



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİPROPİLENİN EKLEMELİ ÜRETİMDEKİ PERFORMANSINA VE
YANMAZLIĞINA ÇİNKO BORAT ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatmanur KARDAŞ

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezli Yüksek Lisans Programı

AĞUSTOS 2023

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**POLİPROPİLENİN EKLEMELİ ÜRETİMDEKİ PERFORMANSINA VE
YANMAZLIĞINA ÇİNKO BORAT ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fatmanur KARDAŞ
(20234899018)
ORCID:**

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezli Yüksek Lisans Programı

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ
ORCID:**

AĞUSTOS 2023



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Fatmanur KARDAŞ

İmzası :

X X X X

ÖNSÖZ

Lisans eğitimim boyunca aldığım derslerle beni bu günlere getiren, lisansüstü eğitimimde de gelişmemi sağlayan, kattığı bilgi ve tecrübesiyle yoluma ışık olan çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus Gümüş'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez sürecimi iş hayatımla bir arada yürütmeme imkan tanıyan, tez yazım sürecinde bana gerekli kolaylığı gösteren ve testlerim için laboratuvardaki imkanlardan yararlanmamı sağlayan Floteks Plastik San. Ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederim. Bu süreçte bana destek olan çalışma arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayatımın her anında maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan canım aileme teşekkürü borç bilirim.

Temmuz 2023

Fatmanur KARDAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Eklemeli Üretim (EÜ)	1
1.1.1 Eklemeli üretimin tarihçesi	2
1.1.2 Eklemeli üretimin önemi, avantajları ve gelecekteki yeri.....	3
1.1.3 Eklemeli üretim prensibi yöntemleri.....	5
1.1.3.1 CAD datasının oluşturulması	6
1.1.3.2 STL formatına dönüştürülmesi	6
1.1.3.3 Tabakaların dilimlenmesi.....	6
1.1.3.4 Üretim parametrelerinin belirlenmesi	7
1.1.3.5 Dosyaların makineye transfer edilmesi.....	7
1.1.3.6 Parçaların eklemeli üretimi, parça eldesi ve uygulama alanı.....	7
1.1.4 Eklemeli üretim yöntemleri	7
1.1.4.1 Tekne (vat) fotopolimerizasyonu	8
1.1.4.2 Malzeme püskürtme	9
1.1.4.3 Bağlayıcı/Yapıştırıcı püskürtme.....	9
1.1.4.4 Toz yatak füzyonu.....	13
1.1.4.5 Levha laminasyonu	14
1.1.4.6 Yönlendirilmiş enerji biriktirme	14
1.1.4.7 Malzeme ekstrüzyonu	15
1.2 Malzeme Ektrüzyonu Eklemeli Üretim Yöntemi.....	15
1.3 PP Özellikleri ve Eklemeli Üretimdeki Yeri.....	18
1.4 Çinko Borat Özellikleri ve Kompozitlerde Kullanımı	25
2. MALZEME VE YÖNTEM	28
2.1 Malzemeler.....	28
2.2 Kompozit Karışımların Hazırlanması ve PP Filamentlerinin Üretimi	28
2.3 Eklemeli Üretim Süreci	31
2.4 Yoğunluk Ölçümleri.....	32
2.5 Eriyik Akış İndeksinin (MFI) Belirlenmesi	33
2.6 Termal Özelliklerin Belirlenmesi	34
2.7 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	35
2.8 Charpy Darbe Özelliklerinin Belirlenmesi.....	35
2.9 Isı Altında Eğilme Sıcaklığının (HDT) Belirlenmesi.....	36

2.10 Yanmazlık Özelliklerinin Belirlenmesi.....	36
2.11 Boyutsal Kararlılığın Belirlenmesi.....	37
3. BULGULAR.....	38
3.1 Yoğunluk Ölçümleri.....	38
3.2 MFI Testleri.....	38
3.3 DSC Testleri.....	40
3.4 Çekme Testleri	41
3.5 Üç Nokta Eğme Testleri	45
3.6 Darbe Testleri	49
3.7 HDT Testleri	50
3.8 Yanmazlık Testleri	51
3.9 Boyutsal Kararlılığın Ölçülmesi.....	54
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ.....	70



KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
Al(OH)₃	: Alüminyum Hidroksit
aPP	: Ataktik Polipropilen
ASA	: Akrilonitril Stiren Akrilat
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
ATH	: Alüminyum Trihidrat
BPM	: Balistik Parçacık Üretimi
CAD	: Bilgisayar Destekli Tasarım
CH₃	: Metil Grubu
CNC	: Bilgisayarlı Sayısal Kontrol
CNC	: Selüloz Nanokristaller
CO₂	: Karbondioksit
CF	: Karbon Fiber
CRPP	: Karbon Fiber Takviyeli Polipropilen
ÇB	: Çinko Borat
DLP	: Dijital Işık İşleme
DMLS	: Doğrudan Metal Lazer Sinterleme
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EBM	: Elektron Işını Ergitme
EBW	: Elektron Işın Kaynaklama
EPDM	: Etilen Propilen Dien Monomeri
EÜ	: Eklemeli Üretim
EVA	: Etilen Vinil Asetat
FDM	: Kaynaşmış Birikim Modellemesi
GF	: Cam Fiber
GRPP	: Cam Fiber Takviyeli Polipropilen
HDT	: Isı Altında Eğilme Sıcaklığı
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu
iPP	: İzotaktik Polipropilen
LENS	: Lazerle İşlenmiş Net Şekillendirme
LOM	: Lamine Nesne Üretimi
MCC	: Mikrokristalin Selüloz
MFI	: Eriyik Akış İndeksi
Mg(OH)₂	: Magnezyum Hidroksit
PA	: Poliamit/Naylon
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PEEK	: Polieter Eter Keton
PJ	: Polijet

PLA	: Polilaktik Asit
POE-g-MA	: Maleik Anhidrit Poliolefin
POE-g-MAH	: Maleik Anhidrit Aşılı Poli(etilen-okten)
PP	: Polipropilen
PVA	: Polivinil Alkol
PVC	: Polivinil Klorür
SA	: Stearik Asit
Sb₂O₃	: Antimon Oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SLA	: Stereolitografi
SLM	: Seçici Lazer Eritme
SLS	: Seçici Lazer Sinterleme
sPP	: Sindiotaktik Polipropilen
STL	: Stereolitografi Dosya Formatı
TDS	: Teknik Bilgi Formu
TPU	: Termoplastik Poliüretan
UEM	: Ultrasonik Eklemeli Üretim
UHMWPE	: Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen
UV	: Ultraviyole Işık
ZB	: Zinc Borate
3B	: Üç Boyutlu

SEMBOLLER

B	: Yanma hızı (mm/dk)
<i>d</i>	: Numune yoğunluğu (g/cm ³)
<i>d_s</i>	: Kullanılan sıvının yoğunluğu (g/cm ³)
dk	: Dakika
g	: Gram
J	: Joule
kHz	: Kilohertz
kJ/m²	: Kilojoule/metrekaare
kN	: Kilonewton
kW	: Kilowatt
m	: Kesilen parçaların toplam ağırlığı (g)
<i>m₁</i>	: Numunenin havadaki ağırlığı (g)
<i>m₂</i>	: Numunenin sıvıdaki ağırlığı (g)
mm	: Milimetre
MPa	: Megapascal
n	: Kesilen parçaların toplam sayısı (adet)
s	: Gerçekleşen yanma mesafesi (mm)
sn	: Saniye
t	: Gerçekleşen yanma süresi (sn)
T_e	: Erime sıcaklığı (°C)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
X_k	: Kristalinite derecesi (%)
x	: MFI cihazına girilen değer
°C	: Derece santigrat
°	: Derece
ΔH_e	: Erime entalpisi (J/g)
ΔH_{PP}	: %100 kristalin PP'nin erime entalpisi (J/g)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: EÜ'nün geleneksel üretime göre kazandırdığı başlıca avantajlar.	4
Çizelge 1.2: EÜ yöntemleri ve özellikleri.	10
Çizelge 1.3: ÇB'nin polimerlerdeki işlevleri ve uygulama alanları.	27
Çizelge 2.1: Kompozit karışımlarına ait reçeteler.	29
Çizelge 2.2: Test numunelerinin 3B baskı parametreleri.	32
Çizelge 3.1: Numunelerin T_e , ΔH_e ve X_k sonuçlarına ait değerler.	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: EÜ'nün geleneksel üretime göre beş önemli avantajı.	3
Şekil 1.2: 3B baskı için yıllara göre yaygın olarak kullanılan malzemeler.	5
Şekil 1.3: Eklemeli üretim adımları.	6
Şekil 1.4: Tipik bir FDM yazıcının şematik gösterimi.	19
Şekil 1.5: Polipropilenin (PP) kimyasal yapısı.	19
Şekil 1.6: Taktisitesine göre PP dizilimi.	20
Şekil 1.7: Çarpıklık ve moleküler zincirlerin düzenlenmesi arasındaki ilişki.	21
Şekil 1.8: ÇB kimyasal yapısı.	26
Şekil 2.1: Laboratuvar tipi ısıtıcı tabla.	28
Şekil 2.2: Laboratuvar tipi çift vidalı ekstrüder.	29
Şekil 2.3: Çift vidalı ekstrüder çalışma parametreleri.	30
Şekil 2.4: Laboratuvar tipi tek vidalı ekstrüder.	30
Şekil 2.5: Tek vidalı ekstrüder çalışma parametreleri.	31
Şekil 2.6: Prusa 3D model 3B yazıcı.	32
Şekil 2.7: Yoğunluk kitli analitik terazi.	33
Şekil 2.8: Eriyik akış indeksi (MFI) cihazı.	34
Şekil 2.9: DSC cihazı.	34
Şekil 2.10: 1BA çekme test numunesi.	35
Şekil 2.11: Charpy darbe cihazı.	36
Şekil 2.12: HDT/Vicat test cihazı.	36
Şekil 2.13: Yatay yanmazlık test cihazı.	37
Şekil 2.14: Yatay yanmazlık test numunesi.	37
Şekil 3.1: Numunelerin yoğunluk değerleri.	39
Şekil 3.2: Numunelerin MFI değerleri.	40
Şekil 3.3: Numunelerin çekme mukavemeti değerleri.	42
Şekil 3.4: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin çekme mukavemeti değerleri.	43
Şekil 3.5: Numunelerin kopma uzaması değerleri.	43
Şekil 3.6: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin kopma uzaması değerleri.	44
Şekil 3.7: Numunelerin elastik modül değerleri.	44
Şekil 3.8: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin elastik modül değerleri.	45
Şekil 3.9: Numunelerin eğme mukavemeti değerleri.	46
Şekil 3.10: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin eğme mukavemeti değerleri.	46
Şekil 3.11: Numunelerin yer değiştirme değerleri.	47
Şekil 3.12: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin yer değiştirme değerleri.	47
Şekil 3.13: Numunelerin eğme modülü değerleri.	48
Şekil 3.14: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin eğme modülü değerleri.	48
Şekil 3.15: Numunelerin darbe enerjileri değerleri.	49
Şekil 3.16: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin darbe enerjileri değerleri.	50
Şekil 3.17: Numunelerin HDT değerleri.	51
Şekil 3.18: Numunelerin yanma hızı değerleri.	52

Şekil 3.19: Numunelerin 30.saniyedeki yanma hızlarındaki değişim.	52
Şekil 3.20: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin yanma hızı değerleri.	53
Şekil 3.21: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin 30.saniyedeki yanma hızlarındaki değişim.	53
Şekil 3.22: Numunelerin çarpılma açılarındaki değişim.	54
Şekil 3.23: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin çarpılma açılarının değişimi. .	55



POLİPROPİLENİN EKLEMELİ ÜRETİMDEKİ PERFORMANSINA VE YANMAZLIĞINA ÇİNKO BORAT ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Eklemeli üretim, sağladığı birçok avantajdan dolayı kullanımı son yıllarda artan bir üretim yöntemidir. Polimerler, metaller ve seramikler gibi birçok malzeme bu üretim yönteminin farklı teknikleriyle üretilebilmektedir. Polimerlerin kullanımı hafiflik, tasarım esnekliği, kimyasal direnç, kolay işlenebilme vb. özelliklerinden dolayı gün geçtikçe artmaktadır. Ancak düşük ısı ve mekanik özellikler polimerlerin başlıca zayıf yönleridir. Polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için çeşitli katkıları ile kompozitlerinin hazırlanması oldukça yaygın bir yöntemdir. Polipropilen (PP) küresel olarak en yaygın kullanılan ikinci polimerdir. Ancak çekme kuvvetine karşı düşük mukavemet ve uzama sergilemesi zayıf yönlerinden biridir. Günümüzde alev geciktirici katkı maddeleri, polimerlerin alev dayanımının artırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Çinko borat (ÇB), polimer malzemelerde yangın geciktirici görevi gören bir katkı maddesidir. Bu çalışmada polipropilene farklı oranlarda (kütleye %5, 10, 15 ve 20) ÇB katkılanarak kompozitler hazırlanmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında çift vidalı ekstrüder ile eriyik karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Prusa 3D model tipinde açık kaynak bir 3B yazıcı kullanılarak test numuneleri üretilmiştir. Alev geciktirici özelliğe sahip olan ÇB'nin PP üzerindeki etkisini görmek için mekanik, termal, darbe ve yanmazlık testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerle farklı dolgu oranlarında (%50, %75, %100) çalışmalar yapılmıştır. Artan ÇB oranıyla numunelerin yoğunluklarının ve eriyik akış indeksi (MFI) sonuçlarının arttığı görülmüştür. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı kullanılarak numunelerin erime sıcaklıkları (T_e), erime entalpileri (ΔH_e) ve kristalinite dereceleri (X_k) belirlenmiştir. T_e benzer sonuç gösterirken katkı oranındaki artış ile ΔH_e ve X_k sonuçları azalmıştır.

ISO 527-2 standardına göre çekme test numuneleri üretilmiş ve bir universal çekme test cihazı ile çekme testi uygulanarak çekme mukavemeti, kopma uzaması ve elastik modül değerleri belirlenmiştir. Deneysel sonuçlardan artan ÇB oranları ile çekme mukavemeti değerlerinin azaldığı ve kopma uzaması değerlerinin arttığı görülmüştür. Farklı dolgu oranlarında, azalan dolgu oranı ile saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerde çekme mukavemeti ve kopma uzaması azalmıştır. Elastik modül değerlerinde büyük bir fark görülmemiştir. Yapılan 3 nokta eğme testlerine göre, eğme mukavemetleri çekme mukavemeti değerleriyle benzer sonuç göstermiş ve artan ÇB ile mukavemetler azalmıştır. Dolgu oranlarındaki sonuca göre azalan dolgu oranı eğme mukavemetini azaltmıştır. %10 ÇB katkılı PP kompozitler en yüksek yer değiştirme sonucuna sahip olmuştur. ÇB ilave edildikçe eğme modülünde azalma görülmüştür. Farklı dolgu oranları için bu durum eğme mukavemetleriyle benzerdir ve azalan dolgu oranıyla azalmıştır. Darbe testlerindeki sonuçlar incelendiğinde, ÇB katkısının numunelerin darbe enerjisini azalttığı tespit edilmiştir. Azalan dolgu oranları için de darbe enerjileri azalmıştır.

ÇB'nin PP matrisine eklenmesi, kompozitin ısı altında eğilme sıcaklığını (HDT) belli bir orana kadar azaltmış, belli bir orandan sonra artmasına neden olmuştur. Yanmazlık testleri bir yatay yanmazlık test cihazı ile yanma hızı belirlenerek test edilmiştir. Saf PP 66,60 mm/dk yanma hızına sahipken, %20 ÇB katkılı PP kompozitlerin yanma hızı 49,18 mm/dk olarak belirlenmiştir. Artan ÇB oranı ile yanma hızında azalma görülmüştür. Farklı dolgu oranlarındaki sonuçlara göre, tüm dolgu oranları için %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin yanma hızları saf PP'ye kıyasla daha düşüktür. Azalan dolgu oranları ile, numunenin içindeki boşluklardan dolayı yanma hızının arttığı belirlenmiştir. Numunelerin boyutsal kararlılığı çarpılma açıları ile ölçülmesiyle elde edilmiş ve artan CB katkısı ile %68,6 oranında iyileşmiştir. Farklı dolgu oranları incelendiğinde %10 ÇB katkılı PP kompozitin tüm dolgu oranları saf PP'ye kıyasla en iyi sonucu vermiştir.

Anahtar kelimeler: Eklemeli üretim, 3B baskılama, Çinko borat, Çarpılma, Mekanik ve termal özellikler.



INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ZINC BORATE ON THE PERFORMANCE AND FLAMMABILITY OF POLYPROPYLENE IN ADDITIVE MANUFACTURING

SUMMARY

Additive manufacturing is a production method that use has increased in recent years due to the many advantages it provides. Many materials such as polymers, metals and ceramics can be produced with different techniques of this production method. The use of polymers is increasing due to lightness, design flexibility, chemical resistance, easy processing, etc. day by day. However, low thermal and mechanical properties are the main weaknesses of polymers. It is a very common method to prepare composites with various additives to improve the properties of polymers. Polypropylene (PP) is the second most widely used polymer globally. Although, its low strength and elongation against tensile force is one of its weaknesses. Nowadays, flame retardant additives play an important role for improving the flame resistance of polymers. Zinc borate (ZB) is an additive that acts as a fire retardant in polymer materials. In this study, composites have been prepared by adding ZB to polypropylene at different rates (5, 10, 15 and 20 wt.%). In the preparation of the composites, the melt mixing method with a twin-screw extruder was used. Test samples were produced using an open-source 3D printer of the Prusa 3D model type. Mechanical, thermal, impact and non-flammability tests were carried out to see the effect of ZB which has flame retardant properties on PP. In addition, studies have been carried out with different infill ratios (50%, 75%, 100%) for pure PP and 10% ZB filled PP composites. It was observed that the densities and the melt flow index (MFI) results of the samples increased with increasing ZB ratio. The melting temperatures (T_e), melting enthalpies (ΔH_e) and crystallinity degrees (X_k) of the samples were determined using a differential scanning calorimetry (DSC) device. While T_e showed similar results, ΔH_e and X_k results decreased with the increase in the contribution ratio.

Tensile test specimens were produced according to ISO 527-2 standard and tensile strength, elongation at break and elastic modulus values were determined by applying a tensile test with a universal tensile test machine. From the experimental results, it was observed that the tensile strength values decreased and the elongation at break values increased with increasing ZB ratios. The tensile strength and elongation at break decreased in pure PP and 10% ZB added PP composites with decreasing infill ratio at different infill ratios. There was no significant difference in elastic modulus values. According to the 3-point bending tests, the bending strengths showed similar results with the tensile strength values, and the strengths decreased with increasing ZB. According to the result in the infill ratios, the decreasing infill ratio decreased the bending strength. 10% ZB added PP composites had the highest displacement result. The bending modulus decreased with the addition of ZB. For different infill ratios, this situation is similar with flexural strengths and decreased with decreasing infill ratio. When the results of the impact tests were examined, it was determined that the ZB

additive reduced the impact energy of the samples. Impact energies also decreased for decreasing infill ratios.

The addition of ZB to the PP matrix decreased the heat deflection temperature (HDT) of the composite up to a certain rate and increased it after a certain rate. The flammability tests were tested by determining the burning rate with a horizontal flammability tester. While pure PP has a burning rate of 66,60 mm/min, the burning rate of 20% ZB added PP composites is 49,18 mm/min. With increasing ZB ratio, a decrease in burning rate was observed. According to the results at different infill ratios, the burning rate of 10% ZB added PP composites for all infill ratios is lower than that of pure PP. It was determined that with decreasing infill ratios, the burning rate increased due to the voids in the sample. The dimensional stability of the samples was obtained by measuring the warpage angles and improved by 68,6% with increasing ZB ratios. When the different infill ratios are examined, all infill ratios of 10% ZB added PP composite gave the best results compared to pure PP.

Keywords: Additive manufacturing, 3D printing, Zinc borate, Warpage, Mechanical and thermal properties.

1. GİRİŞ

Eklemeli üretim (EÜ) teknolojisi geleneksel üretim teknolojilerinin aksine sağladığı birçok avantaj sayesinde son yıllarda tercih edilen bir üretim teknolojisidir. Hammadde zayıflığının önlenmesi, tasarım esnekliği, zaman tasarrufu, herhangi bir kalıba ihtiyaç duyulmaması ve üretim maliyetlerinin düşük olması gibi pek çok özellik bu üretim yöntemini oldukça çekici kılmaktadır. Aynı zamanda bu üretim teknolojisiyle istenilen özelliklerde birçok polimer malzemenin kullanılması çok çeşitli uygulama alanı sunmaktadır.

Bu tez çalışmasında EÜ teknolojisi kullanılarak, polipropilene (PP) farklı oranlarda (ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20) çinko borat (ÇB) katkılanarak kompozitler hazırlanmış ve mekanik, termal, darbe, yanmazlık ve boyutsal kararlılık özellikleri incelenerek araştırılmıştır.

1.1 Eklemeli Üretim (EÜ)

EÜ, Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM) F2792-12'ye göre "eksiltmeli üretim imalat metodolojilerinin aksine, genellikle üç boyutlu (3B) model verilerinden nesneler yapmak için katman katman malzemeleri birleştirme süreçleri" olarak tanımlanan yeni bir üretim teknolojisidir [1,2].

3B baskı olarak da bilinen bu üretim teknolojisinde hammadde bir nozul ucundan veya ısı ile katılaştırılarak doğrudan tasarlanan 3B modele göre hassas bir şekilde katman katman biriktirilmektedir. Bu yönüyle bilgisayarlı sayısal kontrol (CNC) ve torna gibi talaşlı imalat teknolojilerine göre hammadde zayıflığının önüne geçmektedir [3]. Ayrıca ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi yöntemlerde olduğu gibi bir kalıba ihtiyaç duyulmadığından üretim maliyetleri düşüktür. Bu teknik ile tasarımdan ilk üretime kadar olan süre oldukça kısadır [4]. Bu özelliği ile bir diğer adı da hızlı prototiplemedir.

EÜ ile metaller, seramikler ve polimerlerden kompozitlere kadar çok çeşitli malzemeler 3B nesneler oluşturmak için kullanmakta ve birçok farklı tasarımda

nesneler üretilebilmektedir [5]. Bu yöntem ile ayrıca kağıt, biyomalzemeler ve gıda malzemeleri kullanılarak üretim yapmakta mümkündür, fakat bu malzemeler EÜ için emekleme aşamasındadır ve üzerinde çalışmalar devam etmektedir. EÜ teknolojisi başlığında çok çeşitli 3B baskı teknolojileri bulunmakta ve otomotiv [6], medikal [7,8], mimarlık [9], eğitim [10], mühendislik [11], ayakkabı [12], uzay ve havacılık [13] alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [4,14,15]. Bu bölümde EÜ tarihçesi, önemi, avantajları ve gelecekteki yeri, prensibi ve yöntemleri başlıklar halinde verilecektir.

1.1.1 Eklemeli üretimin tarihçesi

EÜ, parça üretiminin hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi amacıyla 1980'li yılların başında ortaya çıkan, 3B modellerin oluşturulması için kullanılan ve hızlı prototipleme olarak adlandırılan bir yöntemdir. Geçmiş 1980'lere dayanan EÜ teknolojisinin temelleri Japonya Nagoya Endüstriyel Araştırma Enstitüsü'ndeki Dr. Hideo Kodama tarafından atılmış fakat patentlenememiştir [16]. 1984 yılında Charles W. Hull, çalışan ilk robotik 3B yazıcıyı geliştirerek EÜ'nün gelişmesine katkı sağlamış ve süreç böylelikle başlamıştır. Sıvı polimerin ultraviyole (UV) ışık altında sertleşmesi prensibine dayanan stereolitografi (SLA) tekniğini icat eden Charles W. Hull bilinen ilk patenti 1986 yılında bu yöntem ile almıştır [17,18].

Charles W. Hull'un yaptığı çalışmalar ve aldığı ilk patent doğrultusunda, 3B yazıcılar üzerindeki çalışmalar zamanla gelişme göstermiştir. Carl Deckard, Joe Beaman ve Paul Forderhase, 1986 yılında Charles W. Hull'un fikrini geliştirerek seçici lazer sinterleme (SLS) tekniğiyle Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) patent almışlardır [19]. Alınan bu patent ise beraberinde kaynaşmış birikim modellemesi (FDM) tekniğini getirmiştir. 1989 yılında S. Scott ve Lisa Crump FDM yöntemini geliştirerek patent almış ve ticarileştirmişlerdir [20]. 1990'lı yılların başları ve 1995 yılında sırasıyla, balistik parçacık üretimi (BPM) tekniği William Masters tarafından patenti alınmış ve Michael Feygin'in patent başvurusunda bulunduğu lamine nesne üretimi (LOM) tekniği geliştirilen diğer üretim tekniklerindendir [21].

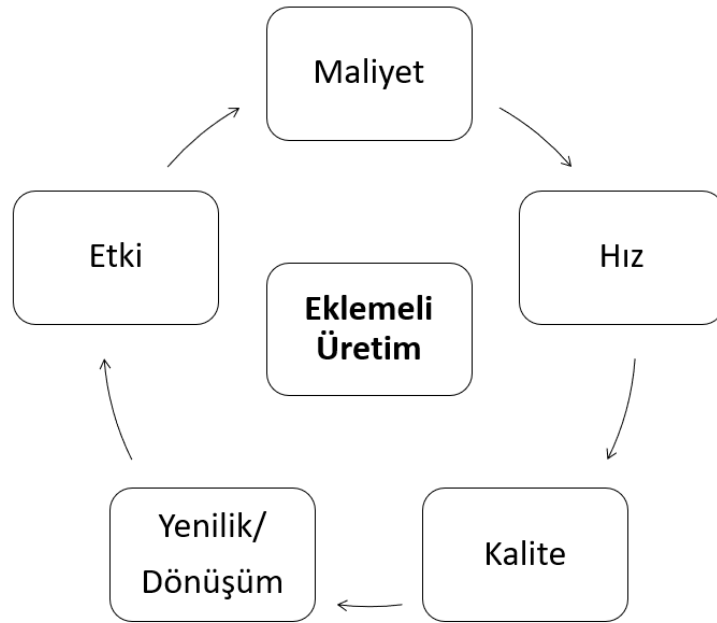
1999 yılı biyolojik materyallerin basımı için bir dönüm noktasıydı. Wake Forest Enstitüsü'ndeki bilim adamları, bir insan mesanesinin sentetik iskelelerini bastılar ve daha sonra bunları hasta insanlardan alınan hücrelerle kapladılar [22]. 2007 yılında Reprap adı ile piyasada açık kaynak kodlu yazıcılar görülmeye başlandı ve bu yazıcılar

bir 3B yazıcının parçalarını başka bir 3B yazıcıyla yazdırmasını sağladı [23]. Bu doğrultuda üç boyutlu yazıcıların gelişimi günden güne artmaya devam etmiştir.

2000 yılı ve sonrasında özellikle sağlık alanında EÜ yönteminin kullanımı da oldukça yaygınlaşmıştır [24,25].

1.1.2 Eklemeli üretimin önemi, avantajları ve gelecekteki yeri

EÜ sürekli gelişen bir üretim teknolojisidir. Bu teknolojinin sahip olduğu güçlü yönleri onun önemini kavrayabilmek açısından oldukça önemlidir. EÜ, iyi ve kaliteli bir ürün üretmek için önemli miktarda zaman ve çaba gerektiren geleneksel üretim yöntemleriyle (enjeksiyon, ekstrüzyon vb.) kıyaslandığında pek çok avantaj sunmaktadır [26]. Geleneksel üretim teknolojilerine göre hızlı prototip oluşturma, kitlesel özelleştirme ve karmaşıklıkla başa çıkma avantajlarına sahiptir [27]. EÜ'nün geleneksel üretime göre sahip olduğu beş temel avantajı vardır ve Şekil 1.1'de verilmiştir: Maliyet, hız, kalite, yenilik/dönüşüm ve etki [28].



Şekil 1.1: EÜ'nün geleneksel üretime göre beş önemli avantajı.

EÜ'nün geleneksel üretim yöntemlerine göre kazandırdığı başlıca avantajlara ek olarak diğer avantajları Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1: EÜ'nün geleneksel üretime göre kazandırdığı başlıca avantajlar [28,29].

Uygulama Alanları	Avantajları
Hızlı Protoipleme	• Prototip üretimini hızlandırarak pazara sunma süresini kısaltır. • Ürün geliştirme konusunda maliyeti azaltır. • Şirketleri inovasyonda daha verimli ve rekabetçiler.
Yedek Parça Üretimi	• Onarım sürelerinin azalmasını sağlar. • İşçilik maliyetlerini azaltır. • Pahalı depolamadan kaçınmayı sağlar.
Küçük Hacimli Üretim	• Uygun maliyetle küçük ölçekli partiler üretilebilir. • Takımlama yatırımının önüne geçer.
Özelleştirilmiş Benzersiz Öğeler	• Az maliyetle toplu özelleştirmeyi etkinleştirir. • Hatasız ve özelleştirilmiş yedek parçaların yerinde hızlı üretilmesini sağlar.
Çok Karmaşık İş Parçaları	• Çok karmaşık parçaların daha az maliyetle üretilmesini sağlar.
Takım İmalatı	• Düşük maliyetle müşteriye özel üretim sağlar. • İşçilik maliyetini en aza indirir. • Pahalı depolamanın önüne geçer.
Hızlı İmalat	• Bitmiş parçaların doğrudan üretimini sağlar. • Az sayıda parçanın nispeten ucuz üretilmesini sağlar.
Parça İmalatı	• Düşük maliyetle müşteriye özel üretim olanağı sağlar. • Kaliteyi geliştirir. • Tedarik zincirini kısaltır. • Geliştirmeye dahil olan maliyeti azaltır. • Fazla parçaları ortadan kaldırmaya yardımcı olur.
Müşteriye Özel Yedek Parçaların Yerinde ve İsteğe Bağlı Üretimi	• Depolama ve nakliye maliyetlerini ortadan kaldırır. • Arıza sürelerinin önüne geçerek maliyetten tasarruf ettirir. • Tamir maliyetlerini önemli ölçüde azaltır. • Tedarik zincirini kısaltır. • Büyük envanter ihtiyacı azalır. • Ürün yaşam döngüsü avantajına izin verir.
Hızlı Onarım	• Onarım süresinde önemli azalma meydana gelir. • Onarılan parçaları en son tasarıma değiştirme fırsatı sağlar.

Ek olarak EÜ çevre dostu bir yöntemdir. Daha az enerji gerektirir ve üretim sırasında herhangi bir kimyasala ihtiyaç duymaz. Çoğu zaman besleme malzemesinin yeniden kullanılmasına izin verir. Daha az atık madde üreterek ekolojiye ve çevreye zararı minimuma indirir [30].

EÜ'nün mevcut geleneksel üretim yöntemlerinin yerini tamamen alması beklenmemektedir fakat birçok niş alanda devrim yaratması ön görülmektedir. Son yıllarda EÜ teknolojisinin yaygınlaşarak 3B yazıcıların fiyatlarının düşmeye başlaması, bu cihazları bireysel amaçlar için kullanıma uygun hale getirmiştir. Elde edilen ürün kalitesi ve üretimin kolaylığı geleneksel üretim yöntemlerine alternatif bir yöntem olmasına neden olmuştur. Yapılan bir araştırmaya göre küresel 3B yazıcı pazarı büyüklüğünün 2022 yılında 16,75 milyar dolar değerinde olduğu tespit edilmiştir. 2023'ten 2030 yılına kadar geçen süreçte bu değerinin %23,3 oranında büyüyeceği tahmin edilmektedir. Artan talebe bağlı olarak özellikle sağlık, otomotiv ve havacılık ve savunma sektörleri olmak üzere çok çeşitli alanlarda prototipleme uygulamaları için 3B yazıcının pazarı büyütmesi ve hızlandırması beklenmektedir [31].

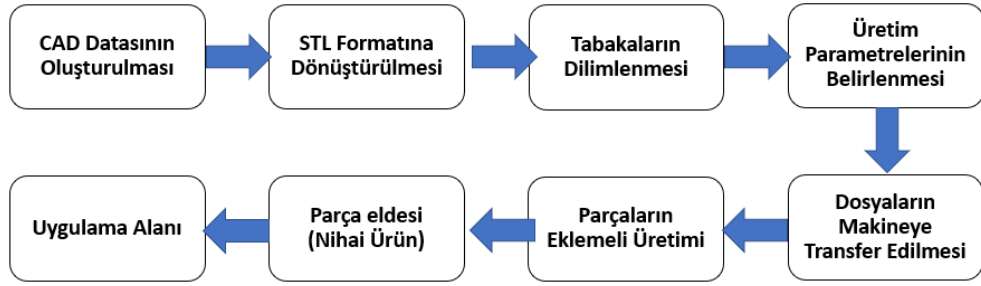
3B baskı uygulamalarında polimerlere yönelik artan talep ve havacılık ve savunma endüstrisindeki artan uygulamalar, küresel 3B baskı malzemeleri pazarındaki gelir artışını yönlendiren temel faktörlerdir. Şekil 1.2'de 3 boyutlu baskı için ne tür malzemelerin hangi oranda kullanıldığı ve bu malzemelerde yıllara göre değişen veya değişmesi öngörülen büyüme oranları raporlanmıştır [32].



Şekil 1.2: 3B baskı için yıllara göre yaygın olarak kullanılan malzemeler [32].

1.1.3 Eklemeli üretim prensibi yöntemleri

EÜ yöntemi temelinde tasarlanmış bir 3B modelin katmanlar şeklinde katılaştırılarak biriktirilmesi ile parçaların üretilmesi prensibine dayanmaktadır. EÜ'nün gerçekleşmesi için gerekli ana adımlar Şekil 1.3'te verilmiş ve her bir adım aşağıda açıklanmaktadır.



Şekil 1.3: Eklemeli üretim adımları.

1.1.3.1 CAD datasının oluşturulması

EÜ prosesi, elde edilecek ürünün yazılım modelinin oluşturulması ile başlar. Bu adımda öncelikle elde edilecek parçanın bilgisayar destekli program (CAD) ortamında modellenmesi gerekmektedir. 3B modelin oluşturulabilmesi için kullanılan çeşitli programlar mevcuttur. Bunlardan bazıları şu şekildedir [4]:

- Solidworks
- Catia
- ThinkerCad
- Autodesk Inventor
- SketchUp
- 3DS Max
- Autodesk Maya
- FreeCAD

1.1.3.2 STL formatına dönüştürülmesi

Tasarlanan 3B model dosyası, 3B verilerin düzenini açıklayan ve katı modelin yüzey geometrisini çok küçük üçgenlere parçalayarak yeniden oluşturan bir stereolitografi (STL) formatına dönüştürür. STL formatı, 3B modelden EÜ yapılması için 3B model verisini standart bir veri biçimi olarak saklayabilen ve 3B yazdırma işlemi için en iyi iş akışı sağlayan çok eski bir formattır [3].

1.1.3.3 Tabakaların dilimlenmesi

Katı modellemesi yapılmış parça STL dosya formatına çevrildikten sonra STL uzantılı dosyalar üç boyutlu yazıcıların arayüz programına aktarılmaktadır. Arayüz programlarında yazdırılacak olan modelin ince katmanlar halinde dilimleme işlemi yapılmaktadır. Dilimleme işlemi için kullanılan programlardan bazıları aşağıda verilmiştir [3].

- Cura
- Slic3r
- Simplyfy3D
- CraftWare
- Skeinforge
- Repetier Host

1.1.3.4 Üretim parametrelerinin belirlenmesi

Dilimleme işleminde üretilecek modelin baskı sıcaklığı, baskı hızı, dolgu oranı, katman yüksekliği, baskı yönü, düze sıcaklığı ve tabla sıcaklığı gibi pekçok parametre ayarlanarak 3B yazıcılar hazır hale getirilmektedir.

1.1.3.5 Dosyaların makineye transfer edilmesi

Belirlenen parametreler doğrultusunda G-kod formatındaki katı model 3B yazıcıya transfer edilerek nihai ürün oluşturulur. G-kod CNC makinelerinin kullanılmasında gerekli bir dildir. Bu adım için çoğunlukla Repetier Host isimli yazılım kullanılmaktadır. Tüm ayarlar tamamlandıktan sonra makine artık üretim için hazır hale gelmiş olur. Malzeme bitmesi veya güç kaynağıyla ilgili bir sorun olmadığı sürece üretim süreci otomatik bir şekilde gerçekleşmektedir [33,34].

1.1.3.6 Parçaların eklemeli üretimi, parça eldesi ve uygulama alanı

Parça üretimi tamamlandıktan sonra parçanın yazıcıdan çıkartılması gerçekleştirilir. Parçanın çıkartılması esnasında sıcaklık göz önünde bulundurularak dikkatli bir şekilde hareket edilmelidir. Kolay kırılabilen bir parça üretildiği durumda hassas noktalara dikkat edilerek çıkartılmalıdır [4].

Tüm adımlar hemen hemen her EÜ süreçlerinde aynıdır. Yalnızca EÜ teknolojisine bağlı olarak bir son işleme gerekebilir [1,3,35].

1.1.4 Eklemeli üretim yöntemleri

EÜ yöntemleri kullanılan malzeme tipine, biriktirme tekniğine ya da malzemenin kaynaşma veya katılaşma şekline bağlı olarak kategorize edilebilir. 2010 yılında ASTM F42 komitesi EÜ tekniklerini temel olarak yedi farklı kategoride sınıflandırmıştır [3,35]. Çizelge 1.2, yedi farklı kategoriye ayrılmış EÜ yöntemleri için

detaylı olarak kullanılan malzeme, güç kaynağı, avantaj ve dezavantajları belirtmektedir [36-40]. Bu yöntemler aşağıda başlıklar halinde açıklanmıştır.

1.1.4.1 Tekne (vat) fotopolimerizasyonu

Tekne (vat) fotopolimerizasyon tekniği temel olarak sıvı halde ve kürlenmemiş özellikte olan fotopolimer malzemeyi kullanmaktadır. Güç kaynağı olarak foton enerjisini kullanan bu teknikte, foton enerjisi ile katman şeklinde var olan fotopolimer malzemenin istenilen bölgeleri kürlenir. Kullanılan fotopolimer malzemeler ışığa maruz kaldığında kimyasal olarak reaksiyona uğrar ve kimyasal ve mekanik yapılarında değişiklik meydana gelir. Türlerine göre fotopolimer malzemeler, farklı dalga boylarındaki ışıklarda aktif olur ve ışığın gücü ile süresine bağlı olarak temasta bulunduğu enerji miktarı kürlenme seviyesini değiştirir [41]. Bu işlemde X-ray, gama ışınları, elektron ışınları ve UV gibi görünmeyen dalga boylarına sahip ışık kaynakları tercih edilir [3]. Tekne (vat) fotopolimerizasyonu tekniği Stereolitografi (SLA) ve Dijital Işık İşleme (DLP) olmak üzere iki önemli prosesi içermektedir.

SLA tekniği, 1986 yılında patenti alınan ilk EÜ teknolojisidir [39]. Bu yöntemde kullanılan ışığa duyarlı bir reçine malzemesi, UV lazer kullanılarak kürlenir ve katılaştırılır. Geometrik olarak karmaşık parçaların üretiminde tercih edilen hızlı ve düşük maliyetli bir tekniktir. Besleme stoğu sıvı haldedir. SLA baskılarda kullanılan lazerin enerjisi, ışık kaynağının gücü, tarama hızı, lazere maruz kalma süresi, polimer ve başlatıcı miktarları çok önemli parametrelerdir. Çünkü bu parametrelerdeki en ufak değişim direkt olarak baskıyı da etkilemektedir [42]. SLA, doku mühendisliği alanında da yaygın olarak kullanılmaktadır [43,44].

DLP tekniği temel olarak SLA tekniğine benzemektedir. Aralarındaki en büyük fark; kürlenme prosesi için SLA yönteminde ışık kaynağı olarak UV kullanılırken, DLP yönteminde projektör kullanılmasıdır. Ayrıca SLA yönteminde noktasal bazlı kürlenme yapılırken DLP’de ışık kaynağı tek geçişte tüm fotopolimer reçine üzerine uygulanmaktadır. Tüm katman tek geçişte kürlendiği için hızlı kürlenme meydana gelmektedir [40].

1.1.4.2 Malzeme püskürtme

Malzeme püskürtme yöntemi polijet teknolojisini (PJ) içeren bir EÜ yöntemidir. Bu yöntem, SLA teknolojisini temelinde barındırmakta ancak mürekkep püskürtmeli baskı tekniklerini de içeren kombine bir üretim teknolojisidir. Yöntemde katmanları oluşturmak için malzeme püskürten baskı kafaları vardır ve kullanılan malzemenin damlacıklar şeklinde biriktirilmesi prensibine dayanır [45]. Baskı kafaları, UV ışık altında kürlen ve ışığa duyarlı bir malzemenin damlacıklarını dağıtırak katman katman biriktirilmesiyle bir parça oluşturur [46]. Bu yöntem farklı tür malzemelerin bir arada kullanılarak parça üretilmesine olanak sağlar. Parçada sertlik gerektiren bölgeleri ilgili özelliğe sahip malzeme ile üretebilirken, sertlik gerektirmeyen bölgeleri ise başka bir malzeme kullanılarak üretmek mümkündür [47].

1.1.4.3 Bağlayıcı/Yapıştırıcı püskürtme

Bağlayıcı/Yapıştırıcı püskürtme tekniği, toz malzemeyi kaynaştırmak için bir sıvı bağlayıcı bir mürekkep malzemenin seçici olarak biriktirildiği bir EÜ yöntemidir. Genellikle metaller için kullanılan bu EÜ yöntemi seramik ve polimer malzemelerin kullanımı için de oldukça yaygındır. Elde edilecek parçanın katmanlarını birbirine bağlamak amacıyla lazer yerine bir mürekkep kullanılmaktadır [48]. Toz malzemenin belirli bölgelerine mürekkebin püskürtülmesi için bir püskürtme kafası bulunmaktadır ve bu sayede toz partikülleri birbirine bağlanarak parça üretimi gerçekleştirilmektedir [49].

Bu yöntemde ilk katmana toz malzeme serilir ve püskürtme kafasından bağlayıcı malzeme olan mürekkep gerekli bölgelere püskürtülür. Bu sırada tozların sertleşmesi sağlanır ve ilk katman tamamlandıktan sonra hareketli piston aşağı hareket eder. Toz bağlayıcı piston ünitesi bir kademe yukarı çıkar ve bir sonraki katman için tekrar toz serilir [50]. Bu yöntemde kullanılan bazı ekipmanlar bir sonraki katmana geçmeden önce bağlayıcı mürekkep malzemeyi içeren solventi bir floresan veya elektrik lambası kullanarak kurutur. Parça üretimi tamamlanana kadar bu işlem aynı şekilde devam eder [51].

Çizelge 1.2: EÜ yöntemleri ve özellikleri [36-40].

Yöntem	Teknoloji	Kullanılan Malzeme	Güç Kaynağı	Avantaj ve Dezavantajları	Uygulama Alanları
Tekne (vat) Fotopolimerizasyonu	Stereolitografi (SLA) Dijital Işık İşleme (DLP)	Fotopolimer, Seramikler (alüminyum oksit, zirkon, PZT)	Foton Enerjisi	• İşleme hızının yüksek olması • Yüzey kalitesinin yüksek olması • Kullanılan ekipman ve hammadde maliyetinin yüksek olması	• Prototip baskı, Yüksek ısı uygulamaları, Kalıp modelleri ve detayı yüksek parçalar, Fonksiyonel ve karmaşık geometriye sahip parçalar
Malzeme Püskürtme	Çoklu Püskürtme / Polijet (PJ)	Fotopolimer, Wax (balmumu)	Elektrik Enerjisi	• Birden çok malzeme üretebilme yeteneğinin bulunması • Yüzey kalitesinin yüksek olması • Dayanımı düşük malzemeler elde edilmesi	• Prototip baskı, Kuyumculuk, Kalıp modelleri ve detayı yüksek parçalar
Bağlayıcı/Yapıştırıcı Püskürtme	Dolaylı Mürekkep Püskürtmeli Yazdırma	Polimer tozu (alçı tozu, reçine), Seramik tozu, Metal tozu, Kum	Elektrik Enerjisi	• Renkli baskıya sahip parçalar üretebilmesi • Kullanılan malzeme çeşitliliğinin yüksek olması • Elde edilen parçalarda gözenekliliğin yüksek olması • Destek yapılarına ihtiyaç duyulmaması	• Prototip baskı, Renkli endüstriyel tasarım parçaları, Tüketici parçaları

Çizelge 1.2 (devam): EÜ yöntemleri ve özellikleri [36-40].

Yöntem	Teknoloji	Kullanılan Malzeme	Güç Kaynağı	Avantaj ve Dezavantajları	Uygulama Alanları
Malzeme Ekstrüzyonu	Kaynaşmış Birikim Modelleme (FDM/FFF)	Termoplastikler, Metal Macunu, Seramik Macunu	Isıl/Termal Enerji	• Yazıcı maliyetlerinin ucuz olması • Malzeme kullanımı bakımından zengin olması ve çoklu malzemeye baskı yapılabilmesi • Yüksek mukavemetli parçalar üretilebilmesi • Yüzey kalitesinin kötü olması • Baskı hızının düşük olması	• Prototip baskı, Kalıp üretimi ve detayı yüksek küçük parçalar, Yüksek ısı uygulamaları
Toz Yatak Füzyonu	Seçici Lazer Sinterleme (SLS) Doğrudan Metal Lazer Sinterleme (DMLS) Seçici Lazer Eritme (SLM) Elektron Işını Ergitme (EBM)	Poliamid/Polimer, Atomize metal tozları (Paslanmaz çelik, kobalt kromu), Seramik tozları	Yüksek Güçlü Lazer Işını veya Elektron Işını	• Doğruluğun ve detayın yüksek olması • Özgül dayanımın ve rijitliğin yüksek olması • Destek malzemesine ihtiyaç duyulmaması • Yüzey kalitesinin kötü olması • Zaman alıcı bir yöntem olması	• Prototip baskı, Yüksek ısı uygulamaları, Kalıp üretimi, Fonksiyonel parçalar, Havacılık ve medikal ürünler
Levha Laminasyonu	Lamine/Katmanlı Nesne Üretimi (LOM)	Kağıt, Plastik film, Metal plaka, Seramik şerit	Lazer Işını	• Yüzey kalitesinin yüksek olması • Malzeme, ekipman ve proses maliyetinin düşük olması • Büyük ebatlarda parça basabilmesi • Dikey yönde zayıf mukavemet göstermesi	• Prototip baskı, Kalıp modelleri ve detay parçalar

Çizelge 1.2 (devam): EÜ yöntemleri ve özellikleri [36-40].

Yöntem	Teknoloji	Kullanılan Malzeme	Güç Kaynağı	Avantaj ve Dezavantajları	Uygulama Alanları
Yönlendirilmiş Enerji Biriktirme	Elektron Işın Kaynaklama (EBW) Lazerle İşlenmiş Net Şekillendirme (LENS)	Erimiş metal tozu	Lazer ışını	• Hasarlı parçaların tamir edilebilmesi • Üretim sonrası final işlemler gerektirmesi	• Prototip baskı, Havacılık ve medikal ürünler, İşlenebilir ve fonksiyonel parçalar

1.1.4.4 Toz yatak füzyonu

Toz yatak füzyonu yönteminde temel prensip toz formundaki malzemenin, elektron ışını veya lazer gibi bir ısı kaynağı ile seçici olarak eritilmesi veya katılaştırılmasıdır [52]. Bu yöntemde seçici lazer sinterleme (SLS), doğrudan metal lazer sinterleme (DMLS), seçici lazer eritme (SLM) ve elektron ışını eritme (EBM) gibi farklı EÜ teknikleri gerçekleştirilmektedir [4,25].

SLS tekniği polimer, seramik, metal veya cam gibi farklı malzemelerden oluşan küçük toz parçacıklarının, katı bir parça oluşturmak için yüksek güçlü bir lazer ışınından gelen ısıyı kullanarak birbirine bağlandığı bir üretim teknolojisidir [53]. SLS kullanılarak imal edilen 3B parçalar, enjeksiyon kalıplama veya benzer şekillendirme teknikleri ile hazırlanan parçalarla benzer mekanik özellikler gösterebilir. Bu yöntemde, bir lazer ışını önceden haritalanmış bir yol boyunca hareket eder ve katı modeli oluşturmak amacıyla tozu sinterler [54,55]. Lazer ışını toz parçacıklarıyla temas ettiğinde, lazerin ürettiği ısıdan dolayı kaynaşır ve yazdırılan her bir katman, aynı kaynaştırma işlemiyle bir önceki katman bağlanmış olur [56,57].

DMLS ve SML teknikleri genellikle SLS tekniğinin alt kategorisi olarak kabul edilmektedir. İki yöntemde de mikron seviyesinde kullanılan metal tozları yüksek güçte lazer ışınlarıyla sinterlenmekte ya da eritilmektedir. DMLS tekniğinde neredeyse tüm metal alaşımları kullanılırken SML tekniğinde daha spesifik tozlar kullanılmaktadır. DMLS’de üretim 20 ile 100 mikron katman kalınlıklarına gerçekleştirilmekte ve üretim haznesine beslenen metal tozu yüzey boyunca hareket halindeki lazer ile sinterlenerek birbirine bağlanmaktadır. SML’de ise tozların eritilmesi ile yapışma sağlanabilmektedir. Aynı zamanda tozların tamamen erimesi için yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun sonucunda ise üretilen parçaların yoğunluklarının daha yüksek olduğu görülmektedir [58].

EBM tekniğinde güçlü elektron ışınları kullanılmaktadır ve değeri yaklaşık 4 kW’tır. Elektronlar metal tozlarına temas ettiğinde kinetik enerji ısıya dönüşmekte ve dönüşen ısı ise metali eritebilecek seviyeye gelmektedir. Elektronlar ışık hızının yarısı kadar bir hızla katottan anoda doğru hareket ettiğinde hızlı ve doğru bir şekilde metal tozlarına çarparak temas eder. Her bir katman tamamlandıktan sonra bir sonraki katmana tekrar metal tozları serilmekte ve nihai parça üretilene kadar bu süreç devam etmektedir [4,59].

1.1.4.5 Levha laminasyonu

Levha laminasyonu tekniği tabaka halindeki malzemelerin istenilen şekle göre lazer ya da mekanik kesiciler kullanılarak kesilmesi ve yapıştırılması mantığına dayanan bir EÜ teknolojisidir. Bu teknik ile çalışan en önemli proses lamine nesne laminasyonu (LOM)’dur ve bilgisayar kontrollü bir lazer veya bıçak kullanılarak şekillendirilmek üzere plastik levhaları kaynaştırmak için yüksek basınç ve sıcaklık kullanılmaktadır [60]. Levha laminasyonunda malzeme katmanları lazerle kesilebilir ya da ultrason ile birleştirilebilir. LOM laminasyon için yapıştırıcı kullanırken, ultrasonik eklemeli üretim (UEM) olarak adlandırılan bir başka teknik ultrasonik yapıştırma kullanmaktadır [61].

Bu proseste katman malzemesi olarak levha kullanılmaktadır. Levha kalınlıkları 0,05-0,5 mm arasında değişkenlik göstermektedir [45]. Öncelikle levhalar sıcak silindir aracılığıyla serilir ve yapıştırılır. Isıtılmış silindir levha üzerine basınç ve sıcaklık uygulayarak ince termoplastik malzemeyi katman katman yüzeye yapıştırır. Her yeni bir tabaka yapıştırıldıktan sonra CO₂ lazer yardımıyla tabakaların kesilme işlemi gerçekleşir. Lazerin gücü yalnızca bir katman laminasyonu kesecek şekilde ayarlanır. Her katman lamine edilip kesildikten sonra, bitmiş parçayı ortaya çıkarmak için fazla malzeme çıkarılır. Bu prosesin gerçekleşmesinde “yapıştırma ve sonrasında kesme işlemi ve “kesme ve sonrasında yapıştırma işlemi” olmak üzere iki farklı yöntem bulunmaktadır [3,4].

Genellikle malzeme olarak polimer, metal, seramik ve kâğıt gibi çeşitli malzemeler kullanılabilir. Burada önemli olan kullanılacak malzemenin sıcaklığın etkisiyle yapışkan özelliğinin yüksek olmasıdır. Bu yöntem için çoğunlukla polietilen (PE) esaslı defalarca dönüştürölüp kullanılabilen çevre dostu ve uygun maliyetli ambalaj kağıdı tercih edilmektedir [3,62].

1.1.4.6 Yönlendirilmiş enerji biriktirme

Yönlendirilmiş enerji biriktirme yöntemi, malzeme ekstrüzyonu tekniğine benzer olarak baskı kafasından malzemenin sisteme kazandırılmasını sağlamaktadır. Fakat baskı kafası belirli bir eksene sabitlenmemiştir ve birden fazla yönde hareket etme kabiliyetine sahiptir [46]. En bilinen teknolojileri elektron ışın kaynaklama (EBW) ve lazerle işlenmiş net şekillendirme (LENS)’dir. Yöntem, kullanılan toz veya tel

formundaki malzemeyi elektron veya lazer ışınlarıyla eriterek malzemenin katman katman biriktirilmesini sağlar [63].

1.1.4.7 Malzeme ekstrüzyonu

Malzeme ekstrüzyonu yöntemi kullanımı kolay ve ucuz olan en yaygın EÜ yöntemlerinden biridir [64]. Genellikle kaynaşmış birikim modellemesi (FDM) olarak bilinmektedir. Polimer bazlı malzeme kullanan bu teknikte malzeme bir ekstrüzyon baskı kafasından geçerek bir tabla üzerine katman katman biriktirilmektedir. FDM tipi yazıcılarda genel olarak X ve Y eksenlerinde hareket eden baskı kafası ve Z ekseninde hareket eden bir platform bulunmaktadır [4]. Polimer malzeme nozül adı verilen baskı kafasında ısıtılarak erir ve ince katmanlar halinde birleştirilerek 3B model oluşturulur [5]. Bu tekniğe ait bilgi bir sonraki başlıkta detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

1.2 Malzeme Ektrüzyonu Eklemeli Üretim Yöntemi

Malzeme ekstrüzyonu, 1980'lerin sonunda ortaya çıkan ve 1990'ların başında ABD'deki Stratasys Inc. tarafından geliştirilen ekstrüzyon tabanlı bir EÜ yöntemidir [65-68]. FDM olarak da bilinen bu EÜ yöntemi günümüzde en çok bilinen ve kullanılan tekniktir.

FDM prosesi genellikle termoplastik bir polimer malzemenin eritilerek katman katman biriktirilmesi ile 3B parçanın oluşturulması prensibine dayanır. Tipik bir FDM yazıcıda bir baskı kafası, baskı filamenti, hareketli baskı tablası ve kontrol paneli bulunmaktadır. Tüm EÜ yöntemlerinde olduğu gibi süreç CAD datanın oluşturulmasıyla başlamakta ve oluşturulan STL dosyası ile üretimi yapılacak modeli katmanlara ayırmaya ve baskı parametrelerinin düzenlenmesini sağlayan bir dilimleyici programa aktarır. Elde edilen bu data taşınabilir bir bellek ile kolayca yazıcıya aktarılabilmektedir. Yazıcı üzerinde makaraya sarılmış baskı filamenti bulunmaktadır. Piyasada genellikle 1,75 mm ile 3 mm çapında filamentler kullanılmaktadır [68]. Kullanılan malzeme türüne bağlı olarak filament belirli bir sıcaklığa ısıtılan baskı kafasına verilmektedir. Baskı kafasının ucunda belirli çapa sahip bir nozül vardır ve filament bu nozülden geçirilmektedir. 3B parçalar, camısı geçiş sıcaklığına (T_g) kadar ısıtılan ve nozülden sabit bir sıcaklıkta ekstrüde edilen filament malzemesinin katman katman biriktirilmesiyle elde edilmektedir. Bu sıcaklık yarı kristalli termoplastik filamentler için erime sıcaklığının üzerindedir. Nozül X ve

Y düzleminde hareket ederek genel yapının ince bir diliminin oluşmasına neden olur ve hareketli baskı tablasıyla eş zamanlı çalışmaktadır. Z yönündeki hareketi ise 3B parçanın oluşması için ekstrüde edilen filamentin katman katman birikmesine izin verir. Ekstrüde edilen filament bu hareketler doğrultusunda baskı tablasında 3B modeli oluşturur. Her bir katman, parça tamamlanana kadar bir öncekinin üzerine aynı şekilde tekrar tekrar yerleştirilerek süreç tamamlanmaktadır. Tek ekstrüzyon nozülüne sahip FDM yazıcılar olduğu gibi çift ekstrüzyon nozülüne sahip FDM yazıcılar da mevcuttur. Bu yazıcı tiplerinde başka bir renge sahip yapı filament malzemesi ya da destek filament malzemesi, gerekirse ikinci nozülün eş zamanlı olarak ekstrüde edilebilir [3,69].

Diğer EÜ yöntemleriyle karşılaştırıldığında FDM yöntemi birçok avantaj ve dezavantaja sahiptir [57].

Avantajları arasında basitliği [70], yüksek baskı hızı [71], düşük maliyeti, minimum fire, malzeme değiştirme kolaylığı [69], denetim gerektirmeyen çalışma ve düşük çalışma sıcaklığı [72,73] sayılabilir. Ekstrüzyona dayalı bir yöntem olması onu ucuz ve sağlam donanıma sahip bir yöntem yapar [74]. Farklı malzemeleri kullanma esnekliği sağlayarak istenilen özelliklerde parçalar üretilebilir. Düşük bir başlangıç yatırımı gerektirir ve nispeten düşük maliyetli malzemeler kullanmaktadır. İnce cidarlı parçalar için üretim süresinin kısa olması, malzeme israfının düşük olması ve aynı nesne veya katmanda farklı malzeme ya da renklerin kullanılmasına olanak sağlamaktadır [75].

Avantajlarının yanı sıra FDM'nin bazı dezavantajları, kısıtlamaları/zorlukları da vardır. Düşük çözünürlük, çarpılma/büzülme ve düşük yüzey kalitesi gibi dezavantajları örnek olarak verilebilir [76]. 3B parçaların çözünürlüğü baskı kafasında bulunan nozül ile sınırlıdır ve UV kullanan teknolojilerin sunduğu çözünürlükle rekabet edemez. Ayrıca, FDM baskılı parçaların katmanlar arası yapışmasının düşük olması onları enjeksiyon kalıplamayla üretilen benzer parçalara göre mekanik olarak daha düşük özellik göstermesine neden olur. Bunun yanı sıra kullanılabilir malzemenin uygun eriyik viskozitesine sahip termoplastik polimerlerle sınırlı olmasının yanında erimiş viskozite, yapısal destek sağlamak için yeterince yüksek ve ekstrüzyona olanak sağlamak için yeterince düşük olmalıdır. Baskı sırasında kullanılan destek yapısının tamamen çıkarılması zor olabilir [77]. Bir başka dezavantajı ise, diğer üretim yöntemleriyle kıyaslandığında baskı işleminden

kaynaklanan gözeneklilik sebebiyle düşük mekanik özellikler sunar [63]. Ayrıca FDM ile basılan parçaların, büyük anizotropik özellik gösterdiği ve bu durumun çökeltme işlemi sırasında filamentler arasındaki zincirlerin zayıf difüzyonundan ve dolanmasından kaynaklandığı iyi bilinmektedir. Bunun sonucunda ise zayıf bir ara katman bağı oluşur [78,79]. Diğer bir dezavantajı ise nispeten küçük bir malzeme yelpazesine sahip olmalarıdır [74].

FDM teknolojisinde 3B parçanın üretilmesinde uygulanan bazı parametreler vardır. Bu parametreler katman kalınlığı, baskı sıcaklığı, tabla sıcaklığı, baskı hızı, dolgu deseni, dolgu oranı, duvar sayısı, duvar kalınlığıdır [27]. Bu parametrelerin malzemeye uygun olarak seçilmesi basılan parçanın optimum özelliklerde olması açısından önemlidir. Ayrıca bu parametreler basılan parçanın mekanik özelliklerini ve yüzey kalitesini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle farklı malzemeler için en uygun baskı parametrelerinin belirlenmesi için araştırmacılar son yıllarda yoğun çaba harcamaktadır. Bu çalışmaların birinde Guessasma ve arkadaşları farklı baskı sıcaklıklarının poliamid/naylon (PA) özelliklerine etkisini incelemişlerdir [80]. Bir diğer çalışmada ise Ansari ve Kamil baskı hızının ve sıcaklığının polilaktik asit (PLA) boyutsal kararlılığı üzerine etkisini araştırmışlardır [14]. Başka bir çalışmada Markiz ve arkadaşları baskı yönünün basılı numunelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir [81]. Ya'akub ve arkadaşları ise baskı yönü, katman kalınlığı ve baskı hızının akrilonitril bütadien stiren (ABS) numunenin çekme özellikleri üzerindeki etkileri üzerine çalışmışlardır [82]. Sood ve arkadaşları [83] ile Chacon ve arkadaşları [84] da yaptıkları çalışmalarda baskı parametrelerinin, FDM yöntemi ile üretilen ürünlerin fiziksel davranışları üzerindeki etkilerini incelemiştir. Baskı hızı, basınç, sıcaklık, katman kalınlığı, baskı açısı ve kullanılan polimer tipi gibi pek çok proses parametresi üretilen parçaların kalitesinde etkili olmaktadır.

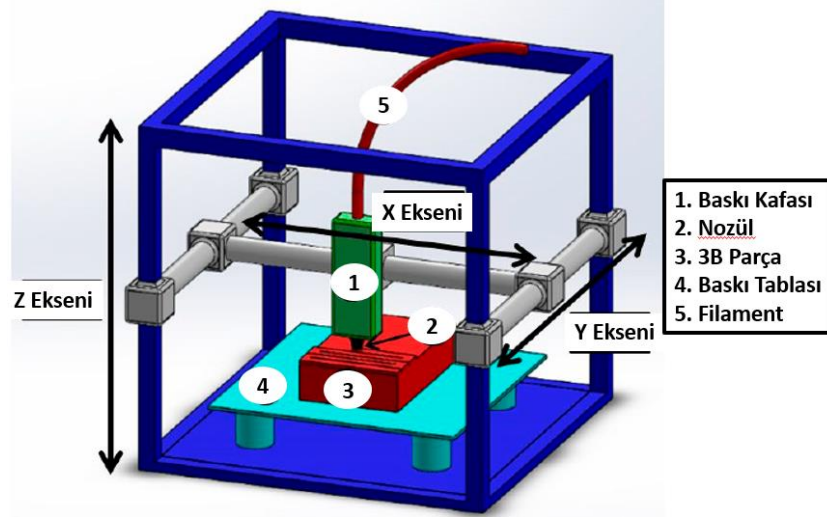
FDM yönteminin en büyük zorlukları arasında katmanlar arası yapışma/bağlanma kuvveti olduğu iyi bilinmektedir. Bu zorluğu aşabilmek amacıyla araştırmacılar bazı çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Harris ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada ABS ve akrilonitril stiren akrilata (ASA) termoplastik poliüretan (TPU) katkılayarak katmanlar arası yapışmayı artırmışlardır [85]. Levenhagen ve arkadaşları, ticari ABS polimere düşük moleküler ağırlıklı yüzey ayırıcı katkı maddesi ekleyerek katmanlar arası yapışmayı artırmış ve FDM baskılı parçaların izotropisini ve çekme özelliklerini iyileştirmişlerdir [79]. Başka bir çalışmada ise Tofangchi ve arkadaşları ultrasonik

titreşimin FDM kullanılarak üretilen 3B parçaların arayüzey yapışma gücü üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada 34,4 kHz ultrasonik titreşimler ABS'nin katmanlar arası yapışmasını %10 oranında artırmıştır [78]. Shariatnia ve arkadaşları, 3B polimer parçaların mukavemetini artırmak amacıyla yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde parça üretimi esnasında selüloz nanokristallerinin (CNC) sulu süspansiyonlarını püskürtmek için FDM yazıcısına entegre edilmiş bir atomizasyon işleminin yardımıyla bitişik polimer katmanları arasına selüloz nanokristalleri (CNC'ler) dahil etmişlerdir. Böylece CNC'ler, polimer katmanları arasında nano-dikiş görevi görmüş ve katmanlar arası yapışmayı ve 3B parçaların nihai mukavemetini geliştirmiştir [86]. Başka bir çalışmada, ABS'de takviye malzemesi olarak biyobozunur dolgu maddeleri (organosolv lignin) ve lignin polimer kompozitleri güçlendirici olarak grafen nanoplateler kullanılmış ve katmanlar arası yapışmanın artırılmasına katkı sağlamıştır [87]. Liaw ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise polieter eter ketonun (PEEK) katmanlar arası mukavemeti nozül sıcaklığı, baskı hızı, katman yüksekliği ve bekleme süresi gibi proses parametreleri kullanılarak incelenmiştir. Üç nokta eğme testi kullanılarak katmanlar arası mukavemet değerlendirilmiştir [88].

FDM yönteminde kullanılan malzemeler termoplastik veya termoplastik kompozit olabilir. Bu teknikte ABS, PLA, polikarbonat (PC), PA, polivinil alkol (PVA), ve TPU en çok kullanılan polimerlerdir [15,64,88-90]. Bunlar arasında üstün mekanik özellikleri ile ABS ve sıra dışı viskoelastik özellikleri ile TPU ilgi çekmektedir. Ancak ABS özellikle yüksek termal genleşme katsayısına sahip olduğu için baskı esnasında çarpılmalara ve katman ayrılmalara maruz kalmaktadır [91]. TPU ise kompleks kimyasal yapısından dolayı fiziksel özellikleri ısıya oldukça duyarlıdır [92]. ABS ve PLA kullanımı kadar yaygın olmamakla birlikte PP de FDM pazarı için oldukça cazip bir malzemedir. Şekil 1.4, tipik bir FDM yazıcıya ait şematik bir gösterimini sunmaktadır.

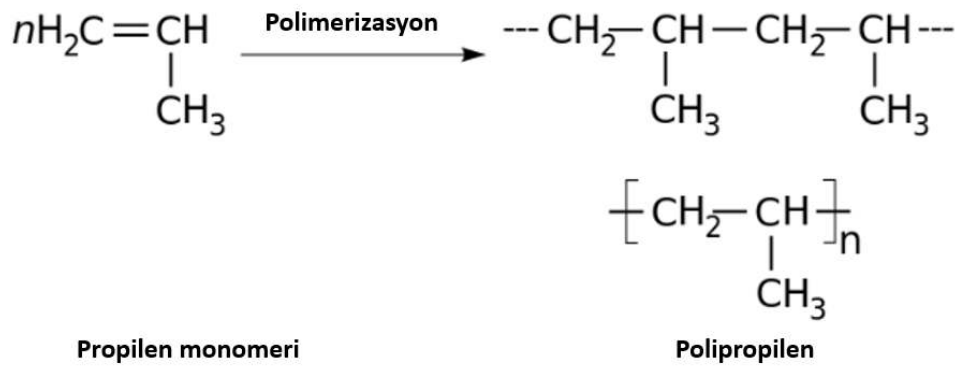
1.3 PP Özellikleri ve Eklemeli Üretimdeki Yeri

PP, Şekil 1.5'te gösterilen $(C_3H_6)_n$ kimyasal formülüne sahip petrol arıtma işleminin nispeten ucuz bir yan ürünü olan propilen monomerinin polimerizasyonu yoluyla üretilen en yaygın ticari bir termoplastiktir [93].



Şekil 1.4: Tipik bir FDM yazıcının şematik gösterimi [93].

Ucuz olmasının yanı sıra PP, hafifliği, düşük yoğunluğa sahip olması, iyi mekanik ve biyolojik özellikleri, kimyasal direnci, yüksek darbe dayanımı, düşük erime noktası ve inertliği nedeniyle çok sayıda uygulamaya sahip çok yönlü bir polimerdir [65,94]. Tekstil, ambalaj, mobilya, ev aletleri, tıbbi cihazlar, otomotiv ve havacılık gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır [75]. Ayrıca hem camı geçiş sıcaklığı (T_g) hem de erime sıcaklığına (T_e) sahip yarı kristal bir polimerdir.

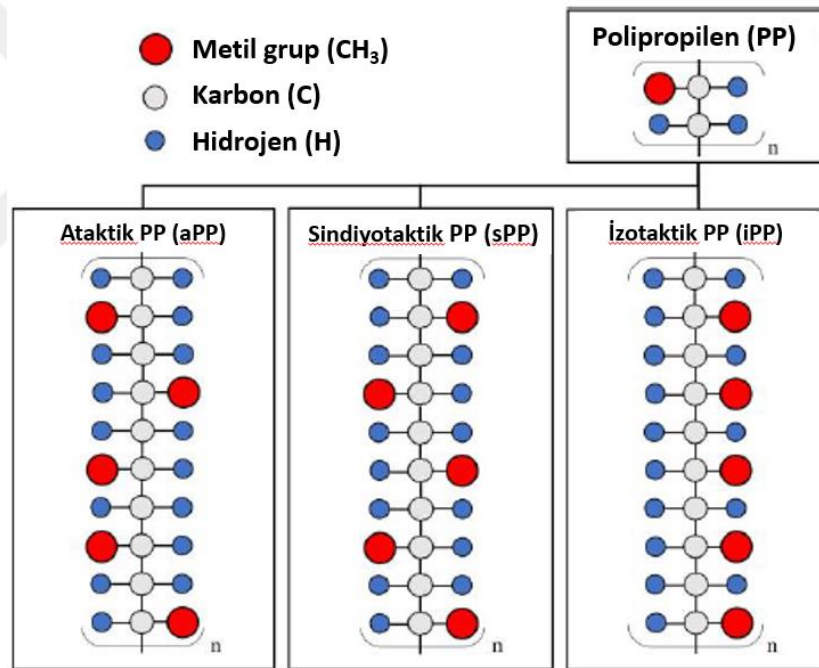


Şekil 1.5: Polipropilenin (PP) kimyasal yapısı.

Çeşitli uygulama alanlarında tekrar kullanılmak üzere PP, termoplastik özelliklerinden dolayı eritilebilir, yeniden ısıtılabilir ya da yeniden şekillendirilebilir. PP, günümüzde kullanılan diğer ticari polimerlerle kıyaslandığında, mikro yapıya ve kristallığa bağlı olarak 130 °C ila 184 °C aralığında erime noktasına sahiptir. Taktisitesine bağlı olarak PP, yani metil grubu ($-\text{CH}_3$) dizilimine bağlı olarak, ataktik (aPP), sindiyotaktik (sPP) ve izotaktik (iPP) olarak sınıflandırılabilir. Şekil 1.6'da gösterildiği gibi aPP'de metil

grupları rastgele sıralanır, sPP'de bunlar değişir ve iPP'de eşit olarak düzenlenmektedir [95].

Ayrıca PP'ler tekrarlayan monomer durumuna göre homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere de sınıflandırılmaktadır. Homopolimer PP en çok kullanılan genel amaçlı sınıftır ve yalnızca yarı kristal katı formda propilen monomeri içerir. Ana uygulama alanları ambalaj, tekstil, sağlık, borular, otomotiv ve elektrik uygulamalarını içerir. Kopolimer PP ailesi ise propen ve etanın polimerleştirilmesiyle üretilmekte ve rastgele kopolimerlere ve blok kopolimerler olmak üzere ayrılmaktadır. Homopolimer PP, ticari olarak kullanılan diğer termoplastikler içinde en yüksek servis sıcaklığına ve sertliğe sahiptir. Homopolimer PP'nin korozyon ve kimyasal direnci, kopolimer PP'ye göre daha iyidir. Bununla birlikte boyutsal kararlılığını etkileyen nispeten yüksek bir çarpılma/büzülme katsayısına sahiptir [75].

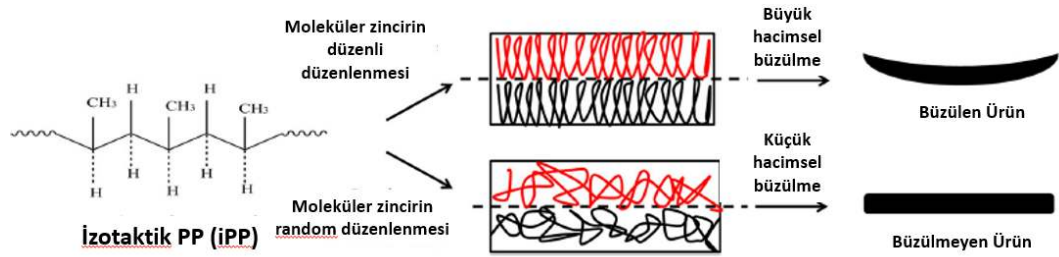


Şekil 1.6: Taktisitesine göre PP dizilimi [95].

Son yıllarda PP, EÜ için gözde bir polimer haline gelmiştir ve EÜ'de çokça kullanılan ABS ve PLA'nın yerini alacağı öngörülmektedir. ABS'nin 3B baskıda çevreye ve sağlığa verdiği zararlı kötü kokular ile PLA'nın düşük darbe dayanımı ve ısı direncinin zayıflığı nedeniyle belirli alanlarda kullanılması PP'nin EÜ'de bu işlevi üstlenmesine olanak tanımaktadır. PP, ısı stabilitesi, toksik olmaması, tokluğu ve rijitliği arasında mükemmel denge gösterdiği için ABS ve PLA'ya kıyasla önemli bir baskı malzemesidir [96].

EÜ’de, günlük yaşamda ve teknik ürünlerde en yaygın kullanılan ve ucuz termoplastik olan PP türü iPP’dir. iPP’nin kullanılmasının nedeni diğer PP türlerine göre kristalinite oranının daha yüksek olmasıdır. Yüksek kristallığe sahip kimyasal olarak iyi işlenmiş PP, yüksek erime sıcaklığına sahiptir. FDM teknolojisinde kullanılacak polimer malzemelerin, yüksek geometrik doğruluk elde etmek ve EÜ’de 3B parça üretim sürecinde kullanılan malzemenin daha az hataya neden olması için parçanın soğuması esnasında düşük malzeme çarpılmasına/büzülmesine sahip olması gerekir [95].

Yarı kristalli polimerlerin FDM’si sırasında, polimer soğutma sırasında katılaştığında büyük termomekanik gerilimler oluşur [74] ve bu yüzden PP genellikle yüksek çarpılma/büzülme özelliği nedeniyle FDM için uygun değildir. Fakat bunun önüne geçebilmek için bazı çalışmalar yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Yapılan birkaç çalışma PP’nin FDM teknolojisinde kullanılabilmesi için PP’ye inorganik dolgu maddeleri veya amorf poliolefinler eklenerek modifiye edildiğini göstermiştir [75,97-99]. Kullanılan yarı kristalin malzemenin ard arda istiflenmesi, eş zamansız hacimsel çarpılmaya/büzülmeye yol açmaktadır ve düzenli moleküler zincirler çarpılmayı/büzülmeyi ciddi bir şekilde artırmaktadır. Bundan dolayı, Şekil 1.7’de gösterilen FDM teknolojisinde bu problemin önüne geçmedeki çözüm, PP moleküler zincirlerinin düzenli durmasını engellemek ve kristalleşme yeteneğini zayıflatmaktır [100].



Şekil 1.7: Çarpıklık ve moleküler zincirlerin düzenlenmesi arasındaki ilişki [100].

EÜ’de PP kullanmanın ana dezavantajlarından biri olan çarpılma/büzülme probleminin nedeni şu şekilde açıklanabilir:

Kullanılan polimer eriyiği zamanla soğudukça, sıcaklık T_g ’nin üzerinde olduğu sürece polimer malzemenin hacmi, hem makromoleküler zincirler arasında olan serbest hacim hem de bunların titreşim hacimleri azalır. Bunun sonucunda da malzeme çarpılmaya/büzülmeye uğrar. Amorf polimerler genellikle soğuma esnasında T_g ’ye kadar özgül hacimde lineer, zayıf gelişmiş bir azalma özelliği gösterirler. Fakat PP gibi

yarı kristalin polimerler, oluşan kristal yapılar nedeniyle eriyik formdaki amorf yapılardan önemli ölçüde daha yoğun olduğu için, polimer zincirlerinin kristalleşme bölgesindeki özgül hacminde ciddi derecede bir değişiklik gösterir. Özgül hacmin yüksek değişimi nedeniyle de amorf polimerlere göre daha fazla çarpılma/büzülme görülmektedir. Çarpılmaya/büzülmeye neden olan kuvvetler, baskı sırasında ilk katmanın yapı platformuna yapışma kuvvetlerini dengelediği için, 3B parçalar platformdan kolayca ayrılır [65]. Bu dezavantajın getirdiği bir diğer durum ise yeterli tabla yapışmasının olmamasıdır. İlk katmanın düzgün bir şekilde yapışması sağlanırsa daha sağlıklı bir parça elde edilebilir. Yapılan çalışmalarda PP'nin sahip olduğu düşük yüzey enerjisi, düşük polaritesi ve yüzey işlevsel gruplarının olmaması sebebiyle cam ve poliimid bant gibi standart kullanılan platformların alt tabakalarına yapışmadığı bulunmuştur [102]. İlk katman yapışmasının sağlanabilmesi için çoğu araştırmacı PP substratları üzerine PP bazlı filamentlerin biriktirilmesini önermektedir. Başarılı bir 3B baskı için yapı platform malzemelerinin rastgele PP kopolimerleri veya Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) olması gerektiği de bildirilmiştir [103].

PP'nin EÜ'de kullanılması ve sahip olduğu sınırlayıcı özelliklerinin önüne geçilmesi için çeşitli sayıda çalışmalar yapılmıştır. Dong ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, PP kullanılarak 3B baskı ve enjeksiyon kalıplanmış parçaların mekanik özellikleri kıyaslanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda PP'nin enjeksiyon numunelerin test sonuçlarına yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu da PP'yi FDM'de kullanılabilecek iyi bir aday malzeme olduğunu ve geleneksel üretim yöntemleriyle rekabet edebilecek seviyede olduğunu göstermiştir [96]. Carneiro ve arkadaşları (2015) tarafından yürütülen çalışmada, FDM ve sıkıştırma kalıplama ile üretilen takviyesiz PP ve cam fiber takviyeli polipropilenin (GRPP) mekanik özelliklerini ve parametrelerindeki etkileri incelemişlerdir. Çalışma sonucunda GRPP malzemesinin PP'ye kıyasla yaklaşık %30 daha yüksek mukavemete ve modül değerine sahip olduğunu, fakat GRPP numunelerinin performansı, sıkıştırma kalıplama ile üretilen PP'ye benzer olduğunu bulmuşlardır. Çalışmada, püskürtme ucu sıcaklığının 165 °C sıcaklıkta tutulması ve ilk katmanın platforma çok düşük baskı hızında basılması ve optimum tek yönlü yönlendirme ile baskı yapılmasının, çarpılmayı büyük ölçüde azalttığını da göstermişlerdir [75]. Peng ve arkadaşlarının (2019) yaptığı bir çalışmada PP/PA6 alaşımı FDM adayı olarak üretilmiş ve maleik anhidrit aşıllı poli(etilen-okten) (POE-

g-MAH) modifiye edici ajan ve uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Ortaya çıkan sonuçlar, belirli PP ve POE-g-MAH (1.5:1) kütle oranına göre ağırlıkça %30 PA6 içeren PP/PA6 alaşımının FDM'de yüksek bir boyutsal kararlılık ve uygun mekanik özellikler sergilediğini göstermiştir [100]. Sodeifian ve diğerleri (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, FDM ve sıkıştırma kalıplama yöntemleri kullanılarak PP kompozitlerin mekanik, morfolojik, reolojik ve kristallik özellikleri araştırılmıştır. Saf PP, GRPP ve modifiye edici katkı maddesi olarak maleik anhidrit poliolefin (POE-g-MA) kullanılarak numunelerin özellikleri incelenmiştir. Çalışmaya göre numune üretimi sırasında saf PP'nin zayıf yapışma nedeniyle büzüldüğü, platform yüzeyinden ayrıldığı ve deforme olduğu gözlemlenmiştir. Saf PP'den yapılmış yapışkan bantlar uygulanarak bu sorunun kısmen giderilmesi sağlanmıştır. PP'ye cam fiber (GF) eklenmesiyle, platform yüzeyinde uygun yapışma elde edilmiş ve mukavemet artarken esnekliğin azaldığı görülmüştür. POE-g-MA eklenmesiyle esneklikteki olumsuz etkinin kısmen önüne geçilmiştir [104]. Milovanović ve arkadaşları (2022) yaptıkları çalışmada, FDM parametrelerinin (katman yüksekliği, dolgu yoğunluğu ve raster yönü) PP malzemenin çekme özellikleri üzerindeki etkisini gözlemlemeyi amaçlamıştır. PP malzemenin mekanik özellikleri üzerinde en büyük etkinin dolgu yoğunluğu olduğunu bulmuşlardır. Dairesel raster yönlendirmesinin doğrusal yönlendirmeye göre avantajlarını göstermişler ve genel olarak 0,2 mm'lik katman yüksekliğinin, 0,1 mm'lik muadilinden daha iyi mekanik özellikler gösterdiğini ortaya koymuşlardır [95].

FDM teknolojisinde doğal elyaf takviyeli PP kompozitlerin performansını karakterize etmek amacıyla Milosevic ve arkadaşları (2017) bir çalışma başlatmıştır. Yapılan çalışmada, kompozit güçlendirme için kenevir (*Cannabis sativa*) ve harake (*Phormium tenax*) olmak üzere iki tür doğal lif kullanılmış ve çekme özellikleri incelenmiştir. PP'ye kıyasla takviyeli PP kompozitlerin çekme özelliklerinde iyileşmeler görülmüştür. Elyaf takviyesinin FDM teknolojisinde kullanılabilmesi için, FDM ve ekstrüzyon sırasında boyutsal stabilite açısından fayda sağladığı bulunmuştur [105]. Kaynak ve arkadaşları (2018), PP/mikrokristalin selüloz (MCC) kompozitlerinin hazırlanması ve bunların malzeme ekstrüzyon katkılı imalat için uygulanabilirliğini rapor etmişlerdir. MCC üzerinde farklı kimyasal yüzey işlemleri gerçekleştirerek, yüzeyi modifiye edilmiş MCC'yi PP ile birleştirmek ve bunların kompozit uygulaması için uygulanabilirliğini ve ekstrüzyon katkılı imalatta uygulanabilirliğini

değerlendirmek amaçlanmıştır. Polimer matrisinde MCC'nin üstün dağılımı nedeniyle mekanik özelliklerde önemli bir iyileşme görülmüştür. 3B parçaların filament kalitesinin iyi ve mekanik performansının değişmemiş olması, EÜ için yeniden işlenebilirliğini ve şekillendirilebilirliğini göstermiştir. EÜ için yeni malzeme ihtiyacı ve biyobazlı dolgu maddelerinin kullanılması göz önüne alındığında, bu araştırma 3B baskı uygulamaları için kolayca uygulanabilir olabileceğini öngörmektedir [106]. Lei ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, çeşitli karbon siyahı (CB) içeriklerine sahip CB/PP kompozit FDM ile üretilmiştir. Ağırlıkça %10 CB içeren PP kompozitin, üstün bir mikrodalga absorpsiyonuna ve geniş etkili bant genişliğine sahip olduğu bulunmuştur [107].

Spoerk ve arkadaşları, PP kompozitleri genişletilmiş perlit dolgu maddeleri kullanarak üretmiş ve küçük boyutlu dolgu maddelerinin eklenmesinin çarpılma/büzülme durumunun azalmasına neden olduğunu bulmuşlardır. Küçük boyutlu dolgu maddelerinin dolgu matrisi yapışmasını arttırdığını, polimer zincir yönünü azalttığını ve polimerin çarpılmasını/büzülmesini engellediğini belirtmişlerdir. Baskı odası sıcaklığın artmasıyla kristal büyümesinin morfolojisini de değiştirdiğini bildirmişlerdir. Hazne sıcaklığının 55 °C sıcaklıkta sabit tutulmasıyla çarpılmanın/büzülmenin azalmasına neden olan küreciklerin oluşmasına neden olduğuna dikkat çekmişlerdir. Ayrıca dolgu maddesinin eklenmesinin darbe dayanımını düşürdüğünü de belirtmişlerdir [97,108,109]. Bachhar ve arkadaşları (2020) yaptıkları bir çalışmada, iPP'nin FDM 3B baskı esnasında oluşan gerilimleri etkileyen faktörleri analiz etmişler ve basılan parça yüksekliği ve baskı esnasında dolgunun etkisinin çarpılmaya/büzülmeye olan davranışını incelemişlerdir. Düşük dolgu ile basılan parçalarda en düşük çarpılmanın/büzülmenin elde edildiğini, basılan parçanın yüksekliğinin çarpıklığı önemli ölçüde etkilemediğini göstermişlerdir. Basılan parçanın baskı platformuna optimum şekilde yapışmasını sağlamak için polivinil asetat bazlı yapıştırıcı tabakası ile minimum çarpılma/büzülme elde ederek basılan parçalarda güçlü bir yapışma sağlamışlardır. Baskı tamamlandıktan sonra 3B parçanın platformdan kolayca ayrıldığını da belirtmişlerdir [74]. Spoerk ve arkadaşları (2018), anizotropik mekanik özelliklere ve termal iletkenliğe sahip hizalanmış kısa karbon fiber takviyeli PP (CRPP) kompozitlerin FDM'de uygulanabilirliğini göstermişlerdir. Hacimce %10 kısa karbon fiber (CF) kullanılması durumunda düzgün

bir dolgu maddesi dağılımı, güçlü bir fiber matris yapışması ve kusursuz bir filament ekstrüde edilebilirlik ve basılabilirlik elde edildiğini görmüşlerdir [110].

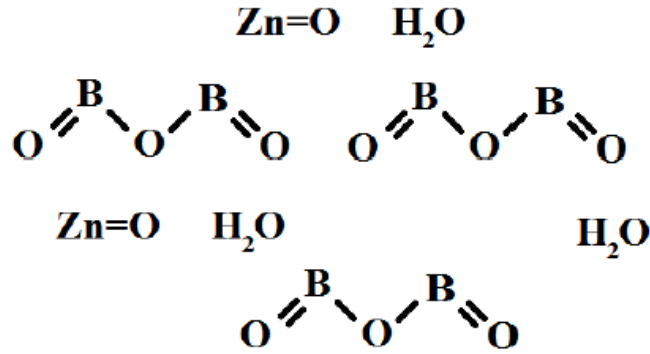
Stoof ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, geri dönüştürülmüş PP'ye değer kazandırmak ve FDM'de kullanılmasını sağlamak amacıyla doğal fiber takviyeleri ile güçlendirilmiş PP'ler hazırlanarak mekanik performansları ve büzülme davranışları incelenmiştir. Ağırlıkça %30 harakeke filament, saf PP'ye göre hem mekanik özelliklerde bir iyileştirme sağlamış, hem de daha az büzülme göstermiştir [111]. PP'nin FDM teknolojisinde geleneksel yöntemlere göre kullanılabilirliğini ve performansını test etmek için Wang ve arkadaşları (2017), iki baskı parametresinin (katman yüksekliğinin (0,1 mm ve 0,3 mm) ve ekstrüzyon sıcaklığının (200 °C ve 250 °C)), Izod darbe dayanımı üzerindeki etkisini anlamak amacıyla bir çalışma yapmıştır. Yapılan morfolojik analiz değerlendirildiğinde, daha küçük katman yüksekliğinin ve daha yüksek ekstrüzyon sıcaklığının genellikle daha küçük hücre boyutuna ancak daha büyük hücre yoğunluğuna yol açtığını göstermiştir. Basılı PP parçalarının, enjeksiyonla kalıplanmış PP parçalarından daha hafif olduğu sonucuna varılmıştır [112]. Wang ve arkadaşlarının (2018) yaptığı başka bir çalışmada ise, PP kullanılarak katman yüksekliğinin, ekstrüzyon sıcaklığının ve baskı hızının basılı parçaların mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, uygun proses kontrolünün sağlanması ile FDM'nin enjeksiyonla kalıplanmış muadillerine eşdeğer güçlü parçalar yapma kapasitesine sahip olduğunu açıkça göstermiştir [113].

1.4 Çinko Borat Özellikleri ve Kompozitlerde Kullanımı

Bor bazlı inorganik bir yangın geciktirici olan ÇB, $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşimine sahiptir [114]. En yaygın olarak kullanılan ÇB türü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'dır ve Şekil 1.8'de kimyasal yapısı gösterilmiştir. Bununla birlikte birçok farklı kimyasal formüle sahip ÇB türleri mevcuttur (örneğin; $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [115,116].

ÇB'ler esas olarak çeşitli polimer türlerinde alev geciktirici dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Endotermik olarak 290 °C ile 450 °C arasında suyu serbest bırakarak ayrışır ve bu özellikleri metal hidroksitlere benzerdir. Borik asit ve bor oksit 500 °C sıcaklığın üzerinde akarak koruyucu bir camsı tabaka oluşumuna yol açmaktadır.

Farklı kimyasal formüle sahip ÇB türleri arasındaki fark, çinko ve borat oranı ile serbest kalan su içeriğindeki değişimdir [118].



Şekil 1.8: ÇB kimyasal yapısı [117].

Polimer (Polivinil klorür (PVC), PE, PP, naylon, epoksi, polyesterler, termoplastik elastomerler ve kauçuklar gibi), tekstil, ahşap gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılan ÇB, alev geciktirici, duman bastırıcı, mantar önleyici, korozyon önleyici ve yağlarda sürtünmeyi azaltıcı katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Plastik, kablo, boya, kumaş, elektrik elektronik parçaları, halı kaplamaları, otomobil/uçak iç aksamaları ve kağıt endüstrisinde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Diğer alev geciktiriciler, örneğin halojen içeren ve halojen içermeyen sistemlerde, alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve magnezyum hidroksit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ile birlikte sinerjik kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Antimon oksit (Sb_2O_3) gibi diğer alev geciktirici katkı maddelerinin kısmen veya tamamen yerini almak için de kullanılabilir. Yanma esnasında zehirli duman çıkartmadığı için insan ve çevre sağlığına olumsuz etkisi yoktur [119]. Çizelge 1.3, ÇB'nin çeşitli polimerlerdeki işlevleri ve uygulama alanlarını sunmaktadır.

Polimer malzemelerin günlük hayatta artan oranlarda kullanılması, bu malzemelerin alev almalarının geciktirilmesi işleminin önemini de arttırmıştır. Bu nedenle polimerlere çeşitli katkı maddeleri eklenmektedir. ÇB'nin kompozitlerde kullanımına yönelik bazı çalışmalar yapılmıştır. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, talk ve çinko borat katkı maddeleri belirli oranlarda etilen vinil asetat (EVA) malzemesi içerisine katılarak kompozitin alev geciktirici özelliği ile viskozite-kayma hızı ilişkisi incelenmiş ve kayma hızı arttıkça viskozitenin azaldığı görülmüştür [120]. Köytepe ve arkadaşları (2009), polyimid içerisine nano boyuttaki çinko borat parçacıklarını ekleyerek malzemenin alev geciktirici özelliğini incelemiştir [121]. Polimer içerisine katılan

malzemelerin; polimerin reolojik özelliklerini değiştirdiği ve parçacık büyüklüğünün de bu değişimde etkili olduğu belirtilmektedir. Başka bir çalışmada, EVA-Mg(OH)₂ içerisine çinko borat eklenerek alev geciktirici özelliği ve akış özelliği incelenmiştir [122]. Gültaş ve arkadaşları (2014), çeşitli oranlarda ÇB'yi PP'ye katkılayarak kompozitler hazırlamış ve reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Artan ÇB katkı oranıyla viskozitenin arttığını ancak artan sıcaklık ve basınçla viskozitenin azaldığını tespit etmişlerdir. Eriyik akış indeksi (MFI) sonuçları ise tam tersini göstermiştir. Kayma hızının ise artan ÇB oranı ile azaldığı, sıcaklık ve basınçtaki artışla arttığı görülmüştür [123]. Ulutaş ve Taşdemir'in (2023) yaptığı bir çalışmada, PP'ye farklı katkı oranlarında ÇB eklenerek hazırlanan kompozitlerin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri ve 70 °C sıcaklıkta 15 ve 30 gün UV yaşlandırma yapılarak yaşlanmanın etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda ÇB'nin PP matrisine dahil edilmesiyle, kompozitin LOI'sinin arttığı bulunmuştur. MFI, HDT ve Vicat yumuşama noktası değerlerinde de benzer şekilde artış görülmüştür [124].

Geleneksel üretim yöntemleri kullanılarak ÇB'nin kompozitlerde kullanımı oldukça yaygındır ancak EÜ'de FDM yöntemiyle şu ana kadar ÇB kullanılarak bir çalışma yapılmamıştır. Yapılan bu tez çalışmasında PP'ye farklı oranlarda ÇB eklenmesiyle kompozitler hazırlanarak mekanik, termal, darbe, yanmazlık ve boyutsal kararlılık özellikleri incelenmiştir.

Çizelge 1.3: ÇB'nin polimerlerdeki işlevleri ve uygulama alanları [114,125,126].

Polimer Tipi	İşlevler	Uygulama Alanları
PVC	Duman bastırıcı, Alev geciktirici, Antimon oksit sinerjisti, Toplam yangın geciktirici maliyetini düşürür	Konveyör bantları, araba iç kaplaması, çatı kaplama membranı, döşeme, teller ve kablolar, duvar kaplaması
Poliolefinler (PE, PP)	Duman bastırıcı, Afterglow bastırıcı, Uzama özelliklerini geliştirir, Ark önleyici ajan	Tel ve kablo, köpük izolasyonu, elektrikli parçalar
PA	İzleme önleyici ajan, Halojen kaynaklarının sinerjisti, Afterglow bastırıcı, Hem halojen içeren hem de halojensiz sistemlerde kullanılır	Elektrikli bileşenler, yapıştırıcılar
Elastomerler	Duman bastırıcı, Afterglow bastırıcı, Ark önleme ve izleme önleme maddesi	Tel ve kablo, konveyör bandı, çatı kaplama membranı, köpük yalıtımı, döşeme yalıtkanı, kaplamalar, sızdırmazlık ürünleri
Termoset Reçineler	Duman bastırıcı, Sb₂O₃ ile kısmen veya tamamen değiştirilmesi	Şişen kaplamalar, kapsülleyici, paneller, kaplar, köpük, yapıştırıcılar, elektrikli parçalar

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzemeler

Kompozit numunelerin hazırlanmasında polipropilen (PP) (PETKİM, PETOPLen MH-418), çinko borat (ÇB) (Eti Maden'den temin edilmiştir), ve uyumlaştırıcı olarak stearik asit (SA) (Mikro Teknik Chemical Solutions'tan temin edilmiştir) kullanılmıştır. 3B yazıcıda numune üretimi için 70 Shore sertliğinde etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuk plaka (Orven Kauçuk'tan temin edilmiştir) kullanılmıştır.

2.2 Kompozit Karışımların Hazırlanması ve PP Filamentlerinin Üretimi

ÇB katkılı PP kompozitlerin üretiminden önce saf PP ve ÇB laboratuvar tipi bir etüv içerisinde 90 °C sıcaklıkta bir gün bekletilerek nemden arındırılmış ve kurutulmuştur. İlk olarak ÇB ve SA homojen bir karışım sağlamak için Şekil 2.1'de gösterilen laboratuvar tipi bir ısıtıcı tablada 110 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Stearik asidin çinko borat içerisinde tamamen erimesi ve homojen dağılması sağlanmıştır. Burada stearik asit uyumlaştırıcı görevi görmektedir. Karışımın PP'ye daha iyi bağlanması ve PP içinde daha kolay dağılması için bu işlem yapılmıştır.



Şekil 2.1: Laboratuvar tipi ısıtıcı tabla.

Kurutulan saf PP'ye farklı oranlarda ÇB (ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20) ve SA (tüm numuneler için ÇB'nin ağırlıkça %5'i) karışımları katkılanarak karışımlar elde edilmiş ve filament üretimine hazır hale getirilmiştir. Kompozit karışımlarında kullanılan reçeteler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Kompozit karışımlarına ait reçeteler (Tüm numuneler, ÇB'nin ağırlıkça %5'i oranında SA içermektedir).

Gruplar	Polipropilen (%ağırlıkça)	Çinko Borat (%ağırlıkça)
1	100	-
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20

PP filamentlerin üretilmesinde ilk olarak homojenite sağlamak açısından Şekil 2.2'de gösterilen laboratuvar tipi bir çift vidalı ekstrüder ile eriyik karıştırma yöntemi kullanılmış ve 3B baskı için filamentler üretilmiştir. Filamentler üretilmeden önce ekstrüder parametreleri Şekil 2.3'te verilen değerlere set edilmiş ve temizleyici polimer ajanı ile temizliği sağlanmıştır.



Şekil 2.2: Laboratuvar tipi çift vidalı ekstrüder.



Şekil 2.3: Çift vidalı ekstrüder çalışma parametreleri.

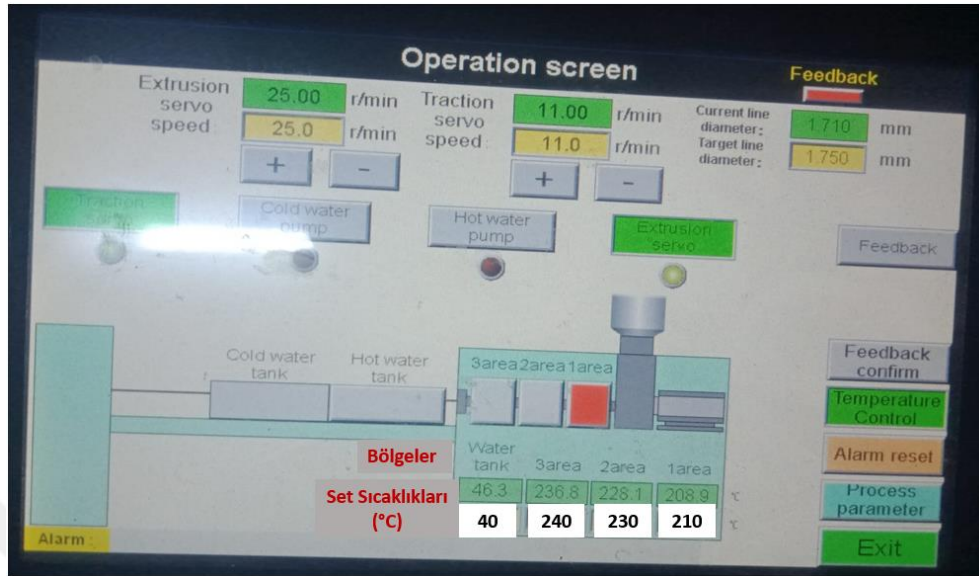
Çift vidalı ekstrüderden elde edilen saf PP filament ve farklı katkı oranlarındaki kompozit filamentler bir granülatörden geçirilerek granül forma dönüştürülmüştür. Tüm granül malzemeler etüv içerisinde 90 °C sıcaklıkta 3 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan tüm numuneler sırasıyla Şekil 2.4’te verilen laboratuvar tipi bir tek vidalı ekstrüder kullanılarak tekrar filament forma dönüştürülmüştür.



Şekil 2.4: Laboratuvar tipi tek vidalı ekstrüder.

Tek vidalı ekstrüder ile Şekil 2.5’te verilen parametreler kullanılarak kontrollü bir şekilde filament üretimleri gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon servo motor hızı ve çekiş servo motor hızı birbiriyle koordineli olacak şekilde optimum filament çapı elde edilene kadar dengelenmeye çalışılmıştır. Filamentlerde hedeflenen çap 1,75 mm’dir ve hattın ölçtüğü çapı doğrulamak amacıyla bir lazer kalınlık ölçer yardımıyla filament çapları takip edilmiştir. Çekilen filamentler ekstrüder ucunda bulunan bir makaraya sarılarak üretim prosesleri tamamlanmıştır.

Elde edilen tüm kompozit filamentler 60 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüv içerisinde bekletilerek 3B yazıcıda numune üretmek üzere hazır hale getirilmiştir.

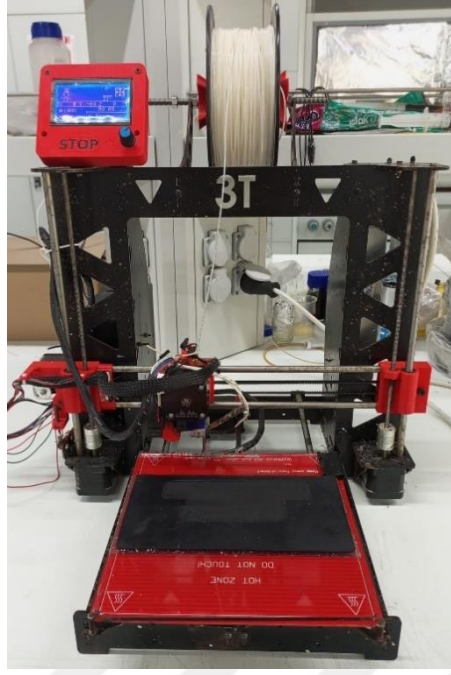


Şekil 2.5: Tek vidalı ekstrüder çalışma parametreleri.

2.3 Eklemeli Üretim Süreci

3B yazıcıda numunelerin üretilmesi için Repetier-Host programı kullanılmış ve üretim parametreleri belirlenmiştir. Çekme, eğme, darbe, yanmazlık ve ısı altında eğilme sıcaklığı (HDT) test numuneleri bu programda dilimlenmiş ve G-kod'a dönüştürülmüştür. Hazırlanan kompozit filamentler test edilecek numune tipine göre 3B yazıcı baskı kafasına verilerek belirlenen parametrelerde üretilmiştir.

EÜ sürecinde PP malzemenin yeterli tabla yapışmasının (bed adhesion) ve çarpılma/büzülme (warp) sorununun önüne geçilmesi amacıyla 70 Shore sertliğinde EPDM kauçuk plaka kullanılmıştır. İlk olarak EPDM kauçuk plaka cam tabla üzerine sabitlenmiştir. Kauçuk plaka 2 mm kalınlığına sahiptir ve bu kalınlık göz önüne alınarak baskı kafasının Z yönündeki ayarı yapılmıştır. PP'nin nozül çapından kolay akması amacıyla sıcaklık erime sıcaklığının üzerinde bir değere set edilmiştir. Çapı 0,8 mm olan bir nozül kullanılarak üretimler gerçekleştirilmiştir. Numune üretimlerinde Şekil 2.6'da gösterilen Prusa 3D model tipinde açık kaynak bir 3B yazıcı kullanılmıştır. Baskı parametreleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Tüm kompozit numuneler aynı baskı parametreleri kullanılarak üretilmiştir. Bu parametrelere ek olarak, numunelerin altına kauçuğa daha iyi tutunması için raft atılmıştır.



Şekil 2.6: Prusa 3D model 3B yazıcı.

Çizelge 2.2: Test numunelerinin 3B baskı parametreleri.

Parametre	Set Değerler
Dolgu Deseni	Grid
Raster Açısı	+45° / -45°
Dolgu Oranı	%50, 75 ve 100
Nozül Çapı	0,8 mm
Nozül Sıcaklığı	230 °C
Tabla Sıcaklığı	25 °C
Baskı Hızı	25 mm/dk
Katman Kalınlığı	0,3 mm

2.4 Yoğunluk Ölçümleri

Saf PP ve kompozit numunelerin yoğunluk ölçümleri TS EN ISO 1183-1 standardı Metot A'ya göre Şekil 2.7'de verilen yoğunluk kitli analitik terazi (AND) kullanılarak yapılmıştır. Numunenin önce havadaki ağırlığı sonra yoğunluğu bilinen bir sıvıdaki (ethanol veya methanol) ağırlığı ölçülerek not edilmiş ve eşitlikteki (2.1) formül kullanılarak hesaplama yapılmıştır.

$$d = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) * d_s \quad (2.1)$$

Eşitlikte d numune yoğunluğu, m_1 numunenin havadaki ağırlığı, m_2 numunenin sudaki ağırlığı ve d_s ise kullanılan sıvının yoğunluğudur.

Numunelerin yoğunluk ölçümleri ortam sıcaklığında (23 °C ± 2 °C) yapılmış ve her biri için 3 adet numune üzerinden ölçümler alınmıştır. Ölçümlerin ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanarak sonuçlar not edilmiştir [127].



Şekil 2.7: Yoğunluk kitli analitik terazi.

2.5 Eriyik Akış İndeksinin (MFI) Belirlenmesi

Numunelerin MFI testleri TS EN ISO 1133-1 standardına göre Şekil 2.8'deki MFI test cihazında (TESKON MFI-420) gerçekleştirilmiştir. PP malzeme için sıcaklık 230 °C sıcaklığa set edilmiş ve 2,16 kg test ağırlıkları kullanılmıştır. Standarda (3-8 gram) uygun olarak 4 gr malzeme tartılmış ve ısıtılmış silindir bölgeye beslenmiştir. Kesme süresi 10 sn olarak ayarlanmıştır ve her 10 sn'de bir akan malzeme kesilmiştir. Test sonunda kesilen parça adetleri belirlenmiş ve toplam ağırlıkları tartılarak eşitlikteki (2.2) hesaplama yapılmıştır. MFI test cihazına hesaplama sonucunda elde edilen değerlerin girişi yapılmış ve cihaz otomatik olarak MFI test sonuçlarını hesaplayarak vermiştir [128].

$$x = \left(\frac{m}{n} \right) \quad (2.2)$$

Eşitlikte x MFI cihazına girilen değer, m kesilen parçaların toplam ağırlığı ve n ise kesilen parçaların toplam sayısıdır.



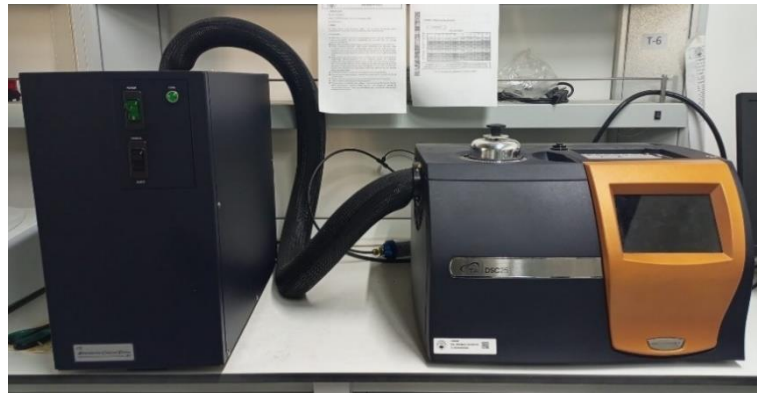
Şekil 2.8: Eriyik akış indeksi (MFI) cihazı.

2.6 Termal Özelliklerin Belirlenmesi

DSC testleri test numunelerinden kesilen parça numuneler üzerinden alınarak ISO 11357 standardın uygun olarak Şekil 2.9’da görseli verilen TA DSC-25 cihazında yapılmıştır. Numuneler yaklaşık 10 mg olarak ayarlanmış ve testler 25 °C sıcaklıktan 200 °C sıcaklığa 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin erime sıcaklıkları (T_e) ve erime entalpileri (ΔH_e) belirlenerek kristalinite dereceleri (X_k) eşitliğe (2.3) göre hesaplanmıştır.

$$X_k = \left(\frac{\Delta H_e}{\Delta H_{PP}} \right) * 100 \quad (2.3)$$

Eşitlikte X_k kristalinite derecesi, ΔH_e erime entalpisi ve ΔH_{PP} ise %100 kristalin PP’nin erime entalpisidir.



Şekil 2.9: DSC cihazı.

2.7 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Üretilen numunelerin mekanik özellikleri çekme ve 3 nokta eğme testleri yapılarak belirlenmiştir. Testler universal bir mekanik test cihazı (SHIMADZU-AGS-X) ile 1kN yük hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çekme testleri TS EN ISO 527-2 standardına göre 1BA test çubukları kullanılarak yapılmıştır. Çeneler arası mesafe 58 mm ve çekme hızı 50 mm/dk olacak şekilde test cihazı ayarlanmıştır [129]. Çekme mukavemeti, kopma uzaması ve elastik modül sonuçları rapor edilmiştir.

3 nokta eğme test numuneleri TS EN ISO 178 standardına göre üretilmiştir. Destekler arası mesafe 64 mm olarak ayarlanmış ve test 1 mm/dk ön yük verilerek 2 mm/dk hızda gerçekleştirilmiştir [130]. Eğme mukavemeti ve eğme modülü sonuçları rapor edilmiştir.

Çekme ve eğme testleri her bir numune grubu için 5 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır ve elde edilen sonuçların ortalamaları alınmış ve standart sapmalarıyla birlikte verilmiştir. Şekil 2.10'da üretilen örnek bir 1BA çekme test numunesi verilmiştir.



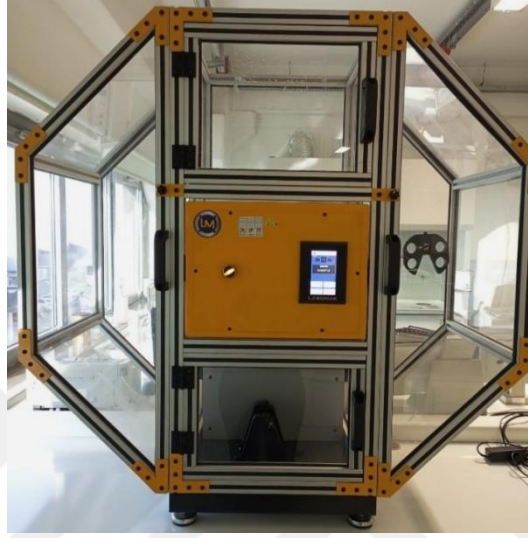
Şekil 2.10: 1BA çekme test numunesi.

2.8 Charpy Darbe Özelliklerinin Belirlenmesi

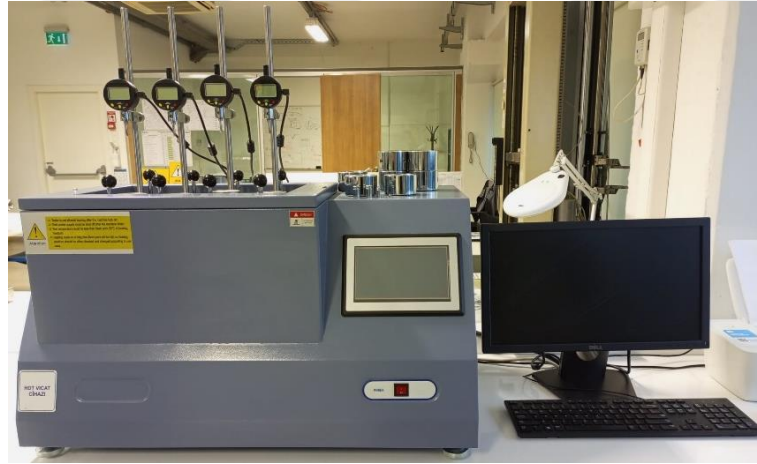
TS EN ISO 179-1 standardına göre çentiksiz üretilen darbe numunelerinin testleri, Şekil 2.11'deki LABOMAK marka Charpy/Izod darbe test cihazında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Test numunelerini kırmak için 5 J kapasiteli çekiç kullanılmıştır. Her bir numune grubu için 5 tekrarlı olacak şekilde testler yapılmış ve darbe enerjileri belirlenmiştir [131]. Elde edilen değerlerin ortalamaları alınarak standart sapmalarıyla birlikte raporlanmıştır.

2.9 Isı Altında Eğilme Sıcaklığının (HDT) Belirlenmesi

HDT test numuneleri TS EN ISO 75-2 standardına uygun olarak 3B yazıcıda üretilmiştir. Testler Şekil 2.12’de görseli verilen HDT/Vicat test cihazında (TESKON RV-300CTW) 0,45 MPa eğilme gerilimi ve 120 °C/h ısıtma hızı kullanılarak Metot B’ye göre gerçekleştirilmiştir [132,133].



Şekil 2.11: Charpy darbe cihazı.



Şekil 2.12: HDT/Vicat test cihazı.

2.10 Yanmazlık Özelliklerinin Belirlenmesi

Yanmazlık test numuneleri ISO 3795 standardına göre 3B yazıcıda üretilmiş ve Şekil 2.13’te verilen yatay yanmazlık test cihazında (TESTEX TF311) test edilmiştir. Numuneler 15 sn aleve maruz kaldıktan sonra, yanma mesafesi ve gerçekleşen yanma

süresi not edilerek aşağıdaki eşitliğe (2.4) göre yanma hızları belirlenmiştir. Üretilen örnek bir yanmazlık test numunesi Şekil 2.14’te verilmiştir.

$$B = \left(\frac{s}{t}\right) * 60 \quad (2.4)$$

Eşitlikte B yanma hızı, s yanma mesafesi ve t ise gerçekleşen yanma süresidir.



Şekil 2.13: Yatay yanmazlık test cihazı.



Şekil 2.14: Yatay yanmazlık test numunesi.

2.11 Boyutsal Kararlılığın Belirlenmesi

Boyutsal kararlılığın belirlenmesinde darbe test numuneleri kullanılmıştır. ImageJ programı ile numunelerin çarpılma açıları belirlenmiş ve ÇB ilavesinin kompozitin çarpılma açısına olan etkisi incelenmiştir.

3. BULGULAR

3.1 Yoğunluk Ölçümleri

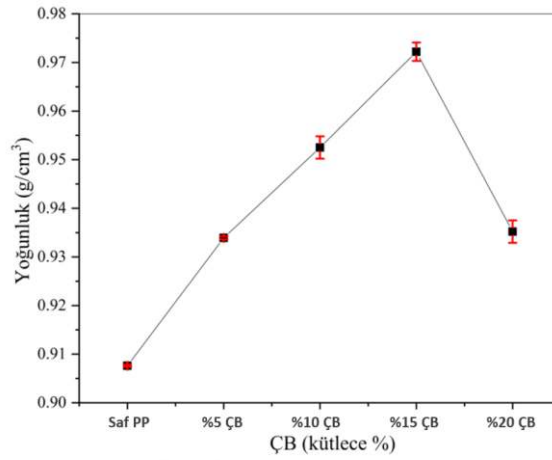
Yoğunluk terimi, birim hacim başına bir numunenin toplam kütlesini ifade etmektedir. Bir katının yoğunluğu, numunenin havadaki ağırlığına, numunenin sıvı içindeki ağırlığına ve kullanılan sıvının yoğunluğuna göre elde edilmektedir. Bu ölçüm için genellikle yoğunluk kitleri tercih edilmektedir.

Bu çalışmada Saf PP ve ÇB katkılı PP kompozitlerde yoğunluk ve ÇB yüzdesi arasındaki ilişki incelenmiş ve Şekil 3.1’de gösterilmiştir. ÇB’nin PP matrisine dahil edilmesi sonucunda, kompozitin yoğunluğunun giderek arttığı görülmüştür. Dört farklı katının eklenmesiyle yoğunluklar sırasıyla 0,9339, 0,9525, 0,9722 ve 0,9352 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Saf PP’in yoğunluğu 0,9076 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Saf PP yoğunluğu ile kıyaslandığında, ağırlıkça %5 ÇB katkılı PP kompozitin yoğunluğu %2,9 oranında artmıştır. %10 ÇB katkılı PP kompozitin yoğunluğu %4,95 oranında artarken, %15 ÇB katkılı PP kompozitin ise %7,12 artmıştır. ÇB katkı yüzdesi arttıkça yoğunlukta da bir artış görülmüştür. %20 ÇB katkılı PP kompozitte ise bu oran saf PP yoğunluğuna kıyasla %3,04 oranında artmıştır. Fakat yoğunlukta genel bir artış görülürken, %15 ÇB katkılı PP’den sonra yoğunlukta bir azalma olmuştur. Ulutaş ve arkadaşının yaptığı bir çalışmada (2023), ÇB’nin PP matrisine dahil edilmesiyle, kompozitin yoğunluğunun arttığı bulunmuştur. Yapılan SEM analizleri, ÇB’nin polimer matris içinde homojen dağıldığını göstermiştir [124]. Zakut’un yaptığı bir çalışma da (2012) benzer bir şekilde, %10 oranında ÇB’nin PP kompozite eklenmesinin saf PP’ye göre yoğunluğu artırdığını bildirmiştir [134].

3.2 MFI Testleri

Eriyik akış indeksi (MFI), termoplastik bir polimerin belirli bir basınç ve sıcaklık altında akış kolaylığının bir ölçüsüdür. Belirli bir sıcaklık ve yük kullanan bu yöntem polimerin ekstrüzyon hızını ve işlenebilirliğini ölçmektedir. Polimer malzemenin

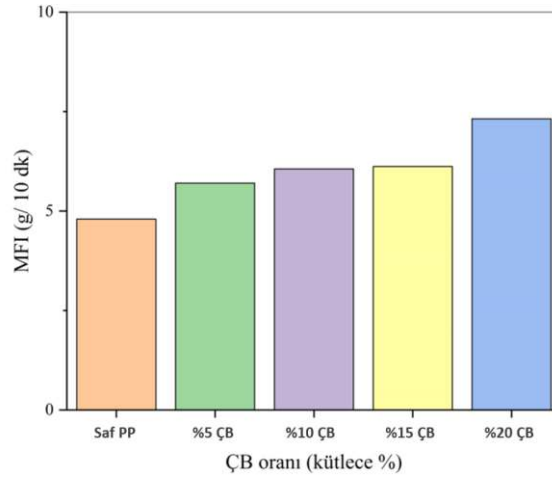
viskozitesinin ve moleküler ağırlığının bir göstergesidir. MFI değeri, plastik malzemenin kalıplanması ve ekstrüzyon davranışını etkileyebilmektedir.



Şekil 3.1: Numunelerin yoğunluk değerleri.

Daha yüksek MFI, daha düşük viskozite anlamına gelmektedir ve bu da malzemenin daha hızlı bir akış hızına sahip olması demektir. Çok yüksek MFI değeri, eğilme, parlama veya zayıf mekanik özelliklere neden olabilir. Ayrıca MFI, polimer malzemenin moleküler ağırlığını ve moleküler ağırlık dağılımını yansıtmaktadır. Düşük bir MFI, yüksek bir moleküler ağırlık ve yüksek bir polimerizasyon derecesi anlamına gelmektedir. Bunun sonucunda polimer malzemenin mukavemeti, tokluğu ve ısı direnci artabilir. Çok düşük MFI, yüksek kesme gerilimi, bozulma ya da katkı maddelerinin polimer içinde zayıf dağılımı gibi proses esnasında zorluklara neden olmaktadır.

Saf PP ve ÇB katkılı PP kompozitlerde MFI ile ÇB yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, ÇB’nin PP matrisine eklenmesiyle kompozitin MFI değerinin arttığı görülmüştür. Dört farklı katkı maddesinin (%5, %10, %15, %20) MFI değerleri sırasıyla 5,70, 6,06, 6,12 ve 7,32 g/10dk olarak bulunmuştur. Saf PP’in MFI değeri ise 4,80 g/10dk olarak belirlenmiştir. Saf PP’ye kıyasla tüm katkılı PP kompozitlerde MFI değerleri sırasıyla, %18,8, %26,3, %27,5 ve %52,5 oranında artmıştır. Katkı oranındaki artış ile MFI değerlerindeki artış doğru orantılı olarak artmıştır. Ulutaş ve Taşdemir’in yaptığı benzer bir çalışmada enjeksiyon yöntemiyle kompozitler hazırlanmış ve ÇB ilavesinin MFI değerlerinde bir artışa neden olduğu görülmüştür [124]. Üretim yöntemleri farklı olsa da yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçların birbirini destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.2: Numunelerin MFI değerleri.

3.3 DSC Testleri

DSC, ısıtılan, soğutulan veya sabit sıcaklıkta bekletilen numunenin zamana bağlı aldığı veya verdiği ısı enerjisi miktarını ölçen bir tekniktir. Polimer malzemeleri eritmek için gereken ısıya dayalı olarak polimer kristallliğini belirlemek için de hızlı bir yöntem sağlamaktadır. Bir polimer için kristallik derecesinin anlaşılması önemlidir çünkü kristallik geçirgenlik, yoğunluk, depolama modülü ve erime noktası gibi malzemenin fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Genellikle polimer kristallığı, polimerin erime noktası ile ilişkili ısının ölçülmesi durumunda DSC ile belirlenebilmektedir [135].

Saf PP ve katkılı PP kompozitlere ait yapılan DSC test sonuçlarına göre, numunelerin T_e , ΔH_e ve X_k sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Analiz sonucunda tüm numunelerin T_e sonuçlarının benzer olduğu görülmüştür. ΔH_e sonuçları incelendiğinde, katkı oranındaki artış ile ΔH_e değerlerinde bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum kristalinite ile ilgilidir ve hesaplanan X_k birlikte katkılı numunelerin kristallığının azaldığını göstermektedir. Saf PP en yüksek ΔH_e ve X_k değerlerine sahiptir. Saf PP, iPP bir polimerdir ve moleküler zincirlerin yakın paketlenmesini teşvik eden izotaktik polimerlerde yüksek sterik düzenlilik vardır ve bu nedenle, oldukça kristal yapıdadırlar. ÇB katkısının eklenmesiyle düzenli paketlenen bu kristal yapı yerini daha amorf bir yapıya dönüştürür ve X_k ‘nin azalmasına neden olmaktadır.

Çizelge 3.1: Numunelerin T_e , ΔH_e ve X_k sonuçlarına ait değerler.

Numune	T_e (°C)	ΔH_e (J/g)	X_k (%)
Saf PP	166,33	92,80	44,40
%5 ÇB Katkılı PP	167,03	89,67	42,91
%10 ÇB Katkılı PP	166,50	75,96	36,34
%15 ÇB Katkılı PP	166,18	66,11	31,63
%20 ÇB Katkılı PP	166,05	65,84	31,50

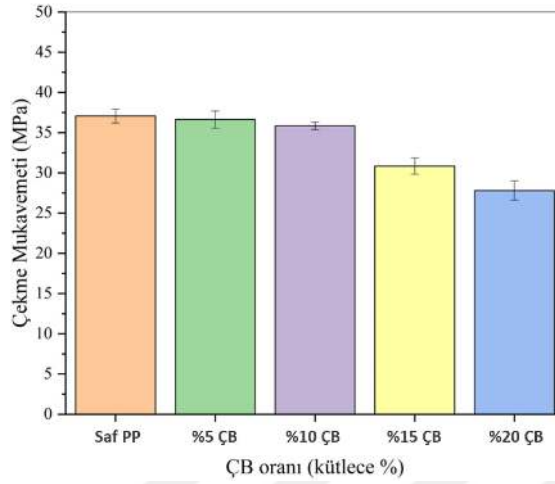
* %100 kristalin PP'nin erime entalpisi 209 J/g olarak ele alınmıştır [136].

3.4 Çekme Testleri

Malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi, onların uygulama alanlarındaki durumunu ve performansını anlamada yardımcı olmaktadır. Polimer malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için çeşitli katkılar ile kompozitlerinin hazırlanması oldukça yaygın bir yöntemdir. Literatürde mikron boyutundaki ÇB parçacıklarının, üstün alev geciktirici özelliğinin yanında polimerlerin mekanik özelliklerini de etkilediği belirtilmektedir [137].

Numunelerin çekme mukavemeti değerleri Şekil 3.3'te verilmiştir. ÇB'nin PP matrisine eklenmesi sonucunda kompozitin çekme mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Saf PP'nin çekme mukavemeti 37,07 MPa'dır ve artan ÇB oranıyla bu değer azalma eğilimi göstermiştir. Dört farklı katkı maddesinin çekme mukavemeti sonuçları sırasıyla 36,64 MPa, 35,85 MPa, 30,84 MPa ve 27,8 MPa olarak elde edilmiştir. Saf PP'ye kıyasla artan katkı oranları ile çekme mukavemeti aynı sırayla %1,2, %3,3, %16,8 ve %25 oranında azalmıştır. Literatürde inorganik dolgu maddelerinin eklenmesinin çekme mukavemetini düşürdüğü iyi bilinmektedir. İnorganik malzemelerle doldurulmuş polimer kompozitlerin, dolgu-matris etkileşimlerine ve dolgu maddesinin matristeki dağılımına göre daha düşük veya daha yüksek mekanik özelliklere sahip olabileceği söylenebilir. Gerilmenin matristen dolgu maddesine tamamen aktarıldığı durumda mekanik özelliklerin arttığı, ancak alüminyum trihidrat (ATH) ve ÇB gibi dolgu maddelerinin matris ile olan doğal uyumsuzlukları ve kırılma yapışkanlıklarından dolayı mekanik özelliklerinin azalabileceği literatürde belirtilmiştir [126,138]. Bu nedenle eklenen ÇB katkısının mekanik özelliklerde bir azalmaya neden olması yapılan çalışmalarla desteklenmiştir. Ayrıca yüksek MFI değerine sahip malzemenin, eğilme, parlama veya zayıf mekanik özelliklere neden olabileceği, düşük MFI değerinin ise mukavemeti arttırdığı

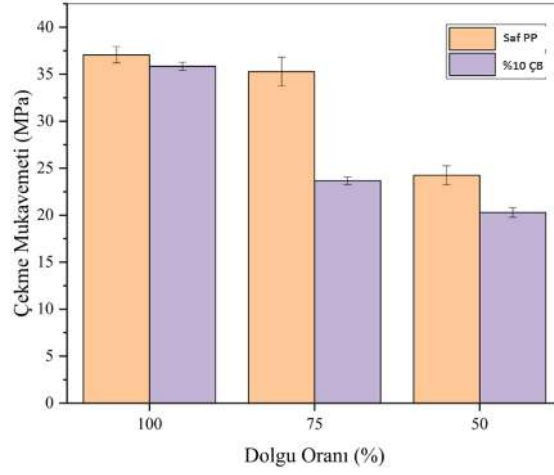
bilinmektedir. Yapılan MFI sonuçlarındaki durum ile kıyaslandığında, bu durum sonuçları destekler niteliktedir.



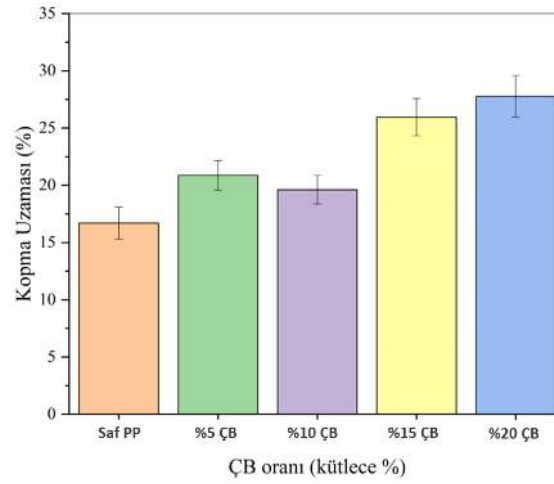
Şekil 3.3: Numunelerin çekme mukavemeti değerleri.

Ayrıca saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin farklı dolgu oranlarındaki (%100, %75, %50) davranışlarının çekme mukavemetleri üzerindeki etkileri de incelenmiş ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin azalan dolgu oranlarıyla birlikte çekme mukavemetlerinin de doğru orantılı olarak azaldığı sonucuna varılmıştır. Tüm dolgu oranlarında (%100, %75, %50) saf PP için değerler 37,07 MPa, 35,28 MPa ve 24,25 MPa'dır. Sırasıyla %75 ve %50 dolgu oranlarındaki azalış saf PP (%100)'ye göre %4,83 ve %34,58'dir. %10 ÇB katkılı PP kompozitler için tüm dolgu oranlarındaki (%100, %75, %50) çekme mukavemetleri 35,85 MPa, 23,68 MPa ve 20,3 MPa'dır. %10 ÇB katkılı PP kompozite (%100) kıyasla dolgu oranlarındaki değerler %33,95 ve %43,38 oranında azalmıştır. Tüm dolgu oranları için, saf PP'nin çekme mukavemetleri %10 ÇB katkılı PP kompozitlere göre daha yüksektir.

Numunelerin kopma uzaması değerlerindeki davranışları Şekil 3.5'te verilmiştir. Saf PP'nin kopma uzaması %16,7'dir ve ÇB katkı oranındaki artışla uzama değerleri sırasıyla %20,8, %19,61, %25,95 ve %27,77 olarak artış göstermiştir. %10 ÇB katkılı PP kompozitin kopma uzaması %5 ÇB katkılı PP kompozite göre azalmıştır fakat yine de saf PP'ye göre elde edilen sonuç yüksektir. Tüm numunelerin standart sapmaları da birbirine oldukça benzerdir. Bölek'in (2011) yaptığı bir çalışmada, ÇB katkısının polimer matrisine eklenmesinin saf polimere göre kompozit numunelerde kopma uzaması değerlerini arttırdığı görülmüştür [126].

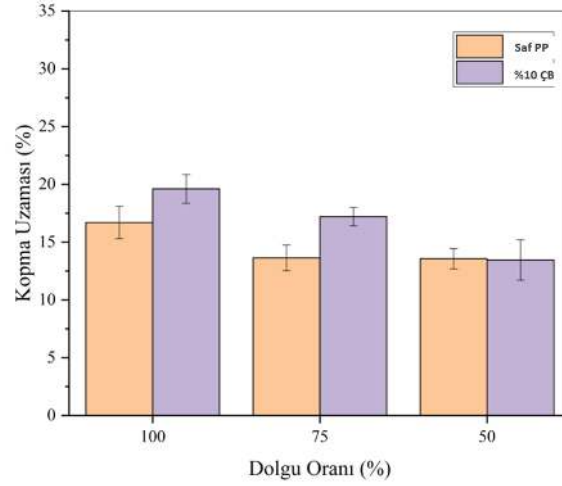


Şekil 3.4: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin çekme mukavemeti değerleri.



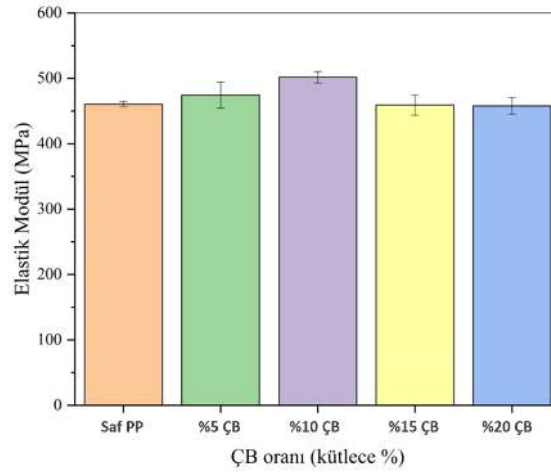
Şekil 3.5: Numunelerin kopma uzaması değerleri.

%10 ÇB katkılı PP kompozit, kopma uzamasında gösterdiği azalma davranışı nedeniyle optimum seviye olarak seçilmiştir ve yapılan tüm testlerde farklı dolgu oranlarındaki davranışları saf PP ile kıyaslanmıştır. Sırasıyla, saf PP için farklı dolgu oranlarındaki değerler %16,7, %13,64 ve %13,57, %10 ÇB katkılı PP için ise %19,61, %17,21 ve %13,45'tir. Sonuçlar incelendiğinde, azalan dolgu oranının saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin kopma uzamalarında bir azalmaya neden olduğu görülmüş ve Şekil 3.6'da gösterilmiştir. %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin kopma uzamaları tüm dolgu oranları için saf PP'ye göre daha yüksektir. Her iki numune tipi için de %50 dolgu oranı benzer sonuç göstermiştir.



Şekil 3.6: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin kopma uzaması değerleri.

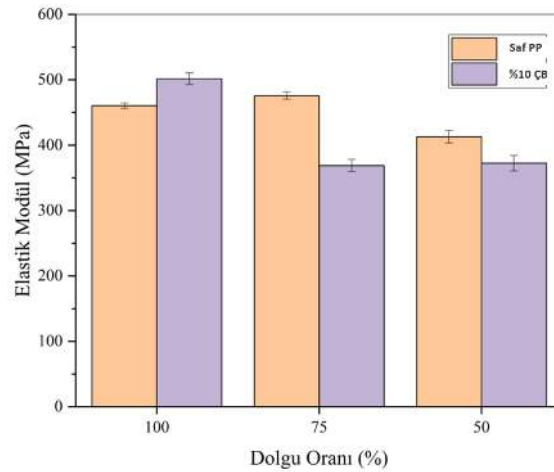
Elastik modül değerlerine ÇB katkısının etkisi incelendiğinde, saf PP için elastik modül 460,51 MPa olarak elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 3.7’de verilmiştir. Artan ÇB oranına göre elde edilen elastik modül değerleri sırasıyla, 474,24 MPa, 501,71 MPa, 459,12 MPa ve 458,01 MPa’dır. Saf PP’ye kıyasla %5 ve %10 ÇB katkılı PP kompozitler %2,98 ve %8,95 artış göstermiştir. %15 ve %20 oranında ÇB eklenmesi elastik modül değerlerinde az da olsa %10 ÇB katkılı PP’ye göre düşmeye neden olmuştur. Fakat saf PP ile kıyaslandığında birbirine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tüm elastik modül sonuçları değerlendirildiğinde, elastik modülde büyük bir fark görülmemiştir.



Şekil 3.7: Numunelerin elastik modül değerleri.

Saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin elastik modül davranışları Şekil 3.8’de verilmiş ve sonuçlar incelendiğinde, %100 dolgulu numunelerin elastik modülleri sırasıyla, 460,51 MPa ve 501,71 MPa’dır ve katkılı PP kompozit %8,95 oranında yüksektir. %75 ve %50 dolgu oranlarında bu davranış terstir ve saf PP numuneler daha

yüksek sonuç vermiştir. Saf PP için alınan elastik modül değerleri azalan dolgu oranına göre sırasıyla, 460,51 MPa, 475,65 MPa ve 412,9 MPa'dır. %75 dolgu oranında elde edilen sonucun %100 dolgulu saf PP'ye kıyasla az bir farkla yüksek olduğu görülmüştür. %10 ÇB katkılı PP kompozit numunelerin elastik modül değerleri ise sırasıyla 501,71 MPa, 368,9 MPa ve 372,53 MPa'dır. %50 dolgu oranındaki sonuçlar %75 dolgu oranındaki değerlerden biraz yüksek olsa da yine de birbirine yakın sonuç vermiştir.



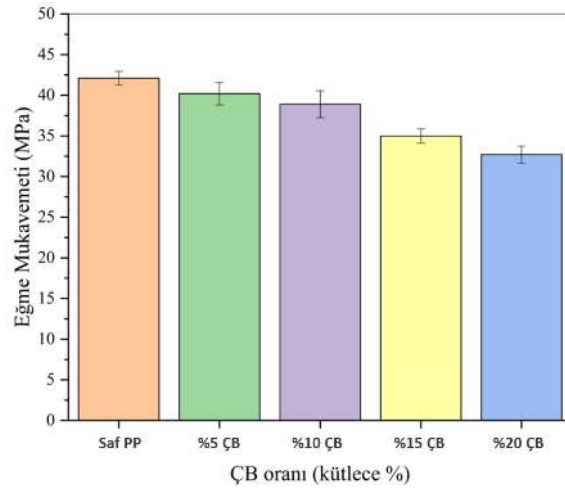
Şekil 3.8: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin elastik modül değerleri.

3.5 Üç Nokta Eğme Testleri

3 nokta eğme testi, bir plastik malzemeyi eğmek için gereken kuvveti ölçen ve bir malzemenin eğilme direncini veya direngenliğini belirleyen bir metottur. Eğme modülü ise malzemenin kalıcı deformasyondan önce ne kadar esneyebileceğinin göstergesidir.

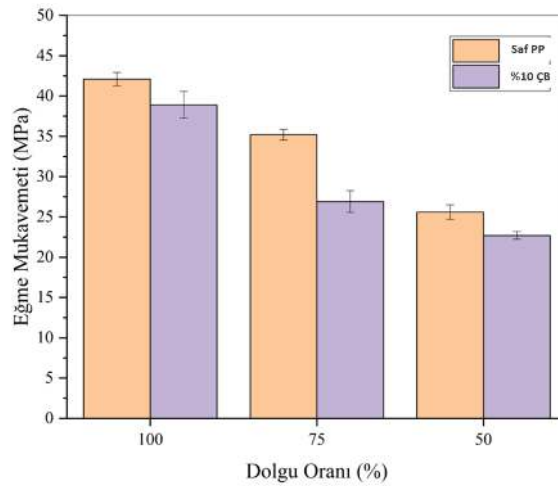
Saf PP ve ÇB katkılı PP kompozitlerin eğme mukavemetleri, yer değiştirmeleri ve eğme modülleri belirlenerek sonuçlar elde edilmiştir. Eğme mukavemetlerine ait sonuçlar Şekil 3.9'da verilmiştir. Saf PP'nin eğme mukavemeti 41,2 MPa'dır ve artan ÇB içeriğiyle mukavemet değerlerinde azalma görülmüştür. Sırasıyla katkılı kompozitlerin eğme mukavemetleri 40,1 MPa, 38,9 MPa, 35 MPa ve 32,7 MPa olarak hesaplanmıştır. ÇB'nin polimer matrisine eklenmesinin eğme mukavemetini azalttığı literatürden bilinmektedir. Altuntaş ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, ÇB'nin polimer matrisine eklenmesinin eğme mukavemetini azalttığını göstermiştir [139]. Başka bir çalışma da ise benzer bir durum gözlemlenmiş ve ÇB'nin eklenmesinin

polimer malzemede zayıf dağılımından kaynaklanabiliyor olabileceği belirtilmiştir [140].



Şekil 3.9: Numunelerin eğme mukavemeti değerleri.

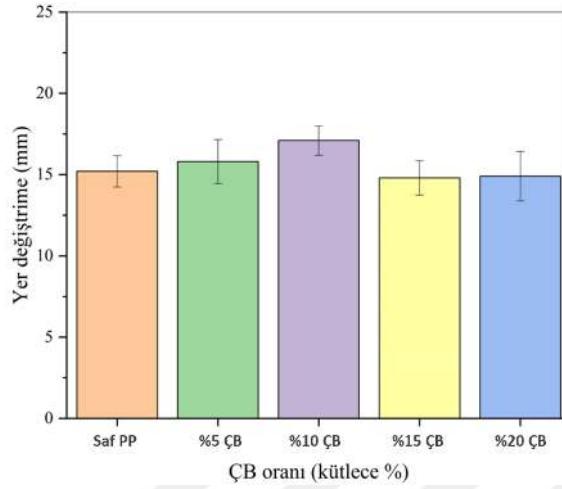
Saf PP ve %10 ÇB katkılı PP'nin dolgu oranlarına göre kıyaslanması ile ilgili sonuçlar Şekil 3.10'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, saf PP'nin tüm durumlar için sonuçları katkılı PP'den yüksek olduğu görülmüştür. Azalan dolgu oranları, saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin eğme mukavemetlerinin de azalmasına neden olmuştur. ÇB katkılı kompozitlerin farklı dolgu oranlarında üretilmesi dahi eğme mukavemetinde bir artışa neden olmamıştır.



Şekil 3.10: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin eğme mukavemeti değerleri.

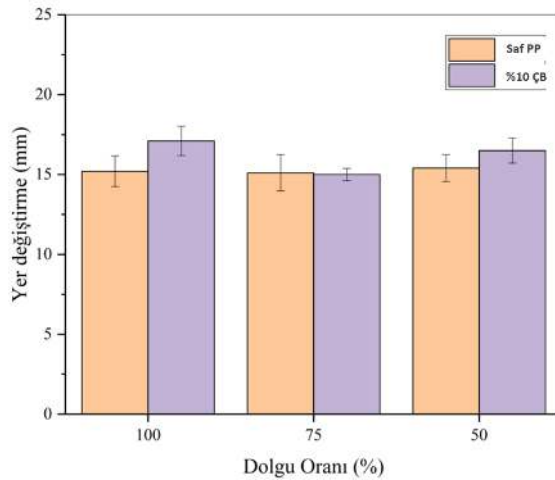
Yer değiştirme sonuçlarına göre saf PP 15,2 mm uzama göstermiştir. Dört farklı ÇB katkı oranı için uzama değerleri Şekil 3.11'de verilmiş ve sonuçlar sırasıyla 15,8 mm, 17,1 mm, 14,8 mm ve 14,9 mm'dir. %10 ÇB katkılı PP yer değiştirme sonuçları saf PP'ye göre %12,5 oranında artmıştır ve maksimum değere ulaştıktan sonra artan ÇB

içeriği yer değiştirme sonuçlarını azaltmıştır. %15 ve %20 ÇB katkılı PP kompozitler benzer sonuç göstermiştir.



Şekil 3.11: Numunelerin yer değiştirme değerleri.

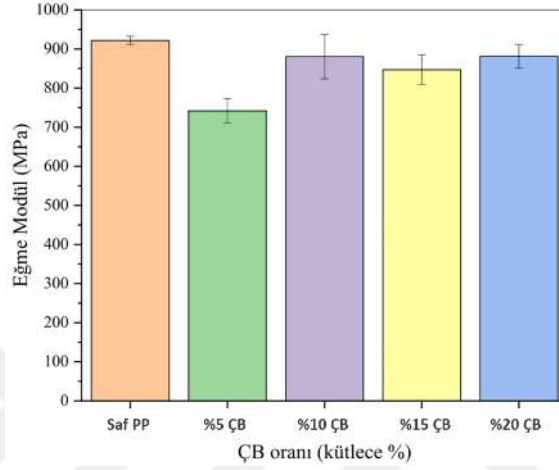
Dolgu oranlarındaki değişim incelendiğinde, Şekil 3.12’deki sonuçlarda görüldüğü gibi saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerde de durum farklıdır. Saf PP’nin tüm dolgu oranları için (%100, %75 ve %50) sonuçlar, 15,2 mm, 15,1 mm ve 15,4 mm’dir ve önemli derecede bir fark yoktur. %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin dolgu oranlarındaki durum ise sırasıyla 17,1 mm, 15 mm ve 16,5 mm’dir. Sonuçlar farklı dolgu oranlarının yer değiştirme değerlerinde büyük bir değişim olmadığını göstermiştir.



Şekil 3.12: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin yer değiştirme değerleri.

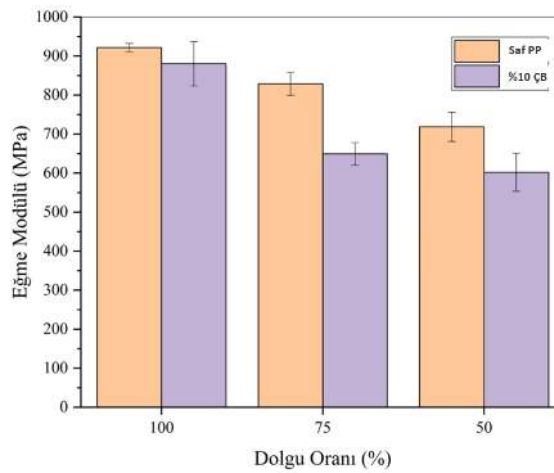
Eğme modül değerlerine ÇB ilavesinin modül değerlerini azalttığı görülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.13’te verilmiş ve en yüksek modül değerinin 921,8 MPa ile saf PP’de olduğu belirlenmiştir. %5 ÇB eklenmesi modül değerini %19,53 azaltmıştır. %10 ÇB

katkılı PP kompozitte ise bu durum %5 ÇB katkıli kompozite göre %18,67 oranında artmış fakat saf PP'ye göre %4,5 oranında azalmıştır. Saf PP'ye göre %15 ve %20 ÇB katkıli kompozitler %10 ÇB katkıli kompozitlerle birbirine yakın sonuç göstermiştir. He ve arkadaşları (2013), eğme modülü üzerinde ÇB eklenmesinin modülde azalmaya neden olduğunu görmüş ve bu durumun ÇB'nin matris içinde zayıf dağılımından kaynaklanabiliyor olabileceğini belirtmişlerdir [140].



Şekil 3.13: Numunelerin eğme modülü değerleri.

Farklı dolgu oranlarındaki eğme modülü sonuçları Şekil 3.14'te verilmiş ve sonuçlar eğme mukavemetleriyle benzer sonuç göstererek azalmıştır. En yüksek sonuçlar yine saf PP'de görülmüş ve %10 ÇB katkıli PP kompozitlerde modül değerleri azalarak devam etmiştir.

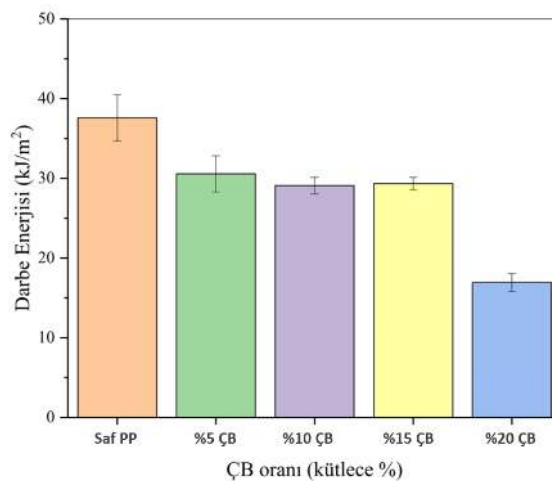


Şekil 3.14: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin eğme modülü değerleri.

3.6 Darbe Testleri

Polimer malzemelerin darbe yüklerine direnme davranışını değerlendirmek için çeşitli test yöntemleri önerilmiştir. Bu yöntemlerden biri olan darbe dayanımı, bir numuneyi kırmak için gereken enerji miktarını ölçmektedir. Darbe enerjisi, belli bir yükseklikten serbest bırakılan ağırlığı bilinen bir çekiş tarafından bir numuneyi kırmak için gereken enerjinin ölçülmesiyle elde edilir [125].

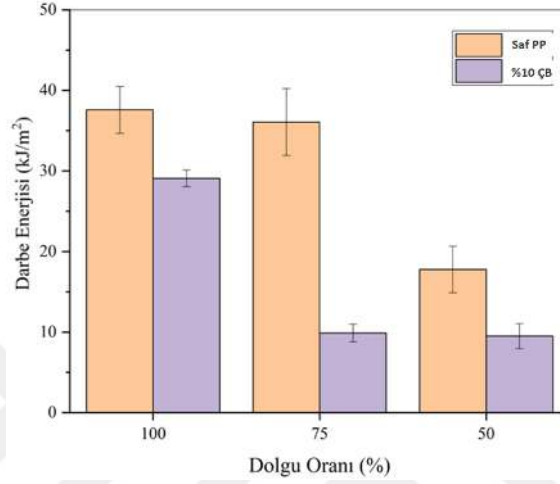
Numunelerin darbe enerjileri değerleri Şekil 3.15'te verilmiştir. ÇB katkısının PP matrisine eklenmesiyle kompozit malzemelerin darbe enerjilerinde bir azalma görülmüştür. Saf PP'nin ölçülen darbe enerjisi $37,58 \text{ kJ/m}^2$ 'dir ve ÇB katkısı arttıkça sonuçlar azalma eğilimi göstermiştir. Her bir katkı yüzdesi eklendikçe (%5, %10, %15 ve %20 ÇB) darbe enerjileri sırasıyla $30,56 \text{ kJ/m}^2$, $29,09 \text{ kJ/m}^2$, $29,34 \text{ kJ/m}^2$ ve $16,92 \text{ kJ/m}^2$ olarak ölçülmüştür. Tüm sonuçlar saf PP ile kıyaslandığında ise sırasıyla %18,68, %22,59, %21,93 ve %54,98 oranında azalmıştır. ÇB katkısının giderek artan oranları darbe enerjilerindeki oranında artarak azalmasına neden olmuştur. Literatürde yapılan çalışmalar, darbe enerjilerindeki bu azalmanın temel olarak enerjinin çok rijit olan alev geciktiriciler tarafından dağıtılmasından kaynaklı olduğunu belirtmiştir [141]. Farklı çalışmalar ise, bir yangın geciktiricinin kompozit malzemelere eklenmesinin genellikle darbe enerjilerinde azalmaya neden olduğunu bildirmiştir [139,142]. Ayrıca ÇB ilavesi ile darbe dayanımının azalması, bağ oluşumundaki artış ve zincir hareketliliğinin kısıtlanması ile açıklanabilmektedir [126].



Şekil 3.15: Numunelerin darbe enerjileri değerleri.

Saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin dolgu oranları üzerine yapılan çalışma Şekil 3.16'da verilmiş ve azalan dolgu oranlarıyla darbe enerjilerinin de azaldığı

görülmüştür. Saf PP 37,58 kJ/m² darbe enerjisine sahiptir ve dolgu oranlarındaki azalış ile bu değer sırasıyla 36,07 kJ/m² ve 17,78 kJ/m²'e azalmıştır. %10 ÇB katkılı PP kompozitte ise bu durum azalarak benzerlik göstermiş ve üç dolgu oranı için değerler sırasıyla 29,09 kJ/m², 9,89 kJ/m² ve 9,5 kJ/m² bulunmuştur. ÇB ilavesinin darbe enerjisini her durumda azalttığı görülmüş ve en yüksek düşüş katkılı PP kompozitlerde meydana gelmiştir.

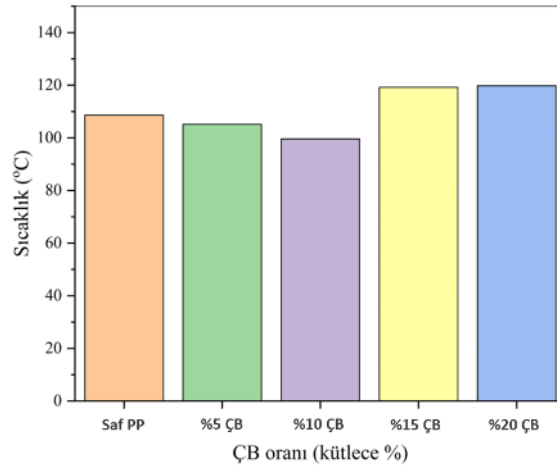


Şekil 3.16: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin darbe enerjileri değerleri.

3.7 HDT Testleri

HDT, bir polimerin yüksek sıcaklıkta belirli bir yük altında değişime karşı direncinin bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Temel olarak, sıcaklık arttıkça bir malzemenin sertliğini veya rijitliğini test eder.

Saf PP ve ÇB katkılı PP kompozitlerde HDT ile ÇB yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 3.17'da gösterilmiştir. ÇB'nin PP matrisine eklenmesi, kompozitin HDT'sini belli bir orana kadar azaltırken, belli bir orandan sonra artmasına neden olmuştur. Saf PP'in HDT değeri 108,6 °C olarak belirlenmiştir ve sonuç teknik bilgi formunda (TDS) belirtilen değerle uyushmaktadır. Dört farklı katkı maddesinin (%5, %10, %15, %20) HDT değerleri sırasıyla 105,1 °C, 99,6 °C, 119,2 °C ve 119,8 °C olarak bulunmuştur. Saf PP'nin HDT'si ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %5 ve %10 ÇB konsantrasyonuna sahip kompozitler için sırasıyla HDT %3,2 ve %8,3 oranında azalmıştır. %15 ve %20 ÇB katkılı PP kompozitler ise saf PP'ye kıyasla %9,8 ve %10,3 artmıştır.

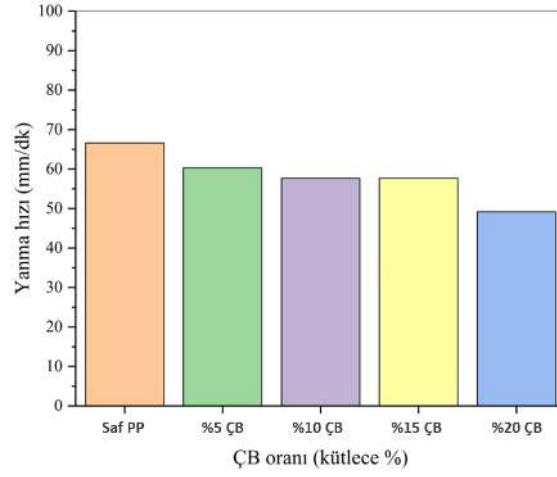


Şekil 3.17: Numunelerin HDT değerleri.

3.8 Yanmazlık Testleri

Polimer malzemelerin güç tutuşurluk ve ısı özelliklerini değerlendirmek için birçok test yöntemi kullanılmaktadır. Yatay yanmazlık test sistemi, malzemelerin yanma hızlarını belirlemede kullanılan birçok yöntemden yalnızca biridir.

Saf PP ve ÇB katkılı PP kompozitlerin yanma test sonuçları Şekil 3.18’de verilmiştir. Saf PP’nin yanma hızı 66,60 mm/dk olarak elde edilmiştir. Artan ÇB oranı ile yanma hızı sonuçları sırasıyla 60,32 mm/dk, 57,70 mm/dk, 57,70 mm/dk ve 49,18 mm/dk olarak azalmıştır. Numunelerin yanma hızlarındaki değişim Şekil 3.19’da gösterilmiştir. Yanma hızının düşük olması, malzemenin yanmaya karşı direncinin arttığı anlamına gelmektedir. Yangın geciktirici görevi gören ÇB, yüksek katkı oranlarında malzemede yangına karşı dayanıklılık kazandırmaktadır. Literatürde ÇB’nin polimer matrisine eklenmesiyle yapılan birçok çalışma vardır fakat eklemeli üretime yönelik yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Altuntaş ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (2017), ÇB’nin PP matrisine eklenmesinin yanma hızını azalttığı görülmüştür [139]. Zakut’un yaptığı bir çalışma sonucunda (2012), PP kompozite yüksek ÇB eklenmesi durumunda numunelerin yanmadığı görülmüştür [134]. Savaş’ın yaptığı başka bir çalışmada ise (2019), ilave edilen ÇB oranının artışıyla kompozitlerin yanma uzunluğunun arttığı görülmüştür. Bu durumun damlamanın durması ve gaz fazı etki mekanizmasındaki azalmadan dolayı yanma uzunluğunda bir artışa neden olduğu düşünülmüştür [117]. Chen ve arkadaşları (2011), ÇB’nin PP kompozitlere eklenmesiyle yanma özelliklerinin iyileştiğini belirtmişlerdir [143].



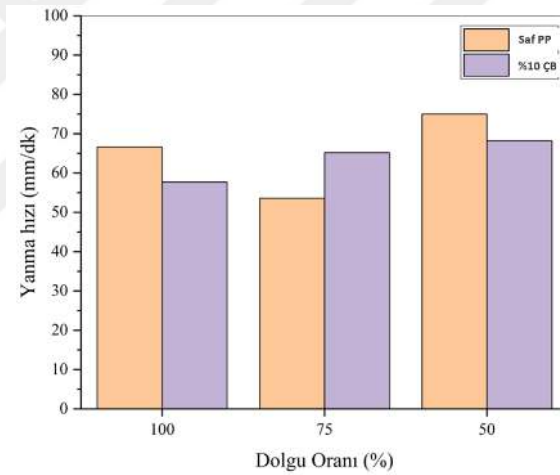
Şekil 3.18: Numunelerin yanma hızı değerleri.



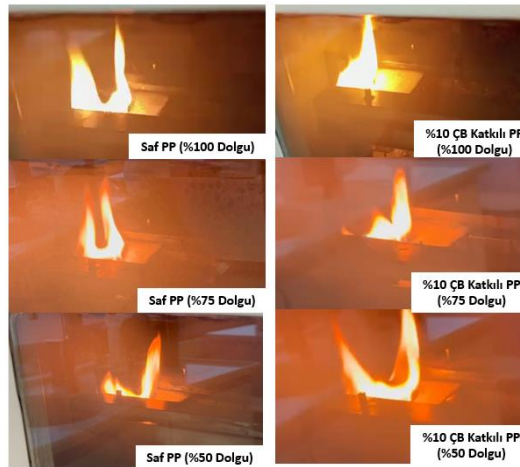
Şekil 3.19: Numunelerin 30.saniyedeki yanma hızlarındaki değişim.

Yanmazlık testlerinde dolgu oranının etkisini incelemek amacıyla, saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin farklı dolgu oranlarındaki etkileri Şekil 3.20’de verilerek incelenmiştir. Her dolgu oranı kendi içinde kıyaslandığında, %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin saf PP’ye kıyasla yanma hızları daha düşüktür. Yanma hızının düşük olması yanmaya karşı dirençli anlamına gelmektedir. Saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin dolgu oranları kendi arasında kıyaslandığında, azalan dolgu oranı yanma hızını artırmaktadır. Bu durumda dolgu oranının azalması malzemenin yanmaya daha meyilli olduğu sonucunu doğurmaktadır. Azalan dolgu oranı numunenin daha hafif olduğu ve numune içinde boşlukların fazla olduğu anlamına

gelmektedir. Bunun sonucunda ise numunenin yanma hızı da o kadar yüksek olacak demektir. Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin yanma hızlarındaki değişim Şekil 3.21’de verilmiştir. Literatürde eklemeli üretim için farklı dolgu oranlarında yanma özelliklerinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalar vardır. Zárbynická ve arkadaşları (2023), FDM ile üretilen CF ile güçlendirilmiş PA6 malzemelerinin %100 dolgu oranının aksine, farklı düzeylerdeki dolgu oranlarının (bir petek dolgu modeli kullanılarak %18, %42 ve %62) etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. Yapılan çalışmada, dolgu oranının azalmasıyla yanma süresinin azaldığı görülmüştür. Bu durumun numune ağırlığı ve 3B numunelerin petek yapısındaki hücre boyutu ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Numune ağırlığının fazla olmasının yanma süresini uzattığını bildirmişlerdir [144]. Mensah ve arkadaşları da (2022), farklı dolgu yoğunluklarına sahip FDM ile üretilen PLA parçalarının artan dolgu yoğunluğu ile en yüksek ısı salınım oranı ve toplam ısı salınımının arttığını belirtmişlerdir [145].



Şekil 3.20: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin yanma hızı değerleri.

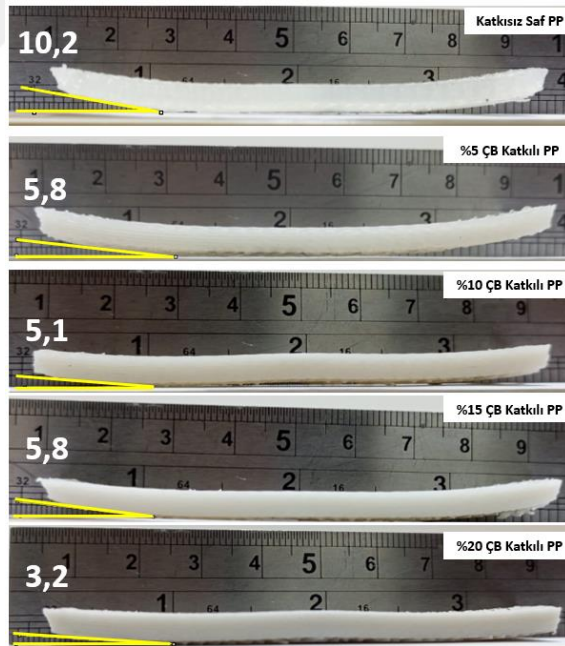


Şekil 3.21: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin 30.saniyedeki yanma hızlarındaki değişim.

3.9 Boyutsal Kararlılığın Ölçülmesi

FDM teknolojisinde boyutsal kararlılığı etkileyen en önemli etken kullanılan malzemeden kaynaklı üretilen numunenin çarpılmaya/büzülmeye uğramasıdır. Bu durum PP malzemelerin soğutma esnasında katılaştığından ve büyük termomekanik gerilimlerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda da nispeten yüksek bir çarpılma/büzülme meydana gelmektedir. İnorganik dolgu maddelerinin PP'ye katılmasıyla bu durumun iyileştiği bilinmektedir.

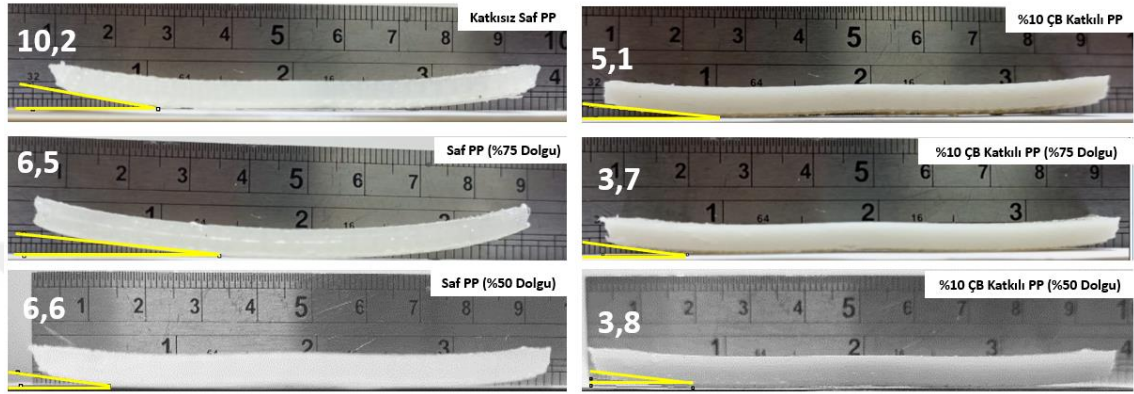
Saf PP ve ÇB katkılı PP kompozitlerin boyutsal kararlılığının belirlenmesinde çarpılma açıları ölçülmüş ve Şekil 3.22'de verilmiştir. Saf PP ve artan ÇB oranına sahip katkılı kompozitlerin çarpılma açıları sırasıyla, 10,2°, 5,8°, 5,1°, 5,8° ve 3,2° olarak elde edilmiştir. En yüksek çarpılma açısı saf PP'ye aittir. ÇB katkı oranının artarak eklenmesi kompozit numunelerin çarpılma açılarını azaltmıştır. Çarpılma açılarındaki en büyük fark saf PP'ye göre %68,6 oranında azalan %20 ÇB katkılı PP'ye aittir. Bu durum FDM teknolojisinde ÇB'nin PP'ye eklenmesinin çarpılma/büzülme probleminin önüne geçerek iyileşmesine neden olmuştur.



Şekil 3.22: Numunelerin çarpılma açılarındaki değişim.

Ayrıca saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin farklı dolgu oranlarındaki çarpılma açıları da incelenmiş ve Şekil 3.23'te verilmiştir. Her iki numunenin farklı dolgu oranlarındaki durumları değerlendirildiğinde, saf PP azalan dolgu oranı ile %35,3 oranında iyileşmiştir. %10 ÇB katkılı PP kompozit numune %25,5 oranında iyileşme

göstermiştir. %100 dolgu oranına sahip saf PP ve %10 ÇB katkılı PP arasında çarpılma açısı %50 oranında azalmıştır. Bu durum %75 dolgu oranında %43,1 ve %50 dolgu oranında %42,4 oranında iyileşme göstermiştir. Her iki numune için azalan dolgu oranı çarpılma açısında büyük bir gelişme göstermiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin tüm dolgu oranları için çarpılma açıları saf PP'ye oranla çok daha iyidir.



Şekil 3.23: Farklı dolgu oranlarındaki malzemelerin çarpılma açılarının değişimi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ÇB katkısının PP matrisine eklenmesiyle kompozitlerin eklemeli üretimi literatürde ilk defa gerçekleştirilmiştir. Kompozit ana polimeri olarak PP kullanılmıştır. PP matrisinde dolgu olarak ÇB ve uyumlaştırıcı olarak SA kullanılmıştır. Saf PP'ye ek olarak 4 farklı dolgu oranında ÇB eklenerek baskılama yapılmış, ayrıca saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitler ile farklı dolgu oranlarında çalışılmıştır. Kompozitlerin yoğunluklarının eklenen ÇB miktarı ile arttığı belirlenmiştir. ÇB katkısı arttıkça MFI değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Yapılan DSC analizlerine göre tüm numuneler için T_e benzer sonuç göstermiştir. Katkı oranındaki artış ile ΔH_c değerleri azalmış ve bu durumun yapılan X_k oranı sonuçları doğrultusunda kristalinite ile ilgili olduğu belirtilmiştir. En yüksek kristallik saf PP'de meydana gelirken %20 ÇB katkılı PP'nin en az kristallığe sahip olduğu görülmüştür. Yapılan çekme testleri sonucunda, en yüksek çekme mukavemetine saf PP numunesi sahip iken, en düşük çekme mukavemeti %20 ÇB katkılı PP kompozite ait olduğu belirlenmiştir. ÇB'nin PP matrisine eklenmesi sonucunda kompozitin çekme mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitleri için yapılan farklı dolgu oranlarındaki çalışmalarda, azalan dolgu oranlarıyla birlikte çekme mukavemetlerinin de azaldığı ve tüm dolgu oranları için saf PP'nin %10 ÇB katkılı PP kompozitlere göre daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Kopma uzaması verilerine göre artan ÇB oranı ile uzama değerlerinde artış görülmüştür. Dolgu oranlarındaki yapılan çalışma sonucunda, azalan dolgu oranının saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin kopma uzamalarında bir azalmaya neden olduğu görülmüş ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin kopma uzamalarının tüm dolgu oranları için saf PP'ye göre daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Elastik modül sonuçlarına göre, %10 oranında ÇB katılan kompozit numunelerin en yüksek elastik modül değerine sahip olduğu belirlenmiştir. %10 ÇB oranından sonra artan ÇB oranı ile modülde azalma görülse de saf PP'ye benzer sonuçlar elde edilmiş ve numuneler arasında büyük bir fark görülmemiştir. %75 ve %50 dolgu oranlarındaki sonuçlara göre saf PP, %10 ÇB katkılı PP'ye göre yüksek sonuç vermiştir. 3 nokta eğme sonuçlarına göre, numunelerin eğme mukavemetleri artan ÇB içeriğiyle azalmıştır.

Farklı dolgu oranlarındaki eğme mukavemetleri, saf PP için en yüksek sonuçları vermiştir. Azalan dolgu oranlarıyla eğme mukavemetleri de azalmıştır. Yer değiştirme sonuçları incelendiğinde, uzama değişimlerinde en büyük fark %10 ÇB katkılı PP kompozitlerde görülmüştür. Bu orandan sonra yer değiştirme sonuçları azalma göstermiştir. Dolgu oranları için bu durum saf PP ve %10 ÇB katkılı PP için herhangi bir fark yaratmamıştır. ÇB ilavesinin eğme modülünde azalma gösterdiği belirlenmiştir. Farklı dolgu oranlarındaki eğme modülleri eğme mukavemetleriyle benzer sonuç göstererek en yüksek sonuçlar saf PP’de elde edilmiş ve azalan dolgu oranıyla azalmıştır. Darbe testlerinde de benzer şekilde ÇB katkısının PP matrisine eklenmesiyle kompozit malzemelerin darbe enerjilerini azalttığı sonucuna ulaşılmıştır. Saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitler için azalan dolgu oranlarıyla darbe enerjilerinin de azaldığı görülmüştür. HDT sonuçlarına göre, ÇB’nin PP matrisine eklenmesi kompozitin HDT’sini belli bir orana kadar azaltmış, belli bir orandan sonra artmasına neden olmuştur. Yanmazlık testlerinde, alev geciktirici görevi gören ÇB’nin polimer matrisine eklenmesinin yanma hızını azalttığı anlaşılmıştır. Saf PP ve %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin farklı tüm dolgu oranları için, %10 ÇB katkılı PP kompozitlerin saf PP’ye kıyasla yanma hızlarının daha düşük olduğu görülmüştür. Yanma hızının düşük olması yanmaya karşı direncinin arttığı anlamına gelmektedir. Azalan dolgu oranlarının yanma hızını artırdığı görülmüştür ve numunenin yanmaya daha meyilli olduğu sonucunu vermektedir. Bu durumun numunenin içindeki boşlukların fazla olması ve numunenin hafif olmasıyla bağdaştırılabileceği belirtilmiştir. Darbe numuneleri üzerinden ölçülen çarpılma açılarının artan ÇB oranı ile %68,6 oranında iyileştiği bulunmuştur. Farklı dolgu oranlarındaki çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiş ve azalan dolgu oranlarında çarpılma açıları iyileşme göstermiştir. Tüm durumlar için en iyi sonucu %10 ÇB katkılı PP numuneler vermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Monzón, M. D., Ortega, Z., Martínez, A., & Ortega, F. (2015). Standardization in additive manufacturing: activities carried out by international organizations and projects. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76, 1111-1121.
- [2] **Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies** (2012). Retrieved March 16, 2023, from <https://www.astm.org/f2792-12.html>
- [3] Gibson I., Rosen D. W., Stucker B. (2010). *Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*. New York : Springer.
- [4] Sezen, F. (2016). *Malzeme ekstrüzyon tekniği kullanılarak, üç boyutlu yazıcı tasarımının ve prototipinin gerçekleştirilmesi* (Yüksek lisans tezi). Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.
- [5] Aliheidari, N., Tripuraneni, R., Hohimer, C., Christ, J., Ameli, A., & Nadimpalli, S. (2017). The impact of nozzle and bed temperatures on the fracture resistance of FDM printed materials. *SPIE Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*, Portland, USA : March 25-29.
- [6] **Incisive business media (IP) limited, ford presents a compelling case for 3D printing in business.** (2016). Retrieved January 17, 2016, from <http://www.v3.co.uk/v3-uk/blog-post/2436108/ford-presents-a-compelling-case-for-3d-printing-in-business>
- [7] **Rising media, inc., 3D printing improves dental model production.** (2016). Retrieved January 11, 2016, from <http://inside3dprinting.com/news/3dprinting-improves-dental-model-production/13499/>
- [8] **On3dprinting, top 9 medical applications for 3D printing – epic list.** (2016). Retrieved January 19, 2016, from <http://on3dprinting.com/2013/08/30/3dprinting-and-medical-applications-a-full-roundup/>
- [9] **Javelin technologies inc., architecture create your scale models faster.** (2016). Retrieved February 5, 2016, from http://www.javelin-tech.com/3d_printer/industry/architecture/
- [10] **All3DP, 3D printing & education: First an overview.** (2016). Retrieved January 25, 2016, from <https://all3dp.com/3d-printing-education-first-an-overview/>
- [11] **SolidSmack, will additive manufacturing ruin or enable the next generation of engineers.** (2016). Retrieved January 25, 2016, from

<http://www.solidsmack.com/culture/will-additive-manufacturing-ruin-or-enable-the-next-generation-of-engineers/>

- [12] **Materialise nv., adidas futurecraft: The ultimate 3D printed personalized shoe.** (2016). Retrieved April 3, 2016, from <https://i.materialise.com/blog/adidas-futurecraft-the-ultimate-3d-printed-personalized-shoe/>
- [13] **General electric company, the FAA cleared the first 3D printed part to fly in a commercial jet engine from GE** (2016). Retrieved January 20, 2016, from <http://www.gereports.com/post/116402870270/the-faa-cleared-the-first-3d-printed-part-to-fly/>
- [14] **Ansari, A. A., & Kamil, M.** (2021). Effect of print speed and extrusion temperature on properties of 3D printed PLA using fused deposition modeling process. *Materials Today: Proceedings*, 45, 5462-5468.
- [15] **Caminero, M. A., Chacón, J. M., García-Moreno, I., & Reverte, J. M.** (2018). Interlaminar bonding performance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling. *Polymer Testing*, 68, 415-423.
- [16] **Beaman, J. J., Barlow, J. W., Bourell, D. L., Crawford, R. H., Marcus, H. L., & McAlea, K. P.** (1997). *Solid freeform fabrication: a new direction in manufacturing* (Vol. 2061, pp. 25-49). Norwell, MA: Kluwer Academic Publishers.
- [17] **Hull, C. W. ve Arcadia, C.** (n.d.). *United States Patent (19) Hull (54) (75) (73) 21) 22 (51) 52) (58) (56) Apparatus For Production Of Three-Dimensional Objects By Stereo Thography.*
- [18] **Min, J. K., Mosadegh, B., Dunham, S., & Al'Aref, S. J. (Eds.).** (2018). *3D Printing applications in cardiovascular medicine*. Academic Press.
- [19] **El Moumen, A., Tarfaoui, M., & Lafdi, K.** (2019). Additive manufacturing of polymer composites: Processing and modeling approaches. *Composites Part B: Engineering*, 171, 166-182.
- [20] **United States Patent (19) Crump (54) Apparatus And Method For Creating Three Dimensional Objects.** (n.d.).
- [21] **Su, A., & Al'Aref, S. J.** (2018). 3D Printing applications in cardiovascular medicine. Al'Aref, S. J, Mosadegh, B, Dunham, S, Min, J. K (Eds.), *History of 3D Printing* (1st ed., pp.1-10). London : Academic Press.
- [22] **Moon, M.** (2014). *What you need to know about 3D-printed organs*, *Engadget*. Retrieved March 2, 2019, from <https://www.engadget.com/2014/06/20/3D-printed-organ-explainer/>
- [23] **Goldberg, D.** (2018). *History of 3D Printing: It's Older Than You Are*, *Redshift by Autodesk*. Retrieved March 2, 2019, from <https://www.autodesk.com/redshift/history-of-3D-printing/>
- [24] **Chaudhary, S., Avinashi, S. K., Rao, J. T. D., Gautam, C.,** (2023). Recent Advances in Additive Manufacturing, Applications and Challenges for Dentistry: A Review, *Acs Biomaterials Science & Engineering*, 9(7), 3987-4019.

- [25] Ceyhan, S. (2022). *Poliakrilik kauçuğun eklemeli üretimi ve sensör uygulamalarının araştırılması* (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bursa.
- [26] Xu, C., Wu, Q., L'Espérance, G., Lebel, L. L., & Therriault, D. (2018). Environment-friendly and reusable ink for 3D printing of metallic structures. *Materials & Design*, 160, 262-269.
- [27] Lee, D., & Wu, G. Y. (2020). Parameters affecting the mechanical properties of three-dimensional (3D) printed carbon fiber-reinforced polylactide composites. *Polymers*, 12(11), 2456.
- [28] Attaran, M. (2017). The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. *Business horizons*, 60(5), 677-688.
- [29] Yıldırım, G., Yıldırım, S., & Çelik, E. (2018). Yeni bir bakış-3 boyutlu yazıcılar ve öğretimsel kullanımı: Bir içerik analizi. *Bayburt Eğitim Fakültesi Dergisi*, 13(25), 163-184.
- [30] Taylor, A. A., Freeman, E. L., & van der Ploeg, M. J. (2021). Regulatory developments and their impacts to the nano-industry: A case study for nano additives in 3D printing. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111458.
- [31] Url-1 <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/3d-printing-industry-analysis>>, erişim tarihi 08.05.2023.
- [32] Url-2 <<https://www.reportsanddata.com/report-detail/3d-printing-materials-market>>, erişim tarihi 08.05.2023.
- [33] Azari, A., & Nikzad, S. (2009). The evolution of rapid prototyping in dentistry: a review. *Rapid Prototyping Journal*, 15(3), 216-225.
- [34] Kayacan, M. C., Baykal, Y. B., Karaaslan, T., Özsoy, K., Alaca, İ., Duman, B., & Delikanlı, Y. E. (2018). Monitoring the osseointegration process in porous Ti6Al4V implants produced by additive manufacturing: an experimental study in sheep. *Journal of applied biomaterials & functional materials*, 16(2), 68-75.
- [35] Url-3 <https://books.google.com.tr/books/about/A_Guide_to_Successful_Rapid_Manufacturin.html?id=_ESVMQEACAAJ&redir_esc=y>, erişim tarihi 08.05.2023.
- [36] Sürmen, H. K. (2019). Eklemeli imalat (3B baskı): Teknolojiler ve uygulamalar. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 24(2), 373-392.
- [37] Dedeakayoğulları, H., & Kaçal, A. (2020). Eklemeli imalat teknolojileri ve kullanılan talaşlı imalat yöntemleri üzerine yapılan çalışmaların değerlendirilmesi. *İmalat Teknolojileri ve Uygulamaları*, 1(1), 1-12.
- [38] Tofail, S. A., Koumoulos, E. P., Bandyopadhyay, A., Bose, S., O'Donoghue, L., & Charitidis, C. (2018). Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Materials today*, 21(1), 22-37.

- [39] Unal, Y. (2019). *Exploring the potential of additive manufacturing in large scale structures* (Master's thesis). Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, Istanbul.
- [40] Karaman, E. (2019). *Büyük hacimli 3 boyutlu yazıcı tasarımı ve eriyik biriktirme yöntemi ile Abs polimer matrisli karbon fiber takviyeli kompozitlerin üretim parametrelerinin incelenmesi* (Doktora tezi). Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Isparta.
- [41] Url-4 <<http://www.turkcadcam.net/rapor/otoinsa/fotopolimer.html>>, erişim tarihi 09.05.2023.
- [42] Chia, H. N., & Wu, B. M. (2015). Recent advances in 3D printing of biomaterials. *Journal of biological engineering*, 9(1), 1-14.
- [43] Arcaute, K., Mann, B. K., & Wicker, R. B. (2006). Stereolithography of three dimensional bioactive poly (ethylene glycol) constructs with encapsulated cells. *Annals of biomedical engineering*, 34, 1429-1441.
- [44] Arcaute, K., Mann, B., & Wicker, R. (2010). Stereolithography of spatially controlled multi-material bioactive poly (ethylene glycol) scaffolds. *Acta biomaterialia*, 6(3), 1047-1054.
- [45] Çelik, İ., Karakoç, F., Çakır, M. C. & Duysak, A. (2013). Hızlı Prototipleme Teknolojileri ve Uygulama Alanları. *DergiPark Akademik*. Retrieved April 4, 2023, from <https://dergipark.org.tr/en/pub/dpufbed/issue/35926/404617>
- [46] Shahrubudin, N., Lee, T. C., & Ramlan, R. J. P. M. (2019). An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications. *Procedia Manufacturing*, 35, 1286-1296.
- [47] Cazón, A., Morer, P., & Matey, L. (2014). PolyJet technology for product prototyping: Tensile strength and surface roughness properties. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 228(12), 1664-1675.
- [48] Dehghanghadikolaei, A., Namdari, N., Mohammadian, B., & Fotovvati, B. J. J. O. S. (2018). Additive manufacturing methods: a brief overview. *Journal of Scientific and Engineering Research*, 5(8), 123-131.
- [49] Meteyer, S., Xu, X., Perry, N., & Zhao, Y. F. (2014). Energy and Material Flow Analysis of Binder-jetting Additive Manufacturing Processes. *Procedia CIRP*, 15, 19-25.
- [50] Url-5 <<https://app.additively.com/learn/binder-jetting#read-more>>, erişim tarihi 09.05.2023.
- [51] Jandyal, A., Chaturvedi, I., Wazir, I., Raina, A., & Haq, M. I. U. (2022). 3D printing—A review of processes, materials and applications in industry 4.0. *Sustainable Operations and Computers*, 3, 33-42.
- [52] Duman, B., & Özsoy, K. (2022). A deep learning-based approach for defect detection in powder bed fusion additive manufacturing using transfer

learning. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37(1), 361-375.

- [53] **Campanelli, S. L., Contuzzi, N., Angelastro, A., & Ludovico, A. D.** (2010). Capabilities and performances of the selective laser melting process. *New Trends in Technologies: Devices, Computer, Communication and Industrial Systems*, 1(1), 233-252.
- [54] **Kruth, J. P., Wang, X., Laoui, T., & Froyen, L.** (2003). Lasers and materials in selective laser sintering. *Assembly Automation*, 23(4), 357-371.
- [55] **Peng, C., & Tran, P.** (2020). Bioinspired functionally graded gyroid sandwich panel subjected to impulsive loadings. *Composites Part B: Engineering*, 188, 107773.
- [56] **Kruth, J. P., Mercelis, P., Van Vaerenbergh, J., Froyen, L., & Rombouts, M.** (2005). Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid prototyping journal*, 11(1), 26-36.
- [57] **Wickramasinghe, S., Do, T., & Tran, P.** (2020). FDM-based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments. *Polymers*, 12(7), 1529.
- [58] **Url-6** <<https://www.custompartnet.com/>>, erişim tarihi 09.05.2023.
- [59] **Li, X., Wang, C., Zhang, W., & Li, Y.** (2009). Fabrication and characterization of porous Ti6Al4V parts for biomedical applications using electron beam melting process. *Materials Letters*, 63(3-4), 403-405.
- [60] **Pang, K. W.** (2001). *A process planning and optimization system for laminated object manufacturing application*. Hong Kong University of Science and Technology (Hong Kong).
- [61] **Khosravani, M. R., & Reinicke, T.** (2020). On the environmental impacts of 3D printing technology. *Applied Materials Today*, 20, 100689.
- [62] **Chua, C. K., Leong, K. F., & Lim, C. S.** (2010). *Rapid prototyping: principles and applications (with companion CD-ROM)*. World Scientific Publishing Company.
- [63] **Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T., & Hui, D.** (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143, 172-196.
- [64] **Gumus, O. Y., Ilhan, R., & Canli, B. E.** (2022). Effect of Printing Temperature on Mechanical and Viscoelastic Properties of Ultra-flexible Thermoplastic Polyurethane in Material Extrusion Additive Manufacturing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 31(5), 3679-3687.
- [65] **Spoerk, M., Holzer, C., & Gonzalez-Gutierrez, J.** (2020). Material extrusion based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(12), 48545.

- [66] Penumakala, P. K., Santo, J., & Thomas, A. (2020). A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 201, 108336.
- [67] United States Patent (19) Crump SS. (54) Apparatus And Method For Creating. Three-Dimensional Objects 1992:5121329 (n.d.).
- [68] Mohan, N., Senthil, P., Vinodh, S., & Jayanth, N. (2017). A review on composite materials and process parameters optimisation for the fused deposition modelling process. *Virtual and Physical Prototyping*, 12(1), 47-59.
- [69] Ning, F., Cong, W., Qiu, J., Wei, J., & Wang, S. (2015). Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Composites Part B: Engineering*, 80, 369-378.
- [70] Garzon-Hernandez, S., Garcia-Gonzalez, D., Jérusalem, A., & Arias, A. (2020). Design of FDM 3D printed polymers: An experimental-modelling methodology for the prediction of mechanical properties. *Materials & Design*, 188, 108414.
- [71] Sheoran, A. J., & Kumar, H. (2020). Fused Deposition modeling process parameters optimization and effect on mechanical properties and part quality: Review and reflection on present research. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1659-1672.
- [72] Wu, W., Geng, P., Li, G., Zhao, D., Zhang, H., & Zhao, J. (2015). Influence of layer thickness and raster angle on the mechanical properties of 3D-printed PEEK and a comparative mechanical study between PEEK and ABS. *Materials*, 8(9), 5834-5846.
- [73] Bernard, A., & Fischer, A. (2002). New trends in rapid product development. *CIRP Annals*, 51(2), 635-652.
- [74] Bachhar, N., Gudadhe, A., Kumar, A., Andrade, P., & Kumaraswamy, G. (2020). 3D printing of semicrystalline polypropylene: towards eliminating warpage of printed objects. *Bulletin of Materials Science*, 43, 1-8.
- [75] Carneiro, O. S., Silva, A. F., & Gomes, R. (2015). Fused deposition modeling with polypropylene. *Materials & Design*, 83, 768-776.
- [76] Boschetto, A., & Bottini, L. (2014). Accuracy prediction in fused deposition modeling. *The international journal of advanced manufacturing technology*, 73, 913-928.
- [77] Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J., & Hui, D. (2017). 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, 110, 442-458.
- [78] Tofangchi, A., Han, P., Izquierdo, J., Iyengar, A., & Hsu, K. (2019). Effect of ultrasonic vibration on interlayer adhesion in fused filament fabrication 3D printed ABS. *Polymers*, 11(2), 315.
- [79] Levenhagen, N. P., & Dadmun, M. D. (2019). Improving interlayer adhesion in 3D printing with surface segregating additives: improving the

isotropy of acrylonitrile-butadiene–styrene parts. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(4), 876-884.

- [80] **Guessasma, S., Belhabib, S., & Nouri, H.** (2021). Effect of printing temperature on microstructure, thermal behavior and tensile properties of 3D printed nylon using fused deposition modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(14), 50162.
- [81] **Markiz, N., Horváth, E., & Ficzer, P.** (2020). Influence of printing direction on 3D printed ABS specimens. *Production engineering archives*, 26(3), 127-130.
- [82] **Ya'akub, S. R., Ibrahim, N., & Singh, R.** (2021). Effect of 3D-printing parameters on the tensile strength of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) polymer. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1173, 012041.
- [83] **Sood, A. K., Ohdar, R. K., & Mahapatra, S. S.** (2010). Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. *Materials & Design*, 31(1), 287-295.
- [84] **Chacón, J. M., Caminero, M. A., García-Plaza, E., & Núñez, P. J.** (2017). Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. *Materials & Design*, 124, 143-157.
- [85] **Harris, C. G., Jursik, N. J., Rochefort, W. E., & Walker, T. W.** (2019). Additive manufacturing with soft TPU–adhesion strength in multimaterial flexible joints. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 5, 37.
- [86] **Shariatnia, S., Veldanda, A., Obeidat, S., Jarrahbashi, D., & Asadi, A.** (2019). Atomization of cellulose nanocrystals aqueous suspensions in fused deposition modeling: A scalable technique to improve the strength of 3D printed polymers. *Composites Part B: Engineering*, 177, 107291.
- [87] **Mohan, D., Bakir, A. N., Sajab, M. S., Bakarudin, S. B., Mansor, N. N., Roslan, R., & Kaco, H.** (2021). Homogeneous distribution of lignin/graphene fillers with enhanced interlayer adhesion for 3D printing filament. *Polymer Composites*, 42(5), 2408-2421.
- [88] **Liaw, C. Y., Tolbert, J. W., Chow, L. W., & Guvendiren, M.** (2021). Interlayer bonding strength of 3D printed PEEK specimens. *Soft matter*, 17(18), 4775-4789.
- [89] **Jo, W., Kwon, O. C., & Moon, M. W.** (2018). Investigation of influence of heat treatment on mechanical strength of FDM printed 3D objects. *Rapid Prototyping Journal*, 24(3), 637-644.
- [90] **Wang, J., Yang, B., Lin, X., Gao, L., Liu, T., Lu, Y., & Wang, R.** (2020). Research of TPU materials for 3D printing aiming at non-pneumatic tires by FDM method. *Polymers*, 12(11), 2492.
- [91] **Compton, B. G., Post, B. K., Duty, C. E., Love, L., & Kunc, V.** (2017). Thermal analysis of additive manufacturing of large-scale

thermoplastic polymer composites. *Additive Manufacturing*, 17, 77-86.

- [92] Frick, A., & Rochman, A. (2004). Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). *Polymer testing*, 23(4), 413-417.
- [93] Lalegani Dezaki, M., Mohd Ariffin, M. K. A., & Hatami, S. (2021). An overview of fused deposition modelling (FDM): Research, development and process optimisation. *Rapid Prototyping Journal*, 27(3), 562-582.
- [94] Jin, M., Giesa, R., Neuber, C., & Schmidt, H. W. (2018). Filament materials screening for FDM 3D printing by means of injection-molded short rods. *Macromolecular Materials and Engineering*, 303(12), 1800507.
- [95] Milovanović, A., Golubović, Z., Babinský, T., Šulák, I., & Mitrović, A. (2022). Tensile properties of polypropylene additively manufactured by FDM. *Structural Integrity and Life*, 22(3), 305-308.
- [96] Dong, M., Zhang, S., Gao, D., & Chou, B. (2019). The study on polypropylene applied in fused deposition modeling. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2065, No. 1). AIP Publishing.
- [97] Spoerk, M., Sapkota, J., Weingrill, G., Fischinger, T., Arbeiter, F., & Holzer, C. (2017). Shrinkage and warpage optimization of expanded-perlite-filled polypropylene composites in extrusion-based additive manufacturing. *Macromolecular materials and engineering*, 302(10), 1700143.
- [98] Yu, Z., Li, W., Li, X., Zhou, X., Fan, Y. (2017). Investigation on the preparation and properties of cetylated wood flour polyolefin based wood plastic composite FDM filaments.
- [99] Chen, Y., Zhang, Y., Zhang, X., Zhou, W. (2014). Preparation of a filament based on polypropylene composites for 3D printing, CN 103739954 A.
- [100] Peng, X., He, H., Jia, Y., Liu, H., Geng, Y., Huang, B., & Luo, C. (2019). Shape memory effect of three-dimensional printed products based on polypropylene/nylon 6 alloy. *Journal of materials science*, 54(12), 9235-9246.
- [101] Jia, Y., He, H., Peng, X., Meng, S., Chen, J., & Geng, Y. (2017). Preparation of a new filament based on polyamide-6 for three-dimensional printing. *Polymer Engineering & Science*, 57(12), 1322-1328.
- [102] Spoerk, M., Gonzalez-Gutierrez, J., Sapkota, J., Schuschnigg, S., & Holzer, C. (2018). Effect of the printing bed temperature on the adhesion of parts produced by fused filament fabrication. *Plastics, Rubber and Composites*, 47(1), 17-24.
- [103] Spoerk, M., Gonzalez-Gutierrez, J., Lichal, C., Cajner, H., Berger, G. R., Schuschnigg, S., ... & Holzer, C. (2018). Optimisation of the adhesion of polypropylene-based materials during extrusion-based additive manufacturing. *Polymers*, 10(5), 490.
- [104] Sodeifian, G., Ghaseminejad, S., & Yousefi, A. A. (2019). Preparation of polypropylene/short glass fiber composite as Fused Deposition Modeling (FDM) filament. *Results in Physics*, 12, 205-222.

- [105] **Milosevic, M., Stoof, D., & Pickering, K. L.** (2017). Characterizing the mechanical properties of fused deposition modelling natural fiber recycled polypropylene composites. *Journal of Composites Science*, 1(1), 7.
- [106] **Kaynak, B., Spoerk, M., Shirole, A., Ziegler, W., & Sapkota, J.** (2018). Polypropylene/cellulose composites for material extrusion additive manufacturing. *Macromolecular materials and engineering*, 303(5), 1800037.
- [107] **Lei, L., Yao, Z., Zhou, J., Wei, B., & Fan, H.** (2020). 3D printing of carbon black/polypropylene composites with excellent microwave absorption performance. *Composites Science and Technology*, 200, 108479.
- [108] **Spoerk, M., Savandaiah, C., Arbeiter, F., Sapkota, J., & Holzer, C.** (2019). Optimization of mechanical properties of glass-spheres-filled polypropylene composites for extrusion-based additive manufacturing. *Polymer Composites*, 40(2), 638-651.
- [109] **Spoerk, M., Arbeiter, F., Raguž, I., Weingrill, G., Fischinger, T., Traxler, G., ... & Holzer, C.** (2018). Polypropylene filled with glass spheres in extrusion-based additive manufacturing: effect of filler size and printing chamber temperature. *Macromolecular materials and engineering*, 303(7), 1800179.
- [110] **Spoerk, M., Savandaiah, C., Arbeiter, F., Traxler, G., Cardon, L., Holzer, C., & Sapkota, J.** (2018). Anisotropic properties of oriented short carbon fibre filled polypropylene parts fabricated by extrusion-based additive manufacturing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 113, 95-104.
- [111] **Stoof, D., & Pickering, K.** (2018). Sustainable composite fused deposition modelling filament using recycled pre-consumer polypropylene. *Composites Part B: Engineering*, 135, 110-118.
- [112] **Wang, L., & Gardner, D. J.** (2017). Effect of fused layer modeling (FLM) processing parameters on impact strength of cellular polypropylene. *Polymer*, 113, 74-80.
- [113] **Wang, L., Sanders, J. E., Gardner, D. J., & Han, Y.** (2018). Effect of fused deposition modeling process parameters on the mechanical properties of a filled polypropylene. *Progress in Additive Manufacturing*, 3, 205-214.
- [114] **Kılınç, M.** (2009). *Production and characterization of boron-based additives and the effect of flame retardant additives on PET-based composites* (Doctoral dissertation). Middle East Technical University, The Graduate School of Natural And Applied Sciences, Ankara.
- [115] **Sawada, H., Igarashi, H., Tatebe, A., & Sakao, K.** (2004). *U.S. Patent No. 6,780,913*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [116] **Shete, A. V., Sawant, S. B., & Pangarkar, V. G.** (2004). Kinetics of fluid solid reaction with an insoluble product: zinc borate by the reaction of boric acid and zinc oxide. *Journal of Chemical Technology &*

- [117] **Atabek Savaş, L.** (2022). *Metal hipofosfitler ile katkılanmış heteroatom içeren polimerlerin güç tutuşurluk özelliklerinin incelenmesi ve çinko borat ile sinerjik etkileşimin incelenmesi* (Doktora tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [118] **Ly, Y. F., Thomas, W., Chalk, R., & Singamneni, S.** (2020). Flame retardant polymeric materials for additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*, 33, 5720-5724.
- [119] **Etimaden Product Technical Data Sheet.** (2020). Retrieved April 13, 2023, from https://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/November2020/EN_etiznbör.pdf
- [120] **Durin-France, A., Ferry, L., Lopez Cuesta, J. M., & Crespy, A.** (2000). Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame-retardants in EVA copolymer. *Polymer International*, 49(10), 1101-1105.
- [121] **Köytepe, S., Vural, S., & Seckin, T.** (2009). Molecular design of nanometric zinc borate-containing polyimide as a route to flame retardant materials. *Materials Research Bulletin*, 44(2), 369-376.
- [122] **Carpentier, F., Bourbigot, S., Le Bras, M., & Delobel, R.** (2000). Rheological investigations in fire retardancy: application to ethylene-vinyl-acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations. *Polymer international*, 49(10), 1216-1221.
- [123] **Gültaş, A., Çankaya, A., Güllü, A., & Metin, G. Ü. R. Ü.** (2014). Çinko borat katkılı polipropilenin reolojik özelliklerinin belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29(2).
- [124] **Ulutaş, E., & Taşdemir, M.** (2023). Effect of UV aging on the physical properties of polypropylene/zinc borate polymer composites. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1), 97-103.
- [125] **Baltacı, B.** (2010). *Synthesis and characterization of nano zinc borate and its usage as a flame retardant for polymers* (Master's thesis). Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara.
- [126] **Bölek, H.** (2011). *Production and characterization of zinc borate-polymer nano composites* (Doctoral dissertation). Marmara University, Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences, Istanbul.
- [127] **TS EN ISO** (2019). *Plastics — Methods for determining the density of non cellular plastics — Part 1: Immersion method, liquid pyknometer method and titration method* (TS EN ISO 1183-1). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/74990.html>
- [128] **TS EN ISO** (2011). *Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume flow rate (MVR) of thermoplastics — Part 1: Standard method* (TS EN ISO 1133-1). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/44273.html>

- [129] **TS EN ISO** (2012). *Plastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics* (TS EN ISO 527-2). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/56046.html>
- [130] **TS EN ISO** (2019). *Plastics - Determination of flexural properties* (TS EN ISO 178). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/70513.html>
- [131] **TS EN ISO** (2010). *Plastics — Determination of Charpy impact properties Part 1: Non-instrumented impact test* (TS EN ISO 179-1). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/44852.html>
- [132] **TS EN ISO** (2020). *Plastics — Determination of temperature of deflection under load —Part 1: General test method* (TS EN ISO 75-1). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/77576.html>
- [133] **TS EN ISO** (2013). *Plastics — Determination of temperature of deflection under load —Part 2: Plastics and ebonite* (TS EN ISO 75-2). Retrieved from <https://www.iso.org/standard/55653.html>
- [134] **Zakut, M.** (2012). *Effects of Huntite/hydromagnesite on capacity of flame retardancy, mechanical and physical properties of polypropylene* (Master thesis). Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology/Graduate School, Istanbul.
- [135] **Thermal analysis application brief determination of polymer crystallinity by DSC Number TA-123.** (2023). Retrieved May 5, 2023, from <https://www.tainstruments.com/applications-notes/thermal-analysis-application-brief-determination-of-polymer-crystallinity-by-dsc/>
- [136] **Chen, X., Yu, J., He, M., Guo, S., Luo, Z., & Lu, S.** (2009). Effects of zinc borate and microcapsulated red phosphorus on mechanical properties and flame retardancy of polypropylene/magnesium hydroxide composites. *Journal of polymer research*, 16, 357-362.
- [137] **Chen, T., Deng, J. C., Wang, L. S., & Feng, G.** (2009). Preparation and characterization of nano-zinc borate by a new method. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(8), 4076-4079.
- [138] **Ramazani, S. A., Rahimi, A., Frounchi, M., & Radman, S.** (2008). Investigation of flame retardancy and physical–mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites. *Materials & Design*, 29(5), 1051-1056.
- [139] **Altuntas, E., Narlioglu, N., & Alma, M. H.** (2017). Investigation of the fire, thermal, and mechanical properties of zinc borate and synergic fire retardants on composites produced with PP-MDF wastes. *BioResources*, 12(4), 6971-6983.
- [140] **He, M., Cao, W. C., Wang, L. J., & Wilkie, C. A.** (2013). Synergistic effects of organo sepiolite and zinc borate on the fire retardancy of polypropylene. *Polymers for advanced technologies*, 24(12), 1081-1088.
- [141] **Pan, M., Mei, C., & Song, Y.** (2012). A novel fire retardant affects fire performance and mechanical properties of wood flour-high density polyethylene composites. *BioResources*, 7(2), 1760-1770.

- [142] Suppakarn, N., & Jarukumjorn, K. (2009). Mechanical properties and flammability of sisal/PP composites: Effect of flame retardant type and content. *Composites Part B: Engineering*, 40(7), 613-618.
- [143] Chen, X., Yu, J., Qin, J., Luo, Z., Hu, S., & He, M. (2011). Combustion behaviour and synergistic effect of zinc borate and microencapsulated red phosphorus with magnesium hydroxide in flame-retarded polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, 19(6), 491–496.
- [144] Zářybnická, L., Machotová, J., Pagáč, M., Rychlý, J., & Vykydalová, A. (2023). The effect of filling density on flammability and mechanical properties of 3D printed carbon fiber-reinforced nylon. *Polymer Testing*, 120, 107944.
- [145] Mensah, R. A., Edström, D. A., Lundberg, O., Shanmugam, V., Jiang, L., Qiang, X., ... & Das, O. (2022). The effect of infill density on the fire properties of polylactic acid 3D printed parts: A short communication. *Polymer testing*, 111, 107594.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fatmanur KARDAŞ
Doğum Tarihi ve Yeri :
E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri ve Mühendislik Fakültesi, Lif ve Polimer Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2023, Bursa Teknik Üniversitesi, Polimer Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Kardaş, F. & Gümüş, Ö. Y.** (2023). Polipropilen/Çinko Borat Kompozitlerin Çekme Mukavemetlerinin Araştırılması. 2. *Uluslararası Bilimsel ve Akademik Araştırmalar Konferansı*, (s. 673). Konya : Proceeding Book of 2nd ICSAR 2023: Mart 14-16.