

Stereolitografija keramike: aditivna proizvodnja keramike fotopolimerizacijom

Rohtek, Tamara

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:662308>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

TAMARA ROHTEK

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

TAMARA ROHTEK

**STEREOLITOGRAFIJA KERAMIKE: ADITIVNA PROIZVODNJA
KERAMIKE FOTOPOLIMERIZACIJOM**

Mentor: prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković,

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković

dr.sc. Antonia Ressler

dr. sc. Leonard Bauer

Zagreb, rujan 2022.

Zahvale

Zahvaljujem se mentoru, prof. dr. sc. Hrvoju Ivankoviću, na odabranoj temi, stručnom vodstvu i savjetima te ukazanoj prilici za izradu završnog rada.

Veliko hvala dr.sc. Antoniji Ressler, na vodstvu, strpljivosti, neizmjerne pomoći, podršci te posvećenom vremenu tijekom izrade završnog rada.

Veliku zahvalu zaslužuju moji roditelji, Anica i Miroslav, sestra Maja te šogor Mladen, brat Emanuel i prijateljice Margareta, Samanta i Laura na svom strpljenju, motivaciji i podršci koja mi je ukazana tijekom studiranja.

Za kraj, najveće hvala mom Damiru. Hvala ti od srca na bezuvjetnoj ljubavi, podršci, vjeri, razumijevanju, vremenu, strpljenju, suzama i osmijesima.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Keramički materijali.....	2
3. Stereolitografija.....	3
3.1. <i>Top – down</i>	6
3.2. <i>Bottom – up</i>	7
3.3. Fotoosjetljivi monomer.....	8
3.3.1. Fotopolimerizacija.....	8
3.3.2. Monomeri.....	9
3.3.3. Oligomeri.....	10
3.3.4. Fotoinicijatori.....	10
3.3.5. Keramička punila.....	11
4. Keramička stereolitografija.....	12
5. Tržište keramičke stereolitografije.....	18
6. Primjena.....	18
6.1. Okosnica za koštano tkivo i dentalna medicina.....	18
6.2. Svemirska i avionska industrija.....	21
6.3. Automobilska industrija.....	22
7. Zaključak.....	23
8. Literatura.....	24

1. Uvod

Keramički materijali nove generacije su prirodni ili sintetski anorganski, nemetalni, polikristalni ili monokristalni materijali koji imaju široku primjenu u avionskoj, svemirskoj i automobilskoj industriji te medicini [1]. U avionskoj industriji keramički materijali se koriste za izradu rotora turbopunjača, keramičkih jezgri s poboljšanim dizajnom lopatice za turbine zrakoplova i modela propelera za bespilotne letjelice, a u automobilskoj industriji se koriste za izradu modela keramičkih osovina i ležajeva [2]. Keramički materijali u svemirskoj industriji imaju veliku važnost jer mogu podnositi ekstremne temperature i okruženja pod visokim tlakom. Koriste se za izradu turbopumpa i ostalih komponenata motora [3]. U medicini bioaktivna keramika koristi se za izradu biomaterijala koji imaju mogućnost obnoviti ili zamijeniti oštećeno koštano tkivo [2]. Za izradu složenih struktura na temelju keramičkih materijala koriste se tehnike aditivne proizvodnje kao što su stereolitografija (SLA, *engl.* stereolithography), selektivno lasersko srašćinjavanje, trodimenzionalno (3D) tiskanje, postupci temeljeni na ekstrudiranju, slojevita izrada laminiranjem i 3D taloženje materijala u obliku aerosola [4]. SLA je postupak aditivne proizvodnje za izradu raznih složenih 3D oblika visoke preciznosti prema računalnom modelu. 1986. godine Charles Hull patentirao je SLA proces te je jedan od izumitelja SLA 3D pisaača, prve komercijalne tehnologije brze izrade prototipova [5].

SLA pomoću ultraljubičastog (UV) zračenja fotopolimerizira monomerne jedinice te dolazi do nastajanja 3D oblika prema računalnom modelu pomoću *top - down* ili *bottom - up* pristupa. Složene 3D oblike na temelju keramičkih materijala moguće je proizvesti SLA tako da se u početnu fotoosjetljivu monomernu smjesu umiješaju keramička punila. Nakon toplinske obrade (uklanjanje polimera) i sinteriranja, zaostaje keramički 3D oblik [6]. SLA se koristi u raznim industrijama i područjima istraživanja kao što su inženjerstvo tkiva, dentalna medicina, automobilska, svemirska i avionska industrija. U automobilskoj, svemirskoj i avionskoj industriji SLA se koristi za izradu potrebnih keramičkih dijelova za prijevozna sredstva te dijelova za motore zbog stabilnosti keramički materijali pri visokim temperaturama. U medicini se koristi bioaktivna keramika sastava sličnog mineralnom koštanom tkivu koja ima mogućnost resorpcije u organizmu. U medicini i dentalnoj medicini neke od primjena 3D tiskanih materijala su koštane okosnice, zubni implantati i krunice [7].

2. Keramički materijali

Keramički materijali su anorganski nemetalni materijali nastali prirodnim ili sintetskim putem [1]. Svojstva keramičkih materijala ovise o kemijskom sastavu, vezama između atoma, kristalnoj rešetci i mikrostrukturi. Vrste veza kojima se povezuju atomi u keramičkim materijala mogu biti ionske i kovalentne. Neka od svojstava keramičkih materijala su kemijska inertnost, lomljivost, dugotrajnost, visoka čvrstoća, tvrdoća, slaba električna i toplinska vodljivost. Struktura keramike se sastoji od kristalne tvari koja može biti monokristal ili polikristal. Monokristal je kristalno tijelo koje se sastoji od samo jednog kristala te ima savršen raspored atoma u sva tri smjera u prostoru. Polikristal se sastoji od mnogo sitnih kristala i kristalita koji se razlikuju nasumičnom orijentacijom u prostoru i nepravilnim oblicima. Osnovna razlika između monokristala i polikristala je prostorna dimenzija unutar koje postoji uređenost. Karakteristika monokristala je periodičnost u velikoj prostornoj dimenziji, dok polikristale karakterizira manja prostorna dimenzija s periodičnošću [8]. Osim već navedenih primjena, keramički materijali se mogu koristiti u elektronici, telekomunikacijama, obrani i istraživanju svemira te mnogim drugim područjima. Zbog električnih svojstava, keramički materijali koriste se kao izolatori, otpornici i poluvodiči. Keramički izolatori u visokonaponski električnim žicama izrađeni su od glinice (Al_2O_3). Električne žice provode struju te stvaraju toplinu, a podloga od glinice odvodi toplinu. Prilikom istraživanja svemira, svemirska letjelica prolazi kroz atmosferu tijekom uspona i spuštanja te dolazi do stvaranja visoke temperature na vanjskim površinama. Iz tog se razloga vanjska površina oblaže keramičkim pločicama koje djeluju kao toplinska barijera. Keramičke pločice su izrađene od silicijevih vlakana te su međusobno spojene kako bi nastala otvorena mrežasta struktura [9]. Nadalje, biomaterijali su prirodni ili sintetski materijali na temelju metala, keramike i polimera koji ugradnjom u organizam mogu djelomično ili potpuno zamijeniti koštani tkivo ili određenu funkciju [10]. Moraju biti biokompatibilni, biorazgradivi, bioaktivni te pružiti mehaničku potporu okolnom tkivu [11]. Biokompatibilna svojstva biokeramičkih materijala su rezultat kemijske i strukturne sličnosti s prirodnim hidroksiapatitom, mineraloškom fazom prirodnog koštanog tkiva [12, 13].

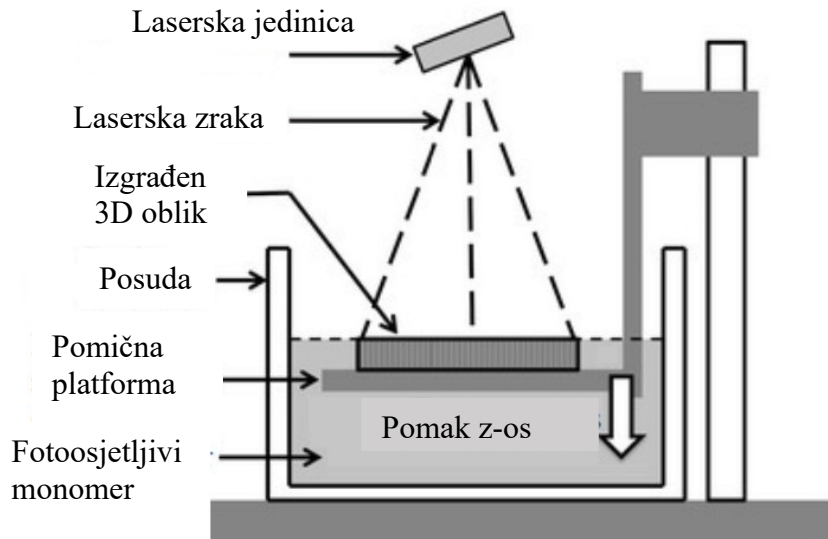
Keramički materijali se koriste u širokom rasponu primjena zbog svojstava kao što su visoka tvrdoća i čvrstoća, izdržljivost pri visokim temperaturama, otpornost na toplinske udare i visoka kemijska stabilnost u raznim uvjetima [14, 15]. Međutim, izazov je oblikovanje i obrađivanje keramičkih dijelova zbog karakteristične tvrdoće i krutosti [15]. Pomoću tradicionalnim metoda oblikovanja (suho prešanje, lijevanje i injekcijsko prešanje) nije

moгуće proizvesti složene 3D strukture [16]. Većina tradicionalnih metoda oblikovanja zahtijeva kalupe, a sinterirani dijelovi često zahtijevaju mehaničku obradu [14]. Aditivna proizvodnja brza je tehnologija izrade složenih 3D dijelova bez kalupa u kratkom vremenu [17–19]. Selektivno lasersko taljenje, selektivno lasersko sinteriranje, izravno pisanje tintom i SLA glavne su metode aditivne proizvodnje [20]. Spomenute metode koriste isti pristup izrade 3D oblika, ispis dvodimenzionalnih (2D) slojeva početnog materijala jedan na drugi dok se ne izgradi cijeli 3D oblik [21]. Godine 1986. Charles Hull izradio je SLA 3D uređaj, koji proizvodi 3D plastične oblike fotopolimerizacijom monomera selektivnim zračenjem [22]. Nadalje, godine 1994. Griffith i suradnici [14] prilagodili su SLA proces za izradu složenih 3D oblika na temelju keramičkih materijala te se taj proces naziva keramička stereolitografija (CSL, *engl.* ceramic stereolithography). U prekursore fotoosjetljivih monomera dodaju se željena keramička punila, a pristup izrade 3D oblika jednak je SLA. Zbog dodatka keramičkih punila povećava se viskoznost monomerne smjese i smanjuje rezolucija zbog raspršenja svjetlosti [23].

3. Stereolitografija

Sve aditivne metode temelje se na korištenju računalnog modela 3D oblika (CAD, *engl.* computer-aided design) koji je podijeljen u niz 2D slojeva poprečnog presjeka. Pomoću SLA metode, tanki 2D slojevi fotoosjetljivog monomera postupno se izlažu laserskom zračenju do izrade konačnog 3D oblika [24]. Laserska zraka prenesenom energijom potiče proces fotopolimerizacije, spajanje monomernih jedinica u polimer [2].

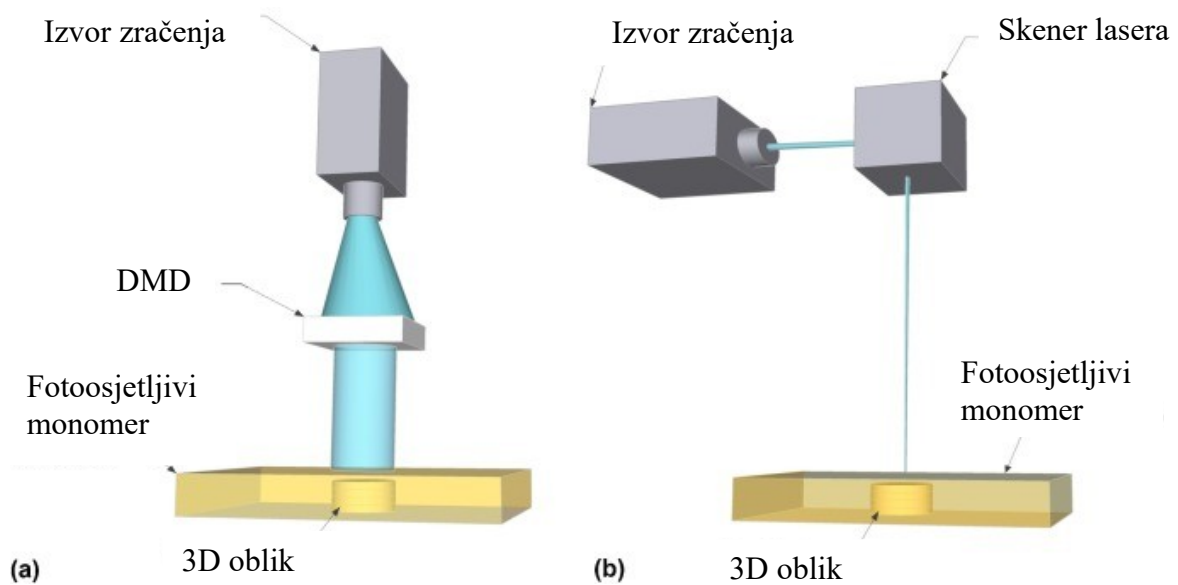
Fotopolimerizacija se temelji na sustavu radikala te se sastoji od koraka inicijacije i propagacije. Inicijacijom pod djelovanjem UV zračenja fotoinicijator tvori radikal, radikal reagira s monomerom, a propagacijom dolazi do adicije drugih molekula monomera i rasta lanca (polimerizacije) [26]. Najčešće se koriste fotoosjetljivi polimeri na temelju akrilnih, vinilnih ili epoksidnih smola. Slika 1 prikazuje osnovne dijelove SLA uređaja kao što su laser s potrebnom optičkom opremom, zrcalo za usmjeravanje UV zračenja, posuda s fotoosjetljivim monomerom i pokretna podloga. Laserska jedinica usmjerava UV zračenje na površinu fotoosjetljivog monomera u posudi. Nakon polimerizacije sloja, podloga se pomakne za debljinu jednog sloja prema CAD modelu. Struktura se izgrađuje sloj po sloj i za svaki očvrnuti sloj platforma se pomiče u smjeru osi z [4, 27].



Slika 1. Shematski prikaz stereolitografskog postupka [27].

Kada je nanesen posljednji sloj, proizvod se vadi iz fotoosjetljivog monomera te se višak ispire u prigodnom otapalu. Zatim se postavlja na rotacijski stol uređaja za završno polimeriziranje, gdje se dobiveni 3D oblik izlaže UV zračenju. Nakon potpune polimerizacije, odstranjuje se podupor i završnom obradom postiže željena kvaliteta površine. Prednosti SLA postupka su mogućnost kontinuiranog rada tijekom 24 sata, visoka razlučivost, mogućnost izrade višebojnih proizvoda složenih geometrijskih oblika, te mogućnost potpune automatizacije procesa. Nedostaci su potrebna naknadna obrada proizvoda, stezanje tijekom polimerizacije (naprezanje i izvijanje proizvoda), poseban prostor za uređaj, toksičnost fotoosjetljivih monomera, ograničen broj fotoosjetljivih monomera, te potreba za naknadnim uklanjanjem podupora [4].

SLA se može podijeliti u dvije skupine na temelju mehanizma primjene UV zračenja na svaki pojedini sloj (slika 2): (i) stereolitografija temeljena na projekciji (PSL) i (ii) stereolitografija temeljena na skeniranju (SSL). PSL pristup ozračuje svaki pojedini sloj u cjelini korištenjem svjetlosne podloge kroz koju reflektor osvjetljava površinu (slika 2a). Svjetlosna podloga u ovom sustavu se pokreće pomoću digitalnog mikrozrcalnog uređaja (DMD), koji proizvodi sliku svakog sloja. PSL metoda prikladna je za ispis manjih dijelova veće rezolucije, te je potrebno kraće vrijeme za ispis 3D oblika. Nasuprot tome, SSL pristup koristi laserski skener za polimerizaciju svakog sloja (slika 2b). Sustav pokretnih zrcala koristi se za fokusiranje i usmjeravanje laserske zrake preko površine fotoosjetljivog monomera. Općenito, SSL metoda je prikladna za ispis većih 3D oblika, a kao rezultat povećanja volumena 3D oblika dolazi do povećanja rezolucije [25, 28, 29].



Slika 2. Podjela stereolitografije na temelju primjene UV zračenja: stereolitografija temeljena na projekciji (a) i stereolitografija temeljena na skeniranju (b) [25, 28, 29].

SLA postupak osmislio je Chuck Hull, te je izgradio potreban uređaj i osnovao tvrtku 3D Systems. Razvitkom prvog uređaja krenuo je intenzivan razvoj opreme za SLA i aditivnu proizvodnju. Prvi uređaji temeljili su se na helij-kadmij laseru, a kasnije su se koristili čvrsti neodimij laseri koji se koriste i danas. Tadašnji nedostaci SLA postupka su bili ograničeni brojem primjenjivih materijala, a daljnjim razvojem opreme razvijali su se i materijali [30]. Tvrtka 3D Systems je kasnije izradila novi uređaj koji se temelji na prethodno opisanom PSL pristupu [4]. U razvoju SLA postupka sudjelovale su razne tvrtke koje su razvijale vlastite načine rada SLA metode, a neke od njih su:

- Tvrtka *Fockele & Schwarz* razvila je vlastiti sustav za SLA proces, a razvijena oprema radi na istom principu kao i oprema tvrtke 3D Systems [31].
- Tvrtka *EnvisionTEC* razvila je uređaje s izvorom zračenja koja koristi veliki broj laserskih zraka usmjerenih kroz podlogu. Gornja staklena ploča radne podloge povezana je s jedinicom za upravljanje z-osi i na njoj nastaje prvi sloj proizvoda, a uloga donje staklene ploče je pridržavanje akrilne smole i regulacija debljine sloja. Razdvajanjem ploča dolazi do protjecanja akrilne smole te se postupak ponavlja do konačnog proizvoda [32].

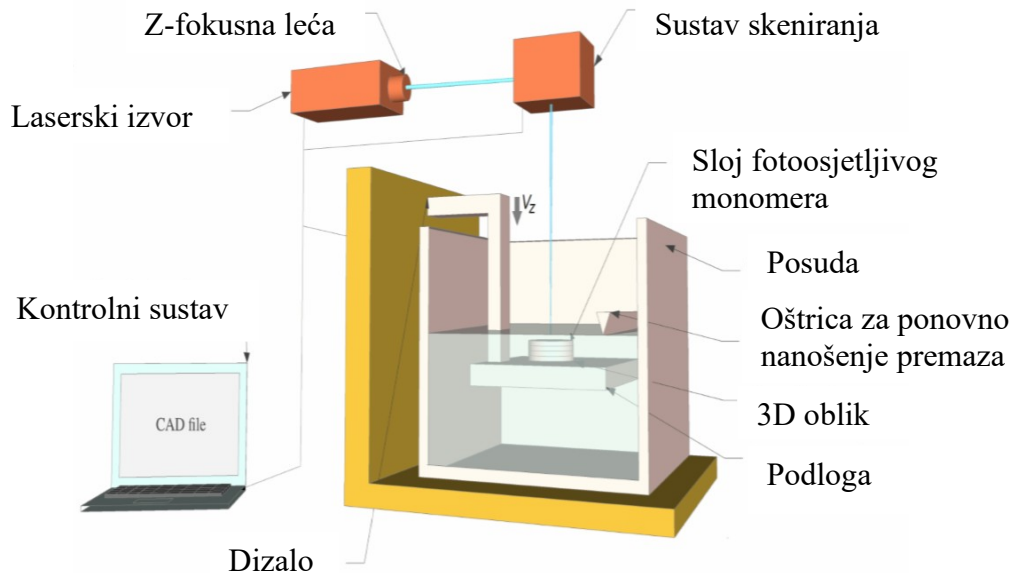
- Stereolitografija *Digital Wax* tvrtke *MEIKO* i *Next Factory* posvetile su se razvoju uređaja za područja draguljarstva, dentalne medicine, kalupa za lijevanje metala i proizvodnju silikonskih kalupa. Radna podloga se pomiče u smjeru osi z prema gore kada je pojedini sloj polimeriziran, te nastaju proizvodi s obrnutom orijentacijom od drugih SLA postupaka [4].
- Tvrtka *Huntsman Advanced Materials* proizvela je uređaj čiji se postupak temelji na mikrosvjetlosnoj polimerizaciji. Fotoosjetljivi polimer slojevito se učvršćuje, a površina se ozračuje u jednom koraku. Postupak je sličan radu fotoaparata gdje se otvaraju i zatvaraju zaklopke za propuštanje svjetlosti. UV zračenje putuje staklenim vlaknima od optičkih kabela do zaklopki [33].
- Tvrtka *Sony/D-MEC* izradila je nove uređaje za SLA proces i paletu fotoosjetljivih monomera na bazi epoksida [34].
- Tvrtka *microTEC* razvila je mikroproizvode koji se temelje na mikrostereolitografiji. Polimerizacija se provodi pulsним laserom ili uporabom maske i paralelnog lasera [4].

Razvojem različitih tvrtki i uređaja za SLA proces, razvila su se i dva pristupa izradi 3D oblika, *top-down* i *bottom-up* pristup između kojih je glavna razlika način pomaka podloge.

3.1. *Top – down*

Top-down pristup temelji se na pomicanju podloge prema dolje nakon polimerizacije za debljinu sloja prema CAD modelu. Novi sloj fotoosjetljivog monomera uvijek je u kontaktu s kisikom iz zraka što potiče polimerizaciju određenih monomera te dovodi do nepotpune fotopolimerizacije i ljepljive površine konačnog 3D oblika. Slika 3. prikazuje shematski prikaz SLA uređaja koji se temelji na *top-down* pristupu. Fotoosjetljivi monomer se obično dodaje automatiziranom pumpom za punjenje i uređajem za podešavanje razine. Sustav platforme sastoji se od podloge na kojoj se nalazi 3D oblik i dizala koji ju podiže i spušta [20, 35]. Fotoosjetljivi monomeri koji se koriste u SLA mogu biti relativno viskozni, stoga se oštrica za ponovni premaz koristi za distribuciju fotoosjetljivog monomera i ravnanje površine. Zbog dugotrajnosti ovog procesa, preporučuju se fotoosjetljivi monomeri niske

viskoznosti [26, 35-37]. Dodatno, površinska napetost može predstavljati problem pri ravnanju površine fotoosjetljivog monomera. Nedostatak *top-down* pristupa je potreba za velikom posudom i većim volumenom fotoosjetljivog monomera [38, 39].

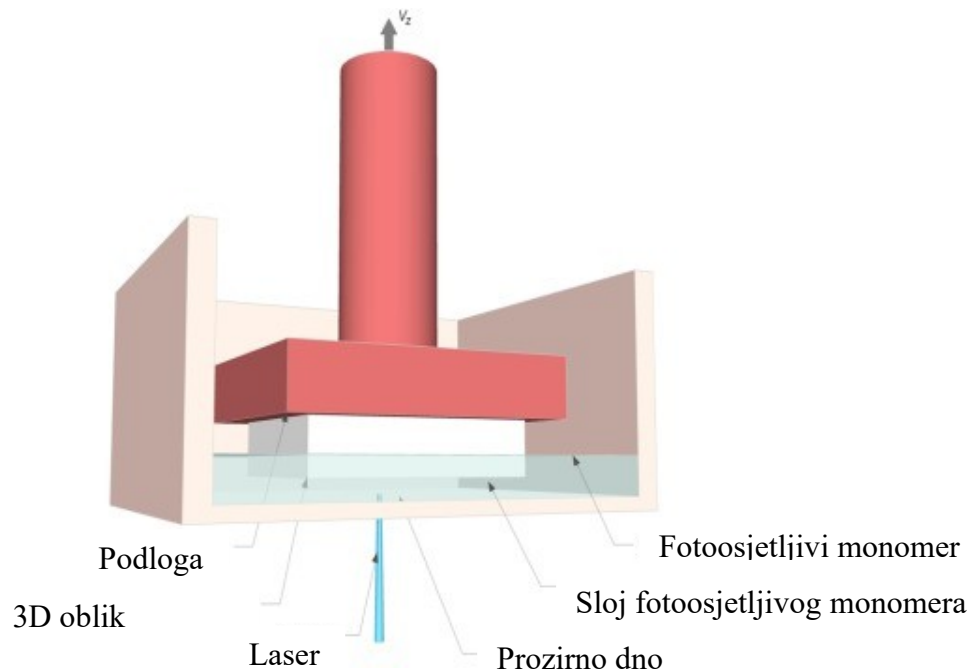


Slika 3. Shematski prikaz SLA uređaja po *top-down* pristupu [20,35].

3.2. *Bottom – up*

Bottom–up (slika 4) pristup temelji se na fotopolimerizaciji koja se izvodi pomoću izvora zračenja ispod posude. Zahtjeva spremnik s prozirnim i neljepljivim dnom kako bi lakše odvojili polimerizirani 3D oblik. Prednost ovog pristupa je plitka kadica za što je potreban manji volumen fotoosjetljivog monomera. Polimerizirani sloj nalazi se između dna posude i polimeriziranog 3D oblika. Platforma se podiže svaki put kad se pojedini sloj polimerizira kako bi se omogućilo da fotoosjetljivi monomer teče između dna posude i 3D oblika [6]. Kao i kod *top-down* pristupa, često se koristi oštrica za ponovni premaz i distribuciju fotoosjetljivog monomera, nakon čega se polimerizirani 3D oblik ponovno uranja u fotoosjetljivi monomer i ponavlja se proces polimerizacije novog sloja [40]. Međutim, korak ravnanja površine oštricom u određenim slučajevima nije potreban. Na taj način fotoosjetljivi monomer je u manjem kontaktu s kisikom čime se izbjegava nekontrolirana polimerizacija. Visina 3D oblika nije ograničena dubinu posude, a debljina sloja može se precizno postići jer se kontrolira pomicanje podloge, a ne svojstvima fotoosjetljivog monomera, kao što je slučaj kod *top-down* pristupa. *Bottom-down* pristup nudi veću vertikalnu razlučivost i bolju kvalitetu

površine [41–43]. Glavni nedostatak *bottom-up* pristupa je polimerizacija fotoosjetljivog monomera na dnu posude. Prikladni premazi (npr. teflonski i silikonski filmovi) mogu se nanijeti na dno posude kako bi se smanjilo prijanjanje što omogućuje lakše čišćenje [25, 44].



Slika 4. Shematski prikaz SLA uređaja po *bottom-up* pristupu[6]

U oba pristupa temeljni parametri procesa mogu se podijeliti u dvije skupine: (i) tehnički parametri kao što su snaga lasera, brzina laserskog skeniranja, debljina sloja i razmak slojeva, i (ii) fotoosjetljivi parametri kao što su dubina prodiranja i kritična doza energije. Ovi parametri imaju značajan utjecaj na geometrijsku točnost proizvedenih 3D oblika [45, 46].

3.3. Fotoosjetljivi monomer

3.3.1. Fotopolimerizacija

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj niskomolekularni spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim kemijskim vezama preko funkcionalnih skupina, tvore makromolekule odnosno molekule polimera. Na ukupnu brzinu polimerizacije utječu temperatura, vrsta monomera, njihovi rezonantni, polarni i sterički čimbenici te vrsta upotrebljenog otapala [47].

Fotopolimerizacija ovisi o količini dovedene svjetlosti i valnoj duljini. Raspon valnih duljina koji se koristi u fotopolimerizaciji uključuju UV (200–400 nm) i vidljivo (400–700 nm) svjetlo, a u rijetkim slučajevima koristi se infracrveno svjetlo (700–1000 nm) [48, 49]. Ako su

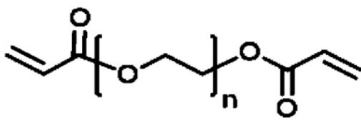
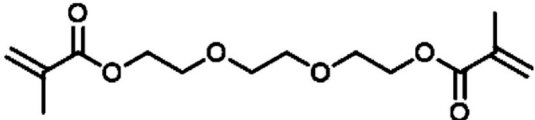
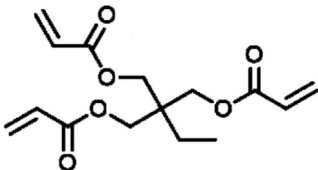
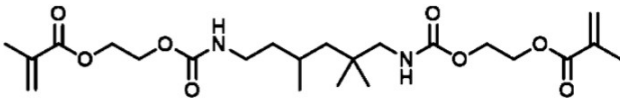
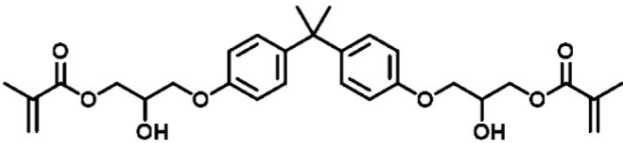
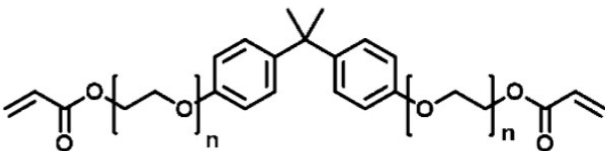
monomeri i oligomeri multifunkcionalni, što ukazuje da u svojoj strukturi sadrže najmanje dvije funkcionalne skupine, fotopolimerizacija pokazuje složeno ponašanje. Osim stvaranja linearnog lanca monomera, između dva linearna makromolekulska lanca nastaje i poprečna veza, tvoreći mrežastu strukturu. Taj je proces poznat kao fotopoprečno povezivanje i ne događa se u polimerizaciji monofunkcionalnih monomera [25, 50, 51]. Uz monomere i/ili oligomere, za fotopolimerizaciju su potrebni fotoinicijatori koji stvaraju reaktivne inicirajuće vrste nakon izlaganja UV zračenju [25, 52]. Stoga se sustav fotoosjetljivih monomera za SLA proces sastoje od fotoinicijatora (~5 wt%), monomera (~25 wt%) i oligomera (~70 wt%). Dodatne komponente, kao što su inertne boje, sredstva za disperziju, inhibitori, punila i plastifikatori, mogu se dodati u niskim koncentracijama kako bi se optimizirala svojstva smjese [54]. Nadalje u radu za sustav fotoosjetljivih monomera koristit će se izraz fotoosjetljiva smjesa.

3.3.2. Monomeri

U fotoosjetljivu smjesu dodaju se monomeri kao reaktivni razrjeđivači, a uglavnom se dodaju za smanjenje viskoznosti oligomera i kontrolu svojstava polimeriziranog sloja [54, 52]. U keramičkim fotoosjetljivim smjesama, monomeri su glavna komponenta zbog svoje niske viskoznosti. Mogu se podijeliti u dvije različite skupine ovisno o vrsti reakcije potrebne za njihovu polimerizaciju.

- Monomeri koji se temelje na reakcijama slobodnih radikala za početak polimerizacije. Jednom kada monomer prihvati slobodni radikal iz fotoinicijatora, on prenosi taj radikal na drugi monomer uz nastavak reakcije. Akrilati i metakrilati (Tablica 1) su najčešće korišteni monomeri za fotopolimerizaciju slobodnim radikalima [53].
- Monomeri temeljeni na kationskim reakcijama zahtijevaju kationske fotoinicijatore za početak fotopolimerizacije. Nekoliko vrsta monomera, kao što su epoksidi, vinil eteri, propil eteri, siloksani, ciklički acetali i furfural, polimeriziraju kationskim mehanizmom [54].

Tablica 1. Metakrilati i akrilatni monomeri/oligomeri koji se obično koriste u 3D fotopolimerizaciji.

Monomeri/oligomeri	Ref.
<p>PEGDA (poli(etilen glikol) diakrilat)</p>	 <p>[5, 55–57]</p>
<p>TEGDMA (trietilen glikol dimetakrilat)</p>	 <p>[5, 58–61]</p>
<p>TTA (Trimetilolpropan triakrilat)</p>	 <p>[5, 62–65]</p>
<p>UDMA (uretan dimetakrilat)</p>	 <p>[5, 62, 63]</p>
<p>Bis-GMA (difenol-A-glicidil metakrilat)</p>	 <p>[5, 64–65]</p>
<p>Bis-EDA (difenol-A-etoksi diakrilat)</p>	 <p>[5, 66]</p>

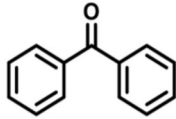
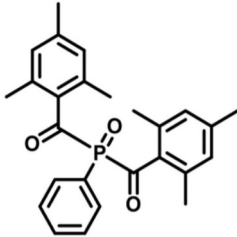
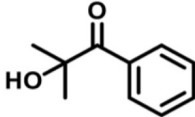
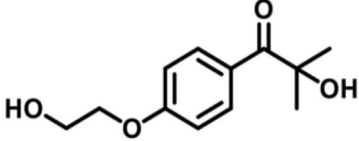
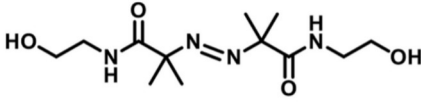
3.3.3. Oligomeri

Oligomeri su molekule srednje molekularne mase koje se sastoje od nekoliko monomernih jedinica. Oligomeri su glavna komponenta fotoosjetljivih smjesa za izradu 3D oblika na temelju polimera, a njihova svojstva određuju fizikalna i kemijska svojstva konačnog produkta. Međutim, rijetko se koriste u keramičkim fotoosjetljivim smjesama jer su često u obliku viskozne tekućine [54, 67].

3.3.4. Fotoinicijatori

Slobodni radikali fotoinicijatora tvore slobodne radikale nakon apsorpcije UV zračenja, koji se vežu na dvostruke veze specifičnih monomera, kao što su akrilati i metakrilati [25, 116]. Za razliku od fotoinicijatora slobodnih radikala, kationski fotoinicijatori proizvode kiseline kada su izloženi UV zračenju. Nastale kiseline lako reagiraju s monomerima kao što su vinil eteri i epoksidi te na taj način potiču polimerizaciju [30]. Reakcijom fotoinicijatora s molekulom monomera dolazi do pokretanja polimernog lanca, zatim umrežavanja i stvaranja jakih kovalentnih veza između polimernih lanaca. Uloga fotoinicijatora je pretvaranje fizičke energije upadnog zračenja u kemijsku energiju u obliku međuprodukata te na valnoj duljini laserske zrake fotoinicijator mora imati snažnu apsorpciju [5].

Tablica 2. UV fotoinicijatori koji se koriste u fotopolimerizaciji tijekom SLA postupka.

UV fotoinicijator	Apsorpcijska valna duljina	Ref.
benzofenon		253 nm [68]
di(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfin okid		295 nm 370 nm [69-73]
2-hidroksi-2-metil-1-fenilpropan-1-on		245 nm 280 nm 331 nm [74]
2-hidroksi 4'-(2-hidroksietoksi)-2-metilpropiofenona		274 nm [75, 76-80]
2,2'-azodi[2-metil- n -(2-hidroksietil) propionamid]		375 nm [81-84]

3.3.5. Keramička punila

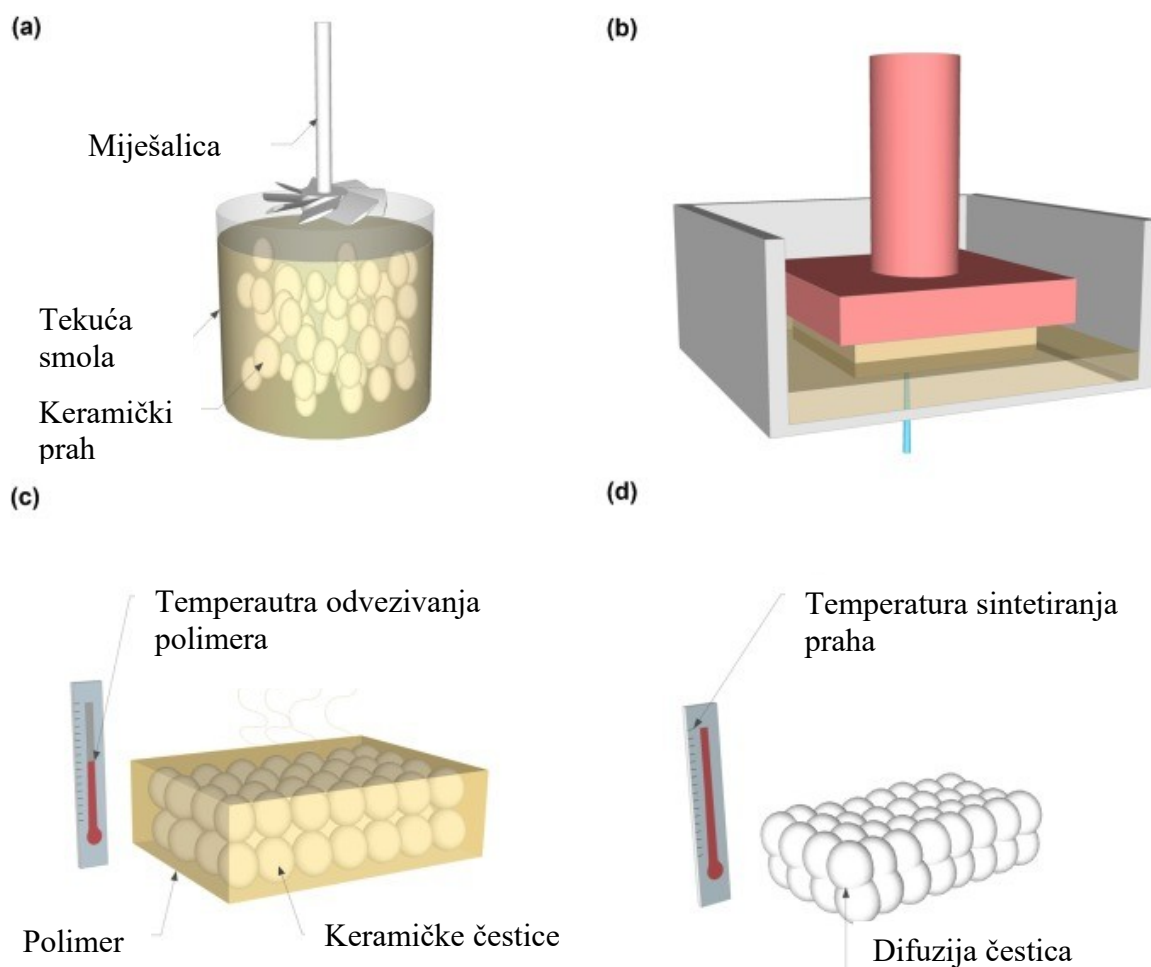
Keramički fotoosjetljive smjese pune se keramičkim česticama pri čemu dolazi do povećanja viskoznosti smjese i smanjuju rezoluciju zbog raspršenja svjetlosti. Keramičke čestice malih veličina potrebno je pomiješati s otopinom fotoosjetljivog monomera. U tako pripremljen sustav se često dodaje disperzno sredstvo za održavanje stabilnosti te sprječavanja aglomeracije i sedimentacije čestica. Keramički fotoosjetljive smjese mogu se podijeliti u dvije skupine: (i) vodene i (ii) nevodene smjese. Vodene smjese su na bazi akrilamida te imaju nizak indeks loma. Prednost ove skupine materijala je niska viskoznost, ne dolazi do otpuštanja hlapljivih komponenata i lakoća raspršivanja oksidnih keramičkih čestica. Nedostatak je niska gustoća konačnog 3D oblika i ograničen izbor keramičkih čestica koji se miješaju s vodom. Ne vodene smjese su na bazi akrilata i epoksida. Ove keramičke smjese osiguravaju veću gustoću konačnog 3D oblika, a ograničenja su veća viskoznost kada se koristi isti volumni udio keramičkih čestica u odnosu na smjese na temelju vode. Na reologiju keramičkih fotoosjetljivih smjesa utječu disperzno sredstvo, opterećenje krutim tvarima te veličina i oblik čestica [6]. Fotoosjetljive smjese relativno su prozirne te omogućuju propuštanje UV zračenje što predstavlja izazov pri fotopolimerizaciji uz prisutnost keramičkih punila [85].

Fotoosjetljive smjese na temelju akrilata su reaktivnije, ali polimerizacija i povezivanje pojedinih slojeva nije potpuna što rezultira smanjenjem tvrdoće konačnog 3D oblika i mogućnost deformacije proizvoda tijekom i/ili nakon procesa. Konačan 3D oblik na temelju epoksida posjeduje bolja mehanička svojstva, omogućuje veću točnost konačnog 3D oblika u odnosu na CAD model i sadrži jače veze. Polimerizacija fotoosjetljive smjese na bazi akrilata dovodi do 5-20%, a na bazi epoksida do 1-2% skupljanja. Manje vrijednost skupljanja doprinose boljem prijanjanju na podlogu i nižoj deformaciji tijekom polimerizacije. Nedostaci fotoosjetljivih smjesa na temelju epoksida su niska brzina fotopolimerizacije, lomljivost produkta i osjetljivost na vlagu koja potiče polimerizaciju koju nije moguće kontrolirati. Dodatak akrilata epoksidnim fotoosjetljivim smjesama uzrokuje brzu izgradnju čvrstih dijelova i smanjuju krtost. Kompoziti fotoosjetljivih smjesa na temelju akrilata i epoksida omogućuju kombinaciju željenih svojstava tijekom fotopolimerizacije [86].

4. Keramička stereolitografija

Dodatak punila (šuplja stakla i keramičke mikrosfere) u fotoosjetljivu smjesu kako bi se smanjila visoka brzina polimerizacija fotoosjetljive smjese prvi je predložio Fan [92]. Dispergirane čestice punila mogu odbiti dolazno zračenje zbog neprozirnosti, što rezultira smanjenjem vrijednosti brzine polimerizacije. Novost ovog rada kasnije je korištena za CSL metodu, koja je obećavajuća tehnologija za izradu naprednih keramičkih dijelova složene geometrije [88]. CSL je značajno napredovala tijekom posljednja dva desetljeća, što je omogućilo proizvodnju keramičkih dijelova sa zahtjevnim primjenama krajnje uporabe, a ne samo izradom prototipova.

CSL proces se sastoji od sljedećih glavnih koraka (slika 5): (i) priprema prikladne suspenzije fotoosjetljive smjese i keramičkih čestica, (ii) izgradnja 3D oblika keramičke fotoosjetljive smjese, (iii) uklanjanje organskog dijela i (iv) sinteriranje. Priprema keramičke fotoosjetljive smjese zahtijeva homogenu disperziju keramičkih čestica u fotoosjetljivoj smjesi [89]. Izgradnja keramičkih 3D oblika ima slične korake kao i one u tradicionalnoj SLA metodi. Tijekom fotopolimerizacije keramičke fotoosjetljive smjese, monomeri/oligomeri djeluju kao vezivo i čine matricu oko keramičkih čestica tako što ih međusobno vežu. Ova matrica daje dovoljnu koheziju izrađenom 3D obliku. Općenito, kompozitni 3D oblik je čvršći od čistog polimernog dijela [19, 90]. U ovoj tehnici, dobivanje čistog keramičkog dijela zahtijeva da se kompozitnih 3D oblik podvrgne odgovarajućim toplinskim obradama. Prvo, organsku fazu treba ukloniti toplinskom obradom do 500 °C, nakon čega se primjenjuje druga toplinska obrada (sinteriranje) pri višim temperaturama kako bi se postigla prihvatljiva mehanička svojstva. Sporim zagrijavanjem u prvoj toplinskoj obradi izbjegava se visoka stopa skupljanja, brzo stvaranje plinova te se održava ravnomjerna raspodjela temperature tijekom uklanjanja organskog dijela. Visina temperature sinteriranja ovisi o vrsti keramičkog materijala. Sinteriranjem se uklanjaju šupljine prisutne u keramičkom dijelu zbog skupljanja te se time povećava gustoća konačnog produkta [91].



Slika 5. Način pripreme u CSL-u: (a) priprema prikladne fotootvrdnjavajuće keramičke suspenzije miješanjem keramičkog praha i tekuće smole, (b) SLA 3D oblika, (c) uklanjanje polimera i (d) sintetiranje keramičkog 3D oblika [91].

Godine 1994. Griffith i suradnici [92] predstavili su prvu keramičku fotoosjetljivu smjesu na temelju vode korištenu u CSL-i. Pripremljene vodene otopine na temelju akrilamida imaju nizak indeks loma (1,38-1,44). Razlika između indeksa loma suspendiranih keramičkih čestica i fotoosjetljive smjese rezultiralo je malim dubinama polimerizacije što je suzilo izbor keramičkih materijala prikladnih za suspenzije na temelju vode. Iako ova skupina keramičke fotoosjetljive smjese ima nekoliko prednosti poput niske viskoznosti, izbjegavanje organskih spojeva i lakoće raspršivanja oksidnih keramičkih prahova, ona ima jedan glavni nedostatak koji se odnosi na nisku čvrstoću 3D oblika. Velika količina vode prisutna u suspenziji dovodi do pucanja konačnog 3D oblika [93]. Zbog spomenutih nedostataka, fotoosjetljive smjese na temelju vode se ne koriste za izradu keramičkih 3D oblika [94]. Nasuprot tome, organske keramičke fotoosjetljive smjese osiguravaju veću čvrstoću konačnog 3D oblika [95]. Fotoosjetljive smjese na bazi akrilata i epoksida obično imaju veći indeks loma (1,47-1,55) od

vodenih fotoosjetljivih smjesa. Malo povećanje indeksa loma fotoosjetljive smjese može značajno povećati uspješnost polimerizacije. Nevodene keramičke smole su pogodne za obradu neoksidne keramike zbog problema s kojima se susreću zbog hidrolize i oksidacije površina neoksidnih čestica u vodenim fotoosjetljivim smjesama [96]. Međutim, ova skupina keramičkih fotoosjetljivih smjesa ima ograničenje zbog veće viskoznosti od onih na temelju vode [97]. Isti sastav fotoosjetljivih smjesa ne može se koristiti za pripremu raznih keramičkih fotoosjetljivih smjesa te se preporučuje prilagođen sastav za svaki keramički materijal [98]. U tablici 3 prikazana su svojstva prikladnih keramičkih smola za CSL procese, veličina čestica, udio punila, viskoznost i potrebnu valnu duljinu zračenja.

Tablica 3. Glavna svojstva nekih od prikladnih keramičkih smola za CSL proces te energija i valna duljina lasera.

Prah	Veličina čestice (μm)	Sastav smole	Udio punila (vol.%)	Viskoznost (Pa s)	Valna duljina (nm)	Ref.
Al_2O_3	0.2	HDDA ^a +PPTTA ^a +PPG400 ^b	50	3.98 pri 100 s ⁻¹	405	[99]
Al_2O_3	4.4	Akriolat	50	-	351-364	[100]
Al_2O_3	0.4	HDDA+2-HEA ^a +TMPTA ^a	45	1.62 pri 30 s ⁻¹	405	[101]
Al_2O_3	0.4-0.7	HDDA+PPTTA	56	-	405	[102]
Al_2O_3	10.34	Komercijalna smola	60	15.4 pri 200 s ⁻¹	-	[103]
Al_2O_3	0.5	HDDA+TMPTA	40	≈ 3 pri 45 s ⁻¹	364	[104]
Al_2O_3	0.138	HDDA+akrilni monomer	60	3.1	-	[105]
Al_2O_3	0.5	HDDA+PPTTA	50	3 pri 100 s ⁻¹	355	[106]
Al_2O_3	0.4	HDDA	40	< 3 pri 30 s ⁻¹	405	[107]
Al_2O_3	0.5	HDEODA ^a + DPHA ^a +BEA ^a	50	1.38 pri 25 s ⁻¹	460	[108]
Al_2O_3	1.58	Komercijalna akrilna smola	80 wt%	≈ 0.12 pri 2 s ⁻¹	-	[109]
Al_2O_3	2.3,1.4, 0.5	HDDA+ PEAAM ^a	10-40	-	365	[110]
Al_2O_3	9+0.05	AMc+MBAM ^c +glicerin+ voda	65 wt%	-	-	[111]
Al_2O_3	0.2	AM+MBAM+ voda	30	-	-	[112]
$\Gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2-6	Komercijalni akrilirani polisiloksan	34.1 wt %	-	455-465	[113]
ZrO_2	0.05	ACMO ^d +PEGDA ^a	42	1.68 pri 18.6 s ⁻¹	405	[114]
ZrO_2	0.2	HDDA+ TMPTA	55	1.65 pri 200	-	[115]

				s ⁻¹		
ZrO ₂	-	HDDA+IBA ^a + PNPGDAA	58	9.02 pri 5 s ⁻¹	375-425	[116]
ZrO ₂	0.2	AM+MBAM+ glicerol+voda	40	0.127	-	[117]
ZrO ₂	4.2	Akrilat	50	-	351-364	[106]
ZrO ₂	0.2	HDDA+PPTTA+PEG ^c + U600 ^a	60 wt%	-	-	[118]
SiO ₂	5	Akril+Silikonski akrilat	50	3 pri 4 s ⁻¹	325	[119]
SiO ₂	2.25	HDDA+ PEAAM	40	1.71	353	[120]
SiO ₂	12	HDDA+EPTA ^a	60	0.58 pri 10 s ⁻¹	355	[121]
SiO ₂	3.5	Akrilat	50	-	351-364	[106]
SiO ₂	9.3+1.5	AM+MBAM+ glicerol+voda	50	-	-	[122]
HA	1	AM+MBAM+ voda	52	< 3 pri 40 s ⁻¹	-	[123]
HA	0.3	epoksid	60 wt%	< 3 pri 100 s ⁻¹	370	[124]
HA	12	Komercijalna smola	45 wt%	< 3 (pri 50 °C)	405	[125]
HA	3	CE ^f +RD ^g +TMPTMA ^a	2.5,5.10 wt%	< 3 pri 10 s ⁻¹	-	[126]
HA	0.3	Akrilat	55	1.7 pri 150 s ⁻¹	365	[127]
PZT	5	HDDA+(epoksi-akrilat)	45	4.8 pri 50 s ⁻¹	351-365	[128]
PZT	3	HDDA+ metakrilat+ akrilat	18	-	-	[129]
PZT	0.5	HDDA+PEG+ U600+alkohol	89 wt%	-	-	[130]
PZT	1-2	diakrilat	40	0.5	260-550	[131]
Si ₃ N ₄	0.2	HDDA+TMPTA	-	-	405	[132]

^a monomer na bazi akrilata, ^b polipropilen glikol, ^c monomer na bazi akrilamida, ^d akrilolil morfolin, ^e folietilen glikol, ^f monomer na bazi epoksida, ^g reaktivni razrjeđivač

U obradi keramičkih čestica cilj je postići visoku gustoću gotovog produkta za proizvodnju keramičkih dijelova sa zadovoljavajućom dimenzijskom i strukturnom cjelovitošću. Za izradu visokokvalitetnih i gustih keramičkih dijelova udio keramičkog praha ili opterećenje u 3D oblicima treba biti što veći [95, 133]. Ovaj zahtjev također trebao biti zadovoljen u CSL procesu jer 3D oblici s niskim udjelom keramičkih čestica pate od prekomjernog skupljanja tijekom toplinske obrade [134]. Visoki udio (50-65 vol%) keramičkih čestica u fotoosjetljivoj smjesi poboljšava svojstva konačnog proizvoda [95]:

- smanjenje poroznosti
- kraće vrijeme toplinske predobrade
- smanjeni rizik pucanja konačnog 3D oblika
- smanjenje skupljanja i deformacija 3D oblika pri sinteriranju
- osiguravanje gustih i homogenih sinteriranih keramičkih dijelova

Ako je priprema keramičke fotoosjetljive smjese uspješna, konačan keramički produkt može imati gustoću do 99,9% svoje teorijske gustoće [95]. Viskoznost keramičke fotoosjetljive smjese treba biti relativno niska, ali bez izraženog tečenja. Ovaj uvjet je potrebno zadovoljiti kako bi se olakšalo nanošenje sloja i izbjeglo nekontrolirano razlijevanje smjese [135].

U keramičkoj fotoosjetljivoj smjesi važnu ulogu ima disperzno sredstvo za kontroliranje interakcija čestica-čestica i održavanje niske viskoznosti uz visok udio keramičkih čestica. Disperzno sredstvo mora biti pažljivo odabrano kako bi keramičke čestice bile homogeno raspršene u fotoosjetljivoj smjesi uz održavanje viskoznosti ispod gornje granice, sprječavanje aglomeracije i sedimentacije [95, 99, 104]. Viskoznost od 3000 mPa·s pri brzini smicanja od 10 s^{-1} uobičajeno je prihvaćena kao gornja granica za obradivu keramičku fotoosjetljivu smjesu koja se koristi u CSL procesu [136]. Međutim, važno je napomenuti kako su određena istraživanja utvrdila da se viskoznost od 5000 mPa·s može smatrati gornjom granicom [97, 137].

Prema teoriji raspršenja svjetlosti, srednja veličina i distribucija keramičkih čestica izrazito utječu na raspršivanje svjetlosti o čemu ovisi rezolucija konačnog produkta [138]. Suspenzije pripremljene s većom veličinom čestica imaju veću dubinu polimerizacije u usporedbi sa suspenzijama pripremljenim s manjim česticama [139]. Iako keramičke čestice nanometarskih veličina zahtijevaju niže temperature sinteriranja i poboljšavaju konačna svojstva krajnjeg proizvoda, oni su nepovoljni s obzirom na dubinu polimerizacije [138]. Smanjenjem veličine čestica dolazi do smanjenja dubine polimerizacije. Dodatno, izražen učinak raspršenja uzrokovan širokom distribucijom veličine čestica rezultira lošom prostornom razlučivosti. Nasuprot tome, uska raspodjela veličina keramičkih čestica je poželjnija za izradu glatkih površina konačnog produkta [140]. Nasuprot očekivanome, u eksperimentalnom istraživanju Griffitha i suradnici [104], veličine čestica glinice od 0,46 i 0,61 μm korištene su za određivanje utjecaja veličine čestica na dubinu polimerizacije. Pokazalo se da su obje suspenzije s 50 vol% krutine imale dubinu polimerizacije veću od 200 μm . Međutim, suspenzija s manjom veličinom čestica imala je veću dubinu polimerizacije od 300 do 400 μm . Autori su empirijski utvrdili da za visoko koncentrirane suspenzije, na dubinu polimerizacije utječe veličina čestica i valna duljina lasera (β) te da je dubina polimerizacije obrnuto proporcionalan veličini čestica za visoke koncentrirane fotoosjetljivih smjesa u njihovom istraživanju [104].

5. Tržište keramičke stereolitografije

Tržište aditivno proizvedenih keramičkih dijelova složenih oblika relativno je novo te se brzo razvija. Tvrtke koje razvijaju keramičke fotoosjetljive smjese pokazuju široku mogućnost primjene CSL tehnike za proizvodnju keramičkih dijelova složenih oblika. Tablica 4. prikazuje vodeće tvrtke na CSL tržištu kao što su 3DCeram Sinto, Lithoz, Admatec i Prodways te glavne karakteristike sustava koje proizvode kao što su veličina i snaga uređaja, veličina platforme, debljina sloja, keramička punila te izvor svjetlosti. Iako se smatra da CSL pruža najvišu razlučivost među keramičkim aditivnim tehnikama, on pati od značajnih ograničenja. Unatoč sve većem broju dostupnih keramičkih fotoosjetljivih smjesa, ova tehnika još uvijek nema mogućnost korištenja više fotoosjetljivih smjesa odjednom, što ograničava rad. Poznati su uređaji za korištenje više fotoosjetljivih smjesa u isto vrijeme; međutim, to zahtijeva složene korake polimerizacije i čišćenja između promjena materijala [98].

Tablica 4. Glavne karakteristike SLA sustava koje proizvode vodeće tvrtke.

Svojstva	3DCeram Sinto	Lithoz	Admatec	Prodways
Tehnologija printanja	DLP ^a (<i>top-down</i>)	LCM ^b (<i>bottom-up</i>)	DLP (<i>bottom-up</i>)	DLP (<i>top-down</i>)
Veličina uređaja (D×W×H mm ²)	2.2×1.06×2.04	1.2×0.6×1.8	0.5×0.8×1.7	1.8×1.1×1.8
Veličina platforme (D×W×H mm ³)	100×300×100 200×300×100 300×300×100	76×43×170 115×64×200	90×56×110 160×100×110	120×150×150 120×350×150 120×550×150
Debljina sloja (μm)	10-125	10-100	10-200	25-150
Izvor svjetlosti	UV laser	LED	UV laser	LED
Potrebna snaga (V)	220-240	220	230	210-240
Keramička punila	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , HA, SiO ₂ , Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , HA, Ca ₃ (PO ₄) ₂

^adigitalna obrada svjetla, ^bproizvodnja keramike temeljena na SLA, HA-hidroksiapatit

6. Primjena

6.1. Okosnica za koštano tkivo i dentalna medicina

Kosti su prirodni kompozitni materijali, građeni od karbonatnog hidroksiapatita s manjkom kalcijeva iona (CDHAp, *engl.* calcium-deficient carbonated hydroxyapatite) koji zauzima većinu ukupne mase kosti, dok ostatak mase čine organske tvari i voda [141]. Kosti

omogućuju kretanje, strukturalna su potpora tijela te štite vitalne organe. Koštane stanice stvaraju novu kost proizvodnjom matrice kolagena tipa I koji taloženjem kalcijevih fosfata mineralizira [142]. Druge organske tvari koje se nalaze u manjem udjelu u prirodnom tkivu su biglikan (potiče stvaranje kolagena i neophodan je za proces mineralizacije izvanstanične matrice), osteonektin (povezuje ione kalcija i molekule kolagena te potiče nukleaciju hidroksiapatita), trombospodin (povezuje kalcij, hidroksiapatit, osteonektin i druge proteine koštanih stanica, povećava adheziju stanica), fibronektin (potiče adheziju osteoblasta), osteopontin (uključen u rekonstrukciju koštanog tkiva), osteokalcin (kasni osteogeni gen, uključen u rekonstrukciju koštanog tkiva) i dr. [143]. Prirodni nanokristali CDHAp-a niske su kristalnosti, te ih karakterizira unutarnji kristalni nered uzrokovan supstituiranim elementima kao što je shematski prikazano na slici 6 uz prikaz strukture kosti i biomimetičke strategije za razvoj koštanih okosnica [144, 145]. Prema kemijskom sastavu i strukturi, koštano tkivo je kompozitni materijal čiju je strukturu teško oponašati, međutim biomimetički pristup pripreve nosača je ključan za postizanje poboljšanih bioloških svojstva [146].



Slika 6. Prikaz građe kosti i biomimetičke strategije za koštane okosnice [147].

Postoje različite vrste okosnica, a najviše su se počele koristiti organsko/anorganske kompozitne okosnice, koje su građene od polimera i biokeramike. Dobivaju se spajanjem dvaju ili više različitih materijala. Tako se dobiva materijal kombiniranih svojstava,

mehanička otpornost i biorazgradivost polimera te bioaktivnost keramičke komponente [144]. Materijali se izdvajaju od tradicionalnih metalnih materijala zbog mogućnosti biorazgradnje. Okosnica se ugrađuje na oštećeno područje, te se s vremenom razgrađuje, a zamjenjuje ju novonastalo koštano tkivo. Brzina razgradnje okosnice mora biti jednaka brzini nastajanja novog koštanog tkiva, jer bi u suprotnom moglo doći do naprezanja i pucanja okosnice ili tkiva. Zbog sposobnosti biorazgradnje nema potrebe za naknadnim uklanjanjem okosnica [145, 146]. SLA postupak u medicini i dentalnoj medicini omogućuje izradu složene visokoporozne 3D strukture. Nadalje, zubni implantati proizvedeni SLA postupkom pokazuju izvrsnu kvalitetu površine za koju nije potrebna naknadna obrada. Kod defekata izazvanih prijelomima čeljusti ili gubitka kosti zbog tumora izrađuju se kavezi od cirkonija visoke čvrstoće. Oklop daje potporu tijekom zacjeljivanja gdje je unutrašnji volumen implantata sastavljen od bioresorbirajućeg β -trikalcijskog fosfata. Porozna i mrežna geometrija odabire se tako da poboljšaju rast kostiju. Lagane, visokoporozne i visoke čvrstoće kostura omogućuju da kosti i krvne žile rastu i zacjeljuju u isto vrijeme. Oklop od cirkonija nije potrebno uklanjati jer je biokompatibilan (slika 7) [7].

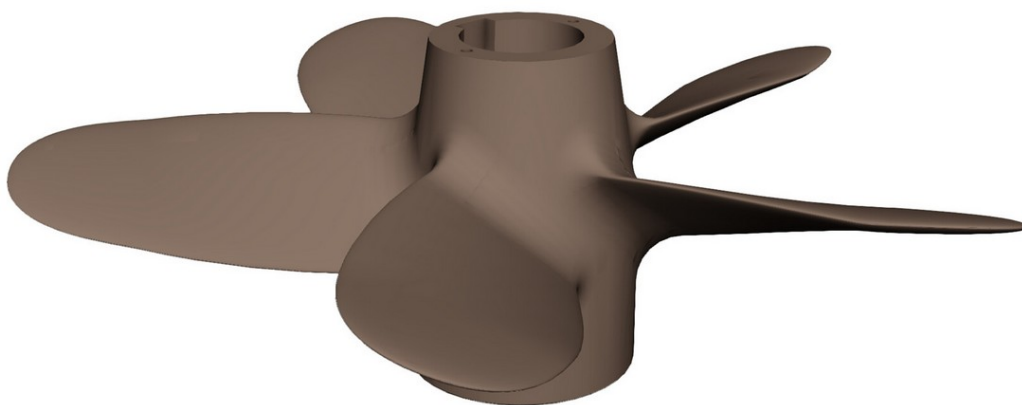


Slika 7. Okosnice proizvedene SLA postupkom za primjene u inženjerstvu koštanog tkiva (Lithoz) [7].

6.2. Svemirska i avionska industrija

Keramika se primjenjuje u zrakoplovstvu i svemirskoj industriji zbog svojih svojstava kao što su mala masa, otpornost na visoke temperature, električna izolacija, otpornost na koroziju, kemijska stabilnost, otpornost na habanje i sposobnost podnošenja vibracija. Keramika je lakša i otpornija na visoke temperature za razliku od metala. Kada su lopatice motora izrađene od keramičkih materijala izbjegava se taljenje metalne oštrice jer keramičke lopatice podnose temperature od 1500-1600 °C s čime se omogućuje rad motora na višim temperaturama. Time se povećava energetska učinkovitost, smanjuje se potrošnja goriva i povećava vrijeme letenja zrakoplova [148].

SLA postupak se koristi za izradu rotora turbopunjača od silicijeva nitrida. Izradom keramičkih rotora poboljšava se izlazni signal motora, smanjuje se inercijska sila te time smanjuje izlazni signal. Tradicionalni postupci oblikovanja zahtijevaju skupe alate, složene strukture koji su teške za proizvodnju i dugotrajne razvojne cikluse, a SLA nudi rješenja kao što su smanjeno vrijeme isporuke, proces bez alata te proizvodnju složenih, višezidnih i razgrananih konstrukcija. Za izradu keramičke jezgre za lopatice turbine zrakoplova SLA tehnologija nudi brže vrijeme stavljanja proizvoda na tržište u kombinaciji s kraćim razvojnim ciklusima. Zajedno se koriste jezgra za monokristale s usmjerenim lopaticama zrakoplovne turbine. Jezgre se proizvode brzo i ekonomično zbog složene strukture grananja, više stijenki i finijih stražnjih rubova točnijih dimenzija te odlične završne obrade površine [7]. SLA se koristi i za izradu propelera za bespilotne letjelice (slika 8) čime se smanjuje vrijeme izrade propelera s tjedan dana na jedan dan [149].



Slika 8. Propeler prema CAD modelu [150].

6.3. Automobilska industrija

Automobilska industrija najviše koristi SLA tehnologiju u odnosu na prethodno spomenute industrije. Aditivna proizvodnja je idealan alat za provjeru dizajna i funkcionalnosti u svakom koraku proizvodnje. Izradom modela i prototipova dizajneri i inženjeri imaju mogućnost provjere i testiranja dizajna. Dodatno, aditivna proizvodnja omogućuje izradu personaliziranih oblika prema željama kupaca [151]. Keramičke osovine i ležajevi koriste se u pumpama za vodeno hlađenje hibridnih vozila zbog kemijske otpornosti na glikolnu rashladnu tekućinu. Dodatno, keramički materijali su lagani što poboljšava učinkovitost, smanjuje buku te mogu podnijeti ekstremnu toplinu iz ispušnih ventila automobila [148]. Prednost SLA tehnike u automobilskoj industriji je zamjena skupe i dugotrajne automatizirane proizvodnje [152].

7. Zaključak

Među aditivnim tehnikama, CSL se najviše koristi za izradu keramičkih dijelova zbog visoke točnosti u tiskanju složenih 3D oblika. Stereolitografija ima mnoge prednosti u razvijanju novim materijala i primjeni u raznim područjima. Upotrebom CSL tehnologije otvaraju se mogućnosti personaliziranih koštanih okosnica izrađenih po obliku koštanih oštećenja svakog pojedinog pacijenta. U avionskoj, svemirskoj i automobilskoj industriji izrađuju se modeli malih dijelova potrebnih za zrakoplove, svemirske letjelice i automobile. Keramički materijali se koriste za dijelove potrebne u motorima jer podnose visoke temperature i ne dolazi do taljenja metalnih dijelova. Proizvodi se koriste kao propeleri, keramičke jezgre za zrakoplove i svemirske letjelice, a za automobile se izrađuju keramičke osovine i ležajevi.

Međutim, potrebna su dodatna istraživanja posvećena razvoju fotoosjetljivih smjesa za razne keramičke materijale kako bi se u budućnosti sve više keramičkih dijelova moglo proizvesti CSL tehnologijom.

8. Literatura

- [1] L. Martian, *Ceramics Materials u Archaeological Soil and Sediment Micromorphology*, Urednici: Dr. Cristiano Nicosia, Em. Prof. Dr., John Wiley & Sons Ltd. (2017).
- [2] <https://www.darcorp.com/3d-printing/> (pristupljeno 28. travnja 2022)
- [3] T. Filetin, Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Urednici: V. Ivušić, *Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju*, Zagreb (2000) 37-38.
- [4] D. Godec, M. Šerčer Aditivna proizvodnja, Urednici: D. Pustaić, *Fakultet strojarstva i brodogradnje*, Zagreb (2015) 60-84.
- [5] F. P. W. Melchels, Celebrating three decades of stereolithography, *Virtual and Physical Prototyping* 7 (2012) 173-175.
- [6] S. Zakeri, M. Vippola, E. Levanen, A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography, *Additive Manufacturing* 35, (2020) 101177.
- [7] <https://lithoz.com/en/> (pristupljeno 9. lipnja 2022.)
- [8] S. Kurajica, Rendgenska difrakcija na prahu, HDKI/FKIT, Zagreb (2020) 72-74.
- [9] <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1775-uses-for-advanced-ceramics> (pristupljeno 12. lipnja 2022.)
- [10] M. Pavlović, Bioengineering A Conceptual Approach : What are Biomaterials, *Springer*, Florida Atlantic University (2014) 229-244.
- [11] A. Moguš-Milanković, Tri generacije biomaterijala. *Kemija u Industriji* 54 (2005) 131-134.
- [12] L. Cheng, F. Ye, R. Yang, X. Lu, Y. Shi, L. Li, Osteoinduction of hydroxyapatite/beta-tricalcium phosphate bioceramics in mice with a fractured fibula, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1569-1574.
- [13] JP. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 139-147.
- [14] R. He, W. Liu, Z. Wu, D. An, M. Huang, H. Wu, Q. Jiang, X. Ji, S. Wu, Z. Xie, Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography-based 3D printing method, *Ceramics International* 44 (2018) 3412-3416.
- [15] R. Janssen, S. Scheppokat, N. Claussen, Tailor-made ceramic-based components—advantages by reactive processing and advanced shaping techniques, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1369-1379.

- [16] H. Wu, W. Liu, R. He, Z. Wu, Q. Jiang, X. Song, Y. Chen, L. Cheng, S. Wu, Fabrication of dense zirconia-toughened alumina ceramics through a stereolithography-based additive manufacturing, *Ceramics International* **43** (2017) 968-972.
- [17] W. Chen, F. Wang, K. Yan, Y. Zhang, D. Wu, Micro-stereolithography of KNN-based lead-free piezoceramics, *Ceramics International* **45** (2019) 4880-4885.
- [18] Z. Xing, W. Liu, Y. Chen, W. Li, Effect of plasticizer on the fabrication and properties of alumina ceramic by stereolithography-based additive manufacturing, *Ceramics International* **44** (2018) 19939-19944.
- [19] K. Zhang, C. Xie, G. Wang, R. He, G. Ding, M. Wang, D. Dai, D. Fang, High solid loading, low viscosity photosensitive Al₂O₃ slurry for stereolithography based additive manufacturing, *Ceramics International* **45** (2019) 203-208.
- [21] TD. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, KT. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Composites Part B-Engineering* **143** (2018) 172-196.
- [22] I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, *Springer*, New York, (2014), 37.
- [23] T. Hafkamp, G. van Baars, B. de Jager, P. Etman, A feasibility study on process monitoring and control in vat photopolymerization of ceramics, *Mechatronics* **56** (2018) 220-241.
- [24] L. Lu, JY. Fuh, YS. Wong, Fundamentals of Laser-Lithography Processes, u: Laser-Induced Materials and Processes for Rapid Prototyping, *Springer*, (2001), 9-38.
- [25] PJ. Bartolo, Stereolithography: materials, processes and applications, *Springer Science & Business Media* (2011).
- [26] JZ. Manapat, Q. Chen, P. Ye, RC. Advincula, 3D printing of polymer nanocomposites via stereolithography, *Macromolecular Materials and Engineering* **302** (2017) 1600553.
- [27] G. Mitteramskogler, R. Gmeiner, R. Felzmann, S. Gruber, C. Hofstetter, J. Stampfl, J. Ebert, W. Wachter, J. Laubersheimer, Light curing strategies for lithography-based additive manufacturing of customized ceramics, *Additive Manufacturing* **1-4** (2014) 110-118.
- [29] <https://www.3dsystems.com/> (pristupljeno 20. lipnja 2022)
- [30] Y. Zhang, G. Guillemot, M. Bernacki, M. Bellet, Macroscopic thermal finite element modeling of additive metal manufacturing by selective laser melting process, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **331** (2018) 514-535.
- [31] <https://www.aniwaa.com/product/3d-printers/envisiontec-perfactory-micro-dsp/> (pristupljeno 20. lipnja 2022)

- [32] <https://www.digitalengineering247.com/article/huntsman-introduces-water-clear-sl-resin> (pristupljeno 20. lipnja 2022)
- [33] D. Godec, M. Šercer, Brza proizvodnja kalupa, *Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb* (2007) 35.
- [34] JW. Lee, IH. Lee, DW. Cho, Development of micro-stereolithography technology using metal powder, *Microelectronic Engineering* **83** (2006) 1253-1256.
- [35] PF. Jacobs, Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography, *Society of Manufacturing Engineers* (1992).
- [38] X. Song, Y. Chen, TW. Lee, S. Wu, L. Cheng, Ceramic fabrication using mask-image-projection-based stereolithography integrated with tapecasting, *Journal of Manufacturing Process* **20** (2015) 456-464.
- [39] H. Yao, J. Wang, S. Mi, Photo Processing for Biomedical Hydrogels Design and Functionality, *Polymers* **10** (2018) 11.
- [40] F. Liravi, S. Das, C. Zhou, Separation force analysis and prediction based on cohesive element model for constrained-surface Stereolithography processes, *Computer-Aided Design* **69** (2015) 134-142.
- [41] Y. Pan, C. Zhou, Y. Chen, Rapid manufacturing in minutes: the development of a mask projection stereolithography process for high-speed fabrication, *International Conference on Tribology Materials and Processing* (2013) 405-414.
- [43] H. Rayat, V. Pulkkinen, M. Johansson, V. Nyfors, J. Partanen, P. Kuosmanen, The Effects of Minituarisation Of Projection Stereolithography Equipment on Printing Quality, *Material Science* (2014) 278-282.
- [44] C. Zhou, Y. Chen, Z. Yang, B. Khoshnevis, Digital material fabrication using mask-image-projection-based stereolithography, *Rapid Prototyping Journal* **19** (2013) 1355-2546.
- [45] YM. Huang, CP. Jiang, On-line force monitoring of platform ascending rapid prototyping system, *Journal of Materials Processing Technology* **159** (2005) 257-264.
- [46] M. Tehfe, F. Louradour, J. Lalevee, JP. Fouassier, Photopolymerization reactions: On the way to a green and sustainable chemistry, *Applied Sciences* **3** (2013) 490-514.
- [47] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, *HDKI – Kemija u industriji*, Zagreb (1997) 71-73. 372-375.
- [48] J. Tarabeux, V. Pateloup, P. Michaud, T. Chartier, Development of a numerical simulation model for predicting the curing of ceramic systems in the stereolithography process, *Journal of the European Ceramic Society* **38** (2018) 4089-4098.

- [49] JP. Fouassier, J. Lalevee, Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity and efficiency, *John Wiley & Sons* (2012).
- [50] IV. Khudyakov, Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems, *Progress in Organic Coatings* **121** (2018) 151-159.
- [51] R. Nomoto, Effect of light wavelength on polymerization of light-cured resins, *Dental Materials Journal* **16** (1997) 134-140.
- [52] A. Atala, JJ. Yoo, Essentials of 3D biofabrication and translation, *Academic Press*, (2015) 19-41.
- [53] E. Andrzejewska, M. Andrzejewski, Polymerization kinetics of photocurable acrylic resins, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry* **36** (1998) 665-673.
- [54] NS. Allen, Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **100** (1996) 101-107.
- [55] V. Sipani, AB. Scranton, Photopolymerization Cationic, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (2002).
- [56] JP. Fouassier, Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications, *Hanser* (1995) 315.
- [57] NB. Palaganas, JD. Mangadlao, ACC. De Leon, JO. Palaganas, KD. Pangilinan, YJ. Lee, RC. Advincula, 3D Printing of Photocurable Cellulose Nanocrystal Composite for Fabrication of Complex Architectures via Stereolithography, *ACS Applied Materials & Interfaces* **9** (2017) 314-324.
- [58] A. Chiappone, E. Fantino, I. Roppolo, M. Lorusso, D. Manfredi, P. Fino, CF. Pirri, F. Calignano, 3D Printed PEG-Based Hybrid Nanocomposites Obtained by Sol-Gel Technique. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016) 5627-5633.
- [59] J. Warner, P. Soman, W. Zhu, M. Tom, S. Chen, Design and 3D Printing of Hydrogel Scaffolds with Fractal Geometries, *ACS Biomaterials Science & Engineering* (2016) 1763-1770.
- [60] AAl. Mousawi, P. Garra, X. Sallenave, F. Dumur, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, D. Gigmes, JP. Fouassier, J. Lalevée, π Conjugated Dithienophosphole Derivatives as High Performance Photoinitiators for 3D Printing Resins, *Macromolecules* **51** (2018) 1811-1821.
- [61] AAl Mousawi, A. Kermagoret, DL. Versace, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, F. Dumur, D. Gigmes, JP. Fouassier, J. Lalevée, Copper Photoredox Catalysts for Polymerization upon near UV or Visible Light: Structure/Reactivity/Efficiency Relationships and Use in LED Projector 3D Printing Resins, *Polymer Chemistry* **8** (2017) 568-580.

- [62] AAl. Mousawi, F. Dumur, P. Garra, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, D. Gignes, JP. Fouassier, J. Lalevée, Carbazole Scaffold Based Photoinitiator/Photoredox Catalysts: Toward New High Performance Photoinitiating Systems and Application in LED Projector 3D Printing Resins, *Macromolecules* **50** (2017) 2747-2758.
- [63] AAl Mousawi, P. Garra, M. Schmitt, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, JP. Fouassier, F. Dumur, J. Lalevée, 3-Hydroxyflavone and N-Phenylglycine in High Performance Photoinitiating Systems for 3D Printing and Photocomposites Synthesis, *Macromolecules* **51** (2018) 4633-4641.
- [64] JR. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Janusiewicz, AR. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, JP. Rolland, A. Ermoshkin, ET. Samulski, JM. DeSimone Continuous Liquid Interface of 3D Objects, *Science* **347** (2015) 1349-1352.
- [65] R. Janusiewicz, JR. Tumbleston, AL. Quintanilla, SJ. Mecham, JM. DeSimone Layerless Fabrication with Continuous Liquid Interface Production, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **113** (2016) 11703-11708.
- [66] R. Liska, M. Schuster, R. Inführ, C. Turecek, C. Fritscher, B. Seidl, V. Schmidt, L. Kuna, A. Haase, F. Varga, H. Lichtenegger, J. Stampfl, Photopolymers for Rapid Prototyping, *Journal of Coatings Technology and Research* **4** (2007) 505-510.
- [67] J. Yue, P. Zhao, JY. Gerasimov, M. Van De Lagemaat, A. Rotenhuis, M. Rustema-Abbing, HC. Van Der Mei, HJ. Busscher, A. Herrmann, Y. Ren, 3D-Printable Antimicrobial Composite Resins, *Advanced Functional Materials* **25** (2015) 6756-6767.
- [68] C. Credi, A. Fiorese, M. Tironi, R. Bernasconi, L. Magagnin, M. Levi, S. Turri, 3D Printing of Cantilever-Type Microstructures by Stereolithography of Ferromagnetic Photopolymers, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8** (2016) 26332-26342.
- [69] TN. Eren, N. Okte, F. Morlet Savary, JP. Fouassier, J. Lalevee, D. Avci, One component thioxanthone based polymeric photoinitiators, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **54** (2016) 3370-3378.
- [70] HK. Park, M. Shin, B. Kim, JW. Park, H. Lee, Visible Light-Curable yet Visible Wavelength-Transparent Resin for Stereolithography 3D Printing, *NPG Asia Materials* **10** (2018) 82-89.
- [71] J. Zhang, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Bardelang, D. Gignes, JP. Fouassier, J. Lalevée, Structure Design of Naphthalimide Derivatives: Toward Versatile Photoinitiators for Near-UV/Visible LEDs, 3D Printing, and Water-Soluble Photoinitiating Systems, *Macromolecules* **48** (2015) 2054-2063.

- [72] GH. Wu, S. Hsu, H. Review, Polymeric-Based 3D Printing for Tissue Engineering, *Journal of Medical and Biological Engineering* **35** (2015) 285-292.
- [73] AT. Cullen, AD. Price, Digital Light Processing for the Fabrication of 3D Intrinsically Conductive Polymer Structures, *Synthetic Metals* **235** (2018) 34-41.
- [74] M. Gou, X. Qu, W. Zhu, M. Xiang, J. Yang, K. Zhang, Y. Wei, S. Chen, Bio-Inspired Detoxification Using 3D-Printed Hydrogel Nanocomposites, *Nature Communications* **5** (2014) 3774.
- [75] KJ. Schafer, JM. Hales, M. Balu, KD. Belfield, EW. Van Stryland, DJ. Hagan, Two-Photon Absorption Cross-Sections of Common Photoinitiators, *Journal of Photochemistry and Photobiology* **162** (2004) 497-502.
- [76] P. Zorlutuna, JH. Jeong, H. Kong, R. Bashir, Stereolithography Based Hydrogel Microenvironments to Examine Cellular Interactions, *Advanced Functional Materials* **21** (2011) 3642-3651.
- [77] W. Zhu, X. Qu, J. Zhu, X. Ma, S. Patel, J. Liu, P. Wang, CSE. Lai, M. Gou, Y. Xu, K. Zhang, S. Chen, Direct 3D Bioprinting of Prevascularized Tissue Constructs with Complex Microarchitecture, *Biomaterials* **124** (2017) 106-115.
- [78] E. Fantino, A. Chiappone, F. Calignano, M. Fontana, F. Pirri, I. Roppolo, In Situ Thermal Generation of Silver Nanoparticles in 3D Printed Polymeric Structures, *Materials* **9** (2016) 21-23.
- [79] M. Basu, S. Sarkar, S. Pande, S. Jana, A. Kumar Sinha, S. Sarkar, M. Pradhan, A. Pal, T. Pal, Hydroxylation of Benzophenone with Ammonium Phosphomolybdate in the Solid State via UV Photoactivation, *Chemical Communications* **46** (2009) 7191-7193.
- [80] MR. Melhem, J. Park, L. Knapp, L. Reinkensmeyer, C. Cvetkovic, J. Flewellyn, MK. Lee, TW. Jensen, R. Bashir, H. Kong, LB. Schook, 3D Printed Stem-Cell-Laden, Microchanneled Hydrogel Patch for the Enhanced Release of Cell-Secreting Factors and Treatment of Myocardial Infarctions, *ACS Biomaterials Science and Engineering* **3** (2017) 1980-1987.
- [81] CG. Williams, AN. Malik, TK. Kim, PN. Manson, JH. Elisseeff, Variable Cytocompatibility of Six Cell Lines with Photoinitiators Used for Polymerizing Hydrogels and Cell Encapsulation, *Biomaterials* **26** (2005) 1211-1218.
- [82] V. Chan, JH. Jeong, P. Bajaj, M. Collens, T. Saif, H. Kong, R. Bashir, Multi-Material Bio-Fabrication of Hydrogel Cantilevers and Actuators with Stereolithography, *Lab on a Chip* **12** (2012) 88-98.

- [83] P. Occhetta, R. Visone, L. Russo, L. Cipolla, M. Moretti, M. Rasponi, VA-086 Methacrylate Gelatine Photopolymerizable Hydrogels: A Parametric Study for Highly Biocompatible 3D Cell Embedding, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **103** (2015) 2109-2117.
- [84] AD. Rouillard, CM. Berglund, JY. Lee, WJ. Polacheck, Y. Tsui, LJ. Bonassar, BJ. Kirby, Methods for Photocrosslinking Alginate Hydrogel Scaffolds with High Cell Viability, *Tissue Engineering - Part C* **17** (2011) 173-179.
- [85] EM. Chandler, CM. Berglund, JS. Lee, WJ. Polacheck, JP. Gleghorn, BJ. Kirby, C. Fischbach, Stiffness of Photocrosslinked RGD-Alginate Gels Regulates Adipose Progenitor Cell Behavior, *Biotechnology and Bioengineering* **108** (2011) 1683-1692.
- [86] CE. Correa, GL. Garcia, A.N. Garcia, W. Bejarano, AA. Guzman, A. Toro, Wear mechanisms of epoxy-based composite coatings submitted to cavitation, *Wear journal* **271** (2011) 2274-2279.
- [87] RN. Fan, inventor; EI du Pont de Nemours and Co, assignee. Solid imaging method using photohardenable compositions containing hollow spheres, *United States patent US*, (1991) 649-655.
- [88] L. Ferrage, G. Bertrand, P. Lenormand, D. Grossin, B. Ben-Nissan, A review of the additive manufacturing (3DP) of bioceramics: alumina, zirconia (PSZ) and hydroxyapatite, *Journal of the Australian Ceramic Society* **53** (2017) 6-10.
- [89] FP. Melchels, Preparation of advanced porous structures by stereolithography for application in tissue engineering, *University of Twente: Enschede*, The Netherlands, (2010)
- [90] C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Ceramic suspensions suitable for stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society* **18** (1998) 583-590.
- [91] FP. Melchels, J. Feijen, DW. Grijpma, A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *Biomaterials* **31** (2010) 6121-6130.
- [92] ML. Griffith, JW. Halloran, Ultraviolet curing of highly loaded ceramic suspensions for stereolithography of ceramics, in: *International Solid Freeform Fabrication Symposium*, (1994) 396-403.
- [93] H. Liao, Stereolithography using compositions containing ceramic powders, *University of Toronto* (1998) 9-23.
- [94] W. Miao, JW. Halloran, DE. Brei, Suspension polymerization casting of lead zirconate titanate, part I: Acrylamide hydrogel system, *Journal of Materials Science and Technology* **38** (2003) 2571-2579.

- [95] A. Goswami, K. Ankit, N. Balashanmugam, AM. Umarji, G. Madras, Optimization of rheological properties of photopolymerizable alumina suspensions for ceramic microstereolithography, *Ceramics International* **40** (2014) 3655-3665.
- [96] E. Andrzejewska, M. Andrzejewski, Polymerization kinetics of photocurable acrylic resins, *Journal of Polymer Science Part A : Ppolymer Chemistry* **36** (1998) 665-673.
- [97] W. Zhou, D. Li, H. Wang, A novel aqueous ceramic suspension for ceramic stereolithography, *Rapid Prototyping Journal* **16** (2010) 29-35.
- [98] ML. Griffith, JW. Halloran, Freeform fabrication of ceramics via stereolithography, *Journal of the American Ceramic Society* **79** (2009) 2601-2608.
- [99] X. Wu, Q. Lian, D. Li, X. He, J. Meng, X. Liu, Z. Jin, Influence of boundary masks on dimensions and surface roughness using segmented exposure in ceramic 3D printing, *Ceramics International* **45** (2019) 10-15.
- [100] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, Stereolithography of structural complex ceramic parts, *Journal of Materials Science and Technology* **37** (2002) 1016102210277.
- [101] S. Zhang, N. Sha, Z. Zhao, Surface modification of α -Al₂O₃ with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions, *Journal of the European Ceramic Society* **37** (2017) 1608-1616.
- [102] X. Li, K. Hu, Z. Lu, Effect of light attenuation on polymerization of ceramic suspensions for stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society* **39** (2019) 5-16.
- [103] K. Zhang, C. Xie, G. Wang, R. He, G. Ding, M. Wang, D. Dai, D. Fang, High solid loading, low viscosity photosensitive Al₂O₃ slurry for stereolithography based additive manufacturing, *Ceramics International* **45** (2019) 203-208.
- [104] K. Hu, Y. Wei, Z. Lu, L. Wan, P. Li, Design of a shaping system for stereolithography with high solid loading ceramic suspensions, 3D Printing, *Additive Manufacturing* **5** (2018) 311-318.
- [105] T. Chartier, C. Dupas, PM. Geffroy, V. Pateloup, M. Colas, J. Cornette, S. Guillemet-Fritsch, Influence of irradiation parameters on the polymerization of ceramic reactive suspensions for stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society* **37** (2017) 4431-4436.
- [106] K. Li, Z. Zhao, The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension, *Ceramics International* **43** (2017) 4761-4767.
- [107] E. Johansson, O. Lidstrom, J. Johansson, O. Lyckfeldt, E. Adolfsson, Influence of resin composition on the defect formation in alumina manufactured by stereolithography, *Materials* **10** (2017) 1-11.

- [108] M. Dehurtevent, L. Robberecht, J.C. Hornez, A. Thuault, E. Deveaux, P. Behin, Stereolithography: a new method for processing dental ceramics by additive computer aided manufacturing, *Dental Materials* **33** (2017) 477-485.
- [109] A. Badev, Y. Abouliatim, T. Chartier, L. Lecamp, P. Lebaudy, C. Chaput, C. Delage, Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **222** (2011) 117-122.
- [110] H. Wu, Y. Cheng, W. Liu, R. He, M. Zhou, S. Wu, X. Song, Y. Chen, Effect of the particle size and the debinding process on the density of alumina ceramics fabricated by 3D printing based on stereolithography, *Ceramics International* **42** (2016) 17290-17294.
- [111] M. Zhou, W. Liu, H. Wu, X. Song, Y. Chen, L. Cheng, F. He, S. Chen, S. Wu, Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography, Optimization of the drying and debinding processes, *Ceramics International* **42** (2016) 11598-11602.
- [112] J. Schmidt, AA. Altun, M. Schwentenwein, P. Colombo, Complex mullite structures fabricated via digital light processing of a preceramic polysiloxane with active alumina fillers, *Journal of the European Ceramic Society* **39** (2019) 7182-7188.
- [113] J. Sun, J. Binner, J. Bai, Effect of surface treatment on the dispersion of nano zirconia particles in non-aqueous suspensions for stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society* **39** (2019) 1660-1667.
- [114] K. Zhang, R. He, C. Xie, G. Wang, G. Ding, M. Wang, W. Song, D. Fang, Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography, *Ceramics International* **45** (2019) 189-195.
- [115] KJ. Jang, JH. Kang, JG. Fisher, PS. Wark, Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products produced by additive manufacturing, *Dental Materials* **35** (2019) 97-106.
- [116] Q. Lian, W. Sui, X. Wu, F. Yang, S. Yang, Additive manufacturing of ZrO₂ ceramic dental bridges by stereolithography, *Rapid Prototyping Journal* **24** (2018) 114-119.
- [117] R. He, W. Liu, Z. Wu, D. An, M. Huang, H. Wu, Q. Jiang, X. Ji, S. Wu, Z. Xie, Fabrication of complex shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography based 3D printing method, *Ceramics International* **44** (2018) 4899-4904.
- [118] CE. Corcione, A. Greco, F. Montagna, A. Licciulli, A. Maffezzoli, Silica moulds built by stereolithography, *Journal of Materials Science and Technology* **40** (2005) 4899-4904.

- [119] T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, L. Lecamp, Stereolithography process: influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics cured depth and width, *Journal of the European Ceramic Society* **32** (2012) 1625-1634.
- [120] C.J. Bae, J.W. Halloran, Integrally cored ceramic mold fabricated by ceramic stereolithography, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **8** (2011) 1255-1266.
- [121] W. Zhou, D. Li, Z. Chen, The influence of ingredients of silica suspensions and laser exposure on UV curing behavior of aqueous ceramic suspensions in stereolithography, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **52** (2011) 575-582.
- [122] Z. Wang, C. Huang, J. Wang, B. Zou, Development of a novel aqueous hydroxyapatite suspension for stereolithography applied to bone tissue engineering, *Ceramics International* **45** (2019) 2909-4146.
- [123] F. Scalera, C.E. Corcione, F. Montagna, A. Sannino, A. Maffezzoli, Development and characterization of UV curable epoxy/hydroxyapatite suspensions for stereolithography applied to bone tissue engineering, *Ceramics International* **40** (2014) 15455-15462.
- [124] Z. Liu, H. Liang, T. Shi, D. Xie, R. Chen, X. Han, L. Shen, C. Wang, Z. Tian, Additive manufacturing of hydroxyapatite bone scaffolds via digital light processing and in vitro compatibility, *Ceramics International* **45** (2019) 11079-11086.
- [125] P. Makvandi, C. Esposito Corcione, F. Paladini, A. L. Gallo, F. Montagna, R. Jamaledin, M. Pollini, A. Maffezzoli, Antimicrobial modified hydroxyapatite composite dental bite by stereolithography, *Polymers for Advanced Technologies* **29** (2018) 364-371.
- [126] M. Lasgorceix, E. Champion, T. Chartier, Shaping by microstereolithography and sintering of macro–micro-porous silicon substituted hydroxyapatite, *Journal of the European Ceramic Society* **36** (2016) 1091-1101.
- [127] O. Dufaud, P. Marchal, S. Corbel, Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society* **22** (2002) 2081-2092.
- [128] Z. Wang, C. Huang, J. Wang, B. Zou, Development of a novel aqueous hydroxyapatite suspension for stereolithography applied to bone tissue engineering, *Ceramics International* **45** (2019) 3902-3909.
- [129] F. Scalera, C.E. Corcione, F. Montagna, A. Sannino, A. Maffezzoli, Development and characterization of UV curable epoxy/hydroxyapatite suspensions for stereolithography applied to bone tissue engineering, *Ceramics International* **40** (2014) 15455–15462.

- [130] Y. Yang, Z. Chen, X. Song, B. Zhu, T. Hsiai, P.I. Wu, R. Xiong, J. Shi, Y. Chen, Q. Zhou, K.K. Shung, Three dimensional printing of high dielectric capacitor using projection based stereolithography method, *Nano Energy* **22** (2016) 414-421.
- [131] Y. Chen, X. Bao, C.M. Wong, J. Cheng, H. Wu, H. Song, X. Ji, S. Wu, PZT ceramics fabricated based on stereolithography for an ultrasound transducer array application, *Ceramics International* **44** (2018) 22725-22730.
- [132] P. Singh, L.S. Smith, M. Bezdecny, M. Cheverton, J.A. Brewer, V. Venkataramani, Additive manufacturing of PZT-5H piezoceramic for ultrasound transducers, in: IEEE International Ultrasonics Symposium (2011) 1111-1114.
- [133] R.J. Huang, Q.G. Jiang, H.D. Wu, Y.H. Li, W.Y. Liu, X.X. Lu, S.H. Wu, Fabrication of complex shaped ceramic parts with surface-oxidized Si₃N₄ powder via digital light processing based stereolithography method, *Ceramics International* **45** (2019) 5158-5162.
- [134] C.J. Bae, A. Ramachandran, K. Chung, S. Park, Ceramic stereolithography: additive manufacturing for 3D complex ceramic structures, *Journal of Korean Ceramic Society* **54** (2017) 542-548
- [135] H. Ji, H.M. Lim, Y.W. Chang, H. Lee, Comparison of the Viscosity of Ceramic Slurries using a Rotational Rheometer and a Vibrational Viscometer, *Journal of Korean Ceramic Society* **49** (2012) 114-126.
- [136] G.A. Brady, T.M. Chu, J.W. Halloran, Curing behavior of ceramic resin for stereolithography, in: International Solid Freeform Fabrication Symposium (1996) 403-405.
- [137] J. Tarabeux, V. Pateloup, P. Michaud, T. Chartier, Development of a numerical simulation model for predicting the curing of ceramic systems in the stereolithography process, *Journal of the European Ceramic Society* **38** (2018) 4089-4098.
- [138] J.H. Jang, S. Wang, S.M. Pilgrim, W.A. Schulze, Preparation and characterization of barium titanate suspensions for stereolithography, *Journal of the American Ceramic Society* **83** (2000) 1804-1806.
- [139] C. Sun, X. Zhang, Experimental and numerical investigations on microstereolithography of ceramics, *Journal of Applied Physics* **92** (2002) 796-802.
- [140] Grupa Mladinska knjiga: Zdrave kosti, mišiči i zglobovi, *Mladinska knjiga*, Beograd (2009) 34-36.
- [141] M. Sadat-Shojai, M.T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta Biomaterialia* **9** (2013) 7591-7621.

- [142] AJ. Salgado, OP. Coutinho, RL. Reis, Bone Tissue Engineering: State of the Art and Future Trends, *Macromolecular Bioscience* **4** (2004) 743-765.
- [143] S. Bose, G. Fielding, S. Tarafder, A. Bandyopadhyay, Understanding of dopant-induced osteogenesis and angiogenesis in calcium phosphate ceramics, *Trends in Biotechnology* **31** (2010) 594-605.
- [144] M. Sadat-Shojai, MT. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite in diverse structures, *Acta Biomaterialia* **9** (2013) 7591-7621.
- [145] ES. Place, ND. Evans, MM. Stevens, Complexity in biomaterials for tissue engineering, *Nature Materials* **8** (2009) 457-470.
- [146] SI. Tverdokhlebov, EN. Bolbasov, EV. Shesterikov, Osteogenesis: scaffold materials based on fluorocarbon composites modified with RF magnetron sputtering., u: Y. Lin, Osteogenesis, *Technical Journal* (2012) 84-115.
- [147] Y. Du, JL. Guo, J. Wang, A.G. Mikos, S. Zhang, Hierarchically designed bone scaffolds, *From internal cues to external stimuli* **218** (2019) 119334.
- [148] R. Hague, P. Dickens, N. Hopkinson, Rapid manufacturing: An industrial revolution for the digital age, John Wiley & Sons **14** (2006) 225-231.
- [149] <https://www.darcorp.com/3d-printing/> (pristupljeno 28. travnja 2022.)
- [150] <https://www.3dcadbrowser.com/3d-model/propeller-4-blade> (pristupljeno 25. kolovoz 2022.)
- [151] <https://izit.hr/primjena/autoindustrija/> (pristupljeno 27. travnja 2022.)
- [152] <https://cprimestudios.com/blog/how-3d-printing-used-automotive-industry> (pristupljeno 12. lipnja 2022.)