

Toplinska obrada 3D ispisanih proizvoda

Lončarić, Zvonimir

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:235:745615>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Zvonimir Lončarić

Zagreb, 2022. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Toplinska obrada 3D ispisanih proizvoda

Mentor:

Prof. dr. sc. Damir Godec, dipl. ing.

Student:

Zvonimir Lončarić

Zagreb, 2022. godina.

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

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Damiru Godecu na pomoći te svojoj obitelji i prijateljima na strpljenju i riječima potpore.

Zvonimir Lončarić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 22 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 22 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Zvonimir Lončarić** JMBAG: **0035215405**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Toplinska obrada 3D ispisanih proizvoda**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Thermal treatment of 3D printed products**

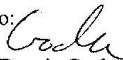
Opis zadatka:

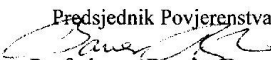
Aditivna proizvodnja, poznata i pod pojmom 3D tiskanje sve više se primjenjuje za izradu konačnih proizvoda, a ne više samo za prototipove ili modele. Ta činjenica pred 3D ispisane proizvode stavlja i oštrije zahtjeve glede uporabnih svojstava gotovih 3D ispisanih proizvoda. U dostupnoj literaturi u posljednje vrijeme se često navodi primjena toplinske obrade u peći pri povišenim temperaturama, s kuhinjskom solju kao medijem koji okružuje 3D ispisane proizvode.

U teorijskom dijelu završnog rada potrebno je dati općeniti pregled aditivnih tehnologija, s posebnim naglaskom na tehnologiju kojom će se izraditi ispitna tijela. Također je potrebno dati literaturni pregled dosadašnjih istraživanja primjene toplinske obrade sa solju i njihovih rezultata. U praktičnom dijelu rada, potrebno je izraditi ispitna tijela jednom od aditivnih tehnologija. Ispitna tijela trebaju biti standardizirana za ispitivanje rasteznih svojstava kao i za ispitivanje žilavosti Charpy metodom. Također je potrebno definirati razine temperatura pri kojima će se provoditi toplinska obrada, te toplinski obraditi 3D ispisana ispitna tijela, ostavljajući jedan set neobrađenih ispitnih tijela kao referentne proizvode. Referentna ispitna tijela, kao i toplinski obradena ispitna tijela potrebno je ispitati na odgovarajućoj opremi te analizirati dobivene rezultate. Rezultate ispitivanja također je potrebno usporediti s rezultatima sličnih ispitivanja, te izvesti odgovarajuće zaključke.

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

Zadatak zadan:	Datum predaje rada:	Predviđeni datumi obrane:
30. 11. 2021.	1. rok: 24. 2. 2022. 2. rok (izvanredni): 6. 7. 2022. 3. rok: 22. 9. 2022.	1. rok: 28. 2. – 4. 3. 2022. 2. rok (izvanredni): 8. 7. 2022. 3. rok: 26. 9. – 30. 9. 2022.

Zadatak zadao: 
Prof. dr. sc. Damir Godec

Predsjednik Povjerenstva: 
Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 ADITIVNA PROIZVODNJA.....	2
2.1.1 Koraci aditivne proizvodnje	3
2.1.2 Primjena AP u industriji.....	5
2.1.3 Vrste aditivne proizvodnje [3].....	6
2.1.4 Polimerni materijali.....	7
2.2 EKSTRUZIJSKA ADITIVNA PROIZVODNJA	8
2.2.1 Dovođenje materijala	9
2.2.2 Dovođenje polimera u tekuće stanje	9
2.2.3 Primjena tlaka za vođenje polimera kroz ekstruder	9
2.2.4 Putanja za ispis	10
2.2.5 Spajanje materijala u slojeve i lijepljenje na podlogu.....	11
2.2.6 Primjena potpornih geometrija.....	11
2.3 TOPLINSKA OBRADA 3D ISPISANIH PROIZVODA	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1 Cilj ispitivanja	14
3.2 Izrada modela epruvete	14
3.3 Postupak očvršćivanja polimera zagrijavanjem u soli	17
3.4 ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA POLIMERA	22
3.4.1 Statičko rastezno ispitivanje.....	22
3.4.2 Istezljivost	23
3.4.3 Modul elastičnosti	24
3.4.4 Udarna žilavost.....	25
3.5 REZULTATI POKUSA	28
3.5.1 Statičko rastezno ispitivanje.....	28

3.5.2 Udar na žilavost.....	33
3.5.3 Analiza makrostrukture površine materijala nakon toplinske obrade.....	34
3.6.3 Usporedba rezultata sa istraživanjima drugih istraživača	39
4. ZAKLJUČAK.....	41

POPIS SLIKA

Slika 1: Osnovni proces AP [1].....	3
Slika 2: Primjena aditivne proizvodnje u različitim granama industrije [2]	5
Slika 3: Proizvodi proizvedeni AP [2]	6
Slika 4: Shematski prikaz ekstrudera FDM tehnologije [1].....	10
Slika 5: Prikaz putanje za ispis [1]	11
Slika 6: Primjeri gdje su potrebne potporne geometrije [7]	12
Slika 7: Pojednostavljena ilustracija spajanja slojeva [5]	13
Slika 8: Dimenzije epruvete 5A prema ISO 527-2 normi [6]	14
Slika 9: Skica epruveta za pokus udarne žilavosti [8].....	15
Slika 10: 3D pisac Anet ET4.....	16
Slika 11: Orijentacije ispisa epruveta	16
Slika 12: Položaj epruveta u posudi sa soli	18
Slika 13: Epruvete 1. serije - 170 °C bez soli.....	18
Slika 14: Epruvete 2. serije - sol na 170 °C	19
Slika 15: Epruvete 3. serije - bez soli 110 °C.....	19
Slika 16: Epruvete 4. serije - sol na 235 °C	20
Slika 17: Epruvete 5. serije - bez TO	20
Slika 18: Epruvete 6. serije - bez TO	21
Slika 19: Statičko rastezno ispitivanje [5].....	22
Slika 20: Prikaz rezultata stat. vlačnog ispitivanja polimera ovisno o temperaturi [5].....	23
Slika 21: Usporedba istežljivosti polimera [5]	24
Slika 22: Prikaz određivanja sek. i tan. modula elastičnosti za polimere [5].....	24
Slika 23: Ispitivanje prema Charpyu i Izodu [5]	25
Slika 24: Uređaj marke Frank za ispitivanje udarne žilavosti.....	26
Slika 25: Bat mase 5 kpcm korišten u pokusu	27
Slika 26: Položaj epruvete na uređaju za mjerenje udarne žilavosti	27
Slika 27: Prikaz srednje granice razvlačenja.....	28
Slika 28: Graf rastezno naprezanje – istežanje pri 20°C	29
Slika 29: Graf rastezno naprezanje za epruvete broj 1	30

Slika 30: Primjer epruvete koja nije puknula na sredini	31
Slika 31: Primjer pogreške gdje epruveta ne puca na sredini	32
Slika 32: Primjer greške gdje epruveta ne puca po punom presjeku	32
Slika 33: Prikaz vrijednosti udarne žilavosti	33
Slika 34: Primjer epruvete serije 2 - bočna strana.....	35
Slika 35: Primjer epruvete 2 - presjek nakon rasteznog pokusa	35
Slika 36: Primjer serije 3 – bočna strana.....	36
Slika 37: Primjer serije 3 - presjek nakon rasteznog pokusa.....	36
Slika 38: Primjer serije 4 - bočna strana	37
Slika 39: Primjer serije 4 - presjek nakon rasteznog pokusa.....	37
Slika 40: Primjer serije 5 - bočna strana	38
Slika 41: Primjer serije 5 - presjek nakon rasteznog pokusa.....	38
Slika 42: Prikaz prije i nakon toplinske obrade u soli kod izvora [5]	40

POPIS TABLICA

Tablica 1: Dimenzije epruvete 5A za vlačni pokus [6]	14
Tablica 2: Dimenzije epruveta za pokus udarne žilavosti [8]	15
Tablica 3: Prikaz parametara toplinske obrade	17
Tablica 4: Prikaz modula elastičnosti nekih polimera [5]	25
Tablica 5: Rezultati statičnog vlačnog pokusa	28
Tablica 6: Rezultati pokusa udarne žilavosti.....	33

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
3D	-	trodimenzionalno
A_0	mm^2	početna površina presjeka
a_{CN}	kJ/mm^2	Udarna žilavost
ABS	-	akronitril-butadien stiren
AP	-	aditivna proizvodnja
CAD	-	computer-aided design
DLP	-	obrada izravnom svjetlosti („direct light processing“)
E_c	kpcm	Energija loma
FDM	-	taložno srašćivanje materijala („fused deposition modeling“)
FFF	-	Postupak ispisa materijala iz polimernih filamenata („fused filament fabrication“)
F_{\max}	N	maksimalna sila kod vlačnog ispitivanja
PVC	-	poli(vinil klorid)
PET	-	poli(etilen-tereftalat)
PS	-	polistiren
PE	-	polietilen
PP	-	polipropilen
PLA	-	polilaktična kiselina
PETG	-	glikol-poli(etilen-tereftalat)
PEEK	-	polieter-eter keton
PLA	-	polilaktična kiselina
R_m	N/mm^2	vlačna čvrstoća
SLA	-	stereolitografija
SLS	-	selektivno srašćivanje laserom („selective laser sintering“)
STL	-	format datoteke koji opisuje 3D model trokutastom mrežom
T	$^{\circ}\text{C}$	temperatura
TO	-	Toplinska obrada

SAŽETAK

Razvojem CAD modeliranja i potrebom za izradom izravnih brzih prototipova proizvoda, kako bi se bolje definirali procesi proizvodnje, a i definirali promjene u konstrukciji proizvoda, nastao je izraz brze izrade prototipova eng. Rapid Prototyping. Aditivna proizvodnja se sastoji od dodavanja materijala najčešće sloj-po-sloj, te time slažući odgovarajući trodimenzionalni proizvod.

Sama osnova aditivne tehnologije je slaganje slojeva materijala koji su generirani iz presjeka CAD modela proizvoda. Sve razlike u načinima izrade utječu na konačna svojstva proizvoda, kao što su potreba za naknadnom mehaničkom obradom, dimenzijska točnost, brzina izrade itd.

Primjena AP sve je šira te se njeno područje primjene tijekom vremena povećava s obzirom na aktivni razvoj samog procesa. U početku AP je korišten za izradu modela prilikom samog konstruiranja u svrhu vizualizacije proizvoda u stvarnom okruženju, a samim daljnjim razvojem tehnologije omogućena je primjena proizvoda AP u okruženjima gdje je potrebna dimenzijska točnost, zahtjevnija mehanička svojstva itd.

Značajnim razvojem AP-a posljednjih godina, usklađenim s ostalim tehnologijama proizvodnje, moguće je osjetno skratiti proces razvoja proizvoda i samim time uštedjeti na vremenu i troškovima razvoja. Neke od tih tehnologija su dovoljno razvijene i za proizvodnju krajnjih proizvoda.

Potrebom za naknadnu obradnu nakon proizvodnje pa i potrebom za modificiranjem mehaničkih svojstava, javlja se toplinska obrada 3D ispisanih proizvoda. Sama toplinska obrada polimera mora biti dobro optimirana. Ona može biti provedena na: vrućem zraku, u soli, pijesku, itd.

Ključne riječi: 3D ispisani proizvodi, toplinska obrada, CAD modeliranje

SUMMARY

With the development of CAD modeling and the need to create direct rapid prototypes of products, in order to better define production processes and to define changes in product design, the term *rapid prototyping* was created. Additive production consists of adding materials, usually layer-by-layer, and thus stacking the appropriate three-dimensional product.

The very basis of additive technology is the stacking of layers of materials generated from the cross-section of the CAD product model. All differences in manufacturing methods affect the final properties of the product, such as the need for subsequent machining, dimensional accuracy, manufacturing speed, etc. The application of AP is becoming widespread and its area of application increases over time due to the active development of the process itself. Initially, AP was used to create models during the design for the purpose of product visualization in a real environment, and further development of the technology enabled the application of AP products in environments where dimensional accuracy and more demanding mechanical properties are required. With the significant development of AP in recent years, in line with other production technologies, it is possible to significantly shorten the product development process and thus save time and development costs. Some of these technologies are developed enough for the production of end products.

Heat treatment of 3D printed products is created by the need for post-processing after production as well as the need to modify the mechanical properties. The heat treatment of the polymer itself must be well optimized. It can be carried out on: hot air, in salt, sand, etc.

Key words: 3D printed products, heat treatment, CAD modeling

1. UVOD

Razvojem CAD modeliranja i potrebom za brzom izradom prototipa proizvoda razvila se tehnologija 3D ispisa koja je nastala iz prethodnih metoda aditivne proizvodnje. Sama metoda se bazira na dodavanju materijala sloj po sloj u visinu te tako ih slažući, dobiva se većim brzinama kvalitetan i jeftiniji proizvod u odnosu na ostale metode proizvodnje polimernih proizvoda. Prednost 3D ispisa je mogućnost proizvodnje potpuno funkcionalnog proizvoda direktno iz 3D CAM konstrukcije bez dodatnih složenih procesa proizvodnje koji obično dolaze između samog procesa konstruiranja i proizvodnje proizvoda (npr. konstruiranje kalupa, planiranje procesa proizvodnje). Također, prilikom ispisa ovom tehnologijom moguće je izraditi samo jedan proizvod jeftino bez potrebe za planiranjem proizvodnog procesa. Mane 3D ispisa su mala mogućnost ispisa velikih brojeva komada proizvoda te ovisno o načinu ispisa nekada je potrebna naknadna obrada proizvoda.

Potrebom za naknadnu obradnu nakon proizvodnje pa i potrebom za modificiranjem mehaničkih svojstava, javlja se toplinska obrada 3D ispisanih proizvoda. Sama toplinska obrada polimera mora biti dobro optimirana. Ona može biti provedena na: vrućem zraku, u soli, pijesku, itd.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 ADITIVNA PROIZVODNJA

Razvojem CAD modeliranja i potrebom za izradom izravnih brzih prototipova proizvoda, kako bi se bolje definirali procesi proizvodnje, a i definirali promjene u konstrukciji proizvoda, nastao je izraz brze izrade prototipova eng. *Rapid Prototyping*. Nastavkom razvoja brzih prototipova razvija se tehnologija brze izrade proizvoda izrađenog u 3D CAD modelu bez značajnije potrebe za planiranjem procesa proizvodnje koja se danas zove aditivna proizvodnja (AP). Aditivna proizvodnja se sastoji od dodavanja materijala najčešće sloj-po-sloj, te time slažući odgovarajući trodimenzionalni proizvod.

Sama osnova aditivne tehnologije je slaganje slojeva materijala koji su generirani iz presjeka CAD modela proizvoda. Teži se postići što tanju debljinu slojeva, kako bi proizvod imao bolja mehanička svojstva, a i bolji estetski izgled. Većina komercijalnih uređaja za aditivnu proizvodnju koriste način slaganja sloj po sloj te se razlikuju po materijalima koji se koriste, po načinu kako se slojevi slažu te po načinu spajanja slojeva. Sve razlike u načinima izrade utječu na konačna svojstva proizvoda, kao što su potreba za naknadnom mehaničkom obradom, dimenzijska točnost, brzina izrade itd.

Primjena AP sve je šira te se njeno područje primjene tijekom vremena povećava s obzirom na aktivni razvoj samog procesa. U početku AP je korišten za izradu modela prilikom samog konstruiranja u svrhu vizualizacije proizvoda u stvarnom okruženju, a samim daljnjim razvojem tehnologije omogućena je primjena proizvoda AP u okruženjima gdje je potrebna dimenzijska točnost, zahtjevnija mehanička svojstva itd.

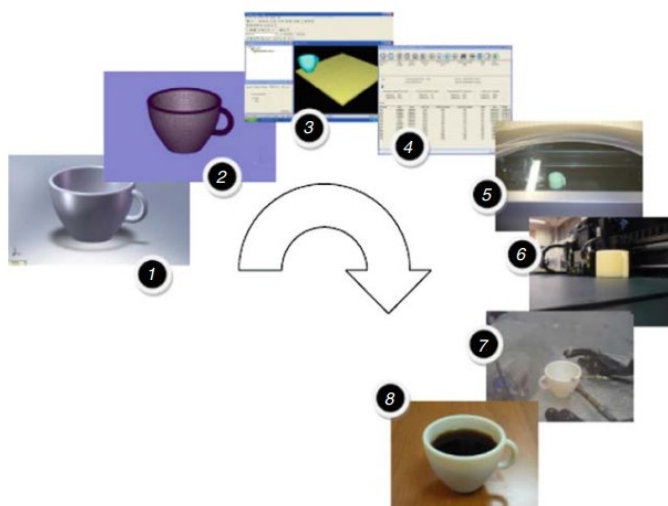
Značajnim razvojem AP-a posljednjih godina, usklađenim s ostalim tehnologijama proizvodnje, moguće je osjetno skratiti proces razvoja proizvoda i samim time uštedjeti na vremenu i troškovima razvoja. Neke od tih tehnologija su dovoljno razvijene i za proizvodnju krajnjih proizvoda.

2.1.1 Koraci aditivne proizvodnje

Proces aditivne proizvodnje uključuje brojne korake, kako bi se virtualni CAD model pretvorio u fizički oblik. Aditivna proizvodnja ima različiti broj koraka ovisno o veličini proizvoda, kvaliteti, tolerancijama itd. U nastavku će biti prikazani osnovni koraci AP-a koji (slika 1) su podložni promjenama ovisno o zahtjevima pojedinačnog proizvoda. [1]

2.1.1.1 CAD modeliranje

Svi modeli AP-a počinju modeliranjem u CAD softveru u kojem se definiraju sve dimenzije, oblici, tolerancije i izgledi modela. U ovom djelu moguće je koristiti uređaje za povratno inženjerstvo eng. *Reverse engineering* kao što su laserski skeneri, s kojima je moguće napraviti repliku fizičkog modela u virtualni. Završni model je objekt zatvorenog volumena s prikladnim konstrukcijskim rješenjima sukladnim mogućnostima AP procesa.



Slika 1: Osnovni proces AP [1]

2.1.1.2 Konverzija CAD modela u STL format

Uređaji namijenjeni AP uglavnom koriste *.stl* format te je potrebno pretvoriti CAD model u *.stl* kojim osiguravamo da program prepozna vanjske zatvorene površine te da se time omogući algoritmu proračunavanje pokreta glave mlaznice kako bi pravilno ocrtavali slojeve proizvoda.

2.1.1.3 Priprema modela za ispis i prijenos uputa za ispis na uređaj

Nakon što se kreirala *.stl* datoteka, njom se definiraju parametri ispisa kao što su debljina sloja, brzina ispisa, svojstva materijala od kojeg se izrađuje tvorevina, orijentacija modela itd. Nakon što su definirani parametri ispisa u *.stl* čitaču, sve informacije su transformirane u *.gcode* format datoteke koja definira sve pokrete glave pisača i ostalih parametara. Nakon što je *.gcode* datoteka pripremljena, ona se prebacuje u memoriju uređaja za AP.

2.1.1.4 Priprema uređaja za AP

Uređaj za pravilnu AP mora biti pravilno podešen. Potrebno je osigurati ravnu podlogu prilikom ispisa, odgovarajuću temperaturu podloge i sapnice, osigurati dovoljno materijala. Određeni materijali različito prijanjaju na podlogu, pa je potrebno uzeti optimalnu podlogu, ili je premazati kompatibilnim premazom, kako bi se osiguralo da proizvod ostane na mjestu. Za optimalno odvijanje procesa ispisa modela potrebno je i obratiti pozornost na okolišne uvjete (temperaturu prostora, strujanje zraka, vlažnost zraka itd.).

2.1.1.5 Ispis

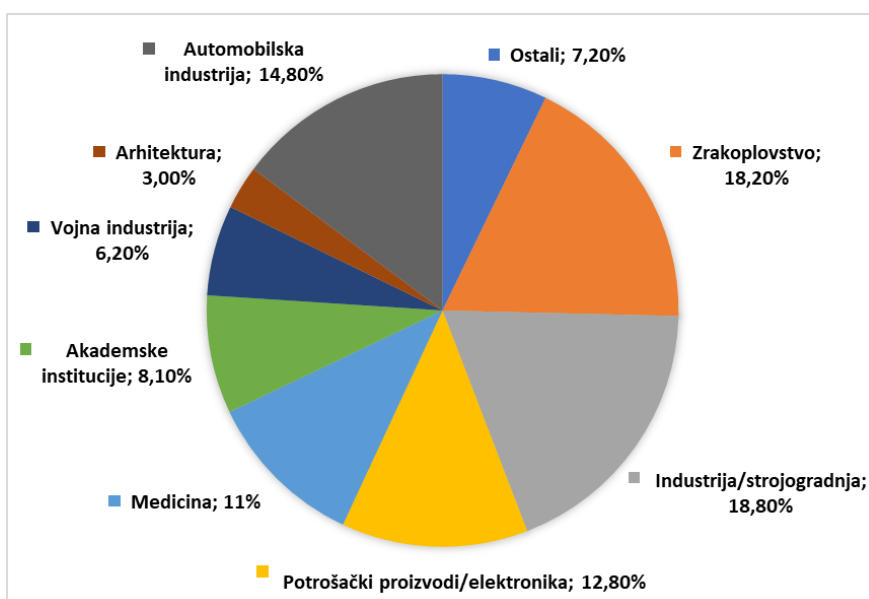
Nakon pokretanja ispisa uređaj sam podešava parametre temperature, brzine ispisa itd. koji su postavljeni prilikom definiranja *.gcode* datoteke. U ovoj fazi potrebno je kontrolirati događaju li se kakve greške te u tom slučaju reagirati.

2.1.1.6 Uklanjanje proizvoda i naknadna obrada

Završetkom procesa AP-a proizvod se uklanja sa podloge te obzirom na zahtjeve završnog proizvoda naknadno se obrađuje (brušenje, lakiranje, bojenje itd.). Nakon završnih obrada proizvod je spreman za uporabu.

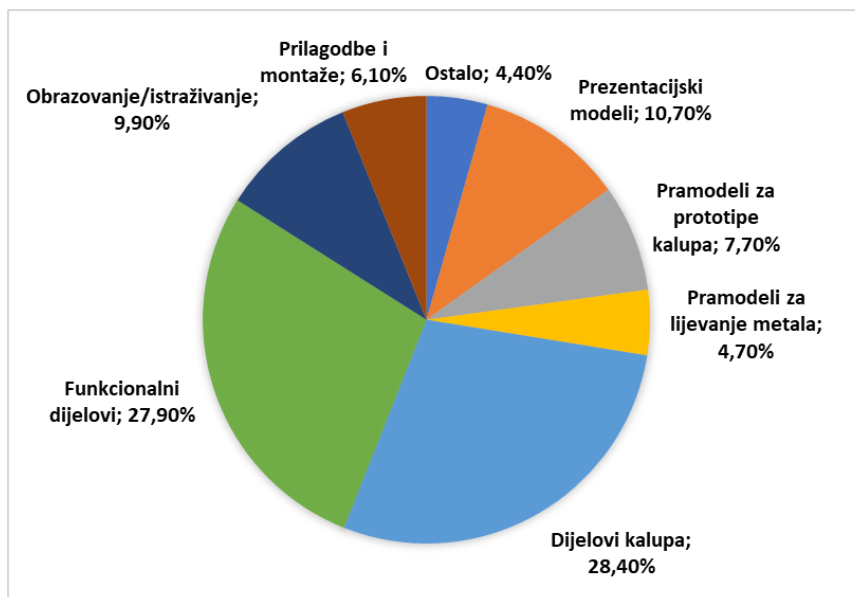
2.1.2 Primjena AP u industriji

Aditivna proizvodnja nalazi svoje mjesto u različitim granama industrije, a prema podacima *Wohlers report-a* iz 2019. koji su prikazani na slici 2 [2]. Vidljivo je da je najzastupljenija u strojogradnji (18,80%), zrakoplovstvu (18,20%), automobilske industriji (14,80%), elektronici/potrošačkim proizvodima (12,80 %), medicini/dentalnoj industriji (12,2%) itd. Samim primjerom sve šire primjene AP u industrijama koje zahtijevaju preciznost i kvalitetu dokazuje se značaj ovog načina proizvodnje koji će s vremenom nalaziti sve veću primjenu i u ostalim industrijama. [2]



Slika 2: Primjena aditivne proizvodnje u različitim granama industrije [2]

Ovim načinom proizvodnje moguće je proizvesti različite vrste proizvoda prikazani na slici 3, a najzastupljeniji su funkcionalni dijelovi (27,90 %), dijelovi kalupa (28,40%), modeli za obrazovanje i istraživanje (9,90%) itd.



Slika 3: Proizvodi proizvedeni AP [2]

2.1.3 Vrste aditivne proizvodnje [3]

1. **Postupci fotopolimerizacije** rade prema načelu umrežavanja foto-osjetljivih polimera usmjeravanjem svjetlosti. Tekući polimer ulijeva se u kadnicu s prozirnim dnom koja se nalazi na uređaju te izvorom svjetlosti kroz prozirni dio osvjetljavanjem polimera svjetlošću specifične valne duljine dolazi do polimerizacije. Svaki sloj proizvoda se osvjetljava zasebno te se podiže vertikalno. Nakon završetka postupka proizvod je potrebno isprati vodom i alkoholom te ostaviti dodatno na izvoru UV svjetlosti kako bi se polimerizacija odvila do kraja. Ako je izvor svjetlosti UV laser, tada se postupak naziva stereolitografija eng. *stereolithography* (SLA), a ako je izvor digitalni ekran, tada je naziv eng. *digital light processing* (DLP). U slučaju DLP-a cijeli sloj proizvoda se odjednom polimerizira (cijela slika sloja se odjednom prikaže na zaslonu koji je izvor svjetlosti) dok kod SLA laser iscrtava sloj.
2. **Postupci usmjeravanja energije s ciljem srašćivanja materijala** eng. *directed energy deposition* kojim se čestice materijala u prahu spajaju pod utjecajem izvora energije. Kod SLS eng. *Selective Laser Sintering* postupka laser selektivno sinterira čestice polimernog praha te tako sloj po sloj izrađuje proizvod. Koristi se za prototipe i za proizvodne za funkcijsku primjenu za male serije. Nudi slobodu pri konstruiranju, visoku preciznost i dobra i konstantna mehanička svojstva.

3. **Postupci ekstruzije materijala** eng. *Fused filament fabrication* (FFF) bazira se na postupku ekstrudiranja polimera koji je u obliku niti. Plastomer u obliku niti (filamenta) koji je namotan na kolut dovodi se do glave ekstrudera gdje se tali i izlazi kroz sapnicu. Ekstrudirani polimer se lijepi na podlogu koja može biti grijana ili ne te se pomicanjem glave ekstrudera ocrta sloj proizvoda. Slaganjem slojeva vertikalno dobiva se završni proizvod koji se zatim odvaja od podloge te se ovisno o zahtjevima naknadno obrađuje. Pojmovi FFF i FDM eng. *Fused deposition modeling* odnose se na isti proces ekstruzije materijala u obliku niti, no pojam FDM se koristi u procesima industrijske razine i kvalitete dok se FFF koristi u amaterske svrhe.
4. **Postupci raspršivanja materijala** eng. *material jetting* temelji se na procesu sličnom kao klasičan dvodimenzijski printer. Fotoosjetljivi materijal se raspršuje na podlogu za ispis, gdje očvršćuje s pomoću UV svjetla te se proizvod gradi sloj po sloj. Materijali koji se koriste su polimeri. Moguće je koristiti više mlaznica, pa tako i više materijala prilikom proizvodnje jednog proizvoda.
5. **Postupci raspršivanja mlaza veziva** eng. *binder jetting* su postupci u kojem se tekuće vezivo određeno raspršuje kako bi se povezao materijal u obliku praha
6. **Postupci srašćivanja slojeva praha** eng. *powder bed fusion* su postupci u kojem se primjenom topline srašćuju dijelovi praha na jednom sloju
7. **Postupci laminacije** pri kojem se tanke ploče spajaju kako bi se dobio proizvod

2.1.4 Polimerni materijali

Polimeri su materijali dobiveni reakcijama polimerizacije kojima se veliki broj relativno jednostavnih ponavljanih jedinica (mera) povezuje u makromolekulu. Dije se prema porijeklu na sintetske (plastika, ljepila, vlakna i smole) i biološke (proteini, nukleinske kiseline npr. DNA) i polisaharidi (npr. škrob).

Prema vrsti veza između makromolekula dijelimo ih na [4]:

- **Plastomeri** su polimeri kojima se zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenja kemijska struktura pa ih je moguće prilikom preradbe rastaliti bez mijenjanja kemijskog sastava. Mogu biti potpuno amorfni ili kristalasti. Veći udio amorfne faze povećava im fleksibilnost i obradivost, a veći udio kristalne faze gustoću, čvrstoću,

tvrdocu i otpornost prema otapalima. Oni su najzastupljenija skupina polimera (90% ukupne proizvodnje). Najrašireniji predstavnici su polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), polistiren (PS), poli(etilen-tereftalat) (PET).

- **Duromeri** su polimeri koji imaju potpuno umreženu strukturu. Njih nije moguće ponovno taliti bez promjene mehaničkih i kemijskih svojstava. Primjenjuju se kao materijali uz dodatak punila ili ojačala.
- **Elastomeri** su kemijski djelomice umreženi te nakon umrežavanja (vulkanizacije) sačuvana je njihova pokretljivost lanaca što daje izrazito elastična svojstva, a sprječava se njihovo daljnje plastično oblikovanje.

2.1.3.1 Polimerni materijali u aditivnoj proizvodnji

- **Polimerni materijali u obliku niti** su najčešće korišteni materijali u FFF proizvodnji. Izrađuju se ekstrudiranjem granuliranog polimera pri čemu se konstantno kontrolira promjer ekstrudirane niti kako bi se ostvario jednak dovod materijala ekstruderu FFF printeru. Najčešće korišteni polimeri u obliku niti su: polilaktična kiselina (PLA), akronitril – butadien stiren (ABS), modificirani glikol-poli(etilen-tereftalat) (PETG), poliamid (komercijalno eng. *Nylon*). Daljnji razvoj materijala za FFF ispis doveo je do materijala s različitim svojstvima i primjesama kao što su polimerne niti sa česticama ugljičnih vlakana, niti sa česticama drva i metala itd.
- **Praškasti polimerni materijali** koriste se u SLS postupcima te je najzastupljeniji poliamid (PA) te manje zastupljeni limitiranih mogućnosti PEEK, TPE, TPU itd. [5]
- **Fotoosjetljivi polimerni materijali** koriste se pri postupcima SLA i DLP pri kojima se polimeriziraju pod utjecajem izvora svjetlosti. Najzastupljeniji su materijali akrilne i epoksidne smole te monomeri/oligomeri akrilata i metakrilata.

2.2 EKSTRUZIJSKA ADITIVNA PROIZVODNJA

Aditivna proizvodnja temeljena na ekstrudiranju materijala najzastupljenija je metoda aditivne tehnologije. Temelji se na ekstrudiranju materijala u rastaljenom stanju kroz mlaznicu koja je pod tlakom. Tlak u mlaznici se osigurava konstantnim mehaničkim dovodjenjem materijala u ekstruder gdje se tali. Ekstrudirani materijal se lijepi na podlogu ili prethodni sloj pomicanjem

ekstrudera. Sam način ekstrudiranja sličan je pri proizvodnji ekstrudiranih polimernih proizvoda, gdje je ekstruder pozicioniran fiksno i horizontalno. Najčešća je FFF tehnologija ispisa koja je jednostavna, jeftina i prilagodljiva različitim zahtjevima proizvoda.

Glavne značajke koje osiguravaju pravilan proces FFF ispisa su [1]:

1. Dovođenje materijala
2. Dovođenje polimera u tekuće stanje
3. Primjena tlaka za vođenje polimera kroz ekstruder
4. Putanja za ispis
5. Spajanje materijala u slojeve i lijepljenje na podlogu
6. Primjena potpornih geometrija.

2.2.1 Dovođenje materijala

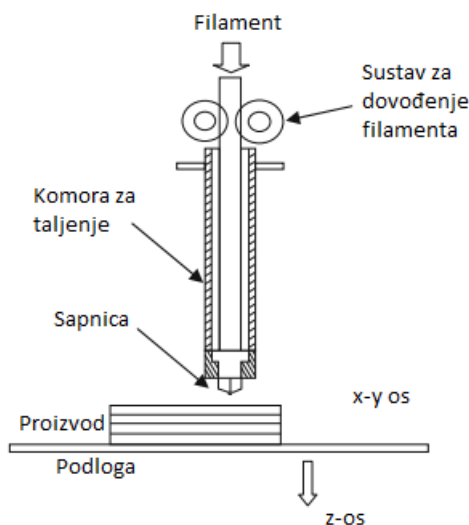
Obzirom da se tehnologija bazira na ekstrudiranju mora postojati komora kroz koju se materijal ekstrudira (ekstruder). U slučaju FFF tehnologije materijal se dostavlja ekstruderu zupčanicima koji su pogonjeni servomotorom i upravljani tako da je uvijek osiguran pravilan omjer količine ulaznog i izlaznog materijala.

2.2.2 Dovođenje polimera u tekuće stanje

U ekstruderu nalazi se kutija za zagrijavanje eng. *Heat block* u kojoj se nalazi termoelement i senzor temperature. Senzor temperature mjeri temperaturu te upravljački sustav osigurava optimalnu temperaturu, a i upravlja oscilacijama. Nužno je osigurati konstantnu temperaturu kako bi se osigurao konstantni volumen izlaznog materijala.

2.2.3 Primjena tlaka za vođenje polimera kroz ekstruder

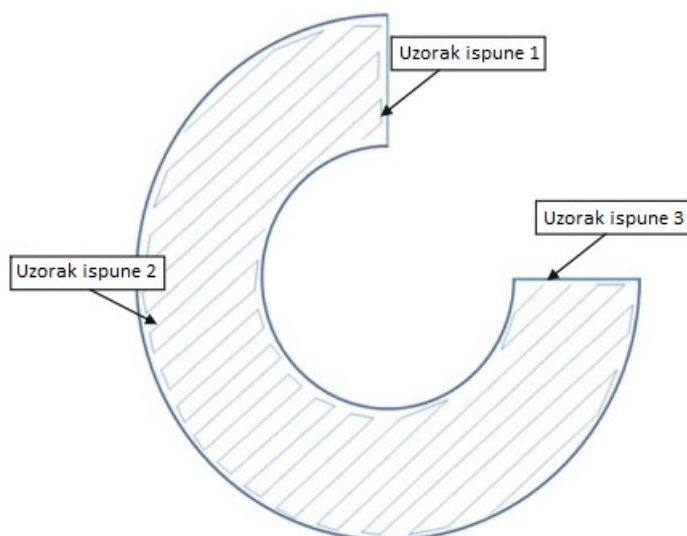
Zbog konstantnog dovoda materijala zupčanicima stvara se pritisak u mlaznici čime se osigurava ravnomjeran izlaz materijala iz mlaznice. U ovom djelu procesa potrebno je paziti na temperaturu obzirom da ako se polimer skrućuje u prolaznom dijelu ekstrudera sprječava protok materijala te se sam volumena ekstrudiranja smanjuje, a i dovodi do začepljenja mlaznice. Na slici 4 [1] prikazana je shema ekstrudera za FFF tehnologiju.



Slika 4: Shematski prikaz ekstrudera FFF tehnologije [1]

2.2.4 Putanja za ispis

Ispis slojeva u FFF tehnologiji je omogućen tako da se mlaznica kreće u horizontalnoj liniji, a ovisno o konstrukciji 3D printera podloga ili poprečni nosač na kojem je pozicioniran ekstruder giba se vertikalno. Putanja i brzina ispisa moraju biti koordinirani s volumenom i brzinom ekstrudiranja, u suprotnom će rezultirati da se nedovoljno ili previše materijala deponira na određenom mjestu. Zbog naglih promjena u smjeru i brzini gibanja ekstrudera te zbog kompenziranja volumena ekstrudiranja, uobičajeno je prvo iscrtati vanjske obrise proizvoda, pa onda ispunu. Na slici 5 [1] prikazana je uobičajena putanja ispisa za FFF tehnologiju.



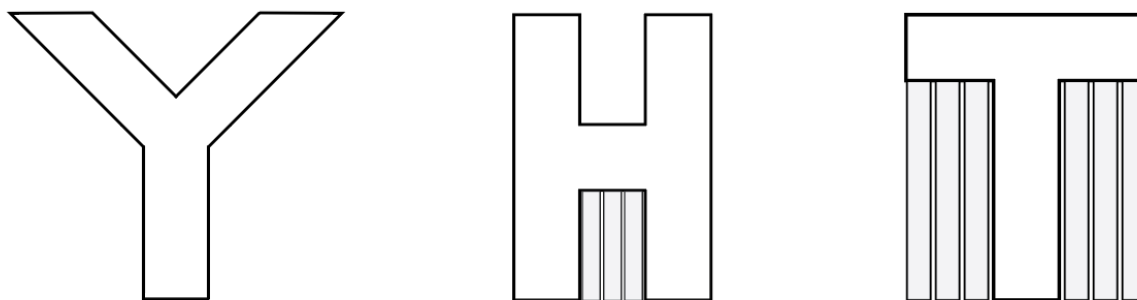
Slika 5: Prikaz putanje za ispis [1]

2.2.5 Spajanje materijala u slojeve i lijepljenje na podlogu

Obzirom na materijal koji se ekstrudira, potrebno je osigurati da se sam materijal spaja u slojeve. Spajanje materijala u slojeve osigurava se optimalnom brzinom ispisa i korištenjem prikladnog materijala koji ima dovoljnu adheziju. Kako bi se osiguralo lijepljenje materijala u prvom sloju za podlogu, obično se koristi zagrijavanje podloge i opcije prilikom definiranja putanje ispisa kako bi prvi sloj bio ispisan manjom brzinom te definiranjem da se prvi sloj ispisa što bliže podlozi. Dodatno je moguće koristiti podloge koje imaju veću hrapavost i sredstva koja osiguravaju veću adhezivnost (ljepila).

2.2.6 Primjena potpornih geometrija

Potporne geometrije se koriste kako bi omogućili ispis kompleksnih geometrijskih značajki proizvoda. Obzirom da je FFF tehnologija limitirana kretanjem u tri smjera nije moguće ispisivati vanjske geometrijske značajke koje su pod kutom manjim od 45° u odnosu na podlogu. Stoga se koriste potporne geometrije eng. *Supports* koje se ispisuju od istog ili različitog materijala od osnovnog proizvoda, te omogućavaju ispis manjih kutova od 45° , a nakon ispisa se uklanjaju. Na slici 6 [1] prikazan je primjer slučajeva kada su potrebne potporne geometrije.



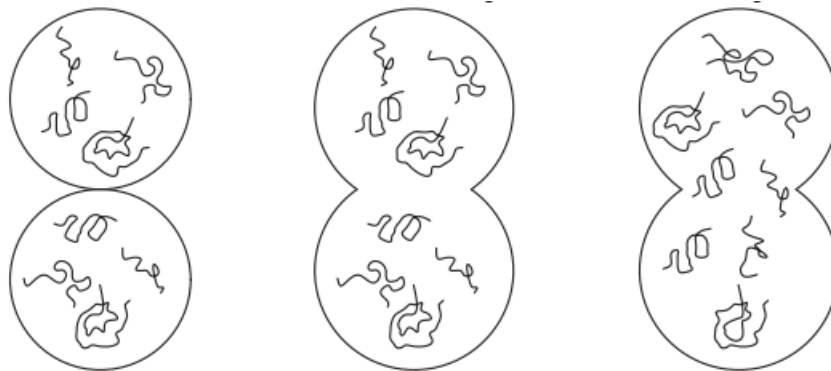
Slika 6: Primjeri gdje su potrebne potporne geometrije [6]

2.3 TOPLINSKA OBRADA 3D ISPISANIH PROIZVODA

Usprkos prednostima 3D printanja jedna od mana je anizotropnost svojstava zbog samog načina ispisa u slojevima. Stoga se javlja ideja spajanja slojeva i dobivanja izotropnih svojstava postupkom toplinske obrade eng. *termal annealing*.

Jedan od najraširenijih postupaka toplinske obrade je zagrijavanje PLA materijala iznad temperature staklišta. PLA materijal se zagrijava iznad temperature staklišta zbog svojstva samog materijala da naknadno stvori veći stupanj kristalnosti. Također dokazano je da i sile između slojeva imaju značajan utjecaj na vlačnu čvrstoću nego stupanj kristalnosti. Sam postupak toplinske obrade PLA materijala se provodio pri 80 °C te je pokazao porast vlačne čvrstoće i modula elastičnosti, a toplinska obrada pri 100 °C pokazala je smanjenje vlačne čvrstoće. [7]

PETG materijal je amorfan te je toplinskom obradom moguće samo povećati sile među slojevima. Za razliku od PLA materijala, sa PETG se može raditi na višim temperaturama, nema savijanja proizvoda tijekom printanja eng. *warping* te je odobren od FDA za proizvode koji su u kontaktu s hranom. PETG proizvode moguće je također ojačati toplinskom obradom u soli. Toplinska obrada u soli uključuje ponovno zagrijavanje materijala preko temperature tališta u soli. Sol se koristi kako bi se osigurao isti oblik proizvoda. Ovaj način toplinske obrade omogućuje naknadno spajanje slojeva pa tako i povećanje čvrstoće. *Szust et al.* predlažu zagrijavanje pri 210 °C obzirom da su na toj temperaturi potvrdili porast svojstava, a pri temperaturi 230 °C u vremenu od 2 h uočene su vidljive deformacije i toplinska degradacija materijala. [7] Na slici 7 prikazana je pojednostavljena ilustracija procesa spajanja slojeva. [7]



Slika 7: Pojednostavljena ilustracija spajanja slojeva: (1) slojevi u kontaktu; (2) stvaranje vrata; (3) difuzija na temperaturama većim nego temperaturi staklišta [7]

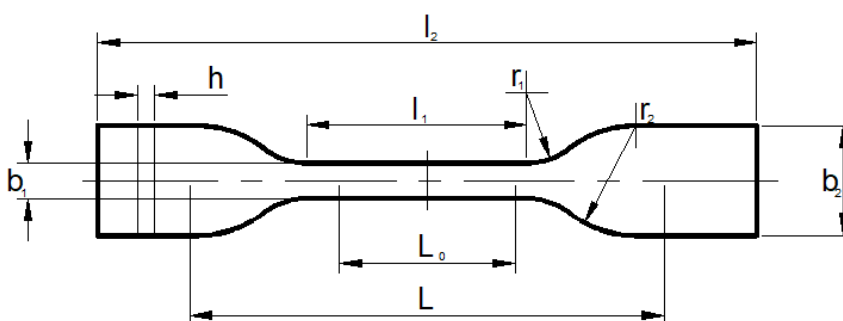
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Cilj ispitivanja

Cilj ispitivanja je napraviti epruvete od materijala PETG na FFF printeru te same epruvete toplinski tretirati bez i sa medijem (soli). Nakon toplinske obrade cilj je ispitati mehanička svojstva epruveta te ih usporediti sa netretiranim epruvetama kako bi utvrdili učinkovitost same naknadne toplinske obrade.

3.2 Izrada modela epruvete

Računalni model epruvete 5A za ispitivanje rasteznih svojstava je izrađen u programu *SolidWorks* prema dimenzijama prema normi ISO 527-2 priloženih na slici 8 i u tablici 1. Nakon što je izrađen model epruvete u CAD programu prebacuje se u *.stl* format. Uzorci su printani na pisaču Anet ET4 koji je prikazan na slici 10. Epruvete su printane u orijentaciji XYZ prikazane na slici 11



Slika 8: Dimenzije epruvete 5A prema ISO 527-2 normi [8]

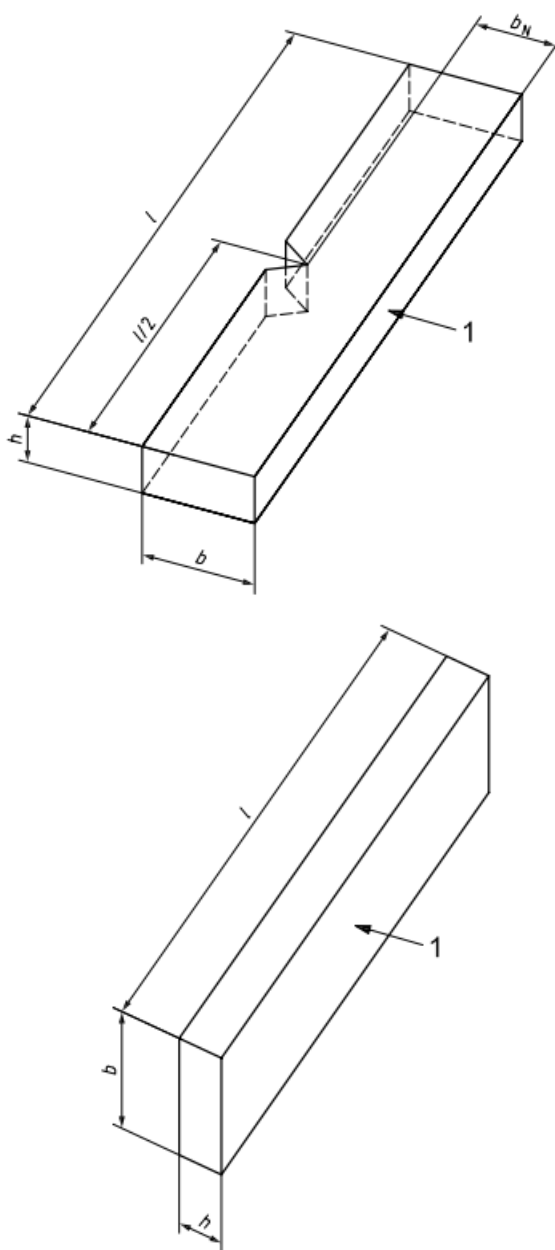
Tablica 1: Dimenzije epruvete 5A za rastezni pokus [8]

Tip ispitnog tijela	Dimenzije [mm]	
	5A	5B
l_2 – ukupna duljina	≥ 75	≥ 35
b_2 – širina pri kraju	$12,5 \pm 1$	$6 \pm 0,5$
l_1 – duljina uskog paralelnog dijela	25 ± 1	$12 \pm 0,5$
b_1 – širina uskog dijela	$4 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
r_1 – mali radijus	$8 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$
r_2 – veliki radijus	$12,5 \pm 1$	$3 \pm 0,1$
L – početna udaljenost između ispitivanja	50 ± 2	20 ± 2
L_0 – mjerna duljina	$20 \pm 0,5$	$10 \pm 0,2$
h - debljina	≥ 2	≥ 1

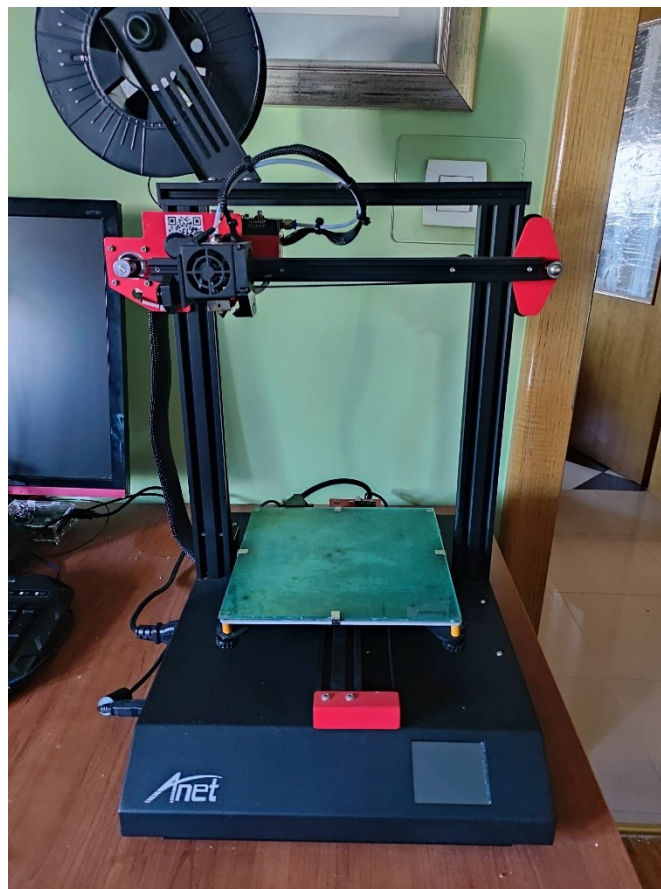
U tablici 2 te na slici 9 prikazane su dimenzije epruvete za pokus udarne žilavosti koje su također izrađene u programu *Solidworks* iz norme HRN EN ISO 179-1:2010.

Tablica 2: Dimenzije epruveta za pokus udarne žilavosti [9]

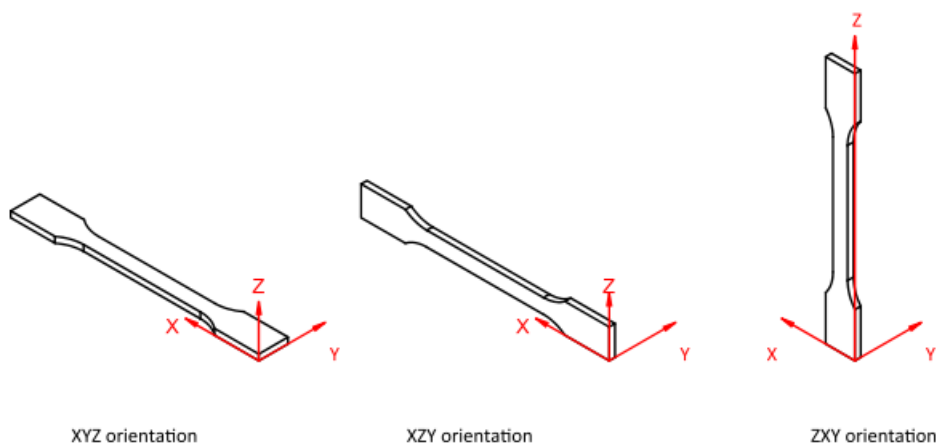
Tip epruvete	Duljina, l	Dužina, b	Debljina, h
1	80 ± 2	$10,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$



Slika 9: Skica epruveta za pokus udarne žilavosti [9]



Slika 10: 3D pisač Anet ET4



Slika 11: Orijentacije ispisa epruveta [7]

3.3 Postupak očvršćivanja polimera zagrijavanjem u soli

Postupak očvršćivanja polimera zagrijavanjem koristi se kako bi se omogućila dodatna difuzija i povezivanje polimernih lanaca te da se ujednače svojstva na prijelazima slojeva. Na samim prijelazima slojeva dolazi do slabije adhezije samih slojeva, pa i samih zaostalih naprezanja uzrokovanih hlađenjem polimera. Zbog same tehnologije ispisa u slojevima nastaju različita mehanička svojstva, koja zagrijavanjem i dopuštanjem da se slojevi bolje spoje omogućava ujednačena i bolja mehanička svojstva na kraju. U postupku očvršćivanja sa soli koristi se kuhinjska sol (NaCl) finih granula koju je prethodno potrebno usitniti. Fina zrnca kuhinjske soli koriste se kako bi se sol i epruvete mogli bolje stlačiti.

Priprema epruveta se odvija tako da se epruvete stave na prethodno poravnatu i utegom stlačenu podlogu soli te se na nju stavlja dodatni sloj kuhinjske soli koji prekriva epruvete u potpunosti, zatim se zajedno pritišće utegom kako bi se eliminirale sve praznine između soli i epruveta. Samo stlačivanje soli i epruveta koristi se kako bi se osigurale postojeće dimenzije epruveta tijekom zagrijavanja te spriječile promjene oblika samih epruveta. Ovaj postupak također rezultira hrapavošću površine epruveta ovisno o veličini zrnaca soli.

Postupak toplinske obrade odrađen je sljedećim parametrima prikazanim u tablici 3.

Tablica 3: Prikaz parametara toplinske obrade

Seriya	Temperatura	Vrijeme	Sol
1	170 °C	1 h	NE
2	170 °C	1 h	DA
3	110 °C	1 h	NE
4	235 °C	1 h	DA
5 – referentna serija	-	-	-
6 – referentna serija	-	-	-

Na Slici 12 prikazan je položaj epruveta u posudi bez gornjeg završnog sloja soli.



Slika 12: Položaj epruveta u posudi sa soli

Postupkom očvršćavanja napravljeno je 6 serija po 6 epruveta za statički vlačni pokus te 6 epruveta za postupak određivanja udarne žilavosti. Epruvete su prikazane na sljedećim slikama:



Slika 13: Epruvete 1. serije - 170 °C bez soli



Slika 14: Epruvete 2. serije - sol pri 170 °C



Slika 15: Epruvete 3. serije - bez soli 110 °C



Slika 16: Epruvete 4. serije - sol pri 235 °C



Slika 17: Epruvete 5. serije - bez TO



Slika 18: Epruvete 6. serije - bez TO

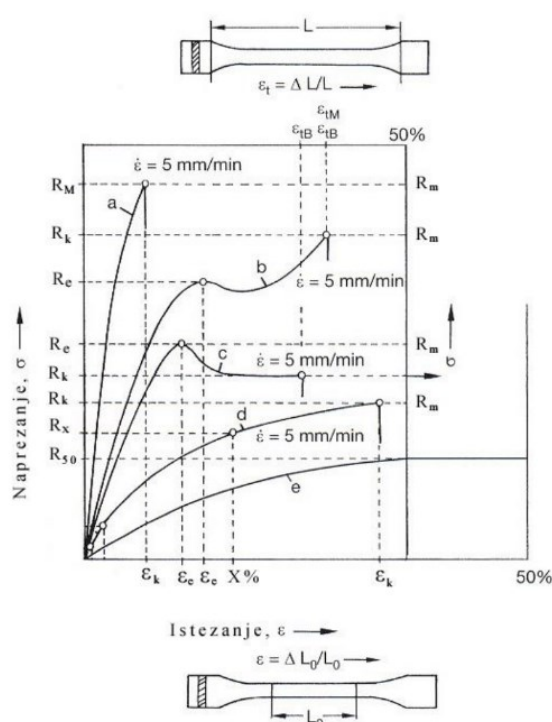
Nakon toplinske obrade vidljiv je značajan gubitak dimenzijske postojanosti na epruvetama serije 1 pri 170 °C bez soli te se neće koristiti u pokusima mehaničkih svojstava. Također epruvete serije 4 tretirane u soli pri 235 °C vidljivo su promijenile dimenzije. Epruvete serije 2 i 3 nemaju značajnijih promjena u dimenzijama i obliku. Epruvete serije 5 i 6 nisu tretirane toplinskom obradom.

Dimenzija epruveta prije i poslije toplinske obrade dane su u prilogu 2.

3.4 ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA POLIMERA

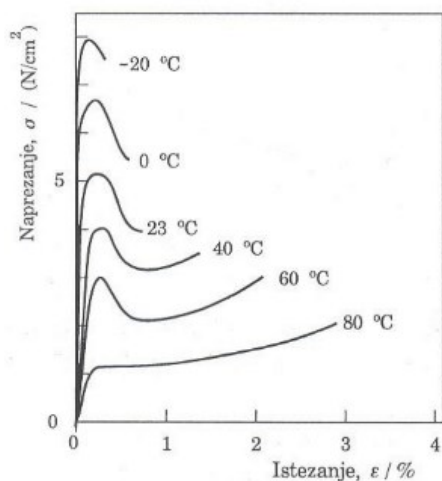
3.4.1 Statičko rastezno ispitivanje

Ponašanje polimernih materijala pri statičkom rasteznom ispitivanju ovisi o brzini deformacije, temperaturi i toplinskoj i reološkoj prošlosti materijala. Brzina deformacije je normirana te je najčešće 5 mm/min , a maksimalno do 50 mm/min ovisno o tipu ispitnog tijela i o materijalu kojeg ispitujemo. Za određivanje granice tečenja jako istezljivih materijala je 50 mm/min . Prikaz mogućih rezultata statičkog rasteznog ispitivanja prikazan je na slici 19 [10].

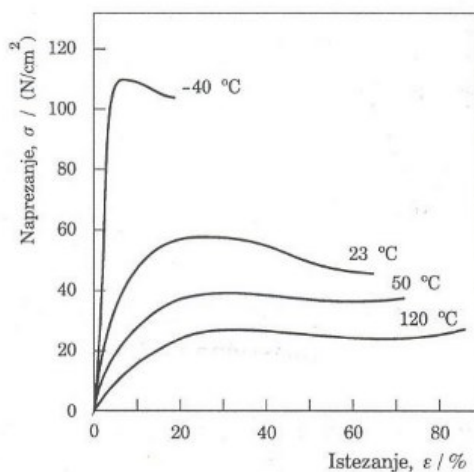


Slika 19: Statičko rastezno ispitivanje (a - slabo istezljivi krhki materijal, b i c – materijali sa izraženom granicom tečenja, d i e – jako istezljivi i duktilni materijali) [10]

Utjecaj temperature na rezultate statičkog rasteznog ispitivanja je značajan. Na slici 20 [10] je prikazano da se povišenjem temperature PVC i PA materijalu smanjuje izraženost granice tečenja te se smanjuje rastezna čvrstoća, ali se povećava istezljivost. Nadalje, povišenjem temperature granica tečenja PVC-a postaje manje izražena. Ako se temperatura snizi, istezljivost postaje manja, granica razvlačenja je više izražena te je rastezna čvrstoća veća. Razlike u rezultatima mjerenja ovisno o temperaturi rezultat su toga što pri višim temperaturama pokretljivost lanaca polimera je veća, a sniženjem temperature suprotno.



PVC



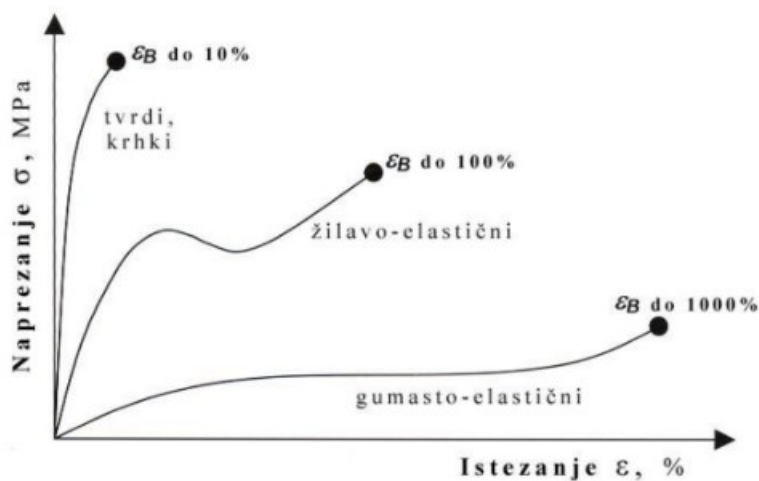
PA 66

Slika 20: Prikaz rezultata statičkog rasteznog ispitivanja polimera ovisno o temperaturi [10]

Utjecaj na rezultate statičkog rasteznog ispitivanja ima i toplinska prošlost polimera koja predstavlja sumu svih prethodnih toplinskih procesa (prerada, naknadna toplinska obrada, toplinski uvjeti primjene) te je također važno hlađenje nakon prerade (utječe na pojavu sekundarne kristalizacije i stvaranja nehomogene strukture).

3.4.2 Istezljivost

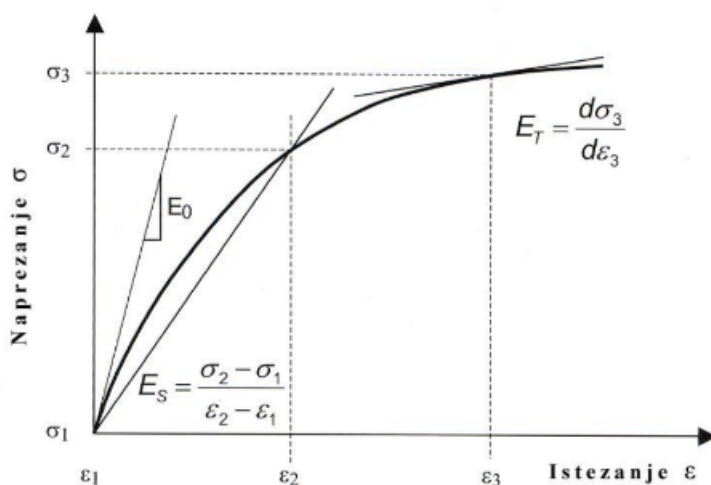
Istezljivost se ispituje statičkim rasteznim ispitivanjem. Tvrdi i krhki polimeri imaju malu istezljivost, srednju istezljivost imaju žilavo – elastični polimeri, a najveću imaju gumasto – elastični polimeri. Usporedba istezljivosti je prikazana na slici 21. [10]



Slika 21: Usporedba istezljivosti polimera [10]

3.4.3 Modul elastičnosti

Modul elastičnosti (E) je mjera za krutost materijala. Određuje se kao veličina elastične deformacije pod definiranim rasteznim, tlačnim, savojnim ili torzijskim opterećenjem. Za polimerne materijale izražava se kao interval, a ne kao konstanta. Zbog pretežno nelinearnog tijeka krivulje u dijagramu napreznje – istezanje nekada se određuje sekantni ili tangencijalni modul elastičnosti. Na slici 22 prikazan je način određivanja sekantnog i tangencijalnog modula elastičnosti. U tablici 4 je prikazan modul elastičnosti za neke polimere. [10]



Slika 22: Prikaz određivanja sekantnog i tangencijalnog modula elastičnosti za polimere [10]

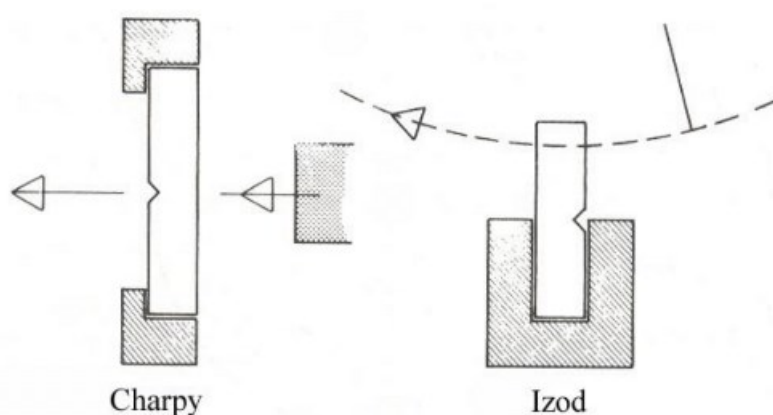
Tablica 4: Prikaz modula elastičnosti nekih polimera [10]

Skupina polimernih materijala		Modul elastičnosti, N/mm ²
PLASTOMERI	amorfni, neojačani	2100...3500
	amorfni, ojačani	oko 7000
PLASTOMERI	kristalasti, neojačani	150...3200
	kristalasti, ojačani	5000...11000
ELASTOMERI		50...150
DUROMERI	neojačani	5000...12000
	ojačani	9000...15000 i više

Rastezna čvrstoća i istezljivost su ispitane na kidalici Shimadzu AGS-X 10 kN.

3.4.4 Udarne žilavost

Udarne žilavost je mjera otpornosti materijala prema udaru. Prema vrsti naprezanja pri ispitivanju se dijeli sa savojnu i rasteznu udarnu žilavost. Savojna udarna žilavost određuje se na način da bat udara u epruvetu sa zarezom ili bez. Prema vrsti bata dijele se na Charpy i Izod. Oba načina određuju gubitak energije pri lomu epruvete određenog poprečnog presjeka. Na slici 23 su prikazana ispitivanja prema Charpyu i Izodu. Za rasteznu udarnu žilavost koristi se Charpyev bat, ali je način učvršćivanja epruvete takav da je pri udaru epruveta rastezno napregnuta. [10]



Slika 23: Ispitivanje prema Charpyu i Izodu [10]

Na uređaju se očitava energija loma (E_{cu}) u jedinici $kpcm$ te se preračunava u J . Zatim se udarna žilavost računa pomoću formule 1.2.

$$E_{cu} (J) = kpcm / 10 \quad 1.1$$

$$a_{CN} = \frac{E_C(J)}{h \cdot b_n} \cdot 1000 \left(\frac{kJ}{mm^2} \right) \quad 1.2$$

Udarna žilavost je ispitana na uređaju Frank te je prikazan na Slici 24.



Slika 24: Uređaj marke Frank za ispitivanje udarne žilavosti

Za ispitivanje udarne žilavosti korišten je bat mase $5 kpcm$ te je prikazan na Slici 25. Položaj epruvete za pokus udarne žilavosti prikazan je na Slici 26. Epruveta je položena na način da je sami zarez na epruveti sa suprotne strane od mjesta udarca bata.



Slika 25: Bat mase 5 kpcm korišten u pokusu



Slika 26: Položaj epruvete na uređaju za mjerenje udarne žilavosti

3.5 REZULTATI POKUSA

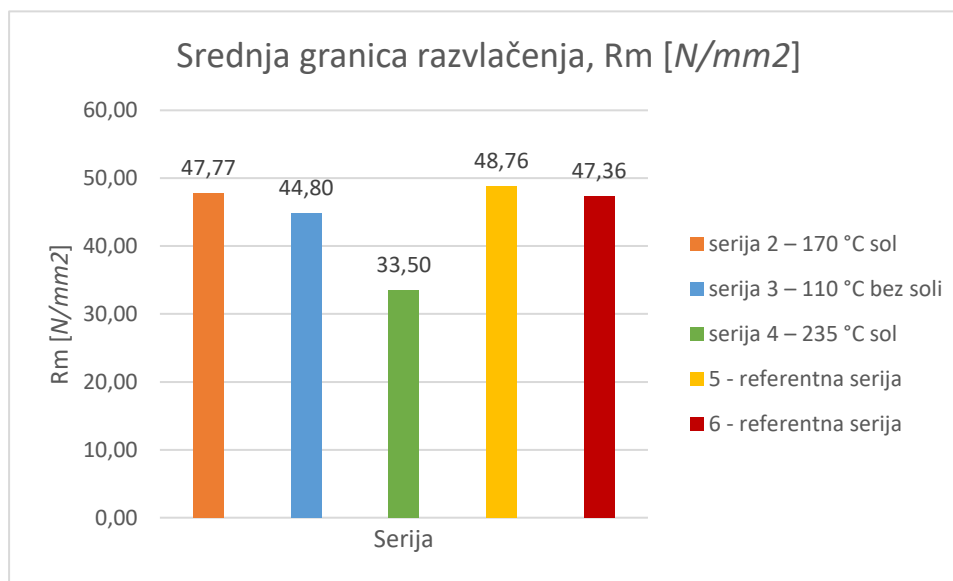
3.5.1 Statičko rastezno ispitivanje

Srednje vrijednosti podataka statičkog vlačnog pokusa za brzinu 2 mm/min su prikazani u tablici 5 i na slici 27, a vrijednosti svake epruvete su u prilogu 1.

Tablica 5: Rezultati statičnog rasteznog pokusa

Broj serije	Srednja maks. sila, F_m [N]	Srednja granica razvlačenja, R_m [N/mm^2]	Srednja sila pucanja, F_k [N]	Srednja prekidna čvrstoća, R_k [N/mm^2]
2	421,10	47,77	224,65	25,44
3	402,86	44,80	123,10	13,79
4	439,62	33,50	152,20	11,55
5	422,59	48,76	136,41	15,83
6	410,63	47,36	200,50	23,27

Dobiveni podaci za granicu razvlačenja su prikazani na slici 27.

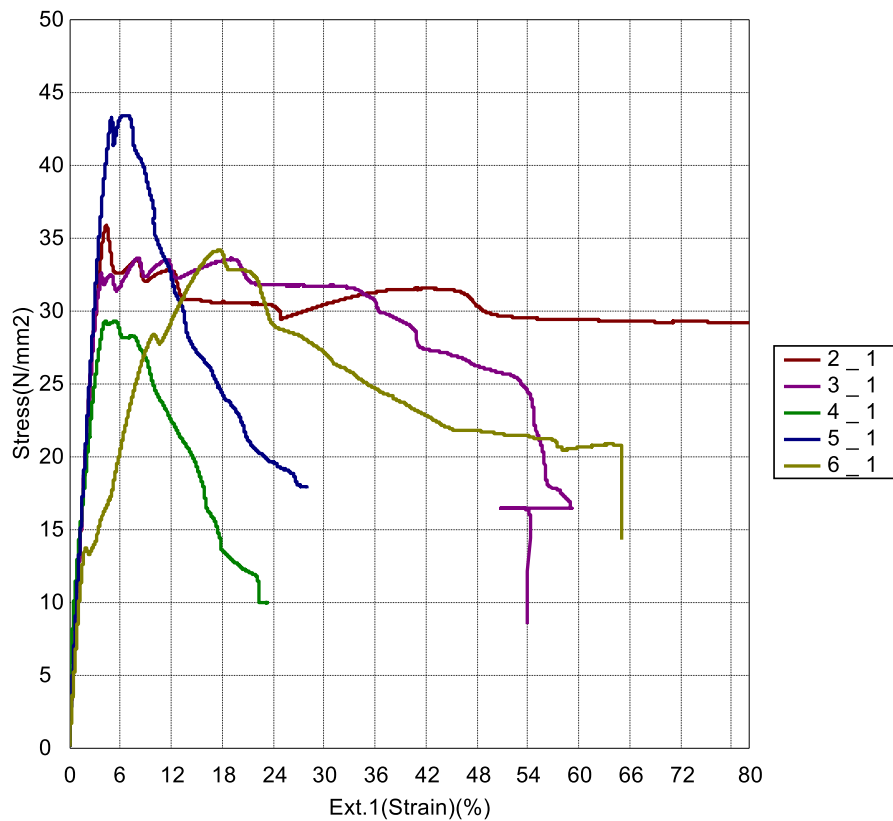


Slika 27: Prikaz srednje granice razvlačenja

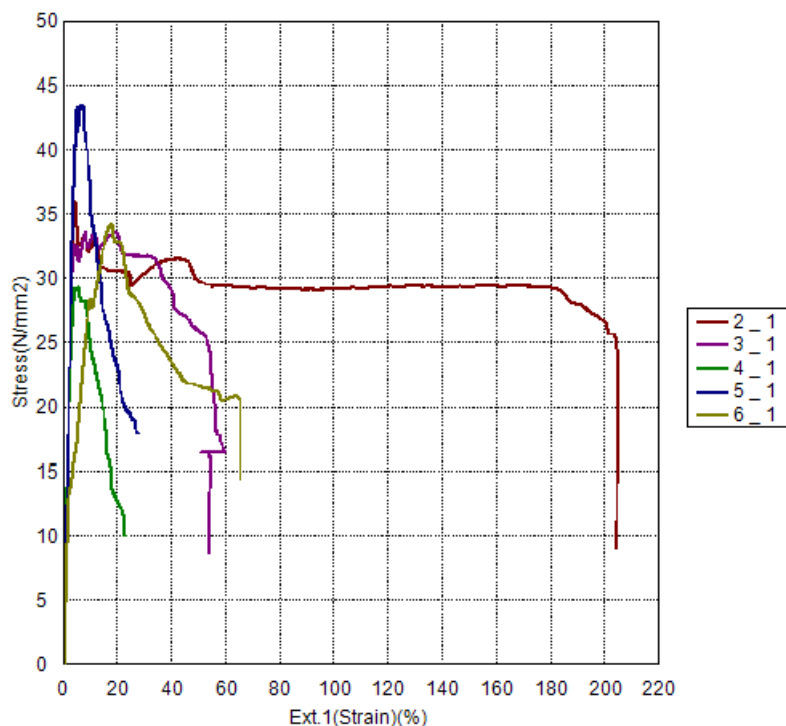
Iz dobivenih vrijednosti može se zaključiti da epruvete tretirane u soli pri 170 °C (serija 2) rezultiraju neznatno malim porastom vrijednosti rastezne čvrstoće u odnosu na referentne epruvete (serija 5 i 6). Također, kod epruveta tretirane u soli pri 235 °C (serija 4) rastezna čvrstoća iznosi $33,50 \text{ N/mm}^2$ te je time vidljivo značajno smanjenje rastezne čvrstoće u odnosu na referentne epruvete (serija 5 i 6). Epruvete tretirane bez soli pri 110 °C (serija 3) imaju vrijednost rastezne čvrstoće od $44,80 \text{ N/mm}^2$ te također rezultiraju smanjenjem rastezne

čvrstoće. Smanjenje vrijednosti rasteznih čvrstoća može se protumačiti kao otpuštanje zaostalih napreznja u materijalu, a značajnija promjena rasteznih čvrstoće u seriji 4 bila bi uzrok nedovoljno optimalnog procesa toplinske obrade (previsoka temperatura ili predugo vrijeme držanja) što kao posljedica dolazi do degradacije svojstava.

Grafički prikazi rasteznog napreznja – istežanja pri 20 °C svake epruvete broj 1 su prikazani na slici 28 i 29.



Slika 28: Graf rastezno napreznje – istežanje pri 20°C



Slika 29: Graf rastezno naprezanje za epruvete broj 1

Iz slike 28 i 29 vidljivo je da epruvete serije 2 i 4 koje su tretirane u soli imaju pad rastezne čvrstoće u odnosu na referentnu epruvetu 5, a iz ovog prikaza referentna epruveta serije 6 ima manju rasteznu čvrstoću što se pripisuje greškom u materijalu. Također, kod epruvete serije 4 vidljivo je smanjenje istezljivosti. Epruveta serije 3 bez soli pri 110 °C ima nižu granicu razvlačenja od referentne epruvete 5.

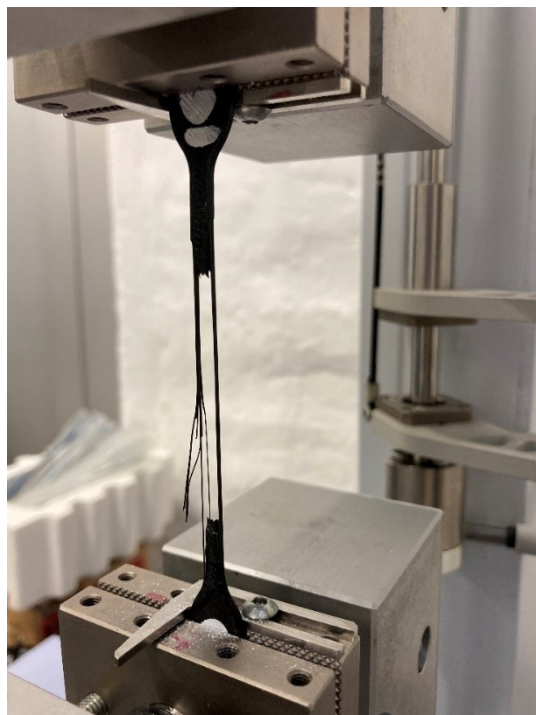
Tijekom ispitivanja uočene su greške gdje epruvete nisu pucale na sredini epruvete što je prikazano na slici 30 i slici 31, a na slici 32 prikazana je greška gdje epruveta nije puknula po cijelom presjeku te su niti vanjskog oboda ostale cijele rastegnute i neprekinute.



Slika 30: Primjer epruvete koja nije puknula na sredini



Slika 31: Primjer pogreške gdje epruveta ne puca na sredini



Slika 32: Primjer greške gdje epruveta ne puca po punom presjeku

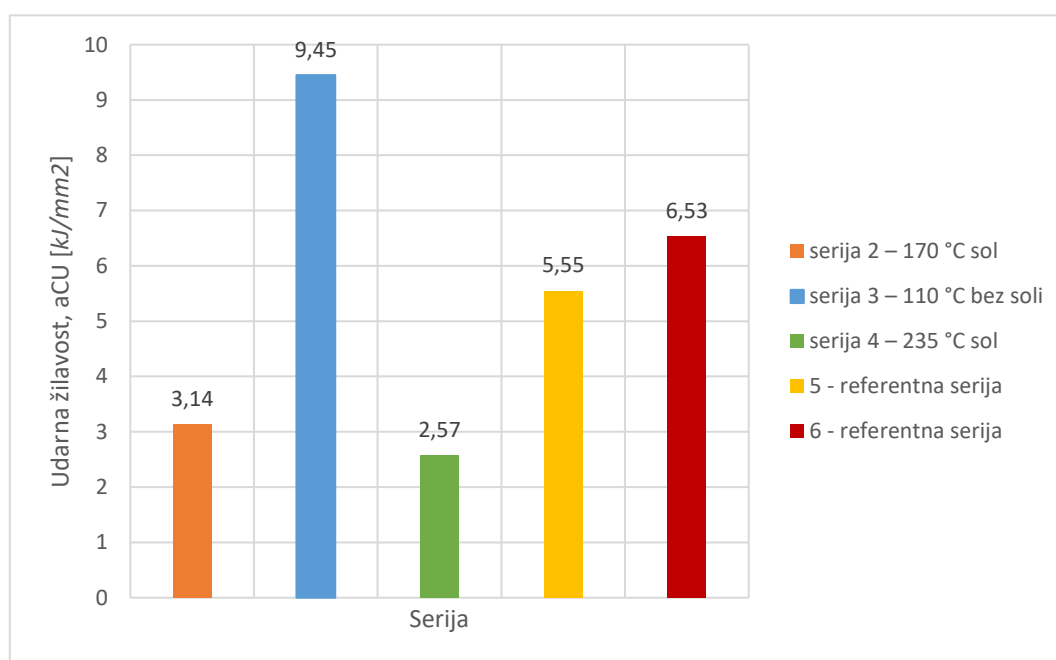
3.5.2 Udarne žilavost

Srednje vrijednosti ispitivanja pokusa udarne žilavosti prikazani su u tablici broj 6, a sami rezultati su u prilogu 2.

Rezultati pokusa udarne žilavosti su prikazani grafički na slici 33.

Tablica 6: Rezultati pokusa udarne žilavosti

Serija	a _{CU} [kJ/mm ²]
2	3,14
3	9,45
4	2,57
5	5,55
6	6,53



Slika 33: Prikaz vrijednosti udarne žilavosti

Iz rezultata vidljivo je da epruvete serije 3 koje su tretirane bez soli pri temperaturi 110 °C ostvaruju rezultat od 9,45 kJ/mm², epruvete serije 2 tretirane u soli pri 170 °C ostvaruju rezultat 3,14 kJ/mm², a epruvete serije 4 na soli i pri temperaturi 235 °C ostvaruju rezultat 2,57 kJ/mm². Epruvete koje nisu tretirane u seriji 5 ostvarile su 5,55 kJ/mm², a serija 6 6,54 kJ/mm².

Povećanje udarne žilavosti kod serije 3 može se prepisati popuštanjem zaostalih naprezanja u materijalu. Epruvete serije 2 i 4 koje su tretirane u soli imaju smanjenu udarnu žilavost u odnosu na referentne serije 5 i 6 zbog efekta očvršćavanja polimera u soli.

3.5.3 Analiza makrostrukture površine materijala nakon toplinske obrade

Nakon toplinske obrade analizirana je makrostruktura površine materijala. Na primjeru epruvete serije 2 (170 °C, 1h, u soli) vidljiva je promjena hrapavosti površine zbog samog medija, a slojevi se teško mogu razlikovati što je pokazatelj da je došlo do ponovnog pretaljivanja i spajanja slojeva. Na slici presjeka epruvete vidljive su šupljine koje su nastale zbog kratkog vremena držanja pri povišenoj temperaturi i samog načina ispisa slojevima pri čemu nastaju praznine. Slike primjera epruvete serije 2 prikazane su na slici 34 i 35.

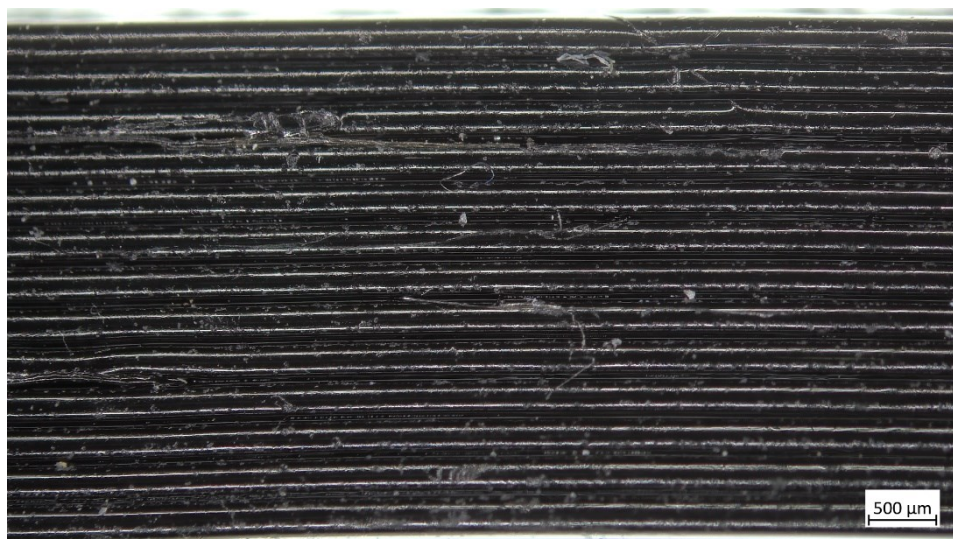


Slika 34: Primjer epruvete serije 2 - bočna strana

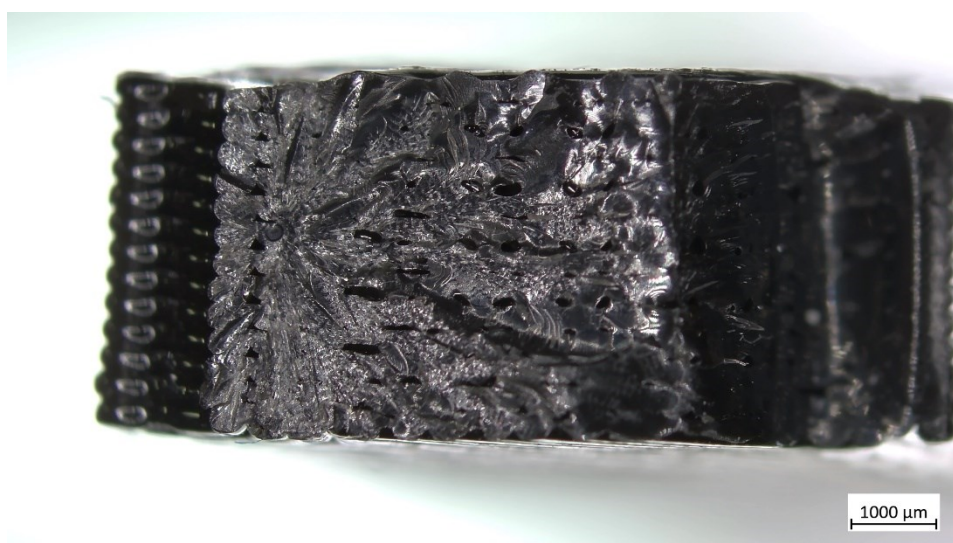


Slika 35: Primjer epruvete 2 - presjek nakon rasteznog pokusa

Na primjeru serije 3 (110°C, 1 h, bez soli) u bočnom pogledu vidljivi su zasebni slojevi bez promjene površinske hrapavosti i izgleda. U pogledu presjeka nakon rasteznog pokusa moguće je također uočiti zasebne slojeve. Također su vidljive šupljine u pogledu presjeka. Prikazani su na slikama 36 i 37.

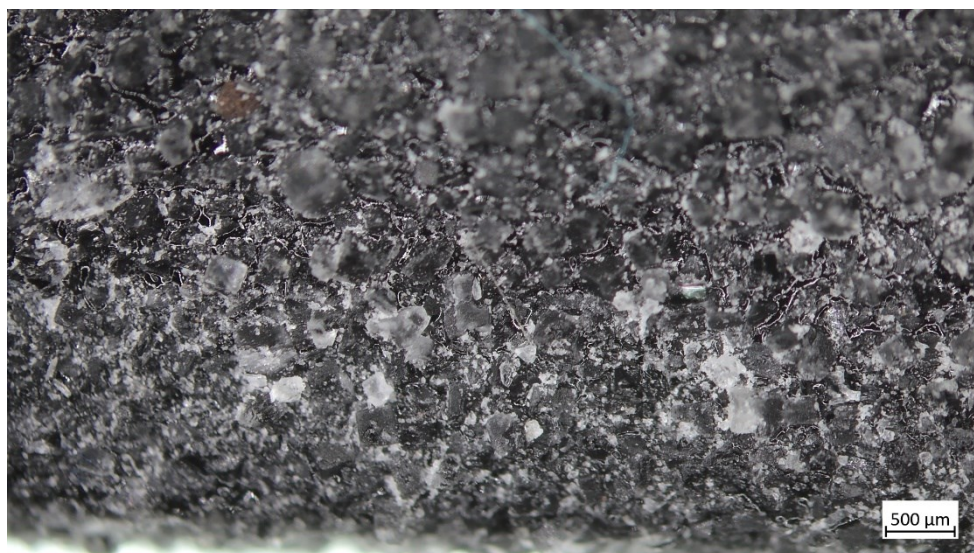


Slika 36: Primjer serije 3 – bočna strana

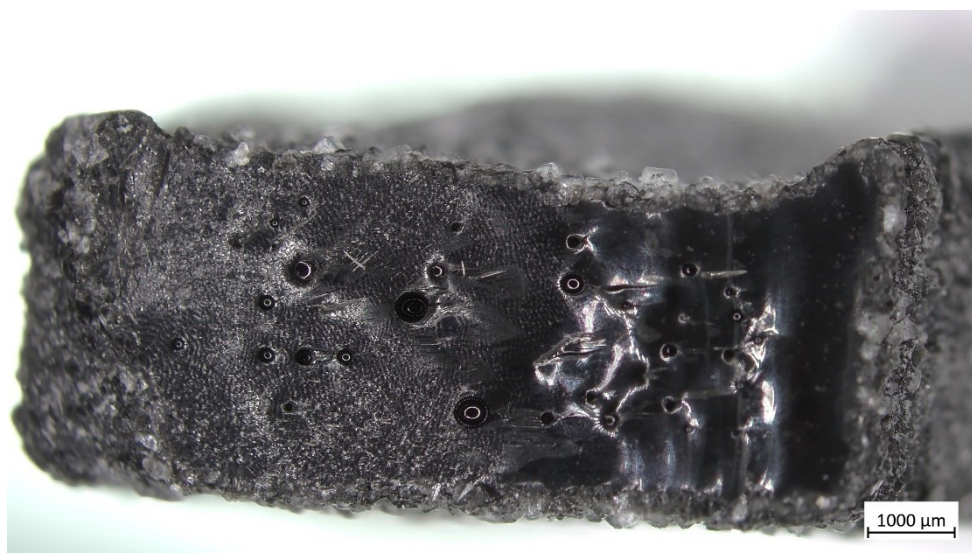


Slika 37: Primjer serije 3 - presjek nakon rasteznog pokusa

Na primjeru serije 4 (235 °C, 1 h, u soli) u bočnom pogledu vidljiva je promjena hrapavosti površine te izrazita pojava neravnina. U pogledu presjeka je vidljivo udubljenje središnjeg dijela epruvete u odnosu na rubove. Slojevi se u ovoj seriji ne mogu raspoznati, a vidljiva je i pojava šupljina u presjeku. Prikazani su na slikama 38 i 39.

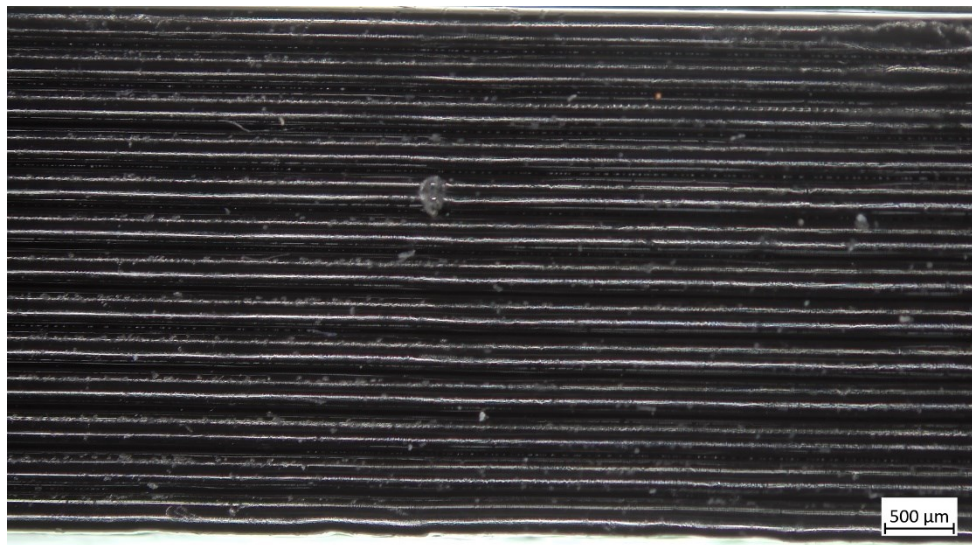


Slika 38: Primjer serije 4 - bočna strana

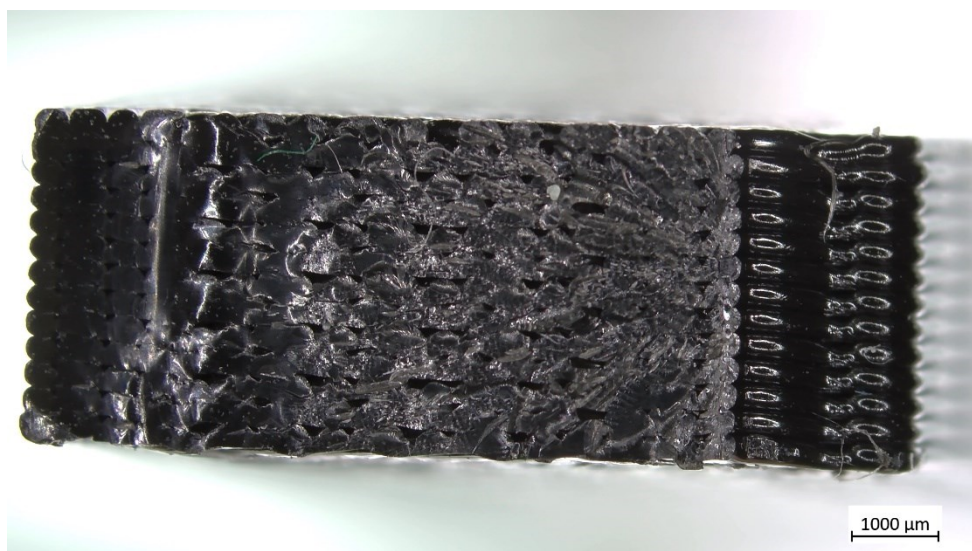


Slika 39: Primjer serije 4 - presjek nakon rasteznog pokusa

U referentnoj seriji 5 na bočnoj slici su jasno vidljivi slojevi i njihove granice. U pogledu presjeka se također mogu raspoznati slojevi, a vidljive su šupljine koje su posljedice praznina između slojeva prilikom ispisivanja slojeva. Prikazani su na slikama 40 i 41.



Slika 40: Primjer serije 5 - bočna strana



Slika 41: Primjer serije 5 - presjek nakon rasteznog pokusa

3.6.3 Usporedba rezultata sa istraživanjima drugih istraživača

3.6.3.1 Mehanička svojstva

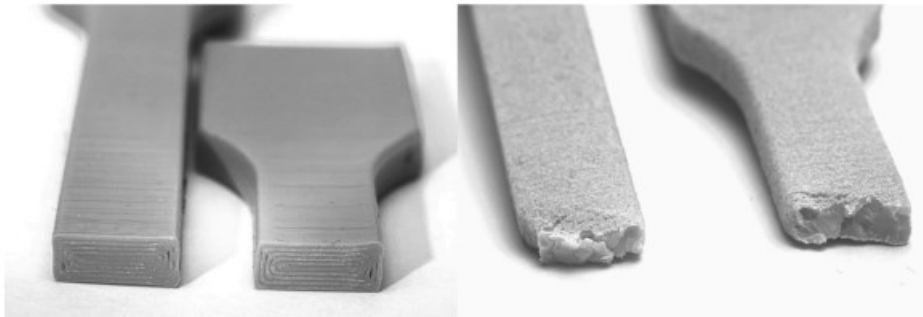
Prema izvoru *A. Szust and G. Adamski* [7] dobivena je rastezna čvrstoća od 46 ± 3 MPa pri toplinskoj obradi u soli pri $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ kod epruveta ispisanih u uspravnom usmjerenju ZXY. U ovom istraživanju dobivene su vrijednosti u soli pri $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosi $33,50\text{ N/mm}^2$, a pri $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosi $47,77\text{ N/mm}^2$. U ovom radu pri $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ vidljiva je pojava toplinske degradacije što izvor [7] to i potvrđuje. Pri smanjenoj temperaturi u izvoru [7] koja je bila pri $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ i temperaturi pri $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ u ovom radu vidljivi su usporedivi podatci sa manjim odstupanjem koji su produkt niže temperature.

Uspoređujući podatke iz izvora *S. Bhandari et al.* [13] zagrijavanjem PETG materijala do temperature $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ nije bilo značajnije promjene svojstava (u nekim slučajevima manji pad vrijednosti rastezne čvrstoće), a manje povišenje rastezne čvrstoće u nekim slučajevima se pripisalo dodatnim vremenom koji se dao materijalu za stvaranje polimernih lanaca. U ovom radu kod epruveta tretiranih pri $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ bez soli vidljiv je pad rastezne čvrstoće što je posljedica davanja dodatnog vremena materijalu za popuštanje zaostalih naprežanja.

U izvoru [10] naveden porast je udarne žilavosti ispitivan Izod metodom PETG-a sa 91 J/m^2 na 96 J/m^2 pri temperaturi iznad $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bez soli. Moguće je usporediti samo porast obzirom da je testirano različitim metodama te je vrijednosti moguće usporediti sa serijom 3 u ovom koja nije bila u soli te iznosi $9,45\text{ kJ/mm}^2$, a referentna vrijednost epruvete 6 je $6,53$ odnosno epruvete 5 je $5,55\text{ kJ/mm}^2$. Vidljiv je porast udarne žilavosti koji je vjerojatan zbog popuštanja zaostalih naprežanja.

3.6.3.2 Makrostruktura površine

U izvoru *A. Szust and G. Adamski* [7] prikazane su epruvete prije i nakon toplinske obrade u soli. Ovi rezultati su slični kao dobiveni u ovom radu. Kod netretiranih epruveta jasno se vide slojevi i njihove granice, a kod tretiranih epruveta nije moguće raspoznati granice slojeve i njihove granice te površinska hrapavost i neravnine su izraženije. Slike epruveta izvora [7] su prikazane na slici 42.



Slika 42: Prikaz prije i nakon toplinske obrade u soli kod izvora [7]

4. ZAKLJUČAK

Toplinskom obradom polimera moguće je postići povišenje mehaničkih svojstava 3D ispisanih polimernih proizvoda. Ono je moguće postići optimiranjem samog procesa toplinske obrade kako ne bi došlo do degradacije polimera, pa tako i njegovih svojstava.

U ovom radu ispitano je 6 serija po 6 epruveta materijala PETG napravljenih s pomoću FDM tehnologije ispisa te su zatim serija 2 i 4 obrađene TO u soli pri 170 i 235 °C, a serija 3 je obrađena TO bez soli pri 110 °C, Nakon toplinske obrade epruvete su ispitane rasteznim pokusom i pokusom ispitivanja udarne žilavosti. Rezultati ispitivanja pokazuju da epruvete tretirane TO u soli rezultiraju manjom vrijednosti rastezne čvrstoće od očekivane što može biti rezultat nedovoljno optimalnog procesa TO. Vrijednosti udarnog rada loma prikazuju očekivan pad obzirom na povećanje čvrstoće, a serija 3 pokazuje porast koji je također bio očekivan obzirom na nisku temperaturu te popuštanje zaostalih naprezanja.

Usporedbom rezultata sa istraživanjima drugih istraživanja uočeno je djelomično poklapanje rezultata rasteznog pokusa koje može biti rezultat u predugom držanju epruveta pri temperaturi TO i drugih pogrešaka.

U daljnjim ispitivanjima potrebno je bolje optimizirati proces toplinske obrade na način tako da se definira optimalna temperatura držanja i vrijeme držanja.

LITERATURA

- [1] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. 2010.
- [2] M. Šercer and D. Godec, "Aditivna proizvodnja s polimerima, Uvod u aditivnu proizvodnju," pp. 1–257, 2018.
- [3] Norma ISO/ASTM 52900:2021
- [4] Richard A.L. Jones, "Soft Condensed Matter," *Oxford University Press*. 2018, doi: 10.1007/978-3-319-69743-7_18.
- [5] M. Schmid, A. Amado, and K. Wegener, "Polymer powders for selective laser sintering (SLS)," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1664, 2015, doi: 10.1063/1.4918516.
- [6] www.hubs.com, P. Cain: *Supports in 3D Printing: A technology overview*, <https://s3-eu-west-1.amazonaws.com/3dhubs-knowledgebase/supports-3d-printing-technology-overview/visual2.png>, (datum pristupa: 12. rujna 2021.)
- [7] A. Szust and G. Adamski, "Using thermal annealing and salt remelting to increase tensile properties of 3D FDM prints," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 132, no. August 2021, p. 105932, 2022, doi: 10.1016/j.engfailanal.2021.105932.
- [8] Norma HRN EN ISO 527-2
- [9] Izvadak iz norme HRN EN ISO 179-1:2010, *Plastika – Određivanje svojstava žilavosti po Charpyju*
- [10] T. Haramina and Z. Schauerl, "Predavanja kolegija Polimeri i kompoziti." FSB Zagreb, 2014.
- [11] <https://www.cnckitchen.com/blog/testing-the-strength-of-3d-prints-re-melted-in-salt>, 12. rujna 2021.
- [12] K. S. Kumar, R. Soundararajan, G. Shanthosh, P. Saravanakumar, and M. Ratteesh, "Augmenting effect of infill density and annealing on mechanical properties of PETG and CFPETG composites fabricated by FDM," *Mater. Today Proc.*, vol. 45, pp. 2186–2191, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.078.
- [13] S. Bhandari, R. A. Lopez-Anido, and D. J. Gardner, "Enhancing the interlayer tensile strength of 3D printed short carbon fiber reinforced PETG and PLA composites via annealing," *Addit. Manuf.*, vol. 30, p. 100922, 2019

Prilog 1. Rezultati rasteznog pokusa

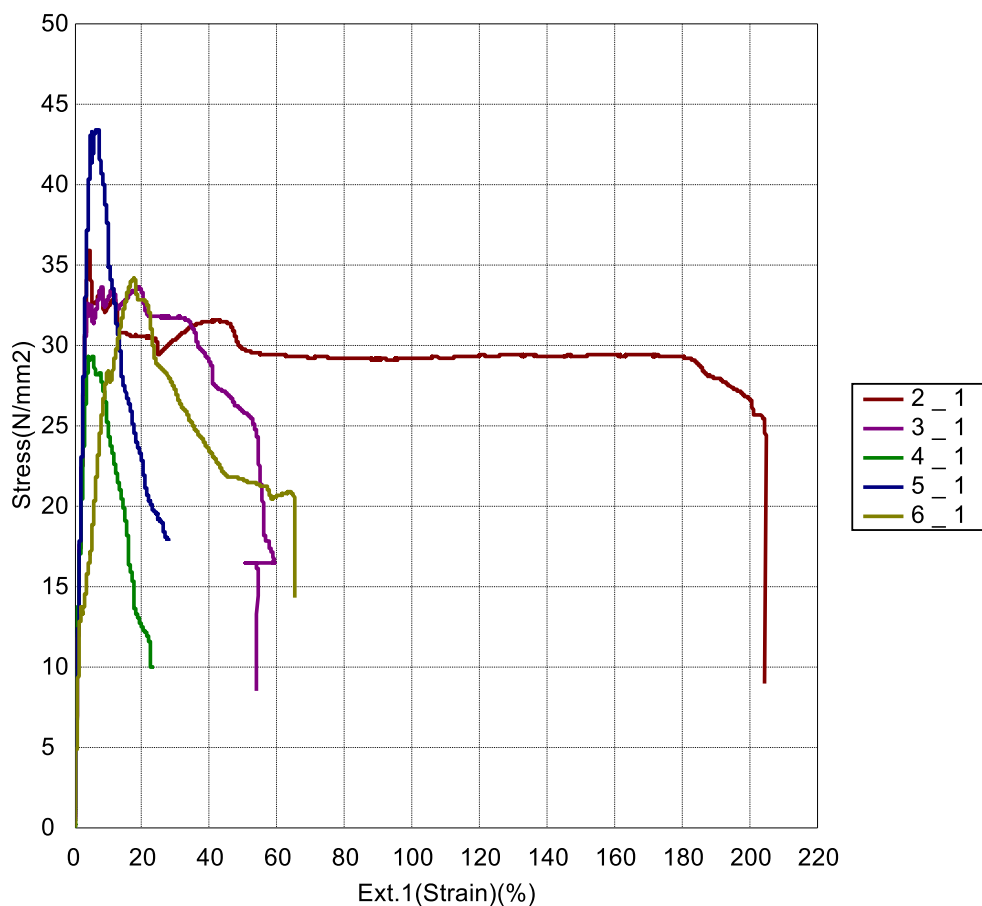
Key Word	Product Name			
sol.xmas	Test File Name	Rastezanje-sol-final.xtas	Method File Name	Rastezanje-
	Report Date	13.8.2021.	Test Date	
	Test Mode	Single	Test Type	Tensile
	Speed	2mm/min	Shape	Plate
	No of Batches:	6	Qty/Batch:	6

Name	Max_Force	Max_Stress	Break_Force	Break_Stress
	Calc. at Entire	Calc. at Entire		
Parameters	Areas	Areas	Sensitivity: 10	Sensitivity: 10
Unit	N	N/mm2	N	N/mm2
2_1	392,771	46,1519	149,983	17,6235
2_2	415,018	48,4835	263,240	30,7523
2_3	433,029	48,4242	289,574	32,3821
2_4	429,913	49,5109	284,014	32,7084
2_5	426,892	48,1776	89,9522	10,1517
2_6	428,956	45,8777	271,133	28,9982
Average	421,097	47,7710	224,649	25,4360
Standard Deviation	15,1971	1,43757	83,7947	9,34594
3_1	390,714	43,4083	169,522	18,8339
3_2	426,068	47,5841	100,808	11,2585
3_3	411,857	45,0856	73,6809	8,06578
3_4	371,235	39,6365	67,2468	7,17988
3_5	417,994	47,8736	255,407	29,2522
3_6	399,318	45,1896	71,9309	8,14020
Average	402,864	44,7963	123,099	13,7884
Standard Deviation	20,0440	3,03414	75,2824	8,70988
4_1	420,807	30,9299	219,305	16,1192
4_2	447,380	36,2204	132,213	10,7041
4_3	434,612	32,5089	128,020	9,57586
4_4	457,382	35,2880	134,719	10,3939
4_5	396,360	29,6127	109,172	8,15641
4_6	481,192	36,4098	189,643	14,3495
Average	439,622	33,4950	152,179	11,5498
Standard Deviation	29,5106	2,89009	42,5352	3,03910
5_1	414,790	48,5191	123,035	14,3918
5_2	428,241	50,4585	108,693	12,8071
5_3	427,524	49,5296	165,354	19,1567
5_4	422,959	47,0708	--	--
5_5	421,608	48,3812	161,578	18,5417
5_6	420,389	48,5853	123,412	14,2630
Average	422,585	48,7574	136,414	15,8321
Standard Deviation	4,96110	1,14565	25,4325	2,83205
6_1	398,057	47,5986	398,057	47,5986
6_2	420,674	47,9302	156,501	17,8312

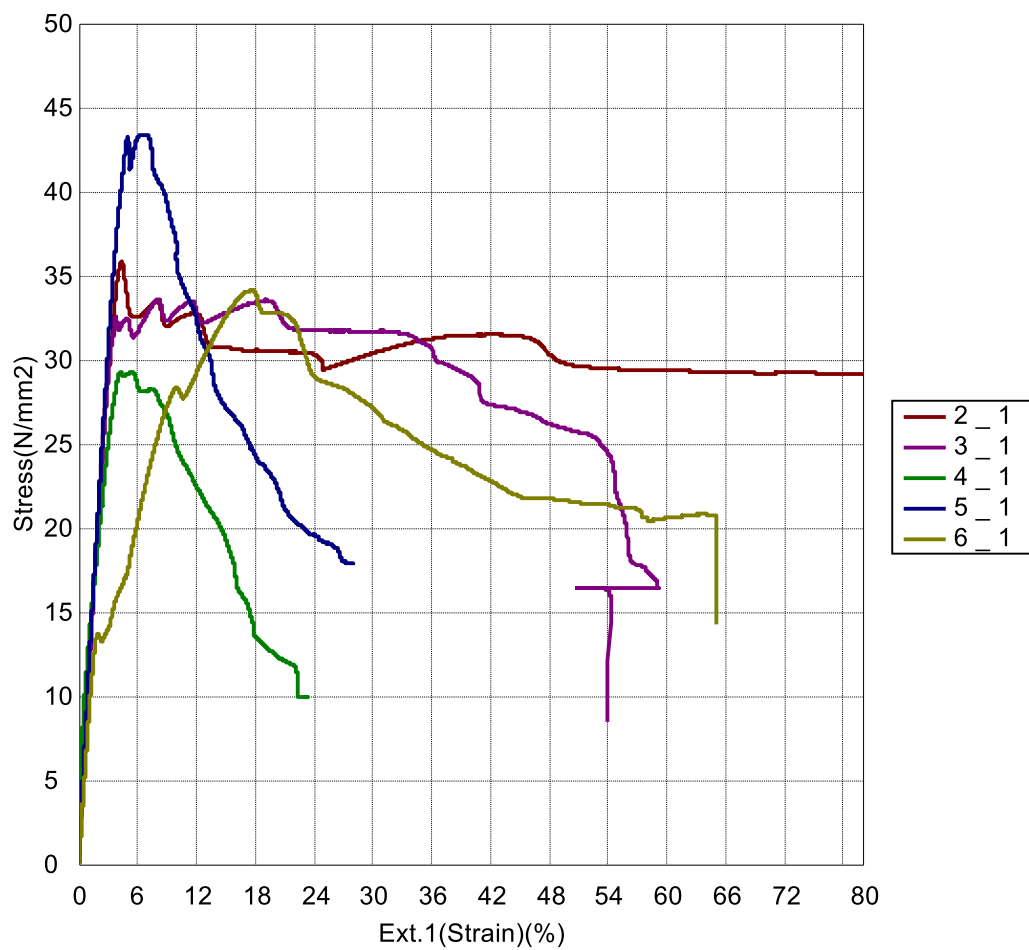
6_3	412,731	49,3462	146,256	17,4863
6_4	394,694	46,0575	157,716	18,4041
6_5	412,005	45,8721	175,066	19,4916
6_6	425,614	47,3662	169,252	18,8359
Average	410,629	47,3618	200,475	23,2746
Standard Deviation	12,1963	1,28354	97,3251	11,9376

Name	Break_Ext.1(Strain)	Elastic
Parameters	Sensitivity: 10	Stress 5 - 10 N/mm2
Unit	%	N/mm2
2_1	40,2550	963,143
2_2	145,970	833,541
2_3	279,755	919,336
2_4	242,125	1005,25
2_5	33,5550	1391,88
2_6	219,755	1026,17
Average	160,236	1023,22
Standard Deviation	105,053	193,195
3_1	62,2050	969,467
3_2	42,1350	1096,00
3_3	83,4000	801,100
3_4	4,06000	968,301
3_5	105,930	902,084
3_6	39,9900	849,805
Average	56,2867	931,126
Standard Deviation	35,8555	104,306
4_1	18,2650	774,334
4_2	21,9250	883,121
4_3	26,2350	956,010
4_4	27,6500	1055,19
4_5	14,2050	869,407
4_6	13,1950	823,913
Average	20,2458	893,662
Standard Deviation	6,06038	99,7818
5_1	28,3750	945,796
5_2	29,3400	1150,92
5_3	14,8250	998,037
5_4	--	1004,67
5_5	28,0050	1046,86
5_6	24,1450	1216,99
Average	24,9380	1060,55
Standard Deviation	5,98955	102,982
6_1	5,38000	1028,03
6_2	21,2550	1013,49
6_3	22,8750	960,113
6_4	17,4000	997,453

6_5	40,0800	1344,59
6_6	17,8550	1178,05
Average	20,8075	1086,95
Standard Deviation	11,2627	146,726



Slika 1. Dijagram rastezno naprezanje – istežanje (samo krivulje srednjih vrijednosti)



Slika 2. Dijagram rastezno naprezanje – istežanje (samo krivulje srednjih vrijednosti)

Prilog 2.: Dimenzije epruveta i rezultati ispitivanja udarne žilavosti

Zvonimir Lončarić - Dimenzije epruveta_Loncaric_rezultati_zilavost (1).xlsx

14-09-21

Rastezne epruvete [mm]		1x	11	12	13	14	15	16	2x	21	22	23	24	25	26	3x	31	32	33	34	35	36
1. mjerenje	12	75,26	75,3	75,3	75,27	75,3	75,32	12	75,28	75,56	75,18	75,22	75,2	75,2	75,27	12	75,29	75,29	75,3	75,42	75,28	75,27
	b2	12,78	12,85	12,85	12,76	12,82	12,78	b2	12,76	12,76	12,8	12,83	12,83	12,81	b2	12,8	12,83	12,78	12,78	12,74	12,82	12,81
	b1	4,17	4,18	4,18	4,23	4,18	4,132	b1	4,16	4,18	4,18	4,2	4,16	4,22	b1	4,22	4,2	4,2	4,2	4,25	4,25	4,19
2. mjerenje	h	2,05	1,94	1,93	1,92	1,93	2,1	h	1,99	2,11	1,96	2,02	2,04	2,07	h	2,09	1,95	1,98	1,99	2,01	2,01	2,09
	1x	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	3x	31	32	33	34	35	36	
	12	75,28	75,31	75,29	75,28	75,3	75,31	12	75,26	75,5	75,16	75,18	75,19	75,2	12	75,56	75,28	75,31	75,38	75,24	75,26	
b2	12,83	12,88	12,83	12,74	12,8	12,76	b2	12,74	12,72	12,78	12,8	12,81	12,8	b2	12,76	12,79	12,74	12,72	12,78	12,8		
b1	4,18	4,18	4,18	4,17	4,18	4,13	b1	4,14	4,16	4,17	4,16	4,16	4,2	b1	4,2	4,17	4,18	4,16	4,18	4,16	4,16	
h	2,04	2,05	2	2,08	2	2,04	h	2,01	2,08	1,99	2,02	2,02	2,04	h	2,07	2,04	2,04	2,14	2,02	2	2	
Nakon TO	1x	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	3x	31	32	33	34	35	36	
	12							12	74,37	74,6	74,3	74,31	74,64	73,98	12	73,16	73,05	73,29	73,05	72,95	73,05	
	b2							b2	12,4	12,52	12,46	12,42	12,37	12,71	b2	12,4	12,45	12,29	12,22	12,31	12,37	
b1							b1	3,94	4	4,14	4,02	4,16	4,25	b1	4,11	4,07	4,06	4,2	4,08	4,11		
h							h	2,16	2,14	2,16	2,16	2,13	2,2	h	2,19	2,2	2,25	2,23	2,14	2,15		

Charpy [mm]	1x	11	12	13	14	15	16	2x	21	22	23	24	25	26	3x	31	32	33	34	35	36
1. serija - bez soli - 170 °C (nema dimenzija nakon TO zbog gubitka dim. postojanosti)	1	80,71	80,12	80,12	80,38	80,25	80,23	1	80,41	80,32	80,41	80,31	80,3	80,43	1	80,33	80,36	80,53	80,46	80,67	80,6
	b	10,26	10,14	10,24	10,24	10,12	10,27	b	10,51	10,33	10,36	10,36	10,25	10,75	b	10,32	10,16	10,32	10,25	10,36	10,24
	h	4,08	3,94	4,05	4,07	3,95	4,12	h	4,35	4,03	4,08	4,06	3,97	4,14	h	3,97	4,12	4,11	4,1	4,16	4,18
2. mjerenje	1	80,67	80,08	80,07	80,3	80,19	80,18	1	80,4	80,3	80,38	80,29	80,29	80,4	1	80,3	80,34	80,52	80,45	80,65	80,58
	b	10,2	10,12	10,2	10,19	10,08	10,25	b	10,49	10,3	10,33	10,33	10,23	10,72	b	10,3	10,14	10,3	10,23	10,34	10,22
	h	4,04	3,93	4,04	4,03	3,98	4,1	h	4,33	4,01	4,03	4,05	3,97	4,12	h	3,97	4,1	4,1	4,9	4,14	4,16
Nakon TO	1							1	79,89	79,16	79,61	79,75	79,89	79,43	1	77,44	77,93	78	78	77,92	78,23
	b							bN	8,63	8,46	8,81	8,80	8,62	bN	8,33	8,28	8,36	8,33	8,38	8,30	
	h							h	4,41	4,44	4,37	4,30	4,15	4,50	h	4,26	4,47	4,35	4,49	4,42	4,44
Očitano	kgcm							kgcm	0,70	1,10	1,00	1,60	1,00	1,80		4,30	3,20	4,00	2,70	2,70	4,00
	kgm							kgm	1,84	2,93	2,60	4,23	2,80	4,57		12,12	8,65	11,00	7,22	7,29	10,85
	kgm ²							kgm ²	3,14							9,45					

$$E_c(U) = kgcm/10$$

$$\alpha_{CN} = \frac{E_c(U)}{h \cdot b_N} \cdot 1000 (kJ/mm^2)$$

1. serija - bez soli - 170 °C (nema dimenzija nakon TO zbog gubitka dim. postojanosti)
2. serija - soli - 170 °C
3. serija - bez soli - 110 °C
4. serija - soli - 235 °C
5. serija - bez TO (nedostaje jedna Charpy epruveta)
6. serija - bez TO

Zvonimir Lončarić - Dimenzije epruveta_Loncaric_rezultati_zilavost (1).xlsx

14-09-21

4x	41	42	43	44	45	46	5x	51	52	53	54	55	56	6x	61	62	63	64	65	66
12	75,31	75,3	75,27	75,3	75,33	75,31	12	75,28	75,27	75,29	75,34	75,22	75,27	12	75,3	75,31	75,3	75,3	75,31	75,29
b2	12,79	12,79	12,78	12,86	12,81	12,83	b2	12,71	12,65	12,69	12,67	12,68	12,73	b2	12,82	12,82	12,8	12,73	12,76	12,78
b1	4,15	4,17	4,14	4,23	4,22	4,21	b1	4,16	4,09	4,15	4,15	4,14	4,14	b1	4,14	4,16	4,12	4,19	4,15	4,16
h	2,09	2,05	1,99	1,98	2,01	1,98	h	2,08	2,09	2,09	2,18	2,02	2,06	h	2,06	2,15	2,04	2,09	2,24	2,19
4x	41	42	43	44	45	46	5x	51	52	53	54	55	56	6x	61	62	63	64	65	66
12	75,23	75,3	75,27	75,29	75,5	75,28	12	75,25	75,27	75,27	75,27	75,22	75,27	12	75,28	75,29	75,28	75,3	75,28	75,29
b2	12,76	12,75	12,74	12,82	12,78	12,81	b2	12,81	12,75	12,7	12,74	12,78	12,81	b2	12,8	12,79	12,78	12,76	12,76	12,78
b1	4,12	4,14	4,08	4,19	4,16	4,26	b1	4,15	4,1	4,13	4,16	4,13	4,14	b1	4,14	4,14	4,1	4,16	4,12	4,16
h	2,05	2,07	2,02	2,06	2,07	2,11	h	2,06	2,07	2,09	2,16	2,11	2,09	h	2,02	2,12	2,04	2,06	2,18	2,16
4x	41	42	43	44	45	46	5x	51	52	53	54	55	56	6x	61	62	63	64	65	66
12	75,06	74,97	74,98	74,75	75,26	75,56	12							12						
b2	12,81	12,44	12,49	12,74	13,62	13,38	b2							b2						
b1	4,52	4,38	4,61	4,58	4,68	4,72	b1							b1						
h	3,01	2,82	2,9	2,83	2,86	2,8	h							h						

4x	41	42	43	44	45	46	5x	51	52	53	54	55	56	6x	61	62	63	64	65	66
1	80,38	80,33	80,35	80,34	80,42	80,33	1	80,38	80,33	80,35	80,34	80,42		1	80,28	80,32	80,3	80,42	80,31	80,28
b	10,28	10,26	10,35	10,41	10,2	10,3	b	10,28	10,26	10,35	10,41	10,2		b	10,4	10,36	10,36	10,18	10,26	10,44
h	3,94	4,09	4,03	4,14	3,93	3,95	h	3,94	4,09	4,03	4,14	3,93		h	4,01	4	4,05	4,02	4,03	3,98
1	80,32	80,29	80,33	80,33	80,41	80,31	1	80,28	80,29	80,29	80,31	80,42		1	80,3	80,28	80,28	80,38	80,29	80,24
b	10,27	10,24	10,32	10,4	10,19	10,28	b	10,26	10,24	10,33	10,4	10,19		b	10,38	10,32	10,35	10,14	10,25	10,41
h	3,92	4,08	4,02	4,11	3,91	3,93	h	3,92	4,08	4,02	4,15	3,95		h	3,97	3,97	4,01	4	4,01	3,95
1	80,94	81,07	80,93	80,39	81,04	80,77	1	80,77						1	80,39	80,41	80,39	80,41	80,37	80,34
bN	9,94	10,89	10,50	10,76	9,51	10,19	bN	8,38	8,38	8,37	8,36	8,41		bN	8,39	8,41	8,39	8,41	8,37	8,34
h	4,99	4,73	4,76	4,63	5,13	4,92	h	3,91	3,98	4,00	4,12	3,92		h	4,05	3,97	4,06	4,02	4,02	3,99
	0,80	1,30	1,50	1,40	1,25	1,20		1,90	1,85	1,60	2,10	1,75			2,70	1,60	2,50	2,00	1,90	2,40
	1,61	2,52	3,00	2,81	2,56	2,39		5,80	5,55	4,78	6,10	5,31			7,95	4,79	7,34	5,92	5,65	7,21
	2,57							5,55							6,53					