başlangıç tozu olarak Si_3N_4 yerine daha ucuz olan Si kullanılmıştır. RBSN yöntemi ile tek parça olarak 0.3 mm duvar kalınlığında ve 14.3x15.2 cm boyutlarında bal peteği şeklinde DPF üretilmiştir. Üretilen malzemenin tüm özellikleri karakterize edilerek Çizelge 3.4'de ticari kordierit ve SiC filtreler ile karşılaştırmalı şekilde verilmiştir. En yüksek gözenek miktarına sahip olmasına karşın en yüksek mukavemete Si_3N_4 filtrede ulaşılmıştır. Isıl şok direnci, ısı genişmesi ve Young modülü değerleri SiC'e göre DPF uygulamasında avantaj sağlamaktadır. Temiz bir DPF'nin basınç kaybı $900 \text{ m}^3/\text{s}$ akış hızı altında 3.5-5 kPa olması gerekirken Si_3N_4 filtre için bu değer 18 kPa olarak ölçülmüştür. Basınç kaybının bu denli yüksek olması Si_3N_4 'ün ticari olarak kullanılmasının önündeki en büyük engeldir [70].

Çizelge 3.4. Si₃N₄ DPF'nin ticari DPF'ler ile karşılaştırılması [70]

Özellik	Birim	Kordierit	SiC	Si ₃ N ₄
Hücre boyutu	(cpsi/mm)	200/14	200/14	200/12
Gözenek oranı	(%)	40	45	60
Ortalama gözenek boyutu	(µm)	10	13	9
Basma mukavemeti (A,B,C yönünde)	(MPa)	1/0.1/0.1	6/5/1.5	18/9/2
En yüksek kullanım sıcaklığı	(K)	1473	2273	1873
Isıl genleşme katsayısı	(10 ⁻⁶ /K)	1	4	3
Isıl şok direnci	(ΔK)	600	300	500
Isıl iletimi (oda sıcaklığı)	(W/mK)	2	60	40
Young modülü	(GPa)	–	60	30

3.9. Gözenekli Si₃N₄ Üretimi

Yüksek sertliğe ve yoğunluğa sahip Si₃N₄ seramiklerinin olumsuz yönlerinden bir tanesi sinterleme sonrası işlenmelerinin zor olmasıdır. Malzemenin işlenebilirliğini arttırmanın bir yolu hasar sırasında gösterdiği deformasyonu azaltacak şekilde malzemede gözenek oluşturmaktır. Gözenekli Si₃N₄ üretimine yönelik ilk çalışmalar da bu amaçla yapılmıştır [49]. Mükemmel ısıl ve kimyasal dayanıma sahip olması nedeniyle Kawai ve ark.'nın [57] membran filtre olarak gözenekli Si₃N₄ üretmesiyle malzeme için yeni bir kullanım alanı ortaya çıkmıştır. Bu çalışma sonrasında gözenekli Si₃N₄ üretimi ve uygulama alanları üzerine yoğun araştırmalar yapılmaya başlanmıştır.

Gözenekli Si₃N₄ üretmek için kullanılan yöntemler arasında; düşük miktarda sinterleme ilaveleri ile kısmi sinterleme yapılması, reaksiyon bağlı Si₃N₄ (RBSN), karbotermal indirgeme ve nitrürleme (CRNSN), yanma sentezi (kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi-SHS) veya gözenek oluşturucu ilave kullanımı verilebilir [56-75].

3.9.1. Gözenek oluşturucu ilavelerle gözenekli Si₃N₄ üretimi

Gözeneğin hacimsel dağılımı, boyutu ve şeklinin kontrol edilebilmesi bu yöntemde mümkün olup genellikle düşük buharlaşma sıcaklığına sahip organik ilavelerle gözenek oluşturulur.

Li ve ark. α -Si₃N₄ tozuna hacimce %10–40 arasında değişen oranlarda benzoik asit ilave ederek hacimce %34–59 gözenek içeren malzemeye ulaşmışlardır. Yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesi sonrası, iki farklı şekilde ve boyutta gözeneğe ulaşılmıştır. Küresel şekilli gözeneklerin boyutu 1 μ m'den küçük iken, düzensiz şekle sahip gözenekler 6 μ m'den büyük boyuta sahiptir[71].

Diaz ve Hampshire ortalama 15 μ m tane boyutuna sahip mısır nişastasını hacimce %2,5–40 arasında α -Si₃N₄ tozuna ilave ederek hacimce en fazla %25 gözeneğe sahip β -Si₃N₄ üretmişlerdir. İlave miktarının artmasına paralel olarak malzemedeki gözenek boyutunun da artış gösterdiği görülmüştür. Hacimce %15 nişasta ilavesinde ulaşılan gözenek boyutu 30 μ m iken %40 ilave miktarında gözenek boyutu 40 μ m'ye çıkmıştır[72].

Yang ve ark. Gözenek oluşturucu olarak 13 nm ve 5 μ m boyutunda iki farklı C tozunu hacimce %1–5 arasında değişen oranda α -Si₃N₄ tozuna katmışlardır. Gözenek oluşturucu ilavenin boyutuna bağlı olarak, malzemedeki gözenek miktarı değişmiş, küçük boyuttaki C ilavesi ile gözenek miktarının artış gösterdiği görülmüştür. 13 nm boyutundaki C tozu ile 1750°C'de 2 s. Yapılan sinterleme sonrasında elde edilen gözenek hacmi %55.3 iken 5 μ m boyutuna sahip C tozu kullanıldığında aynı sinterleme koşullarında ulaşılan gözenek miktarı %49.2'ye düşmüştür. Gözenek miktarındaki farklılaşmanın nedeni olarak da başlangıç yaş yoğunluklarının farklı olmasına bağlanmıştır. Gözenek boyutu karakterizasyonu sadece 13 nm boyutundaki C tozu için yapılmış, 1750°C'de sinterlenen numunelerin ortalama gözenek boyutu 0.2 μ m iken, 1850°C'de yapılan sinterleme sonrası 1 μ m'ye çıkmıştır[73].

A.Kalemtaş ve ark. yaptığı çalışmada, Si₃N₄ tozu içerisine %10 ve 20 oranında patates nişastası karıştırılmış ve farklı sinterleme ilavelerinin ve başlangıç tozlarının etkisi incelenmiştir. %42-58 gözenek değerlerine ulaşılmış ve

mukavemetin gözenek ile beraber mikroyapı gelişiminin de etkili olduğu bulunmuştur[95].

Akrilik, fenolik reçine [70,75], polisilazan [76] gibi ilaveler kullanılarak da gözenekli Si₃N₄ üretimine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

3.9.2. Reaksiyon bağlı Si₃N₄ (RBSN) yöntemi ile gözenekli Si₃N₄ üretimi

Bu yöntemde gözenekli Si₃N₄, başlangıç hammaddesi olarak kullanılan Silisyum tozunun ergime sıcaklığının (1420°C) altındaki bir sıcaklıkta nitrülenmesiyle elde edilir.

Reaksiyon bağlı Si₃N₄ seramikleri, başlangıç Silisyum tozunun düşük maliyeti, sinterleme sonrası pişme küçülmesinin az olması nedeniyle boyut kontrolünün kolaylığı ve yüksek sıcaklıkta iyi ısıl ve kimyasal direnç göstermesi gibi olumlu özelliklere sahip olmalarına karşın mekanik özellikleri ileri mühendislik uygulamaları için yetersiz değerlerdedir [76]. Bu yönü iyileştirebilmek için nitrüleme işleminden önce ön-sinterleme [77] veya nitrüleme sonrası sinterleme yapmak gerekir [78]. Yapılan ilave işlemlerle malzemenin üretim maliyeti de artmaktadır. Nitrüleme sonrası yapıda artık Silisyumun kalması yöntemin ikinci olumsuz tarafıdır.

RBSN yöntemiyle üretilen Si₃N₄ bal petekleri 1750°C sinterlenmiş ve hacimce %70 gözenek oluşturu ilavesiyle %64-68 gözeneğe hacmine ve 9-20 µm boyutunda gözeneğe ulaşılmıştır. Bal peteği yapısında elde edilen en yüksek mukavemet değeri 6 MPa olarak ölçülmüştür [70].

3.9.3. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme (CRNSN) yöntemi ile gözenekli Si₃N₄ üretimi

Yüksek gözeneğe sahip Si₃N₄ üretmek için kullanılan yöntemlerden bir tanesi de CRNSN olup SiO₂'nin azot atmosferi altında karbotermal olarak indirgenmesi esasına dayanır. SiO₂, C ve az miktardaki sinterleme ilaveleri başlangıç hammaddeleri olarak kullanılır. Başlangıç hammaddelerinin ucuz olması sebebiyle

Si₃N₄ üretimi çok daha düşük maliyetle gerçekleştirilebilmektedir. Denklem 3.2’de görülen reaksiyonla Si₃N₄ üretilir.



Yöntem sırasında kullanılan azot gazının basıncı oldukça önemlidir. Düşük basınç değerlerinde SiC oluşması ihtimali bulunmaktadır. Nitrürleme işlemi sonrası, yüksek pişme küçülmesi ve kütle kayıplarına ulaşılması yöntemin diğer olumsuz yönlerindedir. Shan ve ark. nano (20-30 nm) ve mikro (5 µm) boyuta sahip karbon, 10µm kuvars kullanarak deneyler gerçekleştirmişlerdir. Karbon ve silikayı molar oranda birleştirmişlerdir. Çeşitli sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda nano boyutta kullanılan karbon ile %14.3 pişme küçülmesi ve %48.9 kütle kaybına sahip hacimce %68.8 gözenek içeren malzeme üretmişlerdir. Üretilen malzemenin eğme mukavemeti 19.6 MPa olarak ölçülmüştür. Mikron boyutunda kullanılan karbon ile yapılan deneylerde %29 pişme küçülmesi ve %55,4 gözenek hacmine sahip malzeme üretilmiştir. Mikron boyutundaki karbon ile mukavemet değeri 16,5 MPa olarak ölçülmüştür[79].

S.Y. Shan ve ark.[80] silika tane boyutunun ve sinterleme ilavelerinin mikroyapıya ve mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. 0.6 MPa azot basıncı kullanarak 1800 °C’de yapılan deneylerde 1 µm ve 0,2 µm tane boyutuna sahip kuvars kullanılmıştır. İki farklı ilavenin Y₂O₃ ve Y₂O₃ - Al₂O₃ mikroyapı ve mekanik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda; daha ince tane boyutuna sahip başlangıç tozlarının daha büyük aspekt oranına sahip β-Si₃N₄ oluşumuna ve homojen bir gözenek boyut dağılımına sebep olduğu görülmüştür. Küçük tane boyutu karbon ile daha fazla yüzeyde fiziksel temas olacağı için reaksiyon kinetiklerini hızlandırmaktadır. Sisteme Y₂O₃ - Al₂O₃ ilavesi ile sistemin ergime sıcaklığı düşmektedir. Bu yüzden yoğunlaşma artmakta ve gözenek hacmi azalmaktadır[80].

Yang ve ark. silika ve karbon karası kullanarak farklı molar karbon oranının, farklı miktarda ilavelerin ve çekirdekleştiricilerin etkisini incelemiştir. Bu çalışmalarda 0,8µm tane boyutuna sahip kuvars ve 13 nm boyutunda karbon karası ile % 5 Y₂O₃ ilave eklenmiştir. Azot gaz basıncı 0,6 ve 0,1 MPa olarak yapılan

deneylerde gaz basıncı 0,1 MPa olduğunda yapıda SiC oluşmuştur. Yapının tamamının Si₃N₄ olması için gaz basıncının 0,5 MPa'dan yukarıda olması gerekmektedir[81].

İlaveli ve ilavesiz olarak yapılan deneylerde; ilavesiz olan kompozisyonda β-Si₃N₄ hiç oluşmamıştır. İlaveli olan kompozisyonda ise 1700°C'nin üzerinde %100 β-Si₃N₄ elde edilmiştir[81].

Farklı karbon molar oranlarında gözenekler incelendiğinde ise; C/SiO₂ oranı 3 olduğunda yapıda yanmamış karbon kalmakta ve yoğunluk artmaktadır. C/SiO₂ oranı 1,9-2,2 olduğu durumda ise yoğunlukta çok büyük bir fark gözlemlenmemektedir ve % 60 gözenekli malzeme üretilmektedir[81].

Çekirdekleştiricinin α yada β-Si₃N₄ olmasının mikroyapı üzerine olan etkileri incelendiğinde α-Si₃N₄ çekirdekleştiricisinin ilavesi ile daha homojen ve uzamış taneler elde edilirken β-Si₃N₄ ilavesi ile uzamış taneler gözlemlenmemiştir. Bunu sebebi ise; α-Si₃N₄ ilavesi ile düşük sıcaklıkta α-Si₃N₄ oluşması ve daha düşük sıcaklıklarda β-Si₃N₄ dönüşmesi olarak açıklanmaktadır[81].

Mekanik özellikler incelendiğinde; C/SiO₂ molar oranı 2 olduğunda en yüksek mukavemet değeri olarak 35 MPa olarak ölçülmüştür[81].

S.Y.Shan ve ark. Kuvars ortalama tane boyutunun değişiminin mukavemet ve mikroyapı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Kuvars tane boyutunun düşmesiyle pişme küçülmesi ve mukavemet artmakta, gözeneklilik azalmaktadır. 0,2 µm silika tane boyutuna sahip başlangıç kompozisyonunda gözenek miktarı %55 ve mukavemet 60 MPa olarak ölçülmüştür[82]. Yöntemin özellikle DPF uygulamaları için olumlu yönü mikroyapıda visker şekilli tanelerin elde edilebilmesidir. SiO₂ ve C arasındaki reaksiyon sonrası SiO ve CO gazları meydana gelir ve buhar-sıvı-katı mekanizmasını bu gazlar oluşturarak visker şekilli Si₃N₄ tanelerinin gelişimine katkıda bulunurlar. Viskerler ise filtrenin yüzey alanını artırarak filtrelemenin daha etkin yapılmasını sağlar [82].

J.Krestan ve ark. pirofilit hammaddesiyle karbotermal indirgeme nitrüleme yöntemi ile Si₃N₄ üretmeye çalışmışlardır. Farklı Azot gazı akış hızlarında hangi fazların oluştuğu üzerinde denemeler yapmışlardır. Sonuçlara göre; Azot gazının akış hızının düşmesiyle SiC'ün oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir, pirofilitten ile

sentezlenen Si_3N_4 ile birlikte farklı ikincil fazlarında olduğu da tespit edilmiştir[83].

H.Arık'ın çalışmasında ise diatomit hammaddesi karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile Si_3N_4 sentezlemesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda diatomitin yapısında buluna K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 gibi oksitlerin β - Si_3N_4 oluşumunu hızlandırdığını fakat bu oksitlerin sistemden uzaklaşması için uzun bekleme sürelerinin gerektiği belirlenmiştir. Bununla birlikte yapıda kristobalit, SiC gibi ikincil fazlarda belirlenmiştir[84].

A.O.Kurt ve T.J. Davies'in yaptığı çalışmada ise sepiyolit ile farklı karbon kaynakları kullanılarak karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi Si_3N_4 sentezlenmeye çalışılmıştır[85].

Yuan L. ve ark. yaptığı çalışmada karbothermal indirgeme ve nitrürleme ile reaksiyon bağlı nitrürleme yöntemini bir arada kullanmışlardır. Si tane boyutunun etkisini incelemişlerdir. İnce boyutlu silisyum nitrürün mekanik ve gözenek dağılımını iyileştirdiğini rapor etmişlerdir[86].

H.Ji ve ark. yaptığı çalışmada çöktürülmüş silika atığı ve karbon kullanılarak karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile α - β Si_3N_4 sentezlenmiştir. Bu çalışmada farklı cinsteki karbon kaynaklarının ve sıcaklıklarının mikroyapı ve faz gelişimine etkisi incelenmiştir. Mikroyapı ve faz gelişimi en iyi karbon karası ve 1400 - 1500 °C'de 5 saat azot gazı akışıyla elde edilmiştir [196].

K. Chen ve ark. yaptığı çalışmada karbotermal indirgeme nitrürleme yönteminde SiO_2 kaynağı olarak kuvars kullanılmıştır. C/ SiO_2 oranı ve Fe_2O_3 miktarı üzerinde çalışmalar yapılmıştır. C/ SiO_2 oranı 2 ve Fe_2O_3 miktarı %5 olan ve 1600 °C'de 3 saat sinterleme yapılan çalışmalarda mikroyapısal olarak ve faz analizlerine göre en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Fazla karbonun SiC oluşumunu arttırdığı ve Fe_2O_3 miktarı arttıkça düşük sıcaklıkta ötektik olduğu için β - Si_3N_4 miktarının arttığı bulunmuştur[97].

Y. Zahou ve ark. yaptığı çalışmada, karbothermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile sadece α - Si_3N_4 sentezlenmeye çalışılmıştır. Bunun için yüzey alanı 493 m^2/g olan mezopor silika kompoziti-C/SBA15, kullanılmıştır. Silika kaynağı olarak kullanılan C/SBA15'in yüzey alanı yüksek olduğu için C- SiO_2 fiziksel değme noktaları artmış dolayısıyla reaksiyon kinetikleri artmıştır. Nitrürleme sıcaklığı

1300-1380°C civarlarına çekilmiştir. Bu çalışmayla β -Si₃N₄ oluşturmada α -Si₃N₄ sentezlenmiştir[98].

E.F.Neto ve ark. yaptığı çalışmada, silika kaynağı olarak çeltik kullanılmıştır. Geleneksel karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile mikrodalga yöntemini kombine ederek β -Si₃N₄ elde edilmesi üzerinde çalışılmıştır. Geleneksel yöntemde sinterleme süresi 6 saat sürerken mikrodalga ile sinterleme 40 dakika sürmektedir. Sıcaklığın hızla yükselmesinden dolayı SiC oluşumu gözlemlenmiştir[99].

3.9.4. Düşük miktarda sinterleme ilaveleri ile kısmi sinterleme

Yüksek gözeneğe ve üstün mekanik özelliklere sahip gözenekli Si₃N₄ kontrollü oranda ilaveler kullanarak kısmi sinterleme ile üretilebilir. Kısmi sinterleme, şekillendirilmiş seramik tozların sabit oranda yoğunlaştırılması ilkesine dayanır [67]. Bu yöntemde; kullanılan ilaveler, ısıtma koşulları, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sıcaklığındaki bekleme süresi gözenek oluşumunda etkilidir.

Yöntemin olumsuz yönü yüksek saflığa ve dolayısıyla maliyete sahip başlangıç α -Si₃N₄ tozunun kullanılmasıdır. Endüstriyel uygulamalarda Si₃N₄ üretim maliyetini düşürmek oldukça önemlidir. Bu nedenle Yang ve ark. düşük saflığa sahip α -Si₃N₄ tozu kullanarak gözenekli Si₃N₄ üretmişlerdir. 1700 ve 1800°C’de yapılan sinterleme sonrasında ulaşılan pişme küçülmesi ve kütle kaybı <%4 olup ulaşılan en yüksek gözenek oranı da %47’dir. Bu gözenek miktarındaki mukavemet değeri 170 MPa olarak ölçülmüştür [68].

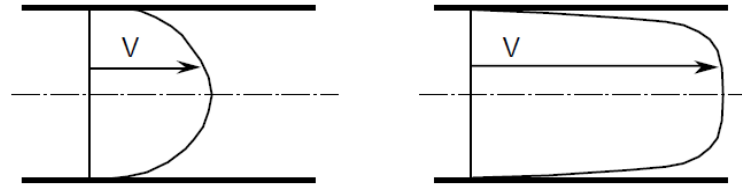
Yaygın olarak kullanılan yöntemler yukarıda belirtilmiştir. Her yöntemin kendi içinde avantajları ve dezavantajları vardır. RBSN ile üretimde mikroyapı kontrolü zor ve mukavemet değerleri kısmen daha düşüktür. CRNSN üretiminde ise maliyet açısından diğer yöntemlere göre çok daha düşüktür. Bununla beraber mikroyapı kontrolü ve mukavemet açısından daha iyi değerlere sahiptir. Bu yöntemin dezavantajı ise yüksek pişme küçülmesi ve yüksek kütle kaybıdır. Kısmi sinterleme ise yüksek başlangıç tozu maliyetine karşın yüksek mukavemet ve iç yapı kontrolünün kolay kontrol edilebilmesi açısından avantajlıdır. Oksidasyon yönteminde ise düşük sinterleme sıcaklığı ve hava atmosferinde sinterlenmesine

karşı yüksek mukavemet elde edilebilmekle birlikte yapıda oluşan kristobalit oluşması DPF için en büyük tehdittir[82].

3.10. Gözenekli Malzemelerde Akış

Gözenekli bir malzemedeki akışkanın ilerlemesi, birçok mühendislik uygulamasında olduğu gibi seramik teknolojisinde de önemli bir konu olup, sıvıların arıtılmasında kullanılan membranlarda, gaz akışının gerçekleştiği tüm filtrelerde ve seramik süspansiyonların koloidal filtrasyonunda pratik olarak kullanılmaktadır [87].

Akışkan, bir kanal boyunca ya paralel (laminer akış) ya da karışık-düzensiz (türbülans akış) yol izleyerek ilerler. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi laminer akışta, akışkan eş merkezli, iç içe geçmiş ince silindirler şeklinde ilerleme davranışı gösterir. Merkezde en yüksek akış hızına ulaşılmaktadır. Türbülans akışta ise hız dağılımı daha düzenli olmasına karşın tabakalar arasında düzensizlik olduğundan hız ve basınçta dalgalanmalar oluşur. Tabakalar arası düzensizlik, ısı transferinde olumlu bir etkiye sahiptir fakat hız ve basınç dağılımında dalgalanmalara yol açtığından bu özelliklerin kullanıldığı uygulamalarda gerçekleşmesi çok istenmemektedir [88].



Şekil 3.6. Temel iki akış türünün (a) paralel akış ve (b) karışık akışın hız profillerinin modellenmesi [88]

Akışın cinsini; akışkanın özellikleri (viskozitesi ve yoğunluğu), hız ve akışkanın ilerlediği gözeneklerin geometrisi belirlemektedir. Laminer akış genelde düşük yoğunluğa sahip akışkanlarda, küçük hızlarda veya malzemedeki gözenek boyutu küçük ise görülmektedir [88].

3.10.1. Geçirgenlik nedir?

Geçirgenlik; belli bir basınç farkı altında, bir akışkanın, gözenekli bir malzemenin boşluklarında ne kadar kolay ilerlediğini ifade eden makroskopik bir ölçü olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle, geçirgenlik sadece akışkana ya da malzemeye ait bir özellik olmayıp ikisi arasındaki etkileşim sonrası ortaya çıkan bir durumdur.

Gözenekli malzemelerin geçirgenlik değerlerini hesaplamada kullanılan iki temel eşitlik Darcy Yasası ve Forchheimer Eşitliği'dir [89]. Fransız bilim insanı Henry Darcy, kum tanelerini kullanarak su artıtımı üzerinde çalışmış ve su akışı laminer olduğunda, akış hızı ile hidrolik değişimin (mesafeye bağlı olarak hidrolik basınçta meydana gelen değişim; dh/dl) orantılı olduğunu bulmuştur. Bu orantının sabitine de geçirgenlik demiştir.

$$Q = -K A \frac{dh}{dl} \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'te Q: akış oranını, K: geçirgenliği, A: akışın gerçekleştiği alanı ve dh/dl : hidrolik değişimi vermektedir. Akışkan olarak gaz veya buhar kullanıldığında hidrolik değişim ifadesi yerine basınç düşüşü ya da basınç kaybı (ΔP) olarak adlandırılan ifade kullanılması daha anlamlı olmaktadır. Basınç kaybı, ölçümü yapılan gözenekli malzemede gazın malzemeye girmeden önceki basınç değeri ile (P_i), malzemenin çıkarken sahip olduğu basınç değeri (P_o) arasındaki farktır. Darcy Yasası, basınç kaybı ve akış arasındaki ilişkiyi doğrusal olarak ifade etmektedir. Bu durumda Darcy Yasası Eşitlik 3.4'te görülen denklem ile ifade edilmektedir.

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (3.4)$$

Bazı durumlarda basınç kaybı ve akış arasındaki ilişki, eylemsizlik ve türbülansın katkısıyla parabolik bir değişim gösterebilir ve doğrusallıktan sapmalar görülebilir. Bu durumdaki akışın modellenmesi ile ilgili ilk çalışmalar Forchheimer

tarafından yapılmış olup, geçirgenlik Eşitlik 3.5'te görülen Forchheimer (Darcian olmayan) ifadesi ile hesaplanmaktadır.

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (3.5)$$

Eşitlik 2.4 ve 2.5'teki ifadelerden dP/dx : akış boyunca görülen basınç kaybını, μ akışkanın mutlak viskozitesini, k_1 : Darcian geçirgenlik katsayısını, ρ : akışkanın yoğunluğunu, k_2 : Darcian olmayan geçirgenlik katsayısını ve v_s : akış hızını ($v_s=Q/A$ şeklinde hesaplanmaktadır) ifade etmektedir. k_1 ve k_2 değerlerinin her ikisinin de geçirgenlik olarak adlandırılmasına karşın k_1 'in birimi m^2 ve k_2 'nin biriminin m olduğuna dikkat edilmelidir [90].

3.10.2. Geçirgenliğin deneysel olarak değerlendirilmesi

Geçirgenliğin deneysel olarak değerlendirilmesinde ise sabit bir rejimde, gözenekli bir malzeme boyunca bir akışkanın akması sağlanır. Bu deneyde kullanılan malzeme genelde disk veya silindir şeklinde olup belirli bir kalınlığa ve alana sahiptir. Malzeme deneysel düzeneğe akışkanı sızdırmayacak şekilde yan olarak yerleştirilir. Akışkanın malzemeye giriş ve çıkış basınçları akış oranı veya akışkanın hızına bağlı olarak kaydedilir. Eğer Forchheimer eşitliği kullanılacaksa, toplanan veriler en küçük kareler yöntemi kullanılarak $y = ax + bx^2$ ifadesine sahip olan parabolik bir modele uygun hale getirilir. Burada y : $(P_1^2 - P_0^2)/2PL$ (sıkıştırılabilir akışkanlar için), x : v_s ifadelerini vermektedir. Geçirgenlik değerleri bulunan a ve b değerlerinden $k_1 = \mu/a$ ve $k_2 = \rho/b$ ile hesaplanır [90].

3.10.3. Geçirgenliği etkileyen değişkenler nelerdir?

Geçirgenliği etkileyen yapısal değişkenler; etkin gözenek özellikleri (gözenek miktarı, gözenek boyutu), dolambaçlılık (tortuoosite) ve yüzey alanıdır [89-90].

a) Gözenek Özellikleri

Gözenek miktarının geçirgenlik üzerine etkisinden bahsederken bu kavram yerine etkin gözenek miktarı kullanılır. Gözenekli bir malzeme, bir basınç farkı altında, herhangi bir gaz veya sıvı akışına maruz kaldığında akış malzemenin tüm boşluklarında gerçekleşmez. Bazı kısımlarda, gaz veya sıvı durgundur ve bu alanların akışa hiç katkısı yoktur. Bu nedenle geçirgenliğe malzemenin sahip olduğu tüm gözenek miktarının değil etkin gözenek miktarının etkisi bulunmaktadır. Moreira ve ark. [73] ppi değerleri farklı olan SiC–Al₂O₃ köpüklerin etkin gözenek ve geçirgenlik değerlerini ölçmüşlerdir. Malzemelerin ppi değeri arttıkça, gözenek miktarı ve etkin gözenek miktarı artmış olup paralel olarak geçirgenlik değerlerinde de yükselme gözlemlenmiştir.

Gözenek boyutu ile geçirgenlik arasındaki ilişki de yine aynı çalışmada araştırılmış olup artan gözenek boyutu ile geçirgenliğin de yükseldiği görülmüştür. Köpüklerin ppi değeri arttıkça, gözenek boyutları ve geçirgenlikleri de azalmıştır. 8 ppi değerindeki SiC–Al₂O₃ köpük 2.30 mm ve 20 ppi köpük 0.80 mm gözenek boyutuna sahipken, Darcy geçirgenlik değerleri sırasıyla 4×10^{-7} ve 0.7×10^{-7} m² olarak hesaplanmıştır [91].

b) Dolambaçlılık (Tortuozite)

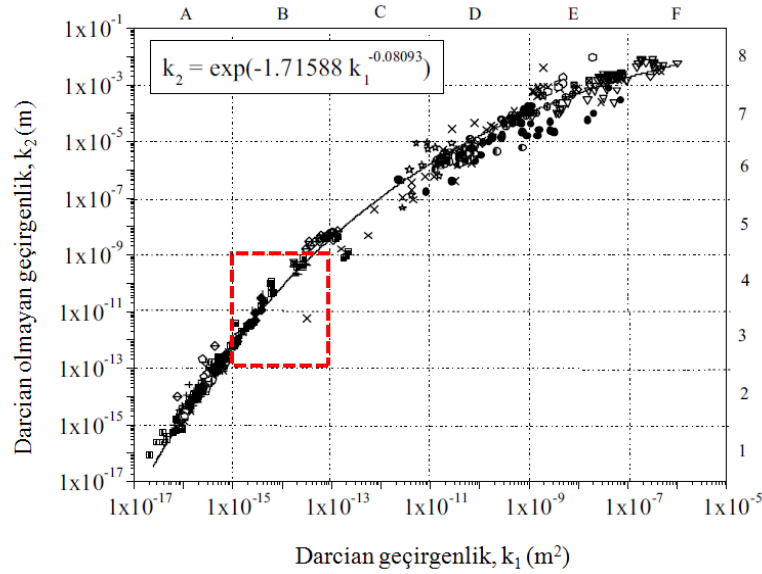
Dolambaçlılık, gözenekli malzeme ile akışkan arasındaki etkileşim sonucu meydana gelen ve akışkanın malzeme içinde kat ettiği mesafenin (L_e), malzemenin kalınlığına (L) oranlanmasıyla elde edilen bir özelliktir. Malzeme içinde gaz veya sıvı, ne kadar fazla yol izliyorsa dolambaçlılık değeri o kadar yüksek olur. Bu değer ölçümünde akustik veya elektriksel teknikler kullanılabilir. Johnson ve ark. [92] farklı yoğunluklara sahip ergimiş cam yataklarının dolambaçlılık değerini ses hızlarını kullanarak ölçmüşler ve artan gözenekle birlikte dolambaçlılık değerinin azaldığını bulmuşlardır.

c) Yüzey Alanı

Yüzey alanı ile geçirgenlik arasındaki ters orantılı bir ilişki vardır. Malzemenin yüzey alanının artmasıyla akışkan daha fazla engelle karşılaşacağından geçirgenlik değerleri azalmaktadır. Bölüm 3.2.1.'de bahsedilen SiC–Al₂O₃ köpüklerden 20 ppi'lik köpüğün, 8 ppi'lik köpüğe kıyasla daha yüksek yüzey alanına ve daha düşük geçirgenliğe sahip olduğu yapılan çalışma ile görülmüştür [91].

3.10.4. Gözenekli malzemelerin geçirgenlik değerleri

Innocentini ve ark. [90] literatürden derledikleri 23 yayındaki Darcian ve Darcian olmayan geçirgenlik değerlerini Şekil 3,7'de gösterilmektedir. Çizge oluşturulurken, gözenekli malzemeleri, Çizelge 3,5'deki gibi alt gruplara ayırmışlar ve her grubun çizgede belirli bir bölgede yer aldığını bulmuşlardır.

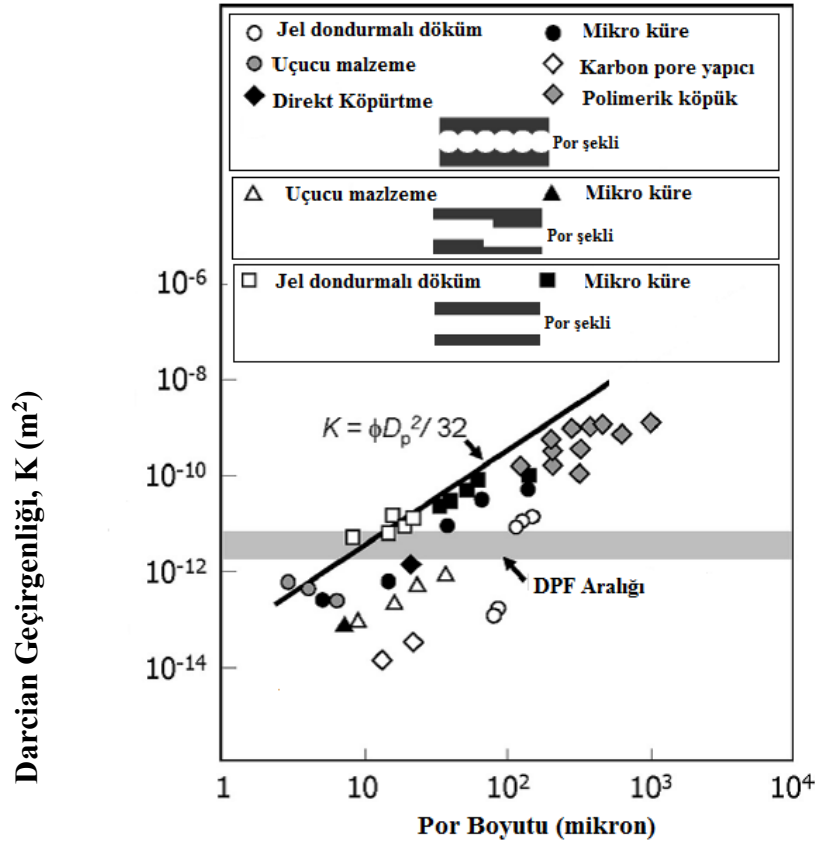


Şekil 3.7. Gözenekli malzemelere ait, literatürden derlenen Darcy ve Darcian olmayan geçirgenlik değerleri (kırmızı bölge bu tezde üretilen malzemelerin dahil olduğu bölgeyi göstermektedir) [90]

Çizelge 3.5. Gözenekli malzemelerin geçirgenlik değerlerine göre sınıflandırılması [90]

Malzeme	Şekil 3.7'deki konumu
Pişmemiş refrakter malzemeler	A1-A3
Pişmiş refrakterler ve tuğlalar	B3-B5
Nişasta içeren seramikler	B3-B4
Jel döküm köpükler	B3-B4-C4-C5-D6-E7
Fiber filtreler	C6-D6
Bal peteği (duvar akışlı filtreler)	C5-C6
Granül yatakları (küresel taneler)	D6-D7
Metal köpük filtreler (45-100 ppi)	E7
Seramik köpük filtreler (8-90 ppi)	E6-E7-F8

Aşağıda Şekil 3.8 'da üretim yöntemlerinin gözenek boyutu ve Darcian geçirgenliğine göre grafiği gösterilmiştir. DPF için ticari olarak olması gereken geçirgenlik aralığı belirtilmiştir. Buna göre güncel olarak kullanılan üretim yöntemlerinden dondurmalı döküm yöntemi, taklit malzemeyle, organik uçucular ile ve direkt köpürtme yöntemi ile uygun geçirgenliğe sahip DPF üretilebilir.



Şekil 3.8. Üretim yöntemine göre Darcian geçirgenliği grafiği [90]

3.11. Günümüz DPF Teknolojisinin Durumu, Yeni Yapılan Çalışmalar, Eksiklikler ve Çözümleri

Şehirlerdeki araçların yol açtığı hava kirliliği insan sağlığını ciddi şekilde etkilemektedir. Ülkelerin sağlık harcamaları arttıkça, insanlar daha da bilinçlendikçe dünyadaki emisyon standartları daha da zorlayıcı hale gelecektir.

Ülkeler çevre standartlarına uyulması konusunda sıkı önlemler ve denetimler yapmaktadırlar. Mart 2014'de Paris'teki hava kirliliği tehlikeli seviyeye ulaştığı için Paris Belediyesi 4 gün boyunca toplu taşıma araçlarını, evlerin önündeki park yerlerini, şehir içindeki abone kartlarıyla kullanılan bisikletleri ücretsiz yapmış ve tek-çift plaka uygulamasına geçmiştir. Bu sayede insanların daha az arabalarını kullanmalarını sağlayarak hava kirliliğinin azaltılarak normal sınırlara getirilmesi amaçlanmıştır. Paris belediyesi hava kirliliğinin tekrar tehlikeli seviyeye ulaşması halinde bu önlemlere devam edeceğini açıklamıştır. [102-103].

Bu yüzden özellikle Avrupa Birliği ve diğer ÷lkelerde dizel ve benzinli araçlar için sıkı emisyon standartları mevcuttur. Őu anda Avrupa'da geçerli olan Euro 6 standardıdır. Euro 7 standartı için çalışmalar ve tartışmalar devam etmektedir. Özellikle otomobil üreticileri Euro 6'dan Euro 7'ye geçişinin problem yaratacağını savunmaktadırlar. Bu problemlerin başında; bu sıkı sınırlamaları uygulayabilmek için yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerektiğini ve bu teknolojilerin özellikle dizel araçların maliyetini arttıracaağını düşünmektedirler. Euro 7 ile birlikte daha rafine petrol ürünleri kullanılması gerekeceğini belirten üreticiler bununda dizel yakıtının fiyatını arttıracaağını ve dizel araçların satışlarının düşeceğini savunmaktadırlar[101].

Avrupa Birliği, Amerika ve Japonya'da emisyon kanunlarından dolayı bütün yeni üretilen araçlar Euro 5 standardını sağlamak zorundadır. Bu yüzden, seramik filtrelerin 2010 yılında Avrupa ve Amerika'da mühendislik seramiği alanındaki pazar büyüklüğü yaklaşık 1,5 milyar Euro'dur[51-52].

Egzoz salınımlarının giderek kısıtlanması ve gelişen katalizör teknolojileri nedeniyle 10 yıldan uzun süredir kullanılan DPF'lerin, geliştirilmesi gereken noktaları ortaya çıkmıştır. Bunlar, yüksek PM filtreleme/düşük NO_x salınımları, rejenerasyon aşamasındaki yüksek ısıl kütle ve PM filtreleme sırasında gerçekleşen ΔP artışıdır.

Her emisyon standardıyla atmosfere daha az miktarda PM atılması kanunlarla sınırlandırılmaktadır. Gelişmeye açık ilk nokta, Avrupa'da giderek sınırlanan PM salınım değerleri sonucu yüksek filtreleme etkinliği zorunla hale gelmektedir. Euro 6 standardı ile PM salınımının hem kütsel hem de sayısal olarak benzinli ve de dizel taşıtlarda ölçülecek olmasıdır. Ayrıca, NO_x değerleri de 18 g/km'dan 8 g/km'a Euro 6 ile düşürülecektir, bu nedenle de deNO_x teknolojilerinin de gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır [75].

Daha küçük partiküller tutulduğa filtre daha çabuk tıkanmakta, geri basınç artmaktadır. PM filtreleme sırasında gör÷len bu ΔP artışı, motorun performansını azaltır ve yakıt tüketimini artırır. Yüksek yakıt tüketimi, ise son yıllarda birçok çalışma yapılan CO₂ salınımını arttırmaktadır. Avrupa Birliği 2020 yılına kadar CO₂ salınım değerini 120 g/km'den 95 g/km'ye kadar indirmeyi planlamaktadır [93-94]. Filtrelerin tıkanmasıyla daha fazla rejenerasyon gerçekleşeceği için

Yüksek ısı kütlesi rejenerasyon sırasında filtrede aşırı sıcaklık artışına neden olacağından bölgesel olarak hatalar oluşmakta, dolayısıyla da DPF kullanım ömürleri kısalmaktadır. Markette lider durumda olan SiC DPF'ler Euro 6 standardını sağlarken Euro 7 standart için soru işaretleri vardır. SiC gözenek boyut dağılımları 8-15 mikron arasındadır[30-68]. Bundan dolayı, bu aralıktan daha küçük partikülleri tutma verimi düşüktür. Bu yüzden SiC bu dezavantajını gidermek için son yıllarda SiC filtrelerin üzerleri Si_3N_4 ile kaplanması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır[104,106].

Topateş G. ve ark.[104] yaptığı çalışmada SiC filtrelerin duvarları yaş ya da kuru yöntemle Si_3N_4 ile kaplanmıştır. Kaplama sonunda 100 mikron uzunluğunda Si_3N_4 taneleri gözlemlenmiştir. Kaplama yöntemi ile oluşan basınç farkı %300'lerden %54 değerlerine gerilemiştir[104].

Yapılan bu tez çalışmasında; dizel partikül filtre üretiminde henüz ticari olarak uygulaması bulunmayan gözenekli Si_3N_4 'ün DPF uygulaması için üretilmesi ve kullanım potansiyelinin araştırılması amaçlanmıştır. Filtre üretimi için daha ucuz bir üretim yöntemi olan karbon-silika karışımlarından karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi(CRNSN) ile reaksiyon bağlı silisyum nitrür yöntemi(RBSN) birleştirilerek gözenekli seramik üretilmiştir. Bu çalışmanın diğer yöntemlere göre avantajları vardır. Yüksek gözenek miktarı ve mukavemet değerleri elde edilebilir. Daha düşük maliyette başlangıç tozları kullanıldığı için üretim maliyeti daha düşüktür. CRNSN ve RBSN yöntemlerinin bir arada kullanılmasıyla oluşturulacak filtrenin Euro 7 standartlarını karşılayarak Si_3N_4 filtrelerin DPF pazarı için yeni bir seramik filtre üretilmesi hedeflenmektedir.

4. MALZEME VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

4.1. Standart Test ve Karakterizasyon Çalışmaları

Araştırmalarda kullanılan hammaddelere, üretilen gözenekli seramiklerin karakterizasyonları Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde, performans testleri ise Fraunhofer Seramik Sistemleri ve Teknolojisi Enstitüsü'nde (IKTS) yapılmıştır.

4.1.1. Tane boyut ve dağılımının ölçümü

Hazırlanan numunelerin tane boyut dağılımı ölçümlerinde lazer difraksiyon yöntemi ile ölçüm yapan Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılmıştır. Dağıtıcı ortam olarak izopropil alkol kullanılmıştır.

4.1.2. Su emme

Nitrülenmiş ve sinterlenmiş numunelere su emme testi TS EN ISO 10545-3 su emme tayinine göre; numunelerin kaynatma cihazına yerleştirilmesi ve suyun kaynamasından itibaren 2 saat süresince kaynatılması ve 4 saat bekletilmesiyle yapılmış ve Denklem (4.1) ile su emme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su emme} = \left(\frac{W - D}{D} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

D: Kuru Ağırlık

W: Su Emdirilmiş Ağırlık

4.1.3. Yoğunluk ve % görünür gözenek ölçümü

Nitrülenen ve sinterlenen numunelerin Archimed prensibine göre yığınsal ve görünen yoğunlukları ile % görünür gözenekleri Denklem (4.2), (4.3), (4.4) ile hesaplanmıştır (Richerson 1982).

$$\text{Yığınsal yoğunluk} \quad B = \left(\frac{W_a}{W_c - W_b} \right) \times D_{H_2O} \quad (4.2)$$

$$\text{Görünür yoğunluk} \quad T = \left(\frac{W_a}{W_a - W_b} \right) \times D_{H_2O} \quad (4.3)$$

$$\% \text{ Görünür gözenek} \quad P = \left(\frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

D : Kuru Ağırlık

W : Su Emdirilmiş Ağırlık

S : Su İçindeki Ağırlık

Numune hacmi $V = W - S$

4.1.4. Mukavemet ölçümü

Mukavemet Ölçümleri Instron marka 5581 model cihazı ile üç noktalı eğme testi ile belirlenmiştir. Cihazın destek ayakları üzerine yerleştirilen numuneye giderek artan yükü kırılıncaya kadar basınç uygulanmış ve Denklem (4.5) kullanılarak pişmiş mukavemet belirlenmiştir.

$$\sigma = \left(\frac{3xPxL}{2xbxd^2} \right) \text{N/mm}^2 \quad (4.5)$$

P: Kırılma Yüğü (N)

L: Destekler Arası Uzaklık (mm)

b: Numunenin Kırılan Yüzeyinin Eni (mm)

d: Numunenin Kırılan Yüzeyindeki Yükseklik (mm)

4.1.5. Faz analizi

Numunelerde meydana gelen fazların kalitatif analizleri X-ışınları difraktometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Bu analizler, Rigaku Rint series X-ışınları difraktometre cihazı ile, Cu tüpüne 40kV gerilim ve 30mA akımı uygulanarak elde edilen $Cu_{K\alpha}$ ışınımı ($\lambda=1,54046 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Seçilen numunelerden kesilen parçalar 2θ , 5° 'den 65° 'ye $2^\circ/\text{dak}$ ile tarama yapılarak incelenmiştir.

4.1.6. Mikroyapı analizi

Mikroyapı görüntülerini elde etmek için kırık yüzeyleri incelenmiştir. Kırık yüzey numunelerinin yüzey iletkenliğini sağlamak ve elektronların yüzey şarjını engellemek amacıyla tüm numuneler vakum ortamı altında altın-paladyum karışımı ince bir tabakayla kaplanmıştır.

Bünyelerin mikroyapı incelemeleri enerji saçılımlı x-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskoplarıyla 5-20 kV arasında değişen voltajlar uygulanarak yapılmıştır.

Mikroyapı çalışmalarında; atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrışımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla (BSE) ve ikincil elektronlarla(SE) görüntüleme teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca oluşan kristallerin ve camsı faz kompozisyonunun kimyasal bileşimini belirlemek için EDX analizi uygulanmıştır.

4.1.7. Boyut değişiminin ölçülmesi

Küçülmenin bilinmesi, kuruma ve sinterleme sırasında malzemenin istenen boyutlarda ayarlanabilmesine imkan sağlar. Küçülme genellikle yüzde olarak ifade edilirse de doğrusal, alansal veya hacimsel olarak ayrı ayrı belirlenebilir.

Hazırlanan numunelerin kuru ve pişmiş boyutları kumpas yardımıyla ölçülmüş Denklem (4.6) ile her bir numunenin % pişme küçülmesi değeri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \left(\frac{l_1 - l_2}{l_1} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

l_1 : Kuru numune boyu (mm)

l_2 : Pişmiş numune boyu (mm)

4.1.8. Gözenek boyutu ve dağılımının belirlenmesi

Gözenek boyutu ve dağılımı civa porozimetre cihazı (Quantachrome marka, PoreMaster 60 model) kullanılarak belirlenmiştir.

4.1.9. Nitrüleme ve sinterleme davranışının belirlenmesi

Kompozisyonların belirlenmesinin ardından tozlar, eksenel değirmende 100 devir/dk hızda, 1 saat alkol kullanılarak karıştırılmış ve 75°C’de, 24 saatte kurutulmuştur. Bağlayıcı kullanılan numunelerde ağ. % 7.5 oranında PEG-1400 kullanılmıştır. Hazırlanan tozlar yarı otomatik, tek eksenli preste 10 MPa basınçla ve farklı boyutlarda boyutunda disk şeklinde preslenmiştir. Nitrüleme işlemi tüp fırında azot atmosferinde yapılmıştır. Farklı Nitrüleme sıcaklığı ve sürelerinde denemeler yapılmıştır. Bağlayıcı uzaklaştırma işlemi aynı anda tüp fırında 600°C’de 1 saatte hava ortamında yapılmıştır. Sinterleme işlemi grafit ısıtıcı dirence sahip basınçsız sinterleme fırınında (Astro-Thermal Technology, LLC), 0.1 MPa N₂ atmosferi altında, 10°C/dk ısıtma hızıyla 1750°C’ye çıkılarak farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir.

4.2. Kullanılan Malzemeler

4.2.1. Silika kaynağı - SiO₂

Demelerde 2 farklı silika kaynağı kullanılmıştır. Çöktürülmüş silika Egesil Kimya’dan alınmıştır. Malvern Zetasizer Nanozs 3600 marka ve modele sahip cihazla yapılan tane boyut analizinde ise tane boyutu 25-162 nm ölçülmüştür. XRD

analizinde kuvars belirlenmiştir. Yapılan yüzey ölçümü analizinde yüzey alanı 170 g/m² çıkmıştır. Kuvars Esan A.Ş tarafından temin edilmiştir. Malvern Mastersizer 2000 HydroS cihazı ile yapılan tane boyut ölçümünde D₅₀ 4,6 µm olarak ölçülmüştür. Yapılan XRD analizinde ana faz olarak kuvars belirlenmiştir. XRF analiz sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kuvarsa ait XRF analizi

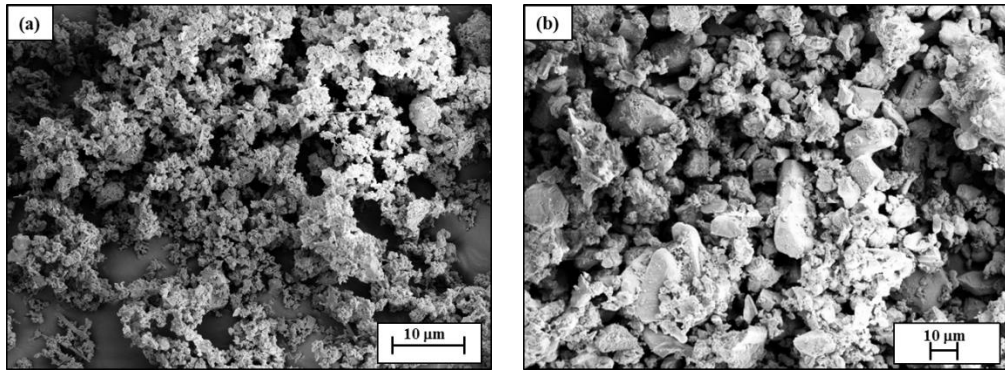
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	A.Z
Kuvars	97,76	1,54	0,28	0,02	0,05	0,06	0,09	0,17

4.2.2. Karbon - C

Denemelerde 3 farklı tane boyutunda karbon kullanılmıştır. Yüzey alanları 40, 80, 112 g/m²'dir Denemelerde kullanılan karbon karası TÜPRAŞ'tan (ISAF CN 220) alınmıştır. Denemelerde en çok kullanılan karbon üreticiden alınan teknik değerlere göre yüzey alanı 112 g/m²'dir. Laboratuvarda Quantochrome Autosorb-1 C cihazı ile yapılan ölçümde ise yüzey alanı 77 g/m² çıkmıştır. Malvern Mastersizer 2000 HydroS cihazı ile yapılan tane boyut ölçümünde tane boyutu 1-3 µm arasında çıkmıştır.

4.2.3. Silisyum Nitrür - Si₃N₄

Gözenekli Si₃N₄ üretiminde α ve β olmak üzere iki farklı Si₃N₄ kaynağı çekirdekleştirici olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.1. (a) α-Si₃N₄, (b) β-Si₃N₄ ait SEM görüntüleri

Kullanılan tozların tane şekli ve boyutunun belirlenebilmesi için tozlar SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.2a'da görülen α -Si₃N₄ birincil tane boyutu ~1 μ m olan 10-15 μ m boyutunda kümelerden oluşurken, Şekil 4.2b'deki β -Si₃N₄ tozundaki taneler ağırlıklı olarak eş eksenlidir ve birincil tane boyutu 2-40 μ m arasında değişmektedir.

Çizelge 4.2. Tez çalışması sırasında kullanılan tozlar ve özellikleri

Toz	Üretici Firma	Tane boyutu* (μ m)	İçerik (ağ.%)
α -Si ₃ N ₄	SKW, Trostberg AG (Silzot HQ)	2.0	≥ 80 α -Si ₃ N ₄ < 1.00 O ≤ 0.50 Si ≤ 0.10 Al ≤ 0.04 Fe ≤ 0.02 Ca
β -Si ₃ N ₄	Beijing Chanlian Dacheng Trade Co.	16.6	≥ 90 β -Si ₃ N ₄ ≤ 3.00 O ≤ 1.00 Fe

*: Lazer kırınım yöntemi ile ölçülmüştür.

4.2.4. İttriyum Oksit – Y₂O₃

İlgili hammadde H.C. Starck Berlin, Almanya tarafından sağlanmıştır. %99,9 saflıktadır.

4.2.5. Kalsiyum Oksit - CaO

Kalsiyum oksit kaynağı olarak CaCO₃ kullanılmıştır. Riedel-de Haen firmasının, ~%99.75 CaCO₃ içeren kalsiti kullanılmıştır.

4.2.6. Samaryum Oksit – Sm₂O₃

İlgili hammadde H.C. Starck Berlin, Almanya tarafından sağlanmıştır. %99,9 saflıktadır.

4.2.7. Metalik Silisyum – Si

Selen Kimya'dan alınmıştır. Ticari ürün kodu 441'dir. %99 Si içerir eser miktarda Fe, Al, Ca içermektedir. İzopropil alkol ortamında öğütme sonrasında ortalama tane boyutu 4-8 mikron arasına indirilmiştir.

4.2.8. Zirkonya - ZrO₂

Sigma Aldrich firmasının %99 saflıktaki Zirkonyum oksit ürünü kullanılmıştır.

4.2.9. Seryum Oksit – CeO₂

Sigma Aldrich firmasının %99 saflıktaki seryum oksit ürünü kullanılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve SONUÇLAR

Tez çalışmasının ilk aşamasında DPF özelliğine sahip malzemenin üretimi üzerinde çalışılmıştır. Üretim için karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemin seçilmesindeki temel amaç; yüksek gözenek miktarında Si_3N_4 üretilebilmesi ve başlangıç hammaddelerinin ucuz olmasıdır. Bu yöntem için C/SiO₂ ve çekirdekleştirici ilave miktarı belirlenmiştir. C/SiO₂ oranı ve ilave miktarı belirlendikten sonra farklı başlangıç hammaddelerinin ve tane boyutlarının etkisi araştırılmıştır. Bunun için, farklı yüzey alanına sahip silika ve karbon ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ve reaksiyon bağlı silisyum nitrür yöntemi birleştirilerek, gözenekli silisyum nitrür üretimi çalışmaları yapılmıştır. Karbotermal indirgeme nitrürleme yönteminin en büyük avantajı yüksek gözenek değerlerine maliyeti daha düşük tozlarla ulaşılmasıdır. Reaksiyon bağlı silisyum nitrür yönteminin avantajı ise daha düşük gözenek miktarında yüksek mukavemetli ve pişme küçülmesi çok daha az ürünler elde edilebilmesidir. İki yöntem birleştirilerek yüksek gözenek miktarına, yüksek mukavemete sahip filtre malzemesi geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu aşamada karbon ve silika kaynağının etkisi, silisyum ilavesinin etkisi, nitrürleme ve sinterleme süresinin etkisi ve çekirdekleştirici ilavesi olarak $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ etkisi incelenmiştir.

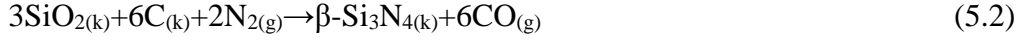
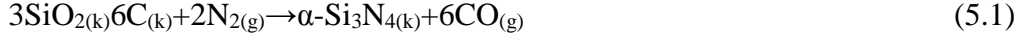
Son aşamada ise geliştirilen gözenekli silisyum nitrür malzemesinin basınç kaybı, geçirgenlik ve partikül yükleme testleri yapılarak karakterizasyonu yapılmıştır.

5.1. Kompozisyon Tasarımı;

Karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile gözenekli silisyum nitrür üretiminin temeli SiO₂'nin karbonla indirgenmesi ve azot atmosferinde nitrürlenmesi esasına dayanır. SiO₂, C, çekirdekleştirici ilaveleri ve az miktardaki sinterleme ilaveleri, başlangıç hammaddeleri olarak kullanılır. Nitrürleme ve sinterleme sonucunda oluşan mikroyapının yüksek aspekt oranına sahip ve birbirleri ile kenetlenmiş tanelerden meydana gelmesi istenir. Böylece, istenilen

yüksek gözenek miktarında kabul edilebilir bir mukavemete sahip malzeme elde edilebilir.

Normal şartlarda karbotermal indirgeme nitrüleme reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonların birçok basamakta gerçekleştiği düşünülmektedir. Temel reaksiyonlar;



Karbon ve silika stokiyometrik olarak 1:2 mol oranında reaksiyona girmektedir. C/SiO₂ oranının mikroyapı gelişimine etkisinin incelenebilmesi için, deneysel çalışmalarda C/SiO₂ oranı 1,8 - 2 - 2,2 mol oranlarında araştırmalar yapılmıştır. Deneylerde stokiyometrik olarak fazla ve az miktarda karbon miktarının etkisi incelenmiştir. Bütün kompozisyonlara sinterleme ilavesi olarak %5 oranında Y₂O₃ ilavesi yapılmıştır. Çekirdekleştirici ilavesi olarak da farklı oranlarda α-Si₃N₄ ilave edilerek çekirdekleştirici miktarının etkisi de incelenmiştir.

Hazırlanan kompozisyonlar Çizelge 5.1’de verilmiştir. Çalışmalarda birçok farklı tane boyutunda karbon ve silika kullanılmıştır. Tablo 5.1’deki kompozisyonlarda yüzey alanı 170 m²/ g olan amorf silika ve 80 m²/ g olan karbon kaynağı kullanılmıştır.

Çizelge 5.1 C/SiO₂ oranını belirlenmesi için hazırlanan kompozisyonlar(%)

C/SiO₂ =2 Olan Kompozisyonlar					
No	1	2	3	4	5
α-Si₃N₄	0	0	5	10	20
Y₂O₃	0	5	5	5	5
C/SiO₂ =1,8 Olan Kompozisyonlar					
No	6	7	8	9	10
α-Si₃N₄	0	0	5	10	20
Y₂O₃	0	5	5	5	5
C/SiO₂ =2,2 Olan Kompozisyonlar					
No	11	12	13	14	15
α-Si₃N₄	0	0	5	10	20
Y₂O₃	0	5	5	5	5

Kompozisyonlar 1500°C’de 4 saat nitrüleme, 1750°C’de 2 saat sinterleme yapılarak mikroyapı ve faz analizleri incelenerek optimum C/SiO₂ oranı ve çekirdekleştirici oranı belirlenmiştir.

Çizelge 5.2. C/SiO₂ oranını belirlenmesi için hazırlanan kompozisyonlara ait faz analizleri

C/SiO₂ oranı 1,8		
Kod	Nitrüleme	Sinterleme
0SN-0Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z)
0SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
5SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
10SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
20SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
C/SiO₂ oranı 2		
Kod	Nitrüleme	Sinterleme
0SN-0Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z)
0SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
5SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
10SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
20SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC, Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₄ (z)
C/SiO₂ oranı 2,2		
Kod	Nitrüleme	Sinterleme
0SN-0Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z)
0SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
5SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
10SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), α -Si ₃ N ₄ (z), SiC(z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₆ (z)
20SN-5Y	α -Si ₃ N ₄ (g), β -Si ₃ N ₄ (z), Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N(z)	β -Si ₃ N ₄ (g), SiC(z), Y ₂ Si ₃ O ₃ N ₄ (z)

Pik şiddetleri, (g) güçlü, (o) orta, (z) zayıf

Faz analizleri incelendiğinde, her üç C/SiO₂ oranında da reaksiyona girmemiş silika ve reaksiyon sonunda belirlenebilen karbon görülmektedir. Bütün silika indirgenmiş ve karbon ile reaksiyona girmiştir. Çizelge 5.3’deki kütle kayıpları da teorik değerlere yakın değerler elde edilmiştir bu da XRD sonuçlarını doğrulamaktadır. Nitrülenmiş numunede ana faz α -Si₃N₄ ve sinterleme sonrasında ise β -Si₃N₄’dür. Nitrüleme sıcaklığını kısmen düşük olmasından dolayı, sinterleme sonrasında az miktarda β -Si₃N₄’e dönüşmemiş, α -Si₃N₄ gözlemlenmiştir.

Karbotermal indirgeme reaksiyonu SiO₂ ve karbon tanelerinin fiziksel temas noktalarında gerçekleşen ve reaksiyon hızı düşük olan bir tepkimeler

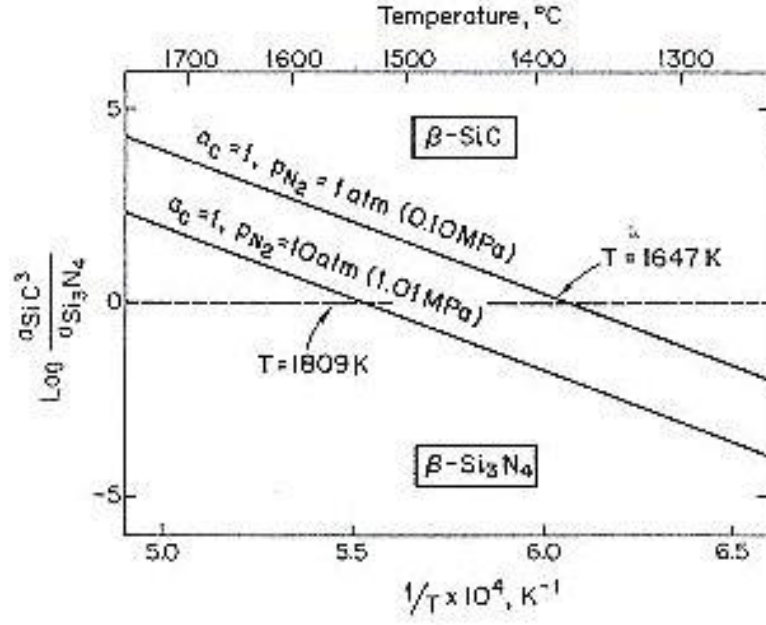
dizisidir. Bu reaksiyonlardan (5.1) ve (5.2) silisyum nitrür oluşumu, (5.8) ve (5.11) gaz fazı reaksiyonları ile de tane büyümesi gerçekleşmektedir.

Aşağıdaki üç reaksiyonunda (5.4, 5.5, 5.6) termodinamik olarak olması mümkündür. Reaksiyon (5.1)'in kinetik olarak hızı yavaştır. Reaksiyon (5.3) ise yüksek sıcaklıklarda ($T > 1500^{\circ}\text{C}$) hızı yüksektir. SiC istenmeyen ikinci faz olduğu için SiC oluşumunun bastırılması için sinterleme sıcaklığı, azot gazı atmosfer basıncı ve başlangıç tozlarını kompozisyonu önemlidir[81]. Şekil 5.1'de azot gazı basıncı ve sıcaklıkla, SiC ve Si_3N_4 kararlılık bölgeleri görülmektedir. Çalışmamızda basınçsız nitrürleme ve sinterleme yapıldığı için bazı kompozisyonlarda az miktarda SiC fazı bulunmuştur. Azot gaz basıncı arttırılarak ya da azot akış hızı arttırılarak SiC fazının daha az oluşması ya da hiç oluşmaması sağlanabilir. Sıcaklık ile SiC oluşumu doğru orantılıdır sıcaklık yükseldikçe SiC oluşma olasılığı da artar. Karbotermal indirgeme nitrürleme sıcaklığı göreceli olarak daha düşük sıcaklık olan 1500°C tutularak SiC oluşumu azaltılması öngörülmüştür. C/SiO₂ oranı 2,2 olduğunda, fazla karbonun silika ile reaksiyona girerek SiC oluşumunun arttığı belirlenmiştir.

$$\Delta G^0_{\text{T}(3\text{SiO}_2+6\text{C}+2\text{N}_2 \rightarrow \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4+6\text{CO})} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 = 1,324,641 - 757.10T(\text{J}) \quad (5.4)$$

$$\Delta G^0_{\text{T}(3\text{SiO}_2+6\text{C}+2\text{N}_2 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4+6\text{CO})} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 = 1,144,191 - 633.56T(\text{J}) \quad (5.5)$$

$$\Delta G^0_{\text{T}(2\text{SiO}_2+6\text{C} \rightarrow 2\text{SiC}+4\text{CO})} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0 = 1,212,984 - 691.72T(\text{J}) \quad (5.6)$$



Şekil 5.1. Si₃N₄ ve SiC kararlılık bölgeleri [107]

Bununla beraber α -Si₃N₄ çekirdekleştirici ilave miktarı arttıkça oluşan SiC miktarı azalmaktadır. İlave α -Si₃N₄, yeni oluşan α -Si₃N₄ için çekirdek görevi görmekte ve düşük sıcaklıklarda α -Si₃N₄ oluşuma yardım etmektedir. Sinterleme sırasındaki α - β dönüşümü ile çubuksu β -Si₃N₄ taneleri, başlangıçta ilave edilen ve yeni dönüşmüş β -Si₃N₄ üzerinde epitaksiyel (bir tanenin farklı bir tanenin tabanı üzerinde büyümesi) olarak büyür[113].

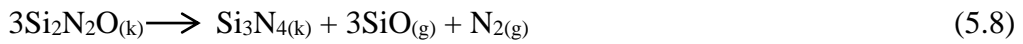
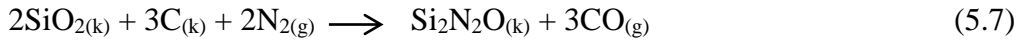
Y₂O₃ ilavesi olmayan numunelerde β -Si₃N₄ oluşumunun daha az olduğu belirlenmiştir. Y₂O₃ geniş bir aralıkta sıvı faz oluşturabilir ve sıvı fazın viskozitesini artırarak tane büyümesine yardımcı olur[114-115]. Y₂O₃ tek başına kullanıldığı zamana tane sınırlarında çok ince bir tabaka oluşturur ve soğuma sırasında kristallenir. Bu kristal fazın ergime sıcaklığı çok yüksektir. Bu yüzden yoğunlaşmayı geciktirir[116]. Y₂Si₃O₃N₆, Si₂N₂O ve Y₂Si₃O₃N₄ gibi fazlar sinterleme ilavesi olarak eklenen Y₂O₃ ve Si₃N₄ reaksiyona girmesiyle tane aralarında ya da yüzeylerinde oluşan ikincil bir sıvı fazdır ve soğuma sırasında kristalleşir[81].

Düşük C/SiO₂ molar oranı reaksiyon (5.7)'de oluşan Si₂N₂O fazı oluşumunu hızlandırır. Fakat bu durumda reaksiyona girmemiş silikanın yapıda kalma olasılığı vardır ve karbon tane boyutunun daha büyük olması reaktiviteyi düşüreceği için, bu fazın oluşumunu hızlanır.

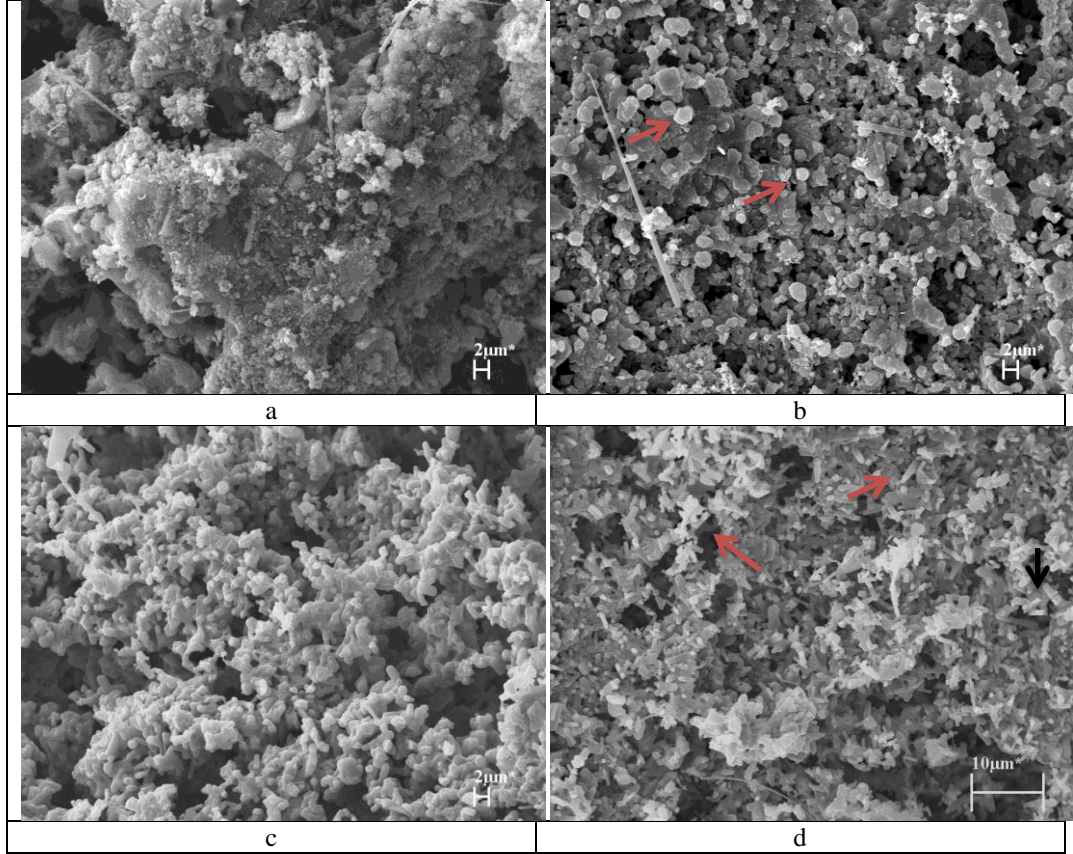
Çizelge 5.3. Hazırlanan kompozisyonlara ait ortalama kütle kaybı değerleri

C/SiO₂ oranı 1,8		
Kod	Nitrüleme Sonrası % Ortalama	Toplam Sinterleme Sonrası % Ortalama
0SN-0Y	46,1	61,5
0SN-5Y	51,3	61,3
5SN-5Y	42,9	56,6
10SN-5Y	45,6	56,0
20SN-5Y	42,1	56,1
C/SiO₂ oranı 2		
Kod	Nitrüleme Sonrası % Ortalama	Toplam Sinterleme Sonrası % Ortalama
0SN-0Y	44,8	55,8
0SN-5Y	48,2	54,6
5SN-5Y	45,3	58,6
10SN-5Y	45,2	65,6
20SN-5Y	38,8	51,2
C/SiO₂ oranı 2,2		
Kod	Nitrüleme Sonrası % Ortalama	Toplam Sinterleme Sonrası % Ortalama
0SN-0Y	43,2	55,4
0SN-5Y	45,7	58,2
5SN-5Y	41,3	58,3
10SN-5Y	40,1	53,5
20SN-5Y	35,9	46,2

Teorik olarak nitrülemekten sonraki kütle kaybı değeri %44 olmalıdır. Her üç oran için de bu orana yakın değerler elde edilmiştir. Sinterlemeden sonraki kütle kaybı miktarı yükselmektedir.



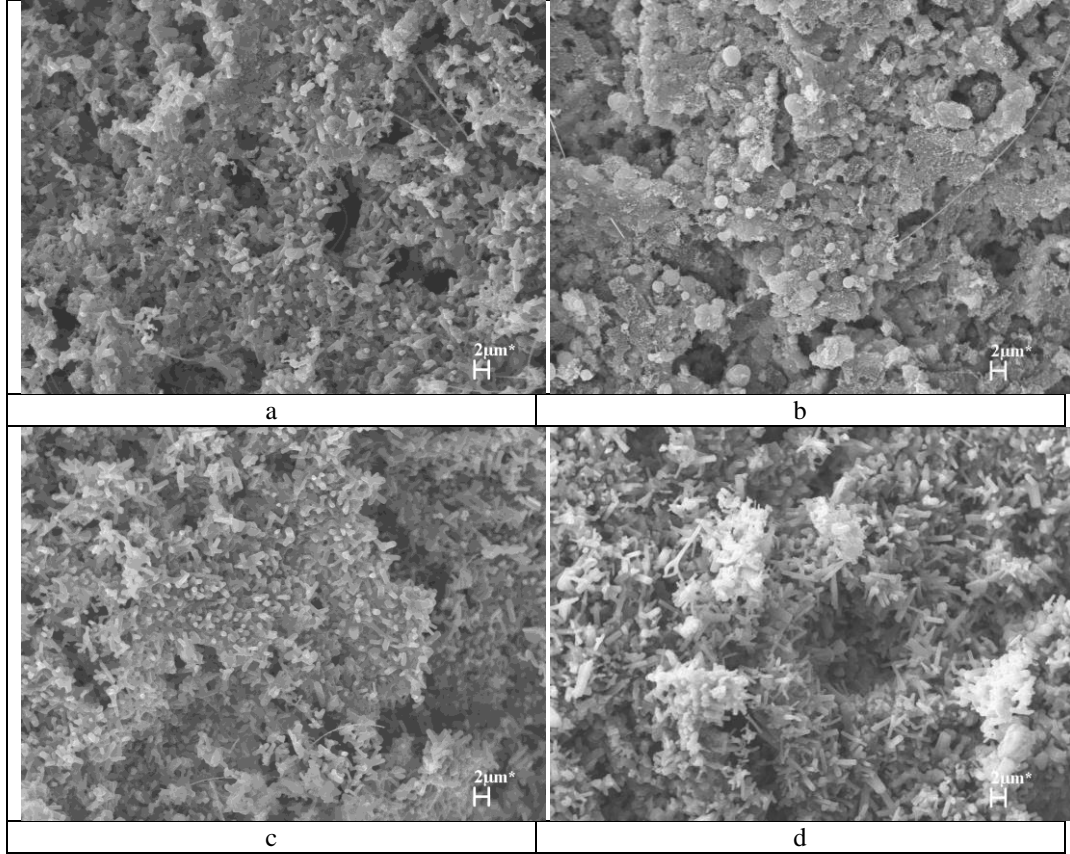
(5.7) nolu reaksiyonda Si₂N₂O fazı oluşmakta ve (5.8) nolu reaksiyonda görüldüğü gibi Si₂N₂O fazının sıcaklık arttıkça dekompozisyonu ve bu reaksiyon sonunda SiO gaz çıkışı, azot gazı çıkışı kütle kaybının arttığı ve yine (5.3) nolu reaksiyonda oluşan SiC yan ürünü CO gaz çıkışı ile azot gazı akışı ile kütle kaybı artışına sebep olmuştur. Yüksek kütle kaybı yapıda gözeneklerin oluşmasına sebep olmaktadır.



Şekil 5.2.C/SiO₂ oranı 1,8 olan numunelere ait; a) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş %0 Si₃N₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, b) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş %20 Si₃N₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, c) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş %0 Si₃N₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü d) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş %20 Si₃N₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü

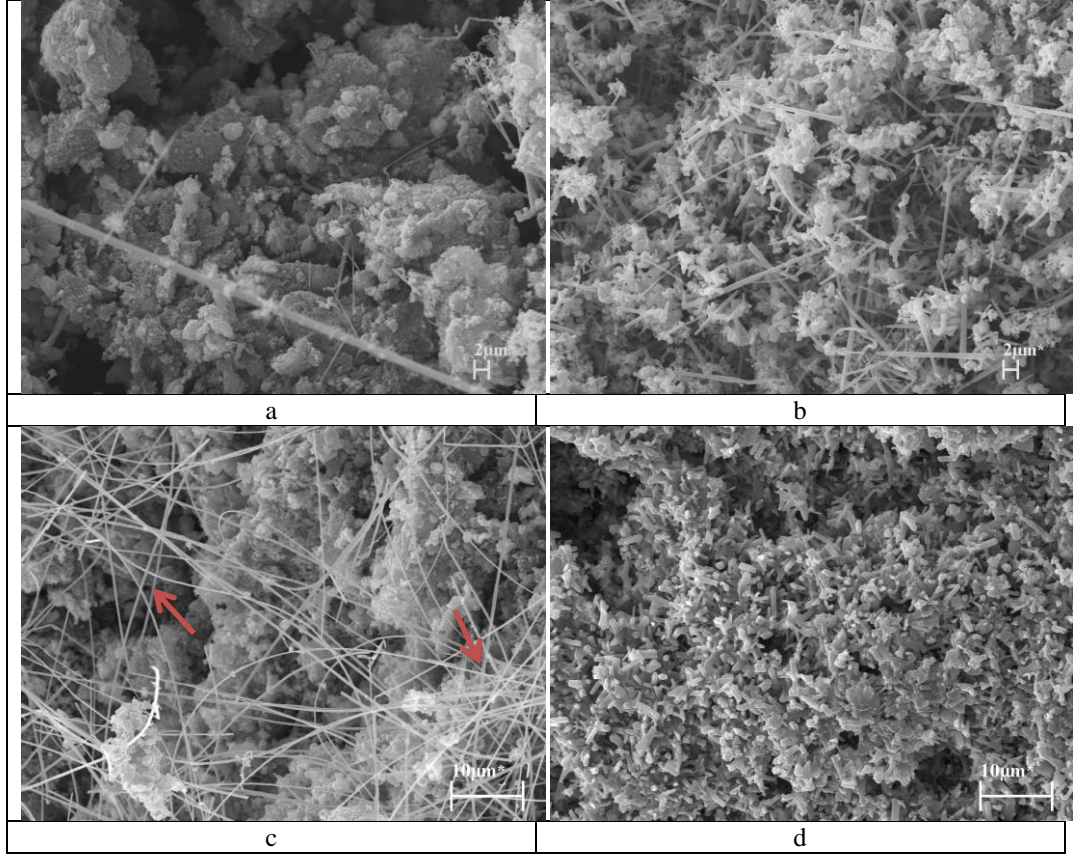
C/SiO₂ oranı 1,8 olan numunelerde; α -Si₃N₄ ilave miktarı arttıkça eş eksenli α -Si₃N₄ miktarının arttığı gözlemlenmektedir. Şekil 5.2(b)’de eş eksenli taneler ok ile gösterilmiştir. İlave miktarıyla çekirdekleşme alanlarının sayısı artmaktadır. Nitrüleme sonrası az miktarda uzamış β -Si₃N₄ gözlemlenmiştir. Sinterleme sonrası mikroyapıda eş eksenli α -Si₃N₄ taneleri gözlemlenmektedir. Mikroyapılar ve faz analizleri değerlendirildiğinde α -Si₃N₄ ilavesiz olan numunede α - β dönüşümü tamamlanmamıştır. Bu yüzden eş eksenli ve yoğunlaşmış bir mikroyapı gözlemlenmiştir. Faz analizlerinde de sinterleme sonrası α -Si₃N₄ faz miktarı daha fazladır. α -Si₃N₄ ilave miktarı arttıkça çubuk şeklindeki β -Si₃N₄ taneleri belirlenmiştir(Şekil 5.2-d). C/SiO₂ oranı stokiometrik orandan düşük olduğu için SiO₂ miktarı fazladır bu fazla silikanın (serbest silika Y₂O₃ ile reaksiyona girerek

düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşmasına da sebep olur) sinterleme yardımcısı gibi davranarak yoğunluğu yükseltmektedir ve gözenek miktarı azalmaktadır(Şekil 5.2). β - Si_3N_4 taneleri c eksenine yerine a ekseninde büyürler daha eş eksenli taneler oluştururlar bu da aspekt oranı düşük tanelerin oluşmasına sebep olur[81].



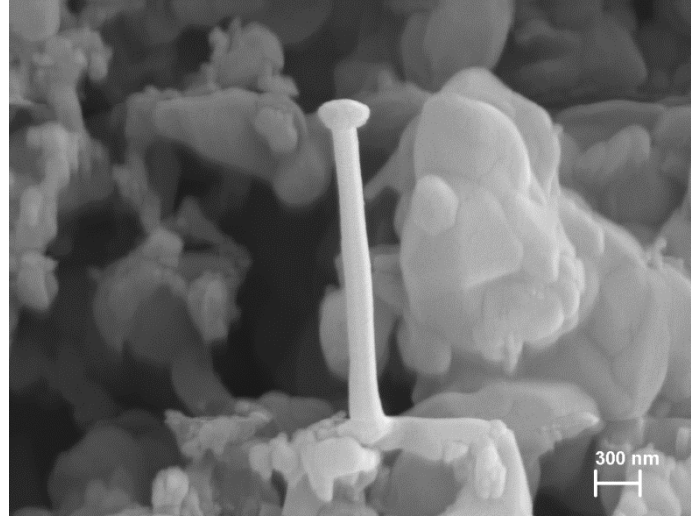
Şekil 5.3.C/SiO₂ oranı 2 olan numunelere ait; a) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş %5 α - Si_3N_4 ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, b) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş %20 α - Si_3N_4 ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, c) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş %5 α - Si_3N_4 ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü d) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş %20 α - Si_3N_4 ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü

C/SiO₂ oranı 2 olan numunelerde; oran stokiometrik orandır ve nitrülemde α - Si_3N_4 ilave miktarı arttıkça eş eksenli α - Si_3N_4 miktarının arttığı gözlemlenmektedir. Yapı daha homojendir ve gözenek miktarı daha homojen dağılmıştır.



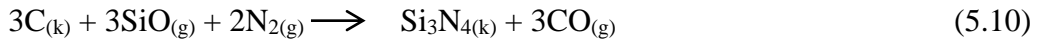
Şekil 5.4. C/SiO₂ oranı 2,2 olan numunelere ai ta) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş %5 α -Si₃N₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, b) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş %20 α -Si₃N₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü, c) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş %5 α -Si₃N₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü d) 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş %20 α -Si₃N₄ ilaveli numunesi ikincil elektron görüntüsü

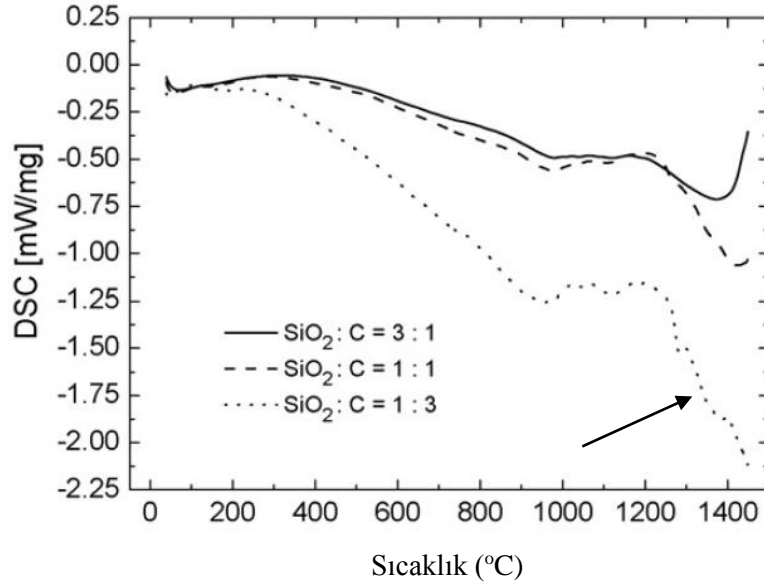
C/SiO₂ oranı 2,2 olan numunelerde; bütün mikroyapılarda göze çarpan buhar – sıvı – katı (VLS) mekanizması ile oluşan β -Si₃N₄ taneleridir(Şekil 5.4 (c))’de ok ile gösterilmiştir). 100 mikrona kadar ulaşabilen bu β -Si₃N₄ tanelerinin kalınlığı ise 0,5 mikron civarındadır. VLS sisteminde, buharlaşan bileşenler uzayan tanenin ucunda küre şeklinde bir sıvı faz oluştururlar ve bu sıvı fazdan çökeltme şeklinde tane uzaması gerçekleşir[108,109]. Karbotermal reaksiyonda oluşan SiO gazı VLS mekanizması ile tane büyümesini tetiklemektedir. Oluşan SiO gazı viskerlerin ucundaki sıvı faza Si kaynağı sağlayarak büyümeyi hızlandırır[109]. Mikroyapılarda görüldüğü gibi α -Si₃N₄ ilave miktarı arttıkça daha fazla uzamış β -Si₃N₄ taneleri elde edilmiştir.



Şekil 5.5. VLS mekanizması ile uzayan bir tane

C/SiO₂ oranı molar olarak fazla olması durumunda; karbon miktarı stokiyometrik orandan daha fazla olduğu için(5.7)'nolu reaksiyonun gerçekleşmesi zorlaşır. Yoğunluğu da düşük olan katı karbon taneleri silikanın yüzeyini kaplamış durumdadır ve silika ile karbon monoksit gazının reaksiyona girmesini güçleştirir. Dolayısıyla (5.8)'nolu reaksiyon daha az gerçekleşeceği için yeni Si₃N₄ çekirdekler oluşmamış ve daha az tane büyümesi gerçekleşmiştir..





Şekil 5.6. Farklı SiO₂ karbon karışımlarında yapılmış DSC analizleri

Şekil 5.6'da literatürde yapılan farklı C/SiO₂ analizleri vardır. Çalışmalar incelendiğinde karbon miktarı arttıkça karbon tanelerin yüzeyini kapladığı için reaksiyon (5.9-okla gösterilmiştir) piki görülmemektedir [110].

Bütün C/SiO₂ oranları için mikroyapı, faz analizleri ve kütle değişimi sonuçları göz önüne alındığında, belirli bir aspekt oranına sahip uzamış β -Si₃N₄ taneleri, C/SiO₂ oranı 2 ve α -Si₃N₄ ilave miktarı %20 olduğunda elde edilmiştir. Birbirine kilitlemiş şekilde uzamış ve ağırsı bir yapı oluşturmuş β -Si₃N₄ taneleri ile kontrol edilebilir, yüksek gözenek değerlerine ulaşılırken, aynı zamanda kabul edilebilir mukavemet değerleri elde edilebilecektir.

Çalışmanın bundan sonraki aşamasına molce C/SiO₂ oranı 2 ve α -Si₃N₄ ilave miktarı ağırlıkça % 20 temel alınarak devam edilmiştir.

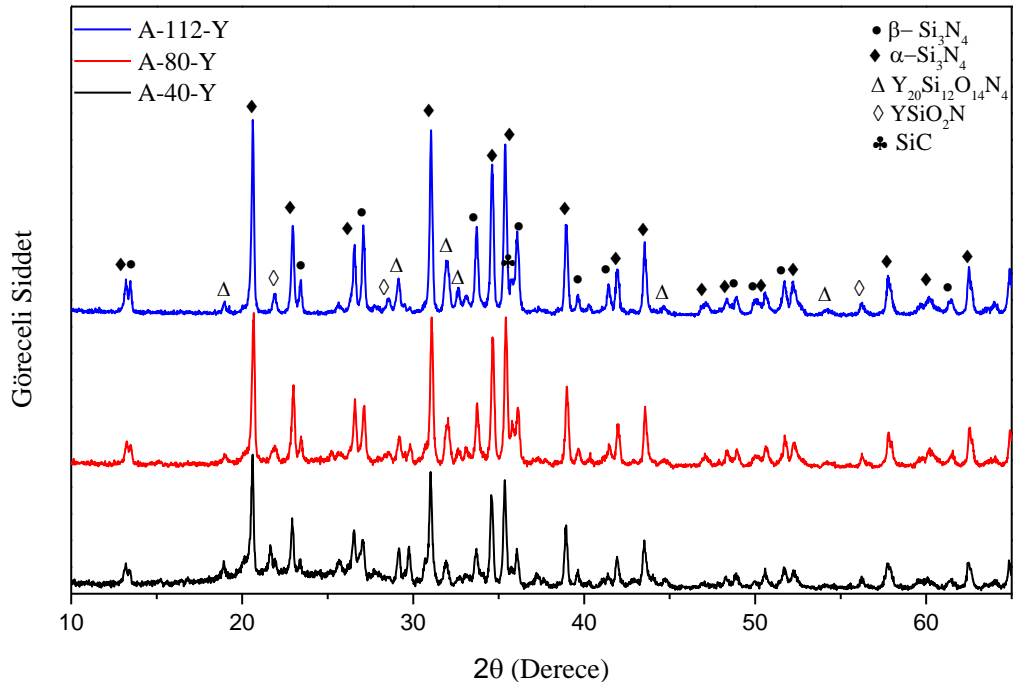
5.2. Başlangıç Hammaddelerinin Tane Boyutunun Etkisinin İncelenmesi

Çubuksu şekilde uzamış β -Si₃N₄ tanelerinden oluşmuş bir mikroyapı için ilave çekirdekleştirici miktarı, sıcaklık, sinterleme ilaveleri, C/SiO₂ oranı kadar başlangıç hammaddelerinin fiziksel özellikleri de önemlidir. Başlangıç hammaddelerinin; nitrürleme, sinterleme, oluşan tanelerin aspekt oranına ve fiziksel özelliklere etkisinin incelenmesi için iki farklı boyutta silika kaynağı ve 3 farklı yüzey alanına sahip karbon ile hazırlanmış kompozisyonlar ile çalışmalar

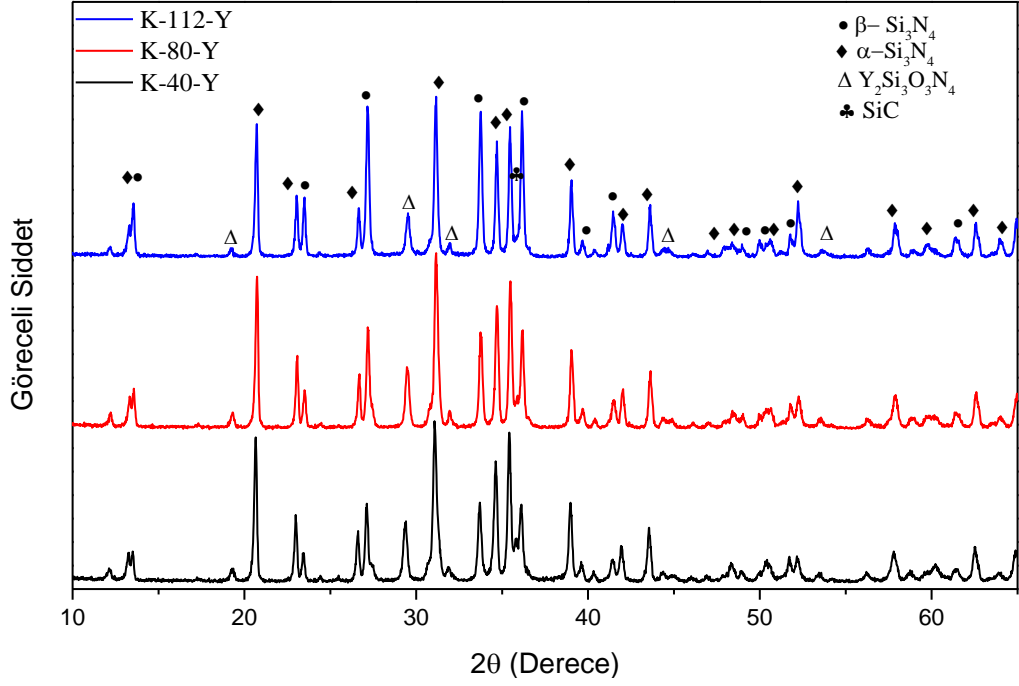
yapılmıştır. Çizelge 5.4’de 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750 °C 2 saat basınçsız sinterlenmiş kompozisyonlar vardır.

Çizelge 5.4. Hazırlanan kompozisyonlar(ağırlıkça %)

Kod	SiO ₂	Karbon	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	SiO ₂ kaynağı	Karbon yüzey alanı (m ² /g)
A-40-Y	53,57	21,43	20	5	Amorf	40
A-80-Y	53,57	21,43	20	5	Amorf	80
A-112-Y	53,57	21,43	20	5	Amorf	112
K-40-Y	53,57	21,43	20	5	Kuvars	40
K-80-Y	53,57	21,43	20	5	Kuvars	80
K-112-Y	53,57	21,43	20	5	Kuvars	112

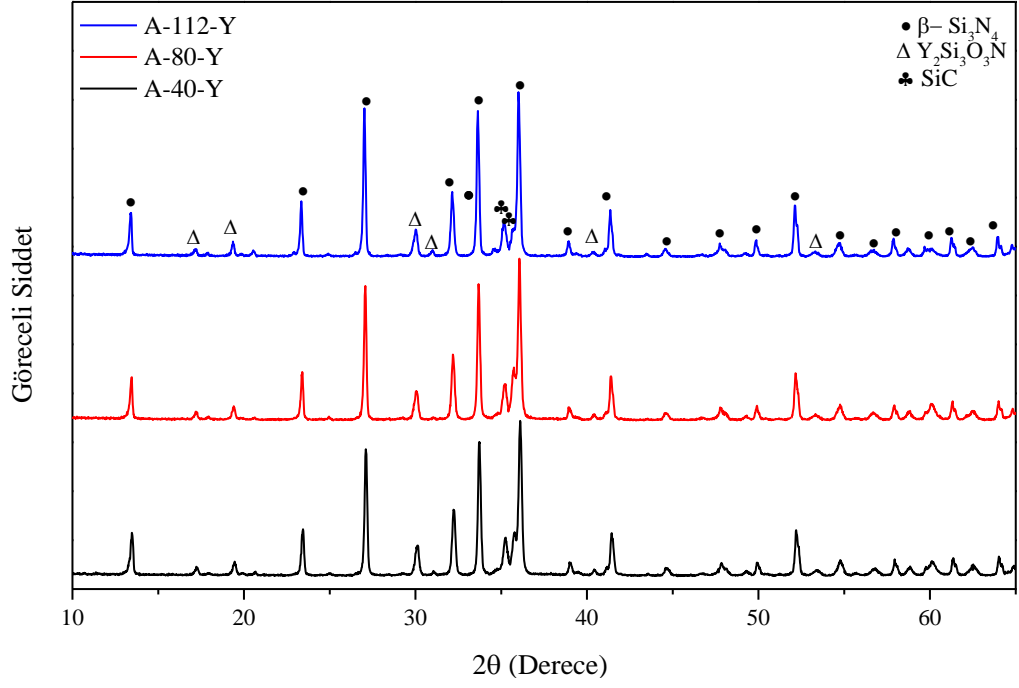


Şekil 5.7. Farklı karbon yüzey alanına sahip amorf silikalı A-40-Y, A-80-Y, A-112-Y kodlu nitrülenmiş numunelere ait faz analizleri

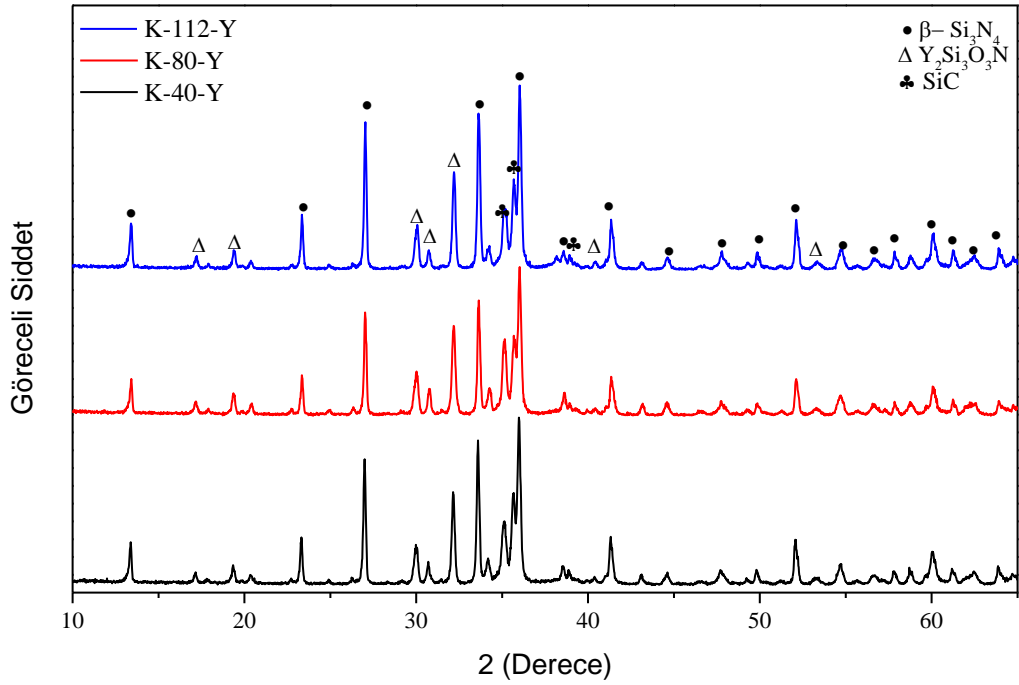


Şekil 5.8. Farklı karbon yüzey alanına sahip kuvarslı K-40-Y, K-80-Y, K-112-Y kodlu nitrülenmiş numunelere ait faz analizleri

Şekil 5.7 ve 5.8’de farklı yüzey alanına sahip karbon ve silika kaynağı ile hazırlanmış kompozisyonlara ait nitrüleme mineralojik faz analizleri vardır. Yapılan analiz sonuçlarına göre nitrüleme sonrasındaki ana faz α - Si_3N_4 ’dür. SiC, sinterleme ilavesi Y_2O_3 ’ün silika ve azot ile reaksiyonundan meydana gelen fazlar belirlenmiştir. Nitrüleme sonrasında, amorf silikalı numunelerde 2 farklı itriyum, azot ve silisyum içeren faz belirlenmiştir. Amorf silikalı numunelerde tane sınırı fazı olarak oluşan Y_2O_3 ’lü kristal fazlar, kuvarslı numunelere göre daha fazla oluşmuştur. Her iki numunede de SiC fazı belirlenmiştir. Karbon tane yüzey alanı arttıkça nitrüleme sonrasında oluşan β - Si_3N_4 fazı artmaktadır. Silikanın ve karbonun yüzey alanı arttıkça α - Si_3N_4 - β - Si_3N_4 dönüşümünün daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 5.9. Farklı karbon yüzey alanına sahip amorf silikalı A-40-Y, A-80-Y, A-112-Y kodlu sinterlenmiş numunelere ait faz analizleri



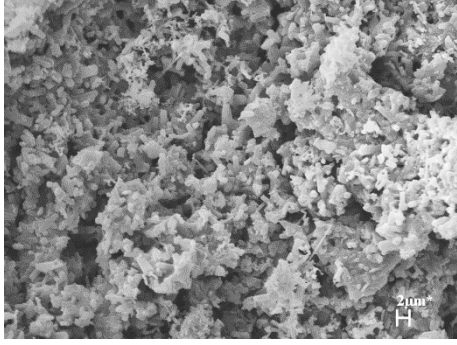
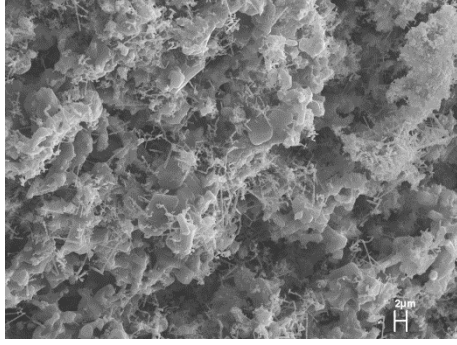
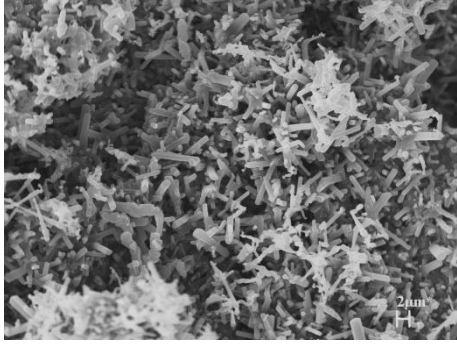
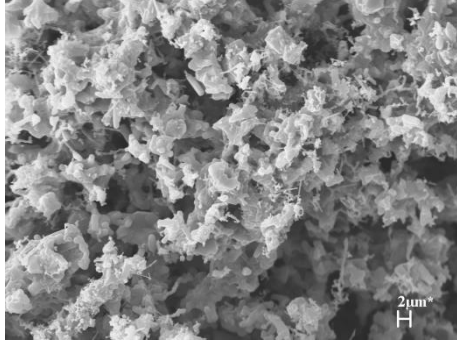

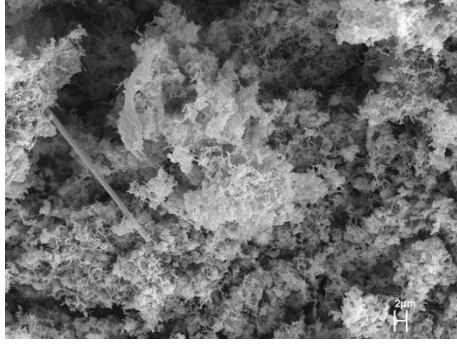
Şekil 5.10. Farklı karbon yüzey alanına sahip kuvarslı K-40-Y, K-80-Y, K-112-Y kodlu sinterlenmiş numunelere ait faz analizleri

Şekil 5.9 ve 5.10’da sinterlenmiş numunelere ait faz analizleri vardır. Yapılan analizi sonuçlarına göre sinterleme sonrasındaki ana faz β - Si_3N_4 ’dür. SiC, sinterleme ilavesi Y_2O_3 ’ün silika ve azot ile reaksiyonundan meydana gelen fazlar belirlenmiştir. Kuvarslı numunelerde oluşan SiC fazı amorf silikalı numunelere göre daha fazladır. Sinterleme sonrasında 3 farklı yüzey alanında da aynı fazlar ve hemen hemen aynı miktarlarda oluşmuştur.

Çizelge 5.5. Hazırlanan kompozisyonlara ait ortalama % kütle kaybı değerleri

Kod	Nitrürleme Sonrası Ortalama %	Toplam Sinterleme Sonrası Ortalama %
A-40-Y	25,91	54,89
A-80-Y	36,39	53,83
A-112-Y	30,59	53,41
K-40-Y	41,14	50,32
K-80-Y	39,03	49,62
K-112-Y	37,12	43,80

Kütle kaybı değerleri değerlendirildiğinde amorf silika yerine kuvars kullanılmasıyla toplam kütle kaybı değeri artmaktadır. Karbon yüzey alanının artmasıyla kütle kaybı değeri azalmaktadır. Amorf silikadaki daha yüksek kütle kaybının sebebi (5.7) ve (5.8) nolu reaksiyonlarıyla $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ’nun dekompozisyonu ile oluşan SiO ve N_2 gazların sistemden uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

	Amorf Silika	Kuvars
Karbon 40 m ² /g		
	a	b
Karbon 80 m ² /g		
	c	d
Karbon 112 m ² /g		
	f	g

Şekil 5.11. 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş, 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş numunelere ait ikincil elektron görüntüsü a) karbon yüzey alanı 40 m²/g ve amorf silikalı, b) karbon yüzey alanı 40 m²/g ve kuvarslı, c) karbon yüzey alanı 80 m²/g ve amorf silikalı d) karbon yüzey alanı 80 m²/g ve kuvarslı, e) karbon yüzey alanı 112 m²/g ve amorf silikalı f) karbon yüzey alanı 112 m²/g ve kuvarslı

SEM görüntüleri incelendiğinde karbon yüzey alanı arttıkça her iki numunede de β -Si₃N₄ tane miktarı ve uzunlukları artmaktadır. Oluşan tanelerin boyutları 1-4 mikron aralığındadır. Karbon yüzey alanının artmasıyla karbonun silikaya fiziksel değme nokta sayısı artmaktadır. Dolayısıyla da reaksiyonların gerçekleşme olasılıkları da artmaktadır. Yüzey alanının yüksek olmasıyla reaksiyon

kinetikleri de hızlanmaktadır. Bütün kompozisyonlar için eş eksenli α -Si₃N₄ ve Y₂O₃'ün silika ve azot ile reaksiyonundan meydana gelen fazlar gözlemlenmektedir. Az miktarda VLS mekanizmasıyla uzamış β -Si₃N₄ taneleri de yapıda vardır.

Amorf silika yerine kuvars kullanılmasıyla yapıdaki homojenlik bozulmuş ve daha yoğun bir mikroyapı gözlemlenmiştir. Kuvarsta bulunan az miktardaki safsızlıklar (Al₂O₃, Na₂O, Fe₂O₃) sinterlemeyi arttırmıştır. Bu yüzden VLS mekanizması ile oluşmuş taneler görülmektedir. Uzamış β -Si₃N₄ taneleri görülmemiştir..

Tane büyümesi süreci $1/d_{\text{başlangıç}}$ ile orantılıdır, bu nedenle de başlangıç toz boyutu ($d_{\text{başlangıç}}$) ne kadar küçük olursa tane büyümesi o kadar hızlı olur. Ayrıca, toz boyutu küçük olduğunda ortalama tane boyutundan daha büyük olan taneler, tane büyümesi aşamasında çekirdekleştirici olarak görev yapar. Bu nedenlerle tozların yüzey alanı küçüldükçe tane büyümesinin gerçekleşmesi zorlaşır ve süreç yavaşlar [117]. BeO ile yapılan çalışmada başlangıç boyutu 2 μm olan BeO tozu kullandıklarında 50 μm 'lik tanelere ulaşmışlardır. Toz boyutu 10 μm 'ye çıktığında ise elde ettikleri tane boyutu 25 μm olmuştur ki çalışma başlangıç toz boyutunun önemini göstermektedir [118].

Başlangıç hammaddelerinin yüzey alanı arttıkça şekillendirme sonrasındaki ham yoğunluk değerleri de düşmektedir. Düşük yoğunluk değerleri sinterleme sonrasındaki filtrenin gözenekliliği için gereklidir. Fakat yüksek gözenek miktarı; malzemenin yüksek lineer küçülme ve düşük mukavemet değerlerine sahip olmasına sebep olmaktadır. Uzamış β -Si₃N₄ taneleri oluşturarak, ağsı şekilde bir mikroyapı elde edilerek mukavemet değerleri yükseltilebilir.

Amorf silika ve 112 m²/g olan numuneler; yüzey alanının artmasıyla, daha homojen bir mikroyapıya, uzamış β -Si₃N₄ tanelerine sahiptir. SEM görüntüleri incelendiğinde gözenek dağılımları daha homojendir.

Başlangıç hammaddelerin özellikleri nihai üründen istenilen özelliklerin belirlenmesinde kritik öneme sahiptir. Yapıdan çalışmalarda, mikroyapı gelişimi incelendiğinde amorf silika ve karbon yüzey alanı 112 m²/g olan başlangıç tozlarıyla devam edilmesine karar verilmiştir.

5.3. Karbotermal İndirgeme Nitrüleme Yöntemi ile Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür Yöntemlerinin Birleştirilerek Kullanılması

Karbotermal indirgeme nitrüleme yönteminin en büyük avantajı yüksek gözenek değerlerine maliyeti daha düşük tozlarla ulaşılmasıdır. Fakat yüksek gözenek miktarı mukavemetin düşük olmasına sebep olmaktadır.

Reaksiyon bağlı silisyum nitrür yönteminin avantajı ise daha düşük gözenek miktarında yüksek mukavemetli ve düşük pişme küçülmeli ürünler elde edilebilmesidir.

Tez çalışmasının bu kısmında iki yöntem birleştirilerek yüksek gözenek miktarı ile yüksek mukavemete sahip filtre malzemesi geliştirilmesi hedeflenmiştir.

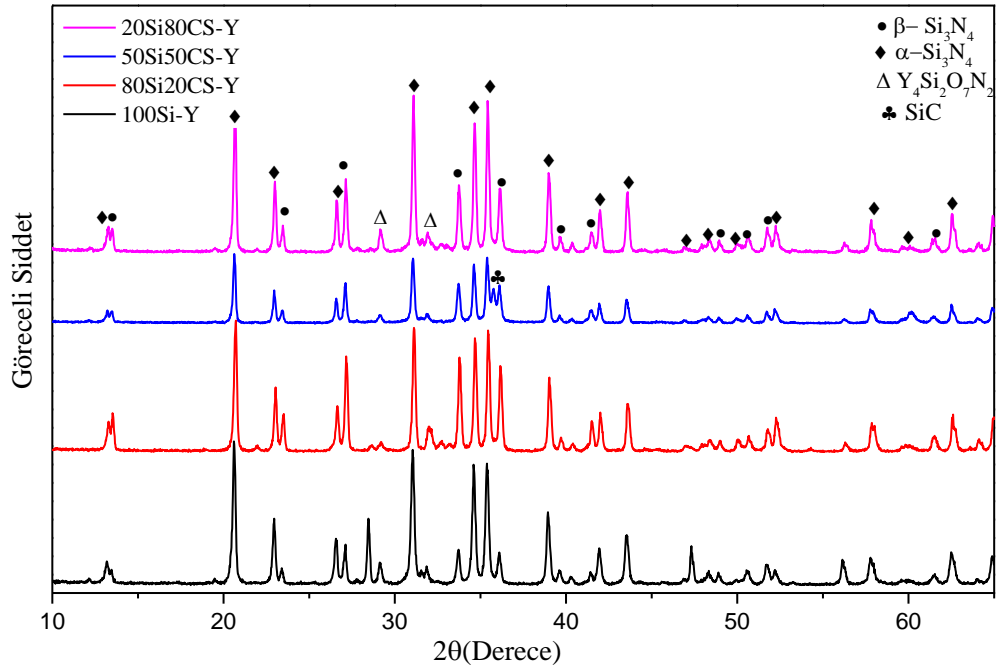
Bunun için bir önceki bölümde yapılan çalışmalar temel alınarak kompozisyonlar geliştirilmiştir. Kompozisyon tasarımının ilk kısmında silisyum ve farklı yüzdelerde silisyum ile karbon silika karışımli araştırmalar yapılmıştır. Yapılan literatür araştırmalarında silisyumun nitrülenmesi ve karbotermal indirgeme nitrüleme yöntemi için ısıl işlem süreçleri belirlenmiştir. Sadece silisyum içeren kompozisyonlar 1400°C’de 3 saat, nitrülenmiş ve 1750°C’de 2 saat sinterlenmiştir. Diğer numuneler ise 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750°C’de 2 saat sinterlenmiştir.



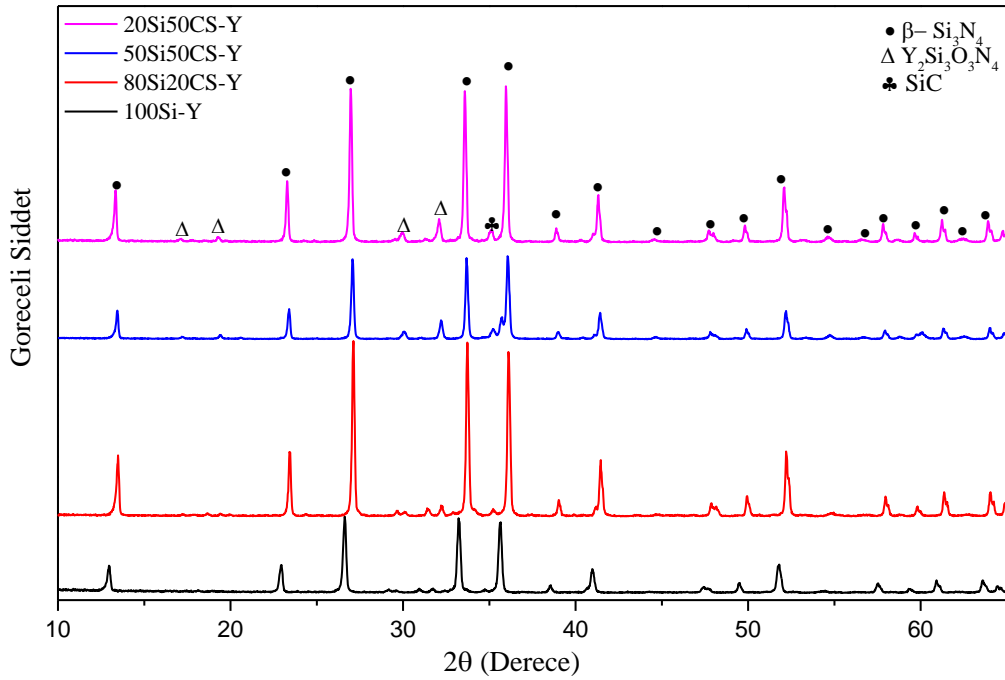
Reaksiyon bağlı silisyum nitrür (5.12) reaksiyonu ile gerçekleşir.

Çizelge 5.6. CRNSN ve RBSN yöntemlerinin birleştirilmesi ile hazırlanan kompozisyonlar (ağırlıkça %)

Kod	Si	SiO ₂ amorf	Karbon 112 m ² /g	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃
100Si-Y	75	-	-	20	5
80Si-20CS-Y	60	10,71	4,29	20	5
50Si-50CS-Y	37,5	25	12,5	20	5
20Si-80CS-Y	15	42,84	17,16	20	5



Şekil 5.12. 100Si-Y, 80Si-20CS-Y, 50Si-50CS-Y, 20Si-80CS-Y nitrülenmiş numunelerine ait faz analizleri



Şekil 5.13. 100Si-Y, 80Si-20CS-Y, 50Si-50CS-Y, 20Si-80CS-Y sinterlenmiş numunelerine ait faz analizleri

XRD analizleri incelendiğinde, itriyum içeren fazlar bütün numunelerde gözlemlenmiştir. %50 silisyumlu %50 karbon – silika karışımı numunede hem nitrürlemede hem de sinterlemeden sonra bir miktar SiC gözlemlenmiştir. SiC bu kompozisyonlarda düşük nitrürleme sıcaklığında (1400°C) bile olduğu gözlemlenmiştir. SiC oluşumu nitrürleme sırasında düşük azot gazı akışından ya da silisyum ve azot gazı ekzotermik reaksiyonundan dolayı bölgesel sıcak noktalar oluşması ve bu noktalarda sıcaklığın 1450°C'in üzerine çıkmasının tetiklemiş olabileceği düşünülmektedir[119].

Bütün numuneler için sinterlemeden sonra α -Si₃N₄'ün tamamı, β -Si₃N₄'e dönüşmüştür. Bu dönüşümün sağlanmasının bir sebebi uzun ısıl işlem süresidir. Silisyumun nitrürlenmesi için 1400°C'de 3 saat, silikanın indirgenmesi ve nitrürlenmesi için 1500°C'de 4 saat nitrürlenmiş olmasıdır. Isıl işlem daha uzun sürdüğü için ve daha düşük sıcaklıklarda α -Si₃N₄ oluşmuş ve düşük sıcaklıklarda oluşan, β -Si₃N₄ miktarı da artmıştır.

Çizelge 5.7. Hazırlanan kompozisyonlara ait ortalama % kütle kaybı değerleri

Kod	Nitrürleme Sonrası %	Sinterleme Sonrası %	Toplam %
100Si-Y	42,43	-1,9	40,31
80Si-20CS-Y	27,09	-4,68	21,15
50Si-50CS-Y	-4,72	-2,35	-7,59
20Si-80CS-Y	-17,98	-3,41	-21,40

%100 silisyumlu numunedeki kütle kazanımı teorik kütle kazanımına çok yakındır. Bütün silisyum nitrürlenmiştir. Bütün kütle değişimleri hesaplanan değerlere yakın değerlerdir. Karbon/silika karışımı oranı arttıkça kütle kaybı da artmaktadır.

Çizelge 5.8. Boyut değişimi değerleri

Kod	Nitrürleme Sonrası %	Sinterleme Sonrası %	Toplam %
100Si-Y	1,55	0,72	2,28
80Si-20CS-Y	1,73	1,16	2,89
50Si-50CS-Y	4,26	0,46	4,74
20Si-80CS-Y	11,33	1,34	12,53

Lineer boyut değişimi nitrürleme ve sinterleme sıcaklığına, sinterleme ilavelerin cinsine ve miktarına, kompozisyona, şekillendirme yöntemine, tane boyutu ve dağılımına göre değişmektedir. Teorik olarak kuru preslenmiş bünyelerin paketlenme yoğunlukları %37 civarındadır. Silisyumun tane boyutu karbon-silika karışıma göre daha yüksektir. Bu yüzden silisyum oranı yüksek olan numunelerin şekillendirme sırasındaki paketlenmeleri daha yüksektir. Dolayısıyla boyut değişimleri daha azdır. Karbon-silika karışım miktarı arttıkça kuru preslemede hatalar ortaya çıkmaktadır. Havalı baskı, köşe kırıkları, kalıba yapışma vb. problemlerden dolayı bağlayıcı ve yağlayıcı kullanılması gereklidir. Paketlenme davranışı, gözenek miktarı ve reaksiyon kinetikleri için önemlidir. Yüksek paketlenme oranı, özellikle karbon ve silika arasındaki fiziksel temas noktalarını arttıracak için, indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşme olasılıkları da artacaktır.

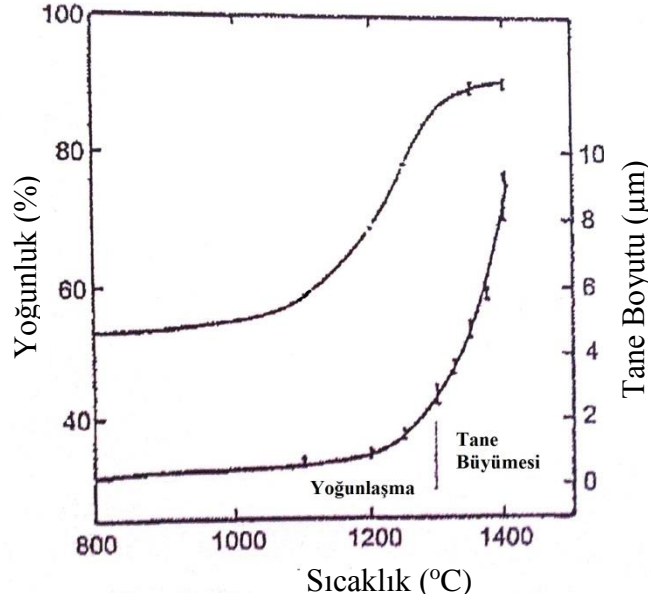
Tane boyutu, hem sinterleme hem de tane büyümesinde etkin bir parametredir. Yüzey difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu toz boyutuna çok duyarlıdır. Düşük tane boyutlarında, ara yüzey difüzyon mekanizmaları çok etkilidir çünkü küçük tane boyutlu tozlar yüksek yüzey alanı nedeniyle birim hacim başına yüksek ara yüzey enerjisine sahiptirler, bu ise sinterleme ve β -Si₃N₄ tane büyümesi için yüksek itici güç sağlar[119].

Çizelge 5.9. Çizelge yığınsal yoğunluk, gözenek miktarı değerleri

Kod	Yığınsal Yoğunluk g/cm ³	Gözenek Miktarı %
100Si-Y	1,82	43,84
80Si-20CS-Y	1,46	55,09
50Si-50CS-Y	0,99	69,70
20Si-80CS-Y	0,98	69,88

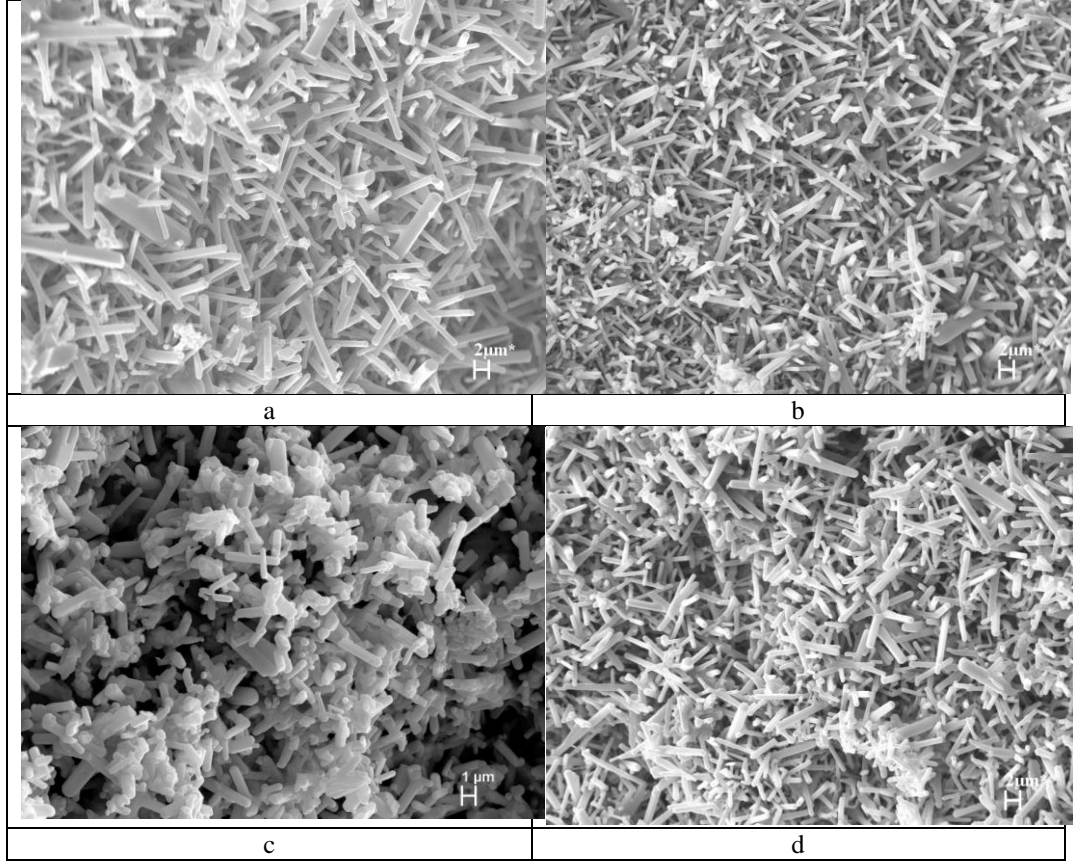
Yoğunluk ve gözenek miktarları incelendiğinde, karbon-silika miktarı arttıkça gözenek miktarının arttığı ve yoğunluğun azaldığını görülmektedir. Gözenek miktarının artmasının sebebi; karbon silika karışımının yüzey alanının çok yüksek olmasından kaynaklanan ham bünyedeki gözenekler, yapının kuru pres ile iyi preslenmemesi ve büyük ölçüde ısıl işlem sırasındaki karbon-silika karışımından dolayı olan kütle kaybından kaynaklanmaktadır.

Şekillendirme sonrasındaki yoğunluk, tane büyümesi ve yoğunluk artışı açısından önemlidir. Şekil 5.14’de görüldüğü gibi ilk ham yoğunluk ne kadar düşükse tane büyüme hızı o kadar yüksektir[119]. Çubuksu uzamış β - Si_3N_4 taneleri oluşturulması için ve DPF üretimi için şekillendirme yoğunluğu geçirgenlik, basınç kaybı ve filtreleme özellikleri açısından önemlidir.



Şekil 5.14. Başlangıç yoğunluğu ve tane büyümesi arasındaki ilişki grafiği

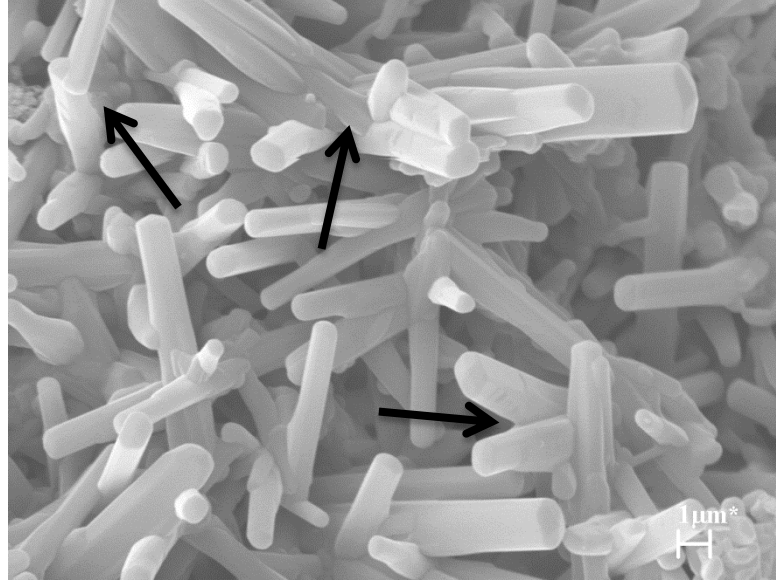
Karbon-silika ve silisyumlu karışımlarda silisyum 1400°C’de nitrülenmeye başlar Si_3N_4 oluştururlar, sıcaklığın yükselmesiyle yoğunluğunun artması beklenir fakat sıcaklığın yükselmesine rağmen C/ SiO_2 ’li karışımlarda yoğunluk düşer ve gözenek miktarı artar(çizelge 5.7 ve 5.9). Yüksek gözenek miktarı filtreleme özelliği için önemli bir parametredir. Gözenek miktarı ve boyutu partikül tutma davranışını direkt olarak etkilemektedir.



Şekil 5.15. Numunelere ait ikincil elektron görüntüsü a) 100Si-Y kodlu numuneye ait 1400°C’de 3 saat nitrülenmiş, 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş, b) 80Si-20CS-Y kodlu numuneye ait 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C’de 2 saat sinterlenmiştir c) 50Si-50CS-Y kodlu numuneye ait 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C’de 2 saat sinterlenmiştir d) 20Si-80CS-Y 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C’de 2 saat sinterlenmiştir

Mikroyapılar incelendiğinde, boy/çap oranı yüksek, çubuksu tanelerden oluşan tipik gözenekli Si_3N_4 içyapısını yansıtmaktadır. Bütün kompozisyonlara ait mikroyapılar birbirlerine benzemektedir. 2-9 mikron boyunda ve yüksek aspekt oranına sahip taneler gözlemlenmiştir. Gözenekler homojen dağılmıştır. Şekil 5.15-c ve Şekil 5-12 birlikte değerlendirildiğinde, XRD sonucundaki SiC miktarının fazlalığının mikroyapı gelişimini etkilediği düşünülmektedir. Tanelerin uzaması sırasında taneler çoğu bölgede birbirlerine dokundukları için büyümeleri sınırlanmıştır. Bu sterik engel Şekil5.16’da görüldüğü gibi farklı çeşitlerde meydana gelebilir(oklar ile gösterilmiştir). Bunlardan biri tanenin uzaması sırasında bir başka taneye çarparak durmasıdır. Tane, büyüme yönünde bulunan bir

başka tane nedeniyle kendi çapını küçülterek uzamaya devam edebilir bu da diğer bir sterik etkidir ki bu nedenlerle sınırlı tane büyümesine ulaşmıştır[122].



Şekil 5. 16. Silisyum nitrür büyümesindeki sterik etki

Uzamış β - Si_3N_4 taneleri ve bu tanelerin oluşturduğu ağsı biçimdeki mikroyapı mukavemet için önemlidir. Bu şekilde oluşan mikroyapı ile yüksek gözenek miktarına kabul edilebilir bir mukavemet değeri elde edilebilir.

Si_3N_4 'ün tane büyümesindeki itici güçler; eşitlik (5.13)'de tanelerin eğimliliğinin farklılığı ve kenar yüzeylerinin taban yüzeylerine kıyasla daha kararlı olmasıdır. Taban yüzeyleri hızlı büyüyerek iğnesi şekilli, karakteristik Si_3N_4 morfolojisini oluşturur. β - Si_3N_4 tanelerinin aspekt oranı 5-10 arasında değişim göstermektedir. Bu yönüyle bakıldığında Si_3N_4 'ün anizotropik tane büyümesi gösterir.

Sinterlemedeki itici güç Young Laplace eşitliği ile açıklanır,

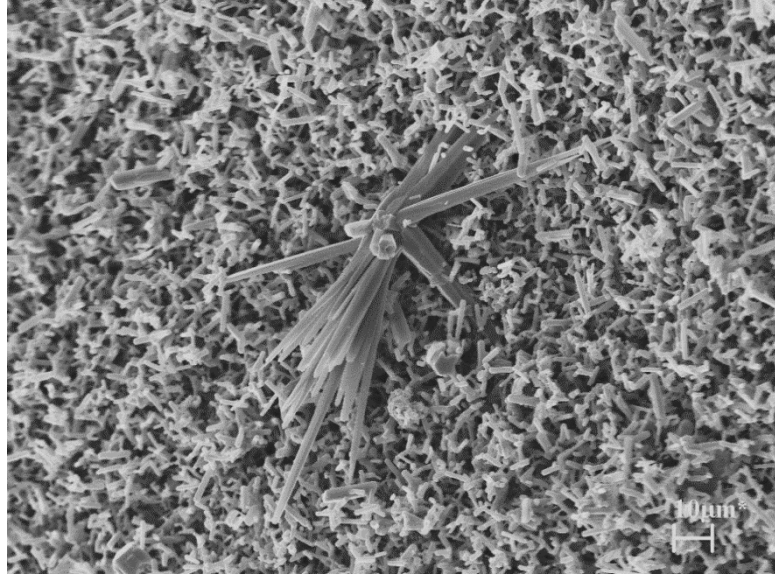
$$\Delta F = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5.13)$$

ΔF : Eğik yüzeyler arasındaki serbest enerji farkı-potnasyel farkı

γ : Yüzey gerilimi

r : Tanelerin eğimlilik çapı

Sinterlemenin olması için serbest enerjinin düşmesi gerekir ki bu itici güç denklem(5.13)'den anlaşılacağı gibi başlangıç tozunun tane boyutu düştükçe artar.

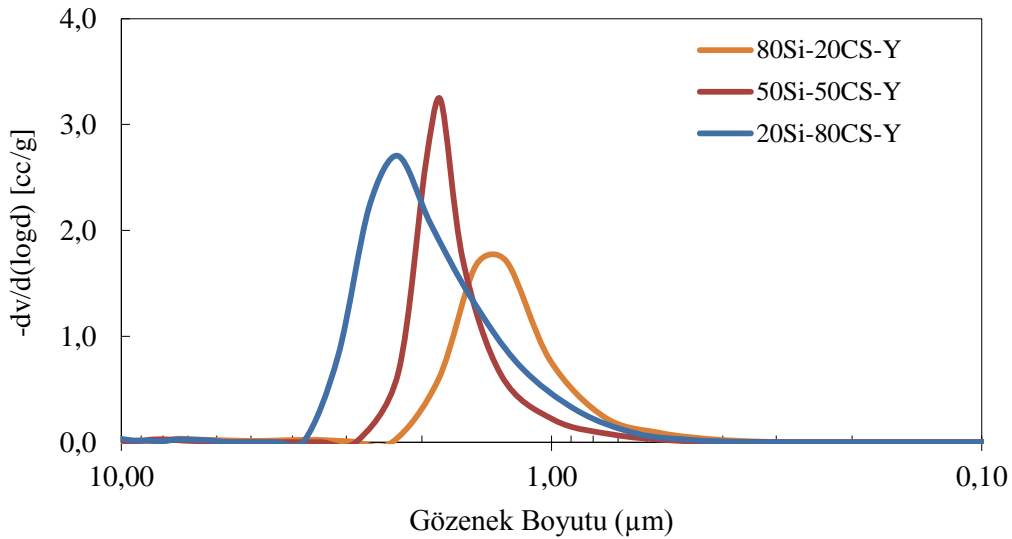


Şekil 5.17. Abartılı tane büyümesi

Yapılan bazı kompozisyonlarda, mikroyapı incelemeleri sırasında abartılı tane büyümeleri gözlemlenmiştir. Şekil 5.17’de bu abartılı büyümüş bir tane görülmektedir. Si_3N_4 esaslı seramiklerde görülen abartılı tane büyümesinin nedenleri arasında sistemde bulunan yarı kararlı kristalin ikincil faz ve bu fazın heterojen dağılımı yer almaktadır. Yüksek sıcaklıkta eriyen ikincil faz fazla miktarda sıvı meydana getirir ve malzeme içinde homojen olmayan bir şekilde dağılarak hem yoğunlaşmayı (oluşan sıvı fazın miktarı gözenek hacminden fazla ise) hem de tane büyümesini gerçekleştirir. Oluşan sıvı faz, yüksek aspekt oranına sahip $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin çözünme-çökelme süreci ile hızlı bir şekilde büyümesine katkıda bulunur[123]. Bu şekilde abartılı büyümüş tanelerde kullanılan sinterleme ilavesinin tane boyutu ve homojen dağılımı da etkilidir. Eğer homojen olarak dağılmamışsa ve/veya tane boyutu büyükse lokal olarak dağılmış sıvı fazlar oluşturur ve bu bölgelerde abartılı büyümüş taneler gözlemlenebilir. Tane boyutu küçükse ve homojen bir dağılım varsa küçük ve çok sayıda sıvı faz havuzcukları oluşur bunlarda taneler uzarlar fakat abartılı büyümezler[124]. Şekil 5.17’de abartılı

büyümüş tane lokal olarak homojen dağılmamış sinterleme ilavesinde kaynaklandığı düşünülmektedir.

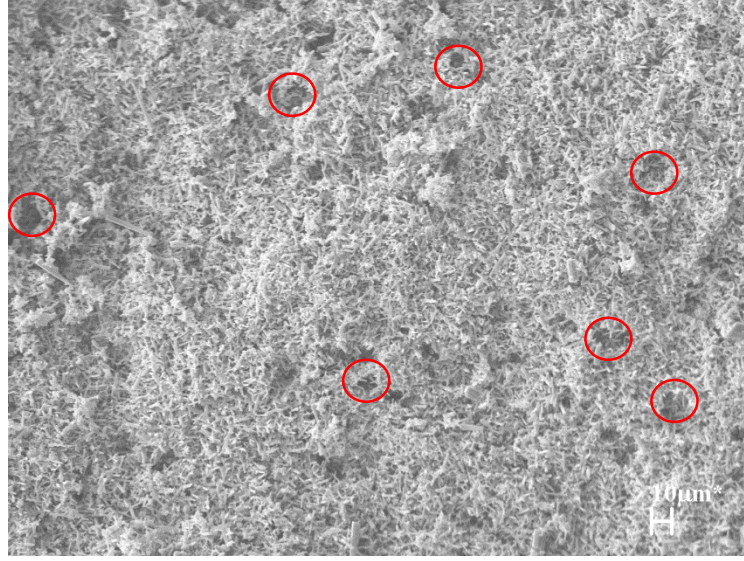
Reaksiyon bağlı silisyum nitrür yöntemi ile karbotermal indirgeme nitrürleme yönteminin birlikte kullanılmasıyla; 1400°C gibi daha düşük sıcaklıkta, silisyumun nitrülenmesiyle yeni α - Si_3N_4 'ler oluşmuş ve bu yeni oluşan α - Si_3N_4 'ler başlangıç tozunda eklenen α - Si_3N_4 ile birlikte çekirdekleşme bölgeleri oluşturmuştur ve daha çok uzamış β - Si_3N_4 taneleri oluşmasına sebep olmuştur. Sadece karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile oluşturulan silisyum nitrür yapısında aspekt oranı daha düşük taneler elde edilmiştir. Sinterleme sonrasında da minör faz olarak α - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 dönüşümünü tamamlamamış α - Si_3N_4 vardır. Bu iki yöntemin birlikte kullanılmasıyla sinterleme sonrasında eş eksenli α - Si_3N_4 taneleri yoktur.



Şekil 5.18. Civa porozimetresi ile ölçülmüş numunelere ait gözenek boyut dağılımı grafiği

Şekil 5.18'de itriyum sinterleme ilaveli numunelere ait gözenek boyut dağılım grafiği vardır. Silisyum miktarı arttıkça gözenek boyutu daha da küçülmektedir. Ortalama gözenek boyları % 80 silisyumlu numuneler için 1,2 μm , % 50 silisyumlu numunede 1,9 μm , %20 silisyumlu numunede 2,6 μm . Silika-Karbon miktarı arttıkça gözenek boyutunun artması kütle kaybı ile ilgilidir. Kütle kaybı arttıkça gözenek miktarı ve boyutu büyümektedir. Gözenek dağılımları homojendir. Numunenin gözenek miktarları DPF uygulaması için yeterli olmasına

karşın gözenek boyutları oldukça küçüktür. Küçük gözenek boyutu malzemenin basınç kaybı ve geçirgenlik testleri için önemlidir.



Şekil 5.19. 80CS-20Si-Y adlı numuneye ait ikincil elektron görüntüsü

Şekil 5.19 incelendiğinde dikkati çeken diğer bir nokta görülen ve ölçülen gözenek boyutlarındaki farklılıktır. 80CS-20Si-Y numunesi için ölçülen gözenek boyutu en fazla 3 μm iken, Şekil 5.19’de gösterildiği gibi 10-15 μm boyutunda gözeneklere rastlanmıştır. Görülen farklılığın nedeni porozimetrenin çalışma prensibinden kaynaklanmaktadır. Cihaz, malzemedeki gözenekleri silindir gibi eş boyutlu olarak kabul eder ve ölçüm sırasında cıvanın gözeneğe ilk sızdığı bölgedeki boyutu gözenek boyutu olarak kabul eder. Fakat gerçekte gözenekler düzensiz şekildedir ve Şekil 5.20’de görüldüğü gibi iç kısma doğru gözenek boyutu değişebilir. Bu nedenle, ölçülen ve gerçek boyut arasında, özellikle gözenek şekli düzenli değilse, farklılaşmalar görülür. Bu nedenle tam bir karakterizasyon için görüntü analizinden de yararlanmak gerekir [112].



Şekil 5.20. Civa porozimetresinde ölçülen ve gerçek gözenek boyutunun şematik gösterimi.

5.4. Sinterleme İlavelerinin Etkisinin İncelenmesi

Tez çalışmasının bu aşamasında sinterleme ilavelerinin etkisi incelenmiştir. Sinterleme ilaveleriyle gözenekli Si_3N_4 üretiminde mikroyapı kontrol edilebilir. Sinterleme ilaveleriyle tane büyümesi, yoğunlaşma, tane uzaması vb. özellikler kontrol edilerek istenilen özellikte bir mikroyapı elde edilebilir. Karbothermal indirgeme nitrürleme ve reaksiyon bağlı silisyum nitrür yöntemleri birleştirilerek dizel partikül filtre uygulamaları için uygun mikroyapı gelişimi elde edilememiştir. DPF uygulamaları için uygun gözenek miktarı, boyutu ve boyut dağılımı elde edilebilmesi için farklı sinterleme ilaveleri ile bu ilavelerinin birlikte kullanılarak uygun mikroyapı gelişimi elde edilmesi için bir önceki bölümde belirlenen kompozisyonlar üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

5.4.1. Sinterleme ilavesi olarak CaO - Sm_2O_3 ilavesinin etkisi

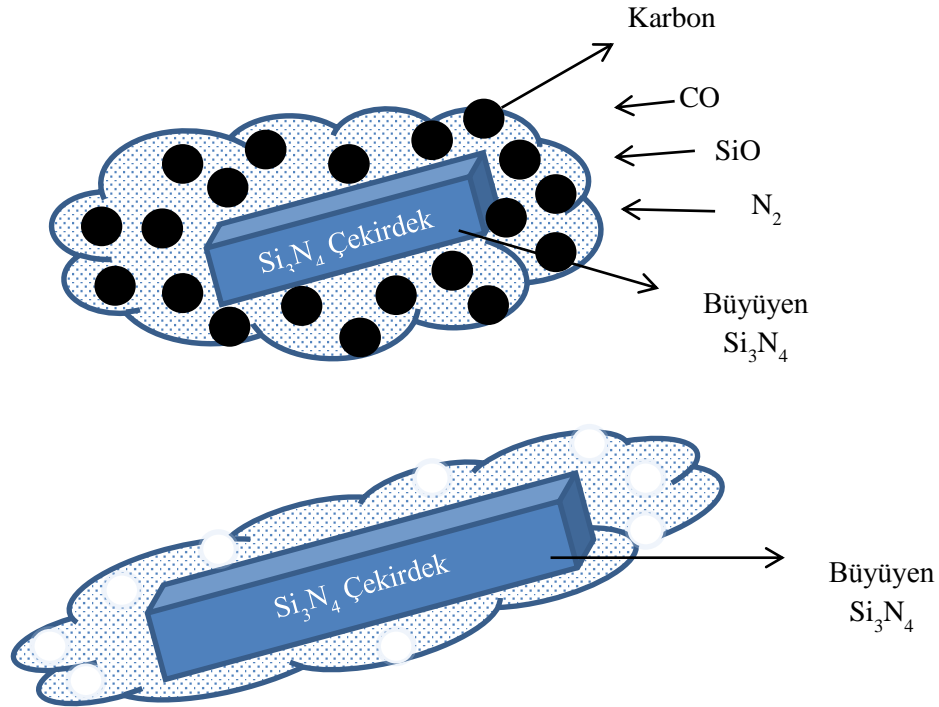
Bir önceki bölümde yapılan çalışmalarda standart olarak sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3 kullanılmıştı. Bu bölümde ötektik sıcaklıkları daha düşük olan CaO ve Sm_2O_3 birlikte kullanılmıştır.

Çizelge 5.5. CaO - Sm_2O_3 sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlar

Kod	Si	SiO_2 amorf	Karbon 112 m ² /g	Si_3N_4	CaO	Sm_2O_3
100Si-CaSm	75,26	0,00	0,00	20,07	0,70	3,96
80Si20CS- CaSm	60,21	10,75	4,31	20,07	0,70	3,96
50Si50CS- CaSm	37,63	25,09	12,54	20,07	0,70	3,96
20Si80CS- CaSm	15,05	42,99	17,22	20,07	0,70	3,96

CaO ve Sm_2O_3 molce eşit olarak kompozisyonlara girilmiştir.

Sinterleme ilaveleri α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 dönüşümü ve β - Si_3N_4 aspekt oranını üzerinde doğrudan etkilidir. Mikroyapı gelişimi için ilavelerin cinsi ve miktarı önemlidir. Sinterleme ilaveleri tane büyümesi için gerekli olan sıvı fazın viskozitesi üzerinde doğrudan etkilidirler[125]. Si_3N_4 seramiklerinin tane büyümesi için ana mekanizma difüzyon kontrollüdür(Şekil5.13) ve VLS mekanizmasıyla da tane büyümesi gerçekleşir. Yüksek viskozite, malzeme taşınımını, difüzyon sırasında çözünme ve tekrar çökmeyi etkiler, heterojen çökmeye sebep olur. Böylece var olan β - Si_3N_4 tanelerinin uzamasına yardımcı olur. Kullanılan sinterleme ilavesinin Me^+ atom yarıçapının azalmasıyla yüksek viskozitede sıvı faz elde edilir. Gözenekli Si_3N_4 sinterlenmesi sırasında; uzamış β - Si_3N_4 tanelerin VLS mekanizması ile elde edilir. Bu yüzden sıvı fazın viskozitesinin artması yüksek sıcaklıklarda olur ve daha ince uzamış β - Si_3N_4 taneleri elde edilir. Bununla beraber sinterleme ilavesi olarak eklenen nadir toprak elementinin atom ağırlığı arttıkça daha kısa ve geniş taneler elde edilir [126].



Şekil 5.21. Si_3N_4 tane büyümesinin şematik gösterimi

Tane büyümesi için klasik formül aşağıdaki gibidir;

$$G^n - G_0^n = \exp(-Q/kT)t \quad (5.14)$$

Burada;

G^n : Tane çapı

G_0^n : İlk tane çapı

t : Zaman

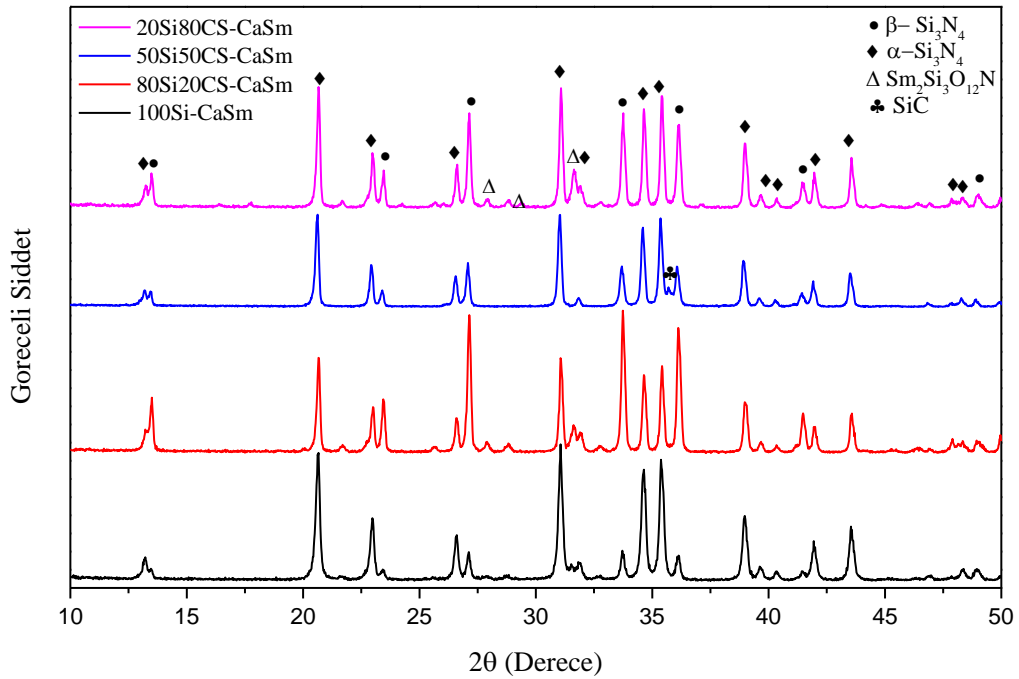
n : Tane büyüme mekanizmasına bağlıdır. n: 3 olduğu zaman büyüme camısı fazdan difüzyonla gerçekleşir.

Q : Aktivasyon enerjisi

k : Boltzmann sabiti

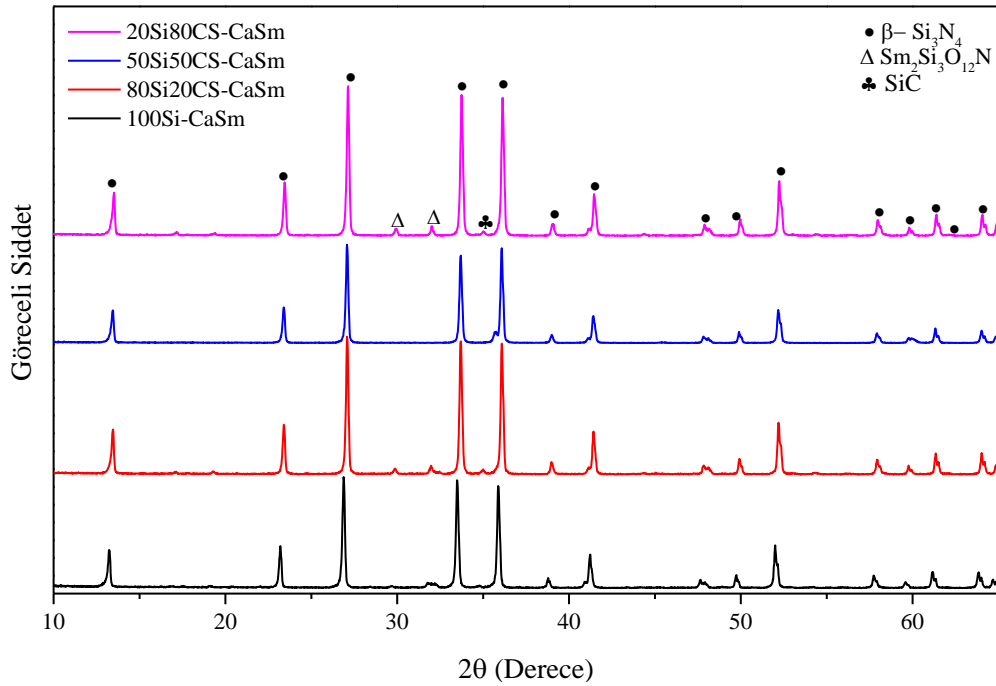
T : Sıcaklık

Eşitlik (5.14)'den de anlaşılacağı gibi tane büyümesi hangi mekanizma ile büyüdüğü, başlangıç çekirdekleştirici tane boyutu, sıcaklık ve zamanla doğru orantılıdır. Gözenekli seramiklerin tane büyümesi ilk sinterlemenin başlarında difüzyon, çözülme çökme ile ileriki aşamalarda ise gaz fazdan çökme (VLS) ile de gerçekleşebilir.



Şekil 5.22. CaO-Sm₂O₃ ilaveli nitrülenmiş kompozisyonlara ait faz analizleri

Şekil 5.22’de CaO ve Sm₂O₃ sinterleme ilaveleri olarak kullanılmasıyla oluşan fazlar vardır. Faz analizlerinde 100 Si-CaSm kompozisyonda nitrürlemede ana faz olarak α -Si₃N₄, minör fazlar olarak da β -Si₃N₄’dür. Diğer kompozisyonlarda ise XRD sonuçlarında yüksek miktarda α -Si₃N₄ ve β -Si₃N₄ belirlenmiştir. Minör fazlar olarak SiC ve XRD analizinde görünen kristal fazın samaryum silisyum oksinitrür (Sm₂Si₃O₁₂N) olduğu tahmin edilmektedir. Bu fazın tam olarak belirlenebilmesi için ayrıntılı bir faz analizi yapılması gerekmektedir.



Şekil 5.23. CaO-Sm₂O₃ ilaveli sinterlenmiş kompozisyonlara ait faz analizleri

Şekil 5.23’de sinterleme sonrasında yapılan faz analizleri vardır. Ana faz olarak sinterleme sonrasında ana faz β -Si₃N₄’dür. Minör faz olan Sm₂Si₃O₁₂N fazı daha az belirlenmiştir.

Çizelge 5.61. CaO-Sm₂O₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait kütle değişim değerleri

Kod	Nitrüleme Sonrası %	Sinterleme Sonrası %	Toplam %
100Si-CaSm	-46,45	4,66	-39,11
80Si20CS- CaSm	-26,70	5,34	-20,06
50Si50CS- CaSm	-2,92	4,32	1,40
20Si80CS- CaSm	16,37	5,41	20,78

Kütle değişim değerleri Çizelge 5.11’de verilmiştir. Kompozisyonlardaki kütle kaybı değerleri teorik değerleri yakın değerlerdir. Karbon silika miktarı arttıkça kütle kaybı değeri de artmaktadır. Sinterleme ilavesi olarak sadece Y₂O₃ eklenmesiyle(Çizelge 5.5); ya da CaO ve Sm₂O₃ eklenmesi arasında kütle kaybı değerleri arasında hemen hemen hiçbir fark yoktur. Deneysel sonuçlar ile hesaplanan değerler birbirlerine yakındır.

Çizelge 5.12. CaO-Sm₂O₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait boyut değişimi değerleri

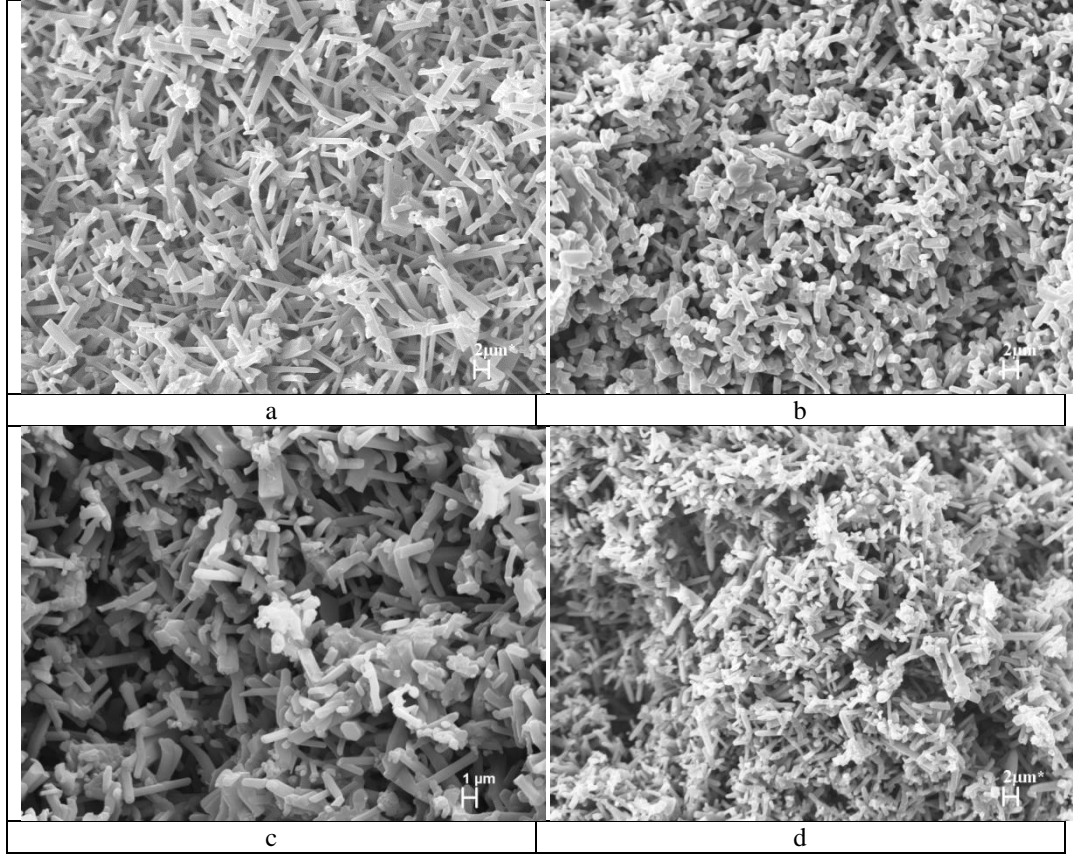
Kod	Nitrüleme Sonrası %	Sinterleme Sonrası %	Toplam %
100Si-CaSm	1,83	0,76	2,67
80Si20CS- CaSm	2,85	2,70	5,44
50Si50CS- CaSm	6,53	0,70	7,03
20Si80CS- CaSm	12,38	4,03	16,00

Boyut değişimi karbon silika oranı arttıkça artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesiyle ve şekillendirme yoğunluğu azaldıkça küçülme değerleri artmaktadır. Sinterleme ilavesi olarak Y₂O₃ yerine, CaO ve Sm₂O₃ kullanılmasıyla küçülme değerleri artmaktadır. Farklı iki sinterleme ilavesi kullanılmasıyla sistem daha fazla yoğunlaşmıştır. Bu yüzden küçülme değerleri daha yüksektir. Pratikte, DPF üretimi sırasında, fırın doluluk oranı kullanılacak gaz ve ısı kaybını en aza indirmek için, küçülme miktarının düşük olması istenir.

Çizelge 5.137. CaO-Sm₂O₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait yoğunluk, gözenek miktarı değerleri

Kod	Yığımsal Yoğunluk g/cm ³	Gözenek Miktarı %
100Si-CaSm	1,85	43,37
80Si20CS- CaSm	1,59	51,23
50Si50CS- CaSm	1,12	65,29
20Si80CS- CaSm	1,12	65,19

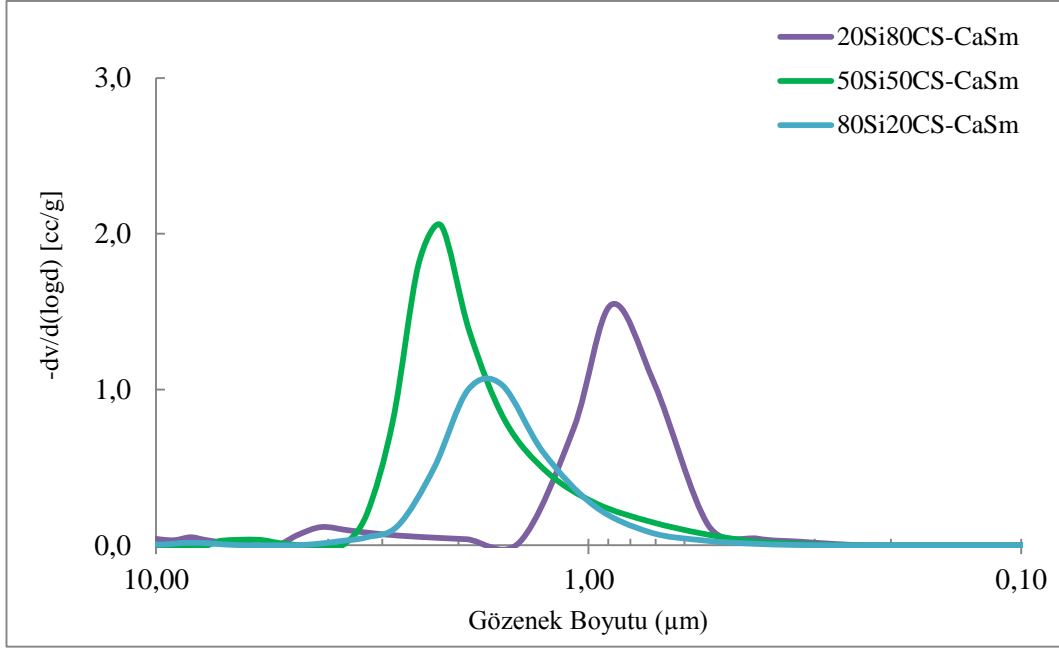
Yığımsal yoğunluk ve gözenek miktarı değerleri Çizelge 5.13’da verilmiştir. Silisyum miktarı azaldıkça yoğunluk düşmektedir ve gözenek miktarı artmaktadır. Gözenek miktarının artması karbotermal indirgenme nitrüleme reaksiyonlarından kaynaklanan kütle kaybıdır. Y₂O₃ sinterleme ilavesi ile CaO ve Sm₂O₃ ilavesi karşılaştırıldığında, CaO ve Sm₂O₃ ilaveleri ile yoğunluk artmakta ve gözenek miktarı azalmaktadır. Boyut değişimi ve gözenek değerleri göz önüne alındığında CaO ve Sm₂O₃ ilaveleri ile yoğunluk artmaktadır. Gözenek miktarı hala istenilen değerler arasındadır. Belirli bir orandan sonra küçülme miktarı artmasına rağmen gözenek miktarı ve yoğunluk değişmemektedir. Y₂O₃ ilavesi de aynı karakteristiktir. Bunun sebebi, sıcaklık rejiminde aynı anda kütle kaybının da olmasıdır. Karbon silika reaksiyonları oldukça artan kütle kaybı sistemin küçülmesine rağmen aynı gözenek miktarının korunmasına yardımcı olmaktadır.



Şekil 5.24.CaO-Sm₂O₃ sinterleme ilaveli numunelere ait ikincil elektron görüntüsü a) 1400°C’de 4 saat nitrülenmiş, 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş, 100Si-CaSm kodlu numune b) 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C’de 2 saat sinterlenmiş. 80Si20CS-CaSm kodlu numune c) 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C’de 2 saat sinterlenmiş 50Si50CS-CaSm kodlu numune d) 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C’de 2 saat sinterlenmiş 20Si80CS-CaSm kodlu numune

Şekil 5.24’de CaO-Sm₂O₃ sinterleme ilaveli numunelerinin mikroyapıları vardır. Sadece silisyumlu numunede mikroyapıda aspekt oranı daha fazla β-Si₃N₄ taneleri gözlemlenmiştir. Karbon silika miktarı arttıkça daha kısa ve eş eksenli numuneler belirlenmiştir. Yine oranın artmasıyla yapı daha gözenekli olmaktadır. Bütün kompozisyonlar için tane boyutları 2-6 mikron arasında değişmektedir.

Aynı mol oranında eklenmiş olan Y₂O₃ ile mikroyapılar karşılaştırıldığında Y₂O₃ ilaveli numunelerde mikroyapılar daha homojendir ve aspekt oranı daha fazla olan β-Si₃N₄ taneleri gözlemlenmiştir(şekil 5.15).



Şekil 5.25. Cıva porozimetresinde yapılan gözenek boyut dağılımı grafiği

Şekil 5.25'de cıva porozimetresinde yapılan ölçümlere ait grafik vardır. Silisyum miktarı arttıkça gözenek boyutu daha da küçülmektedir. Ortalama gözenek boyları % 80 silisyumlu numuneler için 2,1 µm altındadır. Ortalama 1,5-2 mikron aralığında dağılmış da az miktarda gözenekler mevcuttur. % 50 silisyumlu numunede %1,8 µm, %20 silisyumlu numunede 1 µm. Gözenek boyutları kullanılan silisyum ve karbon silika oranında bağımsız çıkmıştır. Karbon-silika miktarının en fazla olduğu numunede ortalama gözenek boyutu en düşük çıkmıştır. Fakat 4 mikron civarında bir miktar gözenek belirlenmiştir. Numunenin gözenek miktarları DPF uygulaması için yeterli olmasına karşın gözenek boyutları oldukça küçüktür. Ticari DPF'ler ile karşılaştırıldığında gözenek boyutlarının büyütülmesi gereklidir. Ticari bir SiC DPF'de ortalama gözenek boyutları 10-15 mikron aralığındadır. Üretilen Si₃N₄ malzemesinin yüksek gözenek miktarına sahip olması(%50'den büyük) filtre özellikleri için bir avantaj olmasına rağmen gözenek boyutu da önemli bir parametredir. Gözenek dağılımları homojen gözükmektedir. Y₂O₃ numuneler ile karşılaştırıldığında gözenek boyutları daha küçüktür.

5.4.2. Sinterleme ilavesi olarak Y₂O₃-CaO ilavesinin etkisi

Literatürde yapılan çalışmalarda CaO ilavesinin β -Si₃N₄ oluşumuna ve uzamış β -Si₃N₄ tanelerin oluşmasına pozitif etkileri belirtilmiştir[113,103]. Sinterleme ilaveleri çalışmalarının bu kısmında kompozisyonlara Y₂O₃ ile birlikte CaO ilave edilmiş ve β -Si₃N₄ tane büyümesi üzerine etkisi araştırılmıştır.

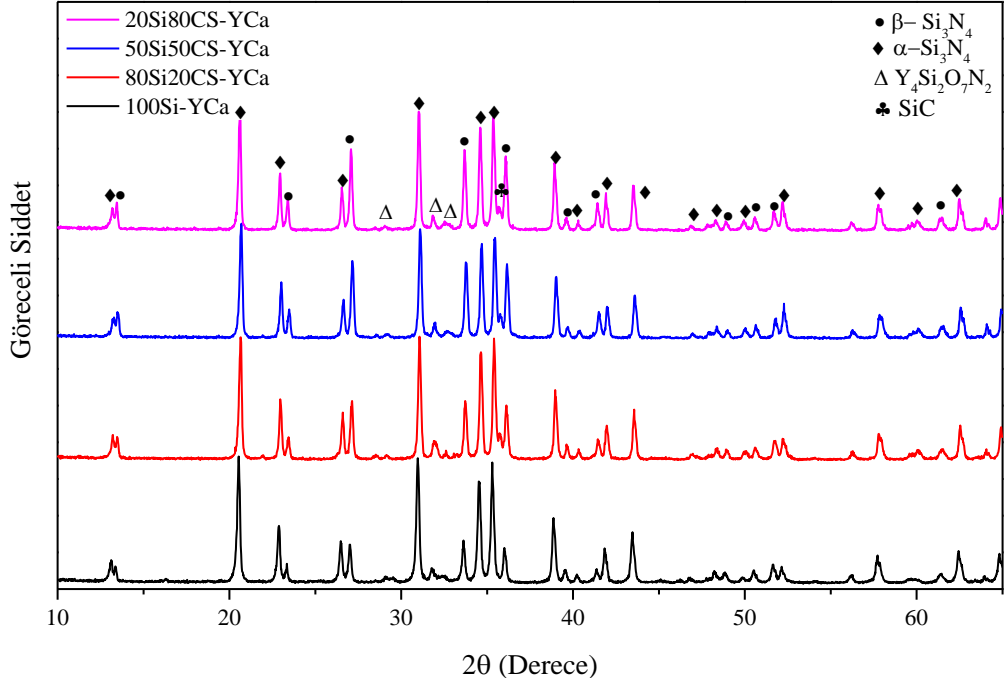
Çizelge 5.14. CaO-Y₂O₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlar (ağırlıkça %)

Kod	Si	SiO ₂ amorfo	Karbon 112 m ² /g	Si ₃ N ₄	CaO	Y ₂ O ₃
100Si-YCa	76,43	0,00	0,00	20,38	0,71	2,47
80Si20CS- YCa	61,15	10,91	4,37	20,38	0,71	2,47
50Si50CS- YCa	38,22	25,48	12,74	20,38	0,71	2,47
20Si80CS- YCa	15,29	43,66	17,49	20,38	0,71	2,47

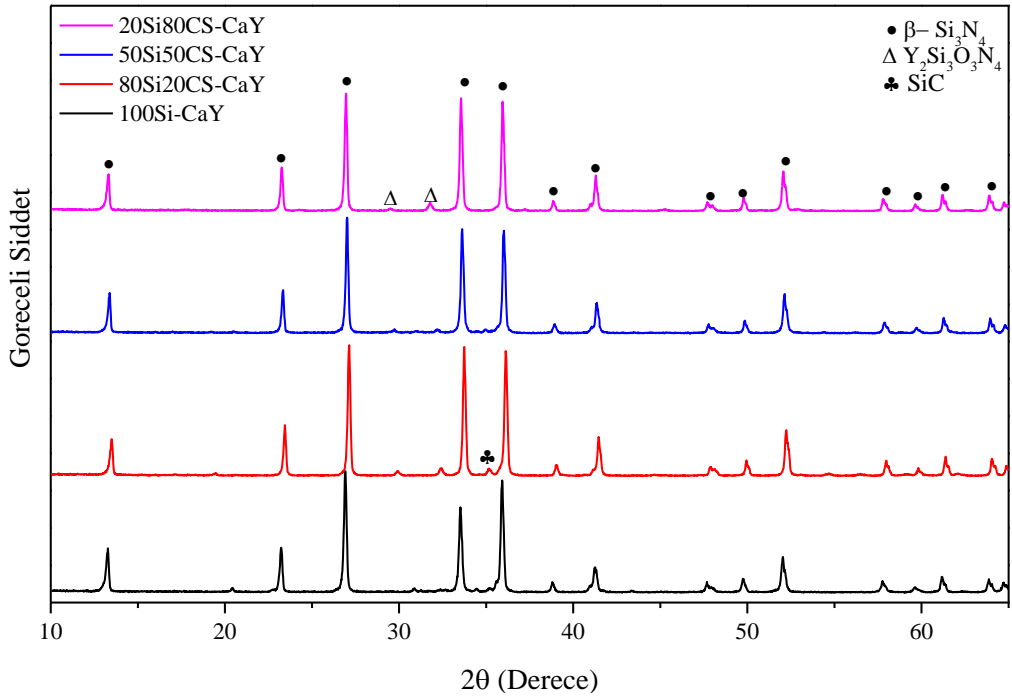
CaO ve Y₂O₃ molce eşit olarak kompozisyonlara girilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda, CaO ilavesinin Si₃N₄ tane büyümesine etkisi olduğu ve yüksek aspekt oranına sahip taneleri CaO ilavesi ile elde edilmiştir[127-128].

Şekil 5.26'da kompozisyonlara ait nitrürleme faz analizi sonuçları vardır. CaO ve Y₂O₃ oksitlerinin sinterleme ilaveleri olarak kullanılmasıyla, faz analizlerinde nitrürlemede ana faz olarak α -Si₃N₄ ve β -Si₃N₄ belirlenmiştir. Minör fazlar olarak da nitrürlemede, SiC, Y₄Si₂O₇N₂ belirlenmiştir.



Şekil 5.26. CaO-Y₂O₃ ilaveli nitrürlenmiş kompozisyonlara ait faz analizleri



Şekil 5.27. CaO-Y₂O₃ ilaveli sinterlenmiş kompozisyonlara ait faz analizleri

CaO ve Y₂O₃ oksitlerinin sinterleme ilaveleri olarak kullanılmasıyla, faz analizlerinde sinterlemede ana faz olarak β-Si₃N₄ belirlenmiştir. Minör fazlar olarak

da nitrürlemede α -Si₃N₄, SiC, Y₂Si₃O₃N₄ belirlenmiştir. Nitrürleme ve sinterlemeden sonra CaO fazı belirlenmemiştir. CaO amorf faza geçtiği tahmin edilmektedir. Bu yüzden XRD analizinde belirlenememiştir. CaO ve Y₂O₃ faz oluşumu ve dönüşümü üzerinde bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Nitrürlenmiş numunelerde az miktarda SiC belirlenmiştir. SiC bu kompozisyonlarda düşük nitrürleme sıcaklığında (1400°C) bile oluştuğu gözlemlenmiştir. Daha önce belirtildiği üzere, SiC oluşumu, silisyum ve azot gazı ekzotermik reaksiyonundan dolayı bölgesel sıcak noktalar oluşmuş ve bu noktalarda sıcaklık 1450°C'in üzerine çıkarak SiC oluşumunu tetiklemiş olabileceği düşünülmektedir[119].

Çizelge 5.15.CaO-Y₂O₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait kütle değişimi değerleri

Kod	Nitrürleme Sonrası %	Sinterleme Sonrası %	Toplam %
100Si-YCa	-45,82	2,33	-43,49
80Si20CS- YCa	-28,39	4,09	-24,77
50Si50CS- YCa	3,76	1,93	4,36
20Si80CS- YCa	17,11	4,09	21,12

Kütle değişim değerleri Çizelge 5.15'da verilmiştir. Kompozisyonlardaki kütle kaybı değerleri teorik değerleri yakın değerlerdir. Karbon silika miktarı arttıkça kütle kaybı değeri de artmaktadır. Sinterleme ilavesi olarak sadece Y₂O₃ kullanıldığı kompozisyonlar ile karşılaştırıldığında(Çizelge 5.5); sadece Y₂O₃ eklenmesiyle ya da CaO ve Y₂O₃ eklenmesi arasında kütle kaybı değerleri arasında çok büyük bir fark yoktur. CaO ve Y₂O₃ ilaveli kompozisyonların kütle değişim değerleri hesaplanan değerlerden biraz daha yüksektir.

Çizelge 5.168. CaO-Y₂O₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait ortalama boyut değişimi değerleri

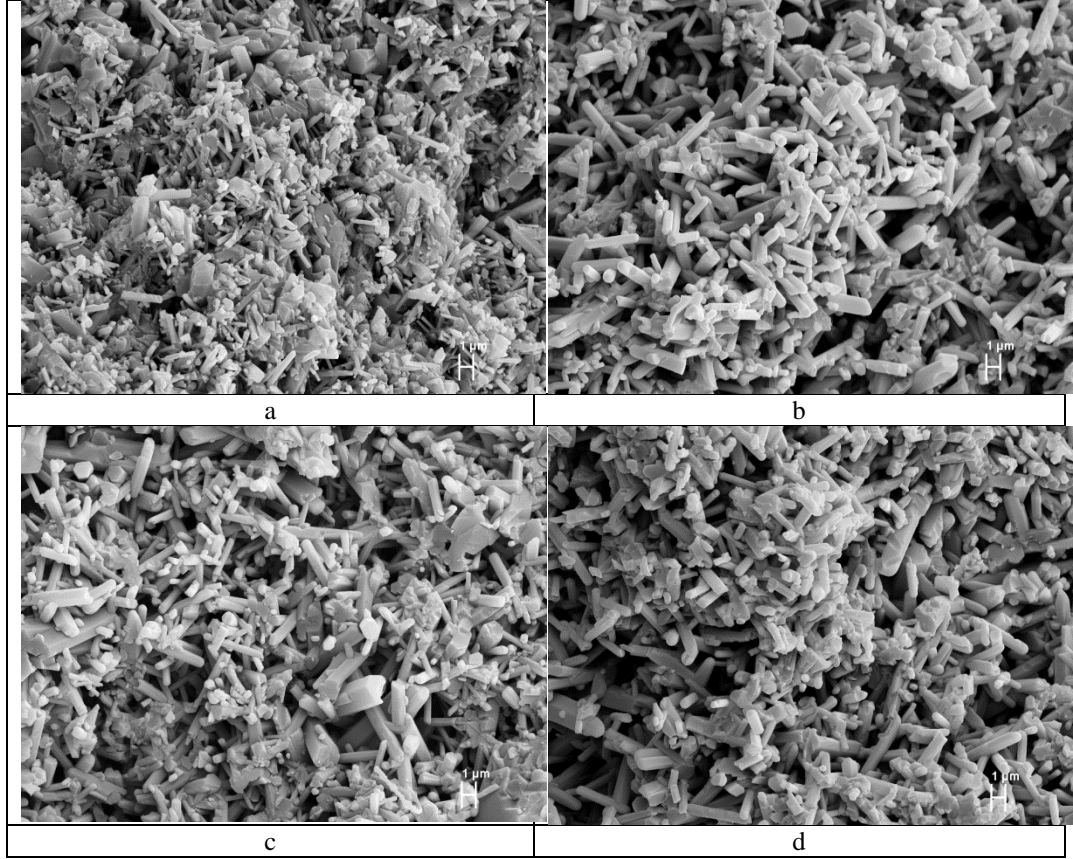
Kod	Nitrürleme Sonrası %	Sinterleme Sonrası %	Toplam %
100Si-YCa	1,76	0,79	2,89
80Si20CS- YCa	2,16	1,07	3,42
50Si50CS- YCa	5,13	0,57	5,46
20Si80CS- YCa	12,03	2,27	13,88

Boyut değişimi karbon silika oranı arttıķa artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesiyle ve şekillendirme yoğunluğu azaldıkķa küçülme değerleri artmaktadır. Farklı iki sinterleme ilavesi kullanılmasıyla sistem daha fazla yoğunlaşmıştır. Bu yüzden küçülme değerleri daha yüksektir.

Çizelge 5.9. CaO-Y₂O₃ sinterleme ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlara ait yoğunluk, gzerek miktarı su emme değerleri

Kod	Yığımsal Yoğunluk g/cm ³	Gzerek Miktarı %
100Si-YCa	1,99	37,65
80Si20CS- YCa	1,57	51,08
50Si50CS- YCa	1,02	67,58
20Si80CS- YCa	1,03	68,03

Yığımsal yoğunluk değerleri, gzerek miktarı ve su emme değerleri izelge 5.17'de verilmiştir. Silisyum miktarı azaldıkķa yoğunluk düşmektedir ve gzerek miktarı artmaktadır. Gzerek miktarının artması indirgenme nitrüleme reaksiyonlarından kaynaklanan kütle kaybıdır. Boyut değişimi ve gzerek değerleri göz önüne alındıkķında CaO ve Y₂O₃ ilaveleri ile yoğunluk bir miktar artmaktadır. Gzerek miktarı istenilen değerler arasındadır.



Şekil 5.28. CaO- Y₂O₃ sinterleme ilaveli numunelere ait ikincil elektron görüntüsü a) 1400°C’de 4 saat nitrülenmiş, 1750 °C’de 2 saat sinterlenmiş, 100Si-YCa kodlu numune b) 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C’de 2 saat sinterlenmiş. 80Si20CS-YCa kodlu numune c) 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C’de 2 saat sinterlenmiş 50Si50CS-YCa kodlu numune d) 1400°C’de 3 saat, 1500°C’de 4 saat nitrülenmiş ve 1750C’de 2 saat sinterlenmiş 20Si80CS-YCa kodlu numune.

Mikroyapılar incelendiğinde uzamış β -Si₃N₄ taneleri gözlemlenmektedir. %100 silisyumlu numunede eş eksenli taneler daha fazladır. Yapı homojendir ve 2-6 mikron boyutunda β -Si₃N₄ taneleri vardır. Yine mikroyapıda küçük gözeneklerle birlikte daha büyük 5-10 mikron boyutunda gözeneklerde görülmektedir. Şekil 5.28’de çekirdekleşme daha homojen olduğu için tanelerin askpekt oranları daha kısadır(Bknz. Şekil 5.27)

Çizelge 5.10. Sinterleme ilaveleri özet tablosu

	100 Si-Y ₂ O ₃	100 Si-CaO-Sm ₂ O ₃	100 Si-CaO-Y ₂ O ₃	80Si20CS-Y ₂ O ₃	80Si20CS-CaO-Sm ₂ O ₃	80Si20CS-CaO-Y ₂ O ₃	50Si50CS-Y ₂ O ₃	50Si50CS-CaO-Sm ₂ O ₃	50Si50CS-CaO-Y ₂ O ₃	20Si80CS-Y ₂ O ₃	20Si80CS-CaO-Sm ₂ O ₃	20Si80CS-CaO-Y ₂ O ₃
Yoğunluk g/cm ³	1,55	1,85	1,99	1,46	1,59	1,57	0,99	1,12	1,02	0,98	1,12	1,03
Gözenek Miktarı %	43,8	43,3	37,6	55,1	51,2	51,1	69,7	65,2	67,6	69,9	65,2	67,5
Toplam Kütle Değişimi %	-41,1	-40,3	-39,1	-22,4	-20,1	-24,7	7,30	1,4	4,36	21,4	20,8	21,1
Toplam Boyut Değişimi %	2,28	2,67	2,89	2,89	5,44	3,42	4,74	7,03	5,46	12,5	16,0	13,8

Sinterleme ilavelerinin etkisi incelendiğinde; yoğunluk, gözenek miktarı, kütle değişimi, boyut değişimi değerlerinin birbirlerine yakın olduğu gözlemlenmektedir. Mikroyapılar incelendiğinde ise durum biraz daha farklıdır. Samaryum ilavesi ile sinterleme sonrasında daha düşük aspekt oranına sahip β -Si₃N₄ taneleri belirlenmiştir. Bununla beraber CaO ve Y₂O₃ birlikte kullanılmasıyla aspekt oranı daha yüksek taneler elde edilmiştir.

Kalsiyum ve samaryum birlikte kullanıldıkları zaman daha düşük sıcaklıkta ötektik oluştururlar ve daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşur. Daha düşük sıcaklıkta oluşması ve CaO ve Sm₂O₃ sıvı fazın viskozitesinin daha düşük olmasından dolayı tanelerin büyümemiştir. Daha fazla camsı fazında olduğu düşünülmektedir. Oluşan fazla sıvı faz, sonradan oluşan çekirdekleşmelerin homojen olmasına sebep olmaktadır ve büyük tanelerin oluşumunu ve uzamasını engellemektedir. Tablo incelendiğinde CaO ve Sm₂O₃ sinterleme ilaveli numunelerin yoğunlukları daha fazladır. Dolayısıyla bu oluşan düşük viskoziteli camsı faz yapının daha fazla yoğunlaşmasına sebep olmuştur[126,127,129].

Şekil 5.23’de bazı metallerin ergime sıcaklıkları ve RBSN sistemi için sıvı fazın olduğu sıcaklık ve aralıkları vardır. Kalsiyum ve Samaryum düşük sıcaklıklarda ve geniş aralıkta amorf faz oluşturma özellikleri vardır. Kalsiyum oksit α -Si₃N₄ oluşumunda en önemli metal oksittir. Belirli miktarlarda sisteme ilave

edilmesiyle hem α -Si₃N₄ oluşumunu hem de α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ dönüşümüne yardımcı eder[130].

Y₂O₃ geniş bir aralıkta sıvı faz oluşturabilir ve sıvı fazın viskozitesini arttırarak tane büyümesine yardımcı olur[114-115]. Y₂O₃ tek başına kullanıldığı zaman tane sınırlarında çok ince bir tabaka oluşturur ve soğuma sırasında kristallenir. Bu yüzden yoğunlaşmayı geciktirir[116]. Kalsiyum ve itriyumun beraber kullanılmasıyla malzeme taşınımı için gerekli olan sıvı faz geniş bir aralıkta sağlanır ve uzamış β -Si₃N₄ tanelerinin oluşumu ve büyümesi bu malzeme taşınımı ile daha da artar. Bu iki sinterleme ilavesinin beraber kullanılarak hazırlanan kompozisyonlarda anizotropik β -Si₃N₄ taneleri daha fazla belirlenmiştir.

Çizelge 5.19. Metallerin RBSN metodundaki sıvı faz oluşturdukları sıcaklıklar[130]

Metal	Metalin ergime sıcaklığı °C	Sıvı fazın olduğu sıcaklık aralığı °C
Silisyum oksit	1414	-
Kalsiyum oksit	842	792-1268
İtriyum oksit	1522	1215-1715
Seryum oksit	798	650-1620

5.5. Gözenekli Si₃N₄'ün Mukavemet Ölçümleri

Dizel Partikül filtreler araçlarda mekanik kuvvetlere maruz kalırlar. Bu yüzden bu kuvvetlere dayanabilecek belirli bir mukavemet değerinde olmalıdırlar. DPF uygulamalarında gözenek miktarı önemlidir. Gözenek miktarı filtreleme ve filtrenin büyüklüğünü etkilemektedir.

Çizelge 5.20. Kompozisyonlara ait ortalama gözenek ve mukavemet değerleri

Kod	Ortalama Gözenek Miktarı(%)	Ortalama Mukavemet (MPa)
80Si20CS-Y	55,09	21,4
80Si20CS-CaSm	50,12	27,1
80Si20CS-YCa	52,08	34,6

Mukavemet değerleri incelendiğinde en yüksek mukavemet değerine Y₂O₃ ve CaO sinterleme ilaveli numunelerde elde edilmiştir. Sadece itriyum ilaveli

numunelerde gözenek miktarının daha fazla olmasından dolayı mukavemet daha düşük çıkmıştır. 80Si20CS-YCa gözenek miktarı yüksek olmasına rağmen mukavemeti daha yüksektir. Bunun sebebi; ağsı, çubuk şeklinde uzamış β -Si₃N₄ taneleridir. Gözenekli malzemelerin mukavemeti denklem (5.15) ile hesaplanır.

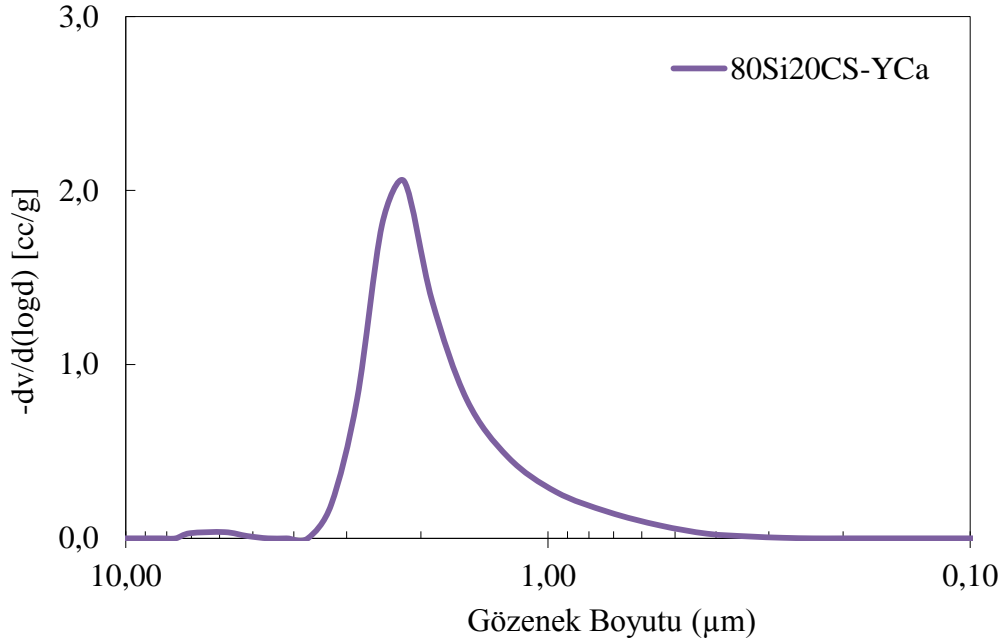
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta p) \quad (5.15)$$

- σ : Mukavemet
 σ_0 : Gözeneksiz mukavemet
 β : Yapısal faktör
 p : Gözenek

Eşitlik (5.15)'de görüldüğü gibi gözenek miktarı arttıkça mukavemet düşer. Mukavemet değeri ayrıca sinterleme sıcaklığına, karbon silika stokiometrik oranına ve çekirdekleştirici olarak ilave edilen Si₃N₄ bağlıdır.

80Si20CS-YCa kompozisyonda bulunan çubuksu şekilde uzamış β -Si₃N₄ taneleri ağsı, köprülü bir yapı oluştururken daha fazla çatlak sapmasına, yön değiştirmesine sebep olurlar ayrıca çatlak yolunu uzatarak da mukavemeti arttırdıkları kadar kırılma tokluğunu da arttırlar[95].

Si₃N₄ yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek termal şok direncinden dolayı birçok kullanım alanı olabilme potansiyeline sahiptir. Karşılaştırma yapılacak olursa, yüksek sıcaklık gaz filtreleri için kullanılan %30-40 gözenekli alümina filtrenin mukavemeti yaklaşık 1-5 MPa ve Kordiyerit'in ise 15 MPa civarındadır[81,82].



Şekil 5.29. 80Si20CS-YCa kodlu numuneye ait civa porozimeterisi gözenek boyutu dağılımı grafiği

Şekil 5.18’de 80Si20CS-YCa kodlu numuneye ait gözenek boyutu grafiği vardır. Ortalama gözenek boyutu 2 mikronun üzerindedir. 6-7 mikron civarında da az miktarda gözenek belirlenmiştir. Ölçülenden gözenek boyutundan daha büyük gözeneklerin de olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Bu görünen gözenek boyutu ve ölçülen gözenek boyutu arasındaki fark şekil 5.20’de anlatılmıştır.

Faz analizleri ve mikroyapılara göre; homojen bir mikroyapı, uzamış β - Si_3N_4 taneleri, Y_2O_3 ve CaO eşit mol oranında kullanıldığı numunelerde gözlemlenmiştir. DPF üretim prosesi açısından bakıldığında; üretim ve işletme şartları açısından(boyut değişimi, kütle kaybı, gözenek miktarı), şekillendirme kaynaklı problemlerin daha az olmasından (göreceli olarak daha düşük yüzey alanına sahip başlangıç hammaddeleri kullanılmıştır) dolayı optimum değerlerin elde edildiği kompozisyon 80Si20CS- Y_2O_3 CaO kodlu numune olarak belirlenmiştir. Çubuk şeklinde uzamış ve ağırsı bir yapı oluşturan β - Si_3N_4 taneleri ve mukavemet değeri en yüksek çıkan yine bu kompozisyondur. Çalışmaların bundan sonraki kısmında 80Si20CS- Y_2O_3 CaO kodlu numune ile devam edilecektir.

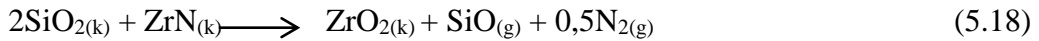
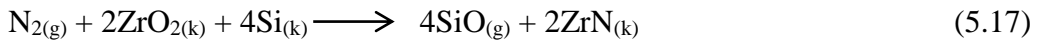
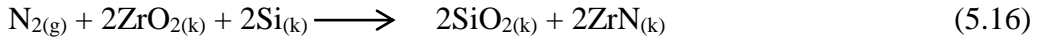
5.6. Süreç İyileştirme Çalışmaları

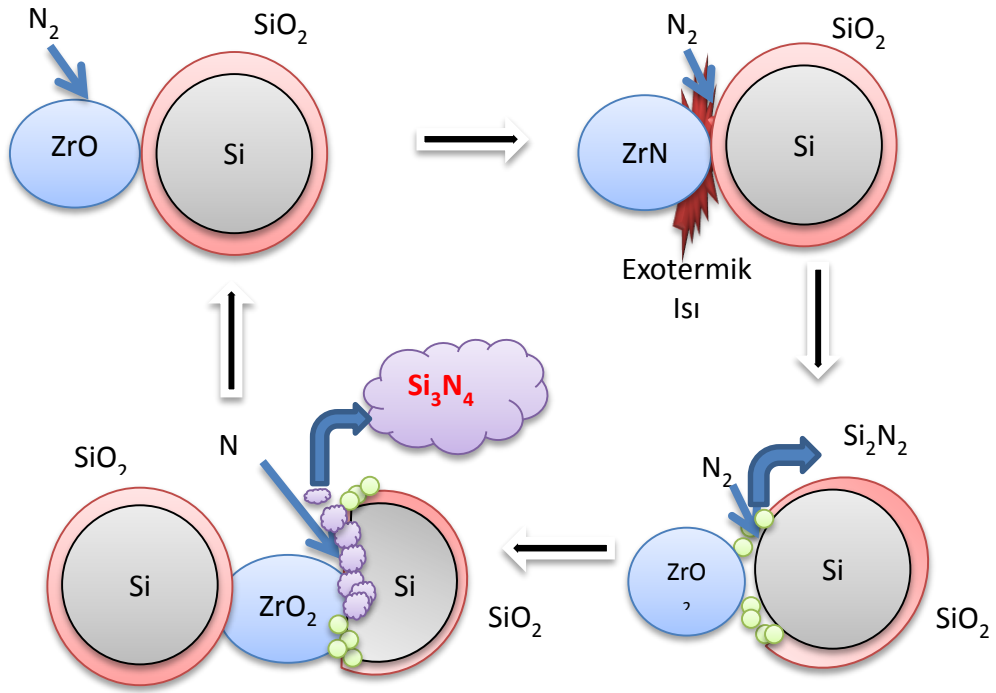
Dizel partikül üretim sürecinde, her üretim sürecinde olduğu gibi maliyet en önemli parametrelerden biridir. Silisyum nitrür gözenekli filtre üretiminde süreç iyileştirme çalışmaları da bu başlık altında incelenecektir.

5.6.1. Zirkonya ilavesinin etkisi

Literatürde yapılan çalışmalarda, reaksiyon bağlı silisyum nitrür üretiminde ZrO_2 ilavesinin nitridasyon derecesini arttırdığı belirlenmiştir. Nitrüleme sıcaklığının da düşürüldüğünü gösteren çalışmalar da vardır[131-132].

Reaksiyon (5.17 ve 5.18)'de görüldüğü gibi ZrO_2 ile azot gazı reaksiyona girerek ZrN oluşur. Oluşan ZrN (5.18)nolu reaksiyonda görüldüğü gibi, silisyumun çevresinde var olan SiO_2 tabakası ile reaksiyona girerek tabakayı parçalayarak silisyumun ortaya çıkmasını ve silisyumun nitrülenmesine yardımcı olur. ZrN aynı zamanda silika ile birleşerek azot gazı da ortaya çıkarabilir. Bu azot gazı çıkışı gözenek miktarının artmasına sebep olabilir[129].

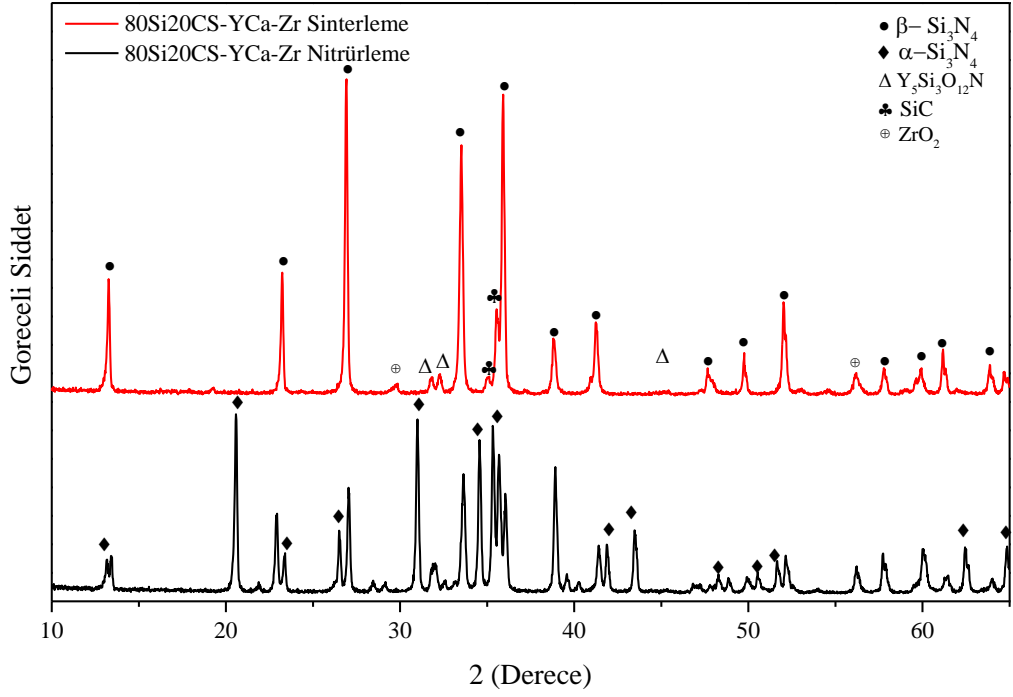




Şekil 5.30. ZrO₂ nitrülenmeye olan etkisinin şematik gösterimi

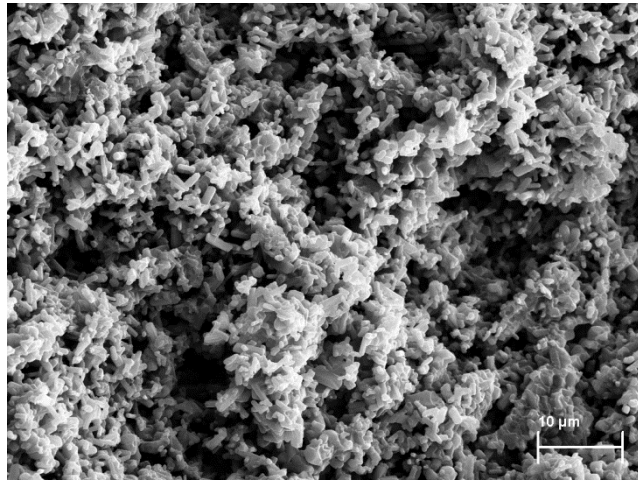
Çizelge 5.21. ZrO₂ ilaveli kompozisyona ait yüzde miktarları(ağırlıkça)

Kod	Si	SiO ₂ Amorf	Karbon 112 m ² /g	Si ₃ N ₄	CaO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
80Si20CS-YCa-5Zr	61,29	10,94	4,38	20,43	1,24	0,36	1,37



Şekil 5.31. ZrO₂ ilaveli kompozisyona ait faz analizi sonuçları

Faz analizleri incelendiğinde, nitrürlemeden sonra ana faz α -Si₃N₄ ve sinterlemeden sonra da β -Si₃N₄ olarak belirlenmiştir. Minör faz olarak başlangıçta nitrürleme yardımcısı olarak eklenen ZrO₂ fazı hem nitrürleme sonrası hem de sinterleme sonrası belirlenmiştir. Hyuga ve ark. yaptığı iki çalışmada [131-132] nitrürleme sonrasında ZrN fazı belirlemişlerdir. Bu çalışmada ise ZrN fazı belirlenmemiştir.



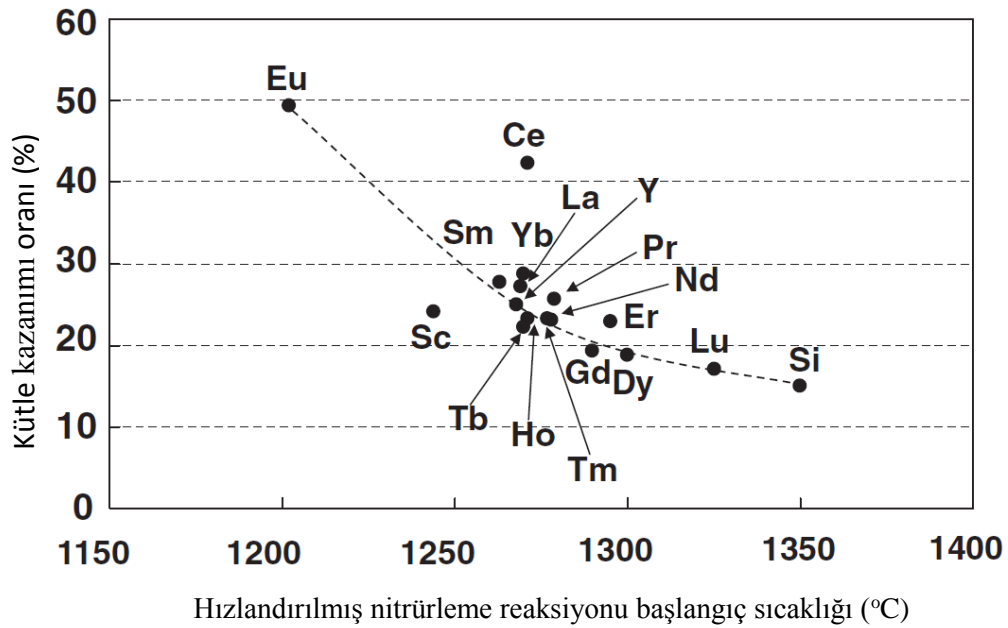
Şekil 5.32. ZrO₂ ilaveli kompozisyonun ikincil elektron görüntüsü

Mikroyapıda eş eksenli β - Si_3N_4 taneleri gözlemlenmiştir. Uzamış β - Si_3N_4 tanelerine rastlanmamıştır.

Zirkonya kullanılan numunelerde hiçbir fark gözlemlenmemiştir. Zirkonya silisyumun çevresinde bulunan SiO_2 yerine karbothermal indirgeme nitrülenme için var olan amorf silika ile reaksiyona girdiği tahmin edilmektedir. Bu yüzden silisyumun çevresinde var olan tabaka giderilmediği için silisyumun nitrülenmesi hızlanmamış ya da bir sıcaklık düşüşü gözlemlenmemiştir.

5.6.2. Seryum oksit ilavesinin etkisi

CeO_2 silisyumun nitrülenme sıcaklığını düşürdüğü ve reaksiyon bağlı silisyum nitrür oluşturulurken nitrüleme reaksiyonunun kütle kazanım oranını arttırdığı bulunmuştur. Silisyumun nitrülenmesinin ve erken sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleşmesi daha düşük sıcaklıklarda silisyum nitrür oluşmasına ve daha fazla çekirdeklenme alanları ya da var olan β - Si_3N_4 tanelerinin üzerinde çökelmeleri sonucu daha düşük sıcaklıklarda daha çubuksu şekilde uzamış β - Si_3N_4 taneleri elde edilebilecektir. Aynı zamanda daha kısa nitrüleme süreleri ile uzamış β - Si_3N_4 tanelerine sahip mikroyapılar elde edilebilecektir[131].

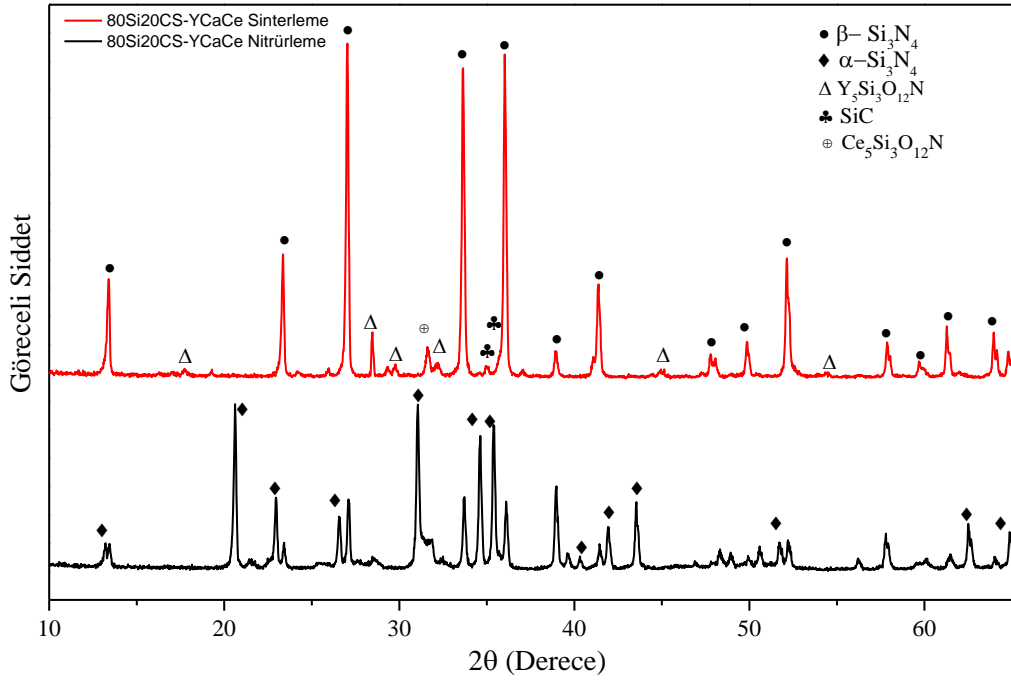


Şekil 5.33. Farklı oksitlerin silisyum tozunun nitrülenmesi üzerine etkisi[131]

Kompozisyonlar hazırlanırken CaO-Y₂O₃ sinterleme ilavelerine ek olarak molce %2,5 oranında CeO₂ ilave edilmiştir.

Çizelge 5.112. CeO₂ ilaveli kompozisyon yüzde miktarları

Kod	Si	SiO ₂ amorf	Karbon 112 m ² /g	Si ₃ N ₄	CaO	Y ₂ O ₃	CeO ₂
80Si20CS-YCaCe	59,74	10,66	4,27	19,91	0,70	2,41	2,30



Şekil 5.34. Ce₂O₃ ilaveli kompozisyona ait faz analizi

Kompozisyonlara CeO₂ ilavesiyle; nitrülemde ana faz olarak α-Si₃N₄, sinterleme sonrasında ise β-Si₃N₄ belirlenmiştir. Minör fazlar olarak da nitrülemde β-Si₃N₄, SiC, Y₅Si₃O₁₂N ve az miktarda kristallenmiş seryumlu faz Ce₅Si₃O₁₂N belirlenmiştir. Sinterlemeden sonra sistemde β-Si₃N₄ ve az miktarda itriyum ve seryumlu fazlar belirlenmiştir.

Çizelge 5.123. CeO₂ ilaveli kompozisyona ait Kütle değişim değerleri

Kod	Nitrüleme Sonrası %	Sinterleme Sonrası %	Toplam %
80Si20CS-YCaCe	-28,50	7,45	-21,08

Kütle değişiminde diğer kompozisyonlarla karşılaştırıldığında hemen hemen aynıdır. Sinterleme sonrasında kütle kaybı biraz daha fazladır.

Çizelge 5.24. CeO₂ ilaveli kompozisyona ait boyut değişimi değerleri

Kod	Nitrüleme Sonrası %	Sinterleme Sonrası %	Toplam %
80Si20CS-YCaCe	11,86	2,78	14,09

Çizelge 5.25. CeO₂ ilaveli kompozisyona ait yoğunluk, gözenek miktarı değerleri

Kod	Yığımsal Yoğunluk g/cm ³	Gözenek Miktarı %
80Si20CS-YCaCe	1,62	50,61

Kompozisyonun gözenek miktarı diğer kompozisyonla aynıdır. %50 gözenek miktarı ve 1,62 yoğunluğa sahiptir.

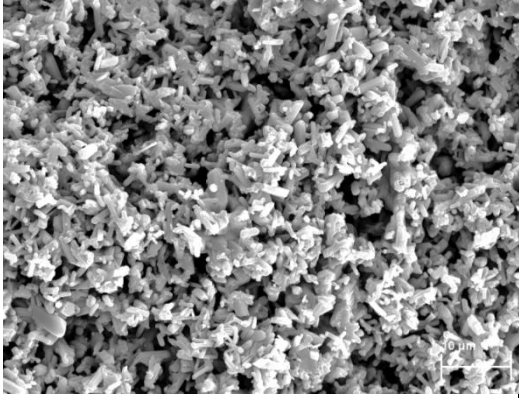
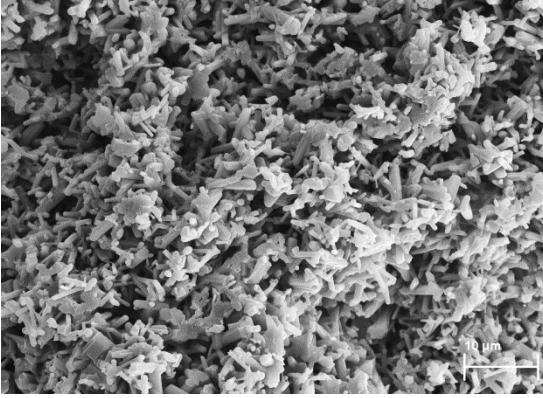
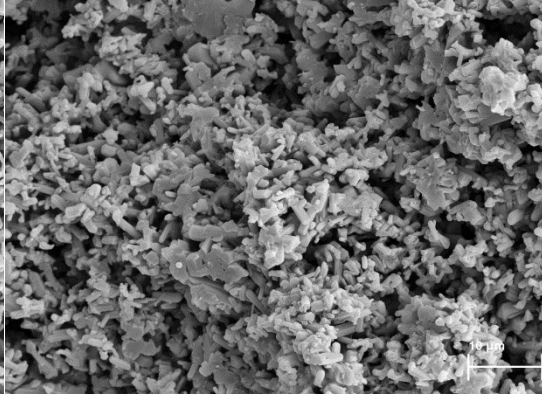
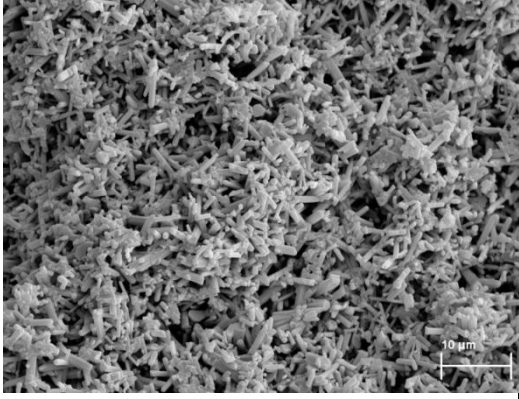
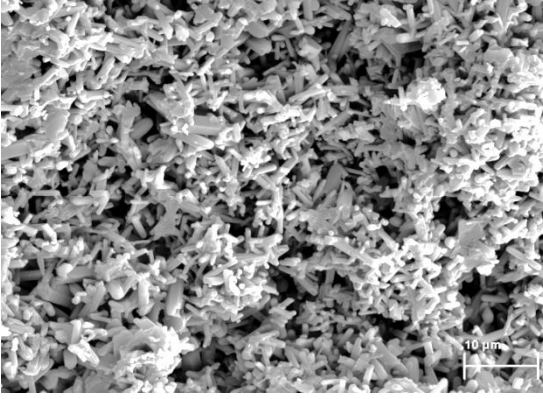
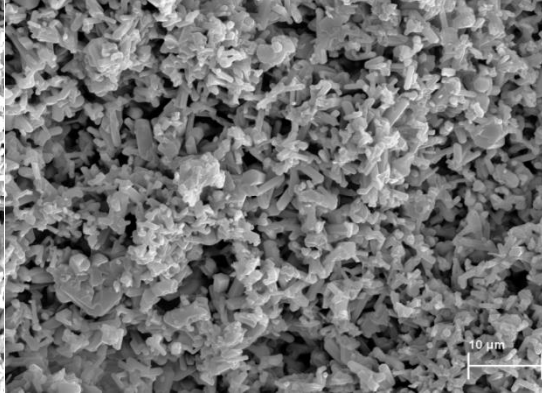
Bütün sinterleme ilaveleri ile karşılaştırıldığında incelenen teknik değerler açısından bir fark gözlemlenmemiştir. Bir sonraki aşamada 3 farklı nitrüleme süresi çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalar ile CeO₂ ilavesiyle nitrüleme süresinin kısaltılması amaçlanmıştır.

Bu kompozisyonlar için aşağıda yazılı nitrüleme sürelerinin etkisi araştırılmıştır.. Standart döngü, literatürde kullanılan nitrüleme ve sinterleme değerleridir. Diğer iki döngü ise silisyumun nitrülenme süresi 3 saatten 1 saate düşürülmüştür. Aynı zamanda daha düşük sıcaklıklarda α -Si₃N₄ oluşacak ve α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ dönüşümü de daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşeceği için karbotermal indirgeme nitrülemedeki nitrüleme süresi de daha kısaltılmıştır. Bu çalışma için standart olarak belirlenen kompozisyon ve bu kompozisyona CeO₂ ilavesi ile hazırlanmış kompozisyonlarla çalışmalar yapılmıştır.

Çizelge 5.2814. CeO₂ ilaveli ve standart kompozisyona gözenek miktarı değerleri

	Standart döngü	Kısaltılmış 1. döngü	Kısaltılmış 2. döngü
	1400°C 3 saat 1500°C 4 saat 1750°C 2 saat	1400°C 1 saat 1500°C 4 saat 1750°C 2 saat	1400°C 1 saat 1500°C 2 saat 1750°C 2 saat
80Si20CS-CaCe	50,61	50,40	50,49
80Si20CS-YCa	51,08	50,35	50,72

Gözenek miktarı değerleri incelendiğinde ise; bütün döngüler için standart ve CeO₂ ilaveli numuneler arasında hiçbir fark gözlemlenmemiştir. Bütün değerler %50 civarındadır.

Kod	Standart döngü	Kısaltılmış 1. döngü	Kısaltılmış 2. döngü
80Si20CS -CaCe			
80Si20CS -YCa			

Şekil 5.35 . Sinterlenmiş CeO₂ ilaveli ve standart kompozisyona ve farklı ısıl döngülerdeki ikincil elektron görüntüleri

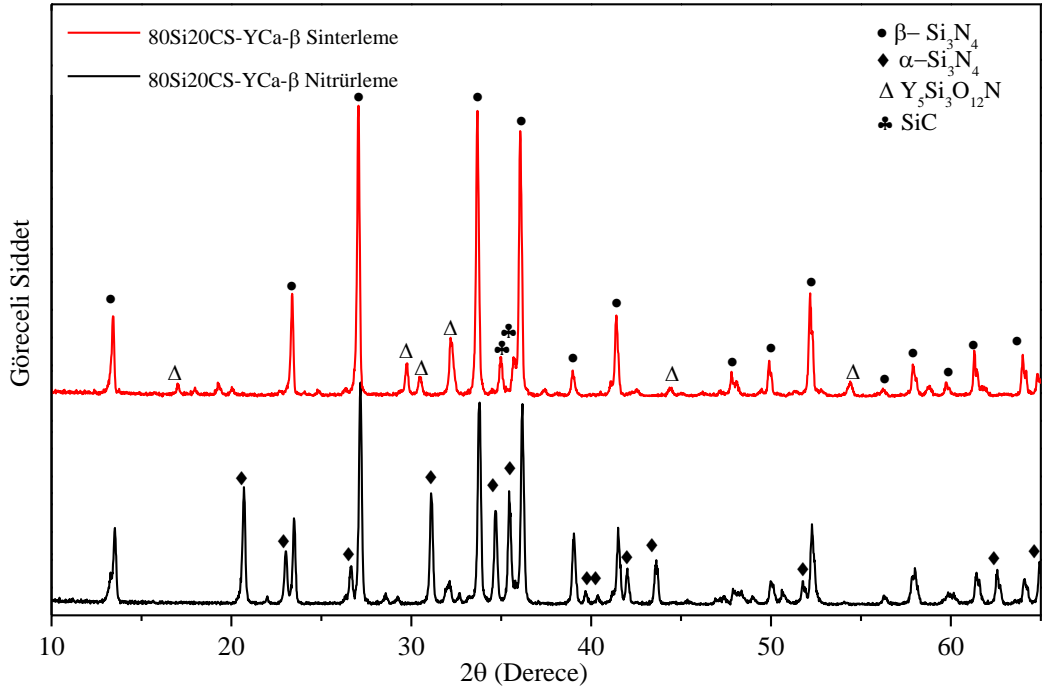
Şekil 5.35'deki mikroyapılar incelendiğinde hiçbir döngü arasında hiçbir fark gözlemlenmemiştir. Silisyumun nitrülenme derecesine etki eden bir değişim belirlenmemiştir. Bu çalışmalar ile CaO-Y₂O₃ sinterleme ilaveleri ile literatürde yazan nitrüleme sürelerinden daha düşük sürelerde gözenekli β-Si₃N₄ üretilenmiştir.

5.6.3. Çekirdekleştirici olarak β-Si₃N₄ ilavesinin etkisi

Süreç iyileştirme çalışmalarını bu aşamasında; çekirdekleştirici ilavesi olarak kullanılan α-Si₃N₄, %50 oranında β-Si₃N₄ ile yer değiştirilmiştir. Eklenen β-Si₃N₄ tanelerinin heterojen çekirdekleşme sağlayarak daha fazla ve anizotropik uzamış β-Si₃N₄ oluşturacağı öngörülmüştür. 80Si20CS CaO-Y₂O₃ kompozisyonuna çekirdekleştirici ilavesi olarak α-Si₃N₄; %10 α-Si₃N₄ %10 β-Si₃N₄ olacak biçimde ilave edilerek kompozisyonlar hazırlanmıştır. Literatürdeki çalışmalarda başlangıç hammaddesi olarak kompozisyona eklenen α/β Si₃N₄ oranı azaldıkça daha fazla uzamış β-Si₃N₄ taneleri elde edilmiştir. Eşit oranda kompozisyona eklenen α/β Si₃N₄ daha yüksek mekanik özellikler elde edilmiştir[137].

Çizelge 5.29. Çekirdekleştirici olarak β-Si₃N₄ ilaveli kompozisyon yüzde miktarları

Kod	Si	SiO ₂ amorfl	Karbon 112 m ² /g	β-Si ₃ N ₄	α-Si ₃ N ₄	CaO	Y ₂ O ₃
80Si20CS-YCa-β	60	10,71	4,29	10	10	2,5	2,5



Şekil 5.36. Çekirdekleştirici olarak β - Si_3N_4 ilaveli kompozisyona ait faz analizi sonuçları

Yapılan faz analizinde nitrürlemeden sonra ana faz olarak α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 , sinterlemeden sonra ise β - Si_3N_4 belirlenmiştir. Faz analizinde β - Si_3N_4 ilavesinin bir etkisi gözlenmemiştir. Nitrürlemede β - Si_3N_4 miktarı fazla olmasına rağmen mikroyapıda uzamış taneler gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi olarak nitrürlemedeki homojen çekirdekleşme olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.150. Çekirdekleştirici olarak β - Si_3N_4 ilaveli kompozisyona ait kütle değişim değerleri

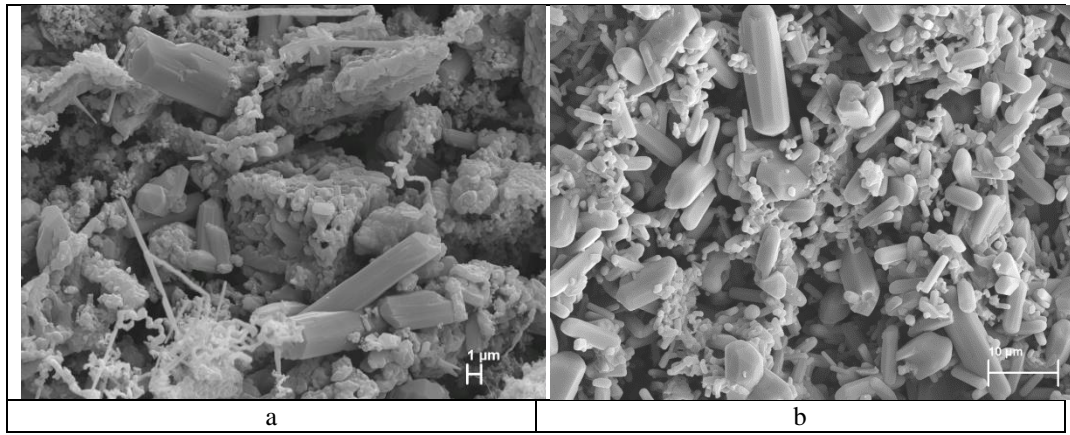
Kod	Nitrürleme Sonrası %	Sinterleme Sonrası %	Toplam %
80Si20CS-YCa- β	-28,58	3,58	-24,85

Kütle değişimi Çizelge 5.30'de verilmiştir. Kütle değişimleri hesaplanan değerlerden yüksektir. Nitrürlemeden sonraki kütle daha fazladır. β - Si_3N_4 tane boyutunun daha büyük olmasından dolayı daha fazla SiO_2 ve karbonun daha fazla fiziksel değme noktaları fazla olduğu ve reaksiyon (5.7)'nin daha fazla gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Bu yüzden nitrürleme sonrası kütle kaybı daha fazla olmuştur.

Çizelge 5.161. Çekirdekleştirici olarak β - Si_3N_4 ilaveli kompozisyona ait yoğunluk, gözenek miktarı değerleri

Kod	Yığınsal Yoğunluk g/cm^3	Gözenek Miktarı %
80Si20CS-YCa- β	1,61	50,03

Kütle kaybı değerleri yüksek olmasına rağmen yoğunluk ve gözenek miktarı değerleri standart kompozisyon olan 80Si20CS-YCa ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 5.377. Çekirdekleştirici olarak β - Si_3N_4 ilaveli kompozisyona ait a) nitrürleme sonrası b) sinterleme sonrası ikincil elektron görüntüsü

Mikroyapılar incelendiğinde nitrürleme sonrasında eş eksenli taneler ile birlikte az miktarda VLS mekanizması ile uzamış tanelerde gözlemlenmektedir. VLS mekanizması ile oluşmuş tanelerde β - Si_3N_4 başlangıç tozundan gelen Fe_2O_3 etkili olduğu düşünülmektedir. Sinterleme sonrasında iki farklı ve heterojen bir yapı belirlenmiştir. 10-12 mikron boyutunda daha kalın β - Si_3N_4 taneleri ve 1-3 mikron boyutunda β - Si_3N_4 taneleriyle, eş eksenli taneler mikroyapıda görülmektedir. Başlangıç çekirdekleştirici olarak ilave edilen β - Si_3N_4 tanelerinin aşırı büyüdüğü görülmektedir. Tane büyümesi var olan aşırı büyümüş β - Si_3N_4 tarafından engellenmektedir ve istenilen uzunlukta β - Si_3N_4 taneleri elde edilmemiştir.

Süreç iyileştirme çalışmaları sonunda; mikroyapı gelişimi ve fiziksel özellikler bakımından optimum değerlere 80Si20CS CaO- Y_2O_3 kompozisyonuyla ulaşılmıştır. Gözenekli seramik üretim prosesinde optimum üretim süreci olarak;

1400°C 1 saat silisyumun nitrülenmesi, 1500°C 2 saat karbotermal indirgeme nitrüleme için, 1750°C 2 saat sinterleme olarak ısıl çevrimin yapılmasına karar verilmiştir.

Üretilen gözenekli seramik hedeflenen mukavemet değerine ve gözenek miktarına sahiptir. Bununla beraber, gözenek boyutu ve dağılımı özellikleri açısından tez çalışması başlangıcında belirlenen hedeflere ulaşamamıştır. Üretilen gözenekli seramik filtrenin dizel partikül filtre performans testlerinin araştırılması için belirlenen kompozisyon ve üretim koşullarında numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelerin performans testleri Fraunhofer Seramik Sistemleri ve Teknolojisi Enstitüsü'nde (IKTS –Almanya/Dresden)'de yapılmıştır.

6. GÖZENEKLİ Si₃N₄'ÜN GEÇİRGENLİK ve PARTİKÜL TUTMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

DPF teknolojisinde malzeme açısından gelişmeye açık bazı noktalar bulunmaktadır. Söz konusu eksiklikleri gidermek için malzemenin daha yüksek geçirgenliğe sahip olması ve partikül tutma davranışının iyileştirilmesi gerekir. Bu nedenle gelecek nesil DPF'lere ulaşılması bu özelliklerin ayrıntılı olarak araştırılmasından geçmektedir.

Tez çalışmasının önceki aşamalarında uygun kompozisyon tasarımı yapılmıştır. Bu bölümde ise 80Si20CS CaO-Y₂O₃ kodlu Si₃N₄ geçirgenlik ve partikül madde tutma davranışı incelenmiştir. Elde edilen malzemelerin yapısal farklılıklarının bu özelliklere etkisi araştırılmıştır.

Yapılan çalışma ile geçirgenlik ve filtreleme davranışının Si₃N₄ içyapısına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Uzun ve çubuksu tanelerden oluşan yapı geçirgenliği azaltmasına karşın malzemeye üstün bir partikül tutma davranışı kazandırmıştır. Eş eksenli tanelerden oluşan yapı ise yoğunluğunun daha düşük olmasına karşın daha yüksek geçirgenliğe sahip olurken filtreleme davranışını olumsuz etkilemiştir.

6.1. ΔP ve Geçirgenliğin Hesaplanması

Sıvıların aksine gaz ve buhar sıkıştırılabilir akışkandır, bu nedenle hızları malzeme içinde ilerlerken artar. Hızdaki artış ise ΔP profillerini etkiler ve bu özellik göz ardı edilirse, geçirgenliğin değerlendirilmesinde hatalar yapılabilir. Bunu önlemek için sıkıştırılabilirlik etkisi geçirgenlik hesaplamalarına dahil edilir. Eşitlik 3.4 ve 3,5'de bulunan " $-\frac{dP}{dx}$ " ifadesinin düzenlemesiyle sıkıştırılabilir akışkanların geçirgenlikleri hesaplanmaktadır. Sırasıyla Eşitlik 6.1 ve 6.2'de görülen Darcy ve Forchheimer Eşitlikleri kullanılarak laminer ve türbülans akışta geçerli olan geçirgenlik katsayıları hesaplanmaktadır.

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_i L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (6.1)$$

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_i L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (6.2)$$

Eşitlik 6.1 ve 6.2'deki ifadelerden P_i giriş ve P_o çıkış basıncını, μ akışkanın mutlak viskozitesini, k_1 : Darcian geçirgenlik katsayısını, ρ : akışkanın yoğunluğunu, k_2 : Darcian olmayan geçirgenlik katsayısını ve v_s : akış hızını ($v_s=Q/A$ şeklinde hesaplanmaktadır) ifade etmektedir [58].

$$\rho = \frac{PM}{R(T+273)} \quad (6.3)$$

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T+273}{273} \right)^{1.5} \left(\frac{273+C_n}{T+273+C_n} \right) \quad (6.4)$$

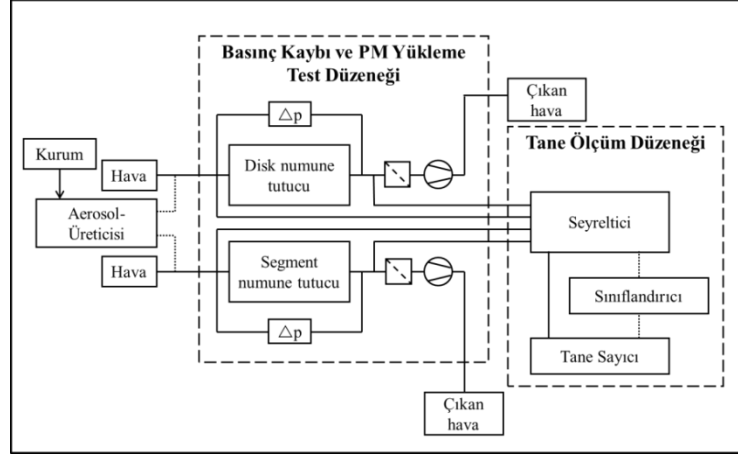
Eşitlik 6.3'de verilen ideal gaz yasası ile akışkanın yoğunluğu ve 6.4'deki Sutherland eşitliği ile de viskozitesi hesaplanır. Eşitlik 6.3.'te, P , ortam basıncını, M , kullanılan akışkanın molar kütesini, R , ideal gaz sabitini, T , ise ortam sıcaklığını vermektedir. Sutherland eşitliğinde ise μ_0 : akışkanın 273°C'deki viskozitesini, C_n : Sutherland sabitini vermektedir [58,88] .

Forchheimer eşitliği kullanılacaksa, toplanan veriler en küçük kareler yöntemi kullanılarak $y = ax + bx^2$ ifadesine sahip olan parabolik bir modele uygun hale getirilir. Burada y : $(P_i^2 - P_o^2)/2PL$ (sıkıştırılabilir akışkanlar için) , x : v_s ifadelerini vermektedir. Geçirgenlik değerleri bulunan a ve b değerlerinden $k_1 = \mu/a$ ve $k_2 = \rho/b$ oranları ile hesaplanır.

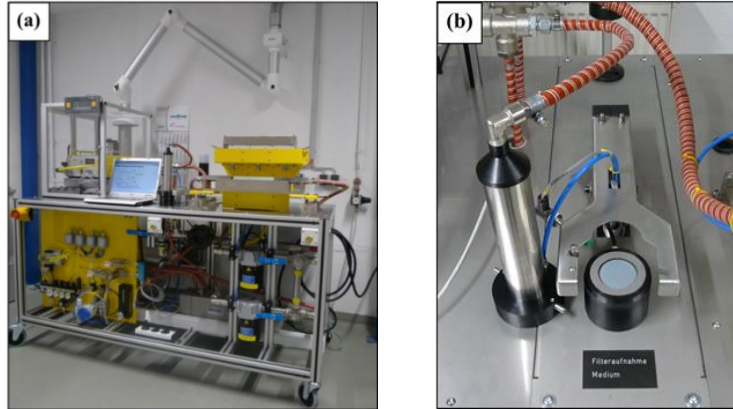
6.1.1. ΔP ve PM yükleme ölçümü, geçirgenlik değerlerinin hesaplanması

ΔP ve PM yükleme ölçümü Almanya-Dresden Fraunhofer Seramik Sistemleri ve Teknolojisi Enstitüsü'nde (IKTS) bulunan ve Topas GmbH firması tarafından üretilen, Şekil 6.1'de şematik olarak ve Şekil 6.2'da görülen basınç kaybı ve PM yükleme test cihazında gerçekleştirilmiştir. Basınç kaybı ölçümü hem disk (ϕ : 46-48 mm, h : 0.5 mm) hem de bal peteği (33x33x150 mm) şeklindeki numunelere yapılabilmektedir. Disk numune tutucu Şekil 4.2b'de gösterilmiştir. Geçirgenlik testlerinin gerçekleştirilebilmesi için 50 mm çapında ve 3 mm

kalınlığında hazırlanan numuneler, manuel taşlama ile çapları 48 mm'ye, hassas tel kesme cihazı kullanılarak da kalınlıkları 0.5 (± 0.1) mm'ye indirilmiştir.



Şekil 6.138. Basınç kaybı ve PM yükleme test düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 6.2. (a) Basınç kaybı ve PM yükleme test düzeneği, (b) disk numune tutucu

Ölçüm sırasında disk numunelere en yüksek 30 lt/dk ve bal peteği numunelere 400 m³/s akış oranında hava gönderilebilir. Şekil 4.2b'de görülen tutucuya yerleştirilen numuneler, yatay olarak kauçuk conta kullanılarak havayı sızdırmayacak şekilde sabitlenir. Kademeli şekilde akış oranı artırılan havanın, numuneye giriş ve numuneden çıkış basıncı, bulunan basınç sensörleri ile ölçülerek oluşan basınç kaybına ulaşılır. Üretilen Si₃N₄ numunelere uygulanan en yüksek akış oranı ise 8 lt/dk'dır.

Test sonrasında ΔP değeri akış oranına bağlı olarak kaydedilir. Eşitlik 6.2.'nin yardımıyla $P_i^2 - P_0^2 / 2P_i L$ ve v çizgesi çizdirilir. Çizdirilen eğri üzerinde en küçük kareler yöntemi kullanılarak da k_1 ve k_2 katsayısı hesaplanır.

DPF'nin kullanımı sırasında egzoz gazından yayılan PM, filtrede tutulurken ΔP 'yi arttırarak motorun performansını düşürür. DPF malzemenin partikül tutma davranışı ya yapay kurum üreticisi olan partikül yükleme test düzeneğinde yada direkt dizel motorun bağlı olduğu cihazlarda gerçekleştirilmektedir. Test süresince filtrenin ΔP değeri düzenli olarak ölçülerek meydana gelen değişim izlenmektedir. Çalışma sırasında yapay PM üreticisi kullanılarak PM yükleme testleri yapılmıştır. Çalışma sırasında yapay kurum kaynağı olarak ortalama tane boyutu 15 nm olan "Printex U" adlı karbon karası kullanılmıştır. Şekil 4.1 ve 4.2a'da görülen aerosol üreticisi kullanılarak kurum hava ile karıştırılır ve aerosol haline getirilir. Aerosol sabit bir akış oranında (çalışma sırasında 4 lt/dk kullanılmıştır) numune yüzeyine gönderilir ve ΔP 'deki değişim, belirlenen zamana (Si_3N_4 malzemelerin testi 15 dk. sürmüştür) bağlı olarak görüntülenir. Ayrıca PM yükleme testi yapılan bazı numuneler SEM ile incelenmiş ve kurumun malzemedeki dağılımı incelenmiştir. (Şekil 6.9).

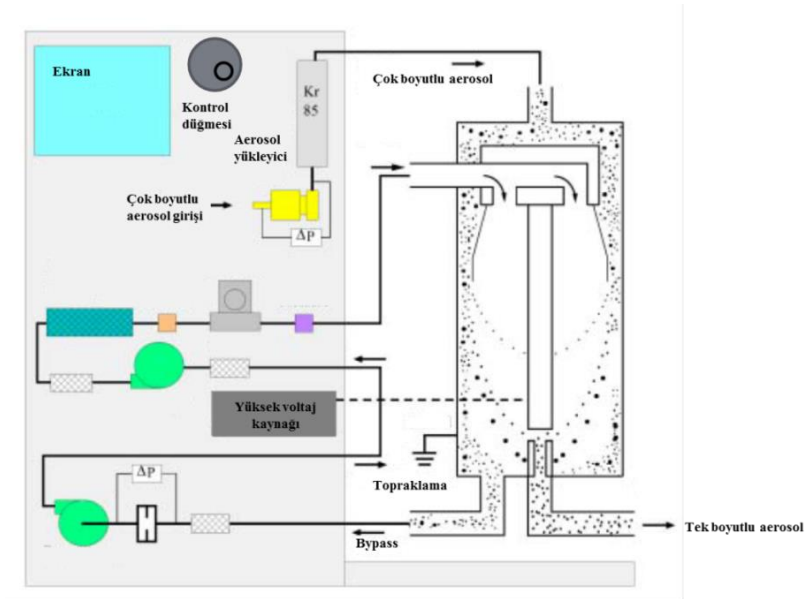
6.1.2. PM tutma etkinliği

PM tutma etkinliği, Şekil 6.1 ve 6.3'de yer alan tane ölçüm test düzeneğinde SMPS (taramalı hareketli tane ölçücü sistemi) kullanılarak yapılmıştır. Sistem seyreltici eleman, sınıflandırıcı (TSI marka, 3080 model) ve yoğuşmalı tane sayıcısı (TSI marka, 3775 Model) olmak üzere üç alt sistemden oluşmaktadır.



Şekil 6.3. Tane ölçüm test düzeneği

Ölçümdeki ilk aşama aerosolun (PM + hava) seyreltilmesidir, bunun ardından aerosol Şekil 4.4’de şematik olarak görülen elektrostatik sınıflandırıcıya geçer. Elektrostatik sınıflandırma yapmanın amacı aerosoldeki belirli boyuttaki taneleri seçmektir. Aerosol, sınıflandırıcıya ilk girdiğinde, Kr-85 yükleyicisi ile karşılaşır ki burada yüksek konsantrasyondaki bipolar iyonlara maruz kalarak bipolar dağılıma sahip olacak şekilde yüklenir. Yüklü parçacıklar sınıflandırıcıdaki elektrik alanın etkisiyle tane boyutuna bağlı olarak hareketlilik kazanırlar. Dar elektriksel hareketliliğe sahip olan tek boyutlu aerosol çıkışından tane konsantrasyonlarının belirlenmesi için tane sayıcısına aktarılır [135].



Şekil 6.4 SMPS test düzeneğinde bulunan elektrostatik sınıflandırıcı [135]

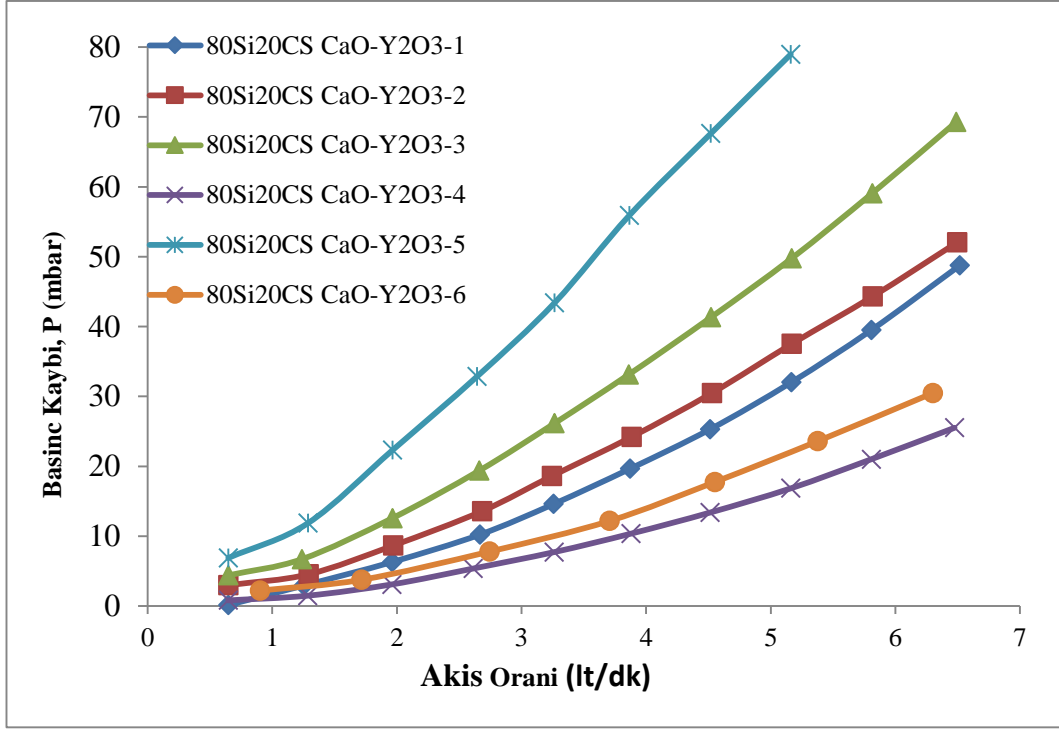
Sayıcuya gelen taneler alkol ile dolgunlaştırılarak boyutları optik olarak tespit edilebilir bir değere getirilir. Burada PM aerosolü içinde bulunan taneler tek tek sayılır. PM tutma etkinliği ölçülürken cihazda ilk olarak boş ölçüm alınır ve aerosolün ortalama ne kadar tane içerdiği tespit edilir. Ardından numune yerleştirilerek numuneden ne kadar tanenin geçtiği ölçülür. PM tutma etkinliği Eşitlik 6.8 ile hesaplanır.

$$\% \text{ PM tutma etkinliği} = 1 - \left(\frac{\text{PM \#}_{\text{çıkış}}}{\text{PM \#}_{\text{giriş}}} \right) \times 100 \quad (6.8)$$

Eşitlikte $\text{PM \#}_{\text{çıkış}}$ numune yerleştirildikten sonra ölçülen tane sayısını, $\text{PM \#}_{\text{giriş}}$ boş ölçüm sırasında ölçülen tane sayısını göstermektedir.

6.1.3. Basınç kaybı(ΔP) ve geçirgenlik test sonuçları

Basınç Kaybı testi sonrasında Şekil 6.5’de görülen ΔP -akış oranı çizgesine ulaşılr. 80Si20CS CaO-Y₂O₃ kompozisyonun 6 numunesine ait olan eğride ΔP değerleri doğrusal olmayan değişim göstermektedir. Bu değişim Bölüm 3.10’da bahsedilen akış türlerinden paralel akışla birlikte düzensiz akışın da malzemede etkin olduğunu göstermektedir. Testte uygulanan akış oranı ilk olarak 10 lt/dk değerine ayarlanmış fakat oluşan yüksek geri basınç değeri numunelerin kırılmasına neden olduğundan değer 8 lt/dk’ya indirilmiştir. 10 numuneden 4 tanesi bu test sırasında kırılmıştır.

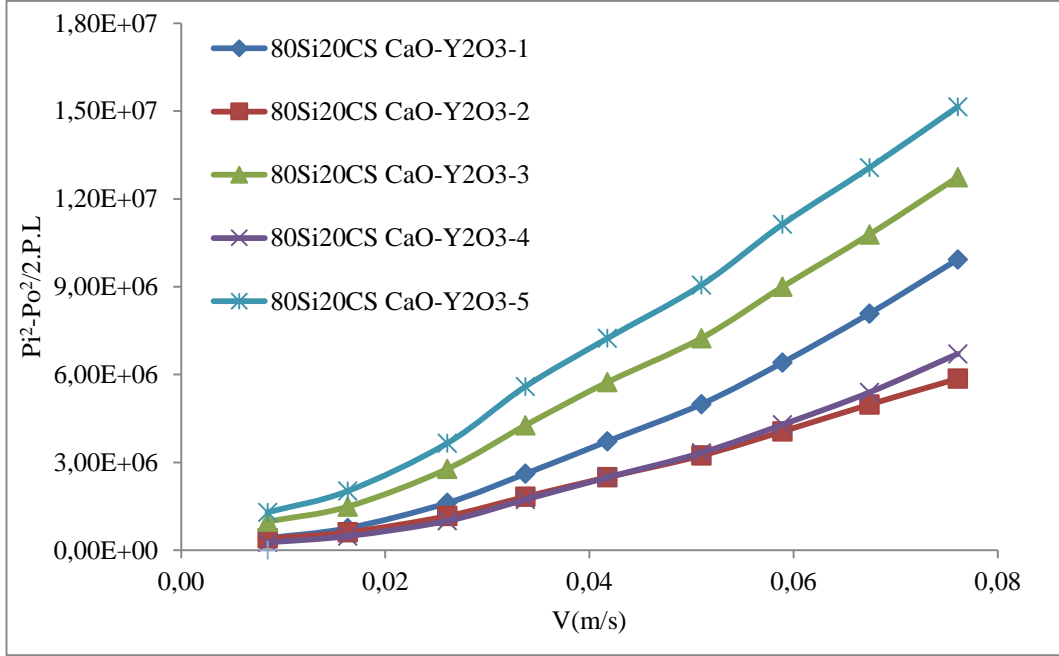


Şekil 6.5. 80Si20CS CaO-Y₂O₃ nolu numunelere ait basınç kaybı grafiği

Basınç kaybı değerleri 20-80 mbar arasında değişmektedir ve değişim lineer değildir. Lineer olmaması, paralel akış ile birlikte düzensiz akışında var olduğunu anlamına gelmektedir. Kompozisyonlar kendi içinde farklı basınç kaybı değerleri göstermişlerdir. Bu sonuçlardan, aynı malzemenin farklı yerlerinde farklı gözenek dağılımlarının farklı olduğu sonucuna varılabilir.

Hazırlanan her bir numune için P_i , P_o ve L değerlerinin ortalamaları alınarak $P_i^2 - P_o^2 / 2P_oL$ - akış hızı eğrileri çizdirilmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 6.6'da verilmiştir. Eğrilerin denklemleri geçirgenlik değerlerine ulaşabilmek için en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm eğriler için ulaşılan belirlenme katsayısı (R^2) değeri bire yakın olduğu için hesaplanan denklemler deneysel verilerle uyumludur ve geçirgenlik katsayılarının hesaplanmasında bu denklemdeki değerler kullanılabilir. Bir sonraki aşamada $P_i^2 - P_o^2 / 2P_oL$ ve akış hızı çizgesinin çizimi ve geçirgenlik değerlerinin hesaplanacak olması nedeniyle akış oranı akış hızına çevrilmiştir.

Numunelerin geçirgenlik değerleri ise Eşitlik 5.'te görülen Forchheimer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Aşağıda toplu olarak bütün numunelerin $P_i^2 - P_o^2 / 2PL - v_s$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 6.6. Bütün kompozisyonlara ait $P_i^2 - P_o^2 / 2PL - v$ grafiği

Numunelerinin $(P_i^2 - P_o^2) / 2PL - v_s$ grafikleri incelendiğinde gözenek özelliklerindeki farklılaşmadan bağımsız olarak numunelerin parabolik davranış gösterdiği görülmüş olup, bu olay da hava akışının türbülans karakterde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.1. 80Si20CS CaO-Y₂O₃ kompozisyonlarına ait Darcian ve Non-Darcian geçirgenlik değerleri

	Darcian Geçirgenliği (hesaplama ile) k₁(m²)	Darcian Geçirgenliği (deneysel) k₁(m²)	Non-Darcian Geçirgenliği (deneysel) k₂(m)
80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃ -1	1,78192E-13	1,2971E-13	9,4821E-10
80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃ -2	2,44969E-13	2,2196E-13	2,1552E-09
80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃ -3	1,05791E-13	1,0339E-13	1,2115E-09
80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃ -4	2,24108E-13	1,9198E-13	1,3606E-09
80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃ -5	8,25981E-14	8,7361E-14	1,4686E-09
Ortalama	1,67131E-13	1,4688E-13	1,4288E-09

Geçirgenlik değerleri incelendiğinde hesaplama ile deneysel arasında farklılık vardır. Sonuçların birbiriyle tutarlı olmamasının nedeni modellerin Bölüm 3.10.3.'de bahsedildiği gibi yapısal değişkenlerden sadece gözenek özellikleri (miktarı ve boyutu) ve yüzey alanını dikkate almasından kaynaklanmaktadır. Üretilen malzemeler için bu yapısal değişkenler dışında dolambaçlılık etkisinin de geçirgenlik üzerinde etkisi olduğu söylenebilir.

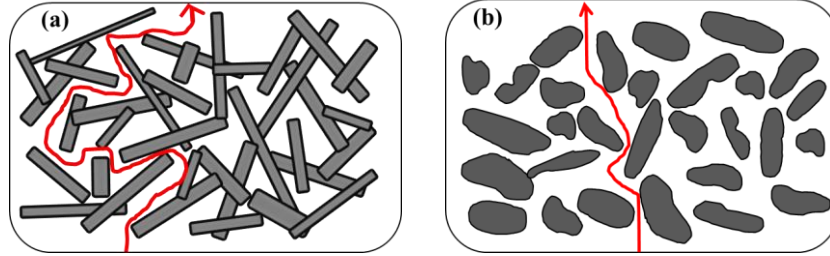
Geçirgenlik testleri sonunda 80Si20CS CaO-Y₂O₃ kodlu kompozisyonun Darcian geçirgenlik değeri $1,4688 \times 10^{-13}$ m², Non-Darcian geçirgenlik değeri de $1,4288 \times 10^{-9}$ m olarak belirlenmiştir.

G. Topateş'in yaptığı doktora çalışmasında, kısmi sinterleme yöntemi ile gözenekli silisyum nitrür üretimi üzerinde çalışmalar yapmıştır. Hazırlanan kompozisyonların gözenek boyutunu arttırmak için farklı oranlarda patates nişastası ilave etmiştir. Patates nişastası ilavesiyle ΔP testi sonrasında malzemenin geçirgenlik değeri(k₁) 7.93×10^{-14} 'ten 1.61×10^{-13} m²'ye yükselmiştir[103]. Geçirgenlik değerlerinde görülen yaklaşık 2.5 katlık artışa rağmen ticari DPF malzemeler (SiC için 1.1×10^{-12}) ile kıyaslandığında tez çalışmasında elde edilen değer hala DPF uygulamaları için yetersizdir.

Geçirgenlik değerlerinin DPF uygulamaları için çok düşük olduğu belirlenmiştir. Geçirgenlik değerlerine göre, özellikle ticari olarak pazarda yaygın olarak bulunan SiC ile karşılaştırıldığı zaman üretilen gözenekli β-Si₃N₄, DPF

altlığının olarak yaygın olarak kullanılan DPF'ler ile rekabet edecek geçirgenlik ve basınç kaybı değerlerine sahip değildir.

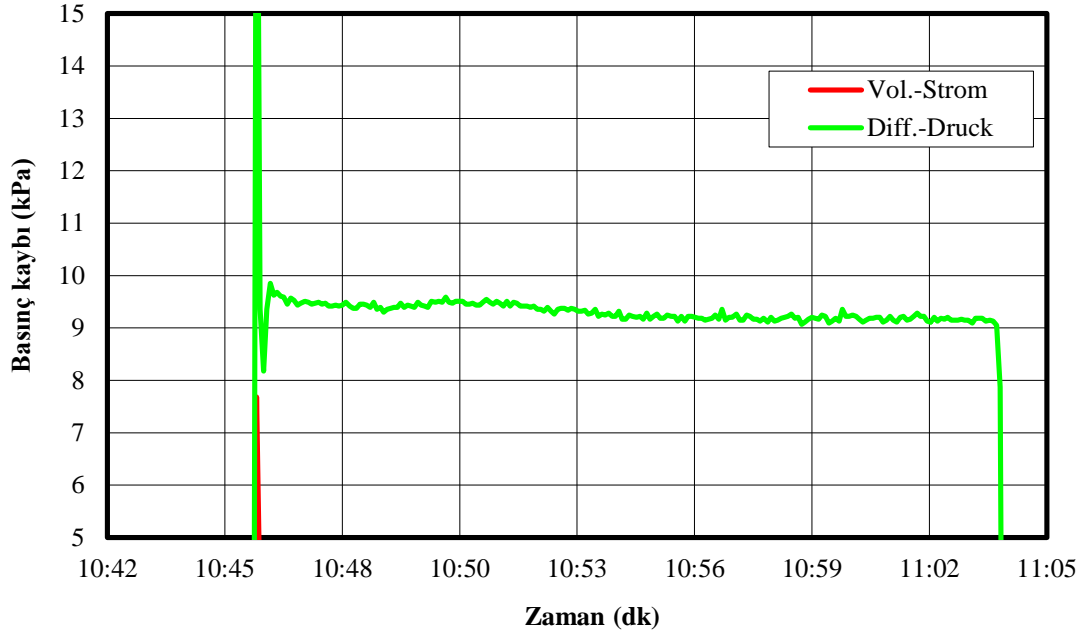
Uzamış çubuksu tanelerden oluşan, kendine özgü karmaşık içyapısı Si_3N_4 seramiklerine hem avantaj hem de dezavantaj getirmektedir. Mekanik özellikler bu özel yapı sayesinde ortalama bir seramik malzemenin sahip olduğu değerlerin üzerinde iken, geçirgenlik özellikleri oldukça zayıftır. Karmaşık yapı, Şekil 6.7'de tarif edildiği gibi deneysel çalışma sırasında hava akışı için karmaşık bir yol yaratır ve akışkanın malzeme içinde kat ettiği mesafenin (L_e), malzemenin kalınlığından (L) daha uzun olmasına neden olarak dolambaçlılık etkisini baskın hale getirir. Bu yüzden geliştirilen Si_3N_4 filtre malzemesinin geçirgenlik değerleri düşüktür.



Şekil 6.7. Havanın (a) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve (b) SiC kompozisyonlarında izlediği yolun şematik gösterimi[103].

6.1.4. Gözenekli Si_3N_4 seramiklerin partikül yükleme testi

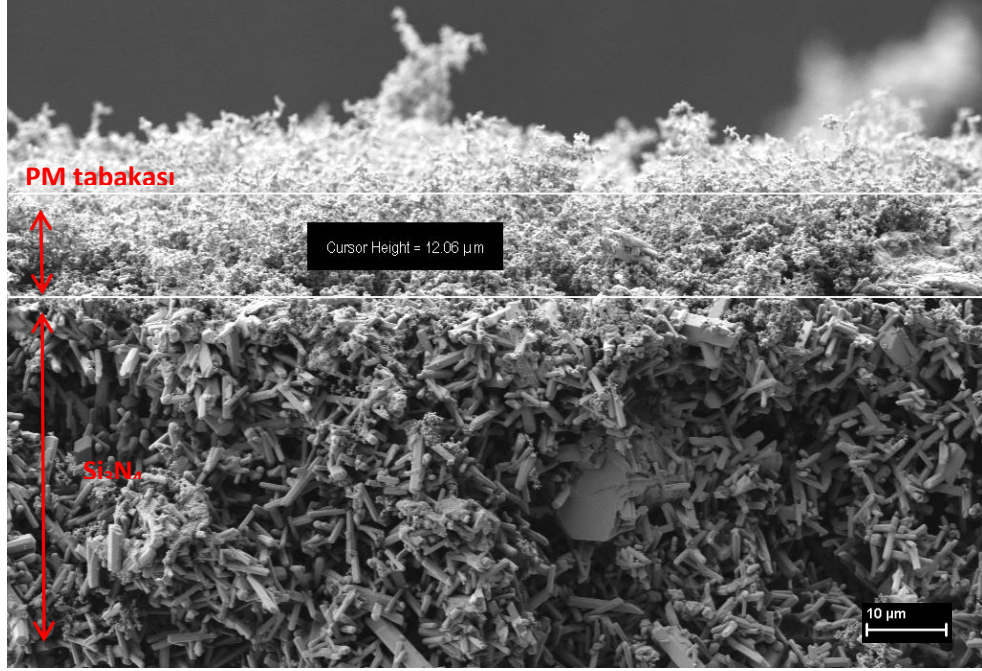
Partikül yükleme testinde standart olarak 10 lt/dk akışkan hızı kullanılırken numunelerin oluşan yüksek basınç kaybı sonucu kırılması nedeniyle uygulanan hız 4 lt/dk'ya indirilmiştir. Partikül yükleme oranı olarak da 8 lt/g değeri seçilmiştir. Partikül yükleme yapılmadan önce 5 dk ΔP değerinin dengelenmesi için beklenmiş ardından 15 dk boyunca partikül yüklemesi yapılmıştır.



Şekil 6.8. 80Si20CS CaO-Y₂O₃ numuneye ait partikül yükleme testi sırasında meydana gelen ΔP

Ticari olarak DPF filtrelerde olan derin yatak filtreleme nedeniyle ΔP değerinin partikül yükleme testinin ilk aşamasında çok hızlı artması gerekirken, Şekil 6.8’de verildiği gibi 80Si20CS CaO-Y₂O₃ serisindeki tüm numuneler sabit bir ΔP değerine sahip olarak sıra dışı bir davranış göstermiştir. 80Si20CS CaO-Y₂O₃ kompozisyonunda başlangıç ΔP değeri 9,1 kPa olarak ölçülmüştür ve değerler test süresince sabit kalmıştır.

Numunelerin PM tutma davranışını açıklamak amacıyla 80Si20CS CaO-Y₂O₃ kompozisyonundan numunenin kesit yüzeyi SEM ile incelenmiştir. PM tutma testi sonrası, yüzeyindeki PM tabakası ile kırılan numunenin ikincil elektron görüntüleri Şekil25’de verilmiştir. Şekil 25’de görüldüğü gibi Si₃N₄ malzemenin üzerinde yaklaşık 12 μm kalınlığında bir PM tabakası oluşmasına karşın ΔP değerinde herhangi bir yükselme görülmemiştir. ΔP artışı derin yatak filtreleme aşamasında gerçekleştiğinden numunedeki gözenekler Şekil 6.9 ’da görüldüğü gibi ayrıntılı olarak incelenmiş ve PM yerleşmesi muhtemel olan bölgelerde PM’e rastlanmamıştır. Yüzeyde görülen PM’ler ise numunenin kırılması sırasında buldukları bölgelere yerleşmiştir.

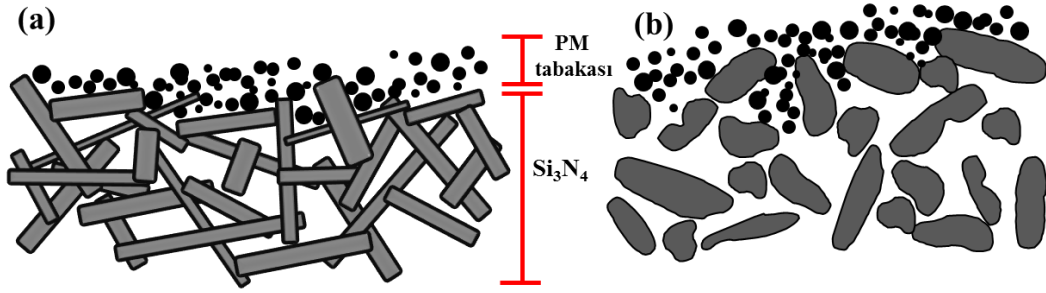


Şekil 6.9. PM testi sonrasında 80Si20CS CaO-Y₂O₃ numunesine ait ve PM tabakasının genel ikincil elektron görüntüsü

6.1.5. Si₃N₄ içyapısının PM tutma davranışına etkisi

Üretilen Si₃N₄ malzemesinin partikül madde tutma davranışı incelendiğinde; 80Si20CS CaO-Y₂O₃ kompozisyonun Şekil 6.10'da gösterildiği gibi çubuksu ve düzensiz dağılan Si₃N₄ taneleri, numunelerin yüzeyinde PM'nin numune içine yerleşmesini engelleyen bir bariyer olarak görev yapmaktadır. Düşük ΔP ve geçirgenliğe neden olmasına karşın bu özel içyapı PM tutma sırasında malzemeye üstün bir özellik kazandırmıştır.

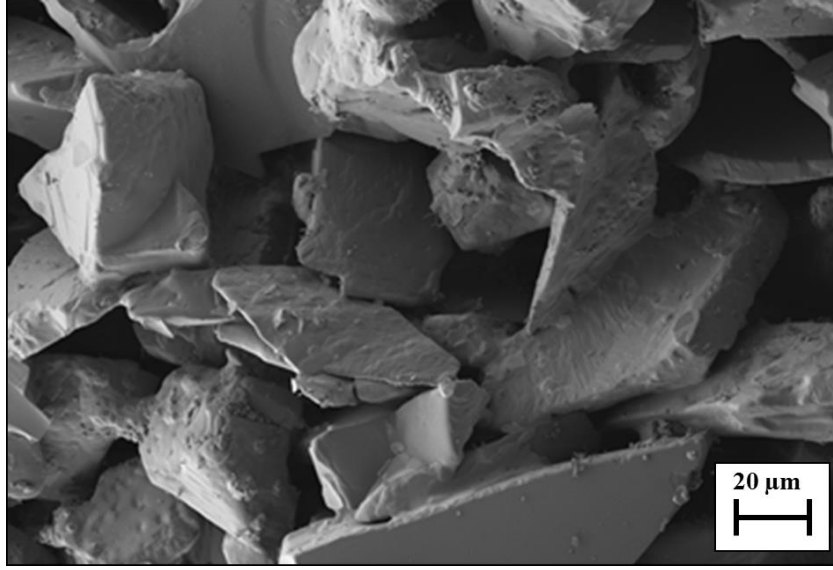
Yeni nesil DPF malzemelerden beklenen özelliklerden bir tanesi kullanım sırasında mümkün olduğunca düşük ΔP göstermesidir. Bu olumlu özelliği nedeniyle kendine özgü içyapısı ile Si₃N₄ DPF geliştirme çalışmalarında kullanım potansiyeli bulabilir.



Şekil 6.10. PM tutma davranışının (a) 80Si20CSCaO-Y₂O₃ ve (b) Ticari SiC kompozisyonlarında gerçekleşmesinin şematik gösterimi

DPF'lerin önemli özelliklerinden bir tanesi olan PM filtreleme etkinliğinin ölçülmesi sonrasında, üstün PM tutma davranışından dolayı 80Si20CS CaO-Y₂O₃ yüksek PM filtreleme göstermişlerdir. Dizel otomobil şehir içi kullanım sırasında (ortalama 30 km/saat hızda) salınan toplam PN değeri (PM sayısı) 1.5×10^{14} adettir [136]. Bu değer Euro 5b'de istenen PN değerine oranlandığında bir DPF'nin en az %99,6 PM filtreleme etkinliğine sahip olması gerekir 80Si20CSCaO-Y₂O₃ kompozisyonu yüksek filtreleme etkinliği nedeniyle bu değeri sağlayabilecek potansiyeldedir.

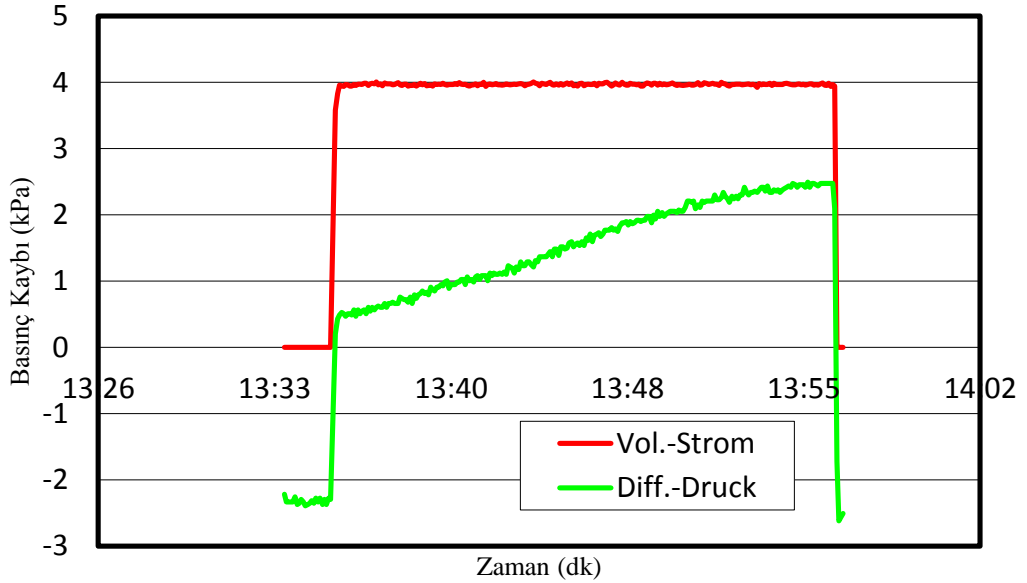
Tez çalışmasında üretilen Si₃N₄ filtreyle, açık gözenek değeri %50, ortalama gözenek boyutu 10 µm olan, tane boyutu 20-60 µm boyutuna ve köşeli ve eş eksenli yapıya sahip olan ve ticari olarak DPF pazarında bulunan SiC (Şekil 6.10) ile karşılaştırılmıştır. SiC filtrenin büyük gözenek boyutu nedeniyle malzemede oluşan ΔP küçük olduğundan Si₃N₄'e kıyasla daha yüksek akış oranına sahiptir. ΔP değerleri gözenek boyutunun geçirgenlik üzerinde gözenek miktarından daha önemli bir etken olduğunu göstermiştir. Bu etkiyi sayısal olarak görebilmek için SiC'ün Darcy ve Darcy olmayan geçirgenlik değerleri de hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 6.2'de verilmiştir. SiC, Si₃N₄'e kıyasla 10-15 kat daha yüksek k₁ değerine sahiptir.



Şekil 6.11. Ticari SiC malzemenin içyapısı.

Çizelge 6.2. Ticari SiC geçirgenlik değerlerinin çalışma ile üretilen malzemelerle karşılaştırılması

Kompozisyon	k_1 , (m ²)	k_2 , (m)
80Si20CS CaO-Y ₂ O ₃	1,47E-13	1,43E-09
SiC	1.12E-12	8.45E-07



Şekil 6.12. SiC'e ait partikül yükleme testi sırasında meydana gelen ΔP .

Silisyum Karbür'e uygulanan PM yükleme testi sırasında belirgin bir ΔP artışı gerçekleşmiştir. Silisyum karbürde önce derin yatak filtreleme sonra kek filtreleme meydana gelmektedir. Bu yüzden basınç kaybı sürekli artmaktadır.

Basınç kaybı artmasına rağmen tez çalışmasında üretilen Si_3N_4 'e göre çok daha düşük basınç kaybı değerlerine sahiptir.

7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tez çalışması ile, farklı üretim yöntemleri ile dizel partikül filtre uygulamaları için gözenekli silisyum nitrür malzemesi üretilmiştir. Gözenekli Si_3N_4 malzemesi iki farklı yönteme ve bu yöntemlerin birleştirilmesiyle yapılmıştır. İki yöntemin birleştirilmesiyle üretilen gözenekli silisyum nitrür, literatürde ilk defa bu tez çalışmasında araştırılmıştır.

Karbotermal indirgeme nitrüleme yöntemi ile yapılan çalışmalarda C/SiO₂ oranı, başlangıç hammaddelerinin etkisi, Si_3N_4 ilave miktarının ve sinterleme ilavelerinin etkisi incelenmiştir ve optimum değerler belirlenmiştir. Üç farklı C/SiO₂ oranının etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda stokiometrik oran olan 2 optimum mikroyapı gelişimini göstermiştir. Stokiometrik orandan daha düşük ve yüksek olan kompozisyonlarda istenilen gözenek boyutu ve anizotropik büyümüş β - Si_3N_4 taneleri daha az belirlenmiştir. Karbon oranının fazla olduğu kompozisyonlarda karbonla silikanın fiziksel değime noktalarının artmasına rağmen bütün silika taneleri karbon ile kaplandığı için reaksiyon kinetikleri azalmış ve taneler büyümediği tahmin edilmektedir. Silika oranının fazla olduğunda ise silika bir sinterleme ilavesi gibi davranarak yoğunlaşmayı arttırmıştır. Çekirdekleştirici ilavesinin etkisi mikroyapı gelişiminde açıkça görülmektedir. Başlangıçta ilave edilen α - Si_3N_4 miktarı arttıkça, daha fazla α - β dönüşümü gerçekleşmekte ve oluşan SiC miktarı azalmaktadır. İlave α - Si_3N_4 , yeni oluşan α - Si_3N_4 için çekirdek görevi görmekte ve düşük sıcaklıklarda α - Si_3N_4 oluşuma yardım etmektedir. Epitaksiyel tane büyümesinde yardım ettiği belirlenmiştir. Sinterleme ilavesi olarak eklenen Y₂O₃ ilavesi olmayan numunelerde β - Si_3N_4 oluşumunun daha az olduğu belirlenmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi Y₂O₃ geniş bir aralıkta sıvı faz oluşturabilir ve sıvı fazın viskozitesini artırarak tane büyümesine yardımcı olduğu belirlenmiştir. Karbotermal indirgeme nitrüleme yöntemi ile üretilen gözenekli seramiklerde yüksek kütle kaybından dolayı yüksek gözenek miktarına sahiptir. Bununla beraber düşük mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. Başlangıç hammaddelerinin, silika kaynağı ve karbon, yüzey alanlarının etkisi de incelenmiştir. Silika kaynağı olarak yüksek yüzey alanına sahip amorf silika kullanılan kompozisyonlarda daha fazla ve uzamış β - Si_3N_4 belirlenmiştir. Yüzey

alanı arttıkça reaksiyon kinetikleri de artmaktadır dolayısıyla daha düşük sıcaklıklarda α -Si₃N₄ oluşmakta ve α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ dönüşümü daha düşük sıcaklıkta olduğu düşünülmektedir. Böylece ısı işlem sonunda dönüşmemiş α -Si₃N₄ kalmamaktadır. Karbon yüzey alanı arttıkça fiziksel değme noktalarının sayısı da artmaktadır dolayısıyla silikanın indirgenerek β -Si₃N₄ oluşumu hızlanmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan SiO gazı buhar-sıvı-katı (VLS) mekanizması ile β -Si₃N₄ tanelerinin uzamasına yardımcı olmaktadır. Bütün C/SiO₂ oranları için mikroyapı, faz analizleri ve kütle değişimi sonuçları göz önüne alındığında, belirli bir aspekt oranına sahip uzamış β -Si₃N₄ taneleri, C/SiO₂ oranı 2 ve α -Si₃N₄ ilave miktarı %20 olduğu yüzey alanı yüksek başlangıç hammaddeleri kullanıldığı kompozisyonda elde edilmiştir.

Karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile gözenekli seramik üretimi başlangıç hammaddelerinin göreceli olarak düşük maliyette olmasına rağmen proses açısından bazı darboğazları vardır. Oluşan SiC'ün engellenmesi ve daha fazla uzamış β -Si₃N₄ oluşumu için basınçlı nitrürleme, sinterleme ve azot gazı akışının etkilerinin de CRNSN ile gözenekli seramik üretimin de araştırılması gerekmektedir. Gözenekli seramiğin sadece karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi ile üretimi sırasında yüksek pişme küçülme ve kütle kaybı değerleri elde edilmiştir. Bu yüzden ticari DPF üretiminde boyut kontrolü açısından sıkıntılara sebep olabilir.

Bir sonraki aşamada mukavemeti ve mikroyapı gelişimini iyileştirmek için reaksiyon bağlı silisyum nitrür üretim yöntemi ile karbotermal indirgeme nitrürleme yöntemi birleştirilerek gözenekli silisyum nitrür üretilmiştir. Bu iki yöntem için farklı oranlar, sinterleme ilavelerinin etkisi, nitrürleme ve sinterleme sürelerinin etkisi, Si₃N₄ başlangıç ilavesinin etkisi incelenmiştir. Bu iki yöntemin birleştirilmesiyle; göreceli olarak düşük sıcaklıklarda(1400°C) silisyumun nitrürlenmesiyle oluşan Si₃N₄ tanelerinin başlangıçta eklenen α -Si₃N₄ çekirdekleştirici üzerinde uzamaya başladığı düşünülmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle(1500°C) CRNSN yöntemi ile oluşan β -Si₃N₄ tanelerinin de var olan β -Si₃N₄ taneleri üzerinde uzamaya devam etmiştir. Özellikle CRNSN yönteminde gaz fazı reaksiyonları daha fazla olduğu için, uzayan β -Si₃N₄ tanelerinin VLS ile desteklenerek uzadığı düşünülmektedir. Böylece aspekt oranı yüksek taneler elde

edilmiştir. Farklı oranlarda RBSN ve CRNSN ile yapılan araştırmalarda C/SiO₂ miktarı arttıkça gözenek miktarı artmıştır fakat gözenek boyutunda anlamlı bir değişim belirlenmemiştir.

Tez çalışmasında, samaryum oksit, itriyum oksit, kalsiyum oksit ve bu ilavelerin birlikte kullanılmalarıyla mikroyapı gelişimi de araştırılmıştır. Sinterleme ilavesinin cinsi ile mikroyapının kontrol edilebildiği belirlenmiştir. Uzamış β -Si₃N₄ tanelerine Y₂O₃-CaO sinterleme ilavelerinin birlikte kullanılmalarıyla elde edilmiştir.

Hemen hemen bütün kompozisyonlarda az miktarda SiC belirlenmiştir. $\Delta G_{SiC} \sim \Delta G_{Si_3N_4}$ değerleri birbirine yakındır, dolayısıyla gözenekli seramik üretiminde bu iki faz da gözlemlenebilir. SiC oluşumu için özellikle CRNSN yönteminde proses kontrolü önem taşımaktadır. Nitrüleme sırasında azot gazı akış miktarı ve sıcaklık kontrolü SiC oluşumu için önemlidir. SiC oluşumunun engellenmesi için bu iki parametre dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

Kompozisyon tasarımı için yapılan çalışmalar göz önüne alındığında; RBSN ve CRNSN yöntemlerinin oranları değiştirilerek gözenek miktarı değiştirilebilmektedir. CRNSN yönüne doğru gidildiğinde yüksek kütle kaybından dolayı %65'lere ulaşabilen bir gözenek miktarında seramik filtre malzemesi üretilebilmiştir. Boyut kontrolü de bu oran değiştirilerek sağlanabilmektedir. İki oran değiştirilerek boyut değişimi %3-4 civarlarına tutulabilmektedir.

Farklı oranlarda yapılan denemeler sonucunda optimum değerler 80Si20CS Y₂O₃-CaO kodlu kompozisyon ile (% ağırlıkça; Si: 61,15; Amorf SiO₂: 10,91; Karbon: 4,37; α -Si₃N₄:20,38; CaO: 0,71;Y₂O₃: 2,47) 1400 °C'de 1 saat, 1500 °C'de2 saat nitrüleme, 1750 °C'de 2 saat sinterleme rejimi ile elde edilmiştir. Geliştirilen seramik malzeme 1,57 g/cm³ yoğunluğa, % 51 gözenek miktarına, ortalama 2 mikron gözenek boyutuna, 34 MPa mukavemet değerine, % 3,4 pişme küçülmesine, %24, kütle kazanımına ve 2-7 mikron arasında değişen β -Si₃N₄ tanelerine sahiptir.

Bir sonraki aşamada geliştirilen gözenekli silisyum nitrür malzemesinin filtre özellikleri test edilmiştir. 80Si20CS Y₂O₃-CaO kodlu kompozisyon ile hazırlanan malzemeye yapılan ΔP testi sonrasında Darcian geçirgenlik değeri $1,468 \times 10^{-13} \text{ m}^2$, non-Darcian geçirgenlik değeri ise $1,428 \times 10^{-13} \text{ m}$ bulunmuştur.

Geçirgenlik değerleri ticari DPF malzemeler (SiC için 1.1×10^{-9}) ile kıyaslandığında tez çalışması ile elde edilen değer hala düşüktür. Yüksek gözenek değerine karşın, düşük gözenek boyutu ve içyapıda karmaşık dağılım gösteren taneleri nedeniyle hazırlanan malzemelerin geçirgenlik değerlerinin daha düşük olması, geçirgenlik üzerinde gözenek miktarından çok gözenek boyutu ve içyapının etkisi olduğunu göstermiştir. Gözenek boyutu CRNSN ve RBSN oranı ile değiştirilebilirken, gözenek boyutu çok fazla değişmemektedir. Gözenek boyutunun değişmesi için gözenek yapıcı ilaveler gereklidir. Bu ilaveler ile gözenek boyutu büyütülebilir. Böylece geçirgenlik değeri ve basınç kaybı değerleri iyileştirilebilir. Tez çalışmasında 4-7 mikron boyutunda $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri elde edilmiştir. Daha fazla uzamış taneler elde edildiğinde (15-20 mikron) ağsı biçimde oluşan mikroyapıda arada kalacak boşlukların artacağı da öngörülebilir.

Geçirgenliklerinin kötü olmasına karşın 80Si20CS $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ kodlu kompozisyon ile hazırlanan malzemeler üstün PM tutma davranışı göstermiştir. Si_3N_4 tanelerinin karmaşık dağılımı sayesinde malzeme yüzeyi PM'lerin malzeme içine sızmasını önleyerek olası ΔP artışını ve geçirgenliğin azalmasını engellemiştir. Bu açıdan malzeme üstün bir performans göstermiştir.

RBSN ve CRNSN yöntemlerinin birleştirilmesiyle başlangıç toz maliyeti daha düşük bir yöntemle gözenekli silisyum nitrür üretilmiştir. Malzemenin üretilmesi için proses parametreleri belirlenmiştir.

ÖNERİLER

Üretilen gözenekli Si_3N_4 malzemenin düşük geçirgenlik değerleri nedeniyle, performansa ihtiyaç duyulan uygulamalarda kullanılması mümkün değildir. Bu nedenle malzemenin geçirgenlik değeri arttırıcı yönde araştırmaların yapılması gerekir. Si_3N_4 malzemenin geçirgenliğini arttırmak için;

- **Malzemenin gözenek boyutunu arttırmak;** Si_3N_4 seramiklerinin gözenek boyutunu tane yapısı ve tane dağılımı belirlemektedir. Si_3N_4 tanelerinin boyutunu arttırarak yapıda sürekli şekilde büyük boyutta gözenek oluşturulabilir.

- **Malzeme içinde sürekliliği olacak şekilde gözenek kanalları yaratmak;** Yüksek miktarda gözenek oluşturuçu ilave kullanarak gözeneklerin sürekli birbiri ile temas halinde bulanacağı bir gözenek ağı yaratmak.
- **β -Si₃N₄ ile hazırlanan malzemenin gözenek boyutunun ve miktarının arttırılması;** Gözenek oluşturuçu ilave edilmesiyle SiC'e yakın geçirgenliğe sahip malzeme üretmek.
- **Azot gazı akış miktarı ve basınçlı ısıtılmanın etkisinin incelenmesi;** Azot gazı geçiş hızı miktarının ve basınçlı nitrürleme ve sinterlemenin tane boyutu üzerine etkilerinin araştırmak.
- **Ekstrüzyon araştırmalarının yapılması;** ürünün filtre olarak ekstrüzyonda üretilmesi, kurutma parametreleri araştırılmalıdır.

Si₃N₄'ün geçirgenliğini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar, bu özelliği iyileştirirken PM tutma davranışını kötüleştirebilir. Bu sonraki çalışmalarda göz önüne alınmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] (<http://www.eia.gov/forecasts/ieo/world.cfm>).
- [2] Yamagata, H, “*Science and technology of materials in automotive engines*”, Woodhead Publishing, ISBN 978-0-8493-2585-4, 228, 2005.
- [3] [http://www.ceramicindustry.com/Articles/Cover_Story/1010c9d95bac7010VgnVCM100000f932a8c0\(2013\)](http://www.ceramicindustry.com/Articles/Cover_Story/1010c9d95bac7010VgnVCM100000f932a8c0(2013)).
- [4] (<http://www.acea.be/collection/statistics>)(2013)
- [5] <http://www.epa.gov/aboutepa/history/topics/caa70/11.html> (04.06.2012)
- [6] Kelly, A. “Why engineer porous materials?”, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 364, 5-14, 2006.
- [7] Brenzy, R., ve Green, D.J. (2006), “*Mechanical Behaviour of Cellular Ceramics, Materials Science and Technology*”, “Vol. 11 Structure and Properties of Ceramics” (Ed.: Kahn, R.W., Haasen, P. ve Kramer, E.J.), VCH Publishers INC., Weinheim, Almanya, 463-500, 2006.
- [8] Gibson, L.J. ve Ashby, M.F. “*Cellular Solids: Structure and Properties*”. Second Edition. Cambridge University Press, Melbourne, Avustralya, 15-47, 1997.
- [9] Colombo, P. “Conventional and novel processing methods for cellular ceramics”, *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, 364, 109–24, 2006.
- [10] Studart, A.R., Gonzenbach, U.T., Tervoot, E. ve Gauckler, L.J., “Processing routes to macroporous ceramics: a review”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 89 [6], 1771-1789, 2006.
- [11] <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf> (02.05.2012)
- [12] Wara, N.M. “*Processing Macroporous Ceramics through Ceramic-Polymer Dispersion Methods*”, Doktora Tezi, University of Minnesota, Materials Science and Engineering Program, Minnesota, 1996.
- [13] Lyckfeldt, O. ve Ferreira, J.M.F., “Processing of porous ceramics by starch consolidation”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 131, 1998.
- [14] Nettleship, I., “Application of porous ceramics” *Key. Eng. Mat.*, 122-124, 305-324, 1996.

- [15] Galassi, C. , “Processing of porous ceramics: piezoelectric materials”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 26, 2951-2953, 2006.
- [16] Cosentino, I.C., Muccillo, E.N.S. ve Muccillo, R. (2003), “Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors”, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 96, 677-680, 2003.
- [17] Gonzenbach, U.T., Studart, A.R., Tervoort, E. ve Gauckler, L.J. “Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [1], 16-22, 2007.
- [18] Schwartzwalder, K, Somers, H. ve Mich, F., ABD Patent No: 3090094, 1963.
- [19] Sepulveda, P. ve Binner, J.G.P., “Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 19, 2059-2064, 1999.
- [20] Zhang,P., Liu, H.,Liua, J., Fan, W. ve Liu, C. , “Consolidation of porous ceramics using protein foam by microwave heating”, *Key Eng. Mat.*, 368-372, 1595-1596, 2008.
- [21] Suzuki, Y. ve Morgan, P.E.D. “Meso- and macroporous ceramics by phase separation and reactive sintering methods” *MRS Bull.*, 34 [8], 587-591 2009.
- [22] Lu, G.Q. ve Zhao, X.S. , “Nanoporous Materials: Science and Engineering”, Imperial College Press, Londra, İngiltere, 3-4, 2004.
- [23] Zivcova, Z., Gregorova, E., Pabst, W., Smith, D.S., Michot, A. ve Poulier, C., “Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore forming agent”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 29, 347-348, 2009.
- [24] Lemos, A.F. ve Ferreira, J.M.F., “Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation”, *Mat. Sci. Eng. C*. 11, 35–40, 2000.
- [25] Nangrejo, M.R. Bao, X. ve Edirisinghe, M.J., “Preparation of silicon carbide–silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 20, 317-381, 2000.
- [26] Kawai, C. ve Yamakawa, C., “Effect of porosity and microstructure on the strength of Si₃N₄: designed microstructure for high strength, high thermal shock resistance, and facile machining”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [10] 2705–708, 1997.

- [27] http://www.corning.com/about_us/inside_corning/history.aspx (04.06.2012)
- [28] Kittelson DB. Engines and nanoparticles: a review, 2000.
- [29] Liati A, Eggenschwiler PD. "Characterization of particulate matter deposited in diesel particulate filters: visual and analytical approach in macro-, micro and nano-scales. Combust Flame" *J Aerosol Sci* 157:1658e70, 2010.
- [30] Adler, J., "Ceramic diesel particulate filters" *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2 [6], 429-439, 2005.
- [31] World Health Organization, *Particulate Matter Air Pollution: How it Harms Health*, Fact Sheet Euro/04/05 Berlin, Copenhagen, Rome, 14 April 2005.
- [32] Peters A, "Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles". *Am J Respir. Crit. Care Med.* 1997;155:1376e83, 1997.
- [33] http://www.akpf.org/pub/2003_particle_traps.pdf
- [34] Modelling and Assessment of the Health Impact of Particulate Matter and Ozone, Summary report by the Joint Task Force on the Health Aspects of Air Pollution of the World Health Organisation/ European Centre for Environment and Health and the Executive Body. United Nations Economic Commission for Europe. EB.AIR/WG 1/2004/11, 2004.
- [35] Calderon-Garciduenas L. "PM and the central nervous system: brain inflammation and neuro-degeneration in exposed children and young adults" *10th ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles*, 2006.
- [36] Bulletin of the World health organisation volume 90:2012 number 7, 477-556, 2012.
- [37] Johnson TV. "Review of diesel emissions and control". SAE 2010-01-0301; 2010.
- [38] Yamagata, H, *Science and Technology of Materials in Automotive Engines*, Woodhead Publishing, ISBN 978-0-8493-2585-4, 228, 2005.
- [39] http://www.ornl.gov/sci/propulsionmaterials/pdfs/Nixdorf_99-05.pdf
- [40] Zuberi, B. ve A. O'Dea, "Beyond traditional honeycomb", *Ceram. Ind.*, Vol.1, 12-14, 2008.
- [41] www.corning.com
- [42] Doty, P.A., Mayer, J.R. ve Hughes, N., "Regenerable exhaust gas filter element for diesel engines", A.B.D. Patent No: 5098455, 1992.

- [43] Miyakawa, N., “*Method for production silicon nitride filter*”, A.B.D. Patent No: 6838026, 2005.
- [44] Takeuchi, H., Nakahata, S., Matsuura, T. ve Kawai, C., “*Method of preparing ceramic porous body*”, A.B.D. Patent No: 5695700, 1997.
- [45] Ogunwumi, S.B. ve Tepesch, P.D., “*Mullite aluminum titanate diesel exhaust filter*”, A.B.D. Patent No: 0020846, 2004.
- [46] Ogunwumi, S.B., “*Strontium feldspar aluminum titanate for high temperature applications*”, A.B.D. Patent No: 6620751, 2003.
- [47] Pyzik, A.J. ve Li, C.G., “New design of a ceramic filter for diesel emission control applications”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2 [6], 440-451, 2005.
- [48] David W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, New York ABD. 2. baskı 1992.
- [49] <http://www.cdti.com/content/products/dpfs.htm> (04.06.2012)
- [50] Salvat O, Marez P, Belot G. “Passenger car serial application of a particulate filter system on a common rail direct injection diesel engine”. *SAE International*, 01-0473; 2000.
- [51] “Engineering Ceramics in Europe and USA”, *Enceram Araştırma Kurumu Raporu*, 2010.
- [52] Frost&Sullivan. “Executive assessment of the European market for diesel exhaust after-treatment technologies”, M455e18, 2009.
- [53] “Advanced Ceramic”, *Elsevier, Sciencedirect*, Chapter 8, 2013.
- [54] http://transportpolicy.net/index.php?title=EU:_Light-duty:_Emissions
- [55] Somiya, S., Aldinger, F., Spriggs, R., Uchino, K., Koumoto, K. ve Kaneno, M. *Handbook of Advanced Ceramic*, Elsevier Inc, Oxford, İngiltere, 379-382, 2003.
- [56] <http://www.gencat.co.uk/rdpf.asp> (04.06.2012)
- [57] Fino, D. “Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal” *Sci. and Technol. of Adv. Mater.*, 8, 93–100, 2007.
- [58] Innocentini, M.D.M, Sepulveda, P. ve Ortega, F.S., “Permeability”, “Cellular ceramics” (Ed: Scheffler, M. ve Colombo P.) *Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim:, Almanya, 313-341, 2008.

- [59] http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/deer_2003/session11/2003_deer_merkel.pdf (06.01.2012)
- [60] Heck, R.M., Farrauto, R.J. ve Gulati, S.T. “Catalytic air pollution control: commercial technology”, *John Wiley&Sons, New Jersey, A.B.D.*, 103-106, 2009.
- [61] Iwasaki, S., Mizutani, T., Miyairi, Y., Yuuki, K. ve Makino, M., “New design concept for diesel particulate filter”, *SAE International*, Number: 1-01-0603, 2011.
- [62] Watanabe, T. “*Method for Honeycomb Filter*”, A.B.D. Patent No: 0198772, 2011.
- [63] Miyakawa, N. “*Method for Production Silicon Nitride Filter*”, A.B.D. Patent No: 6838026, 2005.
- [64] Takeuchi, H., Nakahata, S., Matsuura, T. ve Kawai, C., “*Method of Preparing Ceramic Porous Body*”, A.B.D. Patent No: 5695700, 1997.
- [65] Doty, P.A., Mayer, J.R. ve Hughes, N. , “*Regenerable Exhaust Gas Filter Element for Diesel Engines*”, A.B.D. Patent No: 5098455, 1992.
- [66] Ogunwumi, S.B., “*Strontium feldspar aluminum titanate for high temperature applications*”, A.B.D. Patent No: 6620751, 2003.
- [67] Yamagata, H. 2005, *Science and Technology of Materials in Automotive Engines*, Woodhead Publishing, Cambridge, İngiltere, 228, 2005.
- [68] Adler, J., “*Ceramic diesel particulate filters-status and trends*”, *Global Maps for Ceramics*, ICC2 Proceedings, 2009.
- [69] Jayaseelan, D.D., Lee, W.E., Amutharani, D., Zhang, S., Yoshida, K. ve Kito, H. , “*In Situ formation of SiC nanofibers on cordierite substrates*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [5], 1603, 2007.
- [70] Hayashi, I., Shinahara, N, Watanabe, T. ve Takahashi, H., “*Porous Silicon Nitride for Low Pressure Loss DPF*”, *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.*, 56, 25-27, 2006.
- [71] Li, J., Luo, F., Zhu, D. ve Zhou, W., “*Preparation and Dielectric Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics*”, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 16, 487-489, 2006.

- [72] Diaz, A., Hampshire, S., “Characterisation of porous silicon nitride materials produced with starch”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 24, 413-419, 2004.
- [73] Yang, J.F., Zhang, G.J. ve Ohji, T., “Fabrication of Low-Shrinkage, Porous Silicon Nitride by Addition of a Small Amount of Carbon”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, [7], 1639-1641, 2001.
- [74] Jung, I.C., Cho, S.H., Na, S. W., Lee, J., Lee, H.S. ve Cho, W.S., “Synthesis of Si₃N₄ whiskers in porous SiC bodies”, *Mater Let.*, 61, (26), 4843-4846, 2007.
- [75] Lee, B.T., Paul, R.K., Lee, C.W. ve Kim, H.D., “Fabrication and microstructure characterization of continuously porous Si₂N₂O-Si₃N₄ ceramics”, *Mat. Let.*, 61 [11-12], 2182-2186, 2007.
- [76] Xu, J., Luo, F., Zhu, D., Su, X. ve Zhou W., “Effect of pre-sintering on the dielectric and mechanical properties of porous reaction-bonded silicon nitride”, *Mat.Sci.Eng.*, 488, 167-171, 2008.
- [77] Lee, J.S., Mun, J.H., Han, B.D., Kim, H.D., Shin, B.C. ve Kim, I.S., “Effect of raw-Si particle size on the properties of sintered reaction-bonded silicon nitride”, *Ceram. Int.*, 30, 965-967, 2004.
- [78] Shan, S.Y., Yang, J.F., Lu, Y., Gao, J.Q. ve Niihara, K., “Effects of carbon source on microstructural evolution and sintering behavior of porous silicon nitride ceramics”, *Scr. Mat.*, 56, 193-196, 2007.
- [79] S.Y.Shan, J.F.Yang, J.Q.Gao, W.H.Zhang, Z.H. Jin, R.Janssen ve T.Ohji “Fabrication of porous silicon nitride with high porosity” *Key Engineering Materials*, 336-338, 2007.
- [80] Yang, F., Yang, F.J., Shan, S.Y., Janssen, R., Schneider, G., Ohji, T ve Kanzaki, S., “Synthesis of fibrous β -Si₃N₄ structured porous ceramics using carbothermal nitridation of silica”, *Acta Mat.*, 53, 2981-2990, 2005.
- [81] S.Y.Shan, J.F.Yang, J.Q.Gao, W.H.Zhang, Z.H. Jin, R.Janssen ve T.Ohji “Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction–nitridation of silica” *Journal of American Ceramic Soc.*, 88, 2594-2596, 2005.
- [82] Krest'an J. Sajgalík P. Panek Z. “Carbothermal reduction and nitridation of powder pyrophyllite raw material”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004.

- [83] H.Arik, "Synthesis of Si_3N_4 by the carbothermal reduction and nitridation of diatomite" *Journal of The European Ceramic Society*, 23, 2003.
- [84] A.O.Kurt ve T.J. Davies "Synthesis of Si_3N_4 using sepiolite and various sources of carbon" *Journal of Materials Science*, 36, 2001.
- [85] Yuan Lu J. Yang B., Weizhong L., Rongzhen L., Guanjun Q. "Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction" *Materials and Manufacturing Processes*, 2011.
- [86] <http://canteach.candu.org/library/20040601.pdf> (15.09.2011)
- [87] Innocentini, M.D.M., Salvini, V.R. Macedo, A., Pandolfelli, V.C. "Prediction of ceramics foam permeability using Ergun's equation" *Mater. Res.*, 2 [4], 283-289, 1999.
- [88] Moreira, E.A., Innocentini, M.D.M., Coury, J.R. (2004), "Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow", *J Eur Ceram Soc*, 24, 3209-3218, 2004.
- [89] Johnson, D.L., Plona, T.J., Scala, C. "Tortuosity and acoustic slow waves" *J. Phys. Rev. Let.*, 49[25], 1840-1844, 1982.
- [90] Lammers, F.A. ve Goey, L.H.P. "A numerical study of flash back of laminar premixed flames in ceramic-foam surface burners", *Comb. and flame*, 133 [1-2], 47-61, 2003.
- [91] Johnson, T.V., "Vehicular Emissions in Review", *SAE Int. J. Eng. (2)*, 2012.
- [92] Iwasaki, K. "Innovative aluminum titanate based diesel particulate filter having asymmetric hexagonal cell geometry", *SAE International*, 01-0838, 2012.
- [93] A. Kalemantas, G. Topates, H. Ozcoban, H.Mandal, F.Kara ve R. Janssen "Mechanical characterization of highly porous β - Si_3N_4 ceramics fabricated via partial sintering & starch addition" *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 33, Issue 9, 1507-1515, 2013.
- [94] H.Ji, Z.Huang, K.Chen, W.Li, Y.Gao, M.Fang, Y.Liu ve X.Wu "Synthesis of Si_3N_4 powder with tunable α/β - Si_3N_4 content from waste silica fume using carbothermal reduction nitridation" *Powder Technology*, 51-55, 2014.

- [95] K.Chen, Z.Huang, Y.Liu, M.Fang, J.Huang ve Y.Xu, “Synthesis of β - Si_3N_4 powder from quartz via carbothermal reduction nitridation” *Powder Technology*, 235, 728–734, 2013.
- [96] Y.Zhou, Q.Lui, H.Zhou “Synthesis of pure rod-like α - Si_3N_4 powder with in situ C/SBA-15 composite” *Ceramics International*, 38, 6059–6062, 2012.
- [97] E.F.Neto, R.H.G.A.Kiminami “Synthesis of silicon nitride by conventional and microwave carbothermal reduction and nitridation of rice hulls” *Advanced Powder Technology*, 25, 654–658, 2014.
- [98] delphi-worldwide-emissions-standards-passenger-cars-light-duty-vehicles-2014-2015.pdf
- [99] <http://www.autocar.co.uk/car-news/industry/diesel-dominance-threatened-eu-emissions-rules>
- [100] http://www.cumhuriyet.com.tr/haber/cevre/51529/Paris_hava_kirliligine_tr_afikle_karsi_koyuyor.html
- [101] <http://emlakkulisi.com/pariste-hava-kirliligi-yuzunden-toplu-tasima-ucretsiz-olacak/238863>
- [102] Topateş, G., *Dizel Partikül Filtre (DPF) Üretimine Yönelik Si_3N_4 Esaslı Malzeme Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2013
- [103] <http://www.cambustion.com/engineering-services/dpf-testing>
- [104] G. Topateş, L. Mammitzsch, U. Petasch, J.Adler, F.Kara, H. Mandal, “Microstructure–permeability relation of porous- Si_3N_4 Ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2013
- [105] H.Wada, M.J.Wang ve T.Y. Tien “Stability of phases in the Si-C-N-O System”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 837-40, 1998.
- [106] C. Kawai ve A.Yamakawa, “Crystal growth of silicon nitride whiskers through a VLS mechanism using SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 oxides as liquid phase” *Ceramics International*, 24, 1998.
- [107] M. Johnson, “Synthesis of boride carbide and carbonitride whiskers” *Solid State Ionics*, 172, 2004.

- [108] T. Belmonte, L. Bonnetain ve J. L. Ginoux, "Synthesis of silicon carbide whiskers using the vapor-liquid-solid mechanism in a silicon-rich droplet" *Journal of Materials Science*, 31, 1996.
- [109] J. Lee, Y. Byeun, S. Lee, S. Choi, "In situ growth of sic nanowires by carbothermal reduction using a mixture of low-purity SiO₂ and carbon" *Journal of Alloys and Compounds*, 456, 2008
- [110] Gregorova, E., Pabst, W., "Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics—Achievements and problems", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 669-672, 2007.
- [111] J. C. Bressiani, V. Izhevskiy ve H. A. Bressiani, "Development of the microstructure of the silicon nitride based ceramics" *Mater. Res.*, 2 [3], 165-170, 1999.
- [112] V. Pavarajarn, T. Vongthavorn, P. Praserttham, "Enhancement of direct nitridation of silicon by common metals in silicon nitride processing" *Ceramics International*, 33, 675–68, 2004.
- [113] A. J. Pyzik, A. M. Hart" The use of phase studies in the development of whiskers and whisker-reinforced ceramics" *Advanced Ceramics*, 157, 1995.
- [114] Yong Li, Fei Chen, Ling Li, W. Zhang, H. Yu, Y. Shan, Q. Shen, H. Jiang "Gas pressure sintering of arbitrary porous silicon nitride ceramics with high mechanical strength" *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [6] 1565–1568, 2010.
- [115] Duwez, P., Odell, F. ve Taylor J.F., "Recrystallization of Berillium Oxide bodies at 2000°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, 32[1]. 1-9, 1949.
- [116] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., *Introduction to ceramics*. John&Wiley Sons, Kanada, 1976.
- [117] Alan W. Weimer "Effect of Si metal addition to C/SiO₂ precursors for synthesizing Si₃N₄ by carbothermal nitridation" *Journal of Materials Science Letters*, 277, 1998.
- [118] M.N. Rahaman, "Sintering of Ceramics" 2007.
- [119] D. Yao, Y. Zeng, K. Zuo, D. Jiang "The effects of bn addition on the mechanical properties of porous Si₃N₄/BN ceramics prepared via nitridation of silicon powder" *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 666–670, 2011.

- [120] Hoffmann, M.J., Petzow, G. “Tailored microstructures of silicon nitride ceramics”, *Pure Appl. Chem.*, 66[9], 1807-1814, 1994.
- [121] J. C. Bressiani, V. Izhevskiy ve H. A. Bressiani, “Development of the Microstructure of the Silicon Nitride Based Ceramics” *Mater. Res.*, 2 [3], 165-170, 1999.
- [122] D. Yao, Y. Xia, K.Zuo, D. Jiang, J. Günster Y. Zeng, J. G. Heinrich “The effect of fabrication parameters on the mechanical properties of sintered reaction bonded porous Si₃N₄ ceramics” *Journal of the European Ceramic Society* 34, 3461–3467, 2014.
- [123] H.Hwang, T. Y. Tien, ve I.W. Chen, “Anisotropic Grain Growth in Final Stage Sintering of Silicon Nitride Ceramics” *Sintering* 87,1034,1995.
- [124] R. Ramesh, E. Nestor, M.J. Pomeroy, S. Hampshire “Formation of Ln-Si-Al-O-N glasses and their properties” *Journal of the European Ceramic Society* 17, 15–16,1933–1939, 1997.
- [125] Perera, D.S., Mitchell, D.R.G. ve Leung, S. “High aspect ratio β -Si₃N₄ grain growth”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20: 789-794, 2000.
- [126] Pyzic, A., Beaman D.R” Microstructure and properties of self-reinforced silicon nitride” *J. Am. Ceram. Soc.* 1993.
- [127] S. Hampshire “Oxynitride glasses, their properties and crystallisation” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 64-73, 2003.
- [128] V.Pavarajarn ve S. Kimura “Catalytic effects of metals on direct nitridation of silicon”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 1669–74, 2001.
- [129] H. Hyuga, K. Yoshida, N. Kondo, H. Kita, J. Sugai, H. Okanoand ve J. Tsuchida, “Nitridation enhancing effect of ZrO₂ on silicon powder”, *Materials Letters*, 3475-3477
- [130] H. Hyuga, K. Yoshida, N. Kondo, H. Kita, J. Sugai, H. Okanoand ve J. Tsuchida, “Influence of zirconia addition on reaction bonded silicon nitride produced from various silicon particle sizes” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116 [6] 688-693, 2008
- [131] H. Hyuga, Y. Zhou, D. Kusano, K. Hirao ve H. Kita, “Nitridation behaviors of silicon powder doped with various rare earth oxides”, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 119, 251-253, 2011.

- [132] Ergun, S., Orning, A.A. , “Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds”, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1179-1184, 1949.
- [133] Philipse A.P., Schram, H.L. “Non-Darcian airflow through ceramic foams”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[4], 728-732, 1991.
- [134] www.tsi.com/particle-sizers/ (29.08.2014)
- [135] Wehner, B., Uhrner, U., Lowis, S., Zallinger M. ve Wiedensohler, A. “Aerosol number size distributions within the exhaust plume of a diesel and a gasoline passenger car under on-road conditions and determination of emission factors”, *Atmosph. Environ.*, 43, 1235–1245, 2009.
- [136] X. Xu, L. Huang, X. Liu ve X. Fu “Effects of α/β ratio in starting powder on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics” *Ceramics International*, 28, 279–281, 2002.