The effect of silica composite properties on DLP-stereolithography based 3D printing

Jin-Wook Lee***, Sahn Nahm**, Kwang-Taek Hwang*, Jin-Ho Kim*, Ung-Soo Kim* and Kyu-Sung Han**

*Ceramic Ware Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea **Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received March 5, 2019) (Revised March 29, 2019) (Accepted April 10, 2019)

Abstract Recently, various composite materials for additive manufacturing are interested to expand the application field of 3D printing. 3D printing technique was mainly developed using polymer, and ceramic materials for 3D printing are still in the early stage of research due to the requirement of high solid content and post treatment process. In this study, silica particles with various diameters were surface treated with silane coupling agent, and synthesized as silica composite with photopolymer to apply DLP 3D printing process. DLP is an additive manufacturing technology, which has high accuracy and applicability of various composite materials. The rheological behavior of silica composite was analyzed with various solid contents. After DLP 3D printing was performed using silica composites, the printing accuracy of the 3D printed specimen was less than about 3 % to compare with digital data and he bending strength was 34.3 MPa at the solid content of 80 wt%.

Key words 3D printing, Silica composite, Digital light processing, Photopolymerization, Additive manufacturing

실리카 복합소재의 물성에 따른 DLP 3D printing 적용 연구

이진욱*,**, 남산**, 황광택*, 김진호*, 김응수*, 한규성*,* *한국세라믹기술원 도자기술융합센터, 이천, 17303 **고려대학교 신소재공학과, 서울, 02841 (2019년 3월 5일 접수) (2019년 3월 29일 심사완료) (2019년 4월 10일 게재확정)

요 약 최근 3D 프린팅 기술은 산업적인 응용분야의 확대를 위해 다양한 복합소재의 적용이 연구되고 있다. 기존 3D 프린팅 기술은 대부분 플라스틱 소재 위주로 개발되어 왔으며, 세라믹 소재의 경우 물리적, 화학적으로 우수한 물성을 가 지고 있음에도 불구하고 상대적으로 3D 프린팅 적용을 위한 연구개발이 초기 단계에 머무르고 있다. 본 연구에서는 DLP(digital light processing) 3D프린팅 공정에 적용을 위해 다양한 입도의 실리카를 기반으로 광경화성 복합소재를 합성하 였다. 다양한 적층 방식의 3D 프린팅 기술 중에서 DLP 3D 프린팅 방식은 광경화성 수지에 빛을 조사하여 3차원 기물을 제조하는 기술로 정밀도가 우수하고 다양한 소재 적용성이 높다. 합성된 실리카 복합소재의 충진율에 따른 유변학적 거동 분석을 통하여 DLP 3D 프린팅 적용가능성을 확인하였고, 원활하게 적층조형이 잘 이루어지는 것을 확인하였다. 3D 프린 팅된 시편의 인쇄 정확도는 디자인과 약 3 % 미만의 차이를 나타내었고, 실리카 입자의 충진율이 80 wt%일 때 34.3 MPa의 강도를 나타내었다.

1.서 론

3D 프린팅은 디지털 방식으로 디자인된 데이터를 이 용하여 2차원의 단면을 반복적으로 적층 시켜 3차원의

[†]Corresponding author E-mail: kh389@kicet.re.kr 입체적인 형상으로 제작하는 공정 기술이며, 전통적인 제조공정에서 소요되는 비용과 시간의 감소시킬 수 있어 다양한 산업분야에서 시제품 생산 및 부품 제조 등에 적 용될 수 있는 가능성이 있다. 또한 수요자의 요구가 다 양해지고 제품 생산 경향이 소품종 대량생산에서 다품종 소량생산으로 변화됨에 따라서, 3D 프린팅 기술은 기계 나 부품 등의 생산뿐만 아니라 의료, 식품, 패션에 이르

55

기까지 산업적인 응용 분야가 확대되고 있다[1-3]. 3D 프린팅 기술은 사용되는 재료와 적층 방식에 따라 압출 적층 조형(Fused deposition modeling, FDM), 선택적 레이저 소결(Selective laser sintering, SLS), 광경화성 수지 적층 조형(Stereolithography, SLA), 마스크 투영 이미지 경화 방식(Digital light processing, DLP) 등으 로 다양한 방식으로 나누어진다. 다양한 3D 프린팅 방식 중에서 DLP 방식은 빔 프로젝터(digital light projector) 를 이용하여 층(layer)를 형성하여 적층하는 방식으로 높 은 해상도 및 정밀도를 가지며, 광조사가 선 단위가 아 닌 면 단위로 이루어져 제작 속도가 비교적 빠르고 정밀 도가 우수한 장점이 있다. 현재 3D 프린팅 기술은 대부 분 플라스틱 및 금속 재료 위주로 발전되고 있으며 내마 모성, 내식성, 내열성 등이 우수한 세라믹 재료는 3D 프 린팅 적용에 고충진율, 표면처리 및 고온 열처리 공정 등을 요구하여 상대적으로 연구개발이 더딘 편이다. 세 라믹 재료를 DLP 방식에 적용할 경우 광경화성 수지와 세라믹으로 구성된 복합소재의 광중합을 유도하는 방식 으로 적용이 가능하다[4, 5]. 2016년 Yun 등은 알루미나와 광경화성 수지를 복합화하여 알루미나 첨가량에 따른 인 장장도와 영계수 변화를 보고하였다[6]. 2018년 Rongxuan 등은 지르코니아와 광경화성 수지를 복합화하여 3D 프 린팅에 적용 및 소결에 대해 보고한 바 있으며[7], 2018 년 Hezhen 등은 YSZ와 광경화성 수지 및 다양한 첨가 제를 첨가하여 복합화하여 3D 프린팅과 열처리를 통하 여 치과 재료로서의 가능성을 고찰하였다[8]. 이와 같이 세라믹 입자와 광경화성 수지가 복합화된 형태의 소재가 3D 프린팅 공정 적용을 위해 연구되고 있으나 아직까지 는 연구 초기단계에 머무르는 실정이다.

본 연구에서는 실리카 입자와 광경화성 수지의 복합소 재를 합성하고 실리카 입자 크기와 충진율에 따른 DLP 3D 프린팅 적용 결과를 분석하였다. 합성된 실리카 복합 소재의 유변학적 거동을 분석한 뒤 DLP 3D 프린팅을 진행하여 프린팅 시편의 인쇄 정확도, 표면 거칠기 및 기계적 특성을 분석하였고 DLP 3D 프린팅 공정으로의 적용가능성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

DLP 3D 프린팅 공정에 적용 가능한 복합소재 합성을 위해 본 실험에서는 100 nm, 300 nm, 1 µm의 입자 크 기를 가진 실리카 입자와 광경화성 수지인 hexanediol diacrylate(HDDA)를 사용하였다. 실리카 입자의 표면 처 리를 위한 silane coupling agent는 methacryloxypropyl trimethoxy silane(MPTMS)를 사용하였고 광개시제는 350~430 nm의 UV 파장 범위에서 반응하는 phenyl bis

vv . r

(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphineoxide를 사용하였다. 실리카 입자는 표면처리를 위해 silane coupling agent와 혼합된 뒤 가수 분해 및 축합 반응을 통하여 올리고머 구조를 형성하였다. 표면 처리된 실리카 입자는 HDDA와 상호 침입 고분자 망상(interpenetrating polymer network, IPN) 현상을 통한 복합화를 위해 상온에서 3시간 동안 교반하였으며, 회전 농축기(rotary evaporator)를 이용하 여 실리카 분산에 사용되었던 용매를 휘발 시킨 후 광개 시제를 첨가하였다[6-8].

합성된 실리카 복합 소재의 DLP 3D 프린팅 적용가능 성을 분석하기 위해 DLP 3D printer(IM96, Carima)를 사용하였다. 3D 프린팅은 조사되는 광원의 세기(intensity) 가 7 W/cm²인 405 nm UV LED를 사용하였으며 노광 시간을 1.2 s로 설정하여 진행하였다. 실리카 복합소재의 유변학적 특성을 회전형 유동계(rotational rheometer, Thermo Fisher Scientific Inc.)를 사용하여 분석하였다. 3D 프린팅 시편은 3D 레이저 현미경(3D laser microscope, Olympus)를 이용하여 표면거칠기를 분석하였고, modulus of rupture tester(R&B)를 사용하여 굽힘 강도를 측정하 였다.

3. 결과 및 고찰

실리카 복합소재를 합성하기 위해 사용된 실리카 입자 의 미세구조를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 실리카 입자는 각각 100 nm, 300 nm, 1 µm 크기의 균일한 입 도와 구형의 형상을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

DLP 3D 프린팅 공정에서는 사용되는 소재의 점도 및 유동성 같은 물성이 중요한 공정 변수로 작용한다. DLP 3D 프린팅 공정에 적용되기 위한 재료는 균일한 층 (layer)을 형성시키며 재도포 공정(recoating process)을 위하여 전단 속도가 커질수록 점도가 낮아지는 전단 박 하 거동과 전단 속도가 낮은 영역에서 약 3000 mPa·s이 하의 적절한 점도 특성을 가져야 한다[9-11]. 실리카 복 합소재의 실리카 충진율이 60 wt%이고 실리카 입자 크 기에 따른 점도 변화 거동을 분석하였다. Fig. 2(a)는 전 단 속도를 10⁻¹/s에서 10²/s로 설정하여 전단 속도에 따 른 점도를 나타낸 결과이다. 모든 결과에서 동일하게 비 뉴턴 거동 및 전단 박하 거동을 관찰할 수 있었다. 실리 카 입자 크기가 증가할수록 점도도 증가하는 거동을 확 인 하였으며, 실리카 입자 크기가 1 µm 일 때는 전단 박하 거동을 나타났지만 뉴턴 거동에 가까운 거동을 확 인하였다. 전단 속도가 1/s에서 실리카 복합소재의 점도 는 입자 크기가 100 nm 일 때 1509 mPa·s, 300 nm 일 때 101 mPa·s, 1 µm 일 때 73 mPa·s로 DLP 3D 프린팅 공정에 적합한 범위를 만족하였다. Fig. 2(b)는 실리카

U. NI



Fig. 1. Morphology of silica (a) 100 nm (b) 300 nm (c) 1 µm.



Fig. 2. Rheological behavior of silica composite with silica particle size (a) solid contents 60 wt% (b) solid contents 70 wt%.



Fig. 3. Optical image of the silica composite (a) when the viscosity condition for 3D printing was met, (b), (c) when this condition was not satisfied.

입자의 충진율이 70 wt% 일 때 실리카 입자 크기에 따 른 점도 변화를 측정한 결과이다. 모든 샘플에서 동일하 게 비 뉴턴 거동 및 전단 박하 거동이 관찰되었으며 실 리카 충진율이 60 wt% 일 때와 같이 실리카 입자 크기 가 커질수록 점도도 증가하는 거동을 나타내었다. 전단 속도가 1/s에서의 점도는 실리카 입자크기가 300 nm 일 때 176 mPa·s, 1 µm 일 때 102 mPa·s로 DLP 3D 프린 팅 공정의 점도 적합 범위를 만족하였지만 100 nm 일 때는 6658 mPa·s로 DLP 3D 프린팅 공정에 적용하기에 는 매우 높은 점도를 나타내었다. 실리카 복합소재의 점 도가 DLP 3D 프린팅 공정에 적합한 경우에는 Fig. 3(a) 와 같이 프린터 재료공급부에 균일하게 퍼진 상태를 유 지할 수 있어 적층 조형이 원활하게 진행되나 DLP 3D 프린팅의 가용 점도 범위보다 높을 경우 Fig. 3(b)와 같 이 불균일한 상태를 나타내어 광경화에 의한 층(layer)의 형성이 원활하지 않은 것을 확인하였다. 실리카 충진율 이 80 wt%까지 증가하였을 경우에는 실리카 입자 크기 와 관계없이 모든 복합소재의 점도가 매우 높아 유변학 적 거동 측정이 불가능하였으며 DLP 3D 프린팅에 적용 이 불가능할 것으로 판단된다. 따라서 실리카 입자의 충 진율을 최대한 증가시키면서 DLP 3D 프린팅 공정에 적 합한 점도를 유지하기 위해 100 nm와 1 µm의 입자 크 기를 가지는 실리카 입자를 혼합하여 복합소재를 합성하 였다. 100 nm와 1 µm의 입도의 실리카 입자를 각각 3:1,



Fig. 4. Rheological behavior of silica composite with silica bimodal particle size (a) solid contents 70 wt% (b) solid contents 80 wt%.

1:1, 1:3 비율로 혼합한 뒤 유변학적 거동을 측정하여 가 장 낮은 점도가 유지되는 조건을 탐색하였다. Fig. 4(a) 와 Fig. 4(b)는 각각 실리카 충진율이 70 wt%와 80 wt% 일 때 실리카 입자의 비율별 유변학적 거동이다. 실리카 충진율과는 관계없이 100 nm와 1 µm의 실리카 입자를 3:1 비율로 혼합하였을 때 가장 높은 점도 거동이 측정 되었으며, 1:3 비율로 혼합하였을 때 가장 낮은 점도 거 동을 관찰할 수 있었다. 실리카 충진율이 80 wt%에서는 100 nm와 1 µm 입도의 실리카 입자를 1:3 비율로 혼합 하였을 때만 복합소재의 점도가 1248 mPa·s로 DLP 3D 프린팅 공정에 적용 가능한 결과를 나타내었다. 이는 1 µm 입도의 실리카 입자 사이의 간극에 100 nm 입도의 실리 카 입자가 최밀 충진되어 충진율에 비해 낮은 점도를 보 이게 된 것으로 판단된다. 다양한 충진율과 입도에 따라 합성된 실리카 복합소재의 점도 측정 결과를 Table 1에

Table 1Viscosity of silica composite

Particle size Solid content	60 wt%	70 wt%	80 wt%
100 nm	1509 mPa∙s	6658 mPa∙s	Too high
300 nm	101 mPa·s	176 mPa∙s	Too high
1 μm	73 mPa∙s	102 mPa·s	Too high
$100 \text{ nm} + 1 \mu \text{m}$	-	204 mPa·s	1248 mPa·s

나타내었다.

이와 같이 합성된 실리카 복합소재를 적용하여 DLP 3D 프린팅 공정을 진행하였다. 앞서 유변학적 거동 분석 을 통해 3D 프린팅에 적합한 점도를 나타내었던 실리카 충진율 60 wt% 일 때 실리카 입도 100 nm, 300 nm, 1 µm, 실리카 충진율 70 wt% 일 때 실리카 입도 300 nm,



Fig. 5. Optical image of 3D printed object with (a) solid contents: 60 wt%, silica size: 100 nm, (b) solid contents: 60 wt%, silica size: 300 nm, (c) solid contents: 60 wt%, silica size: 1 μm, (d) solid contents: 70 wt%, silica size: 300 nm, (e) solid contents: 70 wt%, silica size: 100 nm + 1 μm, (f) solid contents: 80 wt%, silica size: 1 μm, (g) solid contents: 80 wt%, silica size: 100 nm + 1 μm.

1 μm, 복합 입도(100 nm + 1 μm), 실리카 충진율 80 wt% 일 때 복합 입도(100 nm + 1 μm)의 조건으로 합성된 소 재를 적용하여 입자 크기와 충진율이 3D 프린팅된 시편 에 미치는 영향을 분석하였다. 광개시제는 가장 빠른 광 중합속도와 가장 높은 전환율을 나타내는 농도인 1.5 wt% 를 첨가하여 DLP 3D 프린팅을 진행하였으며[12], 3D 프린팅 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 적층 시편이 디자인과 같은 bar 형태로 원활하게 3D 프린팅된 결과 를 확인하였으며 표면 크랙은 관찰되지 않았다.

실리카 복합소재의 3D 프린팅 정확도를 확인하기 위 해 디자인과 적층 시편의 크기 차이를 비교하였다. 3D 프린팅 시편의 X, Y, Z축을 각각 길이를 측정한 후 디 자인과의 차이를 Fig. 6에 나타내었다. 동일한 실리카 충진율에서는 실리카 입자 크기가 증가할수록 디자인과 3D 프린팅 시편의 차이도 증가하였다. 또한 실리카 충진 율이 증가할수록 디자인과의 차이가 증가하여 인쇄 정확 도가 감소하는 경향을 나타내었으며 프린팅된 모든 시편 에서 약 3.5% 미만의 차이를 나타내어 전반적으로 우 수한 적층 조형성이 확보될 수 있음을 확인하였다.

Fig. 7(a)에 레이저 현미경을 이용하여 3D 프린팅 시 편 표면에 대한 3차원 이미지 분석 결과를 바탕으로 측 정된 표면 거칠기 측정 결과를 나타내었다. 모든 시편에



Fig. 6. Accuracy of 3D printed objects (a) solid contents 60 wt%, (b) solid contents 70 wt%, (c) solid contents 80 wt%.



Fig. 7. Properties of 3D printed objects with varying silica particle sizes (a) roughness, (b) bending strength.



Fig. 8. Images of (a) complex-shaped CAD model and (b) 3D printed object.

서 표면거칠기는 실리카 입자 크기나 충진율 변화에 상 관없이 약 1 μm로 비슷한 결과를 나타내었다. Fig. 7(b) 는 3D 프린팅 시편의 기계적 특성 평가를 위한 굽힘 강 도 측정 결과이다. 단일 입도의 실리카 입자로 합성된 복합소재의 경우 충진된 실리카 입자크기가 1 μm, 300 nm, 100 nm로 작아질수록 굽힘 강도는 16.12 MPa, 18.27 MPa, 19.95 MPa으로 증가하였고, 또한 실리카 충진율이 증가함에 따라 굽힘 강도도 함께 증가되는 경향을 나타 내었다. 100 nm와 1 μm의 복합 입도를 가지는 실리카 입자가 충진된 경우에는 실리카 충진율이 증가할수록 굽 힘 강도가 증가하여 실리카 충진율이 80 wt%에서 34.3 MPa로 가장 높은 굽힘 강도 특성을 나타내었다.

최종적으로 합성된 실리카 복합소재 중 가장 우수한 물성을 보인 100 nm와 1 µm의 복합 입도를 가지는 실 리카 입자를 80 wt%의 충진율로 광경화성 복합소재를 합성한 뒤 DLP 3D 프린팅으로 조형물을 제작하였다. Fig. 8(a)에 프린팅에 사용된 복잡 형상의 CAD 이미지 를 나타내었으며, Fig. 8(b)는 이 이미지를 이용하여 실 리카 복합소재로 DLP 3D 프린팅을 진행한 결과이다. 전반적으로 CAD 모델과 동일하게 미세한 부분까지 적 충조형이 원활하게 이루어 진 것을 확인할 수 있었으며, 적층기물의 표면에서 크랙은 관찰되지 않아 실리카 복합 소재의 DLP 3D 프린팅 적용가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 실리카 입자 크기와 충진율을 가지는 광경화성 실리카 복합 소재를 합성하고 DLP 3D 프린팅 공정에 적용하였다. 합성된 실리카 복합 소재는 유변학적 거동 분석을 통해 실리카 입도 및 충진율에 따 라 DLP 3D 프린팅이 적용되는 조건을 확인하였다. DLP 3D 프린팅 공정으로 적층된 실리카 복합 소재 시 편은 모든 조건에서 원하는 디자인과 같이 3D 프린팅이 잘 이루어졌으며, 디지털 디자인과 약 3% 미만의 차이 와 약 1 µm의 표면거칠기를 나타내어 우수한 조형성을 가지는 것을 확인하였다. 3D 프린팅 시편의 기계적 특 성 분석결과 동일한 실리카 충진율에서는 실리카 입자 크기가 작아질수록 프린팅 시편의 강도가 증가하였고, 동일한 실리카 입자 크기일 경우 실리카 충진율이 높아 질수록 프린팅 시편의 강도가 증가하였다.

실리카 입자의 충진율을 최대한 증가시키면서 DLP 3D 프린팅 공정에 적합한 점도를 유지하기 위해 100 nm와 1 µm의 입자 크기를 가지는 실리카 입자를 혼합 하여 실리카 충진율이 80 wt%인 복합소재를 합성하였으 며, 프린팅된 시편은 34.3 MPa로 가장 큰 굽힘 강도를 나타내었다. 또한 복잡 형상의 디자인을 적용하여 3D 프린팅을 진행하였을 때에도 변형이나 크랙없이 CAD 모델과 동일하게 3D 프린팅이 이루어진 것을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 중소벤처기업부에서 지원하는 중소기업 혁 신형 기술개발사업(S2464883)과 산업통상자원부에서 지 원하는 신가치도자산업 기반구축사업(BUS0100250001) 으로 수행된 연구 결과입니다.

References

- [1] H.W. Park, "Status and application of 3-D printing technology", J. KSME 54 (2014) 32.
- [2] J.W. Choi and H.C. Kim, "3D printing technologies A Review", J. Korean Soc. Manuf. Process. Eng. 14 (2015) 1.
- [3] S.H. Paek, "Introduction of 3D printing technology & applications", J. Ind. Eng. Chem. 18 (2015) 2.
- [4] M.L. Griffith and J.W. Halloran, "Freeform fabrication of ceramics via stereolithography", J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2601.
- [5] G.A. Brady and J.W. Halloran, "Stereolithography of ceramic suspension", J. Rap. Prot 3 (1997) 61.
- [6] J.S. Yun, T.W. Park, Y.H. Jeong and J.H. Cho, "Development of ceramic-reinfored photopolymers for SLA 3D printing technology", Appl. Phys. A 122 (2016) 629.
- [7] R. He, W. Liu, Z. Wu, D. An, M. Huang, H. Wu, Q. Jiang, X. Ji, S. Wu and Z. Xie, "Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereoli-thography-based 3D printing method", Ceram. Int. 44 (2018) 3412.
- [8] L. Hezhen, L. Song, J. Sun, J. Ma and Z. Shen, "Dental ceramic prostheses by stereolithography-based additive manufacturing: potentials and challenges", Adv. Appl. Ceram. 117 (2018) 1743.
- [9] S.K. Song, J.H. Kim, K.S. Hwang and K.R. Ha, "Spectroscopic analysis of silica nanoparticles modified with silane coupling agent", Korean Chem. 49 (2011) 181.

.

- [10] C. Hinczewski, S. Corbel and T. Chartier, "Ceramic suspensions suitable for stereolithography", J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 583.
- [11] Z. Chen, D. Li, W. Zhou and L Wang, "Curing characteristics of ceramic stereolithography for an aqueous-

based silica suspension", Proc. IMechE 224 (2010) 641.

[12] J.W. Lee, S. Nahm, K.T. Hwang, J.H. Kim, U.S. Kim and K.S. Han, "Synthesis and characterization of silica composite for digital light processing", Korean J. Mater. Res. 29 (2019) 23.

www.kci.go.kr