



Effect of dendritic copper powder addition to polyamide 12 in selective laser sintering

Aylin Bekem^{1*}, Burçin Özbay^{2,3}, Mustafa Enes Bulduk²

¹Department of Metallurgical and Materials Engineering, Yıldız Technical University, Istanbul, 34220, Turkey

²Aluminum Test Training and Research Center (ALUTEAM), Fatih Sultan Mehmet Vakıf University, Istanbul, 34445, Turkey

³Department of Polymer Science and Technology, Istanbul Technical University, Istanbul, 34496, Turkey

Highlights:

- Dendritic copper filled polyamide 12 production
- Determination of SLS parameters
- Physical and mechanical evaluation

Keywords:

- Dendritic copper powder
- Polyamide 12
- Selective laser sintering

Article Info:

Research Article
Received:21.05.2020
Accepted: 16.09.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.728198

Correspondence:

Author: Aylin Bekem
e-mail:
abekem@yildiz.edu.tr
phone: +90 212 383 4619

Graphical/Tabular Abstract

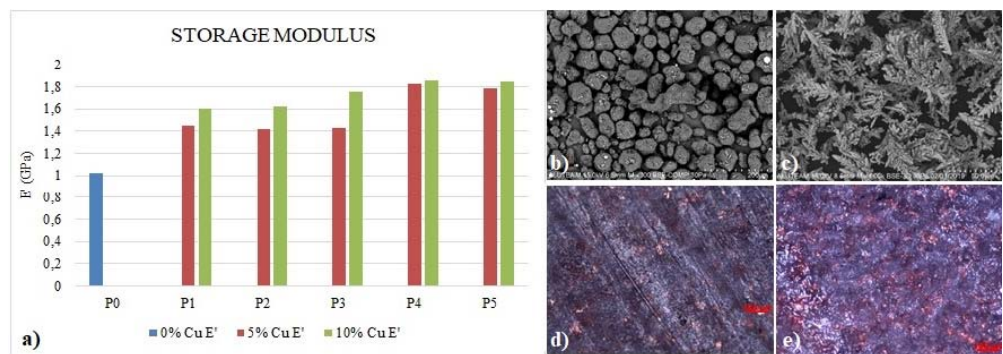


Figure A. a) Storage modulus values, b) Polyamid powders, c) Dendritic copper powders, d) 5% dendritic copper filled sample, e) 5% dendritic copper filled sample.

Purpose: The aim of this paper was to investigate the properties of polyamide 12 when dendritic copper powder was added as filler in selective laser sintering (SLS) process and to optimize the process parameters.

Theory and Methods:

The addition of fillers can increase the properties of polymer materials. It is also possible to use fillers in SLS powder bed fusion additive manufacturing method, which is a new manufacturing method based on the sintering of polymer powders with an infrared laser beam. Although the use of fillers is not very common in this method, the most preferred fillers are ceramics based inorganic materials. However, fine metallic particles could also be used as fillers. This study investigates the processing of dendritic copper powder filled polyamide 12 by SLS method. Spherical polyamide 12 powder with an average particle size of 60 μm and dendritic copper powder with an average particle size of 40 μm was used. Powder mixtures in 5% and 10% filler contents were characterized to determine process parameters, and 5 processing parameters were applied to obtain samples.

Results:

Results of powder mixture characterizations were indicated that increasing energy densities should be used in process. From the processed sampled, it was determined that density of the samples increased with increasing filler addition. Bending properties decreased slightly with filler addition, and no significant change was determined with increasing filler content and change in processing parameters. However, storage modulus increased significantly with the addition of filler in dynamic mechanical analysis (DMA). Also, transition temperatures increased. Process parameters with higher energy densities gave better results in DMA. However, converse effect was observed in dimensional sensitivity, and decreased results were taken with increasing filler content and raised energy densities. Surface roughness did not change with increasing filler content. Finally, homogenous filler dispersion was seen in optical observations.

Conclusion:

It can be concluded that the bending properties and dimensional sensitivity decreased slightly with the filler addition, while the storage modulus improved.



Seçici lazer sinterlemede poliamid 12'ye dendritik bakır tozu ilavesinin etkisi

Aylin Bekem^{1*}, Burçin Özbay^{2,3}, Mustafa Enes Bulduk²

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34220, Esenler, İstanbul, Türkiye

²Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi, Alüminyum Test Eğitim ve Araştırma Merkezi (ALUTEAM), 34445, Beyoğlu, İstanbul, Türkiye

³İstanbul Teknik Üniversitesi, Polimer Bilim ve Teknolojisi Bölümü, 34496, Maslak, İstanbul, Türkiye

ÖNEÇİKANLAR

- Dendritik bakır katkılı poliamid 12 üretimi
- SLS parametrelerinin belirlenmesi
- Fiziksel ve mekanik değerlendirme

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 21.05.2020

Kabul: 16.09.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.728198

Anahtar Kelimeler:

Dendritik bakır tozu,
poliamid 12,
seçici lazer sinterleme

ÖZET

Günümüzde polimer malzemeler ev eşyalarından mühendislik uygulamalarına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle özelliklerinin geliştirilmesi önemlidir. Katkı maddeleri ilavesi, polimer malzemelerin özelliklerini artırabilmektedir. Katkı ilave tekniği ve bileşimleri imalat yöntemine göre değişebilmektedir. Yeni bir üretim yöntemi olup kızılötesi lazer ışını ile polimer tozlarının sinterlenmesine dayanan Seçici Lazer Sinterleme (SLS) toz yataklı eklemeli imalat metodunda da katkı maddelerinin kullanılması mümkündür. Bu metotta katkı kullanımı çok yaygın olmasa da en çok tercih edilen katkı maddeleri seramik esaslı inorganik malzemelerdir. Bununla birlikte, ince metalik parçacıklar da katkı maddesi olarak kullanılabilir. Bu çalışmada dendritik bakır tozu katkılı poliamid 12'nin SLS ile prosesi incelenmiştir. İki farklı katkı içeriğindeki toz karışımları proses parametreleri belirlemek amacıyla karakterize edilmiş ve artan enerji yoğunluğunun kullanılması gerektiği saptanmıştır. Beş farklı parametre kullanılarak üretilen numunelerin fiziksel ve mekanik testleri sonucu katkı ilavesiyle eğme özellikleri ve boyutsal hassasiyet düşerken, yüzey pürüzlülüğü değişmemiş ve depolama modülü iyileşme göstermiştir.

Effect of dendritic copper powder addition to polyamide 12 in selective laser sintering

HIGHLIGHTS

- Dendritic copper filled polyamide 12 production
- Determination of SLS parameters
- Physical and mechanical evaluation

Article Info

Research Article

Received: 21.05.2020

Accepted: 16.09.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.728198

Keywords:

Dendritic copper powder,
polyamide 12,
selective laser sintering

ABSTRACT

Today, polymer materials have a wide range of usage areas that are from household goods to engineering applications. Therefore, improvements in their properties are essential. The addition of fillers can increase the properties of polymer materials. Filler addition techniques and compositions can vary with the manufacturing methods. It is also possible to use fillers in selective laser sintering (SLS) powder bed fusion additive manufacturing method, which is a new manufacturing method based on the sintering of polymer powders with an infrared laser beam. Although the use of fillers is not very common in this method, the most preferred fillers are ceramic based inorganic materials. However, fine metallic particles could also be used as fillers. This study investigates the processing of dendritic copper powder filled polyamide 12 by SLS method. Powder mixtures in two different filler contents were characterized to determine process parameters, and it was determined that increased energy density should be used. As a result of the physical and mechanical tests of the sintered samples produced using five different parameters, the bending properties and dimensional sensitivity decreased with the filler addition, while surface roughness did not change, and the storage modulus improved.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: abekem@yildiz.edu.tr, burcinozbay@fsm.edu.tr, mebulduk@fsm.edu.tr / Tel: +90 212 383 4619

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Genelde 3D yazıcı olarak bilinen eklemeli imalat teknolojileri son 25 yılda gelişen ve üç boyutlu karmaşık şekilli parçaların hızlı, ucuz, temiz ve sağlığa zararsız şekilde üretimini sağlayan yöntemlerdir [1-3]. Toz, levha, tel veya sıvı hammadde kullanımına yönelik farklı çeşitleri bulunmakta olup; mum, seramik, polimer, metal ve biyomalzemelerle çalışabilmektedir [1, 4]. Tüm eklemeli imalat yöntemlerinde parçalar, bilgisayar destekli tasarım (CAD) kullanılarak; malzemeyi seçici füzyon, sinterleme veya polimerizasyon yoluyla tabaka tabaka biriktirerek üretilmektedir [5, 6].

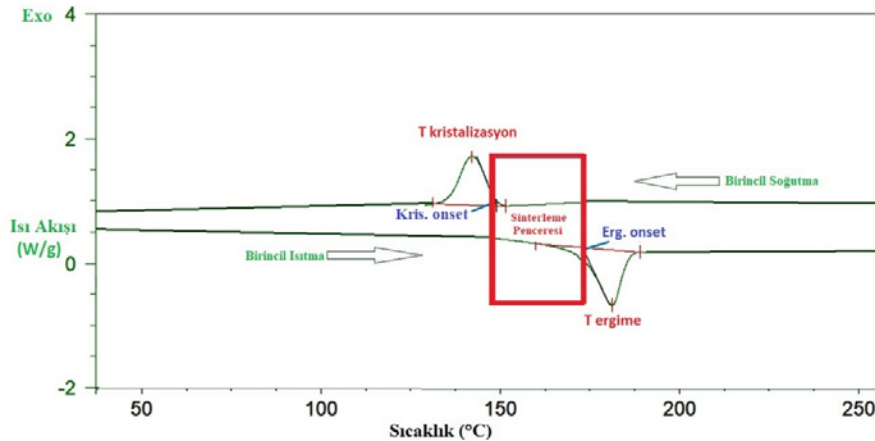
Eklemeli imalat yöntemlerinden biri olan Seçici Lazer Sinterlemede (SLS) hammadde olarak toz formundaki malzemeler kullanılabilir [1, 7]. Akışkan yatak içine belirli bir kalınlıkta tabaka oluşturacak şekilde toz serdirilip, bu toz hammadde ergime derecesinin altındaki bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Optik lazer tarayıcısı tarafından parça dilimini oluşturacak tozun belirli yerleri istenilen geometride taratılarak bir tabaka oluşturulmuş olur. Aynı işlemler parça tamamlanana kadar hammaddenin üst üste biriktirilmesiyle devam etmektedir. Son olarak parçadan beklenen yüzey düzgünlüğüne göre ilave bir işlemlerle yüzey hazırlama uygulanabilmektedir [7]. Öte yandan “Sinterleme Penceresi”, lazer sinterlemede bir polimer tozunun işlenebilirliğinin tespitindeki en önemli kriterlerinden biridir. Sinterleme penceresi, polimerin kristalleşme ve ergime sıcaklığının başlangıç noktaları arasındaki alanı kapsamakta olup polimerlerin diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) değerlendirmesi sonucu tespit edilmektedir [8, 9]. Şekil 1’de sinterleme penceresi aralığını gösteren saf PA 12’ye ait örnek bir DSC ölçümü yer almaktadır.

SLS metodu her türlü malzemenin üretimine uygun ve diğer üretim yöntemlerine muadil sonuçlara ulaşılabilen bir yöntem olarak anılmasına karşın gerçekte işlenebilirlik çoğu malzemede sınırlı veya kalitesiz parça üretimi ile sonuçlanabilmektedir [10-12]. Günümüzde özellikle toz

yataklı eklemeli imalatın polimer uygulamalarında kolay işlenebilirliği sayesinde en çok kullanılan malzemelerin başında poliamid (PA) ailesi gelmekte olup, poliamid 12 (PA12) medikal uygulamalardan havacılığa kadar en yaygın kullanım alanına sahip olan poliamid türüdür [13].

SLS yöntemiyle PA12’nin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla çeşitli katkı malzemesi ilaveleri mümkündür [14]. Cam küre [15-17] karbon siyahı [18], karbon fiber [19] ve silisyum karbür (SiC) [20] gibi seramik esaslı katkılarla çalışmalar yapılmıştır. Cano vd. PA12’ye ağırlıkça (ağ.) %40 oranında cam küre ilave ettikleri çalışmada malzemenin elastik özelliklerinde elde edilen gelişmeyle birlikte çekme dayanımı ve uzamanın olumsuz etkilendiğini belirlemişlerdir [15]. Goodridge vd. [21] PA12’ye eriyik karıştırma yöntemi ile ağ. %3 karbon nanofiberi ekleyip ardından kriyojenik öğütme yaparak SLS’ye beslemişler ve yapılan dinamik mekanik analiz test sonuçlarına göre depolama modülünde %22 artış ve kayıp modülünde %15 artış sağlamalarına rağmen kriyojenik kırmanın SLS için uygun toz morfolojisi üretmediğini ortaya koymuşlardır. Gill vd. [22] ağ. %0-50 aralığında SiC içeren karışımları doğrudan SLS’de proses ederek maksimum dayanım ve minimum gözenekli üretim için optimum enerji yoğunluğunun 0,04 J/mm² olduğunu ve bunun başlangıç toz karışımı bileşiminden bağımsız olduğunu ortaya koymuştur. Athreya vd. [18] ağ. %4 karbon siyahı katkılı PA12’nin eğme özelliklerini arttırmak amacıyla SLS prosesini optimize etmişler ve katkısız polimere göre eğme modülünde azalma elde etmelerine rağmen elektrik iletkenliğinde beş kat artış tespit etmişlerdir. Zhang vd. [23] ise hacmen %30 ve %50 oranlarında hidroksiapatit katkılı PA12’de partikül boyutu ve lazer gücü etkilerini araştırmış ve küçük partiküllerin daha yüksek yoğunluk ve rijitlik sağladığını raporlamışlardır.

Ayrıca alüminyum (Al) [24-26] ve bakır (Cu) [27, 28] gibi metal tozlarının da katkı olarak kullanıldığı çalışmalar sınırlı sayıda da olsa mevcuttur. Bassoli vd. [25] SLS yöntemiyle üretilmiş Al katkılı poliamidin katkısız poliamide göre çok daha rijit ve görece yüksek sıcaklıklara dayanıklı



Şekil 1. DSC analizi-Örnek lazer sinterleme aralığı (DSC analysis-An example of a sintering window range)

olduğundan ve tam yoğunluğa ulaşmış parçaların taşlama veya parlatma sonrası mükemmel yüzey düzgünlüğü sağladığından bahsetmektedirler [26]. Lanzl vd. [27] Cu katkılarda şekil ve bileşim etkisini incelemiş ve yüksek termal iletkenlik değerlerinin pul şekilli katkı ilavesi olan sinterlenmiş parçalarda çok daha az oranda katkı ile sağlanabildiği ve öte yandan toz akışının küresel şekilli parçalarda ise yüksek katkı içeriklerinde bile daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Balzereit vd. [28] ise ağırlık %5, %10 ve %20 sıçratılmış partikül geometrisinde Cu içerikli PA12'yi incelemiş ve tüm bileşenlerde 0,35 J/mm³ enerji yoğunluğu değerinde çekme dayanımı ve gerinme değerlerinde yükselme sağlandığını ifade etmişlerdir.

Literatürdeki benzer katkılı çalışmalar incelendiğinde kullanılan katkının çoğunlukla küresel şekilli partiküller olduğu görülmektedir. Küresel şekilli partiküller lazer sinterleme tekniğinde tozların kuru akışını arttırması dolayısıyla önerilmektedir [8]. Ancak her ne kadar küresel yapılı olmasalar da oluşan polimer kompozit yapılarda farklı etkilerini araştırmak üzere fiber, tabakalı, sıçratılmış partikül ve pul şekilli gibi yapılardaki katkıların da SLS tekniğinde kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. SLS tekniğinde Cu katkılarda dendritik şekil ve bileşim etkisi henüz incelenmemiştir. Bu çalışmada, dendritik şekilli Cu partikülleri PA12'ye çeşitli oranlarda katılarak SLS proses parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar katkısız PA12 ile karşılaştırılmıştır. Dendritik şekilli bakır partiküllerinin sahip olduğu çoklu iğnesel kolları sayesinde matrise daha iyi tutunabileceği öngörülmüştür.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

Çalışmada kullanılan matris malzemesi ortalama 60 µm partikül boyutuna sahip PA12 olup EOS GmbH'den (PA2200) temin edilmiştir. Katkı malzemesi olarak Merck'in ortalama partikül boyutu 63 µm olan dendritik şekilli Cu tozları kullanılmıştır. Toz karışımı döner karıştırıcı kullanılarak ağırlık %5 ve %10 katkı içeriğinde hazırlanmıştır.

Tozların şekil ve partikül boyut dağılımlarını gözlemek amacıyla Hitachi SU3500 T2 taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntüleri alınmıştır. Ayrıca Shimadzu SALD 2300 ile partikül boyut dağılımları belirlenmiştir. Toz karışımlarının görünür yoğunlukları BS EN ISO 60'a göre 100 ml'lik bir silindirik huninin doldurulup kütesinin hacmine bölünmesiyle tespit edilmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde ise TA Instruments Discovery SDT 650 diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılmıştır. Eriyik haldeki akış özelliklerini incelemek için ise DSC analizleri (MFR) tayini cihazı kullanılmıştır.

Toz karışımları EOS Formiga P110 SLS eklemeli imalat cihazına beslenerek üretimler gerçekleştirilmiştir. Üretim sıcaklığı katkısız PA12 için 170°C'dir. Sıcaklık dendritik bakır katkılı tüm üretimlerde 173°C'de sabit tutulmuştur. Üretim öncelikle katkısız PA12'nin optimum üretim sıcaklığı olan 170°C'de denenmiş ancak birkaç katmanın

ardından numunelerde ciddi kıvrılma (curling) problemi [8], gözlenmiş ve bu sebeple sıcaklık 1'er °C basamaklarla arttırılmış ve 173°C'de optimum olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artırılıp optimum sıcaklık seçimi yapılırken sinterleme penceresi aralığı dikkate alınmıştır. Öte yandan detayları sonraki bölümde verilmiş olan termal analizler neticesinde elde edilen kristalizasyon sıcaklık değerleri de göz önünde bulundurularak, dendritik bakır katkılı PA 12 polimer kompozitlerin SLS ile üretiminde 0,42 j/mm³-0,47 j/mm³ aralığında ve 0,2 ila 0,5 watt değerlerinde, değişen aralıklarla enerji yoğunlukları seçilmiştir. Lazer hızı ve tarama aralığı değerleri de sırasıyla 1900 mm/s ve 0.20 mm olarak sabitlenmiştir. Çeşitli lazer gücü ve enerji yoğunlukları değerlerinde deney parametreleri oluşturulmuştur. Tablo 1'de oluşturulan parametre değerleri verilmiştir. PA katkısız PA12'nin üretim koşulunu ifade ederken; P1, P2, P3, P4 ve P5 katkılı PA12'lerin üretimi için denenen farklı üretim parametrelerini temsil etmektedir. Her parametre için beşer numune üretilmiştir.

Tablo 1. Üretim parametreleri (Production parameters)

Parametre Numarası	Lazer Gücü (W)	Lazer Hızı (mm/s)	Tarama Aralığı (mm)	Enerji Yoğunluğu (j/mm ³)
PA	21,0	2500	0,25	0,336
P1	16,3	1900	0,20	0,429
P2	16,5	1900	0,20	0,434
P3	17,0	1900	0,20	0,447
P4	17,5	1900	0,20	0,461
P5	18,0	1900	0,20	0,474

Farklı katkı miktarları ve her bir farklı parametre için eğme ve DMA test numuneleri üretilmiştir. Üretimlerde her bir toz katmanı 100 µm kalınlığında olup, örneğin 4 mm kalınlıkta numuneleri elde etmek için 40 kez (40 katman) toz serdirilerek sinterleme işlemi uygulanmıştır. Üretilen numunelerdeki katkı dağılımları ZEISS Axio Lab. A1 optik ters metal mikroskopuyla gözlemlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü Mitutoyo SJ-500 yüzey pürüzlülük cihazı ile saptanmıştır. Numune kalınlıkları Mitutoyo kumpas ile ölçülmüştür. BS EN ISO 1183'e göre daldırma metodu ile numunelerin yoğunlukları belirlenmiştir. BS EN ISO 178'e göre eğme testleri yapılmıştır. Dinamik mekanik analiz (DMA) Perkin Elmer-DMA 8000 ile yapılmış ve camısı geçiş sıcaklıkları, depolama ve kayıp modülleri belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Tozların Karakterizasyonu (Characterization of Powders)

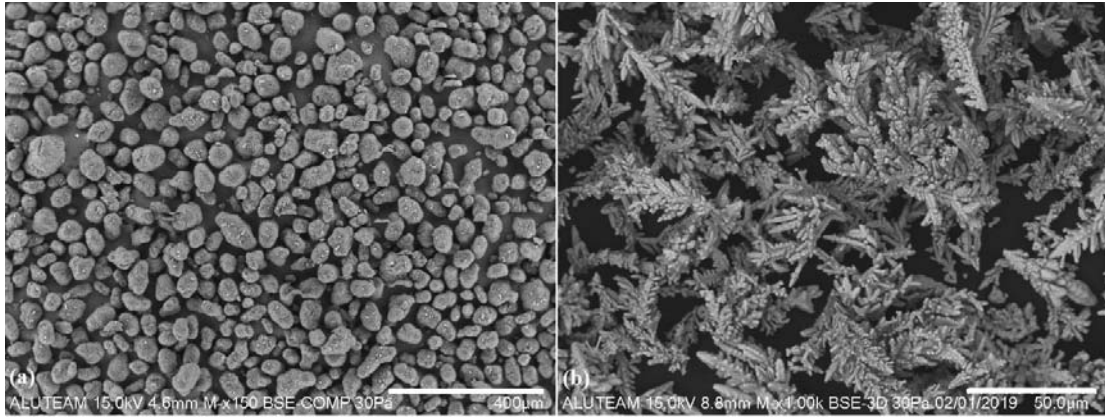
SLS'de üretim için bazı parametrelerin belirlenmesinde proses öncesinde hammadde olan tozları gerek ayrı ayrı gerekse belirlenen oranlarda karışımlar halinde karakterize etmek gerekmektedir [29]. Bu amaçla partikül geometrisi inceleme, partikül dağılımı, MFR, DSC analizleri ve görünür yoğunluk tayini yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan PA12 ve Cu tozlarının SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. PA12'nin yuvarlak hatlı olmakla birlikte tam küre formunda olmadığı ve eşit boyut dağılımına sahip olmadığı gözlenmiştir. Cu tozlarının ise tamamı dendritik yapıda olmakla birlikte boyutlarında farklılıklar gözlenmiştir.

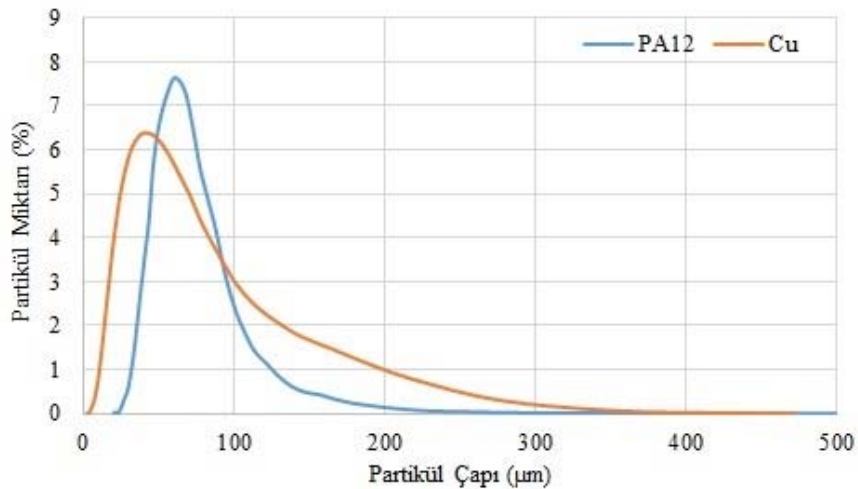
PA12 ve Cu tozlarının hacimsel partikül boyut dağılımı Şekil 3'te verilmiştir. Her iki dağılım analizinin de benzer eğilimde olup aralıkları birbirine yakındır. PA12'nin ortalama (d_{50}) 60 μm partikül çapında, d_{10} ve d_{90} değerleri sırasıyla 34 μm ve 97 μm olup; daha dar bir dağılım sergilediği görülmektedir. Cu partiküllerinde ise d_{10} ve d_{90} değerleri sırasıyla 16 μm ve 108 μm olup, daha geniş dağılım göstermesine karşılık; ortalama partikül boyutu (d_{50}) 40 μm 'dir. Cu partiküllerinin bu geniş dağılıma sahip olmasında ince-uzun dendritik geometri formunun da etkisi vardır. Sonuç olarak herhangi bir orandaki PA12 ve Cu karışımı, katkısız PA12'den daha küçük ve Cu'dan daha büyük olmak üzere iki dağılım arasında olacaktır. Yang vd. [30] partikül çapının 20 μm 'dan küçük olması durumunda tozun yayılmasının zorlaştığı, 50 μm 'dan büyük olduğunda ise sinterleme karakteristiklerinin ve üretilen parçanın bütünlüğünün bozulduğunu belirtmişlerdir. Goodridge vd.

[31] ise proses kabiliyeti açısından optimum boyutun 45-90 μm aralığı olduğunu saptamıştır. Bu saptamalar doğrultusunda çalışmamızda kullanılan tozların büyük oranda SLS prosesine uygun olduğu söylenebilir.

SLS prosesinde kullanılan tozların benzer özelliklerde olması istenmektedir. Tozların sabit hacimde serbest düşme sonucu kapladığı alan olarak tanımlanan görünür yoğunluk da bir başka önemli özelliktir ve karışımlarda bu değerlerin birbirine yakın olması parça içi dağılım homojenliği açısından önemlidir. Üreticileri tarafından verilen bilgilerde PA12 ve Cu tozlarının görünür yoğunlukları sırasıyla 0,45 g/cm^3 ve 1,29 g/cm^3 'tür. Karışımlar kuralına göre teorik bir hesaplama ile %5 Cu ilavesi sonucunda görünür yoğunluğun 0,49 g/cm^3 iken %10 Cu ilavesinde 0,534 g/cm^3 olduğu bulunmuştur. Deneysel ölçümlerde ise katkısız PA12 tozunun değeri 0,47163 g/cm^3 , %5 Cu katkılıının 0,47696 g/cm^3 ve %10 Cu katkılıının 0,47935 g/cm^3 olduğu tespit edilmiştir. Teorik ve deneysel ölçümler arasındaki farkın sebebi büyük olasılıkla tozların farklı tane büyüklüğü ve yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Teorik hesaplamada kullanılan veriler saf tozlara ait olduğundan, karışım etkisi göz ardı edilmiştir. Ancak deneysel sonuçlardan küresel tozların içene farklı boyutlarda dendritik



Şekil 2. Tozların SEM görüntüleri: (a) PA12 ve (b) Cu (SEM images of powders: (a) PA12 and (b) Cu)



Şekil 3. PA12 ve Cu tozlarının hacimsel partikül boyut dağılımı (Volumetric particle distribution of PA12 and Cu powders)

tozların ilavesinin toz karışımının görünür yoğunluğunun düşmesine sebep olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte ölçümlerde, küresel şekilli matris tozlarının içine düşük oranlarda dentritik şekilli toz ilavesinin görünür yoğunluğu çok fazla değiştirmedeği görülmüştür. Her ne kadar karışımın bileşenleri olan PA12 ve Cu tozlarının görünür yoğunlukları birbirine yakın olmasa bile numune üretimi için SLS'ye beslenen toz karışımlarının görünür yoğunlukları birbirine oldukça yakın bulunmuştur.

MFI ölçümleri 200°C'de 2,16 kg ile yapılmıştır. Değerler katkısız PA12 için 2,32 g/10 dakika; %5 katkılı için 4,94 g/10 dakika; %10 katkılı için ise 5,90 g/10 dakika olarak bulunmuştur. Cu katkı ilavesinin MFI sonuçlarını ciddi oranda arttırdığı ve eriyik karışımını daha akışkan hale getirdiği görülmüştür. Bu da karışımın oluşumu sırasında farklı akış davranışları sergileyebileceği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla katkılı PA12'yi proses etmede katkısız PA12'den farklı parametreler kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır.

SLS eklemeli imalat yönteminde polimer hammaddenin işlenebilirliği ve uygun proses sıcaklıklarının tespiti için termal analiz yöntemleri, özellikle DSC büyük öneme sahiptir. Sıcaklık, kristalizasyon başlangıcı (Kris. Onset) ve ergime başlangıcı (Erg. Onset) arasında kalan ve sinterleme penceresi adı verilen bölgede seçilmelidir. Bu bölge bir malzemede ne kadar geniş olursa SLS metodu ile hatasız işlenebilme kabiliyeti de o kadar yüksek olmaktadır [13, 32].

Katkısız PA12, %5 ve %10 Cu ilave edilmiş karışımlardan yaklaşık 5'er mg ağırlığında alınan örnekler, erime davranışlarını incelemek amacıyla azot atmosferi altında 10°C/dk'da 300°C'ye kadar ısıtılmış ve daha sonra kristalleşme davranışlarını gözlemek için 5°C/dk'da oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra, sinterleme penceresi genişliğini ifade eden ΔT değerleri Eş. 1 ile hesaplanmıştır.

$$\Delta T = T_{Erg.Onset} - T_{Kris.Onset} \quad (1)$$

Tablo 2'de yapılan DSC ölçüm sonuçları verilmiştir. Değerler birbirine yakın olmakla birlikte, Cu ilavesi ile ergime ve kristalizasyon sıcaklıklarında yükselme ve sinterleme penceresinde çok az bir miktar genişleme görülmektedir. Bu durum, burada kristalizasyonun artmasının bir sebebinin katkının çekirdekleştirici gibi davranıyor olması [29] ve bu sebeple katkı ilavesi ile birlikte proseste daha yüksek enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyabileceği şeklinde yorumlanabilir. Tüm bu veriler doğrultusunda Tablo 1'de görülen parametreler ile üretim yapılmıştır. SLS prosesinde parametre seçimi uygun

olmadığı takdirde, numune yüzeyi veya bütünlüğünde gözle görülür hatalar oluşmakta, hatta bu hataların çok fazla olması durumunda üretimi dahi durduracak düzeyde katman problemleri oluşabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı üretim sonrası ilk olarak elde edilen numunelerin fiziksel görünüşleri incelenmiş ve herhangi bir kusur (çarpılma, çekme, vb.) veya çatlak oluşumu ile karşılaşılmamıştır. Dolayısıyla buradan ilk aşamada seçilen parametrelerin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen numunelerin iç yapısı ile ilgili özellikler numune karakterizasyonu kapsamında detaylı olarak incelenmiştir.

3.2. Numunelerin Karakterizasyonu (Characterization of Samples)

Proses öncesi hammadde olan toz ve toz karışımlarının karakterizasyonundan sonra SLS prosesi uygulanmıştır. Üretilen sinterlenmiş numunelerin özellikleri yoğunluk, eğme ve DMA ile belirlenmiştir. Ayrıca yüzey pürüzlülüğü, boyut hassasiyeti ve yüzey görüntüleri gibi fiziksel özellikleri de incelenmiştir.

Proses sonrası parça yoğunlukları ölçülmüş ve beklenildiği üzere yoğunlukları katkı ilavesi ile artmıştır. Ancak numuneler sinterlenmiş parçalar olmasından dolayı gözenek ihtiva etmesi dolayısıyla teorik değerlerden daha düşük sonuçların eldesine sebep olmuştur. Parça doluluğu hakkında daha detaylı inceleme yapabilmek için numunelerin teorik yoğunluklarına oranı alınarak göreceli yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4'te görülmektedir. Buna göre PA12'de oldukça yüksek değerler elde edilmiş ve yüksek dolulukta parça üretiminin söz konusu olduğu görülmüştür. Ancak dentritik Cu ilavesi ile değerlerde ciddi azalma gözlenmiş ve parçalardaki gözenek oranının arttığı anlaşılmıştır. Uygulanan farklı parametrelerin parçaların göreceli yoğunlukları üzerinde etkisi olmamıştır.

Ancak Şekil 7'deki kesit görüntülerinde makro düzeyde belirgin gözenekler gözlemlenmemiştir. Göreceli yoğunluk değerlerinden parçaların artan Cu oranı ile gözenek ihtiva ettiği sonucuna varılmıştır. Ancak incelenen kesit görüntülerinde bu gözeneklerin gözlenmemesinin nedeninin gözeneklerin dentritik Cu'nun ince kolları arasında oluşmasından kaynaklı olup, mikro seviyede olup gözlenememiş olabileceği sonucuna ulaşabilir.

Şekil 5'te eğme testi sonuçlarından her grup için temsili grafikler verilmiştir. Grafiklerde katkısız PA12'nin, Cu katkılı numunelerden daha yüksek dayanım ve elastisite modülüne sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç göreceli yoğunluğun Cu ilavesi ile azalması ile açıklanabilir. Parça içi

Tablo 2. DSC verileri (DSC data)

	Ergime (°C)	Erg. Onset (°C)	Kristalizasyon (°C)	Kris. Onset (°C)	ΔT
PA12	187,59	174,43	140,24	145,65	28,78
%5 C	187,88	175,52	141,75	146,56	28,96
%10 Cu	188,22	176,74	142,10	146,68	30,06

olası gözenekler Cu dentrit kolları arasında sıkışması durumunda polimer ile katkı arasında bağlanma problemine sebep olmuş olabilir. Diğer olası bir sebep ise parça içi Cu dağılımının homojen olmaması olabilir.

Öte yandan göreceli yoğunluk değerlerinde %10 Cu oranında büyük oranda düşüş gözlenmesine rağmen eğme testi sonuçlarında %5 ile %10 katkı arasında fark gözlenmemiştir. Dolayısıyla yapıda gözenek olmasına rağmen dentritik Cu katkının polimere tutunmasının gerçekleştiği ve değerlerdeki düşüşün devam etmediği yorumu yapılabilir.

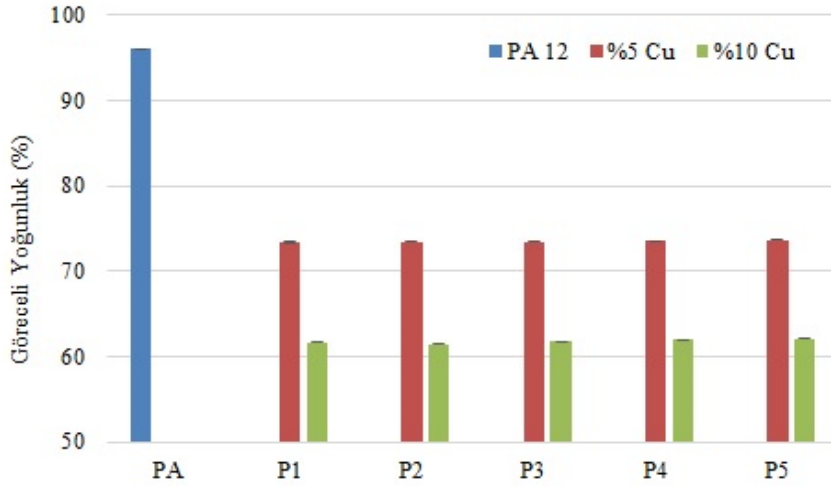
Sonuç olarak kullanılan oranlarda katkı ilavesi kendi aralarında yakın değerler verirken, katkısız PA12'ye göre az miktarda da olsa dayanımı azaltmıştır. Bu, partikül takviyeli polimerlerde partiküllerin gerilim artırıcı rol almasından ötürü görülen bir durumdur [33]. Grup içi parametre değerlendirmeleri arasında ise anlamlı bir fark yoktur. Bu da seçilen SLS üretim parametrelerinin proses için uygun olduğunu göstermektedir.

Benzer bir katkı ekleme çalışması Balzereit vd. [28] tarafından ortalama partikül çapı 10 μm olan sıçratılmış partikül geometrisinde Cu katkılı PA12'nin farklı enerji

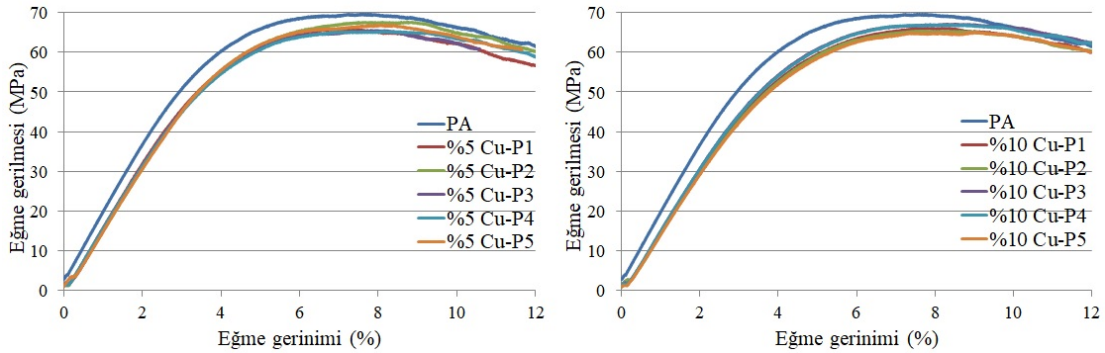
yoğunlukları değerlerinde proses edilmesi sonucunda çekme testi sonuçlarını irdelenmesi ile yapılmış ve enerji yoğunluğu değişimi ile gerilme ve gerinim sonuçlarında belirgin bir artış görülmemiştir. Bununla beraber uygulanan en iyi proses koşulları bazında değerlendirildiğinde katkısız PA12 bizim çalışmamıza benzer şekilde en yüksek değerlere sahip olmuştur.

Gerek camı geçiş sıcaklıklarının tespiti gerekse dinamik mekanik performansın detaylı incelenmesi amacıyla DMA incelemesi yapılmıştır. Numuneler DMA'da, -100°C ile $+150^{\circ}\text{C}$ aralığında, üç nokta eğme modunda incelenmiştir. Bu sıcaklık aralıklarında elde edilen eğrilerde polimerin camı geçiş sıcaklığının (T_g) yanı sıra beta geçiş sıcaklığı (T_β) değerleri de net olarak gözlenebilmiştir. Tablo 3'te eğrilerde gözlemlenen geçiş sıcaklıkları verilmiştir. Buna göre Cu ilavesinin geçiş sıcaklıklarını etkilediği ve geçiş sıcaklıklarını yükselttiği görülmüştür.

DMA incelemelerinde bunların dışında malzemenin depoladığı enerji miktarını veren depolama modülü, harcanan enerji miktarını veren kayıp modülü ve ikisinin oranını veren kayıp faktörü olarak da anılan tan delta değerleri elde edilmektedir. Numunelerin kayıp modülleri ve tan delta değerleri çok küçük bulunmuştur. Buradan



Şekil 4. Göreceli yoğunluk sonuçları (Relative density results)



Şekil 5. Eğme testi grafikleri (Graphs of bending test)

PA12'nin büyük oranda elastik özellik gösterip, az oranda viskoz davranış sergilediği anlamı çıkartılabilir. Parametreler arasında anlamlı bir fark bulunmazken, Cu katkısı ile geçiş sıcaklıkları arttırmıştır. Benzer artışlar Tablo 2'deki DSC verilerinde de gözlenmiştir. Geçiş sıcaklıklarındaki artışın sebebi büyük olasılıkla Cu katkının polimerin moleküler zincirlerinin hareketini kısıtlamasıdır.

Tablo 4, eğrilerden okunan depolama modüllerinin (E'), beta geçiş sıcaklığında (@ T_β), oda sıcaklığında (@ 23°C) ve cam geçiş sıcaklığında (@ T_g) iken nasıl değiştiğini göstermektedir. Tüm numunelerde sıcaklık yükselişi ile modül azalmıştır. Bu polimerlerin doğal davranışının bir sonucudur; sıcaklık artışı polimerin rijitliğini kaybedip yumuşamasına ve böylece yük taşıma kapasitesinin düşmesine sebep olmaktadır. Eğme testi sonuçlarından farklı olarak, DMA'da Cu katkısı ilavesi ile modül değerlerinde artış gözlenmiş ve artış katkı oranı artışı ile devam etmiştir.

Parametre 4 ve 5 (P4 ve P5) değerleri her iki katkı oranında da daha yüksek sonuçlar vermiştir. Burada Cu ilavesi ile artan geçiş sıcaklığındaki polimer karışımını daha yüksek enerji yoğunluğunda proses etmenin daha etkili olduğu yorumu yapılabilir.

Tablo 5'te yüzey pürüzlülüğü (Ra) ölçüm sonuçları standart varyasyon değerleri ile birlikte yer almaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün küçük değerinde olması daha pürüzsüz, düz bir yüzey anlamı taşımaktadır. Sonuçlar varyasyon değerleri arasında değerlendirildiğinde Cu katkının yüzey pürüzlülüğünde değişime sebep olmadığı görülmektedir. Üretim için başka bir önemli özellik, ürünlerin boyut hassasiyetidir. Bu konuda numunelerin 4 mm olması gereken kalınlık değerleri incelenmiştir. Şekil 6'da katkı içeriği ile numune kalınlıklarında değişim görülmektedir. Katkı ilavesiz PA12 numunelerde kalınlığın 3,95-4,05 arasında değiştiği görülmektedir. %5 Cu ilavesinde de benzer

Tablo 3. DMA ile belirlenen geçiş sıcaklıkları (Transition temperatures determined by DMA)

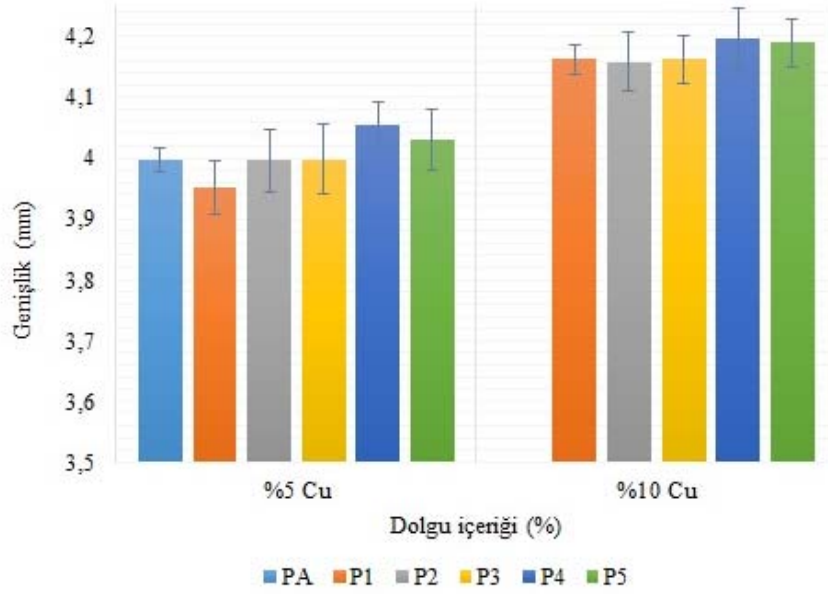
Parametre Numarası	%0 Cu İçeren		%5 Cu İçeren		%10 Cu İçeren	
	T_β (°C)	T_g (°C)	T_β (°C)	T_g (°C)	T_β (°C)	T_g (°C)
PA	-71,4	55,4	-	-	-	-
P1	-	-	-69,6	56,1	-59,8	55,7
P2	-	-	-70,2	55,5	-69,4	56,4
P3	-	-	-69,6	55,4	-68,8	56,2
P4	-	-	-67,4	55,7	-68,4	56,1
P5	-	-	-67,6	56,2	-69,7	56,5
Ortalama	-71,4	55,4	-69,3	55,8	-67,2	56,2

Tablo 4. DMA sonuçlarının sıcaklıkla değişimi (Change in DMA results with temperature)

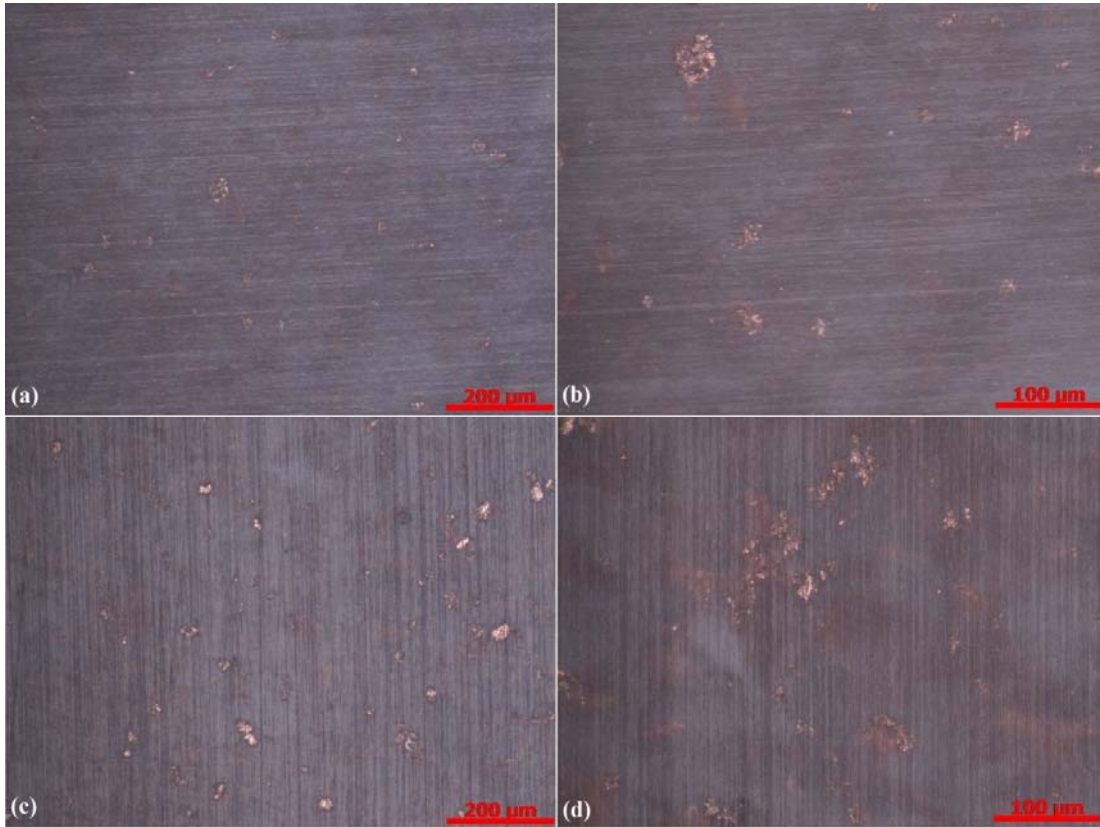
Parametre Numarası	%0 Cu İçeren			%5 Cu İçeren			%10 Cu İçeren		
	E' @ T_β (GPa)	E' @ 23°C (GPa)	E' @ T_g (GPa)	E' @ T_β (GPa)	E' @ 23°C (GPa)	E' @ T_g (GPa)	E' @ T_β (GPa)	E' @ 23°C (GPa)	E' @ T_g (GPa)
P0	1,43	1,02	0,55	-	-	-	-	-	-
P1	-	-	-	1,91	1,45	0,78	2,12	1,60	0,92
P2	-	-	-	1,91	1,42	0,78	2,13	1,62	0,91
P3	-	-	-	1,91	1,43	0,77	2,30	1,75	0,99
P4	-	-	-	2,36	1,82	1,02	2,35	1,86	1,06
P5	-	-	-	2,35	1,78	1,00	2,40	1,84	1,03
Ortalama	1,43	1,02	0,55	1,98	1,49	0,82	2,26	1,73	0,98

Tablo 5. Yüzey pürüzlülüğü (Surface roughness)

Parametre Numarası	%0 Cu İçeren (μm)	%5 Cu İçeren (μm)	%10 Cu İçeren (μm)
P0	13,441±0,880	-	-
P1	-	11,870±1,168	11,291±0,799
P2	-	12,491±0,969	12,555±0,610
P3	-	12,487±0,185	12,113±0,321
P4	-	12,148±0,651	12,459±0,820
P5	-	12,870±0,783	12,079±0,962
Ortalama	13,441±0,880	12,373±0,844	12,099±0,837



Şekil 6. Katkı oranlarına göre numune kalınlıkları (Thickness of the specimen according to filler ratio)



Şekil 7. Numunelerin optik mikroskop görüntüleri (a) ve (b) %5 Cu; (c) ve (d) %10 Cu
(Optic microscope images of samples: (a) and (b) %5 Cu; (c) and (d) %10 Cu)

sonuçlar elde edilmiştir. Ancak katkı oranı artışı kalınlık değerlerini ciddi oranda arttırmıştır. Bu istenmeyen bir durum olmakla birlikte katkı içerikli SLS üretimlerinde karşılaşılan bir durumdur [27]. Genel olarak bakıldığında parametre 2 ve 3'ün (P2 ve P3) boyut hassasiyeti bakımından daha iyi sonuçlar verdiği söylenebilir.

Katkılı numunelerin yüzeylerinden alınan optik mikroskop görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir. Görüntülerde yarı-saydam PA12 matris içindeki Cu partikülleri parlak kırmızı rengi ile ayırt edilebilmektedir. Bu görüntülerde partiküllerin boyutlarında farklılık olmasına rağmen her iki oranda da homojen bir dağılım olduğu görülmektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada SLS yöntemiyle üretilen PA12 numuneler %5 ve %10 oranında Cu katkı ilavesinin etkisi incelenmiştir. Kullanılan PA12, ortalama partikül boyutu 60 µm olan küresel şekilli polimerken; katkı olarak kullanılan Cu, 40 µm ortalama partikül boyutunda ve dendritik şekillidir. Katkısız PA12 ile karışımlarının görünür yoğunlukları arasında önemli bir artış gözlenmemiştir. Yapılan MFI ölçümünde Cu ilavesinin eriyik akışkanlığını arttırdığı, DSC ölçümünde ergime ve kristalizasyon sıcaklıklarının Cu ilavesi ve artan miktarı ile birlikte arttığı ve sinterleme penceresinin bir miktar genişlediği belirlenmiştir. Cu katkı ilavesiyle artan kristalizasyon sıcaklıkları sebebiyle de proseste daha yüksek enerji yoğunluğuna ihtiyaç olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Enerji yoğunluğu artacak şekilde beş farklı parametrede üretimler yapılmış; fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Numunelerin yoğunlukları katkı ilavesi ile beklenildiği üzere artarken, göreceli yoğunlukları azalmıştır. Eğme testi sonuçlarına göre eğme özellikleri katkısız polimere göre bir miktar azalmışken, DMA incelemesinde depolama modülünün katkı miktarı ile orantılı arttığı tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün katkı ilavesi ile değişmediği ve boyut hassasiyetinin azaldığı belirlenmiştir. Bunların yanı sıra yüzey görüntülerinde homojen katkı dağılımı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Tiwari S.K., Pande S., Agrawal S., Bobade S.M., Selection of Selective Laser Sintering Materials for Different Applications, *Rapid Prototyping Journal*, 21 (6), 630–648, 2015.
2. Ngoa T.D., Kashania A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D., Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges, *Composites Part B*, 143, 172-196, 2018.
3. Kayacan M.C., Delikanlı Y.E., Duman B., Özsoy K., Examining of Mechanical Properties of Transitive (Variable) Porous Specimens Produced by SLS Using Ti6Al4V Alloy Powder, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (1), 127-143, 2018.
4. Bourell D., Kruth J.P., Leu M., Levy G., Rosen D., Beese A.M., Clare A., *Materials for Additive Manufacturing*, CIRP Annals-Manufacturing Technology 66, 659–681, 2017.
5. Wong K.V., Hernandez A., A Review of Additive Manufacturing, *ISRN Mechanical Engineering*, 2012, 1-10, 2012.
6. Gibson I., Rosen D., Stucker B. *Additive Manufacturing Technologies*, Springer, New York, A.B.D., 2015.
7. Kruth, J.P., Wang, X., Laoui, T., Froyen, L., *Laser and Materials in Selective Laser Sintering*, Assembly Automation, 23 (4), 357-371, 2003.
8. Schmid M., *Laser Sintering with Plastics Technology, Processes, and Materials*, Hanser Publications, Cincinnati, A.B.D., 2018.
9. Schmid M., Wegener K., *Additive manufacturing: Polymers Applicable for Laser Sintering (LS)*, International Conference on Manufacturing Engineering and Materials (ICMEM 2016), Nový Smokovec-Slovakya, 457-464, 6-10 Haziran, 2016.
10. Kruth J.P., Levy G., Schnidel R., Craeghs T., Yasa E., *Consolidation of Polymer Powders by Selective Laser Sintering*, 3rd International PMI Conference (PMI2008), Ghent-Belçika, 1-16, Eylül, 2008.
11. Goodridge R.D., Tuck C.J., Hague R.J.M., *Laser Sintering of Polyamides and Other Polymers*, Progress in Materials Science, 57, 229-267, 2012.
12. Verbelen L., Dadbakhsh S., Van den Eynde M., Kruth J.P., Goderis B., Puyvelde P.V., *Characterization of Polyamide Powders for Determination of Laser Sintering Processability*, European Polymer Journal, 75, 163-174, 2016.
13. Schmid M., Amado A., Wegener K., *Materials Perspective of Polymers for additive manufacturing with Selective Laser Sintering*, Journal of Materials Research, 29 (17), 1824-1832, 2014.
14. Salmoria G.V., Leite J.L., Vieira L.F., Pires A.T.N., Roesler C.R.M., *Mechanical Properties of PA6/PA12 Blend Specimens Prepared by Selective Laser Sintering*, Polymer Testing, 31, 411–416, 2012.
15. Cano, A.J., Salazar, A., Rodríguez, J., *Effect of Temperature on the Fracture Behavior of Polyamide 12 and Glass-Filled Polyamide 12 Processed by Selective Laser Sintering*, Engineering Fracture Mechanics, 203, 66-80, 2018.
16. Seltzer R., Martín de la Escalera F., Segurado J., *Effect of water conditioning on the fracture behavior of PA12 composites processed by selective laser sintering*, Materials Science and Engineering A, 528, 6927–6933, 2011.
17. Mousa A.A., *The Effects of Content and Surface Modification of Filler on the Mechanical Properties of Selective Laser Sintered Polyamide 12 Composites*, Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering, 8 (5), 265-274, 2014.
18. Athreya, S.R., Kalaitzidou, K., Das S., *Processing and Characterization of a Carbon Black-Filled Electrically Conductive Nylon-12 Nanocomposite Produced by Selective Laser Sintering*, Materials Science and Engineering A, 527 (10–11), 2637-2642, 2010.
19. Jing W., Hui C., Qiong W., Hongbo L., Zhanjun L., *Surface Modification of Carbon fibers and the Selective Laser Sintering of Modified Carbon Fiber/Nylon 12 Composite Powder*, Materials and Design, 116, 253–260, 2017.
20. Hon, K.K.B., Gill, T.J., *Selective Laser Sintering of SiC/Polyamide Composites*, CIRP Annals, 52 (1), 173-176, 2003.
21. Goodridge R.D., Shofner M.L., Hague R.J.M., McClelland M., Schlea M.R., Tuck C.J., Johnson R.B., *Processing of a Polyamide-12/Carbon Nanofibre Composite by Laser Sintering*, Polymer Testing, 30, 94-100, 2011.

22. Gill T. J., Hon K.K.B., Experimental Investigation into the Selective Laser Sintering of Silicon Carbide Polyamide Composites, *Proc. Instn Mech. Engrs Part B: J. Engineering Manufacture*, 218 (10), 1249-1256, 2004.
23. Zhang Y., Hao L., Savalani M.M., Harris R.A., Tanner K.E., Characterization and Dynamic Mechanical Analysis of Selective Laser Sintered Hydroxyapatite-Filled Polymeric Composites, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 86 (3), 607-616, 2008.
24. Mazzoli A., Moriconi G., Pauri M.G., Characterization of an Aluminum-Filled Polyamide Powder for Applications in Selective Laser Sintering, *Materials & Design*, 28 (3), 993-1000, 2007.
25. Bassoli E., Gatto A., Iuliano L., Joining Mechanisms and Mechanical Properties of PA Composites Obtained by Selective Laser Sintering, *Rapid Prototyping Journal*, 18 (2), 100-108, 2012.
26. Violante, M.G., Iuliano, L. and Minetola, P., Design and Production of Fixtures for Free-Form Components Using Selective Laser Sintering, *Rapid Prototyping Journal*, 13 (1), 30-37, 2007.
27. Lanzl, L., Wudy, K., Greiner, S., Drummer, D., Selective Laser Sintering of Copper Filled Polyamide 12: Characterization of Powder Properties and Process Behavior, *Polymer Composites*, 40, 1801-1809, 2018.
28. Balzereit S., Proes F., Altstädt V., Emmelmann C., Properties of Copper Modified Polyamide 12-Powders and Their Potential for the Use as Laser Direct Structurable Electronic Circuit Carriers, *Additive Manufacturing*, 23, 347-354, 2018.
29. Wudy K., Lanzl L., Drummer D., Selective Laser Sintering of Filled Polymer Systems: Bulk Properties and Laser Beam Material Interaction, *Physics Procedia*, 83, 991-1002, 2016.
30. Yang J., Shi Y., Yan C., Selective Laser Sintering of Polyamide 12/Potassium Titanium Whisker Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (4), 2196-2204, 2010.
31. Goodridge R.D., Dalgarno K.W., Wood D.J., Indirect Selective Laser Sintering of an Apatite-Mullite Glass-Ceramic for Potential Use in Bone Replacement Applications, *Proceedings of IMechE Part H: J Eng Med*, 220, 57-68, 2006.
32. Schmid M., Wegener K., Thermal and Molecular Properties of Polymer Powders for Selective Laser Sintering (SLS), *AIP Conference Proceedings*, 1664, 160009, 2015.
33. Móczó J. ve Pukánszky B., *Particulate Fillers in Thermoplastics, Fillers for Polymer Applications*, Editör: Rothon R, Springer, Chester, UK, 51-93, 2017

