



Jere Hasunen

3D-tulostuksen soveltuvuus käytännön konservointiin

Keskittyen fotopolymeerihartsien ikääntymiseen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Konservaattori (AMK)

Konservoinnin tutkinto-ohjelma

Opinnäytetyö

Päivämäärä: 11.5.2024

Tiivistelmä

Tekijä(t): Jere Hasunen
Otsikko: 3D-tulostuksen soveltuvuus käytännön konservointiin
Sivumäärä: 57 sivua + 5 liitettä
Aika: 11.5.2024

Tutkinto: Konservattori (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Konservoinnin tutkinto-ohjelma
Suuntautumisvaihtoehto: Epäorgaanisten materiaalien konservointi
Ohjaaja(t): Lehtori Kirsi Perkiömäki
Lehtori Heikki Häyhä

Opinnäytetyöni tutkii 3D-tulostuksessa käytettyjen fotopolymeerihartsien soveltuvuutta konservointiin. Työssä keskitytään erityisesti fotopolymeerihartsien ikääntymisominaisuuksiin, koska näistä on kirjoitushetkellä hyvin vähän tutkimusta. Työn tarkoituksena on tuottaa tietoa 3D-tulostuksen hyödyistä ja käyttökohteista kulttuuriperinnön säilyttämistä ajatellen.

Opinnäytetyö käsittelee aluksi 3D-tulostuksen historiaa ja käy läpi yleisimmät 3D-tulostuksen tekniikat, kuten ne ovat määriteltä ISO 52900:2021-standardissa. Työssä käsitellään erityisesti VPP-tulostimia, joiden materiaaleja tutkitaan työn käytännön osuudessa. Materiaaleja käsittelevässä osuudessa käydään läpi 3D-tulostuksen materiaaleja, keskittyen erityisesti fotopolymeerihartsien kemiallisiin ominaisuuksiin sekä fotopolymeerisaation reaktiomuotoihin.

Opinnäytetyön käytännön osuus käsittelee fotopolymeerihartsien ikääntymistä, kuuden erilaisen fotopolymeerihartsin avulla. Testikappaleita ikäännytettiin laboratorio-oloissa ISO-4892-2:2021 standardin mukaisella kokeella. Lisäksi jokaiselle materiaalille tehtiin Oddy-testi. Kappaleiden ikääntymisen arvioimisessa keskityttiin kappaleissa mahdollisesti tapahtuviin värin tai koon muutoksiin. Kappaleiden väriä analysoitiin ikääntymisen aikana ja jälkeen vis-spektrofotometrin avulla. Samalla mitattiin ja punnittiin kappaleet, jotta voitiin tarkastella kappaleissa tapahtuvia mahdollisia fyysisiä muutoksia. Materiaalien kemiallisia muutoksia tarkasteltiin FTIR-mittausten avulla. Testien tuloksia analysoitiin ISO 4582:2017-standardin mukaisesti.

Opinnäytetyössä saatiin hyviä tuloksia fotopolymeerihartsien muutosten etenemisestä ikääntymisen aikana. Värinmuutoksissa havaittiin selkeä nopea muutos kaikkien kappaleiden kohdalla jo testin alussa. Muutoksen intensiteetti kuitenkin vaihteli merkittävästi kappaleiden välillä. Fyysisissä ominaisuuksissa ei tapahtunut merkittävää muutosta missään materiaaleista. Lisäksi keramiikan täydennyskonservoinnista 3D-tulostuksen avulla saatiin lupaavia tuloksia, käyttäen edullista kuluttajaa käyttöön tarkoitettua 3D-skanneria.

Avainsanat: 3D-tulostus, Lisäivät menetelmät, Fotopolymeerihartsit, Konservointi.

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author(s): Jere Hasunen
Title: The Suitability of 3D Printing for Practical Conservation
Number of Pages: 57 pages + 5 appendices
Date: 11 May 2024

Degree: Bachelor of Culture and Arts
Degree Programme: Conservation
Specialisation option: Conservation of inorganic materials
Instructor(s): Kirsi Perkiömäki, Senior Lecturer,
Heikki Häyhä, Senior Lecturer

My thesis examines the suitability of photopolymer resins used in 3D printing for conservation purposes. The focus of the study is particularly on the aging properties of these photopolymer resins, as there is currently very little research on this topic. The aim of the thesis is to provide information on the benefits and applications of 3D printing for the preservation of cultural heritage.

Initially, the thesis covers the history of 3D printing and discusses the most common 3D-printing techniques, as defined in ISO 52900:2021 standard. The study specifically addresses VPP printers, whose materials are investigated in the practical part of the work. The materials section of the thesis reviews 3D printing materials, with a focus on the chemical properties of photopolymer resins and photopolymerization reaction mechanisms.

The practical part of the thesis deals with the aging of photopolymer resins using six different resins. Test specimens were aged in laboratory conditions according to ISO 892-2:2021 standard. Additionally, an Oddy test was conducted for each material. The evaluation of aging focused on potential changes in color or size of the specimens. Color changes were analyzed during and after aging using a vis-spectrophotometer. Simultaneously, the specimens were measured and weighed to examine possible physical changes. Chemical changes in the materials were examined through FTIR measurements. The results of the tests were analyzed according to ISO 4582:2017 standard.

The thesis yielded promising results regarding the progression of changes in photopolymer resins during aging. Clear and rapid color changes were observed in all specimens at the beginning of the test. However, the intensity of the change varied significantly between specimens. There were no significant changes in physical properties in any of the materials. Additionally, promising results were obtained for the conservation of ceramic artifacts using 3D printing, utilizing an affordable consumer-grade 3D scanner.

Keywords: 3D-printing, additive manufacturing, conservation, photopolymer resin.

Kiitokset

Haluaisin ensimmäiseksi kiittää Sortavala-säätiötä, Työväen Opintorahastoa ja Karjalan sivistysseuraa opinnäytetyön rahallisesta tukemisesta. Ilman myönnettyjä apurahoja en olisi pystynyt toteuttamaan työtä sen nykyisessä laajuudessa.

Kiitos myös Metropolian ammattikorkeakoulun konservoinnin lehtoreille opinnäytetyön ohjauksesta ja avusta ikääntymistestien suunnittelussa ja toteuttamisessa.

Haluan myös kiittää Museoviraston Kokoelma- ja Konservointikeskuksen henkilökuntaa, joiden kannustavat sanat ja kiinnostus työtäni kohtaan auttoivat jo alkumetreiltä lähtien. Erityiskiitos konservaattori Liisa Näsäselle, joka auttoi työn käytännönsovellusosiossa olevien upokkaiden täydennyskonservoinnin ideoimisessa ja mahdollistamisessa.

Kiitos myös kaikille luokkatovereilleni pitkistä ja antoisista pohdinnoista opinnäytetöiden parissa. Olette olleet suuri apu työn aikana ja toivon antaneeni teille vähintään yhtä paljon kuin olen teiltä saanut.

Kiitos myös kumppanilleni, joka on jaksanut väsymättömästi kuunnella ja neuvoa opinnäytetyön aikana. Tukeksi on ollut korvaamatonta näiden kuukausien aikana.

Viimeisenä mutta ei vähäisimpänä kiitos kissoillemme Parsalle ja Palkolle, jotka ovat pitäneet huolen siitä, että ihminen muistaa pitää myös taukoa työskentelystä... ja antaa rapsutuksia samalla.

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Käsitteiden määrittely	2
3	3D-tulostuksen historia	4
3.1	Tulostustekniikat	4
3.2	Vat Photopolymerization	6
3.2.1	Stereolithography (SLA)	7
3.2.2	Digital Light Processing (DLP)	8
3.2.3	Liquid Crystal Display (LCD)	9
4	Materiaalit	9
4.1	3D-tulostuksen materiaalit	9
4.2	Fotopolymeerihartsit	11
4.3	Käyttökohteet	12
4.4	Käyttöturvallisuus	13
5	Materiaalitutkimus	15
5.1	Testausmenetelmä	15
5.2	Testattavat materiaalit	18
5.3	Testit	23
5.3.1	Ikääntymistesti	23
5.3.2	FTIR-mittaukset	36
5.3.3	Oddy-testi	41
5.4	Tulokset	42
6	Käytännön sovellukset konservointiin	43
6.1	Keramiikan konservointi	43
6.2	Tukirakenteet konservointiin	48
6.3	Nykytaiteen konservointi	49
6.4	Saavutettavuuden edistäminen 3D-tulosteilla	50
7	Yhteenveto ja johtopäätökset	51
	Lähteet	53
	Liitteet	58

Liite 1 Mitat ja painot	58
Liite 2 Testattavat kappaleet ennen testejä.	66
Liite 3 Vis-mittausten taulukot	70
Liite 4 Oddy-testi kuvat	75
Liite 5 FTIR-mittausten taulukot	77

1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on tuottaa tietoa 3D-tulostuksessa käytettyjen fotopolymeerihartsien soveltuvuudesta ja mahdollisista käyttötavoista konservoinnissa. 3D-tulostus on monipuolinen ja laaja tapa tuottaa erilaisia komponentteja ja osia, joita ei pystyttäisi tavallisilla tekniikoilla tehokkaasti valmistamaan. Konservoinnissa kohteet ovat yleensä yksittäistapauksia, joten teollisen massatuotannon käyttäminen ei ole tehokasta tai aina edes mahdollista. 3D-tulostus pystyisi tarjoamaan tähän vaihtoehdon. 3D-skannausta ja 3D-tulostusta käyttäen voidaan tuottaa monipuolisia kappaleita ja työkaluja konservoinnin vaihteleviin tarpeisiin. 3D-tulostuksen etuna onkin kappaleiden tuottaminen verrattain edullisesti ja nopeasti perinteisiin tuotantotapoihin verrattuna. Lisäksi teknologian yleistyessä niin harrastaja- kuin ammattilaiskäytössä yleistyvät samalla materiaalit myös museoiden kokoelmissa. Esimerkiksi jo nykyisin taiteessa voidaan käyttää hyvinkin paljon 3D-tulostettuja materiaaleja, jolloin käsitys materiaalien ikääntymisestä on ennaltaehkäisevän konservoinnin kannalta välttämätöntä.

Keskityn opinnäytetyössä erityisesti Vat Photopolymerization -teknologiaan perustuvien 3D-tulostimien (SLA-, DLP- ja LCD-tulostimet: yleisesti *hartsitulostimet*) käyttämiin fotopolymeerihartseihin. Testauksessa käytän laboratorio-oloissa tehtävää ikääntymiskoetta ISO 4892-2-standardin mukaisesti. Testien tarkoituksena on selvittää 3D-tulostimissa käytettyjen fotopolymeerihartsien ikääntymisominaisuuksia sekä niiden soveltuvuutta käytännön konservointiin. Analysoin materiaalien ikääntymistä erityisesti värin sekä fysikaalisten ominaisuuksien muutosten kautta. Ikääntymistesti toteutetaan käyttäen kuutta ominaisuuksiltaan vaihtelevaa fotopolymeerihartsia, jotta saadaan kattava kuva erilaisien hartsien ikääntymisestä.

Rajasin tutkimukseni kohteeksi juuri fotopolymeerihartsit ja niitä käyttävät 3D-tulostimet, koska en löytänyt näistä materiaaleista tutkimuksia ikääntymisominaisuuksien osalta, toisin kuin esimerkiksi MEX-tulostimista (MEX-tulostimista

käytetään harrastajien keskuudesta yleisesti nimitystä *filamenttitulostin*). MEX-tulostimissa käytettyjen materiaalien ikääntymisominaisuuksia ja soveltuvuutta konservointiin oli tutkittu ikääntymisen osalta laajemmin. Esimerkiksi Higuerasin, Collado-Monteron ja Medinan artikkelissa *Colorimetric evaluation of 3D printing polymers exposed to accelerated aging for Cultural Heritage applications* (2022) sekä Ciminon, Rollon, Zanettin ja Braccon artikkelissa *3D printing technologies: are their materials safe for conservation treatments?* (2018). Vaikka artikkelien tulokset ovat jossain määrin ristiriitaisia toistensa kanssa, antavat ne hyvän kuvan mahdollisista ongelmista ja ratkaisuista, joita liittyy 3D-tulostukseen ja konservointiin. VPP-tulostimien etuna verrattuna MEX-tulostimiin on myös tarkempi tulostustarkkuus, josta voi olla hyötyä konservoinnin tarpeisiin. Esimerkiksi keramiikan täydennyskappaleiksi tuotettu kappale voi vaatia korkeaa mittatarkkuutta. Lisäksi VPP-tulostimet ovat tätä opinnäytetyötä kirjoittaessani yleisimpiä kuluttajien käytössä olevia 3D-tulostimia filamenttitulostimien ohella, jolloin tarvittavien laitteiden saatavuus sekä käytettävyys ovat laajemmat kuin muilla 3D-tulostusteknologioilla, jotka on suunnattu enemmän teollisen tuotannon tarpeisiin.

Pohdin lisäksi työssä mahdollisia käytännön sovellutuksia 3D-tulostukselle konservoinnissa ja teen muutamia käytännön testikonservointeja käyttäen hyväkseni 3D-tulostimia sekä 3D-skannausta. Testien tarkoituksena on selvittää 3D-tulostuksen mahdollisuuksia ja käytettävyyttä konservoinnissa, siinäkin tapauksessa, että fotopolymeerihartsit osoittautuisivat ikääntymistesteissä ominaisuuksiltaan soveltumattomiksi konservoinnin tarpeisiin. Pohdin myös lyhyesti muita mahdollisia tai jo käytössä olevia sovelluksia 3D-tulostukselle, joilla voitaisiin edistää esimerkiksi saavutettavuutta museoissa.

2 Käsitteiden määrittely

3D-tulostin on materiaalia lisäävällä menetelmällä kappaleita tuottava, tietokoneohjattu laite. 3D-tulostin luo tulostettavan kappaleen 3D-mallin pohjalta kerros

kerrokselta. 3D-tulostimet tuottavat tulostettavan kappaleen erilaisilla menetelmillä, mikä vaikuttaa kappaleen fyysisiin ominaisuuksiin sekä käytettäviin materiaaleihin.

3D-malli on tietokoneohjelmistolla tai 3D-skannerilla tuotettu digitaalinen malli. Tämä malli voidaan tulostaa 3D-tulostimella valmiiksi kappaleeksi. 3D-malli, joka on yleisesti STL- tai OBJ-tiedosto, jota 3D-tulostimet eivät kykene suoraan käyttämään, muutetaan viipalointiohjelmistolla tiedostomuotoon, jota 3D-tulostimet kykenevät lukemaan. (Horvath & Cameron 2018, 53, 57.)

Fotopolymeeriharts on SLA-, DLP- ja LCD-tulostimissa käytettyä materiaalia, josta tulostettava kappale rakennetaan. Fotopolymeerihartsit ovat valokovettuvia kertamuoveja, jotka kovetetaan 3D-tulostimissa yleisesti UV-valon avulla. (Bagheri & Jin 2019.)

Prosessiparametrit ovat 3D-tulostuksessa tulostimelle määritettyjä arvoja, joilla kontrolloidaan tulostusprosessia (SFS-EN ISO/ASTM 52900:2021). Esimerkiksi tässä opinnäytetyössäni joudun määrittelemään 3D-tulostimelle valotusarvoja fotopolymeerihartsien kovettamiseksi.

Tulostusmateriaali (raaka-aine) on 3D-tulostuksessa käytetty materiaali, josta tulostin muodostaa valmiin kappaleen. Tulostuksessa käytetty tulostinteknologia määrittelee yleensä rajat käytettäville materiaaleille. Materiaali voi olla tyypillisesti jauheena, sideaineina, nauhoina, nesteinä tai levyinä. (SFS-EN ISO/ASTM 52900:2021.)

Tulostusorientaatio. 3D-tulostin tulostaa kappaleen yleisesti kerros kerrokselta tietyn akselin suuntaisesti. Esimerkiksi VPP-tulostimissa, joita käsittelen tässä opinnäytetyössä, tulostus tapahtuu X-akselin mukaisesti laitteeseen nähden ylös- tai alaspäin.

Resoluutio. 3D-tulostin tuottaa kappaleita tietyllä tarkkuudella, joka voi vaihdella käytetystä laitteesta tai tekniikasta riippuen merkittävästi. Yleisesti resoluutiosta puhutaan kerroskorkeudesta eli yksittäisen tulostetun kerroksen paksuudesta. (Ligon, Liska, Stampfl, Gurr & Mülhaupt 2017, 10217.)

Viipalointiohjelma (engl. *slicer-software*) on 3D-tulostuksessa käytetty ohjelma, jolla tulostettava 3D-malli käsitellään tulostimen käyttämään tiedostomuotoon. Viipalointiohjelma nimensä mukaisesti viipaloi 3D-tiedoston kerroksiksi, joiden avulla 3D-tulostin tuottaa valmiin kappaleen kerros kerrokselta. Viipalointiohjelmassa on yleisesti myös ominaisuuksia, kuten tukirakenteiden automaattinen luominen, joilla pyritään takaamaan mahdollisimman onnistunut tulostus. (Horvath & Cameron 2018, 57–58.)

3 3D-tulostuksen historia

3.1 Tulostustekniikat

3D-tulostus, joka tunnetaan myös nimellä materiaalia lisäävä valmistus (eng. *additive manufacturing*, AM), sai alkunsa 1980-luvulla, kun Charles Hull patentoi ensimmäisen Stereolithography (SLA) -teknologiaa käyttävän 3D-tulostimen, ja aloitti laitteiden kaupallisen tuotannon vuonna 1988. Hullin yritys 3D-systems on nykyisin yksi alan johtavista valmistajista. (Jordan 2019, 57.) Lisäävä valmistus tuottaa kappaleen 3D-mallin pohjalta lisäämällä ja yhteen liittämällä materiaalia yleensä kerros kerrokselta. Tekniikka siis toimii käänteisesti niin sanottuihin materiaalia poistaviin sekä materiaalia muovaaviin menetelmiin. (ISO/ASTM 52900:2021). Käytän tässä opinnäytetyössä näistä materiaalia lisäävistä valmistusmenetelmistä yleisesti termiä 3D-tulostus.

Tyypillinen 3D-tulostuksen prosessi on käytetystä menetelmästä riippumatta sama. Prosessi alkaa 3D-mallin, joka on yleisesti CAD-tiedosto, rakentamisesta. CAD-tiedosto määrittelee tulostettavan kappaleen geometrisen rakenteen. Mallin tuottamiseen voidaan käyttää joko CAD-ohjelmistoa tai 3D-skannausta. Seuraavaksi 3D-malli muutetaan tiedostomuotoon, jonka 3D-tulostin,

kykenee lukemaan. STL-tiedostomuodosta on muodostunut alan standardi. STL-tiedosto määrittelee 3D-tulostimella kappaleen geometrisen muodon, orientaation, koon ja prosessiparametrit. Riippuen käytetystä tulosteteknologiasta 3D-tulostimen vaatimat alkuvalmistelut voivat vaihdella. Itse 3D-tulostus on prosessina automatisoitu, ja laitteen jatkuvalle valvonnalle ei yleisesti ole tarvetta. Prosessin tarkkailu on kuitenkin suotavaa mahdollisten virheiden havaitsemiseksi prosessin aikana. Tulostusprosessin valmistuttua kappale voi vaatia vielä jälkikäsittelyä. Tämä on kuitenkin vahvasti riippuvainen käytetystä menetelmästä. (Gibson, Rosen, Stucker & Khorasani 2021, 3–6.) Esimerkiksi tämän opinnäytetyön käytännön testeissä käyttämäni VPP-tulostimen prosessi vaatii kappaleiden jälkikäsittelyn. Käyn myöhemmissä luvuissa tarkemmin lävitse käyttämäni tekniikan prosessit.

Vaikka 3D-tulostus on tulkinnallisesti hyvin laaja teknologianala, voidaan sen määrittellä yleisesti sisältävän tiettyjä samoja elementtejä, esimerkiksi tietokonekontrolloitu materiaalien liittäminen toisiinsa. 1980-luvulta lähtien teknologia on laajentunut ja kasvanut ja kattaa nykyisin useita erilaisia tekniikoita ja materiaaleja. ISO/ASTM 52900:2021-standardi määrittelee seitsemän erilaista lisäävän valmistuksen menetelmää. Nämä ovat järjestyksessä 1) sidosaineen suihkutusta (BJT), 2) suorakerrostusta (DED), 3) materiaalin pursotusta (MEX), 4) materiaalin suihkutusta (MJT), 5) jauhepetisulattusta (FBF), 6) kerroslaminointia (SHL), 7) valokovettamista (VPP).

Sidosaineen suihkutusta, BJT (englanniksi: *binder jetting*) on 3D-tulostusmenetelmä, jossa nestemäinen sidosaine suihkutetaan kohdennetusti jauhemaiseen tulostusmateriaaliin (SFS-EN ISO/ASTM 52900:2021).

Suorakerrostusta, DED (englanniksi: *directed energy deposition*), on 3D-tulostusmenetelmä, jossa lämpöenergiaa kohdentamalla sulatetaan ja liitetään materiaali yhteen. Energian lähteenä voi toimia esimerkiksi laser, elektronisuihku tai plasma, joka kohdennetaan sulattamaan ja liittämään tulostusmateriaali yhteen. (SFS-EN ISO/ASTM 52900:2021).

Materiaalin pursotus, MEX (englanniksi: *material extrusion*), on 3D-tulostusmenetelmä, jossa tulostusmateriaali pursotetaan ja annostellaan kohdennetusti suuttimen tai reiän läpi (SFS-EN ISO/ASTM 52900:2021). Materiaalia pursottavat tulostimet ovat toinen yleisimmistä kuluttajakäytössä olevista tulostusteknologioista VPP-tulostimien ohella (Horvath & Cameron 2018, 20).

Materiaalin suihkutetus, MJT (englanniksi: *material jetting*), on 3D-tulostusmenetelmä, jossa tulostettava materiaali suihkutetaan ja kovetetaan kohdennetusti yleensä UV-valon avulla (SFS-EN ISO/ASTM 52900:2021).

Jauhepetisulatus, PBF (englanniksi: *powder bed fusion*), on 3D-tulostusmenetelmä, jossa tulostettava kappale muodostuu, kun lämpöenergiaa kohdistetaan kohdennetusti jauhepetiin, näin sulattaen tai sintraten tulostusmateriaalin (SFS-EN ISO/ASTM 52900:2021).

Kerroslaminointi SHL (englanniksi: *sheet lamination*) on 3D-tulostusmenetelmä, jossa tulostettava kappale muodostuu kerros kerrokselta materiaalileikkeitä yhteen liittämällä (SFS-EN ISO/ASTM 52900:2021).

3.2 Vat Photopolymerization

Vat Photopolymerization (VPP), suomeksi valokovetus altaassa, on kattokäsite 3D-tulostimille, jotka kovettavat nestemäisiä polymeerejä UV-valon avulla (ISO/ASTM 52900:2021, 2021, 8). Seuraavissa kolmessa alaluvussa käsittelen kolmea VPP-tulostusmenetelmää, joiden toimintaperiaate on lähtökohtaisesti sama, mutta toteutus hieman vaihtelee muun muassa tavassa, jolla laite kovettaa kunkin tulostettavan kerroksen. Näistä ensimmäinen, stereolithografia (SLA), on niin sanotusti 3D-tulostuksen pioneeritekнологia. (Jordan 2019, 57.) SLA-tulostinta vastaavalla menetelmällä toimivat myös Digital Light Processing (DLP) sekä Liquid Crystal Display (LCD) -tulostimet. Käytän näistä tulostusmenetelmistä tässä opinnäytetyössä jatkossa yleisesti nimitystä VPP-tulostimet.

John Jordan mainitsee kirjassaan 3D-printing VPP-tulostuksen eduiksi erittäin korkean tulostustarkkuuden (0,0025–0,1 mm), sileän ja tarkan tulosteen sekä

laitteiston yleisen luotettavuuden. VPP-tulostuksen haasteina hän mainitsee kappaleiden hankalan jälkikäsitteilyn sekä käytettyjen materiaalien myrkyllisyyden ja haitallisuuden käyttäjälle ja ympäristölle nestemäisessä muodossa. Lisäksi fotopolymeerihartseille ei ole samankaltaisia kestävyysominaisuuksia kuin vastaavilla ruiskuvaletuilla kappaleilla. (Jordan 2019, 59.) VPP-tulosteiden etuna on nopeampi tulostusnopeus verrattuna kuluttajakäyttöön myytävillä materiaalia pursottavilla MEX-tulostimilla.

Joan Hovarth ja Rich Cameron (2018, 99) väittävät kirjassa *Masterin 3D Printing in the Classroom, Library, and Lab* hieman virheellisesti, että MEX-tulostimet olisivat nopeampia tulostamaan kuin VPP-tulostimet, koska MEX-tulostimet tulostavan kappaleet paksummalla kerrokorkeudella. Tämä pitää sinällään paikkansa mutta VPP-tulostimet ovat lähtökohtaisesti MEX-tulostimia nopeampia, kun puhutaan vastaavista kerrospaksuuksista. Tämä johtuu siitä, että yleisimmät VPP-tulostimet tulostavat koko kerroksen yhtäaikaaisesti, kun MEX-tulostimet joutuvat kiertämään jokaisen kerroksen läpi pursottaessaan tulostusmateriaalia.

Kuitenkin kun puhutaan 3D-tulostamisesta, pitää huomioida, että jopa saman tulostusteknologian omaavat laitteet vaihtelevat ominaisuuksiltaan ja tulostusnopeudeltaan merkittävästi. Tämän takia teknologioiden erojen yleinen määrittäminen on haasteellista. 3D-tulostusteknologiat kehittyvät erittäin nopealla tahdilla, ja ala on kärsinyt hieman yhteisten käytössä olevien standardien puutteesta. (Jordan 2019, 55–56.) Lisäksi materiaalien ja teknologioiden nopea kehitys on tuottanut minulle vaikeuksia löytää ajantasaista lähdemateriaalia. Monessa verrattain tuoreessa lähteessä (vuosilta 2018–2020) ei esimerkiksi mainita testeissä käyttämäni LCD-tulostimen teknologiaa lähes ollenkaan.

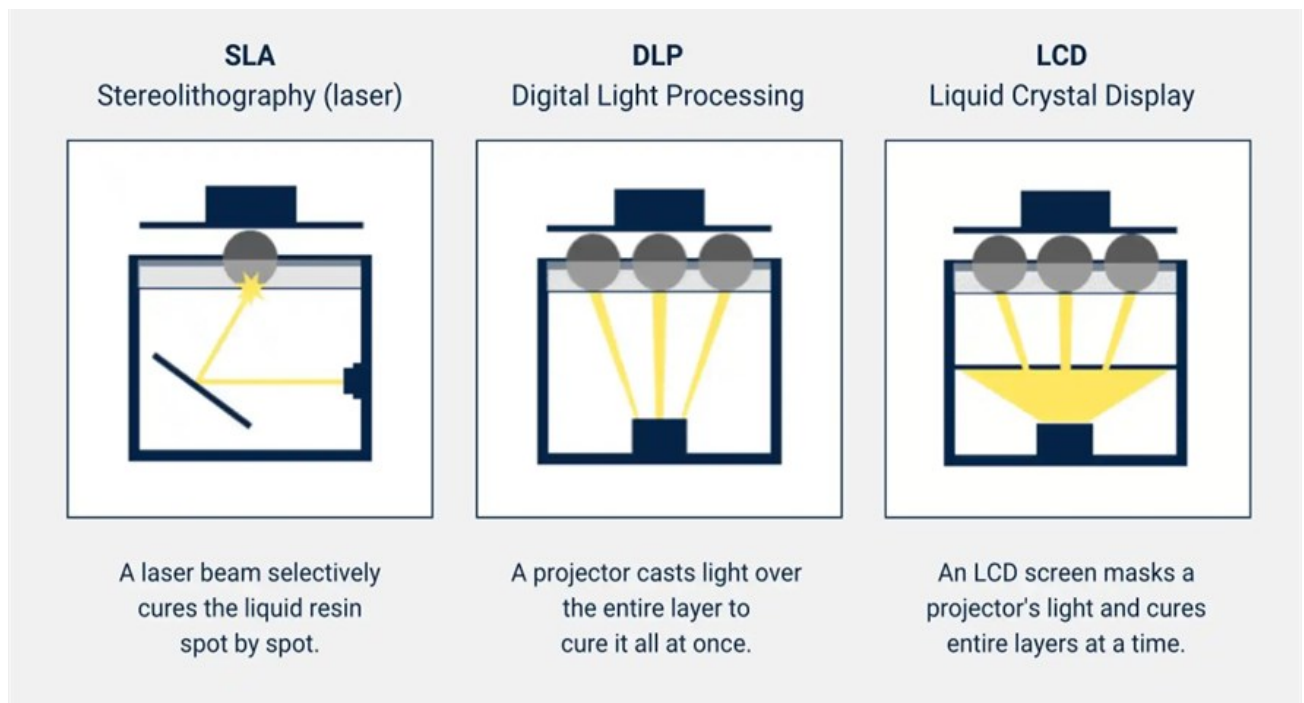
3.2.1 Stereolithography (SLA)

Stereolitografia (SLA) on varhaisimpia 3D-tulostusmenetelmiä. SLA-tulostimessa altaassa oleva fotopolymeerihartsi kovetetaan kerros kerrokselta UV-valoa tuottavalla lasersäteellä. Kappale muodostuu altaaseen lasketulle alustalle,

joka nostaa tulostettavaa kappaletta ylöspäin tulostuksen edetessä. Teknologia on hitaampi verrattuna DLP- ja LCD-tulostimiin johtuen siitä, että lasersäteen pitää kiertää jokaisen kerroksen ympäri ennen kuin seuraavaa kerrosta voidaan alkaa tulostamaan. Kuten aikaisemmin mainitsin, SLA-tulostimet olivat ensimmäisiä yleisesti saatavilla olevia 3D-tulostimia, mutta nykyisin DLP- ja LCD-tulostimet ovat korvanneet ne kuluttajakäytössä lähes kokonaan (Parent 2023).

3.2.2 Digital Light Processing (DLP)

Digital Light Processing (DLP) vastaa toimintatavaltaan SLA-tulostimia. Suurimpana erona SLA-tulostimiin on DLP-tulostimen tapa kovettaa kulloinenkin kerros yhdellä kertaa. DLP-tulostimen valonlähteenä toimii projektori, joka heijastaa kovetettavan kerroksen kuvan kovetusaltaan pohjaan. Teknologian etuna on tulostuksen nopeus verrattuna SLA-tulostimeen, kun yksittäinen kerros voidaan tulostaa yhdellä kertaa. (Ligon, ym, 2017, 10218.)



Kuva 1. Kuvassa havainnollistetaan SLA-, DLP- ja LCD-tulostimien erilaisia tapoja valottaa fotopolymeerihartsin kerros kerrokselta (Zongheng3d i.a).

3.2.3 Liquid Crystal Display (LCD)

LCD-tulostimen toimintaperiaate on yhtäläinen SLA- ja DLP-tulostimien kanssa. Erona kahteen edellä mainittuun menetelmään on LCD-tulostimien tapa kovettaa kukin tulostettava kerros. LCD-tulostimien UV-valonlähteen ja kovetusaltaan välissä on LCD-näyttö, joka päästää UV-valoa lävitseen aina kulloisenkin kovettavan kerroksen muodossa. Kuvassa 1 havainnollistetaan SLA-, DLP- ja LCD-tulostimien toimintaperiaatteet.

Käytän tässä opinnäytetyössä LCD-tulostinta ikääntymistesteissä käyttämäni 3D-mallien tulostamiseen. Päädyin LCD-tulostimeen johtuen osaltaan sen yleisyydestä 3D-tulostusta harrastavien keskuudessa sekä tekniikan korkeasta tulostustarkkuudesta. Lisäksi LCD-tulostimissa käytettyjen fotopolymeerihartsien ikääntymisestä ei löytynyt tutkimusta, toisin kuin MEX-tulostimissa käytetyistä filamenteista.

4 Materiaalit

4.1 3D-tulostuksen materiaalit

Yksi 3D-tulostuksen merkittävistä eduista on myös mahdollisuus tuottaa kappaleita hyvin monipuolisesta määrästä erilaisia materiaaleja. Yksittäisillä tulostusteknologioilla on omat rajoitteensa sen suhteen, millaisia materiaaleja niillä pystytään tulostamaan. Kun tarkastellaan koko lisäävän valmistuksen menetelmien kirjoa, voidaan kuitenkin huomata, että käytettävien tulostusmateriaalien määrä on hyvin laaja aina metalleista ja keramiikasta erilaisiin muovivalmisteisiin asti. (Jordan 2018, 28–29.) Kuluttajakäytössä olevien tulostimien yleisin materiaali on kuitenkin polymeeri- tai komposiittimateriaali, eli polymeerin ja erilaisten lisäaineiden seos.

Tietyillä tulostusteknologioilla pystytään tuottamaan kappaleita, jotka koostuvat useasta erilaisesta materiaalista. Hyvänä esimerkkinä tästä toimivat MJT-tulostimet, joilla voidaan tuottaa kappaleita, joissa esimerkiksi kappaleen väriä tai

materiaalia voidaan vaihtaa kesken tulostuksen (Jordan 2018, 71–72). Myös metallisten kappaleiden tuottaminen on mahdollista 3D-tulostimilla. PBF-tulostimet pystyvät tuottamaan kokonaan metallisia kappaleita sulattamalla metallijauhetta ja VPP-tulostimilla voidaan tuottaa metallin valamiseen soveltuvia kappaleita. (Jordan 2018, 62–63.) Valetuista metallikappaleista voi olla hyötyä myös konservoinnin tarpeisiin, esimerkiksi jos halutaan tuottaa uusia metallisia osia kadonneiden tai hajonneiden tilalla. En kuitenkaan ottanut testeihin metallin valamiseen soveltuvia hartseja, osaltaan siitä syystä, ettei minulla ole mahdollisuuksia tehdä metallivaluja ja toisaalta siksi, että valaessa hartsi palaa muotista pois, jolloin ikääntymisen testaaminen on turhaa.

MEX-tulostimille on saatavilla hyvin laajasti erilaisia materiaaleja. Perinteisten termoplastisten muovien lisäksi MEX-tulostimet pystyvät tulostamaan monipuolisesti erilaisia komposiittimateriaaleja, joihin on voitu lisätä esimerkiksi kasvikuivia, metallihiukkasia tai hiilikuitua. (Cimino ym. 2018, 6.) Tutkimuksessa näiden MEX-tulostinmateriaalien soveltuvuudesta konservointiin saatiin viitteitä, että materiaaleissa käytetyt sidosaineet tulevat vuotamaan ikääntymisen myötä. Tämän takia niiden käyttäminen konservoinnin pitkäaikaiskäyttöön ei suositella. (Cimino ym. 2018, 6.) MEX-tulostimissa on kuitenkin mahdollista käyttää filamentteja, joiden materiaalit ovat yleisesti käytössä konservoinnissa pakkausmateriaaleina kuten polyesteriä, polypropeeni tai polyeteeniä. Aikaisemmin viittauksissani tutkimuksissa ei kuitenkaan ollut otettu näitä materiaaleja testeihin, joten niiden soveltuvuutta olisi syytä analysoida tarkemmin.

Tulostuksessa materiaalin fyysisiin ominaisuuksiin saattaa vaikuttaa, miten tulostettava kappale on orientoitu tulostusalustaan nähden (x-, y-, z-suunta). Kerros kerrokselta tulostettaessa kerrosten väliset liitokset ovat heikompia kuin kerroksen sisäiset, ja rasituksessa kappaleen murtuminen tapahtuu herkimmin juuri kerrosten välistä. Ikääntymisellä on myös vaikutusta kappaleiden fysikaalisiin ominaisuuksiin ja murtumiskynnykseen yhdessä kappaleen tulostusorientaation kanssa. (Bochnia 2023, 10–11.) Toisaalta toisessa tutkimuksessa kappaleiden tulostusorientaatiolla ei löydetty olevan merkittävää yhteyttä murtumisherkkyteen ikääntymisen jälkeen (Puttonen, Salmi & Partanen 2021, 12). En

mittaa tässä opinnäytetyössä kappaleiden tulostusorientaation vaikutusta fyysikaalisiin ominaisuuksiin johtuen käytössäni olevasta rajallisesta ajasta. On kuitenkin tärkeää pohtia kappaleen orientaatiota käyttökohteen vaatimuksien kannalta.

4.2 Fotopolymeerihartsit

Fotopolymeerihartsit ovat nestemäisiä monomeerejä tai oligomeerejä, jotka liittyvät kemiallisin sidoksin toisiinsa muodostaen polymeerirakenteen fotopolymeerisaation kautta, kun ne altistuvat tietylle valon aallonpituuden alueelle. Yleisesti 3D-tulostuksessa käytetään UV-valoa (<400 nm) aloittamaan kovettumisreaktio. (Bagheri ym. 2023, 593.) Polymerisaation aloittajana voidaan kuitenkin käyttää muitakin säteilyn muotoja, kuten gamma-, röntgen-, elektroni- tai näkyvän valon säteilyä. Fotopolymeerit ovat kovettuttuaan kestopolymeerejä johtuen niiden ristisidosrakenteesta, minkä takia ne eivät sulaa vaan säilyttävät muotonsa kuumennettaessa. (Gibson, Rosen, Stucker & Khorasani 2021, 80.) Tämä rajoittaa niiden uudelleen käyttämistä ja kierrättämistä, mikä on hyvä huomioida, kun pohditaan 3D-tulostuksen ekologisia vaikutuksia. VPP-tulostuksessa kappaleet vaativat yleisesti erilaisia tilapäisiä tukirakenteita tulostuksen ajaksi, jolloin syntyy ylimääräistä jätettä, jota ei käytännössä voi uudelleenkäyttää.

VPP-tulostimissa käytetyt fotopolymeerihartsit koostuvat useista erilaisista yhdisteistä, joilla pyritään vaikuttamaan materiaalin ominaisuuksiin ja polymerisointireaktioon. Fotopolymeerit voidaan jakaa kahteen pääluokkaan. Ensimmäinen näistä on vapaa radikaalipohjainen fotopolymeerisaatio, joka on yleensä akrylaattipohjainen fotopolymeeri. Toinen reaktiotyyppi on kationifotopolymeerisaatio, jonka materiaalit ovat tyypillisesti joko epoksi- tai vinyylieetteripohjaisia. Molemmat reaktiotyypit toimivat lähtökohtaisesti samanlaisella kemiallisella reaktiolla, jossa fotoinitiaattori altistuessaan UV-säteilylle muuttuu reaktiiviseksi nestemäisen monomeerin kanssa ja alkaa muodostamaan polymeeriketjua. Reaktiotyyppistä riippuen muodostunut reaktiivinen komponentti on joko radikaali tai kationi. (Gibson ym. 2021, 81,83.) Käytetty fotoinitiaattori määrittelee reaktion aloittavan valon aallonpituuden sekä intensiteetin (Bagheri ym. 2023, 595).

Vapaa radikaali-fotopolymeerisaatio oli ensimmäisiä kaupallisesti kehitettyjä menetelmiä. Tämän takia ensimmäiset fotopolymeerihartsit olivat akrylaattipohjaisia. Akrylaatit muodostavat pitkiä polymeeriketjuja. Ristisidosten muodostuminen alkaa vasta, kun ketjut ovat kasvaneet tarpeeksi pitkiksi ja lähentyneet toisiinsa. Akrylaattipohjaisten fotopolymeerihartsien ongelmana onkin yleisesti merkittävä kutistuminen ja ne vääntyvät ja käyristyvät herkästi (alkuperäisessä lähteessä käytettiin termejä *warp* ja *curl*). Tämän takia niitä ei nykyisin käytetä yksinään vaan yhdessä epoksien tai muiden fotopolymeerien kanssa. (Gibson ym. 2021, 82.)

Yleisimmät kationipohjaiset fotopolymeerihartsit ovat epokseja, mutta myös viinylieettereitä käytetään. Epoksien kemiallisen rakenteen takia nämä fotopolymeerihartsit kutistuvat vähemmän. Lisäksi niille on ominaista vähäinen vääntyminen ja käyristyminen. Näiden ominaisuuksien takia suurin osa kaupallisessa saatavilla olevista fotopolymeerihartseista sisältääkin nykyisin suuria määriä epokseja. (Gibson ym. 2021, 82.) Tämän takia onkin mahdollista, että testeissä käytössä olevat fotopolymeerihartsit ovat epoksipohjaisia tai sisältävät suuria määriä epoksia. Tästä on kuitenkin hankala saada varmuutta ilman tarkempia tutkimuksia, koska valmistajat eivät lähtökohtaisesti halua ilmoittaa materiaalien tarkkoja koostumuksia.

4.3 Käyttökohteet

3D-tulostuksella on monenlaisia käyttökohteita yksityiskäytöstä aina teolliseen tuotantoon. Kuten aikaisemmin mainitsin, tulostinteknologia vaikuttaa käytettävissä oleviin materiaaleihin, ja samalla tavalla teknologialla on vaikutusta käyttökohteisiin. Käyttökohteet myös rajaavat, millaisia tulostimia on mielekästä tai mahdollista käyttää työn toteuttamiseen.

Jos tarkastellaan kahta yleisesti harrastajien käytössä olevaa tulostintyyppiä, VPP-tulostinta ja MEX-tulostinta, on molemmille tulostimille erotettavissa selkeitä käyttökohteita. Kuten aikaisemmin mainitsin, MEX-tulostimien etuna on helppokäyttöisyys ja laajat erilaisten materiaalien käyttömahdollisuudet. Niitä

käytetäänkin suuresti erilaisten toiminnallisten osien tuottamiseen. MEX-tulostimet kuitenkin kärsivät tarkkuuden puutteesta. VVP-tulostimien etuna on taas erittäin korkea tulostustarkkuus, minkä takia niiden käyttökohteina ovat harrastajien keskuudessa yleisesti erilaiset miniatyyrit ja pienoismallit. VPP-tulostimia käytetään myös hammaslääkärien mallien tulostamiseen ja osana korujen valmistamista. (Liqcreate i.a. a; 3djake i.a a.)

Teollisuudessa BJT-, DED-, PBF-, ja MJT-tulostimet ovat yleisesti käytössä, koska ne tekevät mahdolliseksi metallisten tai monimateriaalisten kappaleiden tulostamisen. Laitteet ovat kuitenkin nykyisin yleisesti kalliita laitteiston ja materiaalien osalta sekä monimutkaisia, (Jordan 2019, 56–76) mikä tekee niiden käytöstä konservoinnin näkökulmasta haasteellisia saavutettavuuden kannalta.

4.4 Käyttöturvallisuus

Riippuen käytetystä teknologiasta ja materiaaleista 3D-tulostuksen turvallisuus ja vaaditut suojaruusteet voivat vaihdella suurestikin. MEX-tulostimet ovat lähikohtaisesti turvallisia kuluttajille eivätkä vaadi erityisiä suojaimeja, suodattimia tai ilmanvaihtoa. Tämä on kuitenkin riippuvaista käytetystä tulostusmateriaalista. Esimerkiksi MEX-tulostimissa käytetty ABS-muovi tuottaa haitallisia kaasuja, kuten styreenia, ja mikrohiukkasia tulostusprosessin aikana, minkä takia sitä käytettäessä on huolehdittava hyvästä ilmanvaihdosta ja käytettävä hengityssuojainta. (Azimi, Zhao, Pouzet, Crain & Stephens 2016, 1266.) Myös muissa tulostusmenetelmissä on omia vaarojaan. Esimerkiksi PBF-tulostimien kanssa joudutaan työskentelemään hienojakoisten metalli- tai polymeerihiukkasten kanssa, jolloin hyvän ilmanvaihdon ja hengityssuojainten käyttö on tärkeää. (Jordan 2019. 63)

Fotopolymeerihartsien, joita käytetään sekä VPP-tulostimissa että MJT-tulostimissa, kohdalla henkilökohtaisten suojaruusteiden käyttö korostuu. Fotopolymeerihartsit ovat erittäin haitallisia nestemäisessä muodossa ja saattavat aiheuttaa herkistymisen jatkuvan altistumisen myötä. Herkistävien ja ihoärsytystä

aiheuttavien ainesosien määrä saattaa vaihdella materiaalien välillä merkittävästi. (Bowers, Raboara, Roach, Knepp, Arnold, Stefaniak & Virji 2022. 3) Lisäksi fotopolymeerihartsien joutuessa iholle saattavat ne aiheuttaa poltetta ja kemiallisia palovammoja auringonvalolle altistuttuaan. Hartsit päästävät myös nestemäisinä VOC-päästöjä, jolloin hyvä ilmanvaihto ja hengityssuojaimet ovat pakollisia. (Parenti 2022.)

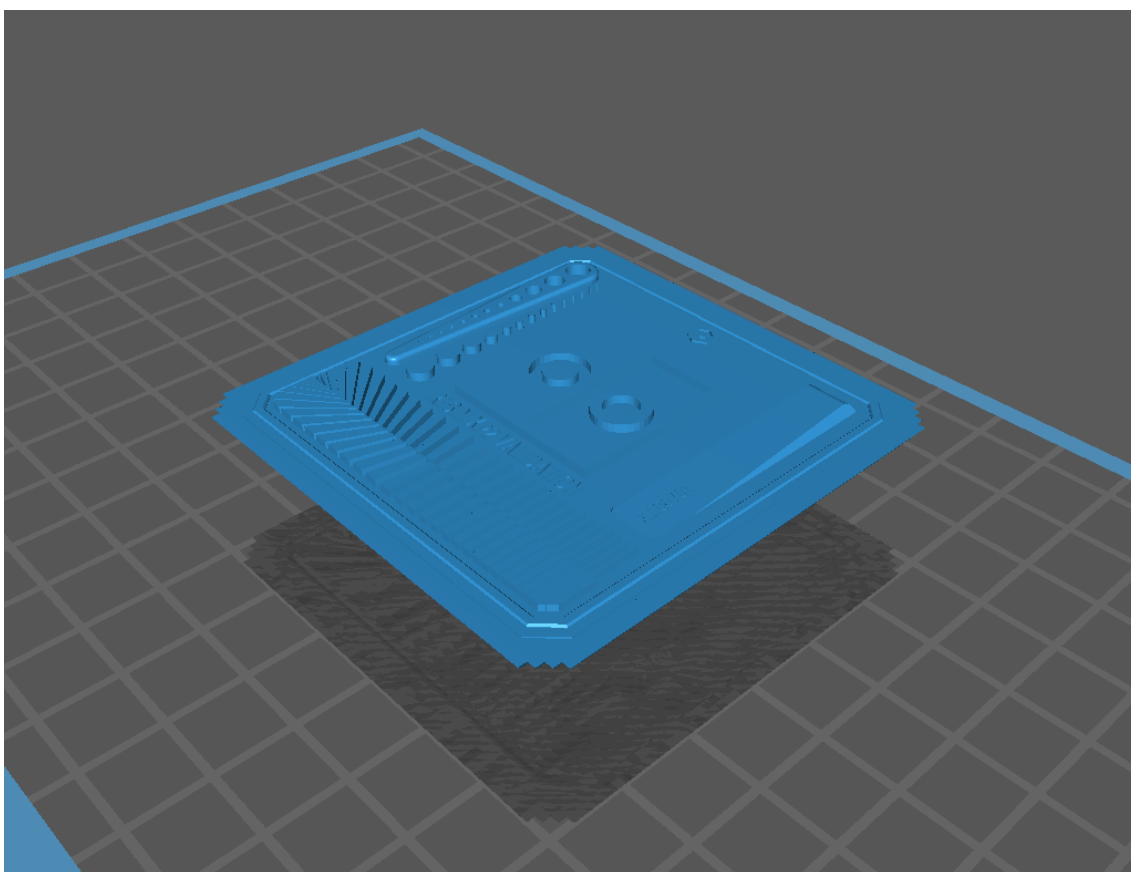
Fotopolymeerit vaativat myös tulostuksen jälkeen jatkokäsittelyä, kuten ylimääräisen kovettumattoman hartsin puhdistamisen kappaleen pinnalta. Puhdistukseen käytetään yleensä isopropanolia tai alan liikkeistä saatavia hartsien puhdistukseen tarkoitettuja orgaanisia liuottimia. Joidenkin fotopolymeerihartsien puhdistus voidaan tehdä vedellä, mutta tällöin puhdistukseen käytetty vesi pitää hävittää joko ongelmajätteenä tai antaa sen haihtua auringonvalossa, jolloin jäljelle jää vain kovettunut hartsi. Myös puhdistukseen käytetyt liuottimet pitää hävittää ongelmajätteenä. (Horvath & Cameron, 2018, 99, 149–151.)

Fotopolymeerihartsien kohdalla olen huomannut haasteeksi käyttöturvallisuustiedotteiden puuttumisen tai puutteellisuuden. Osalta valmistajista tai jälleenvyyjistä ei ole löytynyt tuotteelle helposti saatavilla olevaa käyttöturvallisuustiedotetta. Löysin kuitenkin kaikille tässä opinnäytetyössä käytetyille fotopolymeerihartseille käyttöturvallisuustiedotteet. Osalla valmistajista tiedotetta ei kuitenkaan löytynyt suoraan valmistajan sivuilta vaan kolmansien sivustojen kautta. Lisäksi muissa tutkimuksissa on havaittu valmistajien ilmoittamat koostumustiedot puutteellisiksi haitallisten ja vaarallisten aineiden osalta (Bowers ym. 2022. 8.) Tässä työssä testattavien materiaalien käyttöturvallisuustiedotteissa pystyy havaitsemaan valmistajien kohdalla merkittävää vaihtelua käyttöturvallisuustiedotteiden kattavuuden kohdalla. Osassa valmistajat piilottavan haitallisiksi tai vaarallisiksi merkittyjen komponenttien koostumuksen tuotesalaisuutena tai jättävän ne ilmoittamatta kokonaan, kun taas osassa valmistajat vaikuttavat ilmoittavan hyvin kattavasti ja avoimesti tuotteiden koostumusta. (Formfutura 2021; Liqcreate 2021a; Liqcreate 2021b; Moiin 2022 ; Phrozen 2023a; Phrozen 2023b; Phrozen 2023c.) Kuitenkin kuten aikaisemmin viittasin, valmistajien ilmoittamat koostumukset eivät ole täysin luotettavia tai avoimia.

5 Materiaalitutkimus

5.1 Testausmenetelmä

Suoritan käytännön testauksen laboratorio-oloissa Atlas XLS-sunset -ikäntymislaitteella, ISO 4892-2B: indoor -standardin mukaisella testausmenetelmällä. Testikappaleina käytän kuudella erilaisella fotopolymeerihartsilla tulostettuja Photonsters Validation Matrix v2 -3D-malleja. (Kuva 2). Valitsin mallin testikappaleeksi, koska sitä käytetään kuluttajien ja harrastajien keskuudessa yleisesti VPP-tulostimien valotusarvojen määrittämiseen kulloisellekin käytössä olevalle fotopolymeerihartsille. Lisäksi kappale tarjoaa monipuolisemman muodon verrattuna pelkkään sileään kappaleeseen. Konservoinnissa voidaan tietyissä tilanteissa haluta mallintaa kappaleen alkuperäistä pintaa tai pinnan muotoja esimerkiksi keramiikan täydennyskonservoinnissa. Testikappaleen valintaa tukee



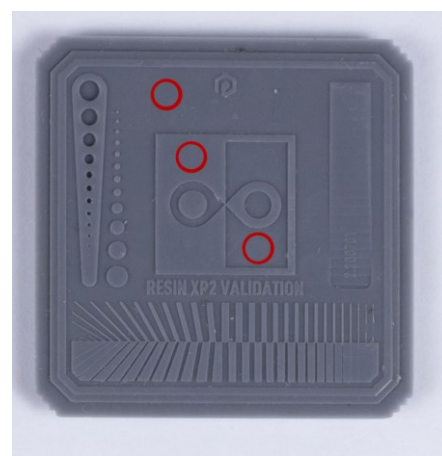
Kuva 2. Muokattu Photonsters Validation Matrix v2 -3D-malli. Kuvakaappaus CHITUBOX-ohjelmasta.

siis mahdollisuus havainnoida erilaisissa pinnanmuodoissa mahdollisesti tapahtuvia muutoksia ikääntymistestin aikana.

Tulostan testikappaleet käyttäen kuutta erilaista fotopolymeerihartsia, jotka ovat ominaisuuksiltaan vaihtelevia. Tarkoituksena on saada kattava kuva erilaisten fotopolymeerihartsien ikääntymisominaisuuksista ja pyrkiä löytämään parhaiten ominaisuuksiltaan konservointiin soveltuvat fotopolymeerihartsit. Testattavat fotopolymeerihartsit edustavat kuluttajalle yleisesti saatavilla olevia tuotteita, ja valikoin ne testeihin valmistajien tai jälleenmyyjien ilmoittamien vaihtelevien ominaisuuksiensa takia. Tällä olen pyrkinyt saavuttamaan mahdollisimman kattavan kuvan erilaisten tuotteiden ominaisuuksista ja ikääntymisestä.

Jokaisella testattavalla hartsilla tulostan kuusi testikappaletta valmistajien ilmoittamilla valotusarvoilla. Kappaleiden tulostamiseen käytän Phrozenin Sonic Mighty 8K -3D-tulostinta. Kappaleiden jälkikäsittelyä suoritan Phrozenin Wash and Cure -jälkikäsittelylaitteistolla. Tulostekappaleiden esipuhdistukseen käytän isopropanolia ja lopullinen puhdistaminen tapahtuu Formfutura EasyClean Resin Cleaner -liuottimella. Vesipestävien hartsien lopulliseen puhdistukseen käytän vettä. Testattavista materiaaleista vain Phrozenin Water washable – Black oli vesipestävä.

Ikäännytän kaksi kappaletta kutakin hartsitulostetta laboratorioluissa, ja muut kappaleet toimivat vertailukohtina ikääntyneelle kappaleelle. Kuvaan kaikki kappaleet studiossa ennen ikääntymistä ja ikääntymisen jälkeen. Otan kaikista kappaleista mitat ja painon, sekä mittaan pinnan värin VIS spektrofotometri (L, a ja b) -laitteella testin aikana. Käyttämäni laite on Minoltan spectrophotometer cm-2600d. Toteutan mittauksen kullekin kappaleelle samalla tavalla käyttäen kolmea mittauspistettä kappaleen pinnassa (Kuva 3). CIELAB-väriavaruusmallissa



Kuva 3. Havainne kuva Vis-spektrofotometrin mittauspisteistä kappaleen pinnassa.

havainnoidaan kappaleen värin sävyä kolmella akselilla ($L^*a^*b^*$). L^* -arvo määrittelee kappaleen valoisuutta asteikolla, jossa 0 on musta ja 100 on kirkkaan valkoinen. Puna-vihreäakselia havainnoi a^* -arvo, jossa negatiiviset arvot viittaavat vihreään ja positiiviset punaisen suuntaan. Sini-kelta-akselia havainnoi b^* -arvo, jossa negatiiviset arvot ovat sinisen suuntaan viittaavia ja positiiviset keltaiseen. (Philips 2023.) Lasken kaikille testattaville kappaleille vis-mittausten pohjalta Delta E (ΔE) -arvon. ΔE avulla voidaan havainnoida kappaleissa tapahtunutta muutosta kokonaisuutena. ΔE -arvo lasketaan kaavalla:

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2}$$

Mitä pienemmän arvon ΔE saa asteikolla 0–100 sitä vähäisempi kappaleessa tapahtunut muutos on kokonaisuudessaan. (Finn 2021. 1–3) Keskityn kussakin kappaleessa mahdollisesti tapahtuvan värinmuutoksen tutkimisessa yksittäisiin akseleihin, ja keskityn erityisesti keltaisuudessa tapahtuviin muutoksiin, koska ne ovat tyypillisimpiä polymeereille. Ikääntymisessä tarkkailen erityisesti kappaleissa tapahtuvia fyysisiä muutoksia värissä, muodossa ja koossa ISO 4582:2017-standardin mukaisesti. Lisäksi mittaan kappaleet FTIR-laitteella, jolloin voin havainnoida kappaleen polymeerirakenteessa tapahtuvia kemiallisia muutoksia, joita on mahdollisesti tapahtunut ikääntymistestin aikana.

Teen lisäksi jokaisella testattavalla fotopolymeerihartsilla Oddy-testin. Testin tarkoituksena on havainnoida orgaanisia yhdisteitä, joita fotopolymeerihartsit mahdollisesti vapauttavat ikääntyessään. Valitsin Oddy-testin yhdeksi testausmenetelmäksi, koska testausmenetelmä on ollut jo pitkään konservoinnin käytössä havainnoimaan materiaalien soveltuvuutta museoesineiden konservointiin. Vaikka testi ei ole tarkimpia mahdollisia, koska se perustuu pelkästään silmä määräiseen analysointiin, sen yleinen käyttö, edullisuus ja toistettavuus tekevät testistä hyvän analyysinmenetelmän materiaalien soveltuvuuden havainnointiin osana muuta testausta. (Oddy 1973, 27–28, viitannut AIC Wiki 2024.)

5.2 Testattavat materiaalit

Ikääntymistestit suoritan kuudella erilaisella fotopolymeerihartsilla. Vaikka seuraavassa listauksessa käsittelen seitsemää erilaista fotopolymeerihartsia, testeihin valikoitui lopulta vain kuusi näistä, koska en saanut tulostettua Moiin Flex-Clear -hartsille testikappaleita. Testattavana kappaleena käytän 3D-tulostuksessa hartsitulostimien valotusarvojen kalibroimiseen käytettyä Photonsters Validation Matrix v2 -3D-mallia. Muokkasin 3D-mallia lisäämällä kappaleen korkeutta Chitubox-ohjelmistossa, jotta testikappaleet olisivat helpommin käsiteltäviä ja kappaleiden fyysisten ominaisuuksien muutokset olisivat helpommin havaittavissa. Tulostettava kappale on 4,5 mm korkea ja koostuu 90 kerroksesta, ja kerrospaksuus kappaleilla on 50 mikrometriä. Seuraavaksi käyn läpi, millaisia ominaisuuksia valmistajat lupaavat testattaville materiaaleille.

Formfutura: Dental LCD Resin Model Gypsum Peach on valmistajan mukaan korkean tulostustarkkuuden omaava fotopolymeeriharts. Valmistaja lupaa tuotteelle myös korkean mittatarkkuuden sekä alhaisen kutistumisen tulostuksen jälkeen. Tuotteelle luvataan kipsiä muistuttava tekstuuri ja väri. Lisäksi tuotteelle luvataan lämmönkestävyyttä erityisesti hammaslääkärityössä käytetyille lämpömuovausmenetelmille. (Formfutura i.a.)

Liqcreate: Dental Model Pro Grey on valmistajan mukaan mattapintainen, läpikuultavan harmaa fotopolymeeriharts. Lopulliselle tulosteelle luvataan tarkka ja yksityiskohtainen pinta. Lisäksi tuotteelle luvataan vähäinen kutistuminen ja korkea mittatarkkuus. Tuote on valmistajan mukaan ideaali hammaslääkärien työssä käytettyjen 3D-mallien tulostamiseen (Liqcreate i.a. b.)

Liqcreate: Clear Impact on valmistajan mukaan optisesti läpinäkyvä fotopolymeeriharts, jolla voidaan tuottaa läpinäkyviä kappaleita. Valmistaja lupaa tulosteille joustavuutta ja erinomaisen iskunkestävyyden. Valmistajan mukaan tuote on ideaali, kun tavoitteena on tuottaa läpinäkyviä kappaleita, jotka altistuvat jat-

kuvalle kuormitukselle käytössä. Tuotteelle luvataan erinomainen säänkestävyys ja alhainen kellastuminen. Tuote on valmistajan mukaan erinomainen ulkokäyttöön ja näyttekappaleiden tulostamiseen. (Liqcreate i.a. c.)

Moiin: Flex Clear on valmistajan mukaan erittäin joustava ja venytystä kestävä läpinäkyvä fotopolymeeriharts. Tuotteelle luvataan korkeaa lämmön, kemikaalien ja UV-valon kestävyyttä. Tuote on valmistajan mukaan tarkoitettu muun muassa erilaisten tiivisteiden, iskunvaimentimien ja pehmusteiden tulostamiseen tai lääketieteelliseen käyttöön simuloimaan pehmytkudosta. Tuotteelle luvataan myös säänkestävyyttä ja soveltuvuutta ulkokäyttöön. (Moiin i.a.)

Phrozen: ABS-like Resin – White on valmistajan mukaan korkean resoluution fotopolymeeriharts, jolle luvataan ABS-muovin kaltaisia ominaisuuksia. Tulokset ovat valmistajan mukaan kestäviä ja tuote soveltuu tavanomaiseen mallintamiseen ja teollisuuden tarpeisiin. Tuotteelle luvataan matala kutistuminen ja korkea tarkkuus. (Phrozen i.a. a.)

Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K on valmistajan mukaan korkean tarkkuuden fotopolymeeriharts, joka on tarkoitettu tarkkojen ja korkeaa resoluutiota vaativien mallien tulostamiseen. Tuotteelle luvataan vähäistä kutistumista ja korkeaa tarkkuutta (Phrozen i.a. b.)

Phrozen: Water Washable Resin – Black on valmistajan mukaan suunniteltu vesiliukoiseksi, jolloin jälkikäsitelyssä ei tarvitse käyttää liuottimia. Lopullinen tulos on jyrkää ja kestävä, ja tuote soveltuu nopeaan 3D-tulostukseen suurimmalle osalle yleisesti kuluttajien käytössä olevista VPP-tulostimista. Tuote soveltuu erityisesti pienoismallien ja prototyyppien tulostamiseen. (Phrozen, i.a. c; 3Djake i.a. b)

Taulukossa 1 näkyvät kunkin fotopolymeerihartsin valmistaja sekä tuotenimi. Lisäksi taulukossa ovat kullekin kappaleelle määritellyt valotusarvot alimmille kerroksille sekä normaaleille kerroksille ja tulostusalustan nosto- ja laskunopeudet käytetylle laitteelle. Moiiin Flex clear -hartsille en saanut määritettyä valotusarvoja, joilla tulostus olisi saatu onnistumaan, joten jouduin jättämään kyseisen

materiaalin pois testeistä. Pyrin käyttämään testikappaleiden tulostamiseen valmistajien ilmoittamia arvoja, mutta suurimmalta osalta valmistajista ei löytynyt minun käytössäni olevalle tulostinmallille valotusarvoja, jolloin jouduin testaamaan usealla erillisellä tulostuksella sopivia valotusarvoja tai käyttämään 3D-tulostusharrastajien ilmoittamia toimivia valotusarvoja testikappaleiden tulostamiseen. On hyvä huomioida, että nämä arvot ovat vain Phrozenin Sonic Mighty 8K -tulostimelle ja ilmoitetut arvot voivat tuottaa hyvin erilaisia tuloksia muilla VPP-tulostimilla. Lähtökohtaisesti jokaiselle uudelle materiaalille pitäisi tehdä testitulosteita, joiden avulla voidaan määrittää käytetylle fotopolymeerihartsille prosessiarvot, joilla saadaan paras mahdollinen tulostus aikaiseksi. Harrastajat ovat kehittäneet tätä varten erilaisia kalibrointitulosteita, joista käyttämäni Photonsters Validation Matrix v2 -3D-malli on yksi.

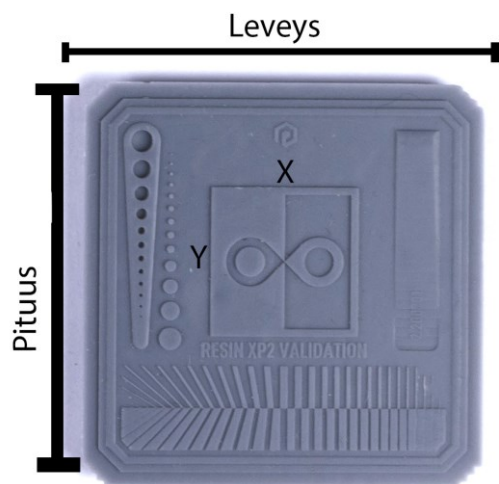
Taulukko 1. Kullekin fotopolymeerihartsille määritetyt prosessiarvot sekä materiaalin tuotenimet ja jälleenmyyjän ilmoittamat hinnat 8.2.2024.

Valmistaja ja tuotenimi	Hinta 8.2.2024 (€/kg) 3Djake.com	Layer Height (mm)	Bottom layer exposure time (s)	Bottom layer number	Normal layer exposure time (s)	Lift speed bottom/normal layer (mm/min)	Retrag speed boottom/normal layer (mm/min)	Lift distance (mm)
Formfutura: Dental LCD Resin Model Gypsum Peach	103,31 €	0.05	35	6	3.5	60/60	150/150	8
Liqcreate: Dental Model Pro Grey	235,56 €	0.05	35	6	5.5	60/60	150/150	8
Phrozen: Water-Washable Resin - Black	46,49 €	0.05	30	6	3.5	60/60	150/150	8
Liqcreate: Clear Impact	227,29 €	0.05	68	6	12	60/60	150/150	8

Valmistaja ja tuotenimi	Hinta 8.2.2024 (€/kg) 3Djake.com	Layer Height (mm)	Bottom layer exposure time (s)	Bottom layer number	Normal layer exposure time (s)	Lift speed bottom/normal layer (mm/min)	Retrag speed boottom/normal layer (mm/min)	Lift distance (mm)
Phrozen: ABS-like Resin - White	67,16 €	0.05	30	6	2	60/60	150/150	8
Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K	46,49 €	0.05	25	6	2.4	60/60	150/150	8
Moiin: FlexClear	167,42	0.05	--	--	--	--	--	-

Tulostuksen jälkeen esipuhdistin testikappaleet kappaleen pinnalle jääneestä kovettumattomasta fotopolymeerihartsista isopropanolilla. Tämän jälkeen pesin kappaleet Phrozenin pesuasemalla Formfuturaan Easy Resin Clean -liuottimessa. Phrozenin Water Washable Resin –Blackillä tulostetut kappaleet puhdistin muista poiketen esipuhdistuksen jälkeen pelkällä vedellä. Annoin pesuaseaman pyöriä 30 minuutin ajan, jonka jälkeen kuivasin kappaleet käsipaperillä. Lopuksi kuivasin kappaleita Phrozenin kovetuskammiossa 30 minuuttia ja tein lopullisen kovetuksen kolmella minuutilla UV-valossa kovetuskammiossa.

Taulukossa 2. näkyvät kustakin testi-kappaleesta ennen ikäännytystä otetut mitat ja paino. Kuva 4 havainnollistaa mittausten suuntaa. Vertaan näitä ikäännytyksen aikana ja jälkeen otettuihin arvoihin, jolloin saadaan käsitys kappaleissa mahdollisesti tapahtuvista muutoksista mittojen ja painon osalta. Liitteestä 1. löytyvät materiaaleista otetut mitat ja painot ennen testejä, niiden aikana ja testien jälkeen. Kappaleiden mittaus suoritettiin Cocraftin digitaalisella



Kuva 4. Havainnekuva kappaleiden mittaussuunnista.

työntömitalla, jonka tarkkuus on 0,03 mm ja toistotarkkuus on 0,01 mm. Kappaleiden painot mitattiin VWR LP 4202i -vaa'alla, jolle valmistaja ilmoittaa luotettavuudeksi 0,01 grammaa.

Taulukko 2. Testikappaleiden ja verrokkien mitat ja painot ennen ikääntymistestausta.

Valmistaja ja tuotenimi	Kappale	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
Formfutura: Dental LCD Resin Model Gypsum Peach	1	54,09	54,17	3,96	19,92/19,92	12,09
	2	54,2	54,31	3,87	20,02/19,99	12,08
	Verrokki	54,17	54,2	4,02	19,93/20,01	12,33
Liqcreate: Dental Model Pro Grey	1	54,38	54,28	3,62	20,16/20,04	11,35
	2	54,25	54,19	3,69	19,94/20,40	11,26
	Verrokki	54,39	54,36	3,62	20,00/19,99	11,09
Phrozen: Water-Washable Resin - Black	1	54,18	54,18	3,84	19,99/19,89	10,62
	2	54,18	54,2	3,71	19,89/19,95	10,48
	Verrokki	54,13	54,16	3,86	19,87/19,88	10,85
Liqcreate: Clear Impact	1	54,29	54,22	4,29	19,88/20,00	13,19
	2	54,21	54,19	4,05	19,89/19,93	12,55
	Verrokki	54,04	54,02	4,18	19,88/19,86	12,75
Phrozen: ABS-like Resin - White	1	54,03	54,04	3,83	19,89/19,85	10,16
	2	54,04	54,04	3,81	19,85/19,82	10,14
	Verrokki	53,93	53,97	3,93	19,92/19,80	10,44
Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K	1	54,41	54,21	3,56	20,11/20,04	10,85
	2	54,35	54,32	3,75	20,06/19,99	11,28
	Verrokki	54,26	54,26	3,93	19,97/19,98	12,00

Taulukosta 2. voidaan myös havaita, että kappaleiden koot ja painot vaihtelevat hyvinkin paljon niin eri materiaalien välillä kuin materiaalilla itsellään. Esimerkiksi tulostettavan kappaleen korkeus oli ohjelmistolla määritetty 90 kerrokseen 50 mikrometrin paksuudella, jolloin kunkin kappaleen pitäisi olla 4,5 mm paksumu. Vaikka fotopolymeerihartseille onkin tyypillistä kutistua tulostuksen jälkeen, on kappaleiden mittojen suuri vaihtelu saman materiaalin sisällä mielenkiintoista. Kappaleissa havaittavia eroja painossa voi osaltaan selittää kappaleiden sisään mahdollisesti jääneillä ilmakuplilla. Nestemäinen hartsi pitää sekoittaa hyvin ennen tulostusta, jolloin on mahdollista, että kappaleiden sisään jää ilmakuplia, jos nesteen ei anna tasaantua ennen tulostuksen aloittamista.

5.3 Testit

5.3.1 Ikääntymistesti

Ennen ikääntymistestien aloittamista kuvasin kaikki testikappaleet valokuvausstudioissa (Liite 2). Tarkoitukseni oli ottaa ensimmäiset mittaukset kappaleista noin 24 tuntia ikääntymistestin aloituksesta, mutta aikataulullisten haasteitten takia tämä ei ollut mahdollista. Pääsin mittaamaan kappaleet ensimmäisen kerran kuusi päivää testin aloittamisen jälkeen. Otin tällöin kaikista kappaleista uudelleen mitat ja painon ja mittasin kappaleista myös Vis-arvot. Kappaleissa ei ollut tapahtunut merkittävää muutosta lukuun ottamatta Liqcreate: Clear Impact -fotopolymeerihartsia, joka oli vajaan viikon ikääntymisen aikana kellastunut huomattavasti verrokkikappaleeseen nähde. Lopetin näiden tulosten pohjalta Liqcreate Clear Impactin ikääntymistestauksen, koska kellastuminen oli erittäin huomattavaa hyvin lyhyessä ajassa ikääntymiskammiossa, mikä puhuu vahvasti materiaalin soveltumattomuudesta käytännön konservointikäyttöön.

Seuraavat mittaukset tein 14 päivän ikääntymisen jälkeen. Kappaleissa ei ollut tapahtunut silmämääräisesti merkittäviä muutoksia edelliseen mittaukseen verrattuna. Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K -fotopolymeerihartsissa oli havaittavissa pientä värinmuutosta keltaisen suuntaan. Muutos oli kuitenkin paljon vähäisem-

pää kuin Liqcreate Clear Impactin kohdalla, joten jatkoin tämän materiaalin kohdalla testausta. Tässä vaiheessa testiä tajusin, etten ollut ottanut verrokkikappaleista mittauksia testien aikana. Virhe on siinä mielessä merkittävä, etten pysty seuraamaan miten verrokkikappaleet ovat ikääntyneet testauksen aikana. Korjatakseni tätä virhettä mittaan verrokkikappaleet ikääntymistestin lopussa ja vertaan saamiani tuloksia testikappaleista otettuihin arvoihin ennen ikääntymistä. Jos mittaukset ovat hyvin saman suuntaisia, voidaan todeta, että verrokkikappaleissa ei ole tapahtunut merkittäviä muutoksia neljän viikon aikana. Lisäksi teen vielä lyhyen ikääntymistestin materiaaleille, joissa on havaittavissa silmämääräistä muutosta kuukauden testin jälkeen.

Jouduin keskeyttämään testauksen lyhyesti 19 päivän ikääntymisen jälkeen käytössäni olevan laitteen huollon takia. Testikappaleet eivät olleet laitteessa huollon aikana. Testi oli keskeytettynä 1,5 tunnin ajan, jonka jälkeen testi jatkui normaalisti. Huollon aikana ohjelma jouduttiin käynnistämään hetkellisesti parin minuutin ajaksi, jotta laitteen kalibrointi voitiin suorittaa. Kalibroinnin yhteydessä kävi ilmi, että laitteen *Black-standardi*-mittari ilmoitti lämpötilan hieman alemmas oikeasta ja kaapin xenon-polttimo antoi hieman voimakkaampaa valoa kuin laitteen ilmoittama arvo. Huollon yhteydessä instrumentit kalibroitiin uudestaan. Virhe ilmoitetuissa arvoissa on kuitenkin merkitykseltään vähäinen testin tulosten kannalta.

Lopetin ikääntymistestin 27 päivän jälkeen. Tällöin testikappaleet Liqcreate Clear Impactia lukuun ottamatta olivat olleet valokaapissa yhteensä 644 tuntia. Laite ilmoitti kappaleiden altistuneen 1067484 KJ/m^2 energiamäärälle. Mittasin kappaleet vielä kerran. Kuvasin vielä lopuksi kappaleet verrokkikappaleiden kanssa valokuvausstudiossa. Ikääntymistesti alkoi 16. Helmikuuta 2024 ja päättyi 14. maaliskuuta 2024. Mittaukset suoritin 16., 22. ja 29. helmikuuta sekä 7. ja 14. maaliskuuta. Päätin tehdä vielä Liqcreate: Clear Impactille ja Phrozen: Aqua Grey 4K -kappaleille viikon kestävän ikääntymistestin yhdellä kumpaakin testikappaleella valokaapissa ja yhdellä verrokkikappaleella kumpaakin. Tällöin voidaan havainnoida miten nopeasti kappaleiden ikääntyminen, kellastuminen ja

mahdolliset muutokset rakenteessa alkavat muodostua. Mittasin kappaleet ennen ikäännytyä, 24 h, 48 h, 72 h ja 1 viikon jälkeen. Rajasin kokeen vain näille

kahdelle kappaleelle, koska muissa kappaleissa ei ollut tapahtunut silmin nähtäviä muutoksia kuukauden testin aikana, jolloin niiden testaamiselle lyhyemmällä ajalla ei ollut perusteita. Viikon kestäneen testin aikana valitut materiaalit olivat valokaapissa yhteensä 167 tuntia ja altistuivat 276710 KJ/m^2 määrälle energiaa. Käyn seuraavaksi mittausten tulokset läpi kullekin materiaalille.

Formfutura: Dental LCD Resin Model Gypsum Peach

Kappaleissa ei silmämääräisesti arvioituna tapahtunut merkittävää muutosta testin aikana, muuta kuin hyvin lievää tummentumista (Kuva 5). Testikappaleiden 1. ja 2. mitat ja paino eivät muuttuneet testin aikana merkittävästi. Kuitenkin kummankin kappaleen kohdalla voidaan havaita pientä muutosta mitoissa ja painoissa (Taulukko 3. ja Liite 1), mutta muutokset ovat hyvin marginaalista ja voivat joh-



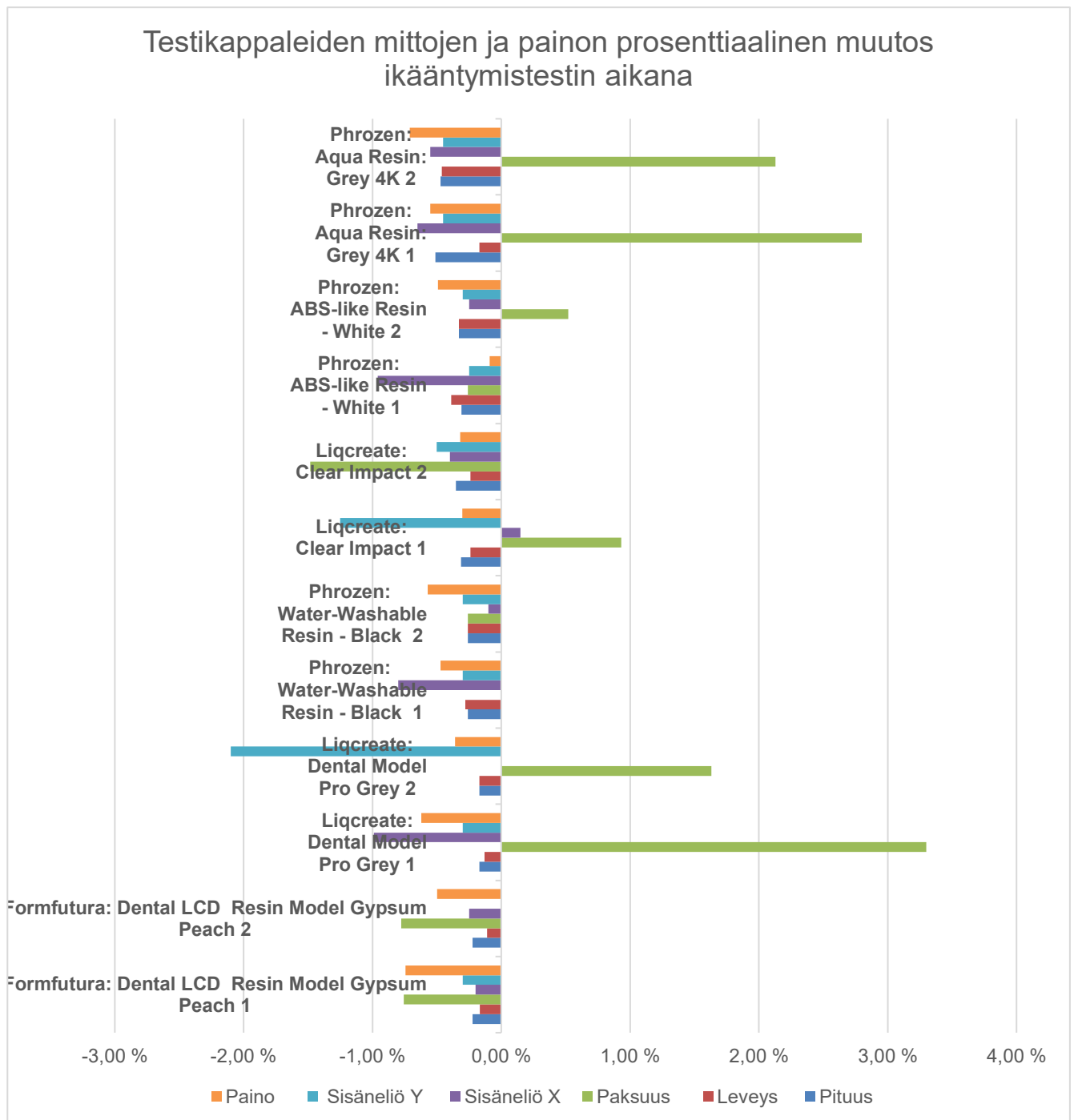
Kuva 5. Formfutura: Dental LCD Resin Model Gypsum Peach. Testikappaleet ovat kuvassa ylimpinä (1–2) ja verrokkikappale alimpana (v)

tua myös mittausvälineiden virheestä tai epätarkkuudesta. Lisäksi kappaleiden prosentuaaliset muutokset jäivät jokaisella parametrilla alle yhden prosentin, joten mitenkään merkittävistä muutoksista ei voida puhua.

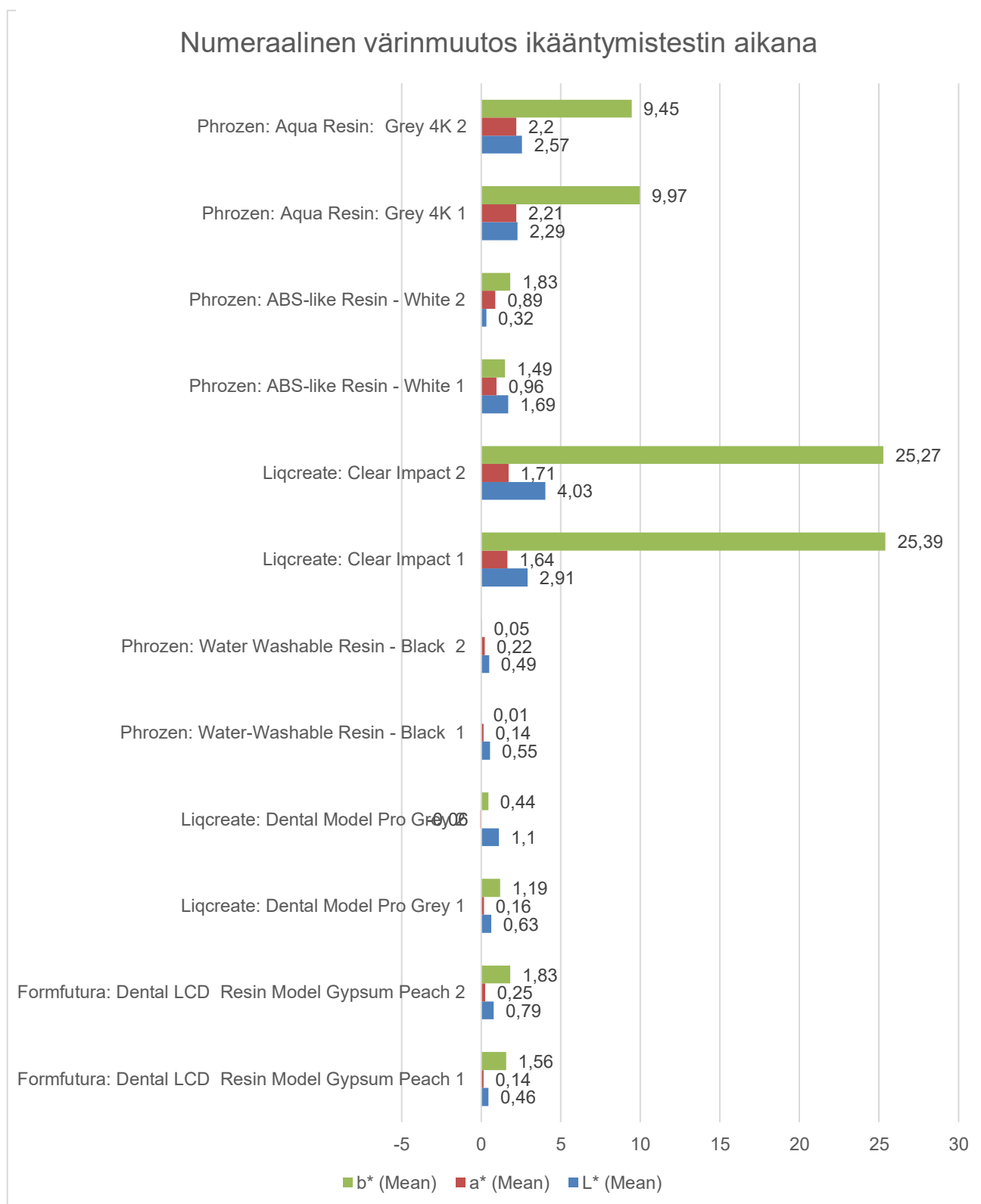
Vis spektrofotometri-mittausten pohjalta (Taulukko 4 ja Liite 3) voidaan havaita pientä muutosta molemmissa testikappaleissa tummentumisena ja erityisesti sinisen suuntaan. Tämä voidaan havaita $b^*(\text{mean})$ -arvon laskussa nollan suuntaan. Muutos on sinällään mielenkiintoinen, että yleisesti polymeerit kellastuvat kääntyessään (ISO 4582:2017). Suurin muutos on selkeästi tapahtunut testin alkuvaiheessa kuuden päivän ikääntymisen jälkeen ja tasaantunut tai jopa hi-

man palautunut alkuperäisen suuntaan testin loppua kohden. Kaikkien mittaus-
ten S.D-arvo on pysynyt pienenä, mikä viittaa siihen, ettei pinnanvärissä ole ta-
pahtunut merkittäviä muutoksia mittauspisteiden välillä.

Taulukko 3. Kappaleissa tapahtuneet prosentuaaliset muutokset verrattuna ennen testejä ja
testien jälkeen otettuihin mittauksiin. Positiivinen prosenttimuutos on mittojen kasvua ja nega-
tiivinen kutistumista.



Taulukko 4. Kappaleissa tapahtuneet värinmuutokset ikääntymistestien aikana. Taulukossa näkyvät kussakin testikappaleessa tapahtunut numeraalinen muutos, kun verrataan ennen testiä ja sen jälkeen otettuihin Vis-spektrofotometri-mittauksiin.



Liqcreate: Dental Model Pro Grey

Myös näissä kappaleissa silmä määräiset muutokset jäivät vähäisiksi (Kuva 6). Kuten aikaisemminkin molemmissa testikappaleissa on havaittavissa pientä tummenemista verrattuna verrokkikappaleeseen. Mitoissa ja painossa ei myöskään ole havaittavissa merkittäviä muutoksia ja vaan erot pysyvät alle yhden prosentin alapuolella lukuun ottamatta kappaleiden paksuutta, jossa on tapahtunut kasvua



Kuva 6. Liqcreate: Dental Model Pro Grey. Testikappaleet ovat kuvassa ylimpinä (1–2) ja verrokkikappale alimpana (v).

alkuperäiseen verrattuna (Taulukko 3). Kuten aikaisemmin totesin, VPP-tulostetut kappaleet yleensä kutistuvat, joten kappaleen paksuuden kasvaminen on merkittävää. Lisäksi muutos on tapahtunut kappaleen kerrosten suuntaisesti. Materiaalien mittojen muutokset ovat konservoinnin näkökulmasta epäedullisia. Muutokset saattavat aiheuttaa vaaraa konservoitavalle kohteelle, varsinkin jos kappaleen mitat kasvavat merkittävästi ikääntymisen aikana.

Taulukossa 4 havainnoidaan kappaleen värin muutosta. Mielenkiintoista on b^* -arvon muutos ikääntymistestin loppupuolella (7–14. maaliskuuta, Liite 3). Vaikuttaa siltä kuin näytteiden sinisyys olisi aluksi kasvanut, mutta lähtenyt testin edetessä kellastumaan. Onkin harmillista, että pidemmälle testaamiselle ei ollut aikaa, koska tällöin olisi voitu havainnoida muutoksen kehitystä. Kappaleiden b^* -arvon muutos on numeraalisesti pieni, joten ei voida puhua merkittävästä muutoksesta suhteessa alkuperäiseen arvoon. Kuitenkin b^* -arvojen muutos positiivisen suuntaan viittaa pieneeseen kellastumiseen testin aikana. Standardipoikkeamat ovat molemmissa testikappaleissa pysyneet tasaisina ja alhaisina, joten kappaleen väri on pysynyt testin aikana yhtenäisenä ilman merkittäviä

poikkeamia. Verrokkikappale on taas arvoiltaan hyvin lähellä testikappaleiden ensimmäisiä mittauksia, joten siinäkin ei ole testin aikana tapahtunut merkittävä muutosta.

Liqcreate: Clear Impact

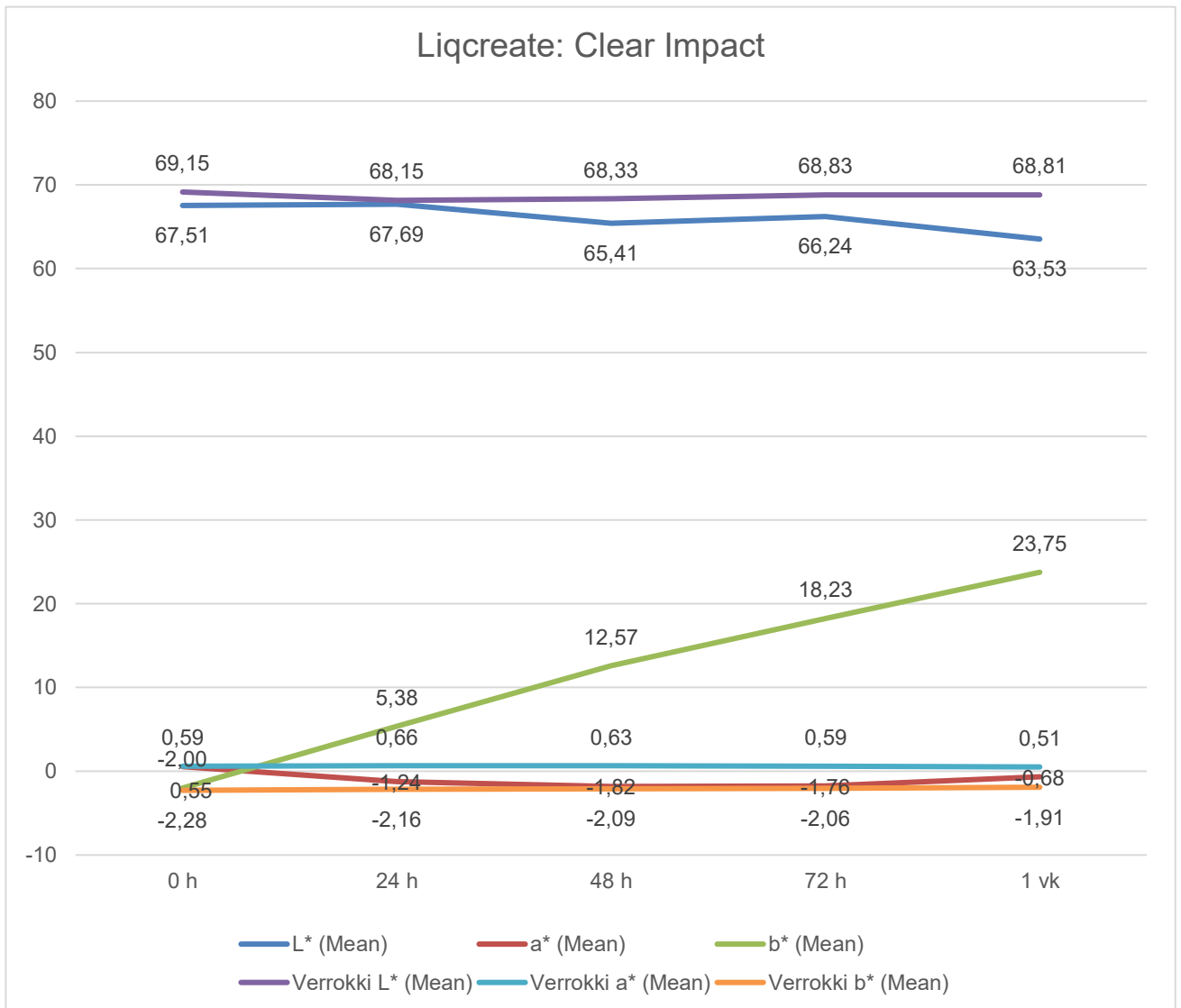
Kaikista testikappaleista merkittävimmät silmämääräiset muutokset tapahtuivat Liqcreate: Clear Impactin kohdalla (Kuva 7). Kappaleen mitoissa ja painossa ei tapahtunut kummankaan ikäännyttämisen aikana merkittäviä muutoksia (Liite 1 ja Taulukko 3). Kappaleissa tapahtuneet vähäiset muutokset ovat hyvin yhtäläisiä myös keskenään.



Kuva 7. Liqcreate: Clear Impact. Testikappaleet ovat kuvassa ylimpinä (1–2) ja verrokkikappale alimpana (v).

Väriin muutos tapahtui kappaleissa erittäin nopeasti jo kuuden päivän aikana. (Taulukko 4 ja Liite 3). Erityisen voimakas muutos oli keltaisen suuntaan (b^* -arvo) mutta myös vihertävän suuntaan (muutos negatiiviseen a^* -arvossa). Muutos a^* -arvossa johtuu todennäköisesti kappaleiden kellastumisesta. Taulukko 5 havainnollistaa viikon kestäneen testin mittauksia. Kappaleen värimuutos on edennyt koko testin ajan keltaisen suuntaan. Tämä todennäköisesti johtuu materiaalin läpikuultavuudesta, jolloin säteily pääsee vaikuttamaan myös kappaleen sisälle ja kellastuminen tapahtuu kauttaaltaan eikä vain pintakerroksissa. Kappaleiden standardipoikkeamassa voidaan havaita merkittävää vaihtelua ja kasvua, joka viittaa värimuutoksen olevan vaihtelevaa mittauspisteiden välillä, erityisesti testin loppupuolella. Kappaleen kellastuminen oli sinällään yllättävää, koska valmistaja lupasi materiaalille erittäin alhaista kellastumista.

Taulukko 5. Liqcreate: Clear impact. Viikon ikääntymistestin aikana kappaleissa tapahtuneet värinmuutokset testikappaleessa ja verrokissa.



Phrozen: ABS-like Resin – White

Kappaleissa ei tapahtunut ikääntymistestin aikana merkittävää muutosta mitoissa tai painossa (Taulukko 3 ja Liite 1). Kuitenkin testikappaleet alkoivat nopeasti tulostuksen jälkeen käyristyä. Käyristymisen on voinut aiheuttaa moni tekijä eikä täyttä varmuuttasyytä voida tässä tutkimuksessa saada. On kuitenkin mahdollista, että käyristyminen on johtunut tavasta, jolla testikappaleet on tulostettu.

Tulostuksen aikana kappaleen alimmat kuusi kerrosta saavat korkeamman valotuksen, jotta kappale saadaan tarttumaan tukevasti tulostusalustaan. Tämän korkeamman valotuksen takia on mahdollista, että alimmat kerrokset käyttäytyvät eri tavalla kuin ylemmät, mikä aiheuttaa käyristymistä ja vääntymistä. Normaalisti tulostettavat kappaleet ovat ylempänä tulostus alustasta tilapäisten tukien varassa, jolloin kappaleen kerrokset saavat yhtäläisen valotuksen. Kuitenkaan missään muissa testimateriaaleissa ei havaita vastaavaa käyristymistä, mikä viittaa Phrozenin ABS-like resin – Whiten olevan muita materiaaleja herkempi käyristymään. Käyristymistä lukuun ottamatta materiaalin muutokset ovat erittäin vähäistä.

Myöskään värinmuutosta ei tapahtunut materiaalille silmämääräisesti (Kuva 8). Taulukossa 4. voidaan havaita kappaleiden tummentuneen hieman ja vihreyden vähentyneen aavistuksen. Kiinnostavaa on havaita, kuinka b^* -arvon muutos on tapahtunut ensin isommalla hyppäyksellä mutta testin jatkuessa palautunut takaisin alkuperäisen suuntaan. L^* -arvon muutoksessa tummempaan epäilin



Kuva 8. Phrozen ABS-like Resin – White. Testikappaleet ovat kuvassa ylimpinä (1–2) ja verrokkikappale alimpana (v).

syyksi mahdollista pintaan muodostuneita mikrohalkeamia, jotka voivat aiheuttaa materiaalin tummentumista. Stereomikroskoopilla en kuitenkaan pystynyt havaitsemaan mikrohalkeamia, joten en pystynyt määrittämään tarkkaa tummentumisen syytä.

Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K

Phrozenin Aqua Resin: Grey 4K oli toinen testatuista hartseista, jossa voitiin havaita silmämääräisesti muutosta testin aikana (Kuva 9). Kappaleiden mitoissa ei tapahtunut merkittävää muutosta muuta kuin tulostussuuntaisesti paksuudessa. Testikappaleiden paksuus kasvoi molemmissa kuukauden testin kappaleessa. Viikon testissä kappaleen paksuus



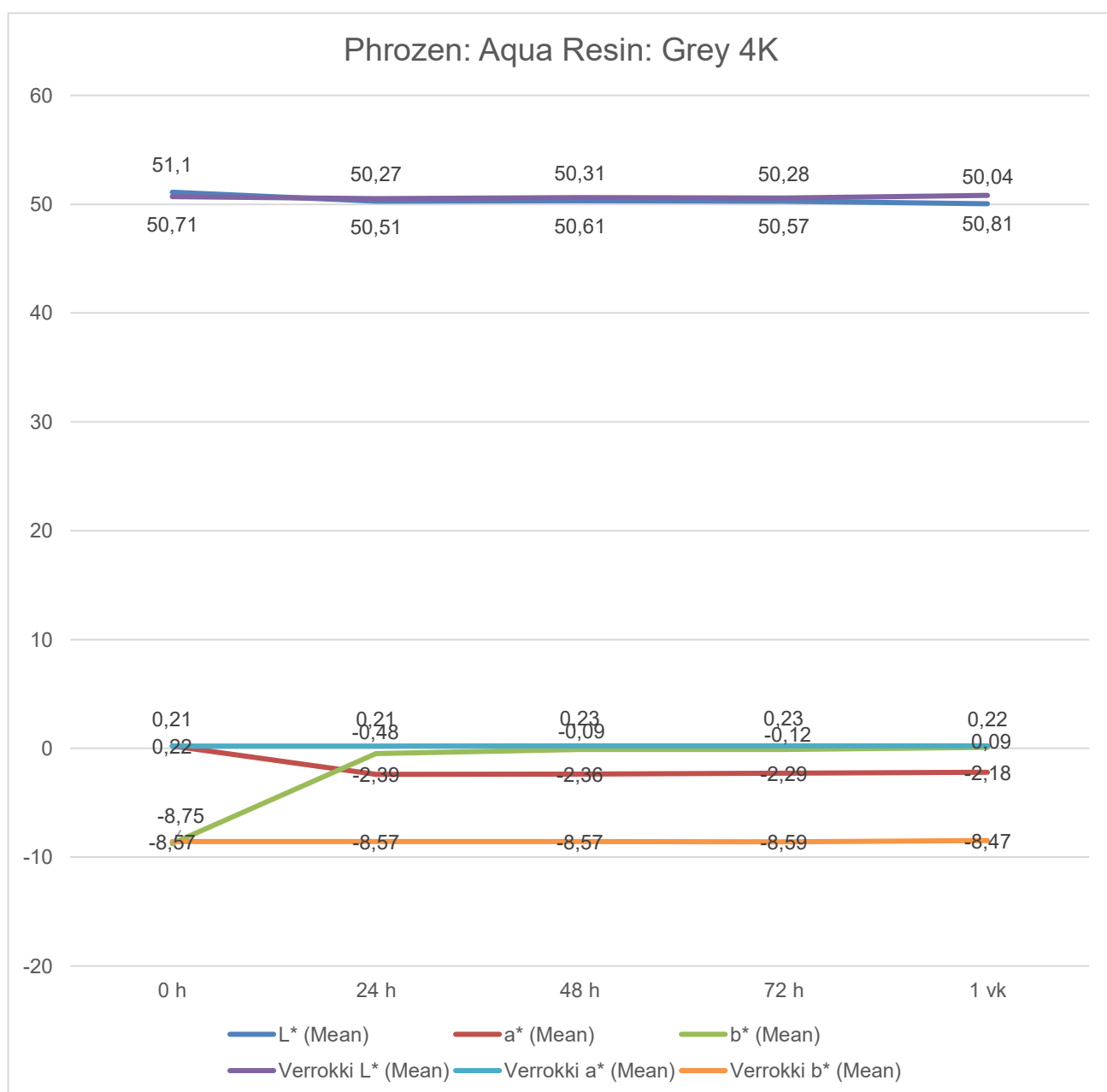
Kuva 9. Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K. Testikappaleet ovat kuvassa ylimpinä (1–2) ja verrokki-kappale alimpana (v).

taas kutistui hieman. Viikon testissä paksuuden muutos on kuitenkin erittäin pieni. Taulukossa 3 ja Liitteessä 1 voidaan myös havaita testattavien kappaleiden mitoissa merkittävää vaihtelua kappaleiden välillä, erityisesti paksuudessa kerrosten suuntaisesti jo ennen ikäännytyä. Kaikkien kappaleiden pitäisi tulosua identtisesti, joten 3,56 mm -3,94 mm vaihteluväliä voidaan pitää jo merkittävänä

Kappaleiden värin muutos oli silminnähtävää jo testin kuluessa. Kaikissa ikäännytyissä kappaleissa muutos tapahtui hyvin nopeasti ja oli havaittavissa jo ensimmäisellä mittauksella. Muutos on kuitenkin hieman vähäisempi, kun tarkastellaan lukujen muutosta, kuin Liqcreate Clear impactin kohdalla. Mielenkiintoista on muutoksen tapahtuminen enemmän vihreän suuntaan, mikä näkyy las-

kuna a^* -arvossa. Tätä voi kuitenkin selittää kappaleiden siniseen taittuva harmaan sävy, joka kellastuessaan muuttuu mahdollisesti vihreän suuntaan. Viikon testissä voidaan havainnoida, että muutos on tapahtunut todella nopeasti jo 24 tunnin kuluessa, jonka jälkeen muutos on käytännössä pysähtynyt. Samaa voidaan havainnoida myös kuukauden testin tuloksissa (Taulukko 4 ja Taulukko 6 sekä Liite 3).

Taulukko 6. Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K. Viikon ikääntymistestin aikana kappaleissa tapahtuneet värinmuutokset testikappaleessa ja verrokissa.



Phrozen: Water Washable Resin – Black

Kappaleiden mitoissa ei tapahtunut testin aika muutosta vaan prosentuaaliset muutokset jäivät kaikissa mittauksissa alla yhden prosentin. Kappaleiden mitat ja painot olivat myös hyvin lähellä toisiinsa. Merkittävimmät erot olivat tämänkin kappaleen kohdalla paksuuden vaihtelussa kerrosten suuntaisesti. Kuitenkaan ikääntymistesteissä ei saatu viitteitä paksuuden muutoksesta ikääntymisen myötä (Taulukko 3 ja Liite 1).



Kuva 10. Phrozen: Water Washable Resin – Black Testikappaleet ovat kuvassa ylimpinä (1–2) ja verkkikappale alimpana (v).

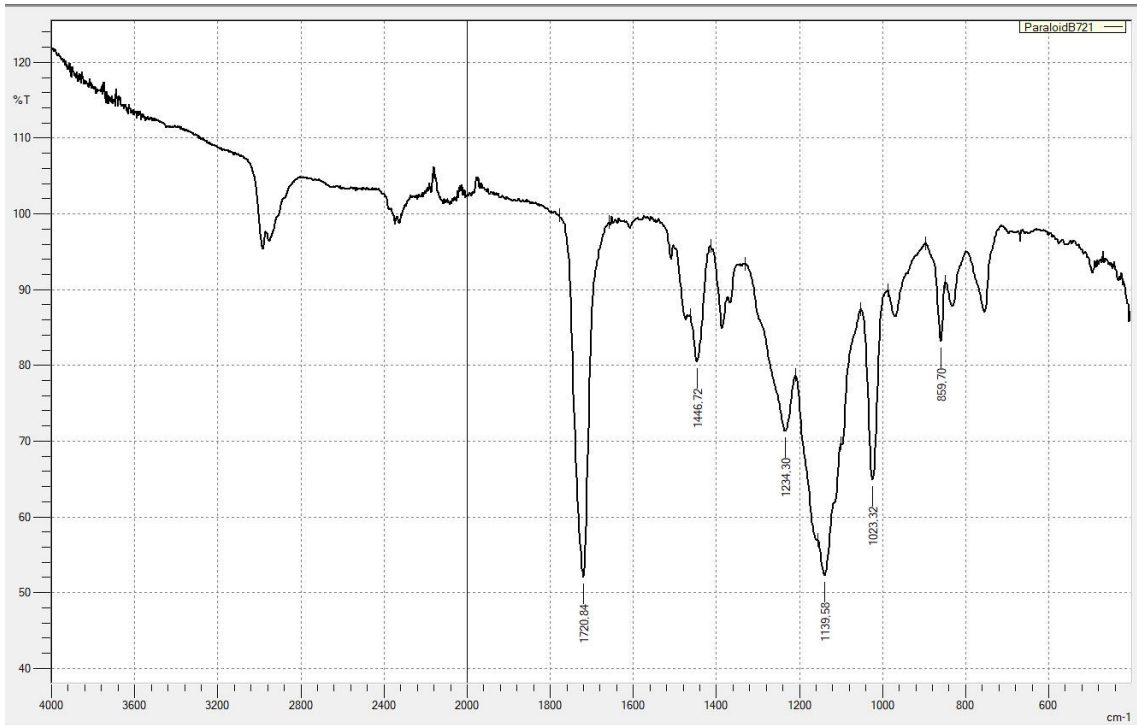
Kappaleiden värin muutosten havainnoita on haasteellisempaa kuin muiden materiaalien kohdalla johtuen kappaleiden mustasta väristä (Kuva 10). Pientä muutosta on kuitenkin tapahtunut kappaleiden a^* -arvossa (Taulukko 4 ja Liite 3). Muutos ei kuitenkaan ole merkittävä ja hyvin maltillinen verrattuna Liqcreate: Clear Impactin tai Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K:n vastaaviin muutoksiin. Vastaavasti Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K:n kanssa muutokset tapahtuivat hyvin nopeasti testin alussa ja tasoittuivat nopeasti. Tämä viittaa, että kappaleen pinnassa oleva materiaali muuttuu väritään, mutta säteily ei vaikuta syvemmälle tai materiaalin läpikuultamattomuus estää materiaalin sisällä tapahtuvien muutosten tarkastelun käytetyillä mittaamenetelmillä.

5.3.2 FTIR-mittaukset

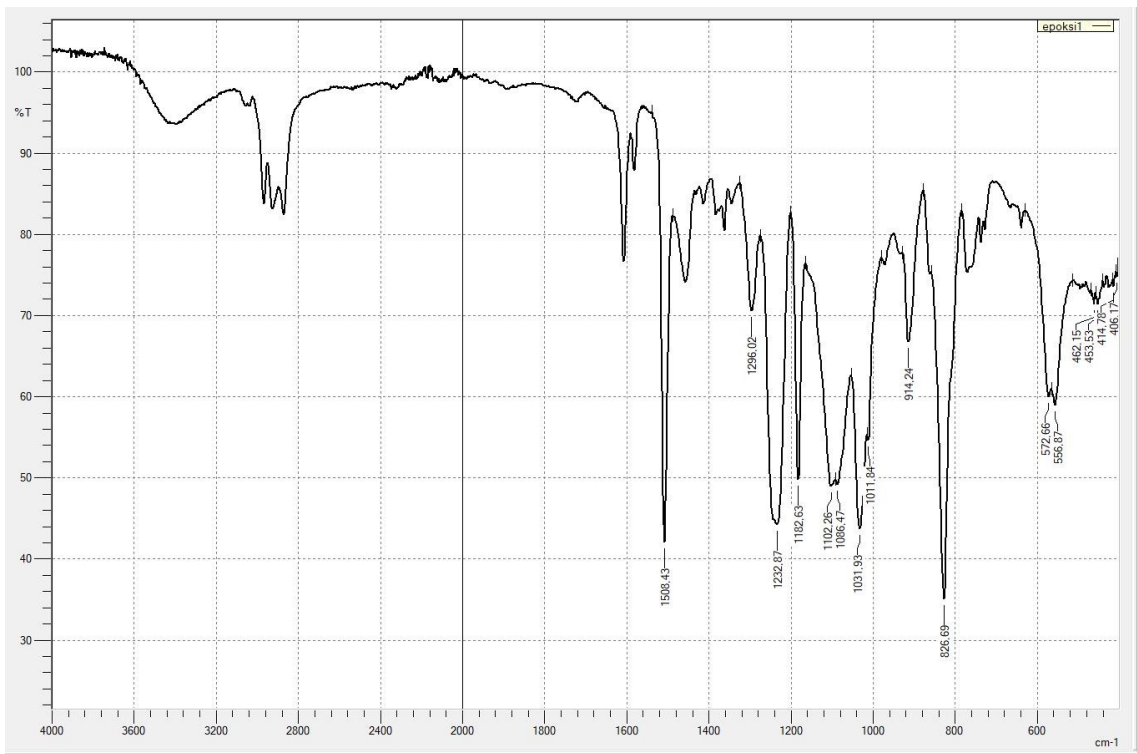
FTIR-mittaukset suoritettiin Shimadzu IRSpirit -laitteella Metropolian Myyrmäen kampuksella. Mittasin kappaleet ennen ikääntymistä ja etsin niille verrokkimateriaalin laitteen kirjastosta. Tarkkaa yhteyttä mihinkään tiettyyn materiaaliin ei saatu. Lähimmät arvot olivat epoksi- ja polyeetteri-pohjaisten materiaalien kanssa. Ikääntymistestauksen jälkeen mittasin kappaleet uudestaan ja otin mittaukset myös kahdesta tunnetusta materiaalista: epoksihartsista sekä Paraloid B72 -akrylaatista. Näiden verrokkien tarkoituksena on auttaa havainnoimaan, näkyykö testimateriaalien käyrissä viitteitä epoksin tai akrylaatin suuntaan, joiden tiedetään olevan yleisimpiä fotopolymeerien ainesosia.

Kun otin ikääntyneistä kappaleista näytteitä FTIR-mittausta varten huomasin kaikkien kappaleiden muuttuneen kovemmiksi ja hauraammiksi verrattuna ei ikäännytettyihin kappaleisiin. Ennen ikääntymistestausta osasta materiaaleista sai vuoltua ohuita levyjä skalpellilla, mutta ikääntymisen jälkeen kappaleen pinta oli muuttunut erittäin kovaksi ja hauraaksi, jolloin skalpellinterä pirstaloi pinnasta pieniä lastuja. Fotopolymeerihartseille on yleistä kovettumisen jatkuminen materiaalien ikääntyessä, joten materiaalien kovettuminen oli sinällään odotettua.

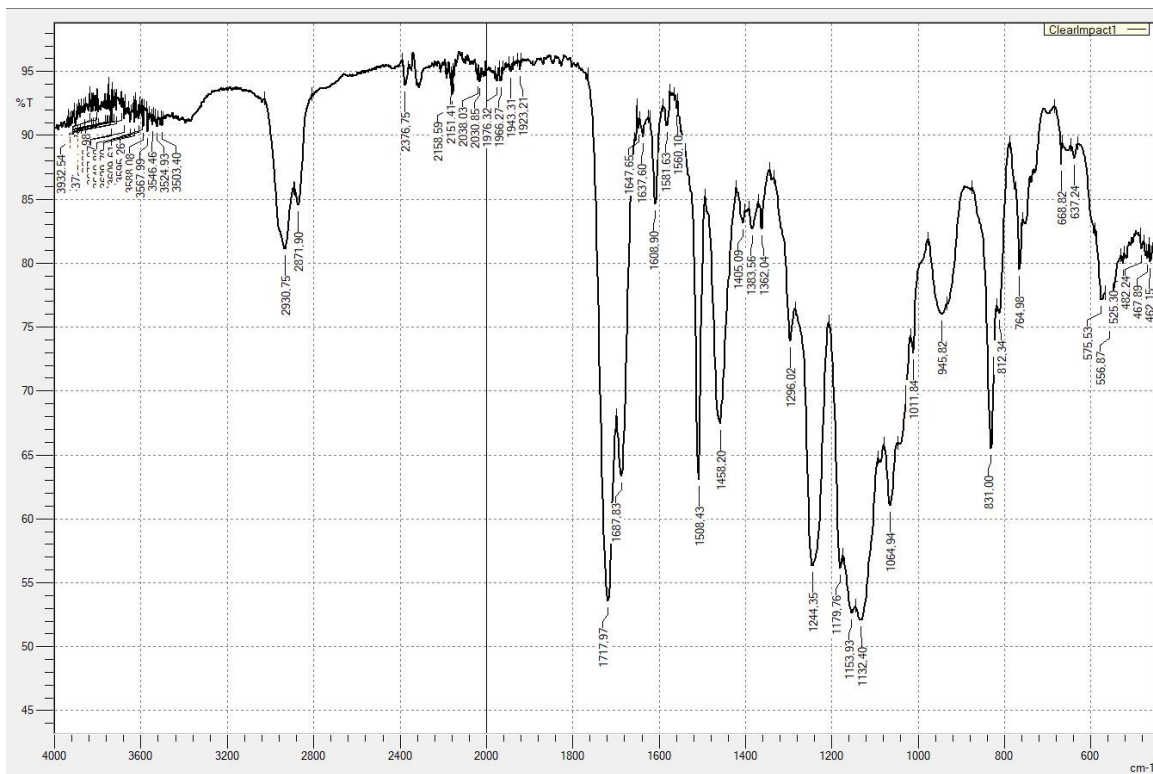
Kuvassa 11 on akrylaatin vertailuspektri otettu Paraloid B72 -mittaus. Toisen vertailuspektrin otin kaksikomponenttisesta epoksiliimasta (Kuva 12). Tarkastelen tässä luvussa erityisesti Liqcreate: Clear impactin ja Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K -spektrejä, koska näissä kahdessa materiaalissa havaittiin suurin muutos ikääntymistestauksen aikana. Muiden materiaalien FTIR-spektrit löytyvät liitteestä 5. Kaikissa materiaaleissa voitiin havaita ikääntymistestin jälkeissä mittauksissa käyrän heikentymistä verrattuna ennen ikäännytyä otettuihin mittauksiin (Kuvat 13, 14 ja 15 sekä Liite 5). Todennäköinen syy tälle on kappaleiden materiaalin kovettuminen ikääntymistestin aikana, mikä vaikeutti laadukkaiden näytteiden ottamista. Tämä näkyy mittauksissa käyrän intensiteetin heikentymisenä.



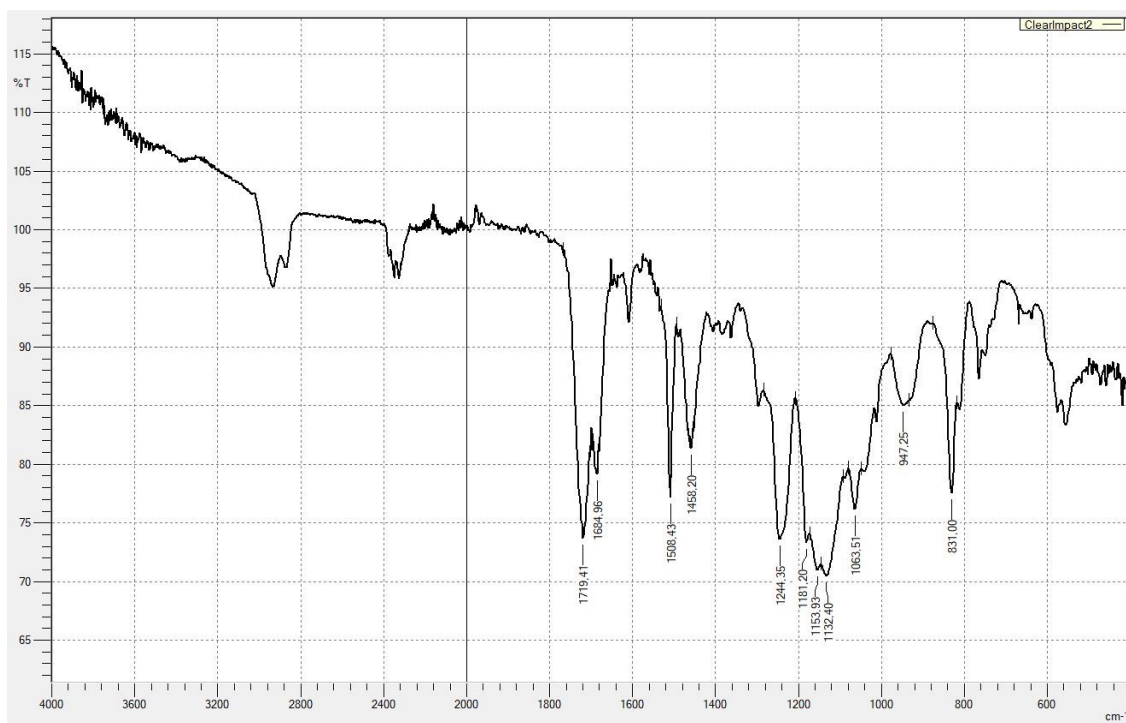
Kuva 11. Paraloid B72 vertailuspektri.



Kuva 12. Epoksiliiman vertailuspektri.



Kuva 14. Liqcreate: Clear Impact -hartsin spektri ennen ikääntymistä.



Kuva 13. Liqcreate: Clear Impact -hartsin spektri ikääntymisen jälkeen.

komponenteista, jossa ei havaittu testeissä vastaavaa kellastumista. Komponentin määrä on vielä merkittävästi suurempi Dental Model Prossa (85 - < 100 %) kuin Clear Impactissa (40 - < 65 %). On mahdollista, että materiaaleissa käytetyt pigmentit aiheuttavat tai estävät materiaalien kellastumista jossain määrin. Pigmenttejä ei kuitenkaan ollut lähtökohtaisesti ilmoitettu tuotteiden komponenteissa, joten tästä ei voida saada varmuutta. Phrozenin Aqua Resin : Grey 4k -hartsin spektri on nähtävissä kuvassa 15. Kuten muissakin materiaaleissa myös tässä mittauksen jälkeinen käyrä on intensiteetiltään heikompi kuin ennen ikäännytystä otetun mittauksen. Myös tämän materiaalin käytä on lähempänä Paraloid B72-käyrää mikä viittaa vahvasti akrylaattipohjaiseen materiaaliin. Käyttö turvallisuus tiedotteessa mainitaan materiaalin pääkomponenteiksi Oxybis(methyl-2,1-ethanediyl) diacrylate (25–50 %) ja Bisfenoli A (25–50 %). Muut komponentit on merkitty liikesalaisuuksiksi. Tässäkään tapauksessa ei mittausten tai käyttöturvallisuustiedotteiden kautta voida saada kattavaa kuvaa materiaalien koostumuksista tai kellastumisen syistä.

Kun tarkastellaan materiaalien spektrejä yhdessä verrokkimittausten ja käyttöturvallisuustiedotteiden kanssa, voidaan saada välttävä kuva materiaalien koostumuksista. Kuitenkin monia komponentteja on merkitty tuotesalaisuuksiksi tai spektrit antavat ristiriitaista tietoa materiaalien koostumuksesta, jolloin mitään täysin varmaa ei voida sanoa materiaalien tarkemmasta koostumuksesta näiden mittausten pohjalta. Tarkempien kemiallisten koostumusten analysoimiseen olisi tarvittu laitteet, joita minulla ei tätä opinnäytetyötä kirjoittaessani ollut mahdollista käyttää. Esimerkiksi kaasukromatografilla olisi voitu saada paljon kattavampaa tietoa materiaalien koostumuksista kuten Ciminon ym, 2018, artikkelissa 3D-printing technologies: Are their materials safe for conservation treatments? on saatu MEX-tulostimien materiaalien osalta.

5.3.3 Oddy-testi

Valmistelin Oddy-testin kaikille kuudelle materiaalille sekä verrokkitestin. Testien luotettavuudesta on kuitenkin epävarmuutta, johtuen siitä, että en onnistunut saamaan testeihin täysin puhdasta lyijyliuskkaa. Käyttämäni lyijy oli XRF-mittauksen perusteella 98 % puhdasta lyijyä. Toinen ongelma testien kohdalla muodostui käytettävissäni olevien testiastioiden rakenteesta (Kuva 16). Kapean pullokaulan takia, testin vaatimien metalliliuskosten asettaminen pulloihin niiden koskematta toisiinsa, oli erittäin vaikeaa. On mahdollista, että pulloja liikuttaessa metalliliuskat liikkuvat ja joutuvat kontaktiin toistensa kanssa.



Kuva 16. Oddy-testissä käytetyn pullon havainnekuva.

Ennen testin aloittamista hioin metalliliuskat, ja puhdistin ne asetonilla. Liuskoihin sidottiin ohut lanka liuskan yläreunassa olevasta reiästä ja ne asetettiin riippumaan pullon kaulasta. Jouduin rikkomaan testattavat materiaalit pieniksi kappaleiksi, jotta sain ne mahtumaan pulloihin. Jokaiseen pulloon asetettiin 4 grammaa testattavaa materiaalia. Laitoin jokaiseen testipulloon pienen lasisen koeputken, johon lisäsin 4 ml deionisoitua vettä ja suljin koeputket puuvillavanutupolla. Testipullot ovat lämpökaapissa +60 celsius asteessa 28 päivän ajan, jonka jälkeen analysoin testin tulokset.

Kun Oddy-testi oli valmistunut 28 päivän jälkeen huomasin harmikseni testien epäonnistuneen. Testiastioissa olleet koeputket olivat täysin tyhjiä vedestä. Lisäksi pullojen kauloille asettamani parafilmikalvot olivat lämmönjohdosta halkeilleet. Todennäköisesti tämän halkeillon, sekä pullonkorkin välissä olleiden lankojen, takia vesi oli päässyt haihtumaan täysin pulloista. Toinen mahdollisuus on myös, että testimateriaalit ovat itsessään imeneet vettä itseensä. Täyttä varmuutta asiasta ei kuitenkaan pystytä saamaan. Tarkistin lämpökaapin 14 päivän jälkeen ja tällöin testipurkkien koeputkissa oli kaikissa vettä. Otin kuitenkin kuvat

metalliliuskoissa (Liite 4) mahdollisia vertailuja varten, jos onnistunut testi saadaan samoilla materiaaleilla joskus tehtyä. Tämän opinnäytetyön kohdalla aika ei valitettavasti riitä testien uusimiseen.

5.4 Tulokset

Ikääntymistestien sekä FTIR-mittauksissa saadut tulokset viittaavat vahvasti siihen että fotopolymeerihartseja voidaan käyttää konservointiin tiettyjen vaatimusten puitteissa. Materiaalien välillä oli merkittäviä eroja varsinkin värin muutoksissa ikääntymisen jälkeen, mutta myös joissain tapauksissa, kuten Phrozenin ABS-like-hartsin kohdalla, materiaalin mittojen muutoksissa. Materiaaleissa voidaan havaita mittausten perusteella selkeästi muutosten olevan nopeita ikääntymistestin aikana. Värin muutokset tapahtuivat kappaleissa joko hyvin voimakkaasti, joka voidaan havaita arvojen muutoksena niin yksittäisellä akselilla kuin Delta E:n korkeana arvona, tai jäivät hyvin vähäisiksi (Delta E:n muutos jäi alle kahden). Lisäksi esimerkiksi Phrozenin Aqua Greyn kohdalla voitiin havaita kappaleiden painon vaihtelua kappaleiden välillä jo tulostusvaiheessa, johon ei tutkimuksissa saatu selkää syytä, mutta todennäköisesti kyseessä on tulostuksen aikana kappaleiden sisään jääneiden ilmakuplien aiheuttama vaihtelu. Jos 3D-tulostusta ja nimenomaisesti VPP-tulostimia halutaan käyttää, on materiaaleille syytä tehdä kattavat testaukset ennen konservointikäyttöön ottamista. Koska kaikissa materiaaleissa värinmuutos tapahtui kuitenkin verrattain nopeasti alle viikon aikana valokaapissa, voidaan lyhyt aikaisella testillä saada jo selkeä kuva materiaalin käyttäytymisestä värin muutosten osalta. On myös hyvä huomioida materiaaleja valitessa, että valmistajien lupaamat ominaisuudet eivät aina pidä paikkaansa, kuten voidaan havaita Liqcreate: Clear Impactin kohdalla, jossa valmistaja lupasi vähäistä kellastumista, mutta materiaali muuttui testatuista voimakkaimmin ja nopeimmin. Tämä puoltaa myös jatkotutkimuksien ja materiaalien testausten tarpeellisuutta ennen käyttöönottopäätöstä.

Materiaalien ikääntymisen tutkimuksessa olisi ollut hyötyä myös pidemmästä testausajasta. Erityisesti kappaleiden mitoissa tapahtuvien muutosten havain-

nointi olisi ollut hyödyllistä. Tämän opinnäytetyön tulokset viittaavat materiaaleissa tapahtuvan mittojen muutokseen ikääntymisen aikana, mutta nyt tuloksista ei voida arvioida miten pitkään ja kuinka voimakkaasti kappaleiden mitat muuttuvat ja pysähtyykö muutos jossain kohtaa kappaleen elinkaarta. Tätä ei kuitenkaan ollut mahdollista toteuttaa tämän opinnäytetyön aikataulussa.

Vaikka selkeitä tuloksia saatiinkin tämän opinnäytetyön testeissä, vaativat materiaalit vielä jatkotutkimuksia. Erityisen hyödyllistä olisi saada tarkempaa tutkimusta fotopolymeerihartsien kemiallisista koostumuksissa esimerkiksi kaasukromatografian avulla. Materiaalien vaihtelevat koostumukset ja valmistajien tuotesalaisuuksien alle piilottamat komponentit luovat haasteita fotopolymeerihartsien tutkimiseen avoimesti, monipuolisesti ja vertailukelpoisesti. Jatkotutkimuksissa olisi aiheellista myös paneutua siihen, miten fotopolymeerihartsit käytätyvät erilaisten konservoinnissa käytettävien liuottimien, maalien ja lakkojen kanssa. Teknologian nopea kehittyminen luo myös haasteita soveltuvuuden arvioimisessa uusien teknologioiden ja materiaalien lisääntyessä.

6 Käytännön sovellukset konservointiin

6.1 Keramiikan konservointi

Keramiikan täydennyskonservoinin tekemisessä 3D-tulostinta käyttäen on etuna perinteisiin konservoinnin menetelmiin nähden se että, konservoitavaan kohteeseen ei tarvitse teoriassa koskea ennen täydennyskappaleen kiinnittämistä.

Konservoitavasta kohteesta voidaan ottaa tarkka 3D-skannaus, jonka pohjalta 3D-ohjelmistolla luodaan täydennettävä kappale. Tällöin konservoitavasta kohteesta ei tarvitse ottaa valumuottia eikä valaa kohteeseen kipsivalua, jotka ovat yleisimpiä keramiikan täydennyskonservoinnissa käytettäviä menetelmiä.

3D-skannauksen käsittelyn ja konservoitavan kohteen ei tarvitse sijaita maantieteellisesti toistensa lähellä. Konservoitavasta kappaleesta voidaan ottaa tarpeeksi tarkka 3D-malli, joka sitten lähetetään henkilölle, jolla on osaamista luoda tarvittava täydennyskappale tämän mallin pohjalta. Täydennyskappaleen

3D-mallin pohjalta luodaan tämän jälkeen Slicer-ohjelmistolla tulostettava malli, joka voidaan tulostaa missä päin maailmaa tahansa sopivalla laitteella ja materiaalilla. Lopuksi konservaattori liittää täydennyskappaleen konservoitavaan kohteeseen. Tällaiset työvaiheet ovat mahdollisia melkein päälle mihin tahansa sopivalle kohteelle, kunhan kohteesta on olemassa tarpeeksi tarkka 3D-skannaus.

Keramiikan täydennyskonservoinnista 3D-tulostuksen avulla on jo saatu hyviä tuloksia esimerkiksi posliinin konservoinnissa. Zhoun, Aura-Castron ja Nebot Diazin (2023.) tutkimuksessa *3D Printing Technology and Its Application in the Conservation and Restoration of Porcelain* käydään läpi 3D-tulostuksen prosesseja ja niiden hyödyntämistä posliinin konservointiin. Tutkimuksessa onnistuttiin tuottamaan 3D-skannauksen ja 3D-tulostuksena avulla posliiniseen kulhoon täydennys Tutkimuksessa käytettiin kahta tulostintä, MEX- ja VPP-tulostinta, jotta voitiin vertailla eri tekniikoiden eroja ja vahvuuksia. Tutkimuksessa valittiin täydennyksen materiaaliksi MEX-tulostimella tulostettu PLA-filamentti, joka sisälsi keraamisia partikkeleja. (Zhou, Aura-Castron & Nebot Diaz 2023.) Valitettavasti tutkimuksessa ei käyty tarkemmin läpi millaisella tulostustarkkuudella lopullinen täydennys tuotettiin. Lisäksi tutkimuksessa ei käsitelty materiaalien soveltuvuutta tai turvallisuutta museokohteen näkökulmasta. Muissa tutkimuksissa on saatu viitteitä, etteivät kaikki MEX-tulostuksessa käytetyt materiaalit ole turvallisia museokohteille, ja kuten aikaisemmin olen todennut, fotopolymeerien kohdalla tutkimusta on vielä vähemmän, jos ollenkaan. Varsinkin PLA-tulosteiden kohdalla on todettu mahdollista turpoamista (eng. *swelling*) niiden altistuessa vedelle, jolloin tulostettu kappale mahdollisesti vahingoittaa konservoitua kohdetta (Proiakakis 2006, viitannut Cimino ym. 2018). Materiaaleja valittaessa onkin hyvä tiedostaa mahdolliset vaarat, joita kohteille voi aiheutua niiden käytöstä.

Käyn lyhyesti läpi käytännön kokeen, joka toteutettiin yhdessä Kokoelma- ja konservointikeskuksen kanssa. Konservoitavina kohteina oli kaksi Gråharuna-hylystä nostettua korkeapolttoista keraamista upokasta. Upokkaat olivat osa suurempaa sarjaa, joka koostui useasta yli 140 upokasta käsittävästä kokonaisuudesta.

Nämä kaksi konservoitavaa upokasta olivat vaurioituneita ja niistä molemmista puuttui kappale upokkaan yläreunasta (Kuva 17 ja Kuva 18). Skannasin molemmat upokkaat 3Dmakerspron Seal Lite 3D-skannerilla, jolla sain muodostettua kappaleista pistepilven. Valmistaja ilmoitti Seal Lite 3D-skannerille tarkkuudeksi 0,02 mm ja resoluutioksi 0,07 mm. Laite itsessään on edullinen kuluttajakäyttöön tarkoitettu skanneri, joka maksoi opinnäytetyön kirjoittamishetkellä 330 € suoraan valmistajalta. Käsittelin 3D-malleja tämän jälkeen Blender-ohjelmistossa, joka on ilmainen avoimen lähdekoodin 3D-mallinnus -ohjelma. Sain luotua ohjelman avulla kappaleiden puuttuvista kohdista 3D-mallit. Kappaleiden täydennysten tuottaminen Blender-ohjelmistossa tuotti minulle aluksi

suuria vaikeuksia. Kuitenkin tutustuttuani erilaisiin ohjeisiin ja opetusvideoihin, löysin tavan tuottaa tarvittavat täydennykset ohjelmiston avulla hyvinkin yksinkertaisesti ja nopeasti. Kuvassa 19 näkyvät 3D-mallinnetut täytekkappaleet CHITUBOX-ohjelmistossa. Malleja on tuettu ohjelmistossa tulostusta varten.

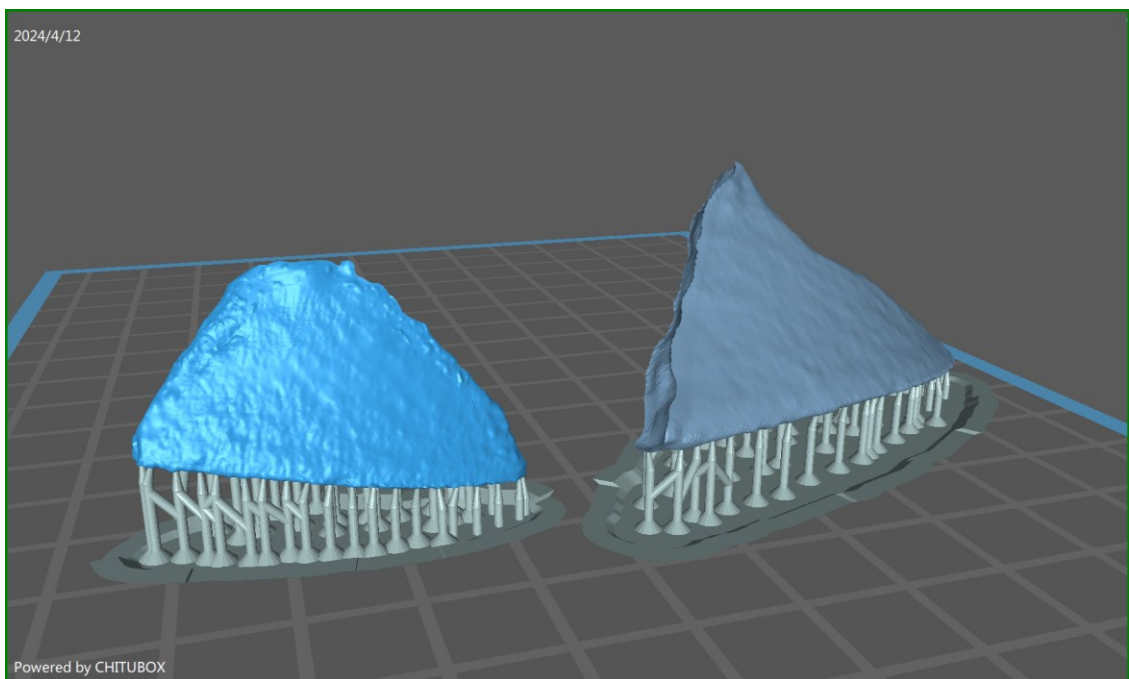


Kuva 18. Pienempi upokas ennen täydennystä.

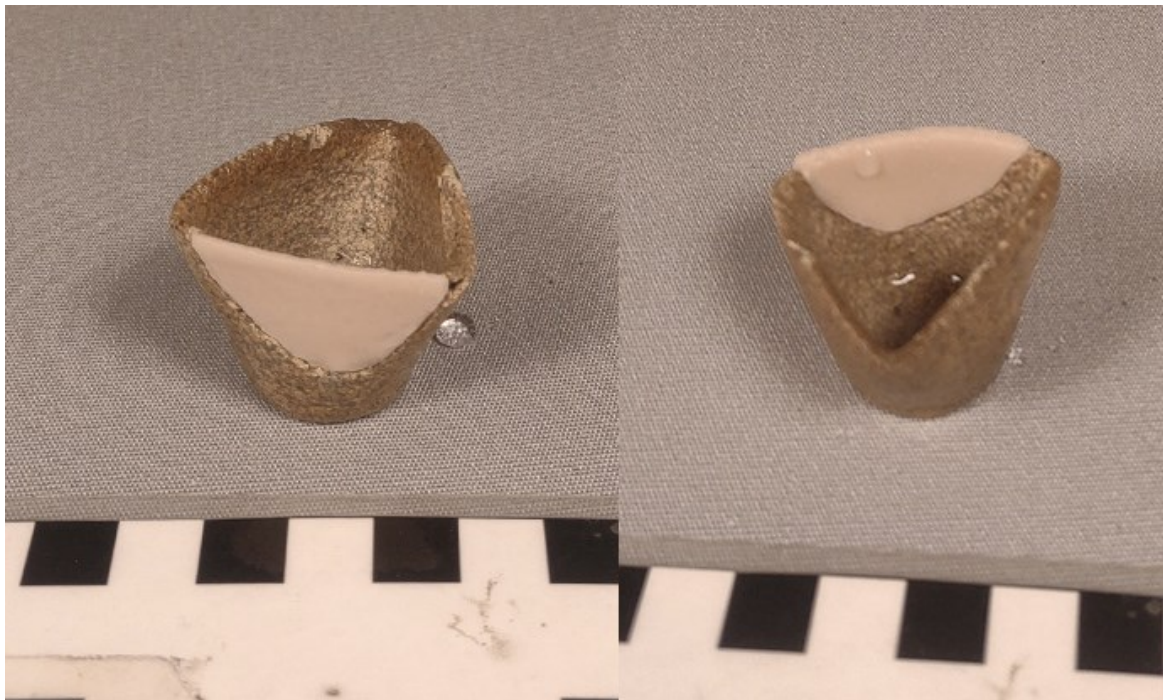


Kuva 17. Suurempi upokas ennen täydennystä.

Tulostin jokaista kappaletta tämän jälkeen kolmessa eri koossa. Yhden normaalkoossa, yhden 101 % ja 102 % suurennuksena alkuperäisestä. Tein tulostuksen kolmella eri koolla, jotta voidaan saada kuva miten mahdollinen materiaalien kutistuminen vaikuttaa kappaleen sopivuuteen. Käytin tulostamiseen Formfutura: Dental LCD Resin Model Gypsum Peach -hartsia ja käytin samoja prosessiparametreja kuin aikaisemmin ikääntymisestä varten tulostamilleni kappaleille (ks. Taulukko 1). Tulosteiden kohdalla sain ilahtua merkittävästi koska vastoin odotuksiani 100 % -kappaleet sopivat upokkaisiin erinomaisesti. Kuvassa 20 ja 21 on kuvattu molemmat upokkaat täydennystulosteineen sekä edestä että takaa.



Kuva 19. Täydennyskappaleet tuettuina tulostusta varten. Kuvankaappaus CHITUBOX-ohjelmistosta.



Kuva 20. Pienempi upokas täydennyksillä.



Kuva 21. Suurempi upokas täydennyksellä.

Tulosteiden ja upokkaan väliin jäi joissain kohdissa pieni rako. Kuitenkin täydennyksiä asettaessani paikoilleen pystyin helposti havaitsemaan kohdan, jossa tuloste asettui paikoilleen upokkaan leikkuupintaa vasten. Tulostetut kappaleet pysyivät paikoillaan ilman erillistä kiinnitystä, esimerkiksi liimaamalla. Onkin

mahdollista, ettei tulosteita kiinnitetä kohteisiin pysyvästi, vaan ne asetetaan kappaleisiin vain mahdollisten näyttelyiden ajaksi.

Vaikka tiesin testejä aloittaessani, että vastaavia tutkimuksia keramiikan täydennyskonservointiin oli tehty jo aikaisemmin, ovat tulokset mielestäni merkittäviä tekniikan soveltuvuuden ja saavutettavuuden kannalta. Tulokset osoittavat, ettei keramiikantäydennyskonservointiin välttämättä tarvita hyvin korkeatasoisia 3D-skannereita ja 3D-tulostimia, vaan työ on mahdollista suorittaa myös edullisemmillä kuluttajakäyttöön tarkoitetuilla laitteilla. Tämä edistää näiden teknologioiden saavutettavuutta myös museoille, joilla ei muutoin olisi varaa kalliimpiin vaihtoehtoihin. Upokkaiden kohdalla korostuu myös tekniikan hyöty siinä, että konservoitaviin kohteisiin pystyttiin tuottamaan täydennykset nopeasti ja tehokkaasti, vaikka kohteiden suolanpoisto oli vielä skannauksen aikaan kesken. Jos kohteille olisi haluttu tuottaa täydennykset perinteisillä menetelmillä, olisi konservointiin jouduttu käyttämään huomattavasti enemmän aikaa, kun muottien ja täydennysten tekeminen olisi voitu aloittaa vasta suolanpoiston ja kuivauksen jälkeen.

6.2 Tukirakenteet konservointiin

Konservoinnissa voidaan tarvita erilaisia tukirakenteita kohteille niin konservoinnin aikana, sekä näyttelyissä että pitkäaikaissäilytyksessä. 3D-tulostus antaa mahdollisuudet tuottaa tukirakenteita yhdessä 3D-skannauksen kanssa. Menetelmän etuna on kappaleiden tuottaminen ilman että alkuperäiseen kohteeseen tarvitsee koskea ennen tukirakenteen liittämistä. Lisäksi 3D-skannauksen yhteydessä kohteesta saadaan valmis 3D-malli, jota voidaan käyttää myös kohteen dokumentoimiseen tai muihin tarkoituksiin, esimerkiksi 3D-tulostettujen kopioiden valmistamiseen.

Joskus konservoinnin kohteet ovat erittäin hauraita ja vaativat erityisen varovasta käsittelyä. Tällöin kohteelle voi olla vaikea valmistaa tukirakennetta tarkoihin mittoihin. 3D-skannauksen avulla kohteeseen koskemista voidaan vält-

tää, mutta samalla saada kuitenkin hyvin mittatarkka malli, jonka avulla tukirakenteet voidaan tuottaa 3D-tulostuksella. Haasteena menetelmässä on 3D-tulostuksen ja 3D-skannauksen monimutkaisten prosessien ymmärtäminen. Lisäksi 3D-mallin pohjalta luotavien tukirakenteiden luominen vaatii ymmärrystä 3D-ohjelmien käytöstä. Parhaita tuloksia saavutettaisiin yhteistyössä konservattorin ja 3D-teknologioihin erikoistuneiden tahojen toimiessa yhdessä, jolloin kaikkien osapuolten näkökulmat ja osaaminen voidaan hyödyntää parhaiten.

6.3 Nykytaiteen konservointi

3D-tulostusta voi olla ratkaisu myös nykytaiteen konservoinnin ongelmiin. Modernissa ja nykytaiteessa korostuu usein modernien ja perinteistä poikkeavien materiaalien ja menetelmien käyttö (Heinonen & Lahti 1996, viitannut Huovimaa 2002. 39). 3D-tulostuksella voitaisiin tuottaa taiteen konservointiin kappaleita ja osia, joiden saatavuus tai valmistaminen ei syystä tai toisesta ole enää mahdollista. Ongelmana 3D-tulostuksen käytössä voidaan nähdä, etteivät käytetyt materiaalit aina vastaa alkuperäisiä tai ovat ominaisuuksiltaan muutoin erilaisia alkuperäiseen nähden. Kuitenkin 3D-tulostuksen hyvin laaja erilaisten käytettävien materiaalien lista antaa hyvät mahdollisuudet löytää kulloiseenkin tarpeeseen soveltuvan materiaalin.

Esimerkiksi Jiri Geller, *Maailmojen ottelu (The Battle of the Worlds)* (2000) teoksen konservoinnissa teokseen tuotettiin uusia elementtejä, kuten pelaajahahmoja vanhojen rikkoutuneiden tilalle. Elementit toteutettiin olemassa olevien kappaleiden avulla tuottamalla näistä silikonimuotit, joilla uudet elementit valettiin. (Hämäläinen 2020. 20–27.) Teoksen konservoinnissa olisi voitu myös mahdollisesti 3D-skannata pelaajahahmot ja tulostaa uusia hahmoja näiden mallien pohjalta. Tällöin olisi välttytty vanhojen hahmojen käyttämisestä muottien valmistamiseen. Vaihtoehtoisesti muottien valmistamiseen olisi voitu käyttää 3D-tulostettuja hahmoja, jolloin uudet hahmot olisi pystytty tuottamaan samoista materiaaleista vanhojen hahmojen kanssa. Kuten aiemmin tämän luvun esimerkit

osoittavat, 3D-tulostuksen suurimpana etuna onkin kappaleiden tuottaminen hyvin vähäisellä alkuperäiseen kappaleeseen koskemisella verrattuna esimerkiksi juuri silikonimuotteihin tai muihin valumenetelmiin.

Lisäksi 3D-tulostuksen yleistyessä myös taitelijoiden suosimana menetelmänä, on tärkeää ymmärtää menetelmällä tuotettujen kappaleiden ikääntymistä ja ominaisuuksia. Ikääntymisen ymmärtäminen on erityisen tärkeää konservoinnin näkökulmasta, jotta 3D-tulostetuille museokohteille ja taideteoksille voidaan valita mahdollisimman hyvät säilytys- ja konservointimenetelmät.

6.4 Saavutettavuuden edistäminen 3D-tulosteilla

3D-tulosteita voidaan käyttää myös edesauttamaan näkövammaisten positivistista museokokemusta, luomalla museoesineistä 3D-tulosteita, joita museovieraat saavat vapaasti koskea ja tunnustella. SLA-tulosteet eivät kuitenkaan ole tähän tarkoitukseen ideaalisimpia laitteita materiaalien rajoittuneisuudesta johtuen. FDM-tulostimien filamenteilla on paljon laajempi määrä erilaisia materiaaleja, joilla voidaan päästä lähemmäs alkuperäisen kappaleen pinnan tuntua. SLA-tulosteiden etuna on kuitenkin niiden tarkkuus, jolloin kappaleen pintarakenteen toistettavuus on parempi.

Saavutettavuutta voidaan edistää myös tuottamalla museoiden kokoelmissa olevista kohteista 3D-malli, jonka avulla voidaan tulostaa kopioita alkuperäisestä kohteesta. Tätä kopiota on siten mahdollista käyttää monipuolisesti erilaisiin käyttötarkoituksiin. Monet museot ovat digitoineet kokoelmiaan 3D-skannauksen avulla muun muassa Sketchfab-verkkoalustalle, josta mallit ovat vapaasti saatavilla ja ladattavissa kenen tahansa käyttöön. (Natural History Museum of the Valencia University i.a; Turun museokeskus i.a; British museum i.a.) Näitä malleja on myös mahdollista tulostaa omaan käyttöön 3D-tulostimilla. Koska mallit ovat julkisesti saatavilla, se tekee mahdolliseksi kokoelmissa olevien kohteiden tuomisen uudella tavalla kiinnostuneiden saatavalle. Tulostettu malli tuo uusia mahdollisuuksia museokävijöille, kun museokohdetta voi koskea ja tunnustella mallin kautta. Vaikka alkuperäisen kohteen tekstuuria ja painoa

on vaikea jäljitellä, ei museo vierailta normaalisti ole mahdollista tutusta kohteisiin kosketuksen kautta.

Rachel Fay-Leino mainitsee opinnäytetyössään *3D Imaging in Cultural Heritage A Conservators Point of View* harvinaisesta diptyykistä, jonka puoliskot olivat päätyneet kahteen erilliseen museoon: toinen Cardiffiin Walesiin ja toinen Liverpooliin Englantiin. Teoksen lainauksen yhteydessä Liverpoolin kappaleesta tuotettiin 3D-skannauksen avulla 3D-tuloste, joka voidaan esittää alkuperäisen kohteen yhteydessä teoslainan päätyttyä. (Rutland and La Pensée 2011, Viitanut Fay-Leino 2016, 16) Diptyykistä 3D-tulostuksella tuotettu kopio toimii hyvänä esimerkkinä, miten teosten saatavuutta voidaan edistää museoissa. 3D-tulostuksen mahdollisuuksia olisikin hyvä pohtia esimerkiksi repatriaation kautta. Olisiko museoilla mahdollisuuksia palauttaa kokoelmissaan olevia kohteita niiden alkuperäisille omistajilleen ja säilyttää itsellään 3D-skannaukset kohteista? Tällöin 3D-mallin avulla voitaisiin tuottaa 3D-tulostuksen avulla kopioita näyttelyihin tai tutkimuskäyttöön.

7 Yhteenveto ja johtopäätökset

Opinnäytetyössä käsittelin 3D-tulostuksen yleisiä periaatteita, materiaalien monimuotoisuutta ja soveltuvuutta konservoinnin näkökulmasta. Keskityin työssä erityisesti fotopolymeerihartseihin ja niitä käyttäviin 3D-tulostuksen menetelmiin. Ikääntymistestien avulla saatiin arvokasta tietoa materiaaleissa tapahtuvista värien muutoksista. Testeissä voitiin havainnoida muutosten tapahtuvan yleisesti materiaaleissa ikääntymistestin aikana hyvin nopeasti ja olevan joko erittäin voimakkaita tai hyvin maltillisia. Tämän tiedon valossa voidaan sanoa lyhyenkin ikääntymistestin antavan kattavasti tietoa materiaalien käyttäytymisestä. Käytännön sovellutuksista konservointiin saatiin hyviä myös lupaavia tuloksia. Upokkaille tehdyt täydennykset antavat viitteitä, että 3D-skannauksen voi suorittaa myös edullisemmilla kuluttajakäyttöön tarkoitettulla laitteella. Kuitenkin on hyvä huomioida teknologioiden vaativan osaamista ohjelmien ja laitteiden käyttöön, minkä takia yhteistyöllä eri ammattiryhmien välillä voidaan saavuttaa parhaita mahdollisia tuloksia.

Opinnäytetyössä onnistuttiin saamaan monipuolisesti tietoa fotopolymeerihartsien ikääntymisestä. Vaikka mitään tarkkaa yhteistä tekijää ei pystytty määrittelemään fotopolymeerien ikääntymisessä, on tieto materiaalien vaihtelevista ikääntymisominaisuuksista itsessään jo tärkeää. Ikääntymistesteillä ja materiaalitutkimuksella saatiin arvokasta tietoa fotopolymeerihartsien käyttäytymisestä niiden altistuessa valolle. Tutkimusten pohjalta voidaan todeta materiaalien käyttäytyvän ominaisuuksiltaan mahdollisesti hyvinkin vaihtelevasti. Materiaalien erilaiset ominaisuudet vaikuttavat niiden käytettävyyteen ja soveltuvuuteen konservoinnissa. Materiaalien ja tekniikoiden tuntemus on erityisen tärkeää silloin, kun 3D-tulostusta halutaan käyttää museokohteiden kanssa pitempiä ajankaksoja, esimerkiksi juuri keramiikan täydennyskonservoinnissa. Pelkästään värimuutoksilla on merkittävää vaikutusta siihen, kuinka usein konservointi on uusittava. Kestävän kehityksen kannalta materiaalien ikääntymisen tunteminen antaa valmiuksia suunnitella kohteiden konservointia pitkäjänteisesti ja pidemmälle ajalle. Tulosten pohjalta voidaankin todeta, että ennen 3D-tulostuksen käyttämistä käytännön konservoinnissa, olisi materiaalien testaaminen perusteltua jo esineturvallisuutta ja kestäväää kehitystä ajatellen.

Vaikka työssä tehtiin virhe verrokkikappaleiden mittausten laiminlyöntinä, ei virhe loppujen lopuksi ole työn tulosten kannalta merkittävä. Suurimmat vaikeudet työn kannalta syntyivät luotettavien ja ajantasaisten lähdemateriaalien puutteesta. Teknologian nopea kehitys on aiheuttanut sen, että esimerkiksi käyttämäni 3D-tulostimen teknologiaa ei mainittu osassa käyttämissäni lähteissä ollenkaan, vaikka nämä lähteet, olivat opinnäytetyötä kirjoittaessani verrattain tuoreita, vuosilta 2018–2020. Tämän takia tekniikoiden analyysi ja teoriaosuus jäivät näiltä osin hieman puutteellisiksi. Lisäksi koska työn rajausta ajatellen ei ollut perusteltua käydä läpi kaikkia 3D-tekniikoita, jää näiden käytettävyys konservoinnin näkökulmasta vajavaiseksi. Myöskään fotopolymeerihartseista ei löytynyt kunnollista vertaistutkimusta, johon tuloksia olisi pystytty vertaamaan. Tämän takia jatkotutkimusten tarpeellisuus korostuu entisestään.

Jatkotutkimuksista olisi selkeästi hyötyä niin materiaalien ikääntymisen, niiden koostumuksen ja muiden ominaisuuksien osalta. Ikääntymistesteissä ei tässä

tutkimuksessa pystytty havainnoimaan materiaalien rakenteen ja kestävyysmuutosta, jolla voi olla merkitystä konservoinnin menetelmiä valittaessa. Esimerkiksi 3D-tulostetuissa tukirakenteissa olisi erityisen tärkeää tietää materiaalien mahdollisesta heikkenemisestä ajan myötä. Materiaalien koostumuksen tarkasta arvioinnista olisi hyötyä pohdittaessa ikääntymisen ja värinmuutosten syitä, sekä analysoitaessa materiaaleja esineturvallisuuden kautta. Kaasukromatografitutkimuksilla voitaisiin saada kattavaa kuvaa materiaalien komponenteista ja mahdollisista VOC-päästöistä. Myös materiaalien käyttäytymistä kosteudelle altistuessa olisi syytä tutkia. Vaikka museoissa ja säilytystiloissa kosteus on minimaalista, on vaara silti olemassa. Materiaalien hygroskooppisuuden analysointi ja mahdollisten fysikaalisten muutosten tutkiminen, antaisi mahdollisuuden arvioida niiden soveltuvuutta konservointiin vielä paremmin. Lisäksi kun 3D-tulostus yleistyy ja kehittyy tulevaisuudessa, pakottaa se arvioimaan myös materiaalien soveltuvuutta ja käytettävyyttä konservoinnin näkökulmasta uudelleen. Valitettavasti teknologian nopea kehitys luo haasteita laadukkaan ja pitkäjänteisen tutkimuksen tekemiselle aiheesta.

Lähteet

3Djak i.a. a. 3D-tulostimen ostaminen - mitä pitäisi ottaa huomioon, Kattava opas 3D-tulostuksen aloittelijoille. Verkkosivu. <https://www.3djake.fi/info/ohje-kirja/3d-tulostimen-ostaminen-mitae-pitaeisi-ottaa-huomioon> (viitattu 11.5.2024)

3Djake i.a b. Phrozen: Water-Washable Resin – Black. tuotesivu. <https://www.3djake.com/phrozen/water-washable-resin-black> (viitattu 11.5.2024)

AIC Wiki 2024. Oddy Test. Verkkosivu. https://www.conservation-wiki.com/wiki/Oddy_Test (viitattu 11.5.2024)

Azimi, Parham & Zhao, Dan & Pouzet, Claire, Crain, Neil E & Stephens, Brent 2016. *Environmental Science & Technology* 2016 50 (3), 1260-1268 <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04983> (viitattu 11.5.2024)

Bagheri, Ali & Jin Jianyong 2019. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019 1 (4) 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165> (viitattu 11.5.2024)

Bochnia, Jerzy 2023. A Study of the mechanical properties of naturally aged photopolymers printed using the PJM technology. *Materials*. 2023; 16(1):400. <https://doi.org/10.3390/ma16010400> (viitattu 11.5.2024)

Bowers, Lauren N. & Rampara, Anand C. & Roach, Katherine A. & Knepp, Alycia K. & Arnold Elizabeth D. & Steaniak Aleksandr B. & M. Virji Abbas, 2022. Comparison of product safety data sheet ingredient lists with skin irritants and sensitizers present in a convenience sample of light-curing resins used in additive manufacturing. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. Volume 133. 2022. 105198. ISSN 0273-2300. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2022.105198>. (viitattu 11.5.2024)

Cimino, D & Rollo, G & Zanetti, M & Bracco, P 2018. 3d printing technologies: are their materials safe for conservation treatments? *IOP Conference series. Materials science and engineering*. 364 012029. DOI 10.1088/1757-899X/364/1/012029 (viitattu 11.5.2024)

Fay-Leino, Rachel 2016. 3D Imaging in cultural heritage, a conservators point of view. *Opinnäytetyö*. Helsinki. Metropolian ammattikorkeakoulu, konservoinnintutkinto-ohjelma. <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2016060211509> (viitattu 11.5.2024)

Finn Jack 2021. How is color measured? Calculating Delta E. verkkosivu. Alpoli. <https://www.alpoli-america.com/blog/how-is-color-measured-calculating-delta-e/> (viitattu 11.5.2024)

Formfutura 2023. Dental LCD resin – model – gypsum peach – gypsum white. Käyttöturvallisuustiedote. verkkosivu. <https://formfutura.sharepoint.com/sites/downloads/Shared%20Documents/Forms/AllItems.aspx?ga=1&id=%2Fsites%2Fdownloads%2FShared%20Documents%2FDownloads%20Server%2FMaterials%2FResins%2FDental%20LCD%20Series%2FData%20Sheets%20and%20Declarations&viewid=2c9648b9%2D9666%2D45d4%2Da59a%2D32077bd10762> (viitattu 21.4.2023)

Formfutura i.a. Dental LCD series model resin. tuotesivu. <https://formfutura.com/product/dental-lcd-series-model-resin/> (viitattu 11.5.2024)

Gibson, Ian & Rosen, David & Stucker, Brent & Khorasani, Mahyar 2021, *Additive manufacturing technologies*, 2021, Switzerland AG, Springer nature

Horvath, Joan & Cameron, Rich 2018. *Mastering 3D printing in the classroom, library, and lab*. Kalifornia, USA: Apress.

Huovinmaa, Kati 2002. Eritteistä etiikkaan, Nykyaikaisen vaikutus taidekonservattorin rooliin. Pro gradu -tutkielma. Helsinki. Helsingin yliopisto. Humanistinen tiedekunta. <http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe20031003> (viitattu 11.5.2024)

Hämäläinen, Karoliina 2020. Jiri Geller, Maailmojen ottelu (The Battle of the Worlds) (2000) Taustatutkimus konservointityön perustana. Opinnäytetyö. Helsinki. Metropolian ammattikorkeakoulu, konservoinnintutkinto-ohjelma. <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2020090520131> (viitattu 11.5.2024)

Jordan, John 2019. 3D Printing. Massachusetts, USA: The MIT Press

Ligon, Samuel Clark & Liska, Robert & Stampfl, Jürgen & Gurr, Matthias & Mülhaupt, Rolf 2017. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. Chemical Reviews 2017 117 (15), 10212-10290 DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00074 (viitattu 11.5.2024)

Liqcreate 2021a. Clear Impact. Käyttöturvallisuustiedote. latauslinkki. <https://www.matterhackers.com/r/9OQFdh> (viitattu 11.5.2024)

Liqcreate 2021b. Dental model pro grey. käyttöturvallisuustiedote. latauslinkkin <https://www.matterhackers.com/r/8dH7wP> (viitattu 11.5.2024)

Liqcreate a i.a. tuotesivu. <https://www.liqcreate.com/products/#dental> (viitattu 11.5.2024)

Liqcreate i.a. b. Dental model pro grey. tuotesivu. <https://www.liqcreate.com/product/dental-model-pro-grey/> (viitattu 11.5.2024)

Liqcreate i.a.c. Clear Impact. tuotesivu. <https://www.liqcreate.com/product/clear-impact/> (viitattu 11.5.2024)

Maria, Higuera & Collado-Montero, Francisco José & Medina, Víctor Jesús 2023. Colorimetric evaluation of 3D printing polymers exposed to accelerated aging for Cultural Heritage applications. Color Research and Application. 48 (3) 283–295. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/col.22846> (viitattu 11.5.2024)

Moiin 2022. FlexClear. Käyttöturvallisuustiedote. Latauslinkki https://www.moiin-resins.com/wp-content/uploads/2022/10/MSDS_MOIIN-Flex-Clear_023623-AB_EN_DDE.pdf (viitattu 11.5.2024)

Moiin i.a. Flex clear. tuotesivu. <https://www.moiin-resins.com/material/moiin-flex-clear-en/> (viitattu 11.5.2024)

Natural history museum of the Valencia university i.a. The MUVHN 3D collections. Verkkosivu. <https://www.uv.es/uvweb/natural-history-museum/en/collections/muvhn-3d-collections-1286348688102.html#> (viitattu 11.5.2024)

Parent, Matteo 2023. Liquid + Light = Magic DLP vs LCD 3D Printer: The Main Differences, Verkkootikkeli. All3dp. <https://all3dp.com/2/lcd-vs-dlp-3d-printing-technologies-compared/> (viitattu 11.5.2024)

Phrozen 2023a. ABS-like White Käyttöturvallisuustiedote. lataussivu. https://cdn.shopify.com/s/files/1/0436/6965/1618/files/SDS_ABSlike_MatteGray.pdf?v=1686222897 (viitattu 11.5.2024)

Phrozen 2023b. Aqua Grey 4k. Käyttöturvallisuustiedote. lataussivu. https://cdn.shopify.com/s/files/1/0436/6965/1618/files/SDS_AquaGrey_4K.pdf?v=1686222901 (viitattu 11.5.2024)

Phrozen 2023c. Water-Washable Rapid Black. käyttöturvallisuustiedote. lataussivu. https://cdn.shopify.com/s/files/1/0436/6965/1618/files/SDS_WW_Rapid_Black.pdf?v=1686222902 (viitattu 11.5.2024)

Phrozen i.a.a. ABS-like resin. tuotesivu. <https://phrozen3d.com/products/abs-like-resin> (viitattu 11.5.2024)

Phrozen i.a.b. Aqua 4K 3D printing resin. tuotesivu. <https://phrozen3d.com/products/aqua-4k-resin> (viitattu 11.5.2024)

Phrozen i.a.c. Water-washable 3D printing resin. tuotesivu. <https://phrozen3d.com/products/water-washable-resin> (viitattu 11.5.2024)

Parenti, Matteo 2022. 3D Printing & Safety: All You Need to Know to Print Safely. Verkkosivu. All3dp <https://all3dp.com/2/3d-printing-safety-simply-explained/> (viitattu 11.5.2024)

Philips Ken 2023. What Is CIELAB Color Space? Artikkel. <https://www.hunterlab.com/blog/what-is-cielab-color-space/> (viitattu 11.5.2024)

Puttonen, Tuomas & Salmi, Mika & Partanen, Jouni 2021. Mechanical properties and fracture characterization of additive manufacturing polyamide 12 after accelerated weathering. Polymer Testing, Volume 104, 2021, 107376, ISSN 0142-9418, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107376>. (viitattu 11.5.2024)

SFS-EN ISO/ASTM 52900:2021 2021. Lisäävä valmistus. Yleiset periaatteet. Perusteet ja sanasto. Helsinki: Suomen standardoimisliitto.

SFS-EN ISO 4582:2017 2017. Plastics — Determination of changes in colour and variations in properties after exposure to glass-filtered solar radiation, natural weathering or laboratory radiation sources. Helsinki. Suomen standardoimisliitto.

SFS-EN ISO 4892-2:2013/A1:2021:en 2021. Plastics. Methods of exposure to laboratory light sources. Part 2: Xenon-arc lamps. Amendment 1: Classification of daylight filters (ISO 4892-2:2013/Amd 1:2021. Helsinki: Suomen standardoimisliitto.

Terveyden ja hyvinvoinnin laitos 2023, Bisfenoli A, verkkosivu. <https://thl.fi/aiheet/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/bisfenoli-a> (viitattu 11.5.2024)

The British museum i.a. Sketcfab. verkkosivu. <https://sketchfab.com/britishmuseum> (viitattu 11.5.2024)

Turun museokeskus i.a. Sketcfab. verkkosivu <https://sketchfab.com/turunmuseokeskus> (viitattu 11.5.2024)

Zhou, Y. & Aura-Castro, E. & Nebot Díaz, E. 2023. 3D PRINTING TECHNOLOGY AND ITS APPLICATION IN THE CONSERVATION AND RESTORATION OF PORCELAIN. ISPRS Ann. Photogramm. Remote Sens. Spatial Inf. Sci., X-M-1-2023, 301–307, <https://doi.org/10.5194/isprs-annals-X-M-1-2023-301-2023> (viitattu 11.5.2024)

Zongheng3d, 2022. 3D Printer Technology: What are the SLA, DLP and LCD? Verkkosivu. <https://www.zongheng3d.com/what-are-sla-dlp-and-lcd/> (viitattu 11.5.2024)

Liitteet

Liite 1 Mitat ja painot

Kappaleiden ja verrokkikappaleiden painot testien aikana. Muutos-% on laskettu kaavalla $\frac{x_0 - x_a}{x_0} * 100\%$, jossa (x_0) on arvo ennen ikäännytystä ja (x_a) ikäännytyksen jälkeen. Laskukaavan takia kappaleiden kasvu näkyy negatiivisen prosenttilukuna. Huomionarvoista on että aikaisemmassa taulukossa luvut on ilmoitettu päinvastaisesti selkeyden vuoksi. Taulukko 7–12 ovat kuukauden testistä ja 13–14 ovat yhden viikon testistä

Taulukko 7. Formfutura: Dental LCD Resin Model Gypsum Peach. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	16.helmi	54,09	54,17	3,96	19,92/19,92	12,09
	22.helmi	53,98	54,07	3,93	19,91/19,88	12,01
	29.helmi	54,04	54,14	3,96	19,92/19,86	12,01
	7.maalis	54	54,07	3,96	19,93/19,96	12,01
x_a	14.maalis	53,97	54,08	3,93	19,88/19,86	12
	Muutos-%	0,22 %	0,17 %	0,76 %	0,20 % / 0,30 %	0,74 %
Kappale 2	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	16.helmi	54,2	54,31	3,87	20,02/19,99	12,08
	22.helmi	54,08	54,24	3,86	19,94/19,94	12,05
	29.helmi	54,11	54,27	3,94	19,94/19,98	12,02
	7.maalis	54,07	54,25	3,95	19,96/20,00	12,02

x_a	14.maa- lis	54,08	54,25	3,9	19,97/19,99	12,02
	Muutos- %	0,22 %	0,11 %	0,78 %	0,25 % / 0 %	0,50 %
Verrokki	14.maa- lis	54,17	54,16	4,02	19,91/20,04	12,33

Taulukko 8. Liqcreate: Dental Model Pro Grey. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu le- veyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x₀	16.helmi	54,38	54,28	3,62	20,16/20,04	11,35
	22.helmi	54,29	54,2	3,74	20,01/20,01	11,28
	29.helmi	54,36	54,29	3,7	19,99/20,03	11,28
	7.maalis	54,29	54,22	3,75	19,98/20,03	11,27
x_a	14.maa- lis	54,29	54,21	3,74	19,96/19,98	11,28
Verrokki	Muutos- %	0,17 %	0,13 %	-3,30 %	0,99 % / 0,3 %	0,62 %
Kappale 2	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu le- veyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x₀	16.helmi	54,25	54,19	3,69	19,94/20,40	11,26
	22.helmi	54,2	54,08	3,71	19,92/19,90	11,24
	29.helmi	54,17	54,11	3,75	19,92/19,95	11,22
	7.maalis	54,23	54,09	3,76	19,95/19,93	11,22
x_a	14.maa- lis	54,16	54,1	3,75	19,94/19,98	11,22
	Muutos- %	0,17 %	0,17 %	-1,63 %	0 % / 2,1 %	0,36 %

Verrokki	14.maa- lis	54,39	54,35	3,62	20,00/19,97	11,08
-----------------	------------------------	-------	-------	------	-------------	-------

Taulukko 9. Phrozen: Water-Washable Resin – Black. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu le- veyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x₀	16.helmi	54,18	54,18	3,84	19,99/19,89	10,62
	22.helmi	54,05	54,06	3,83	19,86/19,85	10,58
	29.helmi	54,11	54,10	3,84	19,89/19,93	10,57
	7.maalis	54,05	54,05	3,83	19,90/19,89	10,56
x_a	14.maa- lis	54,04	54,03	3,84	19,83/19,83	10,57
	Muutos- %	0,26 %	0,28 %	0 %	0,8 % / 0,3 %	0,47 %
Kappale 2	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu le- veyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x₀	16.helmi	54,18	54,20	3,71	19,89/19,95	10,48
	22.helmi	54,03	54,02	3,66	19,91/19,82	10,43
	29.helmi	54,08	54,08	3,72	19,92/19,85	10,43
	7.maalis	54,04	54,05	3,70	19,84/19,88	10,41
x_a	14.maa- lis	54,04	54,06	3,70	19,87/19,89	10,42
	Muutos- %	0,26 %	0,26 %	0,26 %	0,1 % / 0,3 %	0,57 %
Verrokki	14.maa- lis	54,15	54,18	3,86	19,87/19,88	10,86

Taulukko 10. Phrozen: ABS-like Resin – White. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	16.helmi	54,03	54,04	3,83	19,89/19,85	10,16
	22.helmi	53,88	53,89	3,82	19,77/19,88	10,14
	29.helmi	53,9	53,89	3,83	19,77/19,82	10,14
	7.maalis	53,88	53,88	3,82	19,77/19,86	10,11
x_a	14.maalis	53,86	53,83	3,82	19,70/19,80	10,15
	Muutos-%	0,31 %	0,39 %	0,26 %	0,96 % / 0,25 %	0,09 %
Kappale 2	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	16.helmi	54,04	54,04	3,81	19,85/19,82	10,14
	22.helmi	53,85	53,84	3,79	19,74/19,74	10,1
	29.helmi	53,89	53,88	3,83	19,78/19,77	10,1
	7.maalis	53,88	53,86	3,82	19,89/19,86	10,1
x_a	14.maalis	53,86	53,86	3,83	19,80/19,76	10,09
	Muutos-%	0,33 %	0,33 %	-0,52 %	0,25 % / 0,3 %	0,49 %
Verrokki	14.maalis	53,92	53,97	3,93	19,86/19,84	10,44

Taulukko 11. Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	16.helmi	54,41	54,21	3,56	20,11/20,04	10,85
	22.helmi	54,15	54,14	3,61	19,95/19,97	10,79
	29.helmi	54,22	54,22	3,64	19,98/19,95	10,79
	7.maalis	54,14	54,13	3,66	19,94/19,95	10,79
x_a	14.maalis	54,13	54,12	3,66	19,98/19,95	10,79
	Muutos-%	0,51 %	0,17 %	-2,80 %	0,65 % / 0,45 %	0,55 %
Kappale 2	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	16.helmi	54,35	54,32	3,75	20,06/19,99	11,28
	22.helmi	54,09	54,08	3,75	19,88/19,87	11,21
	29.helmi	54,12	54,08	3,79	19,93/19,91	11,20
	7.maalis	54,11	54,08	3,82	19,95/19,93	11,20
x_a	14.maalis	54,09	54,07	3,83	19,95/19,90	11,20
	Muutos-%	0,47 %	0,46 %	-2,13 %	0,55 % / 0,45 %	0,71 %
Verrokki	14.maalis	54,23	54,23	3,94	19,98/20,02	12,01

Taulukko 12. Liqcreate: Clear Impact. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	16.helmi	54,29	54,22	4,29	19,88/20,00	13,19
x_a	22.helmi	54,12	54,09	4,33	19,91/19,75	13,15
	Muutos-%	0,31 %	0,24 %	-0,93 %	-0,15 % / 1,25 %	0,30 %
Kappale 2	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	16.helmi	54,21	54,19	4,05	19,89/19,93	12,55
x_a	22.helmi	54,02	54,06	3,99	19,81/19,83	12,51
	Muutos-%	0,35 %	0,24 %	1,48 %	0,40 % / 0,50 %	0,32 %
	verrokki	54,04	54,02	4,18	19,88/19,86	12,75

Taulukko 13. Liqcreate: Clear Impact. 1 viikko.

Testikapale	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	0 h	54,12	54,08	4,27	19,92/19,87	13,05
	24 h	54,01	53,99	4,22	19,81/19,94	13,05
	48 h	54,01	53,99	4,21	19,87/19,84	13,02
	72 h	54,00	53,97	4,20	19,83/19,83	13,04
x_a	1 vk	54,00	53,97	4,20	19,84/19,89	13,03
	Muutos-%	0,22 %	0,20 %	1,64 %	0,4 % / -0,1 %	0,15 %

Verrokki	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	0 h	53,99	53,99	4,03	19,78/19,74	12,19
	24 h	53,97	53,97	4,05	19,80/19,76	12,19
	48 h	53,95	53,94	4,02	19,81/19,70	12,18
	72 h	53,98	53,98	4,04	19,80/19,80	12,21
x_a	1 vk	53,96	53,96	4,04	19,79/19,77	12,19
	Muutos-%	0,06 %	0,06 %	-0,25 %	0,05 % / 0,15 %	0,00 %

Taulukko 14. Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K. 1 viikko.

Testikapale	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	0 h	54,23	54,23	3,76	19,95/19,94	11,43
	24 h	54,09	54,09	3,75	19,9/19,95	11,39
	48 h	54,09	54,08	3,76	19,9/19,9	11,37
	72 h	54,08	54,08	3,75	19,90/9,91	11,37
x_a	1 vk	54,07	54,07	3,73	19,88/19,92	11,36
	Muutos-%	0,30 %	0,30 %	0,80 %	0,35 % / 0,1 %	0,61 %

Verrokki	Aika	Pituus (mm)	Leveys (mm)	Paksuus (mitattu leveyden suuntaisesti) (mm)	Sisäneliö x ja y (mm)	paino (g)
x_0	0 h	54,18	54,19	3,94	19,96/19,96	11,80
	24 h	54,17	54,18	3,94	19,94/19,96	11,80
	48 h	54,15	54,16	3,90	19,99/19,91	11,80
	72 h	54,15	54,16	3,93	19,92/19,95	11,81

x_a	1 vk	54,15	54,17	3,93	19,91/19,94	11,79
	Muutos- %	0,06 %	0,04 %	0,25 %	0,25 % / 0,1 %	0,08 %

Liite 2 Testattavat kappaleet ennen testejä.

Kuvissa testikappaleet ennen ikääntymistestejä.



Kuva 22. Formfutura: Dental LCD Resin Model Gypsum Peach.



Kuva 24. Liqcreate: Dental Model Pro Grey.



Kuva 23. Phrozen: Water Washable Resin – Black.



Kuva 25. Liqcreate: Clear Impact



Kuva 26. Phrozen : Aqua Resin : Grey 4K.



Kuva 27. Phrozen: ABS-like Resin – White.

Liite 3 Vis-mittausten taulukot

Kappaleista ikääntymistestauksen aikana otetut CIELAB-mittausten keskiarvot (Mean) ja standardipoikkeama (S.D). Muutos-arvo on laskettu X_0 - ja X_a -arvojen erotuksena. Delta E on laskettu kaavalla:

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2}$$

Muutos-arvojen pohjalta. Aikaisemmassa koontitaulukossa luvut on ilmoitettu pelkästään positiivisina selkeyden vuoksi. Taulukot 15–20 ovat kuukauden testistä ja 21–22 yhden viikon testistä

Taulukko 15. Formfutura: Dental LCD Resin Model Gypsum Peach. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	16.helmi	64,18	0,1345	6,80	0,2942	14,29	0,0438	
	22.helmi	63,86	0,0112	6,76	0,0545	12,04	0,0575	
	29.helmi	63,72	0,0946	6,69	0,0243	12,14	0,0158	
	7.maalis	63,71	0,0167	6,71	0,035	12,42	0,0212	
x_a	14.maalis	63,72	0,3288	6,66	0,0683	12,73	0,005	
	Muutos	0,46		0,14		1,56		1,632
Kappale 2	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	16.helmi	64,46	0,1822	6,91	0,3032	14,52	0,0308	
	22.helmi	63,50	0,1529	6,79	0,013	12,25	0,0316	
	29.helmi	63,86	0,2108	6,67	0,0205	12,54	0,1917	
	7.maalis	63,77	0,2225	6,69	0,0095	12,45	0,0048	
x_a	14.maalis	63,67	0,0459	6,66	0,0144	12,69	0,0046	
	Muutos	0,79		0,25		1,83		2,009
	Verrokki	64,46	0,2554	7,10	0,0854	13,91	0,0033	

Taulukko 16. Liqcreate: Dental Moder Pro Grey. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x ₀	16.helmi	65,59	0,0818	-1,92	0,0225	-2,18	0,1667	
	22.helmi	65,01	0,3845	-1,58	0,0221	-3,03	0,0787	
	29.helmi	65,18	0,4303	-1,7	0,0069	-2,51	0,0563	
	7.maalis	65,07	0,0683	-1,91	0,0255	-1,67	0,0638	
x _a	14.maalis	64,96	0,3856	-2,08	0,0438	-0,99	0,0274	
	Muutos	0,63		0,16		-1,19		1,356
Kappale 2	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x ₀	16.helmi	65,54	0,1589	-1,92	0,0248	-2,21	0,1335	
	22.helmi	65,47	0,4433	-1,53	0,0072	-3,05	0,0219	
	29.helmi	65,13	0,4672	-1,63	0,0304	-2,66	0,0045	
	7.maalis	64,66	0,3201	-1,72	0,0409	-2,27	0,1651	
x _a	14.maalis	64,44	0,2017	-1,86	0,0677	-1,77	0,2512	
	Muutos	1,10		-0,06		-0,44		1,186
	Verrokki	65,45	0,4987	-1,86	0,0287	-2,41	0,0486	

Taulukko 17. Phrozen ABS-like Resin – White. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x ₀	16.helmi	80,69	0,5108	-2,60	0,1508	2,78	0,5436	
	22.helmi	78,65	0,2598	-2,00	0,1472	0,55	0,2761	
	29.helmi	79,42	0,8677	-1,93	0,0974	1,10	0,3095	
	7.maalis	78,94	0,3805	-1,88	0,008	1,69	0,0813	
x _a	14.maalis	79,00	0,04326	-1,64	0,0035	1,29	0,1001	
	Muutos	1,69		-0,96		1,49		2,449
Kappale 2	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x ₀	16.helmi	78,86	0,1517	-2,58	0,2391	2,86	0,3943	
	22.helmi	78,16	0,4251	-1,77	0,0789	0,56	0,0426	
	29.helmi	77,42	1,0487	-1,85	0,0551	1,15	0,1286	
	7.maalis	78,36	0,1545	-1,87	0,0938	1,28	0,3209	
x _a	14.maalis	78,54	0,294	-1,69	0,0959	1,03	0,2118	
	Muutos	0,32		-0,89		1,83		2,060

	Verrokki	79,11	0,0822	-2,53	0,0551	3,03	0,1792	
--	-----------------	-------	--------	-------	--------	------	--------	--

Taulukko 18. Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	16.helmi	51,51	0,1644	0,17	0,0819	-8,79	0,0035	
	22.helmi	50,39	0,0088	-2,3	0,0194	0,34	0,0408	
	29.helmi	50,13	0,1245	-2,21	0,0157	0,7	0,0354	
	7.maalis	49,18	0,2514	-2,06	0,0067	0,84	0,1515	
x_a	14.maalis	49,22	0,4784	-2,04	0,0367	1,18	0,1142	
	Muutos	2,29		2,21		-9,97		10,466
Kappale 2	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	16.helmi	51,43	0,1005	0,15	0,0402	-8,77	0,0399	
	22.helmi	50,16	0,655	-2,20	0,0482	-0,09	0,0155	
	29.helmi	48,98	0,4228	-2,11	0,0178	0,35	0,1441	
	7.maalis	49	0,2869	-2,09	0,0303	0,47	0,2014	
x_a	14.maalis	48,86	0,3747	-2,05	0,029	0,68	0,2734	
	Muutos	2,57		2,20		-9,45		10,037
	Verrokki	50,89	0,4326	0,17	0,0775	-8,75	0,0208	

Taulukko 19. Phrozen: Water Washable Resin – Black. 1 kuukausi.

Kappale 1	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	16.helmi	24,57	0,5794	-0,15	0,1592	-0,46	0,0173	
	22.helmi	24,76	0,0214	0,04	0,0252	-0,58	0,0382	
	29.helmi	25,12	0,0952	0,09	0,024	-0,07	0,0763	
	7.maalis	25,39	0,1314	0,02	0,0017	-0,34	0,0257	
x_a	14.maalis	25,12	0,0416	-0,01	0,017	-0,47	0,0199	
	Muutos	-0,55		-0,14		0,01		0,568
Kappale 2	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	16.helmi	24,50	0,0151	-0,20	0,068	-0,45	0,0608	
	22.helmi	24,92	0,2795	-0,01	0,0496	-0,59	0,0443	

	29.helmi	25,13	0,105	0,07	0,0123	-0,04	0,0362	
	7.maalis	25,00	0,1566	0,04	0,0292	-0,57	0,0257	
x_a	14.maalis	24,99	0,0665	0,02	0,0153	-0,50	0,0503	
	Muutos	-0,49		-0,22		0,05		0,539
	Verrokki	24,82	0,0226	-0,02	0,0218	-0,62	0,0038	

Taulukko 20. Liqcreate: Clear Impact. 6 päivää.

Kappale 1	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	0 pv	67,25	0,9359	0,47	0,0339	-1,9	0,1478	
x_a	6.pv	64,34	1,627	-1,17	0,0505	23,49	0,4512	
	muutos	2,91		1,64		-25,39		25,609
Kappale 2	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	0 pv	68,36	0,9874	0,5	0,132	-2,33	0,7386	
x_a	6.pv	64,33	0,3119	-1,21	0,1734	22,94	2,0872	
	muutos	4,03		1,71		-25,27		25,646
	Verrokki	67,35	1,3342	0,67	0,0966	-2,16	0,02	

Taulukko 21. Liqcreate: Clear Impact. 1 viikko.

Testi	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	0 h	67,51	0,8223	0,55	0,0056	-2,00	0,0833	
	24 h	67,69	0,7289	-1,24	0,0706	5,38	0,6909	
	48 h	65,41	1,1587	-1,82	0,1409	12,57	1,8036	
	72 h	66,24	0,2948	-1,76	0,0899	18,23	2,4704	
x_a	1 vk	63,53	0,0284	-0,68	0,0813	23,75	1,1374	
	Muutos	3,98		1,23		-25,75		26,085
Verrokki	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	0 h	69,15	0,2387	0,59	0,0279	-2,28	0,1076	
	24 h	68,15	0,9924	0,66	0,0199	-2,16	0,1228	
	48 h	68,33	1,5929	0,63	0,0481	-2,09	0,1935	
	72 h	68,83	1,1301	0,59	0,0303	-2,06	0,0352	

x_a	1 vk	68,81	1,4159	0,51	0,0078	-1,91	0,0103	
	Muutos	0,34		0,08		-0,37		0,509

Taulukko 22. Phrozen: Aqua Resin: Grey 4K. 1 viikko.

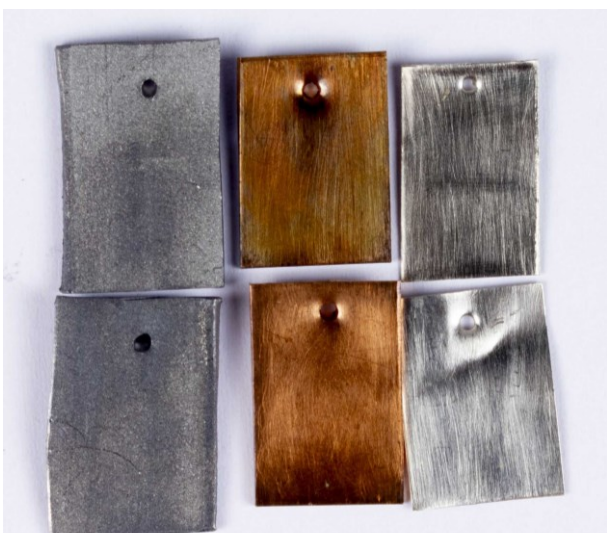
Testi	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	0 h	51,1	0,189	0,22	0,0848	-8,75	0,0822	
	24 h	50,27	0,2272	-2,39	0,0298	-0,48	0,2024	
	48 h	50,31	0,2735	-2,36	0,0048	-0,09	0,148	
	72 h	50,28	0,2251	-2,29	0,0009	-0,12	0,1014	
x_a	1 vk	50,04	0,1691	-2,18	0,018	0,09	0,1935	
	Muutos	1,06		2,40		-8,84		9,221
Verrokki	Aika	L* (Mean)	L* (S.D)	a* (Mean)	a* (S.D)	b* (Mean)	b* (S.D)	ΔE
x₀	0 h	50,71	0,1042	0,21	0,0019	-8,57	0,0608	
	24 h	50,51	0,2694	0,21	0,0073	-8,57	0,03	
	48 h	50,61	0,0868	0,23	0,0249	-8,57	0,1087	
	72 h	50,57	0,2352	0,23	0,0129	-8,59	0,0411	
x_a	1 vk	50,81	0,3607	0,22	0,033	-8,47	0,0884	
	Muutos	-0,10		-0,01		-0,10		0,142

Liite 4 Oddy-testi kuvat

Oddy-testin metalliliuskojen kuvat. Testi onnistuminen ei ole täysin varmaa, koska kaikista testiastioista oli testin aikana haihtunut vesi pois. Lisäsin kuvat kuitenkin liitteisiin mahdollisten jatkotutkimusten varalle. Kuvissa ylempänä on verrokki liuskat ja alempana testiliuskat. (Kuva 26 – Kuva 31)



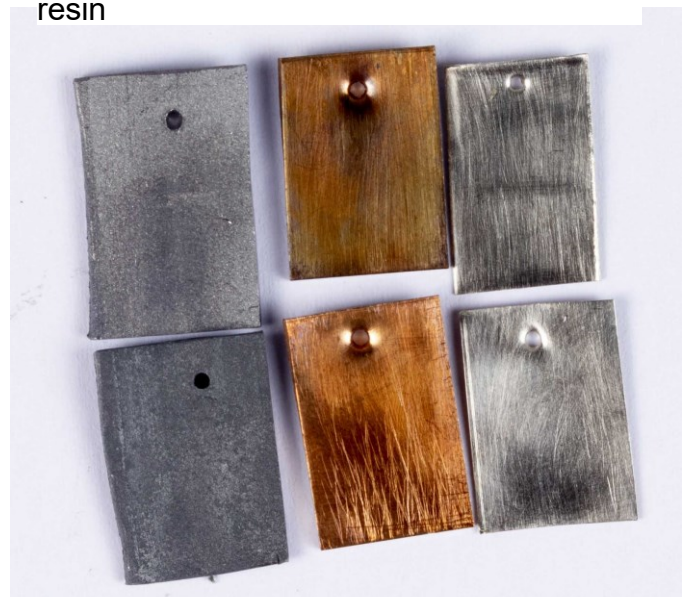
Kuva 26. Oddy-test. Phrozen Aqua Grey – 4K resin



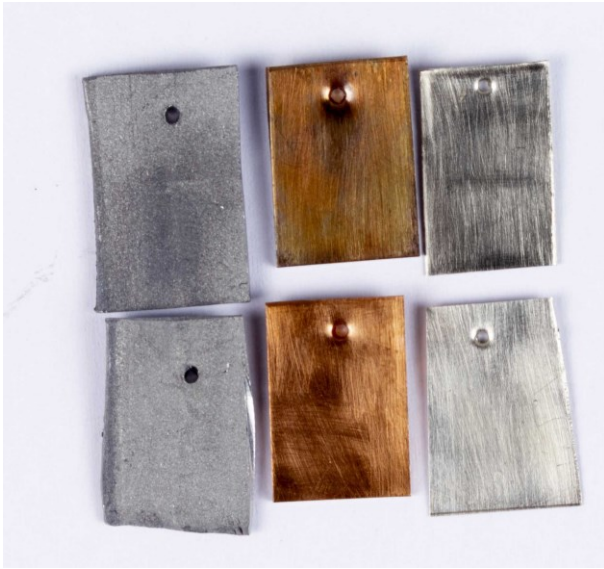
Kuva 28. Oddy-test. Liqcreate Dental Pro resin.



Kuva 27. Oddy-test. Liqcreate Clear Impact resin



Kuva 29. Oddy-test. Phrozen ABS-like resin – white



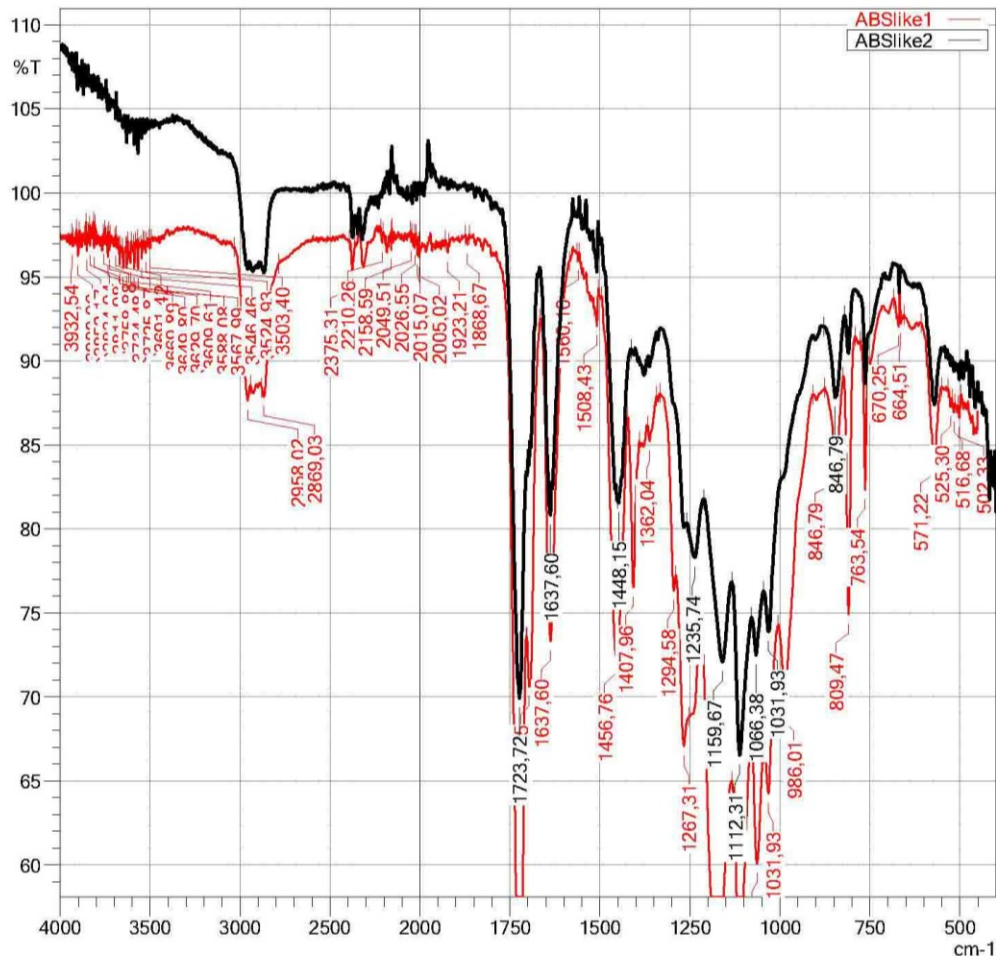
Kuva 30 Oddy-test. Phrozen Water washable – black resin



Kuva 31 Oddy-test. Formfutura Dental LCD resin Gypsum Peach

Liite 5 FTIR-mittausten taulukot

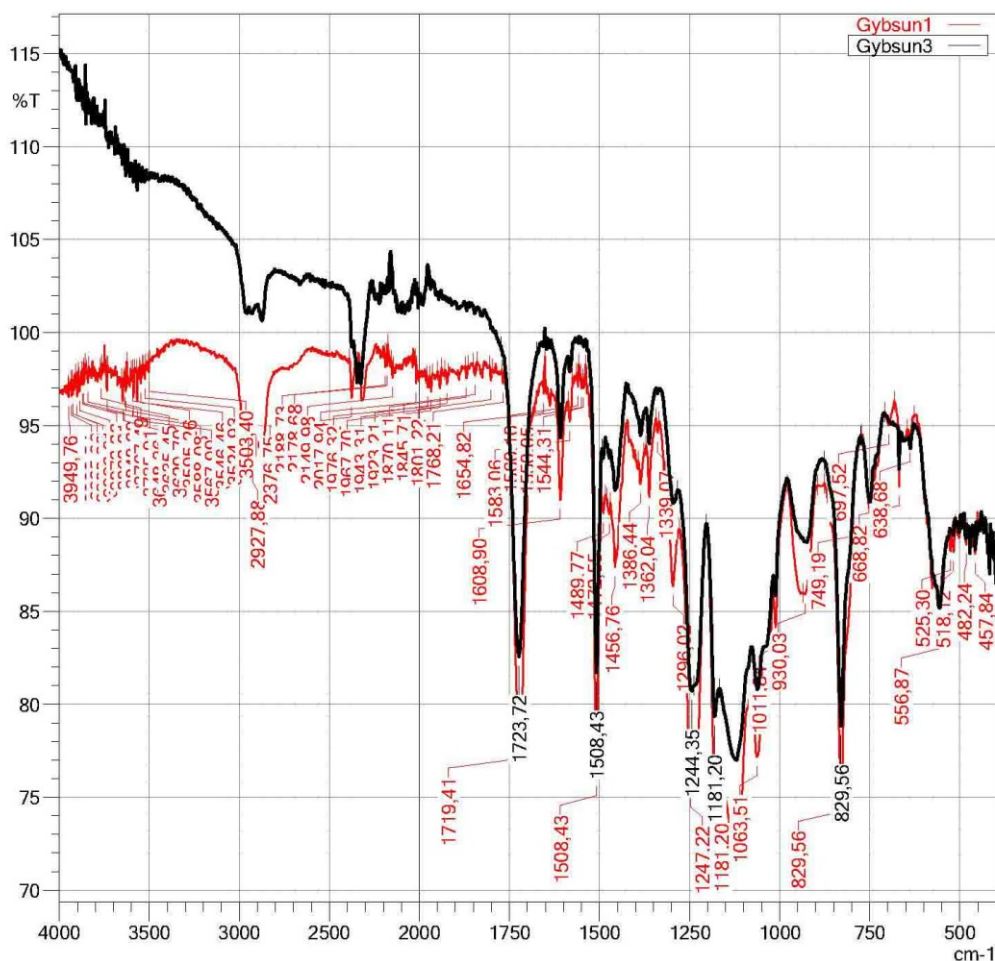
FTIR-spektrit ikäännytetyistä ja verrokkikappaleista. (Kuva 29 – Kuva 34.)
Punainen käyrä on spektri ennen ikäännytyistä ja musta käyrä on spektri ikäännytyksen jälkeen.



C:\LabSolutions\LabSolutions\IR\Data\ABSlike2.ispd
C:\LabSolutions\LabSolutions\IR\Data\ABSlike1.ispd

	Item	Value
2	Sample name	ABSlike
3	Sample ID	
4	Option	
5	Intensity Mode	%Transmittance
6	Apodization	Happ-Genzel
9	No. of Scans	15
10	Resolution	4 cm-1
	Item	Value
2	Sample name	ABSlike
3	Sample ID	
4	Option	
5	Intensity Mode	%Transmittance
6	Apodization	Happ-Genzel
9	No. of Scans	20
10	Resolution	4 cm-1

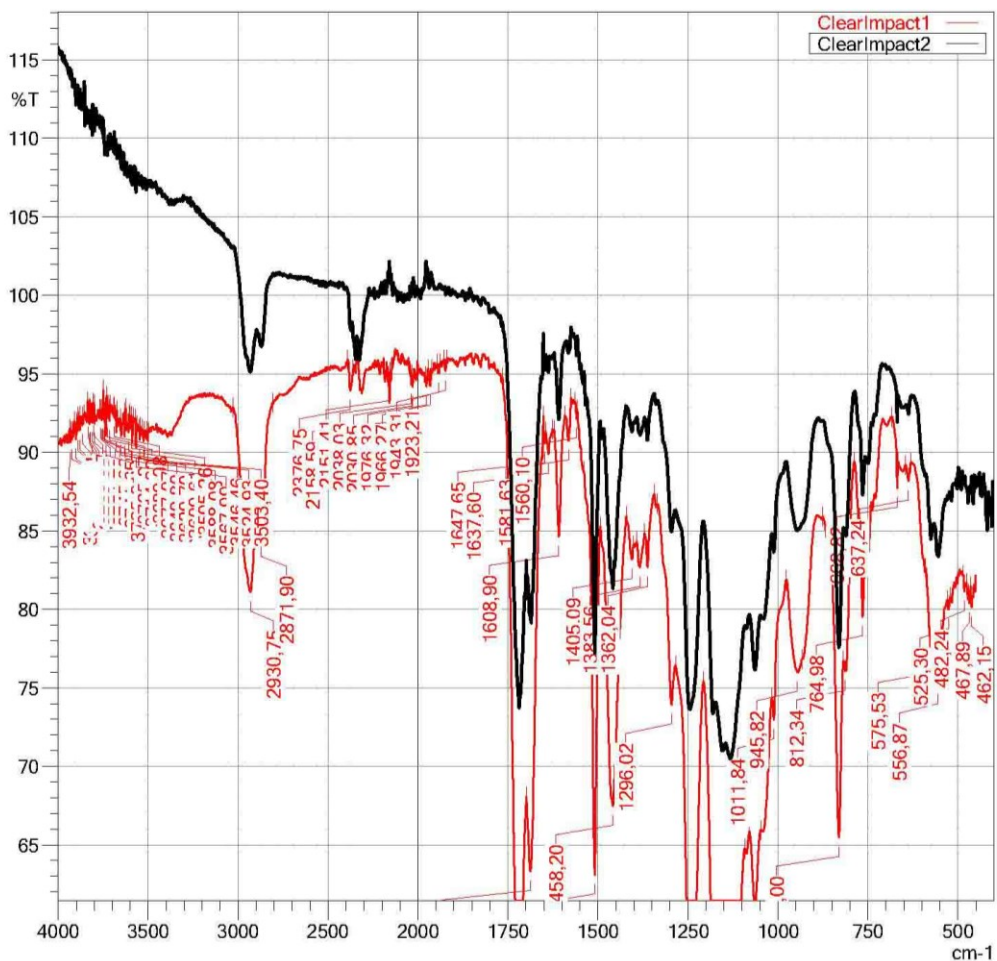
Kuva 29. Phrozen ABS-like resin



C:\LabSolutions\LabSolutions\IR\Data\Gybsun3.ispd
C:\LabSolutions\LabSolutions\IR\Data\Gybsun1.ispd

Item	Value
2	Sample name
3	Sample ID
4	Option
5	Intensity Mode
6	Apodization
9	No. of Scans
10	Resolution
2	Sample name
3	Sample ID
4	Option
5	Intensity Mode
6	Apodization
9	No. of Scans
10	Resolution

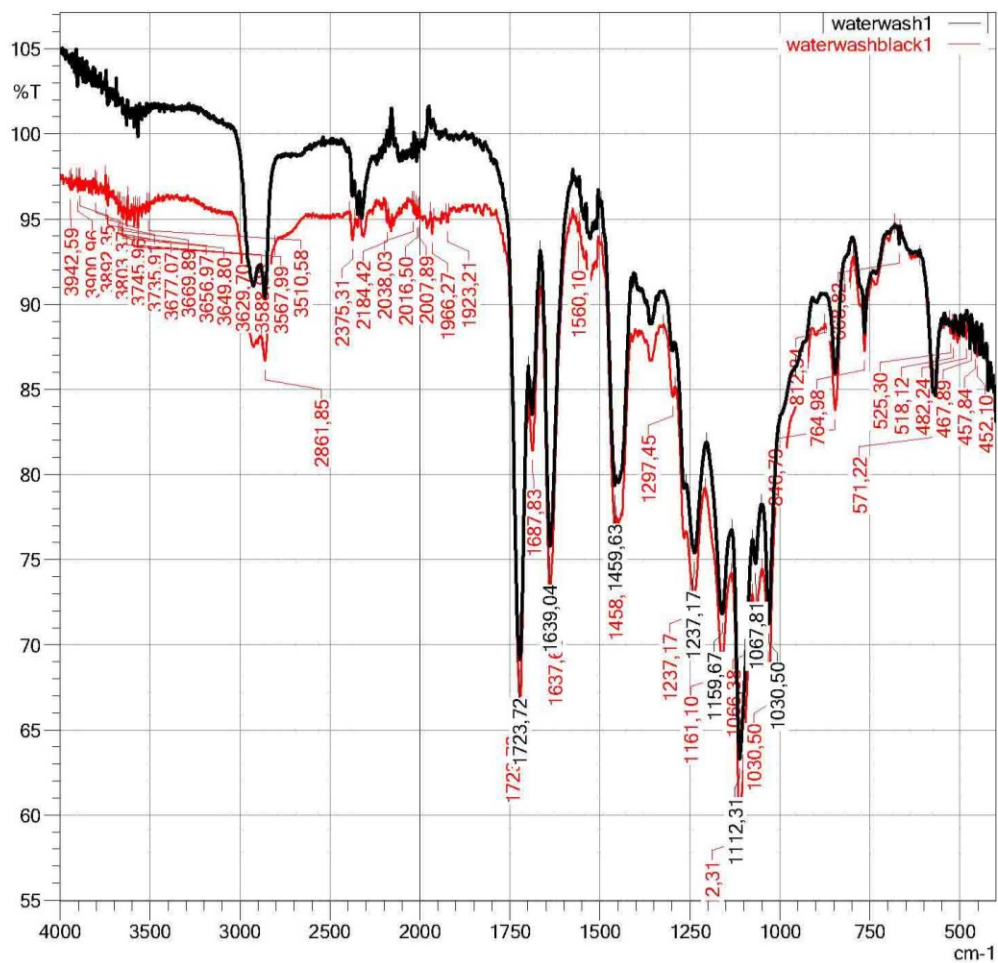
Kuva 31. Formfutura Dental LCD resin Gypsum Peach



C:\LabSolutions\LabSolutions\IR\Data\CLEARImpact2.ispd
C:\LabSolutions\LabSolutions\IR\Data\CLEARImpact1.ispd

	Item	Value
2	Sample name	ClearImpact
3	Sample ID	
4	Option	
5	Intensity Mode	%Transmittance
6	Apodization	Happ-Genzel
9	No. of Scans	15
10	Resolution	4 cm-1
	Item	Value
2	Sample name	ClearImpac
3	Sample ID	
4	Option	
5	Intensity Mode	%Transmittance
6	Apodization	Happ-Genzel
9	No. of Scans	20
10	Resolution	4 cm-1

Kuva 32. Liqcreate: Clear Impact



C:\LabSolutions\LabSolutions\IR\Data\waterwash1.ispd
C:\LabSolutions\LabSolutions\IR\Data\waterwashblack1.ispd

	Item	Value
2	Sample name	Water wash
3	Sample ID	
4	Option	
5	Intensity Mode	%Transmittance
6	Apodization	Happ-Genzel
9	No. of Scans	15
10	Resolution	4 cm-1
	Item	Value
2	Sample name	waterwasblack
3	Sample ID	
4	Option	
5	Intensity Mode	%Transmittance
6	Apodization	Happ-Genzel
9	No. of Scans	20
10	Resolution	4 cm-1

Kuva 33. Phrozen Water Wash – Black

