



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ÜÇ BOYUTLU YAZICILAR İÇİN KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ
NANOKOMPOZİT FİLAMENLERİN ÜRETİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

SERHAT ORAN

DANIŞMAN: PROF. DR. M. ATILLA TAŞDELEN

**YALOVA
EYLÜL 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ÜÇ BOYUTLU YAZICILAR İÇİN KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ
NANOKOMPOZİT FİLAMENTLERİN ÜRETİLMESİ

DOKTORA TEZİ

SERHAT ORAN
155301002

DANIŞMAN: PROF. DR. M. ATILLA TAŞDELEN

YALOVA
EYLÜL 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım “Üç Boyutlu Yazıcılar İçin Karbon Nanotüp Takviyeli Nanokompozit Filamentlerin Üretilmesi” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Serhat Oran



ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN'e sonsuz teşekkür ederim. Her zaman bana inandıkları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için başta ailem olmak üzere, Kadri Karadeniz, Doç. Dr. Aylin Karahan Toprakçı, Doç. Dr. Ozan Toprakçı, Doç. Dr. Deniz Tunçalp, Abdullah Ocak, Erdinç Kazak ve Didem Tunçbilek'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan YÖK 100/2000 Doktora Bursiyer projesine teşekkür ederim.

Eylül – 2022

Serhat Oran





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. EKLEMELİ İMALAT (ÜÇ BOYUTLU BASKILAMA)	5
2.1. Yaygın Kullanılan Eklemeli İmalat Türleri.....	5
2.1.1. SLA teknolojisi	6
2.1.2. Ergiyik depolama ile modelleme (FDM).....	8
2.1.3. Seçici lazer sinterleme (SLS) tekniği	10
2.2 Diğer Eklemeli İmalat Türleri	11
2.2.1. Yapıştırıcı ile eklemeli imalat (Binder Jetting)	11
2.2.2. Polyjet püskürtmeli baskı teknolojisi.....	13
2.2.3. Robot döküm tekniği	14
2.3. Filament ile Ergiyik Depolama ile Modelleme	15
2.3.1 Filament üretimi.....	16
2.3.2. FDM teknolojisinde kullanılan malzemeler	17
2.3.3. FDM proses parametreleri	18
3. POLİMER NANOKOMPOZİTLER	19
3.1. Karbon Nanotüpler (CNT)	20
3.2. CNT Tabanlı Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri	21
3.3. FDM Teknolojisi İçin Nanokompozit Malzeme Geliştirilmesi	22
4. MATERYAL VE METOD	25
4.1. Deneysel Çalışmalar	26
4.1.1. Malzeme ve yöntemler	26
4.1.2. Test örneklerinin 3B baskı ile hazırlanması	28
4.1.3. Erime akış endeksi (MFI) analizi	30
4.1.4. Morfoloji karakterizasyonu	30
4.1.5. Hacim özgül direnci karakterizasyonu	31



4.1.6. Mekanik özellikler	31
4.1.7. Termogravimetrik analiz	31
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
5.1. Erime akış endeksi (MFI) analizi	33
5.2. Morfoloji karakterizasyonu	34
5.3. Hacim Özgöl Direnci Karakterizasyonu	38
5.4. Mekanik Özelliklerin Tanımlanması.....	40
5.5. Termogravimetrik Analiz	42
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	55
TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER.....	55
DİĞER YAYIN VE ESERLER.....	55



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

Ω	: Ohm
σ	: Elektrik Özdirenç
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece

KISALTMALAR

3B	: Üç Boyutlu
PLA	: Poli (laktik asit)
ABS	: Akrilonitril bütadiyen stiren
CNT	: Karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
PETG	: Polietilen tereftalat glikol
CAD	: Bilgisayar Destekli Tasarım
FDM	: Ergiyik depolama ile modelleme
SLS	: Seçici Lazer sinterleme
SLA	: Stereolitografi
UV	: Ultraviyole
PEEK	: Polieter eter keton
PEI	: Poli(eter imit)
MFI	: Eriyik Akış İndeksi
PC	: Poli karbonat
PA	: Poliamit
PS	: Polistiren
TPU	: Termoplastik Poliüretan
PP	: Polipropilen
PCL	: Polikaprolakton
ESD	: Elektrostatik boşalma
2D	: İki boyut
N_2	: Nitrojen
SEM	: Taramalı ektron mikroskopu
SAN	: Stiren akrilonitril

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Yaygın kullanılan üç boyutlu baskılama tekniklerinin özet tablosu.....	6
Tablo 3.1. FDM uygulamalarına yönelik geliştirilen MWCNT/ABS nanokompozit çalışmaları	22
Tablo 4.1. Örnek kodları, dolgu içeriği ve 3B yazdırma koşulları	27
Tablo 4.2. FDM tipi 3D yazıcıda test numunelerinin yazdırma parametreleri	30
Tablo 5.1. 3B Baskılı çekme testi sonuçlarının özeti.....	41
Tablo 5.2. Numunelerin termal bozulma davranışı.....	43





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Eriyik depolamayla üç boyutlu baskılama metodunun şematik görüntüsü (FDM).....	2
Şekil 1.2. Nano kompozit malzemenin 3B yazıcı memesinden akışının şeması	3
Şekil 2.1. Katı model oluşumunda SLA Teknolojisinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.2. Ergiyik Depolama ile Modelleme (FDM) tekniğinin şematik görüntüsü.....	9
Şekil 2.3. SLS baskılama tekniğinin şematik görüntüsü.....	11
Şekil 2.4. Yapıştırıcı ile eklemeli imalat yönteminin şematik görüntüsü	13
Şekil 2.5. Polyjet Püskürtmeli Baskı Teknolojisi	14
Şekil 2.6. Robot döküm tekniğini şematik görüntüsü.....	15
Şekil 2.8. Ekstrüzyon yöntemi ile filament üretimi	17
Şekil 2.9. Nano dolgu türlerinin şematik görüntüsü	19
Şekil 3.1. Nanopartiküllerin matris içinde ayrılma ve dağılma şeması.....	20
Şekil 3.2. Grafen düzleminin silindir şeklinde sarılarak elde edilen karbon nanotüp şeması.	21
Şekil 3.3. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik gösterimi	22
Şekil 4.1. MWCNT/ABS nanokompozit (750 g) filament formunda ABS makarası üzerine sarılmıştır.	28
Şekil 4.2. Üç boyutlu yazıcıda baskılanan, darbe testi, çekme testi ve iletkenlik testi numuneleri.	29
Şekil 4.3. FDM tipi üç boyutlu yazıcı (a), farklı doluluk oranları (b).....	29
Şekil 5.1. ABS ve MWCNT/ABS nanokompozit filamentlerin MFI değerleri.....	34
Şekil 5.2. Çeşitli büyütme oranlarında 3B baskılanan C0-250 (ABS) (a) ve C3-250 (nanokompozit) (b) numunelerinin SEM görüntüleri	35
Şekil 5.3. MWCNT nano dolguların farklı büyütme oranlarında SEM görüntüsü(a)	36
Şekil 5.4. Çeşitli büyütme oranlarında 3B yazdırılan C5-250(a) ve C10-250 nanokompozitlerin (b) SEM görüntüleri.	37
Şekil 5.5. 3B yazdırılmış C3-250(a) C5-250(b) ve 100k x büyütmede SEM görüntüleri.	38
Şekil 5.6. Dolgu içeriğinin bir fonksiyonu olarak numunelerin hacim direnci (a), baskı sıcaklığının bir fonksiyonu olarak %10 wt MWCNT dolu ABS filamentin hacim direnci (b)	40
Şekil 5.7. 3B yazdırılmış C0-250 (ABS), C3-250, C5-250 ve C10-250 nanokompozit numunelerinin çekme testi grafiği.....	41
Şekil 5.8. Dolgu içeriğinin bir fonksiyonu olarak numunelerin güçlü yönlerini etkiler.....	42

Şekil 5.9. 3B yazdırılmış C0-250 (neat ABS), C3-250, C5-250 ve C10-250 nanokompozitlerin TGA termogramları.....	43
--	----





ÜÇ BOYUTLU YAZICILAR İÇİN KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ NANOKOMPOZİT FİLAMENTLERİN ÜRETİLMESİ

ÖZET

Üç Boyutlu (3B) baskılama ile üretim tekniği sağladığı önemli avantajlardan dolayı hem akademik hem de endüstriyel alanlarda büyük ilgi görmektedir. 3B baskı teknolojisi prototip ürün üretimini geride bırakıp artık nihai ürün üretimine doğru hızla ilerlemektedir. Bu noktada 3B baskılama sarf malzemesi olarak kullanılan termoplastik filamentler yeterli mekanik özellikler sergileyememektedir. Tez çalışmamızın amacı nano katkıları yardımıyla filamentlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve filamentlere fonksiyonellik kazandırmaktır. Nano dolgular uygun karıştırma yöntemleri ile termoplastik malzeme içine dağıtılarak iletken filamentlerin üretilmesi planlanmıştır. Elde edilen nanokompozit filamentler 3 boyutlu yazıcılarla test numunesi formuna dönüştürülerek karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

% 3, 5 ve 10 nanodolgu içeren çok duvarlı karbon nanotüp/akrilonitril-butadien-stiren (MWCNT/ABS) nanokompozit filamentler, ergiyik depolama ile modelleme (FDM) tipi üç boyutlu (3B) baskı tekniğini kullanmak üzere filament formuna getirilmiştir. Karakterizasyon testlerinin sonucu olarak, MWCNT'nin optimum 3D baskı sıcaklığı ve ihtiva oranı sırasıyla 250°C ve 10 % olarak belirlenmiştir. Elde edilen en optimum iletkenlik değeri olarak 2,13E7 ohm.cm'dir. ABS matrisinde MWCNT'nin varlığı, elastikiyet modülü ve termal özelliklerinde önemli bir iyileşme sağlamıştır, ancak kopma uzaması ve darbe mukavemetinde azalma gözlenmiştir. Bu çalışmada, ABS matrisindeki MWCNT nanodolguların 3D basılı numune morfolojisinde köpük benzeri gözenekli yapılar oluşturmuştur ve bu yapılar çekme dayanımının düşmesine neden olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Eklemeli imalat, 3B baskılama, elektriksel özellikler, monofilament, ergiyik depolama ile modelleme, nano kompozit



PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE REINFORCED NANOCOMPOSITE FILAMENTS FOR 3-D PRINTERS

ABSTRACT

Three-dimensional (3D) printing, the production technique has great interest in both academic and industrial areas, due to its significant advantages. 3D printing technology is now moving rapidly toward final product production, leaving prototype product production behind. At this point, thermoplastic filaments used as 3D printing supplies do not exhibit sufficient mechanical properties. The purpose of our thesis study is to improve the mechanical properties of filaments and to bring functionality to filaments with the help of nanoparticles. The nanoparticles are intended to be distributed into thermoplastic material with appropriate mixing methods to produce conductive filaments. The resulting nanocomposite filaments were converted into test sample form with 3-dimensional printers, and the characterisation tests were performed.

The multi-walled carbon nanotube/acrylonitrile-butadiene-styrene (MWCNT/ABS) nanocomposite filaments containing 3, 5, and 10 wt% nanofiller were prepared by an extruder to use the fused deposition modeling (FDM) type three-dimensional (3D) printing technique. The functional MWCNT/ABS nanocomposites were converted into monofilament form by a special extrusion die. As a result of characterization tests, the optimum 3D printing temperature and loading ratio of MWCNT are determined as 250 °C and 10 wt%, respectively. This sample, which has the lowest volume resistivity as 2.13E7 ohm.cm. The presence of MWCNT in ABS matrix resulted in a significant improvement in elastic modulus and thermal properties, but a decrease in elongation at break and impact strength. In this study, it was revealed that the MWCNT nanofiller in ABS matrix can change the morphology of the 3D printed sample as foam-like porous structures, which possibly leads to reduced resistance to stress.

Keywords: Additive manufacturing, 3D printing, electrical properties, monofilament, fused deposition modelling, nanocomposites

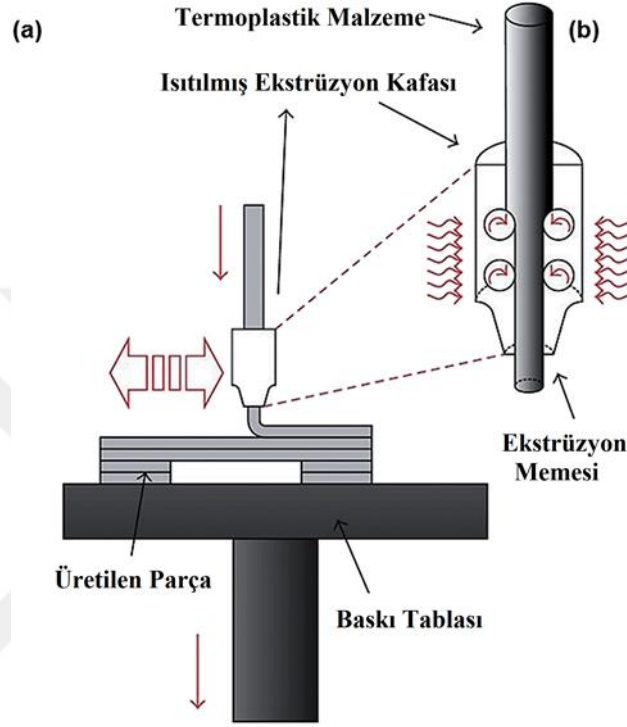


1. GİRİŞ

Üç Boyutlu baskılama ile üretim tekniği sağladığı önemli avantajlardan dolayı hem akademik hem de endüstriyel alanlarda büyük ilgi görmektedir. Kompleks şekillerin hızlı ve kolay basılmasına yardımcı olan bu teknik havacılık, otomotiv, medikal ve elektronik sektörlerinde giderek yaygınlaşmaktadır [1,2]. 3B baskılama teknolojisi kolay kullanımı, uygun maliyeti, geniş ölçek aralığı ve birçok malzemeye (polimer, metal ve seramik) uygulanabilir olması gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bu özelliklere sahip olmasından dolayı mikro elektronik ve mikro sistemlerden (sensörler, çipler vb.) havacılık yapılarına kadar (uçak motor kolu ve tank düzeleri gibi) birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır [3].

3B baskılama teknolojisi ile nanokompozit teknolojisinin bir araya gelmesiyle üç boyutlu mühendislik malzemelerine özellik optimizasyonu ve çok fonksiyonluluk kazandırılmaktadır. Nano katkıların 3B baskılama teknolojisine dahil edilmesi sadece iyi fonksiyonluluğa (elektriksel iletkenlik, elektromekanik/kimyasal duyarlılık, mekanik dayanım) kazandırmakla kalmayıp ayrıca malzemelerin baskılanabilirlik özelliklerini de iyileştirmektedir [4]. Nanoteknoloji ile 3B baskılama teknolojilerinin kombinasyonundan faydalanabilmek için çeşitli nanomalzeme ve nanokompozitlerin geliştirilmesi gerekmektedir. İki teknolojinin bir arada kullanılması birçok avantaj sağladığı gibi, diğer bir yandan nanokompozit üretim zorluğu ve yüksek maliyet gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Ekstrüzyon bazlı 3B yazıcı tekniğinde viskozite artışı ya da nano partiküllerin agregasyonu nedeniyle nozül tıkanmaları yaşanmaktadır. Bu nedenle nano dolguların 3B yazıcı sarf malzemeleri içerisinde uygun dağıtma stratejilerinin belirlenmesi oldukça önemlidir [5,6].

Akademik ve endüstriyel olarak kullanılan farklı sarf malzemeler ile çalışan 3B baskılama teknikleri bulunmaktadır. Eriyik depolama ile modelleme (Fused Deposition Modelling, FDM) tekniği ticari olarak en yaygın kullanılan 3B baskılama tekniğidir. Şekil 1’de şematik olarak gösterilen bu teknik çeşitli geometrilerde farklı malzemelerle (polimer, seramik ve polimer-metal kompozitler vb.) baskılamaya olanak tanımaktadır [7].



Şekil 1.1. Eriyik depolamayla üç boyutlu baskılama metodunun şematik görüntüsü (FDM)

Bu metot filament formunda bulunan termoplastik polimerik malzemelerin sıcaklık yardımıyla eritilip ekstrüde edilmesine dayanmaktadır. Ekstrüde olan malzeme destek tablası üzerine katman katman depolanarak 3B şekiller üretilmektedir. Kısaca eritilerek depolanan malzeme soğuduğunda katılaşmaktadır. Bu baskılama tekniğinde en çok kullanılan termoplastik polimerler polilaktik asit (PLA) ve akrilonitril bütadien stirendir (ABS). FDM üretim tekniği birçok avantaja sahip olmasının yanında, yüksek sıcaklıklarda malzeme degradasyonu ve eriyik plastiğin yüksek viskozitelere sahip olması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Yüksek seviyelerde nano dolguların baskı malzemelerinde kullanılması polimerin reolojik davranışını modifiye etmekte ve kolay ekstrüde edilerek depolanmasını sağlamaktadır.[8]



Şekil 1.2. Nano kompozit malzemenin 3B yazıcı memesinden akışının şeması

Castro ve ark.[9] kıkırdak rejenerasyonunu önlemek amacıyla biyoaktif nanokompozit malzeme geliştirmişlerdir. Nanokil/PLA nanokompozitlerini çift vidalı ekstrüzyon yöntemiyle elde ettikten sonra 3B yazıcılarla doku iskelesi üretilmiştir. Ahmadi ve arkadaşları [10] kulaklıkların akustik performansını geliştirmek amacıyla nanokompozit malzeme geliştirerek 3B yazıcı ile kulaklık üretmişlerdir. Çalışmalarında ABS/nanokil nanokompozitlerini (%4 kil) filament formuna getirdikten sonra FDM 3B baskılama tekniğini kullanarak kulaklıklar üretilmiştir. Yapılan araştırmada nanokompozit kulaklığın ses geçişi kaybında ve gürültü azaltmada saf ABS kulaklığa göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Leigh ve ark. [11] 3B yazıcılara yönelik düşük maliyetli iletken nanokompozit filament üretimi üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Baskılama hammaddesi olarak biyobozunur polikaprolakton (PCL) ve karbon siyahı kullanılmıştır. 3 mm kalınlığında nano kompozit filamentler çözücü karıştırma metoduyla hazırlanmıştır. Daha sonra solvent buharlaştırılıp kalan katı malzeme ısı altında cam tabakalar arasında yuvarlanarak filament formuna getirilmiştir. Hazırlanan iletken nano kompozit malzeme ile elektronik sensör geliştirilerek mekanik bükülme hassasiyeti ve kapasitans değişimleri incelenmiştir.

Doktora çalışması kapsamında nano katkıları kullanarak termoplastik malzemelerin mekanik özelliklerinde iyileşmeler gözlenmesi planlanmıştır. Ayrıca 3B baskılamada geniş kullanım alanlarına henüz sahip olmayan ticari polimerlerin nano katkılarıyla baskılanabilirlik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



2. EKLEMELİ İMALAT (ÜÇ BOYUTLU BASKILAMA)

Eklemeli imalat, geleneksel üretim metodolojilerinin aksine, genellikle katman katman olmak üzere 3B model verilerinden nesneler yapmak için malzemeleri birleştirebilen bir teknoloji olarak tanımlanır. 3B baskı makinesi, dijital bir modelden gelen verileri okur ve üç boyutlu nesne üretmek için ardışık sıvı, toz veya tabaka malzeme katmanlarını katmanlar halinde bırakır veya ekler. Aslında, “3B baskı” veya “hızlı prototipleme” terimleri, katmanlı üretimin eş anlamlısı olarak tanımlanır.

Üç boyutlu baskılama süreçleri 20 yılı aşkın bir süredir geliştirilmiş ve havacılık, otomotiv, biyomedikal, dijital sanat, mimari tasarım vb. alanlarda kullanılmaya devam etmektedir. Bu teknoloji, karmaşık şekillere sahip nesneler oluşturabilmesi, bileşenler parçaların montaj gerektirmeden birleşik basılması, daha az malzeme israfı ve zararlı kimyasalların minimum kullanımı gibi sayısız fayda sağlamaktadır. Az sayıda üretimi yapılacak parçaların kalıp maliyetlerine ihtiyaç duyulmadan doğrudan üretimini sağlayan bu teknolojiye farklı türde malzeme ihtiyaçları her geçen gün artmaktadır.

2.1. Yaygın Kullanılan Eklemeli İmalat Türleri

Üç boyutlu baskı, malzemenin CAD (bilgisayar destekli tasarım) modeline göre katman katman biriktirilmesini içeren hızlı bir prototipleme sürecidir. Polimer kompozitleri üretmek için kullanılabilecek çeşitli 3B baskı teknolojileri bulunmaktadır. Ergiyik depolama ile modelleme (FDM), Seçici Lazer Sinterleme (SLS) ve Stereolitografi (SLA), farklı malzemeler ile 3B baskı için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Her tekniğin kendine özel avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Malzemeler, parametreler, yüzey özellikleri veya bileşik ürün işlevselliği baskılama tekniklerinin belirleyici özellikleri arasında yer almaktadır.

Tablo 2.1. Yaygın kullanılan üç boyutlu baskılama tekniklerinin özet tablosu

Teknik	Mekanizma	Kullanılan Polimerler	Avantajlar
SLA	Lazer ile tarama ve UV ile sinterleme	Fotokürlenene reçine (epoksi ve akrilik)	Yüksek baskı çözünürlüğü
FDM	Malzeme ekstrüzyonu	PLA, ABS, PETG*, Nylon	Ucuz fiyat, yüksek dayanım, çeşitli malzeme kullanımı
SLS	Lazer ile tarama ve sıcaklık yardımı ile sinterleme	PCL* ve Poliamid tozu	Çok iyi dayanım, toz desteklerin kolay ayrılması

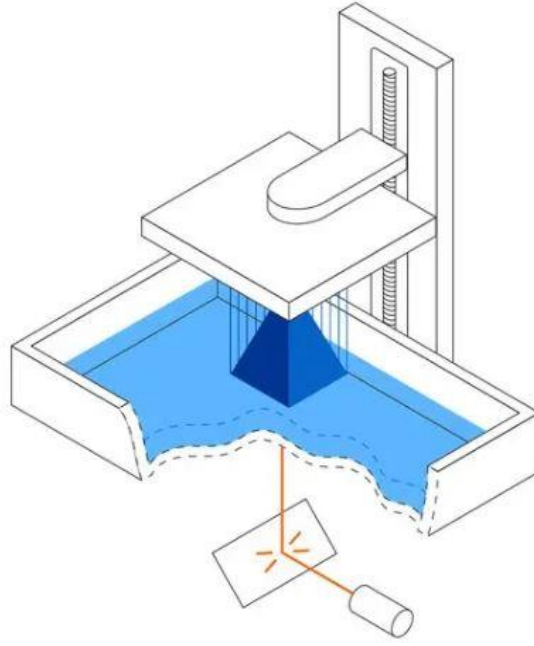
*PETG (polietilen tereftalat glikol), PCL (polikaprolakton)

2.1.1. SLA teknolojisi

Seksenli yıllarda üç boyutlu baskılama tekniği gerçeğe dönüşmüştür. Bu yılların başında mucitlerin aldığı patent önlemlerinden kaynaklı olarak ticari ürünlerin geliştirilmesi oldukça maliyetlidir. On yılın ilk önemli patenti 1981 yılında Japon mucit Dr. Hideo Kodama tarafından alınmıştır. Buluşunu "hızlı prototipleme cihazı" olarak nitelendirmiştir. Daha da önemlisi, lazer ışını kürleme sürecini tanımlayan bir patent için başvuran ilk kişiydi. Ne yazık ki, başvurusundan bir yıl sonra patenti finanse etmekten vazgeçtiği için patenti hiçbir zaman geçmemiştir. O sırada 1984'te bir patentle öne çıkan üç Fransız mucit Jean-Claude André, Olivier de Witte ve Alain le Méhauté, Fransız teknoloji firması Alcatel ve Fransız Ulusal Bilimsel Araştırma Merkezi (CNRS) için çalışan meslektaşlarıdır. Dr. Kodama'nın karmaşık parçalar üretmek için "hızlı prototipleme cihazı" odağını izlediler. De Witte, katı çizimleri kürlemek için lazerlerle çalışma konusunda daha önce deneyime sahipti ve bu teknolojiyi hızlı prototiplemede kullanılacak en iyi seçenek olarak görmüştür. Ne yazık ki, Alcatel ve CNRS'deki işverenleri teknolojiyle ilgilenmedi ve üçlü, patent başvurusunda bulunduktan sonra projelerini finanse edemedi ve onları fikirden vazgeçmeye zorladı. Fransız üçlünün havuzunun karşısında, ABD Patent Ofisi, Bill Masters'a şu anda 3D baskı şemsiyesi altına giren herhangi bir teknoloji türü için onaylanmış ilk patenti verdi.

Masters ayrıca tasarımı için 30'dan fazla patent doldurduktan sonra kanonun mucidi olmuştur. Masters'ın nihayetinde büyüyen kayak işine odaklanmak için (1990'ların başında çalışan bir makine ürettikten sonra) 3D baskı konusundaki çalışmalarını terk etmiştir. 3D baskının babası Charles “Chuck” Hull 1984'te, Fransa'daki üçlünün kendileri için başvuruda bulunmasından sadece üç hafta sonra bir stereolitografi sistemi için patent başvurusunda bulunmuştur. Hull'un fikri, küçük özel parçalar oluşturmak için ışığa duyarlı reçineyi katman katman kürlemek için şirketinin UV lambalarını kullanmaktı. Patenti 1986 yılında onaylandı ve kendi şirketini kurdu: 3D Systems. İki yıl sonra, 1988'de çığır açan ilk ticari 3D yazıcıyı – SLA-1'i – piyasaya sürmüştür. Muhteşem makinenin ötesinde, Hull, bugüne kadar 3D baskı endüstrisi için çok önemli olan STL dosya formatını ve dijital dilimleme sürecini de geliştirmiştir.

SLA, kürlenmemiş reçineyi katman katman fotopolimerize etmek için UV lazer ışını kullanan bir 3D baskı teknolojisi biçimidir. Eklemeli imalat teknolojisinin ilk ve en eski yöntemi olan bu teknikte sıvı halde bulunan fotopolimerler kullanılmaktadır. İlk katman UV-lazeri ile katılaştırıldıktan sonra diğer katmanın katılma işlemi başlamaktadır. Platform aşağı doğru inerek katman katman CAD modelinin tamamı meydana gelmektedir (Şekil 2.1). Baskılama tamamlandıktan sonra kürlenmeden kalan sıvı reçine tekrar kullanılabilir [12]. İstenilen özelliklerin hassasiyetine göre tekrar post kürleme işlemi yapılabilir. Akrilik ve epoksi polimerleri genellikle bu teknolojiye kullanılmaktadır. Son ürün kalitesi lazerin hassasiyetine, tarama hızına ve baskı çözünürlüğüne bağlıdır. Nozül kullanılmadığı için malzemenin tıkanma gibi bir ihtimali bulunmamaktadır. Bu teknik sayesinde yüksek çözünürlükte ve yüksek hassasiyetle üretimler yapılabilir. Özellikle kuyumculuk sektörü küçük ve yüksek çözünürlüklü parçaların üretilmesinde yaygın olarak SLA teknolojisini kullanmaktadır. Diğer bir yandan SLA teknolojisi pahalı, göreceli olarak yavaş ve sınırlı olarak malzeme kullanımına sahiptir.



Şekil 2.1. Katı model oluşumunda SLA Teknolojisinin şematik gösterimi

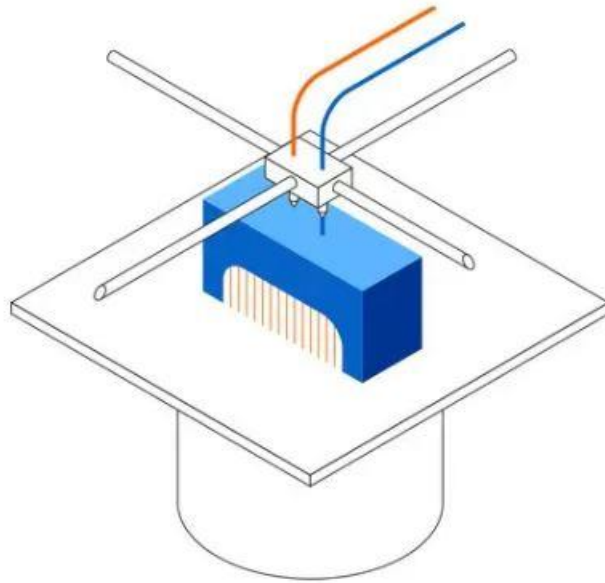
2.1.2. Ergiyik depolama ile modelleme (FDM)

1988'de Stratasys'in kurucu ortaklarından Scott Crump tarafından ilk FDM makinesinin patenti alınmıştır. Patentin verilmesi 1992'ye kadar sürmüştü, ancak Stratasys yeni FDM makineleriyle 3D baskıda hızla liderliği kapmıştır. 1993 yılında, MIT profesörü Emanuel Sachs sözlükle "3D baskı" terimini tanıtmayla birlikte eskiden "hızlı prototipleme" olarak bilinen endüstri yeni bir soluk kazanmıştır. Bir sonraki önemli gelişme 2004 yılında Adrian Bowyer'ın RepRap hareketini başlatmasıyla geldi. Amacı, daha fazla 3D yazıcı üretmek için 3D yazıcıları kullanmak ve böylece kendi kendini kopyalayan makineler yaratmaktır. Üreticiler tarafından hızla kabul eden bu teknoloji sayesinde 3D yazıcılar üreten 3D yazıcı tarlaları kurulmuştur.

Objet'in piyasada bulunan ilk masaüstü 3D yazıcıyı tanıtmayla, 2006'da sektör bir başka büyük atılım yaptı ve ev hobileri için 3D baskı deneyebilecekleri yeni bir çağı başlattı. 2009'da sona eren patentler, rakiplerin yeni "kendin yap" yazıcı kitleriyle pazara hızlı girmesini sağlamıştır. En dikkate değer "kendin yap" kiti sağlayıcıları, her ikisi de patent süresinin dolmasından kısa bir süre sonra 2009'da FDM ürünlerini tanıtan BfB Rapman ve Makerbot'tur. Masa tipi FDM yazıcılarının çoğalması,

fiyatların ucuzlamasına ve bununla birlikte çok çeşitli alanlarda kullanımlara başlanmıştır.

FDM tekniği, üç boyutlu baskılama teknolojisinin en temel ve en yaygın kullanılan yöntemidir. Genellikle termoplastik malzemelerin kullanıldığı bu teknikte erime sıcaklıklarının düşük olmasından dolayı PLA ve ABS polimerleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu proseste polimerik filamentler baskılama kafasına beslenerek nozölden sıcaklık yardımı ile ekstrude edilerek erilmektedir ve baskı platformu üzerinde katman katman katılaştırılarak üç boyutlu parçanın üretimi sağlanmaktadır (Şekil 2.2). Baskılama parametreleri ile katman kalınlığı, baskılama hızı ve malzeme doluluğu ayarlanabilmektedir. Ergiyik depolama ile modellemenin en faydalı yönleri düşük fiyatı, hızlı prototiplemeye imkân tanınması ve basit bir prosedüre sahip olmasıdır. Farklı malzemeler aynı anda farklı nozüller kullanarak multifonksiyonel parçaların üretilmesi sağlanmaktadır. Sadece hızlı katılma için uygun vizkoziteye sahip termoplastik malzemelerin kullanılması bu tekniğin kısıtlanmasına neden olmaktadır.



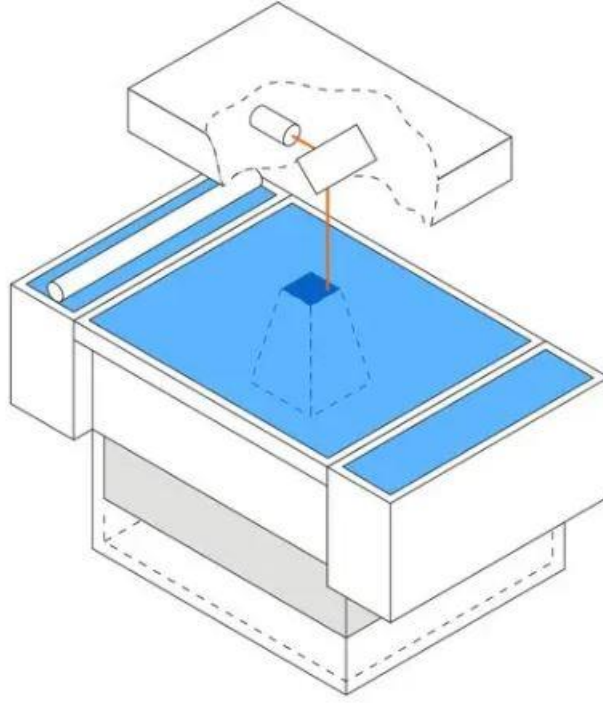
Şekil 2.2. Ergiyik Depolama ile Modelleme (FDM) tekniğinin şematik görüntüsü

2.1.3. Seçici lazer sinterleme (SLS) tekniği

Bu yöntem, katmanları kaynaştırmak için sıvı konektör yerine lazer ışını kullanmaktadır. Yüksek güçlü lazer ışını ve toz kontrollü ortamlarda etkileşime girer ve her katman için toz kaynaşması gerçekleşir. Piston ile hareket eden platform, son ürüne kadar her adımın ardından indirilir (Şekil 2.3) Kullanılmayan toz, hazır parçadan çıkarılır. Yüksek çözünürlüklü ürünün temel parametreleri lazer gücü, tarama hızı ve toz boyutudur. Bu tekniğin temel avantajları yüksek çözünürlük ve mükemmel kaliteli parçaların üretilmesidir. Açılı parçaların destekli baskılamaya ihtiyacı olmadığı bir baskılama tekniğidir. Açılı parçaların üretilmesinde kullanılmakta olan destek, üretim parçası çevresinde sınırsız toz tarafından sağlanır. En büyük dezavantajı ise, toz eridiğinde ve doğru şekilde karışmadığında oluşan gözenekli modellerin zaman alması ve maliyet oluşturmastır.

SLS 3D baskı, polimer tozunun küçük parçacıklarını birleştirmek için bir lazer kullanır. Bileşenin tüm kesiti taranır, böylece parça katı oluşturulur. İşlem aşağıdaki adımları gibi çalışır:

- Toz haznesi ve üretim alanı ilk olarak polimer erime sıcaklığının hemen altına ısıtılır.
- Yeniden kaplama bıçağı, üretim platformunun üzerine ince bir toz katmanı yayar.
- Ardından bir karbondiyoksit lazeri, bir sonraki katmanın konturunu tarar ve polimer tozunun parçacıklarını seçerek karıştırır.
- Bir katman tamamlandığında, yapı platformu aşağı doğru hareket eder ve bıçak yüzeyi yeniden kaplar. Bu işlem, tüm parça tamamlanana kadar tekrar eder.
- Yazdırma işleminden sonra, parçalar tamamen sinterlenmiş tozla kaplanmıştır. Toz haznesi, parçaların ambalajdan çıkarılabilmesi için soğumalıdır; bu da önemli ölçüde zaman alabilir; bazen 12 saate kadar sürebilir.
- Parçalar daha sonra basınçlı hava ortamıyla temizlenir, ardından kullanıma veya işlem sonrası başka bir işleme hazır olur.



Şekil 2.3. SLS baskılama tekniğinin şematik görüntüsü

2.2 Diğer Eklemeli İmalat Türleri

2.2.1. Yapıştırıcı ile eklemeli imalat (Binder Jetting)

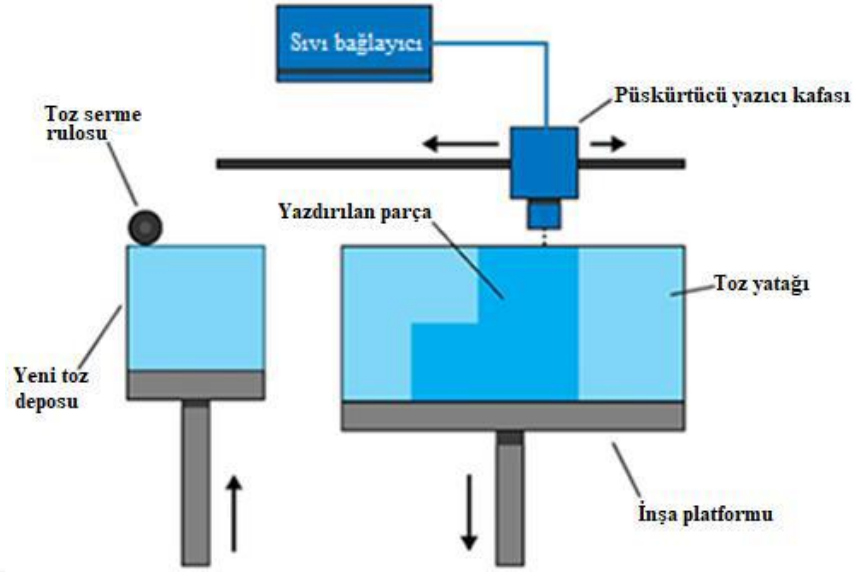
Bu teknoloji ilk olarak Emanuel Sachs ve ekibi tarafından Massachusetts Institute of Technology'de geliştirilmiştir ve 1993'te patenti alınmıştır. Bağlayıcı jeti, özellikle yüksek hacimsel çıktı için katı malzeme üretim yöntemleri arasında bilinir. Katı malzeme üretim teknolojilerinin yanı sıra, basit yaklaşımı ve hızı ile geleneksel kâğıt baskısına da en çok benzer. Bağlayıcı, son ürünü oluşturan toz katmanları boyunca hareket eden mürekkep gibi çalışır. Buna karşın, diğer birçok 3B yazdırma biçimi, malzemeyi birlikte ekstrüze eden, eriten veya kaynak yapan tek noktalı (genellikle lazer veya meme) parçalar oluşturur. Bu tür işlemler, her bir parçayı tek bir noktadan, katmanlar halinde çizmek için önemli ölçüde daha fazla malzeme ve zaman gerektirir.

CAD dosyalarından doğrudan 3B baskı, dökümhanenin aylarca süren teslim sürelerini ve ahşap veya metalden oluşturulan geleneksel desenlerin yüksek maliyetlerini ortadan kaldırmayı sağlar. Üç boyutlu tasarım özgürlüğü, tasarımcıların güvenilir döküm

işlemiyle üretilen parçaları yenilemelerine olanak tanır. Geleneksel süreçlerde mümkün olmayan hafiflik ve optimize parça performansı sağlayan karmaşık, birleştirilmiş geometriler oluşturur. Yüksek hızları ve malzeme esnekliği sayesinde, 3B baskı yöntemlerinde tek başına, geleneksel yüksek hacimli üretimi dönüştürebilen ve 3B baskının tasarım, maliyet ve sürdürülebilirlik avantajlarını kitlelere sunan bir teknoloji olarak bağlayıcı jeti kullanılmaktadır. Bağlayıcı jeti, toz parçacıklarını birleştirmek için seçici olarak birikim yapmak üzere sıvı yapıştırıcıyı kullanır.

- I. İlk olarak, yeniden kaplama bıçağı, yapı platformu üzerine ince bir toz tabakası yayar.
- II. Ardından, mürekkep püskürtmeli püskürtme uçlarına (masaüstü 2D yazıcılarda kullanılan püskürtme uçlarına benzer) sahip bir taşıyıcı yatağın üzerinden geçerek toz parçacıklarını birbirine bağlayan bağlayıcı bir maddenin (tutkal) damlacıklarını seçici olarak biriktirir. Tam renkli Binder Jetting'de renkli mürekkep de bu adım sırasında biriktirilir. Her damlanın boyutu yaklaşık 80 µm çapındadır, bu nedenle iyi çözünürlük elde edilebilir.
- III. Katman tamamlandığında, yapı platformu aşağı doğru hareket eder ve bıçak yüzeyi yeniden kaplar. İşlem daha sonra tüm parça tamamlanana kadar tekrarlanır.
- IV. Baskı sonrası parça toz içinde kapsülленir ve kurlaşmaya ve mukavemet kazanmaya bırakılır. Daha sonra parça toz haznesinden çıkarılır ve bağlanmamış, fazla toz basınçlı hava ile temizlenir.

Bu teknikte toz yatağının yüksek maliyeti, sert yüzeye cila, yazdırılan parçaların nispeten düşük çözünürlüğü ve işlem sonrası işlemler (örn. Termal sinterleme) gibi bazı dezavantajlar vardır.



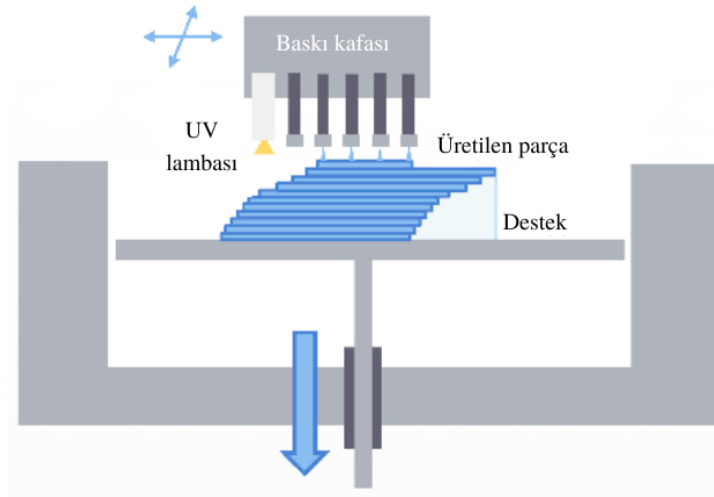
Şekil 2.4. Yapıştırıcı ile eklemeli imalat yönteminin şematik görüntüsü

2.2.2. Polyjet püskürtmeli baskı teknolojisi

PolyJet, binlerce fotopolimer damlacıklarını bir yapı platformuna püskürterek ve bunları bir UV ışığıyla katılaştırarak parçalar oluşturan bir 3D baskı teknolojisidir. Şu anda mevcut olan en hızlı ve en doğru 3D baskı teknolojilerinden biridir. Fotopolimer damlacıklarını püskürten ve UV ışığıyla iyileştiren ilk 3D yazıcı, 2000 yılında Objet-Geometries adlı bir şirket tarafından geliştirilmiştir. PolyJet adını verdikleri teknolojinin gelişimini sağlayarak patentlerle koruma altına almışlardır. 2011 yılında Stratasys, ürün yelpazesini MJ çözümlerine genişletmek amacıyla şirketi satın almıştır. Böylece PolyJet adı aynı kalarak artık Stratasys'in yazıcıları için kullanılmaktadır.

- PolyJet yazıcılar bir malzeme konteyneri, bir yapı platformu (ve asansörü), UV ışıklarının ve jetli baskı kafalarının monte edildiği bir arabadan oluşur.
- Baskıya başlamadan önce fotopolimer reçine malzeme kabına dökülmeli ve ısıtılmalıdır. Bu durum, maddenin istenen viskoziteye ulaşmasını sağlar.
- Yazdırma işlemi, taşıyıcının yapı platformu, X eksenini boyunca hareket etmesiyle başlar. Hareket ettikçe, baskı kafaları reçineyi damlacıklar şeklinde yapı platformuna seçici olarak püskürtür. Püskürdükten hemen sonra UV ışıkları onları sürekli büyüyen bir katı haline getirir.

- Birden fazla baskı kafası olduğu için aynı anda farklı malzemeler basılabilir. Bu işlevselliğin örnek bir uygulaması, destek malzemesinin ana malzeme ile aynı anda oluştuğu, destek gerektiren bir parçalardır.
- Tek bir katman tamamlandıktan sonra, yapı platformu bir katman yükseklikte aşağı doğru hareket eder ve parça bitene kadar süreç devam eder.
- PolyJet 3D yazıcılar, aralarında biyo-reçinelerin bile bulunduğu bir çok farklı malzemeyle çalışabilmektedir.

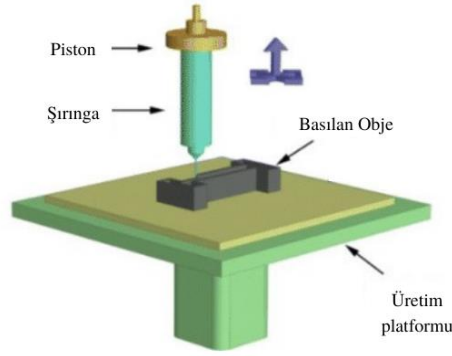


Şekil 2.5. Polyjet Püskürtmeli Baskı Teknolojisi

2.2.3. Robot döküm tekniği

3B çizim olarak da bilinen ekstrüder tabanlı bir işlemdir veya doğrudan mürekkep yazma işlemi gerçekleştirilmektedir. Genellikle bulamaç halde bulunan malzeme basınçlı bir delikten ekstrüze edilir. Platform sabit olan teknikte, orifis başlığı içeri hareket edebilir ürünü üretmek için üç yönün tamamı katmanlara göre hareket edebilir (Şekil 2. 6).

Bu teknik çok çeşitli malzeme esnekliğine sahiptir. Seramikler, süspansiyonlar ve hammadde tutkalları sarf malzeme olarak kullanılabilir. Ham madde yumuşak olduğundan düşük sertliğe sahiptir ve karmaşık tasarımlarda destek kullanılması gerekmektedir.

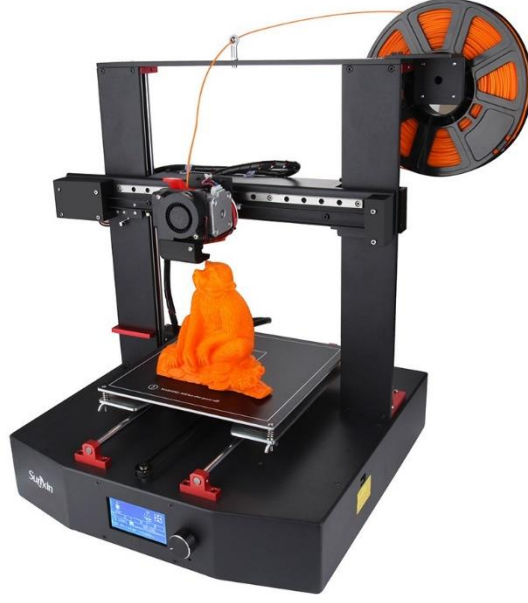


Şekil 2.6. Robot döküm tekniğini şematik görüntüsü

2.3. Filament ile Ergiyik Depolama ile Modelleme

Eklemeli imalat yöntemleri arasında, ergiyik depolama ile modelleme en yaygın tekniklerden biridir. FDM yazıcı düşük maliyeti ve uyumlu malzeme çeşitliliği sayesinde araştırma toplulukları, sektörler ve ev kullanıcıları için uygundur.

Bu teknik, bir termoplastik polimerin sürekli besleme yoluyla ekstrüde edilmesine dayalı bir üretim tekniğidir. Dişli çarklar ile ısıtma bölümüne itilir ve yumuşayana veya eriyene kadar ısıtılır (Şekil 2.7). Ekstrüzyon basıncı, yumuşatılmış malzemeyi nozülde içeri iten filamentin bir kısmı tarafından verilir. Ekstrüder başlığı, yatay bir düzlemde tarama yapabilir ve malzeme akışını başlatıp durdurabilir. Buna ek olarak, baskılama yatağı dikey yönde hareket edebilir. Bir katman tamamlandığında, yatak parçayı aşağı doğru hareket ettirir, böylece daha fazla katman üretilebilir. Sabit oranlı ve sabit kesit çaplı bir malzeme akışı elde etmek için boşaltma basıncı ve nozülün boşaltma yüzeyindeki hareket hızı tüm aşamalarda mümkün olduğunca sabit kalmalıdır [13].



Şekil 2.7. Masa tipi FDM yazıcı modeli örneği

2.3.1 Filament üretimi

Üç Boyutlu yazıcı filamentleri genellikle eriyik ekstrüzyon yöntemi ile üretilir. Eriyik ekstrüzyon; borular, tüpler, lifler ve filmler gibi polimerik malzemelerin yapımında kullanılan sürekli bir üretim yöntemidir. Ekstrüzyon işlemi sonrasında ekstrüder kafasından eriyik halde çıkan malzeme soğutma tanklarına girerek çapın oryantasyonunu sağlanmaktadır. Sıcak sudan çıkan malzeme çekici mekanizması ile gerdirilerek çap hassasiyeti dengelenmektedir. Çekici mekanizmasından sonra iki eksenli lazer yardımı ile sürekli olarak yüksek hassasiyette üretim yapılabilir. Daha sonra aküleme mekanizmasına aktarılarak makara üretimi esnasında operatöre zaman kazandırılmaktadır. Aküleme bölümünden sonra sarıcı ünitesine aktararak makara üzerine monofilamentlerin sarımı gerçekleştirilmektedir. (Şekil 2.8)



Şekil 2.8. Ekstrüzyon yöntemi ile filament üretimi

Tek vidalı ekstrüderler genellikle geleneksel polimer için kullanılırken çift vidalı ekstrüderler çoğunlukla polimerlerin ve katkı maddelerinin eriyik karışımı için kullanılır. Pigmentler, takviyeler ve dolgu malzemelerinde iyi dağılımı elde etmek için homojen ve tutarlı karıştırma sağlayan çift vidalı ekstrüderler tercih edilmektedir.

Filament üretimi esnasında yüksek basınçlamaya ihtiyaç duyulduğu için tek vidalı ekstrüder tercih edilmiştir. Çift vidalı ekstruder iyi karışım için etkili olsa da iyi basınçlama konusunda yetersiz kalmaktadır. Çap hassasiyetinin en üst seviyede olması için iyi basınçlama filament üretimi konusunda oldukça önemlidir.

2.3.2. FDM teknolojisinde kullanılan malzemeler

FDM'de en sık kullanılan termoplastik polimerler; Akrilonitril-butadien-stiren (ABS) ve polilaktik asit (PLA), Polikarbonat (PC), poliamit (PA), polistiren (PS), termoplastik poliüretan (TPU), polipropilen (PP) ve policaprolaktondur (PCL).

Savunma ve havacılık sanayisinde kullanılmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı termoplastikler olan Polieterimit (PEI) ve polietereter keton (PEEK) FDM baskı sürecine uyarlanmaktadır.

FDM prosesinde kullanılan malzemeler arasında en popüler malzeme ABS'dir. Yüksek sertlik ve mukavemet, kolay işleme özellikleri, kimyasal direnç, boyut dengesi ve iyi yüzey kaplama özelliklerine sahiptir. Bu termoplastik polimer otomotiv sektörü,

elektronik cihazlar, ev aletleri vb. gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.3. FDM proses parametreleri

FDM, çok sayıda parametre içeren karmaşık bir işlemdir. Bu parametreler parça kalitesini ve malzeme özelliklerini (örn. Mekanik özellikler) etkiler. FDM hızlı prototipteknolojisi iyi parça kalitesi, yüksek verimlilik oranı, güvenlik, düşük üretim maliyeti ve kısa teslim süresi sağlayabilir. Bu hedeflere ulaşmak için uygun süreç parametreleri değerlendirilmelidir.

FDM ürünlerinin maliyetlerini ve kalitesini etkileyebilecek ana parametreler aşağıdaki gibidir.

- Yapı oryantasyonu: Parçanın üretim platformunda X, Y, Z eksenlerine göre büyütüleceği yöndür.
- Katman kalınlığı (veya yüksekliği): Yazdırma nozülünden yerleştirilen katmanın kalınlığıdır. Katman kalınlığının değeri, genellikle 0.1-1 mm aralığındaki nozül boyutuna bağlıdır.
- Raster açısı: XY parça katmanındaki X eksenine göre tarama nozülü yollarının açısıdır. 0° - 90° arasındaki tipik raster açıları kullanılır.
- Raster genişliği (Ekmek kızartma genişliği): Nozül boyutuna bağlı olarak, biriken malzemenin genişliğidir. Genellikle raster genişliğinin daha büyük olması daha güçlü bir iç alan sağlarken, daha küçük olan daha az üretim süresi ve malzeme tüketir.
- Kontur genişliği: Raster genişliğine benzer şekilde kontur aracı yolunun genişliği.
- Kontur sayısı: İç parça eğrilerinin etrafında oluşan kontur sayısıdır. Daha fazla kontur sayısı, çevresel parça duvarlarını iyileştirebilir.
- Konturdan kontura hava boşluğu: Hava boşluğuna benzer şekilde, çoklu konturlar kullanıldığında konturlar arasındaki boşluktur.
- Çevreyi tarama hava boşluğuna: En iç kontur ile raster kenarı arasındaki boşluk konturun içine doldurulur.

3. POLİMER NANOKOMPOZİTLER

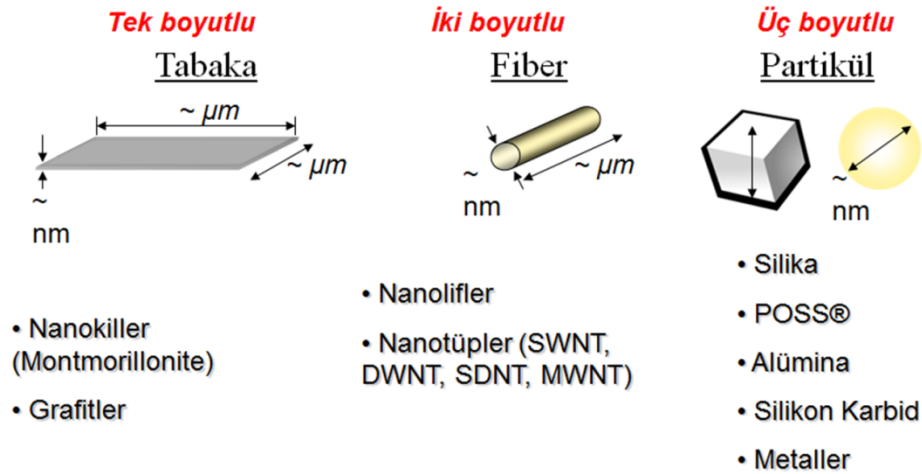
Nano dolgu malzemelerinin dikkat çekici özellikleri sayesinde son yirmi yıl içinde hem akademik hem de endüstriyel alanda yüksek bir öneme kavuşmuştur. Polimer nanokompozitler polimerik malzeme (termoplastik, termoset ve elastomer gibi) olarak malzemelerden ve nanoparçacıklardan meydana gelmektedir.

Kompozitler inorganik dolgu parçacıklarının karakteristik boyutuna göre ayırt edilir: (I) mikrometre ölçeğinde dolgu malzemeleri içeren geleneksel kompozitler veya mikro kompozitlerdir, (ii) en az 100 nm'den küçük karakteristik boyutuna sahip nanometre ölçeğinde dolgu malzemeleri içeren nanokompozitler. Nano dolgular genellikle nanometre boyutundaki boyutlara göre sınıflandırılır.

-Tek boyutu nanodolgu (1-D); katmanlı silikat, nanokil, mika ve grafen nanoplatelet gibi katmanlı yapısal form içerir.

-İki boyutu nanodolgu (2-D); örneğin karbon çubuklar, karbon nanotüper ve selüloz nanoçubukları içerir.

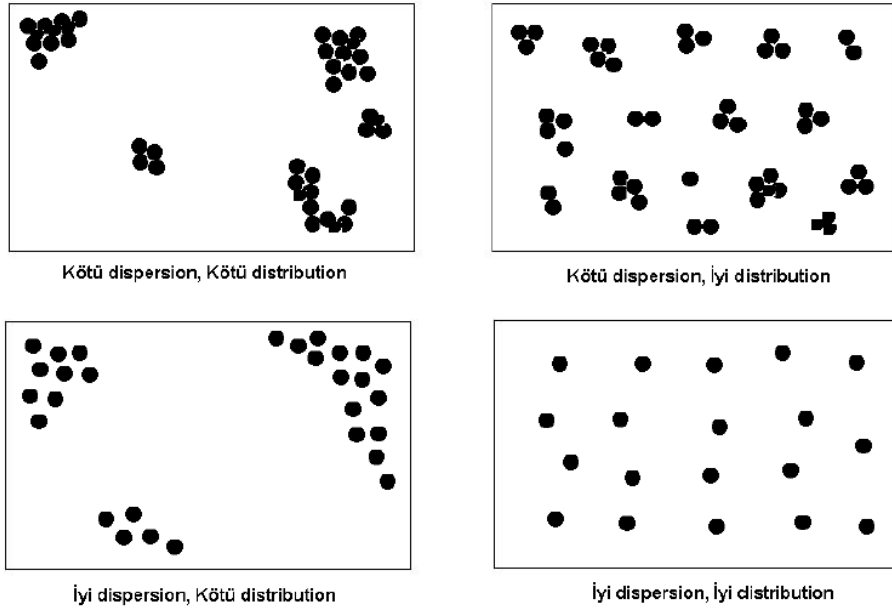
-Üç boyutu nanodolgu (3-D) karbon siyahı, silika dioksit ve titanyum oksit gibi küresel parçacıklar içerir.



Şekil 2.9. Nano dolgu türlerinin şematik görüntüsü

Nano dolgular ile elde edilen nanokompozitlerde polimer üzerinde mekanik, termal, optik, elektriksel ve kimyasal özelliklerinde dikkate değer iyileştirmeler sağlanmıştır. Tüm bu olumlu etkileri elde etmek için nano dolguların polimer matris içinde

dağılması etkili bir rol oynar. Nanokompozit üretiminde en önemli sorun, kötü dağılım ve sonucunda meydana gelen topaklanmadır [14].



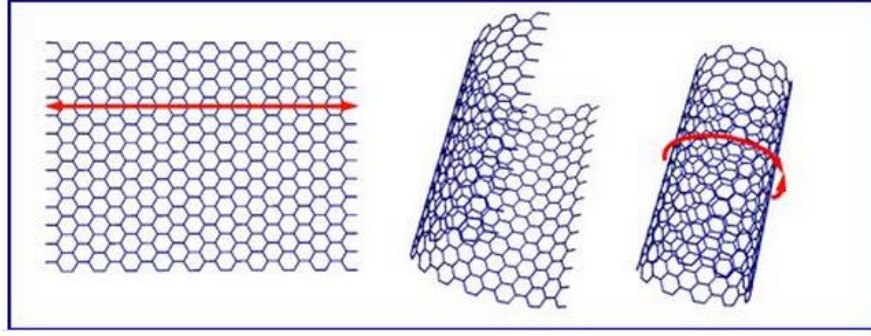
Şekil 3.1. Nanopartiküllerin matris içinde ayrılma ve dağılma şeması

3.1. Karbon Nanotüpler (CNT)

Karbon nanotüpler (CNT), altıgen bir karbon atomları dizisinin yuvarlanmış yaprakları olan 2D nanomalzemedir. Karbon nanotüpler ilk olarak Baker ve ark. tarafından gözlemlenmiştir. 1970'lerde ancak Iijima ve Al. tarafından 1991'de yeniden keşfedilmiştir. Dikkat çekici fiziksel, mekanik ve elektrik özellikleri nedeniyle, karbon nanotüpler nano dolgu olarak kullanılmaktadır.

Karbon nanotüpler eşmerkezli duvarların sayısına göre tanımlanır: Tek katmanlı karbon atomları olan tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çeşitli koaksiyel karbon tüp katmanlarına sahip çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT). (Şekil3.2)

Çeşitli çaplara, yüzey kimyası, en-boy oranı, kristallik ve saflığa ulaşmak için çeşitli karbon nanotüp sentez yöntemleri kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Grafen düzleminin silindir şeklinde sarılarak elde edilen karbon nanotüp şeması.

Karbon nanotüp genellikle $\sim 1\text{--}50$ nm aralığında çaplara ve birçok mikron farklı boyutta uzunluklarına sahiptir. Çok küçük karbon nanotüp boyutu nedeniyle, fiziksel özelliklerinin belirlenmesi diğer dolgu malzemeleri ile karşılaştırıldığında nispeten daha zordur [15].

3.2. CNT Tabanlı Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri

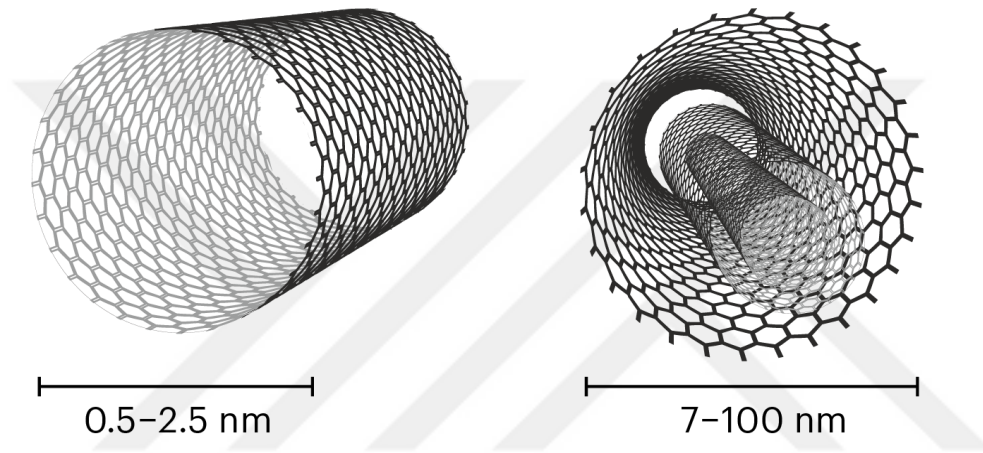
CNT tabanlı polimer nanokompozitler taşıma, otomotiv, havacılık, savunma, spor ürünleri, ve altyapı sektörlerinde kullanılmaya başlamıştır. Buna ek olarak, yüksek elektrik iletkenliğine sahip karbon nanotüp tabanlı polimer nanokompozitler elektrostatik deşarj (ESD) ve elektromanyetik (EMI) koruma malzemesi, devreler ve iletken kaplama olarak kullanılmıştır.

İşleme tekniği, CNTs'nin dağılım seviyesini belirler. CNT tabanlı polimer nanokompozitler genellikle eriyik bileşim, çözelti karıştırma ve yerinde polimerizasyon teknikleri yoluyla üretilir. Bunlara ek olarak, doğrudan eriyik karıştırma yöntemi endüstriyel ölçek ve çevre dostu ürünler için daha ticari bir yöntemdir.

Parçacıklı polimerlerin matrisinin eklenmesi, mekanik özelliklerini iyileştirmeyi amaçlamaktadır (elastikiyet modülü ve çekme mukavemeti). Az miktarda CNT kullanarak, polimerin mekanik özelliklerinde önemli ölçüde iyileştirme sağlanabilmektedir.

CNT'nin mekanik özellikler üzerindeki iyi etkisinin yanı sıra, CNT-polimer bileşimlerinin elektriksel özellikleri de araştırılmıştır. CNT tabanlı nanokompozitler için bilimsel literatürde son derece iletken elektrik özellikleri raporlanmıştır. CNT-polimer bileşimlerinin iletkenliği CNT türü, en boy oranı, yüzey işlevselliği ve CNT

içeriği dahil olmak üzere CNT'lerin özelliklerine bağlıdır. Nanokompozit maddelerin iletkenliği malzemeleri yalıtmadan iletkenliğe geçirip kritik konsantrasyonun üzerine aniden yükselir. Bu kritik dolgu konsantrasyonuna elektriksel perkolasyon eşik konsantrasyonu denir. Perkolasyon eşik konsantrasyonunda, dolgu matriste üç boyutlu bir iletken ağ oluşturur. Bu nedenle elektron dolgudan diğerine tünel edebilir ve bunu yaparken, yalıtkan polimer matrisinin neden olduğu düşük iletkenliği aşar. CNT'nin iç ve en boy oranı perkolasyon eşiğini etkiler. Örneğin, CNT'nin yüksek en boy oranı, polimerde daha küçük CNT perkolasyon eşiği sağlamaktadır.



Şekil 3.3. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik gösterimi

3.3. FDM Teknolojisi İçin Nanokompozit Malzeme Geliştirilmesi

Nanoparçacıklar 3D baskılı parçaların çeşitli özelliklerini (örn. Mekanik ve elektrik) geliştirme potansiyeli sundukları için dikkat çekici bir konu olmuştur. Örneğin, havacılık ve savunma sanayi sektörlerine yüksek mukavemetli ürünler elde edilebilmektedir. Ayrıca, polimer matristeki iletken nanoparçacıkların dağılımı elektronik sensörler, iyi elektromanyetik koruma kalkanları, devreler ve mikropiller gibi çeşitli uygulamalar için 3B baskılı bileşenler üretilmesini mümkün kılar.

Nanodolguların birleştirilmesi nanokompozit filamentinin üretilebilirliğini etkileyebilecek malzemelerin viskozitesini artırır. Yazdırma viskozitesi, nanodolların polimer matrise doğru şekilde dağılmasını sağlamak için karıştırma stratejilerini seçmek için gerekli olan önemli bir konudur. En yaygın karıştırma yöntemi polimerlerin erime noktasında eriyik karıştırma yöntemidir.

Dorigato ve arkadaşlarının [16] çalışmasında ABS ile MWCNT mikserde ön karıştırma yapıldıktan sonra eksturede edilerek filament elde edilmiştir. %6 oranında MWCNT ihtiva eden kompozitin iletkenlik değeri $10E1-10E2$ ohm.cm olarak tespit edilmiştir. Horst ve arkadaşlarının [17] eriyik karıştırma yöntemi ile elde ettiği CNT oranı %15 olan MWCNT/ABS kompozitin iletkenlik değeri $4.1E-1$ ohm.cm olarak tespit edilmiştir. Dul ve arkadaşlarının [18] mikserde ön karıştırma yöntemi kullanarak elde ettiği MWCNT/ABS (%6 MCNT içeriği) nanokompozitin iletkenlik değeri $6E1$ ohm.cm olarak tespit edilmiştir. Thaler ve arkadaşları[19] endüstriyel tip Plasticyl ABS1501 masterbatch malzemesini kullanarak nanokompozit elde etmiştir. %15 MWCNT ihtiva eden masterbatch kullanılarak üretilen kompozitin iletkenlik değeri $1E1$ ohm.cm olarak tespit edilmiştir. Vidakis ve arkadaşlarının[20] çalışmasında CNT içeriği %10 olan masterbatch ile ABS kuru karıştırma yöntemi ile karıştırılmıştır. Elde edilen nanokompozit malzemenin iletkenlik değeri $2E1ohm.m = 2E3$ ohm cm olarak tespit edilmiştir. Schmitz ve arkadaşları [21-22] farklı motor hızlarında yapılan ön karıştırma işleminden sonra tek vidalı ekstruder kullanarak MWCNT ile ABS karışımını sağlamıştır. %3 ve %5 oranlarında MWCNT ihtiva eden nanokompozitlerin iletkenlik değerleri sırasıyla $1E+2$ ohm.cm ve $3E1$ ohm.cm olarak tespit edilmiştir. Dul ve arkadaşları [20] mikserde ön karıştırma yöntemi kullanarak elde ettiği MWCNT/ABS (%10 MCNT içeriği) nanokompozitin iletkenlik değeri $4E-2$ ohm m = 4 ohm olarak tespit edilmiştir. FDM uygulamalarına yönelik geliştirilen MWCNT/ABS nanokompozit çalışmaları Tablo 3.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. FDM uygulamalarına yönelik geliştirilen MWCNT/ABS nanokompozit çalışmaları

CNT Özellikleri Ve İçeriği	ABS	Kompozit Hazırlanma Koşulları	Filament Koşulları	Üretim	Baskı Sıcaklığı (°C)	Hacim direnci, test koşulları ve standart	Ref.
*MWCNT *Nanografi, Türkiye * En/boy oranı: 200-833 *10 wt%	*EX58F *Sabic, Suudi Arabistan	ABS ile kuru karıştırma	*Ekstrüder: -Eş yönlü çift vida -Vida Çapı 16 mm -L/D 25 *Koşullar: -Kovan sıcaklığı: 180, 205, 210, 220, 230 °C -Vida hızı: 5 rpm *Filament Çapı: 1.75 mm		250	*ABS: 8.2E15 ohm.cm *10 wt% MWCNT/ABS: 2.13E7 ohm.cm *Standart: ASTM D257 *Sistem: Keithley 8009, Keithley 6517B *Voltaj (V): 100 V *Sıcaklık: Oda Sıcaklığı *Hacimsel direnç doğrudan meydana gelmiştir. *Numune Geometrisi: Dairesel plaka (yatay yönde baskılanmıştır.) *Numune Ölçüsü -Kalınlık:1 mm -Radyus: 45 mm	Tez
*MWCNT *Nanocyl * En/boy oranı: 158 *6 wt%	*Sinkral® PD L 322 *Versalis S.A, İtalya	* 190 °C de 15 dakika, mikserde karıştırma -rotor hızı, 90 rpm.	*Ekstrüder: -Çift vida -Vida Çapı 16 mm -L/D 25 *Koşullar: -Kovan sıcaklığı: 180, 210, 220, 230, 240 °C -Vida hızı: 5 rpm *Filament Çapı: 1.44 mm		255	*ABS:10E12 ohm.cm *6 wt% MWCNT/ABS: 10E1-10E2 ohm.cm *Standard: ASTM D4496-04 *System: Keithley 6517A 4-point probe (4 mm) *V: 2-30V *Sıcaklık: OS *İletkenlik direç hesaplanarak ölçülmüştür. *Numune Geometrisi: Dog bone (üç farklı düzelmede basılmıştır) *Numune Ölçüsü MD	[16]

*SWCNT *XFnano * En/boy oranı: 407 *15 wt%	*Brasken, Brezilya	*Sıcak karıştırma	*Ekstrüder: -Single screw *Koşullar: -Kovan sıcaklığı: 140-200 °C -Vida hızı: 20 rpm *Filament Çapı: 1.75 mm	240	*ABS: MD * 15 wt% MWCNT/ABS: 4.1E-1 ohm.cm *Standart: MD *Sistem: 2- 4-point prob *V: 1 V *Sıcaklık: OS *Numune Geometrisi: Elektronik devre * Numune Ölçüsü MD	[17]
*MWCNT *Nanocyl * En/boy oranı: 158 *6 wt%	*Sinkral®F322 *Versalis S.A, İtalya	* 190 °C de 15 dakika, mikserde karıştırma -rotor hızı, 90 rpm.	*Ekstrüder: -Eş yönlü çift vida -Vida Çapı 16 mm -L/D 25 *Koşullar: -Kovan sıcaklığı: 180, 205, 210, 220, 230 °C -Vida hızı: 5 rpm *Filament Çapı: 1.75 mm	280	*ABS: ohm.cm *6 wt% MWCNT/ABS: 6E1 ohm.cm *Standart: ASTM D4496-04 *Sistem: 4-point *V: 2-24 V *Sıcaklık: OS *Numune Geometrisi: Danbıl modeli *Numune Ölçüsü Kesit 6 mm × 2 mm), Uzunluk 25 mm	[18]
*MWCNT * NC7000 *Nanocyl * En/boy oranı: 158 *10 wt%	*ABS1501 Magnum 3404 grade *Dow Plastics, USA	*Plasticyl ABS1501 masterbatch (15 wt% MWCNT) ile ABS'nin kuru karışımı	*Ekstrüder: -Eş yönlü çift vida -Vida Çapı 16 mm -L/D 40 *Koşullar: -Kovan sıcaklığı: 205-250 °C -Vida hızı: NA *Filament Çapı: NA	275	*ABS: MD * 10 wt% MWCNT/ABS: 1E1 ohm.cm *Standart: NA *Sistem: HP 4192A empedans ölçer *V: 12 V *Sıcaklık: OS *Numune Geometrisi: Düzlem (dikdörtgen prizma) *Numune Ölçüsü plaka: length: 15 mm, genişlik: 15 mm ve kalınlık: 1 mm	[19]
*MWCNT *Cheaptubes * En/boy oranı: 300 *10 wt%	* ABS 757 *INEOS Styrolution, Almanya	* CNT-ABS-10 masterbatch (10 wt% MWCNT) ile ABS'nin kuru karışımı	*Ekstrüder: Tek vidalı *Koşullar: -Kovan sıcaklığı: 180- 210 °C *Filament Çapı: 1.75 mm	235	*ABS: 1E13 ohm.cm * 10 wt% MWCNT/ABS: 2E1ohm.m =2E3 ohm cm *Standart: MD *Sistem: Keithley 2400, 2-prob *V: MD *Sıcaklık: OS *Numune Geometrisi: MD * Numune Ölçüsü: MD	[20]

*MWCNT *Nanocyl * En/boy oranı: 158 *3 wt%	* Cylolac™ MG47 *Sabic, Brezilya	* 230 °C de 15 dakika, mikserde karıştırma -rotor hızı, 60 rpm.	*Ekstrüder: -Eş yönlü çift vida -Vida Çapı 16 mm -L/D 25 *Koşullar: -Kovan sıcaklığı: 150, 210, 215, 220 °C -Vida Hızı: 10 rpm *Filament Çapı: 1.75 mm	250	*ABS: 1E15 ohm.cm * 3 wt% MWCNT/ABS: 1E+2 ohm.cm *Standart: ASTM D257 *Sistems: -Metrohm-Autolab potentiostat, model PGSTAT302N - Keithley 8009 *V: MD *Sıcaklık: OS *Numune Geometrisi: Kare düzlem * Numune Ölçüsü plate: length: 45 mm, width: 45 mm and thickness: 2 mm *Voltage:NA	[21]
*MWCNT *Nanocyl * En/boy oranı: 158 *5 wt%	* Cylolac™ MG47 *Sabic, Brezilya	* 230 °C de 15 dakika, mikserde karıştırma -rotor hızı, 60 rpm.	*Ekstrüder: -Tek vidalı -Vida Çapı 14 mm -L/D NA *Koşullar: -Kovan sıcaklığı: 100, 200, 220, 230 °C -Vida Hızı: 30 rpm *Filament Çapı 1.75 mm	250	*ABS: 1E15 ohm.cm *5 wt% MWCNT/ABS: 3E1 ohm.cm *Standart: MD *Sistem: Keithley 6220, Keithley 6517A, 2-probe *V: MD *Sıcaklık: OS *Numune Geometrisi: Kare düzlem * Numune Ölçüsü uzunluk: 45 mm, genişlik: 45 mm kalınlık: 2 mm	[22]
*SWCNT -TUBALL, USA - En/boy oranı: 3125 -10 wt% *MWCNT -Nanocyl - En/boy oranı: 158 -10 wt%	*Sinkral®F322 *Versalis S.p.A, Italya	* 190 °C de 15 dakika, mikserde karıştırma -rotor hızı, 90 rpm.	*Ekstrüder: -Tek vidalı -Vida Çapı 14 mm -L/D NA *Koşullar: -Kovan sıcaklığı: 100, 200, 220, 230 °C -Vida Hızı: 30 rpm *Filament Çapı: 1.70 mm	280	*ABS: 1E15 ohm.cm * 10 wt% MWCNT/ABS: 4E-2 ohm m = 4 ohm cm *10 wt% SWCNT/ABS: 1E-1 ohm m = 1E+1 ohmcm *Standard: ASTM D4496-04 *System: 4-prob *V: 5V *Sıcaklık: OS *Numune Geometrisi: Dambıl * Numune Ölçüsü uzunluk: 30 mm, genişlik: 5 mm, kalınlık: 2 mm	[23]

*OS: Oda sıcaklığı *MD: Mevcut Değil

4. MATERYAL VE METOD

Üç boyutlu baskı olarak bilinen katmanlı üretim teknolojisi, 90'lardan beri geliştirilmektedir ve çoğunlukla karmaşık geometrilerde prototipleri üretmek için kullanılmaktadır [24,25]. 3D baskı teknolojisi, bilgisayar destekli tasarım (CAD) programları tarafından tasarlanan üç boyutlu nesnelerin katmanlı olarak üretilmesini sağlayan yeni nesil bir üretim tekniğidir [26]. Günümüzde termoplastiklerin kullanıldığı ergiyik depolama ile modelleme teknolojisi, mevcut 3B baskı pazarının %69'lık bir payına sahiptir. Bu teknoloji, biyotıp [27,28], moda [29,30], inşaat [31], uzay ve havacılık [32], otomotiv, elektronik vb. [33,34] alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer 3B baskı tekniklerine kıyasla, kavramsal olarak basit kurulum, ucuz cihaz ve işletme maliyetleri, temiz ve kullanımının kolay olması, kabul edilebilir mekanik performans, değiştirme kolaylığı ve iyi yüzey kalitesi gibi benzersiz avantajlara sahiptir.

FDM tekniği, filament tabanlı bir üretim sürecidir ve termoplastik malzemeleri sıcak bir nozülünden eriterek yatak yüzeyine (cam, metal, epoksi vb.) katmanlar halinde depolama yöntemine dayanır. Üç boyutlu eksenlerde nozül ve masa hareketleriyle 3B nesnelerin farklı katman kalınlıklarında, doldurma oranlarında, hızlarında ve sıcaklıklarda üretilmesini sağlar. Ayrıca, FDM teknolojisinde [35] akrilonitril-butadien-stiren terpolimer (ABS), poli (laktik asit) (PLA) ve poli (etilen tereftalat glükol) (PETG) gibi birçok termoplastik kullanılmaktadır. Polimer viskozitesi, eriyik sıcaklığı, ısı kapasitesi, termal iletkenlik, baskı yönü, soğutma hızı, raster açısı, raster genişliği, katman yüksekliği ve hava boşluğu FDM tekniğindeki bazı önemli parametrelerdir. PLA ve PETG filamentlerinin 3B baskısı sırasında kapalı bir kabine gerek kalmazken, ABS ve diğer bazı termoplastikler, çekme davranışlarından dolayı kapalı tip 3B yazıcılar gerektirir. Bu noktada, katman yüksekliği, baskı hızı, soğutma hızı ve baskı yönü gibi 3B yazdırma parametrelerinin optimizasyonu pratikte sık sık uygulanmaktadır, ancak bu şekilde basılı malzemelerin mekanik özelliklerinde sınırlı geliştirmeler yapılmıştır [36-40].

Bugüne kadar birçok araştırmacı, 3B basılı malzemelerin mekanik, kimyasal, termal ve elektrik özelliklerini iyileştirmenin yanı sıra onlara ek işlevler sağlamak için çalışmalar yapmıştır [41,42]. Şu anda, 3B basılı malzemelerin özelliklerini geliştirmenin en pratik yöntemi nanodolgu aların kullanılmasıdır. Bu yöntem yalnızca

güçlendirme işlevi sunmakla kalmaz, aynı zamanda termoplastik matriste etkin malzemeler olarak da işlev görür [43]. Termoplastik matris ve nanofiller arasında önemli ara faz veya sınır alanına neden olan geniş yüzey alanı nedeniyle nanokompozit filamentleri, 3B basılı malzemelerin mekanik, termal ve diğer fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunabilir [44-45]. Örneğin, termoplastik tellerde karbon siyahı, grafit oksit, grafit ve karbon nanotüp [46-53] gibi karbon tabanlı nanodolguların homojen dağılımı ile 3B baskılı parçalar elektronik sensörler, devreler, mikro piller, elektromanyetik koruma gibi birçok alanda kullanılabilir. Elektrostatik boşalma (ESD) uygulamaları elektrik özelliklerine katkı sağlamaktadırlar [54-57]. CNT'nin mükemmel mekanik, elektriksel ve termal iletkenlik özellikleri sayesinde, işlevsel nanokompozitler üretmek için takviye malzemesi olarak kullanılmıştır [58-60]. Benzersiz özelliklerinin yanı sıra, hafif yapısı ve mekanik mukavemeti ve elektrik iletkenliğini artırma yeteneği, polimer nanokompozitler için ideal bir nanodolgu olmasını sağlar [61]. SWCNT ile karşılaştırıldığında, MWCNT daha düşük fiyata, daha iyi kullanılabilirliğe, daha yüksek iletkenliğe ve daha kolay üretime sahiptir. Tüm bunlar, polimer nanokompozit malzemeleri[62-64] üretimi için çekici bir nanodolgu olmasını sağlar. Bu çalışmada, MWCNT'nin ABS termoplastik matrisinin mekanik ve elektriksel özellikleri üzerindeki işlevsel dolgu olarak etkileri FDM tipi 3D baskı tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Literatürde, elektrik direnci 10^6 ile 10^{12} ohm.cm arasında olan polimer nanokompozitler ESD koruma uygulamalarında kullanılabilir. Bu amaçla, MWCNT/ABS nanokompozitler çeşitli miktarlarda MWCNT (3, 5, ve %10) ABS matrisine ilave edilmiştir. Elde edilen nanokompozitler tek vidalı endüstriyel monofilament üretim hattı türü ile filament formuna dönüştürülmüştür ve ardından bu filamentler mekanik, elektrik ve morfoloji analizleri için test numuneleri üretmek üzere FDM tipi 3D yazıcı ile yazdırılmıştır. Bu nedenle, bu çalışma ESD uygulamalarında kullanılabilecek kabul edilebilir mekanik ve elektriksel özelliklerin birleşimiyle 3B yazdırılmış MWCNT/ABS nanokompozitler geliştirmeyi amaçlamaktadır.

4.1. Deneysel Çalışmalar

4.1.1. Malzeme ve yöntemler

ABS polimer, EX58F koduyla Sabic' den (Suudi Arabistan) satın alınmıştır. Yüzey modifikasyonu olmadan (saflık > %95) MWCNT, Nanografi Company (Türkiye)

tarafından tedarik edilmiştir. Teknik veri sayfasına göre, MWCNT'nin dış çapı, iç çapı ve uzunluğu sırasıyla 30-50 nm, 5-10 nm ve 10-25 µm'dir. Şek. S4'te gösterildiği gibi dış tüp çapı, şirket bilgileri aralığında 37.5 nm olarak belirlenmiştir. MWCNT'nin en boy oranının verilen nanotüp boyutlarına göre 200-833 arasında olduğu bildirilmiştir.

MWCNT nanodolguları polimer matrise farklı oranlarda homojen bir şekilde dağıtmak için 16 mm vida çaplı ve 25 L/D oranlı koaksiyel ikiz vida ekstrüder kullanılmıştır. Hem ABS hem de MWCNT 4 saat boyunca 80°C'de kurutulmuş ve ekstrüder içerisine beslenmeden önce kurutulmuş olarak karıştırılmış. Eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak MWCNT, ABS polimer matrisi ile 3, 5 ve %10 ağırlık oranlarında karıştırıldı. Ekstrüzyon işleminde, besleme bölgesinden ekstrüder kalıbına kadar olan sıcaklık profili sırasıyla T1 = 180°C, T2 = 205°C, T3 = 210°C, T4 = 220°C ve T5 = 230°C olarak belirlenmiştir. Polimer nanokompozitler granül şeklinde ekstrüze edilmiş ve filament üretimi için hazır hale getirilmiştir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Örnek kodları, dolgu içeriği ve 3B yazdırma koşulları

Örnek kodları	Dolgu İçeriği (wt%)	3B Yazdırma Koşulları (°C)
C0-250	0	250
C3-250	3	250
C5-250	5	250
C10-230	10	230
C10-250	10	250
C10-260	10	260
C10-270	10	270

Nanokompozit granüller, FDM tipi yazıcılarda kullanılacak endüstriyel monofilament üretim hattı ile filament formuna dönüştürülmüştür. Granüller işlemiden önce 4 saat boyunca 80°C'de kurutulmuşlardır. Besleme bölgesinden ekstrüder kafasına kadar olan sıcaklık profili sırasıyla 200/220/220/230/240/250/255°C olarak belirlenmiştir. 3B yazıcı tarafından mekanik, morfolojik ve iletkenlik test örnekleri üretmek için 270 m uzunluğunda 750 g MWCNT/ABS nanokompozit filament numunesi makaraya sarılmıştır (Şekil 4.1).

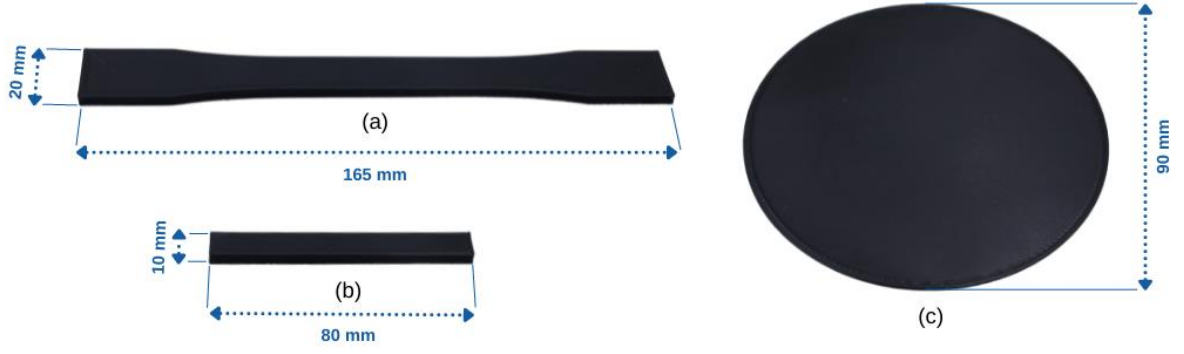


Şekil 4.1. MWCNT/ABS nanokompozit (750 g) filament formunda ABS makarası üzerine sarılmıştır.

FDM tipi 3D baskı teknolojisinde, ekstrüde filamentler yüksek çap hassasiyeti ve en düşük ovalliği sağlamalıdır. Bu değer, yazdırılan parçaların daha yüksek mekanik performansa ve iyi yüzey kalitesine sahip olması için kritik noktalardır. Filament ekstrüzyonu sırasında ekstrüzyon hızının filament çapını doğrudan etkilediği gözlemlenmiştir. Farklı oranlarda dolgular ile hazırlanan MWCNT/ABS nanokompozit malzemeler, endüstriyel monofilament üretim hattında 1.75 mm çapında (± 0.05 mm toleransla) filament formuna getirilmiştir.

4.1.2. Test örneklerinin 3B baskı ile hazırlanması

Nanokompozit filamentlerden test örnekleri yazdırmak için FDM tipi kapalı kabini olan bir Zaxe X1 markası 3D yazıcı kullanılmıştır (Şekil 4.2). Mekanik test numuneleri uluslararası standartlara göre hazırlanırken, damgalanan test numunesi elektrik iletkenliği ölçümleri ve iletkenlik test sistemi için özel olarak tasarlanmıştır. Çekme testi örneği ASTM D638 Tip I standart köpek kemiği test örneğinin boyutlarına (3 x 20 x 165 mm; kalınlık (t), genişlik (W), uzunluk (l)) göre hazırlanır. Darbe testi örneği (sırasıyla 4 x 10 x 80 mm; t, W, l) ASTM D-256 test örneği standartlarına göre çentiklidir. Buna ek olarak, hacim direnç ölçümü için test örneklerinin duvar kalınlığı 1 mm ve yarıçapı (r) 45 mm'dir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Üç boyutlu yazıcıda baskılanan, darbe testi, çekme testi ve iletkenlik testi numuneleri.

3B CAD programında tasarlanan test örnekleri Zaxe dilimleme programında * gcode formatına dönüştürülmüştür. Dilimleme programında, yazdırma ve masa sıcaklıkları gibi yazdırma parametreleri ve katman kalınlığı mekanik ve morfoloji analizi için sabit tutulmuştur. Nozül sıcaklığı 255°C olarak ayarlanmıştır ve tabla sıcaklığı ABS'nin cam geçiş sıcaklığına (T_g) göre 100°C'de sabit tutulur.



Şekil 4.3. FDM tipi üç boyutlu yazıcı (a), farklı doluluk oranları (b).

Her katmanın kalınlığı 0.2 mm olarak belirlenmiştir ve numuneler 3D yazıcı tarafından %100 dolgu yoğunluğuyla üretilmiştir [65]. Nozül çapı 0.4 mm'dir, bu da masa tipi FDM yazıcılar için standart boyuttur. Doğru mekanik ve direnç sonuçları elde etmek için tüm test numuneleri testlerden önce 20 saat boyunca standart laboratuvar koşullarında (25-26°C'de, %65 RH'nin altında) tutulmuştur. 3B yazdırma parametreleri Tablo 2 'de özetlenmiştir.

Tablo 4.2. FDM tipi 3D yazıcıda test numunelerinin yazdırma parametreleri

Yazdırma parametreleri	Value	Unit
Baskı Hızı	50	mm/s
Nozül çapı	0.4	mm
Nozül sıcaklığı	255	°C
Tabla Sıcaklığı	100	°C
Dolgu yoğunluğu	100	%
Katman Yüksekliği	0.2	mm
Baskı sonrası soğutma	o.s.*	°C
Filament çapı	1.75	mm
Test sıcaklığı	o.s.*	°C
Soğutma Zamanı	2	h
Numune baskı yüzeyi	X,Y – Axis	-

*o.s.: oda sıcaklığı

4.1.3. Erime akış indeksi (MFI) analizi

Eriyik akış indeksi (MFI), polimerlerin eriyik davranışlarının basit bir şekilde araştırılması için kullanılan pratik bir test yöntemidir. FDM teknolojisinde, termoplastiklerin erime akış davranışı, 3B yazdırma parametrelerini optimize etmek için önemli bir parametredir. Bu analiz için nanokompozit filamentler küçük parçalara öğütülmüştür ve MFI test cihazına beslenmiştir. MFI ölçümleri, 220°C'de ve 10 kg'lık uygulama yükünde, ISO 1133 standardına uygun olarak yapılmıştır. Grafikte (Şekil 5.1) beş ölçümün ortalama değerleri kaydedilerek, ortalama ve standart sapma değerleri gösterilmiştir.

4.1.4. Morfoloji karakterizasyonu

Nanokompozit morfolojisi, tarama elektron mikroskop (SEM) kullanılarak incelenmiştir. İletkenlik testi örnekleri sıvı nitrojenle parçalanmış ve kırık yüzeyleri 25 kV'lık bir hızlanma geriliminde gözlemlenmiştir (FEI Inc., İnceleme S50 SEM). Analiz öncesinde numuneler sputter kaplanmıştır (Au/PD alaşımı, 3-6 nm). Çeşitli büyütme oranlarında, ağırlıkça %3, 5 ve 10 MWCNT ihtiva eden 3B baskılı ABS nanokompozitlerin mikrografikleri seçilmiştir.

4.1.5. Hacim özgül direnci karakterizasyonu

Keithley 8009 direnç ölçer, malzemelerin hacmini ve yüzey direncini ölçmek için kullanılmıştır. Cihaz, ASTM D257 test standartlarına göre malzemelerin doğru akım direncini veya direncini ölçebilir. Numuneler (t:1 mm, r:45 mm) test cihazının elektrot boyutlarına göre hazırlandı. Beş ölçümün ortalaması ve karşılık gelen standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

4.1.6. Mekanik özellikler

3B yazdırma, numune hazırlığı için farklı seçenekler sunar. Test numuneleri farklı yönlerde hazırlanabilir. Önceki literatüre göre [66], dikey X, Y eksenini daha yüksek mekanik performans göstermiştir, bu nedenle mekanik karakterizasyon işlemlerinde kullanılacak tüm numuneler dikey X, Y eksenini yapılandırmasına göre üretilmişlerdir. 3B baskılı nanokompozitlerin çekme ve darbe dayanımı testleri ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelerin çekme testleri, ASTM D 638 standardına göre 5 mm/dak hızında Devotrans DVT çekme testi cihazı ile analiz edilmiştir. ABS ve MWCNT/ABS nanokompozitler için beş numune test edilmiştir ve ortalama sonuçlar incelenmiştir. İzod darbe testi, aşağıdaki parametrelere göre ASTM D-256 standardına uygun olarak yapılmıştır. Tüm numunelerin ilk genişliği 10 mm'dir ve uzunluk ise 80 mm olarak belirlenmiştir. Açılan çentik derinliği ise 2mm'dir. Kalınlık 4 mm olarak alınmıştır ve darbe testine tabi olan numunelerin alanı 32 mm² olarak hesaplanmıştır. ABS ve MWCNT/ABS nanokompozitler için beş test örneği hazırlanmıştır. Ölçümlerin ortalaması test sonucu olarak verilmiştir.

4.1.7. Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz (TGA), N₂ akışı (20 ml/dak) altında 30 - 700°C arasında 10°C/dak ısıtma hızına sahip bir EXSTAR S II 6300 TG/DTA cihazında yapılmıştır.



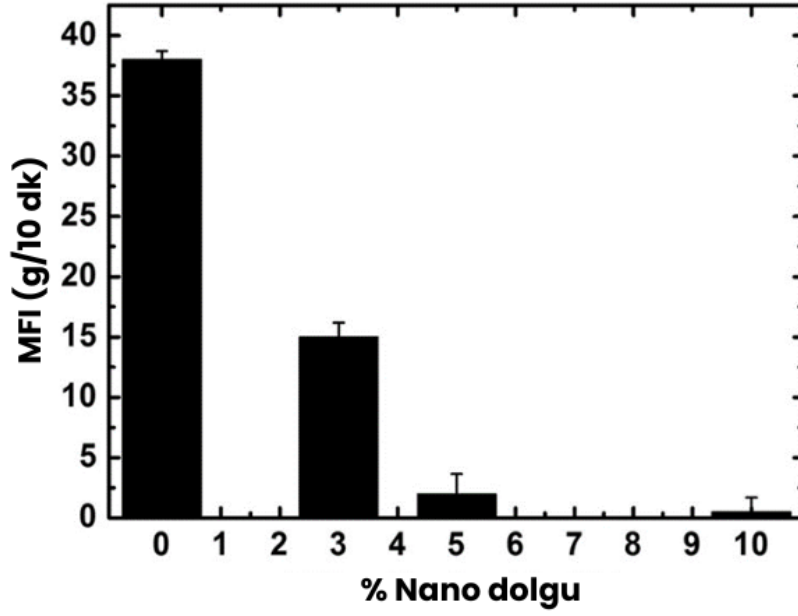
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın temel amacı, ESD uygulamaları için gelişmiş mekanik ve elektrik özelliklerine sahip MWCNT/ABS işlevsel nanokompozit filamentler üretmektir. Çift vidalı ekstrüder kullanılarak elde edilen farklı nanodolgu yüklerine (3 - 10 ağırlık oranı) sahip MWCNT/ABS nanokompozitler, ticari üretimde kullanılan filament üretim hattında 1.75 mm çapında filament formuna dönüştürülmüştür. Çalışmada, FDM uygulamalarında üstün reojik, mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle ABS terpolimer matris olarak kullanılırken, MWCNT daha yüksek en boy oranı ve daha iyi mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle nanodolgu olarak seçilmiştir. İkincil etkileşim nano tüpler arasında yüksek olduğundan, genellikle birbirine dolaşmış spagetti gibi görünen aglomeratlar da bulunur. Bu çalışmada kullanılan MWCNT'nin agglomerat boyutu ve tüp çapı sırasıyla 11.72 µm ve 37.5 nm olarak belirlenmiştir.

FDM tabanlı 3B yazdırma işlemi için en önemli kriter baskı özelliği olduğundan, nozul tıkanmasını önlemek ve doğru 3B geometrinin oluşmasını sağlamak için MWCNT/ABS nanokompozitlerin öncelikli olarak MFI değerleri incelenmiştir. Daha sonra polimer matristeki nano dolguların dağılımı SEM analizi tarafından incelenmiştir. Son olarak, nanodolgu yüklemelerinin 3B baskı performansı üzerindeki etkisi elektrik, mekanik ve termal özellikler açısından da değerlendirilmiştir.

5.1. Erime akış endeksi (MFI) analizi

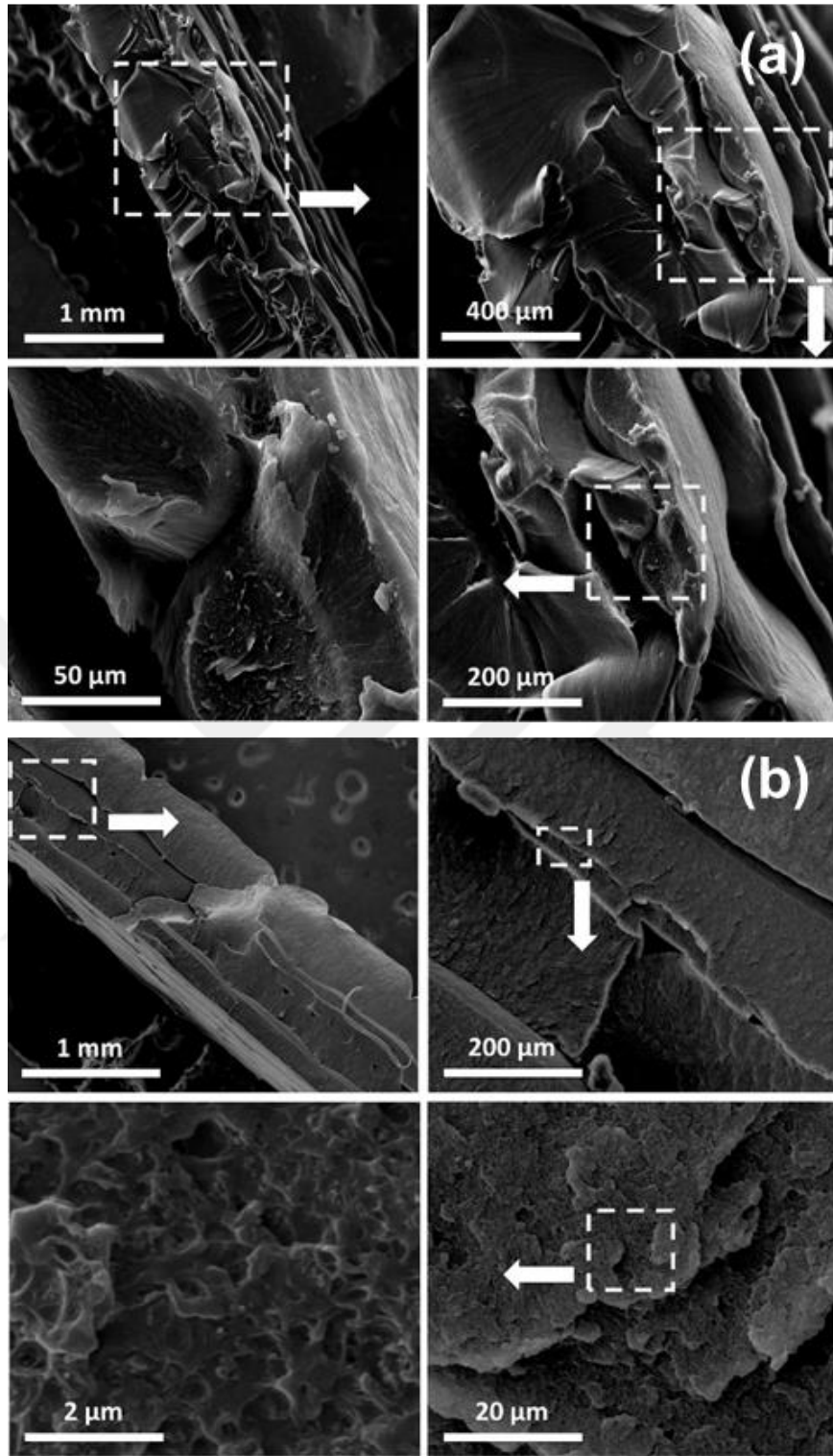
MWCNT/ABS nanokompozit ve ABS filamentlerinin viskozitesi MFI değerleri ölçülerek incelenmiştir. Numunelerin MFI değerleri (Şekil 5.1), nano dolgu ihtiva oranının bir fonksiyonu olarak MWCNT içeriğinin artmasıyla MFI değerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. ABS 38 g/10 dak MFI değeri sergilerken, 3% dolgu içeren MWCNT/ABS nanokompozit 15 g/10 dak MFI değerine sahiptir. En yüksek nano dolgu içeriğinde (C10-250 numune) MWCNT çok daha yüksek MFI düşüşü meydana getirmiştir. %3, 5 ve 10 nano dolgu oranlarında MFI'nın %azalışı sırasıyla 60.5, 94.7 ve %98.7 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi, MWCNT konsantrasyonundaki artış, MWCNT nano dolgu ve ABS matrisi arasındaki fiziksel etkileşimlerin artışına yol açmakta bu da yüksek viskozite ve eriyik akışında düşüşe neden olmaktadır [67]. Ayrıca, yüksek oranda sert MWCNT yapısı nanokompozitlerin akışkanlığını azaltmakta ve eriyik fazın sertleşmesine neden olmaktadır.



Şekil 5.1. ABS ve MWCNT/ABS nanokompozit filamentlerin MFI değerleri

5.2. Morfoloji karakterizasyonu

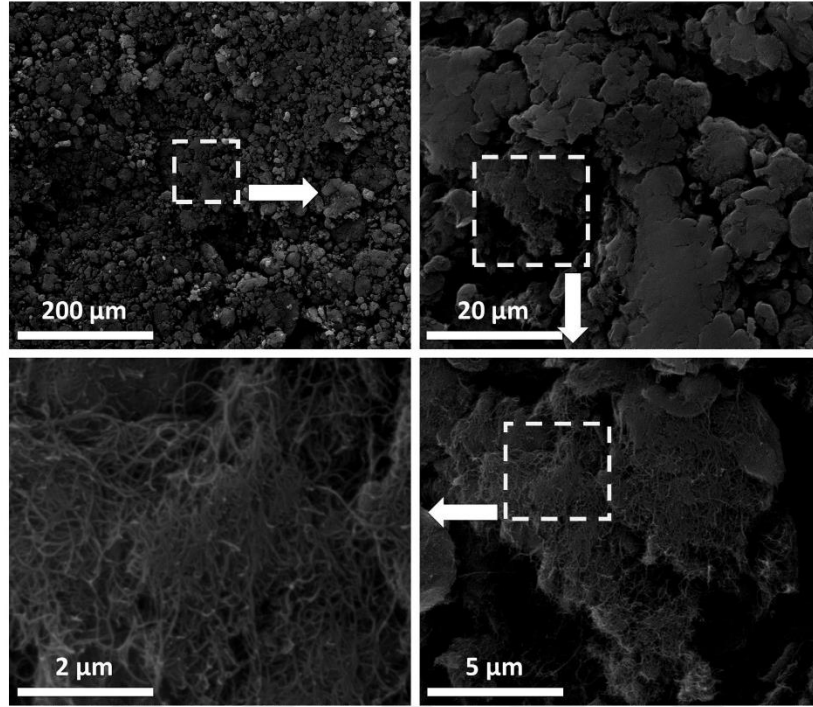
Morfolojik analiz için dairesel iletkenlik testi numuneleri parçalanmış ve kesitleri SEM analizi tarafından farklı büyütmelerde incelenmiştir. Katmanlı katkı maddesi morfolojileri, kompozisyondan bağımsız olarak ABS ve tüm nanokompozit numunelerden incelenmiştir. Her durumda, ABS sürekli faz olarak bulunmuş ve MWCNT nano dolgular arasında bağlayıcı görevi görmüştür. Şekil 5.2 'de açıkça görüldüğü gibi, ABS ve MWCNT/ABS nanokompozit filamentler, verilen koşullar altında FDM tipi 3B yazıcıda başarılı bir şekilde üretilmiştir. Yazdırma ayarlarına paralel olarak, tüm 3B basılı numuneler katmanlar arasında neredeyse hiç veya çok düşük hacimli boşluklar olduğunu göstermektedir, bu da iyi katman yapışması ve etkin 3B yazdırmanın bir göstergesidir.



Şekil 5.2. Çeşitli büyütme oranlarında 3B baskılanan C0-250 (ABS) (a) ve C3-250 (nanokompozit) (b) numunelerinin SEM görüntüleri

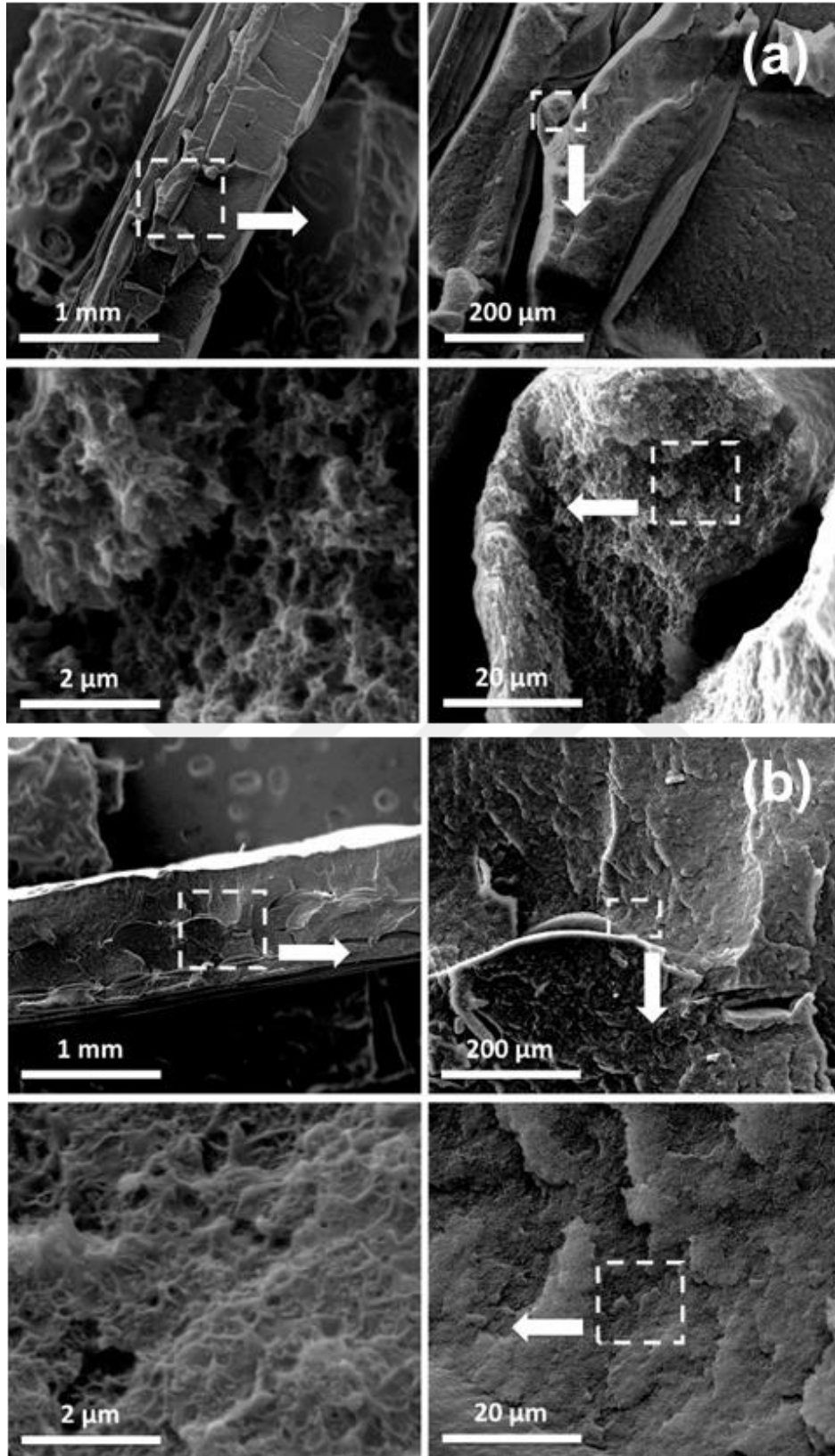
Mikrodan alt mikro ölçeğe kadar morfolojiyi gözlemlemek için, yazdırılan numunelerin SEM görüntüleri çeşitli büyütmelerde yakalanmıştır (Şekil 5.2 – 5.4). SEM araştırmalarına göre, tüm nanokompozit numunelerde köpük benzeri gözenekli

morfoloji tespit edilmiştir. Bu davranış C5-250 ve C10-250 numuneleri için daha belirgindir (Şekil 5.3).

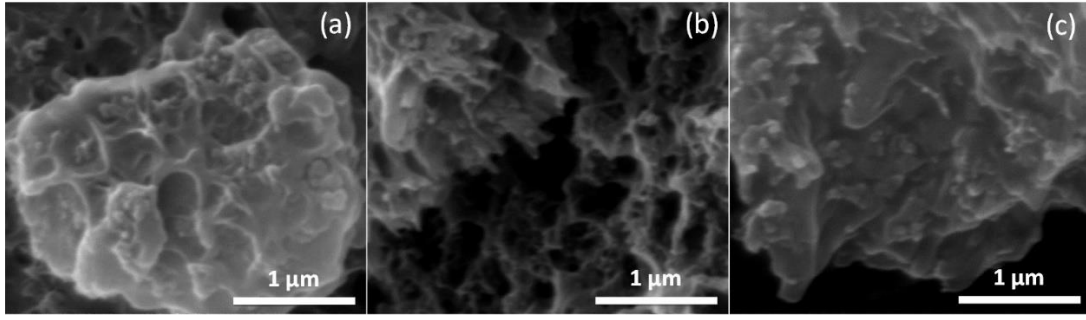


Şekil 5.3. MWCNT nano dolguların farklı büyütme oranlarında SEM görüntüsü(a)

Bunun nedeni, daha önce MWCNT/ABS nanokompozitler [68] için bildirilen daha yüksek MWCNT yüklemelerinde nanodolgu agglomerleşmesi olarak ön görülmektedir. Daha önce Şekil 4’de, ortalama dış tüp çapı yaklaşık 37.5 nm olmasına rağmen, tüpler ortalama 11.72 µm boyutuyla nispeten büyük agglomerler oluşturmuştur. Ancak, tüm 3B yazdırılmış nanokompozit numuneler için ortalama agglomerat boyutunun 1 µm’den az olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4’den çapraz olarak kontrol edildiğinde SEM görüntüleri 1 µm ölçek çubuğuna sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ortalama agglomerat boyutunun 11.72 µm ile 1 µm’ altı civarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.4. Çeşitli büyütme oranlarında 3B yazdırılan C5-250(a) ve C10-250 nanokompozitlerin (b) SEM görüntüleri.



Şekil 5.5. 3B yazdırılmış C3-250(a) C5-250(b) ve 100k x büyütmede SEM görüntüleri.

5.3. Hacim Özgül Direnci Karakterizasyonu

Bu çalışmanın temel amacı, 3B basılı parçaların elektrik direncini azaltarak ESD uygulamaları için uygun hale getirmektir. Literatürde, ESD koruması sunan termoplastiklerin elektrik direnç aralığı 10^6 ile 10^{12} ohm.cm [58] arasında olmalıdır. 3B yazdırma sıcaklığı, dolgu matrisi etkileşimlerini, eriyik davranışı ve basılı parçaların elektrik özelliklerini etkilediğinden, farklı sıcaklıklarda (230, 250, 260 ve 270°C) %10 nanodolgu içeren MWCNT/ABS nanokompozit baskılanmıştır. Elde edilen 3B baskı numunelerinin hacim direnç değerleri tespit edilmişti ve optimum 3B baskı sıcaklığı bu çalışmada 250°C olarak bulunmuştur (Şekil 5.6).

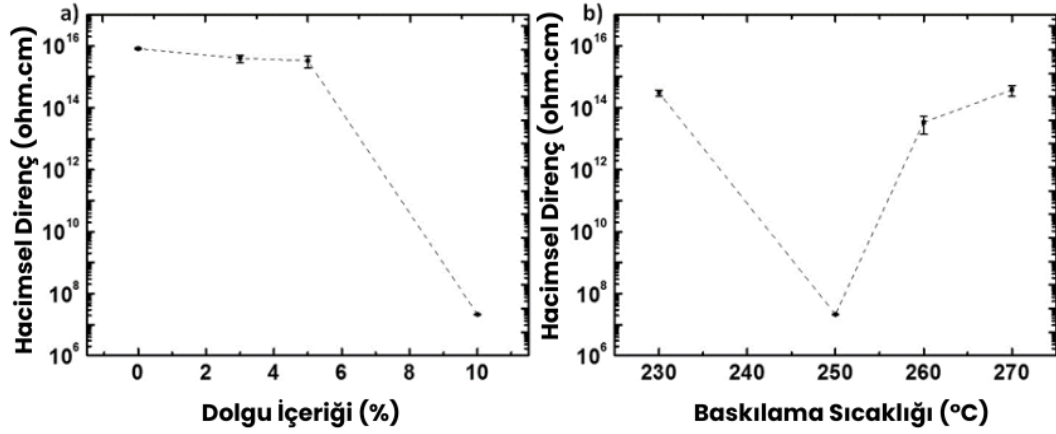
Optimum sıcaklık belirlendikten sonra, tüm MWCNT/ABS nanokompozitlerin hacim direnci değerleri benzer koşullar altında ölçülmüştür ve sonuçları ABS örneğiyle (C0-250) karşılaştırılmıştır. Sırasıyla C0-250, C3-250, C5-250 ve C10-250 numunelerinin hacim direnç değerleri $8.2E15$, $3.96E15$, $3.27E15$ ve $2.13E7$ ohm.cm olarak bulunmuştur. C10-250 test numunesinin hacim direncindeki önemli azalma, MWCNT nanodolgular [69] tarafından oluşan iletken ağın tünel açma (tunneling effect) etkisinden kaynaklanabilir. Bu durumda, yüksek sayıda MWCNT bağlantısı, elektronların bir MWCNT'den diğerine tünelleyebileceği tünel açma mesafesini önemli ölçüde azaltabilir ve böylece ABS matrisinin yüksek direncini [70] yenebilir.

FDM tipi 3B baskı, termoplastik polimerlerin erimiş fazında gerçekleştirilen bir işlemdir. Morfoloji, reoloji, polimer termal stabilitesi [68], CNT özellikleri, işleme koşulları (hız, katman kalınlığı, doldurma oranı, raster oluşturma yönü, baskı sıcaklığı, soğutma masası sıcaklığı, soğutma hızı vb.), geometri, numunenin ölçüm sistemi ve

standart yöntemin boyutu, yazdırılan 3B numunelerin elektrik özellikleri [71,72,67,73,46,74,64,52] için önem taşır. Tüm bunlara rağmen, ölçüm sistemi ve standart yöntem, kesin sonuçlar elde etmek için çok önemlidir. Bir elektron çiftinden ve yüksek dirençli ölçüm cihazından oluşan sistem, hacim direncini belirlemek için kullanılır ve numunenin yığın özelliklerini yansıtır. Ancak 2 veya 4 prob sistemleri yüzey/yaprak direncini (R) ölçmek için kullanılır ve direnç (σ) R, alan (A) ve uzunluk (l) değerlerinden ($\sigma = R * A/l$) [55] hesaplanır. Bu durumda numunenin izotropik olduğu ve numune boyunca akım akışının aynı olduğu varsayılır. Çalışmamızda yapılan ölçümlerde hacim direnci, ASTM D257 standardına göre bir sistem (Keithley 8009/Keithley 6517B) tarafından ölçülmüştür. Bu durum, numunenin toplu özelliklerini yansıtır ve 2 veya 4 prob direncinden hesaplanan dirençle karşılaştırıldığında farklı ve/veya daha düşük olabilir. Literatürde belirtildiği gibi, baskılanan 3B numunelerin direnci genellikle enjeksiyon kalıplanmış numunelerden daha yüksektir ve biriktirilmiş katmanlar arasındaki yüksek temas direncinden kaynaklandığı belirtilmiştir [71].

Bu durumda polimer morfolojisi, dolgu dağılımı [68], 3B baskı yönü ve baskı sıcaklığı kritik önem taşımaktadır. Polimer morfolojisi, yalnızca polimerik sistemin söylemi ve termal bozulması için değil, erime noktası için de önem arz etmektedir. ABS dikkate alındığında, MWCNTs stiren-akrilonitril (SAN) aşamasında eşit dağılmayı tercih eder. Bu davranış, ABS'deki MWCNT ve fenil grup SAN'ın kovalent olmayan etkileşimlerine atfedilir [57]. Bu noktada, karışım koşulları dolguları dağıtmak için yeterli olsa bile, adalar/deniz ve elektron akışı azaldıkça MWCNT çoğunlukla SAN fazında bulunabilir. Bu davranış, MWCNT/ABS 3D baskılandığında daha yüksek perkolasyon konsantrasyonları oluşmasına neden olabilir [73,52,46].

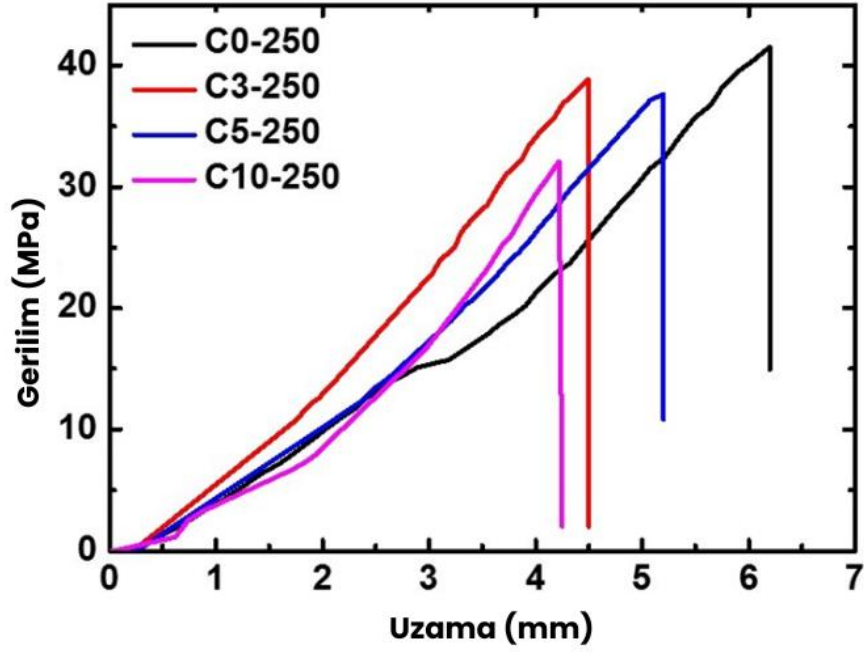
Bunlara ek olarak, örneklerin elektrik özelliklerini etkilemek için 3B yazdırmanın yönü de bildirilmiştir. Dolguların yönü hız ve sıcaklık gibi yazdırma koşullarından etkilenebilir. Raster oluşturma hızı, yönü ve sıcaklığı temel alan MWCNT-MWCNT ağ bağlantısı, MWCNT hizalama, doldurma oranı ve boş hacim değişebilir [73-76]. Bu nedenle optimum sıcaklık ve oryantasyon belirlenmelidir. Çalışmamızda 250°C, perkolasyon ağı elde etmek için en uygun sıcaklıktır. Bu sıcaklığın altında ve üstünde olması, muhtemelen iletken ağın [77-78] tahrip olmasına yol açmıştır.



Şekil 5.6. Dolgu içeriğinin bir fonksiyonu olarak numunelerin hacim direnci (a), baskı sıcaklığının bir fonksiyonu olarak %10 wt MWCNT dolu ABS filamentin hacim direnci (b)

5.4. Mekanik Özelliklerin Tanımlanması

3B baskılı MWCNT/ABS nanokompozitlerin mekanik özellikleri, gerilme ve darbe testleri ile incelenmiştir ve her iki test sonucu, aynı koşullar altında ABS örneğiyle karşılaştırılmıştır (Şekil 5.7). Gerilme testi sonuçlarına bağlı olarak nanokompozitlerin elastikiyet modülü C3-250 numunesi için ilk olarak 375.05'dan 576.71 MPa'ya yükselmiştir; bu değerler daha yüksek yüklemelerde MWCNT nano dolguların agglomerleşmesinden dolayı C5-250 ve C10-250 nanokompozitlerde 461.82 ve 441.88 MPa'ya düşmüştür (Tablo 3.1) [68]. Ancak, C3-250, C5-250 ve C10-250 numuneleri referans olarak ABS örneğiyle karşılaştırıldığında 53.8, 23.1 ve %17.8 daha yüksek elastikiyet modülü görüntülenmiştir. Öte yandan, C3-250, C5-250 ve C10-250 numunelerinin kopma değerlerindeki çekme gerilimi ve uzama, ABS numunelerinden biraz daha düşüktür. ABS'nin (CO-250) çekme gerilimi değerleri 41.55 MPa olarak belirlenirken, sırasıyla C3-250, C5-250 ve C10-250 nanokompozitlerin bu değerleri 38.84, 37.61 ve 32.10 MPa olarak bulunmuştur. Ayrıca, C3-250, C5-250 ve C10-250 nanokompozitlerin kopma uzaması değerlerindeki 6.81, 7.88 ve %6.40 olarak belirlenmiştir ve %9.39 olarak bulunan ABS örneğinden biraz daha düşüktür. Bu düşüşe, morfoloji bölümünde verilen nano dolgu topaklanmaları neden olmuştur. Köpük benzeri gözenekli yapıdaki değişiklik, gerilime karşı direncin azalmasıyla sonuçlanmıştır.



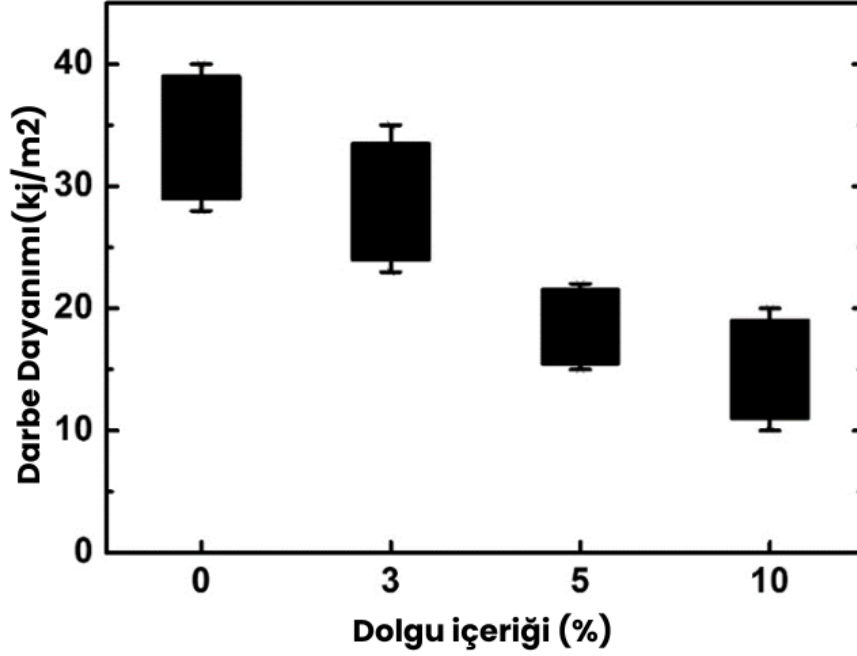
Şekil 5.7. 3B yazdırılmış C0-250 (ABS), C3-250, C5-250 ve C10-250 nanokompozit numunelerinin çekme testi grafiği

Tablo 5.1. 3B Baskılı çekme testi sonuçlarının özeti

Numune Kodu	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modül (MPa)
C0-250	41.55±1.38	9.39±0.87	375.03±8.43
C3-250	38.84±1.23	6.81±0.65	576.71±12.67
C5-250	37.62±1.15	7.88±0.54	461.82±10.31
C10-250	32.10±1.02	6.40±0.42	441.88±9.69

MWCNT/ABS nanokompozitlerinin darbe dayanımı değerleri ayrıca ABS ile karşılaştırılmıştır. ABS'nin darbe dayanımının nanokompozitlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.8). MWCNT içeriği artırılarak nanokompozitlerin darbe dayanım değerleri önemli ölçüde azaltılmıştır. ABS MATRIX'de %3 oranında MWCNT varlığı darbe direncini yaklaşık %25 azaltmıştır. Daha yüksek nano dolgu konsantrasyonlarında darbe dayanımı, SAN fazındaki [79] MWCNT nano dolguların aglomerlemeleri nedeniyle meydana gelmiştir. Sert MWCNT'nin sert polimerlere entegre edilmesiyle genellikle darbe gücünün azalması beklenir [80-83]. Bu bulgular aynı zamanda morfoloji ve çekme testi sonuçlarıyla da tutarlıdır. Dolgu içeriği daha

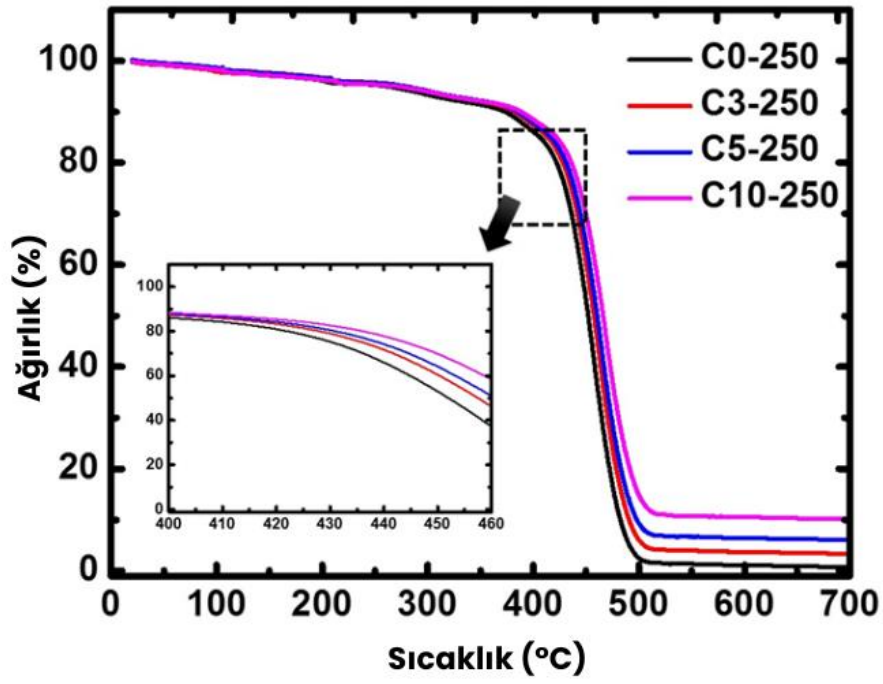
yüksek olduğunda nanokompozitler için köpük benzeri gözenekli morfoloji gözlemlenmiştir ve MWCNT ihtiva oranı arttıkça 3B yazdırılmış numunelerin darbe dayanımları azalma eğilimindedir.



Şekil 5.8. Dolgu içeriğinin bir fonksiyonu olarak numunelerin güçlü yönlerini etkiler

5.5. Termogravimetrik Analiz

3B baskılı MWCNT/ABS nanokompozit numunelerinin termal özellikleri, ABS numunesi ile atmosfer altında 30 - 700°C arasında 10°C/dak ısıtma hızıyla termogravimetrik analiz ile karşılaştırılmıştır. ABS ve MWCNT/ABS nanokompozitler 390 ile 520°C arasında rastgele zincir ve uç zincir bozulmaları [60] ile devam eden geleneksel vinil polimerlere benzer tek bir bozulma adımı görüntülenmiştir. %5'lik ağırlık kaybı (T5%), %50'lik ağırlık kaybı (%T50) ve 700 °C'deki verimi ABS ve 3B baskılı MWCNT/ABS nanokompozitler için tespit edilmiştir. T5%, %T50 ve verim artışı MWCNT miktarı artırılarak belirlenmiştir. T5 %/%T50 ve ABS'nin verimi %'si 322.60, 452.77°C ve %0.65 olarak bulunurken, bu değerler 362.38/467.47°C ve en yüksek MWCNT (C10-250) içeren nanokompozit için %11.16'dır. MWCNT'nin ABS matrisine dahil edilmesi, polimer zincirlerin segmental hareketlerini kısıtlayarak 3B baskılı MWCNT/ABS nanokompozitlerin termal özelliklerini geliştirmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 5.9. 3B yazdırılmış C0-250 (neat ABS), C3-250, C5-250 ve C10-250 nanokompozitlerin TGA termogramları

Tablo 5.2. Numunelerin termal bozulma davranışı

Numune Kodu	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)	Verim % @ 700 °C
C0-250	373	452	458	0.70
C3-250	382	457	463	3.30
C5-250	385	460	465	6.03
C10-250	389	466	470	10.15



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuç olarak, %3, 5 ve 10 'luk dolgu içeriğine sahip MWCNT/ABS nanokompozit filamentler, FDM tipi 3B baskı için özel olarak tasarlanmış bir ekstrüder tarafından başarıyla hazırlanmıştır. Ardından bu nanokompozitler, potansiyel ESD uygulaması için morfolojik, mekanik ve elektrik özelliklerini ortaya çıkarmak üzere test örnekleri üretmek üzere FDM tipi 3D yazıcılarda kullanılan monofilament formlarına dönüştürülmüştür. ABS matrisine MWCNT eklenmesiyle yüksek viskozite ve eriyik akışında azalmaya neden olan fiziksel etkileşimlerin yükselmesine yol açmıştır. Nanokompozitlerin iletkenliğini ve mekanik özelliklerini doğrudan etkileyen, morfolojik analize dayalı, köpük benzeri gözenekli morfoloji tespit edilmiştir. MWCNT nano dolguların eklenmesiyle, 3B baskılanan numunelerin çekme modülü ve termal özellikleri önemli ölçüde iyileşmiştir, ancak kopma uzaması ve darbe mukavemeti değerleri belirgin şekilde azaltılmıştır. Hacim direnç testinin sonucu olarak MWCNT'nin ihtiva oranı ve 3B baskı sıcaklığı optimize edilmiş ve optimum değerler sırasıyla 250 °C ve % 10 olarak bulunmuştur. Elde edilen numune, ESD koruması gereksinimini karşılayan en düşük hacim direnci $2,13E7$ ohm.cm olarak tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] M. Cima, E. Sachs, L. Cima, J. Yoo, S. Khanuja, S. Borland, B. Wu, R. Giordano, Presented At Solid Freeform Fabr. Symp. Proc, Austin, Tx, Usa, 1994.
- [2] B. Utela, D. Storti, R. Anderson, M. Ganter, *J. Manuf. Process.* 2008, 10, 96.
- [3] K. Leong, C. Cheah, C. Chua, *Biomaterials* 2003, 24, 2363.
- [4] A) R. Engelke, G. Engelmann, G. Gruetzner, M. Heinrich, M. Kubenz, H. Mischke, *Microelectron. Eng.* 2004, 73, 456; B) J. D. Pitts, P. J. Campagnola, G. A. Epling, S. L. Goodman, *Macromolecules* 2000, 33, 1514.
- [5] C. Ladd, J. H. So, J. Muth, M. D. Dickey, *Adv. Mater.* 2013, 25, 5081.
- [6] A. Tsouknidas, *Adv. Tribol* 2011, 2011, 746270.
- [7] A) M. Allahverdi, S. Danforth, M. Jafari, A. Safari, *J. Eur. Ceramic Soc.* 2001, 21, 1485; B) J. Mireles, D. Espalin, D. Roberson, B. Zinniel, F. Medina, R. Wicker, *Annu. Int. Solid Freeform Fabr. Symp.- Addit. Manuf. Conf.*, Sff, Presented At Austin, Tx, Usa, August 2013; C) A. Safari, *Ferroelectrics* 2001, 263, 45.
- [8] A) S. Kumar, J.-P. Kruth, *Mater. Des.* 2010, 31, 850; B) C. Lee, S. Kim, H. Kim, S. Ahn, *J. Mater. Process. Technol.* 2007, 187, 627; C) M. McGurk, A. Amis, P. Potamianos, N. Goodger, *Ann. R. Coll. Surgeons Engl.* 1997, 79, 169; D) J. E. Rabinovich, *Us5578227*, 1996.
- [9] N. J. Castro, R. Patel, L. G. Zhang, *Cell. Mol. Bioeng.* 2015, 8, 416.
- [10] S. Ahmadi, P. Nassiri, I. Ghasemi, M. R. M. Ep, *Global J. Health Sci.* 2015, 8, 180.
- [11] S. J. Leigh, R. J. Bradley, C. P. Purcell, D. R. Billson D. A. Hutchins, *Plos One* 2012, 7, E49365.
- [12] Mohamed OA, Masood SH, Bhowmik JL (2015) Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Adv Manuf* 3(1):42–53
- [13] <https://all3dp.com/2/history-of-3d-printing-when-was-3d-printing-invented/>
- [14] Polimerik Malzemelerin Özelliklerinin Nanodolgularla İyileştirilmesi, S. Oran, M. A. Tasdelen, *Putech & Composites Dergisi*, Nisan - Mayıs- Haziran Sayısı, 32-42 (2015)
- [15] N. Anzar, R. Hasan, M. Tyagi, N. Yadav, J. Narang, “Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science” *Sensors International*, Volume 1, 2020, 100003.

- [16] A. Dorigato, V. Moretti, S. Dul, S.H. Unterberger, A. Pegoretti, Electrically conductive nanocomposites for fused deposition modelling, *Synth. Met.* 226 (2017) 7-14.
- [17] J.D. Horst, P.P. De Andrade, C.A. Duvoisin, R.D. Vieira, Fabrication of conductive filaments for 3D-printing: Polymer nanocomposites, *Biointerface Res. Appl. Chem* 10 (2020) 6577-6586.
- [18] S. Dul, L. Fambri, A. Pegoretti, Filaments production and fused deposition modelling of ABS/carbon nanotubes composites, *Nanomaterials* 8(1) (2018) 49.
- [19] D. Thaler, N. Aliheidari, A. Ameli, Mechanical, electrical, and piezoresistivity behaviors of additively manufactured acrylonitrile butadiene styrene/carbon nanotube nanocomposites, *Smart Mater. Struct.* 28(8) (2019) 084004.
- [20] N. Vidakis, A. Maniadi, M. Petousis, M. Vamvakaki, G. Kenanakis, E. Koudoumas, Mechanical and electrical properties investigation of 3D-printed acrylonitrile–butadiene–styrene graphene and carbon nanocomposites, *J. Mater. Eng. Perform.* 29(3) (2020) 1909-1918.
- [21] D.P. Schmitz, L.G. Ecco, S. Dul, E.C.L. Pereira, B.G. Soares, G.M.O. Barra, A. Pegoretti, Electromagnetic interference shielding effectiveness of ABS carbon-based composites manufactured via fused deposition modelling, *Mater. Today Commun.* 15 (2018) 70-80.
- [22] D.P. Schmitz, S. Dul, S. Ramoa, B.G. Soares, G.M.O. Barra, A. Pegoretti, Effect of printing parameters on the electromagnetic shielding efficiency of ABS/carbonaceous-filler composites manufactured via filament fused fabrication, *J. Manuf. Processes* 65 (2021) 12-19.
- [23] S. Dul, B.J.A. Gutierrez, A. Pegoretti, J. Alvarez-Quintana, L. Fambri, 3D printing of ABS Nanocomposites. Comparison of processing and effects of multi-wall and single-wall carbon nanotubes on thermal, mechanical and electrical properties, *J. Mater. Sci. Technol.* 121 (2022) 52-66.
- [24] Campbell TA, Ivanova OS (2013) 3D printing of multifunctional nanocomposites. *Nano Today* 8:119-120.
- [25] Jandyal A, Chaturvedi I, Wazir I, Raina A, Haq MIU (2022) 3D printing—A review of processes, materials and applications in industry 4.0. *Sustainable Oper. Comput.* 3:33-42.
- [26] Zhang J, Yang B, Fu F, You F, Dong X, Dai M (2017) Resistivity and its anisotropy characterization of 3D-printed acrylonitrile butadiene styrene copolymer (ABS)/carbon black (CB) composites. *Appl. Sci.* 7:20.
- [27] Winder J, Bibb R (2005) Medical rapid prototyping technologies: state of the art and current limitations for application in oral and maxillofacial surgery. *J. Oral Maxillofac. Surg.* 63:1006-1015.

- [28] Youssef A, Hollister SJ, Dalton PD (2017) Additive manufacturing of polymer melts for implantable medical devices and scaffolds. *Biofabrication* 9:012002.
- [29] Ackland DC, Robinson D, Redhead M, Lee PVS, Moskaljuk A, Dimitroulis G (2017) A personalized 3D-printed prosthetic joint replacement for the human temporomandibular joint: From implant design to implantation. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 69:404-411.
- [30] Yap YL, Yeong WY (2014) Additive manufacture of fashion and jewellery products: a mini review. *Virtual Phys. Prototyping* 9:195-201.
- [31] Camacho DD, Clayton P, O'Brien WJ, Seepersad C, Juenger M, Ferron R, Salamone S (2018) Applications of additive manufacturing in the construction industry—A forward-looking review. *Autom. Constr.* 89:110-119.
- [32] Moon SK, Tan YE, Hwang J, Yoon Y-J (2014) Application of 3D printing technology for designing light-weight unmanned aerial vehicle wing structures. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 1:223-228.
- [33] Podsiadły B, Skalski A, Wałpuski B, Słoma M (2019) Heterophase materials for fused filament fabrication of structural electronics. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 30:1236-1245.
- [34] Berman B (2012) 3-D printing: The new industrial revolution. *Bus. Horiz.* 55:155-162.
- [35] Bourell D, Kruth JP, Leu M, Levy G, Rosen D, Beese AM, Clare A (2017) Materials for additive manufacturing. *CIRP Ann.* 66:659-681.
- [36] Abeykoon C, Sri-Amphorn P, Fernando A (2020) Optimization of fused deposition modeling parameters for improved PLA and ABS 3D printed structures. *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.* 3:284-297.
- [37] Wang P, Zou B, Xiao H, Ding S, Huang C (2019) Effects of printing parameters of fused deposition modeling on mechanical properties, surface quality, and microstructure of PEEK. *J. Mater. Process. Technol.* 271:62-74.
- [38] Gebisa AW, Lemu HG (2018) Investigating effects of fused-deposition modeling (FDM) processing parameters on flexural properties of ULTEM 9085 using designed experiment. *Materials* 11:500.
- [39] Saenz F, Otarola C, Valladares K, Rojas J (2021) Influence of 3D printing settings on mechanical properties of ABS at room temperature and 77 K. *Addit. Manuf.* 39:101841.
- [40] Park S, Shou W, Makatura L, Matusik W, Fu KK (2022) 3D printing of polymer composites: Materials, processes, and applications. *Matter* 5:43-76.
- [41] Azlin MNM, Ilyas RA, Zuhri MYM, Sapuan SM, Harussani MM, Sharma S, Nordin AH, Nurazzi NM, Afiqah AN (2022) 3D printing and shaping polymers, composites, and nanocomposites: a review. *Polymers* 14:180.

- [42] Tekinalp HL, Kunc V, Velez-Garcia GM, Duty CE, Love LJ, Naskar AK, Blue CA, Ozcan S (2014) Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing. *Compos. Sci. Technol.* 105:144-150.
- [43] Shofner ML, Lozano K, Rodríguez-Macías FJ, Barrera EV (2003) Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling. *J. Appl. Polym. Sci.* 89:3081-3090.
- [44] Zhong W, Li F, Zhang Z, Song L, Li Z (2001) Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. *Mater. Sci. Eng., A* 301:125-130.
- [45] Vidakis N, Maniadi A, Petousis M, Vamvakaki M, Kenanakis G, Koudoumas E (2020) Mechanical and electrical properties investigation of 3D-printed acrylonitrile–butadiene–styrene graphene and carbon nanocomposites. *J. Mater. Eng. Perform.* 29:1909-1918.
- [46] Vidakis N, Petousis M, Tzounis L, Velidakis E, Mountakis N, Grammatikos SA (2021) Polyamide 12/multiwalled carbon nanotube and carbon black nanocomposites manufactured by 3D printing fused filament fabrication: A comparison of the electrical, thermoelectric, and mechanical properties. *J. Carbon Res.* 7:38.
- [47] Le T-H, Le V-S, Dang Q-K, Nguyen M-T, Le T-K, Bui N-T (2021) Microstructure evaluation and thermal–mechanical properties of abs matrix composite filament reinforced with multi-walled carbon nanotubes by a single screw extruder for fdm 3d printing. *Appl. Sci.* 11:8798.
- [48] Sezer HK, Eren O (2019) FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nanocomposite parts with enhanced mechanical and electrical properties. *J. Manuf. Processes* 37:339-347.
- [49] Zuikafly SNF, Ahmad F, Ibrahim MH, Latif AA, Harun SW (2017) Demonstration of passive saturable absorber by utilizing MWCNT-ABS filament as starting material. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 210:012030.
- [50] Vidakis N, Petousis M, Kourinou M, Velidakis E, Mountakis N, Fischer-Griffiths PE, Grammatikos S, Tzounis L (2021) Additive manufacturing of multifunctional polylactic acid (PLA)—multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposites. *Nanocomposites* 7:184-199.
- [51] Dul S, Gutierrez BJA, Pegoretti A, Alvarez-Quintana J, Fambri L (2022) 3D printing of ABS Nanocomposites. Comparison of processing and effects of multi-wall and single-wall carbon nanotubes on thermal, mechanical and electrical properties. *J. Mater. Sci. Technol.* 121:52-66.
- [52] Ambrosi A, Pumera M (2016) 3D-printing technologies for electrochemical applications. *Chem. Soc. Rev.* 45:2740-2755.

- [53] Ambrosi A, Moo JGS, Pumera M (2016) Helical 3D-printed metal electrodes as custom-shaped 3D platform for electrochemical devices. *Adv. Funct. Mater.* 26:698-703.
- [54] Kong YL, Tamargo IA, Kim H, Johnson BN, Gupta MK, Koh T-W, Chin H-A, Steingart DA, Rand BP, McAlpine MC (2014) 3D printed quantum dot light-emitting diodes. *Nano Lett.* 14:7017-7023.
- [55] Verma S, Dhangar M, Mili M, Bajpai H, Dwivedi U, Kumari N, Khan MA, Bhargaw HN, Hashmi SAR, Srivastava AK (2022) Review on engineering designing of electromagnetic interference shielding materials using additive manufacturing. *Polym. Compos.*
- [56] Dul S, Fambri L, Pegoretti A (2016) Fused deposition modelling with ABS–graphene nanocomposites. *Composites, Part A* 85:181-191.
- [57] Jakus AE, Secor EB, Rutz AL, Jordan SW, Hersam MC, Shah RN (2015) Three-dimensional printing of high-content graphene scaffolds for electronic and biomedical applications. *ACS Nano* 9:4636-4648.
- [58] Zhang Q, Zhang F, Medarametla SP, Li H, Zhou C, Lin D (2016) 3D printing of graphene aerogels. *Small* 12:1702-1708.
- [59] Wei X, Li D, Jiang W, Gu Z, Wang X, Zhang Z, Sun Z (2015) 3D printable graphene composite. *Sci. Rep.* 5:1-7.
- [60] Byrne EM, McCarthy MA, Xia Z, Curtin WA (2009) Multiwall Nanotubes Can Be Stronger than Single Wall Nanotubes and Implications for Nanocomposite Design. *Phys. Rev. Lett.* 103:045502.
- [61] Junpha J, Wisitsoraat A, Prathumwan R, Chaengsawang W, Khomungkhun K, Subannajui K (2020) Electronic tongue and cyclic voltammetric sensors based on carbon nanotube/polylactic composites fabricated by fused deposition modelling 3D printing. *Mater. Sci. Eng., C* 117:111319.
- [62] Gnanasekaran K, Heijmans T, Van Bennekom S, Woldhuis H, Wijnia S, De With G, Friedrich H (2017) 3D printing of CNT-and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling. *Appl. Mater. Today* 9:21-28.
- [63] Tambrallimath V, Keshavamurthy R, Saravanabavan D, Koppad PG, Sethuram D (2020) Mechanical Characterization of PC-ABS Reinforced with CNT Nanocomposites developed by Fused Deposition Modelling. *J. Phys. Conf. Ser.* 1455:012003
- [64] Lubombo C, Huneault MA (2018) Effect of infill patterns on the mechanical performance of lightweight 3D-printed cellular PLA parts. *Mater. Today Commun.* 17:214-228.

- [65] Zhang H, Cai L, Golub M, Zhang Y, Yang X, Schlarman K, Zhang J (2018) Tensile, creep, and fatigue behaviors of 3D-printed acrylonitrile butadiene styrene. *J. Mater. Eng. Perform.* 27:57-62.
- [66] Dul S, Fambri L, Pegoretti A (2018) Filaments production and fused deposition modelling of ABS/carbon nanotubes composites. *Nanomaterials* 8:49.
- [67] Waheed Q, Khan AN, Jan R (2016) Investigating the reinforcement effect of few layer graphene and multi-walled carbon nanotubes in acrylonitrile-butadiene-styrene. *Polymer* 97:496-503.
- [68] Arigbabowo OK, Tate JS (2021) Additive manufacturing of polyamide nanocomposites for electrostatic charge dissipation applications. *Mater. Sci. Eng, B* 271:115251.
- [69] Podsiadły B, Matuszewski P, Skalski A, Słoma M (2021) Carbon nanotube-based composite filaments for 3d printing of structural and conductive elements. *Appl. Sci.* 11:1272.
- [70] Dorigato A, Moretti V, Dul S, Unterberger SH, Pegoretti A (2017) Electrically conductive nanocomposites for fused deposition modelling. *Synth. Met.* 226:7-14.
- [71] Horst JD, De Andrade PP, Duvoisin CA, Vieira RD (2020) Fabrication of conductive filaments for 3D-printing: Polymer nanocomposites. *Biointerface Res. Appl. Chem* 10:6577-6586.
- [72] Thaler D, Aliheidari N, Ameli A (2019) Mechanical, electrical, and piezoresistivity behaviors of additively manufactured acrylonitrile butadiene styrene/carbon nanotube nanocomposites. *Smart Mater. Struct.* 28:084004.
- [73] Schmitz DP, Ecco LG, Dul S, Pereira ECL, Soares BG, Barra GMO, Pegoretti A (2018) Electromagnetic interference shielding effectiveness of ABS carbon-based composites manufactured via fused deposition modelling. *Mater. Today Commun.* 15:70-80.
- [74] Schmitz DP, Dul S, Ramoa S, Soares BG, Barra GMO, Pegoretti A (2021) Effect of printing parameters on the electromagnetic shielding efficiency of ABS/carbonaceous-filler composites manufactured via filament fused fabrication. *J. Manuf. Processes* 65:12-19.
- [75] Cetin MS, Toprakci HAK (2021) Flexible electronics from hybrid nanocomposites and their application as piezoresistive strain sensors. *Composites, Part B* 224:109199.
- [76] Fernandes JPC, Castro LDC, Mareau VH, Pessan LA, Gonon L (2018) New insights on the compatibilization of PA6/ABS blends: A co-localized AFM-Raman study. *Polymer* 146:151-160.

- [77] Fayazbakhsh K, Movahedi M, Kalman J (2019) The impact of defects on tensile properties of 3D printed parts manufactured by fused filament fabrication. *Mater. Today Commun.* 18:140-148.
- [78] Mousavi MR, Tehran AC, Shelesh-Nezhad K (2020) Study on morphology, mechanical, thermal and viscoelastic properties of PA6/TPU/CNT nanocomposites. *Plast. Rubber Compos* 49:400-413.
- [79] Jindal P, Jyoti J, Kumar N (2016) Mechanical characterisation of ABS/MWCNT composites under static and dynamic loading conditions. *J. Mech. Eng. Sci.* 10:2288-2299.
- [80] Pour RH, Hassan A, Soheilmoghaddam M, Bidsorkhi HC (2016) Mechanical, thermal, and morphological properties of graphene reinforced polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene nanocomposites. *Polym. Compos.* 37:1633-1640.
- [81] Jiang X, Drzal LT (2010) Multifunctional high density polyethylene nanocomposites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets 1: morphology and mechanical properties. *Polym. Compos.* 31:1091-1098.
- [82] Wakabayashi K, Pierre C, Dikin DA, Ruoff RS, Ramanathan T, Brinson LC, Torkelson JM (2008) Polymer– graphite nanocomposites: effective dispersion and major property enhancement via solid-state shear pulverization. *Macromolecules* 41:1905-1908.
- [83] Balart R, Garcia-Sanoguera D, Quiles-Carrillo L, Montanes N, Torres-Giner S (2019) Kinetic analysis of the thermal degradation of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene by non-isothermal thermogravimetry. *Polymers* 11:281.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Mersin’de tamamladı. 2009 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında girdiği Polimer Mühendisliği Yüksek Lisans eğitimini 2016 yılında tamamladı. 2016 yılından beri Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği bölümünde doktora eğitimine devam ederken YÖK’ün 100/2000 projesinde bursiyer olarak görev almıştır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

“Multi-walled Carbon Nanotube/Acrylonitrile Butadiene Styrene Nanocomposite Filaments for Fused Deposition Modelling Type 3D Printing”
DOI Number: 10.1007/s42250-022-00469-3

DİĞER YAYIN VE ESERLER

- [1] S. Oran, M. A. Tasdelen, Geleceğin Üretim Teknolojisi Üç Boyutlu Yazıcılar, *Putech & Composites*, 11 Mar 2018.
- [2] S. Oran, M. A. Tasdelen, Elyaf Takviyeli Polimer Kompozitlerin Betonarmede Kiriş Olarak Kullanılması, *Putech & Composites Magazine*, 25 May 2017.
- [3] S. Oran, M. A. Tasdelen, Şekil Hafızalı Poliüretanlar, *Putech & Composites Magazine*, 10 Oca 2017.
- [4] S. Oran, M. A. Tasdelen, Synthesis and Characterization of Polysulfone-based Graft Copolymer Possessing Quaternary Ammonium Salts via Photoiniferter Polymerization, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 5 (1), 117-132 (2017) DOI:1, 1 Oca 2017.
- [5] S. Oran, M. A. Tasdelen, Poliüretan Üretim Hataları ve ÇözümleriPoliüretan Üretim Hataları ve Çözümleri, *Putech & Composites*, 4 Eki 2016.
- [6] S. Oran, M. A. Tasdelen, Karbondioksitten Poliüretan SenteziKarbondioksitten Poliüretan Sentezi, *Putech and Composites*, 12 Nis 2016.
- [7] S. Oran, M. A. Tasdelen, “Yeni Nesil Malzeme Olarak Karbon Elyaf Üretimi ve Modifikasyonu, *Putech and Composites*, 18 Kas 2015.
- [8] S. Oran, M. A. Tasdelen, Polimerik Malzemelerin Özelliklerinin Nanodolgularla İyileştirilmesi, *Putech and Composites*, 1 Haz 2015.
- [9] S. Oran, M. A. Tasdelen, Atık Lastiklerden Elde Edilen Kompozitlerin Ses Bariyeri Olarak Kullanılması, *Turkchem Magazine*, 1 Oca 2015.