

**DİZEL PARTİKÜL FİLTRE (DPF)
ÜRETİMİNE YÖNELİK Si₃N₄ ESASLI
MALZEME GELİŞTİRİLMESİ**

Gölsüm TOPATEŞ
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Mart 2013

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 090229 no'lu proje ve TÜBİTAK BİDEP-2214 tarafından desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gölsüm Topateş'in "Dizel Partiköl Filtre (DPF) Üretimine Yönelik Si₃N₄ Esaslı Malzeme Geliştirilmesi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabil Dalındaki Doktora Tezi 14.01.2013 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. Osman ŞAN	
Üye	: Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET
Doktora Tezi

**DİZEL PARTİKÜL FİLTRE (DPF) ÜRETİMİNE YÖNELİK Si_3N_4 ESASLI
MALZEME GELİŞTİRİLMESİ**

Gülsüm TOPATEŞ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Hasan MANDAL

2013, 106 sayfa

Dizel partikül filtrelerden artan beklentileri karşılayabilmek için yapılan çalışmalar; yeni malzeme arayışı ve filtre yapısının değiştirilmesi üzerine odaklanmaktadır. Yapılan tez çalışması ile ticari seramik dizel partikül filtrelerin alternatifi olabilecek Si_3N_4 'ün üretimi, yapı-özellik-performans ilişkisi göz önünde tutularak araştırılmıştır. Bu nedenle, farklı iç yapıya sahip gözenekli Si_3N_4 malzemeler üretilmiş, malzemelerin basınç kaybı, geçirgenlik ve partikül tutma davranışları incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar dizel partikül filtrelerin performans özelliklerinin malzemenin gözenek hacminden daha çok gözenek boyutu ve iç yapısından etkilendiğini ortaya koymuştur. Tez çalışmasında üretilen, geleneksel içyapıdaki Si_3N_4 malzemelerde k_1 geçirgenlik değeri $7.9 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ iken, büyük ve eş eksenli tanelerden oluşan yapı ile geçirgenlik $20.4 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ değerine yükseltilmiştir. Geleneksel yapıdaki Si_3N_4 malzemeler düşük geçirgenliklerine karşın, yüksek partikül filtreleme kabiliyeti göstermiştir. Bu özellik sayesinde Si_3N_4 'ün filtre malzemesi yanında, membran kaplama dizel partikül filtrelerde kaplama malzemesi olarak da kullanılabileceği tez çalışması ile gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dizel partikül filtre, Gözenekli Si_3N_4 , İçyapı, Geçirgenlik, Partikül tutma

ABSTRACT
PhD Dissertation

**DEVELOPMENT OF Si₃N₄ BASED MATERIALS FOR DIESEL
PARTICULATE FILTER (DPF) PRODUCTION**

Gölsüm TOPATES

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program
Supervisor: Prof. Dr. Hasan MANDAL

2013, 106 pages

Studies that have been carried out to fulfill the increasing expectations from diesel particulate filter materials have been focused on finding new materials and tailoring filter's structure. In this PhD study, processing of Si₃N₄ that can be the alternative of commercial ceramic diesel particulate filters was investigated by considering structure-property-performance relationship. Therefore, porous Si₃N₄ with different microstructures were produced and pressure loss, permeability and soot loading behavior of these materials were investigated.

Studies showed that performance behaviors of diesel particulate filters were affected by pore size and microstructure rather than the porosity of the material. As k_1 permeability value of produced Si₃N₄ materials with a traditional microstructure was $7.9 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, it's possible to enhance this value to a degree of $20.4 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ by obtaining coarse and equiaxed grains in microstructure. In spite of their low permeability, traditional Si₃N₄ have a high particle filtration capacity. Due to this property, usage of Si₃N₄ as a coating material for membrane diesel particulate filter application beside filter material was demonstrated by this study.

Key Words: Diesel particulate filter, Porous Si₃N₄, Microstructure, Permeability, Soot loading

TEŞEKKÜR

Bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan ve eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Hasan MANDAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Ferhat KARA'ya ve tez izleme jürisindeki hocalarım Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN'A, Prof. Dr. Ali BAYRAM'a ve Prof. Dr. Osman ŞAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana her türlü desteği veren Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, MDA İleri Teknoloji Seramikleri Ltd. Şti. ve Fraunhofer Enstitüsü, Seramik Teknolojisi ve Sistemleri, Karbür Seramikleri Grubu çalışanlarına,

Performans testleri süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Jörg ADLER ve Dr. Uwe PETASCH'a,

Laboratuvar çalışmalarım sırasındaki büyük desteğinden dolayı Seyfi YAMAK'a, ve numune hazırlama aşamasındaki fikir ve yardımlarından dolayı arkadaşlarım İ. Özgür ÖZER'E ve Özcan ÖZMEN'E,

Bu uzun süreçte her zaman yanımda olan arkadaşlarım Ş. Baran TARHAN, Yasemin-Ali ÇELİK, Elif EREN, Pınar KAYA İŞÇİ, Özlem BAHADIR, Gülhan SAYAN ve Ayşe KALEMTAŞ'a gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Aileme de her zaman yanımda oldukları için çok teşekkürler.

Gülsüm TOPATEŞ

Mart 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GÖZENEKLİ SERAMİKLER	2
2.1. Gözenek Özelliklerine Göre Gözenekli Seramikler	2
2.2. Gözenekli Seramiklerin Üretimi	3
2.2.1. Şablon (Taklit) malzeme ile gözenekli seramik üretimi	4
2.2.2. Doğrudan köpükleştirme ile gözenekli seramik üretimi	5
2.2.3. Boşluk oluşturu ilaveler ile gözenekli seramik üretimi	5
2.3. Kullanım Alanlarına Göre Gözenekli Seramikler	7
2.4. DPF'in Tarihçesi ve Önemi.....	7
2.4.1. DPF'in yapısı ve özellikleri.....	9
2.4.2. 4.2. DPF Üretiminde Kullanılan Ticari Seramik Malzemeler	14
2.5. Gözenekli Si ₃ N ₄ Üretimi	18
2.5.1. Gözenek oluşturu ilavelerle gözenekli Si ₃ N ₄ üretimi	19
2.5.2. Reaksiyon bağı Si ₃ N ₄ (RBSN) yöntemi ile gözenekli Si ₃ N ₄ üretimi	19
2.5.3. Karbotermal indirgeme ve nitrürleme (CRNSN) yöntemi ile gözenekli Si ₃ N ₄ üretimi	20
2.5.4. Düşük miktarda sinterleme ilaveleri ile kısmi sinterleme	20

2.6. Gözenekli Malzemelerde Akış	21
2.7. Geçirgenlik Nedir?	22
2.8. Geçirgenliğin Deneysel Olarak Değerlendirilmesi	24
2.8.1. Geçirgenliği Etkileyen Parametreler Nelerdir?	24
2.9. Gözenekli Malzemelerin Geçirgenlik Değerleri	26
2.10. Günümüz DPF Teknolojisindeki Eksiklikler ve Çözümleri.....	27
2.10.1. ΔP artışının azaltılması ve Giriş Membran DPF'ler	29
3. DPF ALTLIĞI ÜRETİMİNE YÖNELİK GÖZENEKLİ Si_3N_4 MALZEME ÜRETİMİ	35
3.1. Amaç	35
3.2. Yöntem	35
3.2.1. Başlangıç tozlarının özellikleri ve kompozisyonların belirlenmesi	33
3.2.2. Malzemenin üretimi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi.....	39
3.3. Sonuçlar.....	40
3.3.1. Fiziksel özellikler	40
3.3.2. Faz ve içyapı gelişimi.....	42
3.4. Genel Sonuçlar ve Öneriler	51
4. GÖZENEKLİ Si_3N_4'ÜN GEÇİRGENLİK ve PARTİKÜL TUTMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI	49
4.1. Amaç	52
4.2. Yöntem	52
4.2.1. ΔP ve geçirgenliğin hesaplanması.....	52
4.2.2. Geçirgenlik hesaplamalarında kullanılan modeller	54
4.2.3. ΔP ve PM yükleme ölçümü, geçirgenlik değerlerinin hesaplanması	55
4.2.4. PM tutma etkinliği.....	57
4.3. Sonuçlar.....	59
4.3.1. Gözenekli Si_3N_4 seramiklerinin ΔP ve geçirgenlik değerleri	59

4.3.2. Si_3N_4 içyapısının dolambaçlılığı etkisi	64
4.3.3. Si_3N_4 içyapısının akış davranışına etkisi	67
4.3.4. Gözenekli Si_3N_4 seramiklerinin PM tutma davranışı	68
4.3.5. Si_3N_4 içyapısının PM tutma davranışına etkisi	75
4.3.6. PM filtreleme etkinliği	76
4.3.7. Üretilen Si_3N_4 malzemelerin ticari SiC ile karşılaştırılması	77
4.4. Genel Sonuçlar ve Öneriler	80
5. MEMBRAN KAPLAMA UYGULAMASINA YÖNELİK OLARAK SiC	
DPF ALTLIKLARIN Si_3N_4 İLE KAPLANMASI	82
5.1. Amaç	82
5.2. Yöntem	82
5.2.1. Yaş kaplama çalışmaları.....	82
5.2.2. Kuru kaplama çalışmaları.....	83
5.3. Sonuçlar.....	83
5.3.1. SiC/ Si_3N_4 numunelerin özellikleri	83
5.3.2. SiC/ Si_3N_4 numunelerin ΔP ve geçirgenlik değerleri	89
5.3.3. SiC/ Si_3N_4 numunelerin PM tutma davranışı	91
5.4. Genel Sonuçlar ve Öneriler	93
6. GENEL SONUÇLAR	95
7. ÖNERİLER	97
8. KAYNAKLAR	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Gözenekli seramiklerin gözenek özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılması	3
2.2.	Gözenekli seramik üretiminde kullanılan özel yöntemler (a) şablon malzeme, (b) köpükleştirme (c) gözenek oluşturunca ilavesi,.....	4
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	6
2.4.	Gözenekli seramiklere gözenek boyutuna bağlı olarak kullanıldıkları bazı alanlar	7
2.5.	Duvar akışkan filtre ve filtreleme mekanizması	9
2.6.	PSA tarafından üretilen HDI motora sahip taşıttaki partikül filtreleme sistemi	10
2.7.	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	11
2.8.	PM tutma sırasında DPF'in ΔP değerinde meydana gelen değişim.....	12
2.9.	Yekpare kordierit ve çok parça olarak üretilmiş SiC DPF.....	15
2.10.	Gözenekli Si_3N_4 üretiminde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması	21
2.11.	Temel iki akış türünün (a) laminer akış ve (b) türbülans akışın hız profillerinin modellenmesi	22
2.12.	Gözenekli malzemelere ait, literatürden derlenen Darcy ve non-Darcy geçirgenlik değerleri (kırmızı bölge üretilen malzemelerin dahil olduğu bölgeyi göstermektedir)	26
2.13.	Günümüz DPF teknolojisindeki üç ana eksiklik.....	28
2.14.	Giriş membran kaplamaya sahip DPF.....	29
2.15.	Rejenerasyon sırasında histerezis oluşumu ve kalan PM tabakasının ikinci PM yüklemeye etkisi.....	30
2.16.	Çift tabaka DPF'in yapısı	30
2.17.	Klasik ve çift tabaka DPF'e ait PM miktarı- ΔP eğrileri	31

2.18.	Çift tabaka DPF uygulamasında ΔP değişimi.....	32
2.19.	Giriş membran DPF'lerin tarihsel gelişimi.....	32
2.20.	Giriş membran kaplamaya sahip olmayan ve olan DPF'lerin ΔP davranışları.....	33
3.1.	(a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4 ve (c) patates nişastasına ait SEM görüntüleri	36-37
3.2.	Nişasta ilavesi ile ulaşılacak gözenek miktarının teorik olarak hesaplanması	38
3.3.	Tez çalışmasında üretilen numunelere ait standart gözenek boyutu dağılımı çizgesi.....	41
3.4.	Tez çalışmasında üretilen numunelere ait birikmiş gözenek boyutu dağılımı çizgesi	41
3.5.	Tez çalışmasında üretilen numunelere ait XRD eğrileri	43
3.6.	AC-0 numunesine ait (a) 1000x ve (b) 10000x büyütmedeki kırık yüzey ikincil elektron görüntüleri.....	43-44
3.7.	Nişasta içeren numunelere ait 1000x büyütmedeki kırık yüzey ikincil elektron görüntüleri (a) AC-10, (b) AC-20 ve (c) AC-30.....	45-46
3.8.	Civa porozimetresinde ölçülen ve gerçek gözenek boyutunun şematik gösterimi.....	46
3.9.	BC-0 numunesine ait (a) 1000x ve (b) 2500x büyütmedeki kırık yüzey ikincil elektron görüntüleri.....	47
3.10.	(a) AC-0 numunesine ait 2500x büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüsü ve (b) numunenin ikili görüntüsü.....	49
3.11.	(a) BC-0 numunesine ait 1000x büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüsü ve (b) numunenin ikili görüntüsü.....	50
4.1.	Basınç kaybı ve PM yükleme test düzeneğinin şematik gösterimi	55
4.2.	(a) Basınç kaybı ve PM yükleme test düzeneği, (b) disk numune tutucu .	56
4.3.	Tane ölçüm test düzeneği.....	57
4.4.	SMPS test düzeneğinde bulunan elektrostatik sınıflandırıcı.....	58
4.5.	Geçirgenlik testi sonrası AC-0-1 numunesine ait ΔP -akış oranı çizgesi	59
4.6.	AC-0, AC-10, AC-20 ve AC-30 kompozisyonlarından hazırlanan numunelere ait ΔP -akış hızı çizgesi	60

4.7.	AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarından hazırlanan numunelerin ΔP değerlerinin karşılaştırılması.....	61
4.8.	AC-0, AC-10, AC-20 ve AC-30 kompozisyonlarına ait $P_i^2 - P_o^2 / 2P_o L$ -akış hızı çizgesi.....	62
4.9.	AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarına ait $P_i^2 - P_o^2 / 2P_o L$ -akış hızı çizgesi.....	62
4.10.	Havanın (a) AC-0 ve (b) BC-0 kompozisyonlarında izlediği yolun şematik gösterimi	64
4.11.	AC-0'a ait eş aralıklı çizgiler çizdirilmiş ikili görüntü (beyaz bölgeler gözenek ve siyah bölgeler Si_3N_4 +sıvı fazı temsil etmektedir).....	65
4.12.	BC-0'a ait eş aralıklı çizgiler çizdirilmiş ikili görüntü	66
4.13.	AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarının ortalama serbest yol değerleri	67
4.14.	AC serisinde PM tutma sırasında ΔP 'de meydana gelen değişim	69
4.15.	PM tutma sonrası AC-0-3 numunesinin ve PM tabakasının genel SEM görüntüsü	70
4.16.	PM'lerin Si_3N_4 içindeki dağılımı	70
4.17.	PM tabakasında oluşan kanalların ayrıntılı gösterimi	71
4.18.	BC-0 kompozisyonunda PM tutma sırasında ΔP 'de meydana gelen değişim	71
4.19.	BC-0 kompozisyonunda derin yatak ve kek filtreleme aşamaları	72
4.20.	PM tutma sonrası BC-0-4 numunesinin ve PM tabakasının genel SEM görüntüsü.....	73
4.21.	PM'lerin Si_3N_4 içindeki dağılımı	73
4.22.	PM tutma davranışının (a) AC-0 ve (b) BC-0 kompozisyonlarında gerçekleşmesinin şematik gösterimi	75
4.23.	AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarında artan PM miktarına bağlı olarak değişen PM filtreleme etkinliği.....	76
4.24.	Ticari SiC malzemenin iç yapısı	77
4.25.	Ticari SiC'ün ΔP değerinin çalışma ile üretilen malzemelerle karşılaştırılması	78
4.26.	Ticari SiC'ün PM yükleme davranışının çalışma ile üretilen malzemelerle karşılaştırılması	79
4.27.	Ticari SiC'ün PM yükleme davranışı.....	79

4.28.	SiC’de PM’lerin gözeneğe yerleşmesi	80
4.29.	Tez çalışmasına ait süreç–yapı–özellik–performans ilişkisini gösteren şema.....	81
5.1.	SiC ve Si ₃ N ₄ termodinamik kararlılık bölgesi	84
5.2.	Disk SiC altlığı yapılan Si ₃ N ₄ kaplamaya ait SEM görüntüsü	85
5.3.	Si ₃ N ₄ kaplamanın yüzeyinde oluşan yoğunlaşmış bölge.....	86
5.4.	Kaplamada yoğunlaşmış bölgeye ait EDX analizi.....	87
5.5.	Kaplamanın iç kısmındaki gözenekli bölgeye ait EDX analizi	87
5.6.	Si ₃ N ₄ kaplamanın iç kısmında oluşan gözenekli bölge	91
5.7.	Bal peteği SiC altlığı yapılan Si ₃ N ₄ kaplamaya ait optik mikroskop görüntüsü.....	88
5.8.	Si ₃ N ₄ kaplama ile oluşan çubuksu taneler	89
5.9.	Yaş kaplama öncesi ve sonrası numunelere ait ΔP –akış hızı çizgesi (KÖ: kaplama öncesi, KS: kaplama sonrası).....	90
5.10.	Kuru kaplama öncesi ve sonrası numunelere ait ΔP –akış hızı çizgesi	90
5.11.	Yaş kaplanan numunelerde PM miktarına bağlı olarak ΔP ’de meydana gelen değişim	91
5.12.	Kuru kaplanan numunelerde PM miktarına bağlı olarak ΔP ’de meydana gelen değişim	91
5.13.	Yaş kaplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	93
5.14.	Kuru kaplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	AB ülkelerinde geçerli olan dizel yakıt kullanan otomobillere ait salınım standartları.....	8
2.2.	Corning DuraTrap CO DPF'in fiziksel özellikleri.....	13
2.3.	Ticari olarak kullanılan seramik DPF malzemelerin özellikleri	16
2.4.	Si_3N_4 DPF'in ticari DPF'ler ile karşılaştırılması	18
2.5.	Gözenekli malzemelerin geçirgenlik değerlerine göre sınıflandırılması ..	27
2.6.	Çalışma sırasında kullanılan malzemeler ve elde edilen sonuçlar	34
3.1.	Tez çalışması sırasında kullanılan tozlar ve özellikleri.....	36
3.2.	Tez çalışması sırasında çalışılan kompozisyon ve bileşimleri.....	37
3.3.	Tez çalışmasında üretilen malzemelerin açık gözenek ve yığınsal yoğunluk değerleri.....	40
3.4.	Üretilen numunelerin gözenek boyutlarının d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri.....	42
3.5.	AC-0 ve BC-0 numunelerine ait tane ve gözenek boyutu değerleri	51
4.1.	Tüm kompozisyonların Darcian ve Darcian olmayan deneysel geçirgenlik değerleri.....	63
4.2.	Tüm kompozisyonların Carman-Kozeny ve Ergün modelleri kullanılarak hesaplanan geçirgenlik değerleri	63
4.3.	Üretilen kompozisyonların F_o sayısı, ΔP 'ye viskoz ve eylemsizlik etkisinin katkısı	68
4.4.	PM yüklenmiş AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarının hesaplanan geçirgenliklerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması.....	74
4.5.	Ticari SiC geçirgenlik değerlerinin çalışma ile üretilen malzemelerle karşılaştırılması	78
5.1.	Yaş kaplama sonrası elde edilen kaplama ağırlığı ve birim ve birim alan başına düşen ağırlık değerleri	84
5.2.	Kuru kaplama sonrası elde edilen kaplama ağırlığı ve birim alan başına düşen ağırlık değerleri.....	88
5.3.	Yaş kaplanan numunelerin ΔP değerlerinde görülen değişim	92
5.4.	Kuru kaplanan numunelerin ΔP değerlerinde görülen değişim	92

6.1.	Çalışma ile üretilen malzemelerin özelliklerinin başlangıç tozuna bağlı olarak değerlendirilmesi.....	95
6.2.	Performans testleri sonrası ulaşılan özelliklerin yapısal özelliklere olan bağlılığı	100

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

ΔP : Basınç düşüşü veya kaybı

cpsi: Cells per square inches (inç² başına düşen hücre sayısı)

CRNSN: Karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemi ile gözenekli Si₃N₄ üretimi

deNO_x: NO_x salınımını azaltan veya engelleyen sistemler

DPF: Dizel partikül filtre

EPA: US Environmental Protection Agency (Birleşik Devletler Çevre Koruma Kuruluşu)

Fo: Forchheimer sayısı

HC: Hidrokarbon

HDI: High pressure direct injection (Yüksek basınçlı doğrudan enjeksiyon)

IGK: Isıl genleşme katsayısı

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası kuramsal ve uygulamalı bilimler birliği)

k₁: Darcian geçirgenlik değeri

k₂: Darcian olmayan (Forchheimer) geçirgenlik değeri

LPS: Sıvı faz sinterlemesi

NO_x: NO türevleri

OEM: Original equipment manufacturer (Orjinal parça üreticileri)

PEG: Polietilenglikol

PM: Partikül madde

PN: Partikül madde sayısı

ppi: Pores per inches (inç² başına düşen gözenek sayısı)

PSA: Peugeot Societe Anonyme (Peugeot A.Ş.)

RBSN: Reaksiyon bağlı Si_3N_4

SEM: Taramalı electron mikroskobu

SMPS: Scanning mobility particle sizer (taramalı hareketli tane ölçücü)

SOFC: Solid oxide fuel cell (Katı oksit yakıt hücresi)

XRD: X-ışınları difraktometresi

1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle hızla artan enerji tüketiminin 1990-2015 yılları arasında %62'lik bir yükselme göstereceği tahmin edilmektedir. Bu enerji ihtiyacın %67'si çok ciddi çevre kirliliğine neden olan sıvı yakıtlardan karşılanmaktadır [1].

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 [2]. 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 DPF'leri sunmuştur. O tarihten bu yana üç milyar tondan fazla kirliliğin atmosfere verilmesi önlenmiştir [3]. DPF'ler sabit motorlarda 1980 ve otomobillerde 1985 yılından beri kullanılmaktadır [4].

Salınım değerlerinin giderek düşürülmesi, araç motorlarından daha yüksek performans beklenmesi gibi nedenler DPF teknolojisinin gelişimini hızlandırmaktadır. Gelişimdeki anahtar noktaları ise ticari malzemelere alternatif malzemelerin araştırılması, yapı-özellik-performans ilişkisi ve tasarım oluşturmaktadır.

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 yakın özelliklere sahip gözenekli Si₃N₄ malzeme üretilmiş olup ikinci aşamada malzemenin performans özellikleri incelenmiş ve bu özelliklerin içyapıya bağlılığı araştırılmıştır.

2. GÖZENEKLİ SERAMİKLER

Kontrol edilebilir gözeneğe sahip malzemeler, yoğun malzemeler ile kıyaslandığında özel davranışlar sergilemektedir. Bu nedenle de gözenekli malzemeler, günümüzde birçok uygulamada son ürün olarak kullanılmaktadır. Paketleme alanındaki polimerik köpükler, inşaat ve uçaklardaki düşük ağırlığa sahip alüminyum yapılar ve suyu temizlemede kullanılan gözenekli seramikler bu alandaki malzemelere verilebilecek yüzlerce örnekten birkaçıdır [5, 6].

Kırılğan yapıya sahip olduklarından dolayı seramik malzemeler için gözenek, uzun yıllar boyunca malzemede hasara neden olabilen bir hata olarak görülmüş fakat son yıllarda özellikle enerji ve çevre uygulamaları için ihtiyaç duyulan bir özellik haline gelmiştir.

Seramik malzemeye gözenek kazandırılmasıyla; yüzey alanı, özgül mukavemet ve geçirgenlik gibi özelliklerin değerleri artarken, düşük yoğunluk, ısı iletim, ısı kütlesi ve dielektrik sabiti değerlerine ulaşılmaktadır. 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

Gözenek özelliklerini; gözenek konumu, boyutu ve yapısı oluşturmaktadır ve Şekil 2.1’de gözenek özelliklerine göre gözenekli seramiklerin sınıflandırılması yapılmıştır. Konumlarına göre gözenekler açık ve kapalı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Açık gözenek, malzemenin yüzeyiyle bağlantılı olup malzemede yüksek yüzey alanı yaratır. Filtreleme, ayırma ve membran uygulamalarında açık gözeneğe sahip malzemeler kullanılır. Kapalı gözenek ise malzemenin yüzeyiyle hiç temas halinde bulunmaz ve genellikle ısı-ses yalıtımında ve hafif yapı uygulamalarında tercih edilir.

Gözenek konumuna göre	Gözenek boyutuna göre	Gözenek yapısına göre
- Açık gözenekli - Kapalı gözenekli	- Mikrogözenekli seramikler - Mezogözenekli seramikler - Makrogözenekli seramikler	- Ağsı seramikler/ Bağlantılı gözenekler - Köpük seramikler / Bağlantılı olmayan gözenekler

Şekil 2.1. Gözenekli seramiklerin gözenek özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılması

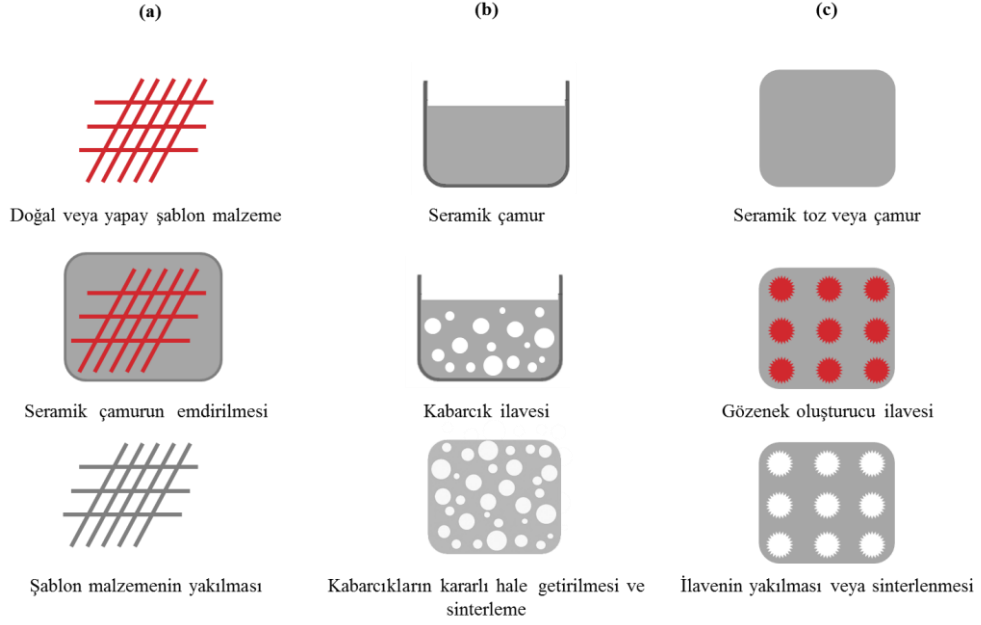
IUPAC gözenek boyutuna göre malzemeleri üç gruba ayırmıştır. Buna göre 2 nm'den küçük gözenek boyutuna sahip seramikler mikro, gözenek boyutu 2-50 nm olan seramikler mezo ve 50 nm'den büyük boyutta gözenek içeren seramikler makrogözenekli seramikler olarak adlandırılır. Uygulamadaki gözenekli malzemelerin gözenek boyutu genelde ≥ 2 nm olduğundan mezo ve makrogözenekli seramikler üzerinde daha yoğun çalışılmaktadır [6, 8, 10-13].

Gözenek yapıları göz önüne alındığında ise gözenekli seramikler ağsı ve köpük olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Ağsı seramiklerde boşluklar birbiriyle bağlantılı olup seramik duvar ağı ile çevrelenmiştir, köpük seramiklerde ise gözenekler kapalı konumdadır ve birbirleriyle bağlantıları yoktur. Ağsı seramikler yüksek geçirgenliğe sahipken köpük seramiklerin geçirgenlik özellikleri zayıftır [9, 13-14].

2.2. Gözenekli Seramiklerin Üretimi

Gözenekli seramik üretim yöntemleri istenilen gözenek boyutuna bağlı olarak farklılık gösterebilir. Makrogözenekli seramik üretiminin en basit yöntemi sinterlemenin kısmi olarak (çok düşük miktarda ilave kullanılması) 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 özel tekniklerden yararlanılmaktadır [8, 12, 14].



Şekil 2.2. Gözenekli seramik üretiminde kullanılan özel yöntemler (a) şablon malzeme, (b) doğrudan köpükleştirme, (c) gözenek oluşturunca ilavesi [8]

Makrogözenekli seramiklerin üretim yönteminin seçimini belirleyen en önemli etken, ulaşılması hedeflenen özelliklerdir. Bunun dışında üretimin maliyeti, basitliği ve değişkenliği yöntem seçiminde göz önünde bulundurulmuş diğer etmenlerdir [15].

2.2.1. Şablon (Taklit) malzeme ile gözenekli seramik üretimi

Yöntem makrogözenekli seramiklerin üretimi için geliştirilmiş 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 işlemi ile yok edilmesi ve ardından sinterleme süreçlerini kapsamaktadır. Kullanılan boşluklu yapıya şablon (taklit) malzeme adı verilir. Şablon malzeme olarak poliüretan, lateks gibi yapay malzemeler kullanıldığı gibi mercan, ahşap gibi doğal malzemelerden de yararlanılmaktadır [8-9, 16-22].

2.2.2. 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 ısıl devinim 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 [8, 22-23].

2.2.3. Boşluk oluşturu ilaveler ile gözenekli seramik üretimi

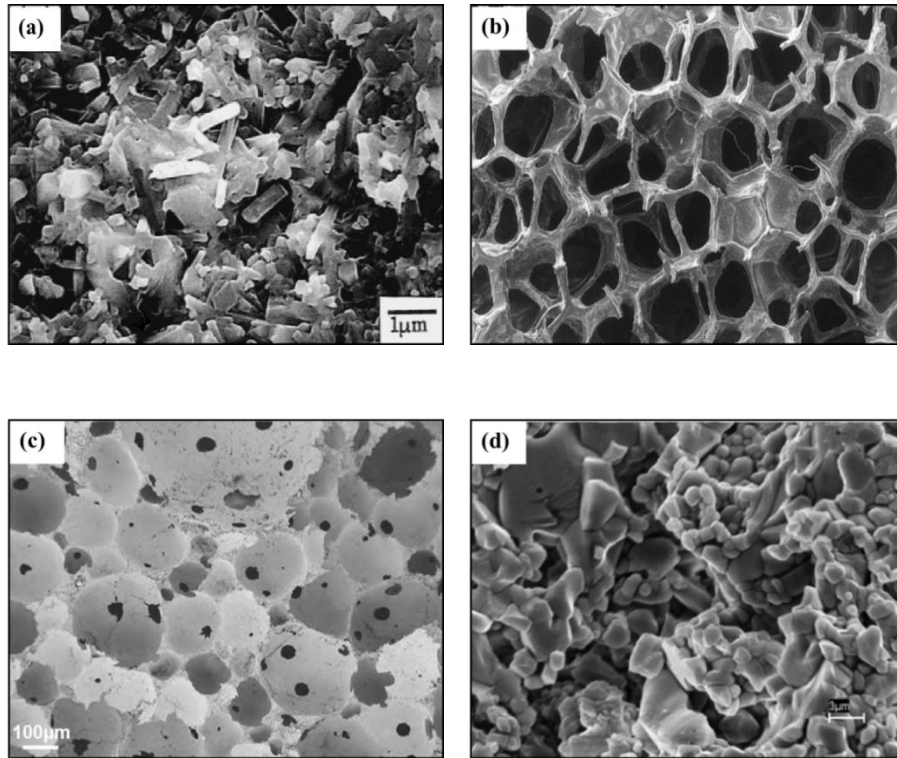
Bu yöntemde, seramik bünye içinde dağıtılan ilavelerin kimyasal veya ısıl işlemlerle yapıdan uzaklaştırılmasıyla gözenek elde edilir. Kullanılan ilaveler sayesinde gözenek miktarı, boyutu ve dağılımı kesin bir şekilde kontrol edilebilir. Doğal veya yapay polimerler, tuzlar, seramik veya metal parçalar, uçucu özelliğe sahip yağlar ve çeşitli emülsiyonlar gözenek oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır [8-9, 11, 14, 24].

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 oluşturu 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 oluşturunucular (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.

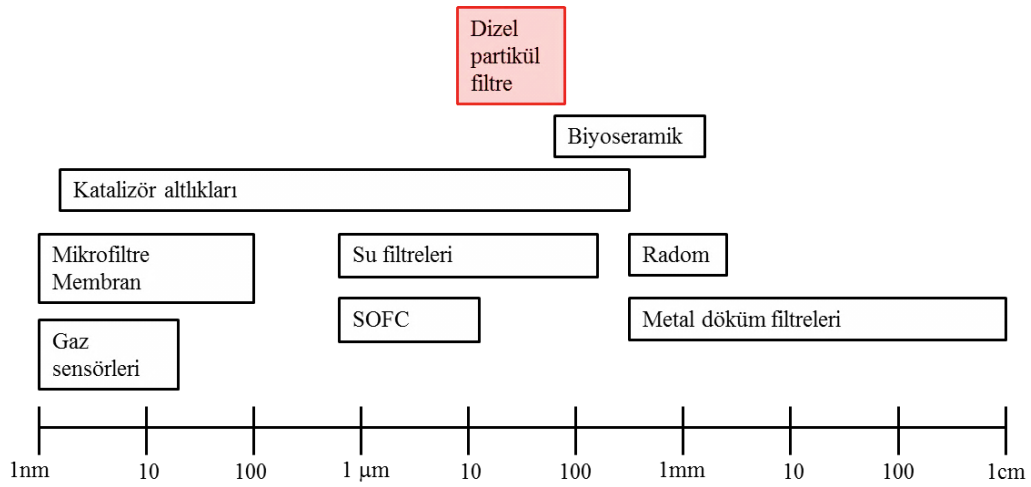
Tuzlar, seramik veya metal parçalar ise genellikle kimyasal yöntemlerle yapıdan uzaklaştırılır. Tuzların uzaklaşması için suyla yıkama işlemi kullanılırken, seramik veya metal parçalar için asit kullanılır. İlavelerin bünyeden ayrılması sırasında üründe zarar oluşmaması için yapının belirli bir yaş mukavemete sahip olması gerekir [25-28]. 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 [15, 19, 25, 29]

2.3. Kullanım Alanlarına Göre Gözenekli Seramikler

Gözenekli seramikler uzun yıllar boyunca refrakter, filtreleme, altlık gibi uygulama alanlarında kullanılmış, üretim yöntemleri ve malzeme özelliklerinin geliştirilmesiyle günümüzde katı oksit yakıt hücresi, radom, akustik soğurucu gibi yeni kullanım alanlarında da tercih edilmeye başlanmıştır [12, 30-31]. Gözenekli seramiklerin yaygın olarak kullanıldığı uygulamalar ve uygulama için gerekli gözenek boyutu Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Gözenekli seramiklerin gözenek boyutuna bağlı olarak kullanıldıkları bazı alanlar
[kaynak 32’den uyarlanmıştır]

2.4. DPF’nin Tarihçesi ve Önemi

Benzinle çalışanlardan farklı olarak, dizelle çalışan taşıtlarda yakıtın tam olarak yanmaması sonucu ortaya yüksek miktarda C içeren PM çıkmaktadır. Birincil tane boyutları 5-20 nm arasında değişen PM’ler kümeleşerek 50-150 nm boyutunda gruplar oluşturur. Bu taneler çevre için ciddi sorunlar oluşturmalarının yanında canlı organizmalar için de tehdit yaratmaktadırlar. PM’ler çok küçük tanelerden oluştuğu için canlılarda hücre duvarlarına rahatlıkla sızıp kan dolaşımına ve lenf sistemine karışabilirler. Ayrıca, zehirli olmaları nedeniyle de oldukça tehlikelidir [33-35]. PM salınımlarının azaltılmasına yönelik çalışmaların

sonucu olarak 1978 yılında Corning Inc. egzoz gazında bulunan PM'leri tutan DPF'yi üretmiştir [3].

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 [36].

Avrupa'da otomobiller için PM salınımına ilk sınırlama Euro 1 standardı ile 1992 yılında getirilmiş ve her yeni standart ile de değer giderek düşmüştür. Yıllara göre azalan salınım standartları Çizelge 2.1'de verilmiştir [37].

Çizelge 2.1. AB ülkelerinde geçerli olan dizel yakıt kullanan otomobillere ait salınım standartları [37]

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}

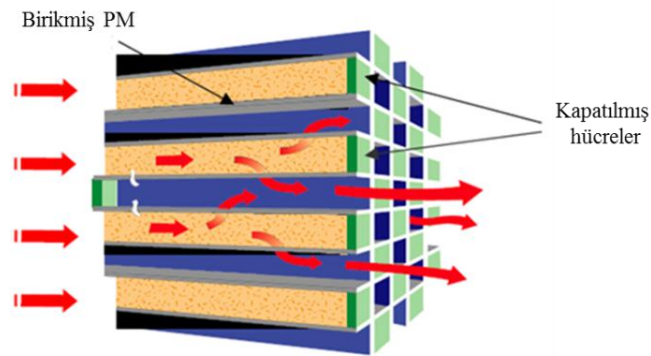
*İşaretli standartlar benzinli taşıtlar için de geçerli olacaktır. Benzinli taşıtlarda partikül miktarı (PN) kısıtlaması Euro 6 ile başlayacaktır.

Çizelge 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 DPF'lerin kullanımı zorunlu hale gelecektir [37].

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. [34-35]

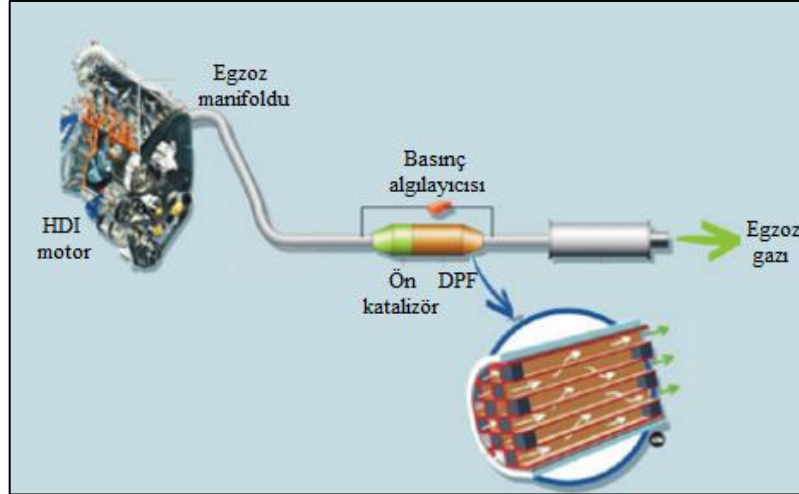
2.4.1. DPF’nin yapısı ve özellikleri

PM’lerin tutulabilmesi için yüksek yüzey alanına ihtiyaç duyulduğundan, 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 2.5’te duvar akışkan filtre ve filtreleme mekanizması görülmektedir [38-40].



Şekil 2.5. Duvar akışkan filtre ve filtreleme mekanizması [41]

Şekil 2.6’da PSA grubuna ait HDI motora sahip bir taşıttaki DPF’nin konumu görülmektedir. Motor ile egzoz susturucusu arasına yerleştirilen DPF’nin önünde kullanılan gaz çevrimi ve rejenerasyon stratejisine bağlı olarak ek bir filtre bulunabilir [42].

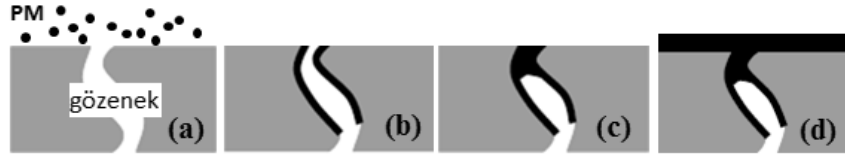


Şekil 2.6. PSA tarafından üretilen HDI motora sahip taşıttaki partikül filtreleme sistemi [42]

Dizel yakıtın yanmasıyla oluşan egzoz gazı, egzoz manifoldu vasıtasıyla motordan alınarak Şekil 2.6’da görüldüğü gibi DPF’ye aktarılır. Daha önce de bahsedildiği gibi 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 [43]. 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

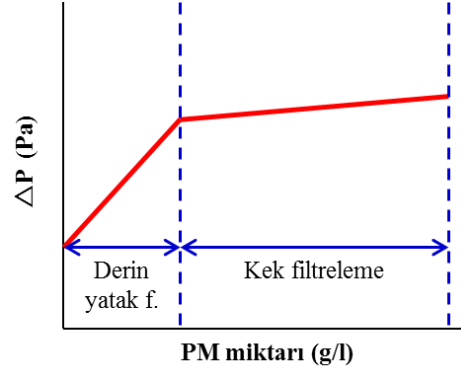
kaynağı olmaksızın sadece egzoz gazının kullanılmasıyla rejenerasyon gerçekleşmesi pasif rejenerasyondur. Aktif sisteme göre daha düşük sıcaklıkta PM'nin yanmasını sağlar. Pasif sistemler, ek bir düzenek veya karmaşık kontrol sistemlerine ihtiyaç duymadığından genelde retrofit (yenileştirilmiş) araçlarda tercih edilir. Çeşitli pasif rejenerasyon sistemlerinden en çok bilineni CRT (sürekli rejenerasyon yapan kapan) yöntemidir. Bu yöntemde O_2 yerine NO_2 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 NO_2 ile tepkimeye girerek CO_2 ve NO oluşturur. Yöntemin kullanılabilmesi için yakıttaki kükürt oranının < 50 ppm ve egzoz gaz sıcaklığının $> 250^\circ C$ olması gerekir [35-35, 42].

DPF'nin PM'leri filtreleme aşamaları Şekil 2.7'de gösterilmiştir. İlk aşamada (2.7a) PM'ler numune ile temas halindedir, ikinci aşamada (2.7b) gözeneklere yerleşen PM'ler derin yatak filtrelemeyi başlatırlar. Gözeneklerin PM ile tamamen dolmasıyla (Şekil 2.7c) deri yatak filtreleme sona erer, son aşamada ise (2.7d) kalan PM'lerin filtrelenmesi malzemenin yüzeyde tutulan PM'ler ile gerçekleşir ki bu mekanizmaya da kek filtreleme adı verilmiştir [34-35].



Şekil 2.7. 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 [44]

PM filtrele aşamasında DPF'nin ΔP değerindeki değişim Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Derin yatak filtreleme aşamasında gözeneklerin kapanması nedeniyle ΔP çok hızlı artmıştır. Kek filtrelemede ise ΔP artışı ise PM'ler yüzeyde tutulduğundan azalmıştır [34-35,44-47].



Şekil 2.8. PM tutma sırasında DPF'nin ΔP değerinde meydana gelen değişim

Duvar akışkan filtreler genellikle kare şeklinde hücrelerden oluşur ve cpsi 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 [33-35].

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 [48-49]. Filtrelerin ortalama gözenek hacmi %40-50 arasındadır fakat özel gözenek yapıcı ilavelerle bu değer %60'a kadar çıkabilmektedir [34-35]. Gözenek hacmi %30'un altına düştüğünde, filtrenin gaz geçirgenliği azalır [49]. Yüksek gözenek hacmi, filtrenin yüksek gaz geçirgenliğine sahip olmasını sağlayarak geri basıncın oluşma ihtimalini düşürür. [50]. Çizelge 2.2'de Corning Inc. tarafından üretilen ticari bir DPF'nin fiziksel özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.2. Corning DuraTrap CO DPF'nin fiziksel özellikleri [3]

Fiziksel Özellikler	Birim	Değerler
Hücre yoğunluğu	(cpsi)	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 [42].

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 [34-35, 51-52]. Rejenerasyon sırasında yüksek sıcaklıklara çıkıldığından filtrenin ergime sıcaklığının yüksek olması gerekmektedir [53].

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 [50]. Filtrenin egzoz sistemine yerleştirilmesi esnasındaki

işlemlere, kullanım sırasında oluşan titreşimlere ve rejenerasyon sırasında oluşacak ısıl gerilmelere dayanacak kadar mukavemetli olması istenir [34, 54].

Ani ısı değişimleri sonrasında malzemede meydana gelecek ısıl gerilme miktarı Eşitlik 2.1. kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\sigma = E\alpha\Delta T(1-2\nu) \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte, σ : ısıl gerilme, E: Young Modülü, α : IGK, ΔT : sıcaklık değişimi ve ν : Poisson oranıdır. Malzemede daha az ısıl gerilme oluşması için Young Modülü küçük olan bir malzeme seçilmelidir [48].

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 [52, 54].

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.

2.4.2. DPF Üretiminde Kullanılan Ticari Seramik Malzemeler

a) Kordierit ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$)

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

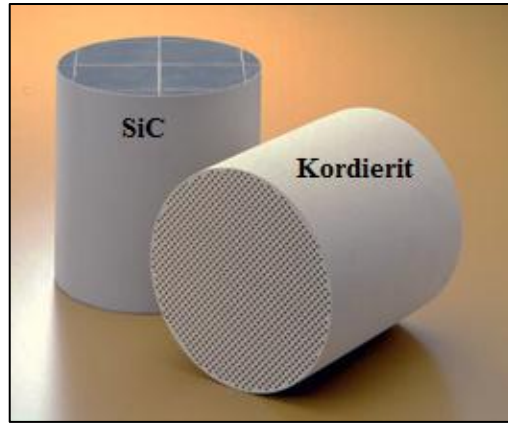
Kordierit düşük ısıl iletme sahip olduğundan özellikle rejenerasyon sırasında malzemenin ergime sıcaklığının üzerine çıkabilecek ısıl bölgeler oluşabilir. Bu olaya da kordierit filtrelerin kullanımı sırasında karşılaşılan temel

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 Na içeren kül bileşenlerine karşı malzemenin sınırlı korozyon dayanımı göstermesidir [34-35].

b) SiC

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 ısıl genleşme katsayısına sahip olduğundan kullanım sırasında oluşan ısıl gerilmelere dayanıklı olabilmesi için filtreler yekpare yerine parçalı olarak üretilir. SiC'ün yüksek ısıl iletimi, mekanik ve kimyasal direnci kordierit ile kıyaslandığında DPF uygulamaları için sahip olduğu avantajlardır [34-35].



Şekil 2.9. Yekpare kordierit ve çok parça olarak üretilmiş SiC DPF [40]

c) Müllit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Müllit normal koşullarda sinterlendiğinde DPF'nin ısıl kararlılığını olumsuz etkileyen camsı faz oluşur. Bu nedenle Pyzik ve Li 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. [54].

d) Alüminyum Titanat ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$)

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 2.3'de ticari olarak kullanılan seramik DPF malzemelerin özellikleri daha belirgin bir şekilde kıyaslama yapılabilmesi için bir arada verilmiştir [34-35].

Çizelge 2.3. Ticari olarak kullanılan seramik DPF malzemelerin özellikleri [34]

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

e) Si_3N_4

DPF malzemeler ile ilgili beklentilerin her geçen gün artması 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 ($1\text{m}^2/\text{g}$) yaratır [55]. 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 kaldırabilecek 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 2.4'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. Isı şok direnci, ısı genleşmesi 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 [56].

Çizelge 2.4. Si_3N_4 DPF'nin ticari DPF'ler ile karşılaştırılması [56]

Özellik	Birim	Kordierit	SiC	Si_3N_4
Hücre boyutu	(cps/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	($10^{-6}/\text{K}$)	1	4	3
Isıl şok direnci	(ΔK)	600	300	500
Isıl iletimi (oda sıcaklığı)	(W/mK)	2	60	40
Young modülü	(GPa)	–	60	30

2.5. Gözenekli Si_3N_4 Üretimi

Yüksek sertliğe ve yoğunluğa sahip Si_3N_4 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 Si_3N_4 üretimine yönelik ilk çalışmalar da bu amaçla yapılmıştır [49]. Mükemmel ısı ve kimyasal dayanıma sahip olması nedeniyle Kawai ve ark.'nın [57] membran filtre olarak gözenekli Si_3N_4 üretmesiyle malzeme için yeni bir kullanım alanı ortaya çıkmıştır. Bu çalışma sonrasında gözenekli Si_3N_4 üretimi ve uygulama alanları üzerine yoğun araştırmalar yapılmaya başlanmıştır.

Gözenekli Si_3N_4 üretmek için kullanılan yöntemler arasında; düşük miktarda sinterleme ilaveleri ile kısmi sinterleme yapılması, reaksiyon bağlı Si_3N_4 (RBSN), karbotermal indirgeme ve nitrürleme (CRNSN), yanma sentezi (kendiliğinden

ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi-SHS) veya gözenek oluşturun ilave kullanımı verilebilir [56-75].

2.5.1. Gözenek oluşturun ilavelerle gözenekli Si_3N_4 üretimi

Si_3N_4 seramiklerinde, gözenek yaratmak için polisilazan, benzoik asit küreleri, fosforik asit gibi yapay ilaveler veya karbon, nişasta gibi doğal malzemeler kullanılabilir. Bu yöntemle, gözenek boyutu, şekli ve dağılımı kolaylıkla kontrol edilerek fiziksel özellikler belirlenebilir. İlavelerin yanması sırasında çevre için zehirli bileşenlerin ortaya çıkması, ilavelerin yapıdan uzaklaşması sırasında fazladan enerji ve zaman harcanması ve ilave-bünye arasındaki ısı genleşme katsayısı uyumsuzluğu sonucu yapıda çatlak oluşması ihtimali bu yöntemin olumsuzluklarındandır [58-69].

2.5.2. Reaksiyon bağı Si_3N_4 (RBSN) yöntemi ile gözenekli Si_3N_4 üretimi

Bu yöntemde gözenekli Si_3N_4 , başlangıç hammaddesi olarak kullanılan Si tozunun Si'nin ergime sıcaklığının (1420°C) altındaki bir sıcaklıkta nitrülenmesiyle elde edilir.

Reaksiyon bağı Si_3N_4 seramikleri, başlangıç Si tozunun düşük maliyeti, sinterleme sonrası pişme küçülmesinin az olması nedeniyle boyut kontrolünün kolaylığı ve yüksek sıcaklıkta iyi ısı ve kimyasal direnç göstermesi gibi olumlu özelliklere sahip olmalarına karşın mekanik özellikleri ileri mühendislik uygulamaları için yetersiz değerlerdedir. Bu yönü iyileştirebilmek için nitrüleme işleminden önce ön-sinterleme veya nitrüleme sonrası sinterleme yapmak gerekir. Yapılan ilave işlemlerle malzemenin üretim maliyeti de artmaktadır. Nitrüleme sonrası yapıda artık Si'nin kalması yöntemin ikinci olumsuz tarafıdır [60-63].

2.5.3. Karbotermal indirgeme ve nitrürleme (CRNSN) yöntemi ile gözenekli Si₃N₄ üretimi

Yüksek gözeneğe sahip Si₃N₄ üretmek için kullanılan yöntemlerden bir tanesi de CRNSN'dir. Yöntem SiO₂'nin azot atmosferi altında karbotermal olarak indirgenmesi esasına dayanır. SiO₂, C ve az miktardaki sinterleme ilaveleri başlangıç hammaddeleri olarak kullanılır [64-67]. Eşitlik 2.2'de görülen tepkime Si₃N₄ üretilir.



Yöntem sırasında kullanılan azot gazının basıncı oldukça önemlidir. Düşük basınç değerlerinde SiC oluşması ihtimali yüksektir. Yang ve ark. [65] 0.6 MPa azot basıncı kullanarak Si₃N₄ üretmişlerdir. Nitrürleme işlemi sonrası, yüksek pişme küçülmesi ve kütle kayıplarının fazla olması yöntemin olumsuz tarafıdır. Shan ve ark. nano boyuta sahip C kullanarak %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 [67].

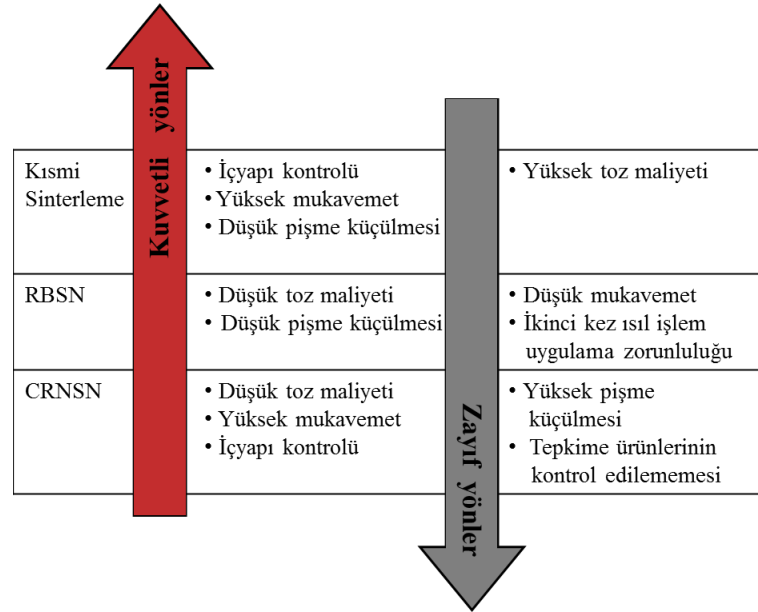
Yöntemin özellikle DPF uygulamaları için olumlu yönü içyapıda visker şekilli tanelerin elde edilebilmesidir. SiO₂ ve C arasındaki tepkime sonrası SiO ve CO gazları meydana gelir, bu gazlar buhar-sıvı-katı mekanizması ile visker şekilli Si₃N₄ tanelerinin oluşumuna katkıda bulunurlar [65-69].

2.5.4. 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].

Yukarıda bahsedilen son üç yöntemin kuvvetli ve zayıf yönleri şekil 2.10.’da karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

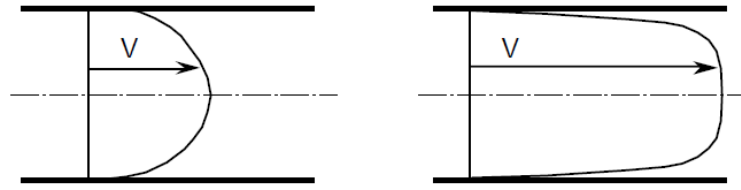


Şekil 2.10. Gözenekli Si₃N₄ üretiminde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması

2.6. Gözenekli Malzemelerde Akış

Akışkanın, gözenekli bir malzeme boyunca 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 kolloidal filtrasyonunda pratik olarak kullanılmaktadır [70].

Akışkan, bir kanal boyunca ya paralel (laminer akış) ya da karışık-düzensiz (türbülans akış) yol izleyerek ilerler. Şekil 2.11’de de 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. Tabakalararası düzensizlik, ısı transferinde olumlu bir etkiye sahiptir fakat hız ve basınç dağılımında dalgalanmalara yol açtığından bu özelliklerin kullanıldığı uygulamalarda gerçekleşmesi çok istenmemektedir [71].



Şekil 2.11. Temel iki akış türünün (a) paralel akış ve (b) karışık akışın hız profillerinin modellenmesi [71]

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 [71].

2.7. 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 Forcheimer Eşitliği'dir [72]. Fransız bilim insanı

Henry Darcy, kum tanelerini kullanarak su arıtımı 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.

$$Q = -K A \frac{dh}{dl} \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'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), malzemeden 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 2.4'te görülen denklem ile ifade edilmektedir.

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (2.4)$$

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 2.5'te görülen Forchheimer (Darcian olmayan) ifadesi ile hesaplanmaktadır.

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (2.5)$$

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 [43].

2.8. 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 : $(P_i^2 - P_o^2)/2PL$ (sıkıştırılabilir akışkanlar için) , x : v_s ifadelerini vermektedir. Geçirgenlik değerleri bulunan a ve b değerlerinden $k_1 = \mu/a$ ve $k_2 = \rho/b$ ile hesaplanır [43].

2.8.1. Geçirgenliği Etkileyen Değişkenler Nelerdir?

Geçirgenliği etkileyen yapısal değişkenler; etkin gözenek özellikleri (gözenek miktarı, gözenek boyutu), dolambaçlılık (tortuoosite) ve yüzey alanıdır [72-73].

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 $0.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ olarak hesaplanmıştır [73].

b) Dolambaçlılık (Tortuozite)

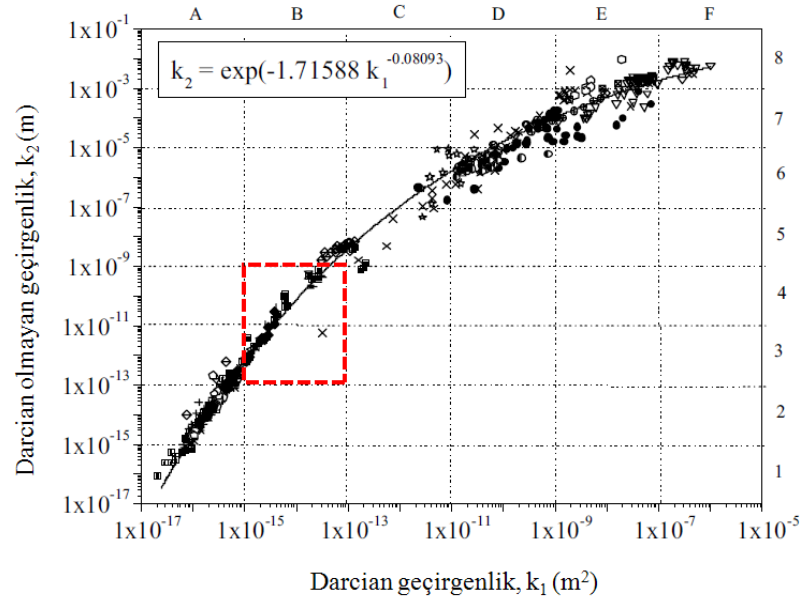
Dolambaçlılık, gözenekli malzeme ile akışkan arasındaki etkileşim sonucu meydana gelen ve akışkanın malzeme içinde kat ettiği mesafenin (L_e), malzemenin kalınlığına (L) oranlanmasıyla elde edilen bir özelliktir. Malzeme içinde gaz veya sıvı, ne kadar fazla yol izliyorsa dolambaçlılık değeri o kadar yüksek olur. Bu değer ölçümünde akustik veya elektriksel teknikler kullanılabilir. Johnson ve ark. [74] 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 [73].

2.9. Gözenekli Malzemelerin Geçirgenlik Değerleri

Innocentini ve ark. [43] literatürden derledikleri 23 yayındaki Darcian ve Darcian olmayan geçirgenlik değerlerini Şekil 2.12’de görülen çizgeye aktarmışlardır. Çizge oluşturulurken, gözenekli malzemeleri, Çizelge 2.5’deki gibi alt gruplara ayırmışlar ve her grubun çizgede belirli bir bölgede yer aldığını bulmuşlardır.



Şekil 2.12. Gözenekli malzemelere ait, literatürden derlenen Darcy ve Darcian olmayan geçirgenlik değerleri (kırmızı bölge bu tezde üretilen malzemelerin dahil olduğu bölgeyi göstermektedir) [43]

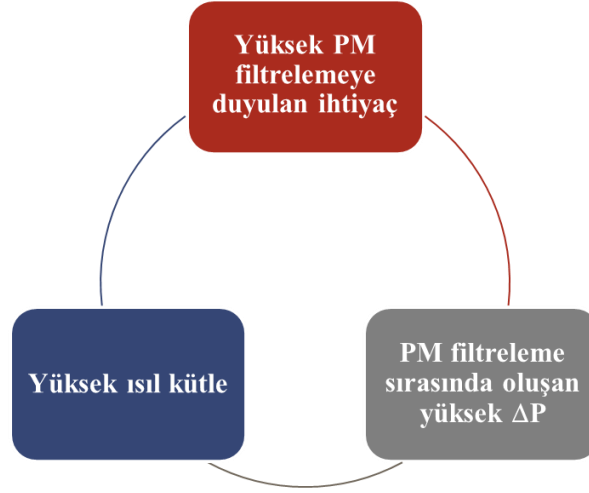
Çizelge 2.5. Gözenekli malzemelerin geçirgenlik değerlerine göre sınıflandırılması [43]

Malzeme	Şekil 2.12'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

Tez çalışması kapsamında üretilen Si_3N_4 malzemelerin geçirgenlik değerlerinin çizgeye göre nişasta içeren seramikler yani B3-B4 bölgesindeki bir değere sahip olması beklenmektedir ve bölge şekil üzerinde gösterilmiştir.

2.10. Günümüz DPF Teknolojisindeki Eksiklikler ve Çözümleri

Daha yüksek motor performansına ihtiyaç duyulması, egzoz salınımlarının giderek kısıtlanması ve gelişen katalizör teknolojileri nedeniyle 10 yıldan uzun süredir OEM tarafından kullanılan DPF'lerin, geliştirilmesi gereken noktaları ortaya çıkmıştır. Bunlar, Şekil 2.13'de görüldüğü gibi yüksek PM filtreleme/düşük NO_x salınımları, rejenerasyon aşamasındaki yüksek ısı kütlesi ve PM filtreleme sırasında gerçekleşen ΔP artışıdır.



Şekil 2.13. Günümüz DPF teknolojisindeki üç ana eksiklik

Gelişmeye açık ilk nokta, Avrupa’da giderek sınırlanan PM salınım değerleri sonucu yüksek filtreleme etkinliğine duyulan ihtiyaçtır. Çizelge 2.1’de de görüldüğü gibi 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’den 8 g/km’a Euro 6 ile düşürülecektir, bu nedenle de de NO_x teknolojilerinin de gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır.

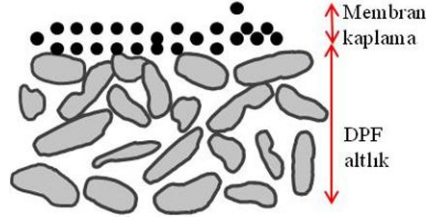
Yüksek ısıl kütle rejenerasyon sırasında filtrede aşırı sıcaklık artışına neden olacağından bölgesel olarak hatalar oluşturmaktadır [75]

PM filtreleme sırasında görülen ΔP artışı, motorun performansını azaltır ve yakıt tüketimini artırır. Yüksek yakıt tüketimi ise son yıllarda miktarının azaltılması yönünde çok ciddi olarak çalışılan CO_2 salınımını arttırmaktadır. Avrupa Birliği 2020 yılına kadar CO_2 salınım değerini 120 g/km’den 95 g/km’ye kadar indirmeyi planlamaktadır [76-77].

Bir başka açıdan bakıldığında ise, bu eksiklikler DPF teknolojisinin gelişimine öncülük eden ve gelecek nesil DPF’lere ulaşmamızı sağlayan motivasyonlar olarak görülebilir. Bir sonraki bölümde, gelecek nesil DPF’lerin filtrelemede sırasındaki ΔP artışını azaltma yönündeki çalışmalar verilecektir.

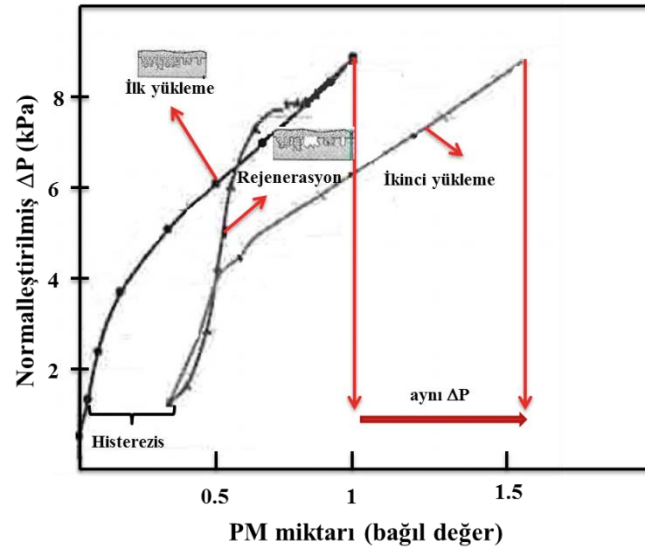
2.10.1. ΔP artışının azaltılması ve giriş membran DPF'ler

PM yükleme sırasındaki ΔP artışını azaltmaya yönelik çeşitli çalışmalar mevcut olup, genellikle DPF'nin gözenek yapısını değiştirme veya filtrenin duvar kalınlığının azaltılması üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Iwasaki ve ark. [46] giriş membran DPF adı verdikleri yenilikçi bir yaklaşımla, ΔP 'yi düşürmeyi amaçlamışlardır. Düşük gözenek miktarı ve büyük gözenek boyutuna sahip ana malzemeyi, yüksek gözenek miktarı ve düşük gözenek boyutuna sahip membran bir tabaka ile kaplayarak DPF üretmişlerdir. Şekil 2.14'te görüldüğü gibi, ana yapı, yüksek ısı kapasitesi (ısınma kaynaklı bölgesel hataları engelleyebilir), mukavemet ve geçirgenlik sağlarken, membran tabaka ile yüksek filtrelemeye ve sonrasında düşük ΔP artışına ulaşılır [78-79].



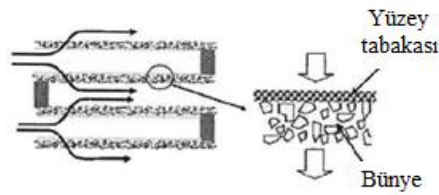
Şekil 2.14. Giriş membran kaplamaya sahip DPF [47]

Giriş membran DPF fikri, Kuki ve ark.'nın [78] ve Yamaguchi'nin [79] çalışmalarına dayanmaktadır. PM filtreleme ve rejenerasyon sırasındaki ΔP değişimi, PM miktarına bağlı olarak çizgeye aktarıldığında, Şekil 2.15'te görüldüğü gibi bir histerezis (ardıl izlem) oluşmaktadır. Bu olay da, eşit PM miktarlarında daha düşük ΔP 'ye ulaşma imkanı olduğunu göstermektedir. Örneğin, ilk PM yükleme sırasında, 0.5 PM miktarında 6 kPa olarak ölçülen ΔP , rejenerasyon sırasında aynı PM değerinde 5 kPa'a düşmüştür. Filtre yüzeyinde bir miktar PM tabakasıyla ikinci kez PM yükleme yapıldığında, şekilde gösterildiği gibi aynı ΔP değerinde %50 daha fazla kurum depolanabilir.



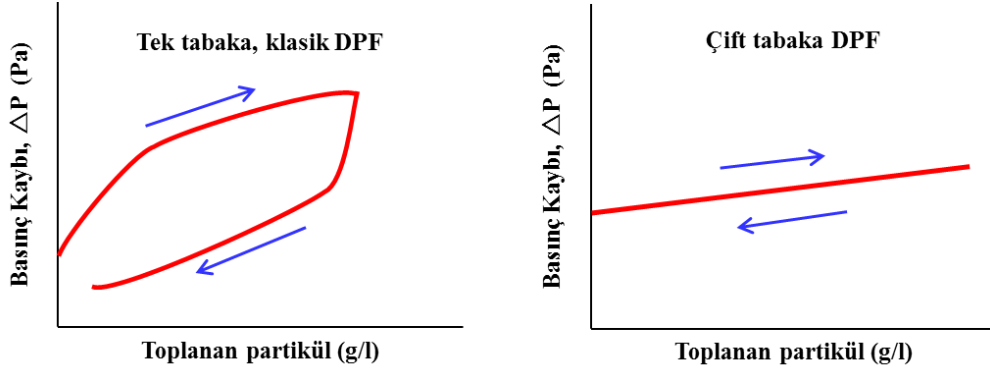
Şekil 2.15. Rejenerasyon sırasında histerezis oluşumu ve kalan PM tabakasının ikinci PM yüklemeye etkisi [78]

Kalan PM tabakasının ΔP üzerine olumlu etkisi, çift tabaka kavramının ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu kavram, ince bir tabaka ile yüksek filtreleme etkinliğine ve düşük ΔP değişimine, ana filtre bünyesi ile de arzulanan ısı kapasitesi ve mukavemet değerlerine ulaşılabileceğini ortaya atmıştır. Şekil 2.16’da çift tabaka kavramının şematik gösterimi yer almaktadır. Küçük tanelerden meydana gelen bir kaplama ve büyük tanelerden oluşan altlık tabakasından DPF malzeme oluşmaktadır.



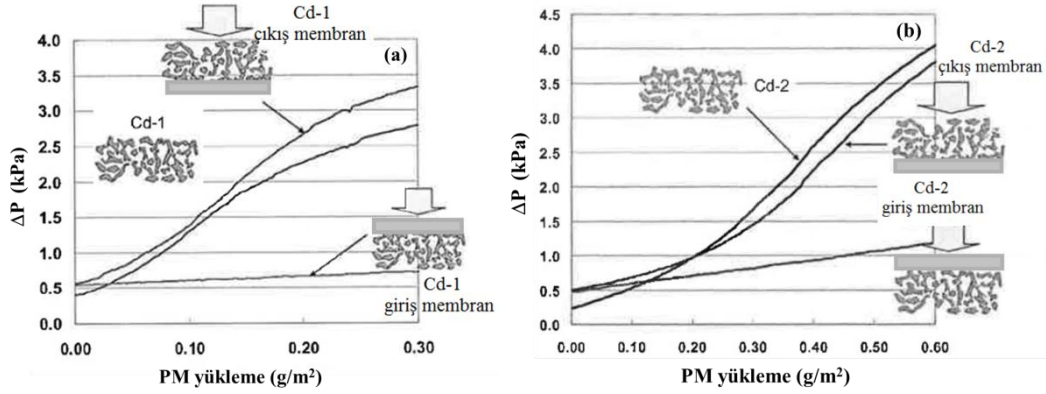
Şekil 2.16. Çift tabaka DPF’nin yapısı [80]

Şekil 2.17’de çift tabakalı yapının ΔP üzerine etkisi klasik DPF ile karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Klasik DPF çok keskin bir ΔP yükselmesi gösterirken, çift tabaka DPF’de kurumun duvarlara sızması önlendiğinden ΔP artışı çok küçüktür.



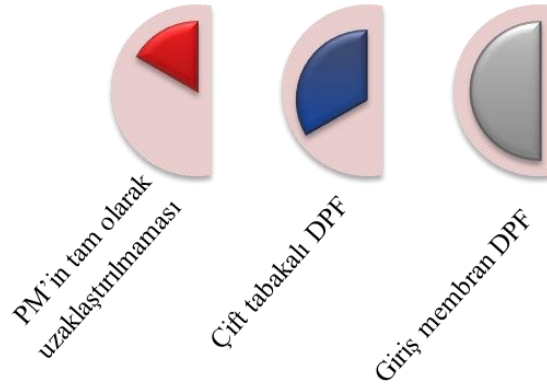
Şekil 2.17. Klasik ve çift tabaka DPF'ye ait PM miktarı- ΔP eğrileri [80]

Mizuno ve ark. [80] cam fiber filtre kağıdını kaplama tabakası olarak kullanmışlardır. Kullanılan malzeme, düşük ısı direnci nedeniyle DPF uygulamasında kullanıma sahip olmamasına rağmen gözenek özellikleri nedeniyle (küçük gözenek boyutu; 4 μm ve yüksek gözenek hacmi; %85) tercih edilmiştir. Çalışmada iki farklı kordierit altlık malzemesi kullanılmıştır; Cd-1 %52 gözenek miktarına ve 13 μm gözenek boyutuna sahipken, Cd-2'nin gözenek boyutu 20 μm ve gözenekliği %60'tır. Altlığın kalınlığı 300 μm ve tabakanın kalınlığı 80 μm 'dir. Yüksek gözenek miktarı nedeniyle Cd-2 ve fiber malzemenin ΔP değeri daha düşüktür. En yüksek filtreleme etkinliği küçük gözenek boyutu nedeniyle fiber malzemede elde edilmiştir. Filtre tabakası her iki malzemenin hem ön yüzüne hem de arka yüzüne uygulanmıştır. Çift tabaka, filtreleme kabiliyetini artırırken, filtrenin ön kısmına tabaka uygulandığında ΔP 'de çok ciddi bir azalma gözlemlenmiştir. Şekil 2.18'de görüldüğü gibi aynı PM miktarında 3.4 kPa değerinden 0.7 kPa'a düşmüştür. Aynı davranış Cd-2 için de gerçekleşmiştir [80].



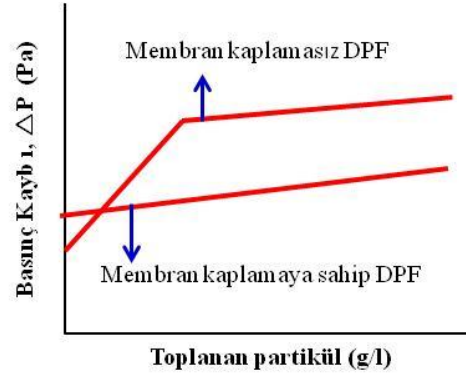
Şekil 2.18. Çift tabaka DPF uygulamasında ΔP değişimi (a) Cd-1 ve (b) Cd-2 için [80]

Çift tabaka uygulamasının başarısı giriş membran DPF'lerin oluşumunu sağlamış olup Şekil 2.19'da bu teknolojinin başlangıçtan bugüne kadar olan gelişimi verilmiştir.



Şekil 2.19. Giriş membran DPF'lerin tarihsel gelişimi

Giriş membran DPF uygulamasında filtrenin yüzeyine yapılan kaplama sayesinde PM depolama sırasında kurumların malzemeye nüfuz etmesi engellenerek derin yatak filtreleme gerçekleşmez. Bu nedenle de Şekil 2.20'de görüldüğü gibi ΔP kek filtreleme aşamasında olduğu gibi doğrusal olarak çok yavaş bir artış gösterir.



Şekil 2.20. Giriş membran kaplamaya sahip olmayan ve olan DPF'lerin ΔP davranışları [47]

Furuta ve ark. [81] membran teknolojisini SiC disk ve bal peteği şeklindeki malzemelere uygulamışlardır. Kalınlığı 90 μm , gözenliği %48 ve gözenek boyutu 13 μm olan membran malzemeyi (malzemeden bahsedilmemiştir) SiC'e uygulayarak kurum yükleme sırasında %30'luk bir ΔP azalması sağlamışlardır.

Watanabe [47] ekstrüzyonla şekillenmiş SiC veya kordierit'i, SiC, kordierit ve alüminyum titanat membran ile kaplamıştır. Membran malzemenin altlığa nüfuz etmesini engellemek için ilk aşamada yüzeydeki gözenekler karbon karası veya akrilik mikro kürelerle kapatılmıştır. IGK farklılaşması sonucu meydana gelebilecek ısı gerilmeleri önlemek için altlık malzemesi ile aynı malzeme membran malzemesi olarak seçilmiştir. Membranı oluşturan tanelerin boyutu 1-15 μm 'dir ve yaş pulvarizasyon yöntemi ile altlığa uygulanmıştır. Ana bünyenin sinterlenmesinin ardından gözenekleri kapatan malzemelerin yanması ve membranın sinterlenmesi için ikinci bir ısı işlem uygulanmıştır. Üretilen tabakanın kalınlığı 40-60 μm arasında değişirken, değere bağlı olarak ΔP 'de %30-35 arasında azalma görülmüştür. Çizelge 2.6'da çalışma sırasında kullanılan malzemeler ve ulaşılan sonuçlar görülmektedir.

Çizelge 2.6. Çalışma sırasında kullanılan malzemeler ve elde edilen sonuçlar [47]

Numune	Kapama malzemesi	Membran malzemesi	OTB (μm)	OMK (μm)	ΔP (%) düşüşü
Numune 1	CBP	SiC	3	40	30
Numune 2	SP	SiC	3	50	25
Numune 3	CBP	Kordierit	3	40	35
Numune 4	CBP	Al-titanat	3	40	35

OTB: ortalama tane boyutu, OMK: ortalama membran kalınlığı, CBP: karbon karası taneleri, SP: nişasta taneleri

Sato [82] SiC bal peteği altlıklara SiC kaplama uygulayarak ΔP 'de %33'lük azalma sağlamışlardır. Iwasaki ve ark. [77] Si-SiC bal peteğinde (membran malzemesinden bahsedilmemiştir) ΔP 'de %40'luk azalma sağlamışlardır.

DPF teknolojisi özetlendiği üzere sürekli gelişim göstermektedir. Özellikle, rejenerasyon stratejilerinin sürekli kullanıma izin vermesi, kullanım sırasında daha düşük basınç kaybı ve gerilme oluşturacak şekilde malzeme tasarımı ve tüm bunların en düşük maliyette elde edilmesi gelecekteki filtre malzemesinden beklenmektedir. Bu beklentilerin karşılanmasında seramik malzemelere büyük görev düşmektedir.

Geçirgenlik, PM tutma gibi performans özellikleri bölüm 2.7.-2.9. bahsedildiği gibi malzemenin yapısal özelliklerinden etkilenmektedir. Bu nedenle DPF malzemelerin gelişim sürecinde üretim kadar özelliklerinin karakterizasyonu da önemlidir.

Bu bilgiler doğrultusunda tez çalışması ile gözenekli Si_3N_4 malzeme üretilerek performans özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Özellikle, malzemenin içyapısı ve performans özellikleri arasındaki ilişki araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Si_3N_4 'ün kendine özgü filtreleme özelliğini ortaya çıkarmış, ayrıca giriş membran DPF uygulamalarında kaplama malzemesi olarak da Si_3N_4 'ün kullanılabileceğini göstermiştir.

3. DPF ALTLIĞI ÜRETİMİNE YÖNELİK GÖZENEKLİ Si_3N_4 MALZEME ÜRETİMİ

3.1. Amaç

Si_3N_4 DPF üretimindeki en büyük engellerden bir tanesi malzemenin gözenek boyutunun bu tür bir uygulama için sınırlı olmasıdır. Genellikle ulaşılan gözenek boyutu $\leq 1\mu\text{m}$ olup, bu değer DPF uygulaması için çok düşüktür.

Tez çalışmasının ilk aşamasında bu engeli ortadan kaldırmaya yönelik olarak iki farklı yöntemle malzemeler üretilmiştir; 1) gözenek oluşturunca ilave ile ve 2) kaba tanelerden oluşan başlangıç tozu kullanarak içyapıda büyük boyutta gözenek elde edilmesi.

Çalışma sonunda gözenek oluşturunca ilave ile gözenek boyutu $4\mu\text{m}$ 'ye ve farklı başlangıç tozu kullanımıyla da $\sim 5\mu\text{m}$ 'ye çıkarılmıştır. Elde edilen değerler DPF'nin gözenek boyutu ile kıyaslandığında küçük olmasına karşın, bu yapısal değişimin geçirgenlik, PM filtreleme üzerindeki etkileri diğer bölümlerde araştırılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan başlangıç tozlarının özellikleri ve kompozisyonların belirlenmesi

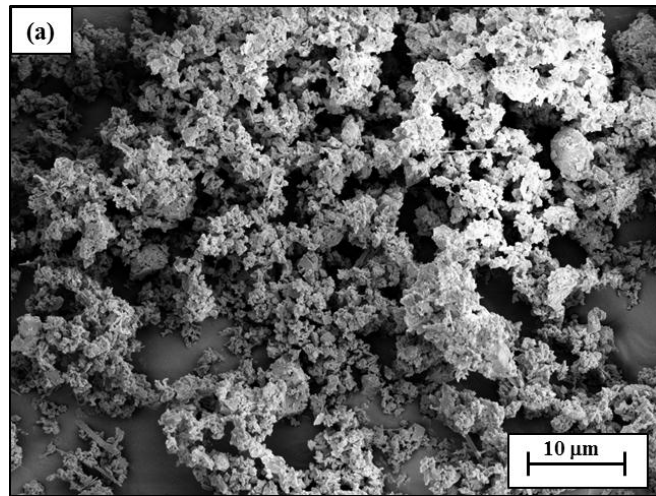
Gözenekli Si_3N_4 üretiminde α ve β olmak üzere iki farklı Si_3N_4 kaynağı kullanılmış ve ilave oksit olarak da CaO tercih edilmiştir. CaCO_3 (Riedel-de Haen, $\sim 99.75\%$ CaCO_3) şeklinde ilave edilen CaO'un Si_3N_4 'ün tane büyümesini artırıcı etkisi bulunmaktadır [83]. Tane büyümesi ile yapıdaki gözenek boyutunun artırılabilceği düşünüldüğünden CaO kullanılmıştır. Gözenek oluşturunca olarak patates nişastası (Güneş Nişasta) düşük maliyeti, kolay temin edilmesi, ilave sürecinin basit olması ve ısıtma işlem sırasında yapıdan uzaklaşırken zehirli malzeme oluşturmaması nedenleriyle tercih edilmiştir [84].

Çizelge 3.1. Tez çalışması sırasında kullanılan tozlar ve özellikleri

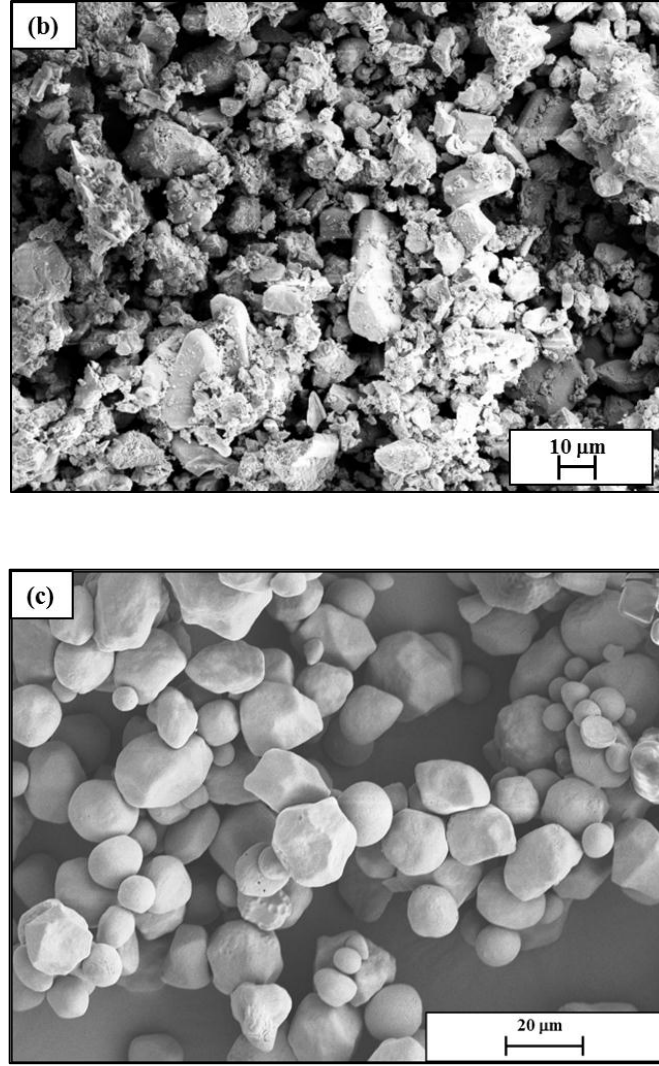
Toz	Üretici Firma	Tane boyutu* (μm)	İçerik (ağ.%)
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	SKW, Trostberg AG (Silzot HQ)	2.0	≥ 80 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ < 1.00 O ≤ 0.50 Si ≤ 0.10 Al ≤ 0.04 Fe ≤ 0.02 Ca
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Beijing Chanlian Dacheng Trade Co.	16.6	≥ 90 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ≤ 3.00 O ≤ 1.00 Fe

*: Lazer kırınım yöntemi ile ölçülmüştür.

Kullanılan tozların tane şekli ve boyutunun belirlenebilmesi için tozlar SEM ile incelenmiştir. Şekil 3.1a’da görülen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ birincil tane boyutu ~ 1 μm olan 10-15 μm boyutunda kümelerden oluşurken, Şekil 3.1b’deki $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundaki taneler ağırlıklı olarak eş eksenlidir ve birincil tane boyutu 2-40 μm arasında değişmektedir. Patates nişastasının ise köşeli ve eş eksenli, 2-25 μm boyutlarında tanelerden meydana geldiği Şekil 3.1c’de görülmektedir.



Şekil 3.1. (a) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, (b) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ve (c) patates nişastasına ait SEM görüntüleri



Şekil 3.1. (devam)(a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4 ve (c) patates nişastasına ait SEM görüntüleri

α - Si_3N_4 tozundan hazırlanan kompozisyon AC ve β - Si_3N_4 tozundan hazırlanan kompozisyon ise BC olarak adlandırılmış ve Çizelge 3.2’de bileşimleri ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.2. Tez çalışması sırasında çalışılan kompozisyon ve bileşimleri

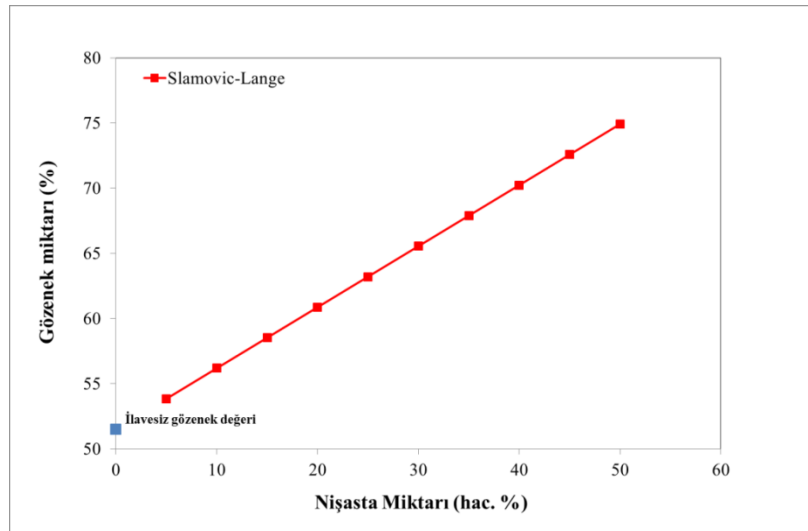
Kompozisyon	Si_3N_4 (ağ. %)	SiO_2^* (ağ. %)	CaCO_3 (ağ.%)
AC	α - Si_3N_4	2.59	1.44
BC	β - Si_3N_4	4.92	1.44

*: yüzeyden gelen oksit

Slamovic ve Lange [85] seramik malzemeye ilave edilen gözenek oluşturmaların malzemede yaratacağı boşluğu eşitlik 3.1'i kullanarak hesaplanmışlardır.

$$X_i = \frac{X'_i \rho_m}{1 - X'_i + X'_i \rho_m} \quad (3.1)$$

Eşitlikte X_i gözenek oluşturmucunun şekillenmiş ürün içindeki hacmini, X'_i gözenek oluşturmucu hacminin toplam toz hacmine oranını ve ρ_m şekillendirilmiş tozun yoğunluğunu ifade etmektedir. Oluşan boşlukların malzeme ile eşit miktarda pışme küçülmesi göstereceği düşünülerek X_i değerinin ilave içermeyen malzemenin gözenek miktarı ile toplanmasıyla sinterlenmiş numunenin toplam gözenek değeri hesaplanmıştır. Şekil 3.2’de hacimce %5-50 nişasta ilavesi ile ulaşılacak olan gözenek miktarları verilmiştir. %5 nişasta ilavesi ile ulaşılacak gözenek değeri ilavesiz malzemeye yakın olduğundan %10’luk aralıklarla ilave yapılmıştır. %30 üzerindeki ilavelerde malzeme ısıt işlem sonrası bütünlüğünü koruyamamıştır. Bundan dolayı nişasta ilavesi AC kompozisyonuna, hacimce %10-30 arasında yapılmış ve kompozisyonlar AC-10, 20 ve 30 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.2. Nişasta ilavesi sonrasında ulaşılacak gözenek miktarının teorik olarak hesaplanması

3.2.2. Malzemenin üretimi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Kompozisyonların belirlenmesinin ardından tozlar, eksenel değirmende 100 devir/dk hızda, 1 saat deionize su kullanılarak karıştırılmış ve 75°C’de, 24 saatte kurutulmuştur. Nişasta ilavesi, nişastanın jelleşmesini engellemek için kuru olarak 2 saat süreyle bilyalı değirmende yapılmıştır. Bağlayıcı olarak ağ. % 7.5 oranında PEG-1400 kullanılmıştır. Hazırlanan tozlar yarı otomatik, tek eksenli preste 60 MPa basınçla 50x3mm boyutunda disk şeklinde preslenmiştir. Bağlayıcı ve nişasta uzaklaştırma işlemi aynı anda tüp fırında 600°C’de 1 saatte hava ortamında yapılmıştır. Sinterleme işlemi grafit dirence sahip basınçsız sinterleme fırınında (Thermal Technology, LLC), 0.1 MPa N₂ atmosferi altında, 10°C/dk ısıtma hızıyla 1750°C’ye çıkılarak 5 saat süresince gerçekleştirilmiştir.

Üretilen malzemelerin yığinsal yoğunluk ve açık gözenek miktarının tespiti için Archimedes prensibinden yararlanılmıştır (ölçüm sırasında her bir kompozisyondan beş adet numune kullanılmıştır). Gözenek boyutu ve dağılımı civa porozimetre cihazında (Quantachrome marka, PoreMaster 60 model) kullanılarak belirlenmiştir. Malzemedeki kalitatif faz içeriğinin tespiti XRD cihazı (Rigaku marka, Rint 2200 model) ile yapılmıştır. X-ışını kaynağı olarak Cu tüpü ($\lambda=1,54 \text{ Å}$) kullanılmıştır. İçyapı incelemeleri ise SEM cihazında (Zeiss marka Supra 50 VP model ve Zeiss Evo marka 50 EP model) numunelerin kırık yüzeyleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin tane gelişimlerinin incelenebilmesi amacıyla AC-0 ve BC-0 numuneleri parlatılmış, geri yansıyan elektron görüntüleri alınmış ve Image J 1.46R görüntü analiz programı ile tane ve gözenek boyutu ölçülmüştür. 100 tane veya gözenegin ölçümü feret (tane veya gözenekteki iki nokta arasındaki en uzun mesafe) uzunlukları ölçülmüştür. Ölçüm öncesi SEM görüntüleri sadece siyah ve beyaz renk içerecek şekilde ikili görüntüye çevrilmiştir.

3.3. Sonuçlar

3.3.1. Fiziksel zellikler

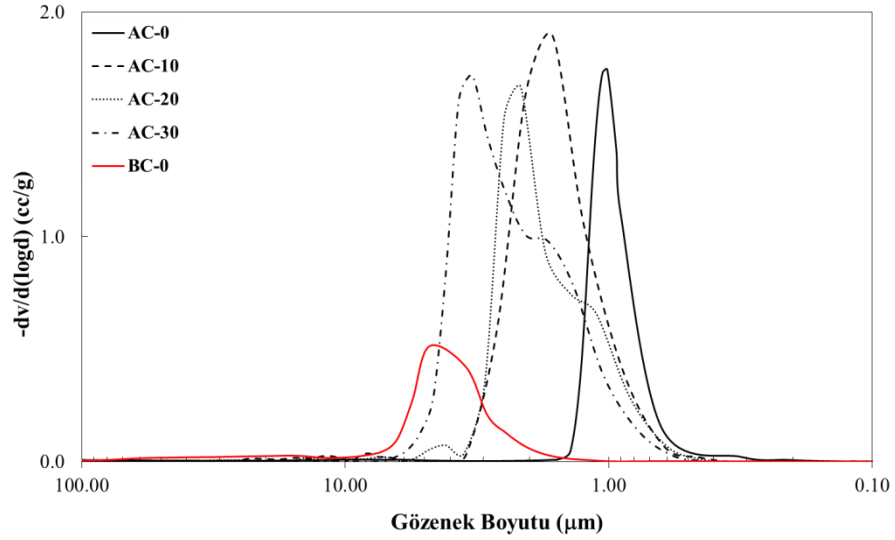
Numunelerin llen görünür gözenek ve yığınsal yoğunluk değerleri izelge 3.3’de verilmiştir. Çizelgede ilk dikkati çeken nokta başlangıç tozuna bağlı olarak numune yoğunluklarında görülen farklılaşmadır. Yüksek oksijen içeriği ve yaş yoğunluğunun fazla olması nedenleriyle β -Si₃N₄ tozundan hazırlanan numunelerde daha düşük gözeneğe ulaşılmıştır. Oksijen, kullanılan Si₃N₄ kaynağı üzerinde SiO₂ tabakası meydana getirir, bu tabaka sinterleme ilavesi gibi davranarak yüksek sıcaklıkta sıvı faz oluşturur ve malzemenin yoğunlaşmasına neden olur. Daha az oksijen içermesi, düşük yaş yoğunluk değeri ve sinterleme sonrasında ulaşılan kenetlenmiş içyapı nedenleriyle α -Si₃N₄ tozu ile % 51.5 miktarında açık gözenek elde edilmiştir. AC kompozisyonuna yapılan nişasta ilavesi ile açık gözenek değeri hızla artmış ve en yüksek ilave miktarında % 65.8 değerine ulaşılmıştır. Nişasta ilavesi ile numunelerin yoğunluk değerlerindeki sapmalar da artış göstermiştir.

Çizelge 3.3. Tez çalışmasında üretilen malzemelerin açık gözenek ve yığınsal yoğunluk değerleri

Numune	Açık gözenek (%)	Yığınsal yoğunluk (g/cm ³)
AC-0	51.5 (±0.7)	1.59 (±0.02)
AC-10	58.8 (±1.4)	1.34 (±0.04)
AC-20	61.3 (±1.2)	1.23 (±0.04)
AC-30	65.8 (±1.5)	1.09 (±0.05)
BC-0	39.0 (±0.08)	1.98 (±0.01)

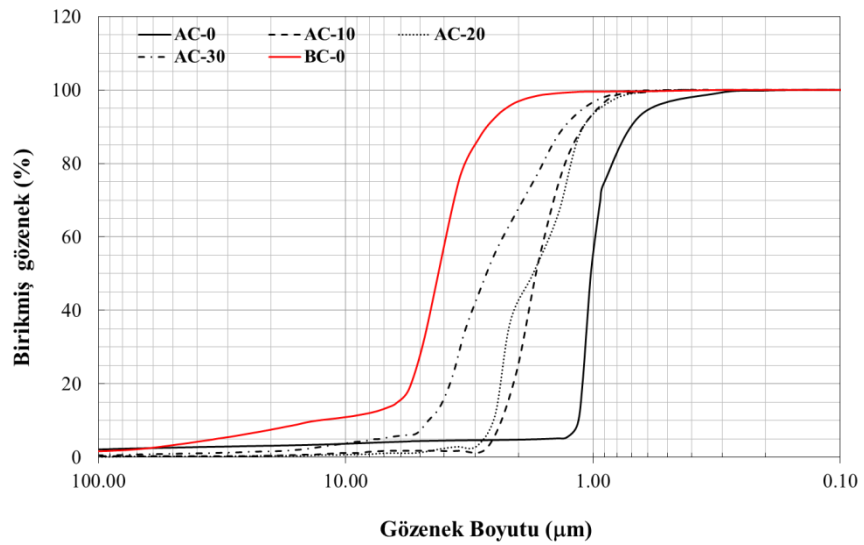
şekil 3.3’deki standart gözenek boyutu dağılımı incelendiğinde ise AC-0 numunesinin ortalama gözenek boyutunun 1 μ m olduğu görülür. Numunenin gözenek miktarının DPF uygulaması için yeterli olmasına karşın gözenek boyutu oldukça küçüktür. Giriş bölümünde de bahsedildiği üzere iki farklı yöntemle gözenek boyutu arttırılmaya çalışılmıştır. Gözenek oluşturucu ilave ile dağılım

karakteri de değişmiş, AC-0 numunesinde dar bir dağılım elde edilmişken, diğer numunelerden dağılım genişlemiş hatta AC-20 ve AC-30 numunelerinde iki boyutta dağılıma rastlanmıştır.



şekil 3.3. Tez çalışmasında üretilen numunelere ait standart gözenek boyutu dağılımı izgesi

Gözenek boyutunu kesin olarak belirleyebilmek için şekil 3.4’de görülen birikmiş (kümülatif) gözenek boyutu çizgesi çizdirilmiştir.



şekil 3.4. Tez çalışmasında üretilen numunelere ait birikmiş gözenek boyutu dağılımı çizgesi

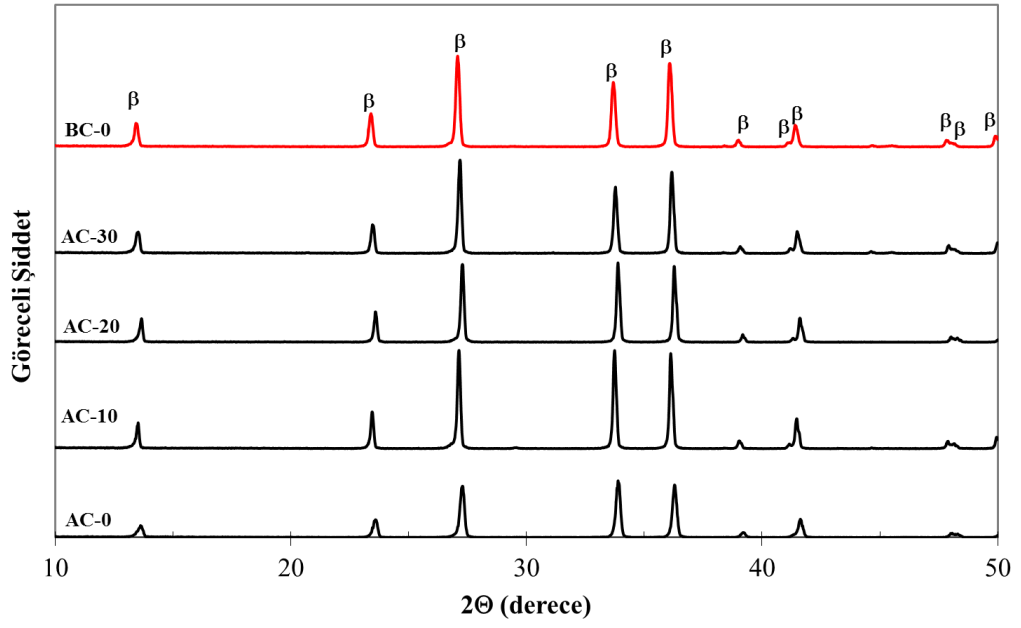
Çizgeye göre nişasta ilavesi ile gözenek boyutunun d_{50} değeri; AC-10 ve 20 için $1.7 \mu\text{m}$ 'ye ve AC-30 için $4 \mu\text{m}$ 'ye, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ başlangıç tozu kullanımı ile de $4.6 \mu\text{m}$ 'ye yükselmiştir. Numunelerin gözenek boyutunun d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri Çizelge 3.4'de verilmiştir. AC serisi numuneler nişasta ilavesine karşın sınırlı gözenek boyutuna sahipken, büyük tanelerden oluşan BC'de nişasta ilave edilmeksizin d_{50} değeri $4.2 \mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.4. Üretilen numunelerin gözenek boyutlarının d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri

Numune	$d_{10} (\mu\text{m})$	$d_{50} (\mu\text{m})$	$d_{90} (\mu\text{m})$
AC-0	1.1	1.0	0.6
AC-10	2.0	1.6	1.0
AC-20	2.2	1.7	1.0
AC-30	4.5	3.5	1.1
BC-0	10.0	4.2	2.5

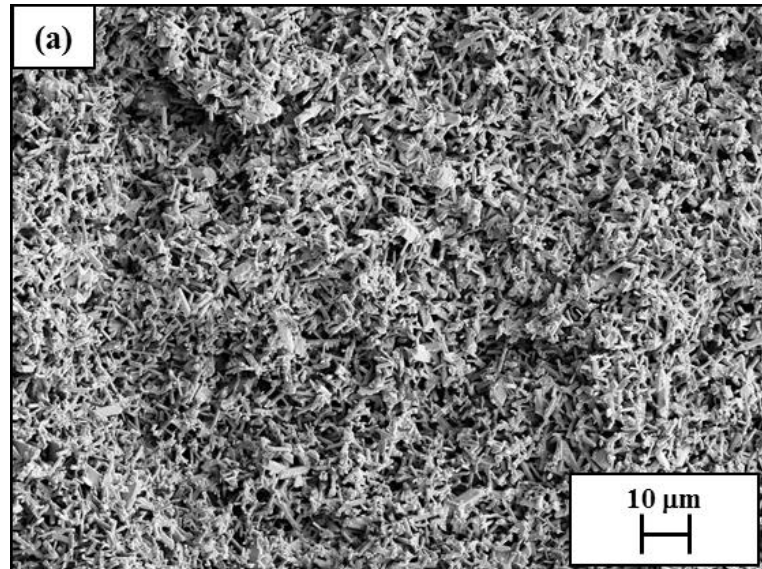
3.3.2. Faz ve içyapı gelişimi

Şekil 3.5'de görülen faz analizi ise tüm numunelerde ana faz olarak $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ oluştuğunu göstermektedir. Yüksek sinterleme sıcaklığı ve süresinin etkisiyle $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ başlangıç tozunun kullanıldığı AC serisinde faz dönüşümü tamamen gerçekleşmiştir.

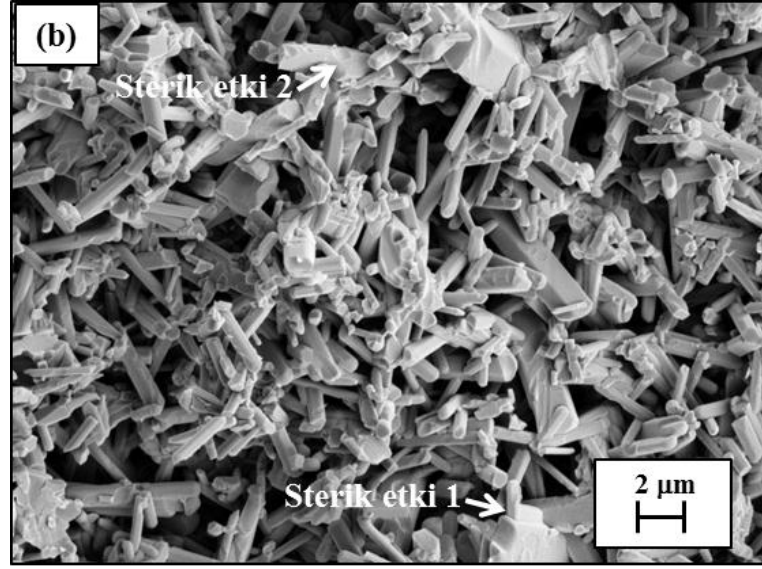


Şekil 3.5. Tez çalışmasında üretilen numunelere ait XRD eğrileri (β : β - Si_3N_4)

Numunelerin SEM incelemesi kırık ve parlatılmış yüzeylerden yapılmıştır. Kırık yüzey incelemeleri tane şekli ve dağılımı, parlatılmış yüzey incelemeleri ise tane ve gözenek boyutunun hesaplanması için yapılmıştır.



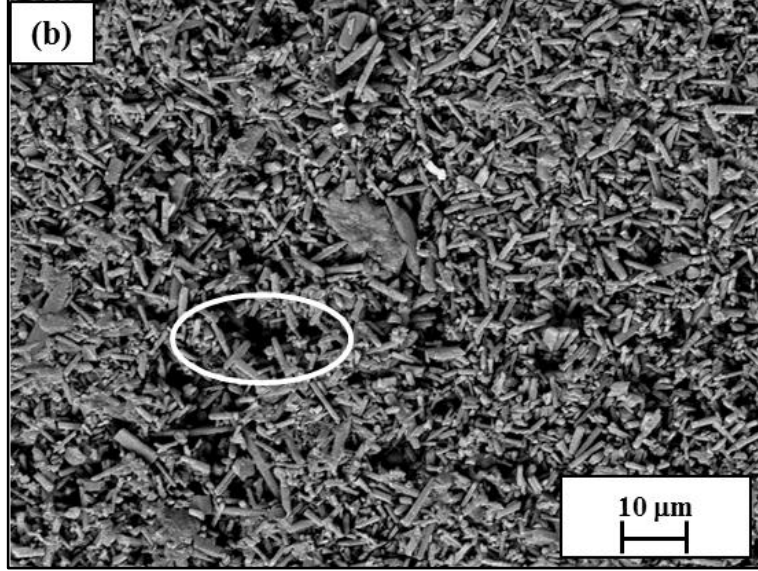
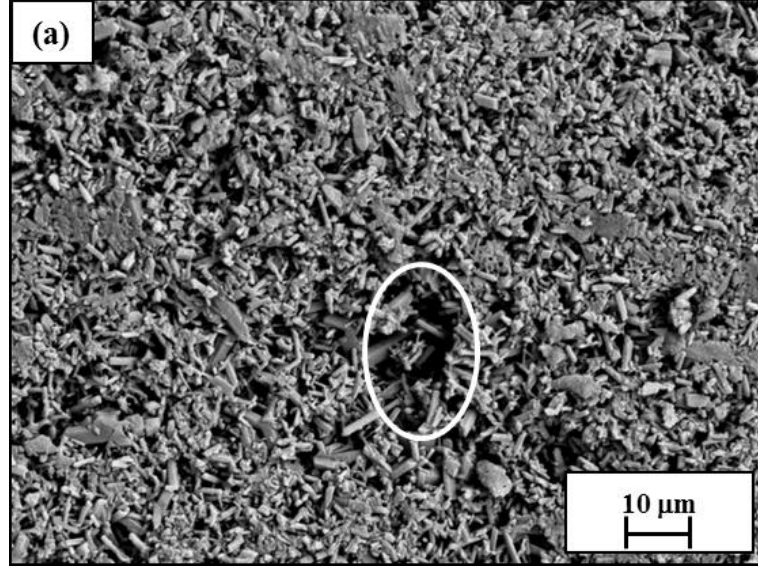
Şekil 3.6. AC-0 numunesine ait (a) 1000x ve (b) 10000x büyütmedeki kırık yüzey ikincil elektron görüntüleri



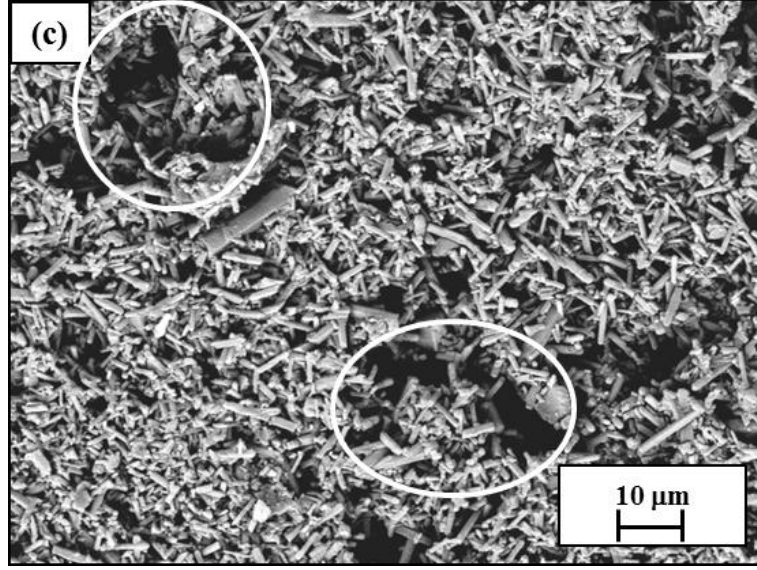
Şekil 3.6.(devam) AC-0 numunesine ait (a) 1000x ve (b) 10000x büyütmedeki kırık yüzey ikincil elektron görüntüleri

AC-0 numunesine ait içyapı görüntüleri boy/çap oranı yüksek, çubuksu tanelerden oluşan tipik Si_3N_4 içyapısını yansıtmaktadır. Si_3N_4 seramiklerinin içyapı gelişiminde görülen sterik engel nedeniyle tane boyutu sınırlı bir değerde kalmıştır. Sterik engel farklı çeşitlerde meydana gelebilir. Bunlardan biri tanenin uzaması sırasında bir başka taneye çarparak durmasıdır (Şekil 3.6b’de sterik etki 1 olarak gösterilmiştir). Tane, büyüme yönünde bulunan bir başka tane nedeniyle kendi çapını küçülterek uzamaya devam edebilir (Şekil 3.6b’de Sterik etki 2 olarak gösterilmiştir) bu da diğer bir sterik etkidir ki bu nedenlerle sınırlı tane büyümesine ulaşılmıştır [86]. İçyapıda gözlemlenen ve porozimetre ile ölçülen gözenek boyutu birbiri ile tutarlıdır.

Nişasta ilavesi içeren numunelerin içyapıları ise Şekil 3.7a ve c arasında verilmiştir. Tüm içyapılar kısmi sinterleme sonucu oluşan $\sim 1 \mu\text{m}$ boyutundaki ve nişastanın ısıtılması sonrasında meydana gelen büyük boyuttaki gözeneklerden meydana gelmektedir (içyapılarda da gösterilmiştir).



Şekil 3.7. Nişasta içeren numunelere ait 1000x büyütmedeki kırık yüzey ikincil elektron görüntüleri (a) AC-10, (b) AC-20 ve (c) AC-30

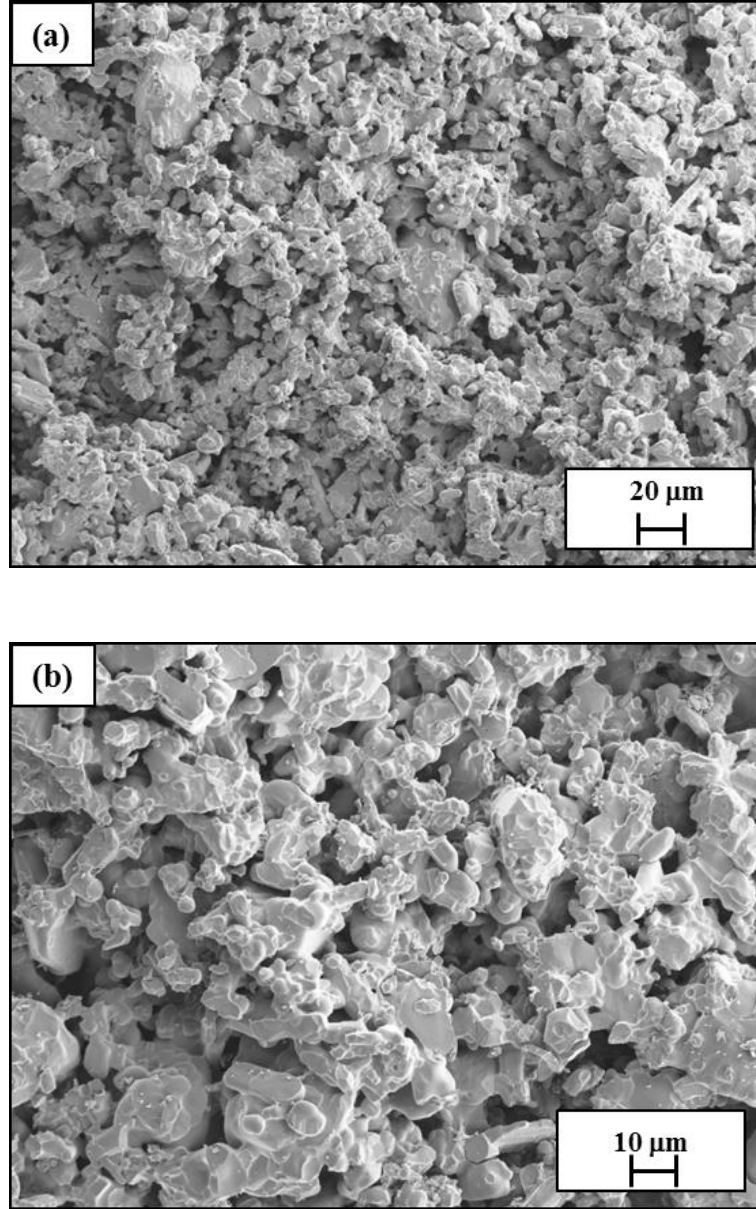


Şekil 3.7. (devam) Nişasta içeren numunelere ait 1000x büyütmedeki kırık yüzey ikincil elektron görüntüleri (a) AC-10, (b) AC-20 ve (c) AC-30

İç yapılarda dikkati çeken diğer bir nokta görülen ve ölçülen gözenek boyutlarındaki farklılıktır. Örneğin, AC-30 için ölçülen gözenek boyutu en fazla 6 μm iken, Şekil 3.7c’de gösterildiği gibi 30 μm boyutunda gözeneklere rastlanmıştır. Görülen farklılığın nedeni porozimetrenin çalışma prensibinden kaynaklanmaktadır. Cihaz, malzemedeki gözenekleri silindir gibi eş boyutlu olarak kabul eder ve ölçüm sırasında civanın gözeneğe ilk sızdığı bölgedeki boyutu gözenek boyutu olarak kabul eder. Fakat gerçekte gözenekler düzensiz şekildedir ve Şekil 3.8’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 [84].



Şekil 3.8. Civa porozimetresinde ölçülen ve gerçek gözenek boyutunun şematik gösterimi



Şekil 3.9. BC-0 numunesine ait (a) 1000x ve (b) 2500x büyütmedeki kırık yüzey ikincil elektron görüntüleri

BC-0 numunesi ait içyapılar AC serisi numunelerin içyapılarından oldukça farklıdır. Şekil 3.9a ve b’de görüldüğü gibi tanelerin en/çap oranı küçük olup, eş eksenli şekle sahiptir. Tane çapının artmasıyla birlikte gözenek boyutlarının büyüdüğü görülmektedir, bu nedenle de ortalama gözenek boyutu artmıştır. α ve β başlangıç tozu kullanılmasıyla içyapıda görülen farklılaşmanı nedenleri şu maddeler altında açıklanabilir;

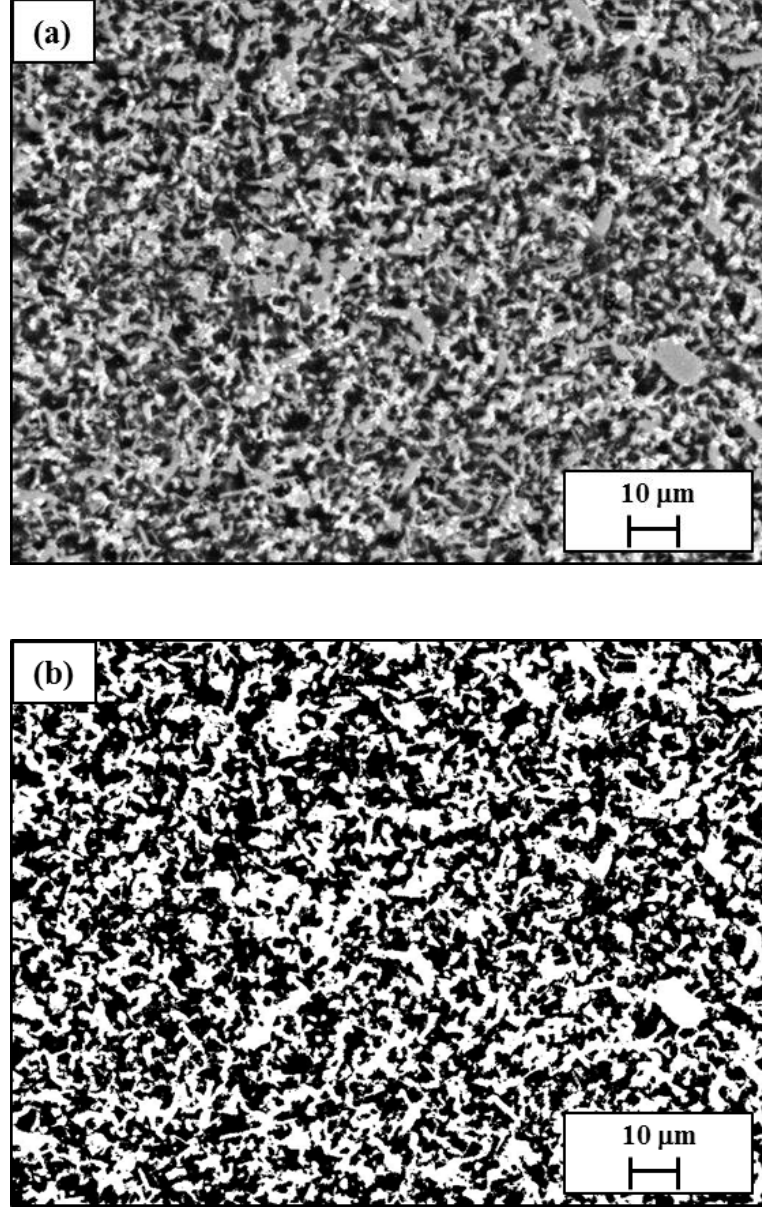
- **Çökmenin konumu:** Si_3N_4 seramiklerinde hal dönüşümü α -tanelerinin sıvı faz içinde çözünmesi ve β -taneleri olarak çökmesi şeklinde gerçekleşir. İyapı gelişiminde çökmenin nerede olduğu çok önemlidir. Eğer başlangıç tozu yüksek miktarda α - Si_3N_4 içeriyorsa, β -taneleri yeni oluşan β -çekirdekleri üzerine Si_3N_4 'e özgü, anizotropik taneler oluşturarak çökler. Şayet tozda β - Si_3N_4 'nin sayısı fazla ise β -taneleri tozdaki mevcut tanelere çökerek daha kaba ve eş eksenli yapı oluşturur [87, 88]. Lange [88] çalışmasında yüksek α - Si_3N_4 (85% α) ve β - Si_3N_4 (26% α) içeriğine sahip iki toz kullanmıştır. Sonuçlar β tozu ile izotropik, α tozu ile de fiber şeklinde tanelerin üretildiğini göstermiştir. Okamoto ve ark [89] ise başlangıç tozunun az miktarda β - Si_3N_4 içerse bile daha kaba ve eş eksenli tanelerin oluştuğunu göstermiştir.

- **Tane çarpma etkisi:** Krämer ve ark. [90-91] başlangıç β tanelerinin β - Si_3N_4 iyapısı üzerindeki önemini araştırmışlardır. Az sayıda β tanesi, taneler arası mesafeyi azaltarak iyapı gelişimi aşamasında tanelerin büyümesi için daha fazla boşluk yaratır. Başlangıç β tanesinin sayısı arttıkça taneler arası mesafe azalır, tane çarpma etkisi artar ve bu da eş eksenli taneler oluşumuna neden olur.

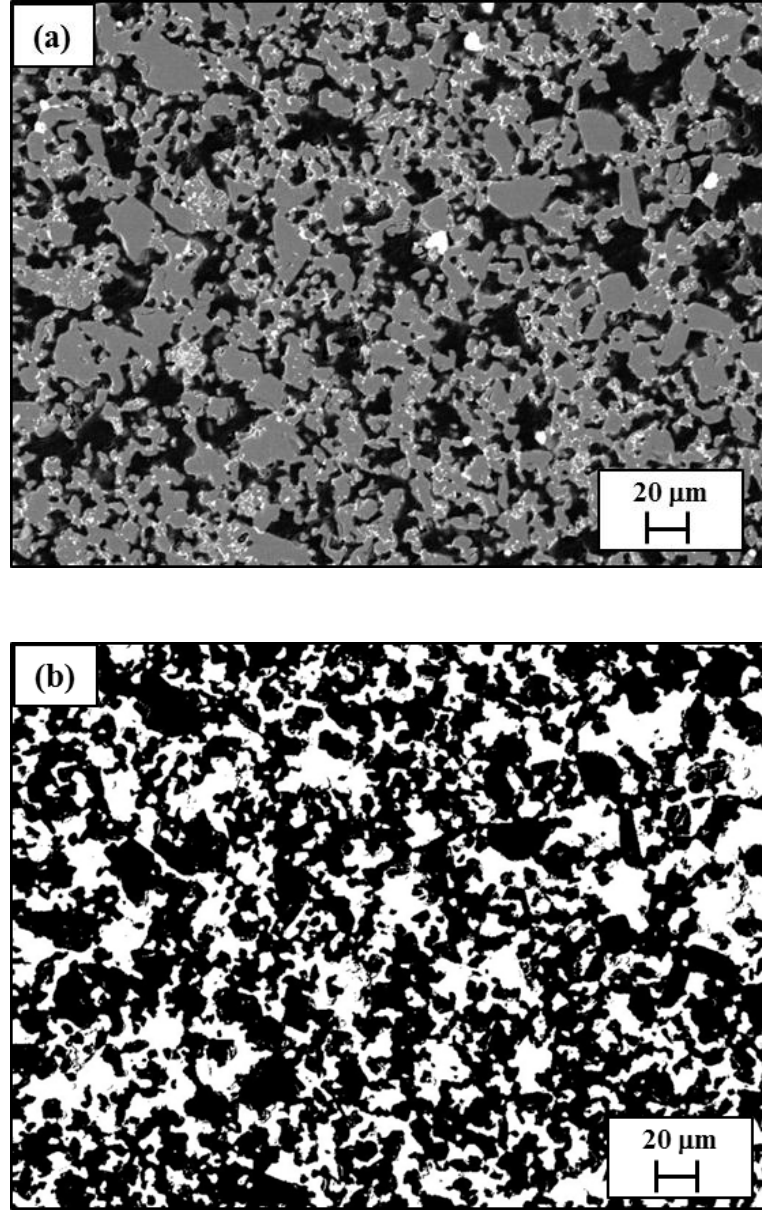
- **Başlangıç toz boyutu:** Tane büyümesi süreci $1/d_{\text{başlangıç}}$ ile orantılıdır, bu nedenle de başlangıç toz boyutu ne kadar küçük olursa tane büyümesi o kadar hızlı olur. Ayrıca, toz boyutu küçük olduğunda ortalama tane boyutundan daha büyük olan taneler, tane büyümesi aşamasında çekirdekleştirici olarak görev yapar. Bu nedenlerle toz boyutu arttıkça tane büyümesinin gerçekleşmesi zorlaşır ve süreç yavaşlar. Duwez ve ark.'nın [92] BeO ile yaptıkları 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 açıkça göstermektedir [93].

Şekil 3.10a'da bulunan AC-0 numunesine ait geri yansıyan elektron görüntüsünde siyah renkli bölgeler gözenegi, gri alanlar β - Si_3N_4 tanelerini ve parlak bölgeler ise kullanılan sıvı fazı göstermektedir. Tüm fazlar malzemede düzenli olarak dağılım göstermektedir. Uzamış, çubuk benzeri β - Si_3N_4 tanelerinin yanında az da olsa aşırı büyümüş taneler de göze çarpmaktadır. BC-0 numunesinin Şekil 3.10a'da görülen parlatılmış görüntüsünde ise AC numunesine

kıyasla daha kaba ve izotropik taneler bulunmaktadır. Yine daha geniş ve daha sürekli gözenek yapısına malzeme sahiptir.



Şekil 3.10. (a) AC-0 numunesine ait 2500x büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüsü ve **(b)** numunenin ikili görüntüsü



Şekil 3.11. (a) BC-0 numunesine ait 1000x büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüsü ve **(b)** numunenin ikili görüntüsü

Şekil 3.10b ve 3.11b’de bulunan ikili görüntüler kullanılarak yapılan ölçüm sonuçları ise Çizelge 3.5’de verilmiştir. α -tozu kullanılarak hazırlanan numunenin ortalama tane boyutu, β tozundan hazırlanana göre küçük olmasına karşın tane büyüme oranının yüksek olması başlangıç toz cinsinin ve boyutunun gözenekli Si_3N_4 içyapısının gelişimindeki önemini göstermiştir. Tane boy/çap oranı daha yüksek olan AC-0 numunesinin daha çubuksu taneler içerdiği görülmüştür. Her

iki numune için görüntü analizi ile ölçülen gözenek boyutu, porozimetre ile ulaşılan değerden daha büyüktür ki bu olay daha önce de açıklandığı gibi cihazın çalışma prensibinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.5. AC-0 ve BC-0 numunelerine ait tane ve gözenek boyutu değerleri

Numune	Tane Boyutu (μm)	Tane boyu/çap oranı	Tane büyüme oranı (%)	Gözenek Boyutu (μm)
AC-0	6.1 (± 1.9)	3.7 (± 1.6)	200	2.9 (± 1.2)
BC-0	20.2 (± 10.4)	1.4 (± 1.1)	25	20.1 (± 5.1)

3.4. Genel Sonuçlar ve Öneriler

Tez çalışmasının ilk aşamasında DPF özelliğine sahip malzemenin üretimi üzerinde çalışılmıştır. Üretim için kısmi sinterleme yöntemi tercih edilmiştir. Nişasta ilavesi ve farklı başlangıç tozu kullanımıyla farklı özelliklerde içyapı oluşturulmuş ve malzemelerin özellikleri belirlenmiştir.

En yüksek miktardaki nişasta ilavesi ile % 65.8 açık gözenek miktarına ve 3.5 μm gözenek boyutuna sahip malzeme üretilmiştir. İçyapıdaki mevcut anizotropik β taneleri daha karmaşık bir gözenek ağı oluşturmuştur. Farklı hammadde kullanımı ile % 39 gözeneğe ve gözenek boyutu 4.5 μm olan Si_3N_4 elde edilmiştir. İç yapı kaba ve izotropik tanelerden oluştuğundan malzeme daha düzgün gözenek ağına sahiptir.

Çalışmanın diğer aşamasında Si_3N_4 'nin yapısındaki bu farklılıkların DPF'nin performans davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Gözenek (miktarı, boyutu ve dağılımı) ve tane özelliklerinin (boyutu ve şekli) geçirgenlik ve partikül tutmayı nasıl etkilediği ve hangi özelliğin DPF performansı üzerinde daha etkili olduğu incelenmiştir.

4. GÖZENEKLİ Si_3N_4 'ÜN GEÇİRGENLİK ve PARTİKÜL TUTMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

4.1. Amaç

Günümüz DPF teknolojisinde Bölüm 2.10.'da da bahsedildiği gibi 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 ilk aşamasında üretilmiş olan gözenekli Si_3N_4 malzemenin geçirgenlik ve PM tutma davranışı ikinci aşamadaki çalışma ile detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen malzemelerin yapısal farklılıklarının bu özelliklere etkisi araştırılmıştır.

Yapılan çalışma ile geçirgenlik ve filtreleme davranışının Si_3N_4 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.

4.2. Yöntem

4.2.1. 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 2.5 ve 2.6'da bulunan " $-\frac{dP}{dx}$ ", ifadesinin düzenlemesiyle sıkıştırılabilir akışkanların geçirgenlikleri hesaplanmaktadır. Sırasıyla Eşitlik 4.1

ve 4.2’de görülen Darcy ve Forchheimer Eşitlikleri kullanılarak laminar ve türbülans akışta geçerli olan geçirgenlik katsayıları hesaplanmaktadır.

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_i L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad (4.1)$$

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_i L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.1 ve 4.2’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 [43].

$$\rho = \frac{PM}{R(T+273)} \quad (4.3)$$

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T+273}{273} \right)^{1.5} \left(\frac{273+C_n}{T+273+C_n} \right) \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.3’de verilen ideal gaz yasası ile akışkanın yoğunluğu ve 4.4’deki Sutherland eşitliği ile de viskozitesi hesaplanır. Eşitlik 4.3.’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 [43,72] .

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.

4.2.2. Geçirgenlik hesaplamalarında kullanılan modeller

Geçirgenliğin gözenekli malzemenin yapısal değişkenlerine bağlı olarak modellenmesi üzerinde son yirmi yılda yoğun olarak çalışılmaktadır. Literatürde kayda değer modeller çeşitli özelliklerdeki gözenekli malzemeler için mevcuttur. Bu modellere örnek olarak yoğunlaşmamış granül ortam (kum filtreleri, sabit yataklar), yoğunlaşmış granül ortam (seramik filtreler, polimer membranlar, tuğla, kiremit vb.) ve fiber ortam (mum ve kartuş filtreler) verilebilir. Üretilen gözenekli Si_3N_4 seramikleri, yoğunlaşmış granüler malzeme grubuna girdiğinden, tez çalışmasında, geçirgenlik değerlerinin hesaplanmasında bu alandaki model kullanılacaktır.

a) Granül ortam

Kozeny-Carman eşitliği, yoğunlaşmış gözenekli malzemelerin geçirgenliğini tahmin etmede oldukça başarılı sonuçlar verir. Kozeny-Carman eşitliğine göre Darcian geçirgenlik;

$$k_1 = \frac{\varepsilon^3}{K_k S_o^2 (1-\varepsilon)^2} \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5'teki ifadelerden ε : gözenekli, K_k : Kozeny sabitini, S_o : yüzey alanı anlamına gelmektedir. K_k değeri malzemenin yapısına bağlı bir değer olup küresel taneye sahip malzemeler için 4.8 ve düzensiz şekildeki taneler için 5.0 değerine sahiptir.

Ergun [93] ise hem laminar hem de türbülans akışta geçerli olacak şekilde deneysel çalışmalarını bir araya getirmiş ve paketlenmiş veya tane halindeki malzemelerin k_1 ve k_2 değerlerini Eşitlik 4.6 ve 4.7'de görüldüğü gibi hesaplamıştır.

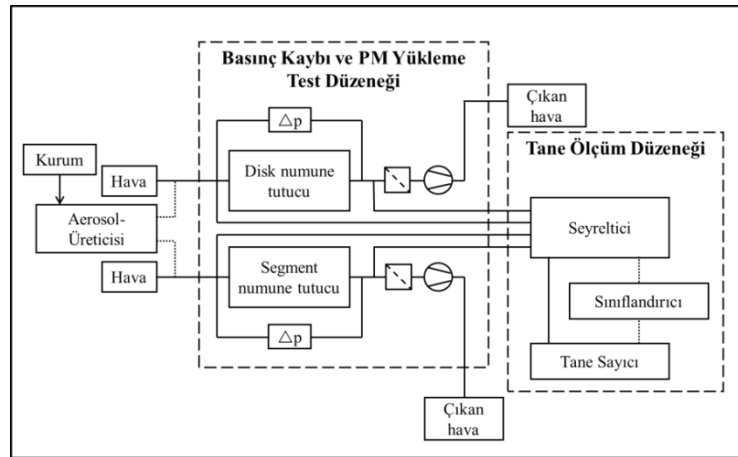
$$k_1 = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{150 (1-\varepsilon)^2} \quad (4.6)$$

$$k_2 = \frac{\varepsilon^3 d_p}{1.75 (1-\varepsilon)} \quad (4.7)$$

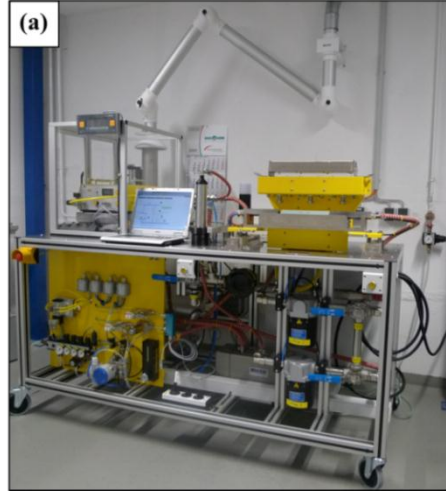
Buradaki d_p ifadesi eşdeğer tane çapı olup, $6/So$ değerine eşittir. Ayrıca belirtilen değer yerine bazı çalışmalarda ortalama tane boyutu [70], gözenek ya da hücre boyutu kullanılmıştır [43, 72, 94]

4.2.3. ΔP ve PM yükleme ölçümü, geçirgenlik değerlerinin hesaplanması

ΔP ve PM yükleme ölçümü Fraunhofer Seramik Sistemleri ve Teknolojisi Enstitüsü'nde (IKTS) bulunan ve Topas GmbH firması tarafından üretilen, Şekil 4.1'de şematik olarak ve Şekil 4.2a'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 4.1. Basınç kaybı ve PM yükleme test düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 4.2. (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 arttırılan havanın, numuneye giriş ve numuneden çıkış basıncı, bulunan basınç sensörleri ile ölçülerek oluşan basınç kaybına ulaşılır. Çalışma ile üretilen Si₃N₄ numunelere uygulanan en yüksek akış oranı ise 8 lt/dk’dır.

Test sonrasında ΔP değeri akış oranına bağlı olarak kaydedilir. Eşitlik 4.2.’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 veya 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 dağılımına bakılmıştır.

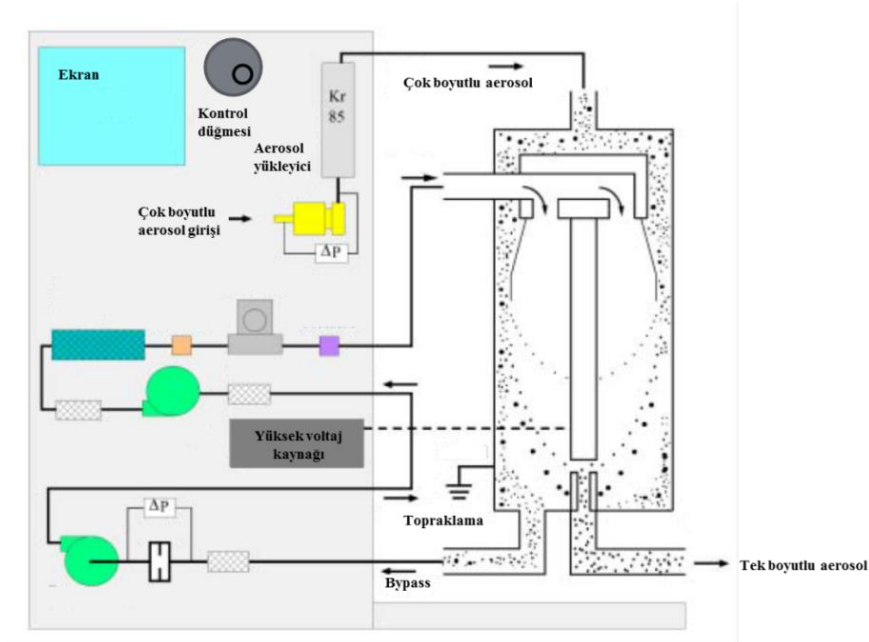
4.2.4. PM tutma etkinliği

PM tutma etkinliği, Şekil 4.1 ve 4.3'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 4.3. Tane ölçüm test düzeneği

Ölçümdeki ilk aşama aerosolün (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 [95].



Şekil 4.4. SMPS test düzeneğinde bulunan elektrostatik sınıflandırıcı [95]

Sayıcıya 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 4.8 ile hesaplanır.

$$\% \text{ PM tutma etkinliği} = 1 - \left(\frac{\text{PM \#}_{\text{çıkış}}}{\text{PM \#}_{\text{giriş}}} \right) \times 100 \quad (4.8)$$

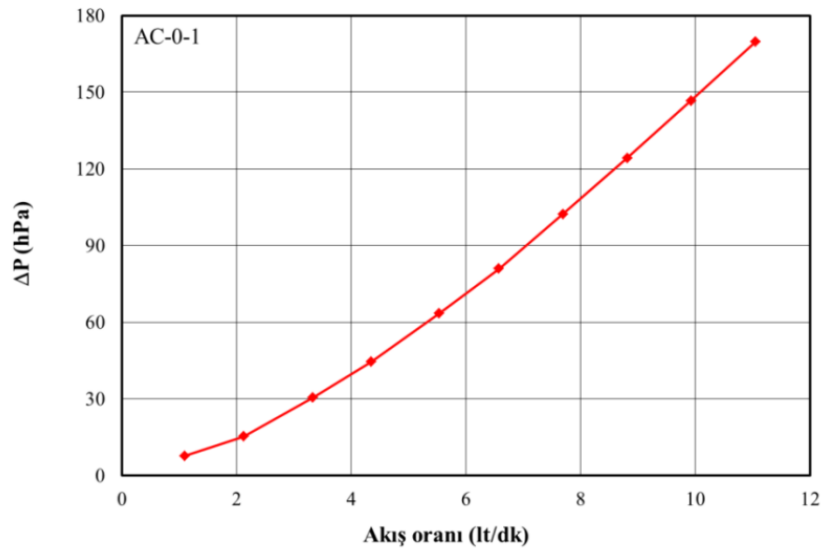
Eşitlikte PM #_{çıkış} numune yerleştirildikten sonra ölçülen tane sayısını, PM #_{giriş} boş ölçüm sırasında ölçülen tane sayısını göstermektedir.

4.3. Sonuçlar

4.3.1. Gözenekli Si₃N₄ seramiklerinin ΔP ve geçirgenlik değeri

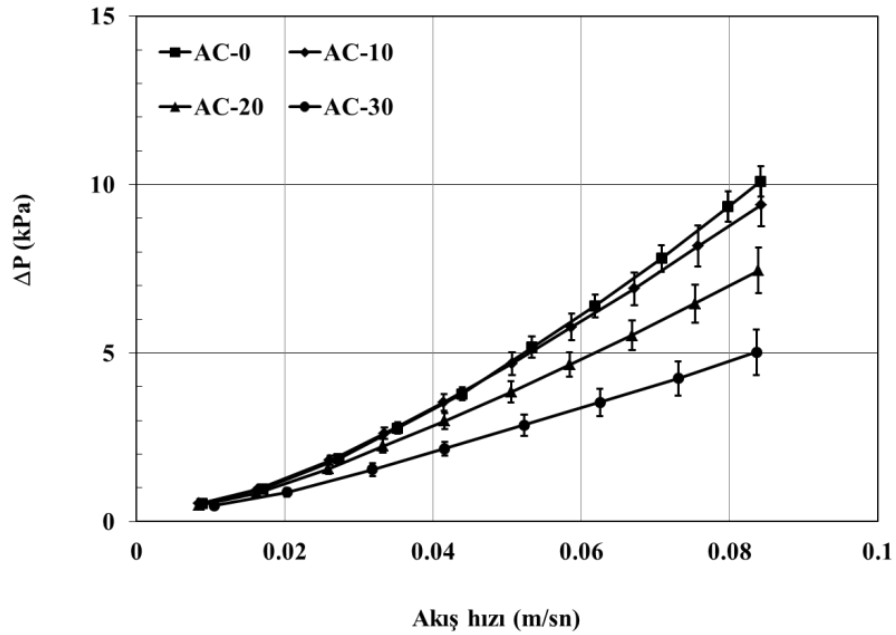
ΔP testi sonrasında Şekil 4.5’de görölen ΔP-akış oranı çizgesine ulaşılır. AC-0 kompozisyonun ilk numunesine ait olan eğride ΔP değeri doğrusal olmayan değışim göstermektedir. Bu değışim Bölüm 2.6’da bahsedilen akış türlerinden paralel akışla birlikte düzensiz akışın da malzemede etkin olduğunu göstermektedir.

Testte uygulanan akış oranı ilk olarak 10 lt/dk değerine ayarlanmış fakat oluşan yüksek geri basınç değeri numunelerin kırılmasına neden olduğundan değeri 8 lt/dk’ya indirilmiştir. En yüksek akış oranı değerinde ulaşılan ΔP değeri 170 hPa’dır.



Şekil 4.5. Geçirgenlik testi sonrası AC-0-1 numunesine ait ΔP-akış oranı çizgesi

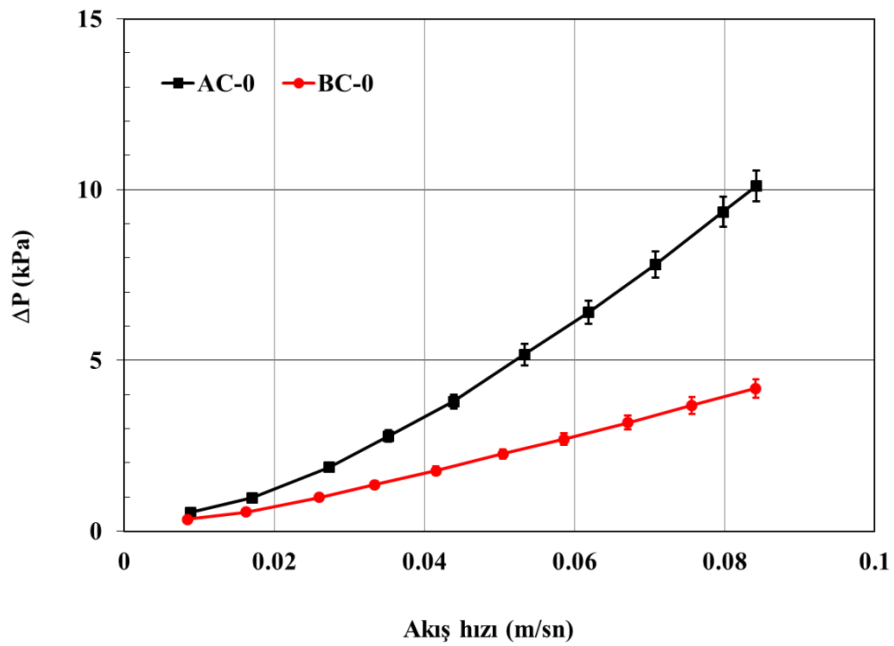
Bir sonraki aşamada $P_1^2 - P_0^2 / 2P_0L$ ve akış hızı çizgesinin çizimi ve geçirgenlik değerlerinin hesaplanacak olması nedeniyle akış oranı akış hızına çevrilmiştir. AC serisine ait tüm kompozisyonların ΔP -akış hızı çizgeleri standart sapma değerleri ile birlikte Şekil 4.6'da verilmiştir. En yüksek ΔP değerine ($> 10\text{kPa}$) ile AC-0 kompozisyonunda ulaşılırken gözenek oluşturu ilavesi ile değer aşamalı olarak düşmüştür. AC-10 için ortalama ΔP değeri 9, AC-20 için 7.5 ve AC-30 için 5 kPa olarak ölçülmüştür. AC-0 için parabolik değişim gösteren ΔP , artan nişasta ilavesi ile doğrusal davranış sergilemeye başlamıştır. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi büyük boyutta gözenek kanallarının oluşması nedeniyle eylemsizlik etkisi azalmış, bu sayede hava malzeme boyunca daha kolay ilerleyerek ΔP 'nin doğrusal değişim göstermesini sağlamıştır.



Şekil 4.6. AC-0, AC-10, AC-20 ve AC-30 kompozisyonlarından hazırlanan numunelere ait ΔP -akış hızı çizgesi

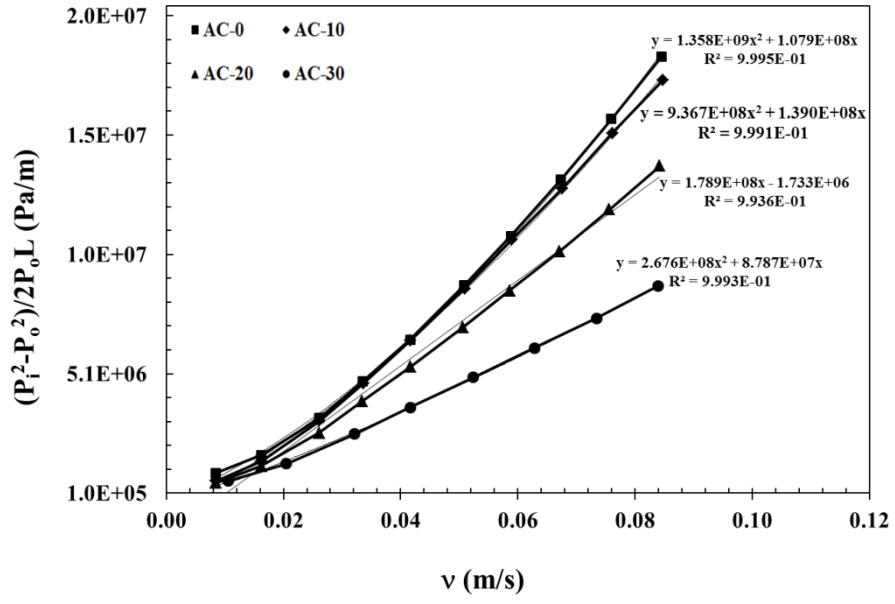
Artan gözenek oluşturu ile numunelerin ΔP değerlerindeki sapmalar da artış göstermiştir. Çizelge 3.3'de görüldüğü gibi açık gözenek ve yığınsal yoğunluk değerlerindeki sapmalar nişasta ilavesi ile artmış bu nedenle ΔP değerlerindeki sapmalarda da artış görülmüştür.

Yapısal özelliklerdeki değişikliğin ΔP 'ye etkisi Şekil 4.7'deki BC-0 kompozisyonuna ait ΔP -akış hızı çizgesinde AC-0 ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Nişasta içermemesi ve düşük gözeneğe sahip olmasına karşın BC-0'da ortalama 4 kPa değeri ile en düşük ΔP 'ye ulaşılmıştır. İçyapıdaki farklılaşma ile malzemenin ortalama ΔP değeri ~ 10 kPa'dan ~ 4 kPa'a düşürülmüştür. BC-0'ın içyapısında bulunan büyük boyutlu ve eş eksenli taneler hava akışını kolaylaştıracak şekilde büyük ve düzenli gözenek kanalları yaratmıştır. Bu sayede ΔP 'de ölçüm sırasında doğrusal bir davranış göstermiştir.

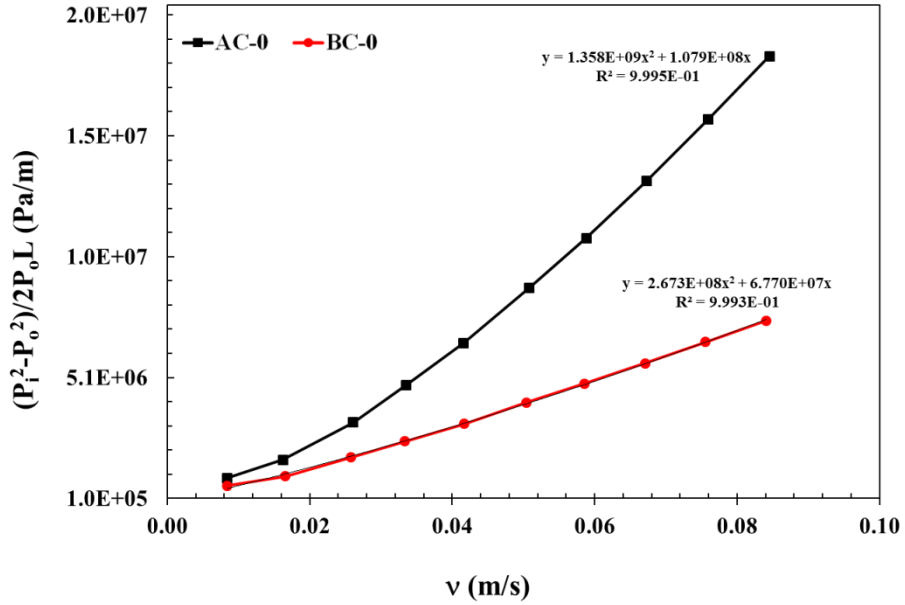


Şekil 4.7. AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarından hazırlanan numunelerin ΔP değerlerinin karşılaştırılması

Hazırlanan her bir kompozisyon ile üretilen tüm numunelerin P_i , P_o ve L değerlerinin ortalamaları alınarak $P_i^2 - P_o^2 / 2P_o L$ -akış hızı eğrileri çizdirilmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 4.8. ve 4.9'da verilmiştir. Eğrilerin denklemleri geçirgenlik değerlerine ulaşabilmek için en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm eğriler için ulaşılan belirleme katsayısı (R^2) değeri bire yakın olduğu için hesaplanan denklemler deneysel verilerle uyumludur ve geçirgenlik katsayılarının hesaplanmasında bu denklemdeki değerler kullanılabilir.



Şekil 4.8. AC-0, AC-10, AC-20 ve AC-30 kompozisyonlarına ait $P_i^2 - P_o^2 / 2P_o L$ -akış hızı çizgesi



Şekil 4.9. AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarına ait $P_i^2 - P_o^2 / 2P_o L$ -akış hızı çizgesi

Şekil 4.8'de gözenek oluşturu ilavenin ve Şekil 4.9'da içyapının etkisi görülmektedir. Her iki etki ile $P_i^2 - P_o^2 / 2P_o L$ değerleri azalmış olup bu azalmanın geçirgenliğe olan etkisi Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Tüm kompozisyonların Darcian ve Darcian olmayan deneysel geçirgenlik değerleri

Kompozisyon	$k_1, (m^2)$	$k_2, (m)$
AC-0	7.9×10^{-14}	0.87×10^{-9}
AC-10	08.3×10^{-14}	1.05×10^{-9}
AC-20	10.7×10^{-14}	1.78×10^{-9}
AC-30	16.1×10^{-14}	3.01×10^{-9}
BC-0	20.4×10^{-14}	3.82×10^{-9}

Hesaplanan geçirgenlik değerlerine göre nişasta ilavesi ile k_1 geçirgenliği iki kat, içyapıdaki farklılaşma k_1 geçirgenliğini üç kat artış göstermiştir. En yüksek geçirgenlik değeri BC-0 kompozisyonunda elde edilmiştir. Deneysel geçirgenlik değerleriyle kıyaslama yapmak amacıyla Kozeny-Carman ve Ergün Modelleri kullanılarak geçirgenlik değerleri hesaplanmış ve değerler Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Ergün modelinde d_p değeri olarak Çizelge 3.4’de verilen d_{50} değerleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. Tüm kompozisyonların Carman-Kozeny ve Ergün modelleri kullanılarak hesaplanan geçirgenlik değerleri

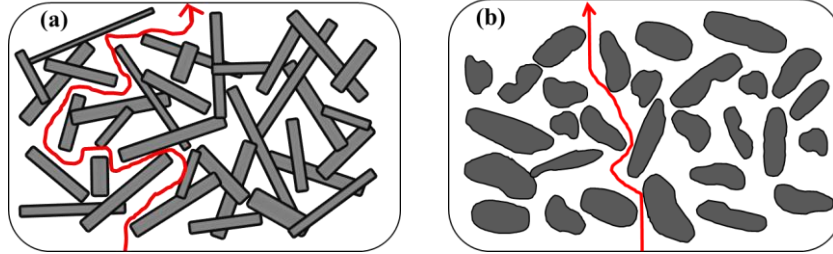
Kompozisyon	Carman-Kozeny, $k_1(m^2)$	Ergün, $k_1(m^2)$	Ergün, $k_2(m)$
AC-0	0.71×10^{-14}	0.4×10^{-14}	1.64×10^{-7}
AC-10	1.26×10^{-14}	2.04×10^{-14}	4.51×10^{-7}
AC-20	1.62×10^{-14}	2.96×10^{-14}	5.78×10^{-7}
AC-30	2.57×10^{-14}	1.98×10^{-14}	1.66×10^{-7}
BC-0	1.68×10^{-14}	1.72×10^{-14}	2.24×10^{-7}

Çizelge 4.1. ve 4.2. incelendiğinde deneysel ve hesaplanan geçirgenlik değerlerinin birbirinden oldukça farklı olduğu göze çarpmaktadır. Deneysel k_1 değerleri hesaplanan değerlerden yaklaşık 10-20 kat daha büyükken, k_2 değerleri ~ 50-200 kat küçüktür. Sonuçların birbiriyle tutarlı olmamasının nedeni modellerin Bölüm 2.8.1.’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.

4.3.2. Si₃N₄ içyapısının dolambaçlılığa etkisi

Uzamış çubuksu tanelerden oluşan, kendine özgü karmaşık içyapısı Si₃N₄ 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 4.10'da 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. Yapı izotropik ve kaba tanelerden oluştuğunda ise hava akışı izleyebileceği daha düzenli bir yola sahip olur.



Şekil 4.10. Havanın (a) AC-0 ve (b) BC-0 kompozisyonlarında izlediği yolun şematik gösterimi

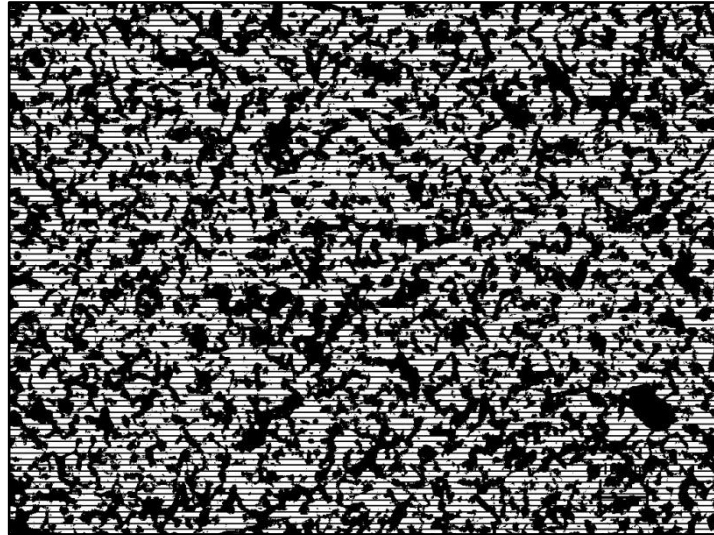
Dolambaçlılık etkisini ispatlayabilmek için tez çalışmasında akustik yöntem kullanılmıştır. Ultrasonik sinyal-yankı yöntemi (Olympus Panametrics–NDT Model 5800) ile ultrasonik dalgaların AC-0 ve BC-0 kompozisyonları içinde ilerlediği süre ölçülmüştür. Dalga hızları da eşitlik 4.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$v = \frac{2 \times d}{t} \quad (4.9)$$

Eşitlikte v dalga hızını, d numune kalınlığını ve t dalgaın ilerleme süresini göstermektedir. AC-0 için 0.632 m/sn ve BC-0 için 0.638 sn olarak ölçülmüştür. Sonuçlar birbirine çok yakın olduğundan akustik yöntem dışında başka bir yöntem ile dolambaçlılığın belirlenmesine ihtiyaç duyulmuştur.

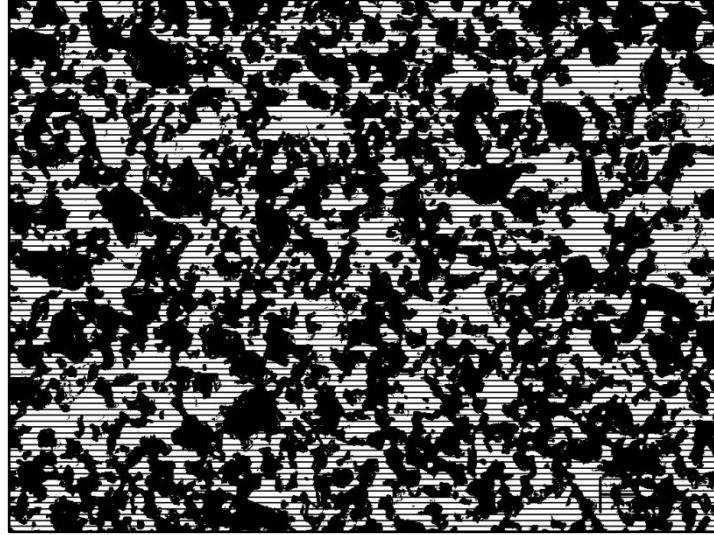
Bir molekülün herhangi bir ortamda, bir engelle karşılaşmadan ilerleyebildiği en uzun mesafe ortalama serbest yol olarak adlandırılır [96]. Ziel ve ark. [97] ürettikleri polimer membran malzemelerin akış özelliklerini incelemiştir. Membranların TEM görüntülerindeki gözeneklere akış yönüne dik olacak şekilde eş aralıklı çizgiler çizmişlerdir. Her bir gözenekteki bağımsız çizgilerin uzunluklarını ölçmüşler ve çıkan sonuçların ortalamalarını almışlardır. Elde ettikleri değeri ise akışkan için ortalama serbest yol olarak adlandırmışlardır. Sonuç olarak ortalama serbest yol akışkanın gözenek boyunca hiçbir engelle karşılaşmadan kat ettiği mesafedir.

Çalışma sırasında ortalama serbest yolu hesaplamak amacıyla Ziel ve ark.'nın yöntemi kullanılmıştır. Şekil 3.9b ve 3.10b'de yer alan AC-0 ve BC-0'a ait ikili görüntülerine Image J 1.46R görüntü analiz programı kullanılarak eş aralıklı çizgiler çizdirilmiş ve 200 gözeneğe çizdirilen uzunlukların ortalaması alınarak malzemelerin ortalama serbest yol değerleri hesaplanmıştır. Her iki kompozisyona ait görüntüler 4.11. ve 4.12'de sırasıyla verilmiştir.



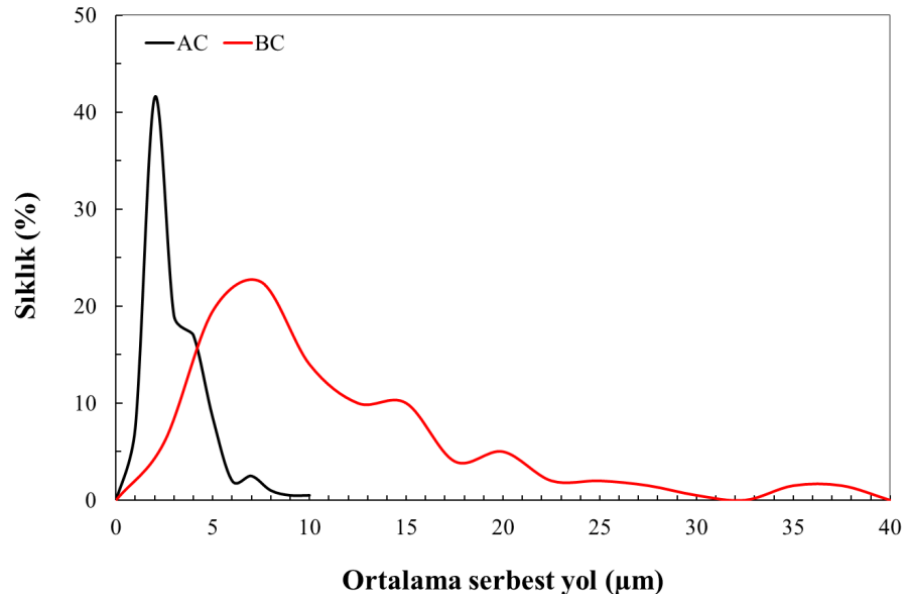
Şekil 4.11. AC-0'a ait eş aralıklı çizgiler çizdirilmiş ikili görüntü (beyaz bölgeler gözenek ve siyah bölgeler Si_3N_4 +sıvı fazı temsil etmektedir)

Karmaşık yapısı nedeniyle AC-0'da, gözeneklerde sürekli çizgi çizilmesi mümkün olmamıştır AC-0 ile kıyaslandığında BC-0'da gözenekler boyunca daha uzun ve sürekli çizgiler çizilebilmiştir. Bu da akışkanın malzemede ilerlediği mesafe anlamına gelen ortalama serbest yolun BC-0'da daha yüksek olduğunu gösterir.



Şekil 4.12. BC-0'a ait eş aralıklı çizgiler çizdirilmiş ikili görüntü

Kompozisyonlara ait ortalama serbest yolun dağılımı Şekil 4.13'de verilmiştir. AC-0 daha küçük değerlerde dar bir dağılıma sahipken, BC-0 daha büyük değerlerde geniş bir dağılım göstermiştir. Ortalama uzunluk AC-0 için 2 μm ve BC-0 için 10 μm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarının ortalama serbest yol değerleri

Dolambaçlılık değerini sayısal olarak vermemesine karşın, ortalama serbest yol bu özellik hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar. Ortalama serbest yolun AC-0 numunesinde daha küçük olması malzemedeki hava akışının daha fazla engelle karşılaştığını gösterir. Engeller nedeniyle yönünü değiştiren hava malzeme boyunca daha uzun mesafe kat ederek malzemeyi terk eder. Bu da dolambaçlılığı artırır.

4.3.3. Si₃N₄ içyapısının akış davranışına etkisi

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi ΔP - v_s arasındaki doğrusal olmayan ilişki AC-0’da daha belirgindir. Karmaşık yapısı nedeniyle AC-0 numunesinde eylemsizlik etkisi daha baskındır bu nedenle de malzemedeki düzensiz akış davranışı görülür. Bu etkiyi ispatlayabilmek için Eşitlik 4.9’da görülen Forchheimer (Fo) sayısı kullanılmaktadır. Birimsiz bir değer olan Fo sayısı, ΔP ’nin oluşumuna viskoz (düzenli) ya da eylemsiz (düzensiz) akışın katkısını belirler. Fo sayısının yüksek olması malzemedeki düzensiz akışın daha etkili olduğunu gösterir.

$$Fo = \frac{\rho v_s}{\mu} \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.10 ve 4.11 kullanılarak düzenli ve düzensiz akışın ΔP 'ye katkısı sayısal olarak hesaplanabilir [46,73,97-98].

$$\frac{\Delta P_{viskoz}}{\Delta P_{toplam}} = \frac{1}{1+Fo} \quad (4.10)$$

$$\frac{\Delta P_{eylemsiz}}{\Delta P_{toplam}} = \frac{Fo}{1+Fo} \quad (4.11)$$

Hesaplanan değerler Çizelge 4.3'de verilmiştir. AC serisi kompozisyonları nişasta ilavesine rağmen BC-0'a kıyasla daha büyük Fo sayısına sahiptir. Böylece düzensiz akışın karmaşık içyapıya sahip AC kompozisyonlarında daha belirgin olduğu sayısal olarak da gösterilmiştir. Viskoz akışın katkısı AC-0 için %68 iken, nişasta ilavesi ve farklı başlangıç malzemesi kullanımı ile %10 artarak %78'e çıkmıştır.

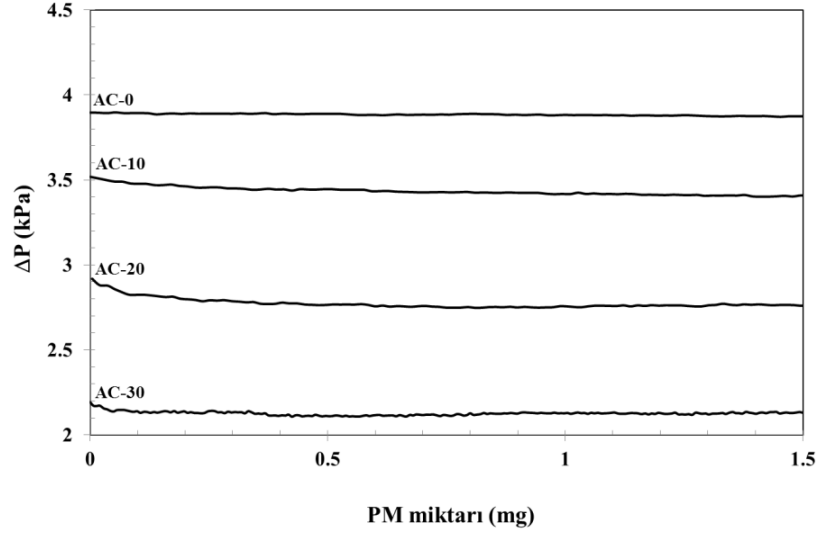
Çizelge 4.3. Üretilen kompozisyonların Fo sayısı, ΔP 'ye viskoz ve eylemsizlik etkisinin katkısı

Özellik	AC-0	AC-10	AC-20	AC-30	BC-0
Fo sayısı	0.46	0.41	0.31	0.27	0.27
$\frac{\Delta P_{viskoz}}{\Delta P_{toplam}}$ (%)	68.28	71.07	76.49	78.52	78.55
$\frac{\Delta P_{eylemsiz}}{\Delta P_{toplam}}$ (%)	31.72	28.93	23.51	21.48	21.45

4.3.4. Gözenekli Si_3N_4 seramiklerinin PM tutma davranışı

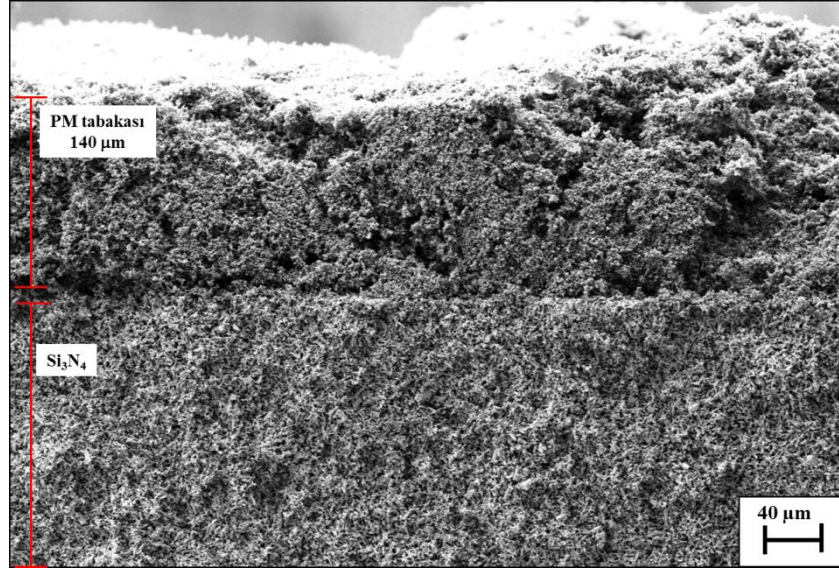
Derin yatak filtreleme nedeniyle ΔP değerinin PM yükleme testinin ilk aşamasında çok hızlı artması gerekirken, Şekil 4.14.'de verildiği gibi AC serisindeki tüm kompozisyonlar sabit bir ΔP değerine sahip olarak sıra dışı bir davranış göstermiştir. AC-0 kompozisyonunda başlangıç ΔP değeri 3.9, AC-10

için 3.5, AC-20 için 3 ve AC-30 için 2.2 kPa olarak ölçülmüştür ve değerler test süresince sabit kalmıştır.

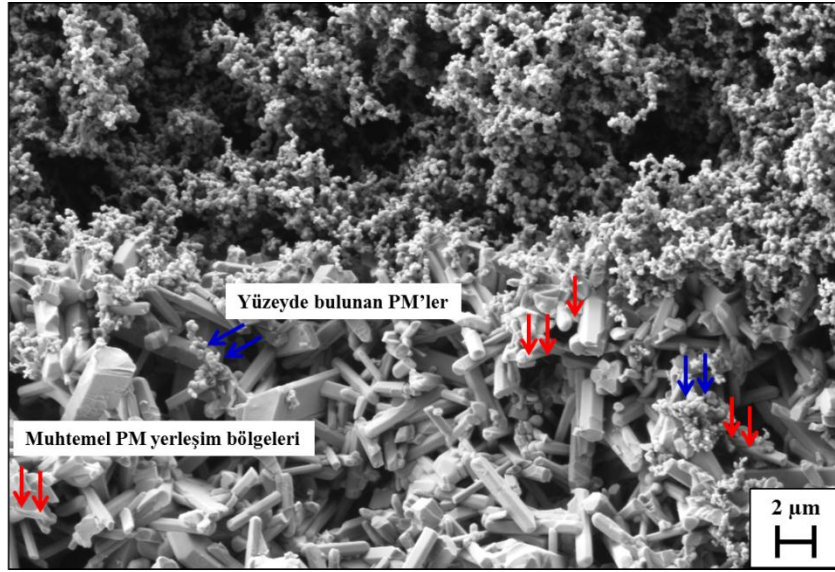


Şekil 4.14. AC serisinde PM tutma sırasında ΔP 'de meydana gelen değişim

Numunelerin PM tutma davranışını açıklamak amacıyla AC-0 kompozisyonundan 3 numaralı numunenin kesit yüzeyi SEM ile incelenmiştir. PM tutma testi sonrası, yüzeyindeki PM tabakası ile kırılan numunenin ikincil elektron görüntüleri Şekil 4.15-17'de verilmiştir. Şekil 4.15.'te görüldüğü gibi Si_3N_4 malzemenin üzerinde yaklaşık 140 μm kalınlığında bir PM tabakası oluşmasına karşın ΔP değerinde herhangi bir yükselme görülmemiştir. ΔP artışı derin yatak filtreleme aşamasında gerçekleştiğinden numunedeki gözenekler Şekil 4.16'da görüldüğü gibi ayrıntılı olarak incelenmiş ve PM yerleşmesi muhtemel olan bölgelerde PM'e rastlanmamıştır. Yüzeyde görülen PM'ler ise numunenin kırılması sırasında bulundukları bölgelere yerleşmiştir.

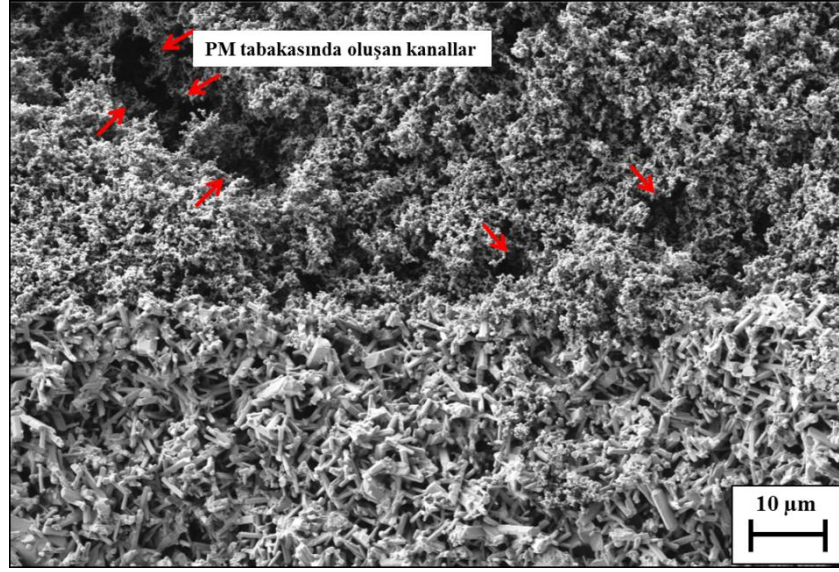


Şekil 4.15. PM tutma sonrası AC-0-3 numunesinin ve PM tabakasının genel SEM görüntüsü



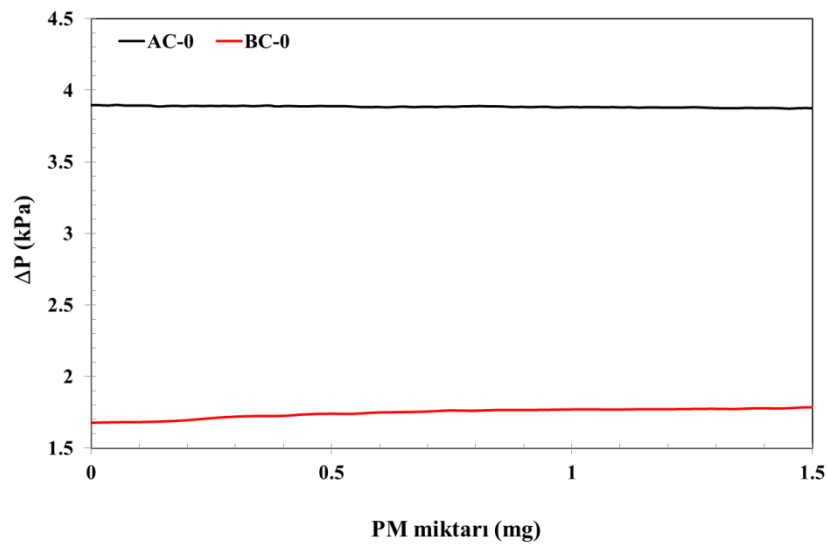
Şekil 4.16. PM'lerin Si_3N_4 içindeki dağılımı

Şekil 4.17'de ise PM tabakasının ayrıntılı görüntüsü verilmiştir. Düşük yoğunluklu tabaka oluşturan PM'ler ayrıca kanallı bir yapı oluşturacak şekilde dizilim göstermiştir. Bu kanallar içinde hava rahatça hareket ederek 140 μm 'lik bir kalınlığa rağmen malzemenin ΔP değerini arttırmamıştır.

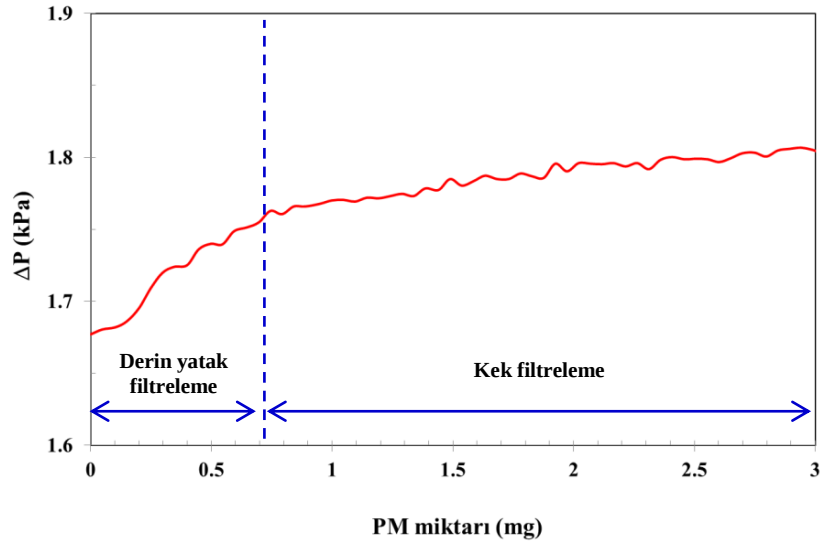


Şekil 4.17. PM tabakasında oluşan kanalların ayrıntılı gösterimi

Karşılaştırma yapma amacıyla şekil 4.18’de AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarının PM yükleme sırasındaki ΔP değerleri bir arada verilmiştir. BC-0 kompozisyonu AC serisinin aksine tipik PM tutma davranışına sahiptir. Şekil 4.19’da görüldüğü gibi artan PM miktarı ile ΔP değeri derin yatak filtreleme aşamasında artış göstermiş ve kek filtrelemeye geçilerek artış karalı bir hale ulaşmıştır.



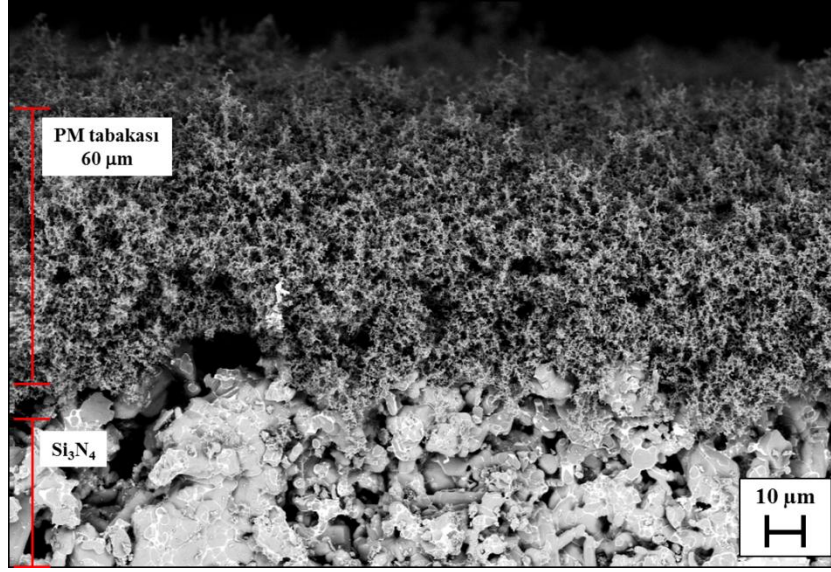
Şekil 4.18. BC-0 kompozisyonunda PM tutma sırasında ΔP ’de meydana gelen değişim



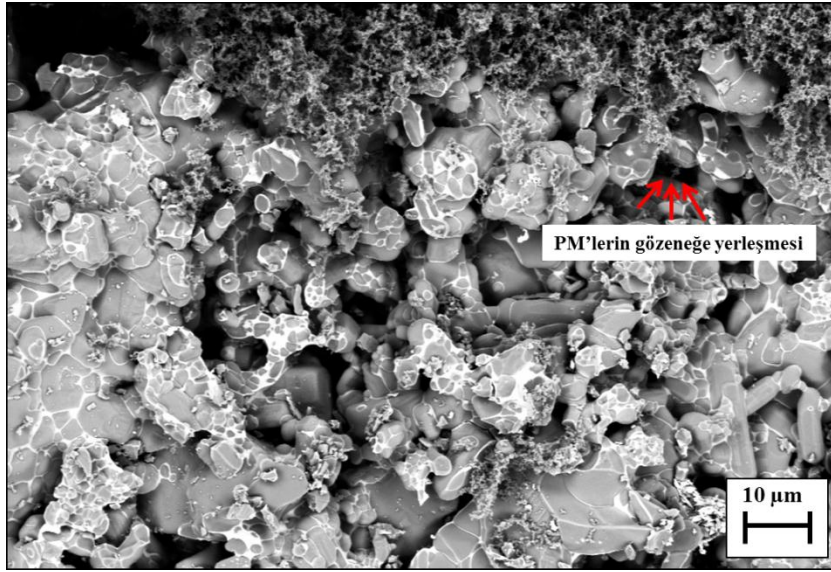
Şekil 4.19. BC-0 kompozisyonunda derin yatak ve kek filtreleme aşamaları

BC-0 kompozisyonu, PM tutma sırasında genel malzeme davranışını göstermiş ve derin yatak ardında kek filtreleme malzemede gerçekleşmiştir. Malzemedeki ΔP %15 civarındadır.

Davranıştaki farklılaşmayı açıklamak amacıyla BC-0-4 numunesinin kesit yüzeyinden SEM incelemesi yapılmıştır. Şekil 4.20’de görüldüğü gibi BC-0-4 yüzeyinde oluşan PM tabakasının kalınlığı 60 μm olup çok yoğun olmayan yapısıyla AC serinde oluşan tabakalara benzemektedir. Davranıştaki farklılaşmanın nedeni Şekil 4.21. ile görülmüştür. Çubuksu tanelerin oluşturduğu içyapının aksine eş eksenli taneler numuneye PM’nin nüfuz etmesine izin vermiştir. Şekilde de belirtildiği gibi gözeneklerde PM’ye rastlanmıştır. Gözeneklerin tıkanması nedeniyle de ΔP değerleri tüm numunelerde artmıştır.



Şekil 4.20. PM tutma sonrası BC-0-4 numunesinin ve PM tabakasının genel SEM görüntüsü



Şekil 4.21. PM'lerin Si_3N_4 içindeki dağılımı

PM tabakası oluşmasından sonra numunelerin geçirgenlik değerleri yeniden hesaplanmıştır. PM yükleme testleri 4 lt/dk sabit akış oranında yapıldığından PM içermeyen numunelerin geçirgenlikleri de yeniden hesaplanmıştır. PM tabakası içeren numunelerin geçirgenliklerinin hesaplanması karışımlar kuralı ile yapılmıştır. PM tabakasına paralel (akış yönüne dik) geçirgenlik için Eşitlik 4.12

ve dik yöndeki (akış yönüne paralel) geçirgenlik içinse Eşitlik 4.13'te kullanılmıştır.

$$k_T = k_{SN} V_{SN} + k_{PM} V_{PM} \quad (4.12)$$

$$k_T = \frac{k_{SN} + k_{PM}}{k_{PM} V_{SN} + k_{SN} V_{PM}} \quad (4.13)$$

Eşitlikte k: ifadesi geçirgenliği ve V: ifadesi de hacmi belirtmektedir. T: PM yüklenmiş numuneyi, SN: Si₃N₄'ü ve PM: PM'yi ifade etmektedir. Koltsakis ve ark. [99] PM geçirgenliğini 1.1x10⁻¹⁴ m² olarak hesaplamışlardır ve çalışma sırasında da bu değer kullanılmıştır. Hesaplanan geçirgenlik değerleri deneysel değerlerle birlikte Çizelge 4.2'de verilmiştir. PM tutma öncesi ve sonrasında ulaşılan ΔP değerlerinin birbirine yakın olmasından dolayı yükleme sonrası geçirgenlikte çok küçük bir azalma meydana gelmiştir. PM tutma sırasında ΔP değeri artan BC-0 kompozisyonunda da benzer bir etki görülmüştür. Her iki kompozisyon için ölçülen deneysel geçirgenlik değerleri seri ve paralel olarak hesaplanan değerler arasında olduğundan yönteminin geçirgenlik değerlerini hesaplamak için güvenilir olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.4. PM yüklenmiş AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarının hesaplanan geçirgenliklerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması

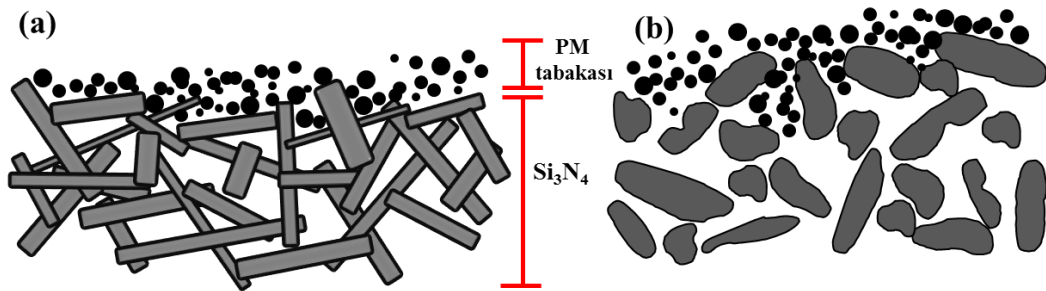
Kompozisyon	Deneysel k₁, (m²)	PM tabakasına // k₁, (m²)	PM tabakasına ⊥ k₁, (m²)
AC-0	1.55x10 ⁻¹³	—	—
BC-0	2.65 x10 ⁻¹³	—	—
AC-0+PM	1.34x10 ⁻¹³	1.3x10 ⁻¹³	2.12x10 ⁻¹³
BC-0+PM	2.5x10 ⁻¹³	2.5x10 ⁻¹³	2.92x10 ⁻¹³

4.3.5. Si₃N₄ içyapısının PM tutma davranışına etkisi

Tez çalışması ile üretilen farklı içyapıya sahip Si₃N₄'lerin birbirlerinden farklı PM tutma davranışı sergilemesi içyapının bu özellik üzerindeki önemini gösterir. Şekil 4.22'de gösterildiği gibi çubuksu ve düzensiz dağılan Si₃N₄ taneleri, AC serisi numunelerin yüzeyinde PM'nin numune içine yerleşmesini engelleyen bir bariyer olarak görev yapmaktadır. Yüksek ΔP ve düşük geçirgenliğe neden olmasına karşın bu özel içyapı PM tutma sırasında malzemeye üstünlük 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.

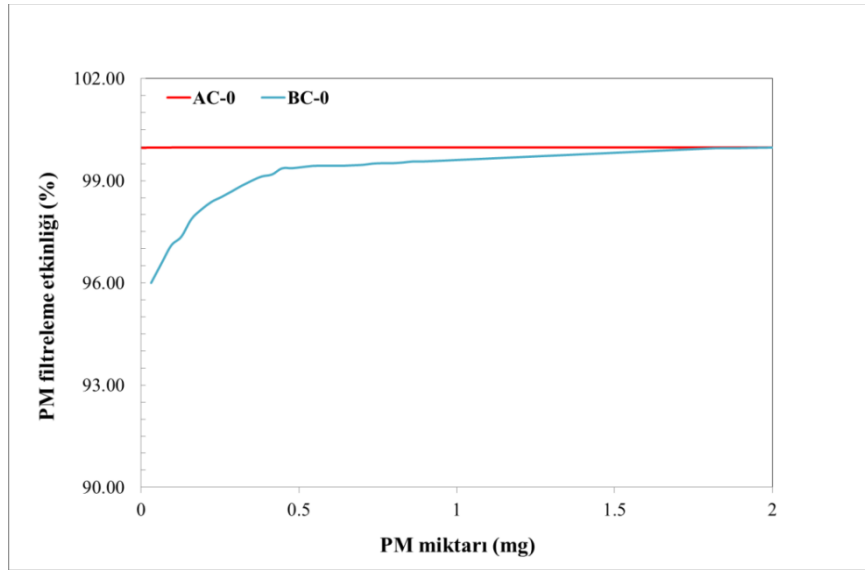
AC serisinden farklı olarak BC kompozisyonu PM tutma sırasında her filtre malzemesinin gösterdiği davranışı sergilemiş, artan PM miktarı ile ΔP değeri de artmıştır. Eş eksenli yapıdaki tanelerin PM'lerin numuneye sızabileceği boşluklar yaratacak şekilde paketlenmesi malzemenin PM tutma davranışını açıklamaktadır. Sonuç olarak malzemedeki tane şekli ve tanelerin malzemede gösterdiği dağılım PM tutma davranışını belirlemektedir.



Şekil 4.22. PM tutma davranışının (a) AC-0 ve (b) BC-0 kompozisyonlarında gerçekleşmesinin şematik gösterimi

4.3.6. PM filtreleme etkinliği

DPF'lerin önemli özelliklerinden bir tanesi olan PM filtreleme etkinliğinin ölçülmesi sonrasında, üstün PM tutma davranışından dolayı AC serisi numuneler yüksek PM filtreleme göstermişlerdir. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi AC-0 kompozisyonu BC-0'a kıyasla daha yüksek filtreleme kapasitesine sahiptir. AC-0'ın filtreleme kapasitesi %99.97 iken BC-0 için bu değeri başlangıçta %96 olup yüzeyde biriken PM tabakası sayesinde zamana bağılı olarak artmıştır. Dizel otomobil şehir içi kullanım sırasında (ortalama 30 km/saat hızda) salınan toplam PN değeri (PM sayısı) 1.5×10^{14} adettir [100]. Bu değeri Euro 5b'de istenen PN değerine oranlandığında bir DPF'nin en az %99.6 PM filtreleme etkinliğine sahip olması gerekir. AC-0 kompozisyonu yüksek filtreleme etkinliği nedeniyle bu değeri sağlayabilecek potansiyeldedir.

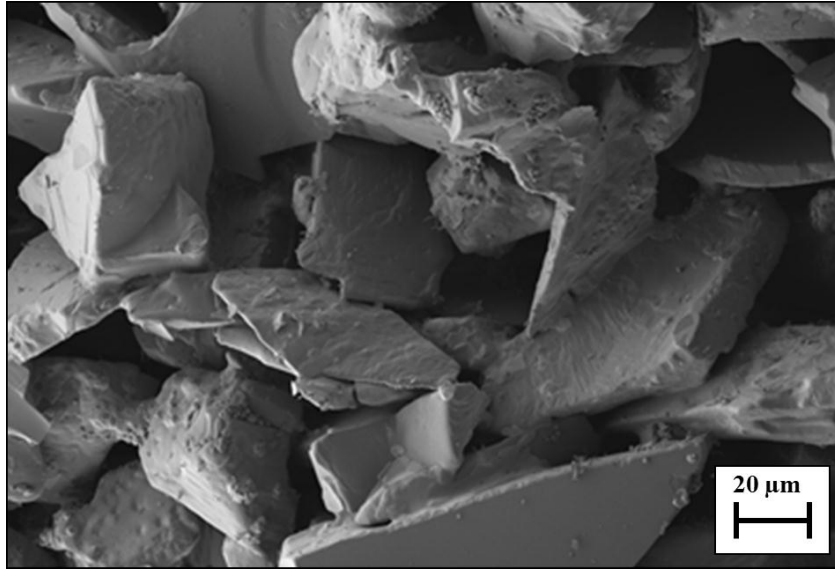


Şekil 4.23. AC-0 ve BC-0 kompozisyonlarında artan PM miktarına bağılı olarak değışen PM filtreleme etkinliği

PM salınım standartlarının gittikçe düşürülmesi nedeniyle araştırmalar yüksek filtreleme etkinliğine sahip DPF'lerin üretilmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Si_3N_4 'ün yüksek filtreleme kapasitesi malzemeye bu alanda önemli bir avantaj sağlamaktadır.

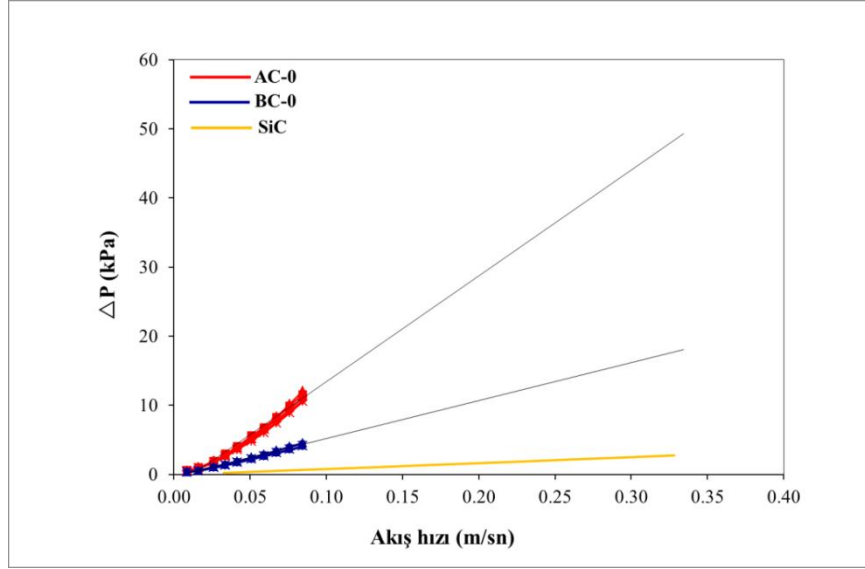
4.3.7. Üretilen Si_3N_4 malzemelerin ticari SiC ile karşılaştırılması

Fraunhofer Enstitüsü Seramik Teknolojisi ve Sistemleri Bölümü'nde üretilen ticari SiC, sıvı hal sinterlenmesi ile 1925°C 'de Ar atmosferi altında sinterlenmiştir. Malzemenin açık gözenek değeri %50 değerinde ve ortalama gözenek boyutu $10\ \mu\text{m}$ 'dir. İçyapıda üretilen SiC taneler $20\text{-}60\ \mu\text{m}$ boyutunda olup köşeli ve eş eksenli yapıya sahiptir. Şekil 4.24'de SiC malzemenin içyapısı verilmiştir.



Şekil 4.24. Ticari SiC malzemenin içyapısı

Büyük gözenek boyutu nedeniyle malzemede oluşan ΔP küçük olduğundan Si_3N_4 'e kıyasla daha yüksek akış oranlarında malzemenin geçirgenlik özellikleri karakterize edilebilmektedir. Çalışma sırasında $30\ \text{lt/dk}$ akış oranı kullanılmış olup karşılaştırma yapabilmek için Si_3N_4 numunelere ekstrapolasyon yapılmıştır. Her üç malzemenin ΔP -akış hızı çizgesi Şekil 4.25'de verilmiştir. En yüksek akış hızında SiC'de $2.7\ \text{kPa}$, BC-0'da $18\ \text{kPa}$ ve AC-0'da da $50\ \text{kPa}$ ΔP oluşmuştur.



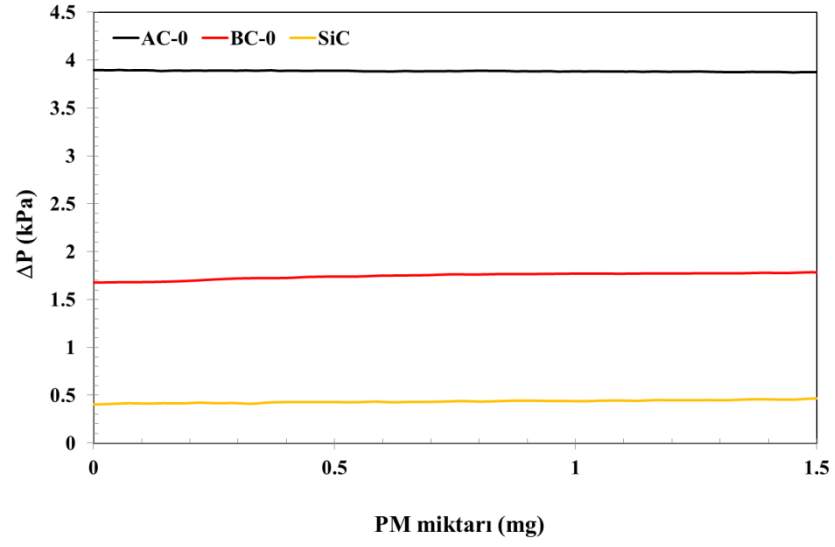
Şekil 4.25. Ticari SiC'ün ΔP değerinin çalışma ile üretilen malzemelerle karşılaştırılması

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 4.5'de verilmiştir. SiC, Si_3N_4 'e kıyasla 10-15 kat daha yüksek k_1 değerine sahiptir.

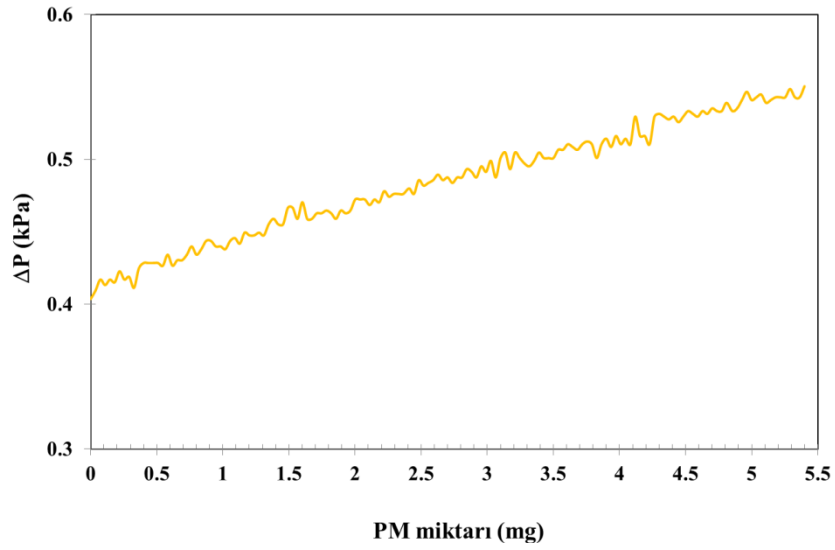
Çizelge 4.5. Ticari SiC geçirgenlik değerlerinin çalışma ile üretilen malzemelerle karşılaştırılması

Kompozisyon	$k_1, (m^2)$	$k_2, (m)$
AC-0	7.93×10^{-14}	8.73×10^{-10}
BC-0	2.04×10^{-13}	3.82×10^{-9}
SiC	1.1×10^{-12}	8.45×10^{-7}

SiC'e uygulanan PM yükleme testi sonrası her üç malzemenin davranışı Şekil 4.26'daki çizgede verilmiştir. Şekil 4.27'de görüldüğü üzere SiC'de PM yükleme sırasında belirgin bir ΔP artışı gerçekleşmiştir SiC'de %37 olmuştur.

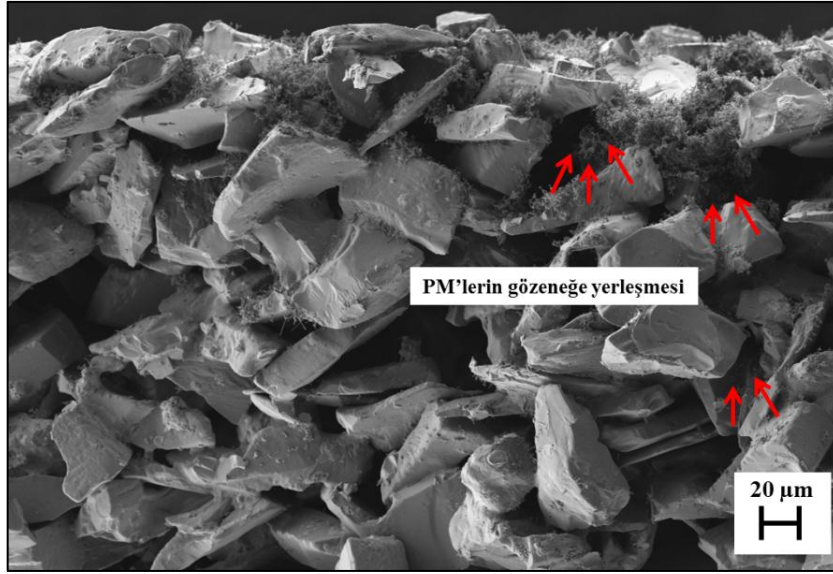


Şekil 4.26. Ticari SiC'ün PM yükleme davranışının çalışma ile üretilen malzemelerle karşılaştırılması



Şekil 4.27. Ticari SiC'ün PM yükleme davranışı

PM'lerin SiC içinde dağılımını görmek için yapılan SEM incelemesi Şekil 4.28'de görüldüğü gibi PM'ler hem malzemenin iç kesimine hem de yüzeye yakın bölgelere nüfuz ettiğini göstermiştir. Yüzeyden iç kesime doğru gidildikçe PM yoğunluğu azalmaktadır.



Şekil 4.28. SiC’de PM’lerin gözeneğe yerleşmesi

4.4. Genel Sonuçlar ve Öneriler

DPF malzemeler üzerine yapılan son çalışmalar ağırlıklı olarak malzemenin performansını arttırmaya yöneliktir. Bu nedenle Şekil 4.29’da görüldüğü gibi bu çalışmaya ait yapı-özellik-performans şeması oluşturularak süreçte uygulanan işlemlerin performans aşamasına kadar malzeme üzerinde yaptığı değişiklik incelenmiştir.

Gözenek oluşturucu ilave kullanılması beklenildiği üzere Si_3N_4 ’ün ΔP değerini azalarak geçirgenliğini yaklaşık olarak iki kat arttırmıştır.

Farklı Si_3N_4 kaynağı kullanılmasıyla farklı içyapıya sahip iki malzeme üretilmiştir. Çubuksu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin yapıda düzensiz yönlenmesi ile küçük gözenek boyutuna ve yüksek gözeneğe sahip, eş eksenli ve kaba $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin düzgün paketlenmesi ile de büyük gözenek boyutuna ve düşük gözeneğe sahip malzeme üretilmiştir. İlk yapı daha karmaşık bir gözenek ağı oluşturarak dolambaçlılık etkisiyle de yüksek ΔP ve düşük geçirgenlik değerlerine neden olmuştur. Diğer yapı ise havanın daha rahat ilerleyebileceği şekilde düzgün bir gözenek ağı yaratarak dolambaçlılık etkisini azaltmış ve malzemenin geçirgenliğini 10 kat arttırmıştır. Geçirgenlikteki bu düzelmelere karşın ulaşılan değerler DPF malzemeler için istenen geçirgenlik değerlerinin hala altındadır.



Şekil 4.29. Tez çalışmasına ait yapı-özellik-performans ilişkisini gösteren şema

Diğer bir performans özelliği olan PM tutma ise anizotropik $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinden oluşan malzemede sıra dışı bir davranış göstermiştir. PM tutma aşamasında tüm filtre malzemelerin derin yatak filtreleme aşamasında görülen ΔP artışına rastlanmamış ve test süresince sadece kek filtreleme görülmüş bu nedenle de ΔP değeri çok az artış göstermiştir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin gelişigüzel dağılımı sonrası oluşan yapı, PM'leri yüzeyde tutmuş bu nedenle de malzeme üstün PM tutma özelliğine sahip olmuştur. İzotropik tanelerden oluşan yapı ise PM'in malzeme içinde ilerleyebileceği düzenli gözenek ağına sahip olduğundan bilinen filtreleme davranışını göstermiştir. α -tozundan hazırlanan malzemenin PM filtreleme kapasitesi de oldukça yüksek çıkmıştır. Ticari SiC'ün filtreleme kapasitesi %95 iken AC-0 için bu değer %99.97 olarak ölçülmüştür. PM tutmada olduğu gibi BC-0'ın PM filtreleme kapasitesi de düşüktür çıkmıştır. Yaklaşık filtreleme değeri %96 olarak ölçülmüştür.

Yüksek gözeneğe, düşük gözenek boyutuna ve yüksek PM tutma kapasitesine sahip olması nedeniyle AC serisi malzemeler, giriş membran DPF uygulamaları için uygun bir kaplama malzemesi olabilecek potansiyele sahiptir. Tez çalışmasının son bölümünde bu konuya yönelik yapılan çalışmalar yer almıştır.

5. MEMBRAN KAPLAMA UYGULAMASINA YÖNELİK OLARAK SiC DPF ALTlikLARIN Si₃N₄ İLE KAPLANMASI

5.1. Amaç

İlk iki bölüm sonrası ulaşılan sonuçlar Si₃N₄'ün DPF altlık olarak kullanımın yanı sıra giriş membran uygulamaları için uygun bir kaplama malzemesi olarak kullanım potansiyelinin olabileceğini göstermiştir.

SiC DPF altlıkların, Si₃N₄ ile kaplanmasıyla, yüksek PM filtreleme kapasitesine sahip olan yüzey sayesinde kurum altlığa nüfuz etmeden tutulacak, altlığa PM ulaşmadığı için derin yatak filtreleme gerçekleşmeyecek ve malzemede ΔP artışı görülmeyecektir.

Si₃N₄ kaplama yaş ve kuru olmak üzere iki farklı yöntemle SiC altlığa uygulanmıştır. Her iki yöntemin sağladığı avantajların yanında gelişmeye açık noktaları bulunmaktadır. Çalışma ile altlığın başlangıç ΔP değeri kaplama kalınlığına bağlı olarak %73-160 arasında yükselmiş fakat PM yükleme sırasında görülen ΔP artışının %369'dan %38'e düşmesi çalışmanın devamı için önemli bir motivasyon olmuştur.

5.2. Yöntem

5.2.1. Yaş kaplama çalışmaları

Kaplama için uygulanan çamur AC-0 kompozisyonundan hazırlanmıştır ve SiC altlıklara daldırarak kaplama (dip-coating) yöntemi ile uygulanmıştır. Sinterleme koşulları Si₃N₄ malzemelere uygulanan koşullarla aynı olmasına karşın malzemelerde dekompozisyon yaşanmıştır. Dekompozisyonu engellemek için basınç 0.1 MPa değerinden 0.5 MPa'a çıkarılmıştır. Ayrıca, disk numunelerin deformasyonunu önlemek için numunelerin üzerine yük oluşturacak şekilde ağırlıklar koyularak sinterleme yapılmıştır. Sinterleme işleminin ardından ΔP ve PM tutma testleri bölüm 4.2.3.'te belirtildiği gibi yapılmıştır. Kaplama kalınlığının ölçümü ve içyapı incelemesi SEM ile yapılmıştır.

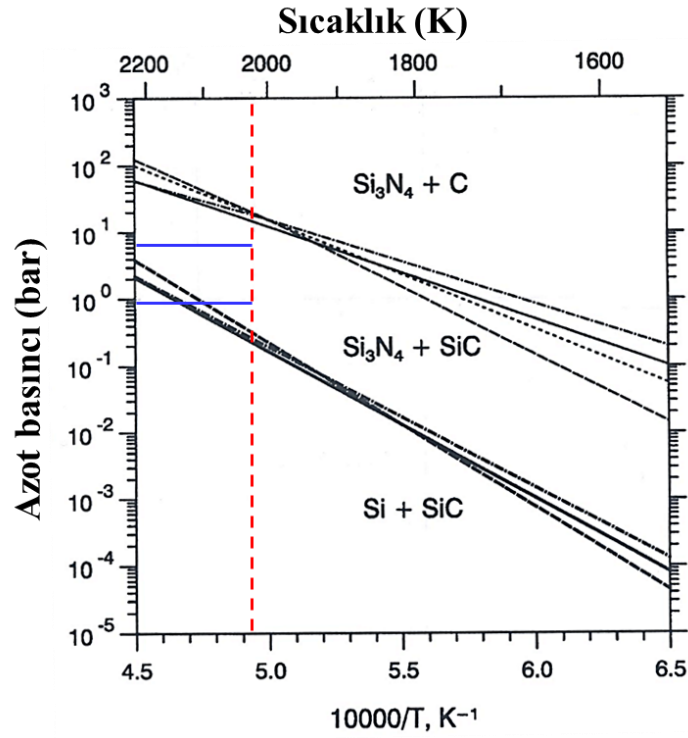
5.2.2. Kuru kaplama çalışmaları

Yaş kaplama sırasında karşılaşılan bazı sorunlar kaplama çalışmalarının kuru olarak yapılıp yapılamayacağını araştırmaya yöneltmiştir. AC-0 kompozisyonundan hazırlanan çamur 100°C’de, 24 saat süreyle kurutulmuştur. Altlık ve kaplamanın birbirleriyle bağlanmasını arttırmak için uygulama öncesi bağlayıcı (DecoFlux GR-103) kullanılmıştır. Kuru kaplama basınç kaybı ve PM yükleme test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Aerosol üreticide aerosol haline getirilen AC-0 kompozisyonu, kaplama kalınlığını kontrol edebilmek için 5-10-15 dk. süre ile bal peteği şekilli SiC altlıklara uygulanmıştır.

5.3. Sonuçlar

5.3.1. SiC/Si₃N₄ numunelerin özellikleri

Kaplama yapılan numunelerin ilk sinterleme işlemi sonrasında yaşanan dekompozisyon sorunu nedeniyle SiC ve Si₃N₄’ün birlikte sinterlenebileceği koşullar araştırılmıştır. Sıcaklık, sinterleme yapılan atmosfer/basınç, karbon aktivitesi gibi birçok değişken sinterleme sırasında göz önünde bulundurulmalıdır [101]. Herrmann ve ark. [102] yaptıkları derleme çalışması ile sıcaklık ve azot basıncına bağlı olarak SiC ve Si₃N₄’ün termodinamik kararlılık bölgesini Şekil 5.1’de görüldüğü gibi oluşturmuşlardır. Şekildeki alt bölgede Si₃N₄, üst bölgede de SiC kararsızdır. Sinterleme sıcaklığı ve basıncı kararlılık bölgesi içinde olup, Si₃N₄ kararsızlık bölgesine daha yakındır. Bu nedenle, ikinci sinterleme denemesinde basınç 0.5 MPa çıkarılmış ve olumlu sonuç alınmıştır.



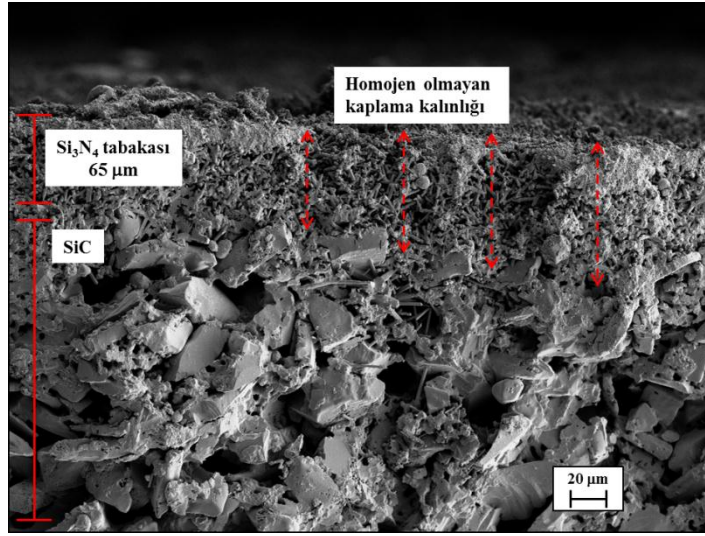
Şekil 5.1. SiC ve Si₃N₄ termodinamik kararlılık bölgesi

Yaş kaplama sonrası ulaşılan kaplama ağırlıkları ve birim alan başına düşen ağırlık değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Kaplama işlemi sırasında uygulanan tabakanın ağırlığı 0.27-0.36 g arasında değişmekte olup yöntemin en olumsuz yönü tabaka ağırlığının ve dolayısıyla kalınlığının kontrol edilememesi olarak karşımıza çıkmıştır.

Çizelge 5.1. Yaş kaplama sonrası elde edilen kaplama ağırlığı ve birim ve birim alan başına düşen ağırlık değerleri

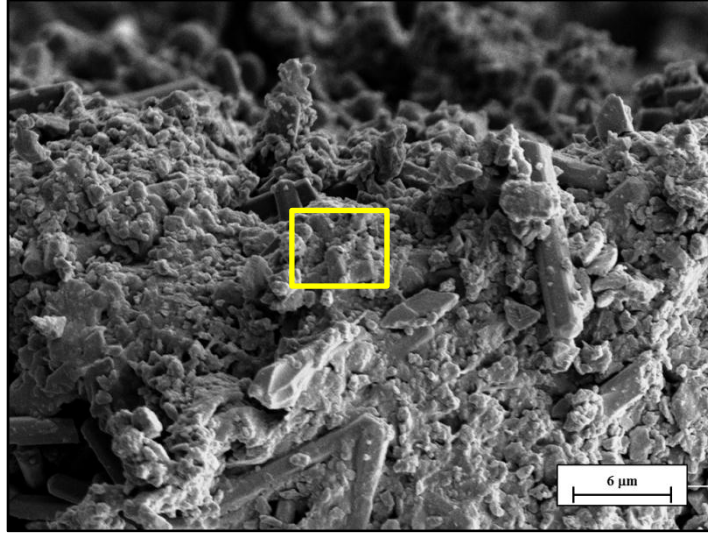
Numune	Ağırlık (g)	Ağırlık/birim alan (g/cm ²)
F-1	0.28	0.16
F-2	0.27	0.15
F-3	0.36	0.21
F-4	0.29	0.17

Kaplamaya ait Şekil 5.2'deki SEM görüntüsüne göre SiC altlığın üzerinde ortalama 65 μm kalınlığında Si_3N_4 tabakası oluşmuştur. Yaş kaplama ile kaplama kalınlığı kadar kalınlığının dağılımını da kontrol etmesi güçtür. Şekilde görüldüğü gibi kalınlık bazı bölgelerde 90 μm 'ye ulaşmıştır. Bir diğer farklılaşma da kaplamanın yoğunluğundadır. İç kısımdan yüzeye doğru gidildikçe kaplamanın yoğunlaştığı görülmüştür. Yoğunlaşma nedenini açıklayabilmek için her iki bölge SEM ile incelenmiş ve EDX analizi yapılmıştır.

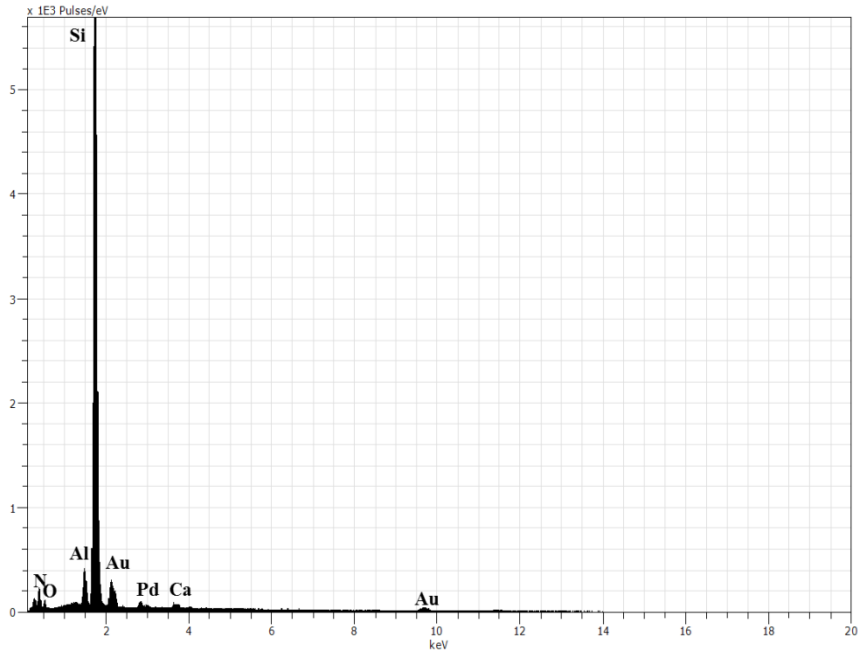


Şekil 5.2. Disk SiC altlığa yapılan Si_3N_4 kaplamaya ait SEM görüntüsü

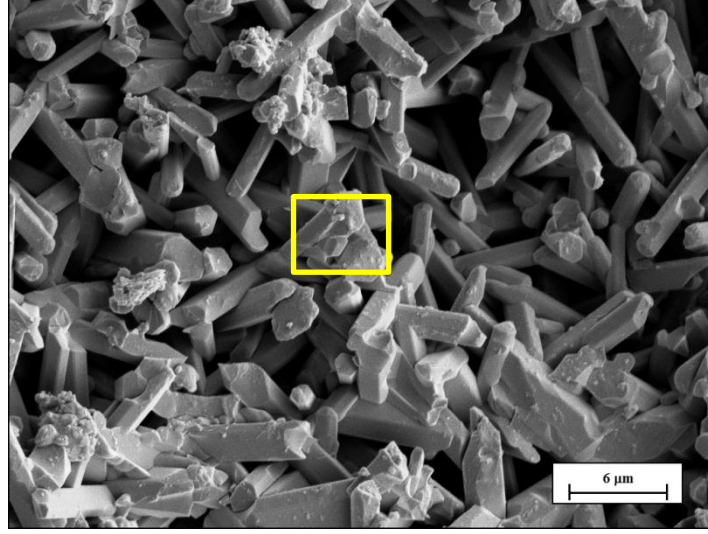
Şekil 5.3'de yoğunlaşmış yüzeyin ayrıntılı görüntüsü verilmiştir. Şekil üzerinde gösterilen bölgeden EDX analizi yapılmış ve bölgede Si, Al, N, O, C ve Ca elementlerine rastlanmıştır. Bölgeye ait elementel dağılım Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Şekil 5.5'de görüldüğü gibi kaplamanın iç kısmına doğru daha gözenekli bir yapı oluşmuş alınan EDX sinyallerine (Şekil 5.6.) göre yapıda yine aynı elementler benzer miktarlarda tespit edilmiştir. Analiz sonuçları kaplama yoğunluğundaki farklılaşmanın herhangi bir farklı fazın oluşumu nedeniyle meydana gelmediğini göstermiştir.



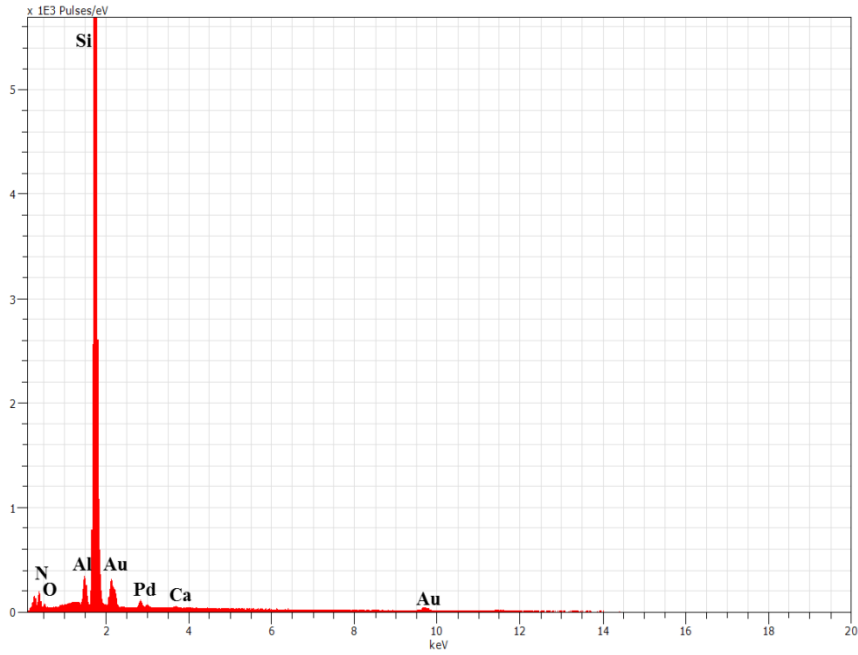
Şekil 5.3. Si₃N₄ kaplamanın yüzeyinde oluşan yoğunlaşmış bölge



Şekil 5.4. Kaplamada yoğunlaşmış bölgeye ait EDX analizi



Şekil 5.5. Si_3N_4 kaplamanın iç kısmında oluşan gözenekli bölge



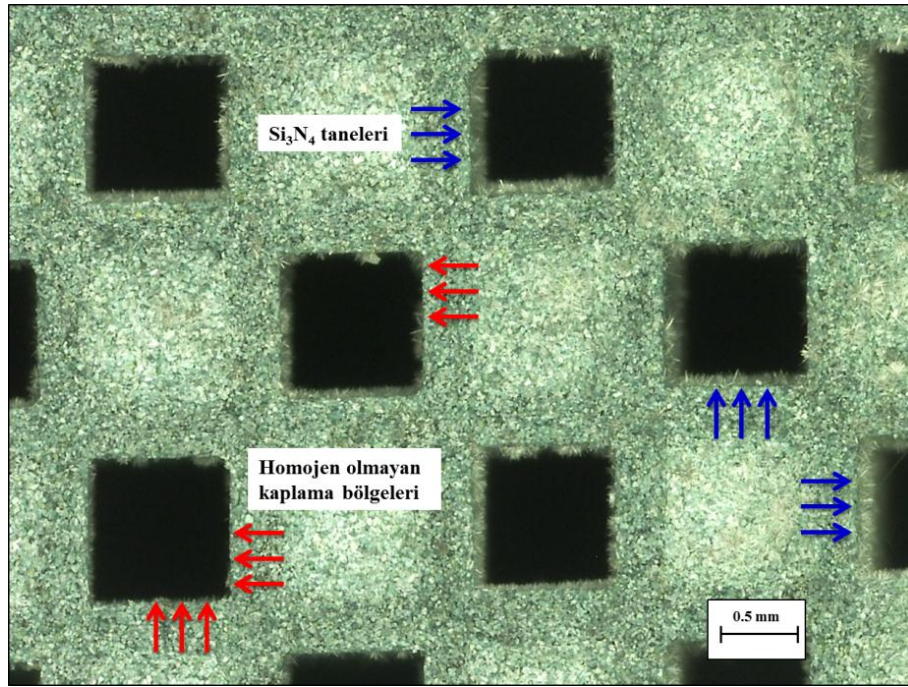
Şekil 5.6. Kaplamanın iç kısmındaki gözenekli bölgeye ait EDX analizi

Yaş kaplamada karşılaşılan sorunlar kuru kaplama ile aşılmaya çalışılmış ve tabakanın ağırlığının kontrol edilmesi aşamasında başarılı olunmuştur. Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi yaş kaplama ile elde edilen en düşük ağırlık 0.27 g iken kuru kaplama ile bu değer 0.09 g’a düşürülmüştür.

Çizelge 5.2. Kuru kaplama sonrası elde edilen kaplama ağırlığı ve birim alan başına düşen ağırlık değerleri

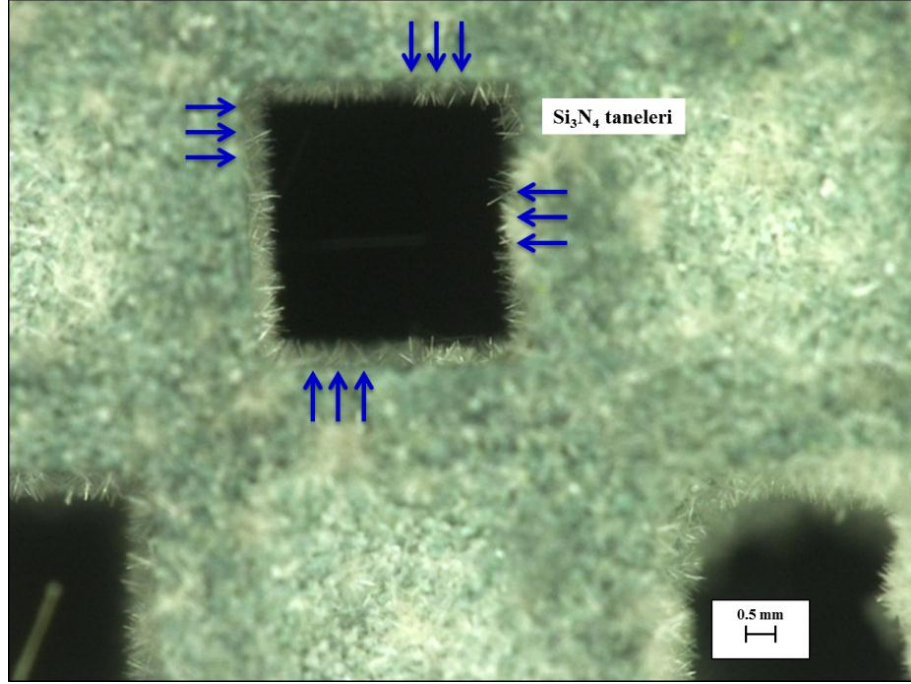
Numune	Ağırlık (g)	Ağırlık/birim alan (g/cm ²)
S-1	0.09	0.001
S-2	0.06	0.0007
S-3	0.13	0.0014
F-2	0.27	0.15

Kuru kaplanmış bal peteği numuneler optik mikroskop ile incelenmiş ve Şekil 5.7’de genel bir görüntü verilmiştir. Bu yöntemle yapılan kaplama ile daha az malzeme kullanıldığından sterik etki oluşmamış bu nedenle oldukça uzun Si_3N_4 taneleri üretilebilmiştir. Buna karşın kuru kaplama ile şekilde gösterildiği gibi hücreler eşit miktarda kaplanamamıştır.



Şekil 5.7. Bal peteği SiC altlığa yapılan Si_3N_4 kaplamaya ait optik mikroskop görüntüsü

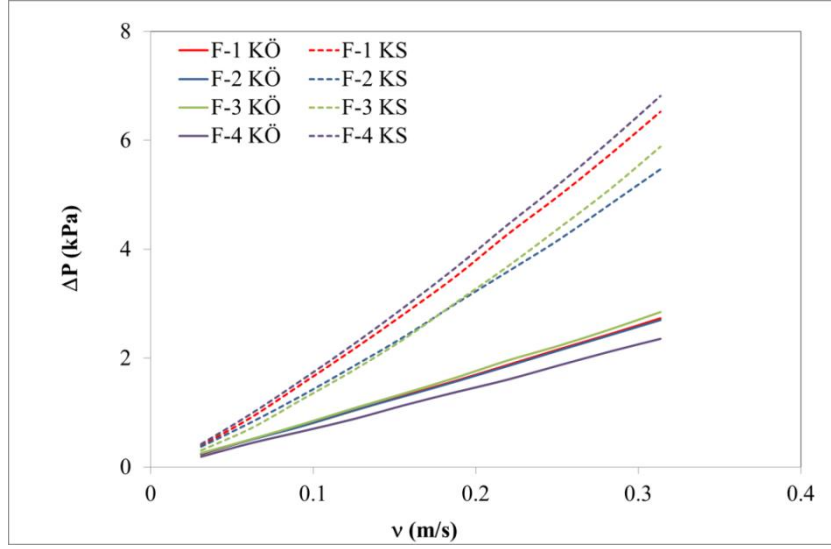
Si_3N_4 taneleri yakından incelendiğinde kuru kaplamanın tane büyümesine sağladığı katkı daha belirgindir. Şekil 5.8’de verildiği gibi yaklaşık uzunluğu 100 μm olan tanelerin oluştuğu görülmektedir. Yaş kaplama ile elde edilen diğer bir fark kaplamanın oldukça düşük yoğunluğa sahip olmasıdır.



Şekil 5.8. Si_3N_4 kaplama ile oluşan çubuksu taneler

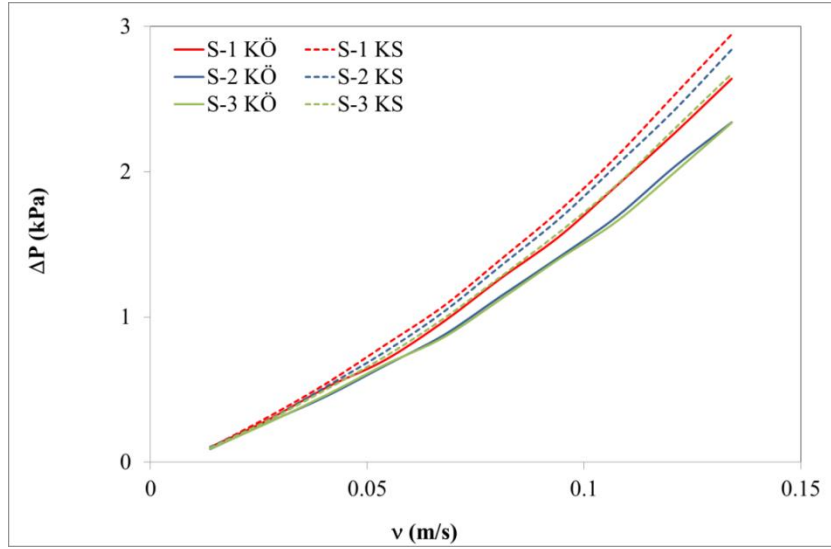
5.3.2. $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ numunelerin ΔP ve geçirgenlik değerleri

ΔP testi disk numuneler için 30 lt/dk ve bal peteği numuneler için 500 m^3/s akış oranlarında yapılmıştır. Kaplamanın SiC malzemelerin özelliklerine etkisini gözlemleyebilmek için kaplama öncesi de malzemelerin ΔP değerleri ölçülmüştür. Yaş kaplama ile disk numunelerin ΔP değerleri Şekil 5.9’da verildiği gibi %70-160 oranında artış göstermiştir. Artışın nedenleri ise kaplama kalınlığı ve yüzeyde oluşan yoğun bölge sonucu gaz geçirgenliğinin azalmasıdır.



Şekil 5.9. Yaş kaplama öncesi ve sonrası numunelere ait ΔP -akış hızı çizgesi (KÖ: kaplama öncesi, KS: kaplama sonrası)

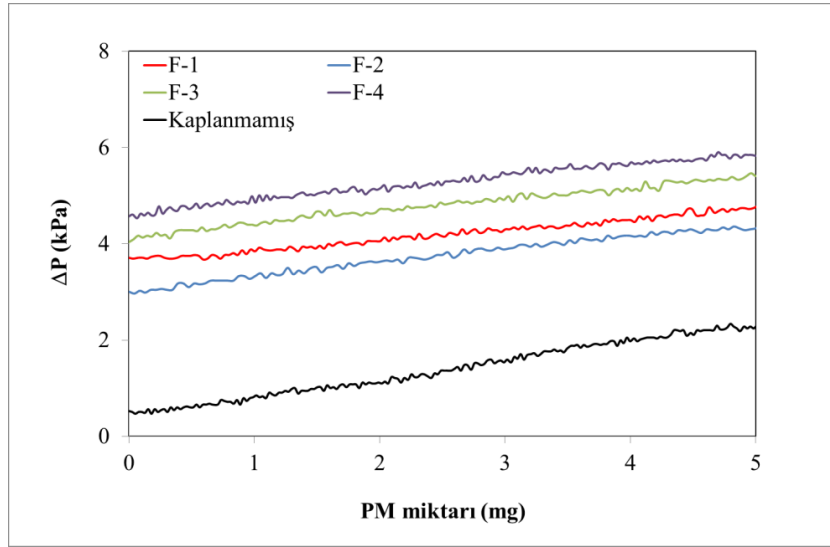
Kuru kaplanmış bal peteği numunelerde ise ΔP artışı %9-17 değerine kadar düşmüştür. Kaplama yönteminin ΔP değerine etkisi Şekil 5.10'da görülmektedir.



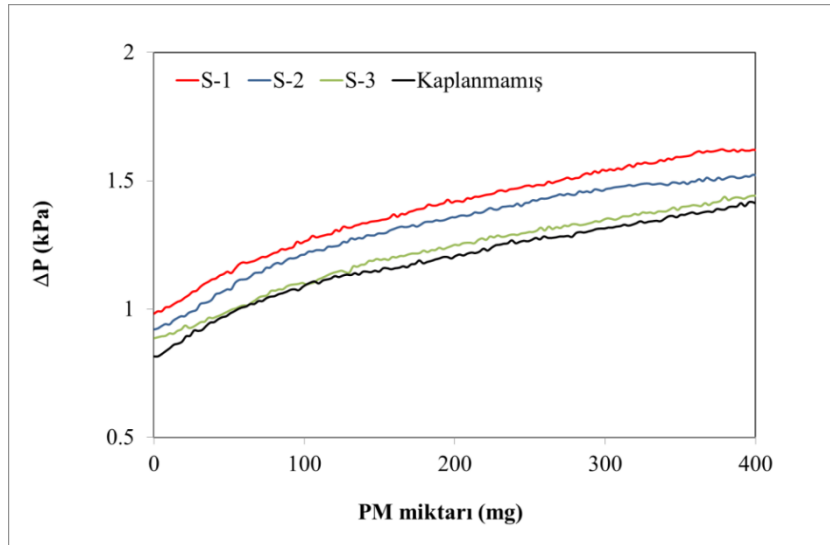
Şekil 5.10. Kuru kaplama öncesi ve sonrası numunelere ait ΔP -akış hızı çizgesi

5.3.3. SiC/Si₃N₄ numunelerin PM tutma davranışı

Kaplamanın PM tutma davranışına etkisi Şekil 5.11’de verilmiştir. Kaplama yapılmamış numunede ΔP %300’den fazla artış gösterirken kaplama ile en yüksek %54 artmıştır. Fakat başlangıç ΔP değeri, kaplanmış numunelere kıyasla kaplanmamış SiC numunede küçük olduğu için son ΔP değeri hala daha küçüktür.



Şekil 5.11. Yaş kaplanan numunelerde PM miktarına bağlı olarak ΔP 'de meydana gelen değişim



Şekil 5.12. Kuru kaplanan numunelerde PM miktarına bağlı olarak ΔP 'de meydana gelen değişim

Çizelge 5.3 ve 5.4’de numunelerin ΔP değerinde meydana gelen değişimler sayısal olarak verilmiştir. Yaş kaplama ile yüksek başlangıç ΔP değeri elde edilmesine karşın PM yükleme sırasındaki ΔP değeri çok düşük değerde kalmıştır.

Çizelge 5.3. Yaş kaplanan numunelerin ΔP değerlerinde görülen değişim

Numune	Ağırlık/birim alan (g/cm ²)	Başlangıç ΔP artışı (%)	PM yükleme sonrası ΔP artışı (%)
F-1	0.16	112.7	33.4
F-2	0.15	83.7	54.6
F-3	0.21	73.33	36.4
F-4	0.17	159.8	35.9
Kaplanmamış SiC			369

Çizelge 5.4. Kuru kaplanan numunelerin ΔP değerlerinde görülen değişim

Numune	Ağırlık/birim alan (g/cm ²)	Başlangıç ΔP artışı (%)	PM yükleme sonrası ΔP artışı (%)
S-1	0.001	9.0	68.2
S-2	0.0007	16.7	65.4
S-3	0.0014	11.4	66.2
F-2	0.15	83.7	54.6
Kaplanmamış SiC			76

Kuru kaplamada ise başlangıç ΔP değerinin düşürülmesine karşın tüm hücrelerin kaplanamaması nedeniyle PM yükleme davranışı, kaplama yapılmayan numune ile benzer olmuştur. Ayrıca, kaplamanın filtrenin derinliğine tam olarak nüfuz edememesi de benzerliğin diğer bir nedeni olabilir.

5.4. Genel Sonuçlar ve neriler

Yapılan alışma ile giriş membran DPF uygulamalarına yönelik olarak SiC/Si₃N₄ malzeme üretimi hem yaş hem de kuru kaplama yöntemi kullanılarak başarı ile gerçekleştirilmiştir. Fakat çalışmanın gelişmeye açık birçok noktası bulunmaktadır. şekil 5.13 ve 5.14’de kullanılan her iki kaplama yönteminin avantaj ve dezavantajları verilerek hangi noktalarda çalışmaya ağırlık verileceği daha rahat görülebilir.

Yaş Kaplama		
✓ Altlık tamamına uygulanabilirliği,	malzemenin kaplamanın	✗ Kaplama kalınlığının kontrol edilememesi ve kalınlık dağılımının homojen olmaması,
✓ Bal peteği derinlemesine yapabilme olanağı.	numunelerde kaplama	✗ Yüksek yoğunluğa sahip yüzey oluşumu ve tane büyümesinin gerçekleşmemesi

şekil 5.13. Yaş kaplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Kuru Kaplama		
✓ Kaplama kalınlığının ve homojenliğinin kontrol edilebilmesi,	malzemenin kaplamanın	✗ özellikle bal peteği numunelerde tüm hücrelerin kaplanmasında karşılaşılan zorluk,
✓ Düşük yoğunlukta kaplama hazırlanabilmesi,	malzemenin kaplamanın	✗ Derinlemesine kaplama yapmanın güç olması.
✓ Yüksek boy/çap oranına sahip tane oluşumu.	malzemenin kaplamanın	

şekil 5.14. Kuru kaplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Yaş kaplama çalışmalarında şu ana kadar çamurun reolojik özellikleri incelenmemiştir. Çalışmanın devamında kaplama kalınlığının kontrolüne çamurun viskozitesi ve tiksotropisinin etkisi incelenebilir. Kuru kaplama çalışmasında ise

toz tane boyutunun kaplama verimliliğine olan etkisi önemli olabilir. Ayrıca, Si_3N_4 başlangıç tozunun yanında Si ve SiO_2 gibi kaynaklardan kullanılması çalışma için yenilikçi bir yaklaşım olabilir.

6. GENEL SONUÇLAR

Tez çalışması ile DPF malzemelerin önemli performans özelliklerinden olan ΔP , geçirgenlik, PM tutma ve PM filtreleme etkinliği üzerine üretim ve içyapının etkisi araştırılmıştır. Araştırma iki farklı Si_3N_4 malzemesi esas alınarak yapılmıştır. Gözenekli Si_3N_4 malzemelerin üretiminde iki farklı başlangıç tozu kullanılmış, diğer süreç değişkenleri sabit tutulmuştur. Malzeme özelliklerinde meydana gelen farklılaşma Çizelge 6.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 6.1. Çalışma ile üretilen malzemelerin özelliklerinin başlangıç tozuna bağlı olarak değerlendirilmesi

Başlangıç tozu	Malzeme Özellikleri	İç yapı
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\uparrow$ gözenek miktarı $\downarrow$ gözenek boyutu	Çubuksu, anizotropik taneler Karmaşık dağılım/gözenek ağı Düşük ortalama serbest yol
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\downarrow$ gözenek miktarı $\uparrow$ gözenek boyutu	Kaba, izotropik taneler Düzgün dağılım/gözenek ağı Yüksek ortalama serbest yol

Hazırlanan farklı özellikteki malzemelere yapılan ΔP testi sonrasında nişasta ilavesi ile malzemenin geçirgenlik değeri 7.93×10^{-14} ’ten $1.61 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ ’ye ve $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ başlangıç tozu kullanılması ile de $2.04 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ ’ye çıkarılmıştır. Geçirgenlik değerlerinde görülen yaklaşık 2.5 katlık artışa rağmen ticari DPF malzemeler (SiC için 1.1×10^{-12}) ile kıyaslandığında tez çalışması ile elde edilen değer hala düşüktür. Yüksek gözenek değerine karşın, düşük gözenek boyutu ve içyapıda karmaşık dağılım gösteren taneleri nedeniyle $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ’den hazırlanan malzemelerin geçirgenlik değerlerinin daha düşük olması, geçirgenlik üzerinde gözenek miktarından çok gözenek boyutu ve içyapının etkisi olduğunu göstermiştir.

Geçirgenliklerinin kötü olmasına karşın $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozundan 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. Gözenekli malzemelerin bu çalışma için önemli olan yapısal özelliklerinin performans özelliklerine olan etkisi Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Performans testleri sonrası ulaşılan özelliklerin yapısal özelliklere olan bağlılığı
(O:nötr, +: artar, -: azalır)

Yapısal Özellik	ΔP	Geçirgenlik	PM tutma ve PM filtreleme etkinliği
Gözenek miktarı	O	O	O
Gözenek boyutu	-	+	-
Uzamış tane yapısı	+	-	+
Dolambaçlılık	+	-	+

Performans testleri sonrası elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde DPF için altlık malzemesi yanında giriş membran DPF uygulamaları için Si_3N_4 'ün kullanım potansiyeli olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu alanda yapılan çalışmaların ilk sonuçları Si_3N_4 kaplama ile SiC DPF malzemelerin PM tutma sırasındaki ΔP artışları 10 kat kadar azaltılmıştır. Yeni bir araştırma alanı olması nedeniyle konunun gelişmeye açık birçok noktası bulunmaktadır.

7. ÖNERİLER

Çalışmada üretilen her iki gruptaki Si_3N_4 malzemelerin düşük geçirgenlik değerleri nedeniyle, otomobil gibi yüksek performansa ihtiyaç duyulan uygulamalarda bu hali ile 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 oluşturucu ilave kullanarak gözeneklerin sürekli birbiri ile temas halinde bulunacağı bir gözenek ağı yaratmak.
- **$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ile hazırlanan malzemenin gözenek boyutunun ve miktarının arttırılması;** Daha yüksek başlangıç geçirgenliğine sahip BC kompozisyonuna gözenek oluşturucu ilave edilmesiyle SiC'e yakın geçirgenliğe sahip malzeme üretmek.

Si_3N_4 'ün geçirgenliğini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar, bu özelliği iyileştirirken PM tutma davranışını kötüleştirebilir. Bu iki özellik arasındaki fayda-zarar ilişkisi gelecek çalışmalarda göz ardı edilmemelidir.

Giriş membran kaplama çalışmalarında şu ana kadar ulaşılan sonuçlar, aşılması gereken üç önemli sorun olduğunu göstermiştir. Birincisi yaş kaplama sırasında yoğunluğu yüksek ve kalın bir tabaka oluşması, ikincisi kuru kaplamanın çok etkin yapılamaması ve üçüncüsü SiC altlık ve Si_3N_4 kaplamanın iki ayrı aşamada ve yüksek sıcaklıklar kullanılarak sinterlenmesi.

Yaş kaplama sırasında kaplama yoğunluğunu ve kalınlığını azaltmak için;

- **Çamurun reolojisinin uygun hale getirilmesi;** Düşük katı oranlarının veya viskozitenin kaplama kalınlığına olan etkisi araştırılabilir.
- **Kaplama malzemesin yoğunluğunun düşürülmesi;** Hazırlanan Si_3N_4 çamura gözenek oluşturucu ilave edilerek tabaka yoğunluğu azaltılabilir. Ayrıca, Si veya SiO_2 gibi farklı başlangıç malzemeleri kullanılabilir.

Kuru kaplamayı daha etkin yapabilmek için;

- **Aerosol oluşturma sürecinin araştırılması;** Aerosol oluşturma sırasında farklı karıştırma hızı veya hava basıncı kullanılarak homojen karışım hazırlanabilir.
- **Si₃N₄ toz özelliklerinin uygun hale getirilmesi;** Farklı boyutta Si₃N₄ toz karışımları kullanarak kaplama etkinliği artırılabilir.
- **Kaplama süresinin etkisinin araştırılması;** Özellikle bal peteği SiC malzemelerin kaplanması, kaplamanın derinliğine işlemesi için farklı sürelerde kaplama yapılabilir.

Sinterleme sürecinin optimize edilmek için;

- **Her iki malzemenin aynı anda sinterlenmesi;** SiC sinterleme sıcaklığının 1900°C'nin üzerinde yapılması ve bu sıcaklıklarda gözenekli Si₃N₄ malzemenin dekompoze olma ihtimalinin yüksek olması nedeniyle süreç oldukça zorlayıcıdır. Dekompozisyonu engellemek amacıyla kullanılacak azot basıncı ise SiC'ün kararlılığını azaltacaktır. Bu nedenle SiC'ün sinterleme sıcaklığının azaltmak üzere çalışmalar yapılabilir.

8. KAYNAKLAR

- [1] <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/world.cfm> (04.06.2012)
- [2] <http://www.epa.gov/aboutepa/history/topics/caa70/11.html> (04.06.2012)
- [3] http://www.corning.com/about_us/inside_corning/history.aspx (04.06.2012)
- [4] <http://www.cdti.com/content/products/dpfs.htm> (04.06.2012)
- [5] Gibson, L.J. ve Ashby, M.F. (1997), “Cellular Solids: Structure and Properties”. Second Edition. Cambridge University Press, Melbourne, Avustralya, 15-47.
- [6] Kelly, A. (2006), “Why engineer porous materials?”, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **364**, 5-14.
- [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.
- [8] Studart, A.R., Gonzenbach, U.T., Tervoot, E. ve Gauckler, L.J. (2006), “Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review”, *J.Am.Ceram.Soc.*, **89** [6], 1771-1789.
- [9] Colombo, P. (2006), “Conventional and Novel Processing Methods for Cellular Ceramics”, *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, **364**, 109–24 (2006).
- [10] <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf> (02.05.2012)
- [11] Suzuki, Y. ve Morgan, P.E.D. (2009), “Meso- and Macroporous Ceramics by Phase Separation and Reactive Sintering Methods” *MRS Bull.*, **34** [8], 587-591.
- [12] Nettleship, I., “Application of Porous Ceramics” (1996), *Key. Eng. Mat.*, **122-124**, 305-324.
- [13] Wara, N.M. (1996), *Processing Macroporous Ceramics through Ceramic-Polymer Dispersion Methods*, Doktora Tezi, University of Minnesota, Materials Science and Engineering Program, Minnesota.
- [14] Lyckfeldt, O. ve Ferreira, J.M.F. (1998), “Processing of Porous Ceramics by ‘Starch Consolidation’”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18**, 131.

- [15] Gonzenbach, U.T., Studart, A.R., Tervoort, E. ve Gauckler, L.J. (2007), Macroporous Ceramics from Particle-Stabilized Wet Foams, *J.Am.Ceram.Soc.*, **90** [1], 16-22.
- [16] Schwartzwalder, K, Somers, H. ve Mich, F. (1963), ABD Patent No: 3090094.
- [17] Woyansky, J.S., Scott, C.E. ve Minnear, W.P. (1992), "Processing of Porous Ceramics", *Am. Ceram. Bull.*, **71**[11], 1674-1675.
- [18] Ramay, H.R. ve Zhang, M. (2003), "Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods", *Biomaterials*, **24**, 3296.
- [19] Nangrejo, M.R. Bao, X. ve Edirisinghe, M.J. (2000), "Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers", *J. Europ. Ceram. Soc.*, **20**, 317-381 .
- [20] Otaa, T., Eitsuka, T., Yoshida, H. ve Adachi, N. (2006), "Porous Apatite Ceramics Derived from Woods", *Adv. Mater. Res.*, **11-12**, 249.
- [21] Sepulveda, P. (1997), "Gelcasting Foams for Porous Ceramics", *Am. Ceram. Bull.*, **76** [10], 61-65.
- [22] Sepulveda, P. ve Binner, J.G.P. (1999), "Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerisation of Organic Monomers", *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19**, 2059-2064.
- [23] Zhang, P., Liu, H., Liua, J., Fan, W. ve and Liu, C. (2008), "Consolidation of Porous Ceramics Using Protein Foam by Microwave Heating", *Key Eng. Mat.*, **368-372**, 1595-1596.
- [24] Lu, G.Q. ve Zhao, X.S. (2004), "Nanoporous Materials: Science and Engineering", Imperial College Press, Londra, İngiltere, 3-4.
- [25] Zivcova, Z., Gregorova, E., Pabst, W., Smith, D.S., Michot, A. Ve Poulier, C. (2009), "Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore forming agent", *J. Europ. Ceram. Soc.*, **29**, 347-348.
- [26] Hotta, Y., Alberius, P. C. A. ve Bergstrom, L. (2003), "Coated Polystyrene Particles as Templates for Ordered Macroporous Silica Structures with Controlled Wall Thickness," *J. Mater. Chem.*, **13** [3], 496-501.

- [27]Chen, F., Shen, Q., Yan, F. ve Zhang, L. (2007), “Pressureless Sintering of α - Si_3N_4 Porous Ceramics Using a H_3PO_4 Pore-Forming Agent” *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [8], 2379–2383.
- [28]Lemos, A.F. ve Ferreira, J.M.F. (2000), “Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation”, *Mat. Sci. Eng. C.* **11**, 35–40.
- [29]Kawai, C. ve Yamakawa, C. (1997), “Effect of Porosity and Microstructure on the Strength of Si_3N_4 : Designed Microstructure for High Strength, High Thermal Shock Resistance, and Facile Machining”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [10] 2705–708.
- [30]Galassi, C. (2006), “Processing of porous ceramics:Piezoelectric materials”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **26**, 2951-2953.
- [31]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.
- [32] Erlebacher, J. Seshadri, R. (2009), “Hard Materials with tunable porosity”, *MRS Bull.*, **34** [8], 561.
- [33]http://www.akpf.org/pub/2003_particle_traps.pdf (05.05.2011)
- [34]Adler, J. (2005), “*Ceramic Diesel particulate Filters*”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2** [6], 429-439.
- [35]Adler, J., (2009) “*Ceramic Diesel particulate Filters-Status and Trends*”,Global Maps for Ceramics, ICC2 Proceedings.
- [36]http://www.ceramicindustry.com/Articles/Cover_Story/1010c9d95bac7010VgnVCM100000f932a8c0 (26.04.2012)
- [37]<http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php> downloaded (26.04.2012)
- [38]Somiya, S., Aldinger, F., Spriggs, R., Uchino, K., Koumoto, K. ve Kaneno, M. (2003), *Handbook of Advanced Ceramic*, Elsevier Inc, Oxford, İngiltere, 379-382.
- [39] Zuberi, B. ve O’Dea, A. (2008), “Beyond Traditional Honeycomb”, *Ceram. Ind.*, **1**, 12-14.
- [40]<http://www.ngk.co.jp/english/news/2001/0514.html> (03.05.2012)
- [41]<http://www.gencat.co.uk/rdpf.asp> (04.06.2012)

- [42]Fino, D. (2007) “Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal”, , *Sci. and Technol. of Adv. Mater.*, **8**, 93–100.
- [43]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.
- [44]http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/deer_2003/session11/2003_deer_merkel.pdf (06.01.2012)
- [45]Heck, R.M., Farrauto, R.J. ve Gulati, S.T. (2009), “Catalytic air pollution control: commercial technology”, John Wiley&Sons, New Jersey, A.B.D., 103-106.
- [46]Iwasaki, S., Mizutani, T., Miyairi, Y., Yuuki, K. ve Makino, M. (2011), “New Design Concept for Diesel Particulate Filter”, *SAE International*, Number:2011-01-0603.
- [47]Watanabe, T. (2011), “Method for Honeycomb Filter”, A.B.D. Patent No: 0198772.
- [48]Miyakawa, N. (2005), “Method for Production Silicon Nitride Filter”, A.B.D. Patent No: 6838026.
- [49]Takeuchi, H., Nakahata, S., Matsuura, T. ve Kawai, C. (1997), “Method of Preparing Ceramic Porous Body”, A.B.D. Patent No: 5695700.
- [50]Ogunwumi, S.B. ve Tepesch, P.D. (2004) “Mullite Aluminum Titanate Diesel Exhaust Filter”, A.B.D. Patent No: 0020846.
- [51]Doty, P.A., Mayer, J.R. ve Hughes, N. (1992), “Regenarable Exhaust Gas Filter Element for Diesel Engines”, A.B.D. Patent No: 5098455.
- [52]Ogunwumi, S.B. (2003), “Strontium Feldspar Aluminum Titanate for High Temperature Applications”, A.B.D. Patent No: 6620751.
- [53]Yamagata, H. (2005), *Science and Technology of Materials in Automotive Engines*, Woodhead Publishing, Cambridge, İngiltere, 228.
- [54]Pyzik, A.J.ve Li, C.G. (2005), “New design of a Ceramic Filter for Diesel Emission Control Applications”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2** [6], 440-451.

- [55] Jayaseelan, D.D., Lee, W.E., Amutharani, D., Zhang, S., Yoshida, K. ve Kito, H. (2007), "In Situ Formation of SiC Nanofibers on Cordierite Substrates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [5], 1603.
- [56] Hayashi, I., Shinahara, N., Watanabe, T. ve Takahashi, H. (2006), "Porous Silicon Nitride for Low Pressure Loss DPF", *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.*, **56**, 25-27.
- [57] Kawai, C., Matsuura T. ve Yamakawa, A. (1999), Separation-permeation performance of porous Si₃N₄ ceramics composed of columnar β-Si₃N₄ grains as membrane filters for microfiltration, *J. Mat Sci*, **34**, 893-896.
- [58] Diaz, A., Hampshire, S. (2004), "Characterisation of porous silicon nitride materials produced with starch", *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24**, 413-419.
- [59] Li, J., Luo, F., Zhu, D. ve Zhou, W. (2006), "Preparation and dielectric properties of porous silicon nitride ceramics", *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, **16**, 487-489.
- [60] Lee, J.S., Mun, J.H., Han, B.D., Kim, H.D., Shin, B.C. ve Kim, I.S. (2004), "Effect of raw-Si particle size on the properties of sintered reaction-bonded silicon nitride", *Ceram. Int.*, **30**, 965-967.
- [61] Lee, B.T. ve Kim, H.D. (2004), "Effect of sintering additives on the nitridation behavior of reaction-bonded silicon nitride", *Mat. Sci.Eng. A*, **364**, 126-131.
- [62] Xu, J., Luo, F., Zhu, D., Su, X. Ve Zhou W. (2008), "Effect of presintering on the dielectric and mechanical properties of porous reaction-bonded silicon nitride", *Mat.Sci.Eng A*, **488**, 167-171.
- [63] 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).
- [64] Shan-Yun, S., Yang, F.J., Gao, J.Q., Zhang, W.H., Jin, Z.H., Janssen, R. ve Ohji, T. (2005), "Porous Silicon Nitride Ceramics Prepared by Reduction-Nitridation Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [9], 2594-2596.
- [65] Yang, F., Yang, F.J., Shan, S.Y., Janssen, R., Schneider, G., Ohji, T ve Kanzaki, S. (2005), "Synthesis of fibrous β-Si₃N₄ structured porous ceramics using carbothermal nitridation of silica", *Acta Mat.*, **53**, 2981-2990.

- [66]Shan, S.Y., Yang, J.F., Lu, Y., Gao, J.Q. ve Niihara, K. (2007), “Effects of carbon source on microstructural evolution and sintering behavior of porous silicon nitride ceramics”, *Scr. Mat.*, **56**, 193-196.
- [67]Yang, F., Yang, F.J., Shan, S.Y., Gao, J.Q. ve Ohji, T. (2006), “Effect of Sintering Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [12], 3843-3845.
- [68]Yang, J.F., Ohji, T., Zeng, Y.P., Kanzaki, S. ve Zhang, G.J. (2003), “Fabrication and Mechanical Properties of Porous Silicon Nitride from Low-Purity Powder”, *J. Ceram. Soc. Jap.*, **111** [10], 758-761.
- [69]Jung, I.C., Cho, S.H., Na, S. W., Lee, J., Lee, H.S. ve Cho, W.S. (2007), “Synthesis of Si_3N_4 whiskers in porous SiC bodies”, *Mater Let.*, **61**, (26),4843-4846.
- [70]Philipse A.P., Schram, H.L. (1991) “Non-Darcian airflow through ceramic foams”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[4], 728-732.
- [71]<http://canteach.candu.org/library/20040601.pdf> (15.09.2011)
- [72]Innocentini, M.D.M., Salvini, V.R. Macedo, A., Pandolfelli, V.C. (1999). “Prediction of ceramics foam permeability using Ergun’s equation” *Mater. Res.*, **2** [4], 283-289.
- [73]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.
- [74]Johnson, D.L., Plona, T.J., Scala, C. (1982), “Tortuosity and acoustic slow waves” *J. Phys. Rev. Let.*, **49**[25], 1840-1844.
- [75]Lammers, F.A. veGoey, L.H.P. (2003), “A numerical study of flash back of laminar premixed flames in ceramic-foam surface burners”, *Comb. and flame*, **133** [1-2], 47-61
- [76]Johnson, T.V. (2012), “Vehicular Emissions in Review”, *SAE Int. J. Eng.* **5**(2).
- [77]Iwasaki, K. (2012), “Innovative Aluminum Titanate Based Diesel Particulate Filter Having Asymetric Hexagonal Cell Geometry”, *SAE International*, Number:2012-01-0838.

- [78] Kuki, T., Miyairi, Y., Kasai, Y., Miyazaki, M. (2004), "Study on Reliability of Wall-Flow Type Diesel Particulate Filter," *SAE Technical Paper* 2004-01-0959.
- [79] Yamaguchi, S., Fuji, S., Kai, R., Miyazaki, M. (2005), "Design Optimization of Wall Flow Type Catalyzed Cordierite Particulate Filter for Heavy Duty Diesel," *SAE Technical Paper* 2005-01-0666.
- [80] Mizuno, Y., Miyairi, Y., Katsube, F., Ohara, E., Takahashi, A., Makino, M., Mizutani, T., Yuki, K., Kurachi, H. (2008), Study on Wall Pore Structure for Next Generation Diesel Particulate Filter, *SAE Technical Paper* 2008-01-0618.
- [81] Furuta, Y., Mizutani, T., Miyairi, Y., Yuki, K., Kurachi, H. (2009), "Study on Next Generation Diesel Particulate Filter" *SAE Technical Paper* 2009-01-0292.
- [82] Sato, F. (2011), "Method for Manufacturing Plugged Honeycomb Structure", A.B.D. Patent No:0262639A1.
- [83] Perera, D.S., Mitchell, D.R.G., Leung, S. (2000), "High aspect ratio β -Si₃N₄ grain growth". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**: 789-794.
- [84] Gregorova, E., Pabst, W. (2007), "Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics—Achievements and problems", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 669-672.
- [85] Slamovic, E.B, Lange F.F. (1992,) "Densification of large pores: I, experiments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**[9], 2498-2508.
- [86] Hoffmann, M.J., Petzow, G. (1994) "Tailored microstructures of silicon nitride ceramics", *Pure Appl. Chem.*, **66**[9], 1807-1814.
- [87] Mitomo, M. Tsutsumi, M. ve Tanaka, H. (1991), "Grain Growth During Gas-Pressure Sintering of β -Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[8], 2441-2445.
- [88] Lange, F.F. (1979), "Fracture toughness of Si₃N₄ as a function of the initial α -phase content", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**[7-8], 428-430.
- [89] Okamoto, Y., Hirotsaki, N., Akimune, Y., ve Mitomo, M., (1997), "Influence of α to β phase transformation on grain growth rate of silicon nitride". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 476-478.

- [90]Krämer, M., Hoffmann, M.J. ve Petzow, G. (1993),“Grain growth studies of silicon nitride dispersed in an oxynitride glass”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[11], 2778-84
- [91]Krämer, M., Hoffmann, M.J., Petzow, G. (1993), “Grain growth kinetics of Si₃N₄ during α/β -transformation” *Acta Metall. Mater.*, **41**[10], 2939-2947.
- [92]Duwez, P., Odell, F. ve Taylor J.F., “Recrystallization of Berillium Oxide Bodies at 2000°C”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1949, **32**[1]. 1-9.
- [93]Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R. (1976), Introduction to ceramics. John&Wiley Sons, Kanada.
- [94]Ergun, S., Orning, A.A. (1949), Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds, *Ind. Eng. Chem.*, **41**[6], 1179-1184.
- [95]www.tsi.com/particle-sizers/ (12.06.2012)
- [96]Mitchell, B.S. (2004), “An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers”. John Wiley&Sons Inc, Kanada.
- [97]Ziel, R., Haus, A. ve Tulke, A., (2008), “Quantification of the pore size distribution (porosity profiles) in microfiltration membranes by SEM, TEM and computer image analysis”, *J. Membrane Sci.*, **323**, 241-246.
- [98]Innocentini M.D.M., Pardo A.R.F., ve Pandolfelli V.C. (2000), “Influence of Air Compressibility on the Permeability Evaluation of Refractory Castables”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[6], 1536-1538.
- [99]Koltsakis, G.C., Stamatelos, A.M. (1997), “Modes of Catalytic Regeneration in Diesel Particulate Filters”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4155-4165.
- [100] Wehner, B., Uhrner, U.,Lowis, S., Zallinger M. Ve Wiedensohler, A. (2009) “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.
- [101] Wada, H., Wang M-J., Tien, T-Y. (1998), “Stability of Phaes in the Si-C-N-o System”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**[10], 837-840.
- [102]Herrmann, M., Schuber, C., Rendtel, A. ve Hübner H. (1998), “Silicon Nitride/Silicon Carbide Nanocomposite Materials: I, Fabrication and Mechanical Properties at Room Temperature”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**[5], 1095-1108,.