

**T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS

**Biyokarbonla güçlendirilmiş PLA'nın üretimi ve tribolojik
özelliklerinin incelenmesi**

Ertan Gökhan ERTANE

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Özlem BARAN

Yardımcı Danışman: Prof. Dr.-Ing. habil Annett DORNER-REISEL

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN
2018**

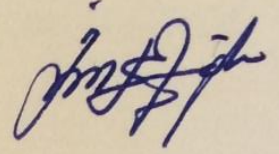
Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Dr. Öğr. Üyesi Özlem BARAN danışmanlığında, Ertan Gökhan ERTANE tarafından hazırlanan bu çalışma 09.07.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makina Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği (3/3) ile kabul edilmiştir.

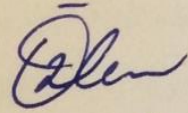
Başkan : Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

İmza:



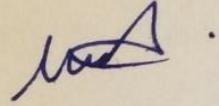
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Özlem BARAN

İmza:

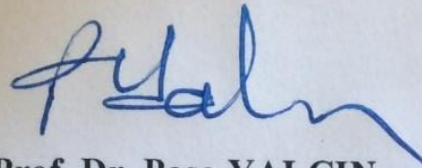


Üye : Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN

İmza:



Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 12 / 07 / 2018 tarih ve 25 / 5 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

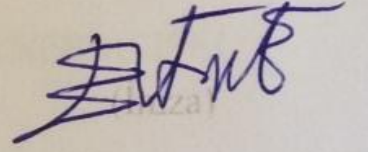


Prof. Dr. Paşa YALÇIN
Enstitü Müdürü

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

“Biyokarbonla güçlendirilmiş PLA'nın üretimi ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 09/07/2018.



Ertan Gökhan
ERTANE

ÖZET

Yüksek Lisans

BİYOKARBONLA GÜÇLENDİRİLMİŞ PLA'NIN ÜRETİMİ VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ertan Gökhan ERTANE

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Özlem BARAN

Yardımcı Danışman: Prof. Dr.-Ing. habil Annett DORNER-REISEL

Bu çalışmada, Almanya'nın 4 farklı bölgesinden alınmış buğday samanlarından piroliz yöntemi kullanılarak biyokarbon üretilmiştir. Üretilen biyokarbon parçacıkları biyo-bazlı bir polimer olan polilaktit asit (PLA)'in yapısal ve tribolojik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, 3D baskı ile şekillendirmede kullanılmak üzere üretilen 1.75 mm çapındaki polilaktit filamentlerine hacimce %5, %15 ve %30 oranında başarıyla entegre edilmiştir. Biyokarbon takviyeli PLA'nın tribolojik özelliklerinin araştırılması amacıyla, 3D baskı yöntemi kullanılarak bu filamentlerden numuneler üretilmiştir. Raman spektroskopisi sonuçları, farklı bölgelerden alınan biyokütlelerin düzlem içi kristalit boyutunun hemen hemen aynı olduğunu ve 2.35 ± 0.02 nm'ye eşit olduğunu göstermiştir. Optik ve elektron tarama mikroskop görüntüleri, PLA içinde biyokarbon parçacıklarının çok homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Sürtünme katsayısı, takviye edilmemiş PLA ve daha düşük partikül takviyeli PLA kompozitlere (%5 ve %15) kıyasla, %30 hacim takviyeli PLA için daha karardır. Bu etki, hacimce %30 oranında biyokarbon takviye edilmiş PLA'nın yüzeyindeki boşluk oluşumuna bağlı topografik etkilerden kaynaklanmıştır. 3D baskılı biyokarbonla güçlendirilmiş PLA kompozitlerin tribolojik testleri sonucu, aşınma direncinin daha yüksek hacimdeki biyokarbon oranıyla arttığı görülmüştür.

2018, 40 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyokarbon, Piroliz, Takviyeli PLA, Triboloji, 3D baskı

ABSTRACT

Master

THE PRODUCTION OF PLA REINFORCED WITH BIOCARBON AND THE INVESTIGATION OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Ertan Gökhan ERTANE

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Asist. Prof. Özlem BARAN
Co- Supervisor: Prof. Dr.-Ing. habil Annett DORNER-REISEL

In this study, biocarbon was produced from pyrolysis method from wheat straws from 4 different regions of Germany. The produced biocarbon particles have been successfully integrated into polylactide filaments of 1.75 mm in diameter by 5%, 15% and 30% by volume in order to improve the structural and tribological properties of polylactic acid (PLA), a bio-based polymer. In order to investigate the tribological properties of biocarbon reinforced PLA, samples from this filaments using 3D printing method were produced. The results of the Raman spectroscopy show that the in plane crystallite size of the biomass taken from different regions is approximately the same and is equal to 2.35 ± 0.02 nm. Optical and electron scanning microscope images showed that the biocarbon particles in the PLA were distributed very homogeneously. The friction coefficient is more stable for 30% volume reinforced PLA compared to lower particle reinforced PLA (5% and 15%) and unreinforced PLA composites. This effect is due to topographic effects depend on formation of voids on the surface of 30% by volume biocarbon reinforced PLA. Tribological testing results of 3D printed biocarbon reinforced PLA composites has shown that wear resistance increases with the higher volume biocarbon ratio.

2018, 40 Pages

Keywords: Biocarbon, Pyrolysis, Reinforced PLA, Tribology, 3D Printing

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında her daim yanımda olan ve yardımından istifade ettiğim danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Özlem BARAN'a teşekkür ederim. Ayrıca çalışmamın gerçekleşmesi için sunduğu tüm olanaklar ve destekler için Almanya Schmalkalden Uygulamalı Bilimler Üniversitesi'nden yardımcı danışman hocam Sayın Prof. Dr.-Ing. habil Annett DORNER-REISEL'e teşekkür ederim.

Ayrıca, Yüksek Lisans tezimi Almanya Schmalkalden Uygulamalı Bilimler Üniversitesi'nde yapabilmem için destek olan Erzincan Binalı Yıldırım Üniversitesi Erasmus Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ertan Gökhan ERTANE

Temmuz, 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Polilaktik Asit (PLA)	4
2.2. Biyokütle.....	6
2.3 Biokütlenin Pirolyzi	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	11
3.1. Biyokütlenin Hazırlanması	11
3.2. Biyokütlenin Pirolyzi.....	11
3.3. Raman Spektrometre Analizleri.....	12
3.4. 3D Baskı Yöntemi Kullanılarak Biokarbon Takviyeli Polilaktit (PLA) Kompozit Üretimi	14
3.5. Tribolojik Testler	16
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	18
4.1. Biyokarbonun Karakterizasyonu	18
4.2. Biyokarbonla Güçlendirilmiş PLA'nın Erimiş Çökeltme Modellemesi	21
4.3. Tribolojik Testler	24
4.3.1. Aşınma mekanizmalarının değerlendirilmesi	24
4.3.2. Aşınma hacmi.....	28
4.3.3. Sürtünme katsayısı	30
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	33
KAYNAKLAR	34
EKLER.....	40

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar.....	40
ÖZGEÇMİŞ	42



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. PLA'nın dünya çapındaki üretim kapasitelerinin gelişimi	4
Şekil 2.2. Yavaş ve hızlı piroliz ürün dağıtımı	9
Şekil 3.1. Buğday samanı örneklerinin alındığı bölgeler.....	11
Şekil 3.2. Piroliz fırının şematik görünümü.....	12
Şekil 3.3. Raman spektrometresi.....	14
Şekil 3.4. Filamentlerin steomikroskop görüntüleri.....	15
Şekil 3.5. Triboloji testi için farklı biyokarbon içeren FDM ile basılan biyopolimerler.	17
Şekil 3.6. Tribolojik test düzeneği.....	17
Şekil 4.1. Almanya'nın çeşitli bölgelerindeki buğday samanlarından elde edilmiş biyokarbonların RAMAN sonuçları.....	18
Şekil 4.2. %30 biyokarbonla takviye edilmiş PLA'da polilaktik matriksdeki biyokarbon parçacıklarının SEM görüntüsü.....	22
Şekil 4.3. FDM sonrası biyokarbon takviyesiz PLA'nın yüzey SEM görüntüsü	22
Şekil 4.4. FDM sonrası %15 biyokarbon takviyeli PLA'nın yüzey SEM görüntüsü	23
Şekil 4.5. FDM sonrası %30 biyokarbon takviyeli PLA'nın yüzey SEM görüntüsü	23
Şekil 4.6. Biyokarbon takviyesiz PLA'nın aşınma yüzeyi SEM görüntüsü	24
Şekil 4.7. %5 biyokarbon takviyeli PLA'nın aşınma yüzeyi SEM görüntüsü	25
Şekil 4.8. %30 biyokarbon takviyeli PLA'nın aşınma yüzeyi SEM görüntüsü.....	26
Şekil 4.9. %30 biyokarbon takviyeli PLA'da aşınma testi sonucu oluşan Zig-zag çatlakların SEM görüntüsü	27
Şekil 4.10. Numunelerin aşınmış yüzeyleri.....	28
Şekil 4.11. Farklı oranlarda biyokarbon takviyeli filamentler kullanılarak FDM yöntemi ile 3D basılmış numunelerin aşınma hacimleri.....	28
Şekil 4.12. Farklı oranlarda (%0, %5, %15, %30) biyokarbon takviyeli filamentler kullanılarak FDM yöntemi ile 3D basılmış numunelerin sürtünme katsayısı değerleri.....	29

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Raman spektroskopisinde kullanılan ölçüm için ayar parametreleri.....	14
Tablo 3.2. Polilaktik matriks polimerinin tipik malzeme özellikleri.....	16
Tablo 4.1. Raman spektroskopisi sonuçları (532 nm lazer dalga boyu).....	20

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

ID	Raman spektrumunun D-pik yoğunluğu
IG	Raman spektrumunun G-pik yoğunluğu
λ_L	Lazer dalga boyu
$C(\lambda_L)$	Dalga boyu bağımlı ön faktör
La	Düzlem içi kristalite boyutudur

Kısaltmalar

PLA	Polilaktik asit
PP	Polipropilen
CB	Karbon siyahı
CNT	Karbon nanotüpler
CAD	Bilgisayar destekli tasarım
FDM	Birleştirmeli yığıma modellemesi
SLS	Seçimli lazer ile sinterleme
CLSM	Eşodaklı lazerli tarama mikroskobu
HOPG	Yüksek yönelimli pirolitik grafitin
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

Mevcut fosil kaynaklarının tükenmesi ve çevresel sorunların artmasından dolayı yenilenebilir enerji kaynaklardan elde edilen polimer malzemeler giderek daha cazip hale gelmektedir. Polilaktik asit (PLA) mısır, patates, şeker pancarı ve diğer tarım bazlı materyallerin fermantasyonundan elde edilen biyo-bazlı bir polimerdir. PLA ambalaj, protez üretimi, otomotiv ve elektronik endüstrisi gibi hem kısa hem de uzun süreli uygulamalarda en kapsamlı araştırılan biyo-bazlı polimerdir (Auras vd., 2004; Inkinen vd., 2011; Sodergard ve Stolt, 2002). PLA iyi mekanik özelliklere, mükemmel bariyer kapasitesine sahiptir ve çeşitli uygulamalar için kolayca işlenebilir. Bu cazip özelliklerine rağmen, yüksek kırılma ve düşük darbe mukavemeti gibi sınırlamalara sahip olması nedeniyle ticari uygulamalar için modifiye edilmesi gerekmektedir (Lee vd., 2010; Bajpai vd.,2002; Bajpai vd., 2012). PLA'nın ısı iletkenlik ve mukavemet gibi özelliklerini parçacıklar ve liflerle güçlendirmek mümkündür. Gelişmiş mekanik davranışları ve dayanıklılıkları ile PLA kompozitleri özellikle otomotiv, havacılık ve uzay teknolojilerinde büyük ilgi görmektedir.

Yıllar boyunca, organik kökenli katkı maddeleri polimerlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Örneğin termoplastiklerdeki nişasta içeriği bu amaç için yaygın olarak kullanılan uygulamalardan biri olup, malzemeye biyolojik olarak bozunabilir özellikler kazandırabilir (Griffin, 1983). Odun talaşı darbe performansını arttırmak ve sertleşmeyi azaltmak için katkı maddesi olarak uzun süredir kullanılmaktadır (Brydson, 1989). Hornsby vd. (1997), polipropilen için fonksiyonel katkı maddeleri olarak öğütülmüş buğday ve keten samanından elde edilen doğal liflerin mikroyapısı, mekanik ve termal özelliklerini incelemiştir.

Biyokütle enerjisi; ormanlar, tarımsal ve endüstriyel atıklar, insan ya da hayvan atıkları gibi bitkisel ve hayvansal kökenli doğal malzemelerden üretilen enerji olarak tanımlanır (Demirbaş, 2001). Biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında benzersiz özelliklere sahiptir. Çünkü enerjiye ve kimyasal hammaddeye dönüştürülebilir. Ayrıca ısı ve enerji üretiminde kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları arasında sıvı, katı ve gaz ürünler sağlayabilen tek enerji kaynağıdır (Bridgwater ve Peacocke, 2000).

Buğday samanı, dünyadaki en yaygın ikinci tarımsal tortudur (Wang vd., 2009). Çin yılda yaklaşık 22 milyon ton buğday üretebilirken, buğday samanı 30 milyon tona ulaşmaktadır (Chen, 2016; Li vd., 2010). Gelişmekte olan birçok ülkede bile, buğday samanı ciddi hava kirliliği ve biyo-kaynak israfına yol açan doğrudan yakma ile değerlendirilmektedir. Düşük ekonomik kazançlar ve çevre korumaya yönelik sıkı düzenlemeler göz önünde bulundurulduğunda, atık biyokütlenin ekonomik olarak uygulanabilir bir şekilde geri dönüştürülmesi hala önemli bir sorundur (Yang, 2017). Buğday samanı kompozit üretimi için bol ve ucuz bir lignoselülozik kaynaktır. Buğday samanı ile güçlendirilmiş termoplastik kompozitler genellikle eriterek karıştırmanın ardından enjeksiyon, ekstrüzyon veya sıkıştırma kalıplama ile hazırlanır ve kompozitlerin özellikleri kullanılan buğday samanının tipine ve şekline ve işleme yöntemine bağlı olarak değişiklik gösterir. Buğday samanı, odun talaşı yerine alternatif olarak kullanılabilir ve ürünün maliyetini önemli ölçüde azaltabilir. Bu pahalı olmayan hammaddenin kompozitlerde kullanılması, çiftçilere ek gelir sağlayarak, uygun maliyetli ve yüksek performanslı malzemeler üreterek ve samanın sahada yakılmasını azaltarak sosyo-ekonomik ve çevresel faydalara yol açmaktadır. Ayrıca, bu biyokütle atığının işlenmesi için çevre dostu ve ekonomik olarak uygun yöntemler geliştirilmelidir.

Biyokütle (tarımsal artıklar, orman ürünleri, su bitkileri ve şehir atıkları) doğrudan yanma, modern gazlaştırma ve termal bozunma (piroliz) gibi çeşitli yöntemlerle enerji üretimi için kullanılabilir. Piroliz, biyokütleyi kısmen veya tamamen oksijensiz bir ortamda termal bozunma yoluyla enerjiye dönüştürmekte yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Piroliz ayrıca katı, sıvı ve gaz halindeki ürünlerin elde edilmesinden dolayı en çok tercih edilen termal dönüşüm yöntemidir. Piroliz karakteristikleri (reaksiyon kinetikleri, ürünün verimliliği ve bileşimi), karmaşık kimyasal yapılara ve reaksiyonlara bağlı olarak (biyoloji türleri, sıcaklık, ısıtma oranı, parçacık boyutu, reaksiyon atmosferi ve buharda kalma süresi gibi) birçok parametreden etkilenmektedir (Antal ve Grønli, 2003). Pirolizden sonra elde edilen katı ürün aktif karbon veya doğrudan bitki atıklarından elde edilen yakıt (biochar) olarak da kullanılabilir (Özbay vd., 2001).

Biyokütlenin nem içeriği, yüksek basınç altında yüksek karbon içeriğinin elde edilmesinde önemlidir. Yüksek miktarda biyokarbon, artan basınç altında ve/veya azaltılmış ısıtma oranıyla (yavaş piroliz) elde edilebilir. Artan basınç, buharlaşmayı

önlemekte ve katı maddenin aromatikleşmesinin artmasına yardımcı olmaktadır. Bu sebepten dolayı, piroliz işleminin reaksiyon koşulları ürün özelliklerini polimer kompozitlerinde takviye dolgu maddeleri gibi spesifik bir kullanıma doğru değiştirmek üzere tasarlanabilir.

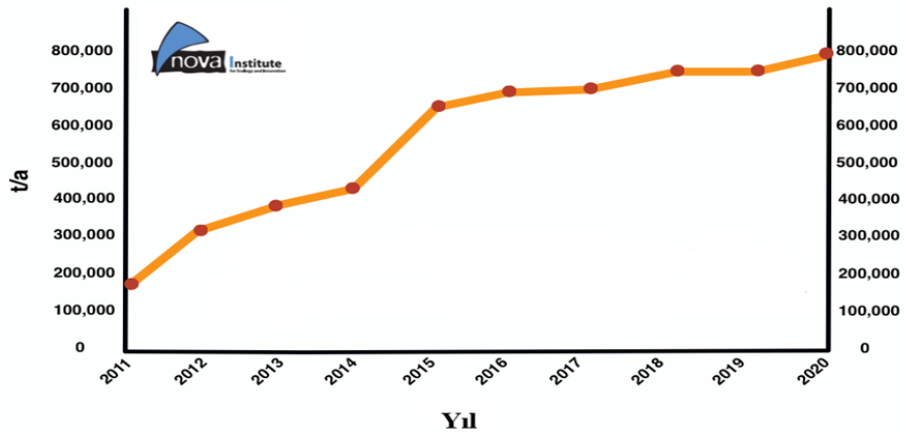
Biyokarbon nispeten yüksek bir yüzey alanına ve karbon içeriğine (%50 - %80) sahiptir ve doğal elyaflarla karşılaştırıldığında hidrofobiktir. Bu özellikleri, biyokarbonların kompozitler için arzu edilen bir dolgu maddesi olmasını sağlar. Biyokarbon, dayanıklılığı ve sertliği nedeniyle takviye malzemesi olarak da kullanılabilir. Doğal liflerin aksine, mühendislik plastikleri ile harmanlama için geniş bir işleme alanı sağlar. Elde edilen kompozitlerin termal stabilitesi, polipropilen (PP)/jüt lifi, PP/odun lifi ve PLA/keten lifi gibi doğal elyaflı kompozitleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek değerlere sahiptir.

Bu çalışmada, biyokarbonla güçlendirilmiş PLA filament elde etmek için takviye malzemesi olarak buğday samanından piroliz yöntemiyle elde edilmiş biyokarbon kullanılmıştır. Piroliz yöntemi ile buğday samanından elde edilen biokarbon PLA'nın içerisine farklı oranlarda ilave edilerek filamentler üretilmiş ve bu filamentlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. 3D yazıcı kullanılarak (FDM yöntemi), üretilen filamentlerden biyokarbonla güçlendirilmiş PLA kompozit numuneler elde edilmiş ve biyokarbon takviye miktarının PLA'nın tribolojik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polilaktik Asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA) tamamen yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen çevre dostu biyo-bazlı bir polimerdir (Drumright, 2000). PLA sadece biyo-uyumlu ve biyo-bozunabilir değil, aynı zamanda, polisakkaritlerin veya mısır, patates, kamış pekmezi ve şeker pancarından elde edilen şekerlerin fermantasyonu ile yenilenebilir doğal kaynaklardan üretilen bir termoplastik alifatik poliyesterdir (Murariu ve Dubois, 2016). PLA'nın doğal çevrede bozunması zordur, çünkü ortam koşulları altında topraktaki veya atık sularındaki mikroorganizmaların saldırılarına büyük ölçüde dirençlidir. Bu nedenle fotosentez süreciyle birlikte PLA'nın tam bir biyolojik çevriminin tamamlanması sağlanabilir. PLA çeşitli özelliklerinden dolayı farklı alanlarda kullanılan bir polimerdir. Örneğin, oksijen geçirgenliği nedeniyle PLA “yeşil” gıdaların taze kalarak zarar görmesini engellediğinden ambalaj malzemesi olarak kullanılan alternatif bir polimerdir (Majid vd., 2010). Ayrıca, PLA biyomedikal uygulamalarda da, çeşitli iç organ bileşenleri (örneğin ayak bileği, diz ve ellerde vida olarak) (Lim vd., 2003), cerrahi dikiş ipliği ve implant (Furukawa vd., 2005; Mills vd., 2006) yapımında kullanılmaktadır. PLA'nın üretimine olan ilgi, çevre dostu olması ve petrokimyasalların yerine yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi nedeniyle artmıştır. Kullanıma olan ilginin ardından, PLA üretiminde küresel kapasitede Şekil 2.1'de öngörülen şekliyle, 2020 yılı itibari ile 800kt/y lık bir hacme ulaşacağı belirtilmiştir (Anonymous, 2015).



Şekil 2.1. PLA'nın dünya çapındaki üretim kapasitelerinin gelişimi (Anonymous, 2015).

PLA laktik asitten oluşan termoplastik bir polimerdir. Laktik asit ve türevlerinin üretim ekonomisi, ham maddelerin maliyetinin açısından çok önemlidir (Nolasco-Hipolito vd., 2002). Farklı gıda/tarımsal ürünler veya onların atıkları, laktik asit üretimi için rafine şekerlere daha ucuz alternatifler oluşturur (John vd., 2006b). Şeker kamışı küspe gibi etkisiz tarımsal atıklar kullanılarak katı hal fermantasyon çalışmaları laktik asit üretimi için rapor edilmiştir. PLA'nın biyoteknolojik olarak üretimi, düşük maliyeti, düşük üretim sıcaklığı ve düşük enerji tüketiminden dolayı kimyasal sentezlerle karşılaştırıldığında çeşitli avantajlar sunmaktadır (John vd., 2005). Bununla birlikte, kristalizasyon yeteneğini gösteren diğer birçok termoplastik ile karşılaştırıldığında, PLA'nın yavaş bir kristalleşme hızına sahip olduğunu hatırlatmak da önemlidir (Murariu, 2015). Bu parametre; optik, mekanik ve bariyer özelliklerinin yanısıra bozunma hızı ve termal direnç gibi özelliklerini de kontrol etmek için gerekli olduğundan yüksek performanslı uygulamalarda PLA'nın kullanımını sınırlandırmaktadır.

Özellikle PLA'nın dayanıklılığını ve sünekliğini geliştirmek için pek çok yöntem kullanılmıştır. Plastikleştirme yöntemi, camsı polimerlerin esnekliğini ve sünekliğini arttırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, PLA'nın plastikleştirilmesi sertlikte istenmeyen bir azalmaya yol açar. Darbe arttırıcılar, kabul edilebilir sertliği korurken PLA kırılma dayanıklılığını azaltmak için plastikleştiricilere ilginç bir alternatif sağlayabilir (NatureWork, 2013).

Polimer kompozitleri, endüstrisindeki pek çok metal ve alaşımlarının kolayca sağlayamadığı spesifik özelliklere (düşük yoğunluk, yüksek mekanik performans ve düşük maliyet, dayanıklılık ve korozyon direnci, geleneksel işlemler kullanılarak kolay tasarım, vb.) sahip çok çeşitli parçaları üretmek için kullanılmaktadır. Polimer kompozitlerde mikro ve nano karbon dolgu maddelerinin (karbon siyahı (CB), grafit ve grafit/grafen türevleri, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler (CNT), fullerenler vb.) kullanılması, bu malzemelerin yüksek teknolojik potansiyeli nedeniyle bilimsel çalışmalarda ve endüstriyel sektörlerde de büyük ilgi görmesini sağlamıştır (Han ve Fina, 2011; Kasgoz vd., 2014; Spitalsky vd., 2010). Karakteristik özelliklerinden dolayı, CNT'ler (Spitalsky vd., 2010), çeşitli polimerler (PLA'da dahil) ile karıştırılarak kullanılan en yaygın nano-dolgu maddeleri arasındadır. Bu nedenle CNT'lerin sentezi, yapısal ve fonksiyonel özellikleri ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır (Han ve Fina,

2011; Mittal vd., 2015; Rahmat ve Hubert, 2011). Karbon dolgulu PLA kompozitler, geliştirilmiş mekanik ve termal özellikler, uygun hale getirilmiş elektriksel ve diğer bazı spesifik özellikler (biyo-bozunabilirliği, dayanıklılık ve korozyon direnci vb.) göstermektedirler (Bourbigot vd., 2011; Hapuarachchi ve Peijs, 2010; Tsuji vd., 2007; Xu vd., 2011; Wu vd., 2010). Bu bağlamda, spesifik uygulama gereksinimlerini karşılamak için geliştirilmiş performansla sahip yeni PLA bazlı ürünlere (kompozitler, nanokompozitler vb.) gereksinim duyulmaktadır.

2.2. Biyokütle

Biyokütle terimi genellikle yeryüzünde yetişen bitkileri ifade eder. Diğer bir deyişle, toprak ve suyla ilgili bitkileri, hayvan kalıntıları, gıda endüstrisi atıkları, orman yan ürünleri ve kentsel atıkların hepsi "biyokütle" olarak tanımlanmaktadır (Karaosmanoğlu, 2006). Biyokütle kaynağı, güneş ışığının enerjisinin kimyasal bağlarda depolandığı organik madde olarak düşünülebilir. Biyokütlenin yapısı genellikle karbon, hidrojen ve oksijen içerir. Bitişik karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki bağlar sindirim, yanma veya parçalanma ile kırıldığında, bu maddeler depolanmış kimyasal enerjilerini serbest bırakırlar. Biyokütle, insanlık için her zaman büyük bir enerji kaynağı olmuştur ve günümüzde dünyanın enerji arzının %10-14'üne katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir (McKendry, 2015).

Lignoselülozik malzemelerden elde edilen tarımsal atıklar, dünya genelinde bol miktarda bulunmaktadır ve son yıllarda ekonomik ve çevre dostu olmaları nedeniyle aktif karbon üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir (Yang vd., 2007). Lignoselülozik katı atıklar, yapıdaki selüloz, lignin ve hemiselülozdan oluşan bitkisel yapıları ifade eder. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği, biyokütle için en temel üç bileşendir. Lignoselülozik malzemelerdeki lignin, selüloz ve hemiselüloz miktarları, biyokütle tipine göre değişmektedir. Genel olarak, bu yapıların %70 ile %90'ı selüloz ve hemiselülozdan, kalan kısmı ise ligninden oluşur (Tiftik, 2006). Selüloz, birçok lignoselülozik malzemenin ana bileşenidir. Dünyadaki en yaygın organik maddelerden biri olan selüloz, tüm bitkilerin yaklaşık %33'ünü ve lignoselülozik malzemelerin %40-60'ını oluşturmaktadır. Yıllık toplam selüloz miktarı birkaç milyar tondur ve çok büyük bir ekonomik değere sahiptir. Selüloz bitki hücre duvarının temel yapısını oluşturur ve bitkiye sertlik ve sağlamlık verir. Selülozun bozunma sıcaklığı 315-400°C arasındadır

(Tiftik, 2013). Hemiselüloz, lignoselülozik malzemelerin diğeri bir ana bileşendir. Hemiselüloz miktarı bitki türlerine göre değişir. Lignoselülozik materyaller %15-35 oranında hemiselüloz içerir. Örneğin, buğday samanı %32, arpa sapı %32, yulaf sapı %27, çavdar sapı %31, pirinç sapı %25, ayçiçeği kabuğu %23 ve şeker kamışı kabuğu %22 oranında hemiselüloz içerir (Girio vd., 2010, Ren ve Sun, 2010). Hemiselülozun termal kararlılığı düşüktür ve selülozdan daha düşük bir termal bozunma (220-315°C) aralığına sahiptir (Yang vd., 2007). Lignin, selüloz ve hemiselülozdan sonra doğada bulunan en bol doğal polimerdir. Lignin bitkilerde hücre duvarında bulunur ve selüloz ile birlikte bitkinin odunsu yapısını ve dayanıklılığını sağlar. Kompleks bir yapıya sahiptir ve bitki türlerine göre farklılık gösterir. Lignin, hemiselüloz ve selüloz ile karşılaştırıldığında, termal stabilitesi en yüksek ve reaktivitesi en düşük değerlere sahiptir (Peters ve Bruch, 2003). Yapılan araştırmalara göre, ligninin termal bozunma sıcaklığının 200°C ile 700°C arasında olduğu belirlenmiştir (Şahin, 2005). Dünyadaki tahmini lignin miktarının 300 milyar metrik ton olduğu bilinmektedir (Argyropoulos ve Menachem, 1998). Bu nedenle, lignin biyo-ürünler ve biyoyakıt üretimi için hammadde olarak önemli bir rol oynamaktadır.

Buğday samanı az miktarlarda pektin, balmumu ve kül ile birlikte diğeri biyo-kütlelerde de olduğu gibi esas olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin içerir. Buğday samanının tüm kısımlarının (örneğin düğümler, boğum aralıkları ve yapraklar gibi) kimyasal bileşimleri farklılık gösterebilir, bir bütün olarak düşünüldüğünde selüloz içeriği %33-42, hemiselüloz içeriği %25-35 ve lignin içeriği ise %14-23 arasındadır (Lawther vd., 1996; Sun vd., 1998; Cooper vd., 1999; Alemdar ve Sain, 2008a). Ayrıca buğday samanı bileşimi buğday samanı türüne, iklim koşullarına, coğrafi yerlere veya yetiştirme yerlerine, samanın yaşına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Buğday samanı ayrıca ağırlıkça yaklaşık %1 balmumu içerir ve esas olarak samanın dış tabakasında veya epidermisinde bulunur (Deswarte vd., 2006).

2.3 Biokütlenin Pirolyz

Pirolyz, biyokütlenin daha değerli ürünlere dönüştürülmesini sağlayan en temel termokimyasal dönüşüm sürecidir. Biyokütlenin oksijensiz bir ortamda termal olarak bozunduğu bir süreçtir. Biyokütleye uygulanan ısı dönüşüm süreçlerinden biri olan pirolyz katı, sıvı ve gaz ürün vermesi nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir. Pirolyz

işleminin sonrasında hidrokarbonca zengin gaz, yağimsı yapıda sıvı ve karbonca zengin katı ürün elde edilir (Demirbaş, 2009).

Biyokütlenin pirolizinden sonra elde edilen ürünler genellikle iki grupta incelenmiştir. Birincisi karbon içeriği bakımından zengin olan katı ürün (biochar), ikincisi ise yoğunlaşabilen veya gaz ürün olarak alınan uçuculardır. Katı, sıvı ve gaz olarak elde edilen ürünlerin miktarları, kullanılan biyokütlenin cinsine ve uygulanan piroliz şartlarına göre farklılık göstermektedir (Zaror ve Pyle, 1982).

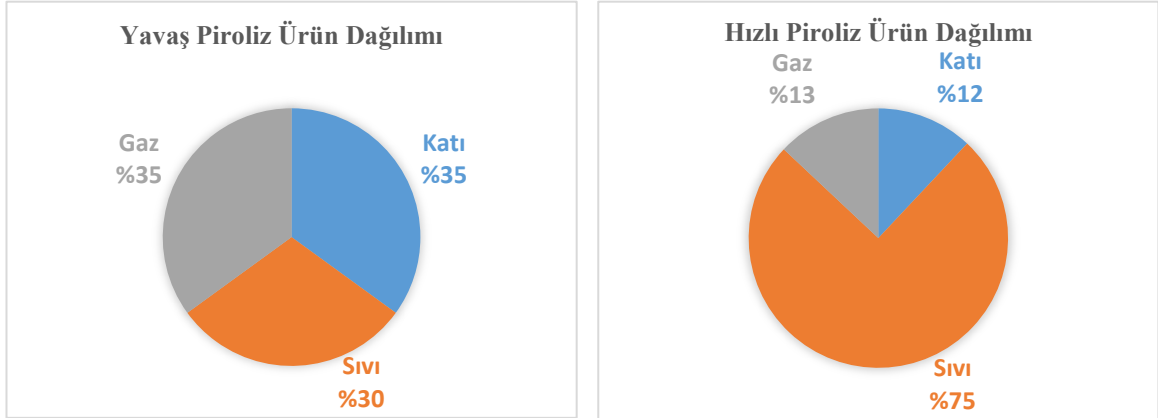
Biyokütlenin temel bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignin farklı yapılar sahiptir. Çoğu biyoküttelede hemiselüloz en reaktif, lignin ise en az reaktif bileşendir. Biyokütle pirolizinin tamamı bu bileşenlerin davranışına göre değişiklikler göstermektedir. Reaksiyon hızları, ürünler ve biyokütle pirolizinin diğer ısıl davranışları bu ana bileşenlerinin davranışının birleşimidir (Sadaka, 2009).

Piroliz işlemi genel olarak üç ana basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamak uçucu madde çıkışının az olduğu ve çoğunlukla karbon oksitlerinin ve suyun açığa çıktığı bir süreçtir. Genellikle 100 ile 300°C arasında sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bozunma olayının ikinci kademesi uçucu maddenin %75'ini oluşturur. En son basamak olan üçüncü kademede ise özellikle katı ürün oluşumunun yanı sıra, ikincil gazlar oluşmaktadır ve bununla birlikte yoğunlaşmayan gazlar arasında özellikle de hidrojen oluşur (Probstein, 1983).

Gaz, sıvı ve katı ürünlerin verimliliği uygulanan piroliz yöntemine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Piroliz prosesleri çalışma şartlarına (süre ve ısıtma hızı) bağlı olarak en genel anlamda yavaş ve hızlı olarak sınıflandırılabilir. Yavaş ve hızlı terimler tam olarak tanımlanmış terimler değildir ve süre ile ısıtma hızı açısından kesin bir tanımlama yoktur. Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıkta ve kısa sürede gerçekleşen bir termokimyasal dönüşüm işlemidir. Biyokütle aniden oksijensiz bir ortamda ısıtılır, buhar çıkarır ve koyu kahverengi bir sıvıya dönüşür (Pindoria, 1999; Murvvanashyaka, 2001). Elde edilen sıvı ürün, piroliz sıvısı, pirolitik yağ, biyo-petrol, biyoyakıtlar vs. gibi birçok şekilde değerlendirilebilir (Klass, 1998). Hızlı piroliz işleminde, biyokütle bir veya birkaç saniye içinde 673-923K sıcaklıklara ulaşabilir. Hızlı piroliz, yüksek sıvı ürün veriminin alınması gerektiği durumlarda kullanılan yöntemlerden biridir (Tsai, 2007). Yavaş piroliz biyokütle içindeki çoğu lignoselülozik polimeri olan organik

bileşiklerin oksijensiz ortamda ve ısı etkisiyle yavaş ayrışması sürecidir. Yavaş piroliz biyokütleyi daha değerli ürünlere dönüştürmeyi amaçlayan uzun süreli bir piroliz yöntemidir. Yavaş pirolizdeki en önemli parametreler sıcaklık ve süredir (Erol, 2012). Bu piroliz yöntemiyle biyokütle parçacıkları arasındaki ikincil reaksiyonlar kısmen artar ve böylece gaz ve buhar fazının yoğunlaşmasına izin verilir. Öte yandan, piroliz buharının ve buhar/katı temasının artması ikincil reaksiyonlarla biyokarbon oluşumunu sağlar (Üçgül ve Akgül, 2010). Yavaş ısıtma hızlarında uygulanan ve uzun sürelerde gerçekleşen bu piroliz tekniği, karbon içeriği yüksek biyokarbon üretimi için uygun bir tekniktir. Elde edilen katı ürünler, aktif karbon gibi değerli kimyasallar üretmek için doğrudan yakıt veya bir hammadde kaynağı olarak kullanılabilir.

Her iki yöntemle üç ana ürün (sıvı, katı ve gaz) üretilse de, yöntemlerdeki özellikle sıcaklık ve süre farkından dolayı üretilen her bir ürün miktarı aynı oranda değildir. Bu iki yöntemde de, ürün verimleri ve bileşimleri birbirinden farklıdır. İşlem süresinin uzun olduğu yavaş ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde, katı ürün verimi en üst düzeydedir. Şekil 2.2’de verilen grafiklere göre, yavaş piroliz hızlı pirolizden çok daha fazla oranda katı ürün oluşturur (Ringer vd., 2006).



Şekil 2.2. Yavaş ve hızlı piroliz ürün dağılımı (Ringer vd., 2006)

Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Netice olarak, seçilen ısıtma hızına ve sıcaklığına göre buhar fazdaki gaz ve sıvı ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarında artma görülür. Dolayısıyla elde edilmek istenilen ürüne göre sıcaklığın belirlenmesi daha kesin sonuçlar vermektedir.

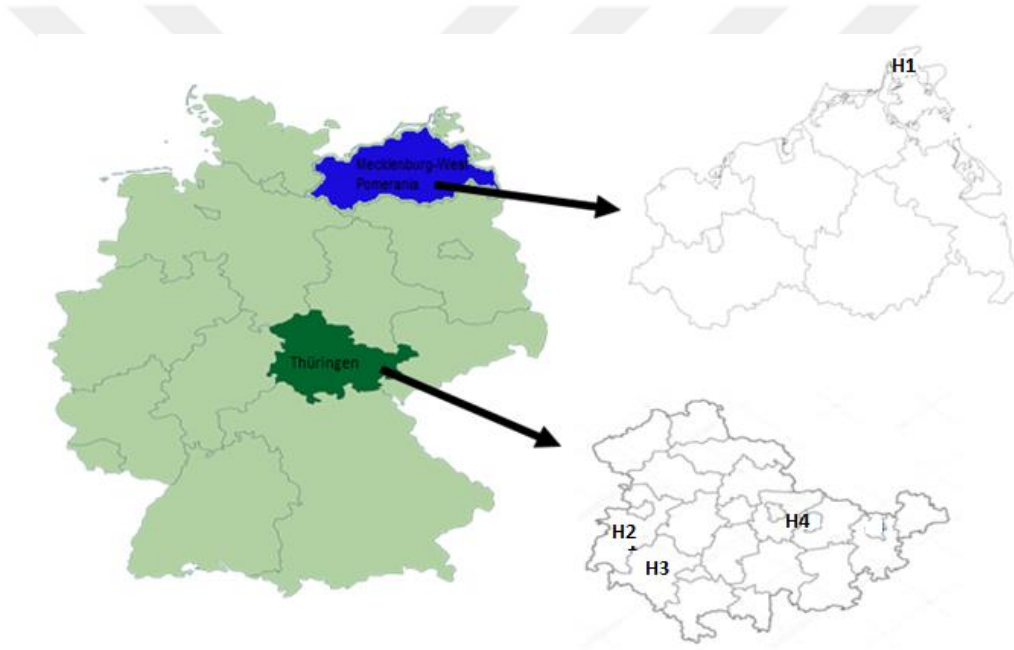
Biyokütlenin pirolizi sonucunda amaç katı ürün üretmekse lignin içeriği yüksek hammaddeler, ortalama piroliz sıcaklığı ve uzun işlem süresi tercih edilmelidir. Pirolizin oksijensiz ortamda gerçekleşmiş olması ürün kalitesi için önemli bir yere sahiptir (Zaror ve Pyle, 1982). Piroliz sonrasında elde edilen katı ürün gözenekli bir yapıya sahiptir. Biokarbon saf karbon değildir ve yapısında karbondan hariç hidrojen, oksijen, azot, kükürt ve kül bulunmaktadır. Piroliz işleminin sonunda katı ürün veriminin yüksek olması için kullanılan hammaddenin kül ve azot içeriği de yüksek olmalıdır (Duku vd., 2011).

Farklı yapılara sahip olan mısır, buğday, yumuşak ve sert ağaçlar gibi lignoselülozik malzemelerden elde edilen lignin bileşim ve çözünürlük bakımından farklılık gösterir. Mısır samanı ile karşılaştırıldığında, buğday samanı daha az miktarda lignin ve daha yüksek selüloz ve hemiselüloz içerir. Buğday samanının monomerik bir bileşime sahip olduğu rapor edilmiş ve ayrıca buğday samanı lignini, bir p-hidroksifenil-guaiasil-syringil (H-G-S) lignindir ve genel olarak %5 H, %49 G ve %46 S içerir (Buranov ve Mazza, 2008). Saman lignini H, G ve S'in tamamını içerirken, ahşap ise lignin esas olarak G ve S alt ünitelerini içermektedir. Buğday samanı bileşimleri (selüloz, hemiselüloz ve lignin) ekim bölgelerine göre değişiklikler gösterir. Lignin ($C_{31}H_{34}O_{11}$)_n, karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşan karmaşık bir organik moleküldür. Çapraz bağlanma bitkilerde hücre duvarlarının güçlendirilmesini etkiler. Ligninin en önemli özelliklerinden biri ise, bitkilerde selüloz, hemiselüloz ve diğer bileşenler arasındaki boşlukları doldurmasıdır. Bu özelliğinden dolayı piroliz yapılacak biyokütlerdeki lignin oranının fazla olması beklenmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Biyokütlenin Hazırlanması

Bu çalışmada, tarımsal bir ürün olarak buğday samanı seçilmiştir. 2016 yazında hasat edilmiş buğday samanları Almanya'nın 4 farklı tarım bölgesinden (Şekil 3.1) temin edilmiştir. Buğday samanları toplanmış ve hasattan sonra (1m)x(1m)x(1m) boyutlarında homojen bir şekilde balya haline getirilmiştir. Daha sonra üç gün boyunca yaklaşık 50°C'de dış ortamda kurutulmuştur. En iyi deney koşullarını sağlaması için buğday samanı sapları, pirolizden önce özenle seçilmiş, temizlenmiş ve gruplandırılmıştır.

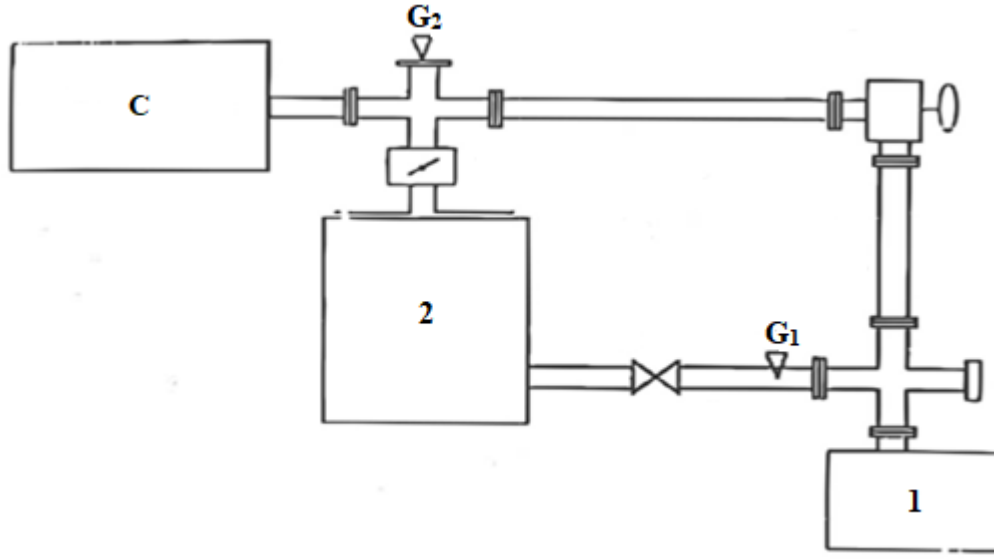


Şekil 3.1. Buğday samanı örneklerinin alındığı bölgeler: H1 Kap Arkona (Mecklenburg-West Pomerania, North Germany), H2 Schmalkalden (Thuringia, Central Germany), H3 Jena (Thuringia, Central Germany), H4 Gera (Thuringia, Central Germany)

3.2. Biyokütlenin Pirolizi

Tüm buğday samanı numuneleri (H1, H2, H3 ve H4 olmak üzere 4 gruba ayrılmıştır) THERMAL TECHNOLOGY GmbH şirketinin (Bayreuth, Germany) yüksek vakumlu fırınında pirolize edilmiştir. Piroliz fırının şematik bir görünümü Şekil 3.2'de verilmiştir. Hazırlık sırasında önceden küçük boyutlarda kesilmiş olan buğday samanı numuneleri,

her bir ısıl işlem için yaklaşık 100-150 mg'lık seramik kaplarda tartılmıştır. Fırının iç kısmı, 0.01 ile 0.001 mbar basınçla ve 6.5 °C/dk'lık bir hızla ısıtılmıştır. Termik ayrışma sırasında uçucu parçaların buharlaşması nedeniyle, 350°C ile 450°C arasında 0.1 mbar'a kadar geçici bir basınç yükselmesi meydana gelmiştir. Fırının çalışması esnasında sıcaklık, basınç ve ölçek değerleri her yarım saatte bir tutanak kullanılarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.2. Piroliz fırının şematik görünümü (G_1/G_2 Basınç ölçüm noktaları, 1:Döner pompa, 2:Difüzyon pompası, C:Yanma odası)

Biyokarbon, ısıl işlemle biyokütleden elde edilen yüksek oranda karbonlu kömürleşmiş bir malzemedir. Piroliz işlemi esnasında sıcaklık artırılırsa, biyokarbon daha fazla gaz halindeki ürünlerin ayrışmasıyla yavaş yavaş biyokarbona dönüşür (Wang vd., 2017a; 2017b). Biyokarbon üretimi için sıcaklık aralığı 800°C'den 2000°C'nin üstüne kadar farklılık gösterebilir. İstenilen karbonlu mikro yapı bu sıcaklıklara bağlı olarak değişmektedir. Yapısal ve tribolojik uygulamalar için ise yeterli kristal boyutu elde edilmelidir (Dorner-Reisel vd., 2017). Bu nedenle, bu çalışmada 800°C'lik bir sıcaklık ve yavaş piroliz işlemi uygulanmış ve biyokarbon tanecikleri elde edilmiştir.

3.3. Raman Spektrometre Analizleri

Bu çalışmada, piroliz sonrası elde edilen biyokarbonun grafitleşme oranlarını belirlemek ve her bir biyokarbonda bulunan bileşenleri araştırmak için Renishaw inVia marka

(Schmalkalden Üniversitesi-Almanya) bir Raman spektrometresi (Şekil 3.3) kullanılmıştır.

Numuneler Raman mikroskobuna yerleştirilmeden önce bazı ön işlemler gerektirmektedir. Numuneler, cam parça üzerine ters çevrilmiş bir konumda yerleştirilmelidir. Deneilerin doğruluğu ve karşılaştırılması açısından tek bir yüz kullanılması gerekmektedir. Sonuçların hassasiyetinden dolayı küçük veya tozlu numuneler tercih edilmemiştir.



Şekil 3.3. Raman spektrometresi

Spektrometreyi açtıktan ve 30 dakika boyunca çalışmaya devam ettikten sonra, ölçümün doğruluğunu kontrol etmek için silikon referans numunesi kullanılmıştır. Numunenin konumlandırılmasından sonra, 50x büyütme uygulanarak pirolize edilmiş biyokarbonun yüzeyi araştırılmıştır. Ölçüm için ayar parametreleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Her ölçüm, geriye saçılma konfigürasyonunda 532 nm lazer diyot ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1. Raman spektroskopisinde kullanılan ölçüm için ayar parametreleri

Genişlik/cm ⁻¹	Pozlama süresi/s	Lazer gücü/%	Birikme
100-3200	10	1	50

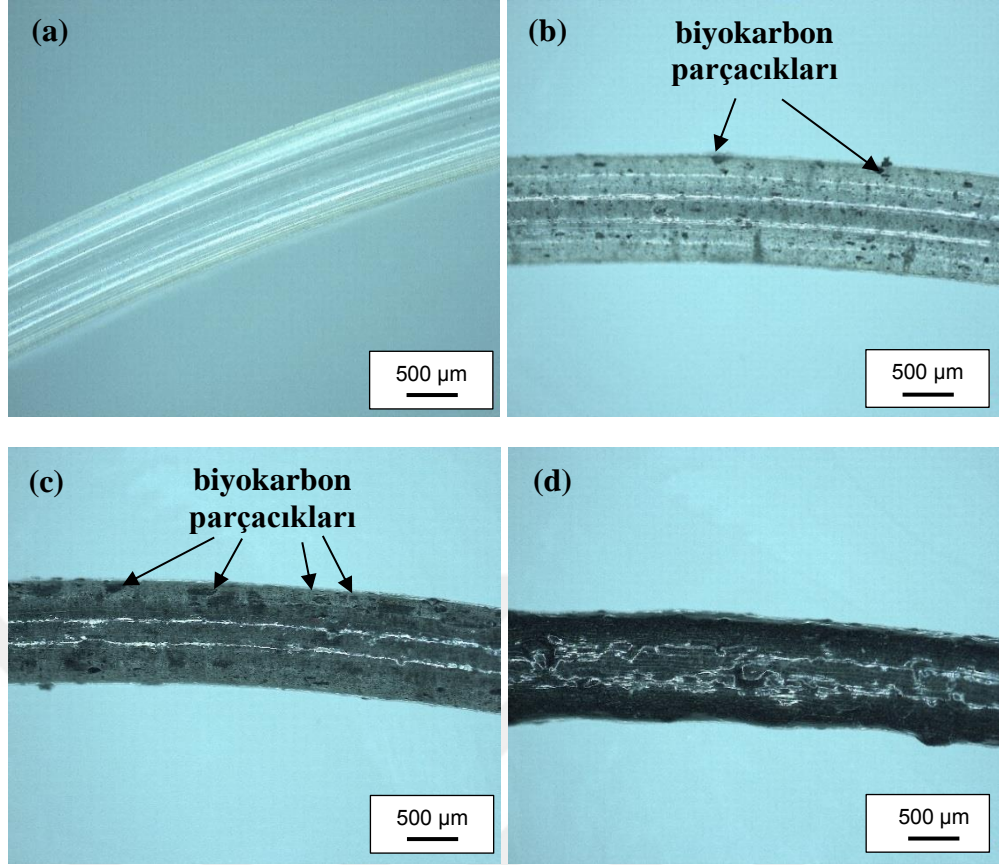
Raman ölçümleri her numune için yaklaşık 1 saat sürmüş ve toplam 4 ölçüm yapılmıştır. Tüm ölçümler aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler bittikten sonra, Renishaw inVia refleks Raman spektrometresi programı kullanılarak bir lazer spektrum grafiği oluşturulmuştur. Grafiklerin daha iyi analizini sağlamak için, grafikler kaydedilmeden önce taban çizgileri ve pürüzsüzlüğü kontrol edilmiştir. Grafikler düzenlendikten sonra, ID/IG oranı ile D ve G noktalarının pozisyonlarına odaklanılarak değerlendirilme yapılmıştır. Raman spektrumlarının değerlendirilmesi için, lineer arka plan (taban çizgisi) düzeltilmesi ile iki simetrik çizgi uydurma (D ve G bantları) yöntemi uygulanmıştır.

3.4. 3D Baskı Yöntemi Kullanılarak Biokarbon Takviyeli Polilaktit (PLA) Kompozit Üretimi

Doğal lif takviyeleri, 3D baskı ile üretilen polimer kompozitlerin özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir ve geliştirebilir. Ayrıca, tortu tabakası kalınlığı, sıvılaşma sıcaklığı, bölme aralığı ve baskı hızının da güçlendirilmiş PLA kompozitlerin mekanik özelliklerini etkilediği kanıtlanmıştır (Tian vd., 2016). Bu çalışmada, piroliz yöntemi ile üretilmiş biyokarbon toz haline getirilerek PLA'ya 3 farklı oranda (hacimce %5 , %15, %30) ilave edilmiş ve 1.75 mm çapında güçlendirilmiş biyokarbon takviyeli PLA (Luminy®L175 biyopolimer (Corbion N.V., Hollanda) ticari PLA grade için mekanik özellikler Tablo 3.2'de verilmiştir) filamentler Thuringen Tekstil ve Plastik Araştırma Enstitüsü (Rudolstadt, ALMANYA) tarafından polimer ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiştir. Her bir filament için üç boyutlu mikroskop (Stemi 508 üç boyutlu mikroskop, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Almanya) kullanılarak biyokarbon partiküllerinin dağılımları gözlemlenmiştir (Şekil 3.4a-d).

Tablo 3.2. Polilaktik matriks polimerinin tipik malzeme özellikleri

Erime sıcaklığı	155°C
Cam geçiş sıcaklığı	55-60°C
Gerilme dayanım gücü	45 MPa
Uzama gerilimi	max. %5
Çekme modülleri	3.500 MPa

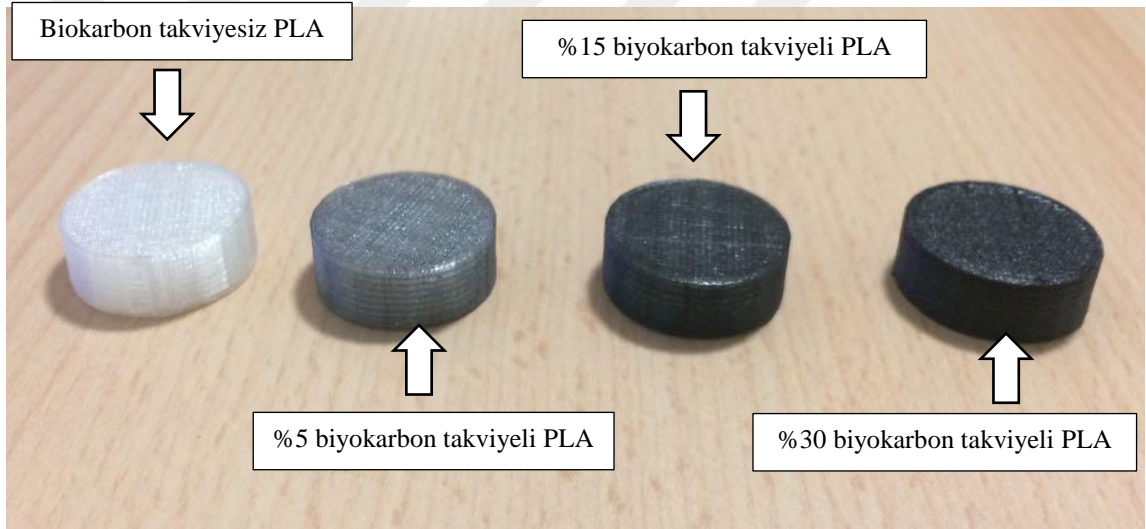


Şekil 3.4. Filamentlerin steomikroskop görüntüleri: (a) Biokarbon takviyesiz PLA, (b) %5 biyokarbon takviyeli PLA, (c) %15 biyokarbon takviyeli PLA, (d) %30 biyokarbon takviyeli PLA

3 boyutlu (3D) baskı, bilgisayar destekli tasarım (CAD) modellerine bağlı olarak katman katman/üst üste yığıma tekniğine göre 3D geometrileri üretmek için kullanılan bir yöntemdir (Rengier ve Mehndiratta, 2010). 3D modeller üretmek için çeşitli baskı teknikleri geliştirilmiştir. Genel olarak, birleştirmeli yığıma modellemesi (fused deposition modelling (FDM)), seçimli lazer ile sinterleme (selective laser sintering (SLS)) ve stereolitografi (stereolithography (SLA)) gibi yöntemler tercih edilir. Üretim tekniğinin seçimi, başlangıç malzemesine, işlem hızına, çözünürlük talebine, nihai ürünlerin maliyet ve performans gereksinimlerine bağlıdır. Bu nedenle her tekniğin çeşitli avantaj ve dezavantajları vardır (Wang vd., 2017). Özellikle PLA gibi termoplastik malzemelerde kullanılan FDM yöntemi, kolay kullanımı ve düşük işleme sıcaklığı ile nispeten düşük maliyetli ürünler üretmek için uygundur.

Bu çalışmada farklı biyokarbon takviyesi ile üretilmiş filamentlerden (Şekil 3.4) aşınma testinde kullanılmak için Solidworks (Dassault Systems SolidWorks Corp., ABD) programı ile numuneler 3 boyutlu olarak tasarlanmıştır. Daha sonra tasarım verileri, 3D

yazıcı için standart bir şablon olan STL formatında kaydedilmiş ve Simplify3D yazılımı (Simplify3D LLC, ABD) kullanılarak 3D yazdırılabilir formata aktarılmıştır. Numuneler, 24 mm çapında ve 7.8 mm kalınlığında basılmıştır (Şekil 3.5). 3D yazıcının (FDM) maksimum yapı hacmi (20)x(20)x(20) cm³ boyutlarındadır ve 0.4 mm'lik bir nozıl çapına sahiptir. Nozıl malzemesi pirinçtir. Modeller alt, üst ve yanlarda katı katmanlardan oluşturulmuş ancak iç ağ yapısı sadece %10 oranında doldurulmuştur. 220°C'lik bir nozıl ekstrüzyon sıcaklığı kullanılmıştır ve burada ısı yatağı sıcaklığı 80°C'ye ulaşmıştır. Numuneler, en yüksek baskı çözünürlüğünü elde etmeyi amaçlandığı için 0.30 mm'lik yüksek bir katman, 0.33 mm'lik biriktirme çizgisi genişliği ile iyi bir kalitede basılmıştır. Her bir numuneyi üretmek için yaklaşık 70 cm filament kullanılmıştır.



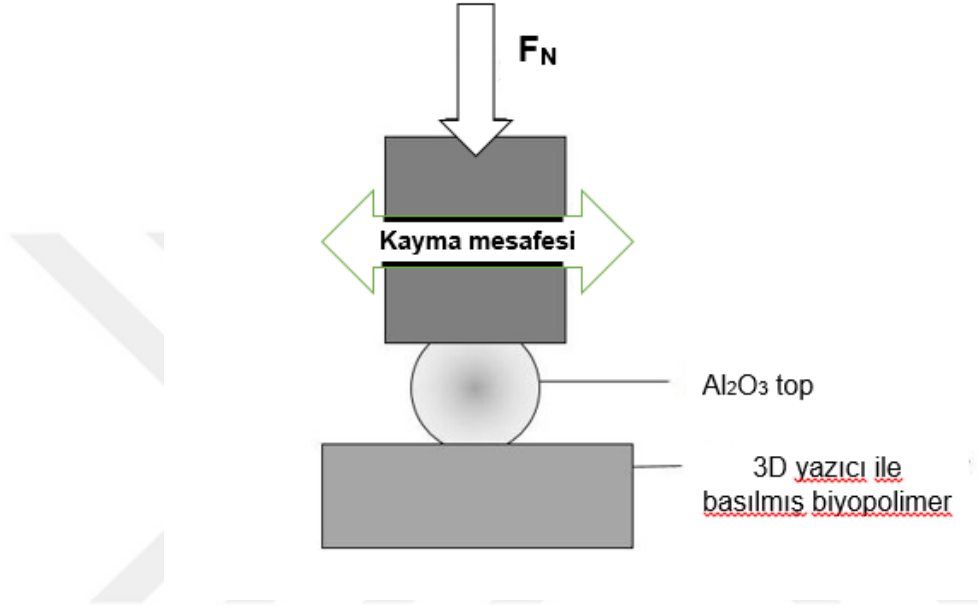
Şekil 3.5. Triboloji testi için farklı biyokarbon içeren FDM ile basılan biyopolimerler

Farklı oranlarda biyokarbon ile güçlendirilmiş PLA kompozit numunelerin yüzey görüntüleri eşodaklı lazerli tarama mikroskobu CLSM (LSM 700 lazer tarama mikroskobu, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Almanya) ile elde edilmiştir.

3.5. Tribolojik Testler

FDM yöntemi ile üretilmiş biyokarbon ile güçlendirilmiş PLA'dan üretilen silindirlerin aşınma testleri Optimol GmbH (Münih, Almanya) firmasının SRV-III translyasyon osilasyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 1000 µm'lik bir strok uzunluğu (kayma mesafesi) ile doğrusal pistonla kayma metodu kullanılarak (DIN

51834 Bölüm 1 standardına göre), normal atmosfer şartları altında, 20°C ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) ortam sıcaklığı ve %40 ($\pm \%2$) bağıl nemde test edilmiştir. Aşınma testleri 1 N yük altında, 10 mm çapında Al_2O_3 bilye ile yapılmıştır. Her bir numune için aşınma test süresi 150 dakikadır. Tribolojik test düzeneği Şekil 3.6’da verilmiştir.



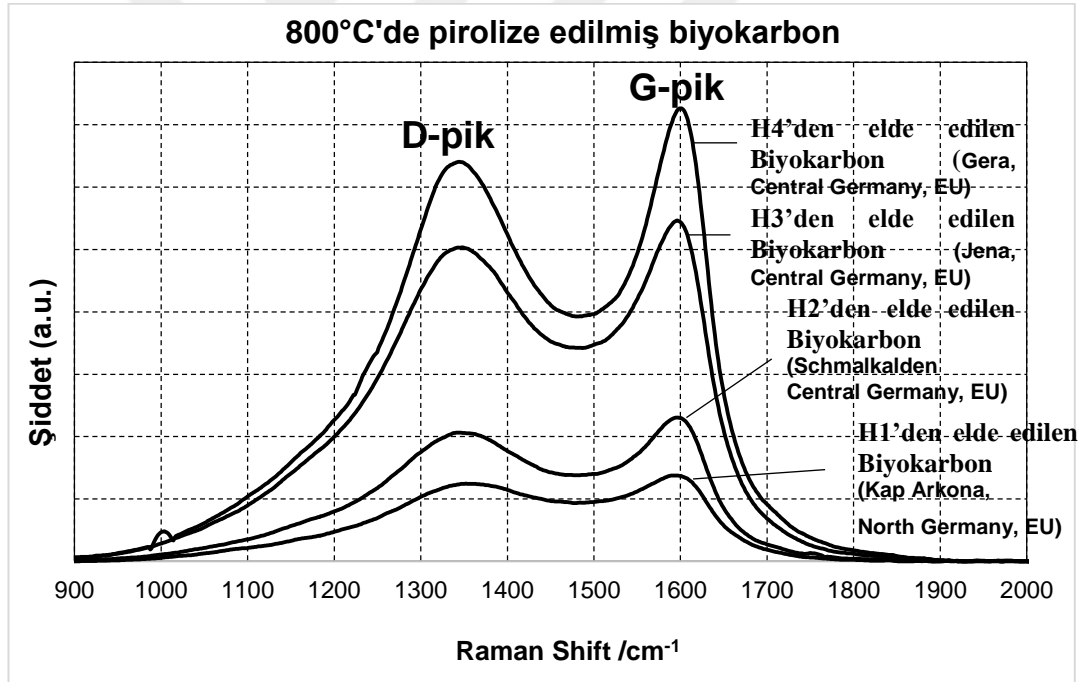
Şekil 3.6. Tribolojik test düzeneği

Ayrıca, triboloji testleri sonucunda oluşan aşınma izlerinden aşınma hacmini belirlemek amacıyla da, eşodaklı lazerli tarama mikroskobu CLSM (LSM 700 lazer tarama mikroskobu, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Almanya) kullanılmıştır. CLSM ile numunelerin aşınma hacimlerini belirlemek için üst seviye ve alt seviye belirlenmiştir. Bu işlemde, bir 3D topografik görüntünün elde edilmesi objektif lensin dikey eksen boyunca hareketi ile elde edilir. Bu işlem sırasında, art arda çekilmiş olan 2D görüntüler eşit aralıkta ve yükseklik seviyelerinde toplanmıştır. Adım yüksekliği, iki ardışık optik dilim arasındaki dikey mesafe olarak tanımlanır ve ayrıca manuel olarak da ayarlanabilir. Z eksen sürücüsünün yüksek hassasiyeti sayesinde, adım yüksekliği 10 nm kadar küçük olabilir. Bu çalışmada, her bir aşınma izi topografisi, 60 adım (dilimler) sayısı ile ölçülmüştür. Her bir numune için aşınma hacimleri 3 kez ölçülmüş ve ortalama değerleri alınmıştır. Aşınmış yüzeylerin morfolojisi de CLSM ile belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Biyokarbonun Karakterizasyonu

Almanya'nın 4 farklı bölgesinden alınmış buğday samanından, piroliz işlemi ile elde edilmiş biyokarbonların yapısal karakterizasyonunu belirlemek için Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Raman spektroskopisi sonucu elde edilen karbonun bağ yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen karbonun bağ yapısı Grafit D_{6th} uzay grubuna aittir. Bu yapıda, 0.1421 nm küçük yakın komşuluk ayrımı ile grafitik karbon altıgenler içinde güçlü bir bağlanma vardır. 0.335 nm'lik büyük ara katman mesafesi, grafitli tabakalar arasındaki zayıf bağlanmanın sebebidir.



Şekil 4.1. Almanya'nın çeşitli bölgelerindeki buğday samanlarından elde edilmiş biyokarbonların Raman sonuçları

Yüksek yönelimli pirolitik grafitin (HOPG) Raman spektrumu, E_{2g} modunu sadece 1582 cm⁻¹ civarında göstermektedir (Irmer ve Dorner-Reisel, 2004). Bu G-bandı olarak adlandırılır. G-bandı, sp^2 -hibridize C-C bağları ile her karbon malzemede bulunabilir. G bandı sadece aromatik karbon halkalarının neden olduğu bir bant değildir, herhangi bir sp^2 hibridize C-C bağlaması ile oluşabilmektedir. Lazer uyarımı, sp^2 -hibridize C-C

bağlarının gerilmesine neden olur. Bu nedenle bu Raman modu “germe modu” olarak da adlandırılır. sp^2 -hibritlenmiş C-C bağlarının aromatik halkaları ile düzensiz polikristal karbon için, G bandının yanı sıra, 1350 cm^{-1} civarında bir bant ortaya çıkar. Bu bant D-bandı olarak adlandırılır. “D” harfi bozukluğu gösterir. Bu bant düzensiz aromatik grafit halkalarından kaynaklanır.

Ferrari ve Robertson (2000) düzlem içi kristalit boyutundaki (L_a) küçük değerlerde, D bant yoğunluğunun, kristalin karbonun kısa aralıklı düzenini oluştururken, esas olarak altı kat aromatik C-C halkaların bulunma olasılığı ile orantılı olduğunu ileri sürmektedir. Küçük kristalit büyüklükleri (L_a) yaklaşık 2 nm'nin altındaki L_a değerleri olarak bilinmektedir.

Matthews vd. (1999), D ve G bantlarının yoğunluklarının değişen lazer dalga boyuna bağlı olduğundan, dalga boyunu dikkate almayı önermektedir. $C(\lambda_L)$ dalga boyu bağımlı bir ön faktördür. Bu çalışmada 532 nm'lik bir lazer dalga boyu kullanılmıştır. Matthews vd. (1999), $400\text{ nm} < \lambda_L < 700\text{ nm}$ için, $C_0 = -12.6\text{ nm}$ ve $C_1 = 0.033\text{ nm}$ ile $L_a: C(\lambda_L) \approx C_0 + \lambda_L C_1$ düzlem içi kristalit boyutunun hesaplanması için Denklem 1'de verilen eşitliği kullanmıştır.

$$\frac{I_D}{I_G} = C(\lambda_L) L_a^2 \quad (1)$$

Bu denklemde;

ID: Raman spektrumunun D-pik yoğunluğu

IG: Raman spektrumunun G-pik yoğunluğu

λ_L : lazer dalga boyu

$C(\lambda_L)$: dalga boyu bağımlı ön faktör

L_a : düzlem içi kristalite boyutudur.

Bu çalışmada yukarıda verilen eşitlik kullanılmış ve düzlem içi kristalite büyüklükleri 2.331 ile 2.375 nm arasında elde edilmiştir (Tablo 4.1). Bu veriler 2 nm düzlem içi kristalit büyüklüğünün biraz üzerindedir. Zickler vd (2006) Raman verilerini pirolize

edilmiş odundan almış, D ve G bantlarının tam genişlik yarı maksimum (full width half maximum (FWHM)) değerlerinde gözlemlenen değişiklikleri sunmuşlardır. Lazer gücünün etkilerini, örnek hazırlamalarını ve özellikle ahşap biyokütleden elde edilen farklı karbonların ayrıntılı mikroyapısını araştırmışlardır.

Tablo 4.1. Raman spektroskopisi sonuçları (532 nm lazer dalga boyu)

Örnekler	D-pik pozisyonu	G-pik pozisyonu	Yoğunluk oranı I_D/I_G	L_a^* /nm
H1'den elde edilen biyokarbon	1345.9	1595.6	0.91	2.331
H2'den elde edilen biyokarbon	1340.0	1596.1	0.89	2.363
H3'den elde edilen biyokarbon	1338.0	1595.3	0.91	2.375
H4'den elde edilen biyokarbon	1340.0	1599.0	0.88	2.375
Ortalama değer	1341.0	1596.5	0.90	2.350
Standart sapma	3.4	1.7	0.02	0.02

(*) 800 °C'de piroliz sonrası kristalite boyutu

Selüloz, hemiselüloz ve ligninin fraksiyonun, termal işlem sırasında da yapısal transformasyon üzerinde farklı etkiye sahip olabildiği rapor edilmiştir (Wu vd., 2017). Selüloz, daha küçük aromatik halka yapılarının içeriğini 3-5 halka ile azaltır, bu da düzenin artmasına neden olur. Hemiselüloz veya lignin ilavesi daha fazla kenarlı ve daha sonra bozuk olan daha küçük aromatik yapıların içeriğini artırır. Azargohar vd. (2004) 55°C'de termal olarak işlenen buğday saplarından elde edilen biokarbon için 1.88 ID/IG oranını bildirmektedir. Böylesi bir yüksek ID/IG oranı, yüksek konsantrasyonları ve/veya aromatik kusur bakımından zengin kümelenmeleri belirtir. Shao vd.,(2018) yaklaşık 500°C'de ahşap lignoselülozun yavaş pirolizinden sonra yaklaşık 0.5'lik bir ID/IG oranını gözlemlemiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda, artan piroliz sıcaklığı ile, amorf karbonun kristalin aromatik kusur bakımından zengin adalara devam eden dönüşümüne bağlı olarak ID/IG oranı arttığını ve yaklaşık 800°C piroliz sıcaklığında, 0.65 ID/IG oranını elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Shao ve arkadaşlarına kıyasla, bu çalışmada, 800°C'de pirolize edilen buğday sapından üretilen biyokarbonların ID/IG oranları daha yüksektir. Bununla birlikte, tüm buğday sapı örnekleri, 0.88 ile 0.91 arasında neredeyse eşit ID/IG oranlarını göstermektedir (Tablo 4.1). Farklı bölgelerden buğday köküne dayalı biyokütlelerin ID/IG oranları arasındaki küçük farklar, homojen biyojenik mikroyapı ile güvenilir bir karbon kaynağı olduğuna dair kanıt oluşturmaktadır. Nitekim, ID/IG oranlarında anlamlı bir fark yoktur.

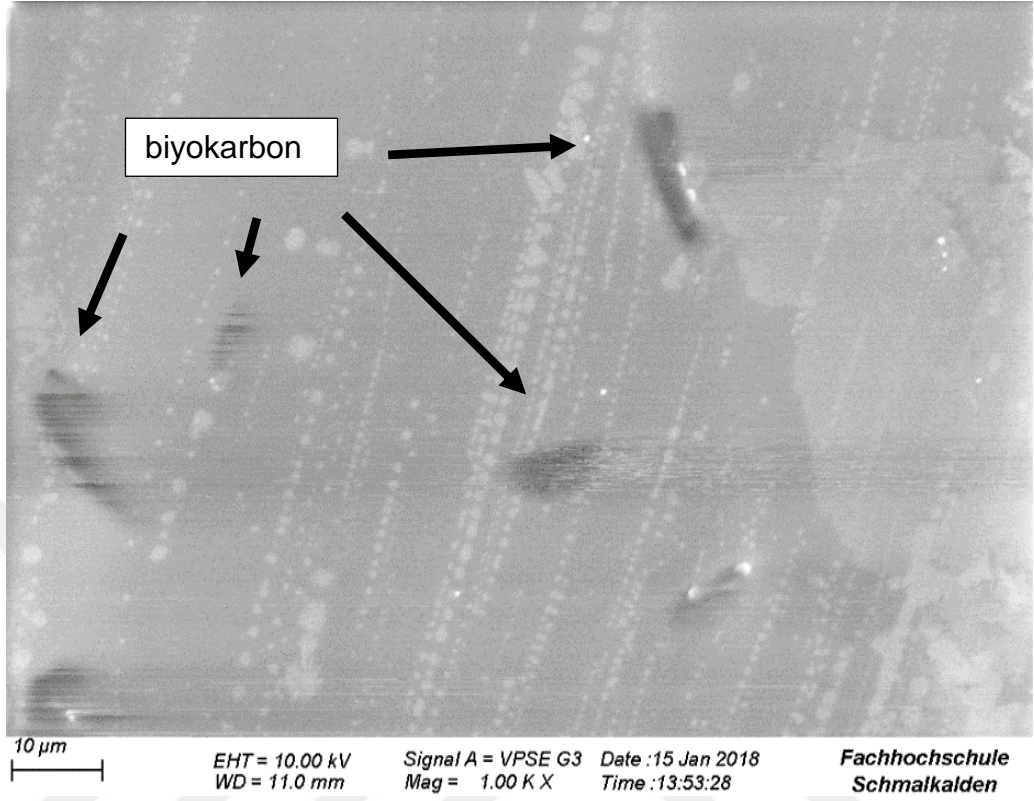
Kullanılan biyokütlelerin hemen hemen aynı lignin, selüloz ve hemiselüloz fraksiyonlarına sahip olduğu ve pirolitik işlem parametrelerinin farklı fırın çalışmalarında çok eşit olduğu sonucuna varılabilir. Bu nedenle, bu çalışmada bahsedilen farklı bölgelerden alınan biyokarbonlar birbirine karıştırılmış ve PLA'yı güçlendirmek için tek bir parti olarak kullanılmıştır.

4.2. Biyokarbonla Güçlendirilmiş PLA'nın Erimiş Çökeltme Modellemesi

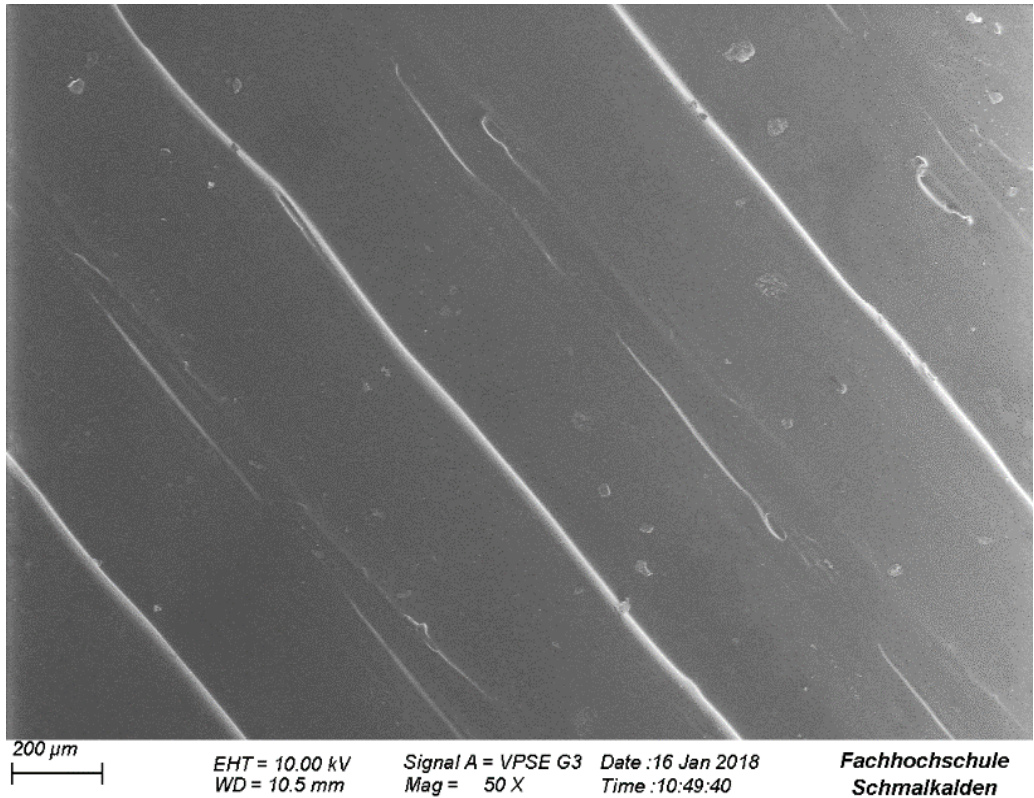
FDM eritilmiş birikim modellemesi ile basılabilirlik, biyokarbonun fraksiyonundan etkilenir. Bu çalışmada, özellikle, %30 hacimde biyokarbon parçacıkları ile yüksek yüklemde, kullanılan nozıl zaman zaman tıkanmıştır. Karbon parçacıkları, nozıldan biyopolimer PLA gibi erimiş veya plastikleştirilememiştir. Biyokarbon partikülleri, çoğunlukla nozıldan geçerken değişmeden kalmıştır.

Belirli bir dereceye kadar, nozıldaki ısı işleminden dolayı parçacıklar polilaktit matrisine preslenmiş ve daha iyi bir şekilde gömülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, biyokarbon parçacıkları ile baskı sonrası polilaktit matrisi arasında yakın temas olduğuna dair kanıt sağlamıştır (Şekil 4.2). PLA, biyokarbon parçacıklarını tamamen çevrelemekte ve iyi bir mekanik kenetlenme kanıtı sunmuştur. FDM yöntemi ile 3D baskılı numunelerin yüzeyleri, biyokarbonun fraksiyonuna bağlı olarak çok farklıdır (Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5). Biyokarbon takviyesi ile oval ve yuvarlak boşluklar oluşmuştur. Güçlendirilmemiş PLA'da, FDM işleminden sonra neredeyse yüzeyde hiç hava boşluğunun olmadığı (Şekil 4.3) görülürken, boşlukların miktarının biyokarbon hacim fraksiyonunun artması ile arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5).

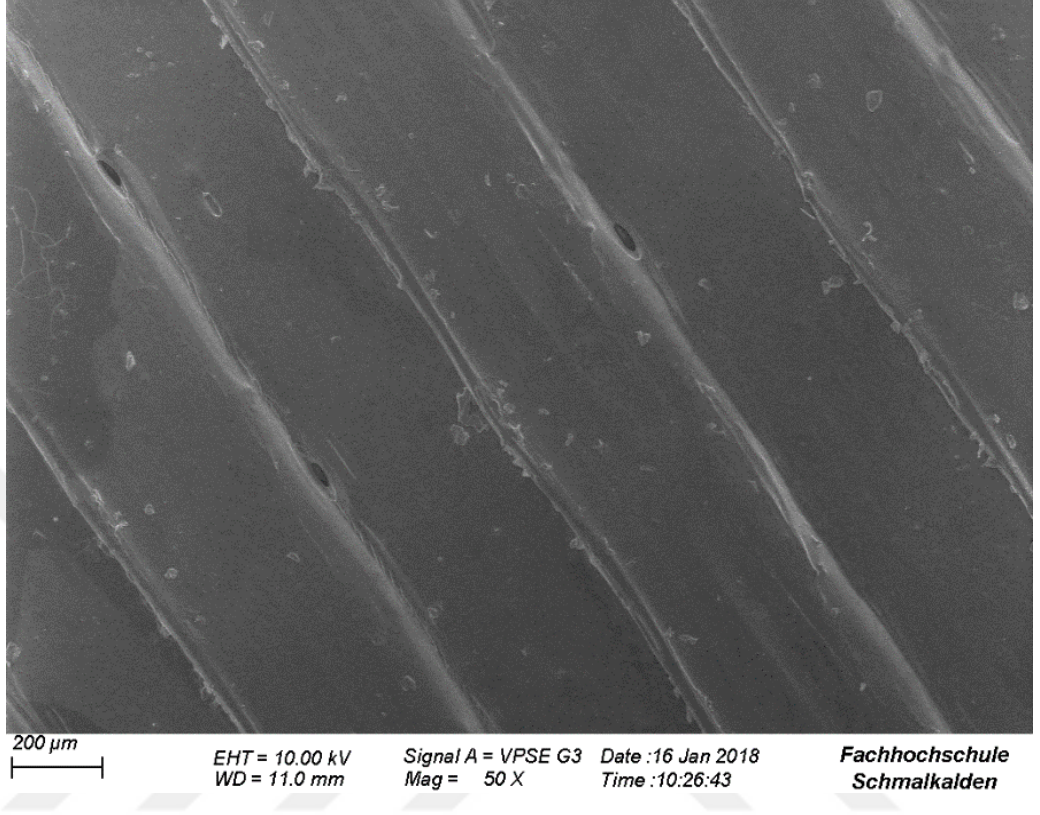
Bu bulgular Kariz vd., (2018) sonuçları ile uyumludur. Kariz vd., (2018), polilaktitin 3D baskısında ağaç ilavesinin etkisini araştırmışlar ve takviye fraksiyonunun arttığında filament yüzeyinin daha pürüzlü olduğunu rapor etmişlerdir. FDM işlem parametreleri, bu çalışmada kullanılan işlem parametrelerine neredeyse benzerdir. Benzer şekilde 3D baskılı parçalarda boşluklar oluşmuştur. Takviye elemanının artması ile FDM sırasında nozıl tıkanıklığı meydana gelmiştir. 230°C'de 3D baskı sıcaklığı kullanmış ve nozıl ucu 0,4 mm'lik bir açıklığa sahiptir (Kariz vd., 2018). Tabaka kalınlığı (0,19 mm), bu çalışma ile karşılaştırıldığında (0.3) daha düşüktür.



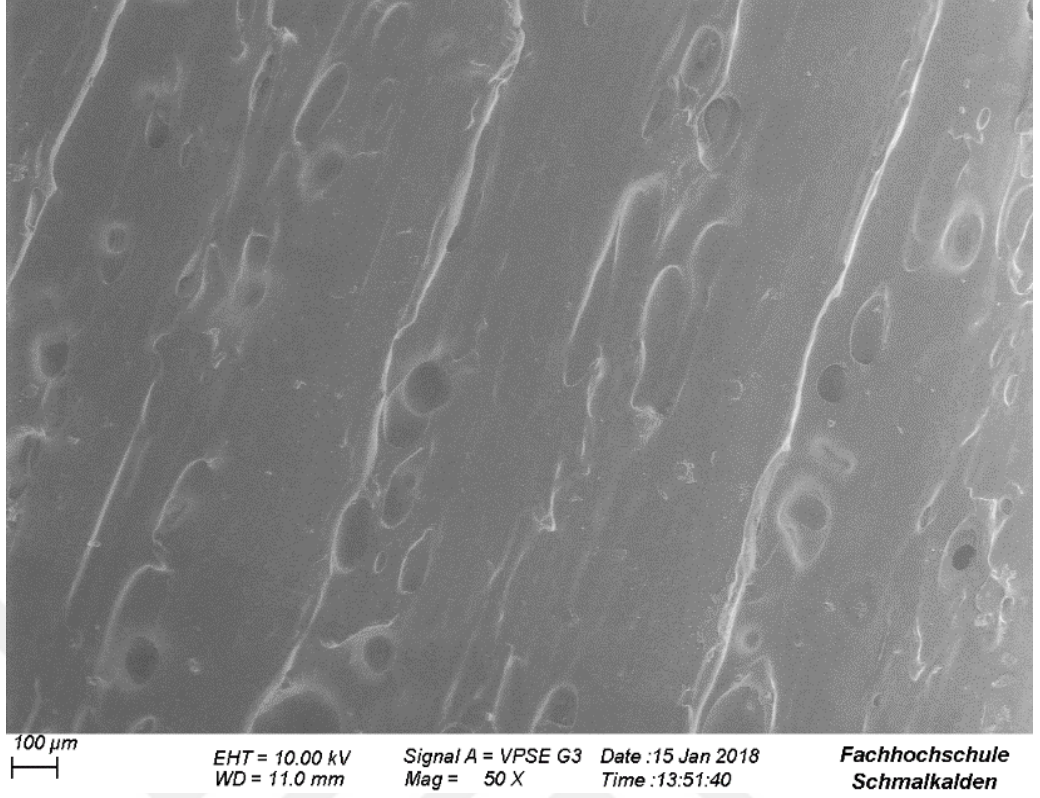
Şekil 4.2. %30 biyokarbonla takviye edilmiş PLA'da polilaktik matriksdeki biyokarbon parçacıklarının SEM görüntüsü



Şekil 4.3. FDM sonrası biyokarbon takviyesiz PLA'nın yüzey SEM görüntüsü



Şekil 4.4. FDM sonrası %15 biyokarbon takviyeli PLA'nın yüzey SEM görüntüsü



Şekil 4.5. FDM sonrası %30 biyokarbon takviyeli PLA'nın yüzey SEM görüntüsü

4.3. Tribolojik Testler

4.3.1. Aşınma mekanizmalarının değerlendirilmesi

Biyokarbon ile güçlendirilmemiş PLA'nın aşınmış yüzeyi Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, güçlendirilmemiş PLA'nın düşük bir darbe mukavemeti ve düşük bir işlem sıcaklığından dolayı aşınma testi sonucu şeklinde büyük bir değişiklik meydana gelmemiştir. Güçlendirilmemiş PLA, alümina bilyeye karşı cismin periyodik kayması altında bir dereceye kadar plastik olarak deformasyona uğramıştır.



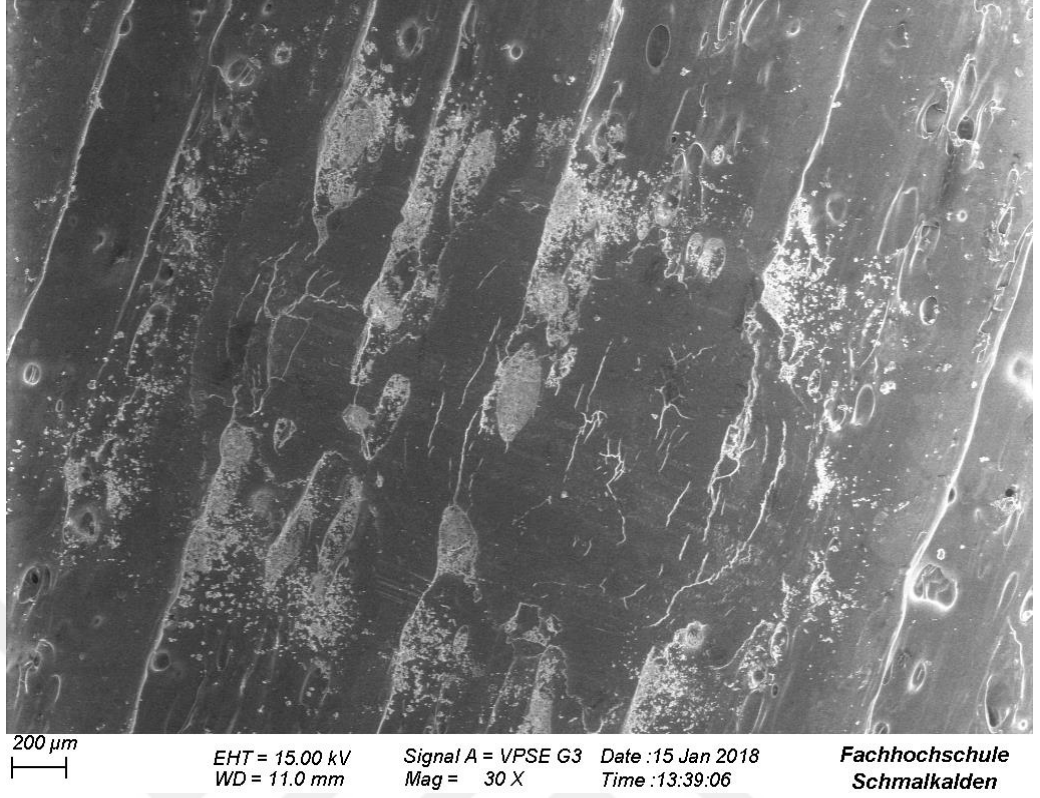
Şekil 4.6. Biyokarbon takviyesiz PLA'nın aşınma yüzeyi SEM görüntüsü

%5 biyokarbon takviyeli PLA kullanılarak üretilmiş olan numunede aşınma izlerinden dolayı plastik deformasyon meydana gelmiştir (Şekil 4.7) ve buna bağlı olarak yüzeyde buruşmuş/büzülmüş bölümler oluşmuştur. Bu durum biyokompozitlerin aşınma çatlaklarında daha yüksek bir çatlak yoğunluğuna neden olmaktadır.



Şekil 4.7. %5 biyokarbon takviyeli PLA'nın aşınma yüzeyi SEM görüntüsü

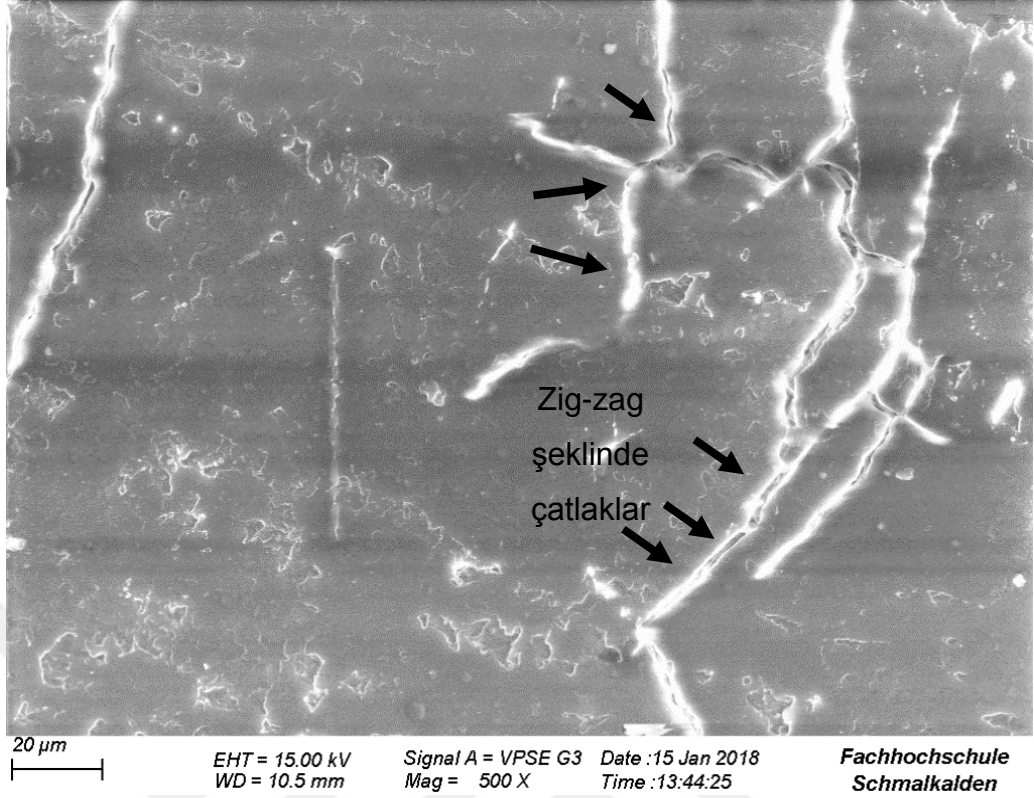
%30 oranında biyokarbon içeren PLA'dan üretilmiş numunede aşınmış yüzeyi farklı bir görünümünü ortaya koymaktadır (Şekil 4.8). Bölüm 4.2'de bahsedilen oval ve yuvarlak boşluklar net bir şekilde görülmektedir. Alümina bilyenin döngüsel kayması nedeniyle bu boşluklarda sıvanma görülmemiştir, ancak boşluklar yapışan aşınma parçacıkları ile doldurulmuştur. Bu gözlem, temas ve yükleme koşullarının, termoplastiklerin plastik akışına neden olacak ve bu oval boşlukların deformasyonuna yol açacak çok önemli bir ısı gelişimine yol açmadığına işaret etmektedir. Bununla birlikte, 3D baskı işleminden kaynaklanan boşluklar aşınma testi esnasında ısı etkisine bağlı olarak plastik akış belirtisi olmaksızın keskin kenarlara sahiptir.



Şekil 4.8. %30 biyokarbon takviyeli PLA'nın aşınma yüzeyi SEM görüntüsü

Güçlendirilmemiş PLA ile %5 ve %15 oranlarında biyokarbon içeren PLA'dan üretilen parçaların aşınmış yüzeyi, aşınma parçacıkları tarafından neredeyse homojen olarak kaplanmıştır. %30 oranında biyokarbon takviyeli PLA'nın aşınmış yüzeyinde daha az polimerik yıpranma kalıntıları ve çok sayıda oval yüzey hava boşlukları görülmüştür.

Tribolojik testlerden sonra biyokarbon takviyesiz ve takviyeli tüm örneklerde çatlaklar oluşmuştur (Şekil 4.6-4.9). Alümina bilyeye etki eden normal kuvvetin etkisi altındaki biyopolimere periyodik bir şekilde bükülerek kuvvet uygulanır. Devam eden enerji birikimi sırasında kademeli olarak daha kuvvetli bir şekilde deforme oluşur. Çatlaklar malzemenin deforme olabilirliği göz önüne alındığında, gözlemlenebilen büyük çatlak çemberlerine yol açacak şekilde artar.



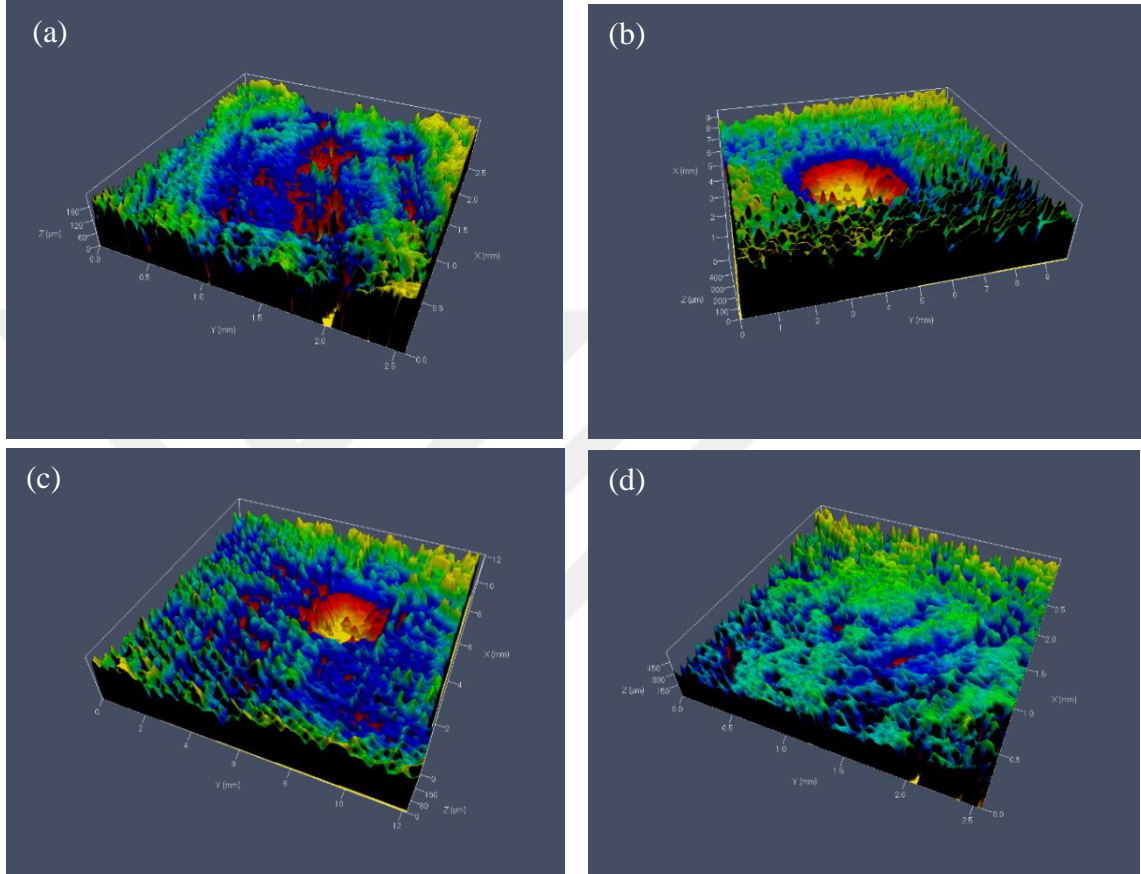
Şekil 4.9. %30 biyokarbon takviyeli PLA’da aşınma testi sonucu oluşan Zig-zag çatlakların SEM görüntüsü

Bu büyük çatlaklara ek olarak, zig-zag şeklinde küçük çatlaklar oluşmuştur. Bu çatlaklar, takviye edilmemiş PLA örneğinde gözlemlenmemiştir, ancak takviye edilmiş biyokarbon hacmi arttıkça bu zig-zag şeklinde küçük çatlaklar artmaktadır. En fazla zig-zag şeklindeki çatlaklar %30 biyokarbon içeren numunede gözlenmiştir (Şekil 4.9). Yuvarlak şeklinde olan büyük çatlaklar milimetre boyutlarına genişlerken, zig-zag çatlakları sadece 10 mikrometre boyutundadır.

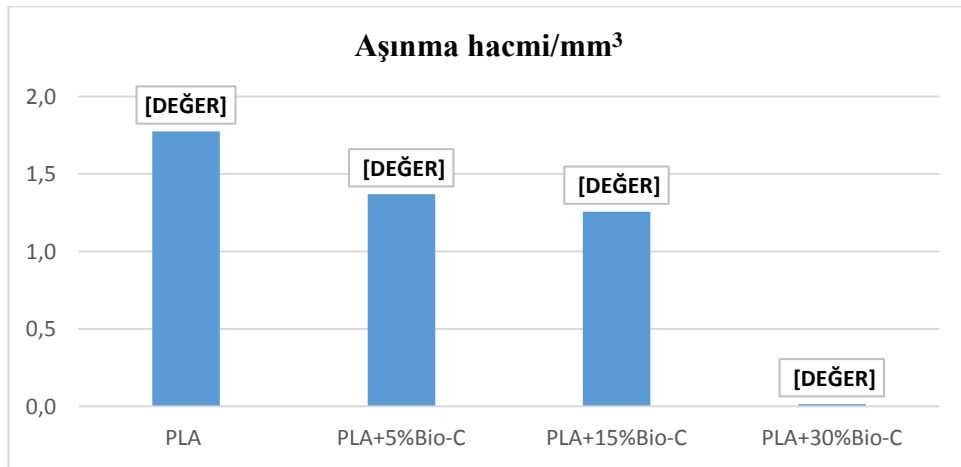
4.3.2. Aşınma hacmi

%0, %5 , %15 ve %30 oranında biyokarbon takviyesi yapılmış filamentler kullanılarak üretilmiş numunelerin aşınma testinden sonraki CLSM görüntüleri Şekil 4.10a-d’de gösterilmiştir. Aşınmış yüzeylerden elde edilmiş aşınma hacimleri Şekil 4.11’de verilmiştir. CLSM görüntülerine göre, takviyesiz numunenin aşınmış yüzeyi en yüksek aşınma derinliğine ve genişliğine sahiptir (1.773 mm³). Ayrıca biyokarbonla takviye edilmemiş numune en düşük aşınma direncine sahiptir. %30 biyokarbon oranıyla güçlendirilmiş numune için en iyi aşınma direnci (0.015 mm³) gözlenmiştir. Ölçülmüş olan aşınma hacimlerinin değerlendirilmesi sonucunda, takviye oranı arttıkça alümina

bilyeye karşı kayma hareketi altında genel aşınma direncinin de arttığı gözlemlenmiştir. Ancak, artan biyokarbon içeriğine bağlı kırılma ve mikro çatlakların oluşumu, bir tribolojik sisteme çok fazla katkıda bulunmayabilir.



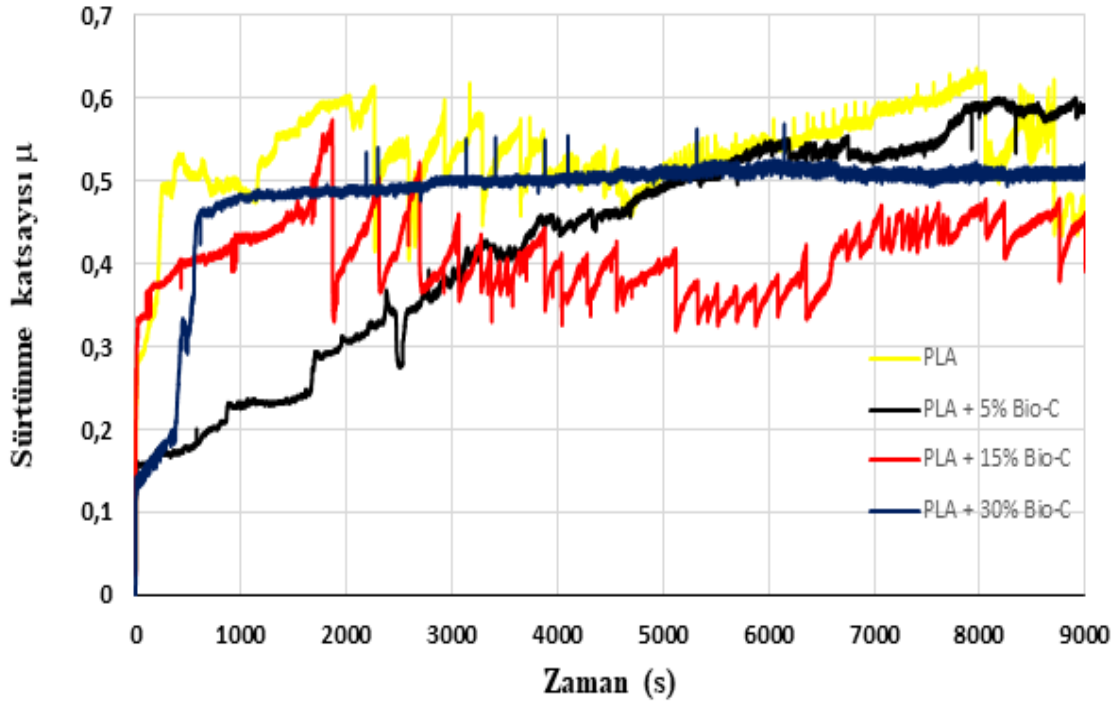
Şekil 4.10. Numunelerin aşınmış yüzeyleri (a) Biokarbon takviyesiz, (b) %5 biyokarbon takviyeli , (c) %15 biyokarbon takviyeli, (d) %30 biyokarbon takviyeli



Şekil 4.11. Farklı oranlarda biyokarbon takviyeli filamentler kullanılarak FDM yöntemi ile 3D basılmış numunelerin aşınma hacimleri

4.3.3. Sürtünme katsayısı

Biyokarbon takviyesi, seramik Al_2O_3 bilyenin 3D baskılı biyopolimere karşı kayma davranışını değiştirmektedir (Şekil 4.12). Elastik toparlanma nedeniyle takviye edilmemiş PLA için görünür sürtünme katsayısında güçlü bir kararsızlık oluşmuştur. Al_2O_3 bilyenin 3D baskılı numunelerin üzerinde kayma hareketinin ardından sürtünme katsayısı 0.4 ile 0.6 arasında değişiklik göstermektedir. Sürtünme katsayısındaki kararsız (non-stabil) durum %5 ve %30 oranındaki biyokarbon takviyesine bağlı olarak azalmıştır. Ancak, %15 biyokarbon takviyeli numune için sürtünme katsayısında farklılıklar vardır.



Şekil 4.12. Farklı oranlarda (%0, %5, %15, %30) biyokarbon takviyeli filamentler kullanılarak FDM yöntemi ile 3D basılmış numunelerin aşınma testi ile belirlenen sürtünme katsayısı değerleri

Biyokarbon partiküllerin dağılımı %5 ve %15 biyokarbon içeren filamentler için homojen olarak görünmektedir (Şekil 3.4b, c). % 30 oranında biyokarbon ilaveli PLA için parçacıkların dağılımı biyokarbon oranının yüksek olmasından dolayı stereomikroskopik gözlemlerle tanımlanamamaktadır. Grafit katı yağlayıcı olmasına rağmen, grafitin sürtünme davranışı makroskopik ve mikroskopik ölçekte anizotropiktir (eşyönsüz). Ortama ve yüklemeye bağlıdır. Kumar vd., (2015) ortamdaki atmosferik

koşullar altında test edildiğinde içindeki sürtünme katsayısına bağlı doğrusal olmayan bir yük eğilimini tanımlamaktadır. Daha düşük yükleme aralıklarında sürtünme katsayısının, yük ile homojen olarak arttığını ve bu sonuçların aşınma hacminde bir artışla neden olduğunu belirtmişlerdir.

Grafitin kimyasal yapısının fazla değişmediği ve 3D grafit fazının etkilenmediği bilinmektedir. Kumar vd., (2015) sürtünme katsayısının daha yüksek normal bir yükte aniden arttığını rapor etmiştir. Yeterli yüksek yüklerin 3D grafiti 2D turbostratik faza dönüştürebildiğini ve durumun daha sonra yüksek düzeyde istifleme ara katman bozukluğu oluşturarak ani sürtünme katsayısı artışına yol açtığını belirtmişlerdir. Grafit üzerinde kayma testleri, Radhika vd., (2014) tarafından Si_3N_4 , SiC veya Al_2O_3 bilyeleri gibi seramik karşı çifler ile gerçekleştirilmiştir. Aşınma izlerinden elde edilen XPS sonuçlarından, oksidasyon oluşumunun Al_2O_3 topuna karşı kayma durumunda daha da güçlü olduğunu rapor etmişlerdir.

Grafit tabakaların sürtünme katsayıları 0.2 civarındadır ve 0.01'e ulaşabilir (Kumar vd., 2015; Radhika vd., 2014; Zhang vd., 2017). Bu çalışmada sürtünme katsayısı değerleri 0.4 ile 0.6 arasındaki değerlere ulaşmaktadır. Bu nedenle, tribotabakaların grafitik bir kayma ile belirlenmediği sonucuna varılabilir. Tribolojik davranış biyopolimer tarafından yönlendirilmiştir. %30 oranında biyokarbon içeren kompozit için daha kararlı bir sürtünme eğrisi görülmüştür ve sürtünme katsayısındaki kararsızlık diğer numunelere kıyasla çok daha düşüktür. Bu durum elastik toparlanmadaki bir azalmadan kaynaklanabilir. Biyokarbonun geliştirilmiş fraksiyonu grafitli kayganlığı destekleyebilir. Ya da biyokarbonun daha yüksek fraksiyonuna bağlı iyileştirilmiş bir sertlik artışından da olabilir. Ancak sürtünme katsayısındaki kararsızlık az olsa da, sürtünme değeri daha az dalgalanma gösterse de, kayma şartlarında biyopolimerin temel etkisine işaret eden ve grafit tabakalarının yeniden oryantasyonu ile sabit olmayan grafitik transfer filmin bulunmaması nedeniyle sürtünme katsayısının yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Aşınma izleri incelendiğinde, %30 biyokarbonla takviye edilmiş PLA'dan üretilen numunenin aşınmış yüzeyinde, 3D baskı işleminden dolayı çok sayıda oval ve yuvarlak yüzey delikleri görülmektedir. Bu çukurlar veya boşluklar dezavantaj olarak kabul edilmektedir. Bu çukurlar içinde, aşınma partikülleri birikmiş gibi görünmektedir (Şekil 4.8) ve aşınma izinin geri kalanı net bir şekilde görülebilmektedir.

Diğer aşınmış yüzeyler de aşınma partiküllerini açığa çıkarmaktadır, ancak boşluk ve çukurlar (yüzey pürüzleri) olmadığından partiküller tüm alana dağılmıştır. Bu durum %30 oranında biyokarbonla güçlendirilmiş PLA için geçerli değildir. %30 biyokarbonla takviye edilmiş PLA'nın özel yüzey topografisi kararlı bir sürtünme katsayısı sağlamak ve buna bağlı olarak kısa veya uzun süreli aşınma yorgunluğunu geciktirmek için pozitif olabilir.



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı, farklı oranlarda biyokarbon takviyeli PLA filamentlerin yapısal özelliklerini ve bu filamentlerden FDM yöntemi kullanılarak 3D baskı ile üretilen polimer kompozitlerin tribolojik davranışlarını analiz etmektir. Bu çalışmanın sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

- Biyokarbon PLA'ya başarıyla entegre edilmiş ve hacimce %0, %5, %15 ve %30 biyokarbon takviyeli dört farklı filament üretilmiştir.
- Filamentlerde biyokarbon parçacıklarının homojen bir dağılımı sağlanmıştır. Biyokompozitlerde, %5 oranında biyokarbon içeren düz parçacıklarda, filamentlerin uzunlamasına yönlendirdiği görülmüştür. Bu sonuç gelecekteki çalışmalarda daha derinlemesine incelenebilir.
- FDM tekniği kullanılarak, farklı oranlarda biyokarbonla (%0, %5, %15 ve %30) güçlendirilmiş filamentlerle, standartlaştırılmış geometriye sahip (aşınma testine uygun) 4 numune (24 mm çapında ve 7.8 mm yüksekliğinde) üretilmiştir.
- %30 biyokarbon takviyeli PLA ile üretilen numunenin normal atmosferde aşınma testinden sonra en düşük aşınma hacmini (0.015 mm^3) gösterdiği kanıtlanmıştır.
- Biyokarbon takviyesiz numunenin sürtünme katsayısı değeri yaklaşık olarak 0.53'tür. %5, %15 ve %30 biyokarbonla güçlendirilmiş PLA numunelerin sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla 0.42, 0.4 ve 0.48 gibi yüksek bir değerlerde olmalarına rağmen, sürtünme değerleri biyokarbon takviye oranına göre daha az kararsızlık göstermiştir. Sürtünme katsayısı değeri %30 biyokarbon içeren numune için en kararlı olanıdır. Bununla birlikte, biyokarbon oranının yüksek olması 3D baskı sırasında filamentlerin eritildiği nozıl ağzını tıkadığından dolayı en zor üretilen numune olmuştur.
- Biyokarbon takviyeli PLA uygulamaları otomotiv endüstrisinde yeşil otomobillerin iç tasarımlarında kullanılması öngörülmüştür. Hem biyokarbon hem de PLA biyopolimeri doğal kaynaklardan temin edilebilir. Ek bir avantaj olarak, böyle bir biyojenik otomotiv parçalarının kullanım ömrünün sonunda ikinci kez kullanılmasıdır. Sonuç olarak, çevreye zarar vermeden %100 geri dönüşümlü ürünler elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- Sodergard, A. and Stolt, M. (2002) "Properties of Lactic Acid Based Polymers and Their Correlation with Composition", *Progress in Polymer Science*, 27(6), 1123-1163.
- Auras, R., Harte, B. and Selke, S. (2004) "An Overview of Polylactides as Packaging Materials", *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835-864.
- Inkinen, S., Hakkarainen M., Albertsson A.-C. and Södergard A. (2011) "From lactic acid to poly(lactic acid) (PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors", *Biomacromolecules* 12(3), 523-532.
- Lee, J.T., Kim, M.W., Song, Y.S., Kang, T.J. and Youn J.R. (2010) "Mechanical properties of denim fabric reinforced poly(lactic acid)", *Fibers and Polymers* 11, 60-66.
- Bajpai, P.K., Singh, I. and Madaan J. (2002) "Development and characterization of PLA based 'Green' composites: a review", *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 27(1), 52-81.
- Bajpai, P.K., Sing, H. and Madaan, J. (2012) "Joining of natural fiber reinforced composites using microwave energy: experimental and finite element study", *Materials & Design* 35, 596-602.
- Griffin G.L.G. and Tarverdi K. "Proceedings from 5th International Symposium on Biodeterioration", Ed. By T.A. Oxley and S. Barry, Aberdeen University, 1981 UK (WileyInterscience, 1983) 557-67.
- Brydson J.A. (1989) "Plastics Materials 5nd ed", *Butterworths*, London, 275-285.
- Demirbas, A. (2001) "Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals", *Energy Conversion and Management* 42, 1357-1378.
- Bridgwater, A.V. and Peacocke, G.V.C., (2000) "Fast Pyrolysis Processes for Biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73.
- Wang, G., Gavala H.N., Skiadas I.V., and Ahring B.K., (2009) "Wet explosion of wheat straw and co-digestion with swine manure: effect on the methane productivity", *Waste Management*, 29, 2830-2835.
- Chen X. (2016) "Economic potential of biomass supply from crop residues in China" *Applied Energy*, 166, 141-149.
- Li, Xia and Huang, Y.M. (2010) "Gong J.R., "A study of the development of bio-energy resources and the status of eco-society in China", *Energy*, 35, 4451-4456.

- Yang, Y., Brammer J.G., Wright D.G., Scott J.A., Serrano C. and Bridgwater A.V. (2017) “Combined heat and power from the intermediate pyrolysis of biomass materials: performance, economics and environmental impact”, *Applied Energy*, 191, 639-652.
- Drumright, B.R.E., Gruber, P.R., David, E. and Henton, D.E. (2000) “Polylactic acid technology”, *Advanced Material*, 23, 1841-1846.
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran M., Jacquot M. and Desobry S. (2010) “Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies”, *Institute of Food Technologists*, 9, 552-571.
- Lim, J.Y., Kim, S.H., Lim, S. and Kim Y.H. (2003) “Improvement of flexural strengths of poly(L-lactic acid) by solid-state extrusion, 2: extrusion through rectangular die”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, 50-57.
- Furukawa, T., Sato H., Murakami R., Zhang J., Duan Y.X., Noda I., Ochiai S. and Ozaki Y. (2005) “Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry”, *Macromolecules (ACS Publications)*, 38, 6445-6454.
- Mills, C.A, Navarro, M., Engel, E., Martinez, E., Ginebra M.P., Planell J., Errachid A. and Samitier J. (2006) ”Transparent micro- and nanopatterned poly(lactic acid) for biomedical applications ”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 76, 781-787.
- Anonymous, nova-Institut GmbH, Evolution of PLA production capacities worldwide 2011-2020;http://www.nova-institut.de/bio/data/images/12_08_pla_production_capacities_worldwide_2011-2020_100x70.jpg (Access 5 Dec 2015).
- Nolasco-Hipolito, C., Matsunaka, T., Kobayashi, G., Sonomoto, K. and Ishizaki, A. (2002) “Synchronised fresh cell bioreactor system for continuous L (+) lactic acid production using *Lactococcus lactis* IO-1 in hydrolysed sago starch”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 93, 281-287.
- John, R.P., Nampoothiri, K.M. and Pandey, A. (2006) “Simultaneous saccharification and fermentation of cassava bagasse for L (+) lactic acid production using *Lactobacilli*”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 134, 263-272.
- John, R.P., Nampoothiri, K.M., Nair, A.S. and Pandey, A. (2005) “L (+)-lactic acid production using *Lactobacillus casei* in solid-state fermentation” *Biotechnology Letter*, 27, 1685-1688.
- Murariu, M., Dechief A.-L., Ramy-Ratiarison R., Y. Paint, J.-M. Raquez and Dubois P. (2015) “Recent advances in production of poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites: a versatile method to tune crystallization properties of PLA”, *Nanocomposites*, 1 , 71-82.

- NatureWorks. Technology focus report: toughened PLA ver 3/1/20071.03.2007 (accessed 29.10.2013).
- Karaosmanoğlu, F. (2006) *Biyoyakıt teknolojisi ve İTÜ araştırmaları, ENKÜS 2006-İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi*, İstanbul, 110-125.
- Yang, H., Yan R., Chen H., Lee D.H. and Zheng C. (2007) “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis” *Fuel*, 86, 1781-1788.
- Tiftik B. E. (2006) “Çay Fabrikası Atığının Pirolyzi Ve Pirolyz Ürünlerinin İncelenmesi” , Yüksek Lisans, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 32-45.
- Tiryaki B. (2013) “Selüloz, Hemiselüloz Ve Ligninden Aktif Karbon Üretimi” Yüksek Lisans, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 25-36.
- Girio, F.M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte L.C., Marques, S. and Bogel-Lukasik, R. (2010)” Hemicelluloses for fuel ethanol: A review”, *Bioresource Technology*, 101, 4775, 4800.
- Ren, J.L., and Sun, R.C. (2010) “Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose”, *Elsevier Science and Technology Books 300*, United Kingdom, 255-275.
- Peters, B. and Bruch, C. (2003) “Drying and Pyrolysis of Wood Particles: Experiments and Simulation”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, 233-250.
- Argyropoulos, D.S., Menachem, S.B. and Kaplan, D.L. (Ed.), (1998) *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer, Berlin, 292-322.
- Deswarte , F.E.I. , Clark , J.H. , Hardy , J.J.E. , Rose , P.M. (2006)” The fractionation of valuable wax products from wheat straw using CO₂” *Green Chemical*, 8, 39-42.
- Demirbaş, A. (2009) “Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials”, *Energy Sources*, 31, 1186-1193.
- Zaror, C.A. and Pyle, D.L. (1982) “The pyrolysis of biomass: A general review”, *Processing Indian Academy of Sciences*, 5, 269-285.
- Dr.Samy Sadaka P.E. (2009) *Pyrolysis, Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies*, Iowa State Universty, Nevada.
- Probstein, R. F. and Hicks, R., E. (1983) “*Synthetic Fuels*”, McGrawHill, 96-100, 381-400.
- Irmer, G. And Dorner-Reisel, A. (2004) “Micro-Raman studies on DLC coatings”, *Advanced Engineering Materials*, 8, 694-795.

- Ferrari, A. C. and Robertson J. (2000) "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review Journals*, 61, 14095-14107.
- Matthews M.J., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Endo M. (1999) "Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials", *Physical Review Journals*, 56, 6585-6588.
- Zickler, G. A., Smarsly, B., Gierlinger, N., Peterlik, H. and Paris, O. (2006) "A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy", *Carbon*, 44, 3239-3246.
- Wu, Z., Yang, W., Chen, L., Meng, H., Zhao, J. and Wang, S. (2017) "Morphology and microstructure of copyrolysis char from bituminous coal blended with lignocellulosic biomass: Effects of cellulose, hemicellulose and lignin", *Applied Thermal Engineering*, 116, 24-32.
- Azargohar R., Nanda S., Kozinski J. A., Dalai A. K. and Sutarto R. (2014) "Effects of temperature on the physiochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars from Canadian waste biomass", *Fuel*, 125, 90-100.
- Shao, Y., Guizani C., Grosseau P., Chaussy D. and Beneventi D. (2018) "Biocarbons from microfibrillated cellulose/lignosulfonate precursors: A study of electrical conductivity development during slow pyrolysis", *Carbon*, 129, 357-366.
- Kariz, M., Sernek M., Obucina M. and Kuzman M. K. (2018) "Effect of wood content in FDM filament on properties of 3D printed parts", *Materials Today Communications*, 14, 135-140.
- Kumar, N., Kozakov A.T., Ravindran T.R., Dash S., Tyagi Ak.K. (2015) "Load dependent friction coefficient of crystalline graphite and anomalous behaviour of wear dimension", *Tribology International*, 88, 280-289.
- Radhika, R., Kumar N., Pandian R., T.R., Dash S. and Tyagi Ak.K. (2014) "Structural transformation and friction behaviour in turbostratic graphite sliding against, Si₃N₄, SiC, Al₂O₃ balls", *Surface and Coatings Technology*, 253, 300-306.
- Zhang, G., Liu, Y., Guo, F., Liu, X. and Wang, Y. (2017) "Friction characteristics of impregnated and nonimpregnated graphite against cemented carbide under water lubrication", *Journal of Materials Science & Technology*, 33, 1203-1209.
- Alemdar, A. and Sain, M. (2008) "Biocomposites from wheat straw nanofibres: morphology, thermal and mechanical properties", *Composites Science and Technology*, 68, 557-565.
- Cooper, P.A. and Balatinecz, J.J. (1999) "Flannery, S.J. Agricultural waste materials for composites: A Canadian reality", *Proceedings of Center for Management Technology Global Panel Based Conference*, Kuala Lumpur, 18-19.

- Lawther, J.M, Sun R.C., Banks, W.B. (1996) “Fractional characterization of alkalilabile lining and alkali insoluble lignin from wheat straw”, *Industrial Crops and Products*. 5, 291-300.
- Sun, R.C., Fang , J.M. , Rowlands , P. , Bolton , J. (1998) “Physico-chemical and thermal characterization of wheat straw hemicelluloses and cellulose“, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 2804-2809.
- Kasgoz A., Akin D., Ayten A.İ. and Durmus A. (2014) “Effect of different types of carbon fillers on mechanical and rheological properties of cyclic olefin copolymer (COC) composites”, *Compos* 66 126–135.
- Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. (2010) “Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties”, *Progress in Polymer Science*, 35, 357–401.
- Han, Z. and Fina A. (2011) “Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review”, *Progress in Polymer Science*. 36 914–944.
- Mittal, G., Dhand V., Rhee K.Y., Park S.-J. and Lee W.R. (2015) “A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21,11–25.
- Rahmat, M. and Hubert P. (2011) “Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: a review”, *Composites Science and Technology*, 72, 72–84.
- Wu D., L. Wu, Zhou W., Zhang M., Yang T. (2010) “Crystallization and biodegradation of polylactide/carbon nanotube composites”, *Polymer Engineering & Science*, 50, 1721–1733.
- Tsuji H., Kawashima Y., Takikawa H., Tanaka S. (2007) “Poly(L-lactide)/nanostructured carbon composites: conductivity, thermal properties, crystallization, and biodegradation”, *Polymer* , 48 , 4213–4225.
- Xu Z., Niu Y., Wang Z., Li H., Yang L., Qiu J. and Wang H. (2011) “Enhanced nucleation rate of polylactide in composites assisted by surface acid oxidized carbon nanotubes of different aspect ratios”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3, 3744–3753.
- Hapuarachchi, T.D.and Peijs, T. (2010) “Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites, Compos”, *Applied Science and Manufacturing*, 41, 954–963.
- Wu, D., Wu L., Zhou W., Sun Y. and Zhang M. (2010) “Relations between the aspect ratio of carbon nanotubes and the formation of percolation networks in biodegradable polylactide/carbon nanotube composites”, *Journal of Polymer Science*, 48, 479–489.

- Bourbigot, S., Fontaine G., Gallos A., Bellayer S. (2011) “Reactive extrusion of PLA and of PLA/carbon nanotubes nanocomposite: processing, characterization and flame Retardancy”, *Polymers for Advanced Technologies*, 22, 30-37.
- Rengier, F. and Mehndiratta A. (2010) “3D printing based on imaging data: review of medical applications”, *The International Journal for Computer Assisted Radiology and Surgery*, 5, 335-341.
- Wang, X., Jiang M., Zhou Z., Gou J. and Hui D. (2017) ”3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective”, *Composites Part B*, 110, 442-458.
- Tian, X. , Liu T. , Yang C., Wang Q. and Li D. (2016)” Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 88, 198-205.
- Wang, L., Alsaker N., Skreiberg O. and Hovd B. (2017) “Effect of carbonization conditions on CO₂ gasification reactivity of biocarbon”, *Energy Prodedia*, 142, 932-937.
- Wang, Q., Y. Li, Wang K., Zhou J., Zhu L., Gu L., Hu J. and Cao X. (2017) “Mass production of porous biocarbon self-doped by phosphorus and nitrogen for cost-effective zinc-air batteries”, *Electrochimica Acta*, 257, 250-258.
- Buranov, A.U. and Mazza G. (2008) “Lignin in straw of herbaceous crops”, *Industrial Crops and Products*, 28, 237-259.
- Hornsby, P.R., Hinrichsen, E. and Tarverdi, K. (1997a) “Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers. Part I: Fiber characterization”, *Journal of Materials Science*, 32, 443-449.
- Majid J., Elmira A. T., Muhammad I., Muriel J. and St´ephane D. (2010) “Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies”, *Institute of Food Technologists*, 9, 552-571.



EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Ertane E.G., Dorner-ReiselA., Baran O., Welzel T., Matner V. and Stefan Svoboda
(Accepted 29 May 2018) “Processing and wear behaviour of 3D printed PLA
reinforced with biogenic carbon”, *Advances in Tribology*



ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Erzincan'da doğdu. İlköğretim, ortaöğretim ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 2010 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Otomotiv Mühendisliği bölümünü kazandı. 2015 yılında bu bölümden mezun oldu. Lisans mezuniyetinden 3 ay sonra 2015 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.

