

Karakterizacija 3D printanih CoCr legura

Družinec, Stjepan

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:531071>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-01**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Stjepan Družinec

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl

Student:

Stjepan Družinec

Zagreb, 2021.

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

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu na pruženoj pomoći i savjetima pri pisanju ovoga rada.

Također zahvaljujem se i asistentu Daliboru Viderščaku, mag. ing., te stručnom suradniku Ivanu Vovku na pomoći i savjetima tijekom pisanja diplomskog rada, pogotovo eksperimentalnog dijela.

Na kraju neizmjerno se zahvaljujem svome ocu, majci, baki, sestrama i bratu na podršci i povjerenju koje su mi pružili tijekom cijelog studiranja. Hvala Vam, bez Vas nikada ne bih uspio ostvariti ovaj cilj.

Stjepan Družinec



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: **STJEPAN DRUŽINEC** Mat. br.: **0035203860**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Karakterizacija 3D printanih CoCr legura**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Characterization of 3D printed CoCr alloys**

Opis zadatka:

U biomedicini CoCr legure se već niz godina koriste kao materijal za izradu implantata. Danas se u toj proizvodnji sve češće koriste postupci 3D printanja. Međutim još uvijek postoji niz nepoznanica vezanih uz primjenu te tehnologije i uz utjecaj pojedinih tehnoloških parametara na strukturu i svojstva izrađenih CoCr legura.

U ovom radu potrebno je proučiti literaturu i napraviti uvid u trenutno stanje primjene postupaka 3D printanja u izradi dentalnih implantata. Pri tome treba definirati najvažnije tehnološke parametre 3D printanja te njihov utjecaj na kvalitetu izrađenog materijala. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je postupkom 3D printanja izraditi laboratorijske uzorke uz variranje pojedinih tehnoloških parametara printanja. Na tako izrađenim uzorcima treba analizirati strukturu i osnovna mehanička svojstva.

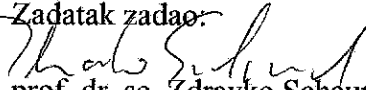
Dobiveni rezultati trebaju poslužiti za objašnjenje utjecaja pojedinog tehnološkog parametra na strukturu i svojstva izrađenih uzoraka.

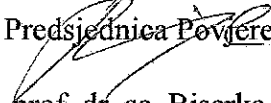
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
12. studenog 2020.

Rok predaje rada:
14. siječnja 2021.

Predviđeni datum obrane:
18. siječnja do 22. siječnja 2021.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Zdravko Schauperl

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS OZNAKA	IV
POPIS KRATICA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. DENTALNA PROTETIKA	2
2.1. Povijesni razvoj dentalne protetike	3
3. 3D PRINTANJE	6
3.1. Primjena tehnologije 3D printanja u stomatologiji	8
3.2. Selektivno lasersko taljenje - SLM	11
3.3. Parametri SLM postupka	13
3.3.1. Gustoća snage lasera	13
3.3.2. Predgrijavanje radne podloge.....	14
3.4. Svojstva materijala proizvedenih SLM postupkom	14
3.5. Primjeri SLM printera	16
4. MATERIJALI U DENTALNOJ PROTETICI	18
4.1. Zahtijevana svojstva materijala.....	18
4.2. Kobalt – krom (Co-Cr) legure.....	19
5. EKSPERIMENTALNI DIO	21
5.1. Priprema uzoraka	21
5.2. Karakterizacija mikrostrukture nakon poliranja	26
5.3. Karakterizacija mikrostrukture nakon nagrivanja	30
5.4. Mikrotvrdoća.....	34
5.4.1. Mikrotvrdoća uzoraka	35
6. ZAKLJUČAK.....	37
LITERATURA.....	39

POPIS SLIKA

Slika 1.	Zubni most i krunica [3].....	2
Slika 2.	Dio čeljusti mumije stare 4000 godina [4]	3
Slika 3.	Dentalna proteza koju je nosio George Washington [5]	4
Slika 4.	Dentalni implantat proizveden 3D printanjem [7]	5
Slika 5.	Pomoćna kirurška proteza proizvedena 3D printanjem [10].....	8
Slika 6.	Udlaga za zube proizvedena 3D printanjem [10].....	9
Slika 7.	Zubni most proizveden 3D printanjem [11]	9
Slika 8.	Shematski prikaz SLM/DMLS postupka [12].....	11
Slika 9.	Shematski prikaz SLM/DMLS printera [14].....	12
Slika 10.	3D printer DMP Dental 100 [26]	16
Slika 11.	3D printer EOS M 100 [27].....	17
Slika 12.	Aconity Mini SLM 3D printer [34].....	23
Slika 13.	Rezalica Struers Accutom-2	24
Slika 14.	Uređaj za toplo ulijevanje Buehler Ltd. Pneumet Press	24
Slika 15.	Uređaj za brušenje Struers Pedemin.....	25
Slika 16.	Svjetlosni mikroskop Olympus GX 51	26
Slika 17.	Skica penetratora i otiska kod Vickersove metode [35].....	34
Slika 18.	Mikrotvrdomjer PMT3	35
Slika 19.	Dijagram srednjih vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka.....	36

POPIS TABLICA

Tablica 1. Prednosti i nedostaci različitih vrsta 3D printera [9].....	7
Tablica 2. Tehnički podaci 3D printera DMP Dental 100 [26].....	16
Tablica 3. Tehnički podaci 3D printera EOS M 100 [27]	17
Tablica 4. Sastav Laserform Co-Cr(C) legure [26].....	21
Tablica 5. Sastav EOS CobaltChrome SP2 legure [33]	21
Tablica 6. Svojstva Laserform Co-Cr(C) legure [26].....	22
Tablica 7. Svojstva EOS CobaltChrome SP2 legure [33]	22
Tablica 8. Tehnički podaci 3D printera Aconity Mini [34]	23
Tablica 9. Uzorci EOS CobaltChrome SP2 u poliranom stanju, povećanje 50x	27
Tablica 10. Uzorci Laserform Co-Cr(C) u poliranom stanju, povećanje 50x.....	28
Tablica 11. Uzorci EOS CobaltChrome SP2 u nagrizenom stanju, povećanje 50x.....	31
Tablica 12. Uzorci Laserform Co-Cr(C) u nagrizenom stanju, povećanje 50x	32
Tablica 13. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće (srednje vrijednosti).....	35

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
<i>P</i>	W	Snaga lasera
<i>v</i>	mm s ⁻¹	Brzina skeniranja
<i>h</i>	mm	Udaljenost između dva usporedna prolaska lasera
<i>d</i>	mm	Debljina sloja
<i>LED</i>	J mm ⁻³	Gustoća snage lasera

POPIS KRATICA

Oznaka	Opis
3D	Trodimenzionalno
AM	Aditivna proizvodnja (eng. <i>Additive manufacturing</i>)
CAD	Konstruiranje pomoću računala (eng. <i>Computer Aided Design</i>)
Co-Cr	kobalt – krom
DMLS	Izravno lasersko srašćivanje metala (eng. <i>Direct Metal Laser Sintering</i>)
SLM	Selektivno lasersko taljenje (eng. <i>Selective Laser Melting</i>)
STL	Triangulizacijska datoteka (eng. <i>Standard Tessellation Language</i>)
UV	Ultraljubičasto zračenje

SAŽETAK

U ovom radu opisani su utjecaji parametara selektivnog laserskog taljenja (SLM) na svojstva kobalt-krom (Co-Cr) legura koje se koriste za dentalnu primjenu. Rad se sastoji od šest poglavlja. Prva četiri poglavlja posvećena su teoretskom dijelu. Nakon uvoda u drugom poglavlju opisana je dentalna protetika, njezin razvoj i zahtjevi. Nakon toga slijedi poglavlje s detaljnim opisom tehnologije 3D printanja. Nadalje, opisan je razvoj 3D printanja, zatim su opisane neke od najčešće upotrebljivanih metoda, te su prikazane njihove prednosti i nedostaci. Budući da se u proizvodnji uzoraka za eksperimentalni dio koristila SLM metoda 3D printanja, ta metoda je također detaljno opisana, te su opisani i glavni parametri postupka koji utječu na svojstva proizvoda. Potom su opisani zahtjevi koje materijal mora ispuniti kako bi bio podoban za proizvodnju dentalnih implantata. Kako Co-Cr legure ispunjavaju sve zahtjeve, u daljnjem poglavlju su opisana svojstva tih legura.

Petim poglavljem započinje eksperimentalni dio rada. Prvo je opisan postupak izrade uzoraka na kojima se provodila karakterizacija materijala. Analiza materijala provodila se na svjetlosnom mikroskopu u poliranom i nagriženom stanju. Nakon karakterizacije mikrostrukture provedeno je mjerenje mikrotvrdoće. Analize su provedene kako bi se utvrdio učinak različitih parametara SLM printanja na svojstva proizvoda. Na kraju, u šestom poglavlju nalazi se analiza dobivenih rezultata, te zaključak i komentari.

Ključne riječi: kobalt-krom (Co-Cr) legure, 3D printanje, SLM, dentalna protetika

SUMMARY

This paper describes the effects of selective laser melting (SLM) process parameters on the properties of cobalt-chromium (Co-Cr) alloys used in dental medicine. The paper consists of six chapters. The first four chapters are devoted to the theoretical part. After the introductory chapter, a description of dental prosthetics, its development and requirements is given. Following it is a chapter with a detailed description of 3D printing technologies. Furthermore the development of 3D printing is described, then some of the most commonly used methods are described, and their advantages and disadvantages are presented. Since the SLM method of 3D printing was used in the production of samples for the experimental part, this method is also described in detail, and the main process parameters that affect the properties of the product are described. The requirements that the material must meet in order to be suitable for the production of dental implants are then described. As Co-Cr alloys meet all the requirements, their properties are described in the following chapter.

The experimental part of the paper begins with the fifth chapter. First, the process of making samples on which material characterization was carried out is described. Material characterization was performed on a light microscope in polished and afterward in etched state. After material characterization, microhardness measurements were conducted. All of the listed analyzes were performed to determine the effects of different SLM print parameters on product properties. Finally, in chapter six there is an analysis of the obtained results, comments and a conclusion are also given.

Key words: cobalt-chrome (Co-Cr) alloys, 3D printing, SLM, dental prosthetics

1. UVOD

Tijekom godina kobalt–krom (Co-Cr) legure pokazale su značajnu svestranost i trajnost kao materijal korišten u dentalnoj protetici. Ove legure često su korištene za biomedicinske primjene jer su najtvrdje poznate biokompatibilne legure, te također posjeduju vrlo dobra vlačna svojstva i otpornost na umor materijala. Isprva su se koristile za proizvodnju dentalnih implantata, a danas se također vrlo često koriste i u proizvodnji umjetnih kukova i zglobova koljena zbog njihove odlične otpornosti na koroziju i trošenje.

Uobičajene metode kao što su lijevanje, vruće prešanje i obrada odvajanjem čestica, najčešće se koriste prilikom proizvodnje implantata. Mehanička svojstva proizvoda ovise o mikrostrukturi materijala nakon proizvodnog postupka. Prilikom proizvodnje medicinskih implantata uobičajenim metodama, često je teško postići zadovoljavajuću mikrostrukturu, a samim time i mehanička svojstva. Nadalje, implantate vrlo komplicirane geometrije vrlo je teško proizvesti lijevanjem ili obradom odvajanjem čestica, te u brojnim slučajevima velika količina materijala postaje otpad. Probleme kao što su spora proizvodnja implantata i poboljšanje njihovih svojstava moguće je riješiti primjenom aditivnih proizvodnih tehnologija.

Tehnologije aditivne proizvodne (AM) temelje se na principu proizvodnje dijelova dodavanjem materijala. Aditivna proizvodnja ili popularno zvano 3D printanje sve se češće koristi u proizvodnji zrakoplova, kalupa i medicinskih implantata. Zbog velikog potencijala 3D printanja provedena su mnoga istraživanja i razvojni programi koji su rezultirali velikim brojem različitih metoda 3D printanja. Selektivno lasersko taljenje (eng. *Selective Laser Melting* - SLM) je relativno nova metoda koja se koristi u aditivnoj proizvodnji kompleksnih metalnih proizvoda kao što su porozne konstrukcije, medicinski implantati, te kalupi koji omogućuju konformalno hlađenje otpreska.

Kobalt–krom (Co-Cr) legure korištene u SLM postupku duži niz godina se istražuju zbog velikog potencijala prilikom proizvodnje umjetnih zglobova koljena i dentalnih implantata. No do sada vrlo malo istraživanja je provedeno o utjecaju promjenjivih parametara postupka selektivnog laserskog taljenja na svojstva proizvoda [1].

2. DENTALNA PROTETIKA

Razvojem tehnologija, te njihovom implementacijom, znanstvene grane kao što je dentalna medicina kontinuirano napreduju. Grana dentalne medicine koja se bavi funkcionalnim i estetskim problemima naziva se dentalna protetika. Dentalna protetika proučava proizvodnju vrlo širokog raspona proizvoda kao što su privremeni nadomjesci, akrilatne proteze, udlage, te za ovaj rad najvažnije, izradom zubnih mostova i krunica. Slika 1 prikazuje zubni most i krunicu koji spadaju u fiksnu dentalnu protetiku, te se sastoje od baze i vanjske prevlake. Kao najpogodnije materijale za baze odabrane su metalne legure, od kojih je jedna kobalt-krom legura o kojoj će detaljnije biti riječi u poglavlju 4.2, te keramika za prevlake [2].



Slika 1. Zubni most i krunica [3]

2.1. Povijesni razvoj dentalne protetike

Dentalna protetika ima vrlo dugu povijest postojanja, jer su ljudi oduvijek bili zabrinuti zdravstvenim i kozmetičkim problemom koji predstavlja nedostatak zuba. Kroz povijest kao i ostale grane medicine i dentalna protetika imala je mnoge stupnjeve razvoja. Arheološko otkriće u sjevernoj Italiji otkrilo je da su se ljudi bavili stomatološkim problemima već i u razdoblju kamenog doba, tj. prije oko 13000 godina. Umjesto izrade dentalnih implantata, ljudi su šupljine u zubima „brusili“ kamenim alatom te ih zatim ispunjavali bitumenom, smolom koju su također koristili za izradu alata [3].

Prve dokumentirane proteze potječu još iz drevnog Egipta prije 4500 godina. Te prve proteze bile su izrađene od drveta povezane zlatnom žicom za zdrave zube. Također su se koristili i izvađeni ljudski zubi koji su bili povezani zlatnom žicom sa zdravim zubima. Slika 2. prikazuje dio čeljusti mumije stare 4000 godina, čiji su zubi bili povezani zlatnom žicom. Zlato se možda koristilo zbog estetskih razloga, no najvažnija prednost korištenja zlata u stomatologiji je otpornost koroziji i nereaktivnost s vodom, zrakom, hranom, tj. s uobičajenom okolinom koja vlada u ljudskoj usnoj šupljini [4].



Slika 2. Dio čeljusti mumije stare 4000 godina [4]

Od drugih materijala koji su se koristili tijekom povijesti su životinjski zubi, te porculan. Slika 3 prikazuje dentalnu protezu koju je nosio George Washington. Proteza je bila izrađena od olovne baze na koju su bili pričvršćeni bakrenom žicom ljudski i životinjski zubi (najvjerojatnije zubi konja, magaraca i krava). Iako se dentalna protetika postepeno razvijala kroz povijest, ti napredci bili su vrlo mali [5].



Slika 3. Dentalna proteza koju je nosio George Washington [5]

Značajniji razvoj počinje tek krajem 18. stoljeću, kada se počinju razvijati nove tehnologije i materijali. Razvoj zubne keramike započinje 1889. godine kada je Charles H. Land predstavio krunicu prekrivenu porculanom. Te su rane keramičke krunice bile sklone pucanju, ali do 1950-ih razvijene su metode spajanja keramike s metalom. U 1980-ima i 1990-ima započinje razvoj modernih krunica i mostova. Do danas vrlo dobro je istražena velika većina materijala koji su pogodni za uporabu u dentalnoj protetici. Proizvodni postupci se već vrlo dugo

vremena nisu značajnije promijenili, sve do pojave tehnologija aditivne proizvodnje, tj. 3D printanja [6].

3D printanje pruža vrlo velike mogućnosti za poboljšanje gotovo svih aspekata proizvodnje dentalnih implantata, od skraćivanja proizvodnih vremena, smanjenja cijene proizvoda do veće preciznosti i kvalitete proizvoda. Slika 4 prikazuje dentalni implantat proizveden 3D printanjem. Tehnologija 3D printanja detaljnije je opisana u sljedećem poglavlju.



Slika 4. Dentalni implantat proizveden 3D printanjem [7]

3. 3D PRINTANJE

3D printanje postupak je slojevitog stvaranja trodimenzionalnog predmeta iz digitalnog oblika. Glava printera kreće se u XY ravnini i time određuje dužinu i širinu predmeta, postupak se ponavlja nakon printanja svakog sloja dok se predmet u potpunosti ne proizvede.

Godine 1984. Charles W Hull 8. kolovoza podnio je patent u SAD – u pod oznakom US4575330 A, nazvan: „Naprava za proizvodnju trodimenzionalnih objekata pomoću stereolitografije“. Ovaj patent opisuje prvi pravi 3D printer. Hull je također zaslužan za smišljanje STL (eng. *Standard Tessellation Language*) formata koji aproksimira 3D objekt trokutima i glavni je format koji 3D printeri prepoznaju. Njegovo poduzeće 3D Systems, koje je i danas među vodećima u području aditivnih tehnologija, proizvelo je prvi stereolitografski 3D printer i time počela značajniji razvoj aditivnih tehnologija proizvodnje. Prvi komercijalno dostupni 3D printeri pojavljuju se već 1988. godine. Kako su se tehnologije 3D printanja razvijale, sve veći broj novih primjena za njih se otvarao. Također cijena printera se ubrzo počela smanjivati i danas je mnogo pristupačnija. U medicini prva istraživanja započela su početkom 2000-ih godina. Danas se 3D printeri u medicini koriste za bio ispis tkiva i organa, proizvodnju anatomskih modela za simulaciju operativnog postupka, proizvodnju dentalnih implantata i proteza, te u farmaceutске svrhe [8].

S obzirom na način rada postoji više vrsta 3D printera. Neke od najčešće korištenih su navedene u nastavku. Prvi 3D printer radio je na principu stereolitografije, ovakva izvedba koristi se i danas, a glavni princip rada je skrućivanje tekućeg materijala u posudi, koja se pomiče po z osi, ultraljubičastim (UV) svjetlom. Druga izvedba je digitalna svjetlosna obrada (eng. *Digital Light Processing* - DLP), koja je vrlo slična stereolitografiji no razlikuje se po tome što se za stvrđavanje materijala koristi svjetlo iz projektora. *Polyet* postupak (*Photopolymer Jetting*) provodi se tako da glava printera nanosi sloj fotopolimera koji se zatim prelaskom UV svjetla skrućuje. Za primjenu u medicini najvažnije izvedbe su selektivno lasersko sinteriranje i selektivno lasersko taljenje. Pri selektivnom laserskom sinteriranju praškasti materijal se sinterira pomoću lasera. Selektivno lasersko taljenje je metoda koja će se u ovom radu koristiti, te će biti detaljnije opisana u poglavlju 3.2. Svaka

metoda 3D printanja ima svoje prednosti i mane. Tablica 1 sadrži popis prednosti i mana pojedinih vrsta 3D printera [9].

Tablica 1. Prednosti i nedostaci različitih vrsta 3D printera [9]

VRSTE PRINTERA	PREDNOSTI	MANE
Stereolitografija (eng. <i>Stereolithography-SLA</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - brza proizvodnja - proizvodnja kompleksnih objekata visoke rezolucije - niska cijena materijala 	<ul style="list-style-type: none"> - skupa oprema - ograničenost materijala za uporabu - ograničen rok trajanja materijala - materijal ne podnosi visoke temperature
Digitalna svjetlosna obrada (eng. <i>Digital light processing-DLP</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - dobra preciznost - glatke površine dobivenog objekta - relativno brza izrada 	<ul style="list-style-type: none"> - iste kao kod stereolitografije
Polyjet postupak (engl. <i>Photopolymer jetting- PPJ</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - relativno brz proces izrade - visoka rezolucija - raznolikost materijala - dostupno u više boja - mogućnost visokokvalitetne završne obrade - niži trošak za tehnologiju 	<ul style="list-style-type: none"> - visoke cijene materijala - kod nepotpune polimerizacije materijal može uzrokovati iritaciju kože - nemogućnost steriliziranja toplinom
Selektivno lasersko sinteriranje (engl. <i>Selective laser sintering-SLS</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - veliki raspon materijala - visoka čvrstoća - mogućnost postizanja finih detalja - mogućnost sterilizacije nekih materijala u autoklavu - neiskorišteni metalni prah se može ponovno upotrijebiti 	<ul style="list-style-type: none"> - skupa oprema - materijali umjereno skupi - neuredan za uporabu - rizik od inhalacije - potrebna toplinska završna obrada - relativno spor proces izrade
Selektivno lasersko taljenje (engl. <i>Selective laser melting- SLM</i>)	<ul style="list-style-type: none"> - visoka čvrstoća - kontrola poroznosti - mogućnost korištenja različitih metala - mogućnost recikliranja metala - visoka preciznost 	<ul style="list-style-type: none"> - zahtjeva puno prostora - skupa tehnologija - rizik od eksplozije, inhalacije prašine i nanočestica - gruba površina koju treba obraditi - teško ukloniti potporne materijale - relativno spor process

3.1. Primjena tehnologije 3D printanja u stomatologiji

Zbog mnogih prednosti 3D printanja u posljednjih nekoliko godina raste njegova primjena u stomatologiji. Područja najčešće primjene 3D printanja u stomatologiji trenutno su oralna kirurgija, te proizvodnja mobilne i fiksne protetike. U području oralne kirurgije aditivne metode proizvodnje koriste se ponajprije za izradu pomoćnih kirurških proteza, za koje je vrlo važna velika preciznost izrade kako bi se omogućilo što točnije provođenje same operacije, a samim time i brži oporavak pacijenta. Slika 5 prikazuje pomoćnu kiruršku protezu proizvedenu 3D printanjem.



Slika 5. Pomoćna kirurška proteza proizvedena 3D printanjem [10]

Primjer mobilne protetike koja se sve više proizvodi 3D printanjem su udlage za zube. Udlage za zube svojevrsna su alternativa klasičnim aparatićima za zube, no koriste se također i kao pomoć pri smanjenju ili sprječavanju hrkanja, te kao zaštita za zube kod bruksizma. Prilikom proizvodnje udlaga postoje dvije metode proizvodnje. Prva je 3D printanjem proizvesti repliku pacijentovih zubi, te zatim pomoću vakuuma polimerni materijal oblikovati u udlagu prema printanom modelu. Druga metoda je izravno 3D printanje udlage, no za to su potrebni precizniji 3D printeri [10].

Slika 6 prikazuje udlagu za zube proizvedenu 3D printanjem.



Slika 6. Udlaga za zube proizvedena 3D printanjem [10]

Glavni predstavnici fiksne dentalne protetike su zubni mostovi i krunice, te se razvojem 3D printanja metalnih materijala omogućila i njihova proizvodnja aditivnim postupcima. Primjenom 3D printanja zubnih mostova sam postupak proizvodnje se znatno ubrzava i pojednostavljuje. Nakon skeniranja pacijentove usne šupljine i obrade podataka pomoću računala, postupak proizvodnje može započeti i uglavnom traje nekoliko sati dok klasični postupak proizvodnje pomoću voštanih kalupa može trajati i do nekoliko tjedana. Slika 7 prikazuje zubni most proizveden 3D printanjem [11].



Slika 7. Zubni most proizveden 3D printanjem [11]

Na prikazanom zubnom mostu vidljivi su svi koraci potrebni za dobivanje primjenjivog dentalnog implantata. Nakon provođenja 3D printanja, potrebno je odstraniti potpurnu strukturu, te završno obraditi dio. Nakon toga na zubni most mogu se postaviti zubne krunice.

Kao što je moguće vidjeti iz navedenih primjera primjene 3D printanja u dentalnoj medicini, primjena 3D printanja ima značajne prednosti prema konvencionalnim metodama proizvodnje dentalnih implantata. Neke od glavnih prednosti su:

1. Mogućnost proizvodnje visokopreciznih te vrlo kompleksnih dijelova, što je vrlo važno u dentalnoj medicini i protetici jer niti jedan pacijent nije isti, te se time svakom pacijentu osigurava implantat koji savršeno pristaje i ne stvara nelagodu.
2. Smanjenje otpada prilikom proizvodnje implantata, što smanjuje cijenu implantata.
3. Znatno skraćanje vremena potrebnog da se dentalni implantat proizvede.

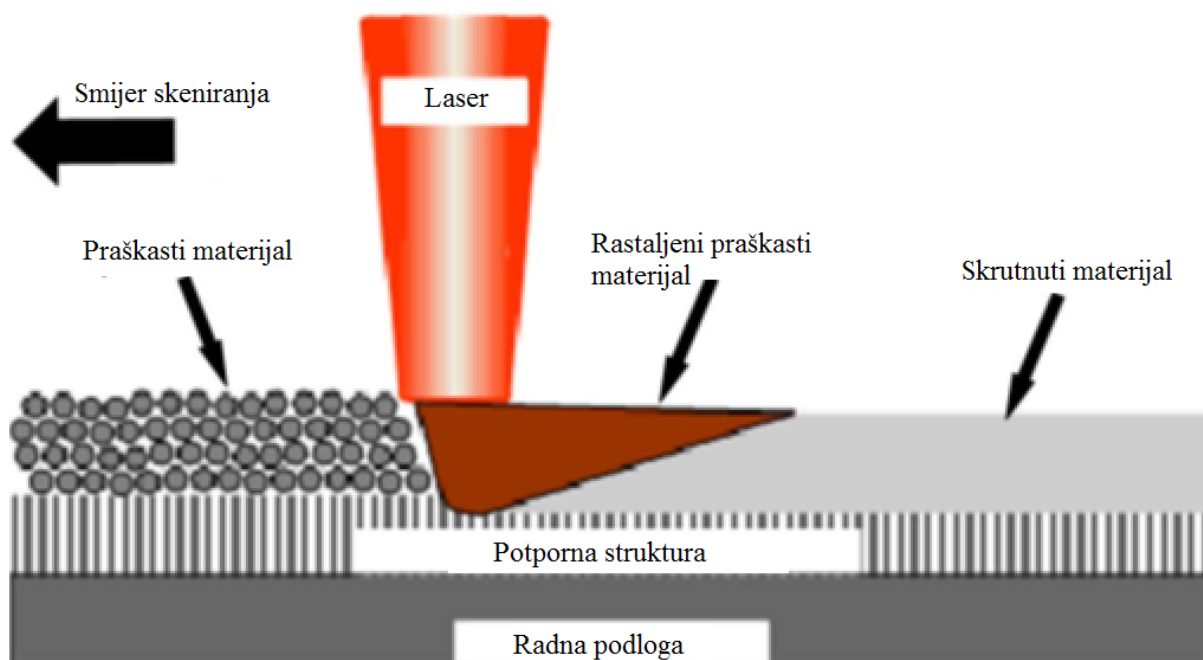
No kao i svaka druga proizvodna tehnologija i 3D printanje ima svoje nedostatke, a najvažniji su:

1. Visoka cijena 3D printera, pogotovo u slučaju printera metalnih dijelova, te skupo održavanje samih printera.
2. Visoka cijena praškastog materijala koji se koristi prilikom printanja proizvoda.
3. Potencijalne opasnosti od samozapaljenja praškastog materijala prilikom skladištenja u neodgovarajućim uvjetima, te opasnost prilikom rukovanja istim.

Vidljivo je iz navedenog da su glavni nedostaci vezani uz troškove, koji su trenutno vrlo visoki, no s brzim razvojem ovih obećavajućih tehnologija njihova cijena će također padati. U sljedećem poglavlju je detaljno opisana SLM metoda 3D printanja kao vodeće metode u proizvodnji metalnih dijelova, tj. implantata [10], [11].

3.2. Selektivno lasersko taljenje - SLM

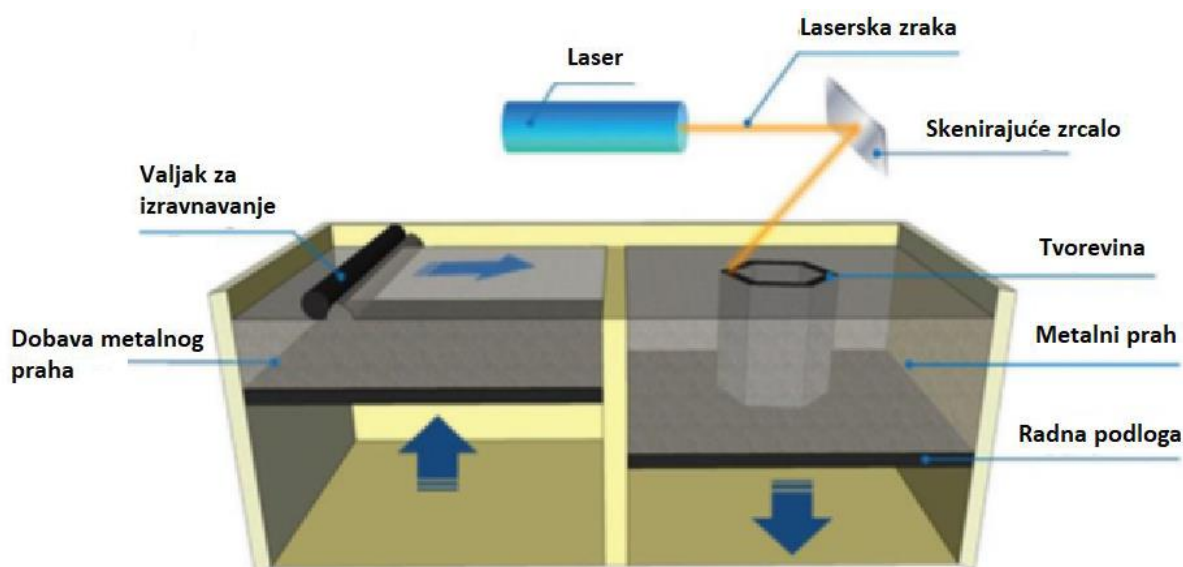
Selektivno lasersko taljenje i vrlo sličan mu postupak direktno lasersko sinteriranje metala (eng. *Direct metal laser sintering* - DMLS), su postupci 3D printanja koji se baziraju na fuziji praškastog materijala (eng. *Powder Bed Fusion* - PBF). Temelj ovih postupaka je STL (eng. *Standard Tessellation Language*) datoteka završnog dijela, koja omogućuje vrlo veliku kompleksnost samog proizvoda. Model se zatim virtualno reže na slojeve debljine od 0,02 mm do 0,04 mm. Oba postupka koriste laser koji prolazi preko čestica praškastog materijala i selektivno ih tali, te ih međusobno povezuje sloj po sloj. Razlika između ova dva inače slična postupka je u tome što se u SLM postupku koriste praškasti materijali konstantne temperature taljenja, te se čestice u potpunosti tale. U DMLS postupku koriste se praškasti materijali koji sadrže konstituente različitih temperatura tališta, te se čestice na molekularnoj razini spajaju pri određenim temperaturama. SLM postupkom se stoga dobivaju proizvodi od čistih materijala, dok se DMLS postupkom dobivaju proizvodi od legura. Slika 8 shematski je prikaz SLM/DMLS postupka [12], [13].



Slika 8. Shematski prikaz SLM/DMLS postupka [12]

Sam postupak se odvija na sljedeći način: Radna komora printera mora se prije početka printanja ispuniti inernim plinom (u većini slučajeva to je argon) kako bi se osigurala

atmosfera u kojoj praškasti materijal ne oksidira. Također prije početka samog postupka radna komora mora se zagrijati na optimalnu temperaturu kako bi se osigurala najbolja moguća svojstva proizvoda. Uređaj za nanošenje praškastog materijala zatim nanosi praškasti materijal u vrlo tankom sloju, zatim preko nanesenog sloja prelazi laser velike snage i selektivno tali materijal koji se zatim skrućuje u sloj gotovog proizvoda. Nakon toga postupak se ponavlja, nanošenje tankog sloja praškastog materijala i selektivno taljenje, dok se proizvod u potpunosti ne završi. Za provođenje SLM/DMLS postupka 3D printanja potrebni su: praškasti materijal, toplinska energija laserske zrake koje su prosječne snage 200 W i CAD model u STL formatu, na osnovu kojeg se proizvod printa. Slika 9 shematski je prikaz SLM/DMLS printera [13], [14].



Slika 9. Shematski prikaz SLM/DMLS printera [14]

Po završetku postupka, proizvod se nalazi okružen nerastaljenim praškastim materijalom koji kod manjih dijelova može služiti kao potporni materijal. U trenutku kada se temperatura u radnoj komori spusti na sobnu temperaturu, nerastaljeni praškasti materijal se uklanja, te se gotovi proizvodi, ukoliko je to potrebno dodatno toplinski obrađuju dok se još nalaze u radnoj komori. Dodatna toplinska obrada se vrši kako bi se uklonila zaostala naprezanja u materijalu. U slučaju Co-Cr legura pri temperaturama toplinske obrade ispod 1050 °C mikrostrukturalne anizotropnosti, a ujedno i anizotropnosti mehaničkih svojstava ostaju gotovo jednake kao i prije same toplinske obrade. Pri toplinskoj obradi na temperaturi od 1150 °C pojavljuje se rekristalizacija, te se homogenizira struktura, a samim time i

mehanička svojstva. No unatoč tome male količine anizotropnosti preostaju i nakon provođenja toplinske obrade. Vrijeme postupka također je vrlo važan parametar, jer se predugim vremenom toplinske obrade promovira pretjeran rast zrna, što uzrokuje snižavanje čvrstoću i duktilnost [15], [16].

Po završetku toplinske obrade, proizvod se vadi iz radne komore i završno obrađuje prije nego se počne upotrebljavati za namijenjenu svrhu. Ovim postupcima moguće je proizvodnja slojeva debljine od čak 0,02 mm – 0,06 mm, što omogućuje vrlo preciznu proizvodnju dentalnih implantata. Vrijednosti površinske hrapavosti Ra kreću se između 0,16 μm i 0,25 μm [17].

3.3. Parametri SLM postupka

SLM postupak koristi se vrlo kompleksnom tehnologijom s velikim brojem parametara. Neki od tih parametara su: debljina sloja praškastog materijala, snaga lasera, brzina i strategija skeniranja, atmosfera u komori, potporna struktura, smjer izgradnje modela, te mnogi drugi. Glavni cilj aditivnih metoda proizvodnje je dobiti proizvode potpune ili gotovo potpune gustoće, zbog lošeg utjecaja poroziteta na mehanička svojstva. Kako bi se ovaj cilj ostvario parametri postupka vrlo su važni i potrebno ih je optimizirati kako bi se dobili proizvodi bez defekata.

3.3.1. Gustoća snage lasera

Četiri glavna parametra SLM postupka: snaga lasera P , W , brzina skeniranja v , mm s^{-1} udaljenost između dva usporedna prolaska lasera h , mm i debljina sloja d , mm , mogu se spojiti u Gustoću Snage Lasera (eng. *Laser Energy Density - LED*) formulom $LED = P/(v \cdot h \cdot d)$, J mm^{-3} . *LED* se može povezati s nekim značajkama u procesu skrućivanja, kao što su: gustoća, poroznost i formiranje defekata. Također površinska hrapavost proizvoda ovisi o istim parametrima. Prema istraživanju provedenom na Co-28Cr-6Mo uzorcima, uspostavljene su tri razine *LED*-a. Nizak *LED* (do 100 J mm^{-3}), srednji *LED* (između 100 J mm^{-3} i 150 J mm^{-3}), te visoki *LED* (između 150 J mm^{-3} i 270 J mm^{-3}). Utvrđeno je da nizak *LED* nije dovoljan za potpuno taljenje praškastog materijala, te je rastaljeni bazen vrlo nestabilan. Porozitet je u iznosu od 1 % do 7 %. površinska hrapavost je visoka ($Ra = 13 \mu\text{m} - 7 \mu\text{m}$), te je uočena velika razlika u tvrdoći koja je iznosila između 18 HRC i 36 HRC.

Srednji i visoki LED dovoljni su za potpuno taljenje sloja praškastog materijala i dobivanja vrlo niske poroznosti (0.5 % - 0.1 %). Hrapavost površine nešto je manja s iznosima ($R_a = 5 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$). Tvrdća vrlo malo varira te iznosi 36 ± 1 HRC. U slučaju prevelikog iznosa LED -a ($LED > 200 \text{ J mm}^{-3}$), poroziteti uzrokovani plinom su najčešći defekti [18], [19].

Svaki pojedini parametar, na mehanička svojstva vlačne čvrstoće i granice razvlačenja djeluje na sljedeći način: s porastom snage lasera vrijednosti vlačne čvrstoće i granice razvlačenja se povećavaju, a s porastom brzine skeniranja i razmakom između prolaza se smanjuju. S povećanjem snage lasera veća količina praškastog materijala se talilo po jedinici vremena, te se dimenzije rastaljenog bazena povećavaju. Povećanjem brzine skeniranja laser tali manju količinu praškastog materijala po jedinici vremena te se dimenzije rastaljenog bazena smanjuju. Povećanjem razmaka između prolaza lasera povećava se količina rastaljenog praškastog materijala po jedinici vremena. Svaki od ovih parametara može se podešavati u određenom rasponu. Prema istraživanju [20] optimalni parametri SLM printanja Co-Cr legura su: snaga lasera od 160 W, brzina skeniranja od 1100 mm/s te razmak između prolazaka lasera od 0,05 mm, tj. gustoća snage lasera $LED = 97,0 \text{ J mm}^{-3}$ [20], [21].

3.3.2. *Predgrijavanje radne podloge*

Parametar koji značajno djeluje na kvalitetu proizvoda SLM postupkom je predgrijavanje radne podloge. Povišenjem temperature radne podloge printera osigurava se dodatni izvor toplinske energije koja pomaže pri zgušnjavanju materijala proizvoda u slučaju nedovoljne energije dobivene iz lasera. Predgrijavanjem radne podloge printera kod nekih materijala se može postići smanjenje nastanka pukotina, te se umanjuju zaostala naprezanja po završetku postupka. No u slučaju predugog držanja praškastog materijala na radnoj podlozi povišene temperature može dovesti do pogrubljenja zrna, stoga se kao i svi ostali parametri i temperatura i vrijeme predgrijavanja moraju optimizirati [22].

3.4. **Svojstva materijala proizvedenih SLM postupkom**

Kako bi se utvrdila upotrebljivost proizvoda dobivenih SLM printanjem, svojstva se moraju usporediti sa svojstvima proizvoda dobivenih konvencionalnim metodama proizvodnje, koje su u slučaju dentalne medicine uglavnom lijevanje i obrada odvajanjem čestica. Primjenom optimalnih parametara prilikom provođenja SLM postupka proizvode se proizvodi s homogeno raspoređenim sitnim zrnima, te vrlo malim udjelom defekata. U slučaju

Co-Cr legura takva mikrostruktura rezultira granicom razvlačenja od 790 ± 11 MPa, te vlačnom čvrstoćom od 1072 ± 18 MPa. U usporedbi s proizvodima od Co-Cr legura dobivenih lijevanjem ili obradom odvajanjem čestica, vrijednosti granice razvlačenja i vlačne čvrstoće nakon SLM postupka su oko 50% više. Također mikrotvrdoća proizvoda dobivenih SLM postupkom iznosila je $475,3\pm 10,2$ HV10, dok je kod proizvoda dobivenih obradom odvajanjem čestica iznosila $325,2\pm 17,8$ HV10, te kod proizvoda dobivenih lijevanjem $323,7\pm 27,2$ HV10. Također vrijednosti duktilnosti i žilavosti najviše su bile kod proizvoda dobivenih SLM postupkom [23], [24].

Prilikom proizvodnje dentalnih implantata vrlo važno svojstvo je metalno-keramička veza između metalne baze implantata i keramičkog dijela. U usporedbi s konvencionalno proizvedenom metalnom bazom, postupkom lijevanja, baze proizvedene SLM postupkom posjeduju nešto lošiju snagu metalno-keramičkih veza, no još uvijek dovoljno visoku da zadovolje zahtjeve koji se pojavljuju prilikom eksploatacije. Tip pukotine kod metalnih baza proizvedenih SLM postupkom kombinacija je adhezijskog i kohezijskog pucanja, dok je kod baza dobivenih lijevanjem dominantan bio kohezijski tip. Difuzijski sloj kod proizvoda dobivenih SLM postupkom značajnije je deblji [25].

3.5. Primjeri SLM printera

S razvojem tehnologija 3D printanja, pojavljuje se i veći broj proizvođača 3D printera. Neki od najvećih su 3D Systems koje je ujedno i prvo poduzeće koje je počelo proizvoditi 3D printere, te EOS. Oba proizvođača imaju široku paletu proizvoda različitih printera s različitim načinima rada. U ovom radu obrađuju se kobalt-krom legure za dentalnu primjenu, dobivene SLM postupkom, stoga će se upravo SLM printeri, za metalne materijale pogodni za uporabu u dentalnoj protetici, oba proizvođača biti prikazana.

Tablica 2 sadrži tehničke podatke 3D printera DMP Dental 100 proizvođača 3D Systems. Slika 10 prikazuje 3D printer DMP Dental 100.

Tablica 2. Tehnički podaci 3D printera DMP Dental 100 [26]

Radni prostor	100 mm x 100 mm x 80 mm
Laser	laser sa optičkim vlaknima snage 100 W
Debljina sloja	10 μm - 100 μm
Napon	200 V
Preciznost	$\pm 0,1\%$ - $0,2\%$, minimalno $\pm 50 \mu\text{m}$
Dimenzije printera	1210 mm x 1720 mm x 2100 mm
Masa printera	1300 kg

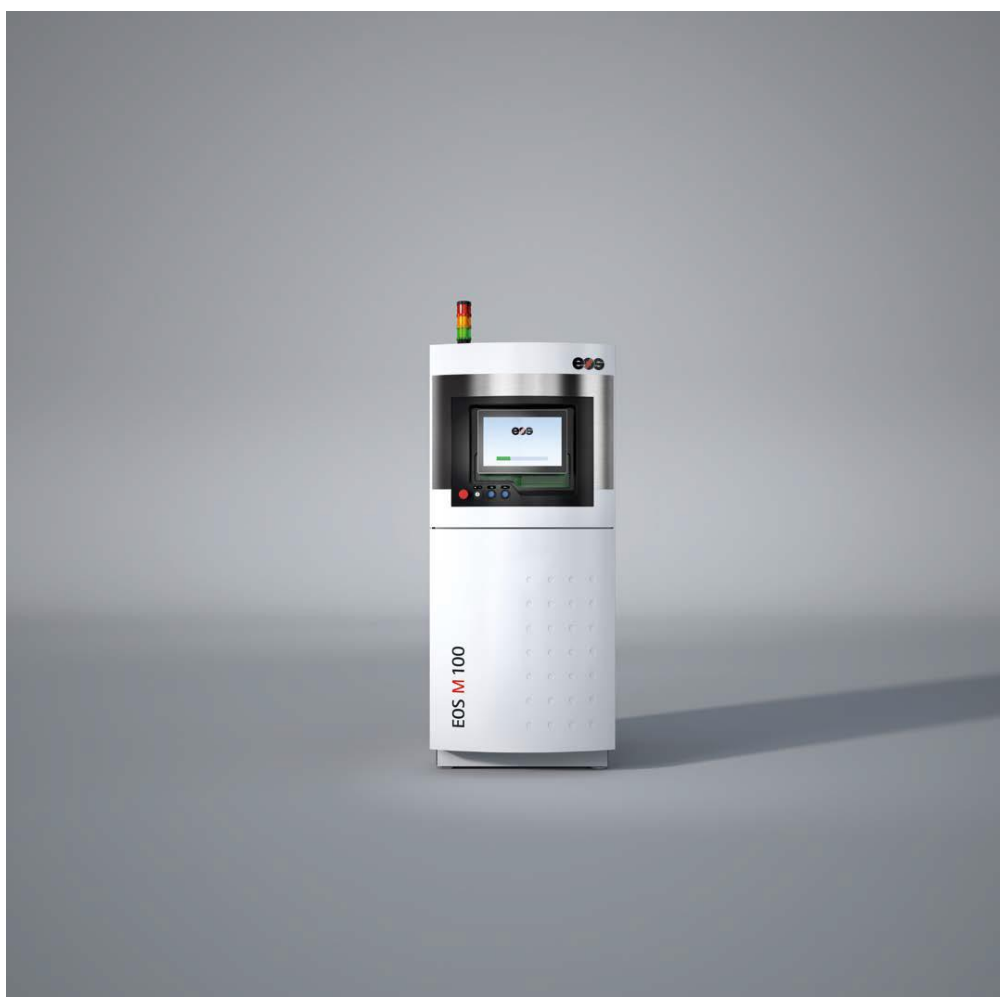


Slika 10. 3D printer DMP Dental 100 [26]

Tablica 3 sadrži tehničke podatke 3D printera EOS M 100, proizvođača EOS. Slika 11 prikazuje 3D printer EOS M 100.

Tablica 3. Tehnički podaci 3D printera EOS M 100 [27]

Radni prostor	Φ100 mm x 95 mm
Laser	laser sa optičkim vlaknima snage 200 W
Brzina skeniranja	7 m/s
Napon	200 – 240 V
Potrošnja	max. 1,7 kW
Dimenzije printera	800 mm x 950 mm x 2250 mm
Masa printera	580 kg



Slika 11. 3D printer EOS M 100 [27]

4. MATERIJALI U DENTALNOJ PROTETICI

Pri odabiru pogodnog materijala za proizvodnju dentalnih implantata, važno je poznavati svojstva materijala i kako će se materijal ponašati u interakciji s ljudskim tijelom i uvjetima koji u njemu vladaju. Poznavanjem točnih uvjeta eksploatacije moguće je s velikom sigurnošću odabrati pogodan materijal. U dentalnoj medicini upotrebljava se široka paleta materijala od polimera, kompozitnih materijala, različitih vrsta keramika, do metala i legura. Svaka vrsta materijala s karakterističnim prednostima i nedostacima koje ih čine pogodnima za raznolike primjene.

U dentalnoj medicini implantati se postavljaju u usnu šupljinu. U samoj usnoj šupljini vladaju vrlo promjenjivi uvjeti. U idealnim okolnostima u usnoj šupljini temperatura varira od 32 °C do 37 °C. No u realnim okolnostima, uvelike je uvjetovana hranom i pićem koje osoba konzumira, temperatura u usnoj šupljini varira između 0 °C i 70 °C. Vrlo važan faktor koji se isto tako mora uzeti u obzir prilikom izbora materijala je pH vrijednost, također uvjetovana konzumiranom hranom i pićem pH vrijednost u usnoj šupljini može varirati od pH2 do pH11. Zadovoljavanje navedenih uvjeta samo je početak čimbenika koji se moraju uzeti u obzir prilikom izbora materijala za dentalne implantate [28].

4.1. Zahtijevana svojstva materijala

Kako bi materijal bio prigodan za primjenu u dentalnoj medicini potrebno je posjedovanje zadovoljavajućih mehaničkih, fizičkih i električnih svojstva.

Mehanička svojstva materijal za dentalne implantate moraju biti dovoljna da podnesu žvačne sile. Mehanička svojstva koja se uzimaju u obzir pri odabiru materijala su otpornost na naprezanja, modul elastičnosti, otpornost na deformaciju te tvrdoća. Materijal koji se primjenjuje u dentalnoj protetici također mora posjedovati određena termička i optička svojstva.

Termička svojstva materijala vrlo su važna zbog unosa hrane i pića različitih temperatura, koje mogu uzrokovati promjene u materijalu. Također vrlo je važna toplinska vodljivost ili svojstvo toplinske izolacije materijala kako ne bi došlo do osjećaja nelagode prilikom eksploatacije dentalnih implantata.

Optička svojstva materijal uzimaju se u obzir prilikom izbora materijal, jer materijal u dentalnoj protetici mora zadovoljavati visoke estetske kriterije. Težnja je da dentalni implantat što bolje oponaša izgled prirodnog dijela koji zamjenjuje.

Jedan od materijala koji sadrži svojstva koja su vrlo pogodna za primjenu u dentalnoj protetici su kobalt-krom legure [29]

4.2. Kobalt – krom (Co-Cr) legure

Za potrebe dentalne protetike čisti metali rijetko zadovoljavaju zahtjevana svojstva. Zbog toga se najčešće koriste legure, jer se legiranjem zadržavaju povoljna svojstva željenog metala, te se uklanjaju ili uvelike smanjuju njegovi nedostaci dodavanjem legirnih elemenata. U dentalnoj medicini koristi se velik broj legura različitih svojstava pogodnih za različite slučajeve primjene. Najčešće se koriste srebrove, titanove, paladijeve, te kobalt-krom legure.

Zbog malog udjela plemenitih materijala (manje od 25 %), kobalt-krom legure spadaju u neplemenite legure. Početak primjene kobalt-kromovih legura u dentalnoj medicini započinje 1932. godine, te se njihova uporaba usavršava sve do danas. Sastav kobalt-krom legure je od 35 % do 65 % kobalta, te 24 % do 35 % kroma. Ostali konstituenti najčešće su molibden, te aluminijski, silicij i berilij u vrlo malim količinama. Maseni udio tri najvažnija konstituenta, kobalta, kroma i molibdena ne smije biti ispod 85 %. Kobalt-krom-molibden legure uvedene su u upotrebu kao zamjena za dotad korištene legure koje su sadržavale velik udio nikla koji je mogao dovesti do alergijskih reakcija kod pacijenata. Velika prednost kobalt-krom legura nad ostalima koje se koriste u dentalnoj medicini je njihov visok specifični modul elastičnosti od 170 GPa do 230 GPa. No nedostatak ovih legura je njihova visoka tvrdoća, od 300 HV_{0,1} do 350 HV_{0,1}, koja otežava završnu obradu.

Svaki konstituent u leguri doprinosi pojedinom svojstvu same legure. Tako kobalt leguri osigurava čvrstoću, tvrdoću, te otpornost na koroziju. Krom je zaslužan za korozijsku otpornost stvaranjem kromovih oksida na površini (pasivizacija), te tvrdoću legure. Molibdenova uloga je osiguravanje otpornosti na utjecaje halogenih elemenata, kao što su klor, brom i jod, te poboljšanje mehaničkih svojstava i otpornosti na koroziju smanjenjem veličine zrna. Znatan utjecaj imaju i ostali konstituenti koji čine vrlo mali maseni udio u leguri. Silicij pospješuje istezljivost legure te njezinu livljivost. Berilij pridonosi usitnjavanju zrna što rezultira povećanjem žilavosti materijala. Također u stvaranju zaštitnog površinskog sloja sudjeluju aluminijski, silicij, berilij, mangan i magnezij. Najkritičniji konstituent za svojstva legure je ugljik. Maseni udio ugljika uglavnom se kreće između 0,3 % i 0,5 % za

mobilne protetske modele, dok ga u legurama za fiksnu protetiku ima u vrlo malim količinama ili ga uopće nema. Ugljik se spaja s kromom i stvara vrlo tvrde karbide koji povećavaju mikrotvrdoću i makrotvrdoću, no ujedno povećavaju i krhkost.

Proizvodnja proizvoda od kobalt-krom legura nešto je otežana zbog njihove visoke temperature taljenja koje iznose od 1300 °C do 1550 °C. Najčešći proizvodni postupak kojim se proizvode proizvodi od kobalt-krom legura je tlačno lijevanje. No u posljednjih nekoliko godina s ubrzanim razvojem aditivnih proizvodnih metoda, kobalt-krom legure se koriste kao materijal pri 3D printanju dentalnih implantata [30], [31], [32].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada izrađeni su uzorci na 3D printeru upotrebom dva različita komercijalno dostupna Co-Cr praha, te je proveden postupak karakterizacije materijala na 24 različita uzoraka Co-Cr dentalne legure. Uzorci su proizvedeni od praškastih materijala EOS CobaltChrome SP2 i Laserform Co-Cr(C). Parametri koji su se mijenjali su: temperatura predgrijavanja radne podloge, brzina skeniranja, te snaga lasera. Temperature predgrijavanja radne podloge bile su: 0 °C, 400 °C, te 800 °C. Za svaku temperaturu predgrijavanja provedeno je printanje s četiri različita iznosa gustoće snage lasera. Kako je navedeno u poglavlju 3.3.1 gustoća snage lasera je jedna od glavnih utjecaja na mikrostrukturu i mehanička svojstva dijelova proizvedenih SLM postupkom. Gustoće snaga lasera za proizvedene uzorke bile su sljedeće: $LED = 80,8 \text{ J mm}^{-3}$, što ga svrstava u nizak iznos LED -a, $LED = 127,0 \text{ J mm}^{-3}$, što ga svrstava u srednji iznos LED -a, $LED = 158,7 \text{ J mm}^{-3}$ što ga svrstava u visoki iznos LED -a, te $LED = 101,0 \text{ J mm}^{-3}$ što ga svrstava u srednji iznos LED -a, no vrlo blizu granice s niskim iznosima LED -a.

U nastavku su opisani postupci i oprema korištena prilikom izrade uzoraka, metode karakterizacije materijala koje su bile provedene, te rezultati ispitivanja.

5.1. Priprema uzoraka

Za pripremu uzoraka, kako je navedeno u prethodnom poglavlju korištena su dva različita praškasta materijali. Tablica 4 sadrži sastav Laserform Co-Cr(C) legure. Tablica 5 sadrži sastav EOS CobaltChrome SP2 legure.

Tablica 4. Sastav Laserform Co-Cr(C) legure [26]

Element	Co	Cr	Mo	Mn, Si, Fe	Ni	Pb, Cd, Be
Maseni udio	Ostatak	29,0 %	5,5 %	< 1,0 %	<< 0,1 %	<< 0,02 %

Tablica 5. Sastav EOS CobaltChrome SP2 legure [33]

Element	Co	Cr	Mo	W	Si	Fe	Mn
Maseni udio	Ostatak	23,7 % - 26,7 %	4,6 % - 5,6 %	4,9 % - 5,9 %	0,8 % - 1,2 %	max 0,5 %	max 0,1 %

Tablica 6 prikazuje svojstva proizvoda dobivenih 3D printanjem praškastog materijala Laserform Co-Cr(C) printerom proizvođača 3D System, navedenog u poglavlju 3.5, te nakon toplinske obrade pri temperaturi od 800 °C.

Tablica 6.Svojstva Laserform Co-Cr(C) legure [26]

Svojstva (prema normama ISO 22674 i ISO 9693)	Vrijednosti
Konvencionalna granica razvlačenja (Rp _{0,2})	815 MPa
Istezljivost (A%)	10 %
Tvrdoća po Vickersu	375 HV5
Modul elastičnosti	229 GPa
Gustoća	8,336 g/cm ³
Korozivna postojanost	< 4 µgcm ⁻³
Toplinska istezljivost (25 °C – 500 °C)	14,5 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹

Tablica 7 prikazuje svojstva proizvoda dobivenih 3D printanjem praškastog materijala EOS CobaltChrome SP2 printerom proizvođača EOS, navedenog u poglavlju 3.5, te nakon toplinske obrade pri temperaturi od 750 °C.

Tablica 7.Svojstva EOS CobaltChrome SP2 legure [33]

Svojstva (prema normi ISO 22674:2006)	Vrijednosti
Konvencionalna granica razvlačenja (Rp _{0,2})	min. 900 MPa (prosječno 1100 ± 100 MPa)
Istezljivost (A %)	min. 2 % (prosječno 10 ± 2 %)
Tvrdoća po Vickersu	min. 350 HV 10 (prosječno 420 ± 30 HV 10)
Modul elastičnosti	min. 180 GPa (prosječno 200 ± 10 GPa)
Gustoća	8,50 g/cm ³
Koeficijent toplinske istezljivosti (25 °C – 500 °C)	14,0 – 14,5 x 10 ⁻⁶ m/m °C
Temperatura taljenja	1380 °C – 1440 °C

Uzorci za eksperimentalni dio ispitivanja bili su proizvedeni SLM postupkom printanja na 3D printeru Aconity Mini. Slika 12 prikazuje 3D printer Aconity Mini. Tablica 8 sadrži tehničke podatke 3D printera Aconity Mini. Proizvedena su 24 uzorka parametrima printanja koji su navedeni u poglavlju 5. Za proizvodnju uzoraka izabran je ovaj printer zbog potpuno otvorenog pristupa svim relevantnim parametrima postupka printanja.

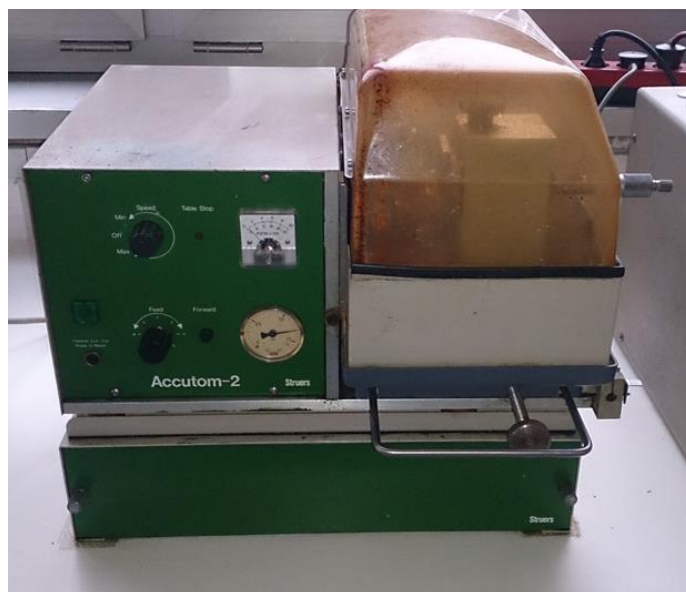


Slika 12. Aconity Mini SLM 3D printer [34]

Tablica 8. Tehnički podaci 3D printera Aconity Mini [34]

Radni prostor	$\Phi 140$ mm x 190 mm
Laser	laser sa optičkim vlaknima snage 200 W/ 400W
Minimalna debljina sloja	10 μ m
Maksimalna brzina skeniranja	12 m/s
Dimenzije printera	2400 mm x 1500 mm x 2320 mm
Masa printera	850 kg

Slika 13 prikazuje rezalicu Struers Accutom-2, s vodenim hlađenjem, na kojoj su uzorci bili izrezani nakon printanja.



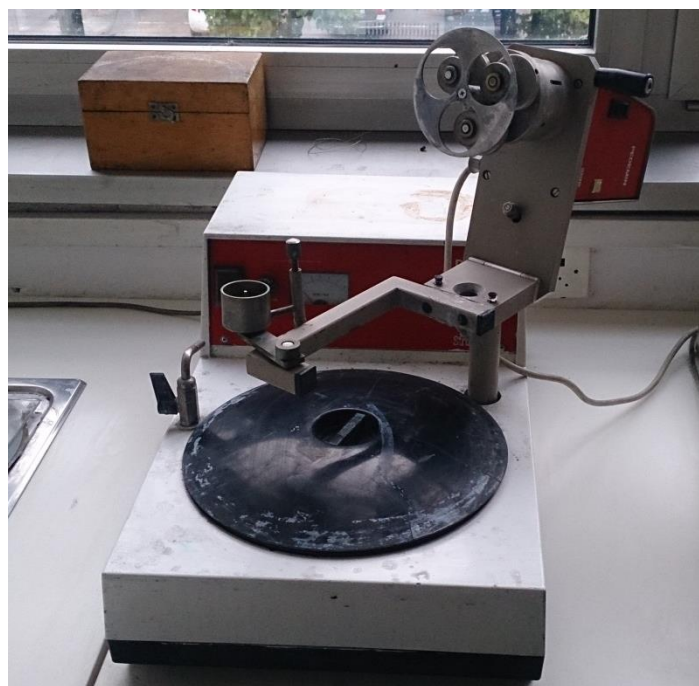
Slika 13. Rezalica Struers Accutom-2

Izrezani uzorci zatim su bili toplo uliveni u polimerni materijal francuskog proizvođača PRESI, na uređaju za toplo ulijevanje Buehler Ltd. Pneumet Press. Slika 14 prikazuje uređaj za toplo ulijevanje. Polimerni prah se zagrijavao u trajanju od 15 minuta, te se hladio 30 minuta.



Slika 14. Uređaj za toplo ulijevanje Buehler Ltd. Pneumet Press

Nakon ulijevanja u polimer uzorci su bili brušeni kako bi se uklonile nesavršenosti nastale rezanjem uzoraka. Slika 15 prikazuje uređaju za brušenje Struers Pedemin, na kojem se provodilo brušenje uzoraka. Radna podloga okretala se brzinom od 300 okretaja u minuti, te je voda korištena kao sredstvo za hlađenje i podmazivanje. Korišteno je 5 brusnih papira različite granulacije od najgrublje do najfinije s iznosima hrapavosti od P320, P500, P1000, P2400 i P4000. Za pritisak uzoraka na brusnu podlogu koristila se ručna sila.



Slika 15. Uređaj za brušenje Struers Pedemin

Po završetku postupka brušenja slijedio je postupak poliranja uzoraka kao bi se uklonila sva oštećenja nastala postupkom brušenja. Poliranje se provodilo u 2 koraka na istom uređaju. Prvi korak provodio se na 150 okretaja u minuti, za podmazivanje i hlađenje koristio se lubrikant francuskog proizvođača PRESI, te dijamantna pasta istog proizvođača sa česticama veličine 3 μm , u trajanju postupka od 2 minute. Sila od 25 N bila je korištena za pritisak uzoraka na radnu podlogu uređaja. Nakon prvog koraka uzorci su se ispirali vodom kako nečistoće prethodnog koraka ne bi utjecale na sljedeći korak. Drugi korak se provodio također na 150 okretaja u minuti, no kao abraziv se koristila tekućina sa česticama veličine 0,03 μm , također francuskog proizvođača PRESI u trajanju postupka od 1 minute. Primijenjena sila bila je 15 N. Nakon ovog koraka također je provedeno ispiranje vodom.

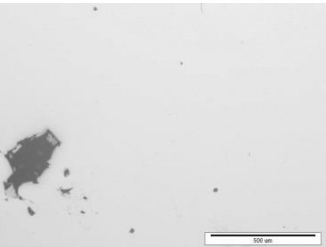
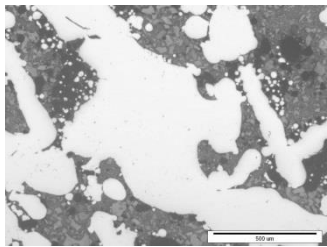
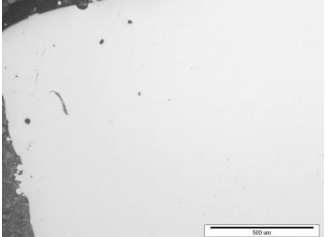
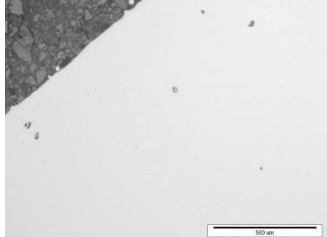
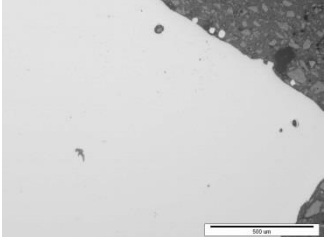
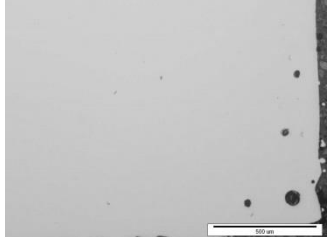
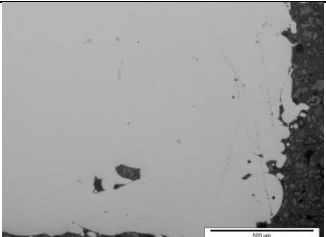
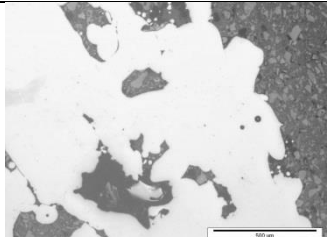
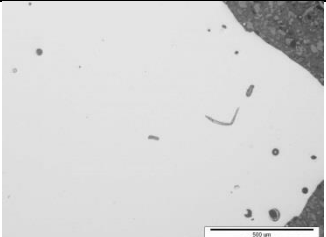
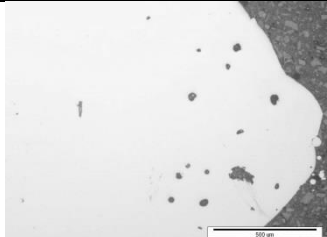
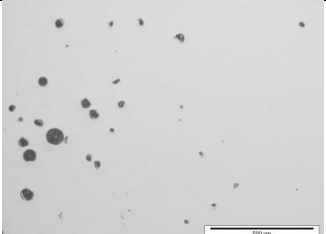
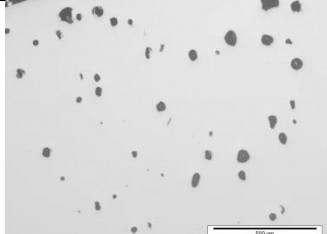
5.2. Karakterizacija mikrostrukture nakon poliranja

Nakon uklanjanja oštećenja nastalih tijekom izrezivanja uzoraka, postupcima brušenja i poliranja, uslijedila je karakterizacija mikrostrukture. Ovaj dio ispitivanja provodio se kako bi se uočili mogući defekti, te razlike struktura između uzoraka koje utječu na mehanička svojstva. Slika 16 prikazuje svjetlosni mikroskop Olympus GX51 korišten za izradu fotografija. Tablica 9 sadrži slike mikrostrukture uzoraka proizvedenih iz praškastog materijala EOS CobaltChrome SP2 u poliranom stanju. Tablica 10 sadrži slike mikrostrukture uzoraka proizvedenih iz praškastog materijala Laserform Co-Cr(C), također u poliranom stanju.

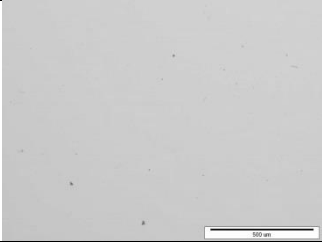
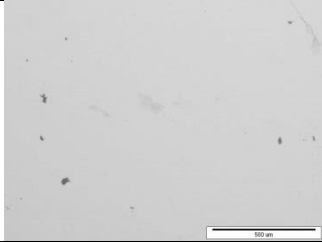
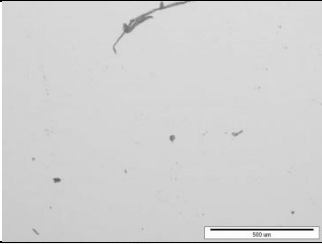
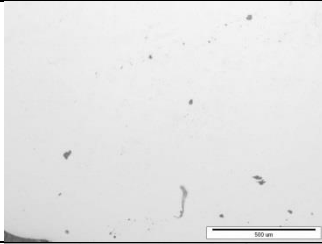
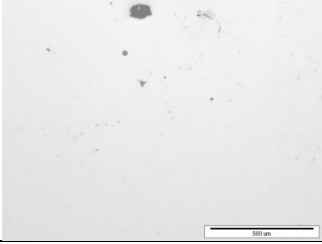
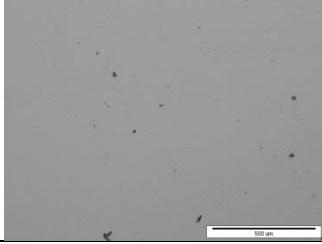
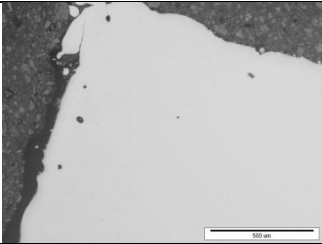
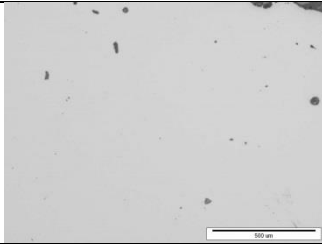
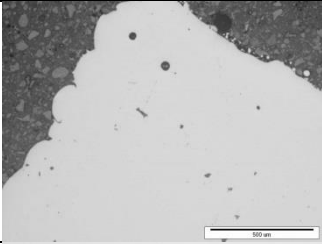
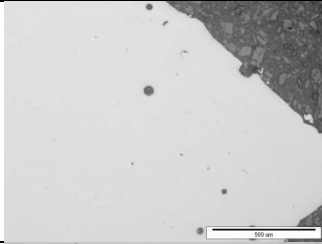
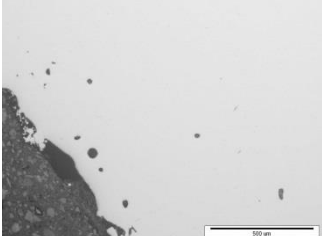
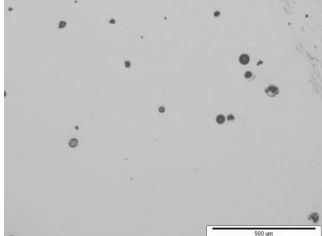


Slika 16. Svjetlosni mikroskop Olympus GX 51

Tablica 9. Uzorci EOS CobaltChrome SP2 u poliranom stanju, povećanje 50x

	Predgijavanje radne podloge		
<i>LED</i>		80,8 J mm⁻³	101,0 J mm⁻³
	0 °C		
	400 °C		
	800 °C		
<i>LED</i>		127,0 J mm⁻³	158,7 J mm⁻³
	0 °C		
	400 °C		
	800 °C		

Tablica 10. Uzorci Laserform Co-Cr(C) u poliranom stanju, povećanje 50x

	Predgijavanje radne podloge		
<i>LED</i>		$80,8 \text{ J mm}^{-3}$	$101,0 \text{ J mm}^{-3}$
	$0 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$400 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$800 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
<i>LED</i>		$127,0 \text{ J mm}^{-3}$	$158,7 \text{ J mm}^{-3}$
	$0 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$400 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$800 \text{ }^{\circ}\text{C}$		

Pregledom svih slika vrlo brzo je uočljivo da svi uzorci koji imaju iznose gustoće snage lasera $LED = 80,8 \text{ J mm}^{-3}$ i $LED = 101,0 \text{ J mm}^{-3}$ i temperature predgrijavanja podloge od $0 \text{ }^\circ\text{C}$ i $400 \text{ }^\circ\text{C}$ imaju vrlo mali broj površinskih nesavršenosti, uglavnom pravilnog sferičnog oblika. Uzorci sa iznosima gustoće snage lasera $LED = 80,8 \text{ J mm}^{-3}$ i temperaturom predgrijavanja radne podloge od $800 \text{ }^\circ\text{C}$ imaju također vrlo mali broj površinskih nesavršenosti dok uzorci sa iznosima gustoće snage lasera $LED = 101,0 \text{ J mm}^{-3}$ i istom temperaturom predgrijavanja radne podloge od $800 \text{ }^\circ\text{C}$ imaju nešto veći broj nesavršenosti koje su također pravilnog sferičnog oblika. Kod svih uzoraka sa iznosima gustoće energije lasera od $LED = 127,0 \text{ J mm}^{-3}$ i $LED = 158,7 \text{ J mm}^{-3}$ i temperaturom predgrijavanja radne podloge od $0 \text{ }^\circ\text{C}$ vidljiv je manji broj površinskih nesavršenosti koje su također kao i kod ostalih uzoraka većinom pravilnog sferičnog oblika. Uzorci proizvedeni iz praškastog materijala EOS CobaltChrome SP2 parametrima koji odgovaraju iznosima gustoće snage lasera od $LED = 127,0 \text{ J mm}^{-3}$ i $LED = 158,7 \text{ J mm}^{-3}$ i temperaturom predgrijavanja radne podloge od $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pokazuju veći broj površinskih nesavršenosti, dok uzorci proizvedeni iz praškastog materijala Laserform Co-Cr(C) sa istim parametrima pokazuju nešto manji broj nesavršenosti.

Na kraju uzorci proizvedeni iz praškastog materijala EOS CobaltChrome SP2 parametrima koji odgovaraju iznosima gustoće snage lasera od $LED = 127,0 \text{ J mm}^{-3}$ i $LED = 158,7 \text{ J mm}^{-3}$ i temperaturom predgrijavanja radne podloge od $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pokazuju izuzetno velik broj površinskih nesavršenosti velikog promjera, dok uzorci proizvedeni iz praškastog materijala Laserform Co-Cr(C) sa istim parametrima pokazuju broj nesavršenosti koji je nešto veći od broja nesavršenosti prilikom predgrijavanja radne podloge na $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ove nesavršenosti nepoželjne su zato što predstavljaju potencijalne inicijatore pukotina, koje bi prilikom eksploatacije dovele do pucanja i oštećenja dijela, što je u području dentalne protetike iznimno neprihvatljivo.

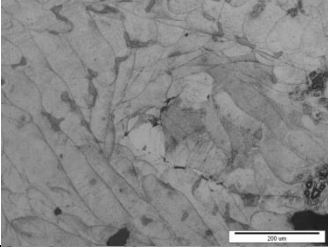
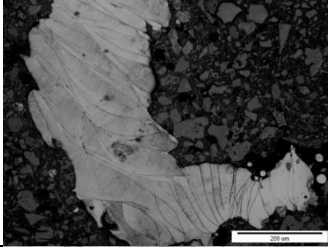
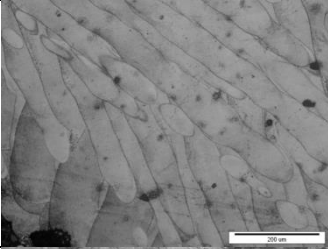
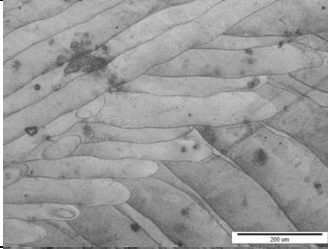
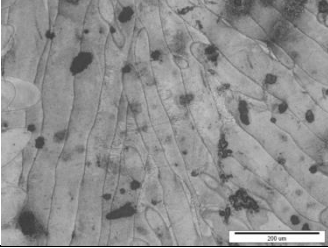
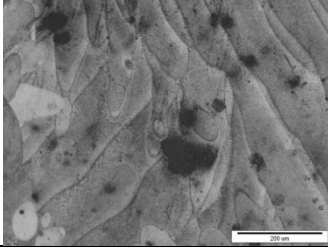
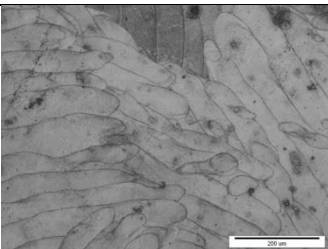
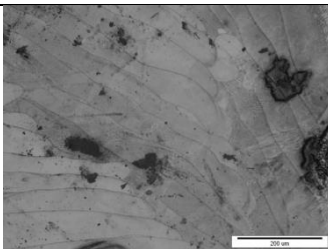
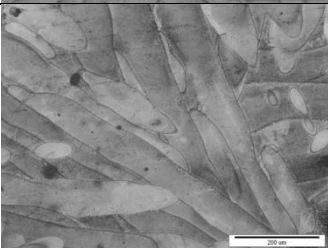
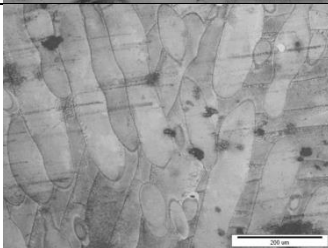
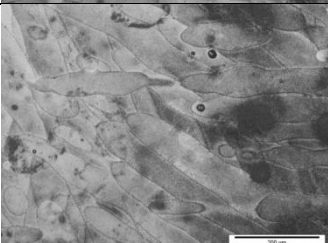
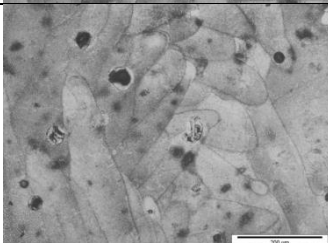
Na slikama nije moguće vidjeti smjer printanja, stoga se provelo elektrokemijsko nagrizanje uzoraka, te se ponovo provela karakterizacija mikrostrukture.

5.3. Karakterizacija mikrostrukture nakon nagrivanja

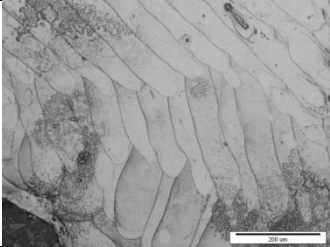
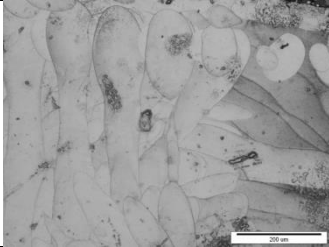
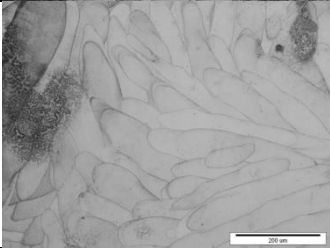
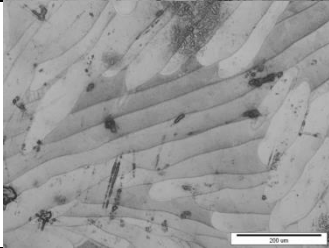
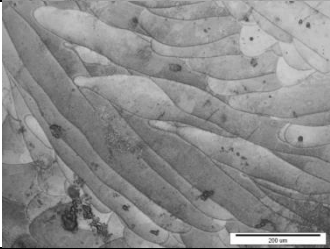
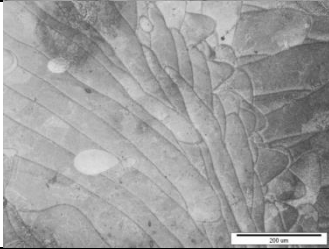
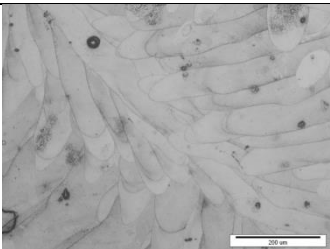
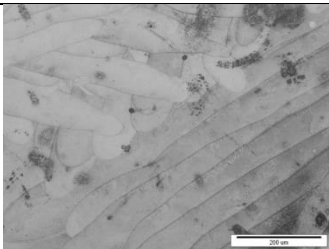
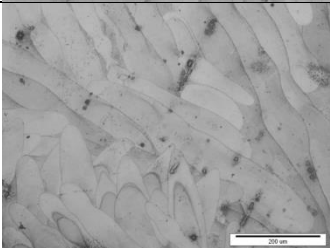
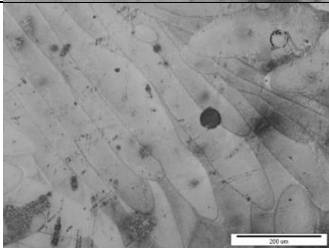
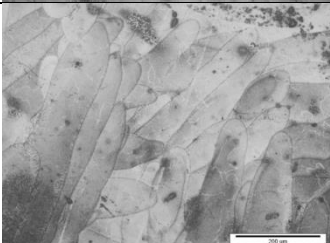
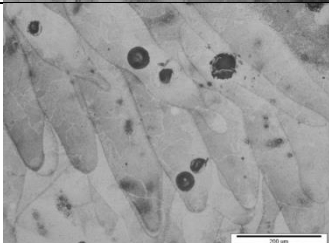
Nakon provođenja karakterizacije materijala u poliranom stanju, slijedila je karakterizacija mikrostrukture u nagrivenom stanju. Nagrivanje se provodilo kako bi se mogli vidjeti smjer printanja, te dodatne karakteristike mikrostrukture. Nagrivanje je također provedeno zbog lakšeg provođenja mjerenja mikrotvrdoće. Zbog visoke otpornosti Co-Cr legura na utjecaj kemikalija, nagrivanje u kiselini nije bilo dovoljno. Stoga je proveden postupak elektrolitskog nagrivanja materijala. Elektrolitsko nagrivanje provodi se u spremniku kisele kupke, te je sam spremnik spojen na izvor istosmjerne električne energije. Nagrivanje može biti anodno (kada je uzorak anoda) ili katodno (kada je uzorak katoda).

Za nagrivanje proizvedenih uzoraka koristila se 10 % oksalna kiselina pri struji od 12 V i 10 A. Trajanje postupka nagrivanja bilo je 1 minuta. Tablica 11 prikazuje slike mikrostrukture uzoraka proizvedenih iz praškastog materijala EOS CobaltChrome SP2 u nagrivenom stanju. Tablica 12 prikazuje slike mikrostrukture uzoraka proizvedenih iz praškastog materijala Laserform Co-Cr(C), također u nagrivenom stanju. Sve fotografije izrađene su na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51.

Tablica 11. Uzorci EOS CobaltChrome SP2 u nagrizenom stanju, povećanje 50x

	Predgijavanje radne podloge		
<i>LED</i>		$80,8 \text{ J mm}^{-3}$	$101,0 \text{ J mm}^{-3}$
	$0 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$400 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$800 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
<i>LED</i>		$127,0 \text{ J mm}^{-3}$	$158,7 \text{ J mm}^{-3}$
	$0 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$400 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$800 \text{ }^{\circ}\text{C}$		

Tablica 12. Uzorci Laserform Co-Cr(C) u nagrizenom stanju, povećanje 50x

	Predgijavanje radne podloge		
<i>LED</i>		$80,8 \text{ J mm}^{-3}$	$101,0 \text{ J mm}^{-3}$
	$0 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$400 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$800 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
<i>LED</i>		$127,0 \text{ J mm}^{-3}$	$158,7 \text{ J mm}^{-3}$
	$0 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$400 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$800 \text{ }^{\circ}\text{C}$		

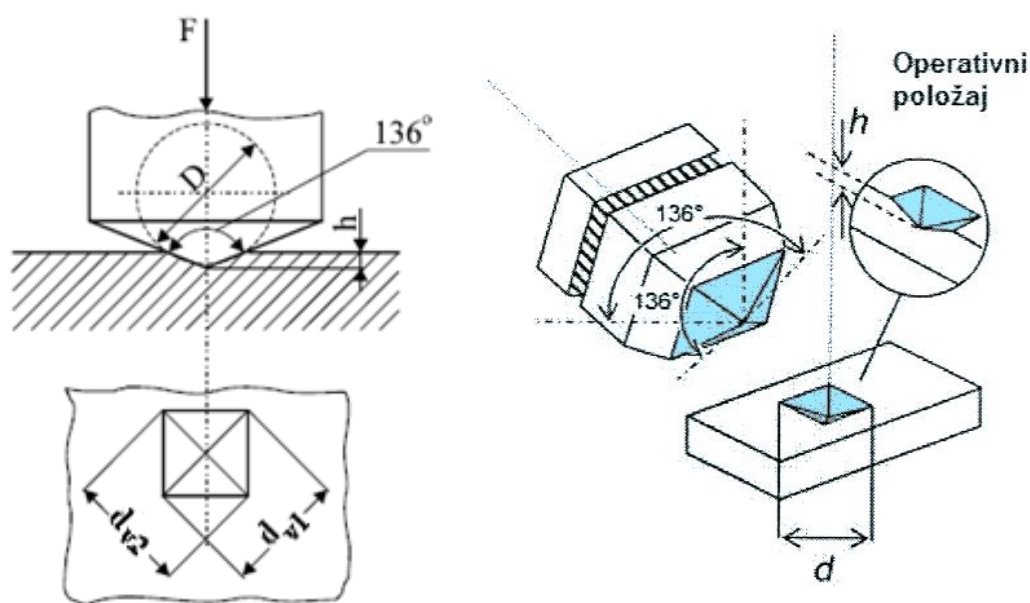
Nakon provođenja postupka elektrolitskog nagrivanja na uzorcima je moguće vidjeti smjer gibanja lasera tijekom postupka printanja uzorka. Na svim uzorcima jasno se vidi putanja lasera koja se svakim prelaskom iz sloja u sloj zakretala za 30° . Takvom metodom printanja osigurava se izotropnost svojstava proizvoda, tj. osiguravaju se optimalna svojstva materijala u svim smjerovima. Također na svim uzorcima jasno su vidljive granice između pojedinog prelaska lasera. Vrlo je zanimljivo to što su mikrostrukture svih uzoraka u velikoj mjeri pravilne i kontinuirane. Unatoč očekivanoj nesređenoj mikrostrukturi i velikom broju poroznosti kod uzoraka proizvedenih sa niskim iznosom gustoće snage lasera, $LED = 80,8 \text{ J mm}^{-3}$ iz slika je vidljiva vrlo pravilna mikrostruktura. Vidljivo je također kod uzoraka sa iznosom gustoće snage lasera, $LED = 158,8 \text{ J mm}^{-3}$ i temperaturom predgrijavanja od $800 \text{ }^\circ\text{C}$ da sferične nesavršenosti koje su bile vidljive na površini u poliranom stanju prodiru i dublje u uzorak.

Po završetku analize mikrostrukture, provedeno je ispitivanje mikrotvrdoće materijala, kako bi se utvrdio utjecaj primijenjenih parametara na to svojstvo.

5.4. Mikrotvrdoća

Mehaničko svojstvo materijala koje prikazuje otpornost ispitivanog materijala prodiranju tvrdog tijela u njegovu površinu, naziva se tvrdoća. Mikrotvrdoća se ispituje prilikom preciznog izračunavanja promjena u tvrdoći nastalih u ispitivanom materijalu. Za ispitivanje mikrotvrdoće koriste se Vickersova ili Knoopova metoda kod koji iznos primijenjene sile opterećenja nije veći od 1,96 N. Ispitivanje se provodi tako da se, nakon utiskivanja dijamantnog indentora u uzorak, mjere veličine otiska pomoću mikroskopa.

U eksperimentalnom dijelu rada nakon karakterizacije materijala u nagriženom stanju provedeno je mjerenje mikrotvrdoće Vickersovom metodom. Indentor prilikom mjerenja tvrdoće po Vickersu je dijamantna četverostrana piramida sa kutom od 136° između nasuprotnih stranica. Slika 17 shematski je prikaz mjerenja tvrdoće metodom po Vickersu.



Slika 17. Skica penetratora i otiska kod Vickersove metode [35]

Iz prikazane sheme vidljivo je kako se nakon utiskivanja indentora okomito na materijal, mjere dijagonale njegovog otiska. Mjerena je tvrdoća HV 0,2 što znači da je za opterećenja korišten uteg mase 200 g [35].

5.4.1. Mikrotvrdoća uzoraka

Mjerenje mikrotvrdoće provedeno je pet puta na svakom uzorku na prethodno opisan način. Slika 18 prikazuje mikrotvrdomjer PMT3 na kojem je provedeno mjerenje mikrotvrdoće. Tablica 13 sadrži srednje vrijednosti izmjerenih mikrotvrdoća HV 0,2.



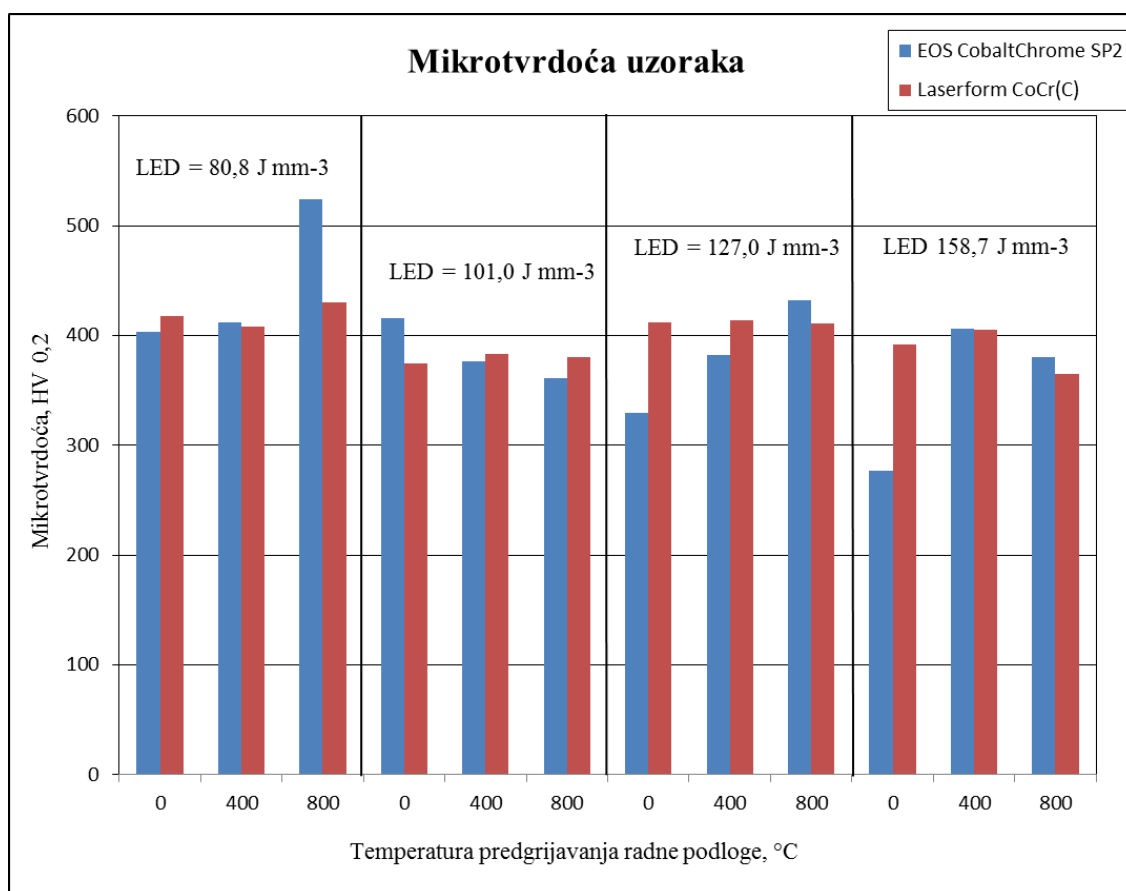
Slika 18. Mikrotvrdomjer PMT3

Tablica 13. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće (srednje vrijednosti)

EOS CobaltChrome SP2			Laserform Co-Cr(C)		
LED	Predgrijavanje	Mikrotvrdoća	LED	Predgrijavanje	Mikrotvrdoća
80,8 J mm ⁻³	0 °C	403 HV 0,2	80,8 J mm ⁻³	0 °C	417,8 HV 0,2
	400 °C	411,8 HV 0,2		400 °C	408,6 HV 0,2
	800 °C	523,8 HV 0,2		800 °C	430 HV 0,2
101,0 J mm ⁻³	0 °C	415,8 HV 0,2	101,0 J mm ⁻³	0 °C	375 HV 0,2
	400 °C	376,8 HV 0,2		400 °C	383,4 HV 0,2
	800 °C	361,4 HV 0,2		800 °C	380,2 HV 0,2
127,0 J mm ⁻³	0 °C	329,4 HV 0,2	127,0 J mm ⁻³	0 °C	412,4 HV 0,2
	400 °C	382,4 HV 0,2		400 °C	414 HV 0,2
	800 °C	431,8 HV 0,2		800 °C	411 HV 0,2
158,7 J mm ⁻³	0 °C	276,8 HV 0,2	158,7 J mm ⁻³	0 °C	392,2 HV 0,2
	400 °C	405,8 HV 0,2		400 °C	405,4 HV 0,2
	800 °C	380,8 HV 0,2		800 °C	365,2 HV 0,2

Iz dobivenih rezultata, prikazanih u tablici 13 i dijagramom na slici 19, vidljivo je da se vrijednosti mikrotvrdoće ne razlikuju značajnije između samih praškastih materijalu, osim u slučajevima sa temperaturom predgrijavanja radne podloge od 0 °C i gustoćama snage lasera od $LED = 127,0 \text{ J mm}^{-3}$ i $LED = 158,7 \text{ J mm}^{-3}$, te u slučaju sa predgrijavanjem radne podloge na temperaturu od 800 °C i gustoćom energije lasera od $LED = 80,8 \text{ J mm}^{-3}$. Također se može uočiti da vrijednosti mikrotvrdoća kod uzoraka proizvedenih od praškastog materijala EOS CobaltChrome SP2 variraju više od vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka proizvedenih iz praškastog materijala Laserform Co-Cr(C). Najviše vrijednosti tvrdoća pojavljuju se kod uzoraka proizvedenih sa gustoćom snage lasera $LED = 80,8 \text{ J mm}^{-3}$ i temperaturom predgrijavanja radne podloge od 800 °C. Iz rezultata je također moguće vidjeti da su vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka proizvedenih sa niskim iznosom gustoće snage lasera, $LED = 80,8 \text{ J mm}^{-3}$ više od mikrotvrdoća uzoraka proizvedenih sa srednjim i visokim iznosima gustoće snage lasera, tj. $LED = 127,0 \text{ J mm}^{-3}$ i $LED = 158,7 \text{ J mm}^{-3}$.

Iz rezultata dobivenih analizama mikrostrukture i mikrotvrdoće, doneseni su zaključci koji su prikazani u sljedećem poglavlju.



Slika 19. Dijagram srednjih vrijednosti mikrotvrdoća uzoraka

6. ZAKLJUČAK

Tehnologija 3D printanja otvara vrlo velike mogućnosti u mnogim područjima, pa tako i u dentalnoj medicini. Prednosti koje 3D tehnologije donose su:

1. Mogućnost proizvodnje proizvoda vrlo kompleksnih geometrija.
2. Visoka preciznost i kvaliteta proizvoda.
3. Mogućnost upotrebe gotovo svih vrsta materijala.
4. Male količine otpadnog materijala.
5. Jedinična cijena proizvoda ne ovisi o broju proizvedenih primjeraka.

No kao i svaka metoda proizvodnje i 3D printanje ima svoje nedostatke:

1. Vrlo visoki investicijski troškovi.
2. Visoki troškovi održavanja opreme.
3. Visoka cijena praškastog materijala.
4. Moguće opasnosti prilikom skladištenja i rukovanja praškastim materijalom (samozapaljenje, oksidacija,...).

Vidljivo je da je većina nedostataka vezana uz troškove 3D printanja. No razvojem i sve većom dostupnosti 3D printera metalnih materijala, ubrzo će se sniziti cijenu kao što je bio slučaj kod 3D printera polimernih materijala

Materijal istraživani u ovom radu je kobalt-krom legura. Te legure su vrlo povoljne za primjenu u dentalnoj protetici zbog svojih prednosti kao što su visoka tvrdoća i visoka kemijska postojanost. Mogućnost printanja pomoću aditivnih metoda proizvodnje rješava nedostatak tih legura, koji predstavlja relativno visoka temperatura taljenja od 1500 °C.

U eksperimentalnom dijelu rada nakon proizvodnje uzoraka 3D printanjem koristeći različite parametre, provedene su analize mikrostrukture i mjerenje mikrotvrdoće dobivenih uzoraka. Iz rezultata može se zaključiti da su optimalni parametri proizvodnje, temperatura predgrijavanja radne podloge od 800 °C i nizak iznos gustoća snage lasera $LED = 80,8 \text{ Jmm}^{-3}$. Primjenom tih parametara dobivaju se najviše vrijednosti mikrotvrdoće, te vrlo mali broj površinskih nesavršenosti koje su potencijalni inicijatori pukotina. Pri ovim parametrima dobivene su najviše vrijednosti mikrotvrdoće kod uzoraka proizvedenih i iz praškastog materijala EOS CobaltChrome SP2 i praškastog materijala Laserform Co-Cr(C), no iznos mikrotvrdoće kod uzoraka proizvedenih iz praškastog materijala EOS CobaltChrome SP2 bio je najviši. Također je utvrđeno da su najnepođodniji parametri prilikom proizvodnje bili

predgrijavanje radne podloge na 800 °C i iznos gustoće snage lasera $LED = 158,7 \text{ J mm}^{-3}$. Uzorci proizvedeni primjenom ovih parametara imali su zadovoljavajući iznos mikrotvrdoće, no zbog vrlo velikog broja nesavršenosti koje nisu bile prisutne samo na površini, već i ispod površine, a koje predstavljaju potencijalne inicijatore pukotina, te se tako proizvedeni implantati nikako ne bi smjeli koristiti u eksploataciji.

LITERATURA

- [1] Wang J, Ren J, Liu W, Wu X, Gao M, Bai P. Effect of Selective Laser Melting Process Parameter on Microstructure and Properties of Co-Cr Alloy. Taiyuan: School of Materials Science and Engineering, North University of China; 2018.
- [2] Pranjić J. Primjena metalnih materijala u stomatologiji [završni rad]. Sisak: Metalurški fakultet; 2015.
- [3] Ameritech college of healthcare: Dental Prosthetics Through the Ages. 2017: <https://www.ameritech.edu/blog/history-dental-prosthetics/>, Pristupljeno: studeni 2020.
- [4] Ancient Egyptian Dentistry DentalSave Dental Plans: <https://dentalsave.com/blog/ancient-egyptian-dentistry/>, Pristupljeno: studeni 2020.
- [5] Dentures · George Washington's Mount Vernon: <https://www.mountvernon.org/preservation/collections-holdings/browse-the-museum-collections/object/w-1520a-b/#->, Pristupljeno: studeni 2020.
- [6] A Brief Historical Perspective on Dental Implants, Their Surface Coatings and Treatments: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4040928/>, Pristupljeno: studeni 2020.
- [7] FDA Clears a Material Enabling 3D-Printing of Dentures RegDesk: <https://www.regdesk.co/fda-clears-a-material-enabling-3-d-printing-of-dentures/>, Pristupljeno: studeni 2020.
- [8] Whitaker M. The history of 3D printing in healthcare. Bulletin Volume: 96 Issue: 7, July 2014, pp. 228-229. Dotupno online: <https://doi.org/10.1308/147363514X13990346756481>.
- [9] Juran A. 3D printeri u fiksnoj protetici [diplomski rad]. Zagreb: Stomatološki fakultet; 2018.
- [10] Arun Kumar Shrivastav - 2020 Dental 3D Printing Guide: All You Need to Know: <https://all3dp.com/2/dental-3d-printing-guide/>, Pristupljeno: studeni 2020.
- [11] See how dentistry is benefiting from metal 3D Printing – Sinterex: <https://sinterex.com/see-how-dentistry-is-benefiting-from-metal-3d-printing/>, Pristupljeno: studeni 2020.

- [12] Godec D. Aditivna proizvodnja s metalima; Suvremena aditivna proizvodnja. Zagreb Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2020 podloge za predavanja]. Zagreb Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2020.
- [13] Alkaios Bournias Varotsis, Introduction to metal 3D printing: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-metal-3d-printing/#what>, Pristupljeno: prosinac 2020.
- [14] Appuhamillage G.A. New 3D printable polymeric materials for Fused Filament Fabrication (FFF). Virginia Polytechnic Institute and State University; 2018.
- [15] Kajima Y. Takaichi A. Kittikundecha N. Nakamoto T. Kimura T. Nomura N. Kawasaki A. Hanawa T. Takahashi H. Wakabayashi N. Effect of heat-treatment temperature on microstructures and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloys fabricated by selective laser melting. *Materials Science & Engineering A*, 2018. Dostupno online: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.048>
- [16] Takaichi A. Kajima Y. Kittikundecha N. Htat H.L. Wai Cho H.H. Hanawa T. Yoneyama T. Wakabayashi N. Effect of heat treatment on the anisotropic microstructural and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloys produced by selective laser melting, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, Dostupno online: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103496>
- [17] Gehrke P. Dinkel J. Fischer C. Schmenger K. Sader R. Surface Roughness and Necessity of Manual Refinishing Requirements of CAD/CAM-Manufactured Titanium and Cobalt-Chrome Bars – A Pilot Study. *The Open Dentistry Journal*, Njemačka; 2019.
- [18] Tonelli L. Fortunato A. Ceschini L. Co-Cr alloy processed by Selective Laser Melting (SLM): effect of Laser Energy Density on microstructure, surface morphology, and hardness. *Journal of Manufacturing Processes* 2020;52:106-119.
- [19] Takaichi A. Suyalatu, Nakamoto T. Joko N. Nomura N. Tsutsumi Y. Migita S. Doi H. Kurosu S. Chiba A. Wakabayashi N. Igarashi Y. Hanawa T. Microstructures and mechanical properties of Co–29Cr–6Mo alloy fabricated by , selective laser melting process for dental applications. *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials* 2013;21:67-76
- [20] Jian-Hong W. Jin R. Wei L. Xiao-Yu W. Ming-Xiang G. Pei-Kang B. Effect of Selective Laser Melting Process Parameters on Microstructure and Properties of Co-Cr Alloy. *School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan*; 2018.
- [21] Changhui S. Mingkang Z. Yongqiang Y. Di W. and Yu J. Morphology and properties of Co-CrMo parts fabricated by Selective laser melting, *Materials Science & Engineering A*, 2017, Dostupno online: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.035>.

- [22] Mertens R. Dadbakhsh S. Van Humbeeck J. Kruth J.-P. Application of base plate preheating during selective laser melting. 10th CIRP Conference on Photonic Technologies [LANE 2018] Leuven, Belgija.
- [23] Yanan Z. Ning L. Jiazhen Y. Qiang Z. Comparative analysis of the microstructures and mechanical properties of Co-Cr dental alloys fabricated by different methods. School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, PR of China. *Journal of Prosthetic Dentistry*; 2018.
- [24] Øilo M. Nesse H. Lundberg J. Gjerdet N., DDS, PhD Mechanical properties of cobalt-chromium 3-unit fixed dental prostheses fabricated by casting, milling, and additive manufacturing. Department of Clinical Dentistry, Faculty of Medicine, University of Bergen, Norway. *Journal of Prosthetic Dentistry*; 2018.
- [25] Yanan Z. Wei W. Jizahen Y. Wendo L. Ning L. Haopeng L. Sheng X. Microstructures and metal-ceramic bond properties of Co-Cr biomedical alloys fabricated by selective laser melting and casting. *Materials Science & Engineering A*. 2019;759:594-602.
- [26] <https://www.3dsystems.com/sites/default/files/2020-02/3d-systems-dmp-dental-flyer-us-a4-2020-02-10-a-web.pdf>. Pristupljeno: prosinac 2020.
- [27] https://www.eos.info/03_system-related-assets/system-related-contents/_pdf_system-data-sheets/eos_system_data_sheet_eos_m_100_en.pdf. Pristupljeno: prosinac 2020.
- [28] Štefanac I. *Kompozitni materijali u stomatologiji*. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2011.
- [29] Potočki K. *Legure u stomatologiji [diplomski rad]*. Zagreb: Stomatološki fakultet; 2018.
- [30] Jerolimov V. et al. *Osnove stomatoloških materijala*. Zagreb: Stomatološki fakultet; 2005.
- [31] Ganbold B. Heo S. Koak J. Kim S. Cho J. *Human Stem Cell Responses and Surface Characteristics of 3D Printing Co-Cr Dental Material*. Seoul: School of Dentistry, Seoul National University; 2019.
- [32] Azidin A. Taib Z. Harun W. Che Ghani S. Faisae M. Omar M. Ramli H. Investigation of mechanical properties for open cellular structure Co-CrMo alloy fabricated by selective laser melting process. Pahang: Universiti Malaysia Pahang; 2015.
- [33] https://dmlstechnology.com/images/pdf/EOS_CobaltChrome_SP2.pdf. Pristupljeno: prosinac 2020.
- [34] AconityMINI - Aconity3d: <https://aconity3d.com/products/acnitymini/>, Pristupljeno: prosinac 2020.

- [35] Šajnović Ž. Utjecaj veličine otiska na Knoopovu tvrdoću SiC keramike [završni rad]. Zagreb; Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2010.