

# Priprema keramičkih monolitnih nosača katalizatora tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom

---

Čolo, Antonela

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

*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:149:240988>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-19**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Antonela Čolo

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Antonela Čolo

Predala je izrađen završni rad dana: 17. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Filip Car, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 20. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Antonela Čolo

**PRIPREMA KERAMIČKIH MONOLITNIH NOSAČA KATALIZATORA  
TEHNOLOGIJOM PROIZVODNJE RASTALJENIM FILAMENTOM**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

dr. sc. Filip Car

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2024.

*Želim iskreno zahvaliti mentorici prof. dr. sc. Vesni Tomašić na podršci, susretljivosti, savjetima, stručnom vodstvu i strpljenju tijekom izrade ovog rada.*

*Također, zahvaljujem se višem asistentu, dr. sc. Filipu Caru na idejama, uloženom vremenu i dijeljenju svog dragocjenog znanja sa mnom.*

*Za kraj, zahvaljujem obitelji i svim prijateljima na neizmjernoj podršci, strpljenju, razumijevanju te što su bili tu za mene kroz cijelo trajanje ovog studija.*

## SAŽETAK

Moderne tehnologije aditivne proizvodnje (ili 3D-ispisa) koje omogućuju izradu vrlo složenih geometrija snažno su potaknule razvoj industrije. To se zasniva na brojnim prednostima aditivne proizvodnje u odnosu na konvencionalne metode proizvodnje, a posebice na brzinu izrade, jednostavnost i nižu cijenu izrade vrlo složenih proizvoda, mogućnost primjene različitih polaznih materijala te ekološku prihvatljivost s obzirom da uglavnom ne dolazi do nastajanja otpadnih materijala ili je njihovo nastajanje minimalno. Do danas su razvijene brojne tehnike aditivne proizvodnje koje se međusobno razlikuju po korištenim materijalima, principima rada te izvedbi uređaja. Prema ISO/ASTM 52900:2021 normi tehnike aditivne proizvodnje dijele se u sedam kategorija, a jedna od najzastupljenijih je tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) koja se zasniva na ekstruziji odgovarajućeg materijala. Ova tehnologija svoju popularnost temelji na mogućnosti izrade vrlo složenih proizvoda ili ugradbenih dijelova u jako kratkom vremenu. Pritom je moguće koristiti različite polazne materijale zavisno o zahtjevima očekivanog konačnog proizvoda. Zahvaljujući brojnim prednostima ova tehnologija ima važnu primjenu u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva.

U ovom radu analizirane su komparativne prednosti aditivne tehnologije izrada složenih strukturiranih i monolitnih izvedbi katalizatora/reaktora u odnosu na tradicionalne metode ekstrudiranja. Pritom je poseban naglasak dan na tehnologiju rastaljenim filamentom. Opisane su izvedbe 3D-pisača, materijali pogodni za primjenu, te ključni izazovi koji se mogu pojaviti tijekom procesa ispisa, uz prikaz mogućih rješenja. U završnom dijelu dan je primjer primjene FFF tehnologije.

***Ključne riječi:*** aditivna proizvodnja, monolitni katalizatori/reaktori, tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF)

## **ABSTRACT**

### **Preparation of ceramic monolithic catalyst carriers by fused filament fabrication**

Modern technologies of additive manufacturing (or 3D-printing), which enable the creation of very complex geometries, have strongly stimulated the development of the industry. This is based on the numerous advantages of additive manufacturing compared to conventional production methods, especially the speed of production, the simplicity and lower cost of manufacturing very complex products, the possibility of using different starting materials, and environmental acceptability, given that there is mostly no waste material generated or their formation is minimal. To date, numerous additive manufacturing techniques have been developed differing from each other in the materials used, operating principles and device configurations. According to ISO/ASTM 52900:2021, the standards of additive manufacturing techniques are divided into seven categories, and one of the most widely used is the fused filament fabrication (FFF), which is based on the extrusion of the corresponding material. This technology bases its popularity on the possibility of making very complex products or embedded parts in a very short time. It is possible to use different starting materials depending on the requirements of the expected final product. Thanks to its numerous advantages, this technology has an important application in the field of catalytic reaction engineering.

In this article, the comparative advantages of additive manufacturing technologies for the production of complex structured and monolithic designs of catalysts/reactors are analyzed in comparison to traditional extrusion processes. Special emphasis is placed on fused filament technology. Different types of 3D printers, suitable materials for application, utilization and the main challenges that may arise during the printing process, along with possible solutions are described. In the last part, an example of the application of FFF technology is given.

**Keywords:** additive manufacturing, monolithic catalysts/reactors, fused filament fabrication, technology (FFF)

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. Monolitni katalizatori - značajke, podjela i primjena.....	3
2.1.1. Priprema monolita primjenom konvencionalnih postupaka ekstrudiranja.....	4
2.1.2. Nanošenje katalitičkog sloja na monolitni nosač .....	5
2.2. Tehnologija aditivne proizvodnje (3D-ispis).....	6
2.2.1. Postupci aditivne proizvodnje .....	7
2.2.2. Katalizatori, reaktori i statička miješala .....	10
2.2.3. Strategije uvođenja katalitičke komponente u 3D-ispisani strukturirani sustav ....	12
3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO .....	16
3.1. Tehnika proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) .....	16
3.1.1. Vrste 3D printera koji se temelje na tehnikama proizvodnje rastaljenim filamentom .....	17
3.1.2. Materijali .....	18
3.2. Problemi prilikom ispisa .....	22
3.2.1. Problemi zbog nekontroliranih uvjeta okoliša.....	22
3.2.2. Problemi zavisni o vrsti primijenjenog materijala .....	23
3.2.3. Problemi vezani uz pojnu smjesu.....	23
3.2.4. Problemi vezani uz dimenzioniranje .....	24
3.2.5. Problemi vezani uz podlogu .....	25
3.2.6. Problemi vezani uz ekstrudiranje .....	26
3.2.7. Problemi vezani uz ispis.....	27
3.3. Primjena FFF tehnologije proizvodnje.....	28
4. ZAKLJUČAK .....	31
5. LITERATURA .....	33
6. POPIS SKRAĆENICA .....	35



## 1. UVOD

Iako je kataliza relativno nova znanost, njeni počeci vezani su za daleku prošlost usprkos tome da u samim počecima nije bilo sustavnog razumijevanja djelovanja katalizatora. Prva zabilježena primjena katalizatora potječe iz 1552. godine kada je sulfatna kiselina kao katalizator korištena za pretvorbu alkohola u eter. Danas su brojne kemijske reakcije koje se provode u industriji nezamislive bez primjene katalizatora [1, 2]. Preko 90% svih industrijskih kemikalija današnjice se proizvodi pomoću katalizatora [2]. Iako su velike geopolitičke promjene potaknule razvoj industrije i tehnologije, smatra se da je upravo heterogena kataliza, koja se zasniva na primjeni krutih katalizatora, zaslužna za brz razvoj kemijske industrije. Usprkos snažnom napretku znanosti u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva, još uvijek postoje brojni izazovi koje je potrebno savladati da bi se omogućio daljnji razvoj modernih tehnologija.

Društvene potrebe i postignuća proizašla iz industrijskih revolucija potaknuli su i razvoj u području katalitičkih znanosti. Tome je posebno pridonio proces digitalizacije koji se zasniva na stalnom unapređenju kvalitete računala i njihovoj primjeni za praćenje poslovnih procesa te brži i jednostavniji pronalazak potrebnih informacija. Industrija današnjice - Industrija 4.0 donosi nove tehnologije. Prema očekivanjima Industrija 4.0 značajno će utjecati na produktivnost, porast prihoda, zaposlenost i buduće investicije. Cilj naprednih industrija je proizvesti kvalitetan proizvod po što prihvatljivoj cijeni, a samu proizvodnju učiniti fleksibilnom, učinkovitom te prihvatljivom za okoliš.

Jedan od primjera modernih tehnologija je tehnologija aditivne proizvodnje (engl. *Additive Manufacturing*, AM), poznatija pod nazivom tehnologija 3D-ispisa (iako treba naglasiti da je aditivna proizvodnja tehnički ispravan i standardiziran pojam). Mogućnost izrade iznimno zahtjevnih i preciznih trodimenzijskih (3D) geometrija koje se teško mogu proizvesti tradicionalnim tehnologijama privukla je pažnju brojnih istraživača u znanstvenoj i stručnoj zajednici. Aditivna proizvodnja općenito se definira kao automatizirani proces 3D-proizvodnje čvrstih predmeta primjenom odgovarajućeg digitalnog odnosno CAD (engl. *Computer Aided Design*) modela koji u potpunosti opisuje vanjsku i unutarnju geometriju željenog proizvoda.

Jedna od zastupljenijih tehnika aditivne proizvodnje je tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *Fused filament fabrication*, FFF). Komercijalna primjena ove tehnike

započinje 80-tih godina prošlog stoljeća. FFF koristi se posebno dizajniranim filamentima koji se pritišću i zagrijavaju nakon čega se tako otopljeni ispisuju na platformu 3D-pisača [3]. Postoji čitav niz parametara na koje je potrebno obratiti pozornost pri izradi strukturiranih katalizatora ovom tehnologijom te će oni biti detaljnije analizirani u nastavku ovog preglednog rada.

## 2. TEORIJSKI DIO

Kataliza dolazi od grčke riječi katalysis (grč. *κατάλυσις*) što znači razrješenje, razlaganje te je prvi put tu riječ u kemijskom smislu upotrijebio 1835. godine švedski kemičar Baron J. J. Berzelius [4, 5]. On je primjetio i opisao djelovanje katalizatora kao mogućnost kemikalija da ubrzaju reakciju bez da i same budu iskorištene. Ubrzo je uslijedila druga važna definicija za koju je zaslužan njemački kemičar Wilhelm Ostwald (1895.) koji je katalizatore opisao kao tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju bez da poremete stehiometrijsku i termodinamičku ravnotežu sustava [5]. O važnosti njegovog doprinosa katalizi, kemijskoj ravnoteži i brzinama kemijskih reakcija govori i činjenica da je 1909. godine za svoj rad dobio Nobelovu nagradu za kemiju [6].

Katalitičke reakcije se s obzirom na agregatna stanja reaktanata, produkata i katalizatora mogu podijeliti u više skupina, a najčešća je podjela na homogenu i heterogenu katalizu. Homogena kataliza podrazumijeva sustave u kojima su svi sudionici reakcije u istom agregatnom stanju, dok se heterogena kataliza odnosi na sustave u kojima je katalizator drugog agregatnog stanja u odnosu na reaktante i produkte. U heterogenoj katalizi katalizatori su prisutni u čvrstom agregatnom stanju te će se ovaj rad većinom baviti izradom složenih heterogenih katalizatora s posebnim naglaskom na strukturirane izvedbe katalizatora, čiji su uobičajeni predstavnici monolitni katalizatori [4].

### 2.1. Monolitni katalizatori - značajke, podjela i primjena

Visokoporozni materijali koji u sebi sadrže veliki broj povezanih šupljina te su izrađeni od jednog komada nazivaju se monolitni katalizatori [3]. Zbog dobrih svojstava kao što su: dobar protok tvari kroz samu strukturu i velika propusnost, mala ukupna masa, neznatan pad tlaka, mogućnosti prilagodbe veličine i oblika pora, njihova se primjena iz godine u godinu sve više povećava u odnosu na tradicionalne praškaste i granulirane katalizatore [3, 5]. Razlog tome je i što su jeftiniji, učinkovitiji te toplinski i mehanički stabilniji od konvencionalnih katalizatora [5]. Najčešći oblici presjeka kanala monolitnih katalizatora, iako nisu ograničavajući, su kružni, kvadratni, trokutni i heksagonalni. Geometrija i raspodjela kanala izuzetno je važna jer utječe

na svojstva samih monolita, mijenjajući im masu i utječući na prijenos tvari i topline [7]. Monolitni katalizatori uglavnom se dijele s obzirom na vrstu materijala iz kojeg je izrađen monolitni nosač i to na metalne i keramičke. Metalni se monoliti odlikuju dobrom toplinskom vodljivošću, mehaničkom stabilnošću i iznimno pogodnim (neznatnim) padom tlaka, a najčešće se izrađuju naboravanjem (engl. *corrugation*). Keramički monoliti se odlikuju boljom poroznošću, toplinskom stabilnošću i boljim adsorpcijskim značajkama neophodnim za uspješno nanošenje katalitičkog sloja. Uglavnom se izrađuju ekstruzijom odgovarajućeg keramičkog materijala [5]. Monoliti se također mogu ekstrudirati iz ugljena i zeolitnih materijala. Velika i najznačajnija primjena monolitnih katalizatora nalazi se u zaštiti okoliša. Tako su selektivna katalitička redukcija NO<sub>x</sub> spojeva (SCR NO<sub>x</sub>), katalitičko izgaranje, obrada ispušnih plinova i uklanjanje hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOC) samo neke od uobičajenih reakcija u kojima se primjenjuju monolitni katalizatori [7].

### **2.1.1. Priprema monolita primjenom konvencionalnih postupaka ekstrudiranja**

Keramički monoliti obično se dijele na kordieritne i keramičke pjene, međutim samo se kordieritni keramički monoliti mogu pripremiti postupcima ekstrudiranja.

Proces se sastoji od pet koraka i provodi se obično uz pomoć specijalnih uređaja - ekstrudera. Najprije se suše odgovarajuće polazne sirovine (npr. kruti oksidi), zatim se dodaju plastifikatori ili neki organski ili anorganski aditivi, nakon čega se koriste odgovarajući kalupi za ekstrudiranje. Ekstrudirani materijali se suše da bi se dobila ujednačena struktura bez pucanja te se na samom kraju dobiveni oblik peče (ili sinterira). Kako bi se izbjeglo pucanje u samom koraku pečenja, osušena se struktura može uroniti u površinski aktivnu tvar prije pečenja ili se keramika može ojačati vlaknima [7].

### 2.1.2. Nanošenje katalitičkog sloja na monolitni nosač

Da bi se pripremio monolitni katalizator na keramički ili metalni monolitni nosač, koji je uglavnom inertan potrebno je nanijeti odgovarajući katalitički sloj. Prije nanošenja katalitički aktivne komponente/katalitičkog sloja često je potrebno na monolitni nosač nanijeti odgovarajući sekundarni sloj koji osigura bolje prijanjanje i poboljšanu disperziju katalitički aktivnih tvari. Najčešće se za tu svrhu koriste oksidi s velikom specifičnom površinom, kao što je npr.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Za nanošenje  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na keramički monolitni nosač najčešće se koriste koloidna metoda, sol-gel metoda i metoda uranjanja u odgovarajuću suspenziju (engl. *slurry coating*). Kod metalnih monolita otežano je nanošenje katalitičkog sloja, pa je potrebno primjenjivati modificirane tehnike impregnacije.

Tehnike impregnacije monolita s katalitički aktivnim slojem ovise o prirodi aktivnih tvari koje se nanose. U većini slučajeva koriste se metalni oksidi kao aktivne tvari i to tako da se monoliti sa prethodno nanesenim sekundarnim slojem uranjaju u odgovarajuću otopinu ili prekursor aktivne komponente, zatim se ispuhuje višak tekućine iz kanala te se na kraju suše i kalciniraju. Za tu svrhu najčešće se koriste metode mokre impregnacije i taloženja ili precipitacije.

Kod metode mokre impregnacije najčešće se koriste otopine metala koje se pomoću kapilarnih sila usisavaju u kanale monolita. Pritom postoji mogućnost pojave neravnomjerne raspodjele aktivne tvari unutar kanala. Potencijalno rješenje za taj problem predstavlja zagrijavanja mikrovalovima, sušenje hlađenjem te optimiranje stupnjeva impregniranja i sušenja.

Metoda precipitacije/taloženja uključuje precipitaciju metalne soli pomoću odgovarajuće baze, pri čemu se u većini slučajeva koristi urea kao sredstvo za precipitaciju. Primjenom navedene metode monolit se uroni u tekuću fazu koja se sastoji od metalne soli i sredstva za precipitaciju te se nakon toga kalcinira. Urea se raspada tijekom kalciniranja što posljedično uzrokuje porast pH vrijednosti i precipitaciju željne aktivne komponente. Ustanovljeno je da i kod precipitacije može doći do nastajanja nehomogenog sloja aktivne komponente, čak i u većoj mjeri nego kod uobičajene metode impregnacije. Za osiguravanje bolje homogenosti, preporučuje se korištenje redoks precipitacije [7].

## 2.2. Tehnologija aditivne proizvodnje (3D-ispis)

Tijekom zadnjih triju desetljeća došlo je do naglog razvoja industrije te posljedično do razvoja mehanizacije, automatizacije te kompjuterizacije koja je izravno utjecala na razvoj digitalne proizvodnje (engl. *digital manufacturing*) odnosno na pojavu 3D-ispisa koji je, u odnosu na ranije poznate konvencionalne metode proizvodnje, omogućio da se u što manje vremena i uz što manje poteškoća izrade složeni predmeti odnosno proizvodi [8, 9]. 3D-ispis ili tehnologija aditivne proizvodnje je proces izrade fizičkih predmeta iz digitalnih trodimenzijskih modela, pri čemu se najčešće materijali izrađuju pomoću aditivnih metoda koristeći mnogobrojne uzastopne tanke slojeva materijala [8]. Otkriće i razvoj aditivne tehnologije započelo je 1983. godine kada je Charles W. Hull, jedan od začetnika koncepta AM tehnologije, uspješno ispisao šalicu uz pomoć stereolitografa (SLA) kojeg je sam izradio te je tu metodu ispisa i aparaturu patentirao 1986. godine [10]. Potaknuti ovom idejom, mnogi su znanstvenici razvili dodatne metode i aparature za 3D-ispis od kojih su se uz prethodno spomenutu stereolitografiju najviše istaknule sljedeće preteče modernih metoda: selektivno sinteriranje (SS), taloženje materijala (MD), mlazna izrada prototipova (JP) i laminirana proizvodnja (LM) [10]. U početku se AM proizvodnja koristila za brzu izradu prototipova (RP) (engl. *rapid prototyping*), međutim kako se uviđao veliki potencijal takve metode izrade predmeta, sve se više širila i njezina primjena. Danas se ovom metodom ne izrađuju samo prototipovi, već i alati, kalupi, dijelovi, gotovi proizvodi, itd. [10]. Aditivna tehnologija proizvodnje rezultirala je mnogim prednostima u odnosu na konvencionalne metode izrade, što je ujedno i razlog njezinog velikog uspjeha. Neke od ključnih prednosti su sljedeće: a) neznatan utjecaj operatera kojemu glavna uloga postaje nadgledanje procesa, b) nije potrebno koristiti više proizvodnih jedinica za pojedine dijelove proizvoda, c) mogućnost izrade složenih geometrija i detalja, d) velika fleksibilnost proizvodne dinamike, e) znatno je smanjeno vrijeme pripremanja aparature, f) značajno smanjenje količine otpada, g) izuzetno veliko područje primjene, h) smanjenje zvučnog zagađenja, i) smanjenje troškova proizvodnje, itd [9]. Danas se aditivna tehnologija proizvodnje može koristiti u gotovo svim područjima svakodnevnog života, uglavnom u automobilskoj industriji, zrakoplovstvu, vojnoj industriji, biomedicini, stomatologiji, arhitekturi, kemijskoj industriji i prehrambenom sektoru [9, 11].

## 2.2.1. Postupci aditivne proizvodnje

Kao što je ranije navedeno, jedna od prednosti AM tehnologije jest u tome da uglavnom nisu potrebni operateri za provođenje dodatnih operacija pored samog postupka 3D-ispisa. Potrebna je samo jedna osoba koja je odgovorna za proces proizvodnje. No usprkos svim olakšanjima u proizvodnji, prije same proizvodnje potrebno je osposobiti dizajnere za rad na takvim uređajima. Oni moraju poznavati ključne značajke završnih proizvoda kako bi mogli odabrati najprikladniju metodu proizvodnje. Također trebaju znati kada i kako provesti promjene u geometrijskim datotekama te razumjeti numerički program kako bi mogli osigurati ispravan rad pisača. Prema tome, potrebno je dobro osposobiti i upoznati operatere o svim ključnim dijelovima procesa kako bi se proizvodnja mogla nesmetano provoditi [10]. Primjer općenitog postupka aditivne proizvodnje po koracima prikazan je na slici 1.

Osnovni proces modela	Temeljni proces
1. Osnovni razvoj ideje	• Osnovni razvoj 1
2. Dizajn modela u 3D CAD aplikaciji	• 3D CAD aplikacija 2
3. Generiranje .stl ili amf. datoteke kako bi se omogućilo opremi za aditivnu proizvodnju da interpretira geometrijske informacije modeliranje u CAD-u	• Generiranje .stl datoteke 3
4. Orijentacija unutar stroja i generiranje NC koda (G koda) od strane opreme za aditivnu proizvodnju	• Generiranje G koda 4
5. Proizvodnja komponente	• Proizvodnja 5
6. Čišćenje. Uklanjanje potpornog materijala (ako tehnologija koristi potporni materijal i komponenta to zahtijeva)	• Čišćenje 6
7. Naknadna obrada (Poboljšanje završne obrade i otvrdnjavanje. Neke tehnologije to ne zahtijevaju)	• Naknadna obrada 7

**Slika 1.** Opis općenitih faza proizvodnje tehnologijom aditivne proizvodnje (preuzeto i prilagođeno prema [10])

AM tehnologije mogu se klasificirati na različite načine: prema vrstama uređaja, prema agregatnom stanju i načinu na koji se koriste ulazni materijali, prema tehnikama izrade, itd. Uobičajeno se AM tehnologije dijele na sedam glavnih skupina: fotopolimerizacija u posudi (engl. *Vat Photopolymerisation, VP*), proizvodnja sinteriranjem/taljenjem sloja praha (engl.

power bed fusion, PBF), metoda ekstruzije materijala (engl. *Material Extrusion*, ME), mlazno izbacivanje materijala (engl. *material jetting*, MJ), mlazno izbacivanje veziva (engl. *binder jetting*, BJ), laminiranje (engl. *sheet lamination*, SL) i metoda izravnog taljenja materijala usmjerenom energijom (engl. *directed energy deposition*, DED) [9].

a) *Fotopolimerizacija u posudi (VP)*

Fotopolimerizacija u posudi je AM metoda kod koje se fotopolimer u posudici selektivno očvršćuje putem svjetlosno aktivirane fotopolimerizacije. Za očvršćivanje materijala može se koristiti zračenje iz UV ili VIS dijela spektra, pri čemu se ciklus ponavlja sloj po sloj te se na taj način izrađuju trodimenzijski predmeti. Takva metoda donosi poboljšanja u vidu poboljšane preciznosti i završne vanjske obrade, stvaranja slojeva bez greški, boljih brzina izrade, itd. Međutim metoda zahtijeva pomoćne strukture, potrebno je završno očvršćivanje te postoji ograničena dostupnost sirovih materijala što rezultira povećanim troškovima proizvodnje [9].

b) *Proizvodnja sinteriranjem/taljenjem sloja praha (PBF)*

Taljenje sloja praha je AM metoda kod koje se koristi izvor visoke energije ili topline za selektivno taljenje praškastih materijala kako bi se izradili 3D predmeti. Kroz toplinsku ispisnu glavu ili laser, praškasti se materijal jednoliko raspoređuje u slojeve na postolju primjenom mehanizma valjka ili zbijanja. Za razliku od prethodne metode, kod ove metode nisu potrebne pomoćne strukture ni materijali. Postoje dvije komore, jedna za predgrijavanje i jedna za hlađenje, što dodatno ubrzava proces i smanjuje troškove proizvodnje. PBF metoda se dalje dijeli na izvedbe koje koriste laserske zrake (L-PBF) i na one koje koriste elektronske zrake (E-PBF) [9].

c) *Metoda ekstruzije materijala (ME)*

Metoda ekstruzije materijala ubraja se u AM metode koje koriste mlaznice ili otvore za selektivno dispergiranje materijala i tako se izrađuju trodimenzijski oblici. Najčešće se primjenjuje za konceptualne modele, modele koji se koriste za indirektnu aditivnu proizvodnju te za provjeravanje uklapanja i oblika. Metoda je brza i jeftina i ne uključuje primjenu štetnih kemikalija. Najčešća metoda koja se zasniva na metodi ekstruzije materijala je tehnologija rastaljenim filamentom (FFF) [9].



*d) Raspršivanje materijala (MJ)*

Metoda raspršivanja materijala koristi selektivno taloženje sloj na sloj nakupljenih kapljica materijala (smole i voskovi). S obzirom na njenu fleksibilnost, mogućnost uporabe više pisaćih glava, jednostavnost uporabe, sigurnost i mogućnost izrade proizvoda homogenih mehaničkih i toplinskih svojstava i ovo je jedna od korisnih metoda u praktičnoj primjeni. Međutim, unatoč prednostima ove metode, postoje i nedostaci. Potrebne su pomoćne strukture, polazni materijali su jako skupi, smanjen je mogući volumen izrade, produljeno je vrijeme izrade, itd. [9].

*e) Mlazno raspršivanje veziva (BJ)*

Metoda mlaznog raspršivanja veziva služi se selektivnim taloženjem tekućih veziva s ciljem povezivanja praškastih materijala u jednoliku cjelinu. Glavna prednost metode je u tome što se čestice spajaju jedne s drugima već pri sobnoj temperaturi, što prevenira pojavu dimenzijskih deformacija dijelova uslijed toplinskih učinaka. Moguće je također upotrebljavati veliki broj polaznih sirovina za ovu namjenu. Polazni materijali su jeftiniji te je moguće stvarati i obojene predmete primjenom višebojnih veziva. Nažalost, ova metoda nije prikladna ukoliko je potrebna visoka kvaliteta proizvoda jer postoji mogućnost poremećaja kod procesa pretvaranja praška u čvrstu, gustu strukturu, postoje problemi vezani uz očekivanu poroznost i sl. [9].

*f) Laminiranje (SL)*

Kada se koristi proces spajanja tankih metalnih listova materijala kako bi se izradio 3D predmet, govori se o metodi laminiranja. Metalni listovi najprije se režu na željene veličine i zatim se spajaju u slojevima. Neke od metoda koje se koriste za spajanje su: difuzijsko lijepljenje, ultrazvučno lemljenje, lasersko ili otporno zavarivanje, itd. Također je moguće najprije spojiti sve dijelove te na kraju rezati proizvod na željene veličine i oblike. Neke od prednosti su: mala geometrijska izobličenja, dobra završna obrada površine, nema potrebe za potpornom strukturom, povećana brzina proizvodnje, niska cijena, nepostojanje kemijskih reakcija, mogućnost izrade struktura velikih dimenzija, itd. Nedostaci procesa uključuju loša vlačna i smična svojstva zbog lošijih veza na graničnim površinama, učinak bubrenja, lošija površinska obrada, manja dimenzijska preciznost, otpadni materijali ne mogu se ponovno primjenjivati i dr. [9].

g) *Metoda usmjerenog taloženja energije (DED)*

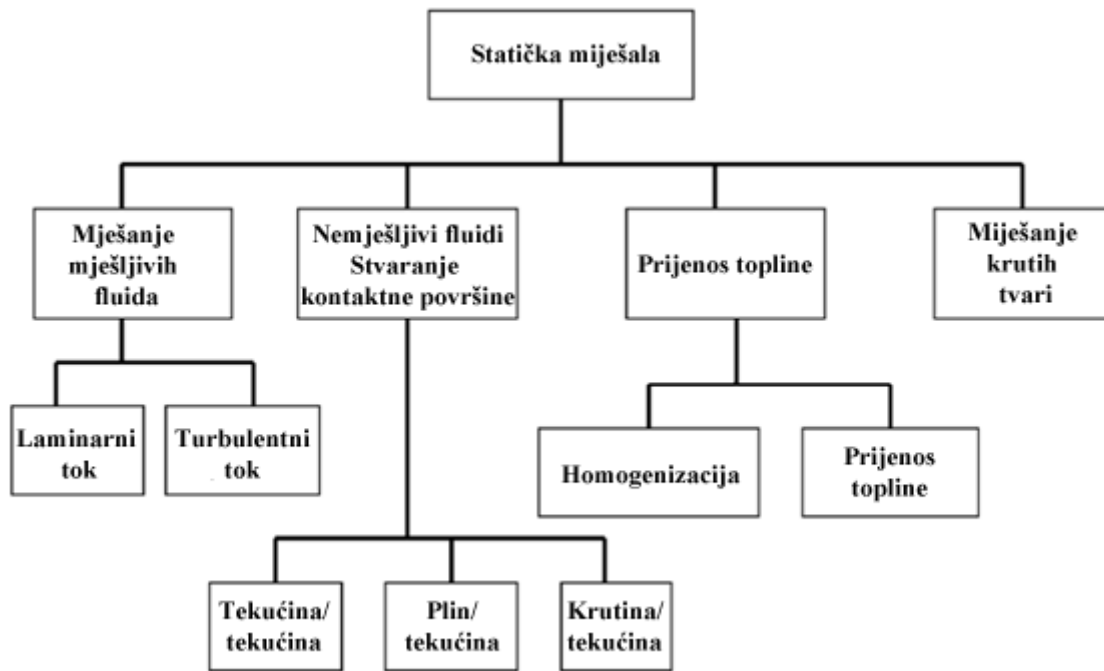
Metoda usmjerenog taloženja energije je AM proces u kojem se usmjerena toplinska energija (laserska zraka, elektronski snop ili električni luk) koristi za taljenje materijala i taloženje sloj po sloj. Metoda se koristi kako bi se već postojeći materijal popravio ili kako bi mu se pridodala nova komponenta. Ograničenja procesa uključuju zahtjev za potpornom strukturom, lošiju točnost i površinske značajke, složeni proces koji zahtijeva stručnost budući da trajanje procesa i ciklus taljenja moraju biti pažljivo planirani, itd. Raspon materijala je ograničen, a koriste se praškasti materijal ili žica (obično metali) [9].

### **2.2.2. Katalizatori, reaktori i statička miješala**

Aditivna proizvodnja se u kemijskom reakcijskom inženjerstvu koristi za pripremu strukturiranih izvedbi (monoliti, membrane i sl.), kao i za izradu geometrijski optimiziranih izvedbi kemijskih reaktora. Izrada konvencionalnih reaktora u velikoj mjeri ovisi o troškovima izrade i o ograničenjima konvencionalnih načina proizvodnje (npr. cilindrični oblik), što ponekad rezultira smanjenom učinkovitošću kemijskih reaktora. Iako su takve izvedbe reaktora u većini slučajeva dostatne za potrebne tržišta i industrijske proizvodnje, upotrebom aditivne proizvodnje moguće je izrađivati kemijske reaktore po mjeri, sa specifičnim oblicima i dimenzijama te se tako može poboljšati učinkovitost kako s obzirom na raspoloživo vrijeme tako i s obzirom na troškove proizvodnje.

Kod kontinuiranih (protočnih) izvedbi kemijskih reaktora dolazi do brzog miješanja i brze izmjene topline i tvari, što uz male protoke poboljšava kontrolu i sigurnost takvih procesa. U takvim reaktorima mogu se provoditi i iznimno brze, egzotermne reakcije. Velika prednost 3D-ispisanih cijelih reaktora ili dijelova reaktora jest u tome što se jednostavno mogu uvećati (engl. *scale-up*) i prevesti na industrijsko mjerilo. Usprkos tome, brzine fizičkih procesa prijenosa tvari i energije mijenjaju se zavisno o veličini reaktora, čak i uz istu kinetiku kemijske reakcije. Zbog toga nije uvijek jednostavno provesti postupak uvećanja iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo, nego je potrebno kombinirati postupak uvećanja (*scale-up*) i umanjenja tzv. *scale-out* (povećanje proizvodnje dodavanjem više identičnih proizvodnih jedinica) kako bi se postigao željeni protok i stupanj produktivnosti [12].

Prilikom primjene kontinuiranih/protočnih reaktora, kada se kombinira više reaktanata ili faza, potrebno je prilagoditi unutrašnjost reaktora kako bi on postigao potreban režim protoka. To se može postići primjenom nepokretnog sloja čestica ili pjenama kao statičkih miješalica u reaktorskom kanalu [12]. Statička, odnosno nepokretna miješala koriste se u kontinuirim izvedbama reaktora umjesto konvencionalnih miješala, zbog mogućnosti postizanja veće učinkovitosti uz znatno niže troškove. One obično imaju manji utrošak energije i manje zahtjeve za održavanje jer nemaju pokretnih dijelova. Također mogu osigurati bolju homogenizaciju ulaznih struja uz minimalno vrijeme zadržavanja, a mogu se izraditi od većine materijala što dodatno olakšava njihov odabir. Neke od prednosti statičkih miješalica u odnosu na konvencionalne načine miješanja/kontakta faza podrazumijevaju: zauzimanje manjeg volumena, manje troškove opreme, nema potrebe za energijom osim za potrebe pumpe, nema pokretnih dijelova izuzev pumpe, malo vrijeme zadržavanja, dobro miješanje pri niskim brzinama toka, jednostavno čišćenje, itd. Dizajn prototipa statičkih miješalica sastoji se od identičnih, nepokretnih elemenata koji se ugrađuju u cijevi, stupce ili reaktore zbog kojih se fluid redistribuira u smjerovima različitim od osnovnog smjera prolaska fluida kroz reaktor (kao što je aksijalan tok). Učinkovitost takvog miješanja ovisi o parametrima kao što su npr. broj elemenata i omjer duljine i promjera elementa. Statičke miješalice se kao i konvencionalna miješala mogu koristiti za: miješanje kapljevina u jednofaznom toku, poboljšanje prijenosa topline, disperziju plina u kontinuiranu tekuću fazu, disperziju nemješljivih organskih faza u vodenoj fazi, trofazno miješanje i miješanje krutih tvari. To naravno uključuje miješanje sustava: tekuće-tekuće, plin-tekućina, kruto-tekućina i kruto-kruto [13]. Ilustracija podjele statičkih miješala dana je na slici 2.



*Slika 2.* Ilustracija podjele statičkih miješala (preuzeto i prilagođeno prema [13]).

### 2.2.3. Strategije uvođenja katalitičke komponente u 3D-ispisani strukturirani sustav

S obzirom da postoje različite mogućnosti izrade katalizatora tehnologijama aditivne proizvodnje, razmotrena je i mogućnost nanošenja katalitički aktivne komponente na odgovarajuće 3D-ispisane nosača, uključujući i statička miješala [3]. Postoje tri glavna pristupa uvođenja katalitičke komponente uključujući integraciju, funkcionalizaciju te kombinaciju prethodna dva pristupa [3]. *Integracija* podrazumijeva dodavanje katalitičke komponente unutar gradivnog materijala prije samog ispisa nosača te primjenu same katalitičke komponente kao gradivnog materijala, dok *funkcionalizacija* uključuje nanošenje aktivne katalitičke komponente na 3D-ispisani nosač [11]. Iako je podjela postupaka izrade katalizatora na taj način jedno vrijeme funkcionirala, s obzirom na kontinuirani razvoj novih metoda i strategija, uvedena je nova klasifikacija. Shodno tome, predložena je nova klasifikacija: direktni (izravni) ispis strukturiranih katalizatora, ispis strukturiranog nosača i indirektni (neizravni) ispis strukturiranih katalizatora [3].

a) *Izravni ispis strukturiranih katalizatora*

Zbog kemijskih značajki katalitičkih komponenti i različitih tehnika ispisa, uključivanje katalitičke komponente ili odgovarajućeg spoja, koji će se naknadnom metodom obrade prevesti u katalizator, u samu strukturu materijala može biti zahtjevan zadatak. Tehnika izravnog pisanja tintom (engl. *direct ink writing*, DIW) često se koristi kod ove strategije, a njezini glavni proizvodi su monolitni katalizatori. Međutim tehnike kao što su selektivno lasersko srašćivanje (SLS), selektivno lasersko taljenje (SLM) i stereolitografija (SLA) puno su bolje rješenje za ispis takvih struktura. Pomoću navedenih tehnika mogu se ispisivati elektrode, mreže i poklopci za miješala [3]. Razni agensi se dodaju kako bi se poboljšala homogenost raspodjele katalitičke komponente u gradivnom materijalu te je moguće koristiti i spojeve koji sami po sebi nisu katalizatori, već to postaju prilikom završne obrade očvršćivanja. Također je važno spomenuti mogućnost bio-ispisa koji podrazumijeva ispis biološki aktivnih katalitičkih sustava. Takvi se katalizatori mogu koristiti u bio-katalizi i tkivnom inženjerstvu [3].

b) *Ispis strukturiranog nosača*

Kada se govori o ispisu strukturiranog nosača obično se podrazumijeva naknadno dodavanje/nanošenje katalitičke komponente na prethodno 3D-ispisani nosač. Takav pristup, za razliku od metode izravnog ispisa daje veću slobodu i fleksibilnost pri izradi katalizatora, jer ne postoji opasnost od negativnog utjecaja osnovnog gradivnog materijala nosača na značajke katalitičke komponente. No, u slučaju ispisa strukturiranog nosača glavni problem predstavlja pronalazak osnovnog gradivnog materijala koji bi mogao poslužiti kao nosač katalitičke komponente. Postoji mnogo materijala koji se koriste kod takve vrste ispisa, od kojih su najzastupljeniji keramički, metalni i polimerni materijali te njihove kombinacije, tzv. hibridni sustavi. Međutim važno je napomenuti da je zamijećeno kako se keramički i metalni nosači većinom koriste u kombinaciji s katalizatorima sličnog kemijskog sastava, dok se polimerni materijali koriste kao nosači za nanošenje organskih ili bioaktivnih katalizatora, što je u skladu sa samom definicijom heterogenih katalizatora. Također, nanošenjem katalizatora na površinu nosača ne samo da se štedi katalitički materijal, već se povećava i mogućnost pristupa reaktanata aktivnim centrima katalizatora, što rezultira većom učinkovitošću jer aktivni centri nisu blokirani materijalom nosača. Međutim, može doći do porasta cijene izrade takvih katalizatora zbog dodatnih postupaka pripreme ispisanog

nosača prije nego što se na njega nanese katalitička komponenta. Drugi problem koji se javlja pri izradi je potreba za osiguravanjem stabilnih veza između nosača i aktivne komponente kako bi se osiguralo da neće doći do ispiranja aktivne komponente s nosača (tj. do gubitaka aktivne komponente). Potrebno je osigurati i da katalizator bude stabilan pri različitim procesnim uvjetima. To je posebno važno jer je kod konvencionalnih katalizatora primijećeno da se i sami nosači ponekad mogu promijeniti zbog drastičnih radnih uvjeta u reaktorima, što posljedično negativno utječe i na katalitički sloj. Metode koje se koriste za nanošenje katalitičke komponente na 3D-ispisani nosač većinom su iste kao i kod nekonvencionalnih postupaka. Najčešća takva metoda je metoda uranjanja (engl. *dip-coating*). Primjenjuje se tako da se nosač prekrije suspenzijom katalizatora, a jedina priprema koja prethodi tome je čišćenje nosača primjenom alkohola i ultrazvuka, što ovu metodu čini jednostavnom i jeftinom, a također osigurava dobru postojanost katalizatora u nastavku primjene. Pretpostavlja se da je razlog minimalno potrebne pripreme nosača u većini slučajeva visoki kemijski afinitet između nosača i katalitičke komponente. Da bi se poboljšao afinitet za vezivanje katalitički aktivne komponente može se pristupiti izradi nosača iz hibridnih materijala. Također se mogu koristiti i druge konvencionalne metode vezanja katalizatora na nosač kao što su: mokra impregnacija, dodavanje kap po kap, elektrotaloženje, itd., iako je utvrđeno da takve metode na kraju obrade dovode do nastajanja manje katalitičke komponente nego kada se primjenjuje metoda uranjanja. Međutim, takve metode mogu se koristiti za taloženje nekih metalnih oksida koji ne zahtijevaju veliku količinu vezane aktivne komponente na samom nosaču jer se i bez toga može postići zadovoljavajuća aktivnost. Takav slučaj je npr. kod izrade elektroda. Naravno, primjena metoda uranjanja mora se detaljnije istražiti jer još uvijek nema dovoljno eksperimentalnih primjera za iznošenje detaljnijih zaključaka [3].

c) *Indirektni/neizravni ispisi strukturiranih katalizatora*

Iako je provedeno jako malo istraživanja na temu indirektnog/neizravnog ispisa strukturiranih katalizatora, zaključeno je da se sama metoda značajno razlikuje od prethodnih, stoga se i ubraja u posebnu kategoriju. Naime ovdje se radi o primjeni aditivnih tehnologija za izradu kalupa ili predložaka koji se potom razgrađuju kemijskom ili toplinskom obradom. Takvim pristupom smanjuje se afinitet između isprintanog nosača i katalitičke komponente jer kalup na jednostavan način omogućava uređivanje odnosno oblikovanje konačne strukture katalizatora putem fizičkog procesa.

Usprkos tome, postoji mogućnost oštećenja konačne strukture tijekom uklanjanja kalupa, zbog sustavnih uvjeta u kojima se provodi takav proces ili zbog mogućih problema uzrokovanih difuzijom. Princip izrade navedenom strategijom je sljedeći:

- 1) najprije se aditivnom tehnologijom ispiše kalup, koji se zatim ispuni pastom odgovarajućeg materijala,
- 2) pasta u kalupu se stvrdnjava i učvršćuje toplinskim ili kemijskim procesima.

Kalup se može odvojiti od materijala u isto vrijeme kako pasta stvrdnjava ili to može biti naknadni proces. Jedan od mogućih ishoda je da se nakon stvrdnjavanja dobije aktivna katalitička struktura, pri čemu je prije objedinjenja pasta koja je stavljena u kalup sadržavala katalizator ili prekursor za njegovo nastajanje. Takav proces rezultira katalizatorima sličnim onima koji su ispisani strategijom izravnog ispisa. Drugi od mogućih ishoda je da pasta koja se stavlja u kalup ne sadrži katalitičku komponentu. Na taj se način dobiva nosač na koji se naknadno nanosi katalitički sloj. Krajnji rezultat su katalizatori slični onima koji se pripremaju strategijom ispisa strukturiranog nosača. Katalitičke komponente se i ovdje mogu nanijeti na nosač sličnim postupcima [3].

### 3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO

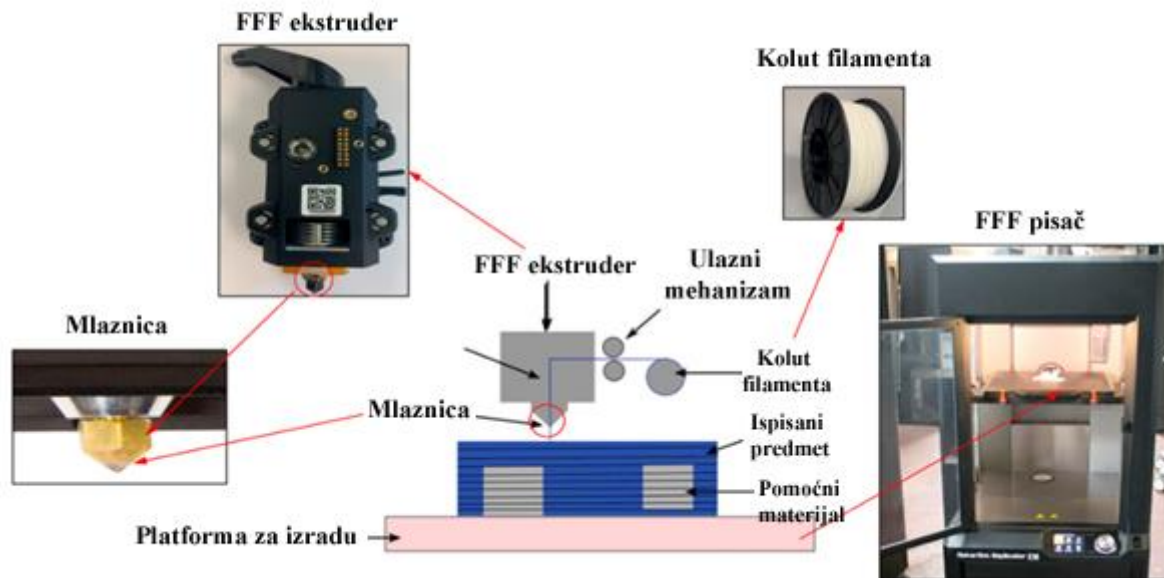
#### 3.1. Tehnika proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF)

Tehnika proizvodnje rastaljenim filamentom ubraja se u aditivne metode ekstruzije materijala gdje se trodimenzijski geometrijski oblici ispisuju uz minimalnu intervenciju ljudi. Proces započinje prevođenjem digitalnog (CAD) modela u strojno čitljiv format kao što je stereolitografski (STL) i format aditivne proizvodnje (AMF) za proizvodnju dijelova AM postupkom. Sljedeći korak odnosi se na tzv. slicing koji podrazumijeva izrezivanje 3D modela u više slojeva (uslojavanje), pri čemu se prilikom ispisa 3D model gradi taloženjem sloja na sloj. Nadalje, da bi se mogli kontrolirati pokreti FFF ekstrudera po apscisi i ordinati u području ispisa, potrebno je kreirati tzv. G-kod za svaki sloj. Za *slicing* modela i generiranje G-koda uglavnom se koriste programi posebno dizajnirani za printere ovog tipa te se STL datoteke izravno učitavaju u takve programe uređaja za 3D ispis. Prije samog ispisa potrebno je definirati parametre FFF procesa kao što su brzina ispisa, orijentacija izgradnje modela i gustoća pakiranja slojeva (postavke uređaja).

Kod većine FFF pisača, ekstruder se tijekom ispisa pomiče po vodoravnoj ravnini prema unaprijed generiranoj putanji alata za nanošenje sloja. Nakon što je sloj nanesen, platforma za izradu pomiče se prema dolje u smjeru Z-osi. Sljedeći sloj nanosi se preko prethodnih slojeva i postupak se ponavlja sve dok se ne ispiše cijela struktura. Čvrstoća izgrađenog dijela ovisi o vezi između dva uzastopna sloja. Kako bi se pospješilo međusobno sljepljivanje slojeva potrebna je značajna količina topline kako bi se aktivirala površina prethodno nanesenog sloja i izazvalo prijanjanje između aktivirane površine i novonanesenog sloja. Parametri FFF procesa značajno utječu na svojstva, kao što su hrapavost površine, točnost dimenzija i mehaničke značajke. Optimizacija procesnih parametara za jednu vrstu filameta nije primjenjiva za sve vrste filamenata. Iz tog razloga procesni parametri moraju se mijenjati od procesa do procesa, ovisno o materijalima s kojima se radi te o geometriji proizvoda koja se želi postići. Procesni parametri dijele u tri kategorije: parametri uslojavanja (*slicing*), parametri orijentacije i temperaturni uvjeti. Parametri uslojavanja (*slicing*) odnose se na debljinu/visinu sloja, širinu sloja, protok filameta, ispisnu brzinu, gustoću ispune, orijentaciju sloja, uzorak ispune, prazne prostore i debljinu kontura. Parametri orijentacije odnose se na položaj proizvoda koji se ispisa u odnosu na koordinatni sustav, dok temperaturni uvjeti podrazumijevaju temperaturu



ekstruzije, temperaturu ispisne platforme te temperaturu radnog prostora [14]. Ilustracija uređaja za ispis FFF tehnologijom dana je na slici 3.



*Slika 3.* Ilustracija uređaja za ispis FFF tehnologijom (preuzeto i prilagođeno prema [14])

### 3.1.1. Vrste 3D printera koji se temelje na tehnikama proizvodnje rastaljenim filamentom

S obzirom na velik broj parametara na koje je potrebno obratiti pozornost, s vremenom su razvijene i različite izvedbe 3D pisača koji zadovoljavaju potrebe ispisa. Glavne izvedbe pisača koji su najčešće u upotrebi su sljedeće: Kartezijev FFF 3D pisač, Delta 3D pisač, Polarni FFF 3D pisač i Scara FFF 3D pisač (robotska ruka) [15].

#### a) *Kartezijev FFF 3D pisač*

Kartezijevi pisači se, kako samo ime govori, koriste Kartezijevim koordinatnim sustavom za navigaciju ispisa. Postoje dva pomična dijela sustava: ekstruder i platforma. Ekstruder se pomiče u smjeru X i Y osi uz četiri smjera gibanja (-X, +X, -Y, +Y), dok se platforma može gibati samo u smjeru Z osi, uključujući pozitivan (+Z) i negativan smjer (-Z). Najčešće primjenjivani pisači ovog tipa su Ultimaker, Makerbot i Prusa i3 koji su jednostavni za upotrebu te imaju široku primjenu [15].

b) *Delta 3D pisac*

Ova vrsta pisaca često se koristi u praksi. Također se koriste Kartezijevom ravninom, međutim njihovo kružno postolje je nepokretno, dok tri pokretna trokutasto postavljena držača pridrđavaju ekstruder iznad postolja, od čega i potječe naziv Delta. Odlikuju se dobrom brzinom ispisa, ali s obzirom na preciznost zaostaju za Kartezijevim FFF 3D pisacima [15].

c) *Polarni FFF 3D pisac*

Za razliku od prethodnih dviju izvedbi, ovi pisaci nisu definirani X, Y i Z koordinatama, nego nagibom i duljinom proizvoda. Postolje ima mogućnost rotacije te se u isto vrijeme može pomicati po dužini, dok se ekstruder može pomicati samo prema gore i dolje. Koriste se za duže ispise zbog zadovoljavajuće učinkovitosti i mogućnosti ispisa većih objekata u manje prostora [15].

d) *Scara FFF 3D pisac (robotska ruka)*

Od malih do velikih industrija, robotske ruke najčešće se koriste za sastavljanje (npr. automobilska industrija). Robotske ruke u 3D ispisu još su u fazi istraživanja, pri čemu je SCARA (engl. Selective Compliance Assembly Robotic Arm) najzastupljenija u primjeni. To je vrlo precizan i učinkovit način ispisa, pri čemu je postolje zagrijavano i nepokretno, dok je ekstruder pričvršćen na robotsku ruku i može se kretati u svim smjerovima s tri stupnja slobode, prvi za vodoravno, drugi za okomito kretanje, a treći je za kretanje ekstrudera [15].

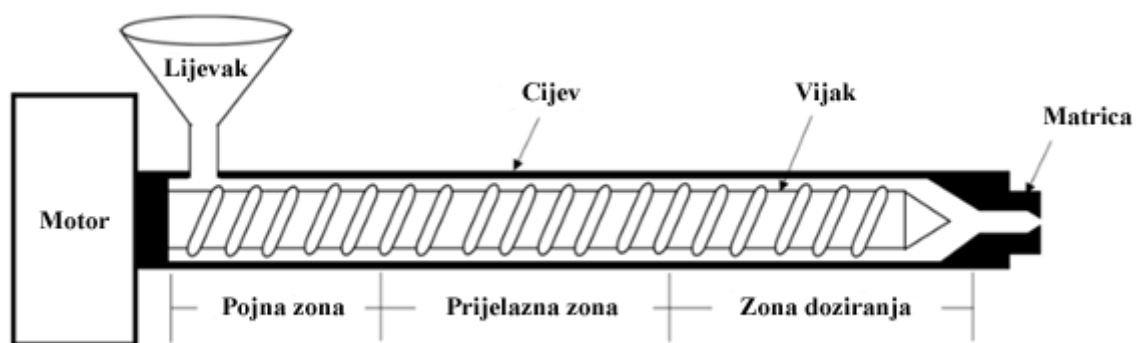
### **3.1.2. Materijali**

Optimizacija procesnih parametara za jednu vrstu filameta ne odnosi se na sve vrste filamenata. Iz tog razloga procesni parametri trebaju se mijenjati od procesa do procesa, ovisno o kemijskom sastavu materijala (filamenata) i očekivanoj geometriji konačnog proizvoda.

Najčešća vrsta materijala koji se koriste u FFF je termoplastika, a u novije vrijeme sve više se istražuje mogućnost primjene kompozitnih materijala. Znanstvenici se koriste raznim

česticama, nanočesticama i vlaknima u kombinaciji s termoplastikom kako bi se pripremile nove vrste kompozitnih materijala [14].

Filamenti izrađeni iz termoplastike ili kompozita koji se primjenjuju u procesima 3D-ispisa tehnikom FFF proizvodnje pripremaju se u ekstruderima filamenata. Shema takvog ekstrudera prikazana je na slici 4. Sirovi materijali se u obliku granula ili peleta ubacuju u odgovarajuću cijev pomoću lijevka. Cijev je zapravo spremnik s rotirajućim vijcima i sastoji se od tri zone: pojne zone (engl. *feed zone*), prijelazne zone (engl. *transition zone*) i zone doziranja (engl. *metering zone*). Kako se cijev zagrijava, polazne sirovine se u pojnoj zoni omekšavaju, plastificiraju se u prijelaznoj zoni i potpuno se rastale u zoni doziranja. Temperature u različitim zonama odabiru se na temelju ulaznih materijala. Ulazni materijali prolaze iz zone punjenja u prijelaznu zonu, a zatim u zonu doziranja kroz površinu rotirajućeg puža. Rastaljene sirovine istiskuju se kroz matricu iz zone doziranja. Promjer matrice odabire se na temelju potrebnih promjera niti. Obično se za filamente od 1,75 mm koristi matrica od mjedi promjera 2,5-3,5 mm. Nakon prolaska kroz matricu, ekstrudirani materijali prolaze kroz zonu hlađenja. Na kvalitetu filamenta značajno utječe brzina očvršćivanja te se koriste različite tehnike, kao što su vodena kupelj i pištolj hladnog zraka. Postupkom izvlačenja može se dodatno smanjiti poprečni presjek filamenta nakon očvršćavanja. Općenito se za proces izvlačenja koristi istosmjerni (DC) motor [14].



**Slika 4.** Shematski prikaz ekstrudera za izradu filamenta (preuzeto i prilagođeno prema [14])

a) *Čista termoplastika*

Kako različite termoplastike imaju različita svojstva tako se i materijali za izradu filamena odabiru zavisno o namjeni konačnog proizvoda. Za FFF tehniku proizvodnje najčešće primjenjivani filamenti izrađeni su iz akrilonitril butadien stirena (ABS) i polilaktida (PLA). Termoplastika se može koristiti za izradu funkcionalnih 3D-ispisanih dijelova, što podrazumijeva da ti materijali moraju zadovoljavati određena svojstva neophodna za procese u kojima će se primjenjivati kao što su: kemijska otpornost, biokompatibilnost, toplinska otpornost, fleksibilnost, čvrstoća, itd. Još jedan od ključnih čimbenika za izbor određenog filamena je cijena. Cijene filamena razlikuju se zbog vrste materijala, troškova izrade, distribucije, itd. te se na temelju potrebnih svojstava filamena, dostupnosti i dozvoljenih troškova određuju materijali koji će se koristiti za ispis [14].

1) *Akrilonitril butadien stiren (ABS)*

To je jedan od najviše korištenih filamena, amorfni je polimer i nije biorazgradiv, ali je poznat po otpornosti na udarce i trošenje te po kemijskoj otpornosti i čvrstoći. Nedostaci ovog polimera uključuju: skupljanje, iskrivljenje prije i nakon ispisa, nastajanje štetnih plinova prilikom taljenja pri visokim temperaturama te nije ekološki prihvatljiv. Temperatura tališta iznosi između 200 i 250 °C. Koristi se većinom u automobilskoj, zdravstvenoj i zrakoplovnoj industriji [14].

2) *Polilaktid (PLA)*

Poznat po biorazgradivosti te osjetljivosti na vlagu pri temperaturama višim od 60 °C. Dijelovi izrađeni iz PLA-a imaju manja izobličenja tijekom ispisa od ABS-a, ali ima nisku toplinsku vodljivost i žilavost. Ovaj materijal većinom se koristi za praktične primjene koje zahtijevaju određeni stupanj estetskih karakteristika [14].

Od ostalih materijala iz ove skupine najznačajniji su polikarbonat (PC), polieter eter keton (PEEK), polieterimid (PEI), najlon te visokootporni polistiren (HIPS).

b) *Kompozitni filamenti*

Opći problem kod termoplastika je što pri višim temperaturama omekšaju i izgube originalni oblik. Zbog toga u mnogim slučajevima takvi proizvodi ne mogu zadovoljiti uvjete primjene. Postoje različite mogućnosti za poboljšanje svojstava termoplastika. Kompozitni filamenti uključuju kombinacije dvaju ili više sastojaka ili faza koje tako povezane daju drugačija, poboljšana svojstva. Općenito se kompoziti sastoje od matrice i punila/ojačavala. S ojačavalima se obično poboljšavaju svojstva osnovne matrice.

Za matrice su se tradicionalno koristila blata, polimeri, metali i keramike, a u novije vrijeme se većinom primjenjuju polimerne matrice. Kompoziti polimerne matrice imaju jedinstvene značajke u usporedbi s čistim polimerima i prikladni su za FFF proces jer je taj proces i razvijen za primjenu termoplasta u proizvodnji dijelova na aditivni način.

Ojačavala mogu biti različita, mogu biti čestice, vlakna i nanočestice koje se ugrađuju u polimernu matricu s ciljem postizanja specifičnih mehaničkih, toplinskih i električnih značajki kompozitima s polimernom matricom. Svojstva kompozitnih materijala ovise o vrsti materijala za ojačavanje, veličini čestica, orijentaciji vlakana i sastavu pojačanih materijala. Ojačanja se često dodaju kako bi se smanjili troškovi. Priprema kompozita može biti zahtjevan posao jer se pri odabiru matrice i ojačavala mora voditi računa o svojstvima konačnih proizvoda. To je posebno važno kako se filamenti ne bi zaglavili prilikom ispisa ili kako ne bi došlo do pucanja filameta. Također treba brinuti o ekološkom aspektu takvih materijala i njihove proizvodnje [14]. Ovdje je potrebno spomenuti tehničke ili napredne keramike koje su zbog odličnih fizikalnih i mehaničkih značajki jako korisne u brojnim industrijama. Često korištena keramika je cirkonijev oksid ( $ZrO_2$ ), međutim najviše istražena i najviše primjenjivana keramika je aluminijev oksid ( $Al_2O_3$ ). Aluminijev oksid odlikuje se bioinertnošću, kemijskom otpornošću i iznimnom mehaničkom čvrstoćom što olakšava njegovu primjenu za različite namjene. Također se koristi i pri proizvodnji proizvoda otpornih na habanje, kao što su mlaznice za pjeskarenje, brtvene plohe, ležajevi i klipovi [16].

## **3.2. Problemi prilikom ispisa**

### **3.2.1. Problemi zbog nekontroliranih uvjeta okoliša**

Jedan od uvjeta koji može utjecati na kvalitetu materijala je temperatura okoline. Različiti materijali zahtijevaju različitu temperaturu okoline, tako se npr. PLA materijali mogu koristiti za ispise pri nižim temperaturama od 15-25 °C, dok npr. ABS zahtjeva više temperature od 25-30 °C. Različite temperature mogu utjecati na temperature postolja, pa samim time i na brzinu njegovog zagrijavanja, a niže temperature mogu utjecati na točnost i učinkovitost ispisa. Osim reguliranja temperature okoline, jedno od rješenja ovog problema je i upotreba izoliranih pisaa.

Vlažnost zraka također može negativno utjecati na ispis jer je većina filamenata higroskopna, što znači da mogu navlačiti vodu iz zraka. Ako filament apsorbira vodu to može uzrokovati brojne probleme, od pucanja filamenata, do stvaranja mjehurića na vrhu ekstrudera, ispadanja materijala iz motora ekstrudera ili zapinjanja u unutrašnjosti, lošeg vezanja materijala s postoljem, loše točnosti ispisa, itd. Kod materijala koji apsorbiraju vodu dolazi i do povišenja temperature ekstruzije. Zbog toga je filamente potrebno pohraniti na zadovoljavajući način odmah nakon prestanka njihovog korištenja. Predmeti koji se ispišu starim filamentima mogu biti mekši, s lošijim vezanjem između slojeva i manjetočnosti izrade. Za rješavanje ovog problema, razvijeni su posebni kabineti koji zagrijavaju okolinu na željenu temperaturu, iako kod nekih materijala, kao što je npr. ABS, to nije najprikladnije rješenje jer nakon nekog vremena mogu kemijski reagirati s plinovima iz okoline.

Ako u sobi s pisaaem dolazi do protoka zraka, to također može utjecati na preciznost ispisa. Filamenti se u pravilu jako brzo hlade, što znači da ukoliko prilikom ispisa postoji cirkulacija to može dovesti do prijevremenog hlađenja materijala. To za posljedicu ima slabije adhezijske veze između slojeva, što može utjecati na čvrstoću predmeta, lošu preciznost izrade te otežati obradu površinskog sloja. Kao i kod temperature okoline, izoliranje pisaa također rješava potencijalne probleme [15].

### 3.2.2. Problemi zavisni o vrsti primijenjenog materijala

Sirova termoplastika (engl. *virgin thermoplastic*) jedan je od materijala koji se koriste u proizvodnji FFF. Iako je njena prednost u tome da se može oblikovati u bilo koji oblik pri različitim temperaturama nakon čega se stvrdne, ukoliko se plastike zagrijavaju i hlade više puta može doći do nastajanja šupljina, pukotina i nepoželjne poroznosti. To može biti velik problem jer se takvi defekti često ne vide izvana te nije preporučljivo zagrijavati plastične materijale više puta.

Matrični polimerni kompoziti (engl. *polymer matrix composites*) sadrže dodatne materijale kako bi se poboljšala mehanička svojstva primarnih materijala. To se postiže prskanjem drugog materijala, a pomoću ekstruzije mogu se pripremiti ojačani filamenti kombinacijom različitih materijala te se može izravno nalijepiti sloj različitih materijala na filament.

Šupljikave i/ili sferične predmete iznimno je teško izraditi iz keramičkih materijala zbog njihovog sporog procesa očvršćivanja te je općenito teško dobiti dobar površinski sloj kod takvih materijala.

S metalima je također teško raditi za potrebe 3D-ispisa, moguće je jako malo dijelova proizvesti u danu te može doći do raznih problema s poroznošću, gustoćom, skupljanjem dijelova, zaostajanjem mjehurića i nastajanjem pukotina u materijalu, itd. [15].

### 3.2.3. Problemi vezani uz pojnu smjesu

Žičani filamenti koji se unose u 3D pisač mogu biti izrađeni iz različitih materijala te svaki od tih materijala posjeduje različita fizikalna svojstva i temperature taljenja. Za ispis se koriste različiti promjeri mlaznica i samih filamenata. Važno je naglasiti da ukoliko je promjer žice filamenta 1,75 ili 2,85 mm postoji mogućnost bubrenja ili skupljanja materijala u ovisnosti o temperaturi, što može stvoriti probleme prilikom ispisa.

Šupljine i poroznost znak su loše pripreme filamenta. To pri proizvodnji trodimenzijskih predmeta može dovesti do loše kvalitete proizvoda, nastajanja pukotina, praznina i defekata. U

nekim industrijama, kao što je npr. zrakoplovna industrija dopuštena je iznimno mala količina šupljina (<1%) u filamentima jer je u takvim industrijama potrebna iznimna točnost izrade.

Također ako je zadana temperatura izrade filameta previsoka, to može dovesti do pregrijavanja ili laganog izgaranja filameta. Takvi filamenti su čvrsti i krhki te im pregrijavanje može promijeniti fizikalna svojstva, što za posljedicu stvara probleme kod ispisa u smislu zagrijavanja, točnosti i smanjene učinkovitosti.

Kada se u samom postupku sirovina ubacuje s vrha ekstruzijskog stroja, upotrebljava se i sila za istiskivanje rastopljenog materijala izvan uređaja. Filament izlazi i povlači se s pomoću valjka kako bi se stvorila rola filameta. Ako se primjeni prevelika sila, materijal će izlaziti brže nego što valjci mogu prilagoditi brzinu, što dovodi do savijanja materijala prije nego što dođe do valjka. Takvo savijanje naziva se torzija u filamentima i uzrokuje da materijal zauzima više prostora, otežava namatanje te sprječava ulazak u ekstruder 3D pisača, što kasnije otežava ispis.

Kod pripreme kompozita, veliku pozornost potrebno je posvetiti koncentracijama materijala koje se dodaju. Svaka promjena sastava ili omjera materijala dovodi do različitih fizikalnih svojstava kompozita, što kasnije utječe na ispis i kvalitetu tako proizvedenih predmeta [15].

### **3.2.4. Problemi vezani uz dimenzioniranje**

Većina plastika i metala skuplja se nakon što se rastale i ponovno očvrstnu. Iz toga razloga je potrebno zadati određenu toleranciju. Koliko će se neki proizvod skupiti ovisi o samom materijalu, kao i o veličini proizvoda. Veći proizvodi imat će jače izraženo skupljanje od manjih. Zbog skupljanja materijala postoji i rizik od pucanja predmeta.

Većina materijala koji se koriste u FFF tehnikama proizvodnje također su higroskopni što može dovesti do bubrenja ispisanih slojeva. Razlog bubrenja može biti i neodgovarajuća temperatura ekstrudera ili podloge i manja adhezija između slojeva i podloge. Čak i bubrenje jednog ili dva sloja može biti razlog za lošu točnost dimenzija i zbog toga se mogu promijeniti mehanička svojstva. Zbog toga se 3D ispis obično izvodi u izoliranoj komori radi bolje točnosti i učinkovitosti.



Da bi se omogućila dobra površinska obrada najvažnije je, između ostalog, kontrolirati debljinu slojeva, gustoću ispune i brzinu ispisa. Loša završna obrada može utjecati na čvrstoću i dimenzijsku točnost, dok defekti na površini mogu loše izgledati i mogu biti neprihvatljivi za predviđenu namjenu [15].

### **3.2.5. Problemi vezani uz podlogu**

Jedan od glavnih problema koji se mogu pojaviti prilikom ispisa FFF tehnikom je savijanje. Kako se svaki sloj zasebno zagrijava i ispisuje, tako se i svaki sloj različitom brzinom skuplja pri hlađenju. Parametri ispisa koji mogu utjecati na takvo iskrivljenje su: debljina sloja, temperatura ekstruzije te gustoća punjenja.

Ukoliko podloga za ispis nije zadana na prihvatljiv način može doći do pojave problema kao što su pogrešno ispisan prvi sloj, izrada nakošenih predmeta, slaba i deformirana ispuna predmeta, razdvajanje slojeva i loša kvaliteta površine. To može uzrokovati izradu potpuno defektnih predmeta te se mora otkloniti prije samog ispisa. Pravilno poravnavanje podloge može se postići vizualnim pregledom pomoću libele ili primjenom elektroničkih senzora.

Podloga pisaača može biti izrađena od različitih materijala te ju je potrebno odabrati s obzirom na materijal koji će se koristiti kao filament, jer različiti materijali različito prijanjaju na podlogu. Kako bi se poboljšala adhezija treba obratiti pozornost na odgovarajuću brzinu ispisa, temperaturu podloge, visinu mlaznice te, ukoliko je potrebno, moguće je koristiti i dodatne tvari za poboljšanje adhezije.

Vijugavi ispis slojeva može biti uzrokovan vibracijama samog pisaača ili vanjskim čimbenicima, što je iznimno nepovoljno kod 3D-ispisa. Ako se pisaač postavi tako da jako brzo ispisuje slojeve, to može dovesti do nastanka vibracija. Smanjivanjem brzine ispisa smanjuju se vibracije i poboljšava se točnost ispisa. Drugi razlog nastanka vibracija može biti mehanička neispravnost pisaača [15].

### 3.2.6. Problemi vezani uz ekstrudiranje

Nosač ekstrudera potiskuje filament u zupce pogonskog kotača, a opruga potiskuje nosač. Ukoliko je nosač previše zategnut, to može oštetiti filament ili čak začeptiti ekstruder. To negativno utječe na rezultate ispisa jer dolazi do neujednačenog ispisa. Ako filament isklizne s nosača, dolazi do prekida ekstruzije ili do vrlo loše kvalitete ispisa. Taj se problem može riješiti modifikacijom pogonskog zupčanika koji treba posjedovati samo-centrirajuće utore.

Kod mlaznice ekstrudera, glavni problem koji se može pojaviti je začepljenje koje može povećati broj i učestalost zastoja prilikom ispisa te je ponekad čak potrebno i zamijeniti cijelu mlaznicu. Ako je visina mlaznice velika, a temperatura nije zadovoljavajuće zadana, može doći do hlađenja materijala i začepljenja mlaznice. Kako bi se to izbjeglo, temperatura se može pratiti primjenom različitih senzora koji prate uvjete ispisa.

Slično kao kod začepljenja mlaznice ekstrudera, zbog različitih veličina čestica materijala može doći do prigušenja ili do potpunog začepljenja mlaznice ako je čestica veća od otvora mlaznice. Postoji još nekoliko mogućih razloga za začepljenje mlaznice. Ako je temperatura donjeg kraja ekstrudera niska, tada materijal neće pravilno istjecati iz glave mlaznice i rezultat će zagušenjem, a ako dođe do takve komplikacije, potrebno je raditi s temperaturom 5°C višom od propisane temperature. Drugi problem može biti visina mlaznice, koju treba pravilno održavati u smjeru osi Z. Osim toga, loša kvaliteta filameta može rezultirati gušenjem glave mlaznice.

Ranije je navedeno da je temperatura mlaznice jako važna kako ne bi došlo do začepljenja. Međutim, temperatura je važna i za održavanje jednolikog toka materijala i utječe na mehanička svojstva dobivenog produkta. Temperatura mlaznice utječe na čvrstoću savijanja ispisanog uzorka. Visoka temperatura mlaznice rezultira dobrom savojnom i vlačnom čvrstoćom. S druge strane, niska temperatura mlaznice rezultira lošim mehaničkim svojstvima i gušenjem mlaznice. Optimalne temperature mlaznice pri kojima se mogu postići najbolji rezultati različite su za pojedine materijale, što ovisi o temperaturi staklenog prijelaza i temperaturi taljenja materijala.

Danas su dostupne mlaznice izrađene iz različitih materijala, kao što su mesing, nehrđajući čelik, kaljeni čelik, te mlaznice s vrhom od rubina. Međutim, FFF pisaci najčešće dolaze s mjedenom mlaznicom. Razlog tome je što je mjedena mlaznica prikladna za primjenu s

materijalima kao što su PLA, ABS i PETG koji su također najčešće primjenjivani polimeri u FFF tehnici. Kako bi se prevladao problem oštećenja mlaznica, mogu se koristiti i mlaznice od kaljenog čelika jer su otpornije na trošenje, ali budući da sadrže olovo, ne mogu se koristiti za prehrambene materijale. Za ispis koji se odnosi na prehrambene materijale i ispis koji se odnosi na izravan kontakt s kožom mogu se koristiti mlaznice od nehrđajućeg čelika. Ukoliko je potrebno postići visoku preciznost primjenjuju se mlaznice s rubinskim vrhom.

Pogrešno poravnanje (neusklađenost) mlaznice može uzrokovati nedostatke i nesavršenosti na ispisanom uzorku. Do neporavnatosti mlaznice može doći zbog nepravilne površine, velike brzine ispisa, male visine sloja, labave matice te nepravilnog usklađivanja remena i serva motora. Zbog toga je potrebno prije ispisa provjeriti poravnatost mlaznice kako bi se ovaj problem izbjegao [15].

### **3.2.7. Problemi vezani uz ispis**

Brzina ispisa odnosi se na količinu materijala koji se ispisuje u određenom vremenu i značajno utječe na ispunu proizvoda. To znači da izravno utječe i na mikrostrukturu, čvrstoću, dimenzijsku točnost te na prisutnost praznina u strukturama. Brzinu ispisa je potrebno prilagoditi materijalima koji se ispisuju, kako bi se ispis mogao optimalno odraditi. Općenito, brzina ispisa koja je većinom u upotrebi iznosi između 40 i 90 m/s. Pri optimalnim brzinama ispisa, ispisane strukture imat će veliku čvrstoću, bolju adheziju i bolju dimenzijsku točnost s manje šupljina.

Još jedna važna brzina je brzina kojom se ispisna glava pomiče kada se ekstrudira materijal. Povećanjem ove brzine može se smanjiti ispisno vrijeme, no ako se postavi prebrzo gibanje ispisne glave to može rezultirati neporavnatim slojevima i nastajanjem prstenastih artefakata (engl. *ringing artefacts*). Za pronalazak optimalne brzine preporučljivo je krenuti s brzinom od 100 mm/s i nastaviti s povećanjima od 5 mm/s do postizanja željene strukture površine. Ukoliko dolazi do loše kvalitete ispisa potrebno je smanjiti brzinu.

Unutrašnja struktura proizvoda definira se uzorkom ispune pomoć programa za uslojavanje modela (*slicing*). Različiti uzorci ispune rezultiraju različitim čvrstoćama i površinskim svojstvima. Neki od najčešćih uzoraka ispune su oblik mreže, saća, tetraedarski, trokutasti,

kvadratni i zig-zag uzorci. Također visoka brzina i čvrstoća ne mogu se postići istovremeno i na ta dva parametra utječe gustoća ispune. Ako je potrebno izraditi gušću ispunu proizvoda to će zahtijevati duže vrijeme ispisa, ali će struktura imati veću čvrstoću, dok će pri izradi struktura manje gustoće ispune biti potrebno kraće vrijeme ispisa, ali će čvrstoća takvog proizvoda biti manja.

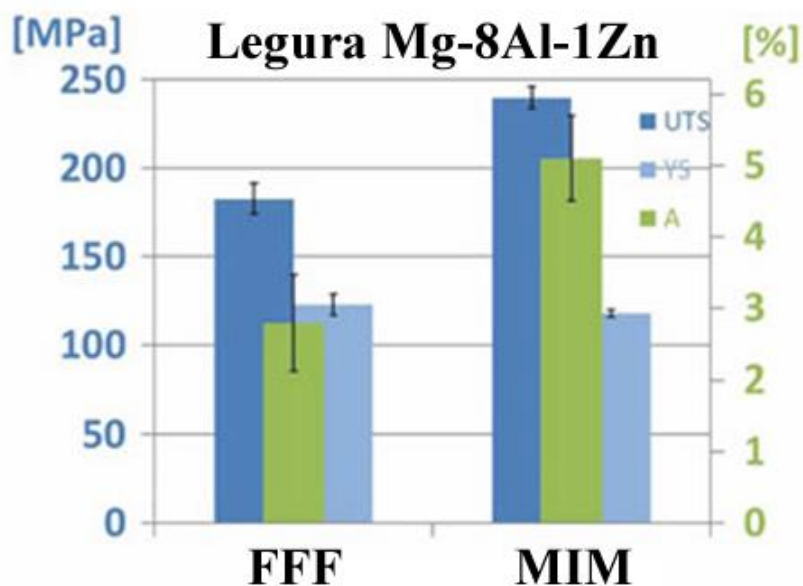
Debljina, odnosno visina sloja utječe na vlačnu, kompresijsku i savojnu čvrstoću ispisanih struktura. Većina FFF printera ima minimalnu debljinu sloja od 0,1 mm te se s povećanjem debljine sloja povećava i brzina ispisa. S druge strane, povećanje debljine sloja utječe na razlučivost strukture ispisano proizvoda te je iz tog razloga potrebno optimizirati debljinu sloja za svaki pisac [15].

### **3.3. Primjena FFF tehnologije proizvodnje**

Zbog jednostavnosti, širokog spektra primjene i ekonomičnosti FFF tehnologija našla je primjenu u brojnim područjima. Najveću primjenu ima za brzu izradu prototipova u gotovo svim inženjerskim područjima proizvodnje. Od mnogobrojnih industrija gdje se koristi, posebno se ističu kemijska, farmaceutska, medicinska, dentalna, zrakoplovna, automobilska industrija, itd. [15].

Jedan od primjera proizvodnje ovom tehnologijom, izuzev izrade katalizatora, jest ispis magnezijevih legura za biomedicinske primjene. Wolff M. et. al. [17] su u svom istraživanju pomoću komercijalnog sferičnog praha legure Mg 8Al-1Zn, tzv. AZ81, (veličine čestica praha manje od 45 $\mu$ m) izrađivali koštane pločice s potencijalnom primjenom u medicini. Ideja je bila da se pacijentova prelomljena kost skenira tomografskim skenerom te da se optimalni implantant izradi pomoću računalnih modelnih programa, nakon čega bi se fizički implantant ispisivao. Poznavanje proizvodnje pomoću MIM-a (engl. *metal injection moulding*) preneseno je i na proizvodnju tehnologijom FFF zbog sličnih načina izrade, iako u slučaju FFF-a ne postoji potreba za skupim kalupima te je moguća izrada raznih oblika uz nižu cijenu izrade. Tako su se i u ovom istraživanju najprije izrađivali uzorci pomoću MIM-a te su zatim primjenjujući stečena znanja izrađivani uzorci pomoću FFF-a.

Ulazna sirovina za FFF koju su navedeni istraživači koristili sastojala se od polimernih veziva, polipropilen-kopolimer polietilen, stearinske kiseline i termoplastičnog elastomera (TPE). Uz miješanje pri 160 °C i 500 G korišten je planetarni mlin, a kako bi se izbjegao dodatni kontakt s kisikom, sve rukovanje s prahom provodilo se u kontroliranoj atmosferi ispunjenoj argonom te u rukavicama. Sirovina je granulirana reznim mlinom te je pomoću stroja za ekstrudiranje s jednim vijkom izrađen potreban filament promjera 2,85 mm. Za testiranje su izrađene pločice u obliku „dogbone“, mikrotestni uzorci zatezne čvrstoće te demonstracijski dijelovi koštane pločice pomoću Ultimaker3 3D-pisača. Promjeri mlaznica iznosili su 0,4, 0,6 i 0,8 mm, dok je visina sloja postavljena na 0,2 mm. Temperatura kalupa bila je postavljena na 185 °C, a podloge na 60-70 °C. Brzina ispisa iznosila je 5-8 mm/s. Za varijaciju mlaznica korišten je i 3D-pisač 3D Solex. Tijekom 20-120 h, uz pomoć heksana pri 40-65 °C uklonjena je stearinska kiselina i TPE, dok je toplinsko uklanjanje veziva provođeno 4 h pri 615 °C putem sinteriranja u kombiniranim pećima za uklanjanje veziva i sinteriranje s vrućim zidovima. Također, i ovdje je korišten argon kao medij okoline i to pri niskom tlaku i protoku od 1 L/min pri 10-60 mbar. Za sinteriranje magnezija korišten je grubi čisti magnezijev prah koji je služio kao upijač unutar labirintne konfiguracije lončića. Uspoređeni su testovi izrađenih uzoraka pomoću MIM-a i FFF-a te su rezultati prikazani na slici 5. S lijeve strane slike nalaze se rezultati uzoraka izrađenih FFF tehnologijom, a s desne strane uzoraka izrađenih MIM tehnologijom.



**Slika 5.** Grafički prikaz rezultata provedenih mehaničkih testova (preuzeto i prilagođeno prema [17])

Vidljivo je da su uzorci izrađeni MIM tehnologijom u odnosu na one izrađene FFF tehnologijom pokazali nešto bolje rezultate na testove umjerene zatezne čvrstoće na lom (UTS) i testove izduženja pri lomu (A). Autori smatraju da je razlog tome pogreška u proizvodnji, kao što su veće pore i moguće djelomične delaminacije. Delaminacija otkrivena mikroskopiranjem, objašnjava se zaostatkom TPE veziva nakon uklanjanja otapalom, koji dovode do nastajanja mjehurića plina i šupljina prilikom toplinske obrade. Za razliku od uzoraka izrađenih FFF-om kod kojih je TPE neophodan za neometano tiskanje filameta, prilikom izrade MIM-om nije bilo potrebe za TPE-om. Usprkos nešto lošijim rezultatima testova dobivenih za FFF, uzorci su imali zadovoljavajuće rezultate za daljnju primjenu. Na temelju saznanja dobivenih na testnim uzorcima, izrađena je i koštana pločica koja je pokazala veliko skupljanje materijala nakon sinteriranja i sjajnu srebrnu površinu, što je bila potvrda da je sinteriranje provedeno u dobrim uvjetima. Istraživanje je pokazalo da se magnezijeve legure mogu uspješno obrađivati primjenom FFF tehnologije te da su već i ovi prvi rezultati dostatni kako bi se opisana tehnika mogla uspješno primjenjivati u brojnim situacijama, pa čak i za zamjenu u praksi često korištenih biorazgradivih polimernih implantata na bazi polilaktida. Ovo je bilo jedno od prvih istraživanja na ovu temu te autori ukazuju kako je u budućnosti potrebno još detaljnije istražiti ovu temu primjenjujući i ostale biomedicinske magnezijeve legure, poput Mg-Ca, Mg-Ca-Zn, Mg-Gd i Mg-Ag legura [17].

## 4. ZAKLJUČAK

Nagli razvoj tehnologije i industrije potaknuo je razvoj različitih oblika proizvodnje, pri čemu se posebno ističe aditivna proizvodnja kao jedna od tehnologija koje imaju ogroman potencijal za daljnju primjenu i razvoj. Njena prednost je brza izrada prototipova te velika raznolikost jer uključuje različite kategorije kao što su: fotopolimerizacija u posudi (VP), proizvodnja sinteriranjem/taljenjem sloja praha (PBF), metoda ekstruzije materijala (ME), mlazno izbacivanje materijala (MJ), mlazno izbacivanje veziva (MB), laminiranje (SL) i metoda izravnog taljenja materijala usmjerenom energijom (DED).

Svaka od prethodno spomenutih tehnika ima svoje prednosti i nedostatke. Kao jedna od kategorija ME tehnologije razvila se tehnologija rastaljenim filamentom (FFF) koja privlači sve veću pozornost. Jednostavnost primjene i ekonomičnost omogućavaju toj tehnici širok spektar primjene i laku dostupnost. Međutim, iako je to u načelu jednostavna tehnika, postoji veliki broj parametara na koje je potrebno obratiti pozornost kako bi se spriječili neželjeni učinci i loše ispisan uzorci. Zavisno o potrebama proizvodnje, na tržištu se nalazi veliki broj različitih 3D pisaa čiji rad se zasniva na FFF tehnici te na raspolaganju postoje različiti polazni materijali (sirovine) za tu svrhu. Najviše primjenjivani materijali za proizvodnju su termoplastike, od kojih se posebno ističu ABS i PLA te kompozitni materijali u koje se ubrajaju razne keramike. Važno je napomenuti kako su upravo materijali za izradu tehnologijom FFF jedna od glavnih tema brojnih istraživanja, pri čemu se kombinacijama različitih materijala i pripremom kompozitnih materijala pokušavaju dobiti poboljšana svojstva koja bi mogla biti korisna za određenu primjenu.

Katalizatori su neizostavni dio gotovo svih industrijskih kemijskih reakcija, a FFF tehnika pronašla je svoje mjesto u izradi katalizatora, statičkih miješala, kemijskih reaktora te općenito u kemijskom reakcijskom inženjerstvu. Zahvaljujući ispisu sloj po sloj, moguće je ispisati jako složene i detaljne geometrije, što pogoduje izradi strukturiranih monolitnih nosača katalizatora različitim metodama. Kod metode izravnog ispisa katalitički aktivna komponenta ispisa se u obliku složene strukture nosača. Sljedeća mogućnost odnosi se na ispis strukturiranog monolitnog nosača, pri čemu se katalitička komponenta dodaje naknadno nakon 3D-ispisa. Postoji i mogućnost tzv. neizravnog ispisa strukturiranih nosača koji imaju ulogu kalupa u koje

se naknadno unosi pasta prekursora katalitičke komponente koja se metodama naknadne obrade prevodi u katalizator.

Osim za izradu katalizatora, FFF tehnika pronalazi primjenu i u drugim područjima ljudske djelatnosti od kojih prednjače medicinska, automobilska i zrakoplovna industrija. Usprkos brojnim potencijalnim područjima primjene FFF tehnike, još uvijek postoje brojni izazovi koje je potrebno savladati. Stoga je FFF i dalje jedna od glavnih tema brojnih istraživanja, što se primarno pripisuje njenim neiscrpnim potencijalima i širokom spektru primjene.



## 5. LITERATURA

- [1] Wisniak J, The history of Catalysis. From the beginning to Nobel Prizes. *Educación Química*, **21** (1) (2010) 60–69; Dostupno na linku: [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(18\)30074-0](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(18)30074-0).
- [2] Armor J. N. A, history of industrial catalysis. *Catalysis Today*, **163** (1) (2011) 3–9; Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>
- [3] Laguna O.H., Lieter P.F., Iglesias Godino F.J., Corpas-Iglesias F.A., A review on additive manufacturing and materials for catalytic applications: Milestones, key concepts, advances and perspectives. *Materials & Design* **208** (2021) 109927, dostupno na linku: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109927>
- [4] URL: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/kataliza> (pristup: 11.07.2024)
- [5] Alimi O. A., *Homemade 3D Printed Flow Reactors for Heterogeneous Catalysis*, doktorski rad, University of Johannesburg, 2021
- [6] URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1909/ostwald/biographical/#:~:text=Wilhelm%20Ostwald%20was%20born,Dorpat%20University%20to%20read%20chemistry> (pristup: 11.07.2024)
- [7] Govender S., Friedrich H. B., Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation. *Catalysts*, **7**(2) (2017) 62; dostupno na linku: <https://doi.org/10.3390/catal7020062>
- [8] Badiru A. B., Valencia V. V., Liu D., *Additive Manufacturing Handbook*, **1** (2017), dostupno na linku: <https://doi.org/10.1201/9781315119106>
- [9] Srivastava M., Rathee S, Additive manufacturing: recent trends, applications and future outlooks. *Prog Addit Manuf* **7** (2022) 261–287, dostupno na linku: <https://doi.org/10.1007/s40964-021-00229-8>
- [10] Jiménez M, Romero L., Dominguez I. A., Del Mar Espinosa M., Dominguez M., *Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future*

Prospects. Complexity 2019, 2019, 1–30; Dostupno na linku:

<https://doi.org/10.1155/2019/9656938>

[11] Bogdan E. Michorczyk P., 3D Printing in Heterogeneous Catalysis—The state of the art. *Materials*, **13**(20) (2020) 4534; Dostupno na linku: <https://doi.org/10.3390/ma13204534>

[12] Parra-Cabrera C., Achille C., Kuhn S., Ameloot R., 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors. *Chemical Society Reviews*, **47**(1) (2018) 209–230; Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1039/c7cs00631d>

[13] Thakur R. K., Vial C., Nigam K. D. P., Nauman E. B., Djelveh G., Static Mixers in the Process Industries—A Review. *Process Safety and Environmental Protection*, **81**(7) (2003) 787–826; Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1205/026387603322302968>

[14] Dey A., Eagle I. N. R., Yodo N., A review on filament materials for fused filament fabrication. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, **5**(3) (2021) 69; Dostupno na linku: <https://doi.org/10.3390/jmmp5030069>

[15] Yadav A., Rohru P., Babbar A., Kumar R., Ranjan N., Chohan J. S., Kumar R., Gupta M., Fused filament fabrication: A state-of-the-art review of the technology, materials, properties and defects. *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)*, **17**(6) (2022) 2867–2889; Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1007/s12008-022-01026-5>.

[16] Tosto C., Bragaglia M., Nanni F., Recca G., Cicala G., Fused Filament Fabrication of Alumina/Polymer Filaments for Obtaining Ceramic Parts after Debinding and Sintering Processes. *Materials*, **15**(20) (2022) 7399; Dostupno na linku: <https://doi.org/10.3390/ma15207399>

[17] Wolff M., Mesterknecht T., Bals A., Ebel T., Willumeit-Römer R., FFF of MG-Alloys for biomedical application. In *The Minerals, Metals & Materials series*; 2019; pp 43–49; Dostupno na linku: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-05789-3\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-05789-3_8)

## 6. POPIS SKRAĆENICA

3D – trodimenzijski

A – izduženje pri lomu (engl. *elongation at fracture*)

ABS – akrilonitril butadien stiren

AM – aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing*)

AMF – format računalnog dokumenta aditivne proizvodnje (engl. *additive manufacturing file*)

AZ81 – legura Mg 8Al-1Zn

BJ – mlazno izbacivanje veziva (engl. *binder jetting*)

CAD – engl. *Computer Aided Design*

DC – istosmjerna struja (engl. *direct current*)

DED – metoda izravnog taljenja materijala usmjerenom energijom (engl. *directed energy deposition*)

DIW – tehnika izravnog pisanja tintom (engl. *direct ink writing, DIW*)

E-PBF – PBF metoda koja se koristi elektronskim zrakama

FFF – tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *Fused filament fabrication*)

HIPS – visokootporni polistiren (engl. *high impact polystyrene*)

ISO/ASTM 52900:2021 – međunarodna/američka norma (engl. *International Organization for Standardization/American Society for Testing and Materials*)

JP – mlazna izrada prototipova (engl. *Jet Prototyping*)

LM – laminirana proizvodnja (engl. *Laminated Manufacturing*)

L-PBF – PBF metoda koja se koristi laserskom zrakom

MD – taloženje materijala (engl. *Material Deposition*)

ME – metoda ekstruzije materijala (engl. *Material Extrusion*)

MIM – tehnika proizvodnje izrade metalnim brizganjem (engl. *metal injection moulding*)

*MJ* – mlazno izbacivanje materijala (engl. *material jetting*)

*PBF* – proizvodnja sinteriranjem/taljenjem sloja praha (engl. *power bed fusion*)

*PC* – polikarbonat

*PEEK* – polieter eter keton

*PEI* – polieterimid

*PETG* – polietilen tereftalat glikol(engl. *Polyethylene terephthalate glycol*)

*PLA* – polilaktid (engl. *Polylactic acid*)

*RP* – brza izrada prototipova (engl. *rapid prototyping*)

*SCARA* – vrsta 3D pisaa (engl. *Selective Compliance Assembly Robotic Arm*)

*SCR NO<sub>x</sub>* – selektivna katalitička redukcija dušikovih oksida (engl. *Selective Catalytic Reduction NO<sub>x</sub>*)

*SL* – laminiranje (engl. *sheet lamination*)

*SLA* – stereolitograf/ija (engl. *stereolithograph/y*)

*SLM* – selektivno lasersko taljenje (engl. *Selective laser melting*)

*SLS* – selektivno lasersko srašćivanje (engl. *Selective laser sintering*)

*SS* – selektivno sinteriranje (engl. *Selective sintering*)

*STL* – stereolitografski format računalnog dokumenta (engl. *Standard Triangle Language*)

*TPE* – termoplastični elastomer

*UTS* – zatezna čvrstoća na lom (engl. *ultimate tensile strength*)

*UV* – ultraljubičasti dio spektra

*VIS* – vidljivi dio spektra

*VOC* – hlapljivi organski spojevi (engl. *volatile organic compounds*)

*VP* – fotopolimerizacija u posudi (engl. *Vat Photopolymerisation*)

*YS* – granica razvlačenja (engl. *yield strength*)