

Utjecaj naknadnog umreživanja kod postupka svjetlosnog očvršćivanja kroz LCD zaslon (masku)

Vukonić, Leonarda

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:994450>

Rights / Prava: [In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Leonarda Vukonić

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Ana Pilipović, dipl. ing.

Student:

Leonarda Vukonić

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Ani Pilipović na ideji, savjetima, utrošenom vremenu i trudu te velikoj pomoći pri pisanju ovog rada.

Zahvaljujem svojim kolegama i prijateljima na podršci i potpori.

Veliko hvala mojim roditeljima i bratu na omogućenom bezbrižnom studiranju te pruženoj podršci, potpori i povjerenju tijekom studiranja.

Leonarda Vukonić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	602-04/21-6/1
Ur. broj:	15-1703-21

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **LEONARDA VUKONIĆ** Mat. br.: 0035208568

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj naknadnog umreživanja kod postupka svjetlosnog očvršćivanja kroz LCD zaslon (masku)**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of post curing in masked stereolithography**

Opis zadatka:

Aditivna proizvodnja omogućuje u kratkom vremenu izradu komplicirane geometrije prema računalnom CAD modelu. U aditivnoj proizvodnji ima puno različitih postupaka koji se razlikuju prema vrsti materijala (kapljevinu, prah, poluproizvod) koja ulazi u stroj, a onda i načinu njezinog očvršćivanja u gotovu tvorevinu. Mnogi aditivni postupci zahtijevaju naknadnu obradu koja se očituje u strojnoj ili toplinskoj obradi bez koje tvorevina nije za stvarnu/funkcionalnu primjenu.

U sklopu rada potrebno je objasniti aditivne postupke koji kao materijal primjenjuju kapljevinu, njihove prednosti i nedostatke, s najvećim osvrtom na postupak svjetlosnog očvršćivanja kroz LCD zaslon (masku) (eng. masked stereolithography). U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je ispitati uz parametre prerade utjecaj vremena naknadnog umreživanja na mehanička svojstva tvorevine.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
6. svibnja 2021.

Rok predaje rada:
8. srpnja 2021.

Predviđeni datum obrane:
12. srpnja do 16. srpnja 2021.

Zadatak zadao: *Ana Pilipović*
prof. dr. sc. Ana Pilipović

Predsjednica Povjerenstva:
Biserka Runje
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	V
POPIS OZNAKA	VI
POPIS KRATICA	VIII
SAŽETAK	IX
SUMMARY	X
1. UVOD	1
2. ADITIVNA PROIZVODNJA	2
2.1. Povijest AM postupaka	2
2.2. Podjela i primjena AM postupaka	3
3. FOTOPOLIMERIZACIJA U KOMORI (eng. VAT <i>Photopolymerisation</i>).....	6
3.1. Radikalna fotopolimerizacija	6
3.1.1. Polimerni sustavi na bazi metakrilata	7
3.1.2. Polimerni sustavi na bazi tiol-en i tiol-in reakcija	9
3.2. Kationska fotopolimerizacija	11
3.3. Fotoinicijatori	12
3.3.1. Fotoinicijatori osjetljivi na UV zračenje	12
3.3.2. Fotoinicijatori osjetljivi na vidljivu svjetlost.....	13
3.3.3. Fotoinicijatori osjetljivi na blisko infracrveno zračenje.....	14
4. ADITIVNI POSTUPCI PROIZVODNJE	16
4.1. Kapljeviti materijali	19
4.1.1. Stereolitografija (eng. <i>Stereolithography – SLA</i>)	22
4.1.2. Očvršćivanje digitalno obrađenim svjetlosnim signalom (eng. <i>Digital light processing – DLP</i>)	25
4.1.3. Svjetlosno očvršćivanje s LCD zaslonom/maskom (eng. <i>Mask Stereolithography – MSLA</i>).....	28
4.1.4. CLIP (eng. <i>Continuous Liquid Interphase Printing</i>)	31
5. EKSPERIMENTALNI DIO	34
5.1. Opis ispitivanja	34
5.1.1. Softver <i>Chitubox</i>	35
5.1.2. 3D pisač <i>Anycubic Photon</i>	36
5.1.3. Ispitivanje savojnih svojstava	38
5.1.4. Ispitivanje žilavosti	42
5.1.5. Ispitivanje rasteznih svojstava	44
5.1.6. Planiranje i analiza pokusa	48
5.1.6.1. Analiza varijance - ANOVA.....	49
5.1.6.2. Regresijska analiza	52
5.2. Predpokus	54
5.2.1. Rezultati ispitivanja savojnih svojstava	54

5.2.2.	Rezultati ispitivanja žilavosti.....	55
5.2.3.	Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava	55
5.3.	Glavni pokus.....	56
5.4.	Analiza pokusa	59
5.4.1.	Rastezna čvrstoća.....	59
5.4.2.	Prekidno istezanje	61
5.4.3.	Modul rasteznosti.....	63
6.	RASPRAVA.....	66
7.	ZAKLJUČAK.....	68
8.	LITERATURA	69
9.	PRILOZI.....	72

POPIS SLIKA

Slika 2.1.	Razvoj aditivne proizvodnje [2].....	3
Slika 2.2.	Klasifikacija aditivnih postupaka proizvodnje [2]	4
Slika 2.3.	Područja primjene AM postupaka u 2017. godini [1]	5
Slika 2.4.	Patenti aditivne proizvodnje po zemljama [2]	5
Slika 3.1.	Kemijska struktura metakrilatnih monomera/oligomera [5]	7
Slika 3.2.	Kemijska struktura fotoinicijatora <i>Irgacure 1173</i> [5]	8
Slika 3.3.	Kemijska struktura fotoinicijatora <i>Irgacure 651</i> [5]	8
Slika 3.4.	Kemijska struktura fotoinicijatora <i>Irgacure 819</i> [5]	8
Slika 3.5.	Kemijska struktura fotoinicijatora <i>Darocure TPO</i> [5]	9
Slika 3.6.	Kemijska struktura monomera na bazi tiol-en/tiol-in reakcija [5]	10
Slika 3.7.	Kemijska struktura kationskih monomera [5]	11
Slika 3.8.	Spektar elektromagnetnog zračenja [8]	15
Slika 4.1.	Princip aditivnih postupaka proizvodnje [6].....	16
Slika 4.2.	Faze AM postupaka [4]	17
Slika 4.3.	STL datoteka s pripadajućom izrađenom tvorevinom [10]	18
Slika 4.4.	Fotopolimerizacija [13]	19
Slika 4.5.	Postupak fotopolimerizacije u komori [13]	21
Slika 4.6.	Klasifikacija postupaka fotopolimerizacije u komori [13]	22
Slika 4.7.	Postupak stereolitografije [16]	23
Slika 4.8.	SLA pramoderni zubne proteze [19]	25
Slika 4.9.	DLP sustav s jednim čipom [4].....	25
Slika 4.10.	DLP sustav s tri čipa [4]	26
Slika 4.11.	3D pisac DLP [13].....	27
Slika 4.12.	Polarizirajući filtri [24].....	29
Slika 4.13.	Izvedbe 3D pisca MSLA: a) <i>bottom-up</i> , b) <i>top-down</i> [25].....	29
Slika 4.14.	3D pisac MSLA [26]	30
Slika 4.15.	Razlika u načinu osvjetljenja SLA/DLP/MSLA [27]	31
Slika 4.16.	Postupak CLIP [13].....	32
Slika 4.17.	Usporedba otiska svjetlosnog zračenja između postupaka SLA i DLP/MSLA/CLIP [13].....	33
Slika 5.1.	Ispitna tijela za ispitivanje mehaničkih svojstava	34
Slika 5.2.	Računalni 3D model epruvete u softveru <i>Chitubox</i>	36
Slika 5.3.	3D pisac <i>Anycubic Photon</i>	36
Slika 5.4.	Smola primijenjena za izradu ispitnih tijela	37
Slika 5.5.	Radna podloga pisca s 3 proizvedena ispitna tijela	37
Slika 5.6.	Komora za umreživanje	38
Slika 5.7.	Krivulja savojnog naprezanja – istezanja i progib S	39
Slika 5.8.	Ispitno tijelo za određivanje savojnih svojstava [30]	39
Slika 5.9.	Kidalica	40
Slika 5.10.	Naprava za ispitivanje savojnih svojstava [30].....	40
Slika 5.11.	Ispitivanje savojnih svojstava epruvete – a) početak; b) sredina; c) kraj	42
Slika 5.12.	Epruveta za ispitivanje svojstava žilavosti po Charpyju [31]	43
Slika 5.13.	Shematski prikaz ispitivanja udarnog rada loma po Charpyju [31]	44
Slika 5.14.	Krivulje rasteznog naprezanja – istezanja [32]	46
Slika 5.15.	Ispitno tijelo za ispitivanje rasteznih svojstava [32]	46
Slika 5.16.	Ispitivanje rasteznih svojstava: a) početak ispitivanja, b) kraj ispitivanja	47
Slika 5.17.	Model analize varijance [34]	50
Slika 5.18.	Izvori varijacija uzoraka [34].....	51

Slika 5.19. F -test [34]	52
Slika 5.20. Regresijski model drugog reda [35]	53
Slika 5.21. Dijagram savojno naprezanje – istezanje	54
Slika 5.22. Dijagram rastezno naprezanje – istezanje	56
Slika 5.23. 24 ispitnih tijela.....	57
Slika 5.24. Dijagram rasteznog naprezanja – istezanja (krivulje srednjih vrijednosti)	59
Slika 5.25. Dijagram utjecaja vremena naknadnog umreživanja na rasteznu čvrstoću.....	61
Slika 5.26. Dijagram utjecaja vremena naknadnog umreživanja na prekidno istezanje.....	63
Slika 5.27. Dijagram utjecaja vremena naknadnog umreživanja na modul rasteznosti	65
Slika 6.1. Ovisnost rasteznih svojstava o vremenu naknadnog umreživanja	66

POPIS TABLICA

Tablica 3.1.	UV fotoinicijatori [5]	12
Tablica 3.2.	Fotoinicijatori osjetljivi na vidljivu svjetlost [5]	14
Tablica 5.1.	Tablica analize varijance [34].....	52
Tablica 5.2.	Rezultati savojnog ispitivanja.....	54
Tablica 5.3.	Rezultati ispitivanja svojstava žilavosti po Charpyju	55
Tablica 5.4.	Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava - predpokus	55
Tablica 5.5.	Plan pokusa s rezultatima ispitivanja rasteznih svojstava	58
Tablica 5.6.	Tablica analize varijance – rezultati rastezne čvrstoće	59
Tablica 5.7.	Tablica analize varijance – rezultati prekidnog istezanja.....	61
Tablica 5.8.	Tablica analize varijance – rezultati modula rasteznosti.....	64
Tablica 9.1.	Dimenzije ispitnih tijela – predpokus savijanje	73
Tablica 9.2.	Dimenzije ispitnih tijela – predpokus žilavost	73
Tablica 9.3.	Dimenzije ispitnih tijela – predpokus rastezanje	73
Tablica 9.4.	Dimenzije ispitnih tijela prve ispitne skupine	73
Tablica 9.5.	Dimenzije ispitnih tijela druge ispitne skupine	74
Tablica 9.6.	Dimenzije ispitnih tijela treće ispitne skupine.....	74
Tablica 9.7.	Dimenzije ispitnih tijela četvrte ispitne skupine.....	74
Tablica 9.8.	Dimenzije ispitnih tijela pete ispitne skupine.....	75
Tablica 9.9.	Dimenzije ispitnih tijela šeste ispitne skupine.....	75
Tablica 9.10.	Dimenzije ispitnih tijela sedme ispitne skupine	75
Tablica 9.11.	Dimenzije ispitnih tijela osme ispitne skupine	76
Tablica 9.12.	Rezultati glavnog pokusa - prva ispitna skupina	76
Tablica 9.13.	Rezultati glavnog pokusa - druga ispitna skupina	76
Tablica 9.14.	Rezultati glavnog pokusa - treća ispitna skupina	77
Tablica 9.15.	Rezultati glavnog pokusa - četvrta ispitna skupina	77
Tablica 9.16.	Rezultati glavnog pokusa - peta ispitna skupina.....	77
Tablica 9.17.	Rezultati glavnog pokusa - šesta ispitna skupina	78
Tablica 9.18.	Rezultati glavnog pokusa - sedma ispitna skupina	78
Tablica 9.19.	Rezultati glavnog pokusa - osma ispitna skupina.....	78

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$\lambda_{\max}$	nm	apsorpcija svjetlosti
μ	-	aritemtička sredina svih podataka
v	mm/min	brzina ispitivanja
h	mm	debljina ispitnog tijela
S_c	mm	dogovoreni progib
l	mm	duljina ispitnog tijela
l_1	mm	duljina uskog paralelnog dijela ispitnog tijela (rastezljivost)
K_{pcm}	J	energija očitana na uređaju
E_C	J	energija po Charpyju
R_r	N/mm ²	granica razvlačenja
ε_k	%	konačno istezanje
R_x	N/mm ²	konvencionalna granica razvlačenja
σ_{fc}	N/mm ²	konvencionalna granica savijanja
α	°	kut zareza (žilavost)
$\varepsilon_{f\max}$	%	maksimalno savojno istezanje
$F_{\max}$	N	maksimalna sila
L_0	mm	mjerna duljina
E	N/mm ²	modul rasteznosti
E_f	N/mm ²	modul savitljivosti
L	mm	početna udaljenost između čeljusti naprave (rastezljivost)
r	mm	polumjer zakrivljenosti ispitnog tijela
A_0	mm ²	površina početnog presjeka ispitnog tijela (rastezljivost)
R_p	N/mm ²	prekidna čvrstoća
ε_p	%	prekidno istezanje
ε_{fp}	%	prekidno savojno istezanje
σ_{fp}	N/mm ²	prekidno savojno naprezanje
Δl	mm	produljenje
S	mm	progib
R_m	N/mm ²	rastezna čvrstoća
R	N/mm ²	rastežno naprezanje
L_s	mm	razmak između oslonaca
σ_{fm}	N/mm ²	savojna čvrstoća
a_{CN}	J/mm ²	savojna žilavost po Charpyju
ε_f	%	savojno istezanje
σ_{f1}	N/mm ²	savojno naprezanje na progibu S_1

σ_{f2}	N/mm ²	savojno naprezanje na progibu S_2
b	mm	širina ispitnog tijela
b_2	mm	širina ispitnog tijela koji se steže u čeljust naprave (rastezljivost)
b_1	mm	širina uskog dijela ispitnog tijela (rastezljivost)
l_2	mm	udaljenost između proširenog dijela ispitnog tijela (rastezljivost)
$l/2$	mm	udaljenost ravnine simetrije zareza i uzdužne osi uzorka
l_3	mm	ukupna duljina ispitnog tijela (rastezljivost)
N	-	ukupni broj podataka
s	-	varijanca
b_N	mm	visina ispod zareza

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
AM	aditivna proizvodnja
CAD	oblikovanje pomoću računala
CLIP	<i>Continuous Liquid Interphase Printing</i>
CW	<i>Continuous wave</i>
DLP	očvršćivanje digitalno obrađenim svjetlosnim signalom
DMD	<i>Digital Micromirror Device</i>
EPU	elastomerni poliuretan
FDM	taložno očvršćivanje
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
LOM	proizvodnja laminarnih objekata
MSLA	postupak taložnog očvršćivanja s LCD zaslonom/maskom
NIR	<i>Near infrared</i>
PEGDA	polietilen glikol diakrilat
SLA	stereolitografija
SLM	prostorni modulator svjetlosti
SLS	selektivno lasersko srašćivanje
TIR	<i>Total internal reflection</i>
UCNP	nadkonvertirajuće nanočestice
UV	ultra ljubičasto
2PP	dvo fotonska fotopolimerizacija

SAŽETAK

U posljednjih desetak godina došlo je do intenzivnog razvoja aditivnih postupaka proizvodnje. Kao napredna tehnologija, danas se primjenjuje za proizvodnju dijelova relativno komplicirane geometrije, uz visoku brzinu i preciznost. Jedna od najranije razvijenih skupina postupaka aditivne proizvodnje su upravo postupci temeljeni na fotopolimerizaciji materijala u komori, u kojima materijal očvršćuje djelovanjem svjetlosnog zračenja. Danas postoje brojni postupci fotopolimerizacije u komori, a neki od najvažnijih, na temelju kojih se ujedno i temelji ovaj rad, su: CLIP, DLP, MSLA i SLA. Navedeni postupci zbog svojih se prednosti primjenjuju za izradu tvorevina u gotovo svim granama društva, zbog čega se konstantno radi na njihovu daljnjem poboljšanju i razvoju.

Ključne riječi: aditivni postupci proizvodnje, fotopolimerizacija, svjetlosno zračenje, očvršćivanje, materijali, CLIP, DLP, MSLA, SLA.

SUMMARY

In recent ten years, additive manufacturing technology has been developed rapidly. As an advanced technology, it is used for fast and precise production of parts with relatively complex geometry. Among these technologies, VAT Photopolymerisation technologies, in which materials cure when exposed to light irradiation, were developed earliest. Today there are many different VAT Photopolymerisation technologies, but some of the most important ones, on which this work is based, are: CLIP, DLP, MSLA and SLA. Because of their advantages, these technologies are today used for production of parts in almost every aspect of society, which is the reason why they are constantly further improved and developed.

Key words: additive manufacturing, photopolymerisation, light irradiation, curing, materials, CLIP, DLP, MSLA, SLA

1. UVOD

Aditivna proizvodnja (eng. *Additive Manufacturing* – AM) se prema normi ASTM F42:2009 odnosi na relativno brze postupke izrade dijelova na osnovi 3D računalnog modela. Relativno je nova tehnologija proizvodnje koja posljednjih godina utječe na razvoj brojnih inovacija u području dizajna, konstruiranja, znanosti o materijalima te inženjerstvu općenito. Preoblikuje proizvodne postupke tako što snižava troškove i povećava efikasnost, zbog čega ima potencijal ostaviti velik trag na suvremenu industriju, ekonomiju i društvo. U postupcima aditivne proizvodnje zahtjeva se da odgovarajuća tvorevina bude zadovoljavajućih mehaničkih svojstava, dimenzijske preciznosti, točnosti te dobre kvalitete. Mnogo je različitih načina proizvodnje aditivnim postupcima, no svima je zajedničko da tvorevina nastaje dodavanjem materijala sloj po sloj. Kod aditivnih postupaka nije nužno planiranje toka procesa, ne zahtjevaju transport između radnih mjesta, specifičnu opremu za rad s materijalima niti izradu kalupa, a tvorevina se izrađuje u jednom koraku, izravno iz modela što je osnovna prednost ovakvog načina proizvodnje. S druge strane, ograničen broj primjenjivih materijala predstavlja glavni nedostatak aditivne proizvodnje zbog čega je potrebno, radi boljeg razumijevanja ograničenja te mogućnosti poboljšanja procesa, uistinu dobro poznavati njihova svojstva.

2. ADITIVNA PROIZVODNJA

2.1. Povijest AM postupaka

1987. godine došlo je do prve industrijske upotrebe AM postupaka u obliku postupka stereolitografije proizvođača *3D Systems*. U postupku stereolitografije tanki sloj kapljevitoz foto-osjetljivog polimera očvršćava temeljem djelovanja UV lasera. Već iduće godine tvrtka *3D Systems* u kolaboraciji s tvrtkom *Ciba-Geigy* proizvela je prvu generaciju akrilnih smola. [1]

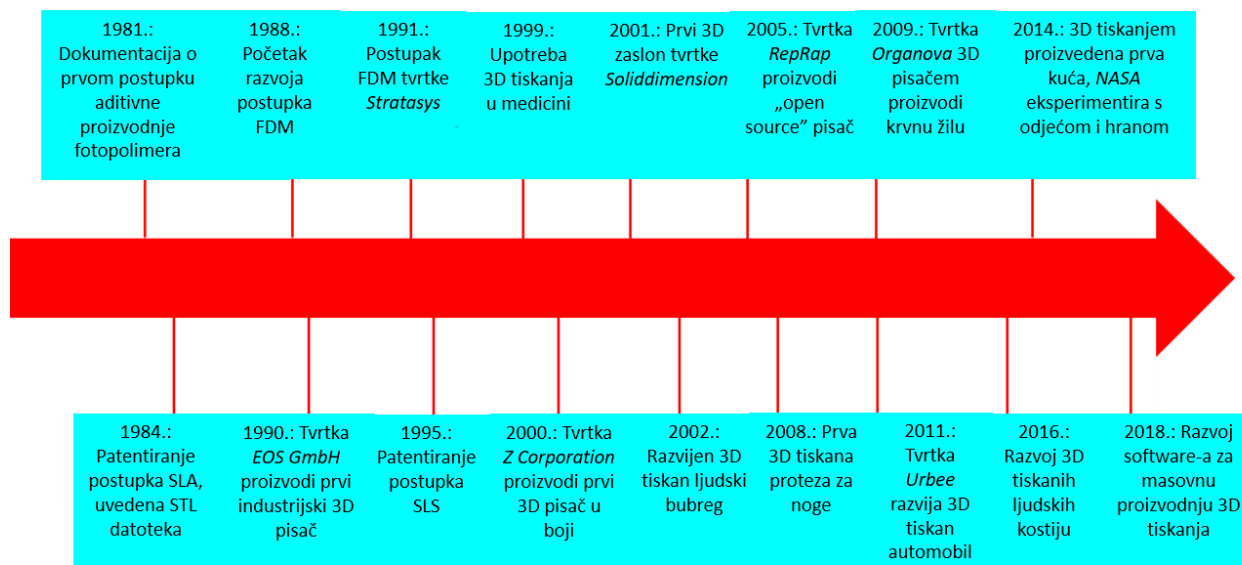
1991. godine razvijena su još tri AM postupka - FDM tvrtke *Stratasys*, SGC tvrtke *Cubical* i LOM tvrtke *Helisys*. U postupku FDM tvorevina se proizvodi ekstrudiranjem slojeva plastomernih materijala, pri SGC postupku se čitav sloj odjednom izlaže djelovanju UV zračenja preko maske koja se generira pomoću temeljnih načela elektrolitografije, a kod postupka LOM-a se lijepe i režu slojevi folije ili papira. [1]

1992. godine tvrtka *DTM* (danas dio tvrtke *3D Systems*) proizvodi i komercijalizira stroj za srašćivanje polimernih prahova energijom lasera – postupak selektivnog laserskog srašćivanja (engl. *Selective Laser Sintering* – SLS). [1]

1996. godine tvrtka *3D Systems*, osam godina nakon izrade prvih strojeva za stereolitografiju, proizvodi i stroj za 3D tiskanje (*Actua 2100*) zasnovan na inkjet postupku, odnosno nanošenju voska sloj po sloj. Iste godine, tvrtka *Z Corp* predstavlja svoj 3D pisac *Z402* koji radi prototipove od gipsa u obliku praha, škroba i kapljevitoz veziva. [1]

Slijedi razvoj materijala i strojeva brojnih tvrtki diljem svijeta.

Slika 2.1 prikazuje razvoj aditivne proizvodnje od njenih početaka 1980-ih do danas.



Slika 2.1. Razvoj aditivne proizvodnje [2]

2.2. Podjela i primjena AM postupaka

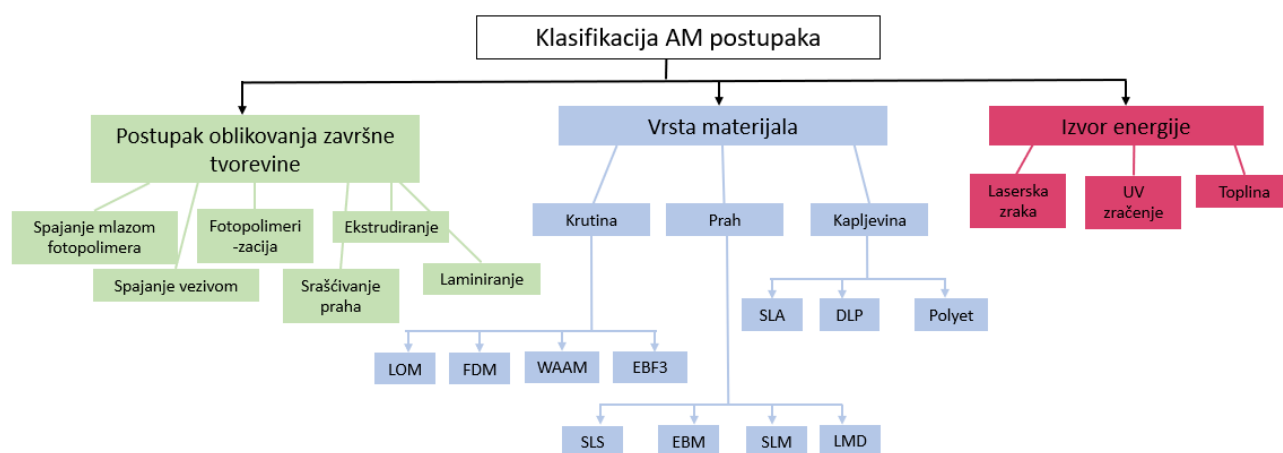
Prema normi ISO/ASTM 52900:2015(E) postoji 7 kategorija AM postupaka: [3]

1. Fotopolimerizacija materijala u komori (eng. *VAT Photopolymerisation*)
2. Ispisivanje mlazom fotopolimera (eng. *Material Jetting*)
3. Tiskanje veziva na materijale (eng. *Binder Jetting*)
4. Ekstrudiranje materijala (eng. *Material extrusion*)
5. Spajanje praškastog materijala u slojevima (eng. *Powder Bed Fusion*)
6. Laminiranje (eng. *Sheet Lamination*)
7. Taloženje materijala pod djelovanjem izvora energije – elektronska ili laserska zraka (eng. *Direct Energy Deposition*)

Nadalje, aditivne postupke moguće je podijeliti prema tri glavna čimbenika: izvoru energije, vrsti materijala te obliku završne tvorevine i postupku oblikovanja. Navedeni čimbenici znatno utječu na mehanička svojstva, dimenzijsku točnost i kvalitetu površine tvorevine te na ukupno vrijeme i troškove proizvodnje. S obzirom na vrstu materijala AM postupci općenito se dijele na postupke koji primjenjuju materijal na bazi krutine (npr. folija, papir, laminat, žica), praša ili kapljevine. U značajnije postupke prerade polimera koji primjenjuju čvrsti materijal ubrajaju

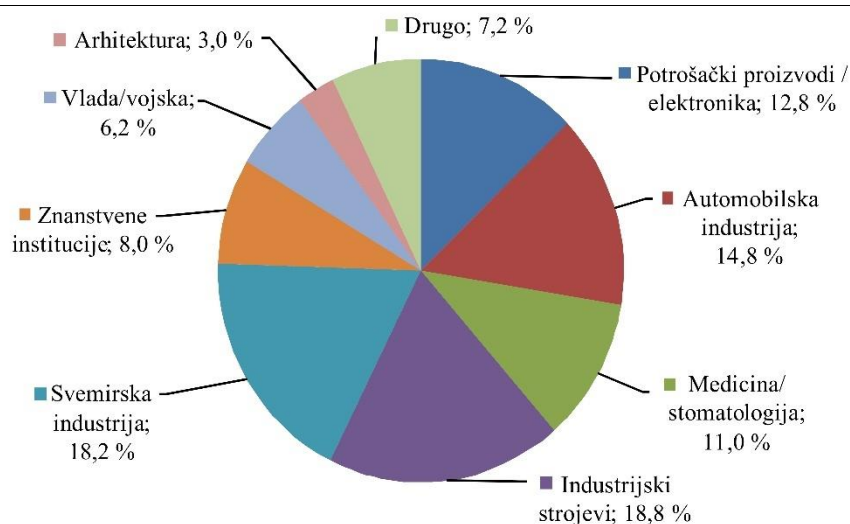
se Taložno očvršćivanje (eng. *Fused Deposition Modeling – FDM*) i Proizvodnja laminarnih objekata (eng. *Laminated Object Manufacturing – LOM*). Postupci koji primjenjuju prah su primjerice *Selektivno lasersko srašćivanje* (eng. *Selective Laser Sintering – SLS*) i 3D tiskanje (eng. *3D Printing – 3DP*), dok primjenu kapljevityh materijala imaju *Stereolitografija* (eng. *Stereolithography – SLA*), postupak *PolyJet* te *Očvršćivanje digitalno obrađenim svjetlosnim signalom* (eng. *Digital Light Processing - DLP*). [2, 4]

Slika 2.2 prikazuje klasifikaciju aditivnih postupaka proizvodnje.



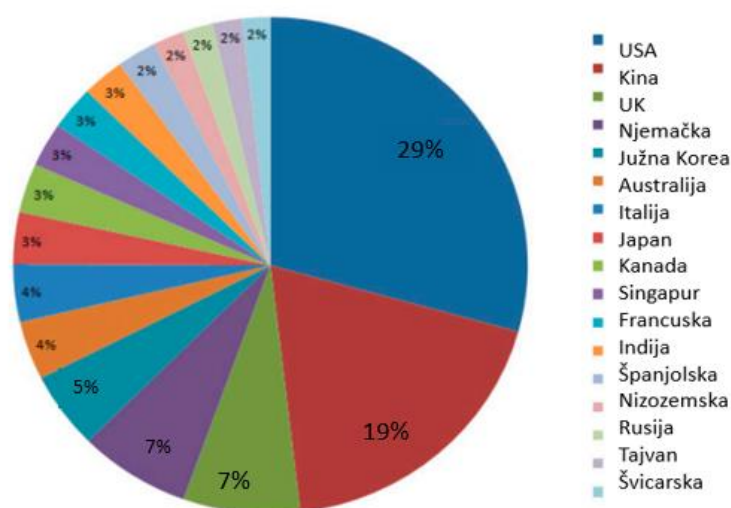
Slika 2.2. Klasifikacija aditivnih postupaka proizvodnje [2]

S razvojem tehnologije došlo je i do primjene aditivnih tehnologija u brojnim područjima, od kojih su najznačajnije svemirska i automobilska industrija, industrija strojeva te proizvodnja potrošačkih proizvoda i medicina/stomatologija. (slika 2.3)



Slika 2.3. Područja primjene AM postupaka u 2017. godini [1]

Na slici 2.4 prikazana je geografska distribucija patenata aditivne proizvodnje u periodu od 2000. do 2019. godine. Najveći broj patenata izbacile su Sjedinjene Američke Države – 86 708, slijedi Kina s 40 519 patenata, dok su ostale države ostvarile nešto manje brojke.



Slika 2.4. Patenti aditivne proizvodnje po zemljama [2]

3. FOTOPOLIMERIZACIJA U KOMORI (eng. VAT *Photopolymerisation*)

Tehnike 3D tiskanja na temelju fotopolimerizacije posljednjih su godina privukle posebnu pažnju brojnih inženjera i znanstvenika. Razlog tomu je svestranost polimera, koja je potakla brojne inovacije u svijetu kemije i znanosti o materijalima. Takve tehnike omogućuju proizvodnju kompleksnih multifunkcionalnih sustava čijim se mehaničkim, kemijskim i optičkim svojstvima može upravljati. Osim toga, uporabom ovih tehnika moguće je postići visoku razlučivost na mikrometarskoj razini. [5]

Fotopolimerizacija je posebna vrsta kondenzacijske polimerizacije koja se temelji na umreživanju kapljeviti monomera/oligomera pomoću izvora svjetlosti određene valne duljine pri čemu nastaju umrežene smole. Kako bi došlo do umreživanja polimera nužni su fotoinicijatori, koji iniciraju fotokemijsku reakciju, odnosno fotolitičku energiju pretvaraju u slobodne radikale i reaktivne vrste kisika. Slobodni radikali i reaktivne vrste kisika zatim potiču rast lanca, odnosno umreživanje. S obzirom na mehanizam odvijanja fotokemijske reakcije, fotopolimerizacija može biti radikalna ili kationska. [5]

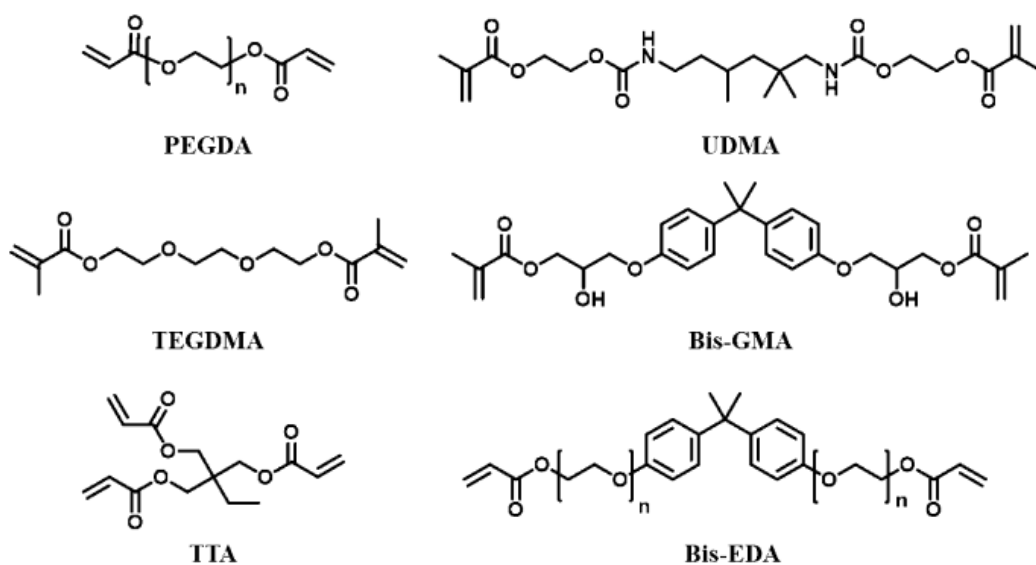
Postoje dvije osnovne izvedbe radne podloge i smjera gibanja Z osi – odozgo prema dolje (eng. *Top-down*) i odozdo prema gore (eng. *Bottom-up*). *Top-down* izvedba podrazumijeva da je izvor svjetlosti smješten iznad komore, a radna podloga izratka se prilikom postupka izrade tvorevine spušta sve niže u komoru. Kod *bottom-up* izvedbe situacija je obrnuta. Osnovna prednost *bottom-up* izvedbe je u tome što zahtjeva manje kapljevine u komori što izravno utječe na povećanje praktičnosti i smanjenje troškova. Za materijal radne podloge nužno je odabrati onaj koji je kemijski inertan prema primjenjenoj kapljevini i koji dozvoljava jednostavno odvajanje tvorevine, bez lijepljenja. Osim toga, treba biti toplinski postojan te postojan na djelovanje UV zračenja. Poželjna je i transparentost te minimalan lom svjetlosti radi lakšeg usmjerenja svjetlosnog zračenja. [6]

3.1. Radikalna fotopolimerizacija

Radikalna fotopolimerizacija odvija se pod svjetlosnim zračenjem, kada fotoinicijator ili fotoinicijatorski sustav pretvara fotolitičku energiju u slobodne radikale i tako inicira proces fotopolimerizacije. Tipične skupine polimera kod kojih se fotopolimerizacija odvija radikalnim mehanizmom su: metakrilati i polimeri s tiol-en ili tiol-in reakcijama. [5]

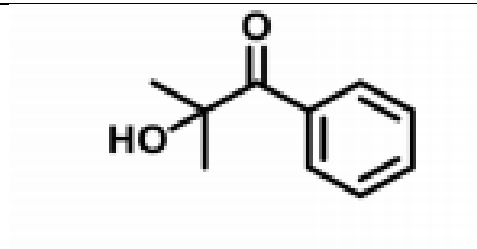
3.1.1. Polimerni sustavi na bazi metakrilata

Smole na bazi metakrilata mogu se upotrebljavati na raznim komercijalno dostupnim 3D pisačima. Primjenjuju se u raznim kontekstima - od aditivne proizvodnje polimera s prisjetljivošću oblika, preko visoko rastezljivih fotopolimera, do funkcionalnih materijala za biomedicinske primjene. [6] Primjeri tipičnih metakrilatnih monomera/oligomera i njihovih kemijskih struktura, koji se upotrebljavaju u aditivnoj proizvodnji na temelju fotopolimerizacije prikazani su na slici 3.1.

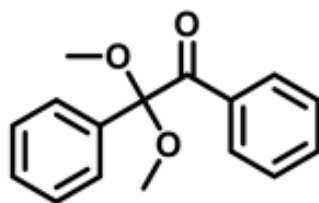


Slika 3.1. Kemijska struktura metakrilatnih monomera/oligomera [5]

Radikalni mehanizam fotopolimerizacije odvija se u 3 osnovna koraka: inicijacija, propagacija i terminacija. Inicijacija fotopolimerizacije se odvija pod svjetlosnim zračenjem, kada fotoinicijator ili sustav fotoinicijatora pretvara fotolitičku energiju u slobodne radikale. Ovisno o kemijskoj strukturi primjenjenog fotoinicijatora mijenja se i potrebna valna duljina i intenzitet primjenjenog svjetlosnog zračenja. Primjerice, kod postupka stereolitografije najčešće se primjenjuju benzil ketali poput 2-hidroksi-2-metil-1-fenil-propan-1, trgovačkog imena *Irgacure 1173* ili 2,2-dimetoksi-2-fenilacetofenon, trgovačkog imena *Irgacure 651*. Kemijske strukture fotoinicijatora *Irgacure 1173* te *Irgacure 651* prikazane su na slikama 3.2. i 3.3. Ti fotoinicijatori imaju relativno nisku energiju pretvorbe te apsorbiraju elektromagnetno zračenje u UV spektru. *Irgacure 1173* može apsorbirati zračenje najviše valne duljine od 331 nm, a *Irgacure 651* od 340 nm. [5]

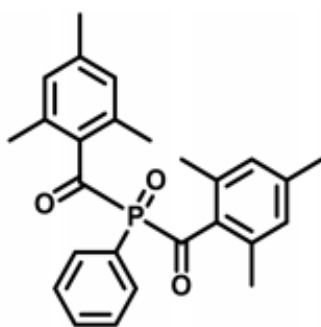


Slika 3.2. Kemijska struktura fotoinicijatora *Irgacure 1173* [5]

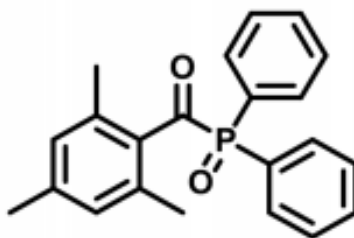


Slika 3.3. Kemijska struktura fotoinicijatora *Irgacure 651* [5]

Kod postupka DLP primjenjuju se fotoinicijatori poput fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin-okdisa (*Irgacure 819*) i difenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin-okside (*Darocure TPO*), koji imaju nešto nižu prijelaznu energiju i samim time mogu apsorbirati zračenje više maksimalne valne duljine. *Irgacure 819* tako apsorbira zračenje od maksimalno 370 nm, a *Darocure TPO* od maksimalno 393 nm. [6] Na slikama 3.4. i 3.5. prikazane su kemijske strukture fotoinicijatora *Irgacure 819* i *Darocure TPO*.



Slika 3.4. Kemijska struktura fotoinicijatora *Irgacure 819* [5]



Slika 3.5. Kemijska struktura fotoinicijatora *Darocure TPO* [5]

Osim zasebnih fotoinicijatora, u procesu umreživanja polimernih smola postupkom fotopolimerizacije mogu se primijeniti i kombinacije više različitih fotoinicijatora. [5]

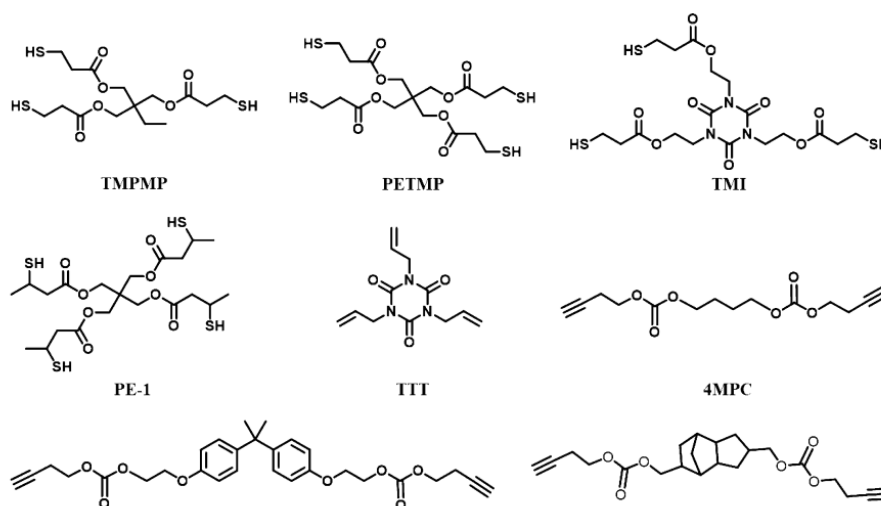
Iako se uporaba smola na bazi metakrilata u postupcima aditivne proizvodnje na bazi fotopolimerizacije dokazala vrlo učinkovitom, ipak postoje poneka ograničenja. Smole na bazi metakrilata pri polimerizaciji imaju tendenciju stezanja, zbog čega je tok preostale neumrežene smole vrlo ograničen. Intenzitet stezanja svakako ovisi o molekularnoj strukturi monomera, odnosno oligomera. Daljnjom polimerizacijom dolazi do pojave naprezanja u svakoj novostvorenoj vezi, što pri postupku izrade tvorevina sloj po sloj, kakav se primjenjuje u aditivnoj proizvodnji, dovodi do deformacije ili pucanja samih slojeva. Postoji nekoliko rješenja problemu stezanja. Prvi je upotreba akrilata veće molekularne mase s manjom koncentracijom reaktivnih skupina, čime se smanjuje postotak stezanja. Međutim, kako takve smole imaju vrlo visoku viskoznost potrebno ih je pri postupku ispisivanja ugrijavati. Drugo rješenje problema stezanja je upotreba smola na bazi tiol-en i tiol-in reakcija, čiji se radikalni mehanizam fotopolimerizacije razlikuje od radikalnog mehanizma fotopolimerizacije metakrilata. Osim stezanja, velik problem predstavlja i zadržavanje kisika u slojevima tvorevine. Taj se problem također može riješiti zamjenom smola na bazi metakrilata sa smolama na bazi tiol-en reakcija ili pak dodatkom aditiva poput tercijarnih amina. [5]

3.1.2. Polimerni sustavi na bazi tiol-en i tiol-in reakcija

Reakcije tiola s reaktivnim dvostrukim vezama ugljik-ugljik (tiol-en reakcije) i alkenima (tiol-in reakcije) odvijaju se u blagim uvjetima i mogu se potaknuti radikalnim inicijatorom ili pobuđivanjem UV zračenjem. Kako bi se reakcije nastanka radikala ubrzale, primjenjuje se fotoinicijator, primjerice fosfin-oksid ili dimetoksifenilacetofenon, uz ozračivanje tiola. Tioeterske veze koje nastaju u ovim reakcijama stabilne su u bazičnim, kiselim, i reducirajućim uvjetima pa se često primjenjuju kao poveznice u biokompatibilnim materijalima. Za razliku od tiol-en reakcija, kod tiol-in radikalnih reakcija dvije molekule tiola reagiraju s jednom

molekulom alkina dajući 1,2-ditioeter. Ove reakcije upotrebljavaju se za pripremu razgranatih polimera i dendrimera. [7]

Smole na bazi tiol-en i tiol-in reakcija posjeduju neke prednosti u odnosu na metakriltane smole. Prvo, tioli se ponašaju kao potencijalni davatelji vodika stvorenom peroksidnom radikalu te tvore reaktivni tiolni radikal, čime smanjuju mogućnost zadržavanja kisika. Nadalje, takve smole imaju manju tendenciju stezanja, a samim time i manju mogućnost stvaranja naprezanja. Razlog tome je drugačiji mehanizam odvijanja radikalne reakcije. Posljednje, pokazuju bolju biokompatibilnost, što ih uz preostale prednosti čini vrlo pogodnim za razne primjene, kao što su primjerice: proizvodnja biorazgradivih i biokompatibilnih hidrogelnih konstrukcija, optičkih valovoda ili ftoničkih kristala. [5] Primjeri tipičnih monomera na bazi tiol-en/tiol-in reakcija i njihovih kemijskih struktura, koji se primjenjuju u aditivnoj proizvodnji na temelju fotopolimerizacije prikazani su na slici 3.6.

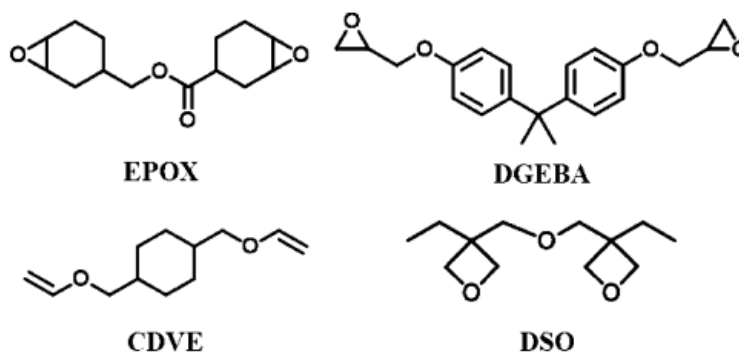


Slika 3.6. Kemijska struktura monomera na bazi tiol-en/tiol-in reakcija [5]

Iako posjeduju brojne prednosti nad metakrilatnim smolama, i kod ovih smola postoje određena ograničenja kada je riječ o njihovom daljnjem razvoju za primjenu u aditivnoj proizvodnji. U ta ograničenja može se ubrojiti kratak rok trajanja i neugodan miris. Osim toga, imaju nešto lošija mehanička svojstva kada je riječ o krutosti i čvrstoći. Rješenje tog problema predstavlja dodatak metakrilatnog monomera u binarne tiolenske sustave, čime se stvara trojni sustav, više krutosti i čvrstoće. Što se tiče roka trajanja, može ga se produljiti dodatkom raznih stabilizatora ili razvojem novih monomera. [5]

3.2. Kationska fotopolimerizacija

Kationska fotopolimerizacija odvija se uz pomoć kationskih fotoinicijatora od aril-jodiranih soli ili sulfonijevih fotoinicijatora, koji pri UV zračenju iniciraju fotopolimerizaciju, odnosno stvaraju reaktivne skupine. Reaktivnost fotoinicijatora ovisi o strukturi primjenjenog monomera. [5] Primjeri tipičnih monomera i njihovih kemijskih struktura, koji se primjenjuju u aditivnoj proizvodnji na temelju kationske fotopolimerizacije prikazani su na slici 3.7.



Slika 3.7. Kemijska struktura kationskih monomera [5]

CDVE monomer često se primjenjuje u postupcima stereolitografije, gdje u kombinaciji s epoksidima omogućava brzu polimerizaciju. DSO monomeri u usporedbi s CDVE monomerima nude znatno veću reaktivnost uz istovremeno niske vrijednosti stezanja i poboljšanu postojanost na djelovanje vode. [5]

Proces umreživanja polimera kationskim mehanizmom odvija se rastom lanca s velikim brojem točaka umreženja uzduž cijelog polimernog lanca, što dovodi do povećane krhkosti samog materijala. Kako bi se smanjila gustoća umreživanja, odnosno smanjio broj točaka umreženja i tako postigla optimalna svojstva konačnog proizvoda često se kombiniraju sustavi s dva ili više monomera različite reaktivnosti ili sustavi jedne vrste monomera s dva ili više različitih mehanizama polimerizacije. Pri tome je potrebno paziti na kompatibilnost primjenjenih monomera, kao i na odabir prikladnog fotoinicijatora. [5]

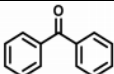
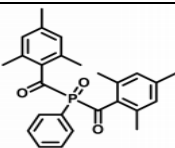
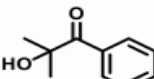
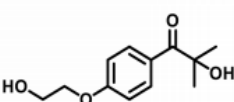
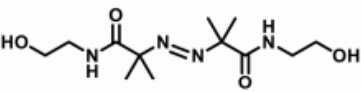
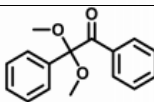
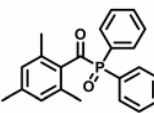
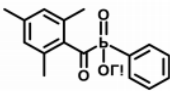
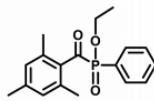
3.3. Fotoinicijatori

Kao što je već prije spomenuto, reakcije fotopolimerizacije mogu biti radikalne ili kationske, pri čemu se inicijacija odvija uz djelovanje svjetlosnog zračenja kada fotoinicijatori pretvaraju fotolitičku energiju u slobodne radikale. Izvor svjetlosnog zračenja mogu biti ksenon lampe, žarulje, LED svjetiljke ili laseri. Valne duljine kreću se između UV (190-400 nm) područja, područja vidljive svjetlosti (400-700 nm) te infracrvenog područja (700-1000 nm). [5]

3.3.1. Fotoinicijatori osjetljivi na UV zračenje

Tablica 3.1 prikazuje najčešće primjenjivane UV fotoinicijatore u AM postupcima.

Tablica 3.1. UV fotoinicijatori [5]

Trgovačko ime	Kemijska struktura	Apsorpcija svjetlosti ($\lambda_{\max}$)
Benzofen		253 nm
Irgacure 819		370 nm
Irgacure 1173		331 nm
Irgacure 2959		274 nm
VA-086		375 nm
Irgacure 651		340 nm
Darocure TPO		393 nm
LAP		375 nm
Lucirin TPO-L		379 nm

Kao fotoinicijator prvih materijala očvrnutih postupkom fotopolimerizacije u postupku SLA upotrebljavao se benzofen, koji je iniciran svjetlosnim zračenjem živine žarulje jačine 350 W. Još veću djelotvornost pokazao je Helij-kadmijski laser, koji se primjenjivao za umreživanje smola s apsorpcijom svjetlosti valne duljine od 325 nm. Što se tiče postupka DLP, znanstvenik Chiaponne i suradnici su za fotopolimerizaciju monomera PEGDA upotrebljavali kombinaciju dvaju fotoinicijatora – *Irgacure 819* i *Irgacure 1173*, koji su osjetljivi na djelovanje UV zračenja. Znanstvenik Bashir i suradnici su u SLA postupku za fotopolimerizaciju PEGDA hidrogela primjenili široko dostupan fotoinicijator *Irgacure 2959*, koji je izuzetno biokompatibilan i pogodan za brojne primjene. Pored *Irgacure 2959*, još jedan često upotrebljavan UV fotoinicijator je *VA-086*, koji pored biokompatibilnosti pokazuje nisku citotoksičnost i nešto višu valnu duljinu apsorpcijske svjetlosti. Ovakvi UV fotoinicijatori primjenjuju se u aditivnoj proizvodnji, primjerice za proizvodnju biokompatibilnih hidrogelnih skeletnih tkiva. [5]

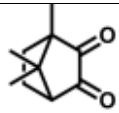
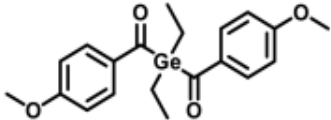
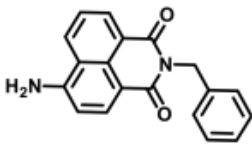
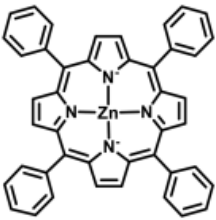
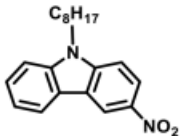
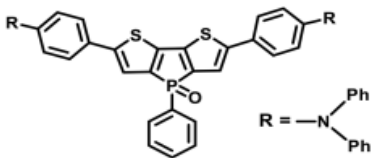
Fotoinicijator *Darocure TPO* je bezbojan zbog čega se može primijeniti za proizvodnju prozirnih tvorevina i izrazito dobre mehaničke otpornosti, što nije slučaj kod prozirnih tvorevina, koje su se obično proizvodile uz primjenu fotoinicijatora *Irgacure 2959*. Nešto složenije reakcije fotopolimerizacije traže i složenije sustave fotoinicijatora. Tako se za fotopolimerizaciju PEGDA smole s nanokristalima celuloze postupkom SLA primjenio fotoinicijator *LAP* u kombinaciji s *RO16* i *TEMPO* fotoinicijatorima, pri čemu je *LAP* utjecao na količinu apsorpcije vode i biokompatibilnost, a *RO16* i *TEMPO* na regulaciju odvijanja procesa polimerizacije. Takav sustav primjenjuje se u inženjerstvu tkiva, gdje se npr. postupkom SLA proizvodi konstrukcija ljudskog uha. [5]

3.3.2. Fotoinicijatori osjetljivi na vidljivu svjetlost

Upotreba fotoinicijatora osjetljivih na vidljivu svjetlost posljednjih je godina uzela pažnju brojnih znanstvenika. Razlog tome je što vidljiva svjetlost nadilazi ograničenja ultra ljubičastog zračenja. U usporedbi s UV zračenjem, vidljiva svjetlost nije štetna za vid, a LED lampice doprinose očuvanju okoliša budući su dugotrajne, ne zagrijavaju se i ne ispuštaju ozon. Osim toga, svjetlost viših valnih duljina općenito ne šteti živim organizmima pa je, kao takva, prioritetan izbor u biomedicinskim primjenama. Uzimajući u obzir navedene prednosti, ne čudi stoga što postoji veliko zanimanje za razvojem fotoinicijatora vidljive svjetlosti. [5]

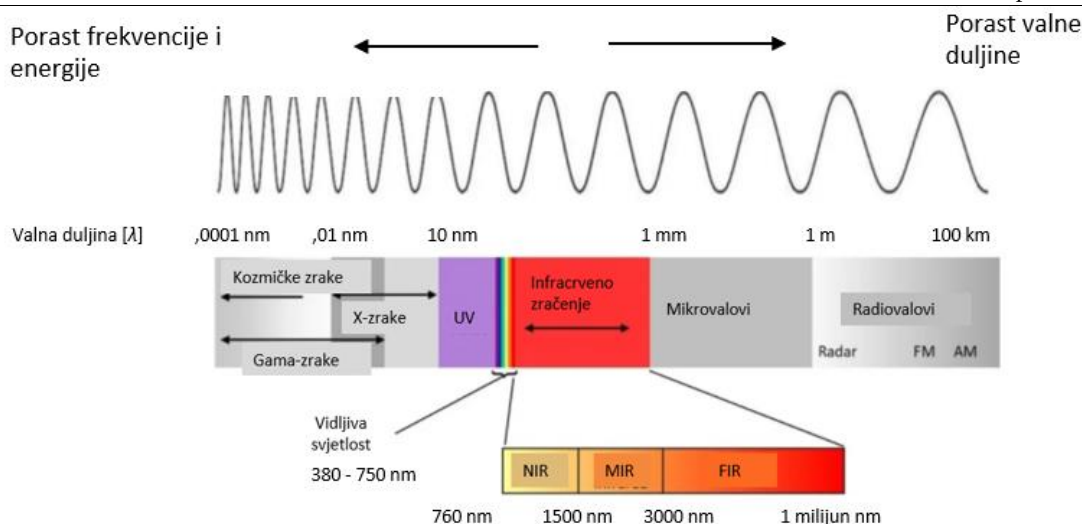
Tablica 3.2 prikazuje fotoinicijatore osjetljive na vidljivu svjetlost, koji su široko primjenjivani u aditivnoj proizvodnji.

Tablica 3.2. Fotoinicijatori osjetljivi na vidljivu svjetlost [5]

Kemijska struktura	Trgovačko ime	Apsorpcija svjetlosti ($\lambda_{\max}$)
	Kamforkvinon (CQ)	468 nm
	Ivocerin	408 nm
	NDP2	417 nm
	ZnTPP	420 nm
	C2	375 nm
	TPA-DTP	465 nm

3.3.3. Fotoinicijatori osjetljivi na blisko infracrveno zračenje

Blisko infracrveno zračenje (eng. *Near infrared* – NIR) je elektromagnetno zračenje valnih duljina od približno 760 nm do 1500 nm. [8] Na slici 3.8 prikazan je spektar elektromagnetnog zračenja.



Slika 3.8. Spektar elektromagnetnog zračenja [8]

Blisko infracrveno zračenje u usporedbi s UV zračenjem i zračenjem vidljive svjetlosti osigurava manje rasipanje i veće dubine prodiranja. Jedan od mogućih načina primjene NIR svjetla u aditivnoj proizvodnji je procesom dvofotonske polimerizacije (eng. *Two photon polymerization* – 2PP). Sam proces započinje dvofotonskom apsorpcijom, odnosno gotovo simultanom apsorpcijom dvaju fotona u malom volumenu fotoosjetljive smole. Time dolazi do kemijske reakcije između monomera i molekula fotoinicijatora, koje apsorbiraju energiju fotona. Postupak dvofotonske polimerizacije pogodan je za rad s raznim široko dostupnim i povoljnim fotoosjetljivim smolama. Osim fotoosjetljivih smola, moguće je obrađivati i polimere, keramiku i ostale fotoosjetljive materijale. [9] Nedostatak 2PP procesa su visoka početna ulaganja, s obzirom da su NIR laseri vrlo skupi. Osim toga, proces umreživanja je dugotrajan. Rješenje tih problema predstavljaju nadkonvertirajuće nanočestice dopirane lantamidom (eng. *upconversion nanoparticles* – UCNP), koje su sposobne apsorbirati dva ili više uzastopna NIR fotona niske energije te emitirati visokoenergetsku svjetlost nižih valnih duljina, nego što je NIR. Drugim riječima, u usporedbi s dvofotonskim procesom, UCNP se pobuđuju sa svjetlošću kontinuiranog lasera (eng. *Continuous wave* – CW), što je nekoliko redova magnituda niže nego kod simultane dvofotonske polimerizacije. [5]

4. ADITIVNI POSTUPCI PROIZVODNJE

Aditivnim postupcima proizvodnje mogu se izraditi prototipovi, fizički modeli, dijelovi alata i kalupa, kao i funkcionalni dijelovi komplicirane geometrije koje je teško ili nemoguće proizvesti nekim drugim postupcima. [1] Osnovna značajka AM postupaka je da se u prilično kratkom vremenskom periodu može proizvesti prototip nekog proizvoda, nakon čega se brzo i jednostavno može započeti s pojedinačnom ili maloserijskom proizvodnjom. Aditivni postupci proizvodnje nude ostvarenje brojnih ciljeva svake proizvodnje, kao što su, primjerice, poboljšana mehanička svojstva proizvoda te veća razina kvalitete uz niže troškove. Primjenjuju se za izradu tvorevina od polimera, keramike i metala u obliku kapljevine, žice, folije, praha, itd. Princip aditivne proizvodnje prikazan je na slici 4.1 – slojevi jednake debljine izrezani iz 3D modela konstruiranog pomoću računala slažu se jedan na drugi. Posljedica takvog slaganja slojeva jednakih debljina je stepenasti izgled površine. [2]



Slika 4.1. Princip aditivnih postupaka proizvodnje [6]

U svim postupcima proizvodnje tvorevina, faze izrade su iste i sastoje se od (Slika 4.2): [4]

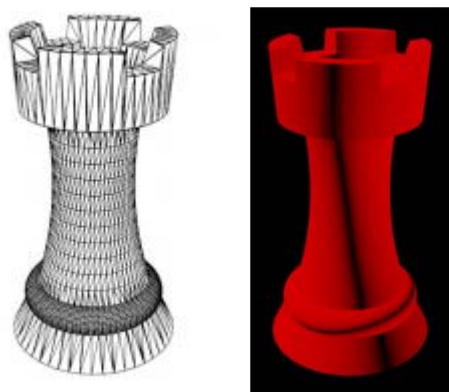
- izrade CAD modela (eng. *Computer Aided Design*)
- pretvaranja CAD modela u STL ili AMF datoteku (eng. *Standard Tessellation Language; Additive Manufacturing File*)
- prebacivanja STL datoteke na AM stroj i virtualnog rezanja datoteke u slojeve
- podešavanja parametara AM stroja (debljina sloja, snaga, brzina, generiranje potporne strukture koja sprječava vitoperenje tvorevine tijekom izrade, itd.)
- izrade tvorevine

- vađenja tvorevine
- naknadne obrade (ako je potrebna)
- primjene



Slika 4.2. Faze AM postupaka [4]

Početni korak svakog AM postupka je izrada računalnog (CAD) 3D modela koji se sprema u različitim formatima. Tvrtka *3D Systems* već 1987. godine uvodi STL datoteku koja model prikazuje u obliku mreže međusobno povezanih trokuta (Slika 4.3). S obzirom da STL datoteka nema boje, 2009. godine uvedena je i AMF datoteka, koja predstavlja jedan ili više objekata raspoređenih u vektore. Svaki objekt je opisan kao grupa nepreklopljenih volumena opisanih kao mreža trokuta koja povezuje grupu točaka. Te se točke mogu podijeliti između volumena. AMF datoteka daje opis boje i materijala svakog volumena, kao i svakog trokuta u mreži te danas, uz STL datoteku, predstavlja osnovu za rezanje u slojeve, a samim time i standard za AM postupke, koji se temelje na slojevitoj proizvodnji tvorevina. [4]



Slika 4.3. STL datoteka s pripadajućom izrađenom tvorevinom [10]

Kod nekih postupaka kao što su, primjerice, SLA, PolyJet, FDM, potrebno je izgraditi potpornu strukturu. Potporna struktura trebala bi slijediti obod donjeg sloja tvorevine, uključujući njezine uglove, čime cijelo područje donjeg sloja tvorevine sprječava vitoperenje tvorevine tijekom izrade slojeva. Nakon podešavanja parametra stroja slijedi izrada tvorevine. Kada je izrada tvorevine dovršena, potrebno je izvaditi gotovu tvorevinu, pri čemu je važno paziti na temperaturu radnog prostora stroja, koja treba biti dovoljno niska kako bi se osiguralo sigurno rukovanje tvorevinom. Kod nekih postupaka (npr. SLA, MSLA) neizbježno je naknadno umreživanje, kako bi se završio proces polimerizacije i poboljšala mehanička svojstva tvorevine, s obzirom da postoji mogućnost da unutarnji dijelovi slojeva nisu u potpunosti očvršnuti. Završni korak je naknadna obrada (čišćenje viška materijala, otklanjanje potporne strukture, bojanje, itd.). [11, 12]

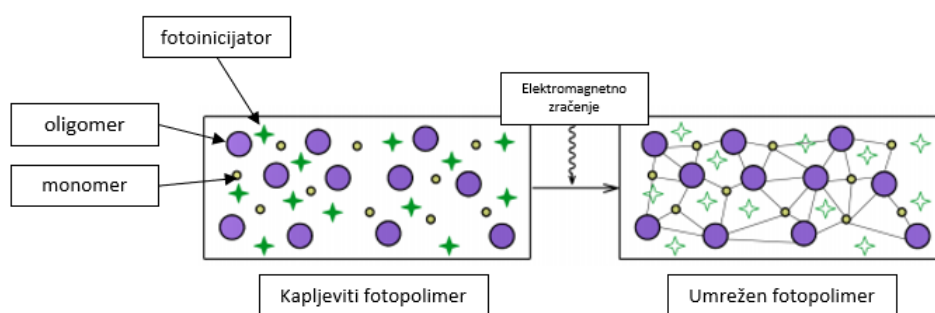
Prema vrsti materijala AM postupci dijele se na: [12]

- kapljeviti materijali (npr. DLP, SLA, MSLA, CLIP)
- kruti materijali (npr. FDM)
- materijal u obliku praha (npr. SLS)

S obzirom da se u eksperimentalnom dijelu rada ispitivanje provodi na postupku u kojem se primjenjuje kapljeviti materijal dalje u tekstu su opisani samo postupci s kapljevitim materijalima.

4.1. Kapljeviti materijali

Fotopolimerizacija u komori (eng. *VAT Photopolymerisation*) je jedna od 7 osnovnih kategorija AM postupaka. Ovaj postupak upotrebljava kapljevite polimere koji očvršćuju djelovanjem elektromagnetnog zračenja, primjerice UV-zračenje, X-zrake, gama-zrake, elektronski snop ili vidljiva svjetlost. Najčešće primjenjivano je UV zračenje i zračenje vidljive svjetlosti. S obzirom da skrućuju djelovanjem elektromagnetnog zračenja, odnosno s obzirom na to da su fotoosjetljivi nazivaju se fotopolimerima. Tri elementa fotopolimera su monomeri, oligomeri i fotoinicijatori (Slika 4.4). Izlaganjem elektromagnetnom zračenju, fotoinicijatori iniciraju fotokemijsku reakciju, odnosno fotolitičku energiju pretvaraju u slobodne radikale i reaktivne vrste kisika, čime potiču stvaranje veza između monomera i oligomera. Proces stvaranja veza naziva se umreživanje te je ireverzibilan, što znači da se jednom umrežen sloj više ne može rastaliti. [5, 13]



Slika 4.4. Fotopolimerizacija [13]

Umreženi fotopolimeri su dimenzijski stabilni, kruti ili elastični te mogu podnijeti vrlo niske i vrlo visoke temperature. Svaki fotopolimer ima drugačija mehanička i kemijska svojstva, a sukladno tome i specifičnu primjenu. Općenito, fotopolimerni materijali mogu se podijeliti na: [13]

- Standardne smole
- Strukturalne smole
- Čvrste smole
- Elastične smole
- Vosak i keramika za lijevanje

- Biokompatibilni fotopolimeri
- Biotinte

Standardne smole imaju najširu primjenu među fotopolimernim materijalima. Najčešće primjenjivane boje su siva, bijela, crna, prozirna, tirkizna i plava. Podvrsta standardnih smola su *draft* smole, kod kojih je proces umreživanja 3 do 4 puta brži nego kod standardnih smola. Iz tog razloga, *draft* smole idealan su izbor za brzu izradu tvorevina. U nedostatke *draft* smola može se ubrojiti minimalna debljina sloja od 300 μm , što rezultira stepenastim izgledom površine tvorevine. [13]

Strukturalne smole primjenjuju se za izradu funkcionalnih prototipova, koji se mogu više puta iznova primijeniti. Izrazito su visoke krutosti, a zahvaljujući ojačanjima u vidu staklenih vlakana osiguravaju površinu visokog sjaja. Osim toga, prikladne su za izradu tankih dijelova, kao što su oštrice turbina, alata, elektronskih prevlaka i slično. [13]

Krute smole izrađene su od polipropilena – PP ili polietilena – PE, koji imaju visoku žilavost te otpornost deformacijama. Primjenjuju se za izradu sklopova gdje se zahtjeva nisko trenje i trošenje površina te za izradu stezaljki koje podnose velika opterećenja. [13]

Elastične smole izrađene su od elastomernog poliuretana – EPU, visokoelastičnog i fleksibilnog polimera. EPU se ponaša elastično na širokom temperaturnom rasponu, pri čemu pokazuje i izrazitu vodljivost. Najčešće se primjenjuje za izradu proteza i sportske obuće. [13]

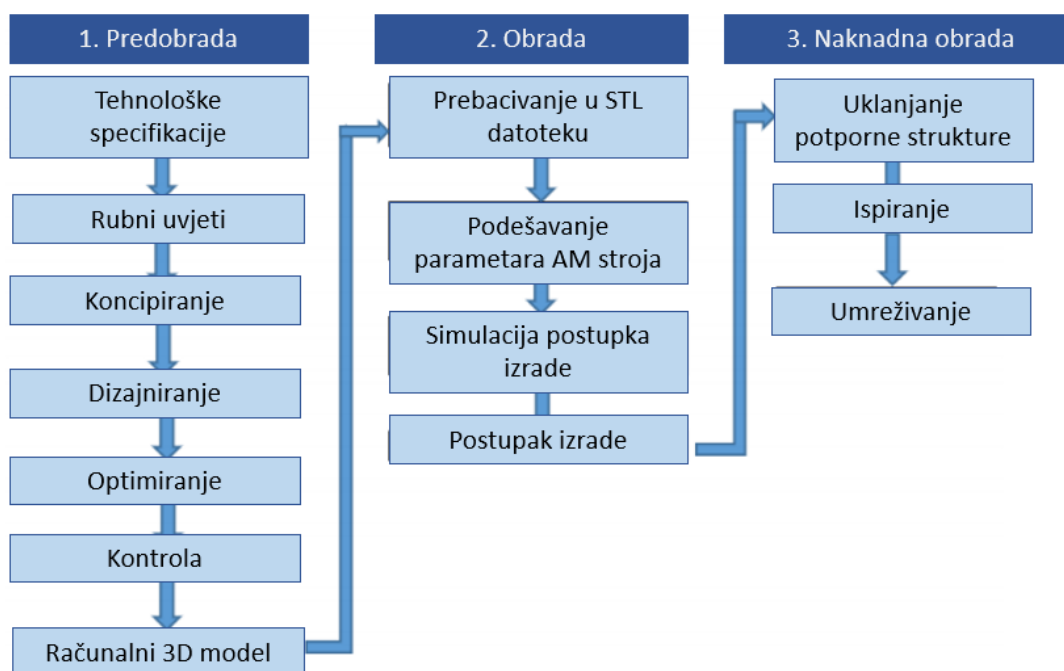
Keramika za lijevanje su fotopolimeri ispunjeni silicijevim dioksidom. Po završetku tiskanja, tvorevina se izlaže djelovanju visoke temperature, pri čemu fotopolimer izgara, a keramički dio ostaje čitav. Vosak za lijevanje primjenjuje se za izradu dijelova s finim detaljima i glatke površine. [13]

Biokompatibilne smole upotrebljavaju se uglavnom u području protetike, ortotike i dentalne medicine. Velika prednost izrade medicinskih pomagala postupcima aditivne proizvodnje je u mogućnosti prilagodbe proizvoda određenoj namjeni. Drugim riječima, moguća je izrada

pomagala specifično za određenog pacijenta. Osim izrade medicinskih pomagala, od biokompatibilnih smola također se proizvode razni dijelovi alata i sterilnih uređaja. [13]

Biotinte predstavljaju inovaciju u svijetu tehnologije. Postoje tri osnovne vrste – biotintna matrica, biotintna potpora te žrtvena biotinta. Idealna biotinta trebala bi biti biorazgradiva, biokompatibilna i netoksična za ljude, uz istovremeno dovoljnu krutost i propusnost kako bi osigurala pravilan razvoj stanica. Biotinte se primjenjuju u biomedicini, točnije inženjerstvu tkiva, često u kombinaciji s hidrogelovima. [13]

Slika 4.5 prikazuje postupak proizvodnje fotopolimerizacijom u komori. [13]



Slika 4.5. Postupak fotopolimerizacije u komori [13]

Postupak proizvodnje započinje izradom trodimenzionalnog CAD modela, koji se zatim prebacuje u STL datoteku. STL datoteka predstavlja trodimenzionalni model u obliku mreže trokuta raznih veličina, ovisno o zahtjevanoj rezoluciji. Općenito, što je trokut manji, to je prikaz željene površine precizniji, a konačna tvorevina bolje kvalitete. Priprema željene mreže modela odvija se u fazi predobrade. [13]

Sljedeća faza postupka fotopolimerizacije je obrada. S obzirom da u postupcima aditivne proizvodnje tvorevina nastaje slaganjem sloja na sloj, svaki sljedeći sloj mora se osloniti na radnu podlogu, potpornu strukturu ili prethodno proizveden sloj. Nakon što se na AM stroju podese svi parametri izrade, slijedi virtualno rezanje STL datoteke u slojeve. Debljina pojedinog sloja ovisi o samom stroju, tehnologiji proizvodnje te zahtjevima kvalitete. Tako pripremljen računalni model šalje se na stroj te počinje njegova izrada. [13]

Po završetku izrade, gotovu tvorevinu potrebno je odvojiti od radne podloge i potporne strukture te, ovisno o konačnim zahtjevima, naknadno obraditi. S obzirom da se postupkom fotopolimerizacije tvorevine izrađuju iz fotopolimera, odnosno raznih smola, potrebno ih je ispirati kako bi se uklonio ostatak kapljevite smole. Kao sredstvo za ispiranje najčešće se upotrebljava izopropanol (IPA). S ciljem poboljšanja mehaničkih svojstava tvorevine se naknadno umrežuju u komori za umreživanje, gdje su dodatno izložene djelovanju UV zračenja. U ostale postupke naknadne obrade spada još i: poliranje, bojanje, izbjeljivanje, sterilizacija, prevlačenje, lijepljenje i ostalo. [13]

Postupke fotopolimerizacije moguće je podijeliti s obzirom na izvor elektromagnetnog zračenja (Slika 4.6)



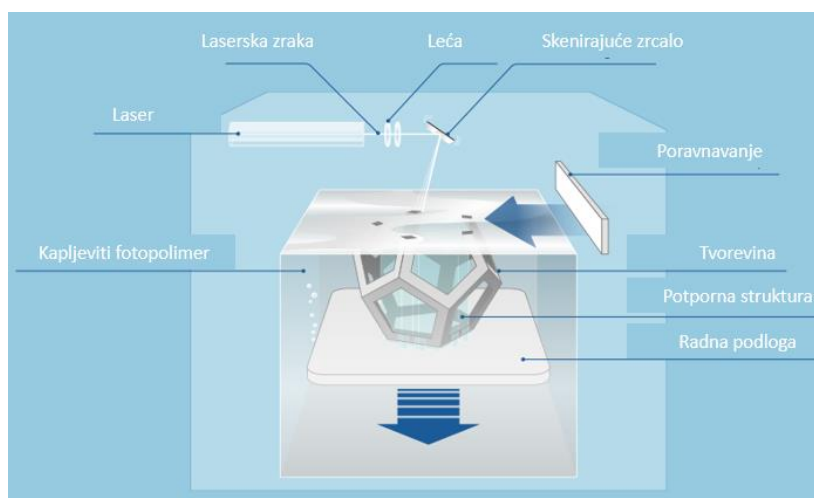
Slika 4.6. Klasifikacija postupaka fotopolimerizacije u komori [13]

4.1.1. Stereolitografija (eng. Stereolithography – SLA)

Stereolitografija je razvijena je ranih 1980-ih godina čemu su posebno doprinijeli A. Herbert, C. Hull i H. Kodame. Spomenuti znanstvenici nezavisno su radili na brznoj proizvodnji prototipova temeljenoj na selektivnom ozračivanju površinskog sloja fotopolimera te izradi trodimenzionalnih objekata s uzastopnim slojevima. Naposljetku je Hull, kao suvlasnik tvrtke

3D Systems, razvio sustav sposoban za automatsku izgradnju detaljnih tvorevina te ga nazvao stereolitografijom. [14]

U postupku stereolitografije (Slika 4.7) polimer skrućuje izlaganjem izvoru svjetlosti. Kao izvor svjetlosti primjenjuje se argonski (Ar) ili Helij – kadmijски laser, sa zračenjem valne duljine od 355 nm. Radna podloga postavlja se za jedan sloj debljine niže od vrha površine kapljevito polimera. Laserom koji fokusira i generira UV svjetlost skenira se sloj polimera iznad podloge te dolazi do njegovog umreživanja. Postupak počinje od najdonjeg presjeka tvorevine. Slijedi spuštanje radne podloge za iznos debljine idućeg sloja. Pomoću valjka za izravnavanje fotopolimera izbjegava se nastajanje mjehurića u tvorevinama. Postupak se ponavlja do posljednjeg sloja tvorevine. S obzirom da se postupak proizvodnje tvorevina izvodi u kapljevitini potrebno je osigurati položaj modela uz pomoć potporne strukture, koja se po završetku postupka uklanja. Ispiranje viška kapljevito polimera s modela provodi se u otapalu, čime nastupa tzv. “zelena faza“. Kako se pojedina kapljevita područja mogu zadržati u slojevima, potrebno je i naknadno umreživanje koje se provodi izlaganjem naknadnom zračenju u trajanju od minimalno jednog sata. [14, 15]



Slika 4.7. Postupak stereolitografije [16]

Najčešće primjenjivani materijali u postupku stereolitografije su fotoosjetljivi polimeri, odnosno fotoosjetljive smole. Mehanizam odvijanja fotokemijske reakcije ovisi o valnoj duljini laserske zrake i tehnologiji proizvodnje. Općenito, fotoosjetljive smole koje se primjenjuju u postupku stereolitografije očvršćuju kationskom fotopolimerizacijom. [14, 17] Tri su razloga zašto se primjenjuje ovaj proces umreživanja. Prvo, valna duljina laserske zrake u postupku stereolitografije je 355 nm, pri kojoj je moguće odvijanje i radikalne i kationske

fotopolimerizacije. Drugo, pri postupku fotopolimerizacije dolazi do smanjenja volumena, a samim time i do stvaranja unutarnjih naprezanja koja potencijalno mogu dovesti do deformacije samog materijala. Kationskim mehanizmom fotopolimerizacije te su promjene volumena minimalne ili uopće ne nastaju. Treće, kationske fotoosjetljive smole su nešto jeftinije, iako je sam proces fotopolimerizacije nešto duži. Kao najbolja opcija ponekad se primjenjuju hibridne fotoosjetljive smole, koje su mješavina radikalnih i kationskih fotoosjetljivih smola. Hibridnim fotoosjetljivim smolama najlakše se može utjecati na izvedbu, brzinu i cijenu tvorevina. [14]

Prednosti: [14, 15, 18]

- Moguća izrada tvorevina velikih dimenzija
- Visoka preciznost i kvaliteta površine
- Široko područje primjene (dentalna medicina, proizvodnja igračaka, kalupa, automobilska industrija, zrakoplovna industrija)
- Moguća izrada finih detalja

Nedostaci: [14, 15, 18]

- Potrebno naknadno umreživanje
- Potrebna potporna struktura
- Visoka cijena fotoosjetljivih smola
- Ograničen izbor fotoosjetljivih smola
- Niža rezolucija u usporedbi s ostalim postupcima koji se temelje na postupku fotopolimerizacije

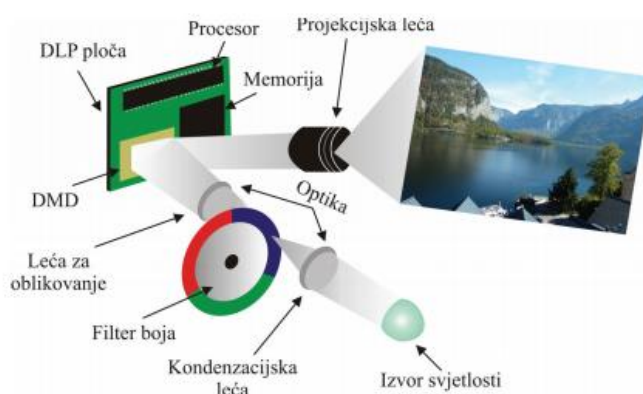
Na Sliku 4.8 prikazan je pramodel izrađen postupkom stereolitografije koji se primjenjuje u proizvodnji zubne prozete.



Slika 4.8. SLA pramodel zubne proteze [19]

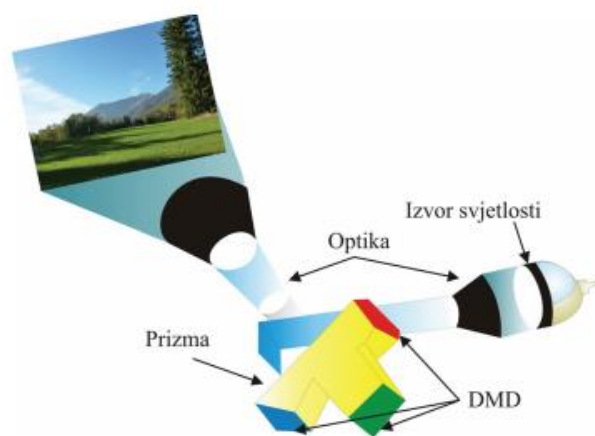
4.1.2. Očvršćivanje digitalno obrađenim svjetlosnim signalom (eng. *Digital light processing – DLP*)

Postupak DLP razvijen je 1977. godine u tvrtki *Texas Instruments* od strane dr. Larry-ja Hornebecka. U DLP sustavu nalazi se jedan, dva ili tri velika digitalna čipa sastavljena od milijun mikroogledala (eng. *Digital Micromirror Device – DMD*). Mikroogledalo je zapravo optički poluvodič, odnosno svjetlosni prekidač kojeg se može gasiti i paliti 1000 puta u jednoj sekundi, čime je omogućena reprodukcija u sivim tonovima i boji. Mikroogledala su integrirana u DMD čip, čiji ih zglobovi može zakretati od -10° do $+10^\circ$. Na slici 4.9 prikazan je sustav s jednim čipom koji propušta inicijalnu bijelu svjetlost kroz rotirajući disk. Rotirajući disk zatim šalje boju na DMD čip i to redom crvenu-zelenu-plavu (eng. *Red-green-blue RGB*). Ovakvim modelom može se prikazati 16 milijuna boja. Najbolji je od navedena tri modela te se primjenjuje u područjima u kojima je potreban manji intenzitet svjetlosti. [4, 20]



Slika 4.9. DLP sustav s jednim čipom [4]

Kod sustava s tri čipa (Slika 4.10) prolaskom svjetlosti kroz prizmu dolazi do stvaranja odvojenih zraka svjetlosti različitih boja – zelene, crvene i plave, koje se potom šalju do vlastitog odgovarajućeg čipa – zelenog, crvenog ili plavog. Ovakvim modelom može se prikazati 35 trilijuna različitih boja, a primjenjuje se u područjima gdje je potreban velik intenzitet svjetlosti. [20]

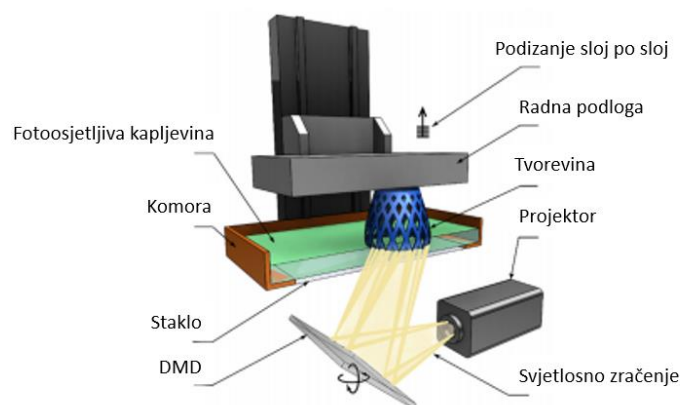


Slika 4.10. DLP sustav s tri čipa [4]

DMD uređaji su trenutno najbrži prostorni modulatori svjetlosti (SLM). Prostorni modulator svjetlosti je uređaj koji može upravljati svjetlošću modulacijom faze, amplitude ili polarizacije svjetlosnih valova u dvije dimenzije vremena i prostora. Drugim riječima, SLM upravlja svjetlošću kako bi dobio željeni izlaz. Postoje razne metode kojima se mogu mijenjati svojstva modulacijskog materijala uključujući mehaničke, elektrooptičke, termo-optičke i magneto-optičke. DMD uređaji omogućavaju binarnu modulaciju amplitude svjetlosti s prostornom rezolucijom u megapikselima i frekvencijom od nekoliko desetaka kiloherca. [21, 22] S obzirom da DMD uređaji imaju jednostavan raspored reflektivnih svjetlosnih prekidača, upotreba polarizatora nije nužna. Za pouzdan rad svjetlosnih prekidača svjetlost od ksenonskih ili metal-halogenih lampi, koja se skuplja kondenzirajućim lećama, treba se u odnosu na normalu čipa usmjeriti pod kutem od 20° . Kako bi se to postiglo između DMD-a i leće projektora se umeće prizma s unutrašnjom refleksijom (eng. *Total internal reflection – TIR*). Prizma refleksijom odvaja svjetlost na zelenu, crvenu i plavu komponentu. Reflektirana svjetlost tako se usmjerava preko prizme čime dolazi do kombiniranja boja te takva kombinirana svjetlost prolazi u leću projektora. [4]

Dakle, za razliku od postupka SLA u kojem se osvjetljava jedna po jedna točka pomoću laserske zrake, u postupku DLP moguće je osvjetljavanje i skrućivanje cijelog sloja odjednom. Kao izvor svjetlosnog zračenja primjenjuje se LED svjetlost valne duljine 405 nm. Sloj koji se osvjetljava nije u izravnom kontaktu sa zrakom budući da je smješten na dnu komore te je uronjen u smolu. Iz tog razloga se u postupku DLP troše manje količine smole te je manja vjerojatnost prodora i zadržavanja kisika u tvorevini. [5, 14]

Postupkom DLP mogu se prerađivati razni materijali: fotoosjetljivi polimeri, keramika, hidrogelovi i biotinte. [2] Slika 4.11 prikazuje 3D pisač DLP.



Slika 4.11. 3D pisač DLP [13]

Postupak počinje izradom računalnog 3D modela, koji se šalje u prikladnom formatu na 3D pisač. Slijedi ulijevanje smole u komoru te spuštanje radne podloge do razine koja je od dna komore udaljena za željenu debljinu sloja, a zatim počinje osvjetljavanje sloja čime smola skrućuje tvoreći tako prvi sloj. Radna podloga potom se podiže za debljinu novog sloja i postupak počinje ispočetka. [23]

U postupku se najčešće primjenjuju radikalne fotoosjetljive smole, s obzirom da se kationski fotoinicijatori ne mogu potaknuti zračenjem valne duljine od 405 nm.

Prednosti: [4, 14, 23]

- Mogućnost primjene raznih fotoosjetljivih materijala
- Mogućnost primjene biokompatibilnih materijala

- Skrućivanje cijelog sloja odjednom
- Visoka preciznost i rezolucija
- Mogućnost izrade sitnih tvorevina
- Brz postupak

Nedostaci: [4, 14, 23]

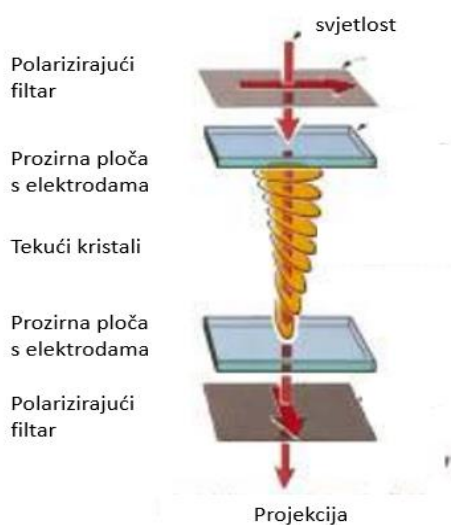
- Potrebna potporna struktura
- Nemogućnost izrade tvorevine od više različitih materijala
- Ograničene dimenzije tvorevine
- Visoka cijena DLP pisača u usporedbi s pisačem SLA

Postupkom DLP mogu se izraditi dijelovi veličine od 100 x 60 mm do 190 x 120 mm pa se danas najviše primjenjuje za izradu tvorevina u dentalnoj medicini i biomedicinskom inženjerstvu, kao i za izradu nakita. [14, 23]

4.1.3. Svjetlosno očvršćivanje s LCD zaslonom/maskom (eng. Mask Stereolithography – MSLA)

Postupak svjetlosnog očvršćivanja s LCD (eng. *Liquid Crstal Display*) zaslonom razlikuje se od postupka DLP prema načinu projiciranja. U postupku MSLA za projiciranje slike ne upotrebljava se DMD čip, već LCD zaslon. [14]

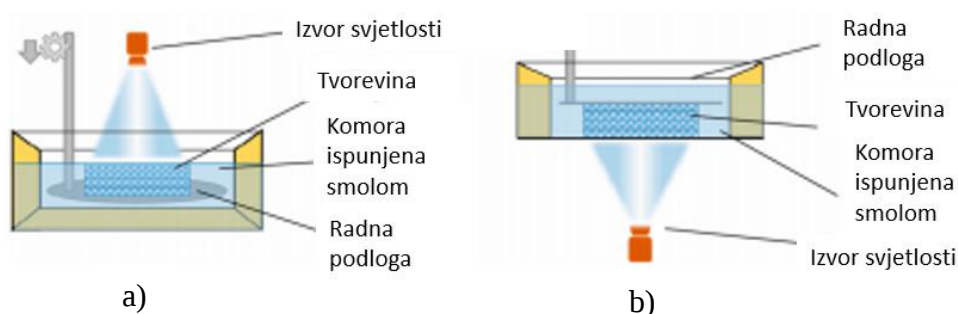
LCD zaslon sastoji se od određenog broja piksela, od kojih je svaki sastavljen od dva polarizirajuća filtra (Slika 4.12) između kojih se nalaze molekule tekućih kristala. Linije filtara smještene su jedna u odnosu na drugu pod kutem od 90°, a izvor svjetlosti nalazi se iza prvog filtra. Molekule tekućih kristala mogu se zakretati ukoliko između filtara postoji potencijal, no između ploča filtara su postavljene tako da bez prisutstva razlike potencijala između ploča dolazi do zakreta zraka svjetlosti za 90°, pri čemu zrake prolaze kroz drugi filter. [24]



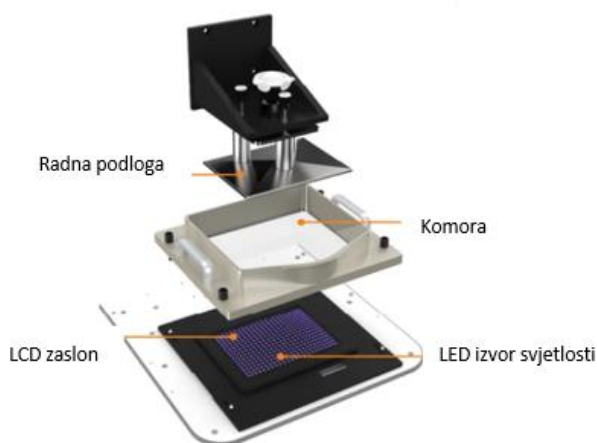
Slika 4.12. Polarizirajući filtri [24]

Ploče s prozirnim elektrodama dodiruju tekući kristal te orijentiraju njegove molekule u određenim smjerovima. Propuštanjem svjetlosti upravlja se primjenjenim naponom na elektrode, s obzirom da veličina primjenjenog napona određuje koliko će se molekule tekućih kristala zakrenuti i samim time utjecati na kut polarizacije filtara. [24]

Dvije su osnovne izvedbe MSLA pisača – *bottom-up* i *top-down* (Slika 4.13). Razlika je u smjeru kretanja radne podloge. Kod *bottom-up* izvedbe radna podloga se spušta za iznos debljine sloja tvorevine, dok je kod *top-down* izvedbe situacija obrnuta.

Slika 4.13. Izvedbe 3D pisača MSLA: a) *bottom-up*, b) *top-down* [25]

Pisač MSLA (Slika 4.14) sastoji se od izvora svjetlosti (LED projektor), radne podloge te komore. LCD zaslon zapravo je dio samog izvora svjetlosti. 10 % svjetlosti, koja je približne valne duljine između 350 nm i 420 nm, se propušta samo kroz neosvjetljene piksele te na tim mjestima dolazi do umreživanja fotoosjetljivog materijala, dok preostalih 90% apsorbira LCD zaslon. S obzirom da je veličina piksela LCD zaslona tvornički postavljena i ne može se mijenjati ovisno o veličini tvorevine, razlučivost znatno ovisi o volumenu same tvorevine. LED svjetlost također se ne može korigirati bez upotrebe leća. Kao i kod postupka DLP i ovdje cijeli sloj skrućuje odjednom pa je u usporedbi s postupkom SLA izrada znatno brža. Po završetku osvjetljenja prvog sloja radna podloga se podiže/spušta do razine izvan fotoosjetljive kapljevine kako bi se uklonila napetost površine između kapljevine i same radne podloge. Slijedi osvjetljavanje idućeg sloja te se postupak ponavlja do završetka izrade posljednjeg sloja. [14, 25, 26]



Slika 4.14. 3D pisač MSLA [26]

Materijali koji se primjenjuju u postupku MSLA su kao i kod postupka DLP radikalne fotoosjetljive smole, s obzirom da se koristi isti izvor svjetlosti. Međutim, kako je način projiciranja, a samim time i intenzitet osvjetljenja različit, da bi se koristile potpuno jednake vrste smola nužno je povećati količinu fotoinicijatora ili produžiti vrijeme osvjetljavanja. Postupak MSLA primjenjuje se u područjima dentalne medicine, izrade nakita, igračaka i ostalima. [14]

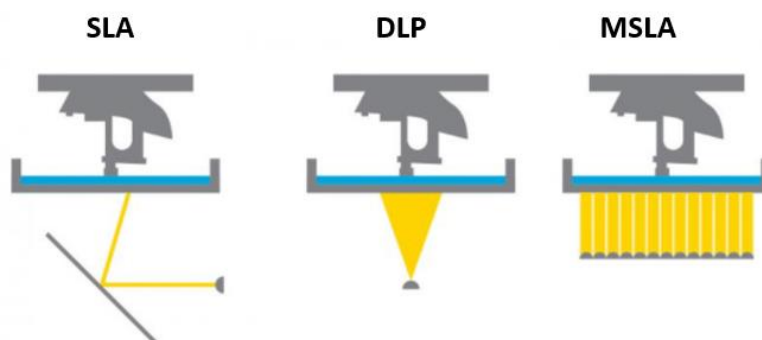
Prednosti: [14, 27]

- Skrućivanje cijelog sloja odjednom
- Znatno brži postupak u usporedbi sa SLA
- Jeftin uređaj
- Viša razlučivost za istu tvorevinu nego kod postupka DLP

Nedostaci: [14, 27]

- Nizak intenzitet osvjetljenja
- Kratak životni vijek LCD zaslona
- Potrebno čišćenje nakon svake izrade
- Potrebna potporna struktura

Slika 4.15 prikazuje razliku u načinu osvjetljenja između postupaka SLA, DLP i MSLA.

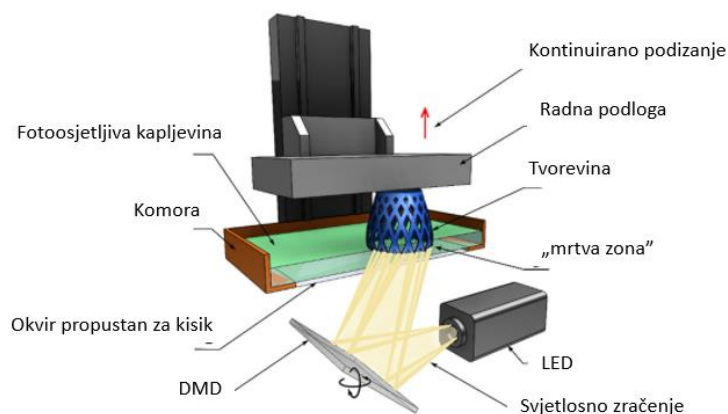


Slika 4.15. Razlika u načinu osvjetljenja SLA/DLP/MSLA [27]

4.1.4. CLIP (eng. *Continuous Liquid Interphase Printing*)

Postupak CLIP (Slika 4.16) kojeg je razvila tvrtka *Carbon 3D*, predstavlja novost u svijetu aditivne proizvodnje i zapravo je napredna varijanta postupka DLP. Specifičnost ovog postupka je u tome što se tvorevina ne izrađuje sloj po sloj već se kapljevina osvjetljuje kontinuirano. Takav način osvjetljavanja je moguć zbog upotrebe okvira koji je propusan za kisik i na taj način stvara međusloj u kojem se ne odvija radikalna fotopolimerizacija. Međusloj u kojem ne dolazi do umreživanja je debljine ljudske vlasi i nalazi se na samom sučelju tvorevine i okvira te doprinosi visokoj razlučivosti tvorevine. Okvir se najčešće izrađuje od amorfnih

fluoropolimera, primjerice teflona, koji je izrazito propustan za kisik, transparentan za UV i LED zračenje te kemijski inertan [5, 13, 14]



Slika 4.16. Postupak CLIP [13]

U postupku CLIP osvjetljuje se donja površina tvorevine pri čemu dolazi do umreživanja smole, no kako okvir propustan za kisik sprječava fotopolimerizaciju tankog međusloja dolazi do nastanka takozvane „mrtve zone“. Drugim riječima, između okvira i radne podloge zaostaje tanki neskručeni sloj, koji omogućava visoke brzine tiskanja te stvaranje tzv. konstrukcije bez slojeva. [13, 14]

Materijali koji se primjenjuju u postupku CLIP jednaki su materijalima koji se primjenjuju u postupcima DLP i MSLA, međutim postoje strogi zahtjevi na viskoznost, posebice pri visokim brzinama tiskanja. Razlog tomu je što je pri visokim brzinama tiskanja potrebno da kapljeviti fotopolimer brzo dođe do mjesta osvjetljavanja. Samim time, u ovom postupku nužno je primjenjivati smole što niže viskoznosti kako bi se osiguralo brzo i potpuno umreživanje. [14]

U usporedbi s postupkom DLP i SLA, proces tiskanja brži je 25 do čak 100 puta, budući da nema praznog hoda u vidu vremena čekanja skrućivanja svakog pojedinog sloja te stalnog podizanja i spuštanja radne podloge zbog uklanjanja napetosti. Osim toga, smanjen je stepenasti izgled površine te uklonjena mogućnost raslojavanja. Svojstva same tvorevine su izotropna i samim time bolja u odnosu na tvorevine proizvedene ostalim postupcima fotopolimerizacije u komori. [13, 14]

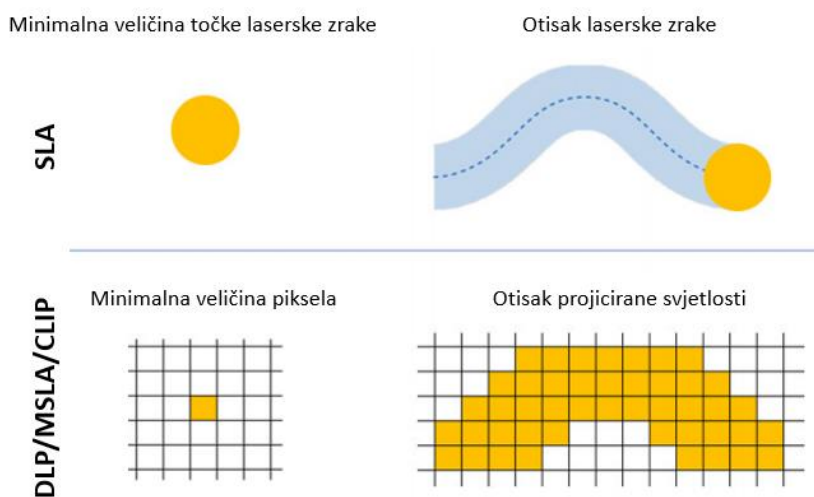
Prednosti: [13, 14]

- Najbrži postupak fotopolimerizacije u komori
- Izotropna svojstva tvorevine
- Izbjegnuta stepenasta izgled površine

Nedostaci: [13, 14]

- Visoka cijena propusnog okvira
- Nužna upotreba smola niske viskoznosti
- Otežana izrada punih modela (prikladno uglavnom za šuplje modele)

Ključnu ulogu pri izradi tvorevina aditivnim postupcima fotopolimerizacije u komori ima vrsta i način projiciranja svjetlosnog zračenja. U postupku SLA laserska zraka ostavlja trag u obliku točke, pri čemu preciznost osvjetljavanja ovisi o promjeru te točke. S druge strane, u postupcima DLP, MSLA i CLIP dolazi do osvjetljavanja cijelog sloja, a ne samo jedne točke, pri čemu preciznost ovisi isključivo o razlučivosti projektor, odnosno veličini piksela. Na slici 4.17 prikazana je usporedba otiska projiciranog svjetla na tvorevinu između postupka SLA i postupaka DLP/MSLA/CLIP. [13]



Slika 4.17. Usporedba otiska svjetlosnog zračenja između postupaka SLA i DLP/MSLA/CLIP [13]

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Opis ispitivanja

Cilj eksperimentalnog dijela je ispitati kako vrijeme naknadnog umreživanja utječe na mehanička svojstva. Sukladno tome, prvo je izveden predpokus u kojem su postupkom svjetlosnog očvršćivanja s LCD zaslonom proizvedena normirana ispitna tijela za ispitivanje savojnih i rasteznih svojstava te žilavosti. Najprije su izrađeni računalni 3D modeli ispitnih tijela pomoću programa *Solidworks*, koji su zatim ubačeni u softver *Chitubox* kako bi se podesili parametri izrade. Nakon podešavanja parametara uslijedila je proizvodnja ispitnih tijela pomoću 3D pisača *Anycubic Photon* te ispitivanje mehaničkih svojstava. Iako su sva predpokusna ispitivanja pokazala da postoje razlike u svojstvima s obzirom na trajanje naknadnog umreživanja, što je vrlo važno kada je riječ o proizvodnji tvorevina određenih željenih svojstava, za daljnja ispitivanja odabrano je jedino rastezanje, koje je provedeno prema detaljnom planu pokusa. Razlog tomu je vremensko i financijsko ograničenje pri izradi diplomskog rada, s obzirom da je za svako ispitivanje nužan velik broj ispitnih tijela, čija izrada zahtjeva previše vremena.

U predpokus su postupkom svjetlosnog očvršćivanja s LCD zaslonom proizveden po tri ispitna tijela (Slika 5.1) za svaki od postupaka ispitivanja mehaničkih svojstava – rastezanja, savijanja i žilavosti.



Slika 5.1. Ispitna tijela za ispitivanje mehaničkih svojstava

Postupak proizvodnje započinje izradom računalnog 3D modela, nakon čega se 3D model prebacuje u obliku STL datoteke u softver *Chitubox*. Nakon toga se u softveru *Chitubox* podešavaju parametri 3D tiskanja te se takva datoteka prebacuje na 3D pisač. Slijedi pokretanje postupka 3D tiskanja, odnosno sama izrada ispitnih tijela.

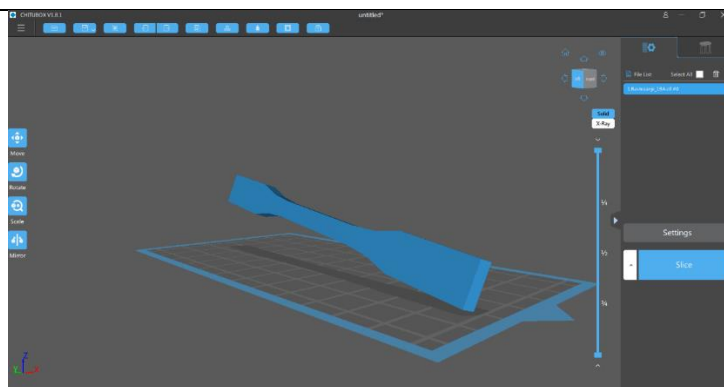
5.1.1. Softver *Chitubox*

Softver *Chitubox* je besplatna programska podrška koja služi za podešavanje parametara 3D tiskanja isključivo postupaka temeljenih na fotopolimerizaciji. Jednostavan je za primjenu, a istovremeno nudi brojne opcije u vidu raznih alata za uređivanje modela. Neke od opcija su: rotacija, skaliranje, preslikavanje, dupliranje, izdubljivanje, izrada provrta itd. Pored brojnih alata, nudi i mogućnost obrade više modela istovremeno, automatsko generiranje potporne strukture, kao i jednostavno podešavanje parametara prerade (vrijeme osvjetljivanja, debljina sloja, itd.).

Softver se najprije povezuje sa željenim pisačem. U radu je primjenjen 3D pisač *Anycubic Photon*. Zatim se ubacuje datoteka modela koji se želi proizvesti te se namještaju parametri tiskanja. Najvažniji parametar tiskanja je debljina sloja, koja je u radu iznosila 0,1 mm. Softver *Chitubox* nudi mogućnost podešavanja debljine sloja između 0,05 i 0,4 mm. Sljedeći važan parametar je vrijeme osvjetljivanja svakog sloja, odnosno vrijeme ekspozicije koje je podešeno na 15 s. Vrijeme osvjetljivanja određeno je vrstom i bojom materijala tvorevine. Ostali podešeni parametri još su: broj prvih slojeva – 3, vrijeme čekanja prije svake sljedeće ekspozicije – 1 s, visina podizanja radne podloge između osvjetljavanja svakog pojedinog sloja – 5 mm, brzina podizanja radne podloge između osvjetljavanja svakog pojedinog sloja – 65 mm/min i brzina spuštanja radne podloge – 150 mm/min.

Osim povezivanja sa željenim pisačem te podešavanja parametara tiskanja, softver nudi i mogućnost odabira materijala tvorevine, na temelju čega se izračunava trošak tiskanja.

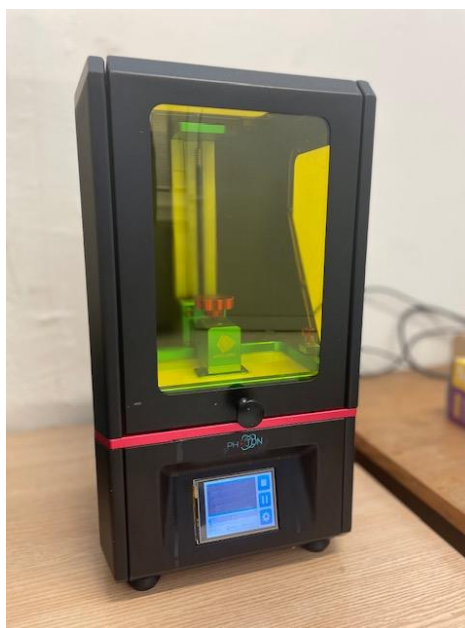
Slika 5.2 prikazuje računalni 3D model ispitnog tijela za ispitivanje rasteznih svojstava ubačen u softver *Chitubox*.



Slika 5.2. Računalni 3D model epruvete u softveru *Chitubox*

5.1.2. 3D pisač *Anycubic Photon*

U radu je za izradu ispitnih tijela primjenjen 3D pisač *Photon* tvrtke *Anycubic* (Slika 5.3)



Slika 5.3. 3D pisač *Anycubic Photon*

3D pisač *Anycubic Photon* radi na principu postupka MSLA opisanog u poglavlju 4.1.3. Modernog je dizajna, s ekranom osjetljivim na dodir, na kojem je za vrijeme izrade slikovito prikazan stupanj dovršenosti procesa. Nudi mogućnost *off-line* proizvodnje (željena datoteka ubacuje se preko USB-a), jednostavan je za primjenu i malih dimenzija (220 x 200 x 400 mm). Izvrsne je rezolucije te nudi izradu tvorevina 5 puta veće preciznosti, nego standardni FDM pisači. Brzina tiskanja iznosi 20 mm/h, a osnovno ograničenje je proizvodnja tvorevina maksimalnog volumena 115 x 65 x 155 mm. Projicira UV svjetlost valne duljine 405 nm, stoga

je, sukladno tome, za izradu tvorevina nužno primjenjivati fotoosjetljiv materijal kod kojeg se fotopolimerizacija potiče zračenjem iste valne duljine. Na slici 5.4 prikazana je smola upotrebljena za izradu ispitnih tijela.



Slika 5.4. Smola primjenjena za izradu ispitnih tijela

Postupak izrade započinje odabirom datoteke modela koji se želi proizvesti. Slijedi postupak izrade, koji je u ovom slučaju trajao 2 h i 28 min. Za vrijeme jednog ciklusa proizvedena su 3 ispitna tijela. Slika 5.5 prikazuje radnu podlogu s potpornim strukturama i tri ispitna tijela. Po završetku izrade, tvorevina se odvaja od radne podloge i potporne strukture, te se uranja u izopropanol kako bi se uklonio višak neumrežene smole. Slijedi ispiranje pod mlazom vode te, ovisno o potrebi, naknadna obrada – u ovom slučaju naknadno umreživanje. Postupak naknadnog umreživanja proveden je u komori za umreživanje (Slika 5.6).



Slika 5.5. Radna podloga pisača s 3 proizvedena ispitna tijela

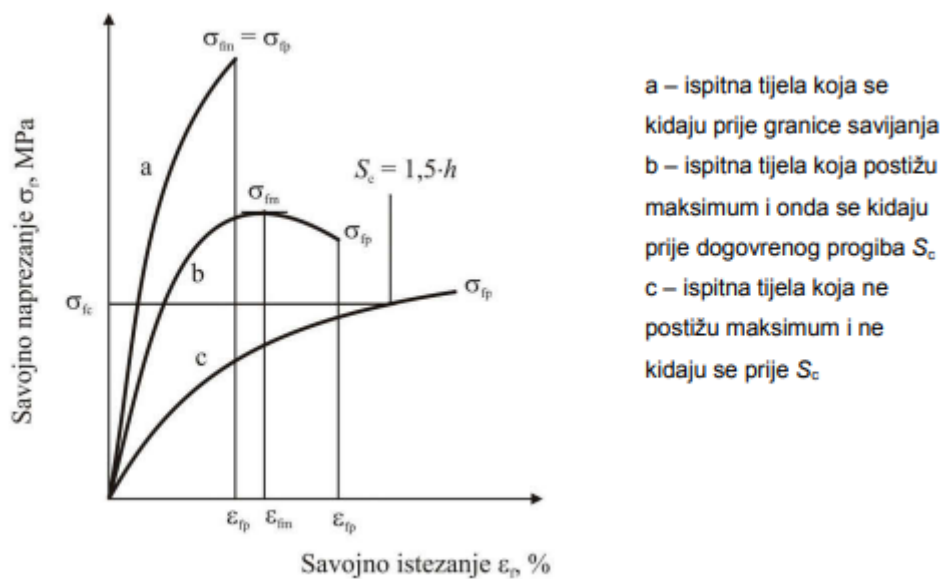


Slika 5.6. Komora za umreživanje

5.1.3. Ispitivanje savojnih svojstava

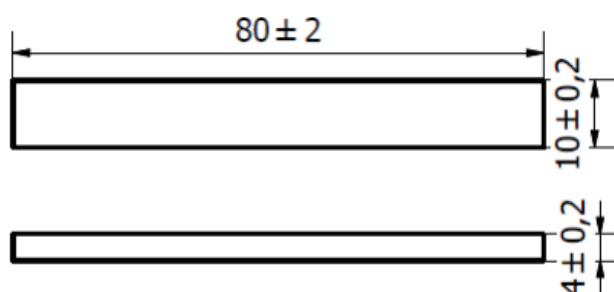
Ispitivanjem savojnih svojstava mogu se odrediti sljedeća svojstva (Slika 5.7).

- *savojno naprezanje* σ_f [MPa] – nominalno naprezanje vanjskog ruba površine ispitnog tijela mjereno na sredini ispitnog tijela
- *prekidno savojno naprezanje* σ_{fp} [Mpa] – savojno naprezanje kod pucanja ispitnog tijela
- *savojna čvrstoća* σ_{fm} [MPa] – maksimalno savojno naprezanje na ispitnom tijelu za vrijeme ispitivanja
- *konvencionalna granica savijanja* σ_{fc} [MPa] – dogovorena granica savijanja kod dogovorenog progiba S_c
- *progib* S [mm] – razmak kod kojeg gornja ili donja površina ispitnog tijela na sredini odstupa od originalnog dijela za vrijeme savojnog ispitivanja
- *dogovoreni progib* S_c [mm] – progib koji iznosi 1,5 puta debljine ispitnog tijela, h . Odgovara savojnom istezanju od 3,5 %
- *savojno istezanje* ε_f [%] – nominalna promjena duljine na sredini vanjske površine ispitnog tijela
- *prekidno savojno istezanje* ε_{fp} [%] – savojno istezanje kod kidanja ispitnog tijela



Slika 5.7. Krivulja savojnog naprezanja – istezanja i progib S

Na slici 5.8 prikazan je 2D model ispitnog tijela za određivanje savojnih svojstava.



Slika 5.8. Ispitno tijelo za određivanje savojnih svojstava [30]

Ispitivanje se provodi prema normi HRN EN ISO 178:2019. Duljina ispitnog tijela iznosi $l = 80 \pm 2$ mm, širina ispitnog tijela iznosi $b = 10 \pm 0,2$ mm, a debljina ispitnog tijela iznosi $h = 4 \pm 0,2$ mm.

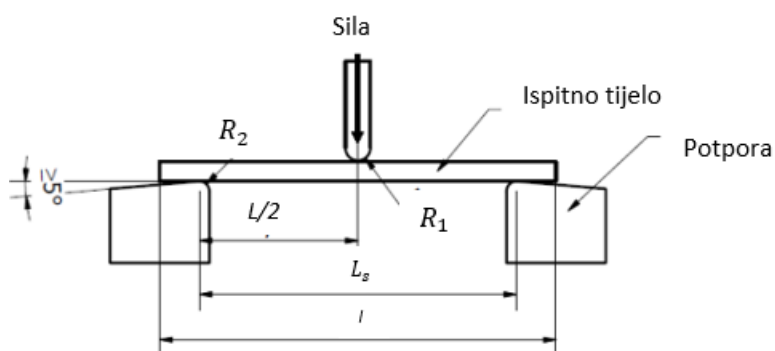
Ispitivanje savojnih svojstava provedeno je na univerzalnoj kidalici *Shimadzu AGS – X*, maksimalne sile 10 000 N (Slika 5.9), također prema normi HRN EN ISO 178:2019, na dva

ispitna tijela, pri čemu je vrijeme naknadnog umreživanja prvog ispitnog tijela iznosilo 0 s, a vrijeme umreživanja drugog ispitnog tijela 540 s, odnosno 9 min.



Slika 5.9. Kidalica

Postupak ispitivanja provodi se tako da se ispitno tijelo najprije postavljaju na oslonce uređaja za trotočkasto ispitivanje savojne čvrstoće (Slika 5.10) nakon čega slijedi opterećenje silom savijanja na sredini ispitnog tijela, koja se konstantno povećava do pojave loma ili dok progib ne dosegne dogovorenu vrijednost S_c .



Slika 5.10. Naprava za ispitivanje savojnih svojstava [30]

pri čemu je: L_s [mm] – razmak između oslonaca, l [mm] – duljina ispitnog tijela, $R_1 = 5 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ – za ispitna tijela debljine $\leq 3 \text{ mm}$, $R_2 = 5 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ – za ispitna tijela debljine $> 3 \text{ mm}$

Razmak između oslonaca izračunava se pomoću jednadžbe (1): [30]

$$L_s = (16 \pm 1) \cdot \bar{h} \quad (1)$$

pri čemu je: L_s [mm] – razmak između oslonaca, $\bar{h}$ [mm] – aritmetička sredina debljina svih ispitnih tijela

Savojno naprezanje računa se prema jednadžbi (2): [30]

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot L_s}{b \cdot h^2} \quad (2)$$

Istezanje uslijed savojnog opterećenja računa se prema jednadžbi (3): [30]

$$\varepsilon_f = \frac{6 \cdot S \cdot h}{L_s^2} \quad (3)$$

pri čemu je: σ_f [MPa] – savojno naprezanje, F [N] – sila, L_s [mm] – razmak između oslonaca, b [mm] – širina ispitnog tijela, h [mm] – debljina ispitnog tijela, S [mm] – progib ispitnog tijela, ε_f [%] – savojno istezanje.

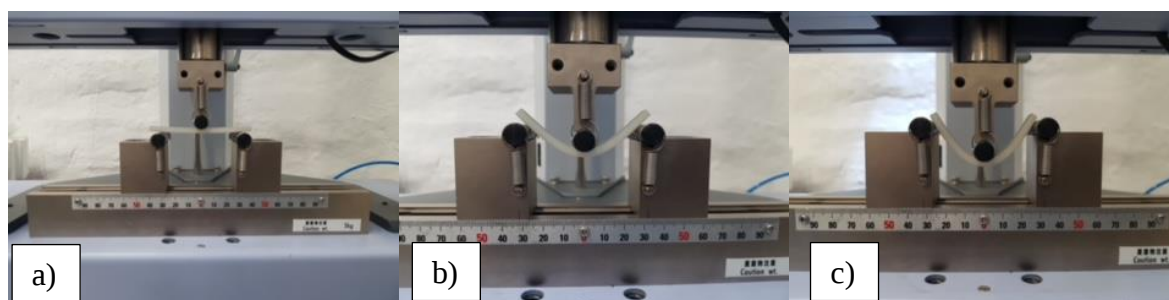
Pomoću vrijednosti progiba S_1 i S_2 , koji su izmjereni pri vrijednostima savojnih istezanja $\varepsilon_{f1} = 0,05$ i $\varepsilon_{f2} = 0,25$, računa se model savitljivosti prema jednadžbama (4) i (5): [30]

$$S_i = \frac{\varepsilon_{fi} \cdot L_s^2}{6h} \quad (4)$$

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (5)$$

pri čemu je: S [mm] – progib, ε_f [%] – savojno istezanje, L_s [mm] – razmak između oslonaca, h – debljina ispitnog tijela [mm], E_f [MPa] – modul savitljivosti, σ_{f2} – savojno naprežanje mjereno na progibu S_2 [MPa], σ_{f1} – savojno naprežanje mjereno na progibu S_1 [MPa].

Slika 5.11 prikazuje postupak ispitivanja savojnih svojstava epruvete.



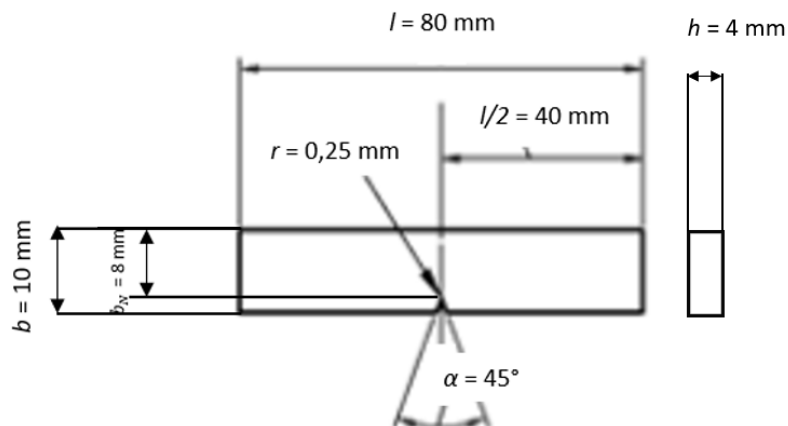
Slika 5.11. Ispitivanje savojnih svojstava epruvete – a) početak; b) sredina; c) kraj

Najprije su izmjerene dimenzije ispitnih tijela, širina b i visina h , koje se nalaze u prilogu.

Nakon mjerenja dimenzija na 3 mjesta izračunavaju se srednje vrijednosti dimenzija na temelju kojih se izračunavaju vrijednosti savojnih svojstava. Ispitivanje je provedeno pri sobnoj temperaturi 22 °C i vlažnosti zraka 44 %. Brzina opterećenja podešena je na $v = 5$ mm/min, a razmak između oslonaca $L_s = 64$ mm. Ispitno tijelo opterećeno je silom sve do loma.

5.1.4. Ispitivanje žilavosti

Slika 5.12 prikazuje 2D model ispitnog tijela za ispitivanje žilavosti s V zarezom.

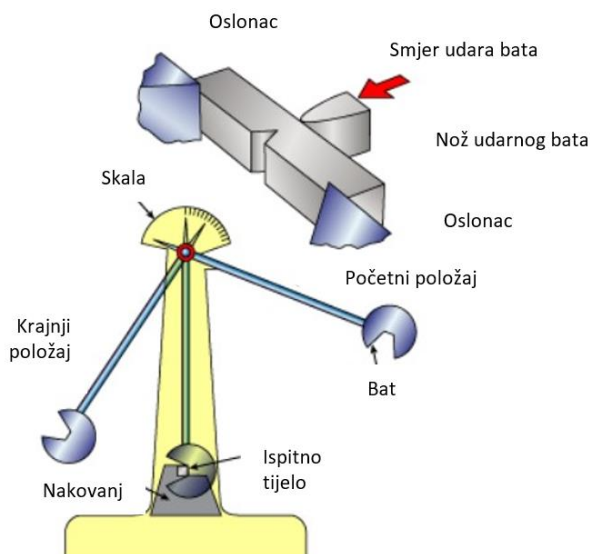


Slika 5.12. Epruveta za ispitivanje svojstava žilavosti po Charpyju [31]

Ispitivanje žilavosti prema Charpyju provedeno je prema normi HRN EN ISO 179-2:2020., pri čemu je: l [mm] – duljina ispitnog tijela, b [mm] – širina ispitnog tijela, h [mm] – debljina ispitnog tijela, α [°] – kut zareza, b_N [mm] – visina ispod zareza, r [mm] – polumjer zakrivljenosti vrha zareza, $l/2$ [mm] – udaljenje ravnine simetrije zareza i uzdužne osi ispitnog tijela.

Dimenzije ispitnih tijela za ispitivanje žilavosti nalaze se u prilogu.

Svojstva žilavosti određena su ispitivanjem udarne energije loma pomoću Charpyjevog bata (Slika 5.13).



Slika 5.13. Shematski prikaz ispitivanja udarnog rada loma po Charpyju [31]

Ispitivanje započinje postavljanjem bata u početni položaj na određenu visinu pri kojoj bat posjeduje potencijalnu energiju. Nakon toga bat se ispušta te udara u ispitno tijelo čime dolazi do pretvorbe potencijalne energije u kinetičku energiju. Krajnji položaj bata je na visini nižoj od početnog položaja s obzirom da se dio energije utrošio na lom ispitnog tijela. Temeljem razlike potencijalnih energija bata u početnom i krajnjem položaju određuje se udarna energija loma, koja je jednaka energiji utrošenoj na lom ispitnog tijela te se očitava na mjernoj skali.

Savojna žilavost po Charpyju računa se prema jednadžbi (6): [31]

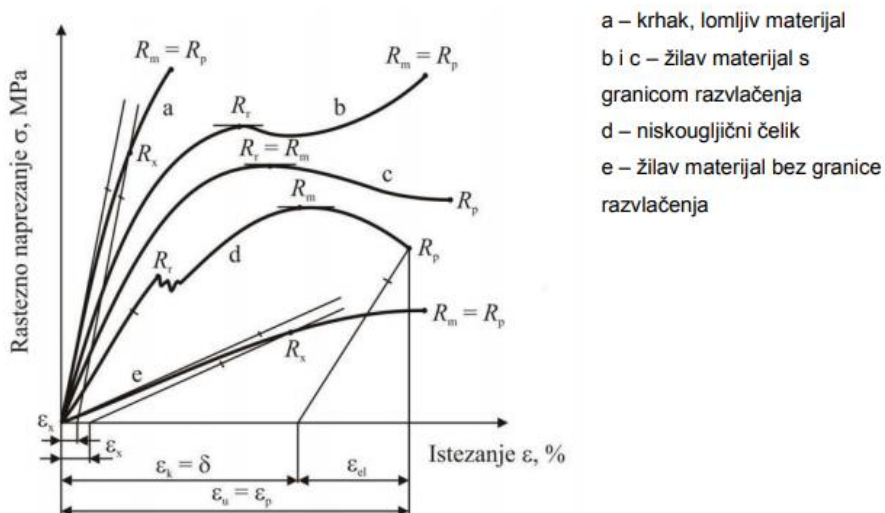
$$a_{CN} = \frac{E_c}{b_N \cdot h} \quad (6)$$

pri čemu je: a_{CN} [kJ/m²] – savojna žilavost po Charpyju za ispitna tijela sa zarezom, E_c [J] – energija, b_N [mm] – visina ispod zareza, h [mm] – debljina ispitnog tijela

5.1.5. Ispitivanje rasteznih svojstava

Ispitivanjem rasteznih svojstava mogu se odrediti sljedeća svojstva (slika 5.14): [32]

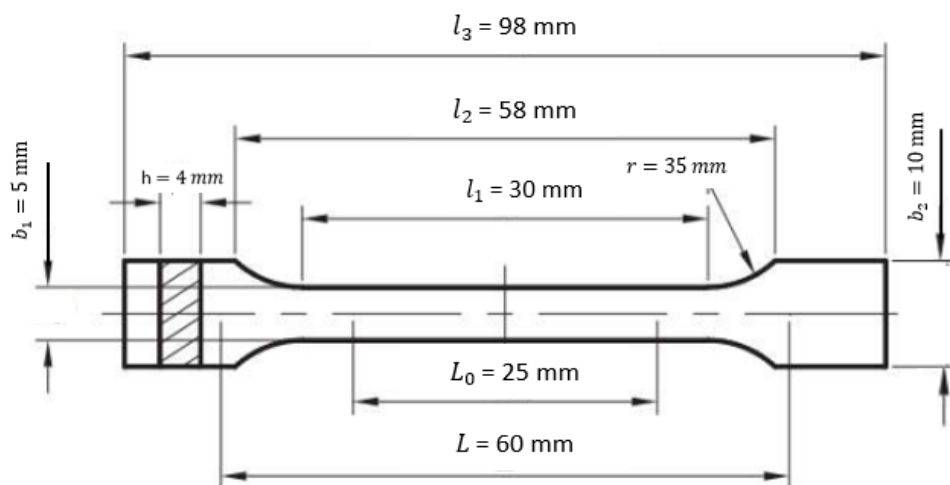
- *mjerna duljina* L_0 [mm] – početna udaljenost između umjerne crte na središnjem dijelu ispitnog tijela
- *brzina ispitivanja* v [mm/min] – brzina kidalice za vrijeme ispitivanja
- *rastezno naprezanje* R [MPa] – rastezna sila po jedinici površine na presjeku ispitnog tijela u bilo kojem trenutku ispitivanja, unutar mjerne duljine
- *granica razvlačenja* R_r [MPa] – naprezanje izazvano djelovanjem rastezne sile na početnu površinu presjeka ispitnog tijela
- *konvencionalna granica razvlačenja* R_x [MPa] – naprezanje koje izaziva unaprijed određenu vrijednost trajnog istezanja od x %. Kod polimera vrijednost trajnog istezanja prema dogovoru iznosi 0,1 % ili 1 %. Određuje se kod materijala koji nemaju izraženu granicu razvlačenja.
- *rastezna čvrstoća* R_m [MPa] – naprezanje izazvano djelovanjem maksimalne sile na početnu površinu presjeka ispitnog tijela
- *prekidna čvrstoća* R_p [MPa] – naprezanje izazvano djelovanjem prekidne sile na početnu površinu presjeka ispitnog tijela
- *konačno istezanje* $\varepsilon_k = \delta$ [%] - omjer između konačnog produljenja i početne mjerne duljine ispitnog tijela
- *ukupno istezanje ili prekidno istezanje* $\varepsilon_u = \varepsilon_p$ [%] - omjer između ukupnog (prekidnog) produljenja i početne mjerne duljine ispitnog tijela
- *modul rastezljivosti* E [MPa] – omjer razlike naprezanja $R_2 - R_1$ i odgovarajućeg istezanja $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$; pri čemu je $\varepsilon_2 = 0,25$ i $\varepsilon_1 = 0,05$



Slika 5.14. Krivulje rasteznog naprezanja – istezanja [32]

Slika 5.15 prikazuje 2D model ispitnog tijela za ispitivanje rasteznih svojstava. Ispitivanje rasteznih svojstava određuje se prema normi HRN EN ISO 527-2:2012.

Zbog malih dimenzija komore 3D pisaa primjenjuje se ispitno tijelo tip 1BA, gdje je debljina $h = 4$ mm uzeta da bude iste debljine kao i ispitna tijela za određivanje savojnih svojstava i žilavosti.



Slika 5.15. Ispitno tijelo za ispitivanje rasteznih svojstava [32]

Pri čemu je:

l_3 [mm] – ukupna duljina

l_1 [mm] – duljina uskog paralelnog dijela

r [mm] – polumjer

l_2 [mm] – udaljenost između proširenog dijela

b_2 [mm] – širina dijela koji se steže u čeljusti naprave

b_1 [mm] – širina uskog dijela (ispitnog tijela)

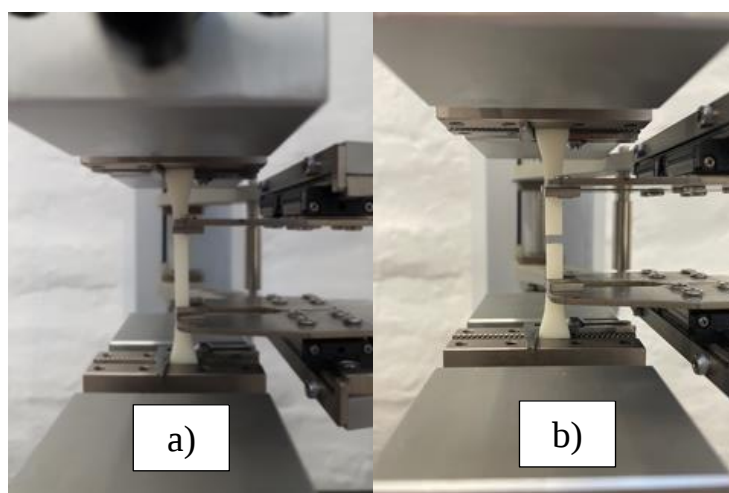
h [mm] – debljina

L_0 [mm] – mjerna duljina

L [mm] – početna udaljenost između čeljusti naprave

Ispitivanje rasteznih svojstava provedeno je, kao i ispitivanje savojnih svojstava, na univerzalnoj kidalici *Shimadzu AGS – X* (slika 5.9).

Postupak ispitivanja rasteznih svojstava (Slika 5.16) započinje mjerenjem dimenzija ispitnih tijela – širine b i debljine h , na trima različitim mjestima ispitnog tijela. Dimenzije ispitnih tijela nalaze se u prilogu. Slijedi izračunavanje srednjih vrijednosti dimenzija ispitnih tijela, temeljem kojih se određuju rastezna svojstva. Tijekom ispitivanja ispitna tijela stežu se u čeljusti kidalice i kontinuirano opterećuju rasteznom silom, F pri čemu se zabilježavaju iznosi sila i odgovarajućeg produljenja. Ispitivanje je provedeno pri sobnoj temperaturi 22 °C i vlažnosti zraka 44 %. Brzina ispitivanja podešena je na $v = 2$ mm/min.



Slika 5.16. Ispitivanje rasteznih svojstava: a) početak ispitivanja, b) kraj ispitivanja

Rastezna čvrstoća računa se pomoću jednadžbe (7): [32]

$$R_m = \frac{F_{max}}{A_0} \quad (7)$$

pri čemu je:

R_m [MPa] – rastezna čvrstoća

F_{max} [N] – maksimalna sila

A_0 [mm²] – površina početnog poprečnog presjeka ispitnog tijela

Ukupno istezanje se računa prema jednadžbi (8): [32]

$$\varepsilon_u = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_{kon} - l_{poč}}{l_0} \quad (8)$$

pri čemu je:

ε_u [%] – ukupno istezanje

Δl [mm] – produljenje

l_0 [mm] – početna mjerna duljina ispitnog tijela

Modul rasteznosti računa se prema jednadžbi (9): [32]

$$E = \frac{R_2 - R_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (9)$$

pri čemu su:

R_2 i R_1 – rastezna naprezanja za istezanja ε_2 i ε_1 ($\varepsilon_2 = 0,25$, $\varepsilon_1 = 0,05$)

5.1.6. Planiranje i analiza pokusa

Suvremeno tržište postavlja visoke zahtjeve na sve aspekte kvalitete proizvodnih i tehnoloških procesa, stoga je upotreba različitih metoda kontrole i upravljanja kvalitetom neizbježna u projektiranju i provedbi proizvodnih procesa. Jedna od takvih metoda je metoda planiranja i analize pokusa, koja je vrlo učinkovita u pronalaženju optimalnih rješenja koja se odnose na funkcionalne značajke proizvoda te parametre odvijanja proizvodnih i tehnoloških procesa. Sukladno tome, proveden je plan pokusa u statističkom programu *DesignExpert*, pomoću metoda koje spadaju u tzv. metode odzivne površine, kako bi se dobili matematički modeli koji opisuju ovisnost rasteznih svojstava o vremenu naknadnog umreživanja. [33]

Najprije se pomoću statističke metode analize varijance (eng. *Analysis of Variance – ANOVA*) utvrđuje značajnost ulaznog faktora. Nakon što je utvrđeno da je ulazni faktor značajan provodi se regresijska analiza kojom se dobiva regresijski model koji opisuje odnos između ulaznih i izlaznih faktora. [33]

5.1.6.1. Analiza varijance - ANOVA

Analiza varijance je jedna od temeljnih metoda određivanja značajnosti utjecaja promatranih parametara (faktora) na proces. Primjenjuje se kada se želi utvrditi postoji li statistički značajna razlika između aritmetičkih sredina više populacija (osnovnih skupova), pri čemu se zaključuje pripadaju li uzorci istoj populaciji. Drugim riječima, uspoređuje se više prosječnih vrijednosti zavisne varijable odjednom te se pomoću *F*-testa donosi zaključak o (ne)postojanju značajnih razlika između aritmetičkih sredina različitih populacija. Sukladno tome, nultom se hipotezom pretpostavlja da određeni faktor ne djeluje značajno na promatranu varijablu (proces), odnosno da su prosjeci svih populacija jednaki, dok se alternativnom hipotezom pretpostavlja suprotno. Nakon definiranja hipoteza slijedi testiranje, tj. izračunavanje testne veličine, u ovom slučaju *F*-omjer. U postupku analize bitno je pretpostaviti da je raspodjela promatrane varijable normalno distribuirana. S obzirom da se promatrani parametri (nezavisne varijable) nazivaju faktorima razlikujemo jednofaktorsku, dvofaktorsku ili višefaktorsku analizu varijance. [34]

U radu je jedini promatrani utjecajni faktor vrijeme naknadnog umreživanja te je sukladno tome provedena jednofaktorska analiza varijance.

Model analize varijance (Slika 5.17) u slučaju jednog utjecajnog faktora opisan je izrazom (10): [34]

$$x_{ij} = \mu + \Delta \bar{x}_j + \varepsilon_{ij} \quad (10)$$

pri čemu je:

x_{ij} – vrijednost *i*-tog mjerenja u *j*-tom stupcu (odzivna varijabla)

μ – aritmetička sredina svih podataka

$\Delta \bar{x}_j$ – doprinos aritmetičke sredine *j*-tog uzorka

ε_{ij} – slučajno odstupanje unutar uzorka (pogreška)

Redni broj mjerenja	uzorci						
	1	2	3	...	j	...	k
1	x_{11}	x_{21}			...		x_{k1}
2	x_{12}	$\ddots$			$\vdots$		
3	$\vdots$		$\ddots$		$\vdots$		
$\vdots$	$\vdots$			$\ddots$	$\vdots$		
i	...	...	...	...	x_{ij}		
$\vdots$							
n_j							
$\sum_{i=1}^{n_j} x_{ij}$	$\sum_{i=1}^{n_j} x_{i1}$	$\sum_{i=1}^{n_j} x_{i2}$	...	...	$\sum_{i=1}^{n_j} x_{ij}$	...	$\sum_{i=1}^{n_j} x_{ik}$
$\bar{x}_j$	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	...	...	$\bar{x}_j$	...	$\bar{x}_k$

Slika 5.17. Model analize varijance [34]

Hipoteza H_0 : $\Delta \bar{x}_1 = \Delta \bar{x}_2 = \Delta \bar{x}_k = 0$

Hipoteza H_1 : barem jedan $\Delta \bar{x}_j \neq 0$

Za provjeru hipoteze potrebno je odrediti dvije nezavisne varijance (s_1 i s_2) kako bi se formirao F -test (11): [34]

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (11)$$

pri čemu je:

s_1 – prosječno kvadratno odstupanje (varijanca) između uzoraka

s_2 – prosječno kvadratno odstupanje (varijanca) unutar uzoraka

Prosječno kvadratno odstupanje računa se pomoću jednadžbe (12): [34]

$$s^2 = \frac{\sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \mu)^2}{N-1} \quad (12)$$

pri čemu je:

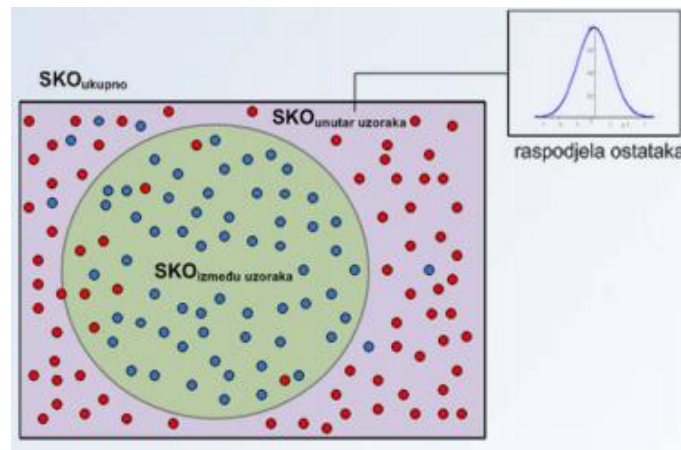
s – prosječno kvadratno odstupanje od aritmetičke sredine

x_{ij} – vrijednost i -tog mjerenja u j -tom stupcu

μ - aritmetička sredina svih podataka

N – ukupni broj podataka.

Ukupno prosječno kvadratno odstupanje (izvor varijacije) jednako je zbroju prosječnog kvadratnog odstupanja između uzoraka (nama poznato) i unutar uzoraka (koje se pretpostavlja da je prirodno, normalno distribuirano) (Slika 5.18) [34]



Slika 5.18. Izvori varijacija uzoraka [34]

SKO_{ukupno} predstavlja ukupnu sumu kvadrata odstupanja te se računa prema izrazu (13): [34]

$$SKO_{ukupno} = \sum_{i,j} (x_{ij} - \mu)^2 \quad (13)$$

$SKO_{unutar uzoraka}$ predstavlja sumu kvadrata odstupanja unutar uzoraka te se računa prema izrazu (14):

$$SKO_{unutar uzoraka} = \sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 \quad (14)$$

$SKO_{između uzoraka}$ predstavlja sumu kvadrata odstupanja između uzoraka te se računa prema izrazu (15):

$$SKO_{između uzoraka} = \sum_{i,j} (\bar{x}_j - \mu)^2 \quad (15)$$

Općenito vrijedi (16):

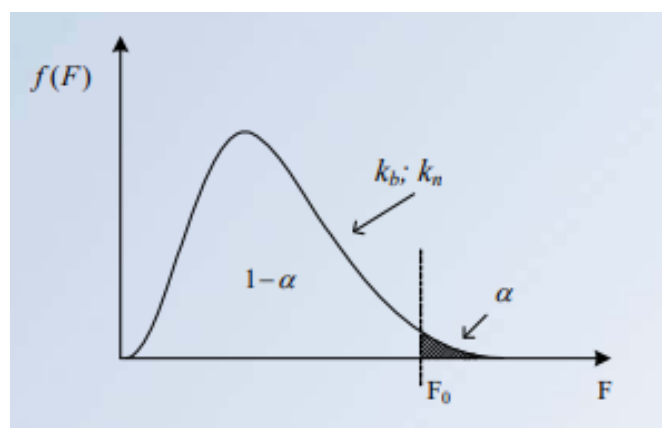
$$SKO_{ukupno} = SKO_{unutar\ uzoraka} + SKO_{između\ uzoraka} \quad (16)$$

Pomoću vrijednosti dobivenih pomoću izraza dobivaju se rezultati koji se unose u tablicu analize varijance.

Tablica 5.1. Tablica analize varijance [34]

Izvor varijacije	SKO	stupnjevi slobode	srednji kvadrat odstupanja	F
Između uzoraka (faktor)	$SKO_{između}$	$k - 1$	$s^2_{između}$	$s^2_{između} / s^2_{unutar}$
Unutar uzoraka (ostatak)	SKO_{unutar}	$N - k$	s^2_{unutar}	-
Ukupno	SKO_{ukupno}	$N - 1$	-	-

Ukoliko je dobivena vrijednost F veća od F_0 potrebno je odbaciti hipotezu H_0 , odnosno zaključuje se da je određeni faktor značajan, uz vjerojatnost pogreške, $\alpha = 0,01$ (slika 5.19).



Slika 5.19. F-test [34]

Vrijednost F_0 očituje se iz statističkih tablica, dok su k_b i k_n stupnjevi slobode između uzoraka i unutar uzoraka.

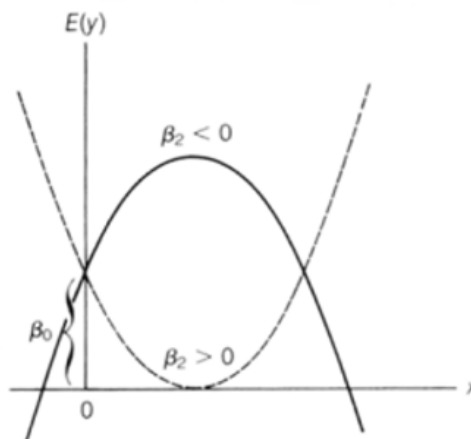
5.1.6.2. Regresijska analiza

Cilj regresijske analize je generiranje matematičkog modela, odnosno jednadžbe koja opisuje određeni proces na način da daje dobre procjene srednje vrijednosti zavisne varijable te točna

predviđanja budućih vrijednosti zavisne varijable za zadane vrijednosti nezavisnih varijabli.

Nezavisne varijable mogu biti kvalitativne ili kvantitativne. Kvantitativne varijable pretpostavljaju numeričke vrijednosti koje odgovaraju točkama na krivulji. [35]

Na slici 5.20 prikazan je regresijski model drugog reda s jednom nezavisnom varijablom.



Slika 5.20. Regresijski model drugog reda [35]

Model drugog reda opisuje se jednadžbom (17): [35]

$$E(y) = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 A^2 \quad (17)$$

pri čemu je:

$E(y)$ – odzivna (zavisna) varijabla

A – nezavisna varijabla

β_0 – y-sjecište, vrijednost od $E(y)$ kada je $x = 0$

β_1 – parametar pomaka

β_2 – stupanj zakrivljenosti

Regresijski model trećeg reda s jednom nezavisnom kvantitativnom varijablom opisan je jednadžbom (18): [35]

$$E(y) = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 A^2 + \beta_3 A^3 \quad (18)$$

5.2. Predpokus

Kao donja granica vremena naknadnog umreživanja uzeto je trajanje od 0 minuta, dok je gornja granica postavljena na 9 minuta, s obzirom da je pri tom vremenu uočena promjena boje ispitnog tijela, što nije prihvatljivo.

5.2.1. Rezultati ispitivanja savojnih svojstava

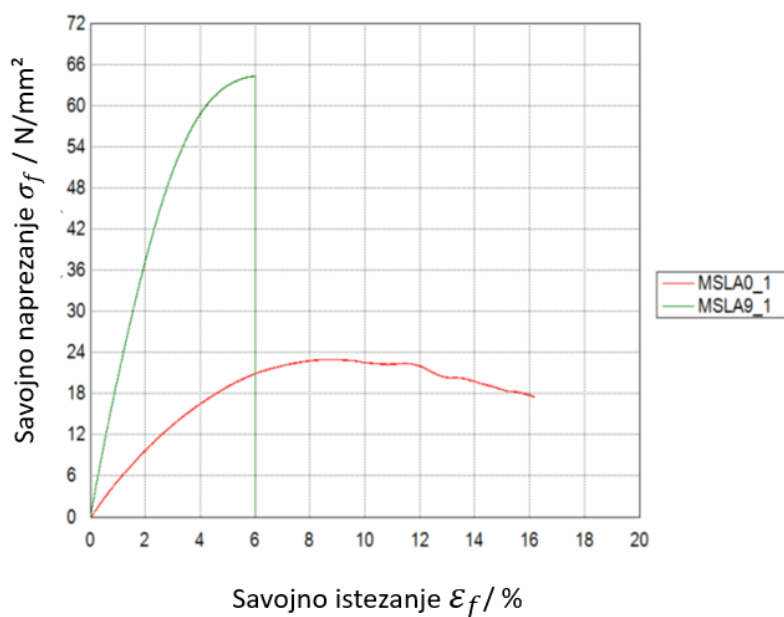
Tablica 5.2 prikazuje rezultate savojnog ispitivanja.

Tablica 5.2. Rezultati savojnog ispitivanja

Ispitno tijelo	$F_{\max} / \text{N}$	$\sigma_{\text{fm}} / \text{N/mm}^2$	$E_f / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_{\text{fp}} / \%$	$S_{\max} / \text{mm}$
MSLA0	45,64	22,97	590,59	-	-
MSLA9	127,19	64,27	2165,39	6,02	9,51

pri čemu je oznakom MSLA0 označeno ispitno tijelo koje nakon izrade na 3D pisaču nije naknadno umreženo, a oznakom MSLA9 ispitno tijelo koje je naknadno umreženo 9 min.

Slika 5.21 prikazuje dijagram savojnog naprezanja – istezanja.



Slika 5.21. Dijagram savojno naprezanje – istezanje

Iz dijagrama se može zaključiti da vrijeme naknadnog umreživanja ima značajan utjecaj na savojna svojstva tvorevina. Ispitno tijelo oznake MSLA0_1 kod kojeg je izostavljeno naknadno umreživanje pokazalo je uslijed jednakog savojnog opterećenja puno više savojno istezanje nego ispitno tijelo oznake MSLA0_9 kod kojeg je provedeno naknadno umreživanje u trajanju od 9 minuta. Kod ispitnog tijela oznake MSLA0_1 nije uopće došlo do loma, odnosno nije ostvareno prekidno savojno istezanje. Međutim, ispitno tijelo oznake MSLA0_9 ima približno tri puta višu vrijednost savojne čvrstoće $\sigma_{fmax} = 64,27 \text{ N/mm}^2$ i modula savitljivosti $E_f = 2165,39 \text{ N/mm}^2$, nego ispitno tijelo MSLA0_1 kod kojeg je $\sigma_{fmax} = 22,97 \text{ N/mm}^2$ i $E_f = 590,589 \text{ N/mm}^2$. Za savijanje ispitnog tijela MSLA0_9 primjenjena je skoro 3 puta veća maksimalna sila ($F_{max} = 127,19 \text{ N}$) u odnosu na savijanje ispitnog tijela MSLA0_1 ($F_{max} = 45,64 \text{ N}$).

5.2.2. Rezultati ispitivanja žilavosti

Tablicom 5.3 prikazani su rezultati ispitivanja svojstava žilavosti po Charpyju.

Tablica 5.3. Rezultati ispitivanja svojstava žilavosti po Charpyju

Ispitno tijelo sa zarezom	E_c / J	$a_{CN} / \text{J/mm}^2$
MSLA_0	0,19	0,0053
MSLA_9	0,13	0,0035

Iz rezultata se može zaključiti da vrijeme naknadnog umreživanja utječe i na svojstvo žilavosti, tako što se s porastom vremena umreživanja žilavost snizuje.

5.2.3. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava

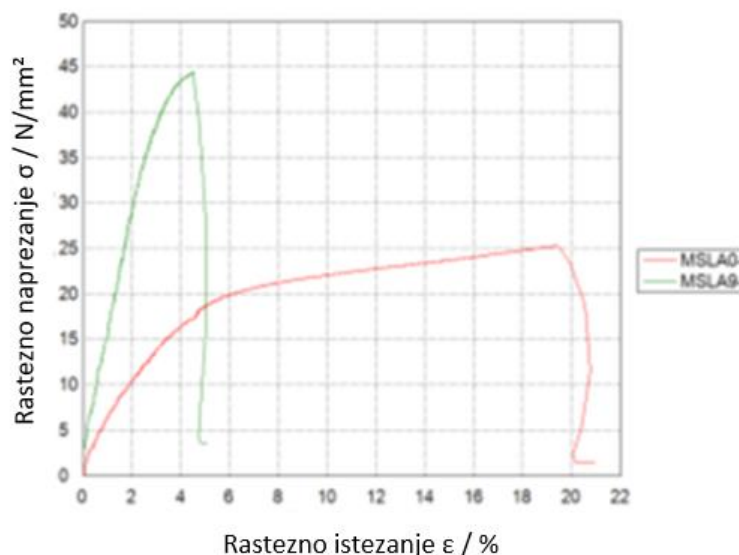
Tablicom 5.4 prikazani su rezultati ispitivanja rasteznih svojstava.

Tablica 5.4. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava - predpokus

Ispitno tijelo	F_{max} / N	$R_m / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_p / \%$	$E / \text{N/mm}^2$
MSLA0	561,31	25,30	19,43	520,08

MSLA9	992,60	44,36	4,54	1274,24
-------	--------	-------	------	---------

Na slici 5.22 prikazan je dijagram rasteznog naprezanja – istezanja.



Slika 5.22. Dijagram rastezno naprezanje – istezanje

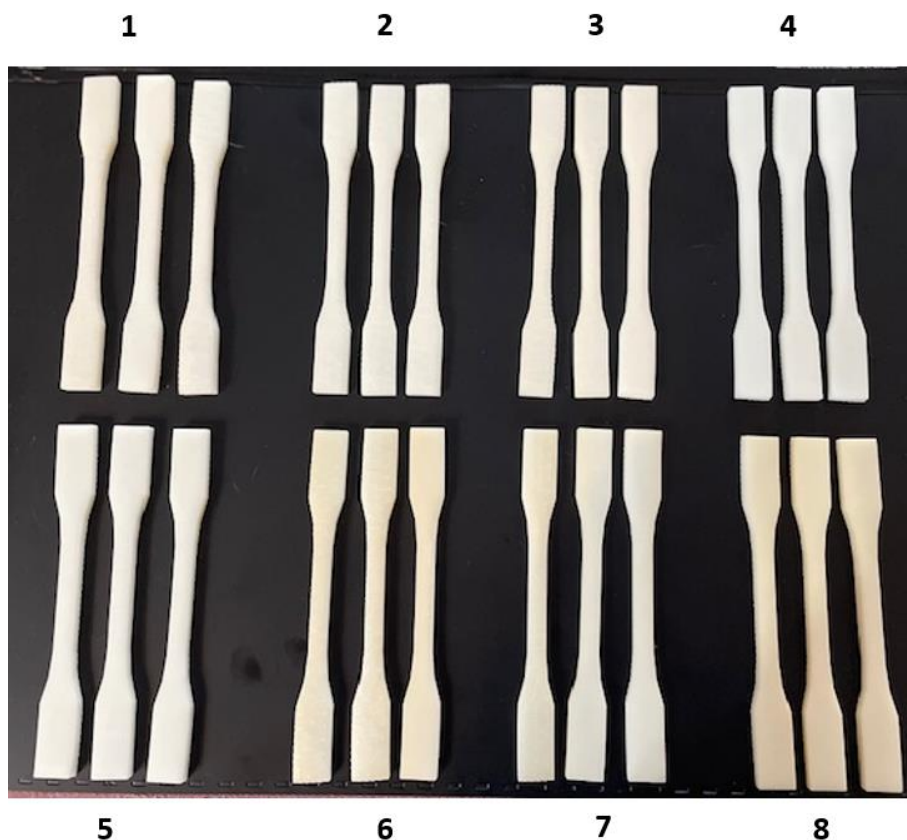
Iz rezultata ispitivanja te iz dijagrama može se zaključiti da vrijeme naknadnog umreživanja također utječe na rastezna svojstva ispitnih tijela. Vrijednosti maksimalne sile, rastezne čvrstoće i modula rasteznosti približno su dvostruko više kod naknadnog umreživanja. Kada je riječ o ukupnoj istezljivosti, vrijeme naknadnog umreživanja snižava istezanje te je uočena 5 puta niž vrijednost.

Iz dijagrama se još može uočiti da se vrijednosti rastezne čvrstoće i prekidne čvrstoće nalaze u istim točkama.

5.3. Glavni pokus

Detaljnim planom pokusa određena su stanja pokusa s pripadajućim vremenima naknadnog umreživanja ispitnih tijela. Broj potrebnih ispitnih tijela definiran je normom te treba biti minimalno 5, no s obzirom na vrijeme izrade i cijenu materijala odlučeno je provesti ispitivanja na 3 ispitna tijela po svakom stanju pokusa.

Sukladno tome proizvedeno je 24 ispitnih tijela (Slika 5.23) grupiranih u 8 stanja pokusa po tri ispitna tijela pri čemu je mijenjano vrijeme naknadnog umreživanja. Ispitna tijela proizvedena su jednakim postupkom kao i ispitna tijela proizvedena za potrebe predpokusa, opisanim u poglavlju 5.1 Nakon toga je provedeno ispitivanje rasteznih svojstava na način opisan u poglavlju 5.1.5. te su analizirani rezultati.



Slika 5.23. 24 ispitnih tijela

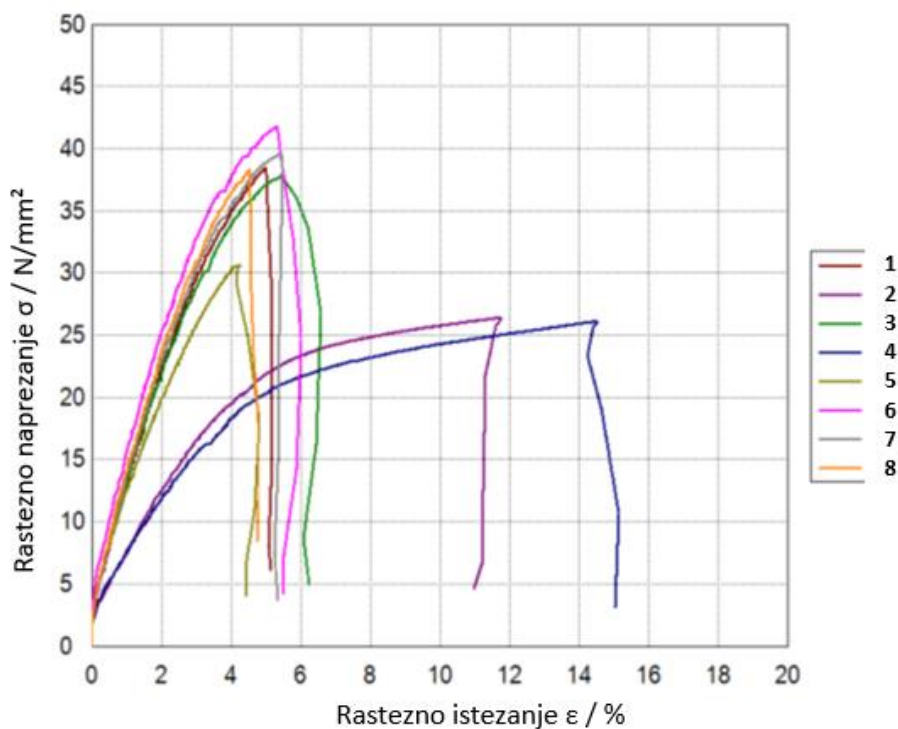
Iz slike se može uočiti da s povećanjem vremena naknadnog umreživanja dolazi do sve veće promjene boje (tamnjenja) ispitnih tijela. Iz tog razloga, ukoliko je bijela boja jedan od osnovnih zahtjeva konačne tvorevine, vrijeme umreživanja trebalo bi ograničiti na približno 6 minuta.

Dimenzije ispitnih tijela i potpuni rezultati ispitivanja nalaze se u prilogu. dok u tablicom 5.5 prikazane srednje vrijednosti rezultata ispitivanja rasteznih svojstava za svaku od 8 grupa ispitnih tijela s pripadajućim vremenima naknadnog umreživanja uz navođenje standardne devijacije.

Tablica 5.5. Plan pokusa s rezultatima ispitivanja rasteznih svojstava

Stanje pokusa	Faktor A	R_m , N/mm ²	ε_p , %	E , N/mm ²
1	4,30	$38,468 \pm 2,33$	$5,016 \pm 0,31$	$1041,06 \pm 48,74$
2	0	$26,375 \pm 3,58$	$11,779 \pm 0,19$	$501,009 \pm 107,29$
3	4,30	$37,797 \pm 2,85$	$5,451 \pm 1,20$	$1011,16 \pm 107,71$
4	0	$26,097 \pm 1,05$	$14,577 \pm 4,60$	$494,14 \pm 140,61$
5	2,25	$30,612 \pm 1,43$	$4,264 \pm 0,67$	$829,106 \pm 34,86$
6	9	$41,773 \pm 1,33$	$5,341 \pm 0,54$	$1095,14 \pm 68,47$
7	6,25	$39,634 \pm 1,78$	$5,452 \pm 0,66$	$1049,00 \pm 164,71$
8	9	$38,328 \pm 6,44$	$4,556 \pm 1,30$	$1095,74 \pm 86,56$

Na slici 5.24 prikazan je dijagram rasteznog naprezanja – istezanja (krivulje srednjih vrijednosti).



Slika 5.24. Dijagram rasteznog naprezanja – istezanja (krivulje srednjih vrijednosti)

Iz rezultata se može zaključiti da s porastom vremena naknadnog umreživanja rastu rastezna čvrstoća i modul rasteznosti, dok se prekidno/ukupno istezanje naglo smanjuje, a zatim zadržava približno jednaku vrijednost nezavisno da li je naknadno umreživanje 4, 5, 6 ili 9 minuta. Iz dijagrama se može uočiti da su kod svih ispitnih tijela rastezna čvrstoća i prekidna čvrstoća u istoj točki ($R_m = R_p$).

5.4. Analiza pokusa

5.4.1. Rastezna čvrstoća

Rezultati jednofaktorske analize varijance dobiveni statističkim programom *DesignExpert* za rasteznu čvrstoću prikazani su tablicom 5.6.

Tablica 5.6. Tablica analize varijance – rezultati rastezne čvrstoće

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	Varijabla F	Rizik odbacivanja hipoteze H_0 (prob > F) *
Model	259,01	2	129,51	53,61	0,0004

					značajan
A	229,55	1	229,55	95,02	0,0002
A ²	29,46	1	29,46	12,20	0,0174
Ostatak (eng. Residual)	12,08	5	2,42	-	
Odstupanje od modela (eng. Lack of fit)	5,90	2	2,95	1,43	0,3685 neznačajan
Pogreška (eng. Pure error)	6,18	3	2,06	-	
Ukupno	271,09	7	-	-	

*Ukoliko je vrijednost prob $> F$ manja od 0,05 faktor je značajan.

Iz rezultata analize varijance može se zaključiti da je odabrani model – model drugog reda ispravno odabran, s obzirom da se pokazalo da je faktor A – vrijeme naknadnog umreživanja značajan, a odstupanje od modela neznačajno.

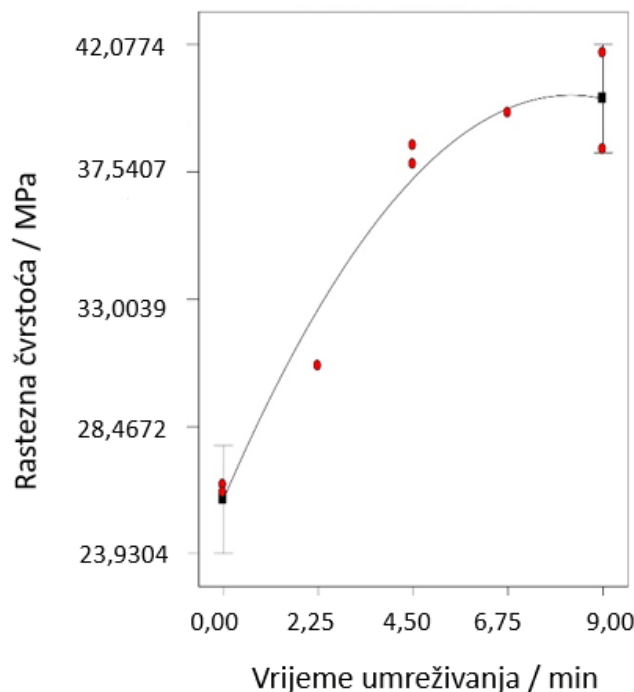
Regresijskom analizom dobiven je matematički model, koji povezuje vrijednosti rastezne čvrstoće s vremenom naknadnog umreživanja:

$$R_m = 25,862 + 3,498A - 0,212A^2$$

Matematički model moguće je zapisati i pomoću kodiranih vrijednosti:

$$R_m = 37,303 + 7,142A - 4,3A^2$$

Grafički prikaz matematičkog modela koji povezuje stvarne vrijednosti rastezne čvrstoće s vremenom naknadnog umreživanja prikazan je na slici 5.25.



Slika 5.25. Dijagram utjecaja vremena naknadnog umreživanja na rasteznu čvrstoću

Iz dijagrama se može zaključiti da s porastom vremena umreživanja rastu i vrijednosti rastezne čvrstoće.

5.4.2. Prekidno istezanje

Kod prekidnog istezanja provedena je analiza varijance na temelju modela trećeg reda, s obzirom da je kod modela drugog reda odstupanje od modela bilo preveliko, odnosno faktor A nije bio značajan.

Rezultati jednofaktorske analize varijance dobiveni statističkim programom *DesignExpert* za prekidno istezanje prikazani su tablicom 5.7.

Tablica 5.7. Tablica analize varijance – rezultati prekidnog istezanja

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	Varijabla F	Rizik odbacivanja hipoteze H_0 (prob $> F$) *
Model	98,66	3	32,89	20,05	0,0071 značajan

A	2,44	1	2,44	1,49	0,29
A ²	30,22	1	30,22	18,42	0,01
A ³	12,51	1	12,51	7,63	0,05
Ostatak (eng. Residual)	6,65	4	1,640	-	
Odstupanje od modela (eng. Lack of fit)	2,24	1	2,24	1,56	0,30 neznačajan
Pogreška (eng. Pure error)	4,32	3	1,43		
Ukupno	105,22	7	-	-	

*Ukoliko je vrijednost $\text{prob} > F$ manja od 0,05 faktor je značajan.

Iz rezultata analize varijance može se zaključiti da je odabrani model – model trećeg reda ispravno odabran, s obzirom da se pokazalo da je faktor A – vrijeme naknadnog umreživanja značajan, a odstupanje od modela neznačajno.

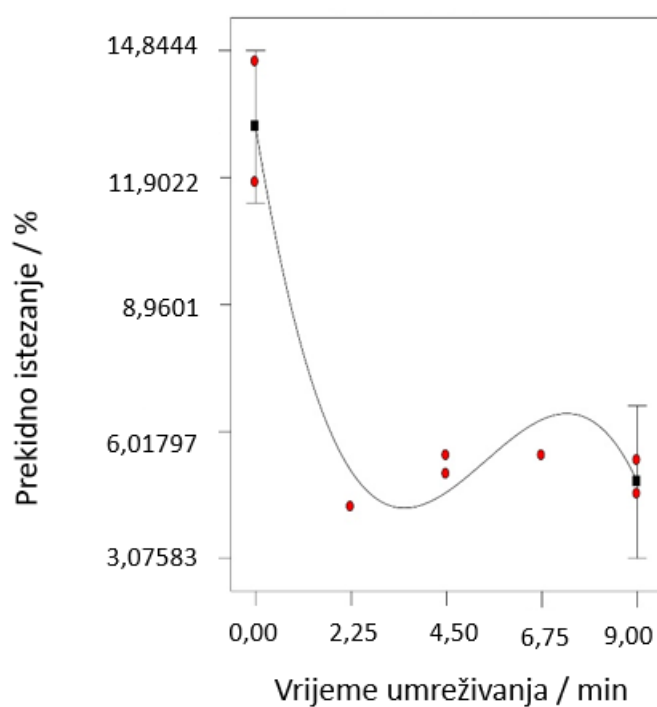
Regresijskom analizom dobiven je matematički model, koji povezuje vrijednosti prekidnog istezanja s vremenom naknadnog umreživanja:

$$\varepsilon_p = 13,075 - 5,993A + 1,263A^2 - 0,077A^3$$

Matematički model moguće je zapisati i pomoću kodiranih vrijednosti:

$$\varepsilon_p = 4,606 + 2,958A + 4,355A^2 - 7,073A^3$$

Grafički prikaz matematičkog modela koji povezuje stvarne vrijednosti prekidnog istezanja s vremenom naknadnog umreživanja prikazan je na slici 5.26.



Slika 5.26. Dijagram utjecaja vremena naknadnog umreživanja na prekidno istezanje

Iz dijagrama se može zaključiti da se s porastom vremena umreživanja vrijednosti prekidnog istezanja najprije naglo smanjuju, a zatim se zadržavaju na približno jednakim vrijednostima.

5.4.3. Modul rasteznosti

Kao i kod prekidnog istezanja i ovdje je provedena analiza varijance na temelju modela trećeg reda, s obzirom da je kod modela drugog reda odstupanje od modela bilo preveliko, odnosno faktor A nije bio značajan.

Rezultati jednofaktorske analize varijance dobiveni statističkim programom *DesignExpert* za modul rasteznosti prikazani su tablicom 5.8.

Tablica 5.8. Tablica analize varijance – rezultati modula rasteznosti

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	Varijabla F	Rizik odbacivanja hipoteze H_0 (prob $> F$) *
Model	457349,1	3	152449,7	387,37	$< 0,0001$ značajan
A	10453,5	1	10453,5	26,56	0,0067
A^2	75724,75	1	75724,75	192,41	0,0002
A^3	2776,94	1	2776,94	7,06	0,057
Ostatak (eng. Residual)	1574,21	4	393,55	-	
Odstupanje od modela (eng. Lack of fit)	1103,49	1	1103,50	7,03	0,077 neznačajan
Pogreška (eng. Pure error)	470,71	3	156,90		
Ukupno	458923,3	7	-	-	

*Ukoliko je vrijednost prob $> F$ manja od 0,05 faktor je značajan.

Iz rezultata analize varijance može se zaključiti da je odabrani model – model trećeg reda ispravno odabran, s obzirom da se pokazalo da je faktor A – vrijeme naknadnog umreživanja značajan, a odstupanje od modela neznačajno.

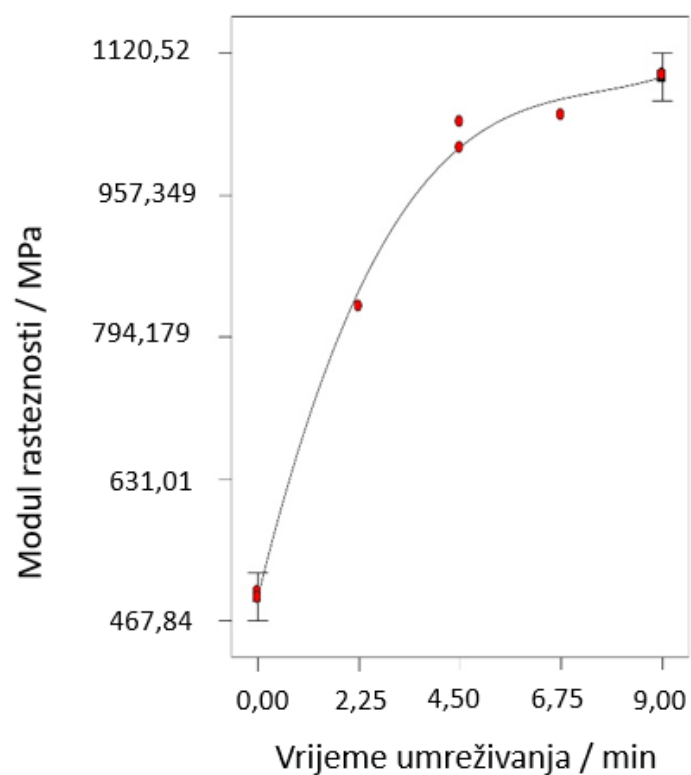
Regresijskom analizom dobiven je matematički model, koji povezuje vrijednosti modula rasteznosti s vremenom naknadnog umreživanja:

$$E = 495,244 + 210,150A - 26,378A^2 + 1,157A^3$$

Matematički model moguće je zapisati i pomoću kodiranih vrijednosti:

$$E = 1012,155 + 193,542A - 217,976A^2 + 105,393A^3$$

Grafički prikaz matematičkog modela koji povezuje stvarne vrijednosti modula rasteznosti s vremenom naknadnog umreživanja prikazan je na slici 5.27.



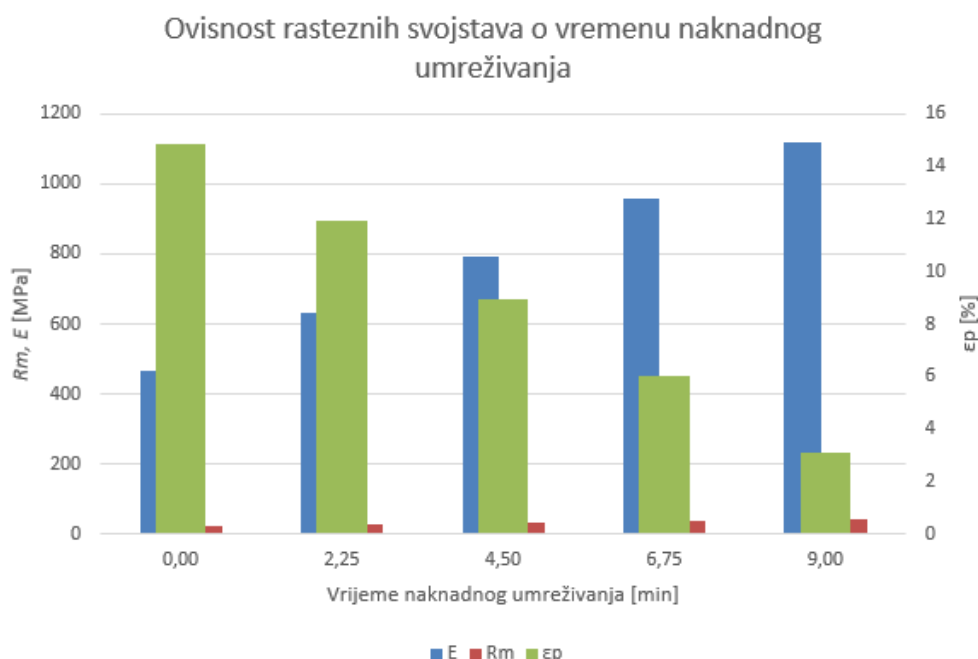
Slika 5.27. Dijagram utjecaja vremena naknadnog umreživanja na modul rasteznosti

Iz dijagrama se može zaključiti da se s porastom vremena umreživanja povisuju i vrijednosti modula rasteznosti.

6. RASPRAVA

Tijekom naknadne obrade tvorevina proizvedenih postupkom svjetlosnog očvršćivanja s LCD zaslonom moguće je podesiti različita vremena naknadnog umreživanja, koja utječu na rastezna svojstva konačnog proizvoda.

Iz rezultata ispitivanja rasteznih svojstava može se uočiti da vrijeme naknadnog umreživanja značajno utječe na sva tri promatrana svojstva – rasteznu čvrstoću, prekidno istežanje i modul rasteznosti (Slika 6.1).



Slika 6.1. Ovisnost rasteznih svojstava o vremenu naknadnog umreživanja

S porastom vremena umreživanja dolazi do povišenja vrijednosti rastezne čvrstoće i modula rasteznosti, dok se vrijednosti prekidnog istežanja snižavaju. Vrlo je važno uočiti da vrijeme naknadnog umreživanja utječe i na boju konačne tvorevine, zbog čega je pri planiranju proizvodnog procesa nužno odrediti koja se konačna svojstva žele postići, odnosno koja su svojstva od presudne važnosti za konačnu primjenu tvorevine.

Ukoliko je bijela boja konačnog proizvoda jedan od prioritetnih zahtjeva, predlažem da se vrijeme naknadnog umreživanja ograniči na maksimalno 6 minuta, s obzirom da je do tog trenutka promjena boje neznatna.

Primjenom planiranja i analize pokusa dobiveni su matematički modeli koji opisuju ovisnost rasteznih svojstava o vremenu naknadnog umreživanja.

Analizom varijance utvrđeno je da je vrijeme naknadnog umreživanja značajan faktor, tj. ulazni parametar koji utječe na promjenu izlaznog parametra – rasteznih svojstava.

Regresijskim modelom drugog reda dobiven je matematički model koji opisuje utjecaj vremena naknadnog umreživanja na rasteznu čvrstoću.

Regresijskim modelom trećeg reda dobiveni su matematički modeli koji opisuju utjecaj vremena naknadnog umreživanja na prekidno istezane i model rasteznosti.

Iz rezultata se može zaključiti da su odabrani modeli dobro postavljeni, odnosno da dobro opisuju međusobnu ovisnost izlazne varijable i faktora A.

Uvrštavanjem različitih vrijednosti faktora A u dobivene matematičke module moguće je direktno izračunati pripadajuću vrijednost izlazne varijable, što znatno olakšava podešavanje parametara proizvodnog procesa.

7. ZAKLJUČAK

Aditivni postupci proizvodnje predstavljaju interdisciplinarnu domenu, koja povezuje strojarstvo, računalno inženjerstvo te inženjerstvo materijala, čiji je razvoj imao je revolucionaran utjecaj na tehnološki svijet, prvenstveno na konstrukciju tvorevina i razvoj materijala, kao i njihovih multifunkcionalnih svojstava. S obzirom da se svaki postupak aditivne proizvodnje temelji na tri osnovna koraka – izradi računalnog 3D modela, rezanja tog modela u slojeve, te konačno izrade tvorevine slaganjem sloja na sloj, može se reći da je tim postupcima danas moguće proizvesti bilo koji trodimenzionalni objekt. Upravo iz tog razloga je primjena aditivnih postupaka proizvodnje sve raznovrsnija te danas obuhvaća brojne grane industrije, kao što su, primjerice, automobilska, zrakoplovna, tekstilna, ali također se odnosi i na medicinu, elektroniku, izradu nakita i brojna ostala područja. Jedna od značajnijih skupina postupaka aditivne proizvodnje su postupci temeljeni na fotopolimerizaciji materijala u komori, koji osiguravaju visoke brzine izrade te visoku preciznost i kvalitetu površine. S obzirom na veliku raznovrsnost ovih postupaka, na čijem se razvoju konstantno radi te se ostvaruju znatni pomaci u smislu brzine i kvalitete proizvodnje, može se reći da područje aditivne tehnologije ima velik budući potencijal, koji će se ponajprije odraziti na razvoj novih materijala, odnosno na inženjerstvo materijala općenito.

8. LITERATURA

- [1] Wohlers T.T.: *Wohlers Report 2016 – 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress*, Wohlers Associates, Inc. Fort Collins, Colorado, SAD, 2016.
- [2] Saleh Alghamdi, S., John, S., Choudhury, N.R., Dutta, N.K.: *Additive Manufacturing of Polymer Materials: Progress, Promise and Challenges*. *Polymers* 2021, 13, 753. DOI: 10.3390/polym13 050753
- [3] ISO/ASTM52900:2015(E);
<https://www.colliercountyfl.gov/home/showdocument?id=90543>, 20.05.2021.
- [4] Pilipović, A.: *Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernog prototipa* - doktorski rad, FSB, Zagreb, 2012.
- [5] Bagheri, A., Jin, J.: *Photopolymerization in 3D Printing*, *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1 (4), 593-611. DOI: 10.1021/acsapm.8b00165
- [6] <https://www.instructables.com/Chimera-60-DLP-resin-3d-printer/>, 25.04.2021.
- [7] Tir, N.: *Bioortogonalne klik-reakcije* - diplomski rad, PMF, Zagreb, 2017.
- [8] <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=1666>, 25.04.2021.
- [9] Gittard, S.D., Ovsianikov, A., Chichkov, B.N., Doraiswamy, A., Narayan, R.J.: *Two-photon polymerization of microneedles for transdermal drug delivery*. *Expert Opin Drug Deliv.* 2010;7:513–533.
- [10] Diegel, O., Nordin, A., Motte, D.: *A Practical Guide to Design for Additive Manufacturing*, University of Birmingham, Birmingham, UK, 2019.
- [11] Hiller, J.D., Lipson, H.: *A proposal for a universal multi-material additive manufacturing file format*, Mechanical and Aerospace Engineering Cornell University Ithaca NY 14853, USA, 2009.
- [12] Gebhardt, A.: *Understanding Additive Manufacturing, Rapid Prototyping – Rapid Tooling – Rapid Manufacturing*, Carl Hanser Verlag, München, 2012
- [13] Pagac, M., Hajnys, J., Ma, Q.-P., Jancar, L., Jansa, J., Stefek, P., Mesicek, J.: *A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing*. *Polymers* 2021, 13, 598. DOI: 10.3390/polym13040598
- [14] Quan, H., Zhang, T., Xu, H., Luo, S., Nie, J., Zhu, X.: *Photo-curing 3D printing techniques and its challenges*. *Bioactive Materials.* 2020;5(1):110-5. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2019.12.003

- [15] Wang, J., Goyanes, A., Gaisford, S., Basit, A.W.: *Stereolithographic (SLA) 3D printing of oral modified-release dosage forms*. Int. J. Pharm. 503 (2016) 207–212. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.03.016.
- [16] <https://www.additively.com/en/learn-about/stereolithography>, 14.05.2021
- [17] Melisaris, A., Pang, T., Renyi, W.: *Liquid, radiation-curable composition, especially for producing flexible cured articles by stereolithography*. US20020177073A1. 2002-11-28, <https://patents.google.com/patent/US20020177073A1/en?q=US20020177073+A1>. 14.05.2021.
- [18] Asif, M., Ramezani, M., Sun, X., Wang, L., Xu, X., Giffney, T., Travas-Sejdić, J., Aw, K.: *A New 3D Printing Technique Using Extrusion of Photopolymer*. Conference on Process and Fabrication of Advanced Materials, University of Auckland, New Zealand, 2017-01.
- [19] <https://decisionsindentistry.com/article/stereolithography-future-dental-fabrication/>, 10.05.2021
- [20] <https://www.scribd.com/document/28982154/Digital-Light-Processing>, 14.05.2021
- [21] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-PolyJet-printing-process_fig1_318112255, 12.05.2021
- [22] <https://www.rapidmodel.com/>, 14.05.2021.
- [23] <https://www.wevolver.com/article/digital.light.processing.3d.printing.explained>, 18.05.2021.
- [24] <https://electronics.howstuffworks.com/lcd.htm#pt4>, 19.05.2021.
- [25] Mao, Y., Miyazaki, T., Sakai, K., Gong, J., Zhu, M., Ito, H.: *A 3D printable Thermal Energy Storage Crystalline Gel Using Mask-Projection Stereolithography*. Polymers (2018) 1-14, 10, 1117. DOI: 10.3390/polym10101117
- [26] <https://www.structo3d.com/pages/mask-stereolithography-msla-technology>, 25.05.2021.
- [27] https://diyodemag.com/education/exploring_3d_masked_stereolithography_3d_printing 25.05.2021.
- [28] <https://www.hubs.com/knowledge-base/introduction-fdm-3d-printing/#what>, 05.06.2021.
- [29] <https://www.manufacturingguide.com/en/selective-laser-sintering-sls>, 05.06.2021.
- [30] Određivanje svojstava (HRN EN ISO 178:2019.)
- [31] Određivanje svojstava žilavosti po Charpyju – 2.dio (HRN EN ISO 179-2:2020.)
- [32] Određivanje rasteznih svojstava – 2.dio (HRN EN ISO 527-2:2012.)

-
- [33] Cajner, H.: *Uvod u planiranje i analizu pokusa*, ppt podloga za predavanje, FSB, Zagreb 2021.
- [34] Cajner, H.: *Analiza varijance i uvod u planiranje pokusa*, ppt podloga za predavanje, FSB, Zagreb 2021.
- [35] Cajner, H.: *Regresijska analiza*, ppt podloga za predavanje, FSB, Zagreb 2021.

9. PRILOZI

Tablica 9.1 Dimenzije ispitnih tijela – predpokus savijanje

Tablica 9.2 Dimenzije ispitnih tijela – predpokus žilavost

Tablica 9.3 Dimenzije ispitnih tijela – predpokus rastezanje

Tablica 9.4 Dimenzije ispitnih tijela prve ispitne skupine

Tablica 9.5 Dimenzije ispitnih tijela druge ispitne skupine

Tablica 9.6 Dimenzije ispitnih tijela treće ispitne skupine

Tablica 9.7 Dimenzije ispitnih tijela četvrte ispitne skupine

Tablica 9.8 Dimenzije ispitnih tijela pete ispitne skupine

Tablica 9.9 Dimenzije ispitnih tijela šeste ispitne skupine

Tablica 9.10 Dimenzije ispitnih tijela sedme ispitne skupine

Tablica 9.11 Dimenzije ispitnih tijela osme ispitne skupine

Tablica 9.12 Rezultati glavnog pokusa – prva ispitna skupina

Tablica 9.13 Rezultati glavnog pokusa – druga ispitna skupina

Tablica 9.14 Rezultati glavnog pokusa – treća ispitna skupina

Tablica 9.15 Rezultati glavnog pokusa – četvrta ispitna skupina

Tablica 9.16 Rezultati glavnog pokusa – peta ispitna skupina

Tablica 9.17 Rezultati glavnog pokusa – šesta ispitna skupina

Tablica 9.18 Rezultati glavnog pokusa – sedma ispitna skupina

Tablica 9.19 Rezultati glavnog pokusa – osma ispitna skupina

Tablica 9.1. Dimenzije ispitnih tijela – predpokus savijanje

Ispitno tijelo	b , mm	h , mm	L_s , mm
MSLA0	10,22	4,32	64
MSLA9	10,18	4,32	64

Tablica 9.2. Dimenzije ispitnih tijela – predpokus žilavost

Ispitno tijelo	b , mm	h , mm	b_N , mm
MSLA_0	4,2	10,0	8,46
MSLA_9	4,3	10,0	8,64

Tablica 9.3. Dimenzije ispitnih tijela – predpokus rastezanje

Ispitno tijelo	b , mm	h , mm	L , mm
MSLA0	5,16	4,30	60
MSLA9	5,18	4,32	60

Tablica 9.4. Dimenzije ispitnih tijela prve ispitne skupine

Ispitno tijelo	b / mm					h / mm					l / mm
	b_1	b_2	b_3	$\bar{b}$	s	h_1	h_2	h_3	$\bar{h}$	s	
1	5,18	5,14	5,16	5,16	0,02	4,20	4,18	4,20	4,19	0,01	98,28
2	5,22	5,16	5,18	5,19	0,03	4,18	4,12	4,14	4,15	0,03	98,26
3	5,24	5,22	5,20	5,22	0,02	4,22	4,18	4,16	4,19	0,03	98,24

Tablica 9.5. Dimenzije ispitnih tijela druge ispitne skupine

Ispitno tijelo	b / mm					h / mm					l / mm
	b_1	b_2	b_3	$\bar{b}$	s	h_1	h_2	h_3	$\bar{h}$	s	
1	5,14	5,18	5,14	5,15	0,02	4,24	4,20	4,20	4,21	0,02	98,28
2	5,20	5,16	5,18	5,18	0,02	4,14	4,14	4,18	4,15	0,02	98,26
3	5,20	5,18	5,18	5,22	0,02	4,18	4,12	4,14	4,15	0,03	98,24

Tablica 9.6. Dimenzije ispitnih tijela treće ispitne skupine

Ispitno tijelo	b / mm					h / mm					l / mm
	b_1	b_2	b_3	$\bar{b}$	s	h_1	h_2	h_3	$\bar{h}$	s	
1	5,22	5,18	5,18	5,19	0,02	4,16	4,22	4,20	4,19	0,02	98,24
2	5,16	5,14	5,14	5,15	0,01	4,20	4,18	4,20	4,19	0,01	98,24
3	5,16	5,14	5,20	5,20	0,03	4,12	4,14	4,12	4,13	0,01	98,18
4	5,16	5,20	5,18	5,18	0,02	4,12	4,14	4,16	4,14	0,02	98,26

Tablica 9.7. Dimenzije ispitnih tijela četvrte ispitne skupine

Ispitno tijelo	b / mm					h / mm					l / mm
	b_1	b_2	b_3	$\bar{b}$	s	h_1	h_2	h_3	$\bar{h}$	s	
1	5,14	5,12	5,14	5,13	0,01	4,20	4,24	4,22	4,22	0,02	98,30
2	5,18	5,14	5,16	5,16	0,02	4,18	4,20	4,18	4,19	0,01	98,34
3	5,14	5,16	5,16	5,15	0,01	4,24	4,20	4,22	4,22	0,02	98,30

Tablica 9.8. Dimenzije ispitnih tijela pete ispitne skupine

Ispitno tijelo	b / mm					h / mm					l / mm
	b_1	b_2	b_3	$\bar{b}$	s	h_1	h_2	h_3	$\bar{h}$	s	
1	5,20	5,12	5,16	5,16	0,04	4,12	4,12	4,14	4,13	0,01	98,24
2	5,14	5,12	5,16	5,14	0,02	4,20	4,20	4,22	4,21	0,01	98,24
3	5,18	5,20	5,18	5,19	0,01	4,18	4,16	4,18	4,17	0,01	98,28

Tablica 9.9. Dimenzije ispitnih tijela šeste ispitne skupine

Ispitno tijelo	b / mm					h / mm					l / mm
	b_1	b_2	b_3	$\bar{b}$	s	h_1	h_2	h_3	$\bar{h}$	s	
1	5,22	5,20	5,18	5,20	0,02	4,20	4,24	4,20	4,21	0,02	98,34
2	5,16	5,16	5,18	5,17	0,01	4,18	4,22	4,20	4,20	0,02	98,30
3	5,18	5,20	5,20	5,19	0,01	4,24	4,22	4,18	4,21	0,03	98,32
4	5,18	5,18	5,20	5,19	0,02	4,22	4,20	4,18	4,20	0,02	98,26

Tablica 9.10. Dimenzije ispitnih tijela sedme ispitne skupine

Ispitno tijelo	b / mm					h / mm					l / mm
	b_1	b_2	b_3	$\bar{b}$	s	h_1	h_2	h_3	$\bar{h}$	s	
1	5,14	5,16	5,14	5,15	0,01	4,22	4,16	4,16	4,18	0,04	98,26
2	5,16	5,16	5,18	5,17	0,01	4,20	4,16	4,20	4,19	0,02	98,28
3	5,20	5,22	5,20	5,21	0,01	4,22	4,18	4,22	4,21	0,02	98,30

Tablica 9.11. Dimenzije ispitnih tijela osme ispitne skupine

Ispitno tijelo	b / mm					h / mm					l / mm
	b_1	b_2	b_3	$\bar{b}$	s	h_1	h_2	h_3	$\bar{h}$	s	
1	5,22	5,20	5,20	5,21	0,01	4,24	4,20	4,20	4,21	0,02	98,30
2	5,20	5,18	5,18	5,19	0,01	4,22	4,20	4,22	4,21	0,01	98,26
3	5,20	5,16	5,16	5,17	0,02	4,12	4,14	4,16	4,14	0,02	98,28
4	5,20	5,20	5,22	5,21	0,01	4,22	4,18	4,20	4,18	0,02	98,32

U trećoj, šestoj i osmoj ispitnoj skupini proizvedeno je po jedno dodatno ispitno tijelo jer je pri ispitivanju rasteznih svojstava kod nekoliko ispitnih tijela iz navedenih ispitnih skupina došlo do loma u čeljusti naprave, te su samim time ti rezultati ispitivanja izbačeni iz analize.

Tablica 9.12. Rezultati glavnog pokusa - prva ispitna skupina

Ispitno tijelo	F / N	$R_m / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_p / \%$	$E / \text{N/mm}^2$	$\Delta l / \text{mm}$
1	773,58	35,78	5,3560	984,84	1,34
2	857,10	39,79	4,7480	1067,02	1,19
3	871,15	39,83	4,9440	1071,33	1,24
$\bar{x}$	833,94	38,47	5,02	1041,06	1,25
s	52,75	2,33	0,31	48,74	0,08

Tablica 9.13. Rezultati glavnog pokusa - druga ispitna skupina

Ispitno tijelo	F / N	$R_m / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_p / \%$	$E / \text{N/mm}^2$	$\Delta l / \text{mm}$
1	515,54	23,78	11,85	422,22	2,96
2	654,60	30,45	11,93	623,20	2,98
3	536,23	24,90	11,56	457,60	2,89
$\bar{x}$	568,79	26,37	11,78	501,01	2,94
s	75,03	3,57	0,19	107,29	0,05

Tablica 9.14. Rezultati glavnog pokusa - treća ispitna skupina

Ispitno tijelo	F / N	$R_m / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_p / \%$	$E / \text{N/mm}^2$	$\Delta l / \text{mm}$
1	837,70	38,52	4,54	1100,34	1,14
2	674,49	31,26	4,34	825,17	1,09
3	740,02	34,66	4,99	891,50	1,25
4	862,30	40,21	6,82	104,64	1,70
$\bar{x}$	813,34	37,80	5,45	1011,16	1,36
s	64,68	2,85	1,20	107,71	0,30

Tablica 9.15. Rezultati glavnog pokusa - četvrta ispitna skupina

Ispitno tijelo	F / N	$R_m / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_p / \%$	$E / \text{N/mm}^2$	$\Delta l / \text{mm}$
1	547,84	25,31	17,61	396,14	4,40
2	555,45	25,69	16,84	431,04	4,21
3	593,18	27,29	9,29	655,24	2,32
$\bar{x}$	565,49	26,10	14,58	494,14	3,64
s	24,28	1,05	4,60	140,61	1,15

Tablica 9.16. Rezultati glavnog pokusa - peta ispitna skupina

Ispitno tijelo	F / N	$R_m / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_p / \%$	$E / \text{N/mm}^2$	$\Delta l / \text{mm}$
1	629,22	29,53	3,49	791,22	0,87
2	650,84	30,08	4,64	859,91	1,16
3	697,60	32,23	4,66	836,29	1,17
$\bar{x}$	659,22	30,61	4,26	829,11	1,07
s	34,95	1,43	0,67	34,86	0,17

Tablica 9.17. Rezultati glavnog pokusa - šesta ispitna skupina

Ispitno tijelo	F / N	$R_m / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_p / \%$	$E / \text{N/mm}^2$	$\Delta l / \text{mm}$
1	932,83	42,61	5,96	1037,54	1,49
2	922,22	42,47	5,07	1077,03	1,27
3	508,68	23,28	1,78	1133,05	0,45
4	877,09	40,24	4,99	1170,84	1,25
$\bar{x}$	910,71	41,77	5,34	1095,14	1,33
s	29,60	1,33	0,54	68,47	0,13

Tablica 9.18. Rezultati glavnog pokusa - sedma ispitna skupina

Ispitno tijelo	F / N	$R_m / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_p / \%$	$E / \text{N/mm}^2$	$\Delta l / \text{mm}$
1	856,10	39,77	5,64	933,11	1,41
2	818,74	37,80	6,00	976,35	1,50
3	906,71	41,34	4,76	1237,55	1,18
$\bar{x}$	860,51	39,63	5,45	1049,00	1,37
s	44,15	1,78	0,66	164,71	0,17

Tablica 9.19. Rezultati glavnog pokusa - osma ispitna skupina

Ispitno tijelo	F / N	$R_m / \text{N/mm}^2$	$\varepsilon_p / \%$	$E / \text{N/mm}^2$	$\Delta l / \text{mm}$
1	973,53	44,38	5,88	1041,02	1,47
2	689,76	31,57	3,28	1050,66	0,82
3	403,91	18,87	1,42	1401,35	0,35
4	854,06	39,03	4,50	1195,54	1,13
$\bar{x}$	839,12	39,03	4,56	1095,74	1,14
s	142,47	6,43	1,30	86,56	0,32

Prekriženi rezultati izbačeni su iz analize rezultata s obzirom da je došlo do loma ispitnog tijela u čeljusti naprave te do prevelikog odstupanja samih vrijednosti.