

Eriyik yığma modelleme işlemi esnasında polipropilenin kristalizasyon davranışı

Murat ÇELİK^{1*} 

¹Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

Article info

Research article
Received: 24/01/2025
Revision: 05/03/2025
Accepted: 10/03/2025

Keywords

Additive manufacturing
Fused deposition modelling
Crystallisation
3D printing

Makale Bilgisi

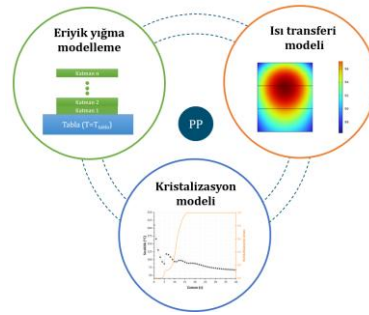
Araştırma makalesi
Başvuru: 24/01/2025
Düzeltilme: 05/03/2025
Kabul: 10/03/2025

Anahtar Kelimeler

Eklemler imalat
Eriyik yığma modelleme
Kristalizasyon
3D baskı

Grafik Özet (Graphical/Tabular Abstract)

Bu çalışmada eriyik yığma modelleme prosesi esnasında polipropilenin kristalizasyonu incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda bir ısı transferi modeli geliştirilerek kristalizasyon modeline çift yönlü olarak entegre edilmiş, farklı yazdırma koşullarına göre kristalizasyon oranındaki değişim analiz edilmiştir. / In this study, the crystallisation of polypropylene during the fused deposition modeling process was examined. For this purpose, a heat transfer model was developed and two-way coupled to a crystallisation model, and the changes in crystallisation ratio under different printing conditions were analysed.



Şekil A: Grafik özet / Figure A: Graphical abstract

Önemli noktalar (Highlights)

- Polipropilen türü polimerin eriyik yığma modelleme işlemi esnasındaki ısı transferi sayısal olarak incelenmiştir. / The heat transfer of polypropylene polymer during the fused deposition modelling process was examined numerically.
- Isı transferi modeli kristalizasyon modeline bağlanarak işlem esnasındaki kristalizasyon oranındaki değişim farklı işlem parametrelerine göre tahmin edilmiştir. / The heat transfer model was coupled to a crystallisation model to predict changes in the crystallisation rate under different process parameters.
- Eriyik yığma modelleme işleminde kristalizasyon oranı için önemli parametreler tartışılmıştır. / Key parameters affecting the crystallisation rate in the fused deposition modeling process were discussed.

Amaç (Aim): Çalışmanın amacı, polipropilen türü polimer malzemenin eriyik yığma modelleme işlemi esnasındaki ısı karakteristiğine bağlı olan kristalizasyon oranını bir model vasıtasıyla tespit ve tahmin etmektir. / The aim of the study is to determine and predict the crystallisation rate of polypropylene through a model, which depends on its thermal history during the fused deposition modeling process.

Özgünlük (Originality): Polipropilen türü malzemeni sonlu elemanlar metoduyla 2 boyutta basit bir model geometrisi için ısı transferi ve kristalizasyon modeli oluşturulmasıdır. / The development of a heat transfer and crystallisation model for polypropylene using the finite element method for a simple 2D domain.

Bulgular (Results): Eriyik yığma modelleme işlemi esnasında yazdırma hızı, soğutma oranı, yazdırma ortamı sıcaklığı gibi çeşitli yazdırma parametrelerinin kristalizasyon oranı üzerindeki etkisi ortaya konmuştur. / The effects of various printing parameters, such as printing speed, cooling rate, and enclosure temperature, on the crystallisation rate during the fused deposition modeling process have been demonstrated.

Sonuç (Conclusion): Eriyik yığma modelleme metoduyla üretilen yarı kristal polimer malzemelerin kristalizasyon oranı ve buna bağlı olarak mekanik özellikleri, model sonuçlarına göre işlem parametrelerini dikkatlice ayarlayarak değiştirilebilmektedir. / The crystallisation rate of semi-crystalline polymer materials produced by the fused deposition modeling method, and consequently their mechanical properties, can be altered by carefully adjusting the process parameters based on the model results.



Eriyik yığma modelleme işlemi esnasında polipropilenin kristalizasyon davranışı

Murat ÇELİK^{1*}

¹Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 24/01/2025
Düzeltilme: 05/03/2025
Kabul: 10/03/2025

Anahtar Kelimeler

Ekleme imalat
Eriyik yığma modelleme
Kristalizasyon
3D baskı

Öz

Eklemeli imalat teknolojileri, geleneksel imalat yöntemlerine kıyasla daha fazla esnekliğe izin veren doğaları nedeniyle giderek popülerleşmektedir. Bu teknolojilerin en yaygın kullanılan çeşidi olan eriyik yığma modelleme (EYM) işleminde çoğunlukla termoplastik polimer malzemeler katmanlar halinde serilerek üç boyutlu parçalar üretilir. Kristalizasyon davranışı sıcaklık değişimlerinden oldukça fazla etkilenen yarı kristal polimer malzemelerin EYM ile üretiminde, işlemdeki yüksek soğuma hızları mekanik özellikler üzerinde etkili olmaktadır. Bu çalışmada polipropilen türü yarı kristal malzemenin EYM işlemi esnasındaki kristalizasyon davranışı incelenmiştir. Bu bağlamda öncelikle katmanlı üretim metodunu simüle ederek sıcaklık profilini tahmin bir ısı transferi oluşturulmuş, bu model daha sonra kristalizasyon kinetiğini hesaplayan bir başka modelle iki taraflı olarak bağlanmıştır. Geliştirilen model farklı üretim parametrelerindeki kristalizasyon oranını eş zamanlı olarak tahmin edebilmektedir. Sonuçlar, malzeme kristalizasyon oranının ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerin, EYM işlemi esnasındaki ısıtma ve soğutma işlemlerinin dikkatli şekilde ayarlanarak değiştirilebileceğini göstermektedir.

Crystallisation behaviour of polypropylene during the fused deposition modelling process

Article Info

Research article
Received: 24/01/2025
Revision: 05/03/2025
Accepted: 10/03/2025

Keywords

Additive manufacturing
Fused deposition
modelling
Crystallisation
3D printing

Abstract

Additive manufacturing technologies have gained significant attention due to their inherent flexibility when compared to traditional manufacturing processes. In the most commonly used additive manufacturing method, Fused Deposition Modelling (FDM), typically thermoplastic polymer materials are extruded layer by layer to produce three-dimensional parts. The production of semi-crystalline polymer materials using the FDM process, which are significantly affected by temperature changes in terms of their crystallisation behaviour, impacts the mechanical properties due to high cooling rates in FDM. In this study, the crystallisation behaviour of polypropylene during the FDM process was examined. In this context, a heat transfer model was initially created to simulate layer-by-layer production in an FDM printer, which estimates the temperature profile in the part. This model was then coupled to a crystallisation model to predict the evolution of relative crystallinity across the layers. The results show that the crystallisation rate of the part, and consequently its mechanical properties, can be altered by carefully adjusting the heating and cooling processes during the process.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Eklemeli imalat teknolojileri, 1980'li yıllarda ortaya çıkmasına rağmen, patent sürelerinin 21. yüzyılın başlarında dolmasıyla büyük bir ivme kazanmıştır. Malzemeleri katman katman birleştirme esasına dayandığı için eklemeli olarak adlandırılan bu imalat yönteminin birçok çeşidi mevcuttur. Teknolojinin toz yatak füzyonu,

malzeme jeti ve direkt enerji depozisyonu gibi çeşitli alt dalları bulunmakta olup, bu yöntemler hem prototipleme hem de fonksiyonel, özelleştirilmiş parça üretimi için endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Bu duruma paralel olarak, ekstrüzyon esaslı eklemeli imalat yöntemleri, düşük maliyetleri ve kullanım kolaylıkları nedeniyle endüstri dışında, son kullanıcılar arasında da popüler hale gelmiştir.

Özellikle eriyik yığıma modelleme (EYM) yöntemi esaslı yazıcılar, son kullanıcılar tarafından sıkça tercih edilmektedir.

EYM türü eklemeli imalatla genelde amorf veya yarı kristal polimerler kullanılmaktadır. Polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET), Nylon 6 gibi polimerler yaygın olarak kullanılan yarı kristal malzemelerdendir. Yarı kristal terimi, polimer zincirlerinin düzenini tanımlamaktadır. Amorf polimerlerde zincirlerin dağılımı düzensizken, yarı kristal polimerlerde düzenli sıralanan kristal bölgeler ile amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Malzemede kristal bölgelerin varlığı mekanik özellikleri olumlu yönde etkilemektedir [2], çünkü düzenli şekilde dizilen polimer zincirlerinin arasındaki intermoleküler kuvvetler amorf malzemelerdekine göre daha güçlüdür [3]. Bu nedenle, EYM işlemi sonrasında çekme mukavemeti, elastisite modülü ve sertlik gibi birçok parametrenin kristalizasyon oranına göre değiştiği bilinmektedir [4]. Diğer taraftan, PP gibi yarı kristal polimerler, EYM işlemi sonrasında soğurken amorf polimerlere kıyasla daha çok bükülme ve kıvrılma gibi sorunlara yol açmaktadır [5].

Kristalizasyon oranı soğuma hızına bağlı olarak değişmektedir [6]. Buna göre, eriyik haldeki polimer soğudukça polimer zincirleri nükleasyon olarak adlandırılan bir süreçte katlanarak düzenli yapılar oluşturur. Bu yapılar gittikçe büyüyerek sferülit adı verilen kristal yapılar meydana getirir [7]. Soğuma hızı sferülitlerin morfolojisi ve sayısı üzerinde büyük rol oynar. Dolayısıyla EYM gibi soğuma hızlarının görece yüksek olduğu süreçlerde, kristalizasyon kinetiğini anlamak ve incelemek, üretilen parçalarda istenilen mekanik özelliklere ulaşılmasını sağlayabilir [8]. Yarı kristal polimerlerde soğuma sonucu meydana gelen kristalizasyon, parçanın hacminde değişimlere yol açabildiği için [9], kristalizasyon kinetiğini oranını kontrol etmek boyutsal doğruluğu da beraberinde getirecektir. Kristalizasyonun bir başka sonucu da parçada oluşan artık gerilmeler ve buna bağlı olarak ortaya çıkan bükülmelerdir [10]. Dolayısıyla EYM işleminde kristalizasyon oranını tayin edip, ilgili parametrelerle kontrol edebilmek, bu tür problemleri üretimden önce tahmin edebilir. Bu açıdan, EYM işlemini simüle edebilen modeller, zaman ve maliyet açısından da avantajlıdır.

Literatürde yarı kristal polimerlerin EYM işlemindeki kristal yapılarının deneysel

incelenmesine dair olan çalışmalar, son yıllarda eklemeli imalat üretiminin popülerleşmesine paralel olarak artmıştır. Sıklıkla kullanılan EYM malzemelerin yanı sıra ileri mühendislik uygulamalarında kullanılan farklı polimerler de kristalizasyon açısından değerlendirilmiştir. Örneğin, poli-eter-eter-keton (PEEK) havacılık ve otomotiv uygulamalarında kullanılan yüksek performanslı bir polimerdir. Yapılan deneysel çalışmalar, yazdırma parametrelerini değiştirerek ya da ısı işlem uygulayarak, PEEK türü polimerlerin kristal oranının artırılabilirdiğini göstermektedir [11]. Benzer şekilde, yaygın polimerlerden biri olan PP'nin de EYM işlemi esnasındaki kristalizasyon davranışı deneysel olarak incelenmiş, katkılendirme yapılarak yazdırılabilme özelliğinin iyileştirilebildiği gösterilmiştir [12]. PP için geliştirilen üç boyutlu EYM proses modeli içeren çalışmalar, yazdırma parametreleri ve ortam koşulları ile kristalizasyon sonucu ortaya çıkan artık gerilmeler ve parça bükülmesi arasındaki ilişkiyi deneysel olarak da detaylı şekilde ortaya koymaktadır [10], [13], [14]. Yazdırma kolaylığı ve biyobozunur özelliği nedeniyle EYM işleminde en çok kullanılan malzemelerden biri olan polilaktik asitte (PLA), soğuma hızı ve ısı işlem sonucunda kristal yapıda ciddi değişimler olabilmektedir [15]. Enjeksiyon kalıplama işleminin aksine, EYM işleminde koşullara bağlı olarak, PLA ya da Nylon 6 gibi malzemelerin kristalizasyon oranı artabilmektedir [16]. Ayrıca PLA türü malzemelere talk gibi çekirdeklenme ajanları eklenerek kristalizasyon davranışı değiştirilebilir [2]. Poliamit polimerlerde kristalizasyon oranının katmanlar arası bağ üzerinde de etkili olduğu gösterilmiştir [3]. EYM işleminde kristalizasyon oranını etkileyebilen bir başka etmen de süreç esnasındaki polimer akışıdır [8], [17]. Bu deneysel çalışmalar, EYM işleminde üretilen parçaların nihai kristalizasyon oranını tayin edebilse de, işlem esnasındaki değişen kristalizasyon oranını yazdırma işlemindeki sıcaklık profillerine göre tahmin edebilen modeller, uygun parametreleri daha hızlı ve etkili bir şekilde belirlemeye imkan tanıyabilir. Bu bağlamda, EYM işlemi esnasındaki sıcaklık dağılımlarını tahmin eden ısı transfer modelleriyle, sıcaklığa bağlı kristalizasyon oranı değişimini hesaplayan kinetik modeller birleştirilerek, kristal yapı sonlu elemanlar metodu ile sayısal olarak incelenebilmektedir [13]. Bu tür sonlu eleman analiz modellerinde kritik olan nokta, gerçek yazdırma işleminde gerçekleşen katman katman ekstrüzyon işlemini simüle edecek şekilde element aktivasyonu yapmaktır. Modelde

bulunan elementlerden bazıları, belli bir zaman aralığında aktive edilerek ekstrüzyon edilmiş gibi değerlendirilmelidir [10]. Bu işlem nozulun XY düzlemindeki 2 boyutlu hareketine benzer şekilde olabileceği gibi [14], daha pratik bir yöntem olarak üst üste biriktirilen ve nozulun Z eksenindeki hareketine benzer bir şekilde element aktivasyonu yapmak da mümkündür [18]. Bu tür modeller, malzeme davranışını tahmin etmede ve uygun EYM süreç parametrelerini tayin etmede büyük rol oynayabilir. Bu sebeple, bu çalışmada EYM işlemi sırasında sıcaklık profilini tahmin eden bir ısı transferi geliştirilmiş, daha sonra PP yarı kristal polimerinin kristal davranışını tahmin etmek için bir kristalizasyon modeliyle çift taraflı olarak birleştirilmiştir. Modelde malzeme aktivasyonu basitleştirilerek 2 boyutta malzeme serimi varsayılmış ve farklı proses parametrelerinin parçanın sıcaklık dağılımı ve kristal yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Modelin özgün tarafı PP türü yarı kristal polimerin EYM sırasında, iki boyutta basit bir yaklaşımla hızlı bir şekilde kristalizasyon oranını tahmin edebilmesidir. Sunulan bu model, farklı tür polimerler için EYM işlemi esnasındaki (*in situ*) kristalizasyon oranını belirlemede kullanılabilir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Isı transfer modeli (Heat transfer model)

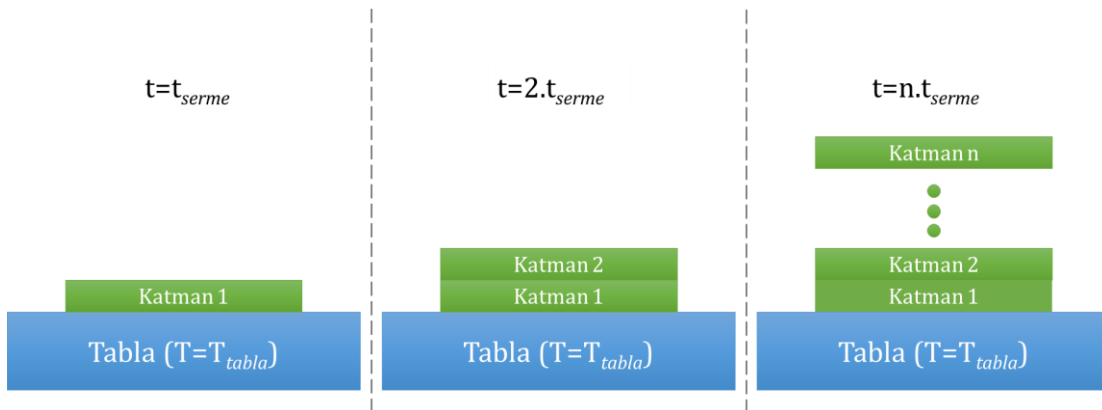
EYM işleminde katı haldeki polimer filament, ısıtılmış bir nozuldan geçirilerek eritilir. Ardından erimiş filament, nozul tarafından katman katman yatağa serilir. Serme işlemi sonrasında her bir katmandaki enerji eşitliği Denklem 1’de verilmiştir [10]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (k \nabla T) = Q \quad (1)$$

Burada ρ yoğunluk (kg/m^3), C_p özgül ısı (W/kgK), k ısı iletkenlik (W/mK), T ise sıcaklıktır (K). Kristalizasyondan kaynaklanan ısı Q Denklem 2’deki gibi ifade edilebilir [19]:

$$Q = \rho \Delta H_c \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (2)$$

Burada ΔH_c kristalizasyon entalpisi, α ise zamana bağlı kristallik oranıdır. Isı transfer modelinde, poliamit malzeme çalışan Pourali ve arkadaşlarının [18] kullanmış olduğu yaklaşım benimsenmiştir. Bu yaklaşımda, serme işlemi sonrası her bir katmandaki ısı transferi ve kristalleşme süreçleri iki boyutlu bir modelle analiz edilebilir. Serilen malzeme tamamen dikdörtgen olmasa da, serme işlemi model geometrisini basitleştirmek için üst üste serilmiş dikdörtgen katmanlar halinde tanımlanabilir. Yazdırma hızına göre katmanlar, model geometrisinde aktif hale getirilerek işlem esnasındaki ısı transferi hesaplanabilir. Bu süreç Şekil 1’de açıklanmıştır.



Şekil 1. Isı transfer model geometrisi ve katman aktivasyonu (Heat transfer model geometry and layer activation)

Buna göre, tabla sıcaklığı sabittir, ilk katman ise başlangıçta yazdırma sıcaklığında olup, taşınım ve tablaya olan iletim nedeniyle hızla soğumaya başlar. İkinci katman, t_{serme} zamanına göre yazdırma sıcaklığında aktive olarak benzer bir soğuma

sürecinden geçer. Aynı yaklaşım diğer katmanlar için de benimsenerek sıcaklık dağılımı hesaplanmaktadır. Katmanlar arasında ideal bir temas varsayılmıştır. Katmanların çevresinde taşınım sınır şartı olarak belirlenmiştir. Işınım

olan ısı kaybı, EYM ölçeğinde ihmal edilebilir olduğu için sınır şartı olarak kullanılmamıştır [20].

2.2. Kristalizasyon modeli (Crystallisation model)

İzotermal koşullarda polimer kristalizasyonu ilk olarak Avrami tarafından matematiksel olarak ifade edilmiştir [21]. Ancak EYM başta olmak üzere çoğu üretim sürecinde izotermal koşullar mümkün değildir. Nakamura ve arkadaşları [22] Avrami denklemlerini non-izotermal koşullarda farklı soğutma oranları için Denklem 3'te gösterildiği gibi genişletmiştir:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left[\int_0^t K_{nak} T(t) dt\right]^n\right) \quad (3)$$

Denklem 3'ü ısı transferi modeline bağlamak için diferansiyel formda Denklem 4'teki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = n K_{nak}(T) (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1-\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Burada α kristalizasyon oranı, n Avrami katsayısı, $K_{nak}(T)$ ise Nakamura kinetiği kristalizasyon fonksiyonudur. $K_{nak}(T)$ Avrami ve Ozawa katsayılarına bağlı olmakla beraber, aşağıdaki gibi ifade edilebilir [23]:

$$K_{nak}(T) = \left(\frac{4}{3}\pi N_0(T)\right)^{\frac{1}{3}} G_0 \exp\left(-\frac{U}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_G}{T(T_f - T)}\right) \quad (5)$$

Denklem 5'te N_0 aktif çekirdeklerin sayısı, G_0 sferülit büyüme hızıyla ilgili parametre, U hareket aktivasyon enerjisine benzer bir enerji parametresi, R gaz sabiti, T_∞ moleküler yer değiştirmenin olmadığı sıcaklık, T_f erime sıcaklığıdır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyleri sonucunda Denklem 5'teki parametrelerin değerleri belirlenebilmektedir. PP polimeri için bu değerler Le Goff ve arkadaşları [24] tarafından deneysel olarak belirlenmiştir.

2.3. Polimer Özellikleri (Polymer properties)

Bu çalışmada PP polimerinin EYM işlemiyle eklemeli imalatı incelenmiştir. Yüksek darbe direncine sahip, ısı ve kimyasallara karşı dayanıklı, düşük yoğunluklu bir yarı kristal polimer olan PP, dünyada en çok kullanılan polimerlerden biridir. Yarı kristal polimerlerde, ısı transferi modelinde önemli olan özgül ısı ve yoğunluk gibi parametreler amorf ve kristal bölgelerin oranına göre değişmektedir. Bu nedenle malzeme özellikleri kristalizasyon oranının bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir [24]:

$$X(\alpha, T) = \alpha X_{yk}(T) + (1 - \alpha) X_a(T) \quad (6)$$

Denklem 6'da X kristalizasyon oranının ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan malzeme özelliği, X_{yk} yarı kristal yapıdaki polimerin özelliği, X_a ise amorf yapıdaki polimerin malzeme özelliğidir. Isı transferi modelinde özgül ısı (C_p), yoğunluk (ρ) ve ısı iletkenlik (k) gibi malzeme parametreleri Denklem 6'da gösterildiği gibi kristal oranına göre hesaplanarak kullanılmıştır.

PP polimer için yarı kristal ve amorf yapıdaki malzeme özellikleri aşağıdaki denklemlerde verilmiştir [24]:

$$C_{p,a}(T) = 3.1T + 2124 \quad (7)$$

$$C_{p,yk}(T) = 10.68T + 1451 \quad (8)$$

$$\rho_a(T) = 1/(6.773 \times 10^{-4}T + 1.138) \quad (9)$$

$$\rho_{yk}(T) = 1/(4.225 \times 10^{-4}T + 1.077) \quad (10)$$

$$k_a(T) = -6.25 \times 10^{-5}T + 0.189 \quad (11)$$

$$k_{yk}(T) = -4.96 \times 10^{-4}T + 0.31 \quad (12)$$

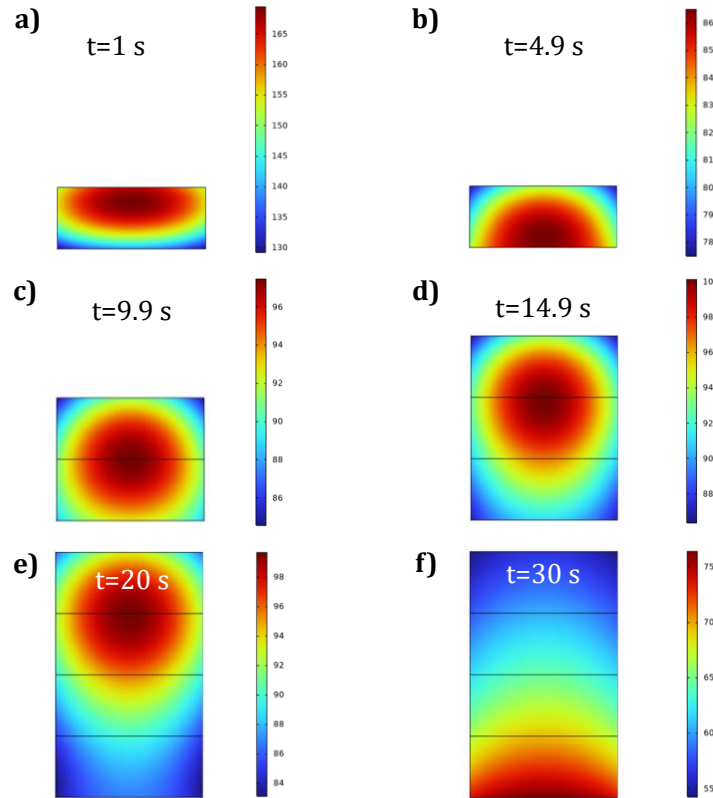
Isı transferi modelinde herhangi bir noktanın sıcaklığı hesaplanınca, bu noktadaki malzeme özelliklerin önce Denklem 7-12 kullanılarak amorf ve yarı kristal fazlardaki değerleri bulunup, daha sonra Denklem 6 kullanılarak söz konusu andaki kristalizasyon oranına göre malzeme özelliğinin değeri hesaplanmıştır.

3. BULGULAR (RESULTS)

3.1. EYM işlemi esnasındaki sıcaklık dağılımı (Temperature distribution during FDM process)

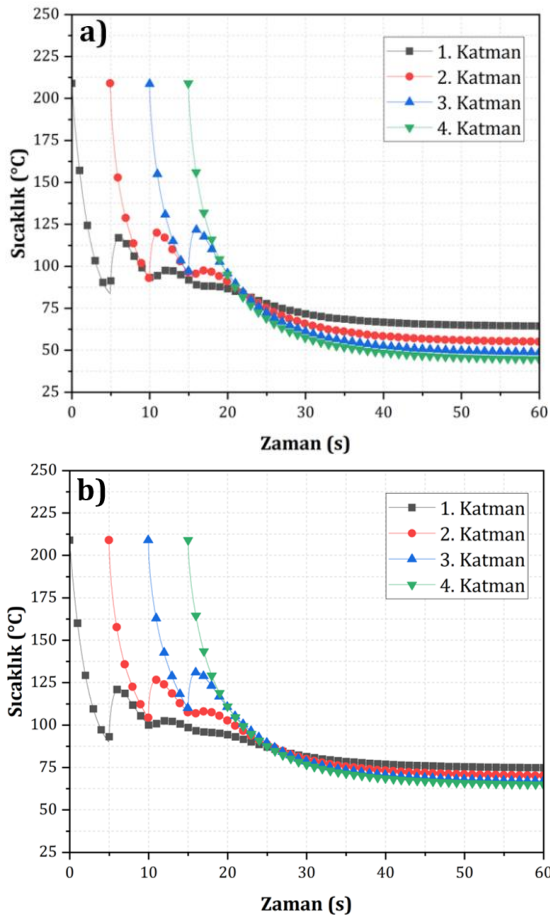
EYM işlemi esnasında ısı transferi modeli tarafından hesaplanan sıcaklık dağılımları $t_{serme}=5$ sn için Şekil 2’de gösterilmektedir. Şekil 2 (a)’da ilk katmanın yazdırıldıktan 1 saniye sonraki sıcaklığı gösterilmektedir. Buna göre ilk katmanın sıcaklığı, başlangıç sıcaklığı olan 210°C ’den hızla düşmektedir. İlk katmanda 85°C ’de sabit sıcaklıkta olan yatağa iletim yoluyla gerçekleşen ısı transferi, ortama taşınım yoluyla olan ısı transferinden daha fazladır. Ancak zaman geçtikçe bu durumun tam tersi meydana gelmekte, Şekil 2 (b)’de görüldüğü üzere katmanın yatakla temas eden bölgelerin sıcaklığı, kenarlara göre daha artmaktadır. Şekil 2

(b) ikinci katmanın, Şekil 2 (c) üçüncü katmanın, Şekil 2 (d) ise dördüncü katmanın yazdırılmasından hemen önceki sıcaklık dağılımlarını göstermektedir. Yazdırılan katman belli bir oranda soğuduktan sonra bir sonraki katmanın yazdırılması, önceki katman sıcaklığını tekrar artırmaktadır. Bu durum, önceki katman sıcaklığı kristalleşme sıcaklığının altında olsa bile camsı geçiş sıcaklığının üstünde olursa soğuk kristallenmeye sebep olabilmektedir [25]. İkinci katmanın yazdırılması sonucu ilk katmandaki sıcaklık artışı sonraki katmanlarda da mevcut olsa da, PP’nin görece düşük ısı iletkenliği nedeniyle sıcaklık artışı azalan bir trend göstermektedir. Şekil 2 (e) ve (f) son katmanın yazdırılmasından hemen sonra ve 10 saniye sonrası oluşan sıcaklık profillerini göstermektedir. Buna göre, yazdırma işlemi bitip belli bir süre geçtikten yatakla temas halinde olan ilk katman, sıcaklığı en yüksek katmandır. PP’nin yarı kristal yapısı, 3B



Şekil 2. EYM işleminde (a) ilk katman yazdırıldıktan 1 saniye sonraki, (b) ikinci katman yazdırılmadan hemen önceki, (c) üçüncü katman yazdırılmadan hemen önceki, (d) dördüncü katman yazdırılmadan hemen önceki, (e) dördüncü katman yazdırıldıktan hemen sonraki, (f) dördüncü katman yazdırıldıktan 10 saniye sonraki sıcaklık profili (Temperature profiles (a) 1 s after printing first layer (b) just before second layer (c) just before third layer (d) just before fourth layer (e) after printing fourth layer (f) 10 s after printing fourth layer)

yazdırma işlemi esnasında bükülmesine ve yatağa yapışma zorluklarına sebep olduğu için 85-100°C aralığında bir yatak sıcaklığı önerilmektedir [23], bu da kalınlık doğrultusunda Şekil 2 (f)'te gösterilen homojen olmayan sıcaklık dağılımına neden olmaktadır. Yazdırma işlemi esnasında katmanlardaki ortalama sıcaklık değişimi Şekil 3'te daha net görülmektedir. Bu hızlı ve homojen olmayan sıcaklık değişimleri, kontrollü kristal yapı oluşumunu engelleyerek iç gerilmeler oluşturup deformasyonlara ve bükülmelere yol açabilir [26]. Bu nedenle PP gibi EYM işleminde yazdırılması zor olan bazı malzemeler için yazdırma ortamının da kapalı halde ısıtılması önerilmektedir [27].



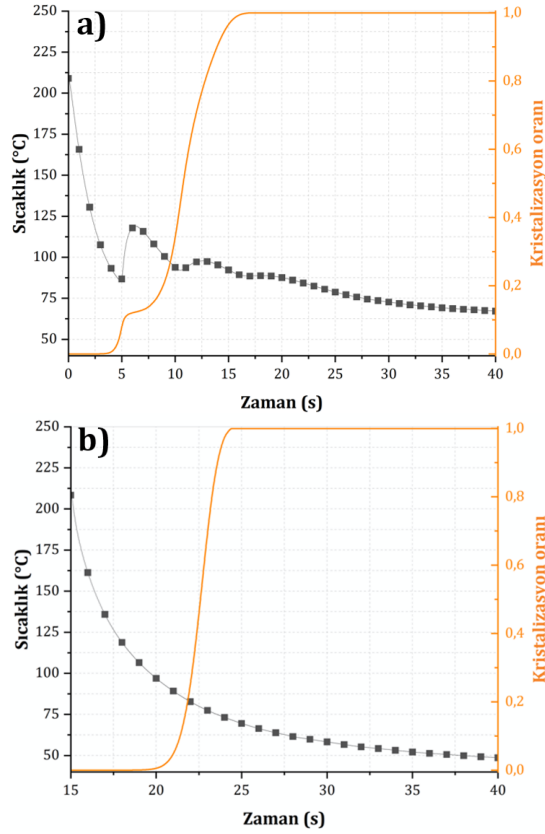
Şekil 3. (a) Atmosfere açık yazdırma durumunda **(b)** kapalı ve 65°C'de ısıtılmış ortamda yazdırma halinde katmanlardaki ortalama sıcaklık değişimi (Change in average temperature in **(a)** open to atmosphere **(b)** within enclosure at 65°C)

Şekil 3 (a)'da yazdırma ortamı sıcaklığının 25°C (atmosfere açık), (b)'de ise 65°C olduğu (kapalı ve ısıtılmış yazdırma bölgesi) senaryodaki sıcaklık dağılımı görülmektedir. Yazdırma ortamı ısıtıldığı zaman katmanlar arasındaki sıcaklık farkının

önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan, ısıtma olmadığı durumda ilk katman yatak sıcaklığına yakın ve son katman sıcaklığından 20°C kadar fazladır. Katmanlar arası ısı farkının düşük olması, katmanlar arası bağın daha kuvvetlendirebileceği gibi eğilme gibi istenmeyen sonuçların da önüne geçebilir.

3.2. EYM işlemi esnasındaki kristalizasyon davranışı (Crystallisation behaviour during FDM process)

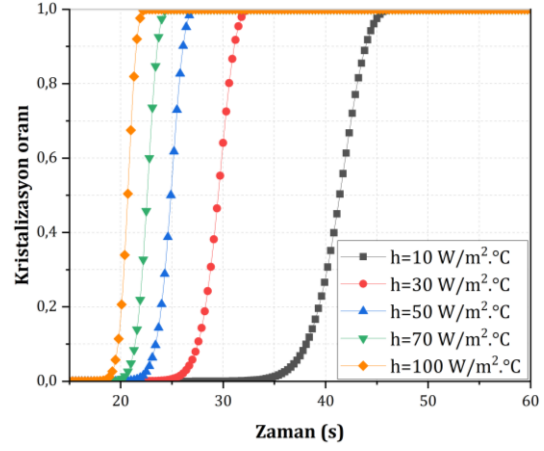
EYM işlemi esnasında PP gibi yarı kristal polimerlerin kristalizasyon kinetiği ekstrüzyon sıcaklığı, yatak sıcaklığı, ortam sıcaklığı ve yazdırma hızı başta olmak üzere farklı parametrelere bağlıdır. Ekstrüzyon ile nozul dışına çıkan PP, hızla soğur ve kristalizasyon sıcaklığına ulaştığında çekirdeklenerek kristal bölgeler meydana getirmeye başlar. Bu davranışı incelemek için ısı transferi modeli tarafından hesaplanan sıcaklık profili kristalizasyon modeline iki taraflı bağlanarak kristalizasyon kinetiği araştırılmıştır. Şekil 4 (a)'da ilk katmanın orta noktasındaki sıcaklık değişimi ve kristalizasyon oranı verilmiştir. İlk katman yazdırıldıktan sonra hızla düşen sıcaklığa paralel olarak kristalizasyon oranı da hızla artmış, ancak 5. saniyede ikinci katmanın yazdırılmasıyla ilk katman sıcaklığı tekrar kristalizasyon sıcaklığının üstüne çıkmıştır. Bu durum kristalleşme hızını önemli ölçüde düşürmüştür. 10. saniyede üçüncü katmanın yazdırılması ilk katman sıcaklığını PP'nin düşük ısı iletkenliği nedeniyle çok fazla etkilememiş ve kristalizasyon hızı fazla değişmeden 15. saniye civarında tamamlanmıştır. Şekil 4 (b)'de ise aynı durum son katmanın orta noktası için görülmektedir. Son katmana ekstrüzyondan sonra farklı bir ısı girişi olmadığı için kristalizasyon sabit bir hızla ilerleyerek 5 saniye içerisinde tamamlanmıştır. İki katmanda da kristalizasyon oranı 1'e ulaşsa da kristal bölgeler yapı itibarıyla farklılıklar gösterebilir. Sferülitlerin morfolojisi ve sayısı, birincil ve ikincil kristalizasyon oranları gibi farklılıklar üretilen parçanın mekanik özelliklerini etkileyebileceği için yukarıda bahsedilen proses parametreleri ayarlanarak (örn. düşük yazdırma hızı) her katmanda benzer bir kristalizasyon davranışı elde etmek daha sağlıklı bir üretim süreci sağlayabilir.



Şekil 4. (a) İlk katmanın tüm parça üretim süreci boyunca sıcaklık ve kristalizasyon oranı değişimi **(b)** dördüncü katmanın sıcaklık ve kristalizasyon oranı değişimi (Change in temperature and crystallisation of **(a)** first layer **(b)** fourth layer)

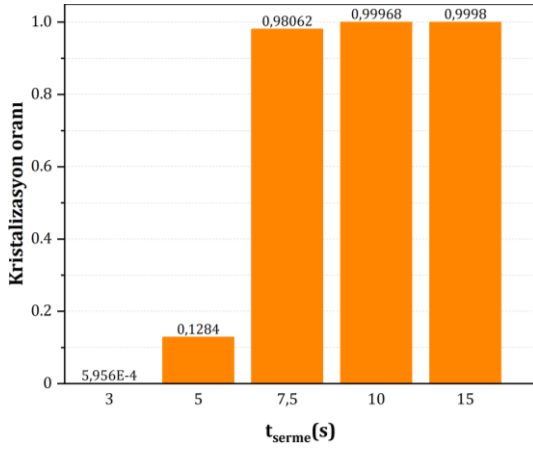
Polimerlerin kristalizasyon davranışında en önemli parametrelerden biri de soğuma hızıdır. EYM işleminde soğumada etkili olan taşınım katsayısı sıklıkla $h=70 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ civarında bir değerdir [28], ancak bu değer yazıcı tasarımına göre değişebilir. Şekil 5, farklı taşınım katsayılarına göre son katmanın orta noktasındaki kristalizasyon davranışını göstermektedir. Şekilde yüksek soğuma hızlarında kristalizasyonun daha hızlı olduğu, soğuma hızı azaldığında ise kristalizasyonun daha yavaş olduğu görülmektedir. Bu modelde $t_{serme}=5 \text{ s}$ varsayıldığı düşünülürse, yüksek yazdırma hızı ve düşük soğuma hızlarında kristalizasyon tam olarak sağlanamayabilir. Düşük soğuma hızlarında polimer moleküllerinin mobilitelerinin yüksek olduğu daha geniş bir zaman aralığı olduğu için, kristalizasyon daha yüksek sıcaklıklarda başlayabilmektedir. Yüksek soğuma hızlarında relatif bir kristalizasyonu temsil eden kristalizasyon oranı daha yüksek olsa da, mutlak kristallik düşük soğuma hızlarında daha yüksek olabilir [7]. Bu

nedenle üretilecek parçanın kullanım amacına göre EYM tipi yazıcılar ideal kristal oranını verecek şekilde soğutma açısından modifiye edilebilir.



Şekil 5. Kristalizasyon oranı ve taşınım katsayısı arasındaki ilişki (Relationship between crystallisation and convection coefficient)

Şekil 6, farklı t_{serme} değerlerine göre, ikinci katman yazdırılmadan hemen önce ilk katmandaki kristalizasyon oranını göstermektedir. Model sonuçlarına göre, bekleneneği gibi ardışık katman yazdırmaları arasındaki süre arttıkça bir önceki katmandaki kristallik artmaktadır. En kısa aralıkta (3 saniye) kristalleşme oranı oldukça düşükken, 7.5 saniye ve üzeri aralıklarda kristalleşme neredeyse tamamen gerçekleşebilmektedir. Nozul hareket hızına ve parça boyutlarına bağlı olan t_{serme} arttıkça, bir önceki katmanda soğuma için yeterli süre olacağı için kristalizasyon oranı artmaktadır. Ancak Şekil 4 (a)'da görüldüğü üzere önceki katmanda kristalizasyon t_{serme} süresi içinde tamamlanmasa bile sonraki katmanlar yazdırıldıktan sonra tamamlanabilmektedir. Şekil 6'da gösterilen durum daha çok arayüzeylerde gerçekleşen polimer interdifüzyonu ile ilgilidir, çünkü önceki katmanın yazdırılan katmandan önemli ölçüde soğuk olduğu durumlarda arayüzeydeki kristal büyümesi yavaşlayabilir [29]. Bu durum katmanlar arası bağ kuvvetini etkileyebilir. Katman kristalizasyon oranı ve katmanlar arası bağ arasındaki ilişki deneysel çalışmalarla daha detaylı şekilde incelenmelidir.



Şekil 6. İkinci katman yazdırılmadan hemen önceki ilk katman kristalizasyon oranının farklı t_{serme} değerlerine göre değişimi (Change of crystallisation just before the deposition of second layer with respect to different deposition times)

4. SONUÇ (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada EYM işlemi esnasında yarı kristal bir polimer olan PP'nin kristalizasyon davranışı incelenmiştir. İlk olarak EYM işlemi esnasında katmanların yazdırılmasını simüle eden iki boyutlu bir ısı transferi modeli oluşturularak yazdırma işlemi süresince gerçekleşen sıcaklık dağılımları hesaplanmıştır. Daha sonra non-izotermal kristalizasyon kinetiğini modellemek için Nakamura denklemi kullanılmış ve PP'nin kristalizasyon davranışı incelenmiştir. Deneysel olarak yazdırma işlemi esnasındaki kristalizasyon davranışı eş zamanlı olarak tespit etmek mümkün olmadığı için, oluşturulan model yazdırma parametreleri ve kristalizasyon oranı arasındaki ilişki hakkında bilgi vermektedir.

Model sonuçlarına göre, PP malzeme için kapalı ve ısıtılmış bir yazdırma ortamı katmanlar arası sıcaklık farkını azaltarak daha iyi bir katmanlar arası bağ sağlayabilir. Yüksek yazdırma hızlarının (daha küçük t_{serme}) her katmanda farklı bir kristalizasyon yapısı oluşturabileceği, bu nedenle mümkünse daha yavaş bir yazdırma işleminin yapılmasının üretim için daha iyi olabileceği gösterilmiştir. Ek olarak soğutma hızının kristalizasyon davranışında oynadığı büyük rol nicel olarak gösterilerek, EYM tipi yazıcıları istenen soğutma hızına ulaşacak şekilde modifiye etmenin yararlı olabileceği belirtilmiştir.

Bu çalışmada sunulan model iki boyutlu olup süreci daha basit bir şekilde analiz etmek için geliştirilmiştir. Gelecekte benzer şekilde malzeme aktivasyonu yapabilen üç boyutlu model geliştirilerek kristal davranışını daha doğru tahmin edebilir. Ayrıca model sonuçları, deney sonuçlarıyla desteklenerek modellerin doğruluğu artırılabilir. Örneğin, diferansiyel taramalı kalorimetre gibi termal analiz yöntemleriyle elde edilen kristalizasyon ölçümleri, modellerin doğrulamasında kullanılabilir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

The author of this article declares that the materials and methods they use in their work do not require ethical committee approval and/or legal-specific permission.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Murat ÇELİK: Modelleri geliştirmiş, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

He developed the models, analysed the results and performed the writing process.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

There is no conflict of interest in this study.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition. Springer New York, 2015. doi: 10.1007/978-1-4939-2113-3.
- [2] W. Yu, X. Wang, E. Ferraris, and J. Zhang, "Melt crystallization of PLA/Talc in fused filament fabrication," Mater Des, vol. 182, p. 108013, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.MATDES.2019.108013.
- [3] A. Costanzo, U. Croce, R. Spotorno, S. E. Fenni, and D. Cavallo, "Fused Deposition Modeling of Polyamides: Crystallization and Weld Formation," Polymers 2020, Vol. 12,

- Page 2980, vol. 12, no. 12, p. 2980, Dec. 2020, doi: 10.3390/POLYM12122980.
- [4] O. Luzanin, D. Movrin, V. Stathopoulos, P. Pandis, T. Radusin, and V. Guduric, "Impact of processing parameters on tensile strength, in-process crystallinity and mesostructure in FDM-fabricated PLA specimens," *Rapid Prototyp J*, vol. 25, no. 8, pp. 1398–1410, Sep. 2019, doi: 10.1108/RPJ-12-2018-0316/FULL/PDF.
 - [5] O. S. Carneiro, A. F. Silva, and R. Gomes, "Fused deposition modeling with polypropylene," *Mater Des*, vol. 83, pp. 768–776, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.MATDES.2015.06.053.
 - [6] A. Barzegar, S. Karimi, E. F. Sukur, H. S. Sas, and M. Yildiz, "Effect of fiber orientation on temperature history during laser-assisted thermoplastic fiber placement," <https://doi.org/10.1177/07316844221143448>, vol. 42, no. 17–18, pp. 953–968, Nov. 2022, doi: 10.1177/07316844221143448.
 - [7] H. Pérez-Martín, P. Mackenzie, A. Baidak, C. M. Ó Brádaigh, and D. Ray, "Crystallisation behaviour and morphological studies of PEKK and carbon fibre/PEKK composites," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 159, p. 106992, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2022.106992.
 - [8] C. McIlroy and R. S. Graham, "Modelling flow-enhanced crystallisation during fused filament fabrication of semi-crystalline polymer melts," *Addit Manuf*, vol. 24, pp. 323–340, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.ADDMA.2018.10.018.
 - [9] P. Sreejith, K. Kannan, and K. R. Rajagopal, "A thermodynamic framework for the additive manufacturing of crystallizing polymers. Part I: A theory that accounts for phase change, shrinkage, warpage and residual stress," *Int J Eng Sci*, vol. 183, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ijengsci.2022.103789.
 - [10] A. Antony Samy, A. Golbang, E. Harkin-Jones, E. Archer, and A. McIlhagger, "Prediction of part distortion in Fused Deposition Modelling (FDM) of semi-crystalline polymers via COMSOL: Effect of printing conditions," *CIRP J Manuf Sci Technol*, vol. 33, pp. 443–453, May 2021, doi: 10.1016/J.CIRPJ.2021.04.012.
 - [11] C. Yang, X. Tian, D. Li, Y. Cao, F. Zhao, and C. Shi, "Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material," 2017, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.04.027.
 - [12] M. Spoerk, J. Sapkota, G. Weingrill, T. Fischinger, F. Arbeiter, and C. Holzer, "Shrinkage and Warpage Optimization of Expanded-Perlite-Filled Polypropylene Composites in Extrusion-Based Additive Manufacturing," *Macromol Mater Eng*, vol. 302, no. 10, Oct. 2017, doi: 10.1002/MAME.201700143.
 - [13] A. A. Samy, A. Golbang, E. Harkin-Jones, E. Archer, M. Dahale, and A. McIlhagger, "Influence of Ambient Temperature on Part Distortion: A Simulation Study on Amorphous and Semi-Crystalline Polymer," *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 879, vol. 14, no. 5, p. 879, Feb. 2022, doi: 10.3390/POLYM14050879.
 - [14] A. A. Samy et al., "Influence of Raster Pattern on Residual Stress and Part Distortion in FDM of Semi-Crystalline Polymers: A Simulation Study," *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 2746, vol. 14, no. 13, p. 2746, Jul. 2022, doi: 10.3390/POLYM14132746.
 - [15] T. Tábi, I. E. Sajó, F. Szabó, A. S. Luyt, and J. G. Kovács, "Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing," *Express Polym Lett*, vol. 4, no. 10, pp. 659–668, Oct. 2010, doi: 10.3144/EXPRESSPOLYMLETT.2010.80.
 - [16] M. Lay, N. L. N. Thajudin, Z. A. A. Hamid, A. Rusli, M. K. Abdullah, and R. K. Shuib, "Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding," *Compos B Eng*, vol. 176, p. 107341, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.107341.
 - [17] Z. Wang, Z. Ma, and L. Li, "Flow-Induced Crystallization of Polymers: Molecular and Thermodynamic Considerations," *Macromolecules*, vol. 49, no. 5, pp. 1505–1517, Mar. 2016, doi: 10.1021/ACS.MACROMOL.5B02688/ASSET/IMAGES/LARGE/MA-2015-02688W_0005.JPEG.
 - [18] M. Pourali, A. Adisa, S. Salunke, and A. M. Peterson, "Crystallization modeling of two semi-crystalline polyamides during material

- extrusion additive manufacturing,” Scientific Reports 2024 14:1, vol. 14, no. 1, pp. 1–16, Nov. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-77635-9.
- [19] N. Schiavone, V. Verney, and H. Askanian, “Effect of 3D Printing Temperature Profile on Polymer Materials Behavior,” 3D Print Addit Manuf, vol. 7, no. 6, p. 311, Dec. 2020, doi: 10.1089/3DP.2020.0175.
- [20] T. D’Amico and A. M. Peterson, “Bead parameterization of desktop and room-scale material extrusion additive manufacturing: How print speed and thermal properties affect heat transfer,” Addit Manuf, vol. 34, p. 101239, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.ADDMA.2020.101239.
- [21] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. I General Theory,” J Chem Phys, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, Dec. 1939, doi: 10.1063/1.1750380.
- [22] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, “Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions,” J Appl Polym Sci, vol. 16, no. 5, pp. 1077–1091, May 1972, doi: 10.1002/APP.1972.070160503.
- [23] E. Koscher and R. Fulchiron, “Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics,” Polymer (Guildf), vol. 43, no. 25, pp. 6931–6942, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00628-6.
- [24] R. Le Goff, G. Poutot, D. Delaunay, R. Fulchiron, and E. Koscher, “Study and modeling of heat transfer during the solidification of semi-crystalline polymers,” Int J Heat Mass Transf, vol. 48, no. 25–26, pp. 5417–5430, Dec. 2005, doi: 10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2005.06.015.
- [25] Y. Furushima, C. Schick, and A. Toda, “Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry,” Polymer Crystallization, vol. 1, no. 2, p. e10005, Aug. 2018, doi: 10.1002/PCR2.10005.
- [26] M. Spoerk et al., “Polypropylene Filled With Glass Spheres in Extrusion-Based Additive Manufacturing: Effect of Filler Size and Printing Chamber Temperature,” Macromol Mater Eng, vol. 303, no. 7, p. 1800179, Jul. 2018, doi: 10.1002/MAME.201800179.
- [27] “Ultimate Materials Guide - 3D Printing with Polypropylene.” Accessed: Jan. 23, 2025. [Online]. Available: <https://www.simplify3d.com/resources/materials-guide/polypropylene/>
- [28] H. R. Vanaei, S. Khelladi, M. Deligant, M. Shirinbayan, and A. Tcharkhtchi, “Numerical Prediction for Temperature Profile of Parts Manufactured using Fused Filament Fabrication,” J Manuf Process, vol. 76, pp. 548–558, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.JMAPRO.2022.02.042.
- [29] E. Barocio, B. Brenken, A. Favaloro, and R. B. Pipes, “Interlayer fusion bonding of semi-crystalline polymer composites in extrusion deposition additive manufacturing,” Compos Sci Technol, vol. 230, p. 109334, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2022.109334.