

유무기 하이브리드 SLS 3-D 프린팅 소재 특성 연구

박정빈 · 강호종[†]

단국대학교 고분자공학과

(2018년 4월 3일 접수, 2018년 5월 28일 수정, 2018년 6월 19일 채택)

Characteristics of Organic-Inorganic Hybrid Material for SLS 3-D Printing

Jeongbin Park and Ho-Jong Kang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 16890, Korea

(Received April 3, 2018; Revised May 28, 2018; Accepted June 19, 2018)

초록: SLS 3-D 프린팅 적층 공정에서 형성 층의 치수 안정성 향상을 위하여 유리 비드를 첨가하여 이에 따른 적층 가공성 변화와 용착 공정으로 만들어진 형성 층의 물성 변화를 확인하여 보았다. 나일론 분말에 유리 비드를 15% 이내로 첨가하면 분말 흐름 특성을 판단하는 Hausner ratio가 증가하나 1.25로 제한되어 SLS 3-D 프린팅 분말 슬라이싱 공정에는 지장이 없음을 확인하였다. 유리 비드의 첨가는 형성 층의 치수 안정성을 향상시키는 동시에 flexural strength 또한 증가시킬 수 있었다. 유리 비드를 나일론 용액으로 코팅하는 경우, 용착 공정이 개선됨을 알 수 있었으며 그 결과, 추가적인 치수 안정성 증가와 flexural strength 개선을 확인할 수 있었다.

Abstract: Glass bead was introduced to enhance the dimensional stability in the layer made by SLS 3-D printing. The effects of glass bead on the slicing process and physical properties of layer made by sintering process were investigated. It was found that Hausner ratio which shows the flow ability of powder increased by glass bead but it was remained under 1.25 which did not affect the slicing characteristic of nylon powder in SLS 3-D printing by addition of glass bead less than 15%. The enhancement of dimensional stability and increase of flexural strength were noticed in the layer made by nylon with glass bead. Further improvements on dimensional stability and flexural strength were found when nylon coated glass bead was applied.

Keywords: selective laser sintering 3-D printing, sintering, Hausner ratio, glass bead, dimensional stability, flexural strength.

서 론

SLS(selective laser sintering) 3-D 프린팅은 고분자 분말을 CO₂ 레이저를 이용하여 용착(sintering)하여 층을 형성시키고 이 위에 다시 고분자 분말을 슬라이싱(slicing) 하여 추가적인 층을 형성시켜 성형체를 만드는 3-D 프린팅 기술이다.^{1,2} 따라서 고분자 분말의 흐름 특성과³ 용착 거동^{4,5} 그리고 형성된 층의 치수 안정성⁶ SLS 고분자 분말 재료를 선정하는데 있어서 매우 중요한 요소이다.

SLS 3-D 프린팅 공정 중 분말의 슬라이싱 공정은 분말의 흐름 특성이 매우 중요하다. 일반적으로 분말의 흐름 특성은 분말의 tapped 밀도와 bulk 밀도로 표시되는 Hausner ratio⁷로 나타낼 수 있으며 슬라이싱 공정의 경우 1.25 이하가 되

어야 공정이 가능한 것으로 알려져 있다. 분말의 흐름성은 분말의 크기, 분말의 입도 분포 그리고 분말 모양에 따라 결정되며 일반적인 SLS 3-D 고분자 분말로 많이 사용되는 분말은 20-80 μm 의 크기를 가지고 있으며 모양은 감자 모양을 갖는 것으로 알려져 있다. 현재 가장 많이 사용되는 고분자 분말은 나일론, 폴리에테르에테르케톤 등을 들 수 있으며 폴리에테르이미드와 같은 엔지니어링 플라스틱으로 그 영역이 확장되고 있다.^{2,6,8}

슬라이싱 공정에 의하여 고분자 분말 층이 형성되면 다양한 레이저에 의하여 분말과 분말이 연결되는 용착 공정으로 형성 층이 만들어지게 된다. SLS 3-D 프린팅에서 유기 물질인 고분자는 레이저에 의하여 가열과 냉각이 반복되면서 적층되는 과정을 거치며 유기 물질 고유의 열 수축 및 팽창이 반복적으로 이루어지며 이는 적층 공정에 많은 문제점을 야기한다.^{2,6,9} 이를 해결하기 위하여 고분자 SLS 3-D 프린터는 적층을 위한 항온 챔버가 필요하며 이로 인하여 프린터 가격 상승 및 적층 속도 감소를 초래하는 문제점이 확인되고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
hjkang@dankook.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-3706-2616
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

따라서 사용 고분자 분말은 우수한 흐름 특성, 용착 특성과 함께 열에 의한 치수 안정성이 우수한 소재가 요구되고 있다.

본 연구에서는 SLS 3-D 프린팅에 가장 많이 사용되는 나일론 분말의 적층 공정에서 치수 안정성을 향상시키기 위하여 나일론 분말에 유리 비드를 첨가하여 유리 비드가 적층 공정에 미치는 영향과 형성 층의 물성 변화를 함께 살펴보았다.

실 험

본 연구에서는 평균 입도와 균일도가 각각 $51.8\ \mu\text{m}$, 0.282인 Exceltec사 나일론12(PA1550)를 SLS 고분자 분말로 사용하였다. 나일론에 혼합하여 사용한 Bnk Media사와 Binex사의 유리 비드(GB) 평균 크기는 각각 13, 45 μm 였으며 나일론에 체적 비로 0-15% 첨가하여 사용하였다. 유리 비드와 나일론 분말의 용착 특성을 증가시키기 위하여 나일론 분말을 HFIP(hexafluoro-2-propanol) 용액에 녹여 이를 유리 비드에 코팅하여 함께 사용하였다. 유리 비드에 코팅된 나일론의 양을 확인하기 위하여 TA사 TGA(Q50)를 이용하여 각 코팅 용액 농도에 따른 유리 비드에 코팅된 나일론 무게를 확인하였다.

유리 비드가 첨가된 나일론 분말의 흐름 특성을 측정하기 위하여 자체 제작한 밀도 측정 장치를 사용하여 ASTM B 527-93 방법에¹⁰ 의하여 tapped 밀도와 bulk 밀도를 구하여 이들의 비로써 Hausner ratio를 측정하여 분말 흐름성을 계산하였다. Hausner ratio에 따른 분말의 실제적인 흐름 특성을 확인하기 위하여 3-D 프린팅에 사용되는 slicing knife(Daetwyler, doctor blade)를 이용하여 유리판 위에 분말을 슬라이싱하여 표면을 관찰하였으며 광학현미경(Olympus, Bx51)을 사용하여 슬라이싱에 의한 분말 분포의 균일성을 확인하였다.

유리 비드가 포함된 나일론 분말은 40 watt CO₂ 레이저가 장착된 SLS 3-D 프린터(Sentrol, 3D-SS150)를 사용하여 시편을 제조하였으며 이때 레이저 파워는 3.2 watt(8%), 스캔 간격은 0.2 mm 그리고 스캔 속도는 30 mm/sec로 하여 분말을 레이저로 용착하여 층을 제조하였다. 이때 제조된 시편은 두께가 0.4 mm이고 폭이 20 mm로 제조하여 치수 안정성 시편과 기계적 강도 측정 시편으로 사용하였다. 형성 층의 치수 안정성은 상온에서 150 °C까지의 체적 변화를 TMA(TA, Q400)를 이용하여 측정하고 단위 온도당 체적 변화로 열팽창계수(CTE : ppm/°C)를 계산하고 시편 두께에 따른 측정 오차를 최소화하기 위하여 이를 두께로 나누어 치수 안정성을 확인하였다. 용착에 의하여 형성된 층의 기계적 측정은 3 point bending에 의하여 LLOYD사의 UTM LR30K로 굴곡 강도를 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 1에 나일론 분말과 유리 비드가 포함된 나일론 분

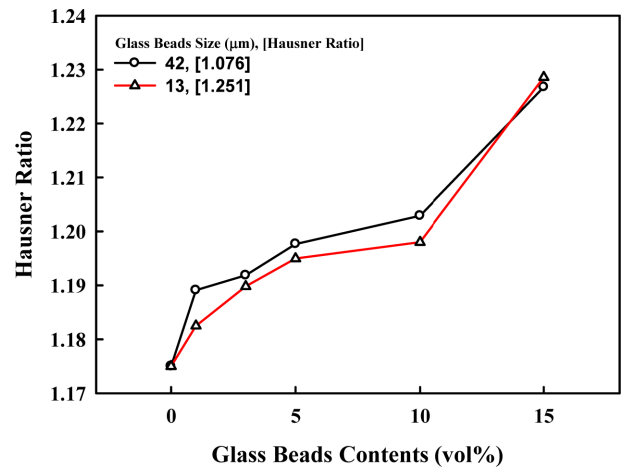


Figure 1. Hausner ratio of nylon powder with glass beads.

말의 흐름 특성을 Hausner ratio로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 SLS 3-D 프린터용으로 만들어진 나일론 분말은 1.18로 scale of flowability로¹¹ 보면 흐름 특성이 good에 해당됨을 알 수 있다. 유리 비드를 첨가하는 경우 비드 크기에 관계없이 비드를 10% 정도 첨가하면 Hausner ratio가 최대 1.20까지 증가됨을 알 수 있다. 이는 scale of flowability에서 fair 수준의 흐름 특성이며 따라서 첨가된 유리 비드는 SLS 3-D 프린팅의 슬라이싱 공정에 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용된 유리 비드는 감자형 모양의 입자 모양을 갖는 나일론에 비하여 완전한 구형이며 자체의 Hausner ratio는 크기에 따라 1.076과 1.251로 나일론 보다 낮거나 높은 것을 사용하였으나 혼합 시 이에 따른 영향은 없음을 알 수 있었다. 따라서 유리 비드 첨가에 의한 흐름 특성 변화는 유리 비드 크기와 모양보다는 서로 다른 재료의 혼합 특성에 의한 결과임을 알 수 있다.

Figure 2에 실제 3-D 프린팅에 사용되는 slicing knife를 이용하여 유리판 위에 나일론 분말과 유리 비드가 첨가된 분말을 슬라이싱한 후 표면 사진과 광학현미경으로 빛을 투과하여 분말의 슬라이싱 균일성을 관찰하여 나타내었다. 보는 바와 같이 유리 비드를 첨가하여도 슬라이싱 표면에는 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있었으며 현미경 사진에서 확인된 바와 같이 파우더가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

Figure 3에 유리 비드 첨가에 의한 나일론 분말로 프린팅된 시편의 치수 안정성 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 유리 비드가 첨가되지 않은 분말로 제조된 시편의 CTE가 335 ppm/°C 정도를 보이는 반면, 15%의 유리 비드가 첨가된 시편은 CTE가 260 ppm/°C까지 감소함을 알 수 있다. 유리 비드가 첨가되지 않은 나일론 분말을 용융 가공에 의하여 같은 두께 필름으로 만들어 측정 한 CTE가 250 ppm/°C 입에 비하여 용착에 의하여 만들어진 시편은 상대적으로 높

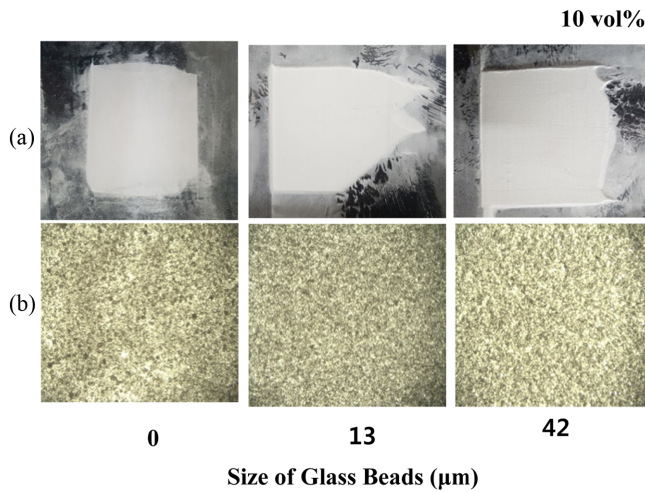


Figure 2. Slicing characteristics of nylon powder with glass beads; (a) photographs of slicing surface; (b) optical micrographs of slicing surface.

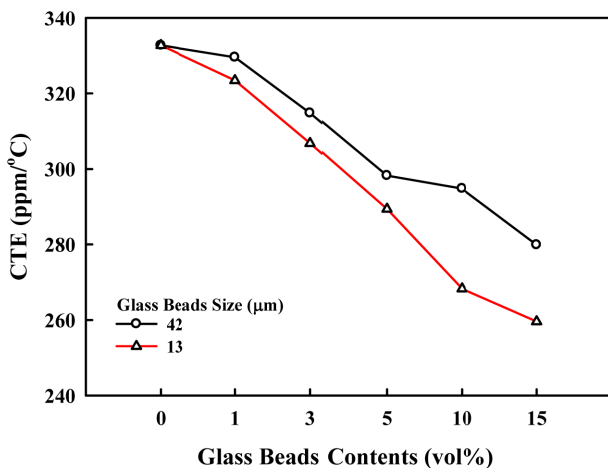


Figure 3. Dimensional stability of sintered nylon with glass beads.

은 CTE 값을 보임을 알 수 있다. 이는 용착에 의하여 형성된 형상 층은 용융 층과는 달리 분말과 분말간 necking으로 연결되어 있어 빈 공간이 존재하며 따라서 온도가 증가됨에 따라 치수 변형이 더 심해짐을 알 수 있다. 유리 비드를 나일론에 첨가하면 파우더와 파우더 사이에 유리 비드가 존재하는 유무기 하이브리드 형태를 유지할 수 있으며 따라서 유리 비드가 열에 의한 나일론의 팽창과 수축을 억제하는 역할을 함에 따라 치수 안정성이 급격히 개선됨을 확인할 수 있다. 특히 작은 크기의 유리 비드를 동량으로 첨가하면 나일론 분말과 분말 사이에 유리 비드가 더 많이 존재할 수 있어 보다 개선된 치수안정성을 보임을 알 수 있다.

Figure 4에 유리 비드가 첨가된 나일론 형상 층에 굴곡 강도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1% 이상의 유리

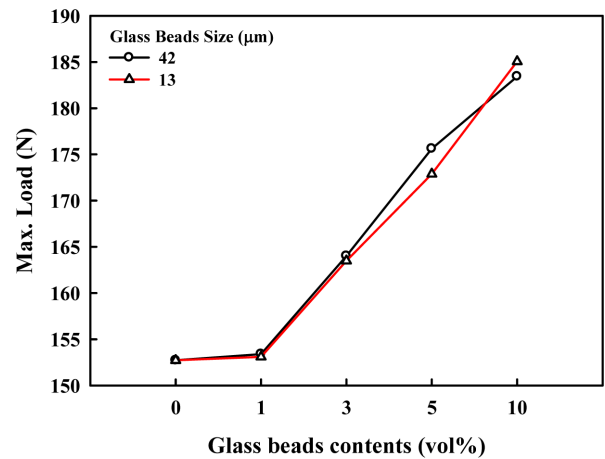


Figure 4. Effect of glass beads on flexural strength of sintered nylon by SLS 3-D printing.

비드 첨가에 의하여 굴곡 강도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 유리 비드가 들어가 있지 않은 용착에 의하여 만들어진 형상 층은 3 point bending에 의하여 necking으로 연결된 나일론 분말과 분말의 파단이 일어나 매우 낮은 굴곡 강도를 보인다. 유리 비드가 첨가되면 유기물과 무기물의 서로 다른 재료의 결합에 의하여 이들 계면에서 파단이 일어나 굴곡 강도가 감소될 것으로 예상되었으나 이와는 반대로 굴곡 강도가 증가됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 유리 비드가 나일론에 비하여 월등히 우수한 기계적 강도를 가지고 있어 혼합에 의한 강도 증가로 생각된다.

Figure 5에 나일론이 코팅된 유리 비드의 코팅 무게를 확인하기 위하여 TGA로 코팅된 나일론을 제거하여 이들의 무게를 확인하여 용액 농도에 따른 코팅 무게를 확인하여 나타내었다. 용액의 농도가 증가됨에 따라 코팅된 나일론의 무게가 증가됨을 알 수 있어 유리 비드의 코팅 두께가 증가됨을 알 수 있다. Figure 6에 나일론 분말 그리고 나일론 분말과 유리 비드의 용착 현상을 광학현미경으로 확인하여 나타내었다. Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 나일론 분말과 분말 사이에 necking이 형성되면서 용착이 진행되었음을 확인할 수 있다. Figure 6(b)에 나일론과 유리 비드의 용착을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Figure 6(a)에 비하여 형성된 neck이 약함을 알 수 있다. 즉, 레이저에 의하여 나일론 분말만 녹으면서 유리 비드와 용착이 진행되어 상대적으로 약한 용착이 일어남을 알 수 있다. 하지만, 유리 비드에 나일론이 코팅된 유리 비드를 사용하는 경우 Figure 6(c)에서 보는 바와 같이 레이저에 의한 나일론의 용융과 함께 유리 비드 표면에 존재하는 나일론도 함께 용융이 일어나 상호 용착 현상이 일어나 나일론 분말과 유리 비드의 용착에 비하여 보다 강한 neck이 형성됨을 알 수 있으며 이러한 변화된 형태는 형상 층의 치수안정성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

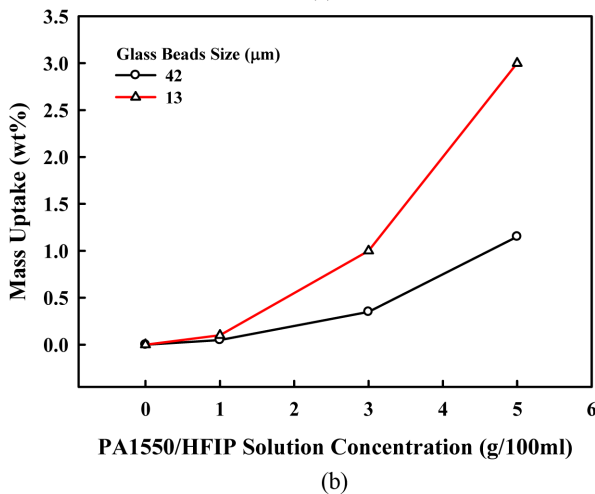
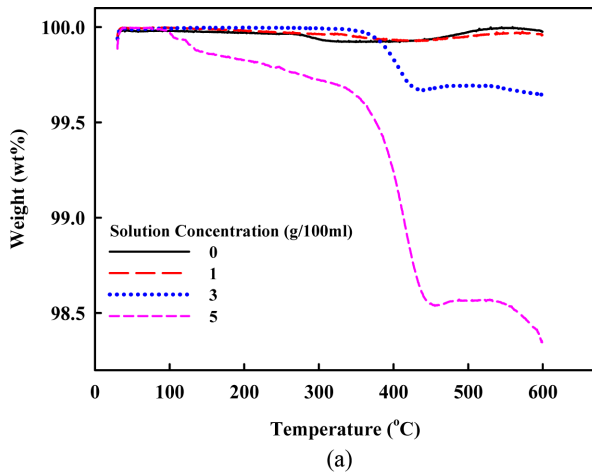


Figure 5. Mass uptake of nylon on glass bead surface by solution coating: (a) TGA spectrum of nylon coated glass bead; (b) coating thickness as a function of HFIP solution concentration.

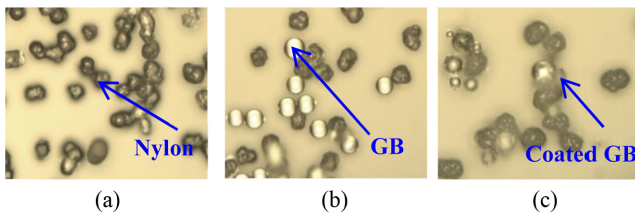


Figure 6. Microphotographs of sintering of nylon powders: (a) between nylon powders; (b) between nylon powder and glass bead; (c) between nylon powder and glass bead with nylon coated glass bead.

Figure 7에 나일론이 코팅된 유리 비드 10%를 첨가한 나일론의 흐름 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 유리 비드에 코팅된 나일론의 함량이 증가됨에 따라 Hausner ratio가 증가됨을 볼 수 있으나 1.25 이하를 유지함에 따라 파우더의 슬라이딩 공정에는 크게 지장을 주지 않음을 알 수

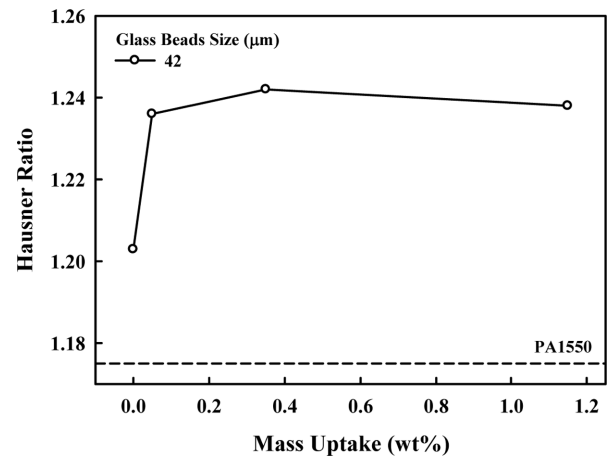


Figure 7. Hausner ratio of nylon with nylon coated glass bead (10%).

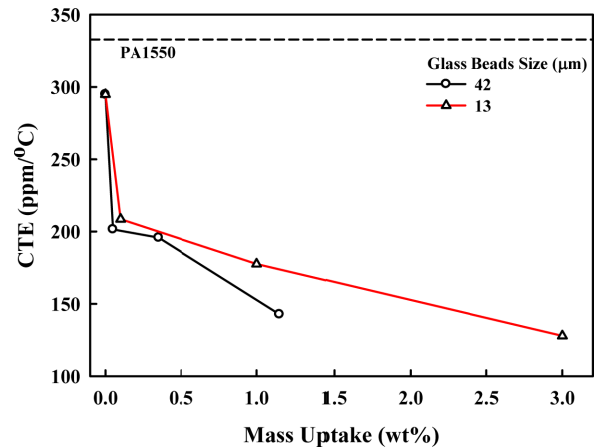


Figure 8. Dimensional stability of sintered nylon with glass bead coated with nylon (10%).

있다. 이러한 Hausner ratio의 증가는 유리 비드에 형성된 나일론의 코팅 불균일성에 기인한 것으로 예측할 수 있다.

Figure 8에 나일론이 코팅된 유리 비드를 첨가하여 제조된 시편의 치수 안정성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 일반 유리 비드의 CTE가 300 ppm/°C를 보이는 반면, 나일론이 코팅 되면 CTE가 150 ppm/°C로 치수안정성이 현저하게 증가됨을 알 수 있다. 이는 Figure 6에서 보는 바와 같이 개선된 나일론 분말과 유리 비드의 neck 형성에 기인되는 것으로 판단되며 이러한 변화는 유리 비드가 무기소재로서 유기 소재 고분자의 치수 안정성을 향상시키는 역할을 함을 알 수 있다. 나일론으로 코팅된 유리 비드 또한 유리 비드의 크기가 치수 안정성에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

Figure 9에 나일론이 코팅된 유리 비드를 사용하여 제조된 형성 층의 굴곡 강도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 나일론이 코팅된 유리 비드에 따른 치수 안정성 향

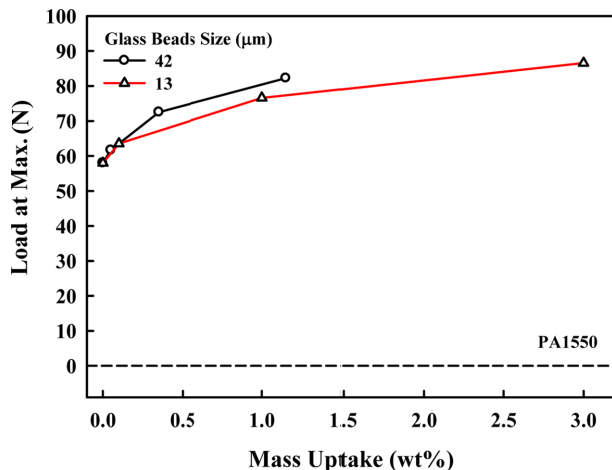


Figure 9. Effect of nylon coated glass bead (10%) on flexural strength of sintered nylon.

상과 함께 기계적 강도 또한 현저히 증가됨을 알 수 있으며 이는 치수 안정성 향상과 같이 Figure 6(c)의 necking 형성 변화로 인한 결과임을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 유리 비드 대신 나일론이 코팅된 유리 비드를 사용하면 흐름 특성의 큰 변화 없이 형성층의 치수 안정성과 기계적 강도의 증가를 동시에 얻을 수 있어 SLS 고분자 3-D 프린팅을 문제점을 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 SLS 3-D 프린팅에 사용되는 나일론 분말의 적층 공정에서의 치수안정성을 향상시키기 위하여 유리 비드를 첨가하고 이에 따른 분말의 흐름 특성과 형성된 층의 치수 안정성 및 기계적 특성을 살펴본다 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유리 비드 첨가는 나일론 분말의 흐름 특성을 감소시키나 10% 이하로 첨가하는 경우 SLS-3D 프린팅 슬라이싱 공정에는 문제점이 없음을 확인하였다.

2. 유리 비드 첨가에 의하여 SLS-3D 프린팅으로 제조된 형성층의 치수 안정성이 개선되며 동시에 기계적 특성 또한 증가됨을 알 수 있었다.

3. 유리 비드에 나일론을 코팅하면 코팅된 나일론과 나일론 분말의 용착에 의하여 나일론 분말과 유리 비드의 neck의 형성이 잘 일어남을 알 수 있었다.

4. 유리 비드에 나일론 코팅에 의한 나일론 분말과 유리비드의 용착 현상 변화는 형성층의 추가적인 치수 안정성과 기계적 특성 개선을 초래함을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 2017년도 장비연계형 3D프린팅 소재기술개발사업(과제번호 10053838)에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Deckard, U.S.Patent 4,863,538 (1989).
2. R. D. Goodridge, C. J. Tuck, and R. J. M. Hague, *Progr. Mater. Sci.*, **57**, 229 (2012).
3. J. Schmidt, M. Sachs, C. Blümel, B. Winzer, F. Toni, K. E. Wirth, and W. Peukert, *Powder Technol.*, **261**, 78 (2014).
4. J.-P. Kruth, P. Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, and M. Rombouts, *Rapid Prototyp. J.*, **11**, 26 (2005).
5. A. J. Pinkerton, *Opt. Laser Technol.*, **78**, 25 (2016).
6. P. Forderhase, K. McAlea, M. Michalewicz, M. Ganninger, and K. Firestone, *Solid Freeform Fabrication Proceedings*, The University of Texas, Austin, p 102 (1994).
7. A. Guo, J. K. Beddow, and A. F. Vetter, *Powder Technol.*, **43**, 279 (1985).
8. J. An, J. E. M. Teoh, R. Suntornnond, and C. K. Chua, *Engineering*, **1**, 261 (2015).
9. Y. Gao, J. Xing, J. Zhang, N. Luo, and H. Zheng, *Optik*, **119**, 618 (2008).
10. ASTM B527-93(1997), ASTM International, Conshohocken, PA (2000).
11. K. Pramod, C. M. Jolly, P. Lekshmi, I. Constantine, E. N. Bijin, and J. Valsalakumari, *Res. Rev. J. Mat. Sci.*, **1**, 1 (2013).