

https://doi.org/10.7735/ksmte.2018.27.2.140

J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng. ISSN 2508-5107(Online)

SLA 3D 프린팅용 ZrO₂-CNF/photopolymer 복합수지의 탄소 섬유 함량에 따른 분산 안정성 및 기계적 특성 연구

송세연°, 박민수^b, 윤지선^{a*}

Dispersion Stability and Mechanical Properties of ZrO₂-CNF/photopolymer Composite Resins by Carbon Nanofiber Contents for SLA 3D Printing

Se Yeon Song^a, Min Soo Park^b, Ji Sun Yun^{a*}

^a Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, 101, Soho-ro, Jinju, Gyeongnam-do, 52851, Korea

^b Department of Mechanical System and Design Engineering, Seoul National University of Science and Technology, 232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

ARTICLE INFO

Article his	tory:			
Received	20	February	2018	
Revised	28	March	2018	
Accepted	29	March	2018	

Keywords: Carbon fiber Photopolymer SLA 3D printing Silane coupling agent Dispersion stability

ABSTRACT

For the development of high strength resin for SLA (stereolithography) 3D printing technology, VTES (vinyltriethoxysilane)-coated ZrO₂-CNF (carbon nanofiber) particles were prepared by hydrolysis and condensation reactions, and then highly dispersed in a commercial photopolymer (High-temp) by the IPN (interpenetrating network) phenomena. The surface morphology of VTES-coated ZrO₂-CNF particles according to CNF contents were observed by FE-SEM, and particle size distribution was measured using a particle size analyzer. The viscosity and dispersion stability of VTES-coated ZrO₂-CNF/High-temp composite resins were investigated by a rheometer and Turbiscan, respectively. The cross-sectional images of 3D-printed objects was observed by FE-SEM, and the mechanical properties of 3D-printed objects (ASTM-D638 Type V) were investigated through a tensile test and nanoindenter.

1. 서 론

슬립 캐스팅과 건식 프레싱과 같은 전통적인 세라믹 제조 기술 은 고가의 몰드가 필요하며 복잡한 세라믹 부품을 높은 정밀도로 생산하는데는 한계가 있다. 따라서 고가의 몰드를 사용하지 않고 복잡한 세라믹 부품을 생산하기 위해 3D 프린팅 방식이 많이 사 용된다. 다양한 방식의 3D 프린팅 기술 중에서 광경화성 액상 수 지를 이용하는 광조형 방식의 (SLA, Stereolithography) 3D 프 린팅 기술은 다른 3D 프린팅 기술보다 정확하고 해상도가 높은

* Corresponding author. Tel.: +82-55-792-2675 Fax: +82-55-792-2651 부품 제조가 가능하여 세라믹 부품 제조에 많이 사용된다. 그러나 순수한 세라믹 재료를 구조 재료로 사용하는 데는 한계가 있어 그 결과, 휘스커^[1,2], 단섬유^{13,4]}, 입자^{15,6]} 및 나노 튜브^[7,8]와 같은 보강 재를 세라믹과 함께 첨가하는 연구가 많이 진행되었다.

폴리머에 세라믹과 같은 무기입자가 첨가되는 경우 계면 접착성 을 감소시켜 분산 안정성이 떨어진다. 분산 안정성의 감소는 생산 된 물체의 기계적 특성을 저하시키는 요인이 되며 계면 접착성의 향상을 위해 실란커플링제를 이용한 표면 개질 방법이 주로 사용된 다^{9-11]}. 실란커플링제는 무기 작용기 및 유기작용기를 동시에 가진

E-mail address: susubin@kicet.re.kr (Ji Sun Yun).

물질로서 무기 입자 표면을 유기 표면으로 만들어 최종적으로 폴리 머와의 상호작용을 향상시켜주는 역할을 한다.

이 논문에서는 광조형 방식의 3D 프린팅 방식에서의 출력물의 강도를 향상시키기 위해 ZrO₂ 세라믹 나노 입자와 탄소섬유(CNF) 를 합성하고 CNF의 함량에 따른 분산 안정성 및 기계적 특성을 평가하였다. CNF 함량은 ZrO₂ 세라믹 입자의 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%만큼 첨가되었으며, ZrO₂-CNF 입자의 분산 안정성 을 향상시키기 위해 가수분해 및 축합반응을 통해 실란커플링 제(vinyltriethoxysilane, VTES)로 표면 코팅을 하였고 VTES 로 코팅된 ZrO₂-CNF 입자는 상호 침투 네트워크 현상(IPN, interpenetrating network)에 의해 상업용 포토폴리머(Hightemp)에 분산되었다. VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF 입자의 CNF 함량에 따른 분산 안정성은 터비스캔(Turbiscan)에 의해 조사되 었고 32 wt% 함량으로 3D 출력물을 제조하여 CNF 함량에 따른 인장강도 및 경도의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 재료

본 연구에서는 평균 입도가 20 nm이고, 순도가 99.95 %인 ZrO₂ 세라믹 나노 입자가 사용되었다. 그리고 직경이 50-300 nm 이며 길이는 10-30 µm인 탄소섬유(CNF)가 사용되었다. 실란커플 링제로 비닐기를 가진 비닐트리에톡시실란 (vinyltriethoxysilane, VTES)을 사용하였으며, 광경화성 수지는 Formlabs社의 Hightemp 레진을 사용하였다.

2.2 분말제조 및 복합수지 제조

먼저 ZrO₂ 나노 입자와 CNF의 합성을 위해, 100 ml의 에탄을 에 ZrO₂ 나노 입자의 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%의 함량 으로 CNF를 첨가한 후 프로브 소니케이터를 이용하여 1시간 동안 초음파 처리하였다. 그 후, ZrO₂ 나노입자를 첨가한 후 다시 한번 1시간 동안 초음파 처리를 하였다. ZrO₂-CNF 혼합용액은 100 °C 에서 1시간 동안 자력 교반과 동시에 수열처리를 한 후 24시간 동 안 건조되었다. 실란 커플링제의 가수분해 및 축합반응을 위해 증 류수 : 에탄올 : VTES = 91.5 : 7.5 : 1 의 부피 분율의 비로 1시간 동안 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 실란 커플링제 혼합 용액에 30 wt%의 ZrO₂-CNF 입자를 첨가한 다음 100 °C에서 3시간 동 안 수열처리 후 24시간 동안 건조시켰다. 마지막으로 32 wt%의 함량으로 IPN 현상을 기반으로 하여 High-temp 레진에 72시간 동안 격렬하게 교반하면서 분산시켰다. 복합 수지는 CNF의 4가지 함량으로 각각 제조되었다.

2.3 VTES로 코팅 된 ZrO₂-CNF/High-temp 복합 수지의 특성 평가

VTES로 코팅된 ZrO2-CNF 합성입자의 형태 분석을 위해 FE-SEM (JEOL, JSM-6701F)을 이용하였고 CNF 함량에 따른 입도 분석을 위해 입도 분석기를 (HORIBA, partica LA-950V2) 를 이용하여 조사하였다. VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF/High-temp 복합수지의 점도를 측정하기 위해 상온에서 회전형 레오미터 (Anton Paar, MCR-502)를 사용하였다. 복합 수지의 분산 안정성 평가를 위해 72시간 동안 상온에서 Turbiscan (Formulation, AGS)을 이용하여 조사하였다. 제조된 복합 수지는 직접 제작한 SLA 용 3D 프린터를 이용하여 레이저 세기 100 mW 및 레이어 두께 30-50 µm의 조건으로 인장 시편 (ASTM-D638 Type V)을 출력하였다. 출력된 CNF 함량별 인장 시편의 기계적 물성 측정은 만능재료시험기(Lloyd, EZ20)를 이용하여 1 mm/min의 조건으 로 인장 강도를 측정하였고 나노인덴터(iMicro nanoindenter, Nanomechanics, Inc.)를 이용하여 1000 mN 힘과 10000 nm의 조건으로 표면 경도 및 탄성계수를 측정하였다. 3D 출력물의 단면 이미지는 FE-SEM (Jeol, JSM-6701F and Tescan, MIRA3)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 VTES로 코팅 된 ZrO2-CNF 입자의 특성 분석

VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF 입자의 CNF 함량에 따른 입자 형 태 분석을 위해 FE-SEM을 이용하여 표면 분석을 하였으며 그 결 과를 Fig. 1에 나타내었다. 소니케이터로 합성된 ZrO₂-CNF 합성 입자의 경우 Fig. 1(a)~(d)에서 알 수 있듯이 CNF의 표면에 ZrO₂ 나노 입자들이 붙어있는 형태를 보인다. 이는 CNF의 함량과 관계 없이 동일한 형태를 띄고 있음을 알 수 있다. 이러한 Fig. 1((a)~(d) 에서 나타나는 형태에 의해 Fig. 1((e)~(h)의 ZrO₂-CNF 입자들이 전반적으로 강하게 응집 된 형태로 보여지는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 CNF 함량에 따른 ZrO₂-CNF 입자의 입도 분포를 보여 준다. 모든 CNF 함량의 입도 분포 형태는 비슷하며 CNF 함량이 증가 할수록 0.05-0.3 μm 영역의 입도 분포는 줄어들고 1-13 μm 영역의 입도가 증가는 경향을 보인다. 이것은 CNF함량이 증가할 수록 CNF의 큰 종횡비로 인해 입도 분포도의 불규칙 정도가 증가 하며 CNF와 ZrO₂가 서로 더 많이 응집되는 것을 의미한다. CNF 의 낮은 함량부터 각각 62 %, 67 %, 80 %, 83 %의 비율을 갖는 다. 평균 입도 크기는 각각 2.71 μm, 2.81 μm, 3.06 μm, 3.33 μm로 CNF함량에 의해 증가하였다.



Fig. 1 FE-SEM images of ZrO₂ ceramic particles with different CNF contents: (a),(e) CNF 0.5 wt%, (b),(f) CNF 1.0 wt%, (c),(g) CNF 1.5 wt% and (d),(h) CNF 2.0 wt%



Fig. 2 Particle size distribution graphs of VTES-coated ZrO₂-CNF ceramic particles with different CNF contents

3.2 VTES로 코팅 된 ZrO₂-CNF/High-temp 복합수지 용액의 특 성 분석

전단 속도의 함수로서 상이한 CNF 함량을 갖는 32 wt%의 VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF/High-temp 복합수지의 점도를 Fig. 3에 나타내었다. 다양한 CNF 함량을 갖는 VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF/High-temp 복합수지는 전체적으로 전단 박화 거동을 보인다. 낮은 전단 속도에서는 약간의 차이를 보이지만 전단 속도 가 증가 할수록 모든 복합 수지의 점도는 유사한 거동을 나타냈다. 입자의 불규칙성으로 인해 낮은 전단속도 영역에서 조금의 차이를 보이지만 전체적으로 점도의 큰 차이는 보이지 않았다.

VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF 세라믹 입자의 함량이 32 wt%인 VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF/High-temp 복합 수지의 분산 안정성 을 평가하기 위해 Fig. 4와 같이 Turbiscan에 의해 분석되었다. 측정을 위해 CNF의 함량별 샘플을 평평한 바닥의 유리 원통형 셀에 약 20 ml씩 각각 넣어주었다. Turbiscan의 핵심은 셀을 따



Fig. 3 Viscosity of VTES-coated ZrO₂-CNF/High-temp composite solution with different content of CNF

라 위 아래로 움직이는 검출기로, 검출기는 펄스 근적외선 광원과 2개의동시 검출기(투과율 및 후방산란 감지)로 구성된다. 근적외 선이 샘플에 조사가 되면 샘플을 통과하는 빛과 입자에 의해 후방 산란된 빛을 측정한다. 검출기는 샘플 셀의 위아래로 움직이며 전 체 샘플을 약 40 µm의 단위로 스캔하여 후방 산란 및 투과율 데이 터를 수접한다. Fig. 4(a)에 도시된 바와 같이 VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF/High-temp 복합수지의 후방 산란 곡선의 변화가 72시 간 동안 관찰되었다. 후방 산란 곡선은 시간에 따른 입자의 이동으로서 후방 산란의 증가 또는 감소의 형태로 보여진다. 즉, 샘플 하 단에서 상단으로의 입자의 이동이 일어난다면 샘플 하단에서의 후 방 산란 강도는 감소를 할 것이고 반대로 침전에 의해 입자의 이동 이 상단에서 하단으로 일어난다면 후방 산란 강도는 증가를 할 것 이다. 그러나 Fig. 4(a)의 경우 전체적으로 불균일한 반응이 일어나 는 것을 알 수 있다. 이것은 기본적으로 첨가된 입자가 구형이 아닌 CNF입자의 불규칙성으로 인해 후방 산란의 불규칙성이 커지게 된



Fig. 4. (a) Backscatter curves and (b) Turbiscan stability index (TSI) curves of VTES-coated ZrO₂-CNF/High-temp composite solution with different CNF contents

것이다. 4개의 샘플을 전체적으로 보았을 때 하단 영역에서는 약간 의 침전으로 인한 후방 산란의 증가를 보이며 중간 영역에서는 침 전과 동시에 응집이 일어나며 상단에서는 후방 산란의 감소를 보아 침전에 의한 것으로 보인다.

샘플 전체의 분산 안정성 변화를 수치적으로 평가하기 위해 분산 안정성 지수(TSI, Turbiscan stability index) 값을 Fig. 4(b)에 나 타내었다. TSI 값은 0.5 wt%의 CNF가 72시간 동안 가장 큰 변화



Fig. 5. Optical images of VTES-coated ZrO₂-CNF/High-temp composite solution with different CNF contents

를 나타내는 것처럼 보이지만 실제로는 가장 안정적인 변화도를 보일수도 있다. Turbiscan의 경우 빛을 이용한 측정법인데 Fig. 5 에 도시된 바와 같이 샘플의 색깔이 0.5 wt%에서 2.0 wt%로 갈수 록 검은색에 가까워지는 것을 알 수 있으며 검은색은 빛을 흡수하는 성질을 가지므로 Turbiscan의 빛을 산란과 투과하는 것을 포함 하여 흡수까지 하기 때문에 구체적인 변화의 정도를 판단하기는 조금 어렵다. Turbiscan으로 빛의 흡수 정도는 알 수 가 없고 또한 이러한 빛의 흡수 정도는 알 수 가 없고 또한 이러한 빛의 흡수 정도는 알 수 가 없고 또한 이러한 빛의 흡수 정도는 안 수 가 없고 또한 이러한 빛의 흡수 정도는 안 수 가 없고 또한 이러한 빛의 흡수 정도는 아느 정도의 추측을 해야 할 것으로 보여진다. Turbiscan의 결과로 0.5 wt%의 CNF 함량이 TSI에서는 변화가 많아 보이지만 후방 산란 곡선의 변화정도로 보아 가장 안 정적인 변화를 하는 것으로 보여진다.

3.3 VTES로 코팅 된 ZrO₂-CNF/High-temp 복합수지를 이용해 3D 프린팅 된 출력물의 기계적 특성 분석

CNF 함량에 따른 기계적 물성 평가를 하기 위해 Fig. 6(a)에 도시된 바와 같이 32 wt%의 VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF/Hightemp 복합 수지를 제조하여 SLA 방식 3D 프린터로 인장시편을 만들어, Fig. 6(b)와 같이 인장시험을 통해 기계적 물성 평가하였 다. 인장시험 평가 결과 0.5 wt%의 CNF 함량과 비교하여 2.0 wt%의 CNF 함량에서는 급격하게 줄어든 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 7의 CNF 함량에 따른 3D 출력물의 FE-SEM 단면 이미지를 통해서도 알 수 있듯이, CNF 0.5 wt% 함량의 경우 층 분리 및 균열이 보이지 않았으며 약간의 응집 경향만 보였지만, 1.0 wt%의 경우 심한 균열 및 층 분리 현상이 보였다. 1.5 wt%와 2.0 wt%의 경우 심한 균열 및 층 분리는 보이지 않지만 전체적으로 경화되지 않은 부분이 많아서 약간의 균열 및 울퉁불퉁한 단면을 보인다. 이 는 CNF 함량이 증가할수록 빛의 흡수가 증가하여 광조형 방식인 SLA 3D 프린터에 의해 프린팅 시, 경화가 잘 되지 않고 그로 인한 충간 박리 및 균열 의해 강도 측면에서 급격한 감소를 일으킨 것으 로 보인다.

Fig. 8과 Table 1은 CNF 함량에 따른 나노인덴터의 결과를 보





Fig. 6 (a) Optical images and (b) tensile strength of 3D-printed objects with different CNF contents



Fig. 7. FE-SEM images of 3D-printed objects with different CNF contents: (a) CNF 0.5 wt%, (b) CNF 1.0 wt%, (c) CNF 1.5 wt% and (d) CNF 2.0 wt%

여준다. 나노인덴터의 측정으로부터 Load-Depth 곡선을 얻을 수 있으며 이러한 곡선으로부터 샘플의 경도 및 탄성계수를 알 수 있



Fig. 8 Load-Depth curves of VTES-coated ZrO₂-CNF/High-temp composite solution with different CNF contents measured by nanoindenter

Table 1 Hardness and elastic modulus values of 3D-printed objects using the VTES-coated ZrO₂-CNF/High-temp composite solutions with different CNF contents

CNF content (wt%)	Nanoindenter Hardness (GPa)	Nanoindenter Elastic modulus (GPa)
0.5	0.48	6.89
1.0	0.45	6.65
1.5	0.28	4.32
2.0	0.18	2.58

다. CNF 함량이 증가 할수록 낮은 경도 및 낮은 탄성계수를 가지 는 것을 알 수 있으며 0.5 wt%의 CNF 함량을 갖는 3D 인쇄물이 가장 높은 경도 및 탄성 계수를 가진다. 이는 Fig. 6(b)의 인장 시험 결과와 유사한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 SLA 방식의 3D 인쇄물의 강도향상을 위해 ZrO₂ 세라믹 입자에 다른 함량의 탄소섬유(CNF)를 복합화하고, 복합화 된 ZrO₂-CNF 분말은 가수 분해 및 축합반응을 통해 VTES로 표 면 코팅이 되었다. VTES로 코팅된 ZrO₂-CNF 합성분말은 IPN 현상을 기반으로 하여 상업용 포토폴리머 (High- temp)에 고분산 되었다. VTES로 코팅 된 ZrO₂-CNF 분말의 형태는 FE-SEM에 의해 관찰한 결과, CNF의 함량에 따른 형태는 비슷하였다. 또한 CNF의 함량 증가에 따른 점도의 변화는 거의 없었다. Turbiscan 의 결과는 CNF 0.5 wt% 함량이 가장 안정적인 분산 안정성을 가짐을 보였다. 인장강도 및 나노인덴터 측정 결과는 CNF 함량이 증가할수록 경화성의 차이로 인해 강도 및 경도 특성이 감소하는 것을 보여주었으며 FE-SEM으로 분석한 3D 출력물의 단면 이미 지는 CNF 0.5 wt%의 함량이 가장 적절한 함량임을 보여주었다.

후 기

본 연구는 산업 통상 자원부가 지원하는 산업 핵심 기술 개발 사업 (10051680, 3D 프린팅용 친환경 고강도 고분자 소재 개발) 에 의해 지원되었습니다.

References

- Nakao, W., Ono, M., Lee, S.-K., Takahashi, K., Ando, Kotoji.., 2005, Critical Crack-Healing Condition for SiC Whisker Reinforced Alumina Under Stress, J. Eur. Ceram. Soc., 25:16 3649-3655.
- [2] Song, N., Zhang, H.-b., Liu, H., Fang, J.-z., 2017, Effects of SiC Whiskers on the Mechanical Properties and Microstructure of SiC Ceramics by Reactive Sintering, Ceram. Int., 43:9 6786-6790.
- [3] Shi, Y., Hausherr, J. M., Hoffmann, H., Koch, D., 2017, Inspection of Geometry Influence and Fiber Orientation to Characteristic Value for Short Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composite Under Bending Load, J. Eur. Ceram. Soc., 37:4 1291-1303.
- [4] Park, J. S., Nishimura, H., Hayasaka, D., Yu, J. H., Kishimoto, H., Kohyama, A., 2016, Fabrication of Short SiC Fiber Reinforced SiC Matrix Composites With High Fiber Volume Fraction, Fusion Eng. Des., 109-111 1174-1178.
- [5] Wu, H., Liu, W., He, R., Wu, Z., Jiang, Q., Song, X., Chen, Y.,

Cheng, L., Wu, S., 2017, Fabrication of Dense Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Through a Stereolithography-Based Additive Manufacturing, Ceram. Int. 43:1 968-972.

- [6] Hariharasakthisudhan, P., Swaminathan, J., 2016, Characterizing the Compression Behavior of Al₂O₃/Si₃N₄ Nano Sized Particulate Reinforced Ceramic Matrix Composites, Indian J. Sci. Technol., 9:43.
- [7] Wang, W. L., Bi, J. Q., Wang, S. R., Sun, K. N., Du, M., Long, M. M., Bai, Y. J., 2011, Microstructure and Mechanical Properties of Alumina Ceramics Reinforced by Boron Nitride Nanotubes, J. Eur. Ceram. Soc., 31:13 2277-2284.
- [8] Ahmad, K., Pan, W., 2009, Dramatic Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Electrical Properties of Alumina Based Ceramic Nanocomposites, Compos. Sci. Technol., 69:7 1016-1021.
- [9] Li, X., Cao, Z., Zhang, Z., Dang, H., 2006, Surface-Modification in Situ of Nano-SiO₂ and its Structure and Tribological Properties, Appl. Surf. Sci., 252:22 7856-7861.
- [10] Wei, B., Chang, Q., Bao, C., Dai, L., Zhang, G., Wu, F., 2013, Surface Modification of Filter Medium Particles With Silane Coupling Agent KH550, Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects., 434:5 276-280.
- [11] Yun, J. S., Park, T. W., Jeong, Y. H., Cho, J. H., 2016, Development of Ceramic-Reinforced Photopolymers for SLA 3D Printing Technology, Appl. Phys. A., 122-629.