

Utjecaj parametara selektivnoga laserskoga taljenja na strukturu i svojstva dentalne Co-Cr legure

Videršćak, Dalibor

Doctoral thesis / Disertacija

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:976681>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-06**

Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Dalibor Videršćak

UTJECAJ PARAMETARA SELEKTIVNOGA LASERSKOGA TALJENJA NA STRUKTURU I SVOJSTVA DENTALNE Co-Cr LEGURE

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Dalibor Videršćak

UTJECAJ PARAMETARA SELEKTIVNOGA LASERSKOGA TALJENJA NA STRUKTURU I SVOJSTVA DENTALNE Co-Cr LEGURE

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl
Izv. prof. dr. sc. Matjaž Godec

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

Dalibor Videršćak

INFLUENCE OF SELECTIVE LASER MELTING PARAMETERS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF DENTAL Co-Cr ALLOY

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Prof. Zdravko Schauperl, PhD
Assoc. Prof. Matjaž Godec, PhD

Zagreb, 2023.

Podaci za bibliografsku karticu

UDK:	542.465:669:616.31
Ključne riječi:	Dentalne Co-Cr legure, mehanička svojstva, mikrostruktura, parametri prerade, selektivno lasersko taljenje
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentori rada:	prof. dr. sc. Zdravko Schauperl izv. prof. dr. Matjaž Godec
Broj stranica:	114
Broj tablica:	26
Broj slika:	52
Broj korištenih bibliografskih izvora:	127
Datum obrane:	12. 07. 2023.
Povjerenstvo:	Prof. dr. sc. Željko Alar, predsjednik Prof. dr. sc. Biserka Runje, član Izv. prof. dr. sc. Ana Pilipović, član Prof. dr. sc. Amir Čatić, Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu – član Doc. dr. sc. Mateja Šnajdar, Sveučilište u Rijeci, Odsjek za politehniku – član
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i Brodogradnje

Zahvala

Najviše se zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Zdravku Schauerlu na idejama, savjetima, pomoći i stručnom vođenju prilikom izrade rada. Vaša nesebičnost me učinila, ne samo boljim znanstvenikom, nego i boljim čovjekom.

Zahvaljujem se i mentoru izv. prof. dr. sc. Matjažu Godecu s Inštituta za kovinske materiale in tehnologije u Ljubljani, Slovenija na brojnim savjetima i sugestijama tijekom izrade rada. Hvala Vam što ste mi omogućili izradu ispitnih uzoraka i provedbu dijela ispitivanja. Ujedno se zahvaljujem i Vašoj super ekipi s IMT-a, Črtu, Ireni, Martini, Jakobu, Samotu i Nejcu na pristupačnosti i gostoprimstvu tijekom mojih brojnih posjeta te pomoći tijekom izrade i ispitivanja ispitnih uzoraka.

Zahvaljujem se predsjedniku Povjerenstva za ocjenu i obranu doktorskog rada, prof. dr. sc. Željku Alaru na savjetima tijekom pripreme i provedbe mehaničkih ispitivanja kao i čitanja rada. Nadalje, posebno se zahvaljujem članici Povjerenstva, izv. prof. dr. sc. Ani Pilipović na pomoći i provedbi mehaničkih ispitivanja kao i brojnim savjetima i sugestijama tijekom izrade rada. Puno se zahvaljujem članu Povjerenstva, prof. dr. sc. Amiru Čatiću na brojnim savjetima i jednom od začetnika ove teme rada. Zahvaljujem se i ostalim članovima Povjerenstva, prof. dr. sc. Biserki Runje i doc. dr. sc. Mateji Šnajdar koji su svojim komentarima i sugestijama tijekom planiranja i provedbe istraživanja doprinijeli njegovoj kvaliteti.

Zahvaljujem se Metalskoj jezgri Čakovec, posebno ravnatelju dr. sc. Mariu Šerceru na pomoći oko izrade čeljusti kidalice bez kojih mehanička ispitivanja ne bi bila moguća. Zahvaljujem se zavarivačima Kreši i Daliboru kao i laborantu Ivanu na pripremi ispitnih uzoraka i pomoći oko provedenih analiza. Također se zahvaljujem Igoru Klariću na pomoći oko nabave Co-Cr metalnog praha i korisnim savjetima prilikom izrade ispitnih uzoraka.

Želim se zahvaliti svojim prijateljima Marinu, Nikoli, Damiru i Draženu na potpori, pomoći i beskonačnom slušanju mojih problema tijekom izrade ovog rada kao i svim ostalim prijateljima koji su na bilo koji način pridonijeli izradi ovog rada.

Hvala mami Valentini, Davoru, tati Dragutinu te sestrama Maji, Davorki i bratu Mariu na podršci.

Najveće hvala mojoj supruzi Melissi i kćerima Lyri i Ariji na bezuvjetnoj ljubavi i podršci tijekom izrade ovog rada.

Sažetak

Dentalne Co-Cr legure se uglavnom proizvode tradicionalnim postupcima lijevanja i kovanja dok se u posljednji desetak godine sve učestalije koristi tehnologija selektivnoga laserskoga taljenja. Selektivnim laserskim taljenjem se mogu proizvoditi konstrukcije fiksnoprotetskih nadomjestaka individualno prilagođeni svakom pacijentu koji posjeduju poboljšana svojstva i mogućnost proizvodnje tankih stijenki što doprinosi smanjenju mase i opterećenja na čeljusti. Promjenom parametara selektivnoga laserskoga taljenja značajno se utječe na strukturu proizvedenog materijala, a time i na njegova svojstva što se je proučilo u ovom doktorskom radu.

U ovom doktorskom radu je ispitan utjecaj glavnih parametara SLM-a: snage lasera, brzine skeniranja i temperature predgrijavanja radne podloge na strukturu i svojstva dentalne legure *EOS CoCr SP2*. Centralno-kompozitnim planom pokusa definirano je 17 kombinacija parametara pomoću kojih su se SLM postupkom proizveli uzorci Co-Cr legure za analizu mikrostrukture i ispitivanje mehaničkih svojstava. Svi uzorci su analizirani pomoću svjetlosne i elektronske mikroskopije čime su određeni kvalitativni i kvantitativni mikrostrukturni parametri te postojanje poroziteta, uključina, pukotina i drugih grešaka u mikrostrukтури. EDS analizom je provedena analiza kemijskog sastava materijala dok je XRD i EBSD metodama određena prisutnost pojedinih mikrostrukturnih faza i provedena analiza kristalografske orijentacije pojedinih zrna. Provedeno je statičko vlačno ispitivanje za određivanje konvencionalne granice razvlačenja i istezanja, ispitivanje udarnog rada loma za određivanje žilavosti i ispitivanje savijanja u tri točke za određivanje savojne čvrstoće. Rezultati dobiveni mehaničkim ispitivanjima su statistički obrađeni te su modelirane odzivne površine i matematički modeli pomoću kojih se utvrdila značajnost pojedinih parametara na ispitivana svojstva. Određeni su optimalni parametri za dobivanje maksimalnih vrijednosti pojedinog svojstva i provedena je validacija optimalnih parametara za dobivanje maksimalnih vrijednosti žilavosti. Na temelju provedenih analiza i mehaničkih ispitivanja dani su zaključci i prijedlog budućih smjerova istraživanja dentalnih Co-Cr legura.

Ključne riječi: dentalne Co-Cr legure, mehanička svojstva, mikrostruktura, parametri prerade, selektivno lasersko taljenje

Extended summary

Cobalt-chromium (Co-Cr) alloys are most often used in the production of metal parts of prosthetic replacements for fixed dental prostheses such as crowns and bridges and various orthopaedic implants because they possess an excellent combination of mechanical properties, wear and corrosion resistance combined with good biocompatibility. Traditional methods of casting and milling supported by computer systems (CAD-CAM) with subsequent processing (heat treatment, grinding, etc.) are used in production of fixed prosthetic replacements. Additive technologies, especially selective laser melting (SLM), have been trying to overcome the shortcomings of traditional production processes in the last few years. Therefore, today there are large investments in the development of technologies and devices for additive manufacturing intended specifically to produce dental parts, and devices for additive manufacturing using SLM. The SLM process is complex because it contains many parameters that affect the structure and properties of the consolidated material.

The main purpose of this scientific research was to determine the influence of SLM parameters on the structure and properties of the *EOS CoCr SP2* dental alloy. The research aims to contribute to the understanding of the influence of the parameters of the SLM procedure on the structure and properties of the dental Co-Cr alloy and the following hypotheses are assumed:

Through laboratory tests and material characterization is possible to determine the changes and connection of the structure and properties of the dental Co-Cr alloy depending on the used parameters of the SLM procedure by applying the central composite design. It is possible to quantify the significance of the parameters of the SLM procedure on the structure and properties of the dental Co-Cr alloy, the magnitude of their action and interaction.

The research conducted in this doctoral thesis is described in eight chapters.

The influence of certain input parameters of SLM on the structure and properties of consolidated dental Co-Cr alloys and their interaction is an important area for research, which includes methods of modern scientific research work.

The preparation of the research includes the definition of all scientific research elements necessary for the successful implementation of the experiment. Primarily, it refers to the type and composition of the powder material from which the samples were made, the definition and characterization of the structure that was carried out and provided information on the relationship between structure and properties. Special emphasis is placed on the definition and

selection of standards for the testing of manufactured samples by SLM, and the types of laboratory tests, shapes, and dimensions of the samples were defined.

The number of samples for testing was determined by applying a central composite design, which developed a model that describes the process if the studied factors affect the process, and if the results of the test were of acceptable accuracy and precision. A centrally composite design was applied to obtain as much information as possible about the installed system with minimal costs.

The experimental part of the work includes the production of samples on the SLM device of the German manufacturer *Aconity 3D GmbH, AconityMINI* with complete freedom of access to all production parameters. The most significant input parameters of SLM that are varied are laser beam power, scanning speed, and base plate preheating temperature.

Two groups of samples were made: one for testing the mechanical properties, and the other for structure characterization. Characterization of the structure was done in the laboratories of the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb and the Institute of Metal Materials and Technology in Ljubljana. The characterization also included metallographic preparation of samples and macro and microstructure analysis. These analyses include light and electron microscopy, which determined qualitative and quantitative microstructural parameters and the possible existence of porosity, inclusions, cracks, or other defects in the structure. Using other modern methods of characterizing the structure of the material, specifically Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) or Wavelength-Dispersive Spectroscopy (WDS) analysis, Electron Backscatter Diffraction (EBSD) method, a microanalysis of the chemical composition of the material and an analysis of the crystallographic orientation was carried out. Testing of other properties of the consolidated Co-Cr alloy is focused on properties important for dental applications, which include static tensile tests to determine conventional yield strength $R_{p0,2}$ and elongation ε , impact fracture tests to determine toughness KV_a , and three-point bending tests to determine flexural strength R_{ms} .

Analyses of the obtained results determined the significance of the variable factors on the tested properties for which a central composite design was applied. The significance of the contribution of individual variables was determined as well as their mutual influence. A special emphasis in the analysis of the results is on determining the correlation of the production parameters with the obtained properties of the tested samples. The conclusions are qualitative and quantitative forms, for which available software packages were used.

The scientific research in this doctoral thesis has resulted in scientific contributions that can be confirmed based on the obtained results:

- The influence of certain SLM parameters on changes in the structure and properties of the used Co-Cr alloy was determined.
- SLM parameters were selected for the production of a dental Co-Cr alloy with improved properties compared to conventionally produced alloys.

Directions for future research are also suggested.

Keywords: dental Co-Cr alloys, mechanical properties, microstructure, production parameters, selective laser melting

SADRŽAJ

Podaci za bibliografsku karticu.....	I
Zahvala.....	II
Sažetak	III
Extended summary.....	IV
POPIS SLIKA.....	IX
POPIS TABLICA	XII
POPIS OZNAKA.....	XIV
POPIS KRATICA.....	XVI
1. UVOD.....	1
1.1. Pregled dosadašnjih istraživanja	2
1.2. Cilj rada i hipoteze istraživanja	6
1.3. Plan istraživanja, metodologija rada i znanstveni doprinos	6
2. ADITIVNA PROIZVODNJA METALA.....	9
2.1. Postupak selektivnoga laserskoga taljenja	12
2.2. Parametri prerade selektivnoga laserskoga taljenja	15
2.2.1. Glavni parametri prerade selektivnoga laserskoga taljenja	18
2.2.2. Radna komora.....	21
2.2.3. Predgrijavanje radne podloge	21
2.2.4. Vrsta lasera	22
2.2.5. Strategija skeniranja	23
3. Co-Cr LEGURE.....	25
3.1. Co-Cr legure u dentalnoj primjeni	27
3.1.1. Utjecaj pojedinih legirnih elemenata na svojstva dentalne Co-Cr legure	28
4. EKSPERIMENTALNI DIO	33
4.1. Priprema ispitivanja.....	33
4.2. Definiranje plana pokusa.....	37
4.3. Izrada ispitnih uzoraka	39
4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava	42
5. ANALIZA STRUKTURE SLM TISKANIH UZORAKA.....	45
5.1. Analiza kvalitete dobivenih ispitnih uzoraka	45
5.2. Analiza mikrostrukture.....	46
5.3. Detaljna analiza izdvojenih ispitnih uzoraka	55
5.3.1. XRD analiza mikrostrukture.....	57

5.3.2. EBSD analiza mikrostrukture	59
6. MODELIRANJE ODZIVNIH POVRŠINA I OPTIMIRANJE ULAZNIH PARAMETARA SELEKTIVNOGA LASERSKOGA TALJENJA	62
6.1. Analiza žilavosti KV_a	63
6.2. Analiza konvencionalne granice razvlačenja $R_{p0,2}$	66
6.3. Analiza istežanja ε	69
6.4. Analiza savojne čvrstoće R_{ms}	71
6.5. Validacija optimalnih parametara SLM-a za dobivanje maksimalne vrijednosti KV_a ..	74
7. ANALIZA REZULTATA I RASPRAVA.....	75
8. ZAKLJUČAK	83
8.1. Prijedlog mogućih smjerova istraživanja	86
LITERATURA	87
PRILOZI	102
ŽIVOTOPIS	111
BIOGRAPHY	112
POPIS OBJAVLJENIH RADOVA	113

POPIS SLIKA

Slika 1. Dijagram vlačnog naprežanja – istežanja za lijevane, glodane i SLM proizvedene dentalne Co-Cr legure [9]	5
Slika 2. Koraci aditivne proizvodnje [60].....	9
Slika 3. Prikaz: a) tržišna vrijednosti AM tehnologija kroz godine, b) cijene AM proizvodnje po jedinici volumena [61]	9
Slika 4. Usporedba: a) ovisnost cijene o veličini serije; b) ovisnost cijene od složenosti geometrije za aditivnu proizvodnju i konvencionalni način proizvodnje [65]	10
Slika 5. Prikaz razlika pristupa proizvodnji između konvencionalnih i aditivnih tehnologija [62]	11
Slika 6. Podjela najčešćih postupaka aditivnih tehnologija proizvodnje metala [69].....	12
Slika 7. Postupak SLM-a [14].....	13
Slika 8. Proces nanošenja prvog sloja SLM procesa proizvodnje [60].....	13
Slika 9. Prikaz toplinskih procesa tijekom postupka SLM-a [75]	15
Slika 10. Dimenzijske značajke taljevine tijekom prolaska laserske zrake u poprečnom presjeku [77].....	16
Slika 11. Shematski prikaz glavnih parametara SLM procesa [60].....	18
Slika 12. Prikaz gustoće materijala i udjela poroziteta u ovisnosti o <i>LED</i> -u [31].....	19
Slika 13. Postupak SLM-a s prikazanim stanjima pretvorbe materijala [91]	20
Slika 14. Utjecaj predgrijavanja radne podloge na dijagram vlačnog naprežanja – istežanja za Co-Cr legure [43].....	22
Slika 15. Shematski prikaz različitih oblika preklapanja taljevine: (a) konvencionalno, (b) unutar slojeva, (c) između slojeva, (d) mješovito preklapanje [14].....	23
Slika 16. Prikaz različitih strategija skeniranja: (a) jednosmjerno skeniranje, (b) dvosmjerno/cik-cak skeniranje, (c) otočno skeniranje, (d) kombinacije temeljene na jednosmjernom skeniranju, (e) kombinacije sekvencijalnog skeniranja u skeniranju, (f) heliks skeniranje, (g) konturno skeniranje, (h) dvosmjerno dvostrukim prolazom laserske zrake, (i) dvosmjerno dvostrukim prolazom laserske zrake i zakretanjem vertikala prolaza za 90° između slojeva, (j) križno skeniranje, (k) dvostruko skeniranje s jednim prolazom i zakretanjem vertikale prolaza za 90°između slojeva, (l) jednosmjerno skeniranje sa zakretanjem vertikala prolaza za 90°između slojeva, (m) dvostruko skeniranje sa zakretanjem vektora prolaza za 45°između slojeva, (n) točkasto skeniranje [28].....	24
Slika 17. Prikaz utjecaja razmaka između prolaza putanje laserske zrake na preklapanje taljevine [99]	24

Slika 18. Primjena biomedicinskih Co-Cr legura: (a) kranijalne proteze (b) dentalne krunice (c) proteza lopatice (d) proteza koljena (e) zubni implantati (f) intertjelesni kavez (g) acetabularna čašica (h) proteza kuka [10].....	26
Slika 19. Primjer dentalnih mostova proizvedenih pomoću 3 različite tehnike proizvodnje [54]	26
Slika 20. Co-Cr fazni dijagram [105]	28
Slika 21. SLM uređaj <i>AconityMINI</i> s prikazanom radnom podlogom [114].....	34
Slika 22. Prikaz oštećenja nastalih klizanjem ispitnog uzorka iz čeljusti kidalice	35
Slika 23. 3D CAD model pločica čeljusti i ispitnog uzorka sa zubima za statičko vlačno ispitivanje.....	35
Slika 24. Nazubljene čeljusti ugrađene na kidalicu	36
Slika 25. 3D CAD modeli ispitnih uzoraka za ispitivanje mehaničkih svojstava: a) za ispitivanje vlačnih svojstava, b) za ispitivanje žilavosti, c) za ispitivanje savojnih svojstava	39
Slika 26. Pozicioniranje ispitnih uzoraka na radnu podlogu s prikazanom potpornom strukturom.....	40
Slika 27. Pojava odvajanje ispitnih uzoraka od radne podloge stroja.....	41
Slika 28. Ispitni uzorci za mehanička ispitivanja na radnoj podlozi SLM uređaja nakon izrade	41
Slika 29. Površinske pukotine: a) ispitni uzorak 14-3-SV; b) ispitni uzorak 14-4-SV.....	45
Slika 30. Shematski prikaz odabranih mjesta za analizu mikrostrukture	46
Slika 31. Prikaz očvrnutog područja metala prolaska laserske zrake i granice između njih u poprečnom presjeku ispitnog uzorka 13-2-Z.....	47
Slika 32. Konačne dimenzije očvrnutog područja metala prolaska laserske zrake prikazane na poprečnom presjeku ispitnog uzorka 14-2-Z	47
Slika 33. Prikaz uzdužnog presjeka ispitnog uzorka 11-2-Z s označenim karakteristikama...	48
Slika 34. Analiza poprečnog presjeka mikrostrukture ispitnih uzoraka 5-4-Z: a) očvrnuto područje metala prolaska laserske zrake; b) dendritna mikrostruktura s igličastom ili ćelijastom strukturom; SEM.....	49
Slika 35. Primjer grešaka u mikrostrukturi ispitnih uzoraka: sinterirane čestice (crvene strelice) i nepotpuno rastaljeni slojevi (zelene strelice).....	50
Slika 36. Sinterirana čestica na površini ispitnog uzorka 8-3-Z s dendritnom mikrostrukturom, SEM	50
Slika 37. Primjer poroziteta ispitnih uzoraka u poliranom stanju, poprečni presjek: pravilni oblik poroziteta (plave strelice) i nepravilan oblik poroziteta (crvene strelice)	52

Slika 38. Primjer grešaka u mikrostrukturi ispitnih uzoraka u nagriženom stanju, poprečni presjek: porozitet (žute strelice), područja nepotpunog taljenja (bijeke strelice) i pukotine (crvene strelice).....	52
Slika 39. Porozitet u mikrostrukturi ispitnog uzorka: a) 15-3-Z ; b) 5-4-Z, SEM.....	53
Slika 40. Primjer neželjenih uključina bogatih silicijem u mikrostrukturi ispitnog uzorka: a) 5-4-Z; b) 3-2-Z, SEM.....	53
Slika 41. Primjeri područja nepotpunog taljenja kod različitih ispitnih uzoraka, SEM	54
Slika 42. Primjer mikropukotina u mikrostrukturi ispitnog uzorka: a) 15-1-Z b) 17-2-Z, SEM	55
Slika 43. XRD analiza s istaknutim fazama.....	58
Slika 44. XRD analiza za izdvojena stanja pokusa s istaknutim fazama.....	58
Slika 45. EBSD analiza poprečnog presjeka izdvojenih stanja pokusa s kreiranim IPF, KAM i PA slikama: a) ispitni uzorak 3-1-Z, b) ispitni uzorak 5-1-Z, c) ispitni uzorak 15-1-Z, d) ispitni uzorak 16-1-Z i e) ispitni uzorak 17-1-Z	60
Slika 46. Odzivne površine za KV_a različitih razina pokusa: a) -1 ($\vartheta_p = 137^\circ\text{C}$), b) 0 ($\vartheta_p = 310^\circ\text{C}$) i c) 1 ($\vartheta_p = 482^\circ\text{C}$).....	66
Slika 47. Odzivne površine za $R_{p0,2}$ različitih razina pokusa: a) -1 ($\vartheta_p = 137^\circ\text{C}$), b) 0 ($\vartheta_p = 310^\circ\text{C}$) i c) 1 ($\vartheta_p = 482^\circ\text{C}$).....	69
Slika 48. Odzivne površine žilavosti R_{ms} različitih razina pokusa: a) -1 ($v = 781\text{ mm/s}$), b) 0 ($v = 900\text{ mm/s}$) i c) 1 ($v = 1018\text{ mm/s}$)	74
Slika 49. Grafički prikaz vrijednosti žilavosti u odnosu na udio poroziteta.....	77
Slika 50. Grafički prikaz vrijednosti savojne čvrstoće u odnosu na udio poroziteta.....	77
Slika 51. Grafički prikaz utjecaja ulaznih parametara proizvodnje na vrijednosti žilavosti ...	80
Slika 52. Grafički prikaz utjecaja ulaznih parametara proizvodnje na vrijednosti savojne čvrstoće	80

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba karakteristika različitih tehnologija proizvodnje [68]	11
Tablica 2. Parametri prerade SLM-a i njihov utjecaj na svojstva proizvedenog materijala [14]	17
Tablica 3. Utjecaj masenog udjela N na prisutne faze i mehanička svojstva Co-Cr legura [72]	29
Tablica 4. Utjecaj masenog udjela C na prisutne faze i mehanička svojstva Co-Cr legura [72]	30
Tablica 5. Prikaz najčešće upotrebljivanih biomedicinskih Co-Cr legura, vrsta primjene i njihov kemijski sastav [17]	31
Tablica 6. Prikaz svojstava najčešće upotrebljivanih dentalnih Co-Cr legura [17]	32
Tablica 7. Kemijski sastav dentalnih Co-Cr prahova za SLM postupak [17]	33
Tablica 8. Razine faktora i njihove pripadajuće vrijednosti	37
Tablica 9. Stanja centralno kompozitnog plana pokusa s pripadajućim vrijednostima ulaznih parametara SLM-a	38
Tablica 10. Aritmetička sredina ($n = 5$) mehaničkih svojstava s pripadajućim standardnim devijacijama	43
Tablica 11. Aritmetička sredina tvrdoće ($n = 5$) HV1 za sva stanja pokusa.....	44
Tablica 12. Aritmetička sredina ($n = 5$) udjela poroziteta s pripadajućim standardnim devijacijama izdvojenih ispitnih uzoraka iz stanja pokusa 3, 5, 15, 16 i 17	56
Tablica 13. Maseni udio C prije i nakon SLM postupka izdvojenih uzoraka.....	57
Tablica 14. Veličina zrna G prema ASTM E112/96.....	61
Tablica 15. Analiza varijance rezultata žilavosti	63
Tablica 16. Statistički podaci o modelu za žilavost.....	64
Tablica 17. Analiza varijance rezultata konvencionalne granice razvlačenja	67
Tablica 18. Statistički podaci o modelu za konvencionalnu granicu razvlačenja.....	67
Tablica 19. Analiza varijance rezultata prekidnog istezanja	70
Tablica 20. Statistički podaci o modelu za prekidnog istezanja	71
Tablica 21. Analiza varijance rezultata savojne čvrstoće	72
Tablica 22. Statistički podaci o modelu za savojnu čvrstoću	72
Tablica 23. Validacija optimalnih parametara KV_a	74
Tablica 24. Svojstva ispitnih uzoraka iz pet izdvojenih stanja pokusa.....	76
Tablica 25. Minimalne vrijednosti mehaničkih svojstava prema HRN EN ISO 22674:2016 [46]	81

Tablica 26. Mehanička svojstva različitih tehnologija proizvodnje dentalnih Co-Cr legura iz literature [47,81,88,123]82

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
G	-	Veličina zrna
h	mm	Razmak između putanja laserske zrake
h_f	mm	Konačna dubina taljevine
h_p	mm	Početna dubina taljevine
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
KV_a	kJ/m^2	Žilavost izražena po površini poprečnog presjeka
L	mm	Početna udaljenost između oslonaca
L_0	mm	Početna mjerna duljina
LED	J/mm^2	Gustoća laserske energije
P	W	Snaga lasera
R_a	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila
R_e	N/mm^2	Granica tečenja
R^2	-	Koeficijent determinacije
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
R_{ms}	N/mm^2	Savojna čvrstoća
$R_{p0,2}$	N/mm^2	Konvencionalna granica razvlačenja
s	mm	Progib
t	μm	Debljina sloja
v	mm/s	Brzina skeniranja
w_f	mm	Konačna širina taljevine
w_p	mm	Početna širina taljevine
$wt.$	%	Maseni udio

Grčka slova	Mjerna jedinica	Opis oznake
γ_{FCC}	%	Udio faze s FCC kristalnom rešetkom
ε	%	Istezanje
ε_{HCP}	%	Udio faze s HCP kristalnom rešetkom
θ	°	Kut odbijanja rendgenskih zraka

λ	nm	Valna duljina
ρ	g/cm ³	Gustoća materijala
σ	N/mm ²	Naprezanje
σ_{n-1}	-	Standardna devijacija
ϑ	°C	Temperatura
ϑ_p	°C	Temperatura predgrijavanja radne podloge
ϕ	mm	Promjer radne podloge

POPIS KRATICA

Kratice	Opis kratice
3D	Trodimenzionalno
Al	Aluminij
AM	Aditivna proizvodnja (engl. <i>Additive Manufacturing</i>)
ANOVA	Analiza varijance (engl. <i>Analysis of Variance</i>)
Ar	Argon
ASTM	Međunarodna organizacija za normizaciju
BJ	Nanošenje veziva (engl. <i>Binder Jetting</i>)
C	Ugljik
CAD	Konstruiranje pomoću računala (engl. <i>Computer Aided Design</i>)
CAM	Računalna izrada (engl. <i>Computer Aided Manufacturing</i>)
Co	Kobalt
Co-Cr	Kobalt-krom
CO ₂	Ugljik dioksid
Cr	Krom
C.V.	Koeficijent varijacije (engl. <i>Coefficient of Variation</i>)
DED	Izravno energijsko taloženje (engl. <i>Direct Energy Deposition</i>)
EBSD	Difrakcija povratno rasprešenih elektrona (engl. <i>Electron Backscattered Diffraction</i>)
EDS	Energijska disperzivna spektroskopija (engl. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
FCC	Plošno centrirana kubična rešetka (engl. <i>Face Centered Cubic</i>)
Fe	Željezo
HCP	Gusto slagana heksagonska rešetka (engl. <i>Hexagonal close-packed</i>)
IMT	Inštitut za kovinske materiale in tehnologije u Ljubljani
IPF	Inverzna polna slika (engl. <i>Inverse Pole Figure</i>)
KAM	Prosječna pogrešna orijentacija kristalnog zrna (engl. <i>Kernel Average Misorientation</i>)
LOF	Područje nepotpunog protaljivanja (engl. <i>Lack of Fusion</i>)
MC	Metalni karbid konstantnog sastava MoC
M ₆ C	Metalni karbid promjenjivog sastava (Fe ₃ Mo ₃ C, Nb ₃ Co ₃ C, Co ₃ W ₃ C)
M ₇ C ₃	Metalni karbid konstantnog sastava Cr ₇ C ₃
M ₁₂ C	Metalni karbid konstantnog sastava Co ₆ W ₆ C
M ₂₃ C ₆	Metalni karbid promjenjivog sastava (Cr, Fe, W, Mo) ₂₃ C ₆

Mn	Mangan
Mo	Molibden
MS1	Maraging čelik
N	Dušik
Nb	Niobij
Nd:YAG	Laser od aluminija dopiranog neodimijem
PA	Analiza prisutnih faza (engl. <i>Phase Analysis</i>)
PBF	Spajanje prahova u komori (engl. <i>Powder Bed Fusion</i>)
PFM	Porculan spojen s metalom (engl. <i>Porcelain Fused to Metal</i>)
RSM	Metoda odzivne površine (engl. <i>Response Surface Methodology</i>)
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop (engl. <i>Scanning Electron Microscope</i>)
Si	Silicij
SLM	Selektivno lasersko taljenje (engl. <i>Selective Laser Melting</i>)
STL	Triangulacijska datoteka (engl. <i>Standard Tessellation Language</i>)
W	Volfram
WDS	Disperzivna rendgenska analiza (engl. <i>Wavelength Dispersive Spectroscopy</i>)
XRD	Rendgenska difrakcija (engl. <i>X-ray Diffraction</i>)
Yb	Iterbij

1. UVOD

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing* - AM) obuhvaća postupke brze izrade tvorevina, a prema ASTM F2792-12 definirana je kao „proces proizvodnje materijala sloj po sloj iz 3D računalnog modela“ te su u današnje vrijeme tehnološke grane s najvećim istraživačkim ulaganjima jer omogućuju potpunu konstrukcijsku slobodu, individualizirani pristup svakom proizvodu, izradu proizvoda uz znatno smanjenje otpadnog materijala, mogućnost jednostavne izrade kompleksnih geometrija kao i brzu izradu modela i proizvoda [1, 2]. Zbog navedenih činjenica aditivna proizvodnja danas je prihvaćena kao tehnološko rješenje za konstrukciju i proizvodnju visoko učinkovitih dijelova za zrakoplovnu, automobilsku, energetska te medicinsku primjenu. Aditivne tehnologije se intenzivno razvijaju posljednjih 20-ak godina te se smatraju idealnom tehnologijom za proizvodnju biomaterijala jer značajno smanjuju troškove proizvodnje, a istovremeno mogu zadovoljiti stroge zahtjeve postavljene na medicinske proizvode [3–5].

Biomaterijal je definiran kao „bilo koja tvar (osim lijeka), sintetičkog ili prirodnog porijekla, koja se može upotrijebiti kao sustav ili dio sustava koji tretira, povećava ili zamjenjuje bilo koje tkivo, organ ili funkciju tijela, a posebno materijal koji je pogodan za uporabu u kontaktu sa živim tkivom“ [6,7]. Metalni materijali poput nehrđajućeg čelika, Co-Cr legura, tantala, magnezija te titanija i njihovih legura se upotrebljavaju u biomedicinske svrhe zbog njihovih izvanrednih kombinacija mehaničkih svojstava i biokompatibilnosti. U većini slučajeva ti materijali se proizvode tradicionalnim postupcima lijevanja i naknadno toplinski obrađuju zbog poboljšanja pojedinih svojstava, ali se danas sve učestalije upotrebljavaju aditivni postupci selektivnog laserskog taljenja (engl. *Selective Laser Melting* – SLM) zbog ekonomskih i tehnoloških razloga [2,3,8]. U odnosu na tradicionalne postupke proizvodnje dentalnih legura, postupkom SLM-a je moguće postići više vrijednosti vlačne čvrstoće (R_m), žilavosti (KV_a), konvencionalne granice razvlačenja ($R_{p0,2}$), istezanja (ϵ) i tvrdoće (HV). Dodatno, mijenjanjem ulaznih parametara SLM uređaja mogu se kontrolirati fazne transformacije unutar materijala, odnosno može se dizajnirati željeni udio pojedinih faza što rezultira promjenama i ostalih svojstava npr. antikorozivnost i slično [1,9,10].

Postupak SLM-a je vrlo kompleksan jer sadrži više desetaka parametara kojima se utječe na strukturu i svojstva konsolidiranog materijala. Kompleksnost tog postupka se povećava promjenama kemijskog sastava prahova jer različiti sastavi ulaznih sirovina zahtijevaju drugačije parametre prerade prilagođene samom materijalu, a što predstavlja veliko neistraženo područje [11,12]. Dodatno intenzivna izmjena toplinskih tokova u materijalu kod postupka

SLM-a uzrokuje velika zaostala naprezanja koja značajno utječu na eksploatacijska svojstva i zahtijevaju neki od oblika naknadne toplinske obrade što dodatno komplicira optimizaciju postupka proizvodnje [13].

Primjena AM tehnologija je posebno interesantna na području stomatologije zbog mogućnosti izrade dentalnih nadomjestaka prilagođenih anatomiji samih pacijenata uz puno jednostavniji i brži postupak proizvodnje. Najveći potencijal primjene tih tehnologija je u fiksnoj protetici u izradi individualiziranih suprastruktura dentalnih implantata (bataljaka) te metalnih dijelova protetskih nadomjestaka kao što su krunice i mostovi [12,14]. Stoga su danas prisutna velika ulaganja u razvoj tehnologija i uređaja za aditivnu proizvodnju namijenjenih specijalno za primjenu u dentalnoj medicini. Tu dominiraju uređaji za aditivnu proizvodnju metalnih dijelova postupkom SLM-a pri čemu se upotrebljavaju prahovi metala već dokazanih u dentalnoj primjeni kao što su austenitni nehrđajući čelik, titanij i Co-Cr legure [15]. Osim o polaznoj sirovini eksploatacijska svojstva i dimenzijska točnost tako proizvedenih dentalnih konstrukcija značajno ovise o ulaznim parametrima prerade postupka SLM-a i njihovoj interakciji [16]. Međutim, s obzirom da je primjena tog postupka u stomatologiji relativno novo područje utjecaji tih parametara na strukturu i svojstva dentalnih legura nisu dovoljno istraženi i predmet su intenzivnih istraživanja [17]. Dosadašnji rezultati istraživanja pokazuju individualni utjecaj parametara prerade na neka svojstva SLM proizvedenih metalnih legura pa je tako ustanovljeno da povišenjem brzine skeniranja v pada relativna gustoća konsolidiranog materijala ρ , ali s povišenjem snage lasera (P) taj pad vrijednosti gustoće je niži [2,5,8]. Povišenjem snage laserske zrake raste konvencionalna granica razvlačenja ($R_{p0,2}$), s time da je to povišenje izraženije kod nižih brzina skeniranja v [18].

Objavljeni rezultati se uglavnom odnose na istraživanja provedena na ispitnim uzorcima od nehrđajućeg čelika i titanija proizvedenih postupkom SLM-a, dok rezultata istraživanja za materijale Co-Cr ima relativno malo u odnosu na ostale metale koji se upotrebljavaju u biomedicini. Razlog tome su kompleksne strukturne transformacije tih legura pri neravnotežnim promjenama stanja kada nastaju različite kristalne strukture tj. FCC (γ_{FCC}) i HCP (ϵ_{HCP}) kristalne rešetke koje posjeduju različita mehanička svojstva i utječu na konačna svojstva dobivenog materijala [15,19,20].

1.1. Pregled dosadašnjih istraživanja

Kobalt-krom (Co-Cr) legure se najčešće upotrebljavaju za proizvodnju metalnih dijelova protetskih nadomjestaka u dentalnoj medicini i za različite ortopedске implantate jer posjeduju

odličan spoj mehaničkih svojstava, otpornosti na trošenje i postojanost koroziji u kombinaciji s dobrom biokompatibilnošću [21]. Co-Cr legure pokazuju najbolja svojstva za proizvodnju metal-keramičkih nadomjestaka s gledišta cijene, svojstava, biokompatibilnosti i kliničkih zahtjeva [11,17]. Najčešće se za proizvodnju fiksoprotetskih nadomjestaka primjenjuju tradicionalne metode lijevanja i glodanja potpomognuti računalnim sustavima (CAD – CAM) uz naknadnu obradu (toplinska obrada, brušenje i sl.) [5,22]. Aditivne tehnologije, pogotovo SLM, u posljednjih nekoliko godina pokušavaju premostiti nedostatke tradicionalnih tehnologija proizvodnje [23]. SLM je postupak u kojem se nanosi sloj po sloj metalnog praha koji se tali i spaja pomoću laserske zrake što omogućuje proizvodnju personaliziranih proizvoda složene geometrije u veoma kratkom vremenu. Proces selektivnog laserskog taljenja karakterizira veliki unos topline i nekontrolirano ohlađivanje rastaljenih slojeva što utječe na fazne transformacije u mikrostrukturi i u konačnici na dobivena svojstva. Proizvodni parametri selektivnog laserskog taljenja kao što su snaga laserske zrake, razmak među rastaljenim zonama, debljina sloja, strategija skeniranja lasera te promjer laserske zrake mogu utjecati na dobivenu mikrostrukturu i mehanička svojstva [24,25].

Promjer laserske zrake i snaga lasera mogu utjecati na nekontrolirano nastajanje čestica tijekom procesa taljenja prilikom prolaska laserske zrake [26]. Takva pojava utječe na anizotropiju i heterogenost proizvedenog metalnog dijela [27]. Važno je spomenuti da je važan parametar pri proizvodnji zaštitna atmosfera tijekom SLM-a. Apsorpcija atmosferskih plinova tijekom procesa taljenja može se negativno odraziti na mehanička svojstva materijala. Inertni plin ili vakuumska atmosfera često se koristi tijekom procesa SLM-a, ali proces u vakuumskoj atmosferi može uzrokovati povećano isparavanje nečistoća i same taljevine metala, što može dovesti do heterogenosti kemijskog sastava [2,8]. Strategija skeniranja lasera je važan parametar proizvodnje, a najčešće se upotrebljavaju dvosmjerne, zmijolike ili konturne tehnike skeniranja. Strategije skeniranja lasera utječu na teksturu kristalnog zrna zbog razlika u toplinskom gradijentu [28]. Kristalografska tekstura uglavnom doprinosi anizotropiji materijala [15]. Strategije skeniranja lasera osim što utječu na kristalografsku teksturu mogu utjecati i na stvaranje različitih oblika zrna na različitim slojevima proizvoda što utječe na anizotropiju i heterogenost metalnih materijala [29,30].

Co-Cr legure sadrže 53 % - 67 % Co, 25 % - 32 % Cr, 2 % - 6 % Mo i legirne elemente kao što su W, Si, Al i ostalo [17,31]. Mikrostruktura dentalne Co-Cr legure se sastoji od visoko temperaturne γ_{FCC} faze s karbidima koja se postiže pravilnim legiranjem dok je pri sobnoj temperaturi prisutna ϵ_{HCP} faza [32]. γ_{FCC} faza doprinosi duktilnosti dok ϵ_{HCP} faza doprinosi

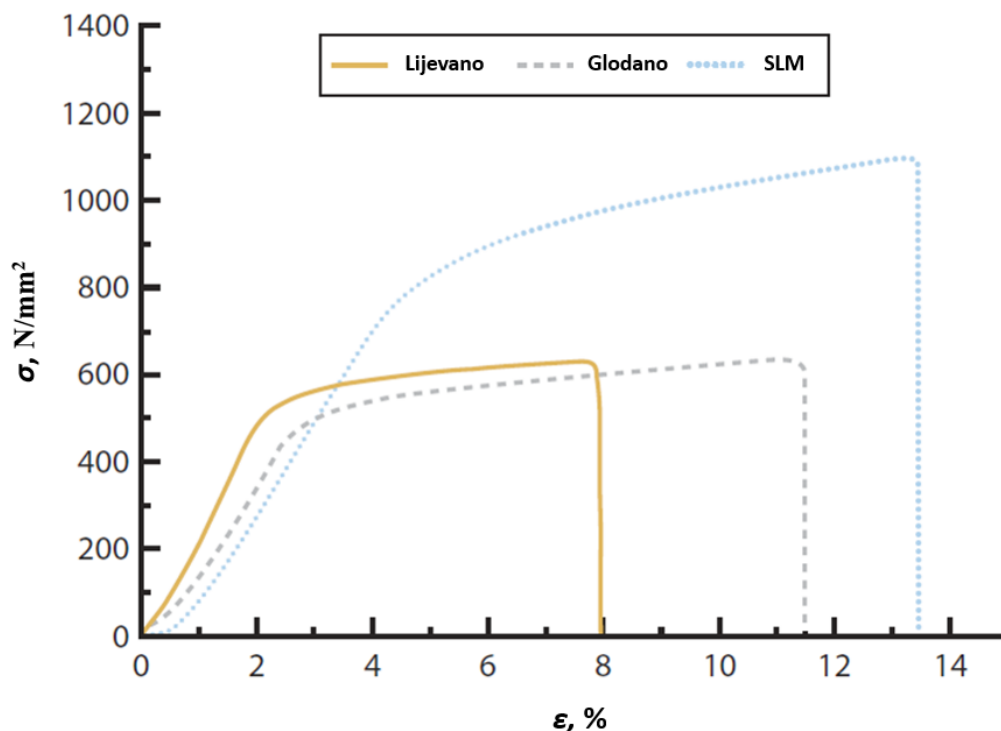
otpornosti na trošenje i koroziju [15,33,34]. Općenito, svojstva dentalnih Co-Cr legura ovise najviše o $\gamma_{\text{FCC}} - \epsilon_{\text{HCP}}$ omjeru (FCC – HCP), ali i o udjelu ugljika i s njime povezane količine i raspodjele karbidne faze [35] $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C , MC (M predstavlja metalni element) koji su i nositelji primarnog očvršnuća legure (čvrsta otopina i intermetalni spoj) [20,36–38].

Dentalne Co-Cr legure proizvedene pomoću postupka SLM-a posjeduju veću postojanost na koroziju u usporedbi s lijevanim Co-Cr legurama što je posljedica stvaranja sitnozrnate mikrostrukture tijekom vrlo brzog skrućivanja [39–41]. Optimizacija parametara proizvodnje kao što su brzina skeniranja (v), snage laserske zrake (P), strategija skeniranja i dr., vrlo je važna za proizvodnju Co-Cr dentalne legure jer direktno utječu na njegovu mikrostrukturu i dobivena svojstva [42]. Istraživanja su također pokazala kako porastom temperature predgrijavanja radne podloge (komore) rastu vrijednosti modula elastičnosti (E), konvencionalne granice razvlačenja ($R_{p0,2}$), vlačne čvrstoće (R_m) i istezanja (ϵ), a smanjuje se utjecaj zaostalih toplinskih naprezanja [43,44].

Proizvodnjom dentalnih Co-Cr legura postupkom SLM-a se mogu postići veće vrijednosti mehaničkih svojstava u odnosu na lijevanje [45]. Zbog anizotropije materijala i specifične strukture, vrijednosti granice tečenja (R_e), vlačne čvrstoće (R_m) i istezanja (ϵ) su više nego kod lijevanih dentalnih Co-Cr legura, a ujedno zadovoljavaju kriterij tipa 5 prema normi HRN EN ISO 22674:2016 [46,47].

Utvrđena je značajna razlika u mikrostrukturi a time i mehaničkim svojstvima dentalnih Co-Cr legura u ovisnosti o tehnologiji njihovog dobivanja: lijevanjem, glodanjem i selektivnim laserskim taljenjem - SLM [23]. Dentalne Co-Cr legure proizvedene postupkom SLM-a posjeduju najbolja mehanička svojstva, a zatim slijede proizvodi dobiveni glodanjem te lijevanjem [48,49].

Usporedba dijagrama naprezanje - istezanje za različite tehnologije proizvodnje dentalnih Co-Cr legura je prikazana na slici 1.



Slika 1. Dijagram vlačnog naprezanja – istezanja za lijevane, glodane i SLM proizvedene dentalne Co-Cr legure [9]

Istraživanja utjecaja debljine nanesenog sloja praha na statička i dinamička svojstva Co-Cr legura proizvedenih postupkom SLM-a su otkrila da povećanjem debljine sloja za 50 % (npr. s 30 μm na 60 μm) dolazi do ubrzavanja procesa proizvodnje do 50 % bez utjecaja na dobivenu geometriju te nisu otkrivene značajne razlike u dinamičkoj izdržljivosti [26,50,51].

Parametri prerade postupka SLM-a također imaju veliki utjecaj na hrapavost površine koja ima veliki utjecaj na čvrstoću vezivanja metala i keramike kod proizvodnje metal-keramičkih zubnih nadomjestaka (engl. *Porcelain Fused to Metal Restorations* – PFM) [52–54]. Čvrstoća spoja keramike s metalom proizvedenim postupkom SLM-a je viša u odnosu na metale proizvedene tradicionalnim postupcima proizvodnje [55].

Danas je na tržištu prisutan velik broj proizvođača uređaja za SLM izradu dentalnih Co-Cr legura od kojih svaki proizvodi i svoj Co-Cr prah. Kako bi se stekao uvid o strukturi i svojstvima Co-Cr izradaka proizvedenih postupkom SLM-a koji su dostupni na tržištu provedene su laboratorijske analize i usporedbe strukture i svojstava tiskanog materijala od nekoliko najpoznatijih proizvođača. Pri tome su u izradi ispitnih uzoraka upotrebljavani prahovi svakog proizvođača kao i preporučeni parametri prerade SLM-a. Istraživanje je pokazalo da, iako su ispitni uzorci izrađeni od istog polaznog materijala, istim postupkom i s preporučenim parametrima prerade, postoje velike razlike u mikrostrukturi dobivenih ispitnih uzoraka te

značajna rasipanja vrijednosti mehaničkih svojstava konsolidiranog materijala (vlačna i savojna čvrstoća, istežanje i žilavost). Rasipanja rezultata nisu uočena samo između ispitnih uzoraka izrađenih na različitim SLM uređajima, već i između uzoraka različitih šarži na istom stroju. Dobiveni rezultati nameću zaključak da je u samoj proizvodnji Co-Cr legura postupkom SLM-a utjecaj pojedinih parametara prerade toliko velik da značajno utječe na kvalitetu dobivenog proizvoda.

Povezanost glavnih tehnoloških parametara SLM proizvodnje sa strukturom i svojstvima proizvoda i njihova interakcija je velikim dijelom nepoznato područje i predstavlja veliki znanstveno-istraživački potencijal, gdje rezultati istraživanja mogu doprinijeti optimizaciji strukture i svojstava dentalnih Co-Cr legura.

1.2. Cilj rada i hipoteze istraživanja

Cilj istraživanja je doprinijeti razumijevanju utjecaja parametara postupkom SLM-a na strukturu i svojstva dentalne Co-Cr legure. Pretpostavljene su hipoteze:

1. Laboratorijskim ispitivanjima i karakterizacijom materijala moguće je utvrditi promjene i povezanost strukture i svojstva dentalne Co-Cr legure u ovisnosti o parametrima prerade postupkom SLM-a.
2. Primjenom centralno-kompozitnog plana pokusa moguće je kvantificirati značajnost parametara prerade postupka SLM-a na strukturu i svojstva dentalne Co-Cr legure, veličine njihovog djelovanja i interakciju.

1.3. Plan istraživanja, metodologija rada i znanstveni doprinos

SLM proizvodnja dentalnih Co-Cr legura je relativno novo područje proizvodnog strojarstva, velikim dijelom nepoznato i s malo dostupnih informacija. Utjecaj pojedinih ulaznih parametara prerade tog postupka na strukturu i svojstva konsolidiranih dentalnih Co-Cr legura i njihova interakcija predstavlja važno područje za istraživanje, a koje uključuje metode znanstveno istraživačkog rada.

Istraživanje se sastoji od pripreme istraživanja, eksperimentalnog dijela s laboratorijskim ispitivanjima, te analize i diskusije dobivenih rezultata.

Pripremom istraživanja je obuhvaćeno definiranje svih znanstveno-istraživačkih elemenata nužnih za uspješno provođenje eksperimenta. Prvenstveno se to odnosi na vrstu i sastav polaznog materijala (praha) od kojeg su ispitni uzorci izrađeni. Poseban naglasak dan je na

definiranju i izboru normi za ispitivanje izrađenih ispitnih uzoraka postupkom SLM-a te su definirane vrste laboratorijskih ispitivanja, oblik i dimenzije ispitnih uzoraka.

Broj ispitnih uzoraka za ispitivanje određen je primjenom centralno-kompozitnog plana pokusa kojim je moguće razviti model koji opisuje proces ako proučavani faktori utječu na proces te ukoliko su pokusom dobiveni rezultati prihvatljive točnosti i preciznosti. Taj plan pripada skupini planova pokusa višega reda, tzv. metoda odzivne površine i obuhvaća skup statističkih i matematičkih modela koje se primjenjuju za razvoj, poboljšanje i optimiranje procesa. U slučaju potpunog faktorskog pokusa u ovom istraživanju bilo bi potrebno 27 stanja pokusa, ali primjenom centralno-kompozitnog plana pokusa za tri faktora, broj izvedenih stanja pokusa smanjen je na 17, bez značajnijeg utjecaja na kvalitetu dobivenih rezultata [56,57]. Centralno kompozitni plan pokusa primijenjen je u cilju dobivanja što više informacija o postavljenom sustavu uz minimalne troškove. Primjenom opisanog plana svaki faktor variran je na 5 razina, ali se ne provode sve kombinacije razina. Centralna točka plana pokusa daje informaciju o nelinearnosti u odzivu, dok aksijalne točke daju procjene parametara drugog reda.

Eksperimentalni dio rada obuhvaća izradu ispitnih uzoraka na SLM uređaju njemačkog proizvođača *Aconity 3D GmbH, AconityMINI* potpune slobode pristupa svim parametrima prerade [58]. Osnovne karakteristike uređaja su prilagodljiva radna podloga promjera $\phi = 100$ mm – 140 mm, maksimalna snaga lasera $P = 400$ W, mogućnost predgrijavanja radne podloge do $\vartheta_p = 800$ °C, maksimalna brzina skeniranja $v = 12000$ mm/s, debljina sloja do minimalno $t = 10$ μ m, inertna atmosfera argona ili dušika do 6 bar (0,6 MPa).

Najznačajniji ulazni parametri prerade SLM-a koji se mijenjaju su: snaga laserske zrake, brzina skeniranja, temperatura predgrijavanja radne podloge.

Izrađene su dvije grupe ispitnih uzoraka: jedna grupa za ispitivanje mehaničkih svojstava, a druga za karakterizaciju strukture. Karakterizacija strukture je provedena u laboratorijima FSB-a i IMT-a i uključivala je metalografsku pripremu uzoraka te analizu makro i mikrostrukture.

Te analize uključuju svjetlosnu i elektronsku mikroskopiju čime su određeni kvalitativni i kvantitativni mikrostrukturni parametri te eventualno postojanje poroziteta, uključina, pukotina ili drugih grešaka u strukturi. Upotrebom ostalih suvremenih metoda karakterizacije strukture materijala, konkretno EDS (engl. *Energy Dispersive Spectroscopy*) odnosno WDS (engl. *Wavelength-dispersive Spectroscopy*) analize, EBSD (engl. *Electron Backscatter Diffraction* – EBSD) metodom je provedena mikroanaliza kemijskog sastava materijala te

analiza kristalografske orijentacije pojedinih zrna. Ispitivanje ostalih svojstava konsolidirane Co-Cr legure je usmjereno na svojstva važna za dentalnu primjenu koja uključuju statičko vlačno ispitivanje, savijanje u tri točke, žilavost i tvrdoću.

Analizom rezultata dobivenih ispitivanjima određena je značajnost varijabilnih faktora na ispitivana svojstva za što je primijenjen centralno kompozitni plan pokusa. Pritom će se utvrditi značajnost doprinosa pojedinih varijabli, te utvrditi njihov međusobni utjecaj. Poseban naglasak u analizi rezultata je na utvrđivanju korelacije parametara proizvodnje s dobivenim svojstvima. Zaključci su kvalitativnog i kvantitativnog karaktera za što su korišteni dostupni programski paketi.

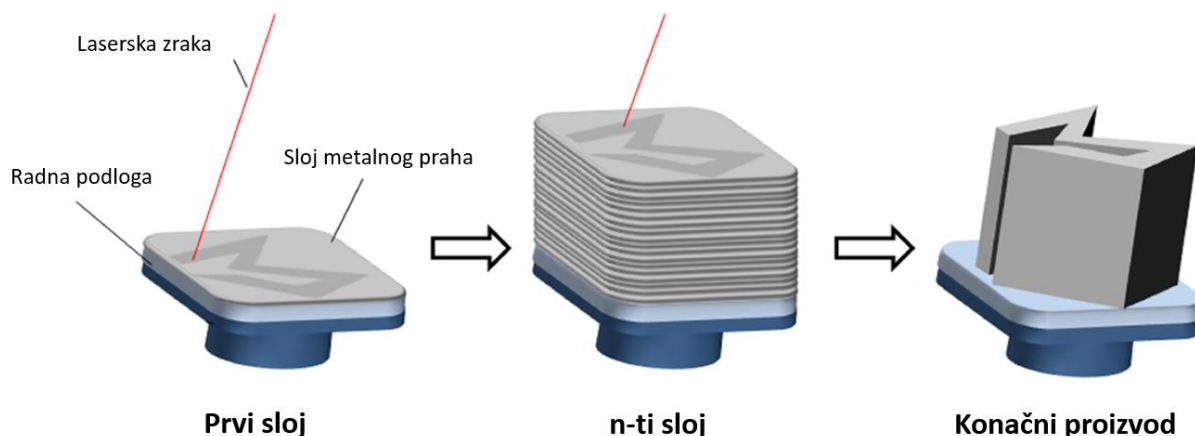
Ispitivanja su provedena u laboratorijima Sveučilišta u Zagrebu, Fakulteta strojarstva i brodogradnje i Inštituta za kovinske materiale in tehnologije u Ljubljani.

Očekivani znanstveni doprinos predloženog istraživanja sastoji od sljedećih doprinosa:

1. Određivanje utjecaja parametara prerade selektivnoga laserskoga taljenja na promjene strukture i svojstva dentalne Co-Cr legure.
2. Odabir parametara prerade selektivnoga laserskoga taljenja za izradu dentalne Co-Cr legure poboljšanih svojstva u odnosu na konvencionalno proizvedene legure.

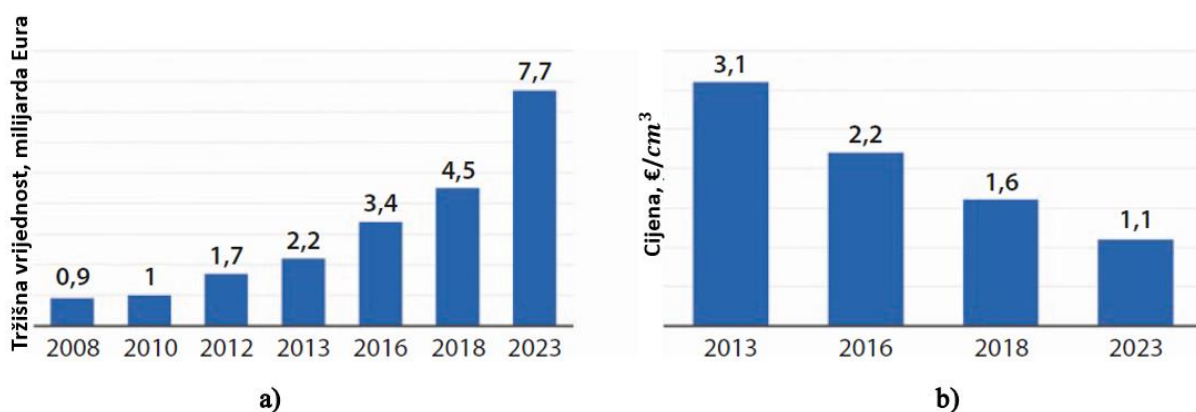
2. ADITIVNA PROIZVODNJA METALA

Aditivna proizvodnja metala upotrebljava se za proizvodnju dijelova kompleksne geometrije direktno iz 3D CAD modela. Metalni prah se nanosi uzastopno na radnu podlogu u obliku slojeva unaprijed određene debljine te naknadnim taljenjem snagom laserske zrake se skrućuje (konsolidira) dok ne poprimi unaprijed definirani oblik [59] (slika 2).



Slika 2. Koraci aditivne proizvodnje [60]

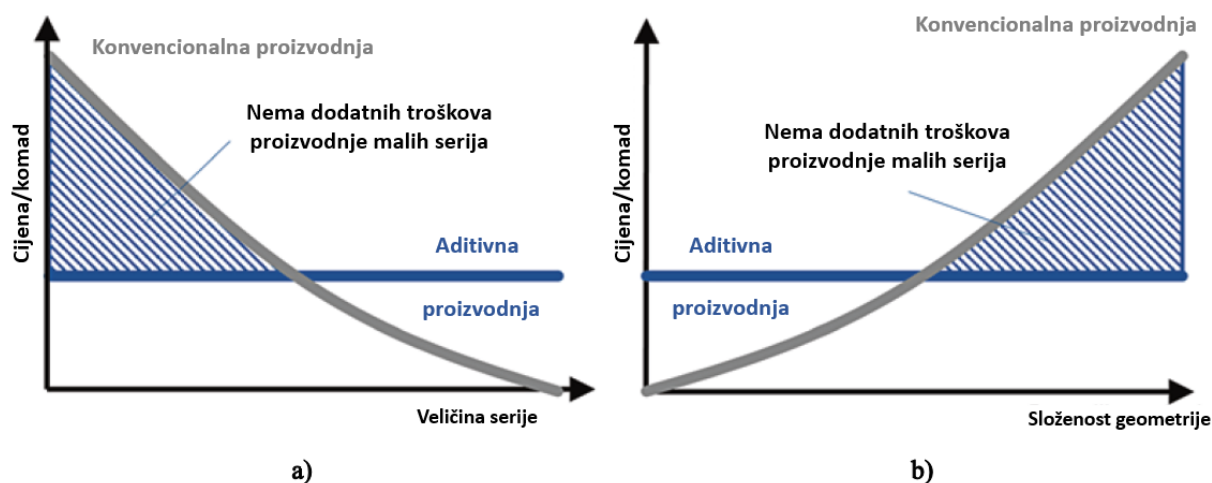
Aditivna proizvodnja se primjenjuje u svim granama industrije, posebno u automobilskoj, zrakoplovnoj i biomedicinskoj industriji najčešće za izradu proizvoda kompleksne geometrije individualiziranog pristupa i oblika uz minimalan otpadni materijal [13]. Aditivna proizvodnja novih materijala se svakodnevno razvija posebno na području metala. Posljedica toga je da se tržišna vrijednost aditivnih tehnologija iz godine u godinu povećava dok se cijena po jedinici volumena smanjuje kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Prikaz: a) tržišna vrijednosti AM tehnologija kroz godine, b) cijene AM proizvodnje po jedinici volumena [61]

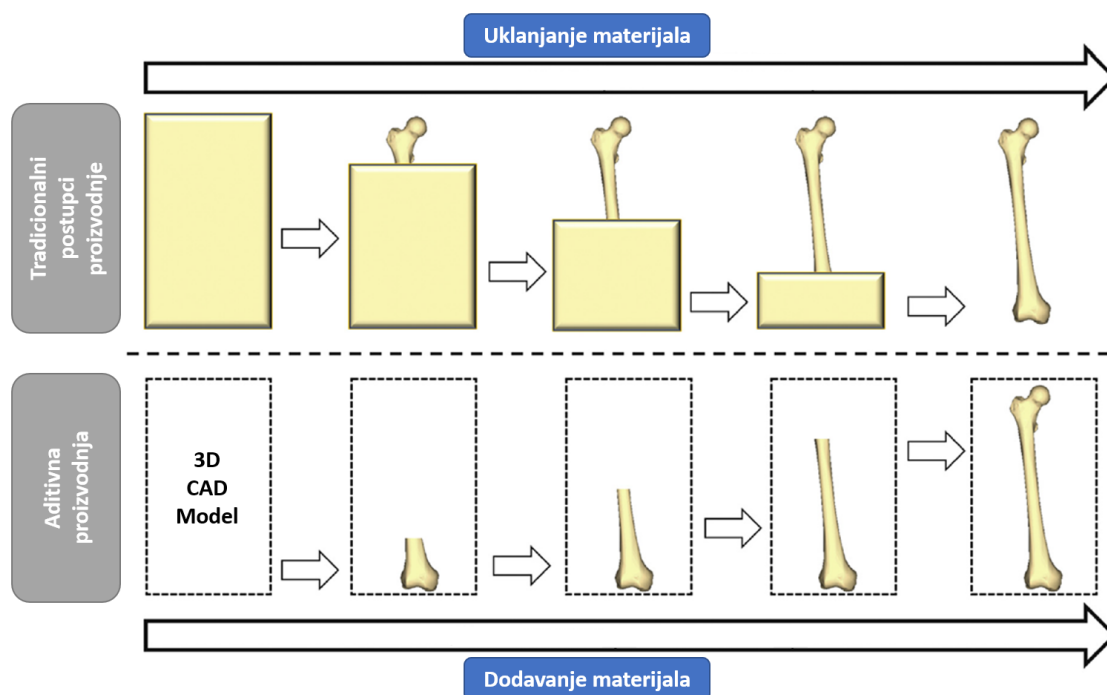
Aditivna proizvodnja metala je promijenila i nadopunila tradicionalne postupke proizvodnje kao što su lijevanje i glodanje te svakim danom povećava potencijal u proizvodnji metalnih

dijelova zbog mogućnosti izrade kompleksnih geometrija uz minimalni otpadni materijal [62]. Vrsta aditivnog postupka, parametri prerade i karakteristike upotrijebljenog metalnog praha utječu na konačni proizvod u pogledu mehaničkih svojstava i završne obrade [63]. Na slici 4 prikazana je usporedba ovisnosti cijene proizvoda o veličini serije te složenosti geometrije, aditivne proizvodnje i konvencionalnih proizvodnih tehnologija. Kod malih serija cijena po komadu kod konvencionalne proizvodnje je vrlo visoka, a cijena kod aditivne proizvodnje je konstantna te postoji prijelomna točka kod koje dolazi do isplativosti upotrebe jedne od tehnologija. Što je složenost geometrije veća to je cijena po komadu kod konvencionalnih postupaka veća dok aditivne tehnologije dolaze do izražaja kod veoma složenih geometrija jer je cijena neovisna o veličini serije i složenosti geometrije [64,65].



Slika 4. Usporedba: a) ovisnost cijene o veličini serije; b) ovisnost cijene od složenosti geometrije za aditivnu proizvodnju i konvencionalni način proizvodnje [65]

U aditivnoj proizvodnji metala se upotrebljavaju različiti metali: aluminij i njegove legure (AlSi10Mg, AlSi7Mg0.6, AlSi9Cu3), nikal i njegove legure (HX, IN625, IN718, IN939), željezo i njegove legure (316L, H13, 1.2709), titan i njegove legure (Ti₆Al₄V, TA15), kobalt i njegove legure (CoCr₂₈Mo₆), bakar i njegove legure (CuNi₂SiCr, CuSn₁₀) te ostale vrste metala koje je moguće proizvesti u praškastom obliku [1]. Posebno je aditivna proizvodnja pogodna za izradu individualiziranih dijelova za medicinsku i dentalnu primjenu jer ne zahtijeva izradu kalupa i alata (skraćuje vrijeme izrade) nego je dio proizveden direktno iz 3D CAD modela dobivenog skeniranjem ili modeliranjem [66]. AM proizvodnjom se mogu dizajnirati mehanička svojstva i struktura materijala preko ulaznih parametara proizvodnje [67]. Razlika između konvencionalnih i aditivnih tehnologija je u samom pristupu proizvodnji gdje se kod konvencionalnih postupaka proizvodnje konačan proizvod dobiva uklanjanjem materijala, dok se kod aditivne proizvodnje dobiva dodavanjem materijala (slika 5).



Slika 5. Prikaz razlika pristupa proizvodnji između konvencionalnih i aditivnih tehnologija [62]

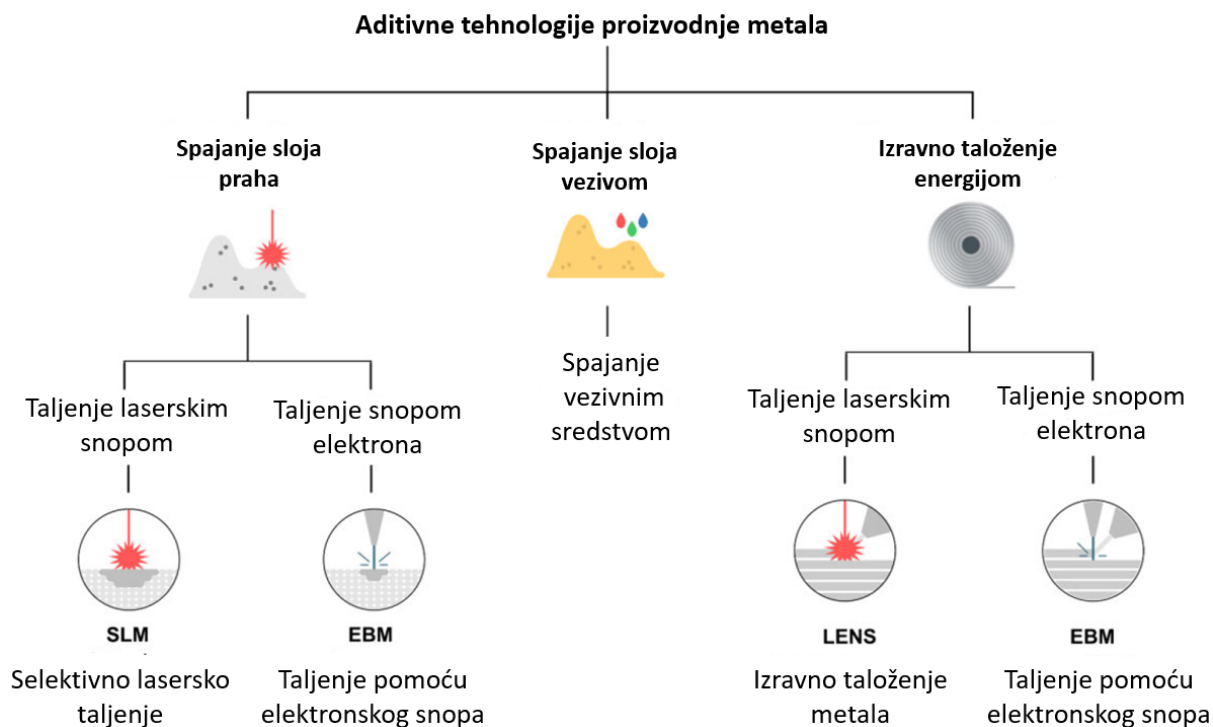
Aditivna proizvodnja nadopunjuje, ali i postupno zamjenjuje tradicionalne postupke proizvodnje zbog cijene, brzine i kvalitete same izrade (slika 3). AM postupci se najčešće upotrebljavaju za brzu izradu prototipova, proizvodnju rezervnih dijelova, proizvodnju manjih serija, izradu individualiziranih dijelova vrlo kompleksne geometrije [11,13,14]. U tablici 1 je prikazana usporedba karakteristika različitih tehnologija proizvodnje.

Tablica 1. Usporedba karakteristika različitih tehnologija proizvodnje [68]

Karakteristika	Tehnologija proizvodnje		
	Kovanje	Glodanje	SLM
Vrijeme proizvodnje	Visoko	Nisko	Nisko
Otpadni materijal	Visok	Visok	Niski
Recikliranje otpadnog materijala	Nisko	Visoko	Visoko
Produktivnost	Prihvatljivo	Prihvatljivo	Visoka
Složenost geometrije	Prihvatljivo	Prihvatljivo	Visoka
Mehanička svojstva	Prihvatljiva	Prihvatljiva	Poboljšana

Aditivna proizvodnja s primjenom metalnih prahova obuhvaća nekoliko vrsta tehnologija (slika 6) [69], gdje su navedeni najčešći postupci u te tri skupine:

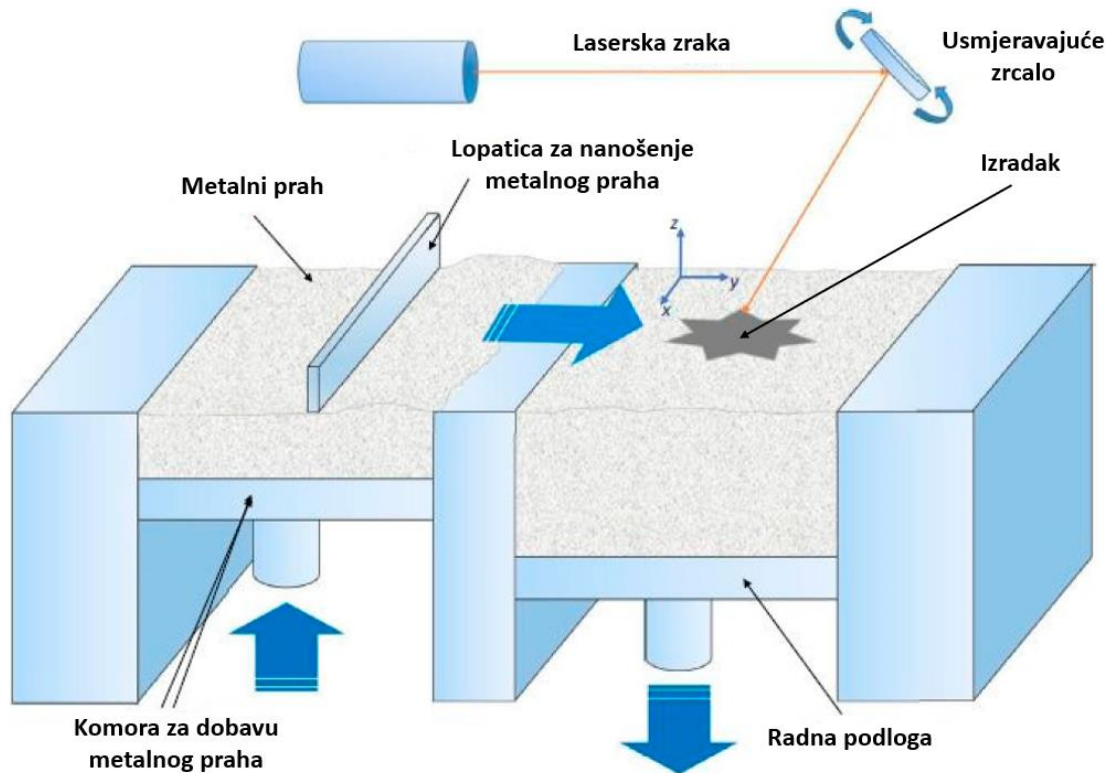
- Spajanje prahova u komori (engl. *Powder Bed Fusion* – PBF),
- Nanošenje veziva (engl. *Binder Jetting* – BJ),
- Izravno energijsko taloženje (engl. *Direct Energy Deposition* – DED).



Slika 6. Podjela najčešćih postupaka aditivnih tehnologija proizvodnje metala [69]

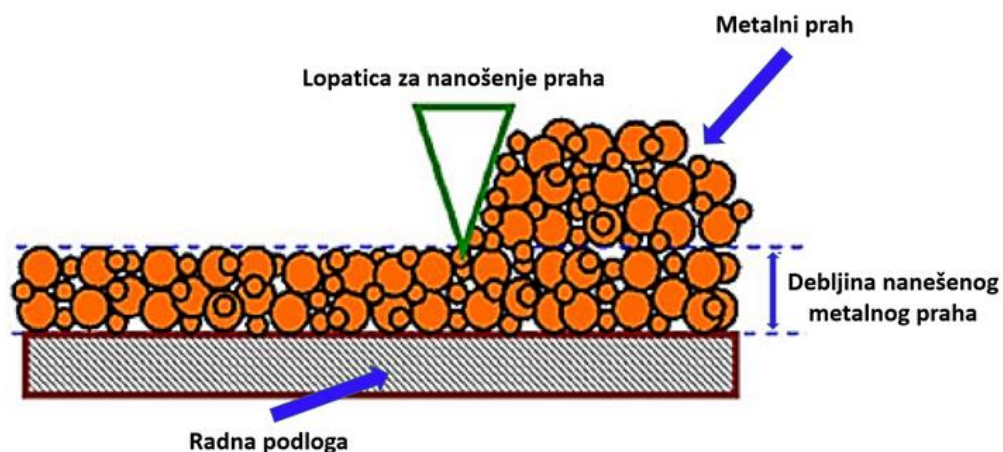
2.1. Postupak selektivnoga laserskoga taljenja

Selektivno lasersko taljenje (slika 7) spada u skupinu tehnologija spajanja prahova u komori (ISO/ASTM 52900:2015) te je jedna od najraširenijih postupaka aditivne proizvodnje (AM) metalnih materijala koja omogućuje izradu dijelova selektivnim taljenjem metalnog praha sloj po sloj pomoću snage laserske zrake direktno iz 3D CAD modela (STL datoteke) [49]. Postupak SLM-a počinje nanošenjem vrlo tankog sloja metalnog praha najčešće debljine $t = 20 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ na radnu podlogu (slika 8).



Slika 7. Postupak SLM-a [14]

Naneseni metalni prah laserska zraka određene energije tali po unaprijed definiranoj putanji (strategijom skeniranja). Radna podloga se zatim spušta za definiranu visinu (debljinu nanesenog sloja), nanosi se novi sloj metalnog praha te se postupak ponavlja (slika 8) dok se ne dobije konačna geometrija proizvoda definirana 3D CAD modelom (slika 2).



Slika 8. Proces nanošenja prvog sloja SLM procesa proizvodnje [60]

SLM je veoma složena tehnologija koja se definira preko parametara proizvodnje.

Glavni parametri prerade su [70]:

- snaga lasera, P , W,
- brzina skeniranja, v , mm/s,
- debljina sloja, t , μm ,
- razmak između putanja laserske zrake, h , mm,
- temperatura predgrijavanja radne podloge, ϑ_p , °C.

Ostali parametri prerade koji se definiraju su: strategija skeniranja, atmosfera u komori, vrsta potporne strukture, smjer građenja i ostalo. Uz same parametre prerade veoma su važne karakteristike metalnog praha (kemijski sastav, raspodjela veličina čestica, morfologija i fizikalna svojstva). Prilikom SLM proizvodnje, glavni cilj je proizvesti komponente najveće gustoće, budući da porozitet, pore, uključine i pukotine u strukturi materijala dovode do smanjenja vrijednosti mehaničkih svojstava [17,71,72].

Neke od značajnijih prednosti primjene SLM-a kao AM postupka su [8,62,73]:

- upotreba širokog spektra različitih materijala uz minimalni otpad,
- proizvodnja složenih geometrija uz dizajnersku slobodu,
- proizvodnja laganih struktura zbog mogućnosti upotrebe rešetkaste strukture optimizacijom konstrukcije,
- nove funkcije kao što su složeni unutrašnji kanali ili više dijelova u jednom,
- nije potrebna upotreba dodatnih kalupa i alata za oblikovanje i uklanjanje,
- kratko vrijeme proizvodnog ciklusa (od razvoja do konačnog proizvoda u nekoliko sati/dana) – obično mnogo kraće u odnosu na konvencionalne postupke proizvodnje
- mogućnost dobivanja sitne mikrostrukture,
- SLM se preporučuje za proizvodnju manjih serija.

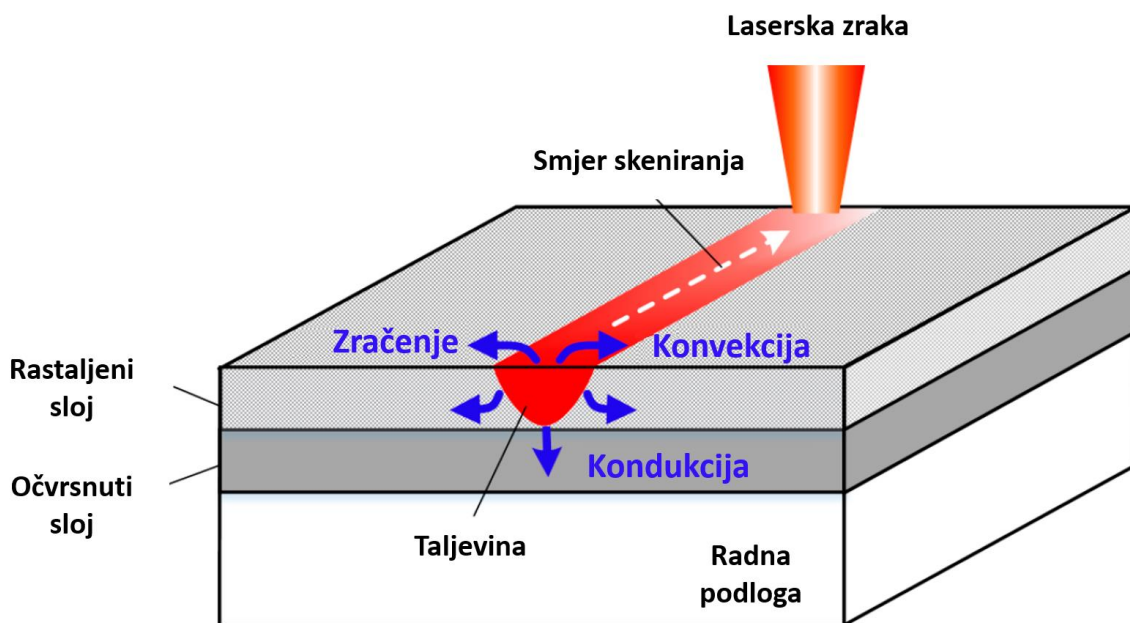
S druge strane, SLM može imati sljedeće nedostatke [5,8,73]:

- relativno spor proces (zbog ograničenja brzine procesa),
- ograničena veličina radne podloge – ograničena veličina proizvoda,
- velika potrošnja energije uz visoke investicijske troškove,
- optimizacija parametara prerade je dugotrajan proces, rukovanje metalnim prahom je složeno,
- veća hrapavost površine u odnosu na konvencionalne načine proizvodnje,

- anizotropna mehanička svojstva materijala u ovisnosti o orijentaciji prilikom proizvodnje.

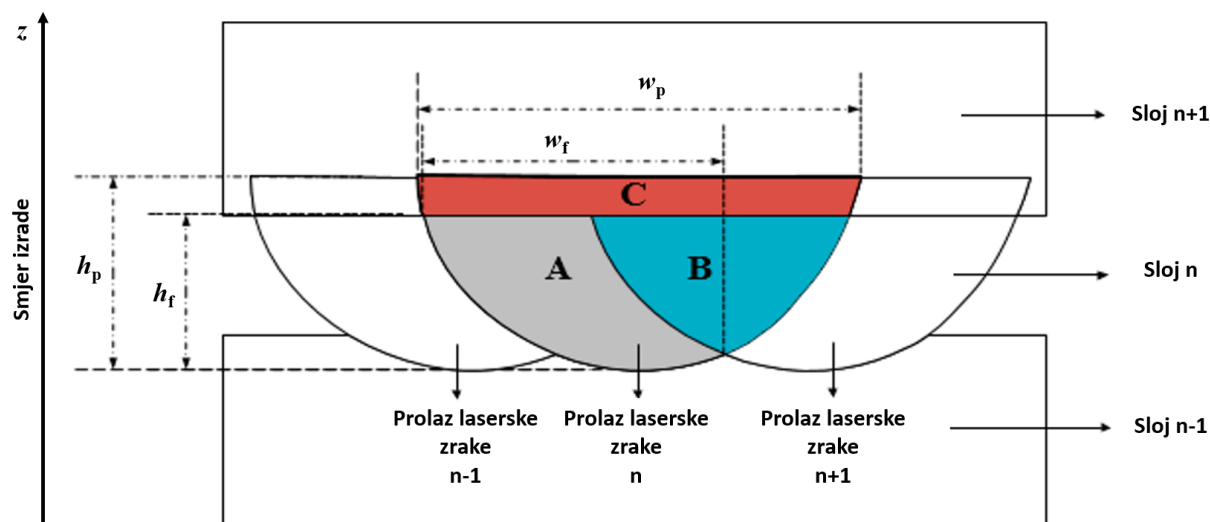
2.2. Parametri prerade selektivnoga laserskoga taljenja

Tijekom postupka SLM-a, laserska zraka (slika 9) generira i unosi toplinu u nanoseni sloj metalnog praha što uzrokuje njegovo naglo zagrijavanje, taljenje i naknadno nekontrolirano hlađenje što uzrokuje skupljanje (od 50 % prividne gustoće praha do 100 % gustoće u jednom prolazu laserske zrake) [74].



Slika 9. Prikaz toplinskih procesa tijekom postupka SLM-a [75]

Prijenos topline utječe na veličinu i oblik taljevine (slika 10), brzinu hlađenja i transformacijske procese u taljevini kao i u samoj zoni utjecaja topline (Slika 9) [32]. Geometrija taljevine utječe na rast zrna i mikrostrukturu [76]. Većina metalnih prahova koji se upotrebljavaju za SLM obično su reaktivni [29].



Slika 10. Dimenzijske značajke taljevine tijekom prolaska laserske zrake u poprečnom presjeku [77]

Slika 10. prikazuje shematski prikaz poprečne zone taljevine tijekom prolaska laserske zrake (razlika početno – stvarno) gdje su w_p i h_p početna (stvarna) širina i dubina taljevine prije procesa pretaljivanja dok su w_f i h_f konačna širina i dubina taljevine nakon pretaljivanja (prilikom skrućivanja dolazi do pojave smanjenja dimenzija visine i širine taljevine). Područje B je dio gdje se „taljevina N” nastala prolaskom laserske zrake n preklapa sa susjednom „taljevinom n + 1” nastalom prolaskom laserske zrake n + 1. Područje C je dio u kojem je "sloj n" pretaljen sljedećim "slojem n + 1", a područje A je preostali dio "taljevine n" nastale prolaskom laserske zrake n. Promjena snage lasera i brzine skeniranja može utjecati na širinu (w_p i w_f) i dubinu (h_p i h_f) taljevine kao i na veličinu područja B i C.

Pretvorba taljevina – krutina tijekom postupka SLM-a je popraćena zaostalim toplinskim naprezanjima u samom materijalu. Zaostala naprezanja te visoki toplinski tokovi mogu dovesti do pukotina, izobličenja i raslojavanja između krutih slojeva [78,79]. Najčešće se nakon procesa SLM-a provodi toplinska obrada žarenja kako bi se smanjila zaostala toplinska naprezanja i optimizirala mikrostruktura [80]. Između ostaloga, osim toplinske obrade, često se provodi naknadna mehanička obrada (brušenje, poliranje i slično) kako bi se postigla dimenzijska točnost i zadovoljavajuća površinska hrapavost [29].

Visoka gustoća energije koja se unosi u materijal prilikom SLM-a može dovesti do isparavanja praha [31]. Kako su čestice metalnog praha kontinuirano izložene laserskoj zraci njihova temperatura postupno raste i prelazi temperaturu taljenja [81]. Pregrijana čestica metalnog praha će se brzo dislocirati i tako uzrokovati nadtlak u rastaljenoj zoni što rezultira stvaranjem poroziteta [77].

Nestabilnost taljevine zbog prevelike gustoće energije dovodi do fenomena poznatog kao sferoidizacija taljevine (kuglanje, engl. *Balling*) [31,82]. To se događa kada rastaljeni metalni prah zbog površinske napetosti i neadekvatnog vlaženja prethodno rastaljenog sloja zbog pojave njegove oksidacije ima visoku viskoznost i ne može u potpunosti popuniti podlogu zbog površinske napetosti. To uzrokuje stvaranje izoliranih kuglica promjera jednakog promjeru laserske zrake. Učinak sferoidizacije ometa taloženje, povećava poroznost i utječe na konačnu gustoću građenog dijela (kuglice onemogućuju stvaranje kontinuiranog toka taljevine dok sloj oksida na skrtnutom sloju sprječava potpuno povezivanje slojeva na molekularnoj razini). Kako bi se spriječio učinak sferoidizacije u radnoj komori se mora održavati podtlak ili koristiti atmosfera inertnog plina (Ar ili N₂) [83,84].

Parametri prerade SLM-a utječu na mikrostrukturu mehanizma očvrnuća, a time i na mehanička svojstva. Glavni parametri prerade kod postupka SLM-a i njihov utjecaj na svojstva materijala su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Parametri prerade SLM-a i njihov utjecaj na svojstva proizvedenog materijala [14]

SLM parametri prerade	Utjecaj na svojstva materijala
Vrsta lasera	Raspodjela veličine čestica
Snaga lasera	Mehanička svojstva
Brzina skeniranja	Apsorpcija
Razmak između rastaljenih zona	Specifična temperatura
Debljina sloja	Viskoznost
Strategija skeniranja	Temperatura taljenja
Temperatura predgrijavanja radne podloge	Zaostala naprezanja

Metalni prah koji se upotrebljava kod SLM-a je osjetljiv na kontaminaciju apsorbiranim plinovima, vlagom, oksidnim i nitridnim filmovima te organskim tvarima [85]. Te neželjene primjese rezultiraju lošom prionjivošću na prethodni skrućeni sloj čime se mijenja razmak između putanja laserske zrake kao i samo skrućivanje [86]. Onečišćenja u kombinaciji sa zaostalim toplinskim naprezanjima dovode do lošeg međuslojnog povezivanja, raslojavanja, grubih površina kao i do smanjenja vrijednosti mehaničkih svojstava i geometrijskih odstupanja [34,87].

Kako bi se smanjili ti utjecaji potrebno je [31,88,89]:

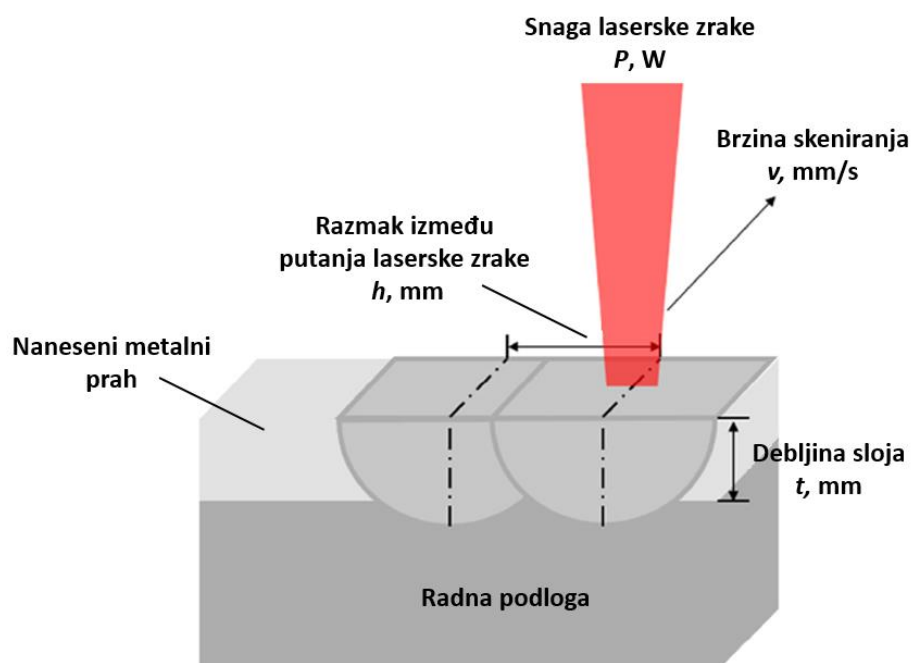
- provoditi postupak SLM-a u podtllačnoj ili zaštitnoj atmosferi (u inertnim plinovima visoke čistoće kao što su argon ili dušik) kako bi se usporio ili eliminirao proces oksidacije,
- optimiziranje parametara prerade kako bi se minimizirala pojava sferoidizacije,
- ponoviti prolazak laserske zrake po skrućenom sloju kako bi se uklonili oksidni filmovi i osigurala čista površina na atomskoj razini između taljevine i krutine.

Svojstva dijelova proizvedenih SLM tehnologijom uvelike ovise o svojstvima svakog pojedinačnog prolaza laserske zrake i svakog pojedinačnog sloja. Na svojstva skrućenog sloja utječu materijal podloge, snaga laserske zrake, brzina skeniranja, debljina sloja praha i samog metalnog praha [64].

2.2.1. Glavni parametri prerade selektivnoga laserskoga taljenja

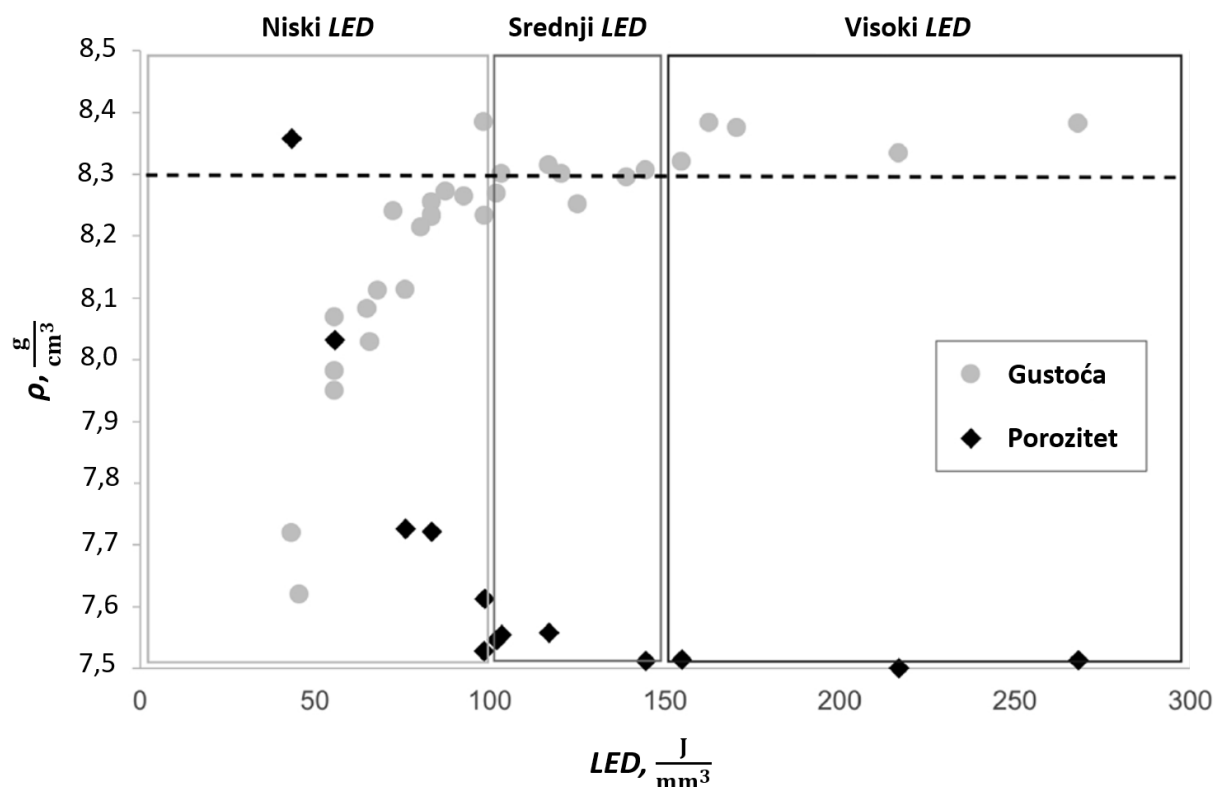
Kod SLM-a najveći utjecaj na strukturu i svojstva proizvedenih dijelova imaju četiri glavna parametra: snaga lasera P , brzina skeniranja v , razmak između putanja laserske zrake h i debljina sloja t (slika 11). Oni se mogu objediniti i povezati preko gustoće laserske energije (engl. *Laser Energy Density* – *LED*), $\frac{J}{mm^3}$ [31,77]:

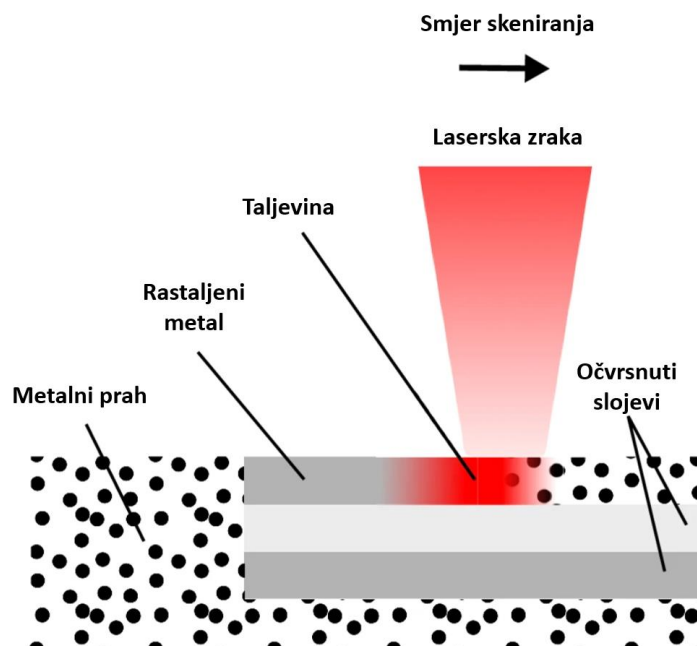
$$LED = \frac{P}{v \cdot h \cdot t} \quad (1)$$



Slika 11. Shematski prikaz glavnih parametara SLM procesa [60]

LED predstavlja količinu unesene energije lasera po volumenu svakog nanesenog sloja metalnog praha tijekom skeniranja [52]. Pri većim vrijednostima *LED*-a povećava se volumen taljevine [27]. Povećanjem snage laserske zrake, a istovremenim snižavanjem brzine skeniranja, razmaka između putanja laserske zrake i debljine sloja povisuje se vrijednost *LED*, a kod viših vrijednosti *LED*-a se dobiva viša gustoća materijala (slika 12) [26,90]. *LED* izravno utječe na svojstva materijala među kojima su gustoća materijala i udio poroziteta (slika 11) [31].





Slika 13. Postupak SLM-a s prikazanim stanjima pretvorbe materijala [91]

Visoka temperatura sloja rastaljenog metalnog praha stvara uvjete za vezivanje materijala zbog pojave vezivnih sila unutar taljevine što rezultira smanjenjem udjela poroziteta te se postiže visoka gustoća materijala [19]. Kod nižih brzina skeniranja i viših snaga lasera, postoji optimalan *LED* kod kojih se postiže viša gustoća. Daljnje povišenje gustoće laserske energije *LED* uzrokuje sniženje gustoće konsolidiranog materijala. Više snage lasera uzrokuju nastanak većeg volumena taljevine, ali kod nižih brzina skeniranja značajno se povećava vrijeme postojanja taljevine, čime se potiče nastanak sferoidizacije. Viša snaga lasera uz nižu brzinu skeniranja može dovesti do velikog isparavanja materijala i nastanka poroziteta. Postoji granica brzine skeniranja iznad kojih gustoća materijala pada [31,37,92].

Kombinacija niske snage lasera, visoke brzine skeniranja i velike debljine sloja rezultira nedovoljnom gustoćom energije [54]. Prilikom visoke brzine skeniranja i niže snage lasera, dimenzije taljevine će biti nepovoljne što će ograničiti površinu kontakta taljevine i očvrnutog sloja te tako uzrokovati sferoidizaciju. Tanji slojevi metalnog praha doprinose ponovljivosti prolasku laserske zrake i uspješnosti SLM procesa [93]. Povećanjem debljine sloja metalnog praha se smanjuje gustoća energije te se smanjuje temperatura taljevine što dovodi do sferoidizacije. Kod viših debljina slojeva metalnog praha može nastati duboka taljevina, ali viša debljina sloja može uzrokovati manju kontaktnu površinu između taljevine i prethodno skrućenog sloja [94].

Upotreba više snage lasera i viših brzina skeniranja povećavaju učinkovitost postupka SLM-a. S višim brzinama skeniranja, gubici topline se smanjuju, a energija laserskog zračenja je apsorbirana u metalnom prahu i poboljšava proces taljenja [51,74].

Neadekvatan razmak između dvije ili više putanja laserskih zraka dovodi do nastajanja poroznosti jer se dva susjedna prolaska laserske zrake ne preklapaju u potpunosti. Pore obično nastaju na razini jednog sloja i udaljene su međusobno dva prolaska laserske zrake. Mogu se eliminirati odgovarajućim preklapanjem susjednih prolazaka laserskih zraka. Povećanjem preklapanja smanjuje se dubina taljevine što dovodi do slabijeg povezivanja slojeva [28].

2.2.2. Radna komora

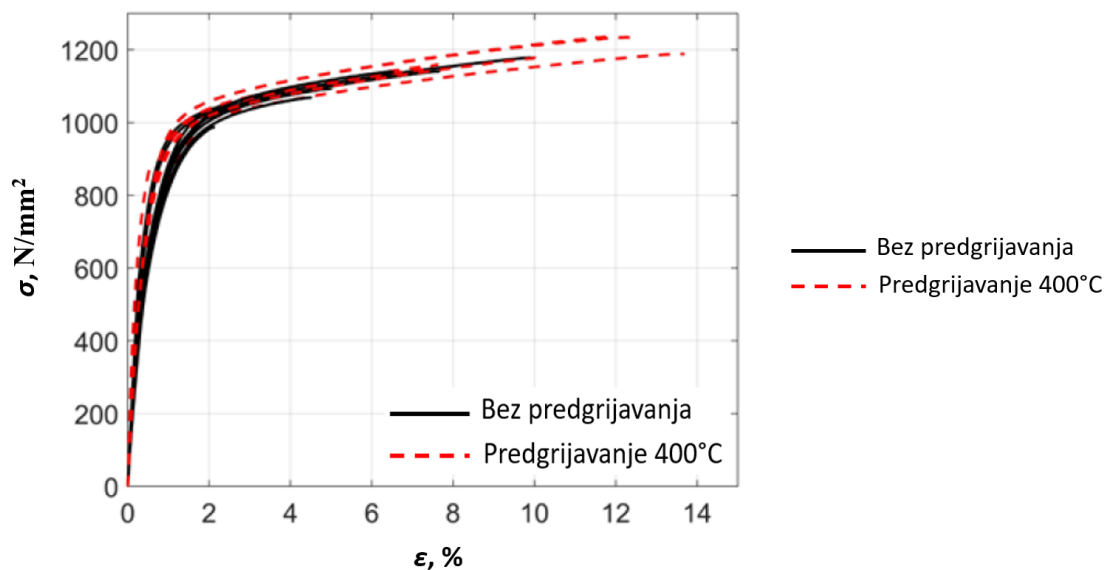
Najčešće se postupak SLM-a odvija u inertnoj atmosferi Ar ili N₂ kako bi se rastaljeni sloj metala zaštitio od oksidacije izazvane kisikom. Ar je najčešće upotrebljavani inertni plin kod SLM-a zbog toga što može stabilizirati dubinu taljevine i smanjiti prskanje metalnih čestica praha [95].

Inertni plin uz zaštitu metalnih prahova od oksidacije služi kao i sredstvo za uklanjanje izbačenih čestica prahova. Učinkovitost zaštitnog plina jedan je od bitnijih čimbenika u SLM-u za postizanje kvalitetnijih proizvoda niskog udjela poroznosti i male hrapavosti površine [96].

Svrha protoka inertnog plina je održavanje potrebne atmosfere, a posljedično služi kao sredstvo uklanjanja nusprodukata prilikom postupka SLM-a (prskanje, kondenzat i pare). Nusprodukti mogu utjecati na svojstva laserskog snopa, konkretno na snagu i fokus lasera [96].

2.2.3. Predgrijavanje radne podloge

Predgrijavanje radne podloge je jedan od novijih dodataka SLM-u, a s ciljem smanjenja toplinskih naprezanja u materijalu što se postiže smanjenjem toplinskih gradijenata (tokova) tijekom postupka SLM-a [43,44,95]. Jedan od glavnih problema SLM-a su toplinska naprezanja tijekom samog procesa koja u konačnici dovode do pojave pukotina i zaostalih naprezanja što utječe na smanjenje vrijednosti mehaničkih svojstava [42]. Ove nepoželjne pojave se pokušavaju smanjiti primjenom predgrijavane radne podloge [76]. Predgrijavanjem radne podloge se uz smanjenje neželjenih pojava želi i povećati vrijednosti mehaničkih svojstava. Na slici 14 je prikazan dijagram naprezanje-istezanje za Co-Cr legure gdje je vidljivo kako se primjenom predgrijavanja radne podloge do 400 °C mogu poboljšati mehanička svojstva legure u odnosu na legure proizvedene bez predgrijavanja radne podloge [50,88].



Slika 14. Utjecaj predgrijavanja radne podloge na dijagram vlačnog napreznja – istežanja za Co-Cr leguru [43]

Predgrijavanje radne podloge osigurava dodatni izvor energije (topline) i doprinosi taljenju legure tijekom procesa kada *LED* nije dovoljna. Međutim, ovaj učinak je manje značajan u usporedbi s učinkom glavnih parametara prerade SLM-a kao što su snaga lasera i brzina skeniranja [96].

2.2.4. Vrsta lasera

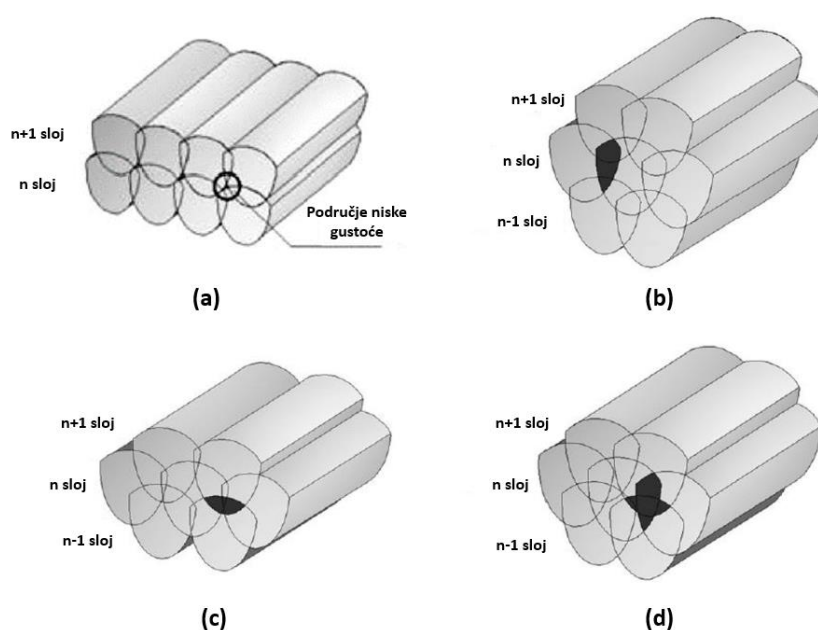
Industrijski laseri od aluminijskog dopiranog neodimijem (Nd:YAG) i ugljičnog dioksida (CO₂) dva su najčešće primjenjena lasera u SLM-u. Glavna razlika između ove dvije vrste lasera su njihove valne duljine (CO₂ $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$, Nd:YAG $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$) koje definiraju apsorbanciju. Kod većine metala apsorbancija je veća s kraćom valnom duljinom kod jednake brzine skeniranja [13].

Posljednjih godina u upotrebu sve češće dolaze laseri od dopiranih vlakana iterbija (Yb) kao zamjene za Nd:YAG lasere u većini AM primjena. Laser od Yb vlakana ima operativnu valnu duljinu od $1,07 \mu\text{m}$, sposobnost generiranja snage do 10 kW, energetska učinkovitost od 10 % do 30 % . U usporedbi s drugim komercijalnim laserima, Yb laseri posjeduju visoku električno-optičku učinkovitost (25 %), izvrsnu kvalitetu snopa i kompaktnost sustava [47]. Kraća valna duljina Yb laserskog snopa omogućuje prijenos svjetlosti putem optičkih vlakana umjesto sustavom zrcala kao kod CO₂ lasera [97].

U usporedbi s CO₂ laserom, Yb i Nd:YAG laseri mogu raditi pri nižim brzinama skeniranja zbog smanjene interakcije između laserske zrake i sloja praha, čime se omogućuje taljenje veće debljine sloja praha [98].

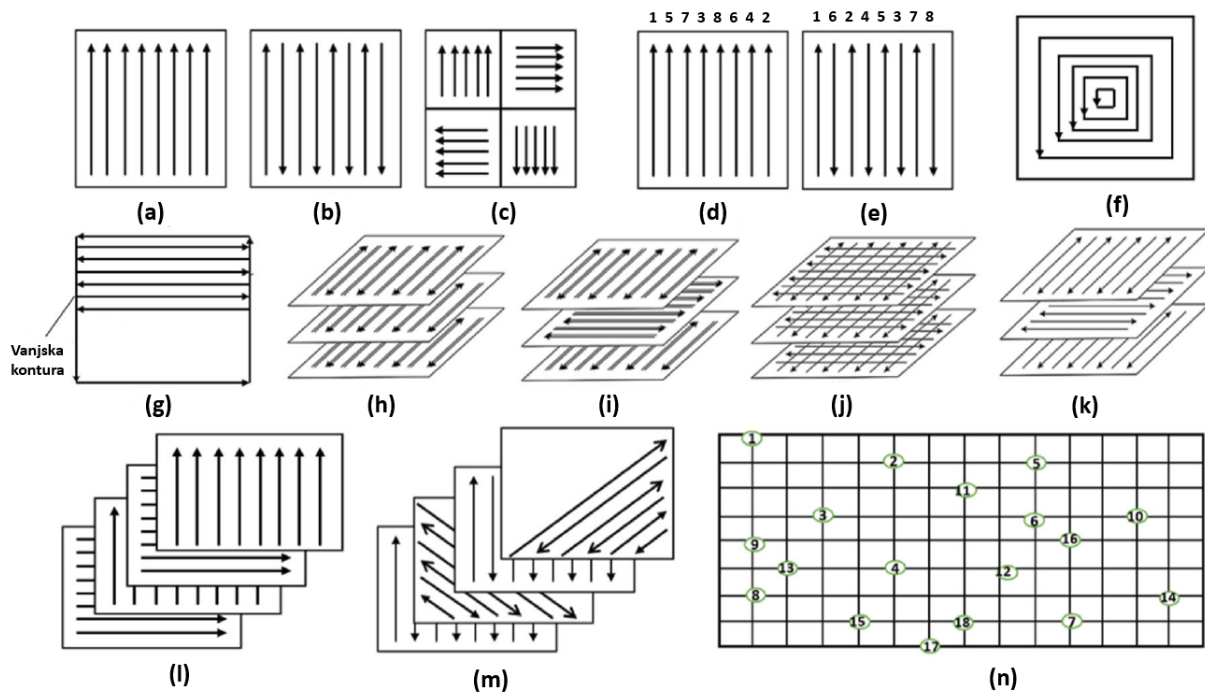
2.2.5. Strategija skeniranja

Strategija skeniranja je vrlo važan parametar proizvodnje koji utječe na dobivena svojstva materijala (dimenzijska točnost, mehanička svojstva, kvaliteta površine, vrijeme izrade i drugo) [26,77,98]. Strategija skeniranja ima veliki utjecaj na sami oblik i površinu preklapanja taljevine u procesu skrućivanja materijala (slika 15) [28]. Najčešće upotrebljavane strategije skeniranja su prikazane na slici 16.



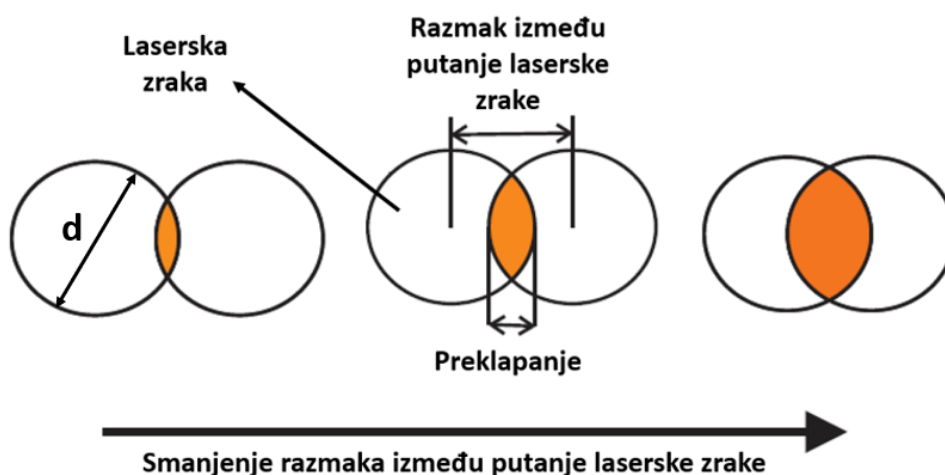
Slika 15. Shematski prikaz različitih oblika preklapanja taljevine: (a) konvencionalno, (b) unutar slojeva, (c) između slojeva, (d) mješovito preklapanje [14]

Strategije skeniranja koje se susreću u proizvodnji metalnih dijelova su prikazane na slici 16 te su mnogobrojne s različitim kombinacijama. Najjednostavnije strategije skeniranja su jednosmjerno skeniranje i dvosmjerno skeniranje koje se najčešće primjenjuju upravo zbog svoje jednostavnosti prolaza laserske zrake definiranim vektorima. Važno je napomenuti da ne postoji univerzalna strategija skeniranja za različite slučajeve nego se ona određuje na temelju geometrije dijela i vrste metalnog praha koji se primjenjuje. Prema vrsti strategije skeniranja mogu se prilagoditi geometriji izrađivanog dijela [14].



Slika 16. Prikaz različitih strategija skeniranja: (a) jednosmjerno skeniranje, (b) dvosmjerno/cik-cak skeniranje, (c) otočno skeniranje, (d) kombinacije temeljene na jednosmjernom skeniranju, (e) kombinacije sekvencijalnog skeniranja u skeniranja, (f) heliks skeniranje, (g) konturno skeniranje, (h) dvosmjerno dvostrukim prolazom laserske zrake, (i) dvosmjerno dvostrukim prolazom laserske zrake i zakretanjem vertikala prolaza za 90° između slojeva, (j) križno skeniranje, (k) dvostruko skeniranje s jednim prolazom i zakretanjem vertikale prolaza za 90° između slojeva, (l) jednosmjerno skeniranje sa zakretanjem vertikala prolaza za 90° između slojeva, (m) dvostruko skeniranje sa zakretanjem vektora prolaza za 45° između slojeva, (n) točkasto skeniranje [28]

Na oblik preklapanja taljevine najviše utječu debljina sloja i razmak između putanja laserske zrake. Utjecaj razmaka između dva prolaska laserske zrake na preklapanje je prikazan na slici 17.

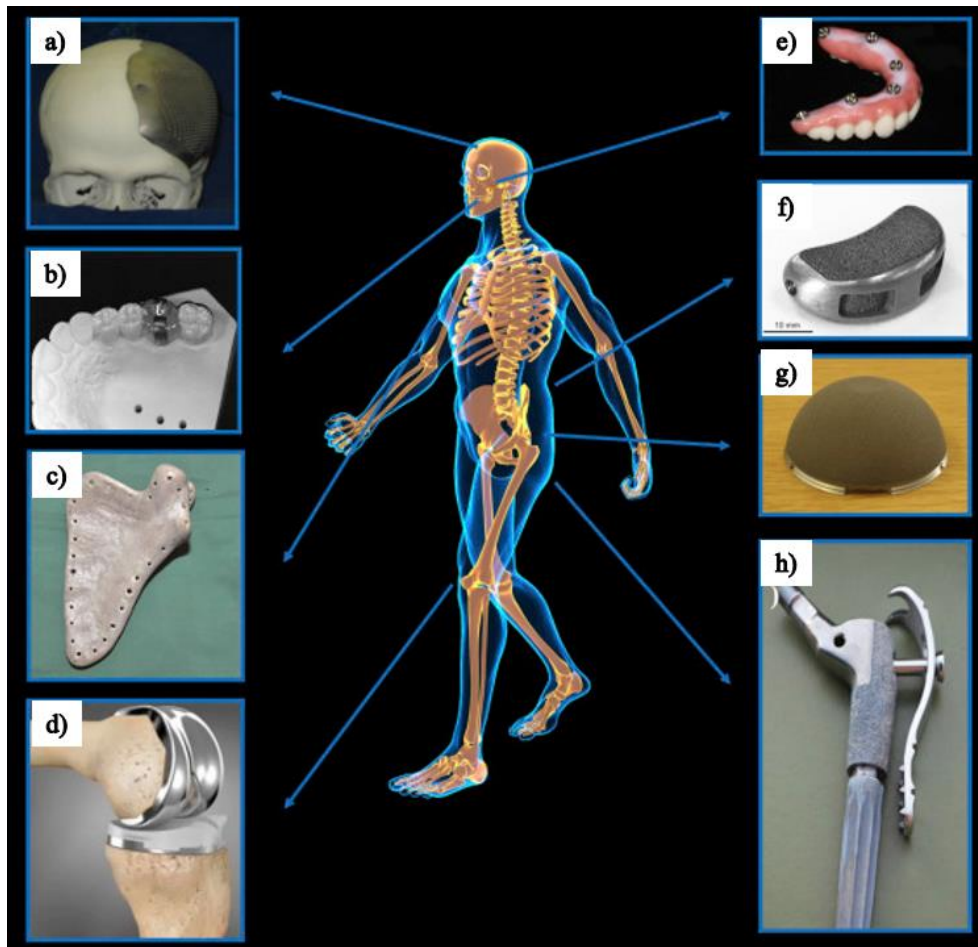


Slika 17. Prikaz utjecaja razmaka između prolaza putanje laserske zrake na preklapanje taljevine [99]

3. Co-Cr LEGURE

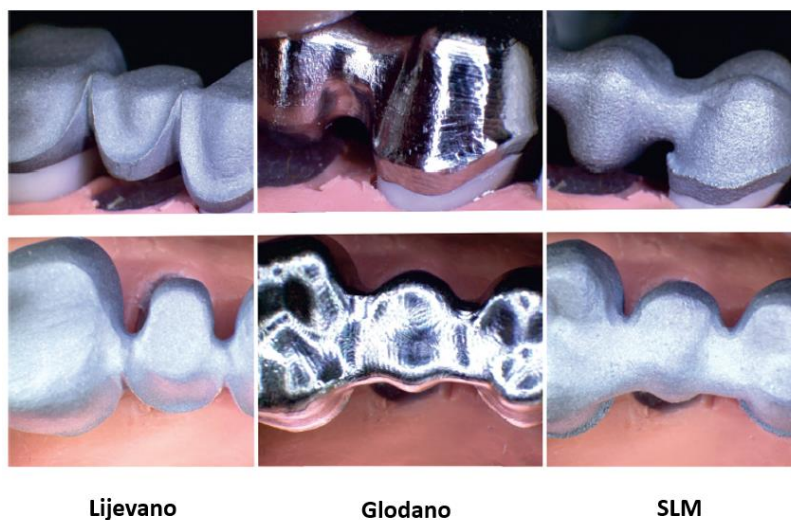
Co-Cr legure se sve učestalije upotrebljavaju za dentalnu primjenu i općenito za biomedicinske potrebe (slika 18) zbog izvrsne kombinacije mehaničkih svojstava uz visoku otpornost na trošenje, postojanost na koroziju, biokompatibilnost uz kombinaciju proizvodnih, medicinskih i ekonomskih karakteristika [47]. Trenutno se u većini slučajeva Co-Cr legure proizvode tradicionalnim postupcima lijevanja i glodanja koji se sastoje od puno manjih pod-operacija uključujući

CAD-CAM tehnike i naknadnu obradu [17]. Lijevanje ima neka ograničenja, a jedno od njih je promjena dimenzija prilikom prelaska iz tekuće u krutu fazu što treba ukalkulirati prilikom proizvodnje [9]. Osim toga, pore i drugi nedostaci (različite uključine i mikropukotine) su obično prisutni u strukturi, proces proizvodnje je dugotrajan i zahtijeva određene kompetencije zubnog tehničara, a općenito je Co-Cr legure teško naknadno obraditi postupcima obrade odvajanjem čestica zbog visoke površinske tvrdoće u odnosu na ostale legure za dentalnu primjenu [12]. Zbog svega navedenog sve je učestalije izrada Co-Cr dentalnih legura aditivnim postupcima kao što je SLM [100]. Stomatološki implantati i općenito medicinski implantati se proizvode glodanjem dok se suprastrukture na implantatima najčešće proizvode SLM-om zbog značajnih poboljšanja u vidu biokompatibilnosti i individualiziranog pristupa koji potpuno prilagođava konstrukciju anatomiji pacijenata [4]. SLM se u fiksnoj protetici primjenjuje za proizvodnju individualiziranih dijelova suprastrukture dentalnih implantata (bataljaka) i metalnih konstrukcija protetskih nadomjestaka kao što su krunice i mostovi (slika 19) [53].



Slika 18. Primjena biomedicinskih Co-Cr legura: (a) kranijalne proteze (b) dentalne krunice (c) proteza lopatice (d) proteza koljena (e) zubni implantati (f) intertjelesni kavez (g) acetabularna čašica (h) proteza kuka [10]

Na slici 19 su prikazani dentalni mostovi proizvedeni različitim tehnologijama na koje se naknadno nanosi i peče keramička prevlaka kako bi poprimili izgled prirodnih zubiju.



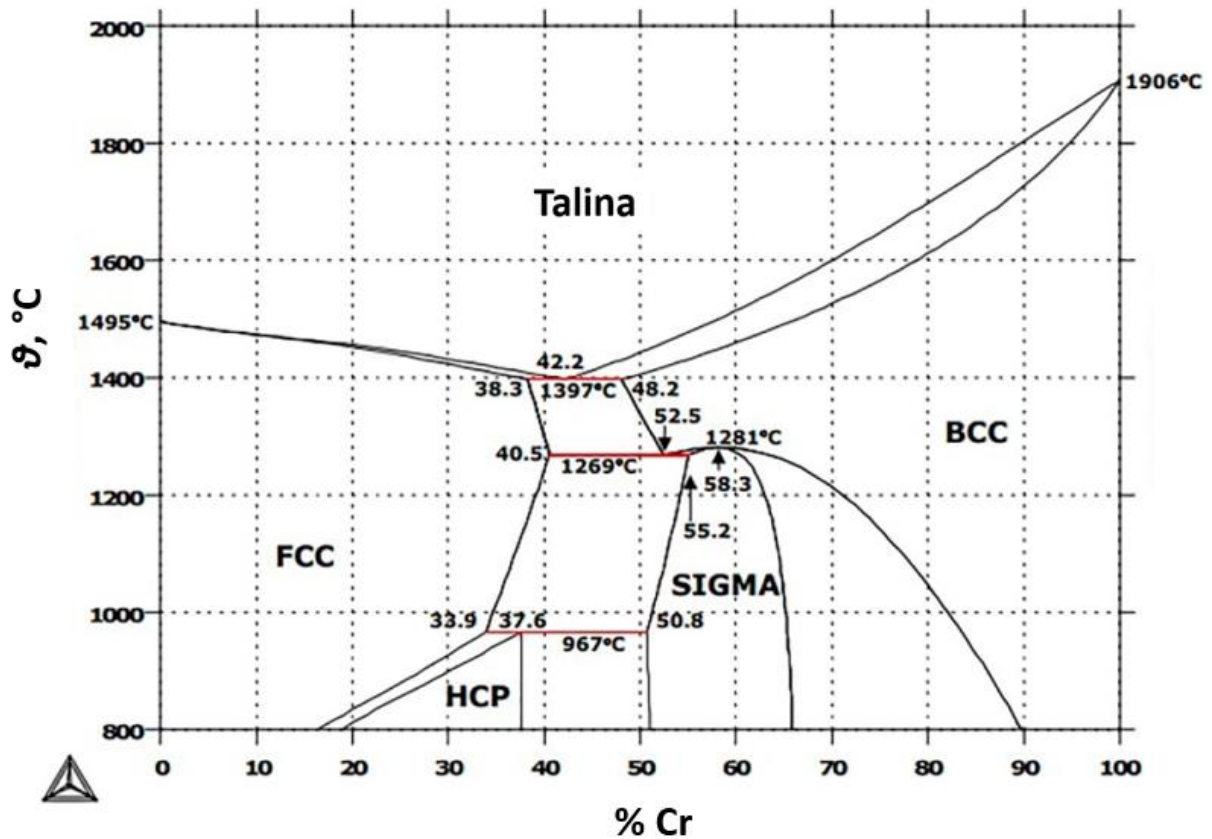
Slika 19. Primjer dentalnih mostova proizvedenih pomoću 3 različite tehnike proizvodnje [54]

Dentalna primjena novih materijala i tehnologija, među koje spadaju SLM proizvedene Co-Cr legure, zahtjeva izmjene i optimizacije dentalnih i tehničkih protokola. Unutar tehničkih protokola su i oni koji se bave proizvodnjom dentalnih nadomjestaka u pogledu kvalitete i karakteristika ulaznog materijala, protokola rukovanja ulaznim materijalom, proizvodnih specifičnosti i kontrole kvalitete gotovih proizvoda s konačnim normiranim proizvodima u pogledu mehaničkih i biokemijskih svojstava, biopotencijala, citološke dinamike i forenzičkih aspekata [12,47]. Međutim, ti tehnički proizvodni protokoli još uvijek nisu definirani i normirani, što rezultira širokim spektrom proizvoda s nedefiniranim karakteristikama. Takva situacija na stomatološkom tržištu ostavlja i stomatologe i pacijente nepoznatima s kvalitetom materijala dentalnih nadomjestaka.

3.1. Co-Cr legure u dentalnoj primjeni

Najčešće upotrebljavana dentalna legura kod SLM-a u stomatološkoj primjeni je Co-Cr-(Mo) [12] u kojoj su prisutni i drugi legirni elementi (metali) kako bi se poboljšala mehanička svojstva legure. Dentalna i općenito biomedicinska Co-Cr legura sadrži 51,8 % - 65,8 % Co, 23,7 % - 30 % Cr, 4,6 % - 5,6 % Mo, 4,9 % - 5,9 % W i < 1 % Mn, Si, Fe, C [17].

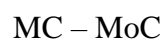
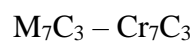
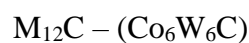
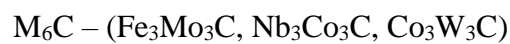
Na slici 20 je prikazan Co-Cr fazni dijagram u kojem se vide koncentracije Cr i temperature na kojima legura sadrži γ_{FCC} fazu plošno centrirane kubične (FCC) kristalne rešetke i ϵ_{HCP} fazu gusto slagane heksagonske (HCP) rešetke [32,96]. γ_{FCC} faza je visokotemperaturna faza i tvori se pri sobnoj temperaturi te utječe na mehanička svojstva (duktilnost) dok niskotemperaturna ϵ_{HCP} faza (martenzitna) utječe na tribo-korozivna svojstva (otpornost na trošenje i postojanost na koroziju) [41,101]. Svojstva Co-Cr dentalne legure ovise o udjelima γ_{FCC} i ϵ_{HCP} faze te ostalim konstituentima u mikrostrukturi od kojih važnu ulogu imaju karbidi, njihova vrsta, raspodjela i udio [102]. Precipitati u obliku karbida i nitrida poboljšavaju mehanička svojstva [88,103,104].



Slika 20. Co-Cr fazni dijagram [105]

Dentalne Co-Cr legure u mikrostrukturi sadržavaju [29,32,72]:

1. Karbide: $M_{23}C_6 - \{(Cr, Fe, W, Mo)_{23}C_6\}$



2. Intermetalne spojeve: $Co_3(Mo, W)$, $Co_3(Mo, W)_2Si$

3. Nitride: $M_2N - Cr_2N$

4. σ faza: intermetalni Co-Cr

3.1.1. Utjecaj pojedinih legirnih elemenata na svojstva dentalne Co-Cr legure

Čisti kobalt se sastoji od 2 primarne faze, γ_{FCC} i ϵ_{HCP} , gdje pretvorba $\epsilon_{HCP} - \gamma_{FCC}$ nastupa oko 460 °C dok $\gamma_{FCC} - \epsilon_{HCP}$ nastupa oko 390 °C [106,107].

Legiranjem Co s kromom i molibdenom se temperatura pretvorbe $\epsilon_{\text{HCP}} - \gamma_{\text{FCC}}$ značajno povisuje na oko 970 °C jer ti elementi smanjuju Gibbsovu slobodnu energiju ϵ faze pri temperaturama nižim od 1000 °C [72]. Preko formiranja karbida (Cr_{23}C_6 , $\text{Cr}_{17}\text{Co}_4\text{Mo}_2\text{C}_6$, M_6C , M_7C_3), Cr poboljšava otpornost na trošenje, postojanost na koroziju i oksidaciju te doprinosi višim tvrdoćama [102]. Mo također poboljšava otpornost koroziji formiranjem intermetalne faze Co_3Mo (HCP) i utječe na veličinu zrna te smanjuje osjetljivost na rupičastu koroziju. Cr i Mo tvore supstitucijske kristale mješance s Co [41,47,72,101]. W ili Mo (ili kombinacija) se dodaju Co-Cr legurama kako bi se postigla sitnozrnata struktura, čime se poboljšavaju mehanička svojstva. Ovaj povoljan učinak je smanjen kada su W ili Mo odvojeni u intermetalnim spojevima umjesto da budu raspodijeljeni unutar Co matrice [108].

Dušik (N) u malim količinama (maksimalno ~ 0,35 wt. %) stabilizira γ_{FCC} fazu i doprinosi povišenju istezanja kako bi se zadovoljila grupa 5 zahtjeva prema EN ISO 22674. N ima afinitet prema formiranju precipitata i povećavanja energetske prepreke za pretvorbu $\gamma_{\text{FCC}} - \epsilon_{\text{HCP}}$ preko nastajanja Cr-N nakupine [72]. Udio N između 0,10 wt. % – 0,24 wt. % stabilizira γ_{FCC} fazu što ujedno utječe i na povišenje istezanja ϵ i $R_{p0,2}$ u odnosu na udio N manji od 0,10 wt. % [72,85]. Utjecaj dušika na svojstva je prikazan u tablici 3.

Tablica 3. Utjecaj masenog udjela N na prisutne faze i mehanička svojstva Co-Cr legura [72]

Udio N (wt. %)	0	0,05	0,07	0,10	0,17	0,24
Prisutne faze	$\gamma_{\text{FCC}} - \epsilon_{\text{HCP}}$	$\gamma_{\text{FCC}} - \epsilon_{\text{HCP}}$	$\gamma_{\text{FCC}} - \epsilon_{\text{HCP}}$	γ_{FCC}	γ_{FCC}	γ_{FCC}
$R_{p0,2}$, N/mm²	-	-	-	-	507	587
R_m, N/mm²	-	728	-	-	931	962
ϵ, %	11,5	9,9	17,1	24,1	22,5	20,4

Ugljik C je također bitan legirni element u Co-Cr legurama jer potiče nastajanje precipitata u obliku karbida što dovodi do povišenja čvrstoće i duktilnosti (precipitacijsko očvršnuće) [109,110]. C također ima važnu ulogu u stabilizaciji γ_{FCC} faze te se povećanjem udjela C od 0 wt. % do 0,18 wt. % udio γ_{FCC} faze poveća s 12 % na 30 % mase što utječe na povećanje vrijednosti mehaničkih svojstava (R_m , $R_{p0,2}$), ali s druge strane sniženje istezanja [111]. Optimalan udio C iznosi između 0,05 wt. % - 0,15 wt. % kako bi postigli zadovoljavajuće istezanje uz ostala mehanička svojstva dok povećanjem udjela C do ~ 0,24 wt. % istezanje značajno se snižava [111,112]. Prisutnost C uz ostale legirne elemente (Cr, Fe, W, Mo) dovodi

prilikom toplinske obrade do nastajanja složenih karbida tipa $M_{23}C_6 - \{(Cr, Fe, W, Mo)_{23}C_6\}$ u međudendritičnim prostorima [111,113]. Utjecaj ugljika na svojstva je prikazan u tablici 4.

Tablica 4. Utjecaj masenog udjela C na prisutne faze i mehanička svojstva Co-Cr legura [72]

Udio C (wt. %)	0,05	0,10	0,15	0,19	0,24
Prisutne faze	γ_{FCC}	γ_{FCC}	γ_{FCC}	γ_{FCC}	γ_{FCC}
$R_{p0,2}$, N/mm ²	775	800	900	950	995
R_m , N/mm ²	1300	1400	1350	1330	1300
ϵ , %	37	33	18	12	10

Silicij (Si) i mangan (Mn) se dodaju za poboljšanje viskoznosti legure, dok niobij (Nb) potiče kristalizaciju otopine, stvaranje intermetalne faze i karbida tipa MC [72,109].

Za SLM proizvodnju se primjenjuju prahovi različitih proizvođača i kemijskog sastava, a najčešće vrste upotrebljivanih Co-Cr legura su prikazane u tablici 5 dok su njihova svojstva prikazana u tablici 6. Iz tablica 5 i 6 se može zaključiti kako sve navedene Co-Cr legure zadovoljavaju dentalnu normu HRN EN ISO 22674:2016 što se tiče propisanog kemijskog sastava i minimalnih vrijednosti pojedinih mehaničkih svojstava.

Tablica 5. Prikaz najčešće upotrebljivanih biomedicinskih Co-Cr legura, vrsta primjene i njihov kemijski sastav [17]

Vrsta Co-Cr legure	Vrsta primjene	Kemijski sastav (wt, %)
<i>EOS CoCr SP2</i>	dentalna	Co (63,8), Cr (24,7), Mo (5,1), W (5,4), Si (1), ostalo (< 1.0)
<i>EOS CoCr MPI</i>	medicinska	Co (60 - 65), Cr (26 - 30), Mo (5-7), Si (≤ 1), Mn (≤ 1), Fe ($\leq 0,75$), C ($\leq 0,16$), Ni ($\leq 0,1$)
<i>Reinshaw CoCr DGI</i>	dentalna	Co (63,9), Cr (24,7), Mo (5), W (5,4), Si (1)
<i>SLM Solutions MidiDent</i>	dentalna	Co (ost.), Cr (22,7 - 26,7), Mo (4 - 6), W (4,4 - 6,4), Si (2), Fe (0,5), Mn (0,1), C (0,02), Ni (0,1), B i S (0,1)
<i>SLM Solutions CoCr28Mo6</i>	medicinska	Co (ost.), Cr (27 - 30), Mo (5 - 7), W (0,2), Si (1), Fe (0,75), Mn (1), C (0,35), Ni (0,25), Ni (0,5), Al (0,1) B i S (0,1)
<i>3D Systems Laser Form CoCr (A,B,C) ASTM F75</i>	dentalna i medicinska	Co (ost.), Cr (28,0 - 30,0), Mo (5 - 6), Si (0 - 1,0), Mn (0 - 1,0), Fe (0 - 0,5), C (0 - 0,02)
<i>Concept Laser Remanium star CL</i>	dentalna	Co (60,5), Cr (28), W (9), Si (1,5), ostalo (< 1.0)
<i>BEGO Wirobond C+</i>	dentalna	Co (63,9), Cr (24,7), W (5,4), Mo (5,0), Si (< 1.0), ostalo (≤ 1)
<i>Scheftner Starbond COS</i>	dentalna	Co (59), Cr (25), W (9,5), Mo (3,5), Si (< 1,0), C, Fe, Mn, N (≤ 1)
<i>Scheftner Starbond Easy 30</i>	medicinska	Co (61), Cr (27,5), W (8,5), Si (1,6), C, Fe, Mn (≤ 1)

Tablica 6. Prikaz svojstava najčešće upotrebljivanih dentalnih Co-Cr legura [17]

Svojstvo	<i>EOS SP2</i>	<i>EOS MPI</i>	<i>Reinshaw CoCr DGI</i>	<i>SLM Solutions MidiDent</i>	<i>SLM Solutions CoCr28Mo6</i>	<i>Laser Form CoCr (B)</i>	<i>Concept Laser Remaniumst- ar CL</i>	<i>BEGO Wirobond C+</i>	<i>Scheftner Starbond COS</i>	<i>Scheftner Starbond Easy 30</i>
Gustoća ρ, g/cm³	8,5	8,3	8,3	-	-	8,3	8,6	8,6	8,8	8,5
Vlačna čvrstoća R_m, N/mm²	1350	1100	1076	1415	1215	1445 ± 50	1030	1315	990 - 1250	1090
Istezanje ε, %	3	Min. 20	2,7	4	21	34 ± 6	10	-	2 - 10	15
Modul elastičnosti E, GPa	200	200	224	245	205	230 ± 40	230	215	195 - 200	225
Tvrdoća	420 HV	35 - 45 HRC	430 HV	375 HV	385 HV	26 ± 5	-	-	345 - 490 HV10	425 HV10
Toplinska rastezljivost, K⁻¹	14,3 x 10 ⁻⁶	14,3 x 10 ⁻⁶ -15,1 x 10 ⁻⁶	14,1	-	-	14	14,1 (500 °C)	14,5 (500 °C)	14,4 (600 °C)	14,5 (500 °C)
Interval taljenja, °C	1410 - 1450	1350 - 1430	1375 - 1405	-	-	1350 - 1430	1320 - 1420	1380 - 1420	1305 - 1400	1310 - 1410

4. EKSPERIMENTALNI DIO

Glavni cilj eksperimentalnog dijela je utvrditi utjecaj glavnih parametara prerade SLM-a (snaga lasera, brzina skeniranja i temperatura predgrijavnja radne podloge) na mehanička svojstva i mikrostrukturu dentalne Co-Cr legure.

Predgrijavanje radne podloge je jedan od najvažnijih ulaznih parametara koji se intenzivno proučava u posljednje vrijeme. Do sada su se u istraživanjima upotrebljavale temperature predgrijavanja radne podloge do maksimalnih 400 °C bez promjene ostalih parametara dok se u ovom istraživanju proučavaju temperature do 600 °C u kombinaciji s promjenom ostalih parametara prerade [43,44,52].

Mehanička svojstva koja su se proučavala su: žilavost (KV_a), konvencionalna granica razvlačenja ($R_{p0,2}$), istezanje (ϵ) i savojna čvrstoća (R_{ms}).

4.1. Priprema ispitivanja

Na tržištu je dostupno mnogo različitih vrsta dentalnih Co-Cr metalnih prahova koji zadovoljavaju dentalnu normu HRN EN ISO22674:2016 što je prikazano u tablici 5. Za provedbu istraživanja su bile dostupne tri vrste dentalnih Co-Cr legura prikazanih u tablici 7 te je jedna vrsta odabrana za izradu eksperimentalnih ispitnih uzoraka. Najvažnije svojstvo za odabir vrste dentalnog Co-Cr metalnog praha je tecivost (engl. *Powder flowability*) koja određuje ponovljivost ravnomjernog nanošenja sloja metalnog praha na radnu podlogu SLM uređaja [51].

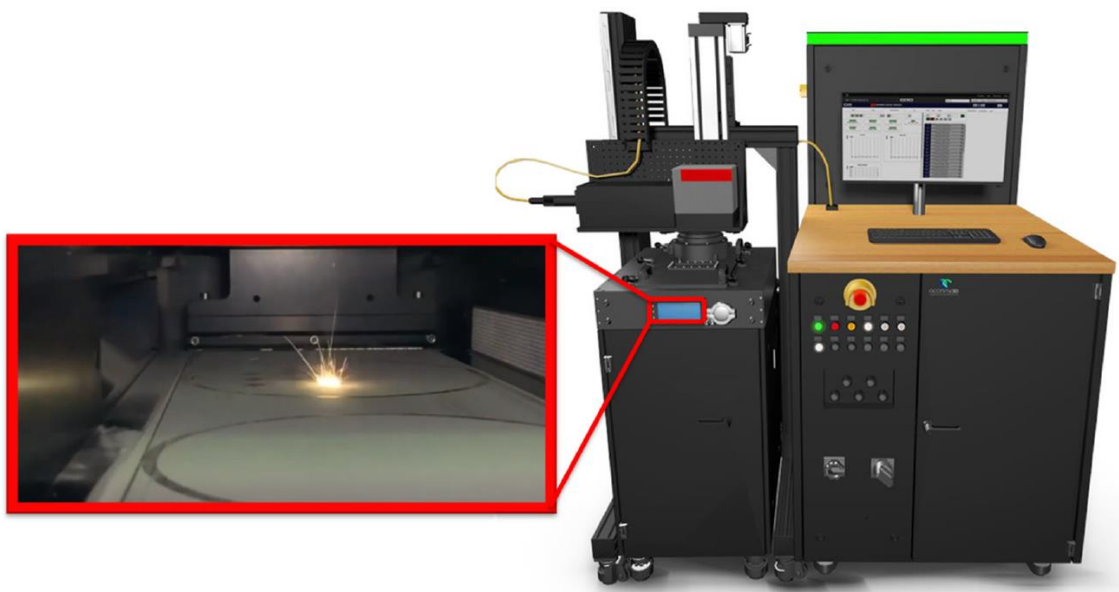
Tablica 7. Kemijski sastav dentalnih Co-Cr prahova za SLM postupak [17]

Vrsta dentalne Co-Cr legure	Kemijski sastav (wt, %)
<i>Wirobond C+</i>	Co (63,9), Cr (24,7), W (5,4), Mo (5,0), Si (< 1,0)
<i>EOS CoCr SP2</i>	Co (63,8), Cr (24,7), Mo (5,1), W (5,4), Si (1), ost. (< 1,0)
<i>Laser Form CoCr (B)</i>	Co (bal.), Cr (28,0 - 30,0), Mo (5,0 - 6,0), Si (0,0 - 1,0), Mn (0,0 - 1,0), Fe (0,0 - 0,5), C (0,0 - 0,02)

Obzirom da je u planu ovog istraživanja prah konstanta čiji utjecaj se nije istraživao, bilo je potrebno odabrati jedan od ta tri praha iz kojeg će se izraditi svi ispitni uzorci. Kao kriterij

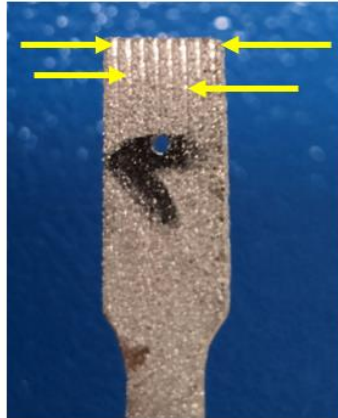
odabira, tj. kao najvažnije svojstvo na temelju kojeg je odabir napravljen je upravo bila tecivost Co-Cr metalnog praha.

Eksperimentalnim ispitivanjem na SLM uređaju (slika 21) je utvrđena bolja tecivost *EOS CoCr SP2* praha prilikom nanošenja na radnu podlogu u odnosu na ostale prahove te je stoga navedeni metalni prah izabran za provedbu ispitivanja. Sve karakteristike *EOS CoCr SP2* su prikazane u prilogu 1. Ostali prahovi (*Wirobond C+* i *Laser Form CoCr (B)*) su imali tendenciju formiranja nakupina po radnoj podlozi što je sprječavalo ravnomjerno nanošenje slojeva praha.



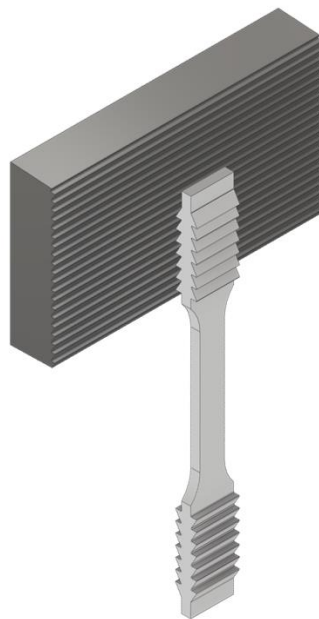
Slika 21. SLM uređaj *AconityMINI* s prikazanom radnom podlogom [114]

Kod preliminarnih ispitivanja statičkim vlačnim ispitivanjem došlo je do klizanja ispitivanih uzoraka iz čeljusti kidalice (slika 22). Pojava klizanja je nastala zbog velike razlike u tvrdoći čeljusti kidalice u odnosu na ispitne uzorke. Naime, dentalne Co-Cr legure posjeduju visoke vrijednosti tvrdoće u odnosu na materijal čeljusti.



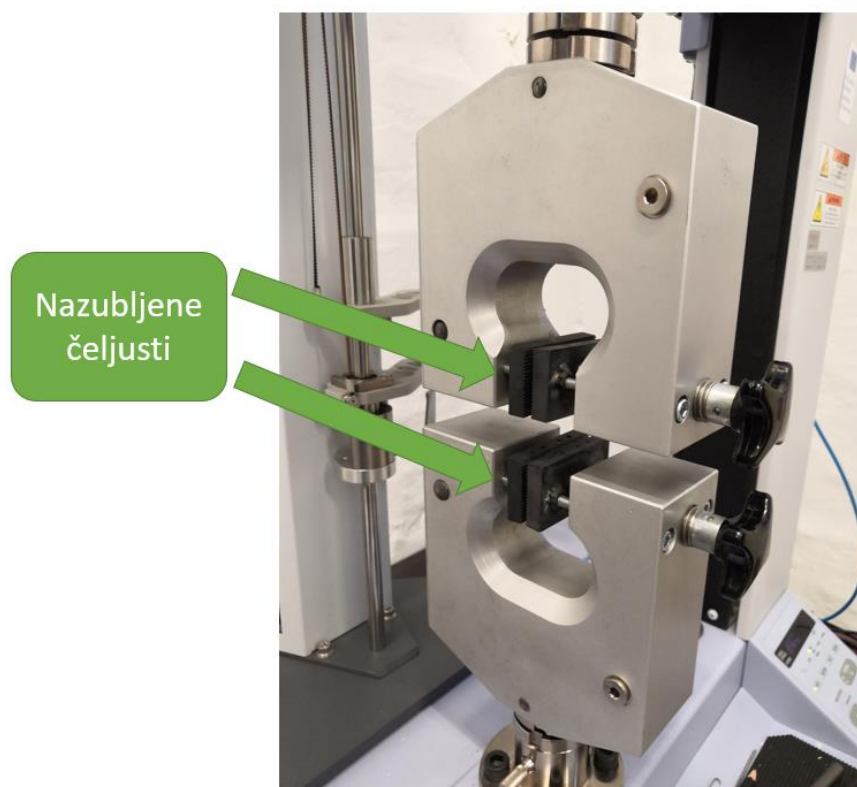
Slika 22. Prikaz oštećenja nastalih klizanjem ispitnog uzorka iz čeljusti kidalice

Kako bi se spriječila pojava klizanja ispitnog uzorka i osigurali normalni uvjeti za provođenje statički vlačnog ispitivanja dizajniran je ispitni uzorak sa zubima na proširenom dijelu i izrađene su aditivnom proizvodnjom nazubljene čeljusti s geometrijom utora posebno prilagođenim zubima na ispitnom uzorku (slika 23).



Slika 23. 3D CAD model pločica čeljusti i ispitnog uzorka sa zubima za statičko vlačno ispitivanje

Nove pločice čeljusti su izrađene iz maraging čelika oznake *MSI* na *EOS M270* uređaju postupkom SLM-a [115]. Pločice su naknadno toplinski obrađene prema preporuci proizvođača u svrhu povišenja tvrdoće [115]. Geometrijom pločica s prilagođenim utorima koji odgovaraju obliku zubiju na proširenom dijelu ispitnog uzorka potpuno je eliminirana neželjena pojava klizanja ispitnog uzorka iz čeljusti kidalice. Na slici 24 su prikazane nazubljene čeljusti ugrađene na kidalicu.



Slika 24. Nazubljene čeljusti ugrađene na kidalicu

4.2. Definiranje plana pokusa

Na temelju provedenih preliminarnih ispitivanja i dostupne literature odabrani su rubni uvjeti parametara prerade za definiranje pokusa, oblik i dimenzije ispitnih uzoraka, dodatna oprema za ispitivanje i vrsta ispitivanja.

Za provedbu pokusa je odabran centralno kompozitni plan pokusa koji ujedno omogućuje modeliranje polinoma II. stupnja i odzivne površine u ovisnosti o različitim parametrima prerade [56,57].

U svrhu određivanja plana pokusa i proučavanja odabrana su 3 faktora (parametri prerade) s njihovim pripadajućim rasponom vrijednosti:

- snaga lasera, $P = 160 \text{ W} - 250 \text{ W}$,
- brzina skeniranja, $v = 700 \text{ mm/s} - 1100 \text{ mm/s}$,
- temperatura predgrijavanja radne podloge, $\vartheta_p = 20 \text{ }^\circ\text{C} - 600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Definiranje centralno kompozitnog plana pokusa, statistička analiza, modeliranje polinoma i odzivne površine provedeno je primjenom programskog paketa *Design Expert® ver. 11.1.2* (*Stat-Ease, Inc.; SAD*).

Ukupno je definirano 17 stanja pokusa (centralna točka se ponavlja tri puta), a razine faktora su prikazane u tablici 8.

Tablica 8. Razine faktora i njihove pripadajuće vrijednosti

Razine	$P, \text{ W}$	$v, \text{ mm/s}$	$\vartheta_p, \text{ }^\circ\text{C}$
-1,682	160	700	20
-1	178	781	137
0	205	900	310
1	231	1018	482
1,682	250	1100	600

Kombinacije parametara prerade SLM-a za sva stanja pokusa su prikazane u tablici 9.

Tablica 9. Stanja centralno kompozitnog plana pokusa s pripadajućim vrijednostima ulaznih parametara SLM-a

Stanje pokusa	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3
	A: Snaga lasera, W	B: Brzina skeniranja, mm/s	C: Temperatura predgrijavanja radne podloge, °C
1	231	1018	137
2	231	781	137
3	205	1100	310
4	178	781	482
5	205	900	600
6	178	781	137
7	178	1018	137
8	205	900	20
9	231	1018	482
10	205	900	310
11	178	1018	482
12	205	700	310
13	231	781	482
14	205	900	310
15	160	900	310
16	205	900	310
17	250	900	310

Kao što je prikazano u tablici 9, ukupno je definirano 17 stanja pokusa koja su dobivena međusobnim variranjem 3 ulazna faktora (parametra prerade): snage lasera, brzine skeniranja i temperature predgrijavanja radne podloge.

Za svako stanje pokusa je proizvedeno 15 ispitnih uzoraka podijeljenih u 3 skupine po 5 ispitnih uzoraka: ispitni uzorci za ispitivanje razvlačenja ($n = 5$), ispitni uzorci za ispitivanje žilavosti ($n = 5$) i ispitni uzorci za ispitivanje savijanja ($n = 5$).

Radi lakše organizacije ispitivanja ispitni uzorci su označeni s oznakom XX-Y-Z gdje je:

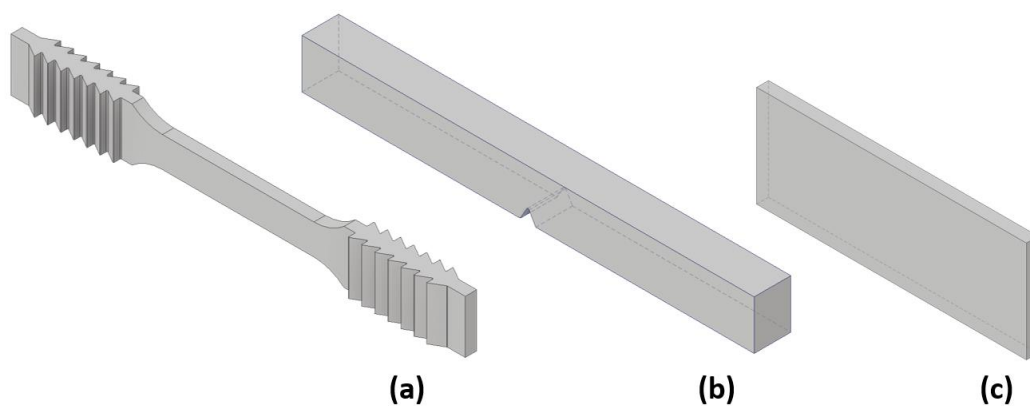
- XX stanje pokusa,
- Y broj ispitnog uzorka,
- Z oznaka ispitivanja: SV (vlačna svojstva), Z (žilavost), SA (savojna svojstva).

Svi ispitni uzorci su prikazani u prilogu 2.

4.3. Izrada ispitnih uzoraka

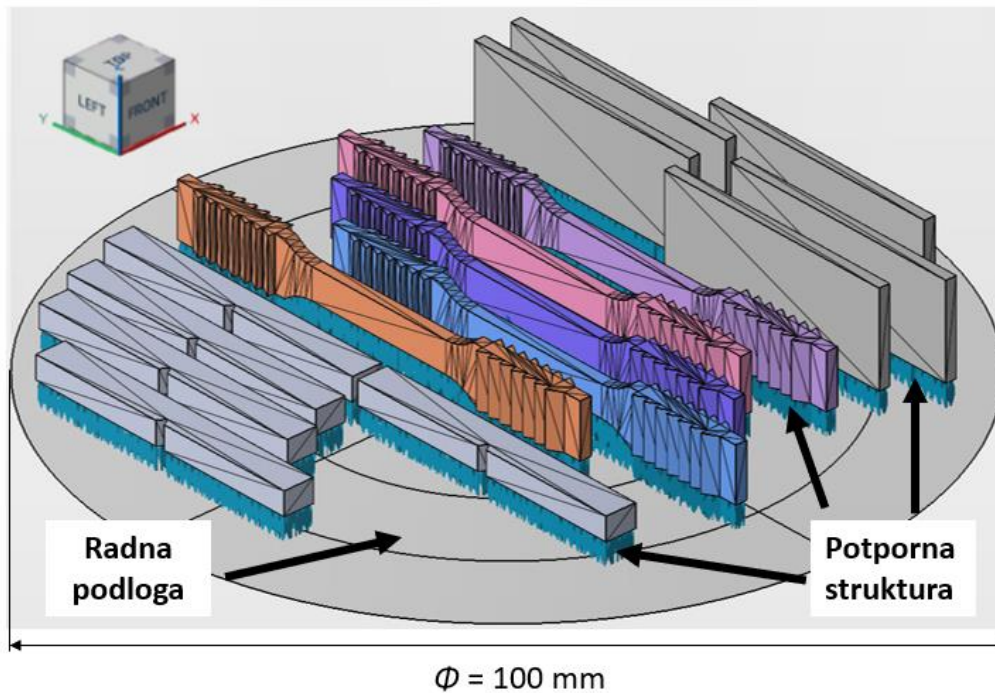
Ispitni uzorci su izrađeni na 3D pisaču *AconityMINI* (*Aconity 3D GmbH*, Herzogenrath, Germany) koji ima potpuno otvoren pristup svim ulaznim parametrima prerade kojima se upravlja preko korisničkog sučelja *AconitySTUDIO* [58].

3D CAD modeli ispitnih uzoraka prikazani su na slici 25. Oblik i dimenzije ispitnih uzoraka za vlačna svojstva i žilavost su nestandardne i posebno su prilagođene veličini radne podloge SLM uređaja dok je ispitni uzorak za savojna svojstva definiran normom HRN EN ISO 22674:2016. Tehnički crtež ispitnog uzorka za vlačno ispitivanje je prikazan u prilogu 3, a ispitnog uzorka za ispitivanje žilavosti u prilogu 4.



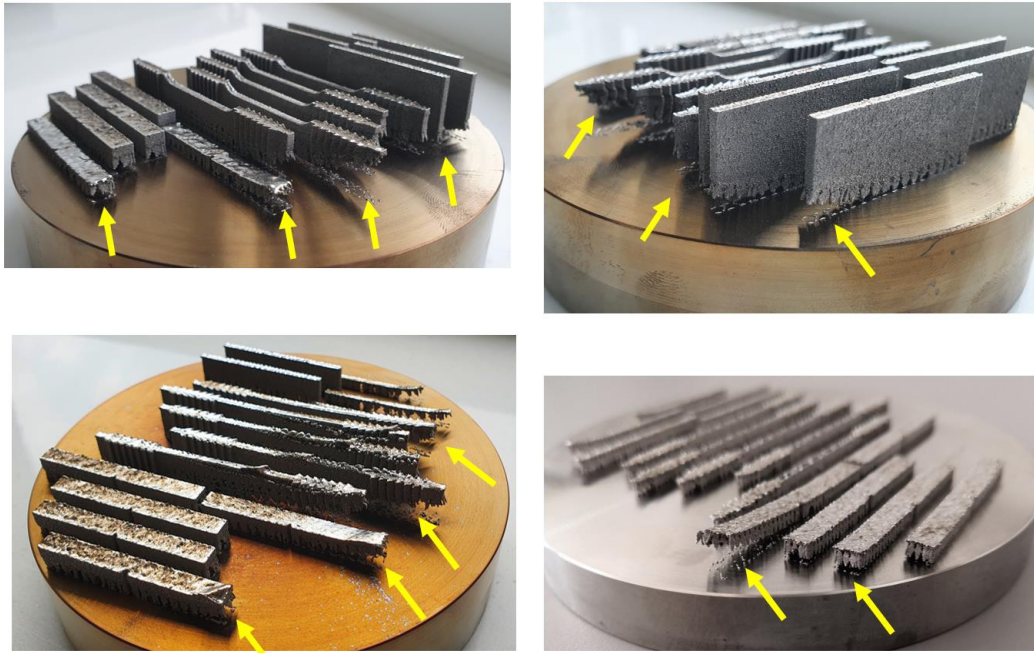
Slika 25. 3D CAD modeli ispitnih uzoraka za ispitivanje mehaničkih svojstava:
a) za ispitivanje vlačnih svojstava, b) za ispitivanje žilavosti,
c) za ispitivanje savojnih svojstava

Priprema 3D CAD modela za SLM tiskanje je provedena pomoću programa *Autodesk Netfabb Premium 2019* (*Autodesk Inc.* San Rafael, SAD). Provelo se detaljno proučavanje i pozicioniranje ispitnih uzoraka na radnu podlogu SLM uređaja promjera $\phi = 100$ mm te odabir vrste potporne strukture. Na slici 26 su prikazani 3D CAD modeli pozicionirani na radnu podlogu.



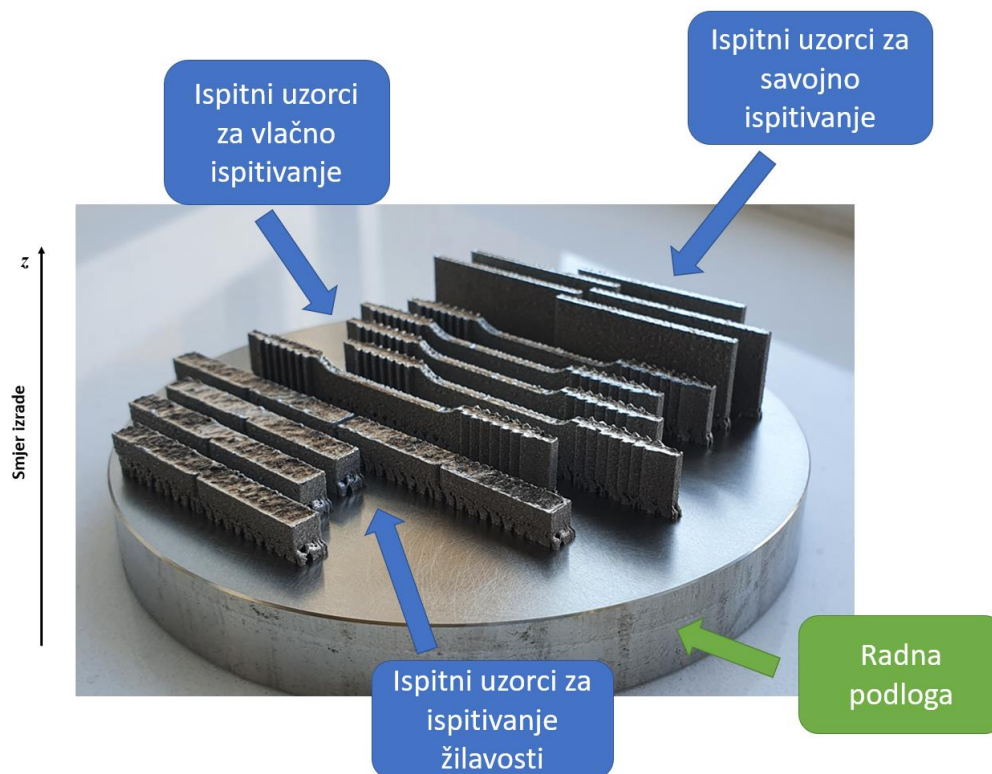
Slika 26. Pozicioniranje ispitnih uzoraka na radnu podlogu s prikazanom potpornom strukturom

Posebna pažnja se usmjerila na odabir vrste potporne strukture jer se kod pokušaja izrade SLM-om prvih stanja pokusa pojavilo odvajanje ispitnih uzoraka od radne podloge (slika 27). Odvajanje ispitnih uzoraka od radne podloge je posljedica velikih iznosa zaostalih toplinskih naprezanja u kombinaciji s pogrešno odabranom potpornom strukturom. Čvrstoća odabrane potporne strukture je bila manjeg iznosa od iznosa zaostalih toplinskih naprezanja uslijed čega dolazi do njezinog pucanja, deformacija ispitnih uzoraka i odvajanja od radne podloge. U tom slučaju, postupak izrade SLM-om se mora prekinuti kako bi se izbjeglo oštećenje lopatice za nanošenje metalnog praha, a takvi ispitni uzorci su neupotrebljivi za ispitivanje i postupak izrade SLM-om se mora provesti ponovno.



Slika 27. Pojava odvajanje ispitnih uzoraka od radne podloge stroja

Kako bi se eliminirao problem, optimirana je nova potporna struktura koja je svojom čvrstoćom neutralizirala negativno djelovanje zaostalih toplinskih naprezanja i samim time pojavu odvajanja ispitnih uzoraka od radne podloge. Ispitni uzorci nakon uspješno provedenog postupka SLM-a su prikazane na slici 28.



Slika 28. Ispitni uzorci za mehanička ispitivanja na radnoj podlozi SLM uređaja nakon izrade

4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava

U ovom istraživanju su provedena slijedeća mehanička ispitivanja: statički vlačno ispitivanje, savojno ispitivanje i ispitivanje žilavosti. Cilj tih ispitivanja je povezivanje i određivanje utjecaja ulaznih parametara prerade SLM-a na dobivena mehanička svojstva materijala.

Statičko vlačno ispitivanje je provedeno u svrhu određivanja istežanja (ε) i konvencionalne granice razvlačenja $R_{p0,2}$ na uređaju *Shimadzu AGS-X* maksimalne sile 10 kN (Kyoto, Japan) s tvornički ugrađenim kontaktnim ekstenzometrom za precizno mjerenje produljenja (početna mjerna duljina je iznosila $L_0 = 10$ mm).

Ispitivanje savojne čvrstoće R_{ms} je provedeno postupkom savijanja u tri točke prema normi HRN EN ISO 22674:2016 na uređaju *Shimadzu AGS-X* maksimalne sile 10 kN (Kyoto, Japan).

Ispitivanje žilavosti KV_a je provedeno na ispitnim uzorcima s V zarezom na Charpy-evom batu (*Karl Frank GmbH*, Weinheim-Birkenau, Germany) s razmakom između oslonaca $L = 21$ mm.

Vrijednosti LED -a su izračunate na temelju jednadžbe 1 i definiranih ulaznih parametara prerade iz tablice 9.

Aritmetičke sredine i standardne devijacije ($n = 5$) rezultata mjerenja mehaničkih svojstava su prikazane u tablici 10.

Tablica 10. Aritmetička sredina ($n = 5$) mehaničkih svojstava s pripadajućim standardnim devijacijama

Stanje pokusa	LED	KV_a	ε	$R_{p0,2}$	R_{ms}
	J/mm ²	kJ/m ²	%	N/mm ²	N/mm ²
1	125	198 ± 9	9,2 ± 1,9	742 ± 54	1281 ± 22
2	164	171 ± 13	7,7 ± 0,5	845 ± 36	1304 ± 12
3	104	215 ± 8	15,9 ± 0,2	884 ± 13	1578 ± 67
4	128	173 ± 13	6,5 ± 0,3	873 ± 19	1212 ± 41
5	127	119 ± 7	9,1 ± 0,8	745 ± 92	1126 ± 24
6	128	146 ± 10	10,4 ± 1	857 ± 45	1468 ± 11
7	98	128 ± 8	11,2 ± 0,9	773 ± 37	1292 ± 66
8	127	169 ± 2	10,8 ± 1,8	919 ± 92	1161 ± 37
9	125	194 ± 7	9 ± 0,3	981 ± 38	1488 ± 29
10	127	158 ± 12	12,2 ± 0,6	822 ± 70	1523 ± 46
11	98	157 ± 12	6,5 ± 1	783 ± 41	1122 ± 78
12	163	166 ± 18	6,2 ± 0,8	962 ± 28	1530 ± 70
13	164	188 ± 7	6,7 ± 0,7	924 ± 8	1527 ± 40
14	127	165 ± 20	6,8 ± 1,4	719 ± 33	1472 ± 33
15	99	136 ± 23	7,6 ± 1,3	653 ± 30	994 ± 43
16	127	183 ± 4	7,3 ± 0,9	748 ± 64	1327 ± 23
17	154	187 ± 6	8,3 ± 2	694 ± 76	1603 ± 23

Svi dijagrami dobiveni mehaničkim ispitivanjima su prikazani u prilogu 5 i 6.

Mjerenje tvrdoće HV1 je provedeno na uređaju *ZwickRoell ZHV μ -ST* (*Indentec Ltd*, West Midlands, UK) na poprečnom i uzdužnom presjekom sukladno normi HRN EN ISO 6507-1:2018. Rezultati aritmetičke sredine tvrdoće HV1 uz pripadajuću standardnu devijaciju su prikazani u tablici 11.

Tablica 11. Aritmetička sredina tvrdoće ($n = 5$) HV1 za sva stanja pokusa

Stanje pokusa	Tvrdoća, HV1	
	Poprečno	Uzdužno
1	370 ± 10	418 ± 12
2	373 ± 22	358 ± 3
3	366 ± 10	361 ± 12
4	408 ± 6	357 ± 3
5	406 ± 8	413 ± 7
6	354 ± 6	379 ± 11
7	369 ± 13	394 ± 20
8	443 ± 15	396 ± 6
9	376 ± 16	382 ± 12
10	360 ± 6	360 ± 7
11	371 ± 8	379 ± 12
12	380 ± 3	348 ± 9
13	381 ± 8	389 ± 8
14	369 ± 18	420 ± 12
15	358 ± 6	361 ± 7
16	397 ± 11	381 ± 16
17	385 ± 10	353 ± 3

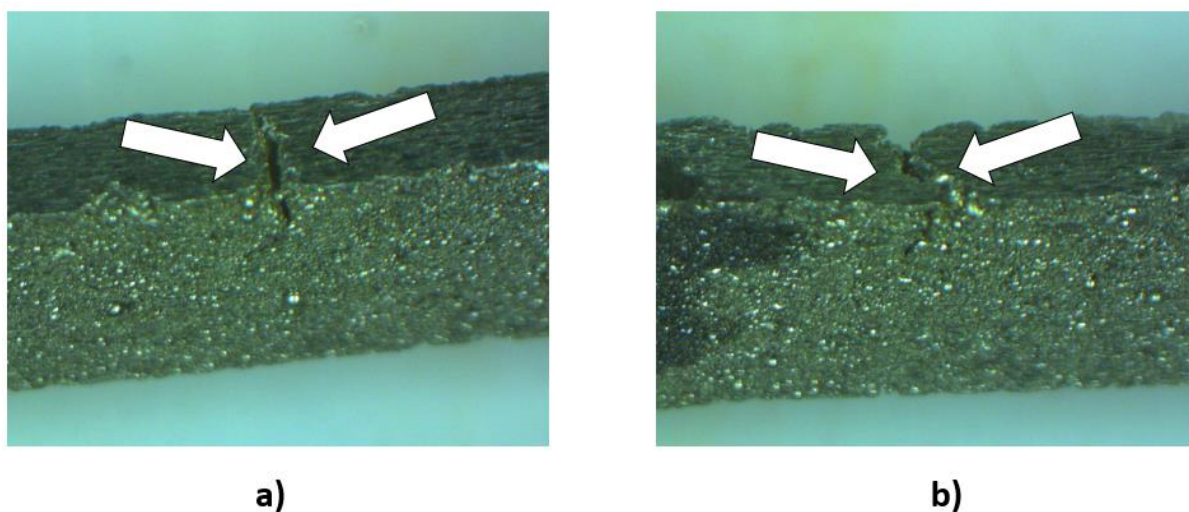
5. ANALIZA STRUKTURE SLM TISKANIH UZORAKA

U svrhu utvrđivanja utjecaja ulaznih parametara prerade SLM-a na svojstva tiskanih ispitnih uzoraka provedene su kompleksne analize struktura. Te analize uključuju analizu makrostrukture, mikrostrukture pomoću svjetlosnog i skenirajućeg elektronskog mikroskopa, rendgensku difrakciju (XRD) te EBSD (engl. *Electron Backscatter Diffraction*) analizu. U poliranom stanju određen je oblik, veličina i udio pojedinih grešaka. U nagriženom stanju su analizirana mjesta prolaska laserske zrake i njezine karakteristike dok je XRD i EBSD analizom provedena karakterizacija kristalnih zrna te kvalitativno i kvantitativno određen udio pojedinih faza.

5.1. Analiza kvalitete dobivenih ispitnih uzoraka

Kvaliteta dobivenih ispitnih uzoraka je analizirana pomoću povećala te na stereomikroskopu *Mantis Elite – Cam HD* (*Vision Engineering, UK*). Svi ispitni uzorci su detaljno analizirani nakon SLM tiskanja na radnoj podlozi i nakon odvajanja ispitnih uzoraka s radne podloge SLM uređaja. Odvajanje ispitnih uzoraka s radne podloge SLM uređaja je provedeno pomoću tračne pile.

Analizom je utvrđeno da je kod ispitnih uzoraka iz stanja pokusa 14 oznaka 14-3-SV i 14-4-SV nastala površinska pukotina (slika 29) što je posljedica visokih zaostalih toplinskih napreznja [116]. Kada je iznos zaostalih toplinskih napreznja viši od čvrstoće materijala ispitni uzorak ne može apsorbirati taj iznos napreznja te dolazi do pojave pukotina. Kod ostalih stanja pokusa nisu uočene površinske pukotine. Ponovljen je postupak SLM tiskanja samo dva ispitna uzorka kod kojih su uočene površinske pukotine.

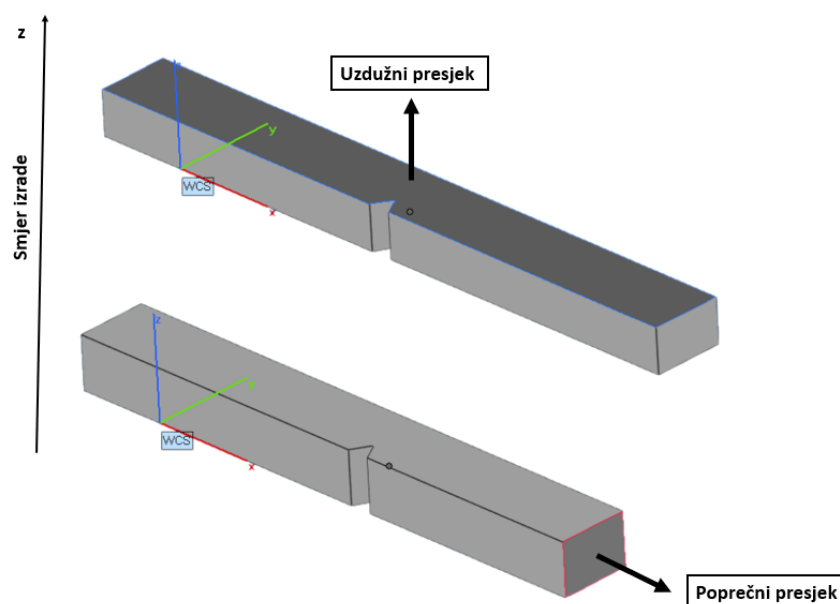


Slika 29. Površinske pukotine: a) ispitni uzorak 14-3-SV; b) ispitni uzorak 14-4-SV

5.2. Analiza mikrostrukture

Analiza mikrostrukture provedena je na ispitnim uzorcima za ispitivanje žilavosti u poliranom i nagriženom stanju. Mikrostruktura je analizirana u dva međusobno okomita presjeka, uzdužnom i poprečnom presjek (slika 30).

Ti ispitni uzorci su izabrani jer su tijekom ispitivanja bili podvrgnuti minimalnim deformacijama koncentriranim na površini uzdužnog presjeka V zarez, za razliku od ostalih ispitnih uzoraka te su stoga odabrane za analizu mikrostrukture.



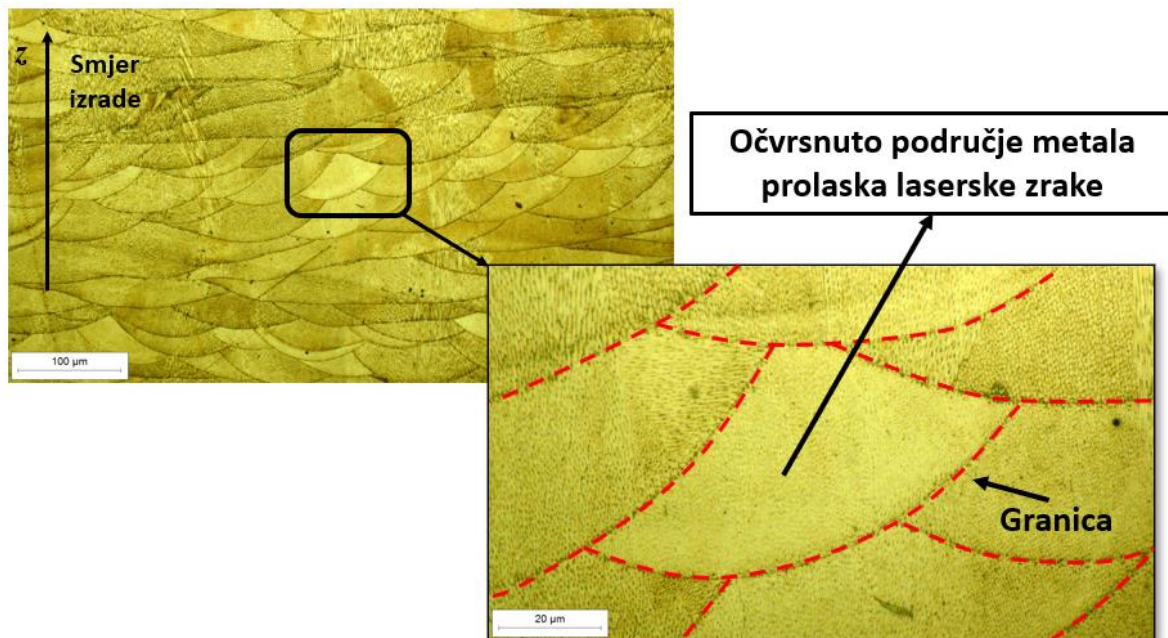
Slika 30. Shematski prikaz odabranih mjesta za analizu mikrostrukture

Ispitni uzorci su pripremljeni preporučenom metalografskom procedurom za dentalne Co-Cr legure (izrezivanje, oblaganje, brušenje, poliranje i elektrokemijsko nagrivanje) na uređajima *Mecapress 3* i *Mecatech 250* (*Presi*, Eybens, Francuska).

Mikrostruktura u poliranom i nagrivanom stanju je analizirana na svjetlosnom mikroskopu *OLYMPUS GX51F-5* s integriranom *Olympus DP-25 CCD* kamerom (*Olympus Corporation*, Shinjuku City, Tokio, Japan) dok je analiza pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) provedena na uređaju *TESCAN VEGA TS5136LS WITH EDS* (*TESCAN*, Brno, Republika Češka).

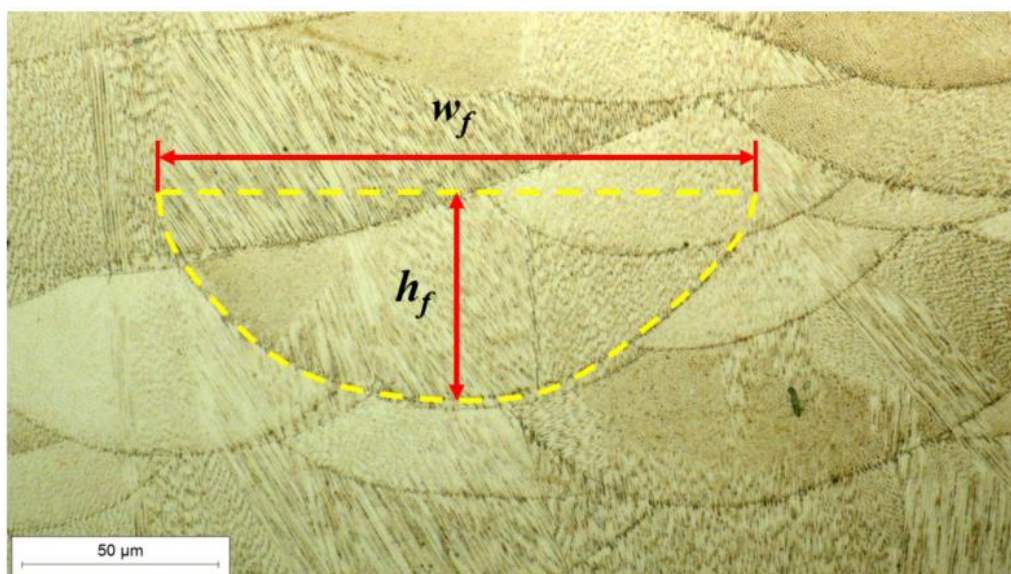
Struktura je u poprečnom presjeku analizirana na površini i u sredini svih ispitnih uzoraka. Na poprečnom presjeku ispitnih uzorka u nagrivanom stanju (slika 31) je analizirano očvrstnuto područje metala prolaska laserske zrake i njegove karakteristike kao što je opisano u poglavlju 2.2. i na slici 10. Analizom je utvrđeno da je kod svih ispitnih uzoraka u poprečnom presjeku,

bez obzira na ulazne parametre, vidljiv lučni oblik na mjestima prolaska laserske zrake s jasno vidljivim granicama tj. vidljivim slojevima koji su nastali taloženjem sloj na sloj dentalnog Co-Cr metalnog praha.



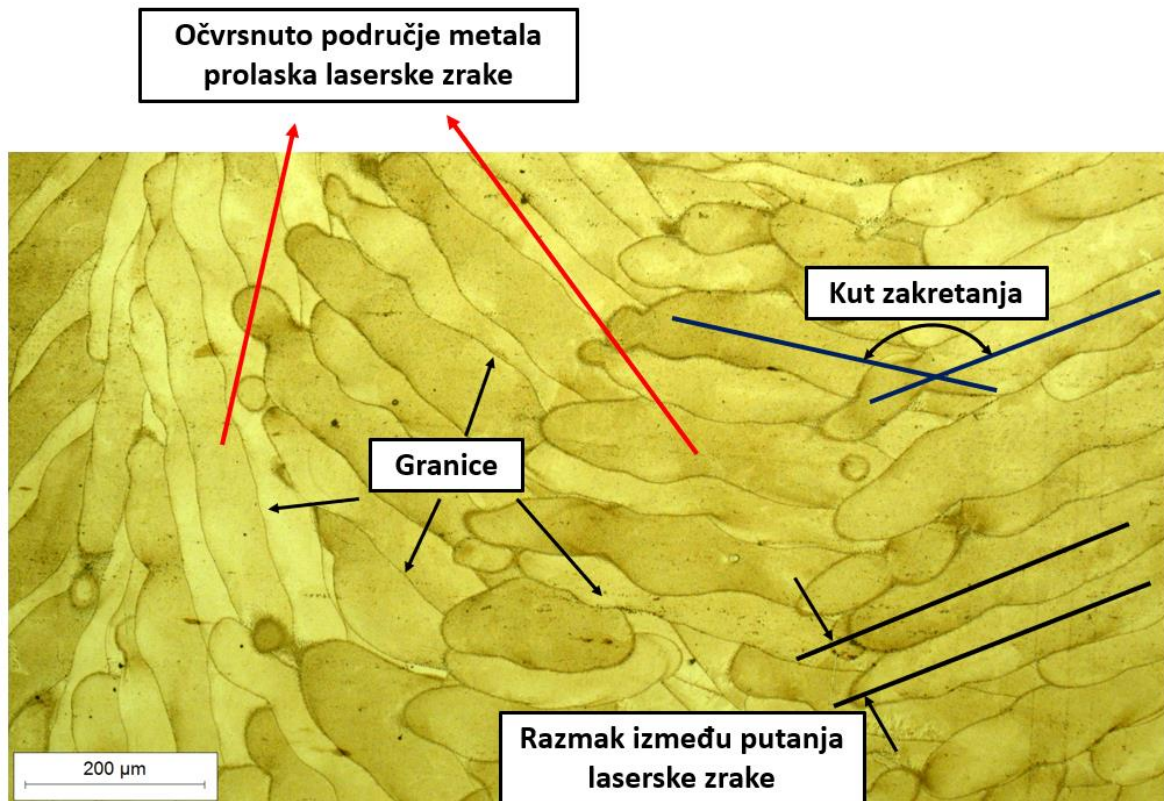
Slika 31. Prikaz očvrnutog područja metala prolaska laserske zrake i granice između njih u poprečnom presjeku ispitnog uzorka 13-2-Z

S obzirom da dimenzije očvrnutog područja metala prolaska laserske zrake ovise o samim ulaznim parametrima, a na slici 32 prikazane su konačne dimenzije (w_f i h_f) ispitnog uzorka 14-2-Z kao što je opisano u poglavlju 2.2.



Slika 32. Konačne dimenzije očvrnutog područja metala prolaska laserske zrake prikazane na poprečnom presjeku ispitnog uzorka 14-2-Z

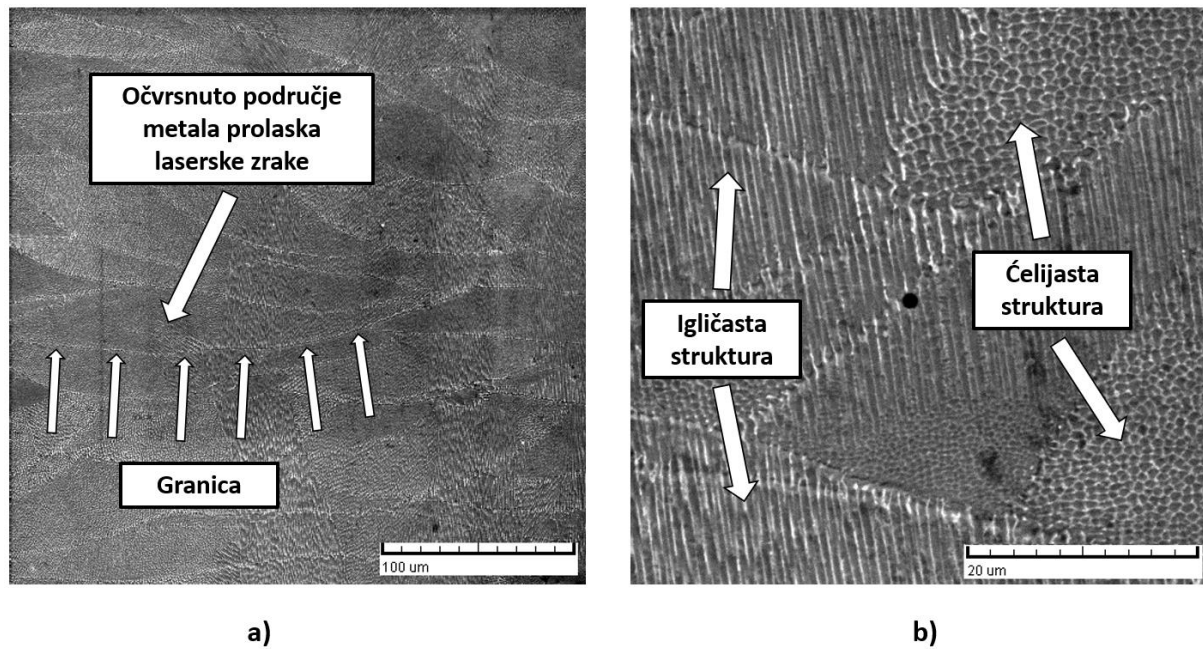
Na slici 33 je prikazan uzdužni presjek ispitnog uzorka u nagriženom stanju s označenim očvrnutim područjima metala prolaska laserske zrake, granicama između njih, kutom rotacije koji je određen strategijom skeniranja i razmakom između putanja laserske zrake.



Slika 33. Prikaz uzdužnog presjeka ispitnog uzorka 11-2-Z s označenim karakteristikama

Analizom svih ispitnih uzoraka je utvrđeno da svi posjeduju sličnu mikrostrukturu u poprečnom i uzdužnom presjeku bez jasnih razlika između njih, tj. ulazni parametri prerade značajno ne utječu na mikrostrukturne karakteristike u nagriženom stanju.

Na slici 34 a) je prikazan poprečni presjek mikrostrukture ispitnog uzorka dobivenog pomoću SEM-a. Analizom je utvrđena sitnozrnata dendritna mikrostruktura. Analizirani su svi ispitni uzorci te je utvrđeno da posjeduju sitnozrnatu dendritnu [41,117] mikrostrukturu bez obzira na ulazne parametre.



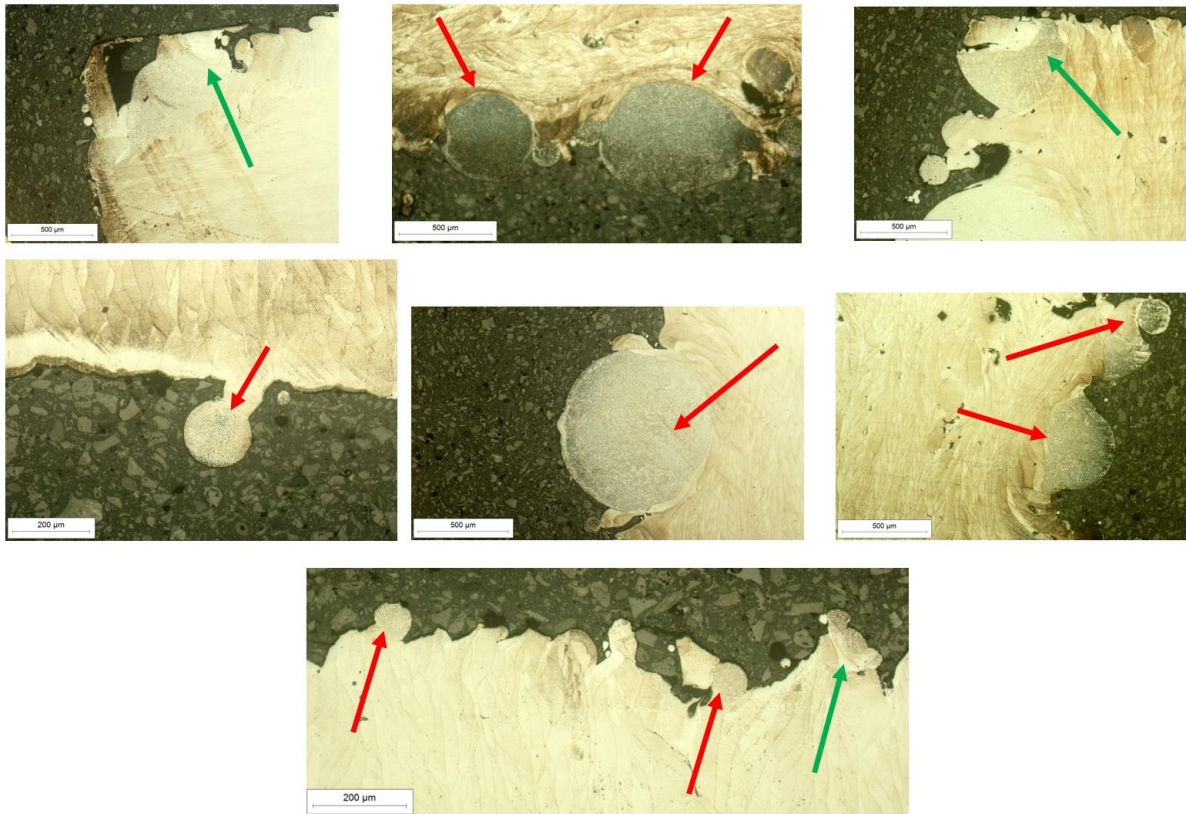
Slika 34. Analiza poprečnog presjeka mikrostrukture ispitnih uzoraka 5-4-Z: a) očvrsnuto područje metala prolaska laserske zrake; b) dendritna mikrostruktura s igličastom ili ćelijastom strukturom; SEM

Dentalne Co-Cr legure izrađene postupkom SLM-a posjeduju sitnozrnatu ćelijasto-dendritnu mikrostrukturu koja nastaje uslijed vrlo visokih brzina hlađenja i skrućivanja tijekom procesa izrade postupkom SLM-a [13], što rezultira višim vrijednostima konvencionalne granice razvlačenja $R_{p0,2}$, vlačne čvrstoće R_m i tvrdoće, ali smanjenjem duktilnosti u odnosu na konvencionalne postupke proizvodnje [118].

Na slici 34 b) je prikazana igličasta struktura koja predstavlja poprečni presjeka ćelijaste strukture zbog toga jer u mikrostrukтури ispitnih uzorka nema uniformnog jednoosnog rasta ćelijaste strukture zbog različitih nekontroliranih temperaturnih gradijenata tijekom postupka SLM-a, odnosno igličasta struktura predstavlja uzdužni presjek ćelijaste strukture [41,96].

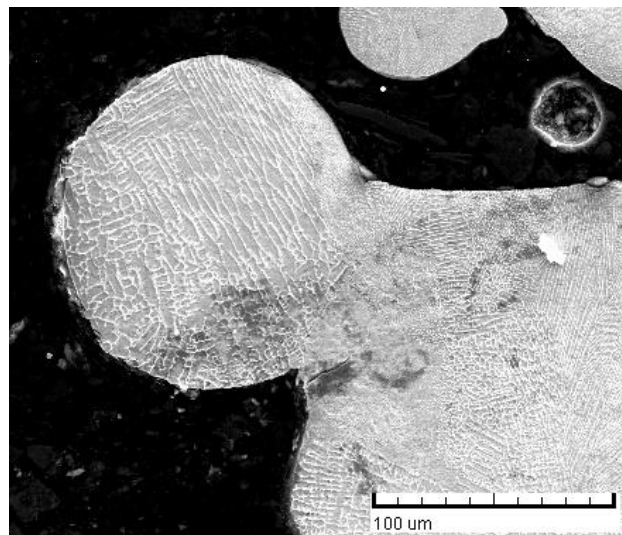
Tijekom analize ispitnih uzoraka pronađeno je niz različitih grešaka u mikrostrukтури koje su detaljno analizirane.

Detaljnomo analizom površine svih ispitnih uzoraka za ispitivanje žilavosti u poliranom i nagriženom stanju je utvrđeno da se kod svih ispitnih uzoraka bez obzira na ulazne parametre prerade pojavljuju površinske greške (slika 35) u obliku sinteriranih čestica i nepotpuno rastaljenih slojeva. Navedene površinske greške uzrokuju više vrijednosti površinske hrapavosti (R_a) nakon SLM izrade u odnosu na konvencionalne načine proizvodnje te se stoga nakon postupka SLM-a najčešće provodi naknadna obrada brušenjem i poliranjem [108,119].



Slika 35. Primjer grešaka u mikrostrukтури ispitnih uzoraka: sinterirane čestice (crvene strelice) i nepotpuno rastaljeni slojevi (zelene strelice)

Neke od pronađenih površinskih grešaka karakterizira dendritna mikrostruktura kako je prikazano na slici 36.



Slika 36. Sinterirana čestica na površini ispitnog uzorka 8-3-Z s dendritnom mikrostrukturom, SEM Analizom su pronađene greške u centralnom dijelu. Na postupak SLM-a utječe mnogo ulaznih parametara prerade o kojima ovisi pojava različitih grešaka i njihov udio u mikrostrukтури. Iako

se postupak SLM-a kod metala odvija u inertnoj atmosferi Ar ili N₂ s visokom snagom laserske zrake, stvaranje oksida, poroziteta i različitih vrsta uključina se ne može u potpunosti izbjeći [31,40].

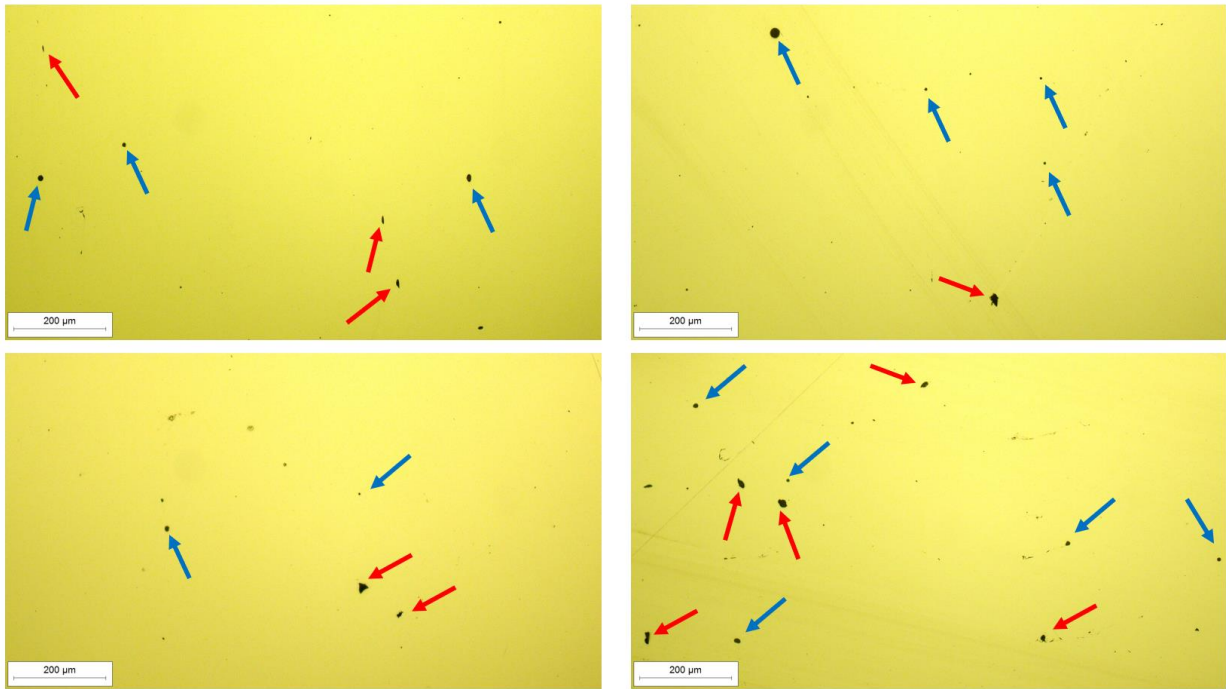
Detektirane su greške u mikrostrukтури:

- poroziteti i nečistoće (pravilnog i nepravilnog oblika),
- područja nepotpunog protaljivanja (LOF),
- mikropukotine.

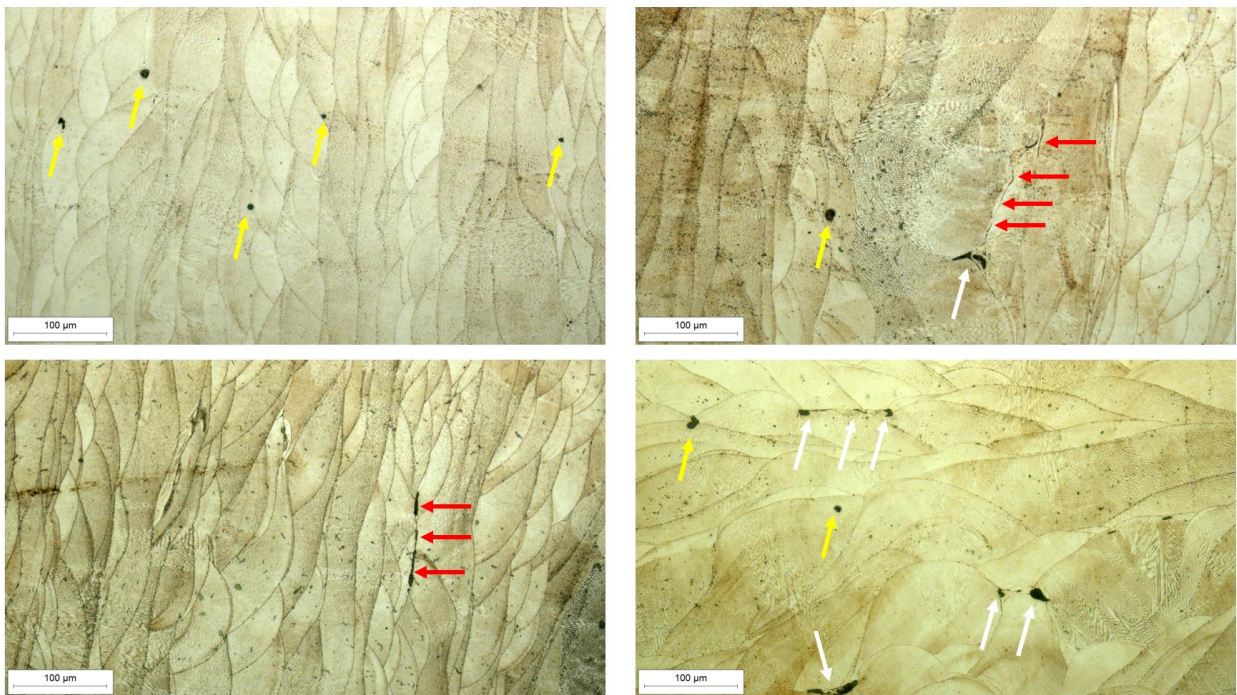
Navedene greške nastaju zbog apsorpcije i prijenosa topline nastale snagom laserske zrake, brzog nekontroliranog taljenja i naknadnog hlađenja uz nekontrolirano skrućivanje materijala i isparavanja elemenata u strukturi [31].

Izazov s kojim se suočava SLM tehnologija je sposobnost postizanja homogenih mikrostruktura i svojstava. Značajni temperaturni gradijenti u taljevini, lokalna odstupanja u obliku taljevine, taloženje slojeva, planarno kretanje laserske zrake i jednoosno nanošenje sloja metalnog praha doprinose stvaranju anizotropne mikrostrukture [117].

Navedene greške negativno utječu na mehanička svojstva proizvoda što ograničava njihovu primjenu. Uz navedene greške mogu se pojaviti i ostali nedostaci u strukturi kao što su metalni uključci, segregacije i zaostala toplinska naprezanja [31,41,78].



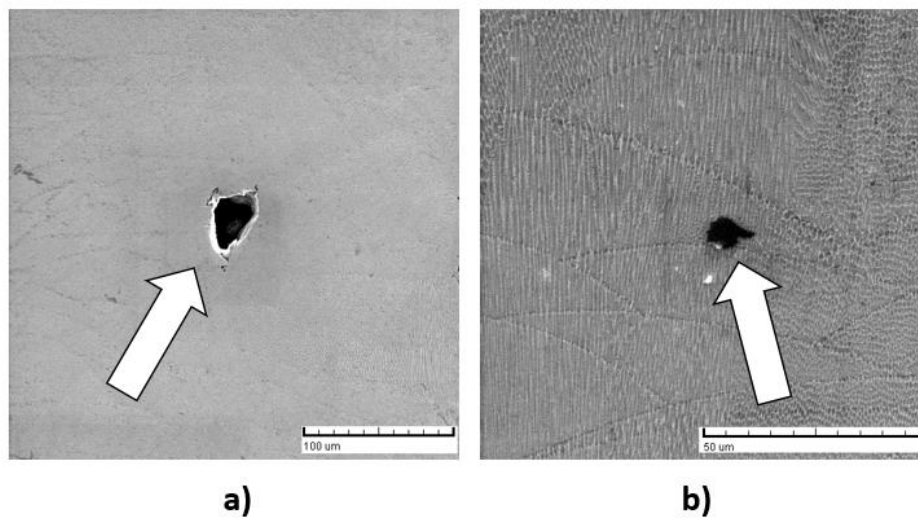
Slika 37. Primjer poroziteta ispitnih uzoraka u poliranom stanju, poprečni presjek: pravilni oblik poroziteta (plave strelice) i nepravilan oblik poroziteta (crvene strelice)



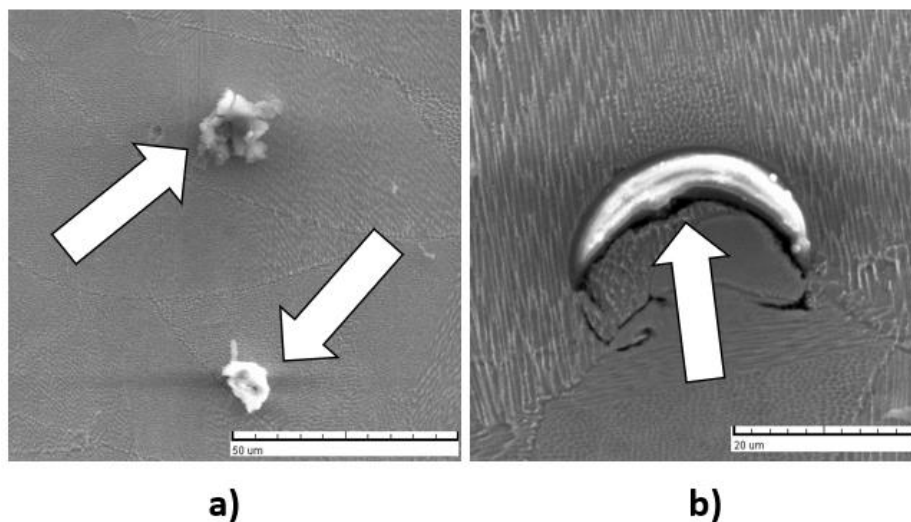
Slika 38. Primjer grešaka u mikrostrukтури ispitnih uzoraka u nagriženom stanju, poprečni presjek: porozitet (žute strelice), područja nepotpunog taljenja (bijeje strelice) i pukotine (crvene strelice)

Poroziteti su najčešće mala područja pravilnog (sferičnog) oblika kao što je prikazano na slikama 37 (plavim strelicama) i 38 (žutim strelicama), ali se često pojavljuju i poroziteti nepravilnog oblika označeni crvenim strelicama na slici 37 i 38 te bijelim strelicama na

slici 38. Porozitet najčešće nastaje kada plin (mjhurići) ostane zarobljen u taljevini. Zbog visoke temperature taljevine topljivost plina u rastaljenom metalu je visoka te uslijed visoke brzine hlađenja tijekom samog procesa skrućivanja, otopljeni plin nema dovoljno vremena da može difundirati s površine taljevine prije nego što nastupi proces skrućivanja [79]. Ovakvi primjeri poroziteta su općenito rezultat zarobljenih plinova u taljevini uslijd velikog unosa energije i nestabilnih uvjeta samog procesa. Poroziteti su nasumično raspoređeni u strukturi materijala te ih je teško potpuno ukloniti. Na slikama 39 i 40 su prikazani poroziteti i nemetalne uključine (oksidi) analizirani pomoću SEM-a.

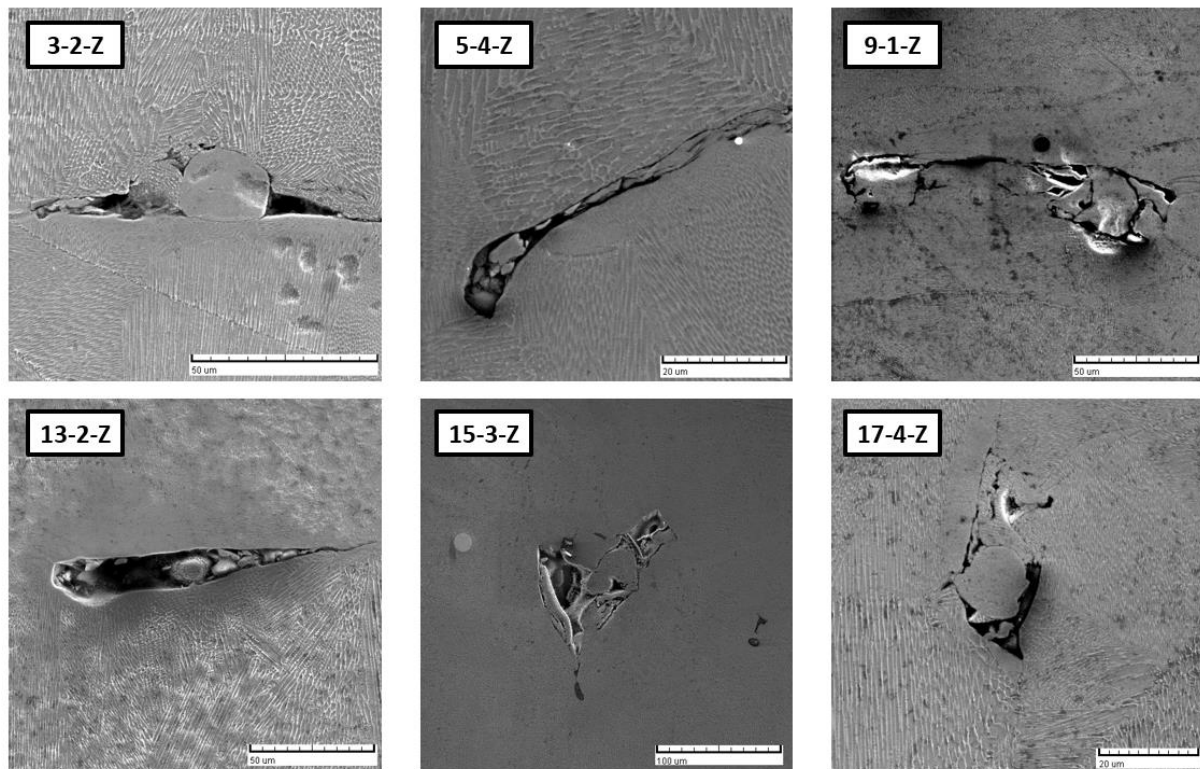


Slika 39. Porozitet u mikrostrukturi ispitnog uzorka: a) 15-3-Z, b) 5-4-Z, SEM



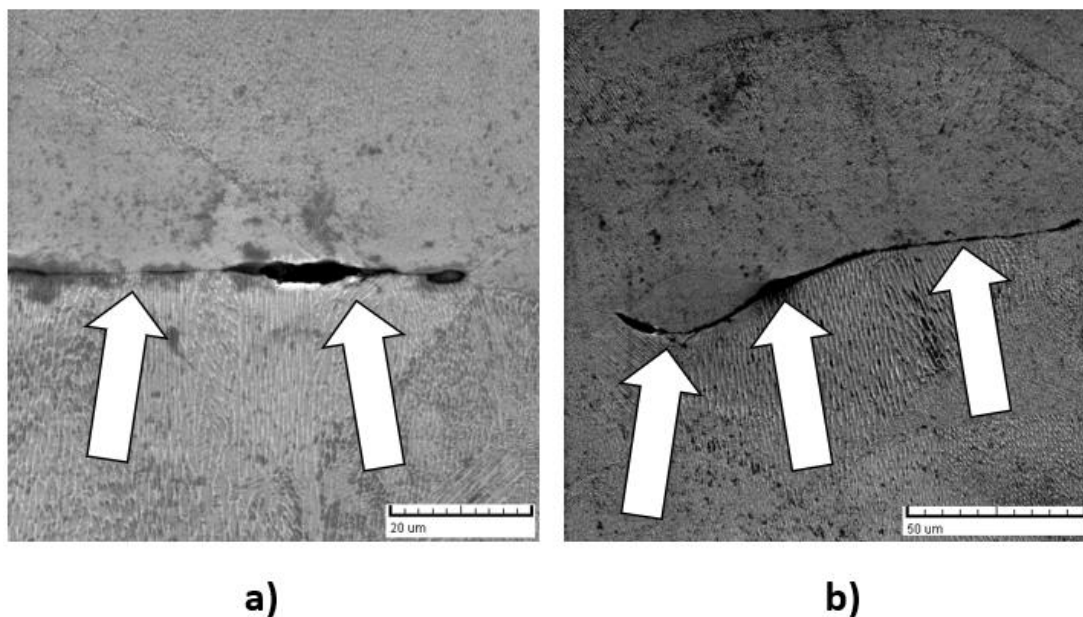
Slika 40. Primjer neželjenih uključina bogatih silicijem u mikrostrukturi ispitnog uzorka: a) 5-4-Z, b) 3-2-Z, SEM

Područja nepotpunog taljenja (LOF) su najčešće posljedica premalog unosa energije tijekom taljenja određenog sloja metalnog praha [31]. Područja nepotpunog taljenja (slika 41) nastaju zbog necjelovitog taljenja metalnog praha na prethodni sloj koji je u potpunosti rastaljen te dolazi do nedostatnog preklapanja. U SLM-u laserska zraka tali metalnih prah liniju po liniju (sloj po sloj) te ako je LED nizak širina taljevine je manja, što dovodi do nedovoljnog preklapanja taljevina prema slici 15. Nedovoljno preklapanje uzrokuje nastajanje nerastaljenog praha između prolaza laserske zrake te je u procesu taloženja novog sloja teško potpuno ponovo rastaliti te prahove te kao posljedica nastaju područja nepotpunog taljenja. S druge strane ako je snaga lasera premala da bi uzrokovala dovoljnu dubinu prodiranja taljevine zbog lošeg međuslojnog povezivanja, može također doći do pojave LOF [31,77,120].



Slika 41. Primjeri područja nepotpunog taljenja kod različitih ispitnih uzoraka, SEM

Metalni prahovi su prilikom postupka SLM-a podvrgnuti brzom taljenju i skrućivanju te brzina hlađenja taljevine doseže vrijednosti 10^4 K/s – 10^6 K/s [52,121] što za posljedicu ima istovremeno stvaranje velikog temperaturnog gradijenta i zaostalih toplinskih naprezanja što doprinosi nastajanju i širenju pukotina (slika 42) u makro i mikrostrukтури [122].



Slika 42. Primjer mikropukotina u mikrostrukтури ispitnog uzorka: a) 15-1-Z, b) 17-2-Z, SEM

Analizom mikrostrukture u poliranom i nagriženom stanju je utvrđeno kako se kod svih ispitnih uzoraka pojavljuju tipične greške u mikrostrukтури (poroziteti, oksidi, područja nepotpunog taljenja i pukotine).

Prema provedenim analizama mikrostrukture može se zaključiti kako su različite greške nasumično raspoređene po poprečnom presjeku i ne postoji nikakva zakonitost pojavljivanja dok su područja nepotpunog taljenja i pukotine najčešće pojavljuju između prolaska laserske zrake.

5.3. Detaljna analiza izdvojenih ispitnih uzoraka

Analizom mikrostrukture u poliranom i nagriženom stanju svih uzoraka ustanovljeno je kako nema značajnih razlika između njih u poprečnom i uzdužnom presjeku. Zbog toga nije bilo moguće na adekvatan način povezati i kvantificirati utjecaj ulaznih parametara SLM-a na mikrostrukтуру, a samim tim i na mehanička svojstva. Zbog svega navedenog se pristupilo detaljnoj analizi.

U svrhu detaljne analize izdvojeno je pet ispitnih uzoraka kod kojih će se u poprečnom smjeru provesti detaljne analize mikrostrukture koje obuhvaćaju: određivanje udjela poroziteta, analiza masenog udjela C prije i nakon postupka SLM-a, određivanje udjela pojedinih faza pomoću XRD analize, proučavanje oblika, orijentacije i veličine kristalnih zrna pomoću EBSD analize.

Ispitni uzorci za detaljnu analizu su odabrani na temelju dva mehanička svojstva koja su veoma važna kod dentalne primjene, žilavost i savojna čvrstoća. Razlog tome je što se tijekom funkcijskih i nefunkcijskih kretnji donje čeljusti i kontakata antagonističkih zuba razlikuju tri vrste opterećenja: tlak, vlak i smik. Zadaća Co-Cr materijala dentalnog nadomjeska je oduprijeti se djelovanju navedenih sila, a posebno u slučaju mosnih konstrukcija koje nadoknađuju jedan ili više izgubljenih zuba pri čemu je konstrukcija manjeg ili većeg raspona. Funkcijska trajnost fiksnoprotetskog nadomjeska definirana je estetskim i mehaničkim svojstvima njegova gradivna materijala. U slučaju metal-keramičkog nadomjeska Co-Cr osnova predstavlja nosivi dio konstrukcije koji je odgovoran za savojnu čvrstoću nadomjeska i njegovu žilavost obzirom da je dentalna keramika krhka.

Na temelju navedenih kriterija iz tablice 10 su odabrani ispitni uzorci iz stanja pokusa pod brojem 3, 5, 15, 16 i 17.

5.3.1. Određivanje udjela poroziteta i analiza masenog udjela C

S obzirom da je općepoznato kako udio poroziteta utječe na mehanička svojstva materijala, a iz tablice 10 je vidljivo kako između izdvojenih ispitnih uzoraka iz stanja pokusa 3, 5, 15, 16 i 17 postoje značajne razlike u vrijednostima KV_a i R_{ms} najprije se provelo određivanje udjela poroziteta.

Udio poroziteta je određen pomoću programa *ImageJ (LOCI, Sveučilište u Wisconsinu, SAD)* na temelju slika mikrostrukture u poliranom stanju.

Udio poroziteta (tablica 12) se značajno razlikuje među ispitnim uzorcima. U ispitnim uzorcima iz stanja pokusa 5 i 15 određen je značajno veći udio poroziteta u odnosu na ostale ispitne uzorke iz stanja pokusa 3, 16 i 17.

Tablica 12. Aritmetička sredina ($n = 5$) udjela poroziteta s pripadajućim standardnim devijacijama izdvojenih ispitnih uzoraka iz stanja pokusa 3, 5, 15, 16 i 17

	Stanje pokusa 3	Stanje pokusa 5	Stanje pokusa 15	Stanje pokusa 16	Stanje pokusa 17
Udio poroziteta, %	0,11 ± 0,05	4,07 ± 0,31	3,99 ± 0,48	0,37 ± 0,06	0,12 ± 0,03

Kod dentalnih Co-Cr legura značajan utjecaj na mikrostrukturu i u konačnici mehanička svojstva ima udio C kao što je opisano u poglavlju 3.1. Zbog navedenog je provedeni postupak

određivanja masenog udjela C u polaznom Co-Cr metalnom prahu prije SLM tiskanja i nakon izrade.

Kemijski sastav je određen pomoću uređaja *ICP OES Agilent 5800* (Santa Clara, CA, SAD), a udio ugljika pomoću uređaja *ELTRA CS 800* (*Eltra GmbH*, Haan, Njemačka).

Određivanjem masenog udjela C (tablica 13) je utvrđeno kako ispitni uzorci iz stanja pokusa 15 i 16 posjeduju značajno veći udio ugljika u odnosu na ostale ispitne uzorke iz stanja pokusa 3, 5 i 17.

Tablica 13. Maseni udio C prije i nakon SLM postupka izdvojenih uzoraka

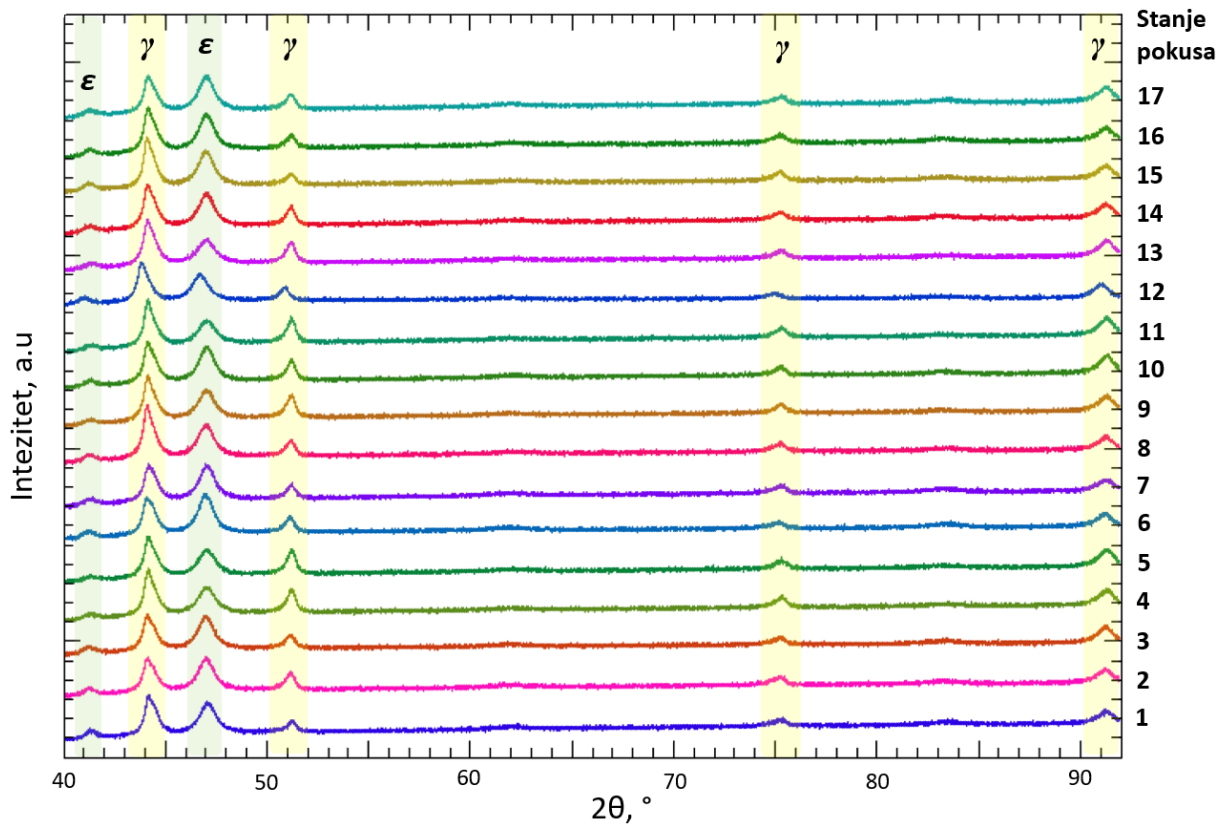
wt. % C	Stanje pokusa 3	Stanje pokusa 5	Stanje pokusa 15	Stanje pokusa 16	Stanje pokusa 17
prije SLM-a, prah	0,006				
nakon SLM-a	0,006	0,008	0,030	0,024	0,008

5.3.1. XRD analiza mikrostrukture

Poznato je kako udio i omjer prisutnih mikrostrukturnih faza značajno utječe na iznose mehaničkih svojstava dentalnih Co-Cr legura. Fazni sastav dentalnih Co-Cr legure i njegov utjecaj na mehanička svojstva je detaljno opisan u poglavlju 3.1. Zbog toga se pristupilo detaljnoj analizi identifikacije prisutnih faza u mikrostrukтури.

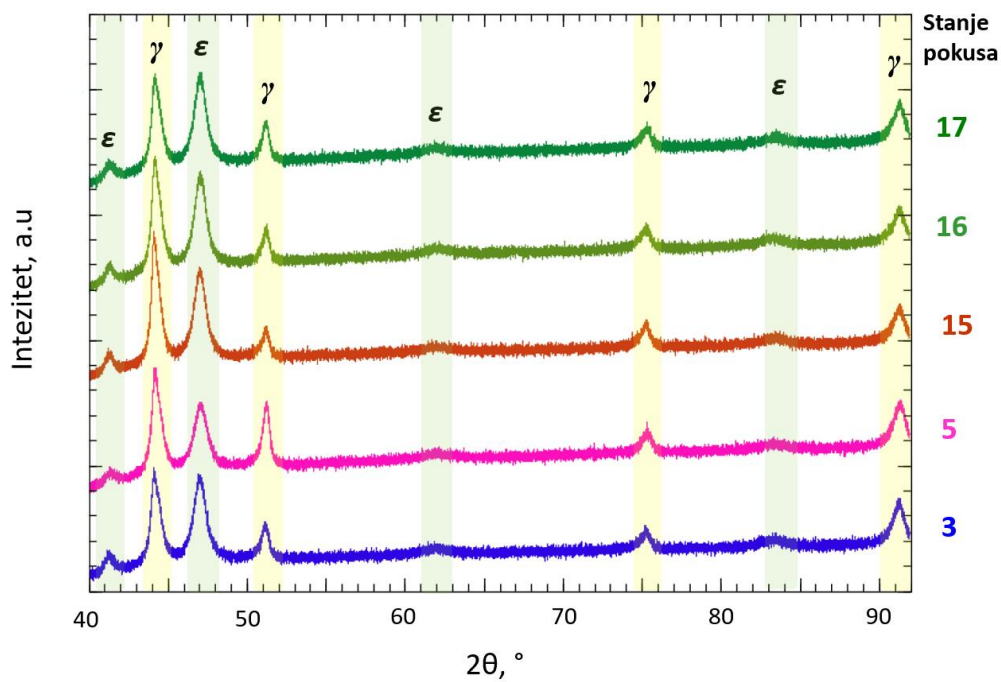
U tu svrhu određen je fazni sastav svih ispitnih uzoraka (γ_{FCC} i ϵ_{HCP}) pomoću rendgenske difrakcijske analize (engl. *X-ray diffraction* - XRD). Analiza je provedena na *BRUKER D8 DISCOVER* (*Bruker GmbH*, Karlsruhe, Germany) uređaju uz primjenu bakrene anode $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm).

Difraktogrami dobiveni XRD analizom su prikazani na slikama 43 i 44. Spektri su indeksirani [35,123,124] te se identificirala prisutnost dvije faze [125] u dentalnim Co-Cr legurama γ_{FCC} - ϵ_{HCP} kod svih ispitnih uzoraka 17 stanja pokusa bez obzira na upotrebljavane ulazne parametre prerade.



Slika 43. XRD analiza s istaknutim fazama

Detaljnijim proučavanjem difraktograma pet izdvojenih ispitnih uzoraka sa slike 44 može se uočiti kako se vršne faze poklapaju što dokazuje prisutnost γ_{FCC} i ϵ_{HCP} faze na istim kutovima, ali se razlikuje njihov intezitet.



Slika 44. XRD analiza za izdvojena stanja pokusa s istaknutim fazama

5.3.2. EBSD analiza mikrostrukture

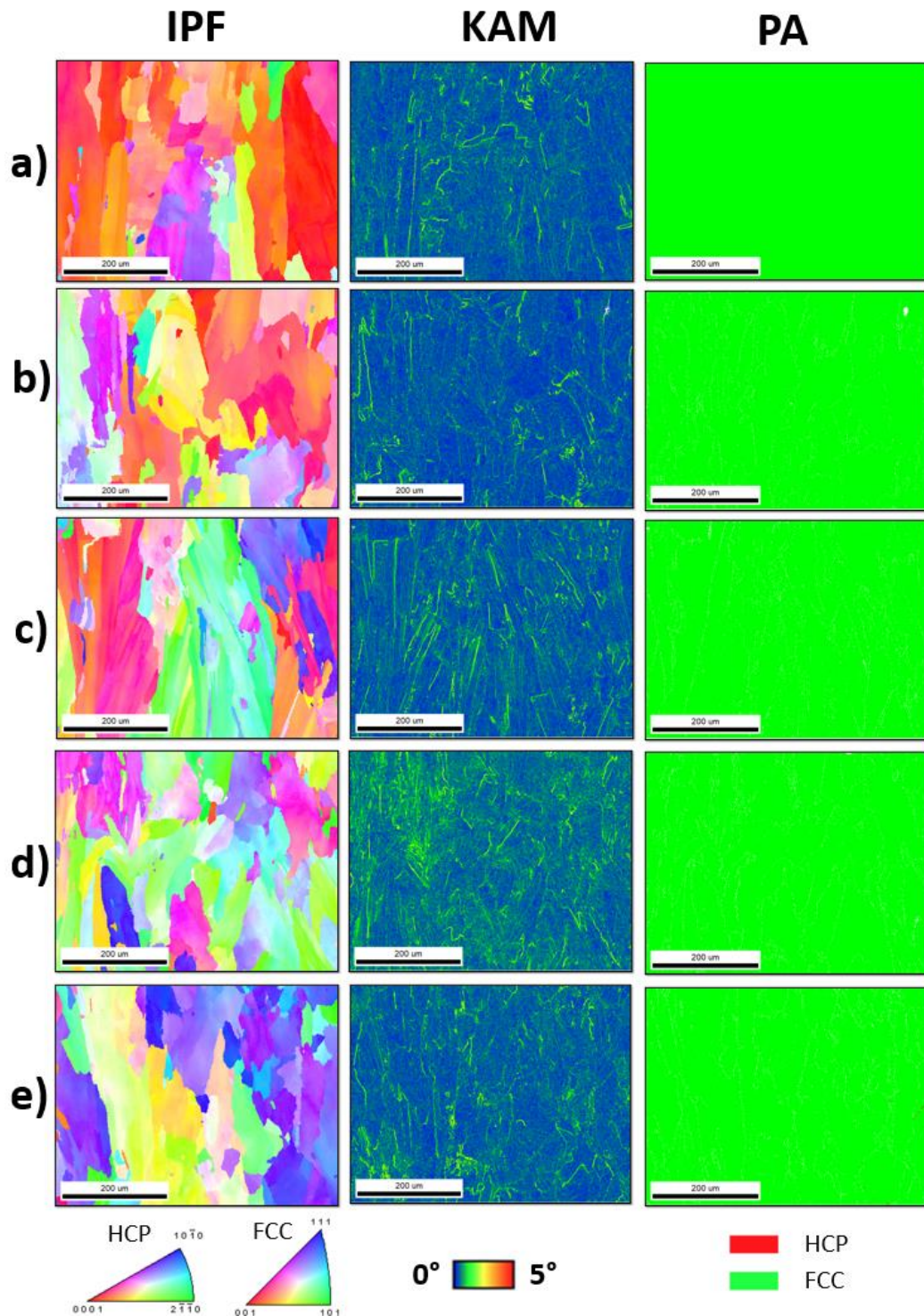
Kako bi se provela detaljna analiza kristalnih zrna tj. orijentacija, veličina, oblik i njihova raspodjela što direktno utječe na mehanička svojstva provedena je EBSD analiza izdvojenih stanja pokusa 3, 5, 15, 16 i 17. Izdvojeni ispitni uzorci su pripremljeni preporučenom procedurom za EBSD analizu, a analizirala se struktura u poprečnom presjek. EBSD analizom dobivene su mape inverznih polnih slika (engl. *Inverse Pole Figure* – IPF), prosječna pogrešna orijentacija zrna (engl. *Kernel Average Misorientation* – KAM) i fazna analiza (engl. *Phase analysis* – PA) [123].

Svi rezultati prikazani su u koordinatnom sustavu gdje z os odgovara smjeru izrade prema slici 30.

EBSD mapiranja inverznih polnih slika (IPF) su provedena kako bi se vizualizirala orijentacija, oblik, tekstura i veličina kristalnih zrna. KAM je vrijednost u stupnjevima ($^{\circ}$) lokalne pogrešne orijentacije kristalnog zrna (izračunava se srednja pogrešna orijentacija svake zadane točke u odnosu na susjedne točke do 5°) zbog određivanja malokutnih i velikokutnih granica zrna. PA analiza je provedena u svrhu točnog određivanja udjela pojedinih faza u mikrostrukтури.

Svi rezultati dobiveni EBSD analizom su upotrebljeni za kreiranje IPF, KAM i PA slika prikazanih na slici 45.

EBSD analiza je provedena na *ZEISS FIB-SEM CrossBeam 550* uređaju (*Carl Zeiss AG*, Oberkochen, Germany) s integriranom *EDAX Hikari super EBSD* kamerom (*Ametek Inc.*, Bervyn, PA, USA). Prilikom EBSD analize se koristio kut nagiba 70° s naponom ubrzanja od 15 kV i strujom sonde 7 nA. Podaci su analizirani pomoću programskog paketa *EDAX TEAM*.



Slika 45. EBSD analiza poprečnog presjeka izdvojenih stanja pokusa s kreiranim IPF, KAM i PA slikama: a) ispitni uzorak 3-1-Z, b) ispitni uzorak 5-1-Z, c) ispitni uzorak 15-1-Z, d) ispitni uzorak 16-1-Z i e) ispitni uzorak 17-1-Z

Kod svih 5 ispitnih uzoraka iz izdvojenih stanja pokusa kristalna zrna karakterizira izduženost u smjeru izrade prema IPF slici. KAM vrijednosti se ne razlikuju jedino je primijećeno blago povećanje KAM vrijednosti ispitnog uzorka kod stanja pokusa 16 u odnosu na ostale ispitne

uzorke. Analizom prisutnih faza (PA) nema značajnih razlika, tj. kod svih ispitnih uzoraka je utvrđeno da je udio γ_{FCC} faze veći od 98,4 % te nije detektirana ϵ_{HCP} faza.

Na temelju IPF podataka određena je veličina kristalnih zrna G prema ASTM E112/96:2004 i prikazana u tablici 14.

Tablica 14. Veličina zrna G prema ASTM E112/96

	Stanje pokusa 3	Stanje pokusa 5	Stanje pokusa 15	Stanje pokusa 16	Stanje pokusa 17
Veličina zrna G	7,7	8,3	7,6	7,7	8

Ispitni uzorci iz stanja pokusa 3, 15 i 16 posjeduju najgrublju strukturu dok ispitni uzorak iz stanja pokusa 5 posjeduje sitniju strukturu prema određenoj veličini zrna iz tablice 14.

Dobiveni rezultati sugeriraju da su EBSD analize provedene pri premalim povećanjima kod kojih nije bilo moguće detektirati udio ϵ_{HCP} faze (PA analiza) koja se najčešće manifestira (izlučuje) po granicama zrna, a koje su detektirane i pronađene XRD analizama.

6. MODELIRANJE ODZIVNIH POVRŠINA I OPTIMIRANJE ULAZNIH PARAMETARA SELEKTIVNOGA LASERSKOGA TALJENJA

Rezultati mehaničkih svojstava dobivenih eksperimentalnim ispitivanjima su statistički obrađeni i definirani su modeli za opisivanje utjecaja parametara proizvodnje na mjerenu veličinu (mehanička svojstva) pomoću programskog paketa *Design Expert® ver. 11 (Stat-Ease, Inc.; SAD)*. Za definiranje optimalnih parametara proizvodnje primjenjena je metoda odzivne površine (engl. *Response surface methodology - RSM*) pomoću koje je matematički povezan eksperimentalni sustav s teorijskim dizajnom preko funkcije cilja [99,126]. Za modeliranje odzivne površine primijenjen je centralno kompozitni plan pokusa [126]. Metodom analize varijance (ANOVA) utvrđeni su značajni parametri prerade SLM-a [99].

Pouzdanost modela je određena primjenom F -testa (p vrijednosti) i pomoću koeficijenata koji opisuju model. Koeficijenti za analizu i određivanje pouzdanosti izrađenih modela su [57,99,126]:

- R^2 (koeficijent determinacije) - predstavlja procjenu ukupne varijacije podataka objašnjenih pomoću modela (mjera odstupanja od aritmetičke sredine koja je objašnjena modelom), što je R^2 bliže vrijednosti 1 to dobiveni model (pojava) bolje slijedi podatke tj. bolje je objašnjena.
- *Adjusted R^2* (prilagođen koeficijent determinacije) – prilagođen je broju članova modela u odnosu na broj stanja pokusa (uvijek je jednak ili manji od koeficijenta determinacije).
- *Predicted R^2* (predviđeni koeficijent determinacije) - mjera iznosa varijacija u novim podacima objašnjenih pomoću modela.

Poželjno je da sve R^2 vrijednosti (prilagođena i predviđena) budu što bliže vrijednosti 1, a ako su jednaki vrijednosti 1 onda je 100 % varijacije promatranih vrijednosti objašnjeno modelom [57].

- *Lack of fit* (odstupanje od modela) - veličina koja govori o varijaciji vrijednosti mjerene veličine kod ponavljanja istovjetnih stanja plana pokusa oko njihovih aritmetičkih sredina. Ako je ova vrijednost značajna, to znači da je varijacija ponovljenih stanja pokusa veća od varijacije vrijednosti za pojedino stanje pokusa predviđeno modelom. Analiza se provodi tako da se izračuna F_0 vrijednost za izrađeni model [99,126].
- *Pure Error* (čista pogreška) - pogreška ponavljanja pojedinih stanja pokusa u svrhu procjene varijance odziva kao i broja stupnjeva slobode za adekvatno statističko testiranje izrađenog modela [99,126].

- *Adequate precision* (adekvatna preciznost) - mjera raspona predviđenog odziva u odnosu na njegovu grešku, predstavlja omjer signal-šum (poželjna je vrijednost veća od 4) [99,126].
- *C. V.* (koeficijent varijacije) - relativna mjera rasipanja u postocima. Veći koeficijent varijacije pokazuje veću raspršenost, odnosno manju reprezentativnost aritmetičke sredine (poželjno da je koeficijent što manji) [99,126].

6.1. Analiza žilavosti KV_a

Analiziranjem varijance podataka za reducirani kubični model odzivne površine žilavosti (tablica 15), može se uočiti F -vrijednost modela 11,22 i p -vrijednost 0,0039 koje pokazuju da je izabrani model prikladan za određivanje optimalnih parametara proizvodnje u tom intervalnom području (razine). Iznosi p -vrijednosti varijabli A, B, C te njihove interakcije AB, B^2 , C^2 , A^2B i A^2C su manje od vrijednosti 0,05 što pokazuje da promjena snage lasera (A), brzine skeniranja (B) i temperature predgrijavanja radne podloge (C) te njihove interakcije značajno utječu na vrijednost žilavosti. S obzirom da je p vrijednost odstupanja od modela iznosi 0,8565 što je veće od 0,05 pokazano je da odstupanje od definiranog modela nije značajno u odnosu na čistu pogrešku.

Tablica 15. Analiza varijance rezultata žilavosti

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F vrijednost	p vrijednost	Značajnost
Model	10012,95	10	1001,29	11,22	0,0039	značajan
A	3967,42	1	3967,42	44,45	0,0006	značajan
B	1200,50	1	1200,50	13,45	0,0105	značajan
C	1250,00	1	1250,00	14,00	0,0096	značajan
AB	561,13	1	561,13	6,29	0,0461	značajan
AC	231,13	1	231,13	2,59	0,1587	neznačajan
A^2	28,56	1	28,56	0,32	0,5921	neznačajan
B^2	845,73	1	845,73	9,48	0,0217	značajan
C^2	682,16	1	682,16	7,64	0,0327	značajan
A^2B	715,36	1	715,36	8,01	0,0299	značajan
A^2C	1828,45	1	1828,45	20,49	0,0040	značajan
Ostatak	535,52	6	89,25			
Odstupanje od modela	202,86	4	50,71	0,3049	0,8565	neznačajano
Čista pogreška	332,67	2	166,33			
Ukupno	10548,47	16				

Vrijednosti koeficijenta determinacije R^2 u iznosu od 0,9492, prilagođenog koeficijenta (*adjusted*) determinacije R^2 u iznosu od 0,8646 i predviđenog (*predicted*) koeficijenta determinacije R^2 u iznosu od 0,5776 pokazuju da su varijacije odabranih varijabli (ulazni parametri prerade SLM-a) objašnjene modelom iako je razlika između *adjusted* R^2 i *predicted* R^2 veća od 0,2 i iznosi 0,287.

Vrijednost *adjusted* R^2 u iznosu od 0,8646 ukazuje da su ulazni parametri prerade dobro izabrani tj. 86,46 % modela se može opisati odabranim parametrima i njihovim interakcijama.

Vrijednost *predicted* R^2 u iznosu od 0,5776 nam pokazuje kako je 57,76 % podataka dobivenih ispitivanjima moguće objasniti predviđajućim modelom što je zadovoljavajuće.

Iako je vrijednost $p = 0,5921$ za član A^2 neznačajna za model, član nije odbačen kako bi se zadovoljio uvjet hijerarhije modela i jer se nije željelo odbaciti članove A^2B i A^2C koji su značajni za model. Izbacivanjem člana A^2 se vrijednost *adjusted* R^2 i *predicted* R^2 smanji na vrijednost $< 0,2$, ali nije zadovoljena hijerarhija modela te bi se trebali izbaciti članovi A^2B i A^2C . Zbog svega navedenog, iako je vrijednost *adjusted* R^2 i *predicted* $R^2 > 0,2$, a iznosi 0,287 što predstavlja razliku koja nije znatno veća od preporučene odlučeno je da se izrađeni matematički model koristi u daljnjim analizama i za predviđanje vrijednosti KV_a .

Koeficijent varijacije C.V. iznosi 5,63 i manji je od 10 % što pokazuje na zadovoljavajući stupanj preciznosti i pouzdanost provedenih ispitivanja.

Adekvatna preciznost u iznosu od 12,6324 je veća od 4 čime je potvrđeno da je veličina signala značajno veća od šuma stoga model dobro opisuje izlaznu veličinu u eksperimentalnom prostoru. Iz navedenog proizlazi da se ovaj model može primjeniti za tumačenje utjecaja proizvodnih parametara na promatrani odziv KV_a . Svi statistički podaci o modelu su prikazani u tablici 16.

Tablica 16. Statistički podaci o modelu za žilavost

Stand. Dev.	9,45	Koeficijent determinacije R^2	0,9492
Aritmetička sredina	167,82	Prilagođeni koeficijent determinacije <i>Adjusted</i> R^2	0,8646
Koeficijent varijacije C.V. %	5,63	Predviđeni koeficijent determinacije <i>Predicted</i> R^2	0,5776
		Adekvatna preciznost	12,6324

Nakon provedenih mehaničkih ispitivanja i statističke obrade generiran je matematički model koji opisuje vrijednosti KV_a ovisno o ulaznim parametrima izrade koji glasi:

- Matematički model s kodiranim vrijednostima:

$$KV_a = 168,39 + 17,04 A + 14,57 B - 14,87 C + 8,38 AB - 5,37 AC - 1,59 A^2 + 8,66 B^2 - 7,78 C^2 - 14,69 A^2B + 23,49 A^2C \quad (2)$$

- Matematički model sa stvarnim faktorima:

$$KV_a = 4791,58299 - 39,95391 A - 8,77176 B + 8,31107 C + 0,073386 AB - 0,079177 AC + 0,094105A^2 + 0,000612 B^2 - 0,000262 C^2 - 0,000173 A^2B + 0,000190 A^2C \quad (3)$$

Gdje su:

KV_a – žilavost, kJ/m²

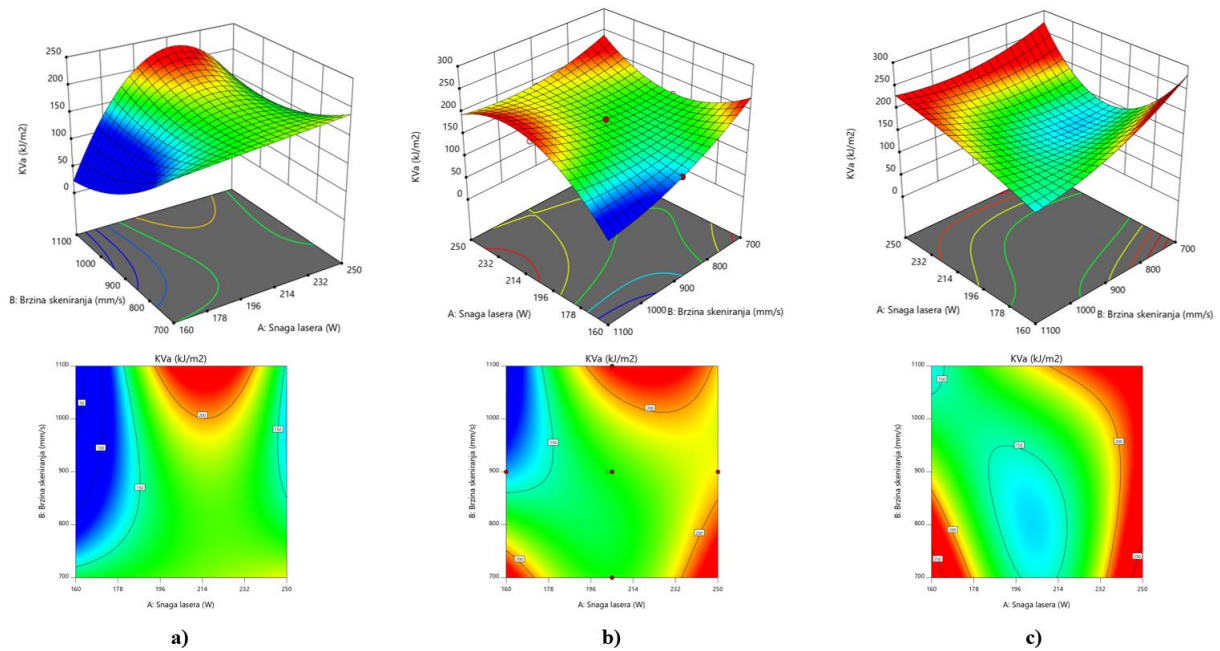
A – snaga lasera P , W

B – brzina skeniranja v , mm/s

C – temperatura predgrijavanja radne podloge ϑ_p , °C

Za optimizaciju je definiran uvjet maksimalne vrijednosti KV_a uz ograničavanje ulaznih parametara u ispitanom području vrijednosti. Predložene optimalne vrijednosti ulaznih parametara SLM-a za postizanje maksimalne KV_a su: $P = 234$ W, $v = 1078$ mm/s i $\vartheta_p = 380$ °C.

Odzivne površine za KV_a i njihovi pripadajući konturni dijagrami za različite razine pokusa su prikazani na slici 46.



Slika 46. Odzivne površine za KV_a različitih razina pokusa: a) -1 ($\vartheta_p = 137\text{ °C}$), b) 0 ($\vartheta_p = 310\text{ °C}$) i c) 1 ($\vartheta_p = 482\text{ °C}$)

6.2. Analiza konvencionalne granice razvlačenja $R_{p0,2}$

Analiziranjem varijance podataka za reducirani model odzivne površine konvencionalne granice razvlačenja $R_{p0,2}$ (tablica 17), može se uočiti F -vrijednost modela 4,81 i p -vrijednost 0,0338 koje pokazuju da je izabrani model prikladan za određivanje optimalnih parametara proizvodnje u tom intervalnom području (razine). P -vrijednosti varijable C te interakcije B^2 , C^2 i A^2C su manje od vrijednosti 0,05 što pokazuje da promjena temperature predgrijavanje radne podloge (C) te interakcije B^2 , C^2 i A^2C značajno utječu na vrijednost $R_{p0,2}$. S obzirom da je p vrijednost odstupanja od modela 0,5633 veće od 0,05 pokazano je odstupanje od definiranog modela neznačajno.

Tablica 17. Analiza varijance rezultata konvencionalne granice razvlačenja

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F vrijednost	p vrijednost	Značajnost
Model	1,334x10 ⁵	10	13339,18	4,81	0,0338	značajan
A	5535,64	1	5535,64	2,00	0,2074	neznačajan
B	9030,43	1	9030,43	3,26	0,1212	neznačajan
C	15138,00	1	15138,00	5,46	0,0581	značajan
AB	2048,00	1	2048,00	0,7387	0,4231	neznačajan
AC	10658,00	1	10658,00	3,84	0,0976	neznačajan
BC	2964,50	1	2964,50	1,07	0,3410	neznačajan
B²	62931,05	1	62931,05	22,70	0,0031	značajan
C²	18985,89	1	18985,89	6,85	0,0398	značajan
ABC	3444,50	1	3444,50	1,24	0,3077	neznačajan
A²C	29736,79	1	29736,79	10,73	0,0169	značajan
Ostatak	16635,16	6	2772,53			
Odstupanje od modela	10993,16	4	2748,29	0,9742	0,5633	neznačajano
Čista pogreška	5642,00	2	2821,00			
Ukupno	1,500x10 ⁵	16				

Vrijednosti koeficijenta determinacije $R^2 = 0,8891$, prilagođenog koeficijenta determinacije $adjusted R^2 = 0,7043$ i predviđenog koeficijenta determinacije $predicted R^2 = 0,5434$ pokazuju da su varijacije odabranih varijabli (ulazni parametri prerade SLM-a) objašnjene modelom.

Koeficijent varijacije C.V. u iznosu od 6,43 % je manji od 10 % što pokazuje na zadovoljavajući stupanj preciznosti i pouzdanost provedenih ispitivanja.

Adekvatna preciznost (6,5871) je veća od 4 čime je potvrđeno da je veličina signala značajno veća od šuma stoga model dobro opisuje izlaznu veličinu u eksperimentalnom prostoru. Iz navedenog proizlazi da se ovaj model može primjeniti za tumačenje utjecaja proizvodnih parametara na promatrani odziv $R_{p0,2}$. Svi statistički podaci o modelu su prikazani u tablici 18.

Tablica 18. Statistički podaci o modelu za konvencionalnu granicu razvlačenja

Stand. Dev.	52,65	Koeficijent determinacije R^2	0,8891
Aritmetička sredina	819,06	Prilagođeni koeficijent determinacije $Adjusted R^2$	0,7043
Koeficijent varijacije C.V. %	6,43	Predviđeni koeficijent determinacije $Predicted R^2$	0,5434
		Adekvatna preciznost	6,5871

Nakon provedenih mehaničkih ispitivanja i statističke obrade generiran je matematički model koji opisuje vrijednosti konvencionalne granice razvlačenja ovisno o ulaznim parametrima izrade koji glasi:

- Matematički model s kodiranim vrijednostima:

$$R_{p0,2} = 730,22 + 20,13 A - 25,71 B - 51,73 C + 16,00 AB + 36,50 AC + 19,25 BC + 71,38 B^2 + 39,21 C^2 + 20,75 ABC + 94,73 A^2C \quad (4)$$

- Matematički model sa stvarnim faktorima:

$$R_{p0,2} = 4375,95938 + 4,3257 A - 7,93042 B + 2,31909 C - 0,006695 AB - 0,011901 AC - 0,006814 BC + 0,004886 B^2 + 0,001242 C^2 + 0,000038 ABC - 0,000035 A^2C \quad (5)$$

Gdje su:

$R_{p0,2}$ – konvencionalna granica razvlačenja, N/mm²

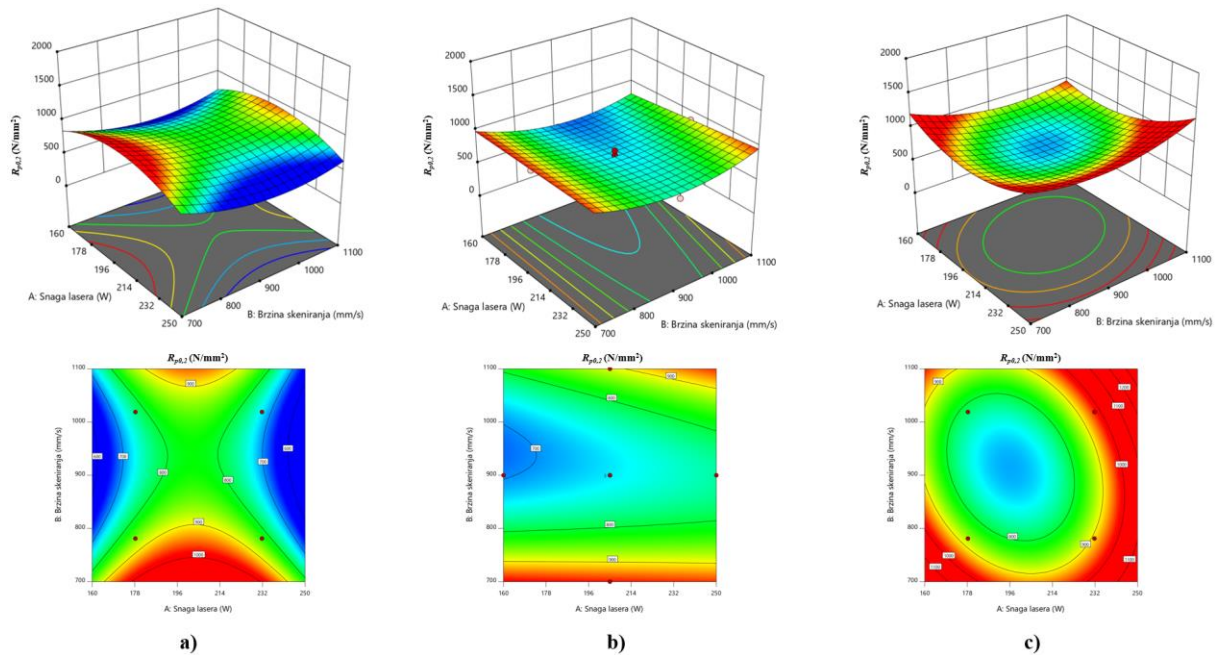
A – snaga lasera P , W

B – brzina skeniranja v , mm/s

C – temperatura predgrijavanja radne podloge ϑ_p , °C.

Za optimizaciju je definiran uvjet maksimalne vrijednosti $R_{p0,2}$ uz ograničavanje ulaznih parametara u ispitanom području vrijednosti. Predložene optimalne vrijednosti ulaznih parametara SLM-a za postizanje maksimalne $R_{p0,2}$ su: $P = 245$ W, $v = 993$ mm/s i $\vartheta_p = 452$ °C.

Odzivne površine za $R_{p0,2}$ i njihovi pripadajući konturni dijagrami za različite razine pokusa su prikazani na slici 47.



Slika 47. Odzivne površine za $R_{p0,2}$ različitih razina pokusa: a) -1 ($\vartheta_p = 137$ °C), b) 0 ($\vartheta_p = 310$ °C) i c) 1 ($\vartheta_p = 482$ °C)

6.3. Analiza istezanja ε

Analiziranjem varijance podataka za reducirani model odzivne površine prekidnog istezanja ε (tablica 19), može se uočiti F -vrijednost modela 3,38 i p -vrijednost 0,0464 koje pokazuju da je izabrani model prikladan za određivanje optimalnih parametara proizvodnje u tom intervalnom području (razine). P -vrijednosti varijable B te interakcija A^2B su manje od vrijednosti 0,05 što pokazuje da brzina skeniranja (B) te interakcija A^2B značajno utječu na vrijednost prekidnog istezanja ε . S obzirom da je p vrijednost odstupanja od modela 0,9644 veća od 0,05 pokazano je odstupanje od definiranog modela neznačajno.

Tablica 19. Analiza varijance rezultata prekidnog istezanja

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F vrijednost	p vrijednost	Značajnost
Model	76,30	7	10,90	3,38	0,0464	značajan
A	0,0496	1	0,0496	0,0154	0,9040	neznačajan
B	47,05	1	47,05	14,61	0,0041	značajan
C	11,73	1	11,73	3,64	0,0886	neznačajan
AB	1,12	1	1,12	0,3493	0,5690	neznačajan
AC	6,84	1	6,84	2,13	0,1789	neznačajan
A ²	6,86	1	6,86	2,13	0,1784	neznačajan
A ² B	17,66	1	17,66	5,48	0,0439	značajan
Odstupanje od modela	28,99	9	3,22			
Čista pogreška	11,18	7	1,60	0,1794	0,9644	neznačajano
Ukupno	17,81	2	8,90			
Odstupanje od modela	105,29	16				

Vrijednosti koeficijenta determinacije $R^2 = 0,7247$, prilagođenog koeficijenta determinacije $adjusted R^2 = 0,5106$ i predviđenog koeficijenta determinacije $predicted R^2 = 0,2574$ pokazuju da varijacije odabranih varijabli (ulazni parametri prerade SLM-a) nisu objašnjene modelom zbog toga što je razlika između $adjusted R^2$ i $predicted R^2$ veća od 0,2.

Vrijednost $adjusted R^2$ u iznosu od 0,5106 ukazuje da se 51,06% modela može opisati odabranim parametrima i njihovim interakcijama.

Vrijednost $predicted R^2$ u iznosu od 0,2574 nam pokazuje kako je 25,74% podataka dobivenih ispitivanjima moguće objasniti predviđajućim modelom.

Koeficijent varijacije C.V. = 20,15 % je veći od 10 % što pokazuje na nezadovoljavajući stupanj preciznosti i pouzdanosti provedenih ispitivanja.

Adekvatna preciznost (7,8792) je veća od 4 čime je potvrđeno da je veličina signala značajno veća od šuma stoga model dobro opisuje izlaznu veličinu u eksperimentalnom prostoru.

Iz navedenog proizlazi da se ovaj model ne može upotrebljavati za tumačenje utjecaja proizvodnih parametara na promatrani odziv ε te se daljnja analiza utjecaja parametara proizvodnje neće provoditi.

Niske vrijednosti koeficijenata dobivene ovim modelom su posljedica visokih vrijednosti površinske hrapavosti ispitnih uzoraka za vlačna ispitivanja. Pretpostavlja se da je tijekom

ispitivanja zbog izrazite osjetljivosti kontaktnog ekstenzometra došlo do pojave klizanja. Također zbog malog mjernog područja $L_0 = 10$ mm koje je posljedica ograničenih dimenzija ispitnih uzoraka na koje je utjecala radna podloga SLM stroja od maksimalnog promjera $\phi = 100$ mm. Svi statistički podaci o modelu su prikazani u tablici 20.

Tablica 20. Statistički podaci o modelu za prekidnog istezanja

Stand. Dev.	1,79	Koeficijent determinacije <i>R²</i>	0,7247
Aritmetička sredina	8,91	Prilagođeni koeficijent determinacije <i>Adjusted R²</i>	0,5106
Koeficijent varijacije C.V. %	20,15	Predviđeni koeficijent determinacije <i>Predicted R²</i>	0,2574
		Adekvatna preciznost	7,8792

6.4. Analiza savojne čvrstoće R_{ms}

Analiziranjem varijance podataka za reducirani model odzivne površine savojne čvrstoće (tablica 21), može se uočiti F -vrijednost modela u iznosu od 13,55 i vrijednost $p = 0,0023$ koje pokazuju da je izabrani model prikladan za određivanje optimalnih parametara proizvodnje u tom intervalnom području (razine). Iznos p -vrijednosti varijable A te interakcije AC, A^2 , C^2 i AB^2 su manje od vrijednosti 0,05 što pokazuje da promjena snage lasera (A) te interakcije AC, A^2 , C^2 i AB^2 značajno utječu na vrijednost savojne čvrstoće. S obzirom da je vrijednost odstupanja od modela $p = 0,9865$ veća od 0,05 pokazano je odstupanje od definiranog modela neznačajno.

Tablica 21. Analiza varijance rezultata savojne čvrstoće

Izvor varijacije	Suma kvadrata odstupanja	Stupnjevi slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F vrijednost	p vrijednost	Značajnost
Model	5283x10 ⁵	10	52833,83	13,55	0,0023	značajan
A	1,854x10 ⁵	1	1,854x10 ⁵	47,55	0,0005	značajan
B	1152,00	1	1152,00	0,2954	0,6064	neznačajan
C	220,40	1	220,40	0,0565	0,8200	neznačajan
AB	5202,00	1	5202,00	1,33	0,2920	neznačajan
AC	91592,00	1	91592,00	23,49	0,0029	značajan
A ²	25699,34	1	25699,34	6,59	0,0425	značajan
B ²	20446,35	1	20446,35	5,24	0,0620	neznačajan
C ²	1,185x10 ⁵	1	1,185x10 ⁵	30,40	0,0015	značajan
A ² B	10122,80	1	10122,80	2,60	0,1583	neznačajan
AB ²	45989,10	1	45989,10	11,79	0,0139	značajan
Ostatak	23397,79	6	3899,63			
Odstupanje od modela	2717,13	4	679,28	0.0657	0,9865	neznačajano
Čista pogreška	20680,67	2	10340,33			
Ukupno	5,517x10⁵	16				

Vrijednosti koeficijenta determinacije $R^2 = 0,9576$, prilagođenog koeficijenta determinacije $adjusted R^2 = 0,8869$ i predviđenog koeficijenta determinacije $predicted R^2 = 0,8496$ pokazuju da su varijacije odabranih varijabli (ulazni parametri prerade SLM-a) objašnjene modelom.

Koeficijent varijacije C.V. u iznosu od 4,61 % je manji od 10 % što pokazuje na zadovoljavajući stupanj preciznosti i pouzdanost provedenih ispitivanja.

Adekvatna preciznost (12,1237) je veća od 4 čime je potvrđeno da je veličina signala značajno veća od šuma stoga model dobro opisuje izlaznu veličinu u eksperimentalnom prostoru. Iz navedenog proizlazi da se ovaj model može primjeniti za tumačenje utjecaja proizvodnih parametara na promatrani odziv R_{ms} . Svi statistički podaci o modelu su prikazani u tablici 22.

Tablica 22. Statistički podaci o modelu za savojnu čvrstoću

Stand. Dev.	62,45	Koeficijent determinacije R^2	0,9576
Aritmetička sredina	1353,41	Prilagođeni koeficijent determinacije $Adjusted R^2$	0,8869
Koeficijent varijacije C.V. %	4,61	Predviđeni koeficijent determinacije $Predicted R^2$	0,8496
		Adekvatna preciznost	12,1237

Nakon provedenih mehaničkih ispitivanja i statističke obrade generiran je matematički model koji opisuje vrijednosti savojne čvrstoće ovisno o ulaznim parametrima izrade koji glasi:

- Matematički model s kodiranim vrijednostima:

$$R_{ms} = 1439,94 + 181,06 A + 14,27 B - 4,02 C + 25,50 AB + 107,00 AC \\ - 47,75 A^2 + 42,59 B^2 - 102,55 C^2 - 55,27 A^2 B \\ - 117,81 AB^2 \quad (6)$$

- Matematički model sa stvarnim faktorima:

$$R_{ms} = 78458,271 - 472,00883 A - 149,10379 B - 2,63918 C \\ + 0,834559 AB + 0,023191 AC + 0,517561 A^2 \\ + 0,066833 B^2 - 0,003449 C^2 - 0,000649 A^2 B \\ - 0,000311 AB^2 \quad (7)$$

Gdje su:

R_{ms} – savojna čvrstoća, N/mm²

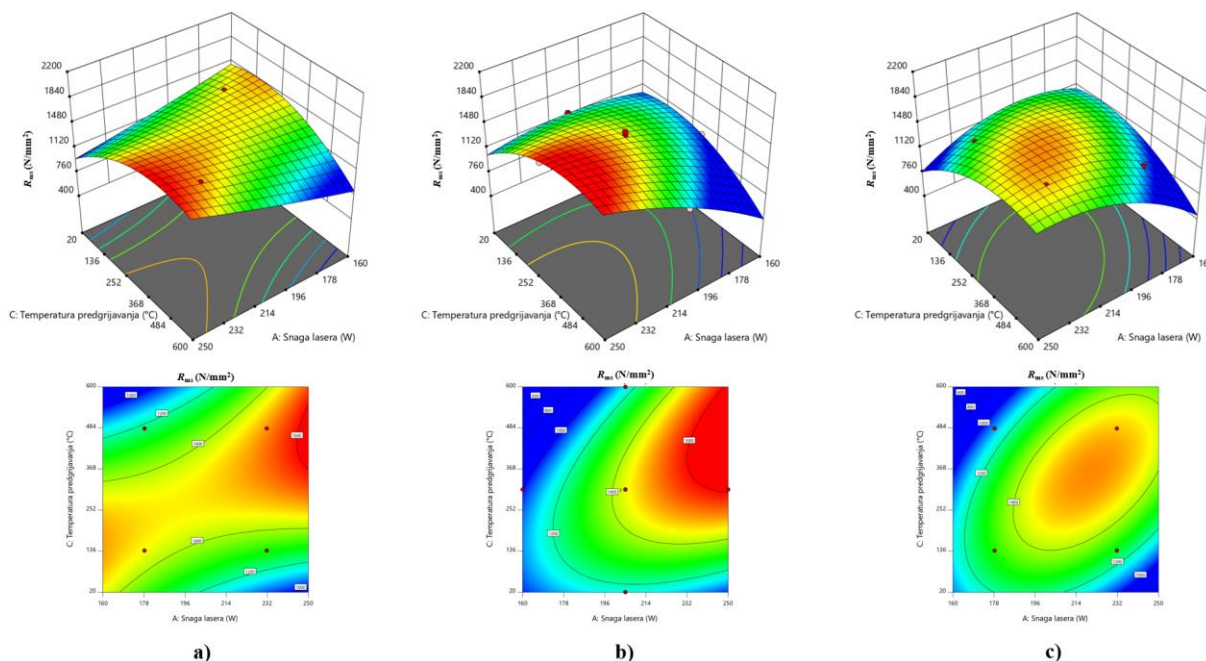
A – snaga lasera P , W

B – brzina skeniranja v , mm/s

C – temperatura predgrijavanja radne podloge ϑ_p , °C.

Za optimizaciju je definiran uvjet maksimalnog iznosa R_{ms} uz ograničavanje ulaznih parametara u ispitanom području vrijednosti. Predložene optimalne vrijednosti ulaznih parametara SLM-a za postizanje maksimalne R_{ms} su: $P = 246$ W, $v = 828$ mm/s i $\vartheta_p = 331$ °C.

Odzivne površine R_{ms} i njihovi pripadajući konturni dijagrami za različite razine pokusa su prikazani na slici 48.



Slika 48. Odzivne površine žilavosti R_{ms} različitih razina pokusa: a) -1 ($v = 781$ mm/s), b) 0 ($v = 900$ mm/s) i c) 1 ($v = 1018$ mm/s)

6.5. Validacija optimalnih parametara SLM-a za dobivanje maksimalne vrijednosti KV_a

Optimalni parametri SLM-a za postizanje maksimalne vrijednosti KV_a dodatno su potvrđeni provedbom mehaničkih ispitivanja koji su proizvedeni SLM-om s odabranim optimalnim parametrima. Aritmetička sredina mehaničkih ispitivanja ($n = 5$) je uspoređena s rezultatima dobivenih predviđanjem modela (tablica 23). Vrijednosti KV_a predviđene modelom i dobivenih mehaničkim ispitivanjima se značajno ne razlikuju te je izračunata razlika između njih manja od 5 % čime su optimalni parametri uspješno validirani.

Tablica 23. Validacija optimalnih parametara KV_a

Optimalni parametri izrade			KV_a , kJ/m ²	$KV_a \pm \sigma_{n-1}$, kJ/m ²
P , W	v , mm/s	ϑ_p , °C	Predviđeno modelom	Dobiveno ispitivanjem ($n = 5$)
234	1078	380	215	206 ± 5

7. ANALIZA REZULTATA I RASPRAVA

U dentalnoj primjeni se najčešće upotrebljavaju Co-Cr legure koje se proizvode tradicionalnim postupcima lijevanja i glodanja dok se posljednjih nekoliko godina sve češće upotrebljavaju AM tehnologije. Od AM tehnologija u dentalnoj primjeni je najzastupljeniji postupak SLM-a. Mehanička svojstva SLM proizvedenih dijelova su primjerenih vrijednosti usporedivih s lijevanim i glodanim te zadovoljavaju minimalne zahtjeve mehaničkih svojstava propisane dentalnom normom HRN EN ISO 22674:2016.

Na tržištu je dostupno mnogo različitih vrsta Co-Cr metalnih prahova od različitih proizvođača te se razlikuju po svojstvima i parametrima izrade. Pronađena su istraživanja koja proučavaju utjecaj pojedinih ulaznih parametara SLM-a na strukturu i svojstva, ali su ta istraživanja ograničena s obzirom da se upotrebljavaju Co-Cr metalni prahovi različitih proizvođača i na različitim strojevima. Najčešće se proučavaju ulazni parametri prerade kao što su snaga lasera, razmak između putanja laserske zrake, debljina sloja i brzina skeniranja dok za temperaturu predgrijavanja radne podloge ne postoje detaljne analize utjecaja na strukturu i svojstva. Stoga je provedeno ovo istraživanje gdje se je kao jedan od ulaznih parametara definirala temperatura predgrijavanja radne podloge do 600 °C zbog utvrđivanja utjecaja na strukturu i dobivena mehanička svojstva [43,52,127].

U tu svrhu, u ovom istraživanju su postupkom SLM-a izrađeni ispitni uzorci s dentalnom Co-Cr legurom. Nakon izrade su provedena mehanička ispitivanja i detaljne laboratorijske analize strukture kako bi se povezala dobivena struktura s mehaničkim svojstvima u ovisnosti o ulaznim parametrima prerade. Nakon mehaničkih ispitivanja provedena je detaljna analiza makro i mikro strukture te je provedena statistička analiza dobivenih rezultata.

Svih 17 stanja pokusa u poprečnom presjeku posjeduje dendritnu mikrostrukturu s jasno prepoznatljivom strukturom u poprečnom presjeku koja se sastoji od očvrnutih područja metala na mjestu prolaska laserske zrake, nastala taljenjem sloja na sloj metalnog praha (slika 33). U uzdužnom presjeku kod svih 17 stanja pokusa uočena je prepoznatljiva mikrostruktura koja se sastoji od očvrnutih područja metala prolaska laserske zrake te istaknutim granicama između njih (slika 33). Analizom mikrostrukture u poprečnom i uzdužnom smjeru je zaključeno kako se mikrostruktura kod svih ispitnih uzoraka u oba presjeka ne razlikuje bez obzira na ulazne parametre SLM-a.

Površinske greške se pojavljuju u obliku pukotina, a prikazane su na slici 29.

Kod svih ispitnih uzoraka iz 17 stanja pokusa su u mikrostrukturi uočene greške (poglavlje 5.3):

- sinterirane čestice i nepotpuno rastaljena područja
- porozitet pravilnog i nepravilnog oblika
- područja nepotpunog protaljivanja (LOF)
- oksidi
- mikropukotine.

Greške se u mikrostrukturi pojavljuju bez jasno istaknute zakonitosti, slučajno su raspoređene po površini. Analizama je određena slična mikrostruktura bez obzira na ulazne parametre proizvodnje. Zbog toga su upotrijebljene neke od naprednih metoda karakterizacije materijala koje mogu rezultirati s puno više informacija (poglavlje 5.3). Te metode analize su kompleksne, iziskuju značajno duže vrijeme analize i značajno su skuplje od standardnih metoda. Zbog toga su detaljne analize provedene na ispitnim uzorcima iz pet izdvojenih stanja pokusa na temelju dva ispitana mehanička svojstva KV_a i R_{ms} , njihove minimalne i maksimalne vrijednosti što je opisano u poglavlju 5.3. Na temelju navedenog odabrani su ispitni uzorci iz stanja pokusa 3, 5, 15, 17 i jedna od centralnih točki 16.

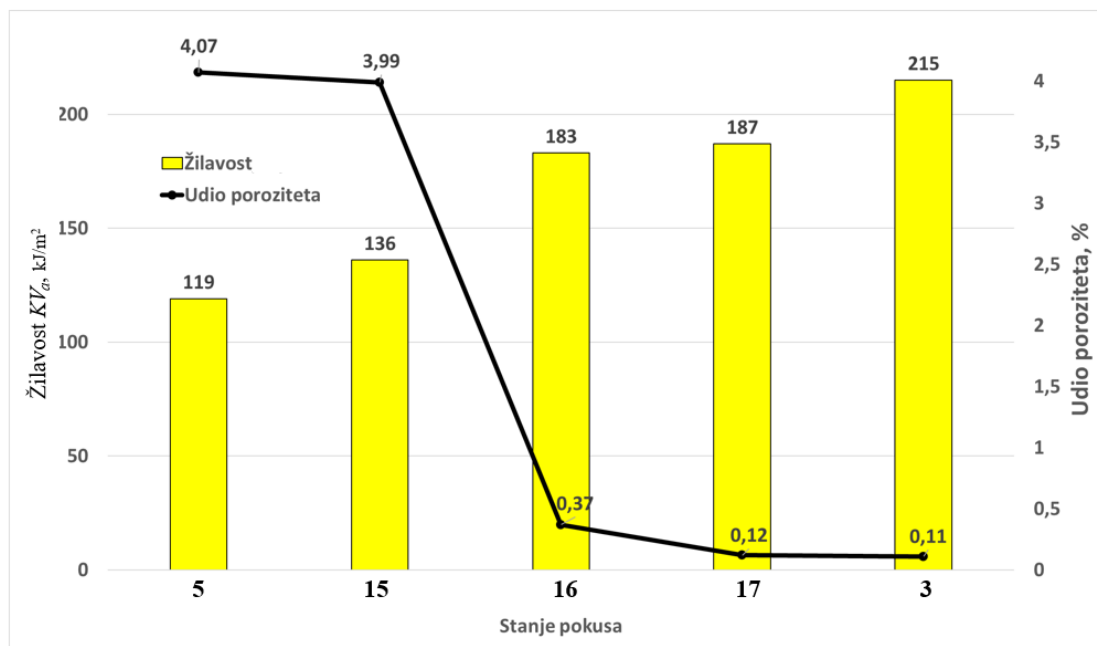
Sva svojstva dobivena detaljnom analizom izdvojenih ispitnih uzoraka su prikazana u tablici 24.

Tablica 24. Svojstva ispitnih uzoraka iz pet izdvojenih stanja pokusa

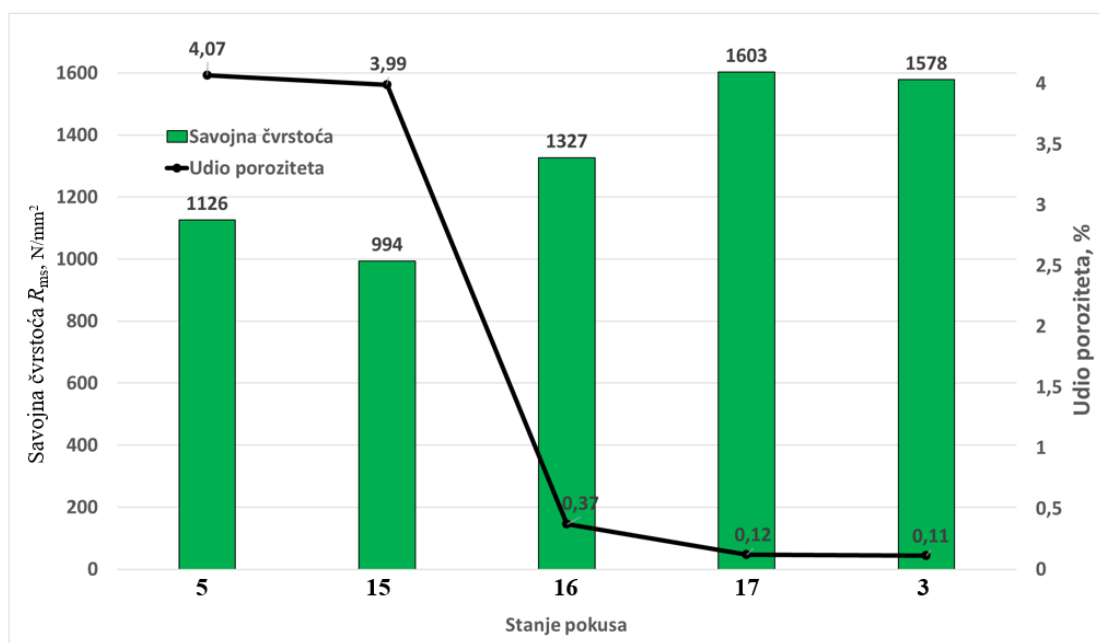
	Stanje pokusa 3	Stanje pokusa 5	Stanje pokusa 15	Stanje pokusa 16	Stanje pokusa 17
Udio poroziteta, %	0,11 ± 0,05	4,07 ± 0,31	3,99 ± 0,48	0,37 ± 0,06	0,12 ± 0,03
wt. % C (nakon SLM)	0,006	0,008	0,030	0,024	0,008
Veličina zrna G	7,7	8,3	7,6	7,7	8
KV_a, kJ/m²	215 ± 8	119 ± 7	136 ± 23	183 ± 4	187 ± 6
R_{ms}, N/mm²	1578 ± 67	1126 ± 24	994 ± 43	1327 ± 23	1603 ± 23
XRD struktura	$\gamma_{FCC} + \epsilon_{HCP}$	$\gamma_{FCC} + \epsilon_{HCP}$	$\gamma_{FCC} + \epsilon_{HCP}$	$\gamma_{FCC} + \epsilon_{HCP}$	$\gamma_{FCC} + \epsilon_{HCP}$
EBSD, PA	γ_{FCC}	γ_{FCC}	γ_{FCC}	γ_{FCC}	γ_{FCC}

Ispitni uzorci s manjim udjelom poroziteta (stanje pokusa 3, 16 i 17) posjeduju više vrijednosti izdvojenih mehaničkih svojstava KV_a (183 kJ/m², 187 kJ/m² i 215 kJ/m²) i R_{ms} (1327 N/mm²,

1578 N/mm² i 1603 N/mm²) u odnosu na ispitne uzorke s većim udjelima poroziteta (ispitni uzorci iz stanja pokusa 5 i 15). To ukazuje na logičnu povezanost udjela poroziteta i promatranih mehaničkih svojstava gdje se smanjenjem udjela poroziteta povećavaju vrijednosti mehaničkih svojstava. Na slikama 49 i 50 je grafički prikazan odnos vrijednosti mehaničkih svojstava u odnosu na udio poroziteta.



Slika 49. Grafički prikaz vrijednosti žilavosti u odnosu na udio poroziteta



Slika 50. Grafički prikaz vrijednosti savojne čvrstoće u odnosu na udio poroziteta

Kod ispitnih uzoraka s nižim vrijednostima wt. % C (stanje pokusa 3 i 17) vrijednosti KV_a (215 ± 8 i 187 ± 6) kJ/m^2 i R_{ms} (1578 ± 67 i 1603 ± 23) N/mm^2 su maksimalnih iznosa te se pretpostavlja da je to posljedica manjeg udjela karbida i intermetalnih spojeva u mikrostrukturi. Kod nižih vrijednosti wt. % C postoji manja vjerojatnost formiranja karbida i intermetalnih spojeva što je opisano u poglavlju 3.2.1. Pojava karbida i intermetalnih spojeva u mikrostrukturi općenito povisuje čvrstoću materijala (E i R_m), a smanjuje duktilnost (ϵ i KV_a).

Ispitni uzorak iz stanja pokusa 15 koji posjeduje najveću prosječnu veličinu zrna $G = 7,6$ ujedno posjeduje i kombinaciju najnižih vrijednosti mehaničkih svojstava $KV_a = (136 \pm 23)$ kJ/m^2 i $R_{ms} = (994 \pm 43)$ N/mm^2 što je u skladu s povezanošću veličine zrna i mehaničkih svojstava gdje vrijedi da povećanjem veličine zrna uzrokuje smanjenje iznosa mehaničkih svojstava duktilnosti. Primijećeno je kako do usitnjena zrna dolazi upotrebom viših vrijednosti $P > 205$ W uz konstantu $v = 900$ mm/s i $\mathcal{G}_p = 310$ °C.

EBSID analizom sa slike 45 je utvrđeno kako je kod svih ispitnih uzoraka zrno izduženo u smjeru laserske zrake, tj. smjeru gradnje po z osi.

XRD analizom svih ispitnih uzoraka 17 stanja pokusa prikazanih na slici 43 detektirane su dvije mikrostrukturne faze γ_{FCC} i ϵ_{HCP} . Udio detektiranih faza, odnosno omjer $\gamma_{\text{FCC}} - \epsilon_{\text{HCP}}$, direktno utječe na mehanička svojstva. γ_{FCC} faza doprinosi duktilnosti dok ϵ_{HCP} faza doprinosi povišenju čvrstoće i tvrdoće.

EBSID analizom i formiranjem PA slike je detektirana samo γ_{FCC} što je posljedica upotrebe premalog povećanja te se neće koristiti za daljnje analize.

Modeliranjem odzivnih površina rezultata mjerenja u poglavlju 6 definirani su matematički modeli i određena značajnost pojedinog ulaznog parametra SLM-a na promatrano mehaničko svojstvo. Prema provedenoj statističkoj analizi na vrijednosti KV_a značajno utječu P , \mathcal{G}_p i v , na vrijednosti $R_{p0,2}$ značajno utječe \mathcal{G}_p , na vrijednosti ϵ značajno utječe v , dok na vrijednosti R_{ms} značajno utječe snaga lasera P .

Detaljnou karakterizacijom mikrostrukture materijala ispitnih uzoraka iz stanja pokusa 5 i 15 daju se objašnjenja zašto ti ispitni uzorci posjeduju najniže vrijednosti promatranih mehaničkih svojstava.

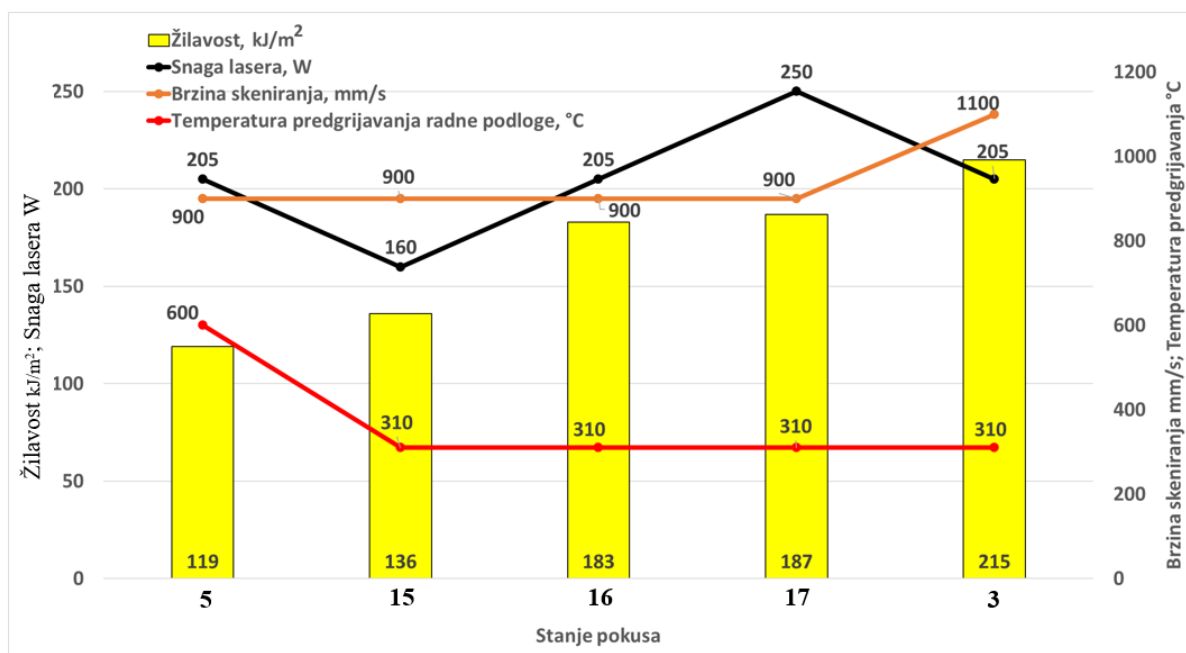
Kod ispitnog uzorka iz stanja pokusa 5 iznos $LED = 127$ J/mm^2 se svrstava u srednje vrijednosti prema slici 9, a $\mathcal{G}_p = 600$ °C (najviša vrijednost od svih stanja pokusa) pripada visokim

vrijednostima što pospješuje nastanak poroziteta. Naime, predgrijavanje radne podloge služi kao dodatan izvor topline. Kod povišenih temperatura plin (mjehurići) posjeduju veću topljivost u taljevini te se uslijed velike brzine hlađenja plin (mjehurići) ne stigne difundirati s površine te nastaju greške pravilnog i nepravilnog oblika kao što je prikazano u poglavlju 5.1.

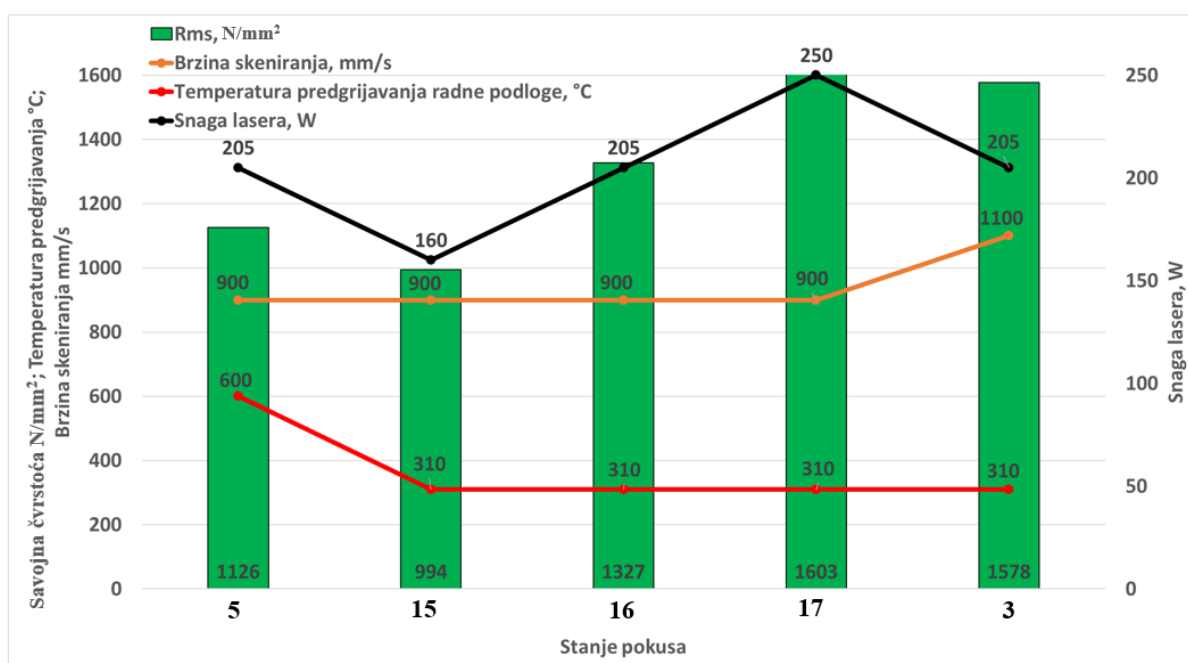
Kod ispitnog uzorka iz stanja pokusa 5 je određen najveći udio poroziteta od $4,07 \% \pm 0,31 \%$ s obzirom na ostale uzorke te najniži iznos $KV_a = (119 \pm 7) \text{ kJ/m}^2$ i jedna od najnižih vrijednosti $R_{ms} = (1126 \pm 24) \text{ N/mm}^2$. Pretpostavlja se da visoka temperatura predgrijavanja radne podloge $\vartheta_p = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ uzrokuje i pospješuje izlučivanja precipitata po granicama zrna, kao što je opisano u poglavlju 3.2.1, koji degradiraju svojstva KV_a i R_{ms} i općenito duktilnosti dok s druge strane povećavaju tvrdoću. Vrijednost tvrdoće ispitnog uzorka 5 406 HV1 je najvišeg iznosa s obzirom na ostale ispitne uzorke.

Ispitni uzorci iz stanja pokusa 15 izrađena su s najnižom snagom $P = 160 \text{ W}$ s obzirom na sva stanja pokusa što direktno utječe na vrijednost LED -a prema jednadžbi $1 \text{ LED} = 99 \text{ J/mm}^2$. Prilikom SLM izrade kod niskih vrijednosti LED -a je karakteristična pojava i nastajanje većeg udjela poroziteta zbog toga što je toplinska energija nedostatna za potpuno taljenje sloja metalnog praha. To dovodi do nastajanja različitih grešaka u mikrostrukтури, najčešće LOF-a između slojeva, što je objašnjeno u poglavlju 2.2.1. Greške u mikrostrukтури snižavaju iznose mehaničkih svojstva. U ispitnom uzorku je također određen najveći udio $C = 0,030 \%$ što dovodi do pretpostavke da je došlo do formiranja različitih precipitata po granicama zrna i međudendritičnim prostorima koji uzrokuju sniženjem iznosa mehaničkih svojstava kao što su KV_a i R_{ms} što je detaljno objašnjeno u poglavlju 3.1.

Na slikama 51 i 52 su grafički prikazani KV_a i R_{ms} u ovisnosti o ulaznim parametrima prerade SLM-a prema kojima se može vidjeti kako prilikom upotrebe konstantne temperature $\vartheta_p = 310 \text{ }^\circ\text{C}$ i konstantne brzine skeniranja $v = 900 \text{ mm/s}$, porastom snage lasera s $P = 160 \text{ W}$ na $P = 250 \text{ W}$ dolazi do pojave povišenja iznosa KV_a s 136 kJ/m^2 na 187 kJ/m^2 i R_{ms} s 994 N/mm^2 na 1603 N/mm^2 . Iznosi KV_a i R_{ms} poprimaju najviše vrijednosti pri konstantnoj $\vartheta_p = 310 \text{ }^\circ\text{C}$ i $P > 205 \text{ W}$. Upotrebom konstantne $v = 900 \text{ mm/s}$ te porastom $\vartheta_p = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ i P na 205 W snižavaju se vrijednosti $R_{ms} = 1126 \text{ N/mm}^2$ i $KV_a = 119 \text{ kJ/m}^2$. Više vrijednosti $\vartheta_p > 480 \text{ }^\circ\text{C}$ pospješuju nastanak precipitata, najčešće karbida, po granicama zrna i međudendritičnim prostorima koje karakterizira visoka tvrdoća i krhkost što za posljedicu ima sniženje mehaničkih svojstava kao što su R_{ms} i KV_a .



Slika 51. Grafički prikaz utjecaja ulaznih parametara proizvodnje na vrijednosti žilavosti



Slika 52. Grafički prikaz utjecaja ulaznih parametara proizvodnje na vrijednosti savojne čvrstoće

Prema odzivnim površinama u poglavlju 6 i slikama 51 i 52 može se vidjeti kako kod nižih $\vartheta_p = 140^{\circ}\text{C}$ vrijednosti KV_a poprimaju više vrijednosti kod $v > 1000\text{ m/s}$ i $P > 200\text{ W}$. Prilikom upotrebe $\vartheta_p = 310^{\circ}\text{C}$ vrijednosti KV_a poprimaju više vrijednosti kod vrijednosti $P < 170\text{ W}$ i $v < 800\text{ mm/s}$ te kod vrijednosti $P > 200\text{ W}$ prilikom $v > 1000\text{ mm/s}$ i

$P > 230$ W uz vrijednosti $v < 900$ mm/s. Kod visokih $\vartheta_p = 480$ °C vrijednosti KV_a poprimaju više vrijednosti kod iznosa $P < 180$ W i $v < 900$ mm/s te kod iznosa $P > 230$ W bez obzira na upotrebljavanu v . Prilikom upotrebe 780 mm/s $< v < 900$ mm/s vrijednosti R_{ms} su viših vrijednosti kod visokih $\vartheta_p > 300$ °C i vrijednosti $P > 205$ W.

Prema rezultatima mehaničkih ispitivanja u poglavlju 4.4. može se potvrditi kako svi ispitni uzorci zadovoljavaju dentalnu normu HRN EN ISO 22674:2016 prema minimalnim kriterijima za iznose $R_{p0,2}$ i ε za minimalnu upotrebu kod proizvodnje dentalnih nadomjestaka vrste 5 (tablica 25).

Tablica 25. Minimalne vrijednosti mehaničkih svojstava prema HRN EN ISO 22674:2016 [46]

Vrsta dentalne primjene	$R_{p0,2}$, N/mm ² (minimalno)	Istezanje ε , % (minimalno)
0	-	-
1	80	18
2	180	10
3	270	5
4	360	2
5	500	2

Prilikom usporede rezultata dobivenih mehaničkim ispitivanjima prikazanih u tablicama 10 i 11 s rezultatima iz literaturnih izvora za različite tehnologije proizvodnje prikazanih u tablici 26, moguće je pretpostaviti kako se upotrebom ulaznih parametra stanja pokusa 3, 7, 9 i 10 (tablica 10) mogu proizvesti dentalne Co-Cr legure koje posjeduju kombinaciju mehaničkih svojstava ($R_{p0,2}$, ε i HV) usporedivih ili većih iznosa u odnosu na konvencionalne načine proizvodnje (glodanje i lijevanje). To ukazuje na mogućnost da se postupkom SLM-a mogu proizvoditi konstrukcije puno tanjih stijenki nego kod konvencionalnih načina proizvodnje. Prilikom upotrebe manjih debljina stijenki dolazi do smanjenja mase dentalnih nadomjestaka čime se smanjuje opterećenje na čeljusti i žvačne mišiće.

Usporedbom mehaničkih svojstava SLM proizvedenih dentalnih Co-Cr legura iz literature s dobivenim mehaničkim ispitivanjima u ovom istraživanju su usporedive, ali treba napomenuti kako su legure iz literature naknadno toplinski obrađene nakon postupka SLM-a dok ispitni uzorci upotrijebljeni u radu nisu bili podvrgnuti naknadnim toplinskim obradama [9,19,23,47].

Tablica 26. Mehanička svojstva različitih tehnologija proizvodnje dentalnih Co-Cr legura iz literature [47,81,88,123]

Svojstvo	Glodano (CNC)	Lijevano	SLM	HRN EN ISO 22674:2016
$R_{p0.2}$, N/mm ²	495 ± 20 672 ± 4	581 ± 16 655 658 ± 44	783 ± 15 790 ± 11 870 ± 26	≥ 500
ϵ , %	10 ± 1 11,1 ± 1	8 8 ± 0,4 12 ± 2	8,7 ± 1,06 12,7 ± 1,9 13 ± 1	≥ 2
R_{ms} , N/mm ²	-	1136 ± 1	2501 ± 9,7	-
HV10	264 ± 11 325 ± 18 353 ± 6	270 ± 16 303 ± 15 324 ± 27	399 ± 24 466 ± 13 475 ± 10	-

Također treba napomenuti da dentalne Co-Cr legure proizvedene različitim postupcima proizvodnje ne posjeduju potpuno isti kemijski sastav jer nije dostupna legura istih karakteristika za tri različite tehnike proizvodnje. Na svojstva dentalnih Co-Cr legura mogu utjecati ne samo glavni elementi, već i legirajući elementi kao što je opisano u poglavlju 3.1.1. Zbog toga se direktne metode usporedbe ne mogu povezati samo s različitim tehnologijama proizvodnje nego treba uzeti u obzir i sve naknadne vrste obrade što ujedno predstavlja ograničenje provedene usporedbe.

8. ZAKLJUČAK

Cilj provedenog istraživanja je bilo odrediti i povezati utjecaj ulaznih parametara SLM-a na strukturu i svojstva dentalne Co-Cr legure. Na temelju provedenog istraživanja donijeti su sljedeći zaključci:

- Standardni ispitni uzorci za statički vlačno ispitivanje i žilavost nisu prihvatljivi te su stoga osmišljeni i izrađeni 3D CAD modeli ispitnih uzoraka prilagođenih ovom načinu proizvodnje. Izrađen je novi prihvatni sustav kidalice za ispitivanje mehaničkih svojstva i izrađene su posebne čeljusti kidalice kojima je riješen problem proklizavanja ispitnih uzoraka. Određen je poseban raspored ispitnih uzoraka na radnoj podlozi SLM uređaja.
- Prilikom izrade ispitnih uzoraka ustanovljen je značajan utjecaj zaostalih toplinskih naprezanja u SLM proizvedenom materijalu kao i potporne strukture na samu izradu ispitnih uzoraka. Uslijed značajnih zaostalih toplinskih naprezanja u kombinaciji s neadekvatnom potpornom strukturom može doći do odvajanja SLM izrađenog ispitnog uzorka od podloge što rezultira s otpadnim ispitni uzorcima i ponavljanjem postupka izrade. U ekstremnim slučajevima može doći i do pojave pukotina na izrađenim ispitnim uzorcima.
- Kompleksnom i detaljnom svjetlosnom i elektronskom mikroskopijom ustanovljeno je da neovisno o parametrima SLM postupka svi ispitni uzorci iz 17 stanja pokusa posjeduju ćelijasto-dendritnu mikrostrukturu s jasno istaknutim granicama između očvrnutih područja metala prolaskom laserske zrake. Kod svih tih ispitnih uzoraka su detektirane iste greške u mikrostrukturi, poroziteti pravilnog i nepravilnog oblika, LOF, oksidi i mikropukotine koje se značajno razlikuju po udjelu što je utvrđeno detaljnom analizom izdvojenih uzoraka iz stanja pokusa 3, 5, 15, 16 i 17 u tablici 25.
- XRD analizom svih ispitnih uzoraka iz 17 stanja pokusa su utvrđene kristalografske faze γ_{FCC} i ϵ_{HCP} tj. izostanak značajnog utjecaja ulaznih parametara proizvodnje na nastajanje mikrostrukturnih faza u ispitnim uzorcima. Detaljnom analizom vršnih dijelova pojedinih faza svih ispitnih uzoraka, na istim kutevima, je uočeno kako se razlikuje njihov intenzitet. Što je veći intenzitet to je veći udio te mikrostrukturne faze.
- EBSD analizom izdvojenih ispitnih uzoraka iz stanja pokusa 3, 5, 15, 16 i 17 provedena je detaljna analiza kristalnih zrna. Uočeno je da se neovisno o parametrima SLM postupka kristalna zrna izdvojenih uzoraka značajno ne razlikuju. Fazna analiza detektirala je samo γ_{FCC} fazu a nije pokazala postojanje ϵ_{HCP} faze. To se može objasniti upotrebom premalih povećanja pri kojem je fazna analiza napravljena i pri kojem nije

bilo moguće detektirati sitnozrnatu ϵ_{HCP} fazu. Utvrđeno je da se veličina zrna izdvojenih ispitnih uzoraka značajno razlikuje s obzirom na ulazne parametre SLM-a. Analizom izdvojenih ispitnih uzoraka uočeno je da se prilikom upotrebe viših snaga lasera usitnjuje kristalno zrno.

- Provedenim mjerenjima tvrdoće na poprečnom i uzdužnom presjeku zaključeno je kako ulazni parametri SLM-a značajno ne utječu na vrijednosti HV1 između presjeka i samih ispitnih uzoraka.
- Vrijednosti mehaničkih svojstava značajno ovise o udjelu poroziteta, wt. % C i veličini zrna. Detaljnom analizom izdvojenih ispitnih uzoraka iz stanja pokusa 3, 5, 15, 16 i 17 je zaključeno kako povećanjem udjela poroziteta i wt. % C uz pogrubljenje zrna padaju vrijednosti žilavosti (KV_a) i savojne čvrstoće (R_{ms}). Najniže vrijednosti žilavosti (KV_a) i savojne čvrstoće (R_{ms}) su određene kod najviše temperature predgrijavanja radne podloge $\vartheta_p = 600$ °C. Razlozi tome su povećana topljivost plina u taljevini koji uzrokuje nastanak poroziteta dok veći udio wt. % C u kombinaciji s visokom temperaturama predgrijavanja radne podloge (ϑ_p) uzrokuje nastanak karbida i precipitata po granicama zrna. Karbidi i precipitati po granicama zrna snižavaju vrijednosti duktilnosti što nije poželjno kod upotrebe u dentalnoj primjeni. Najviše vrijednosti žilavosti (KV_a), savojne čvrstoće (R_{ms}), konvencionalne granice razvlačenja ($R_{p0,2}$) i istezanja (ϵ) su dobivene kod $LED > 125$ J/mm² upotrebom raspona temperature predgrijavanja radne podloge $\vartheta_p = 310$ °C – 480 °C i snage lasera $P > 205$ W bez obzira na vrijednosti brzine skeniranja (v). Iz navedenog proizlazi da temperatura predgrijavanja radne podloge (ϑ_p) u kombinaciji sa snagom lasera (P) značajno utječe na mehanička svojstva dobivenih ispitnih uzoraka. Povećanjem snage lasera (P) kod povišenih temperatura predgrijavanja radne podloge (ϑ_p) osigurala se vrijednost LED -a dostatna za potpuno taljenje sloja na sloj čime je dobivena homogenija mikrostruktura s manjim vrijednostima udjela poroziteta i sitnozrnatom strukturom.
- Upotrebom ulaznih parametara SLM-a iz stanja pokusa 3, 7, 9 i 10 proizvedeni su ispitni uzorci koji posjeduju kombinacije mehaničkih svojstava jednakih ili viših vrijednosti u odnosu na konvencionalne načine proizvodnje.
- Primjenom centralnog-kompozitnog plana pokusa i statističkom obradom rezultata mjerenja (ANOVA) definirani su matematički modeli i modelirane odzivne površine za pojedino mehaničko svojstvo, žilavost (KV_a), savojnu čvrstoću (R_{ms}), konvencionalnu granicu razvlačenja ($R_{p0,2}$) i istezanje (ϵ) koje opisuju veličinu djelovanja i interakciju ulaznih parametara proizvodnje na strukturu i mehanička svojstva. Utvrđeno je da

matematički model za predviđanje vrijednosti istezanja ε može opisati 25,74 % podataka dobivenih ispitivanjima te zbog toga model nije korišten za određivanje optimalnih parametara.

- Upotrebom definiranih modela su određeni optimalni parametri SLM-a za postizanje maksimalne vrijednosti pojedinog mehaničkog svojstva. Optimalni parametri za žilavost (KV_a) su: snaga lasera $P = 234$ W, brzina skeniranja $v = 1078$ mm/s i temperatura predgrijavanja radne podloge $\vartheta_p = 380$ °C. Optimalni parametri za konvencionalnu granicu razvlačenja ($R_{p0,2}$) su: snaga lasera $P = 245$ W, brzina skeniranja $v = 993$ mm/s i temperatura predgrijavanja radne podloge $\vartheta_p = 452$ °C. Optimalni parametri za savojnu čvrstoću (R_{ms}) su: snaga lasera $P = 246$ W, brzina skeniranja $v = 828$ mm/s i temperatura predgrijavanja radne podloge $\vartheta_p = 331$ °C.
- Provedena je validacija optimalnih parametara SLM-a za postizanje maksimalne vrijednosti žilavosti (KV_a). Pri tome su izrađeni ispitni uzorci za ispitivanje žilavosti korištenjem ulaznih parametara SLM-a dobivenih pomoću matematičkih modela. Dobiveni rezultati su uspoređeni s vrijednostima predviđenim matematičkim modelom. Ustanovljeno je da dobiveni matematički model predviđa vrijednosti žilavosti (KV_a) u odnosu na vrijednosti dobivene mehaničkim ispitivanjima s razlikom manjom od 5 % između njih.
- Provedenim mehaničkim ispitivanjima i karakterizacijom materijala je dokazano kako svih 17 stanja pokusa zadovoljava normu HRN EN ISO 22674:2016 za upotrebu materijala u konstrukciji dentalnih nadomjestaka bez obzira na upotrebljavane ulazne parametre SLM-a korištenih u ovom istraživanju.

Na temelju dobivenih rezultata potvrđene su pretpostavljene hipoteze:

1. Laboratorijskim ispitivanjima i karakterizacijom materijala moguće je utvrditi promjene i povezanost strukture i svojstava dentalne Co-Cr legure u ovisnosti o primijenjenim parametrima postupka SLM-a.
2. Primjenom centralno-kompozitnog plana pokusa moguće je kvantificirati značajnost parametara postupka SLM-a na strukturu i svojstva dentalne Co-Cr legure, veličine njihovog djelovanja i interakcija.

Također se na temelju dobivenih rezultata može potvrditi očekivani znanstveni doprinos:

1. Određen je utjecaj pojedinih parametara prerade SLM-a na promjene strukture i svojstava primjenom Co-Cr legure.
2. Odabrani su parametri SLM-a za izradu dentalne Co-Cr legure poboljšanih svojstava u odnosu na konvencionalno proizvedene legure.

8.1. Prijedlog mogućih smjerova istraživanja

- Ponoviti vlačna ispitivanja primjenom beskontaktnog ekstenzometra kako bi se dobili što kvalitetniji rezultati i precizniji matematički modeli za konvencionalnu granicu razvlačenja $R_{p0,2}$ i prekidno istezanje ε .
- Provesti detaljnu EBSD analizu po granicama zrna uz upotrebu većih povećanja kako bi se povećala razlučivost metode i odredio udio raspodjela pojedinih faza te pokušala definirati ovisnost ulaznih parametara prerade SLM-a i nastalih faza.
- Provesti ispitivanja i odrediti povezanost zaostalih naprezanja temperature predgrijavanja radne podloge.
- Provesti dinamička ispitivanja dentalnih Co-Cr legura i ispitati utjecaj temperature predgrijavanja radne podloge na vrijednosti dinamičke izdržljivosti.
- Analizirati toplinske tokove tijekom postupka SLM-a u radnoj komori uređaja.

LITERATURA

- [1] Ngo TD, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen KTQ, Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*. 2018.; 143 (December 2017): 172–96. doi. 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [2] Qin Y, Wen P, Guo H, Xia D, Zheng Y, Jauer L, i ostali. Additive manufacturing of biodegradable metals: Current research status and future perspectives. *Acta Biomaterialia*. 2019.; 98:3–22. doi. 10.1016/j.actbio.2019.04.046.
- [3] Narushima T. New-generation metallic biomaterials. 2. izd. *Metals for Biomedical Devices*. Elsevier Ltd.; 2019. 495–521 str. doi. 10.1016/B978-0-08-102666-3.00019-5.
- [4] Srivastava SK, Ghosh Pal B. Metallic biomaterials for dental implant systems. *Fundamental Biomaterials: Metals*. Elsevier Ltd; 2018. 111–137 str. doi. 10.1016/B978-0-08-102205-4.00005-2.
- [5] Harun WSW, Kamariah MSIN, Muhamad N, Ghani SAC, Ahmad F, Mohamed Z. A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials. *Powder Technology*. 2018.; 327:128–51. doi. 10.1016/j.powtec.2017.12.058.
- [6] Hudecki A, Kiryczyński G, Łos MJ. Biomaterials, definition, overview. *Stem Cells and Biomaterials for Regenerative Medicine*. 2018.; (ii): 85–98. doi. 10.1016/B978-0-12-812258-7.00007-1.
- [7] Leban MB, Kurnik M, Kopač I, Klug MJ, Podgornik B, Kosec T. Differences between 3-D printed and traditionally milled CoCr dental alloy from casted block in oral environment. *Electrochimica Acta*. 2023.;445(July 2022). doi. 10.1016/j.electacta.2023.142066.
- [8] Bram Dr M, Ebel Dr T, Wolff M, Cysne Barbosa Dr AP, Tuncer Dr N. Applications of powder metallurgy in biomaterials. *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications*. 2013. 520–554 str. doi. 10.1533/9780857098900.4.520.
- [9] Zhou Y, Li N, Yan J, Zeng Q. Comparative analysis of the microstructures and mechanical properties of Co-Cr dental alloys fabricated by different methods. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2018.; 120(4): 617–23. doi. 10.1016/j.prosdent.2017.11.015.

- [10] Ni J, Ling H, Zhang S, Wang Z, Peng Z, Benyshek C, i ostali. Three-dimensional printing of metals for biomedical applications. *Materials Today Bio.* 2019.; 3(August). doi. 10.1016/j.mtbio.2019.100024.
- [11] Javaid M, Haleem A. Current status and applications of additive manufacturing in dentistry: A literature-based review. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research.* 2019.; 9(3): 179–85. doi. 10.1016/j.jobcr.2019.04.004.
- [12] Hesse H, Özcan M. A review on current additive manufacturing technologies and materials used for fabrication of metal-ceramic fixed dental prosthesis. *Journal of Adhesion Science and Technology.* 2021.; 35(23): 2529–46. doi. 10.1080/01694243.2021.1899699.
- [13] Durai Murugan P, Vijayananth S, Natarajan MP, Jayabalakrishnan D, Arul K, Jayaseelan V, i ostali. A current state of metal additive manufacturing methods: A review. *Materials Today: Proceedings.* 2022.; 59(XXXX): 1277–83. doi. 10.1016/j.matpr.2021.11.503.
- [14] Cobbinah PV, Nzeukou RA, Onawale OT, Matizamhuka WR. Laser powder bed fusion of potential superalloys: A review. *Metals.* 2021.; 11(1): 1–37. doi. 10.3390/met11010058.
- [15] Dikova T. Properties of Co-Cr Dental Alloys Fabricated Using Additive Technologies. *Biomaterials in Regenerative Medicine.* 2018.; doi. 10.5772/intechopen.69718.
- [16] Revilla-León M, Özcan M. Additive Manufacturing Technologies Used for 3D Metal Printing in Dentistry. *Current Oral Health Reports.* 2017.; 4(3): 201–208. doi. 10.1007/s40496-017-0152-0.
- [17] Review KS, Konieczny B, Szczesio-wlodarczyk A, Sokolowski J. Challenges of Co – Cr Alloy Additive Manufacturing Methods in Dentistry — The Current State of Materials. 2020.; 13(16):3524.
- [18] Liverani E, Toschi S, Ceschini L, Fortunato A. Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology.* 2017.; 249: 255–263. doi. 10.1016/j.jmatprotec.2017.05.042.
- [19] Cornacchia G, Cecchel S, Battini D, Petrogalli C, Avanzini A. Microstructural,

- Mechanical, and Tribological Characterization of Selective Laser Melted CoCrMo Alloy under Different Heat Treatment Conditions and Hot Isostatic Pressing. *Advanced Engineering Materials*. 2022.; 24(4). doi. 10.1002/adem.202100928.
- [20] Zhou Y, Sun Q, Dong X, Li N, Shen ZJ, Zhong Y, i ostali. Microstructure evolution and mechanical properties improvement of selective laser melted Co-Cr biomedical alloys during subsequent heat treatments. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020.;840:155664. doi. 10.1016/j.jallcom.2020.155664.
- [21] Panchal M, Khare S, Khamkar P, Suresh Bhole K. Dental implants: A review of types, design analysis, materials, additive manufacturing methods, and future scope. *Materials Today: Proceedings*. 2022.; 68: 1860–7. doi. 10.1016/j.matpr.2022.08.049.
- [22] Zindani D, Kumar K, Paulo Davim J. *Metallic biomaterials-A review*. Mechanical Behaviour of Biomaterials. Elsevier Ltd.; 2019. 83–99 str. doi. 10.1016/B978-0-08-102174-3.00004-8.
- [23] Souza Curinga MR, Claudino Ribeiro AK, de Moraes SLD, do Egito Vasconcelos BC, da Fonte Porto Carreiro A, Pellizzer EP. Mechanical properties and accuracy of removable partial denture frameworks fabricated by digital and conventional techniques: A systematic review. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2023.; 1–11. doi. 10.1016/j.prosdent.2023.01.032.
- [24] Presotto AGC, Cordeiro JM, Presotto JGC, Rangel EC, da Cruz NC, Landers R, i ostali. Feasibility of 3D printed Co–Cr alloy for dental prostheses applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021.; 862:158171. doi. 10.1016/j.jallcom.2020.158171.
- [25] Xing X, Hu Q, Liu Y, Wang Y, Cheng H. Comparative analysis of the surface properties and corrosion resistance of Co-Cr dental alloys fabricated by different methods. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2022.; 127(3): 497.e1-497.e11. doi. 10.1016/j.prosdent.2021.11.019.
- [26] Takaichi A, Suyalatu, Nakamoto T, Joko N, Nomura N, Tsutsumi Y, i ostali. Microstructures and mechanical properties of Co-29Cr-6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2013.; 21: 67–76. doi. 10.1016/j.jmbbm.2013.01.021.
- [27] Jung J, Choi M, Lee H, Song Y, Na T-W, Kim J, i ostali. Effect of Line Energy on

- Microstructures and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo Alloy Single-Track Fabricated by Ded Method. SSRN Electronic Journal. 2022.; 946:169381. doi. 10.2139/ssrn.4307877.
- [28] Jia H, Sun H, Wang H, Wu Y, Wang H. Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2021.; 113(9–10):2413–35. doi. 10.1007/s00170-021-06810-3.
- [29] Kumar P, Sawant MS, Jain NK, Gupta S. Microstructure characterization of Co-Cr-Mo-xTi alloys developed by micro-plasma based additive manufacturing for knee implants. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022.; 21:252–66. doi. 10.1016/j.jmrt.2022.09.033.
- [30] Im HT, Kim DH, Seo B, Park JY, Park KB, Lee DH, i ostali. Enhancement of the corrosion properties of selective laser melted Co-Cr-Mo alloy by selective oxidation annealing. *Materials Characterization*. 2023.; 195(October 2022):112489. doi. 10.1016/j.matchar.2022.112489.
- [31] Tonelli L, Fortunato A, Ceschini L. CoCr alloy processed by Selective Laser Melting (SLM): effect of Laser Energy Density on microstructure, surface morphology, and hardness. *Journal of Manufacturing Processes*. 2020.;52(March 2019):106–19. doi. 10.1016/j.jmapro.2020.01.052.
- [32] Lee WF, Wang JC, Hsu CY, Peng PW. Microstructure, mechanical properties, and retentive forces of cobalt-chromium removable partial denture frameworks fabricated by selective laser melting followed by heat treatment. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2022.;127(1):115–21. doi. 10.1016/j.prosdent.2020.06.038.
- [33] Alfirano, Mineta S, Namba S, Yoneda T, Ueda K, Narushima T. Precipitates in as-cast and heat-treated ASTM F75 Co-Cr-Mo-C alloys containing Si and/or Mn. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2011.;42(7):1941–9. doi. 10.1007/s11661-011-0604-4.
- [34] Darvish K, Chen ZW, Phan MAL, Pasang T. Selective laser melting of Co-29Cr-6Mo alloy with laser power 180–360 W: Cellular growth, intercellular spacing and the related thermal condition. *Materials Characterization*. 2018.;135(September 2017):183–91. doi. 10.1016/j.matchar.2017.11.042.

- [35] Dimitriadis K, Lekatou AG, Sfikas AK, Roumpi M, Tsouli S, Galiatsatos A, i ostali. Influence of Heat-Treatment Cycles on the Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of Co-Cr Dental Alloys Fabricated by Selective Laser Melting. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2021.; 30(7):5252–65. doi. 10.1007/s11665-021-05738-9.
- [36] Dowling L, Kennedy J, Trimble D. Effect of a modified energy density equation to achieve a more uniform energy input during LPBF for improved repeatability. *Journal of Manufacturing Processes*. 2022.; 77(March):607–15. doi. 10.1016/j.jmapro.2022.03.045.
- [37] AlMangour B, Luqman M, Grzesiak D, Al-Harbi H, Ijaz F. Effect of processing parameters on the microstructure and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloy fabricated by selective laser melting. *Materials Science and Engineering A*. 2020.; 792(March):139456. doi. 10.1016/j.msea.2020.139456.
- [38] Zhang Y, Yang S, Zhao YF. Manufacturability analysis of metal laser-based powder bed fusion additive manufacturing—a survey. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020.; 110(1–2):57–78. doi. 10.1007/s00170-020-05825-6.
- [39] Kim HR, Jang SH, Kim YK, Son JS, Min BK, Kim KH, i ostali. Microstructures and mechanical properties of Co-Cr dental alloys fabricated by three CAD/CAM-based processing techniques. *Materials*. 2016.; 9(7). doi. 10.3390/MA9070596.
- [40] Cornacchia G, Cecchel S, Battini D, Petrogalli C, Avanzini A. Microstructural, Mechanical, and Tribological Characterization of Selective Laser Melted CoCrMo Alloy under Different Heat Treatment Conditions and Hot Isostatic Pressing. *Advanced Engineering Materials*. 2022.; 24(4). doi. 10.1002/adem.202100928.
- [41] Chen ZW, Phan MAL, Darvish K. Grain growth during selective laser melting of a Co–Cr–Mo alloy. *Journal of Materials Science*. 2017.; 52(12):7415–27. doi. 10.1007/s10853-017-0975-z.
- [42] Nandhakumar R, Venkatesan K. A process parameters review on selective laser melting-based additive manufacturing of single and multi-material: Microstructure, physical properties, tribological, and surface roughness. Sv. 35, *Materials Today Communications*. Elsevier Ltd; 2023. 105538 str. doi. 10.1016/j.mtcomm.2023.105538.

- [43] Mertens R, Dadbakhsh S, Van Humbeeck J, Kruth JP. Application of base plate preheating during selective laser melting. *Procedia CIRP*. 2018.; 74:5–11. doi. 10.1016/j.procir.2018.08.002.
- [44] Casati R, Nasab MH, Coduri M, Tirelli V, Vedani M. Effects of platform pre-heating and thermal-treatment strategies on properties of alsi10mg alloy processed by selective laser melting. *Metals*. 2018.; 8(11):954. doi. 10.3390/met8110954.
- [45] Huang Z, Wang B, Liu F, Song M, Ni S, Liu S. Microstructure evolution, martensite transformation and mechanical properties of heat treated Co-Cr-Mo-W alloys by selective laser melting. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2023.; 113(February):106170. doi. 10.1016/j.ijrmhm.2023.106170.
- [46] International Organization for Standardization. HRN EN ISO 22674:2016; *Stomatologija - Metalni materijali za fiksne i mobilne restoracije i naprave*. Geneva, Switzerland; 2016.
- [47] Viderščak D, Schauperl Z, Šolić S, Čatić A, Godec M, Kocijan A, i ostali. Additively manufactured commercial Co-Cr dental alloys: Comparison of microstructure and mechanical properties. *Materials*. 2021.; 14(23). doi. 10.3390/ma14237350.
- [48] Han X, Sawada T, Schille C, Schweizer E, Scheideler L, Geis-Gerstorfer J, i ostali. Comparative analysis of mechanical properties and metal-ceramic bond strength of Co-Cr dental alloy fabricated by different manufacturing processes. *Materials*. 2018.; 11(10). doi. 10.3390/ma11101801.
- [49] Hwang S, An S, Robles U, Rumpf RC. Process parameter optimization for removable partial denture frameworks manufactured by selective laser melting. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2023.; 129(1):191–8. doi. 10.1016/j.prosdent.2021.04.021.
- [50] Waqar S, Guo K, Sun J. Evolution of residual stress behavior in selective laser melting (SLM) of 316L stainless steel through preheating and in-situ re-scanning techniques. *Optics and Laser Technology*. 2022.; 149(December 2021):107806. doi. 10.1016/j.optlastec.2021.107806.
- [51] Haferkamp L, Haudenschild L, Spierings A, Wegener K, Riener K, Ziegelmeier S, i ostali. The Influence of Particle Shape , Powder Flowability , Bed Fusion. *Metals*. 2021.; 11(418):1–14.

- [52] Bang GB, Park JH, Kim WR, Hyun SK, Park HK, Lee TW, i ostali. Study on the effect of preheating temperature of SLM process on characteristics of CoCrMo alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2022.; 841(March):143020. doi. 10.1016/j.msea.2022.143020.
- [53] Park C, Kee W, Lim HP, Park SW. Combining 3D-printed metal and resin for digitally fabricated dentures: A dental technique. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2020.; 123(3):389–92. doi. 10.1016/j.prosdent.2019.04.019.
- [54] Øilo M, Nesse H, Lundberg OJ, Gjerdet NR. Mechanical properties of cobalt-chromium 3-unit fixed dental prostheses fabricated by casting, milling, and additive manufacturing. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2018.; 120(1):156.e1-156.e7. doi. 10.1016/j.prosdent.2017.12.007.
- [55] Dong X, Zhou Y, Sun Q, Qu Y, Shi H, Liu W, i ostali. Fatigue behavior of biomedical Co–Cr–Mo–W alloy fabricated by selective laser melting. *Materials Science and Engineering A*. 2020.; 795:140000. doi. 10.1016/j.msea.2020.140000.
- [56] Horvat M, Duspara M. Application of central composite design to optimize the welding process. *Engineering technologies in manufacturing of welded constructions and products, SBW 2019*. 2019.; 295–304.
- [57] Kaur G, Singh N, Rajor A. RSM-CCD optimized Prosopis juliflora activated carbon for the Adsorptive uptake of Ofloxacin and disposal studies. *Environmental Technology and Innovation*. 2022.; 25:102176. doi. 10.1016/j.eti.2021.102176.
- [58] Aconity 3D GmbH. AconityMINI. Available from: <https://aconity3d.com/products/aconity-mini/>
- [59] Kumar S. Additive Manufacturing Solutions. *Additive Manufacturing Solutions*. 2022. doi. 10.1007/978-3-030-80783-2.
- [60] Yap CY, Chua CK, Dong ZL, Liu ZH, Zhang DQ, Loh LE, i ostali. Review of selective laser melting: Materials and applications. *Applied Physics Reviews*. 2015.; 2(4). doi. 10.1063/1.4935926.
- [61] Varwig A, Kammler F, Thomas O. Geschäftsmodellevolution im Technischen Kundendienst des Maschinen- und Anlagenbaus durch additive Fertigung –

- Ersatzteilbereitstellung als smart Service. Additive Manufacturing Quantifiziert. 2017. 133–143 str. doi. 10.1007/978-3-662-54113-5_9.
- [62] Jakus AE. An Introduction to 3D Printing-Past, Present, and Future Promise. 3D Printing in Orthopaedic Surgery. Elsevier Inc.; 2018. 1–15 str. doi. 10.1016/B978-0-323-58118-9.00001-4.
- [63] Gebhardt A. Understanding Additive Manufacturing. Understanding Additive Manufacturing. 2011. I–IX. doi. 10.3139/9783446431621.fm.
- [64] Lachmayer R, Lippert RB. Entwicklungsmethodik für die Additive Fertigung. Entwicklungsmethodik für die Additive Fertigung. 2020. doi. 10.1007/978-3-662-59789-7.
- [65] Reisgen U, Willms K, Oster L. Lichtbogenbasierte additive Fertigung – Forschungsfelder und industrielle Anwendungen. Additive Serienfertigung. 2018. 89–106 str. doi. 10.1007/978-3-662-56463-9_6.
- [66] Jyothish Kumar L, Pandey PM, Wimpenny DI. 3D printing and additive manufacturing technologies. 3D Printing and Additive Manufacturing Technologies. 2018. 1–311 str. doi. 10.1007/978-981-13-0305-0.
- [67] Rouf S, Malik A, Singh N, Raina A, Naveed N, Siddiqui MIH, i ostali. Additive manufacturing technologies: Industrial and medical applications. Sustainable Operations and Computers. 2022.; 3(May):258–74. doi. 10.1016/j.susoc.2022.05.001.
- [68] Koutsoukis T, Zinelis S, Eliades G, Al-Wazzan K, Rifaiy M Al, Al Jabbari YS. Selective Laser Melting Technique of Co-Cr Dental Alloys: A Review of Structure and Properties and Comparative Analysis with Other Available Techniques. Journal of Prosthodontics. 2015.; 24(4):303–12. doi. 10.1111/jopr.12268.
- [69] Pacheco V. Processing-Structure-Properties Relationship in Metal Additive Manufacturing. Doctoral Dissertation. 2021.
- [70] Jiang HZ, Li ZY, Feng T, Wu PY, Chen QS, Feng YL, i ostali. Factor analysis of selective laser melting process parameters with normalised quantities and Taguchi method. Optics and Laser Technology. 2019.; 119(April):105592. doi. 10.1016/j.optlastec.2019.105592.

- [71] Vukkum VB, Gupta RK. Review on corrosion performance of laser powder-bed fusion printed 316L stainless steel: Effect of processing parameters, manufacturing defects, post-processing, feedstock, and microstructure. *Materials and Design*. 2022.; 221:110874. doi. 10.1016/j.matdes.2022.110874.
- [72] Mandeep Chauhan B, Bahbou F. Microstructural characterization of cobalt chromium (ASTM F75) cubes produced by EBM technique Influence of carbon and nitrogen content as well as hot isostatic pressing. 2017.;
- [73] Gokuldoss PK, Kolla S, Eckert J. Additive manufacturing processes: Selective laser melting, electron beam melting and binder jetting-selection guidelines. *Materials*. 2017.; 10(6). doi. 10.3390/ma10060672.
- [74] Li J, Wei Z. Process Optimization and Microstructure Characterization of Ti6Al4V Manufactured by Selective Laser Melting. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017.; 269(1). doi. 10.1088/1757-899X/269/1/012026.
- [75] Abolhasani D, Seyedkashi SMH, Kang N, Kim YJ, Woo YY, Moon YH. Analysis of melt-pool behaviors during selective laser melting of AISI 304 stainless-steel composites. *Metals*. 2019.; 9(8). doi. 10.3390/met9080876.
- [76] Tao Y, Gan J, Sun W, Zhou Y, Duan L, Wen S, i ostali. High-strength and wear-resistant Co-Cr-Mo/diamond composites fabricated by selective laser melting. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2023.;113(February):106169. doi. 10.1016/j.ijrmhm.2023.106169.
- [77] Wang JH, Ren J, Liu W, Wu XY, Gao MX, Bai PK. Effect of selective laser melting process parameters on microstructure and properties of co-cr alloy. *Materials*. 2018.; 11(9). doi. 10.3390/ma11091546.
- [78] Fang ZC, Wu ZL, Huang CG, Wu CW. Review on residual stress in selective laser melting additive manufacturing of alloy parts. *Optics and Laser Technology*. 2020.; 129(15):106283. doi. 10.1016/j.optlastec.2020.106283.
- [79] Siao YH, Wen C Da. Influence of process parameters on heat transfer of molten pool for selective laser melting. *Computational Materials Science*. 2021.; 193(January):110388. doi. 10.1016/j.commatsci.2021.110388.

- [80] Zhao Y, Koizumi Y, Aoyagi K, Wei D, Yamanaka K, Chiba A. Comprehensive study on mechanisms for grain morphology evolution and texture development in powder bed fusion with electron beam of Co–Cr–Mo alloy. *Materialia*. 2019.; 6(May):100346. doi. 10.1016/j.mtla.2019.100346.
- [81] Mace A, Khullar P, Bouknight C, Gilbert JL. Corrosion properties of low carbon CoCrMo and additively manufactured CoCr alloys for dental applications. *Dental Materials*. 2022.; 38(7):1184–93. doi. 10.1016/j.dental.2022.06.021.
- [82] Qiu C, Panwisawas C, Ward M, Basoalto HC, Brooks JW, Attallah MM. On the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting. *Acta Materialia*. 2015.; 96:72–9. doi. 10.1016/j.actamat.2015.06.004.
- [83] Dolfini Alexandrino L, Martinez Antunes LH, Jardini Munhoz AL, Ricomini Filho AP, da Silva WJ. Mechanical and surface properties of Co–Cr alloy produced by additive manufacturing for removable partial denture frameworks. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2022.; 1–6. doi. 10.1016/j.prosdent.2021.12.019.
- [84] Li K, Wang Z, Song K, Khanlari K, Yang XS, Shi Q, i ostali. Additive manufacturing of a Co-Cr-W alloy by selective laser melting: In-situ oxidation, precipitation and the corresponding strengthening effects. *Journal of Materials Science and Technology*. 2022.; 125:171–81. doi. 10.1016/j.jmst.2022.01.036.
- [85] Wang B, An X, Huang Z, Song M, Ni S, Liu S. Nitrogen doped Co-Cr-Mo-W based alloys fabricated by selective laser melting with enhanced strength and good ductility. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019.; 785:305–11. doi. 10.1016/j.jallcom.2019.01.178.
- [86] Wang D, Wu S, Fu F, Mai S, Yang Y, Liu Y, i ostali. Mechanisms and characteristics of spatter generation in SLM processing and its effect on the properties. *Materials and Design*. 2017.; 117:121–30. doi. 10.1016/j.matdes.2016.12.060.
- [87] Bidare P, Bitharas I, Ward RM, Attallah MM, Moore AJ. Fluid and particle dynamics in laser powder bed fusion. *Acta Materialia*. 2018.; 142:107–20. doi. 10.1016/j.actamat.2017.09.051.
- [88] Ko KH, Kang HG, Huh YH, Park CJ, Cho LR. Effects of heat treatment on the microstructure, residual stress, and mechanical properties of Co–Cr alloy fabricated by

- selective laser melting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2022.; 126(December 2021):105051. doi. 10.1016/j.jmbbm.2021.105051.
- [89] Acharya S, Gopal V, Gupta SK, Nilawar S, Manivasagam G, Suwas S, i ostali. Anisotropy of Additively Manufactured Co-28Cr-6Mo Influences Mechanical Properties and Biomedical Performance. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2022.; doi. 10.1021/acsami.2c01977.
- [90] Ciurana J, Hernandez L, Delgado J. Energy density analysis on single tracks formed by selective laser melting with CoCrMo powder material. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2013.; 68(5–8):1103–10. doi. 10.1007/s00170-013-4902-4.
- [91] Noll I, Bartel T, Menzel A. A computational phase transformation model for selective laser melting processes. *Computational Mechanics*. 2020.; 66(6):1321–42. doi. 10.1007/s00466-020-01903-4.
- [92] Dong X, Zhou Y, Qu Y, Wu M, Sun Q, Shi H, i ostali. Recrystallization behavior and grain boundary character evolution in Co-Cr alloy from selective laser melting to heat treatment. *Materials Characterization*. 2022.; 185(January):111716. doi. 10.1016/j.matchar.2021.111716.
- [93] Kurzynowski T, Gruber K, Stopyra W, Kuźnicka B, Chlebus E. Correlation between process parameters, microstructure and properties of 316 L stainless steel processed by selective laser melting. *Materials Science and Engineering A*. 2018.; 718(December 2017):64–73. doi. 10.1016/j.msea.2018.01.103.
- [94] Mergulhão MV, Podestá CE, Neves MDM das. Perspective of Additive Manufacturing Selective Laser Melting in Co-Cr-Mo Alloy in the Consolidation of Dental Prosthesis. *Biomaterials in Regenerative Medicine*. 2018.; doi. 10.5772/intechopen.69720.
- [95] Mertens R, Vrancken B, Holmstock N, Kinds Y, Kruth JP, Van Humbeeck J. Influence of powder bed preheating on microstructure and mechanical properties of H13 tool steel SLM parts. *Physics Procedia*. 2016.; 83:882–90. doi. 10.1016/j.phpro.2016.08.092.
- [96] Kajima Y, Takaichi A, Kittikundecha N, Nakamoto T, Kimura T, Nomura N, i ostali. Effect of heat-treatment temperature on microstructures and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloys fabricated by selective laser melting. *Materials Science and Engineering A*. 2018.; 726:21–31. doi. 10.1016/j.msea.2018.04.048.

- [97] Barro Ó, Arias-González F, Lusquiños F, Comesaña R, Val J Del, Riveiro A, i ostali. Effect of four manufacturing techniques (Casting, laser directed energy deposition, milling and selective laser melting) on microstructural, mechanical and electrochemical properties of co-cr dental alloys, before and after pfm firing process. *Metals*. 2020.; 10(10):1–22. doi. 10.3390/met10101291.
- [98] Abu-Warda N, García-Rodríguez S, Torres B, Utrilla M V., Rams J. Impact of the additive manufacturing process on the high-temperature corrosion of 316L steel in the presence of NaCl-KCl-ZnCl₂ molten solar salt. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022.; 20:3949–61. doi. 10.1016/j.jmrt.2022.08.140.
- [99] Imanian ME, Biglari FR. Modeling and prediction of surface roughness and dimensional accuracy in SLS 3D printing of PVA/CB composite using the central composite design. *Journal of Manufacturing Processes*. 2022.; 75(January):154–69. doi. 10.1016/j.jmapro.2021.12.065.
- [100] Daou EE. Effect of lamination layer thickness and abutment preparation on the fit of Co-Cr multi-unit prostheses fabricated by additive manufacturing: An in vitro study. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2022.; 1–6. doi. 10.1016/j.prosdent.2022.02.005.
- [101] Zhao Y, Koizumi Y, Aoyagi K, Yamanaka K, Chiba A. Isothermal $\gamma \rightarrow \epsilon$ phase transformation behavior in a Co-Cr-Mo alloy depending on thermal history during electron beam powder-bed additive manufacturing. *Journal of Materials Science and Technology*. 2020.; 50:162–70. doi. 10.1016/j.jmst.2019.11.040.
- [102] Dimitriadis K, Lekatou AG, Sfikas AK, Roumpi M, Tsouli S, Galiatsatos A, i ostali. Influence of Heat-Treatment Cycles on the Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of Co-Cr Dental Alloys Fabricated by Selective Laser Melting. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2021.; 30(7):5252–65. doi. 10.1007/s11665-021-05738-9.
- [103] Zhang M, Yang Y, Song C, Bai Y, Xiao Z. An investigation into the aging behavior of CoCrMo alloys fabricated by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018.; 750:878–86. doi. 10.1016/j.jallcom.2018.04.054.
- [104] Wei W, Zhou Y, Sun Q, Li N, Yan J, Li H, i ostali. Microstructures and Mechanical Properties of Dental Co-Cr-Mo-W Alloys Fabricated by Selective Laser Melting at

- Different Subsequent Heat Treatment Temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2020.; 51(6):3205–14. doi. 10.1007/s11661-020-05719-y.
- [105] Allegri G, Colpani A, Ginestra PS, Attanasio A. An experimental study on micro-milling of a medical grade Co-Cr-Mo alloy produced by selective laser melting. *Materials*. 2019.; 12(13). doi. 10.3390/ma12132208.
- [106] Gupta KP. The Co-Cr-Mo (cobalt-chromium-molybdenum) system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2005.; 26(1):87–92. doi. 10.1361/15477030522608.
- [107] Dong X, Li N, Yu J, Qu Y, Wu M, Zhou Y, i ostali. Effect of grain boundary character on isothermal phase transformation and mechanical properties of Co-Cr-Mo alloy fabricated by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022.; 903. doi. 10.1016/j.jallcom.2022.163904.
- [108] Xing X, Hu Q, Liu Y, Wang Y, Cheng H. Comparative analysis of the surface properties and corrosion resistance of Co-Cr dental alloys fabricated by different methods. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2022.; 127(3):497.e1-497.e11. doi. 10.1016/j.prosdent.2021.11.019.
- [109] Yamanaka K, Mori M, Torita Y, Chiba A. Impact of minor alloying with C and Si on the precipitation behavior and mechanical properties of N-doped Co–Cr alloy dental castings. *Materials Science and Engineering C*. 2018.; 92(April):112–20. doi. 10.1016/j.msec.2018.06.035.
- [110] Zhu S, Yang Y, Yan Y, Causone F, Jin X, Zhou X, i ostali. *Jo ur l P re of. Building and Environment*. 2022.; (1i):109181. doi. 10.1016/j.wear.2023.204698.
- [111] Lee SH, Takahashi E, Nomura N, Chiba A. Effect of carbon addition on microstructure and mechanical properties of a wrought Co-Cr-Mo implant alloy. *Materials Transactions*. 2006.; 47(2):287–90. doi. 10.2320/matertrans.47.287.
- [112] Sasaki, Kwiichi; Suzuki O, Takahashi N; *Interface Oral Health Science 2007. Interface Oral Health Science 2014 - Innovative Research on Biosis–Abiosis Intelligent Interface*. SpringerOpen; 2014. doi. 10.1007/978-4-431-55192-8.
- [113] Moura de Souza Soares F, Barbosa DM, Reis Corado HP, de Carvalho Santana AI, Elias

- CN. Surface morphology, roughness, and corrosion resistance of dental implants produced by additive manufacturing. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022.; 21:3844–55. doi. 10.1016/j.jmrt.2022.10.114.
- [114] Donik Č, Kraner J, Paulin I, Godec M. Influence of the energy density for selective laser melting on the microstructure and mechanical properties of stainless steel. *Metals*. 2020.; 10(7):1–19. doi. 10.3390/met10070919.
- [115] EOS GmbH. EOS MaragingSteel MS1. Available from: https://www.eos.info/03_system-related-assets/material-related-contents/metal-materials-and-examples/metal-material-datasheet/werkzeugstahl_ms1_cx/ms1/eos_ms1_ms1_9011-0016_m400-4_material_data_sheet_06-22_en.pdf
- [116] Cui X, Zhang S, Zhang CH, Chen J, Zhang JB, Dong SY. Additive manufacturing of 24CrNiMo low alloy steel by selective laser melting: Influence of volumetric energy density on densification, microstructure and hardness. *Materials Science and Engineering A*. 2021.; 809(November 2020):140957. doi. 10.1016/j.msea.2021.140957.
- [117] Podgornik B, Šinko M, Godec M. Dependence of the wear resistance of additive-manufactured maraging steel on the build direction and heat treatment. *Additive Manufacturing*. 2021.; 46(June). doi. 10.1016/j.addma.2021.102123.
- [118] Wu M, Dong X, Qu Y, Yan J, Li N. Analysis of microstructure and fatigue of cast versus selective laser-melted dental Co-Cr alloy. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2022.; 128(2):218.e1-218.e7. doi. 10.1016/j.prosdent.2022.05.011.
- [119] Revilla-León M, Al-Haj Husain N, Methani MM, Özcan M. Chemical composition, surface roughness, and ceramic bond strength of additively manufactured cobalt-chromium dental alloys. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2021.;125(5): 825–31. doi. 10.1016/j.prosdent.2020.03.012.
- [120] Kim KS, Hwang JW, Lee KA. Effect of building direction on the mechanical anisotropy of biocompatible Co–Cr–Mo alloy manufactured by selective laser melting process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020.; 834:155055. doi. 10.1016/j.jallcom.2020.155055.
- [121] Kim HG, Kim WR, Park HW, Bang GB, Jung KH, Son Y, i ostali. Microstructural study of the nano-scale martensitic lamellar α -Co and ϵ -Co phases of a Co-Cr alloy fabricated

- by selective laser melting. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021.; 12:437–43. doi. 10.1016/j.jmrt.2021.03.006.
- [122] Markarian RA, Galles DP, França FMG. Dental implant-abutment fracture resistance and wear induced by single-unit screw-retained CAD components fabricated by four CAM methods after mechanical cycling. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2022.; 128(3):450–7. doi. 10.1016/j.prosdent.2020.08.052.
- [123] Im HT, Kim DH, Kim Y Do, Fadonougbo JO, Mo C Bin, Park JY, i ostali. Effect of phase transformation on the mechanical properties of the Co-Cr-Mo alloy fabricated by selective laser melting. *Materials Characterization*. 2022.; 186(April 2021):111767. doi. 10.1016/j.matchar.2022.111767.
- [124] Lambrou I, Kaldellis A, Stergiou V, Tsakiridis PE. Characterisation of heat-treated cobalt–chromium alloy fabricated by selective laser melting. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*. 2022.; 38(17):1510–8. doi. 10.1080/02670836.2022.2088161.
- [125] Jain A, Ong SP, Hautier G, Chen W, Richards WD, Dacek S, i ostali. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*. 2013.; 1(1). doi. 10.1063/1.4812323.
- [126] Jalilvand P, Rahbar-Kelishami A, Mohammadi T, Shayesteh H. Optimizing of malachite green extraction from aqueous solutions using hydrophilic and hydrophobic nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*. 2020.;308:113014. doi. 10.1016/j.molliq.2020.113014.
- [127] Lee H, Ahn D. Investigation of elimination of powder spreading in manufacture of thin and wide preheating beads from Co e Cr alloy powders using a P-ebeam. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021.; 14:1873–83. doi. 10.1016/j.jmrt.2021.07.078.

PRILOZI

Prilog 1

Certifikat i tehnički podaci dentalne EOS Co-Cr SP2 legure.

Upute za uporabu

EOS CobaltChrome SP2



Tehnički podaci

EN 1641 / EN ISO 22674

Indikacija: EOS CobaltChrome SP2 (REF: 9011-0018) je slitina na bazi kobalta za zubnu metal-keramiku od koje se u instalacijskom modusu *Standard* sustava EOSINT M100 mogu izradivati različite dentalne restauracije (krune, mostovi i drugo) koje se u narednim radnim koracima oblažu keramikom. Prašak EOS CobaltChrome SP2 je medicinski proizvod prema klasi IIa Direktive 93/42/EZ, prilog IX, pravilo B.

Sastav ispunjava zahtjeve za Co-Cr dentalne materijale tipa 4 sukladno normi EN ISO 22674.

Kontraindikacije: EOS CobaltChrome SP2 ne smije se primjenjivati u slučaju utvrđene nepodnošljivosti jednog ili više metala sadržanih u slitini. U slučaju okuzalnog ili aproksimalnog kontakta s drugim slitinama, u rijetkim slučajevima mogu nastupiti elektrokemijski uvjetovane reakcije.

Skladištenje: Prašak skladištite u hermetički zatvorenim spremnicima. Pri radu s praškom nemojte jesti ni piti.

Upozorenje: Metalni prašak ili prašina mogu izazvati nadražaj pri udisanju i u kontaktu s kožom. Tijekom brušenja i pjeskarenja dentalnih restauracija te pri rukovanju praškom osigurajte dostatno usisavanje i nosite zaštitne naočale, zaštitne radne rukavice, zaštitnu odjeću i masku za zaštitu dišnih putova s filtrom za fine čestice tipa P3 (npr. tip FFP3 prema normi EN 149:2001). Nakon završenog rada s praškom ili završetka restauracija temeljito operite ruke.

Svojstva materijala nakon oslobađanja napetosti žarenjem (1 h pri 750 °C), simulacija pečenja oksida (5 min pri 950 °C) i pečenja keramike (4 x 2 min pri 930 °C) prema normi EN ISO 22674

Sastav materijala	Relativna gustoća	oko 100%
Co: 63,8 wt-%	Gustoća	8,5 g/cm ³
Cr: 24,7 wt-%	Granična razvlačenja (Rp 0.2%)	850 MPa
Mo: 5,1 wt-%	Vlačna čvrstoća	1350 MPa
W: 5,4 wt-%	Prekidno istezanje	3 %
Si: 1,0 wt-%	Modul elastičnosti E	oko 200 GPa
Fe: maks. 0,50 wt-%	Tvrdoća po metodi Vickers HV10	420 HV
Mn: maks. 0,10 wt-%	Koeficijent toplinskog rastezanja (25 - 500 °C)	14,3 x 10 ⁻⁶ m/m°C
Bez primjesa Ni, Be i Cd prema normi EN ISO 22674	Koeficijent toplinskog rastezanja (20 - 600 °C)	14,5 x 10 ⁻⁶ m/m°C
	Interval topljenja	1410 - 1450 °C

Prerada

Dentalni laboratorij, korak 1: Izvodi zubotehničar.

Konstrukcija dijelova: Najmanja debljina stjenke rekonstrukcije ne treba biti manja od 0,4 do 0,5 mm. Obratite pozornost na odgovarajuće jakosti spajanja između kruna i dijelova mosta (T dizajn). Pridrđavajte se smjernica Europskog ortodontskog udruženja (eng. European Orthodontic Society, EOS). Kod restauracija za pacijente s bruksizmom može biti potrebno ojačanje konstrukcije.

Izrada restauracija: Samo od strane obučenog stručnog osoblja.

Priprema podataka: Podatke pripremajte pomoću modula M 270 softvera CAMbridge sukladno uputama za rukovanje softverom CAMbridge.

Izrada dijelova: Samo od strane osoblja obučenog za rukovanje sustavom EOSINT M 270! Dijelove izrađujte prema uputama za rukovanje instalacijskim modusom *Standard* sustava EOSINT M 270 pomoću CC20_SP2_020_default_job (datum stvaranja 01.03.2010.). Keramičko sječivo sustava EOSINT M 270 mora biti neoštećeno! Ventilacijski sustav s filtrom za optični zrak primijenjujte s postavkom 1,5 V! Prije nego što primijenite EOSINT M 270 temeljito očistite sve plohe izradbene platforme! Prije svakog posla prosijte prašak EOS CobaltChrome SP2 pomoću ultrazvučnog sita od - 63 µm iz IPCM M ili pomoću sita od -80 µm! Također, prije svakog postupka izrade očistite zaštitno staklo F-Theta leće! Filtre ventilacijskog sustava s optičnim zrakom zamijenite kada se napune! Ne nastavljajte jednom prekinuti izradbeni proces (npr. uslijed nestanka struje ili nedostatka praška), nego ga započnite ispočetka! Ako se za vrijeme izrade dijelovi odvajaju s izradbene platforme, ponovo ih ugradite s jačim osloncima (supports)! Ne upotrebljavajte materijal onečišćen drugim vrstama prašaka! Ako EOSINT M 270 opetovano prijavljuje pogreške koje ne možete otkloniti pomoću uputa za rad, nazovite dežurnu liniju servisne službe tvrtke EOS!

Shot-Peening (površinsko utvrđivanje) prije oslobađanja napetosti žarenjem: Dijelove na izradbenoj platformi tretirajte finim keramičkim kuglicama (promjera 0,125 - 0,250 mm, npr. Ipeco Type C ili Zirblast B60) pri tlaku od 2,5 - 3,5 bara. Dosljedne plohe dijelova pjeskarite sve dok se ne dostigne vidno jednolika saturacija ploha.

Oslobađanje napetosti žarenjem: Oslobađanje napetosti žarenjem treba provoditi u specijalnoj peći u argonskoj atmosferi. Odvijanje toplinske obrade:

Izradbeno platformu postavite u kutiju sa zaštitnim plinom. Struju argona u kutiji namjestite na 1-2 l/min, pa kutiju stavite u hladnu peć!

Kada praznite vruću peć, nosite termoozolacijske zaštitne rukavice i termoozolacijsku zaštitnu odjeću!

1. Peć tijekom 60 minuta zagrijavajte na temperaturu od 450 °C.
2. Održavajte 450 °C tijekom 45 minuta.
3. Peć tijekom 45 minuta zagrijavajte na 750 °C.
4. Održavajte 750 °C tijekom 60 minuta (tolerancije za temperaturu i vrijeme održavanja temperature unutar kutije iznose: 740 °C +/- 10 °C, 60 minuta +/- 20 minuta).
5. Isključite peć.
6. Otvorite vrata peći kada temperatura padne na oko 600 °C.
7. Kutija sa zaštitnim plinom se može izvaditi kada temperatura u peći padne na oko 300 °C i kada se isključuje struja argona.

Primjena viših temperatura ili duža vremena održavanja temperature pri toplinskoj obradi mogu povećati krstost dijelova.

Uklanjanje restauracija s platforme: Nakon toplinske obrade i hlađenja izradbene platforme, restauracije se s platforme mogu skinuti pomoću tračne pile, rotirajućeg instrumenta ili klijesta. Identifikacijske oznake (ID-Tags) skinite tek nakon što su restauracije individualno označene i zapakirane!

Dentalni laboratorij, korak 2: Izvodi zubotehničar.

Priprema ploha za oblaganje: Plohe koje treba obložiti brižljivo obradite glodalicom od tvrdog metala s križnim ozubljenjem. Debljina stjenki nakon naknadne obrade ne treba biti manja od 0,3 mm. Plohe za oblaganje pjeskarite korundom (veličina zrna 125 - 250 µm, npr. Korox 250) pri 3 - 4 bara. Restauracije temeljito očistite parnim čistačem. Nakon čišćenja, restauracije hvatajte hvataljkama za krvne žile ili sličnim instrumentom i nemojte ih doticati!

Oblaganje: Primijenjujte isključivo obložne materijale i procese ugođene na koeficijente toplinskog rastezanja za EOS CobaltChrome SP2. Preporučeni keramički obložni materijali su VITA VM13 i Wieland Reflex. Pri radu se pridržavajte proizvođačevih uputa za rukovanje. Tijekom svih postupaka pečenja obratite pozornost na odgovarajuće podupiranje restauracija na nosačima za pečenje.

Pečenje oksida: Prije pečenja keramike preporučuje se provođenje pečenja oksida pri 950 °C pod vakuumom u trajanju od 5 minuta. Oksidni sloj obložnih ploha treba biti što ravnomjernije boje. Oksid nakon pečenja ispjeskarite novim korundom (veličina zrna 125 - 250 µm, npr. Korox 250) pri 3 - 4 bara i restauracije temeljito očistite parnim čistačem.

Pečenje keramike: Temeljnu masu (opaker) nanesite tijekom dva pečenja. Prvi sloj treba biti tanak (Washbrand), a drugi pokriveni. Restauracije prije svakog nanošenja keramike temeljito očistite parnim čistačem. Provedite pečenje keramike s dugotrajnim hlađenjem na oko 600 °C. Keramiku uklanjajte samo mehaničkim putem. Tekuće kiseline (HF) ili druge jake mineralne kiseline nagrjavaju metal!

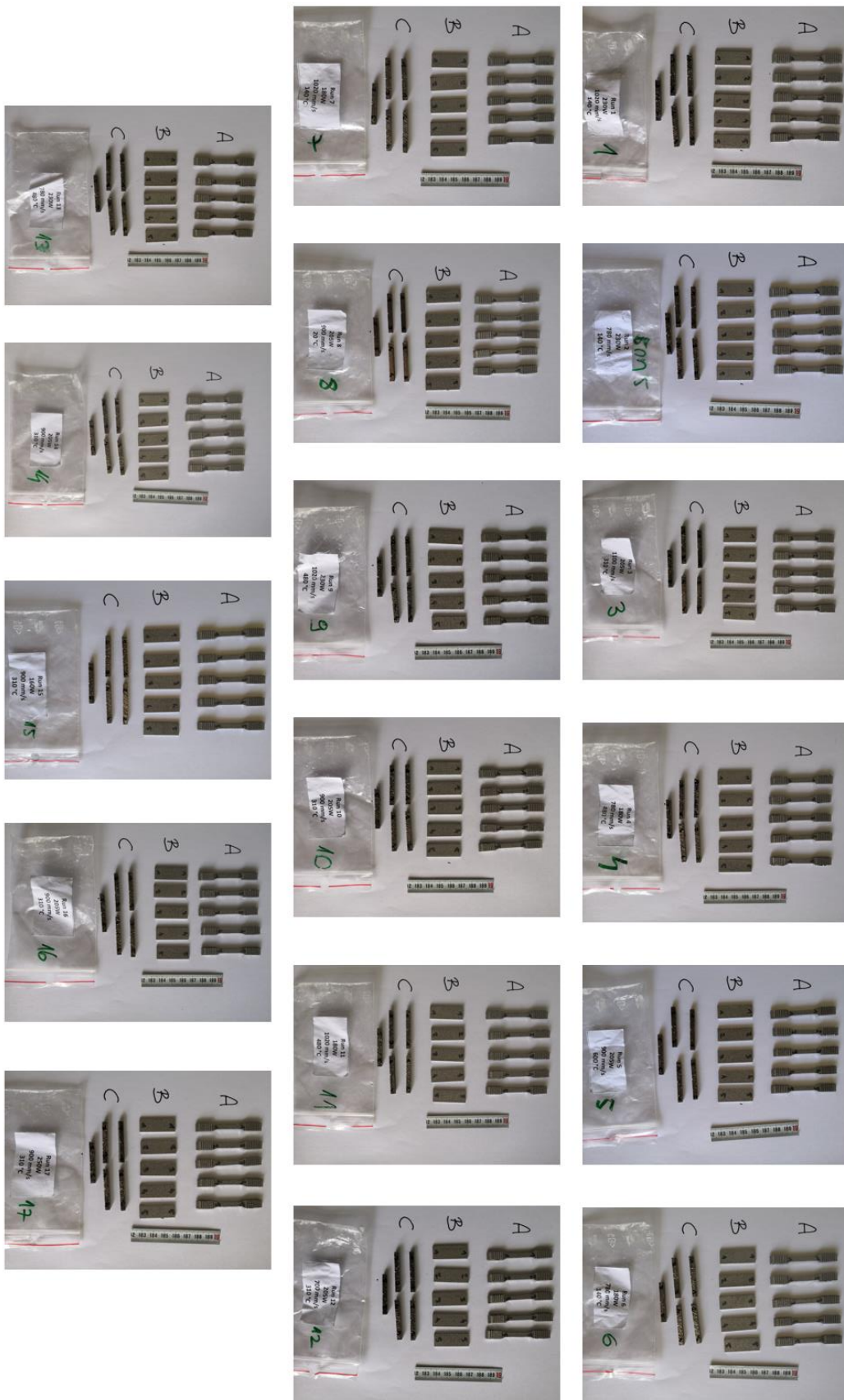
Završni radovi: Metalne plohe ispjeskarite finim korundom (veličina zrna 50 µm, npr. Korox 50). Obradite sve neobložene metalne plohe (npr. rubove kruna) gumenim alatom za poliranje i potom ih kobalt-krom pastom za poliranje ispolirajte do visokog sjaja. Zaključno restauracije temeljito očistite parnim čistačem.

Lemljenje: Koristite samo materijale za lemljenje prikladne za koeficijente toplinskog rastezanja za EOS CobaltChrome SP2. Pridrđavajte se proizvođačevih uputa za materijal za lemljenje! U slučaju lemjenja plamenom prije pečenja, EOS preporučuje slitinu Wirobond-Lot tvrtke BEGO i tekuće sredstvo Fluxol. U slučaju lemjenja nakon pečenja u peći za keramiku, EOS preporučuje slitinu WGL-Lot tvrtke BEGO i tekuće sredstvo Minoxid. Keramiku lemte s dugotrajnim hlađenjem na oko 600 °C.

Lasersko zavarivanje: Koristite samo materijale za lemljenje prikladne za koeficijente toplinskog rastezanja za EOS CobaltChrome SP2. Uvijek se pridržavajte proizvođačevih uputa za materijal za lemljenje! Za lasersko zavarivanje EOS preporučuje žicu za zavarivanje BEGO Wiroweld s promjerima 0,35 mm ili 0,5 mm.

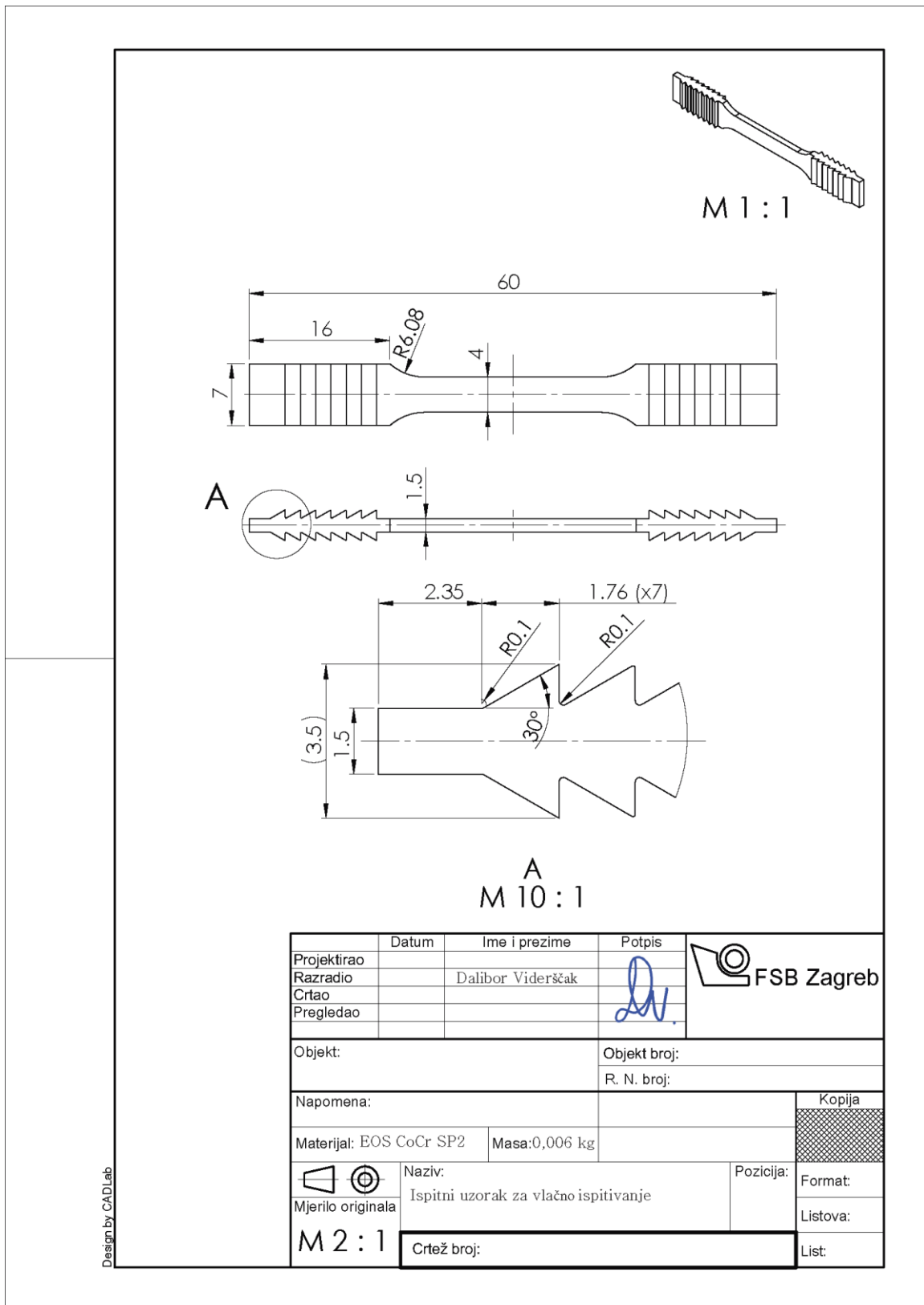
Prilog 2

Slika svih SLM proizvedenih ispitnih uzoraka ispitanih u ovom radu.



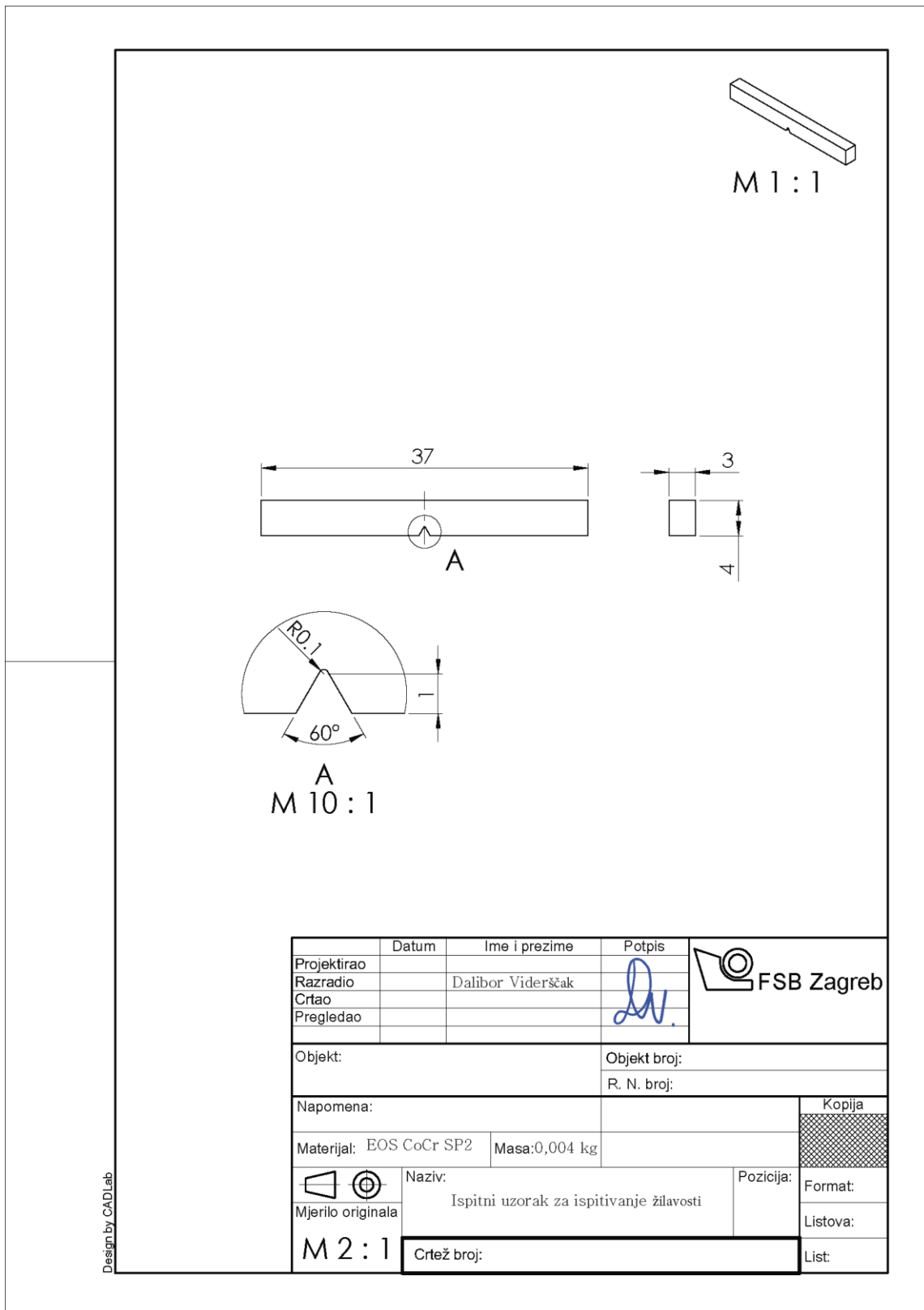
Prilog 3

Tehnički crtež ispitnog uzorka za vlačno ispitivanje.



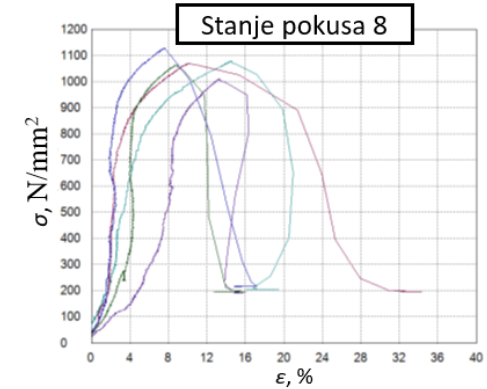
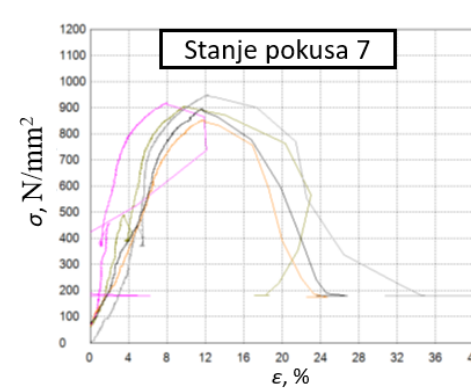
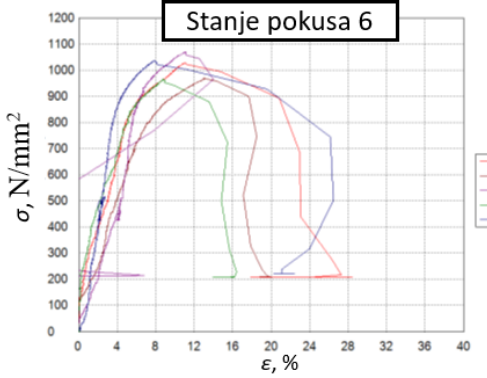
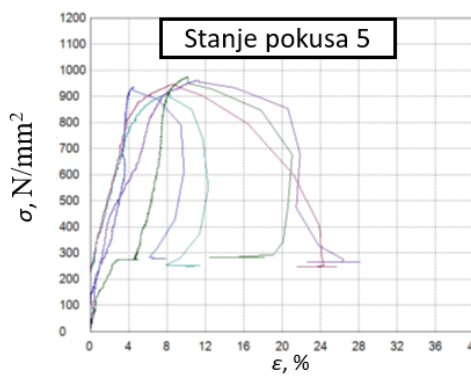
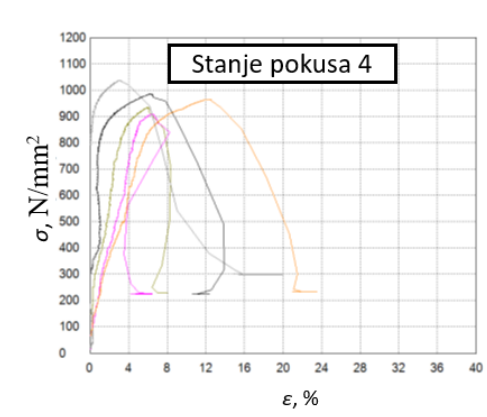
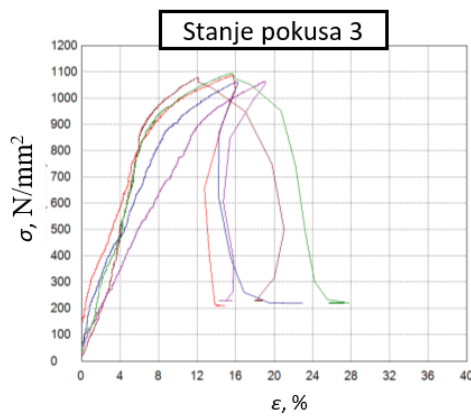
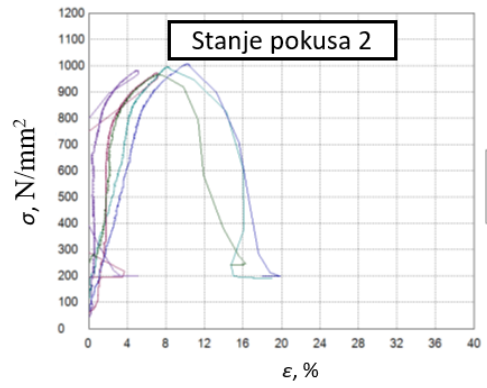
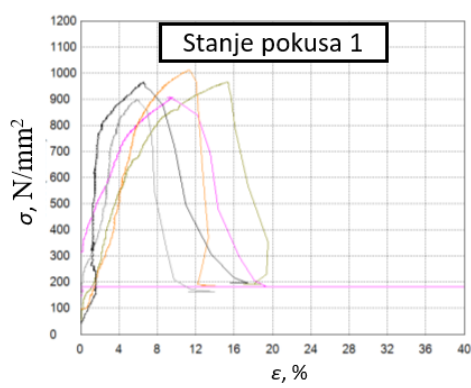
Prilog 4

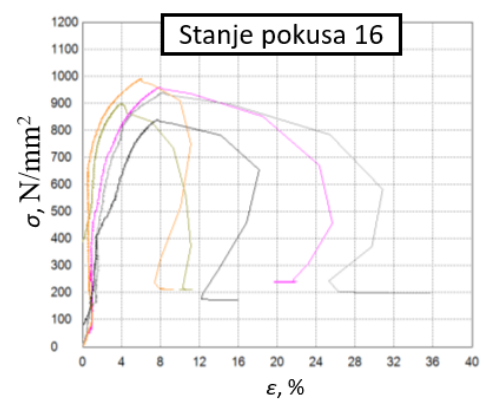
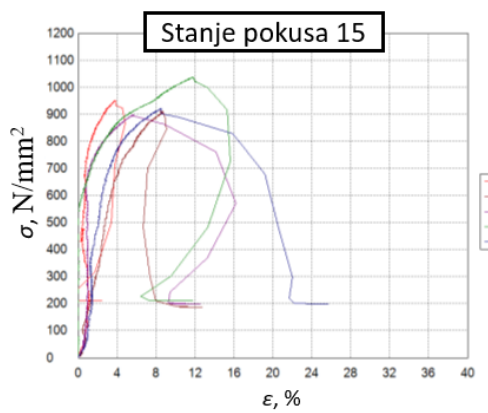
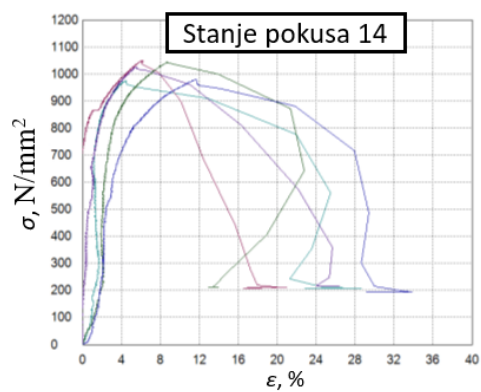
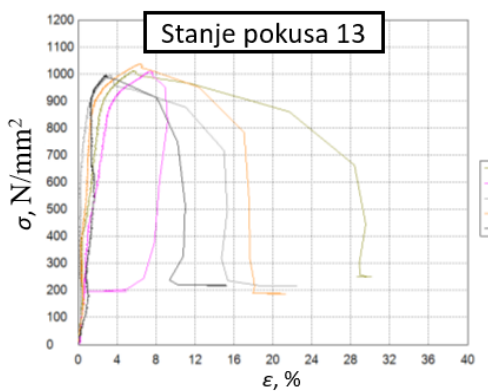
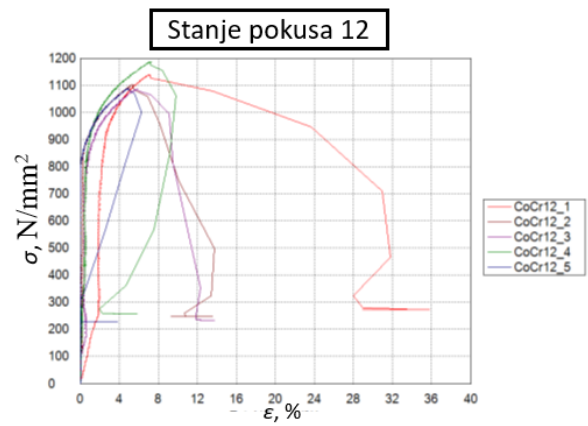
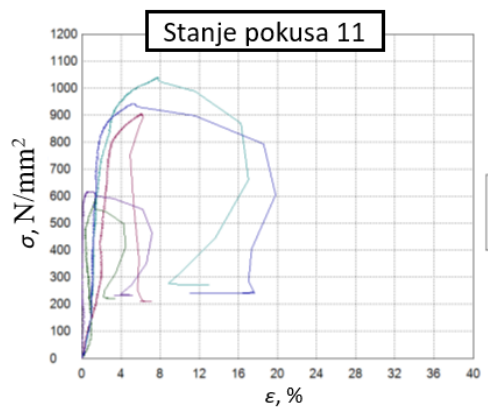
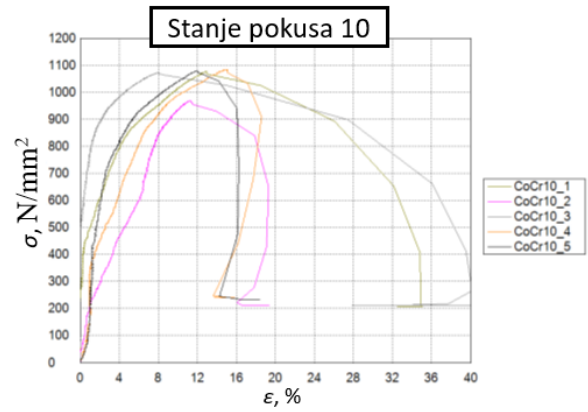
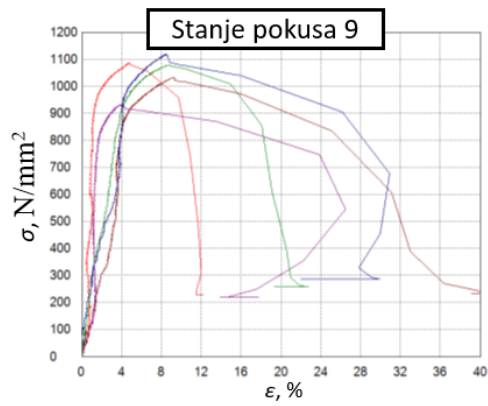
Tehnički crtež ispitnog uzorka za ispitivanje žilavosti.

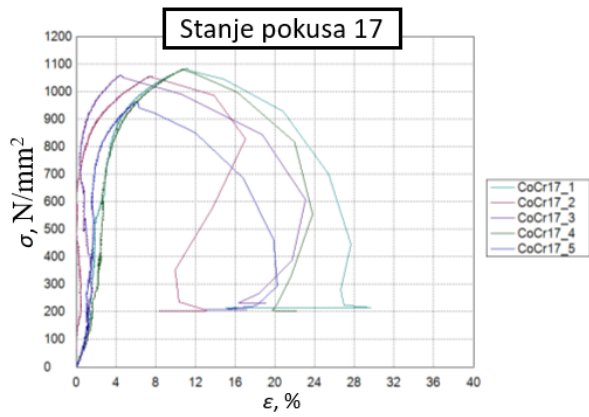


Prilog 5

Dijagrami vlačnog napreznjanja – istezanja.

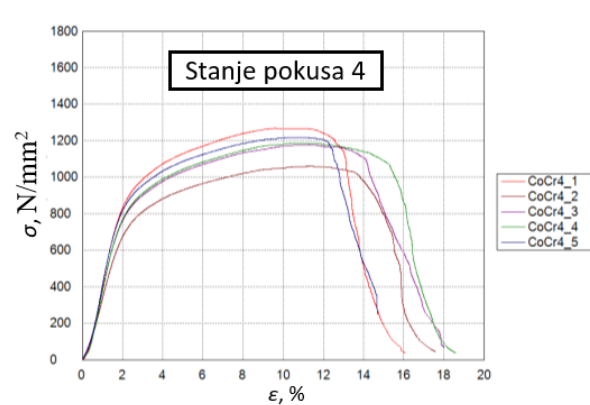
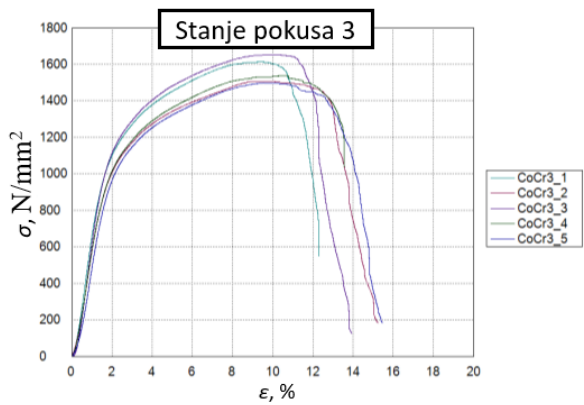
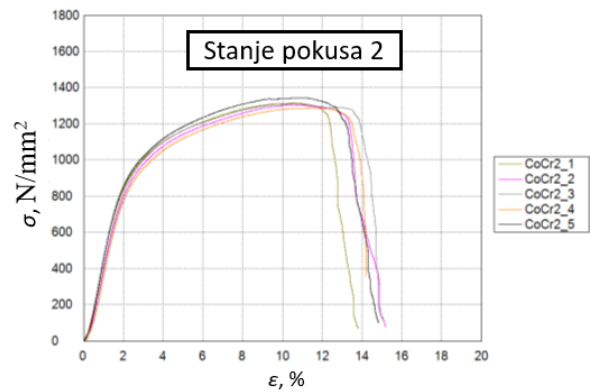
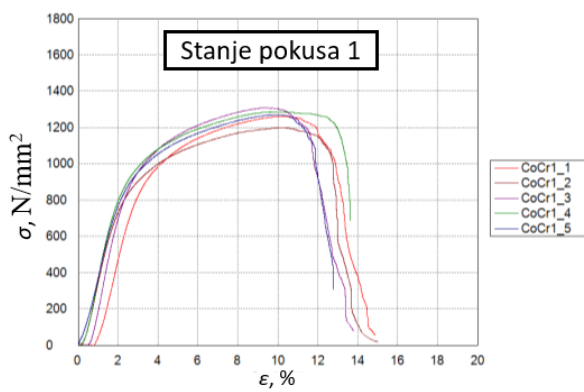


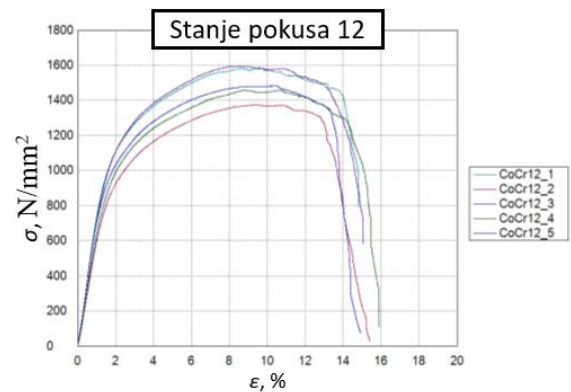
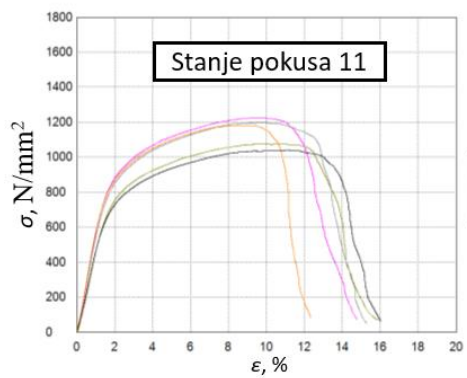
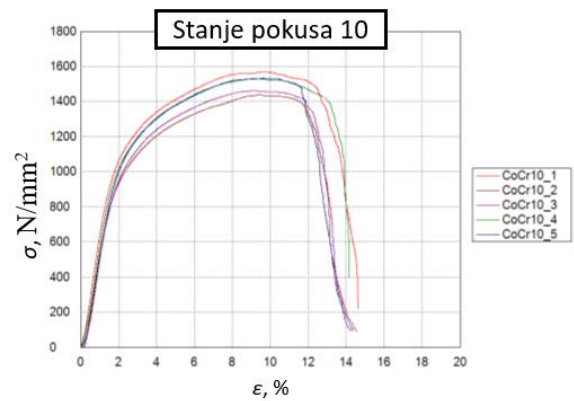
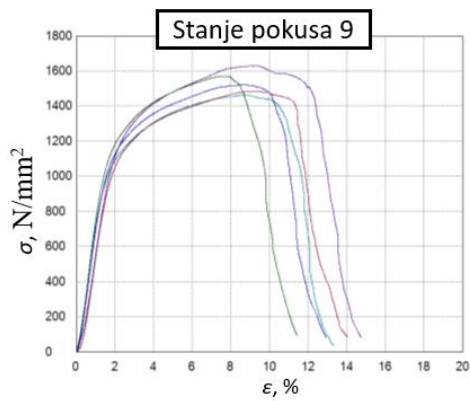
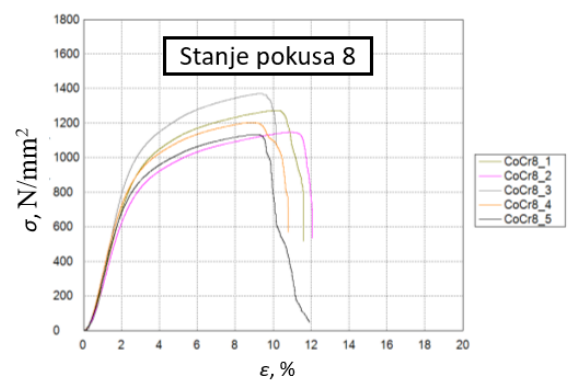
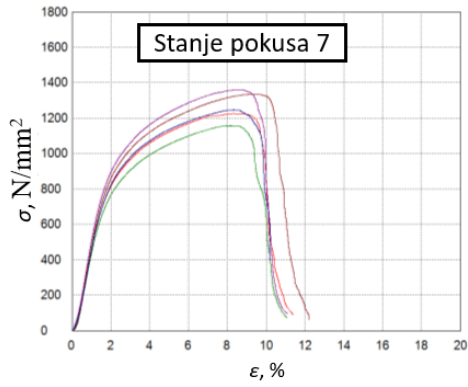
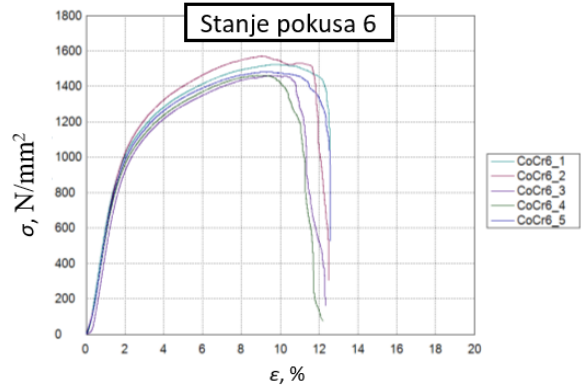
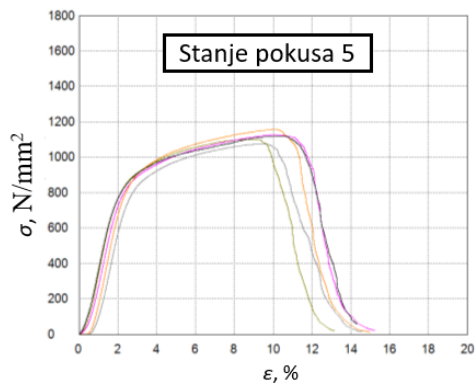


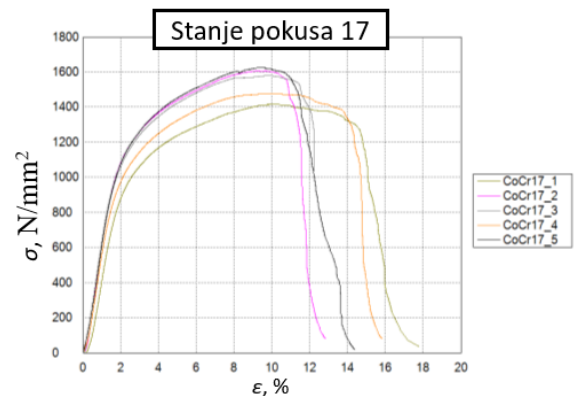
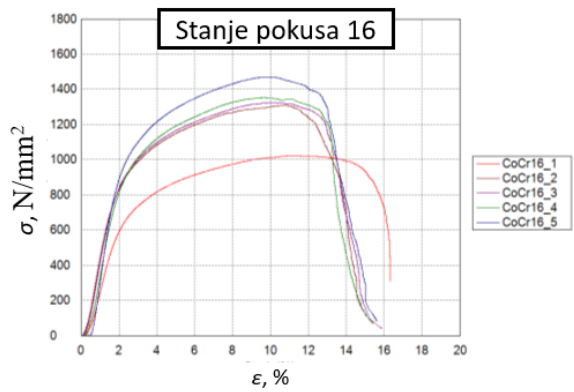
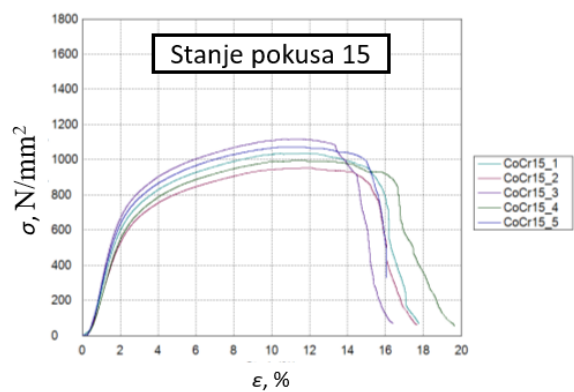
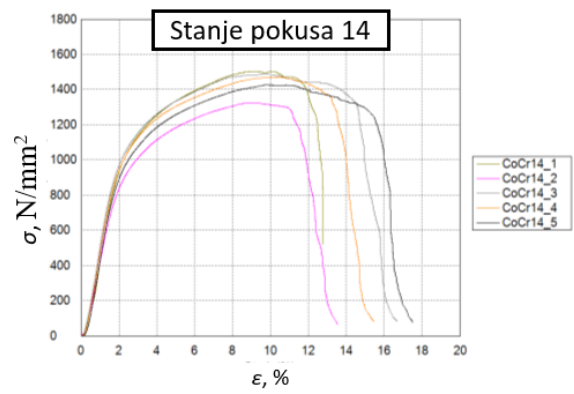
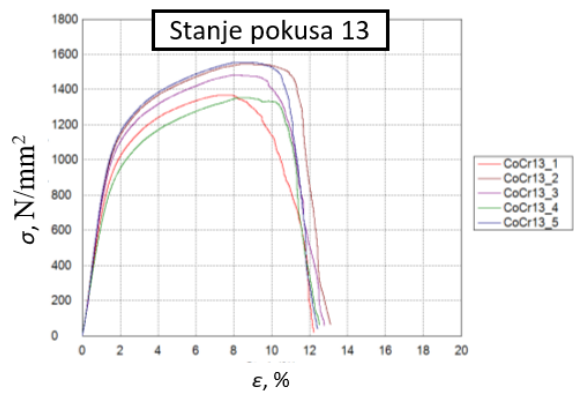


Prilog 6

Dijagrami savojnog naprezanja – deformacije.







ŽIVOTOPIS

Dalibor Viderščak je rođen 29. svibnja 1993. godine u Varaždinu. Osnovnoškolsko obrazovanje završava u Bednji i nakon toga 2008. godine upisuje Elektrostrojarsku školu u Varaždinu smjer tehničar za računalstvo. Nakon položene državne mature 2012. godine upisuje studij strojarstva na Sveučilištu u Zagrebu, Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Diplomirao je 2018. godine s pohvalom (CUM LAUDE) te je stekao titula magistra inženjera strojarstva.

Tijekom i po završetku studija je radio na poziciji glavnog tehnologa u CAM odjelu Omco Croatia d.o.o. nakon čega se 01. srpnja 2018. godine zapošljava na mjesto asistenta na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu (Zavod za materijale), gdje aktivno sudjeluje u izvođenju nastave i istraživačkom radu. Iste godine upisuje doktorski studij.

Koautor je više znanstvenih radova s međunarodnom recenzijom te je sudjelovao na brojnim međunarodnim konferencijama. Aktivni je član hrvatskog društva za materijale i tribologiju (HDMT) te jedan od organizatora međunarodne konferencije MATRIB.

Aktivno se služi engleskim i njemačkim jezikom.

Oženjen je i otac dvoje djece.

BIOGRAPHY

Dalibor Vidersčak was born on May 29, 1993 in Varaždin. He completed his primary school education in Bednja and then in 2008 entered the Electromechanical School in Varaždin, majoring in computer science. After passing the state graduation exam in 2012, he enrolled in mechanical engineering at the university of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture. He graduated in 2018 with honors (CUM LAUDE) and obtained a master's degree in mechanical engineering.

During and after completing his studies, he worked as a chief technologist in the CAM department of Omco Croatia d.o.o. after which, on July 1, 2018, he was employed as an assistant at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb (Institute of Materials), where he actively participates in teaching and research work. In the same year, he enrolled in doctoral studies.

He is the co-author of several scientific papers with international review and has participated in numerous international conferences. He is an active member of the Croatian Society for Materials and Tribology (HDMT) and one of the organizers of the international conference MATRIB.

He actively speaks English and German.

He is married and the father of two children.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

Radovi u časopisima

1. Viderščak, Dalibor; Schauerl, Zdravko; Ormuž, Krunoslav; Šolić, Sanja; Nikšić, Mladen; Milčić, Diana; Ormuž, Pavao
Influence of Brake Pad Properties to Braking Characteristics // *Promet*, 34 (2022), 1; 91-102 doi:10.7307/ptt.v34i1.3846
2. Viderščak, Dalibor; Schauerl, Zdravko; Šolić, Sanja; Čatić, Amir; Godec, Matjaž; Kocijan, Aleksandra; Paulin, Irena; Donik, Črtomir
Additively manufactured commercial Co-Cr dental alloys: comparison of microstructure and mechanical properties // *Materials*, 14 (2021), 23; 7350, 10 doi:10.3390/ma14237350
3. Viderščak, Dalibor; Schauerl, Zdravko; Ormuž, Krunoslav; Šolić, Sanja; Nikšić, Mladen
Failure analysis of high-pressure fuel injection lines // *Engineering Failure Analysis*, 121C (2021), EFA_105176, 9 doi:10.1016/j.engfailanal.2020.105176
4. Delimar, Domagoj; Bohaček, Ivan; Dimnjaković, Damjan; Viderščak, Dalibor; Schauerl, Zdravko
Femoral head wear and metallosis caused by damaged titanium porous coating after primary metal-on-polyethylene total hip arthroplasty: a case report // *Croatian medical journal*, 59 (2018), 5; 253-257 doi:10.3325/cmj.2018.59.253

Radovi u zbornicima skupova

1. Ormuž, Krunoslav; Schauerl, Zdravko; Viderščak, Dalibor; Glišić, Fran
Analiza oštećenja posude od nehrđajućeg // 21th International Conference on Materials, Tribology & Recycling MATRIB 2021 / Čorić, Danko ; Šolić, Sanja ; Ivušić, Franjo (ur.). Zagreb: HDMT - Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, 2021. str. 398-405 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), stručni)
2. Viderščak, Dalibor; Schauerl, Zdravko; Domitran, Zoran; Jauk, Filip
Influence of polymer type as a matrix on mechanical properties of polymer composite // 21th International Conference on Materials, Tribology & Recycling MATRIB 2021 / Čorić, Danko; Šolić, Sanja; Ivušić, Franjo (ur.). Zagreb: HDMT - Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, 2021. str. 477-486 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)

3. Viderščak, Dalibor; Šolić, Sanja; Schauerl, Zdravko; Godec, Matjaž, Ćatić, Amir; Črtomir, Donik; Paulin, Irena
The Influence of Machine Type on Microstructure and Mechanical Properties of 3D Printed Commercial Co-Cr Dental Alloy // Proceeding of Euro PM2020 Congress & Exhibition / European Powder Metallurgy Association (EPMA) Lisabon, Portugal, 2020. 4850062, 6 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni)
4. Viderščak, Dalibor; Schauerl, Zdravko; Ćatić, Amir; Pavlek, Elena
Karakterizacija dentalne legure dobivene 3D printanjem // INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS (MTECH 2019) / Markučić, Damir (ur.). Zagreb: Hrvatsko Društvo za materijale i tribologiju, 2019. str. 438-448 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), stručni)

Sažeci sa skupova

1. Viderščak, Dalibor; Schauerl, Zdravko; Ćatić, Amir; Babić, Bruno
Utjecaj ojačala na svojstva dentalnih akrilata // Book of Abstracts, 20th International Conference on Materials / Šolić, Sanja; Schauerl, Zdravko; Pugar, Daniel (ur.). Zagreb: Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, 2019. str. 46-46 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, stručni)
2. Viderščak, Dalibor; Schauerl, Zdravko
Popularizacija aditivnih tehnologija u Hrvatskoj // Book of Abstracts, 22nd International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić 2018 / Mikota, Miroslav (ur.). Senj, Hrvatska: Hrvatsko društvo grafičara, 2018. str. 35-35 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
3. Dalibor, Viderščak; Pilipović, Ana; Ilinčić, Petar
Primjena aditivnih postupaka u automobilske industriji // 8. radionica: Polimeri iz perspektive kemičara i strojaru Zagreb, Hrvatska, 2018. (predavanje, pp prezentacija, stručni)