



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

홍 현 선 교수 지도
석사학위 청구논문

압출형 3D 프린팅용 알루미늄 페이스
트의 유변학적 특성에 미치는 나노입자
첨가의 영향

2023년

성신여자대학교 대학원
미래응용과학학과
이 다 경

압출형 3D 프린팅용 알루미늄 페이스트의 유변학적 특성에 미치는 나노입자 첨가의 영향

홍 현 선 교수 지도

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2022년 11월

성신여자대학교 대학원

미래응용과학학과

이 다 경

인 준 서

이다경의 석사학위 논문으로 인준함

2022년 11월

심사위원장 _____ 류성수 _____ (서명 또는 인)

심 사 위 원 _____ 홍현선 _____ (서명 또는 인)

심 사 위 원 _____ 이세현 _____ (서명 또는 인)

성신여자대학교 대학원

논문개요

알루미나는 세라믹 소재 중 비교적 가격이 저렴하고 우수한 열·기계적 특성으로 범용적으로 사용되고 있다. 기존의 공정으로는 단순한 형상으로 만의 접근이 가능하여 다양한 분야로 적용하기 위해서는 복잡한 형상을 구현해내는 것이 필요하다. 복잡한 형상을 위해서는 추가적인 가공이 필요하게 된다. 이는 제조 시간이 길어지는 것뿐만 아니라 제조 비용의 상승을 일으키는 주요 원인이다. 3D 프린팅 방식은 복잡한 형상을 구현하는데 있어 가장 간단한 방법으로 알려져 있다. 그 중 본 연구에서는 압출 (Material extrusion, ME) 방식을 이용하였다. 이때 프린팅 출력물의 형상을 유지하는데 있어 크게 기인하는 바인더는 필수 불가결이었다. 바인더의 존재는 탈지 과정에서 소결체의 균열을 초래하고 기존 소결 시간보다 오래 걸리게 된다. 본 연구에서는 바인더를 대신하기 위해 입자 크기가 서로 다른 동종의 분말 (Al_2O_3)을 이용하여 입자 간의 마찰력을 증가시켜 3D 프린팅용 알루미나 페이스트의 제조 가능 여부에 대하여 연구하였다. 입자의 크기는 각각 0.4 μm 와 50 nm 이었으며, mixer 종류와 나노입자 함량에 따른 알루미나 페이스트의 점도 및 항복응력을 측정하여 균질한 페이스트 제조를 위한 압출 성형의 가능성을 확인하였다. Planetary mixer로 제조한 페이스트보다 3-roll-mill로 제조한 페이스트가 더 균질함을 확인하였으며 보다 높은 고형분 함량의 페이스트를 제조할 수 있었다. Planetary mixer로 제조한 페이스트의 경우, 400 Pas 이하로 비슷한 점도의 페이스트에서 나노입자 함량이 증가함에 따라 항복응력이 증가하였다. 3D 프린팅 적층 결과, 나노입자를 첨가하지 않은 경우, 적층 높이가 5 mm였고 나노입자를 7 wt% 첨가한 경우, 적층 높이가 17 mm로 약 70 % 증가하였다.

목차

논문개요

I. 서론	1
1. 이론적 배경	1
1) 세라믹 공정	2
2) 3D 프린팅	3
3) 재료 압출형 3D 프린팅	5
2. 연구 목적	7
II. 실험 방법	8
1. 출발 원료	8
2. 알루미나 페이스트 제조	11
1) 나노입자 함량에 따른 알루미나 페이스트 제조	11
2) 제조방법에 따른 알루미나 페이스트 제조	12
3) 알루미나 페이스트 특성 평가	16
3. 재료 압출형 3D 프린팅	19
1) 프린팅 공정 조건 최적화	19
2) 나노입자 함량에 따른 3D 출력물 소결 및 특성 평가	21

III. 실험 결과 및 고찰	22
1. 나노입자 함량별 알루미나 페이스트 유변학적 특성	22
1) 점도 변화	22
2) 항복응력 변화	26
2. 제조방법에 따른 알루미나 페이스트 유변학적 특성	31
3. 3D 프린팅	36
1) 프린팅 공정 조건에 따른 출력 거동 변화	36
2) 나노입자 함량별 3D 프린팅 적층 변화	40
4. 소결 특성	42
IV. 결론	49
참고문헌	
ABSTRACT	

표 목차

표 1. 수축 거동으로부터 시작 온도와 최대 수축량 온도.	45
---------------------------------------	----

그림 목차

그림 1. 3D 프린팅 분류 [17].	6
그림 2. (a) 마이크로 알루미나 powder의 SEM 이미지, (b) 나노 알루미나 powder의 TEM 이미지.	9
그림 3. NMP의 화학 구조.	9
그림 4. 실험 과정 전체 모식도.	10
그림 5. 밀링 시간에 따른 알루미나 입자 크기 변화 (a) 마이크로입자, (b) 나노입자.	14
그림 6. 알루미나 페이스트 제조 공정 모식도.	15
그림 7. 유변학적 정의.	18
그림 8. SOLIDWORKS로 모델링한 3D 구조물.	20
그림 9. 재료 압출형 3D 프린팅 장비.	20
그림 10. 서로 다른 고형분 함량을 가진 알루미나 페이스트의 나노입자 함량 별 점성 거동; (a) 나노입자 0 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.	24
그림 11. 서로 다른 고형분 함량을 가진 알루미나 페이스트의 전단 속도; (a) 1 s^{-1} , (b) 10 s^{-1} , (c) 50 s^{-1} 에서의 점도.	25
그림 12. 서로 다른 고형분 함량을 가진 알루미나 페이스트의 나노입자 함량 별 complex modulus 거동; (a) 나노입자 함량 0 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.	28
그림 13. 고형분 54 vol%일 때 나노입자 함량에 따른 complex modulus 거동.	29

그림 14. 나노입자 함량과 고형분 함량에 따른 항복응력.	30
그림 15. Planetary mixer와 3-roll-mill로 제조한 나노입자 유무별 알루미늄 페이스트의 점성 거동; (a) 0 wt% Planetary mixer, (b) 0 wt% 3-roll-mill, (c) 7 wt% Planetary mixer, (d) 7 wt% 3-roll-mill.	33
그림 16. Planetary mixer와 3-roll-mill로 제조한 나노입자 유무별 알루미늄 페이스트의 complex modulus 거동; (a) 0 wt% Planetary mixer, (b) 0 wt% 3-roll-mill, (c) 7 wt% Planetary mixer, (d) 7 wt% 3-roll-mill.	34
그림 17. 입도계를 통한 페이스트 균질성 확인; (a) 나노입자 7 wt%, 고형분 함량 54 vol% planetary mixer, (b) 나노입자 7 wt%, 고형분 함량 62 vol% 3-roll-mill.	35
그림 18. 3-roll-mill로 제조한 나노입자 7 w%, 고형분 함량 62 vol% 알루미늄 페이스트의 헤드 이동 속도와 로터 회전 속도에 따라 프린팅한 모습; (a) 3 mm/s, (b) 5 mm/s, (c) 7 mm/s, (d) 10 mm/s.	38
그림 19. 헤드 이동 속도와 로터 회전 속도에 따라 프린팅한 알루미늄 페이스트의 두께 변화.	39
그림 20. Planetary mixer로 제조한 최적화된 알루미늄 페이스트를 나노입자 함량에 따라 프린팅한 최대 적층 높이 변화; (a) 나노입자 함량 0 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.	41
그림 21. (a) Dilatometer 분석을 통해 측정된 알루미늄 페이스트의 수축 거동, (b) 수축 변화량.	44
그림 22. 분산제 열중량 분석 결과.	46
그림 23. 소결 공정 과정.	47
그림 24. 가압 성형한 N0, N7와 3-roll-mill로 제작한 N7의 소결 밀도.	48

I. 서론

1. 이론적 배경

세라믹스 재료 중 알루미나는 높은 기계적 강도, 내마모성 및 뛰어난 전기 절연성, 안정한 화학적 특성, 비교적 저렴한 가격을 지니고 있어 전자 세라믹스, 구조 세라믹스, 내열 세라믹스 등 다양한 분야에 응용되고 있다[1]. 실용성과 범용성을 가진 재료로서 치밀화 및 입성장에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 원료 분말의 미세화를 통한 치밀화의 증대[2], 원료의 계면에너지 및 소결체의 결합 구조를 변화시켜 열역학적으로 영향을 미치는 다양한 첨가제의 사용[3-6], 성형 공정과 소결 공정을 동시에 진행하는 핫 프레스 및 HIP의 사용[7], 승온 속도 조절 및 열처리 분위기[8]에 대한 연구가 진행되었다. 최근 반도체 공정에서 하프 피치가 축소됨에 따라 칩 제조에서 소자의 직접화가 이슈이다. 장비 부품의 마모에 의한 입자 생성이 큰 문제가 되어 오염 입자의 제어가 중요하다. 반도체의 일부 부품으로 쓰이던 석영유리를 대체하여 내플라즈마 특성이 우수한 알루미나 혹은 이트리아로 소재의 전환이 시도되고 있다. 따라서 복잡한 형태의 알루미나 제품의 수요가 늘어나고 있는 추세이다[9, 10]. 이러한 알루미나 세라믹의 한계점은 주로 분말로 가압 성형하여 구현하므로 복잡한 형상을 구현하기 위해서는 후가공이 필요하거나 복잡한 형상의 몰드가 필요하다.

1) 세라믹 공정

세라믹 공정에는 크게 건식 가압(Press) 공정, 습식 테이프 캐스팅(Tape casting) 공정으로 나뉜다. 가압 공정은 분말을 이용하여 금형에 충전시킨 후 압력을 가하여 모양을 만들어 탈형하는 일련의 과정을 의미한다. 가압 공정은 일축으로 압력을 가하기 때문에 성형체 내에 응력의 구배가 발생하여 성형체의 밀도가 균일하지 못하다. 습식 테이프 캐스팅 공정은 미세화한 분말을 수계 또는 비수계 용매와 분산제, 가소제, 결합제를 혼합하여 슬러리로 제조한 후 균일한 두께의 판 형태로 성형하는 방법이다. 테이프 캐스팅을 통한 성형체는 유기 용매의 사용으로 환경 오염을 일으킬 수 있다는 점과 건조 과정에서 크랙이 발생할 수 있다는 까다로움 등의 단점이 있다[11]. 테이프 캐스팅 슬러리는 균일하고 조밀한 세라믹 본체를 얻기 위한 중요한 단계이다. 좋은 그린 테이프를 만들기 위해 슬러리는 분산이 잘 되고 안정적인 시스템, 최적화된 점도 및 shear thinning 거동, 테이프 건조 중 수축 감소를 위해 높은 고형분 함량을 가져야 한다. 이때 불충분한 양의 분산제를 포함한 슬러리는 소결된 세라믹 테이프의 낮은 밀도를 생성할 수 있다.

2) 3D 프린팅

3D 프린팅의 장점은 CAD 모델이 있으면 복잡한 형상도 직접 성형이 가능하다. 뿐만 아니라 절삭 가공과 같이 덩어리를 깎아서 형상을 만들지 않기 때문에 낭비되는 재료가 적고 에너지 소모가 적은 기계를 사용하므로 에너지 효율성이 높다. 금형 없이 제작이 가능하므로 제작 비용을 줄일 수 있고 작업 시간 또한 감소된다는 장점이 있다. 세라믹 소재를 이용하여 3D 프린팅 하는 방식은 바인더 분사방식(Binder Jetting, BJ)[12], 잉크젯 방식(Ink Jetting, IJ), 광경화 방식(Digital Light Processing, DLP)[13], 재료 압출방식(Material Extrusion, ME)[14, 15] 등의 방식이 있다[16]. 그림 1에 각 방식에 대하여 모식도와 특징을 정리하여 나타내었다.

잉크젯 방식은 직경이 있는 액적을 노즐에서 지속적으로 분출하여 기관으로 쌓이고 UV 램프로 경화시켜 증착되는 방식이다. 액적 크기에 노즐 사이즈가 변경되므로 고해상도 프린팅을 가능하게 한다. 이때 사용되는 잉크는 인쇄 가능한 특성을 만족해야 하며 인쇄 후 고체로 전환되어야 하며 인쇄 후 소결 전에 후처리 과정을 거쳐야한다. 뿐만 아니라 인쇄 공정이 복잡하여 프린팅 속도가 느리다는 단점이 있다[18, 19].

광경화 방식은 액체 원료 기반의 대표적인 방식으로 상업적으로 가장 먼저 도입되었다. 액체 상태의 광경화성 레진이 담긴 수조 안에 저전력 고밀도의 자외선 레이저를 투사하여 레진을 경화시킨 후 적층하는 방식이다. 레이저를 사용하여 제품의 외관이 깔끔하게 제작되고 정밀도가 높으며 출력 속도가 높다는 장점이 있다. 하지만 출력된 제품의 강도가 약하고 고온에서 변형이 일어날 수 있으며 제품의 형태에 따라 서포트가 필요하다. 또한 경화 폴리머가 시간이 지나면서 마모될 수 있어 내구성이 떨어진다는 단점이 있다[13, 20, 21].

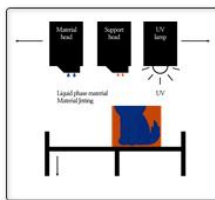
바인더 분사방식은 블레이드와 롤러 등을 이용하여 파우더 베드에 분말을 평평하게 깔고 그 위에 잉크젯 헤드의 노즐에서 액체 상태의 바인더를 선택적으로 분사하는 방식이다. 분말을 깔고 바인더를 패턴에 맞게 뿌리면서 수직 방향으로 적층한다. 소재가 분말 형태로 공급되어 플라스틱, 세라믹, 금속 분말 등 소재 선택에 국한되지 않는다는 장점이 있다. 또한 정교한 인쇄물을 제조할 수 있으며 헤드 개수에 따라 제조 시간 및 대형 제품을 쉽게 제작할 수 있다. 잉크젯 헤드에 바인더를 넣고 컬러를 첨가하여 다양한 색상을 구현할 수 있다. 하지만 강도가 약하고 표면이 거칠고 기공이 많다는 단점이 있다. 따라서 후처리가 반드시 필요하며 후처리 후에 수축이 일어나므로 이를 감안하여 모델링을 해야 한다. 뿐만 아니라 바인더를 제거하는 De-binding 과정이 필요로 한다[22-25].

3) 재료 압출형 3D 프린팅

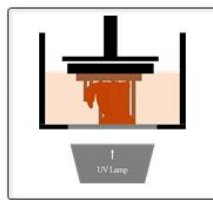
재료 압출방식은 고온이나 에너지를 가하는 방식을 통하거나, 에너지를 가하지 않더라도 흐름성이 확보된 재료를 높은 압력을 가하여 연속적으로 밀어내면서 원하는 위치에 도포하여 3차원 구조물을 형성하는 방식이다. 필라멘트를 가열하여 용융상태로 만들어 프린팅하는 FDM(Fused direct deposition) 방식에 속한다. 세라믹 재료에 적용하기 위해서는 열가소성 수지에 세라믹 분말을 혼합한 필라멘트를 이용해야 하며, 세라믹 충전률을 높이는 데에 한계가 존재한다. 필라멘트를 사용하지 않고 세라믹 알루미나 페이스트를 이용하는 경우, 세라믹 충전률을 높일 수 있다. 이때에는 노즐을 통해 공급되는 알루미나 페이스트 재료의 점도, 유동성이 최종 출력물에 영향을 미치게 된다. 장점은 다른 방식에 비해 장치의 구조와 프로그램이 간단하므로 장치 가격과 유지하고 보수하는 비용이 낮다는 점이다[23, 26-34].

재료 압출방식은 필라멘트를 가열하여 베드에 재료를 추출하며 적층하는 방식과 페이스트를 사용하여 재료를 압출하여 적층하는 방식이 있다. 필라멘트를 사용할 경우 세라믹 재료로 제조하기 위해서 열 가소성 수지를 사용하기 때문에 높은 고형분 함량으로의 적용이 어렵다[35]. 필라멘트가 아닌 페이스트를 사용할 경우, 제조할 수 있는 최대 고형분 함량이 높아진다[36, 37]. 재료의 높은 고형분 함량은 열처리 시에 발생하는 수축을 최소화하여 최종 형상물의 소결 밀도를 높일 수 있다는 장점이 있다.

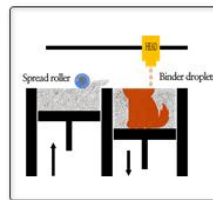
재료 압출방식에 사용되는 페이스트는 세 가지 조건을 만족해야한다. 먼저 유변학적 거동은 전단 속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 거동을 해야 한다. 점도와 항복응력을 통해 압출 가능성, 적층 가능성인 프린팅 가능성을 알아보아야한다. 사용되는 구성 원료에는 분말, 분산제, 바인더를 필수로 사용해야하고 추가적으로 가소제와 윤활류를 사용하기도 한다.

IJ**Ink Jetting**

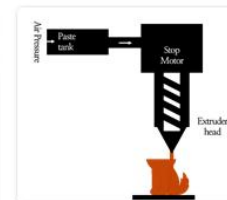
- **Best Resolution**
- 20 ~ 100 μm
- **Advantage**
- Best resolution
- **Weakness**
- Slow process
- Waste material

DLP**Digital Light Processing**

- **Good Resolution**
- 1.2 ~ 200 μm
- **Advantage**
- Best resolution
- High speed printing
- Not use nozzle
- **Weakness**
- Material selection limitations
- Material toxicity

BJ**Binder Jetting**

- **Normal Resolution**
- 50 ~ 400 μm
- **Advantage**
- Color printing
- Not use support
- High speed printing
- **Weakness**
- Post processing

ME**Material Extrusion**

- **Poor Resolution**
- 100 ~ 200 μm
- **Advantage**
- Easy to make material
- Color printing
- Low cost
- High Solid loading
- Simple operation
- **Weakness**
- Poor resolution

그림 1. 3D 프린팅 분류 [17].

2. 연구 목적

일반적으로 재료 압출방식에 적용하는 페이스트를 제조하기 위해 유기 바인더를 사용하고 있다[38]. 최종 형상물을 제조하기 위해서는 유기 바인더를 제거하는 열처리 공정인 탈지 공정이 필요로 하게 되며 유기 바인더가 제거된 출력물은 고온에서 소결되어 최종 형상물이 제조된다. 하지만 탈지 과정 중에 상당한 치수 변화가 발생할 수 있고 최종 형상물의 크랙이 발생하거나 뒤틀림, 기포, 일정하지 않은 다공성이 존재할 수 있다는 문제점이 있다[35, 39, 40]. 이를 극복하기 위해 일반적으로는 느린 승온 속도와 긴 유지 시간을 적용하는 연구가 진행되고 있는데 이는 최종 출력물을 얻기까지 많은 열처리 시간과 에너지가 소요된다[41]. 따라서 유기 바인더를 사용하지 않는 3D 프린팅 페이스트에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 나노입자를 첨가하여 유기 바인더를 사용하지 않는 알루미나 페이스트를 제조 후 재료 압출형 3D 프린팅에 적용하는 연구를 진행했다. 균질한 알루미나 페이스트 제조를 위해 mixer 종류에 따른 분석을 하였다. Mixer 별 나노입자 함량과 고형분 함량에 따른 알루미나 페이스트의 점탄성 특징을 분석하여 높은 고형분 함량의 알루미나 페이스트를 제조하였다. 최적화된 알루미나 페이스트는 나노입자 함량에 따른 3D 프린팅 출력물의 적층 높이를 알아봄으로써 3D 프린팅에 적용 가능성을 조사하였다.

II. 실험 방법

1. 출발 원료

크기가 다른 두 가지 상용 알루미늄인 마이크로 알루미늄(AES-11, Sumitomo Chemical, Japan)과 나노 알루미늄(544833, Sigma-Aldrich, USA)를 원료로 사용하였다. 그림 3에 마이크로 알루미늄과 나노 알루미늄의 전계방사 주사전자현미경(SEM, JSM-7500F, JEOL, Japan)과 전계방사 투과전자현미경(TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin, FEI, USA)을 통해 입자으로 촬영한 이미지를 나타내었다. 마이크로 알루미늄 (그림 2(a))와 나노 알루미늄 (그림 2(b))는 각각 0.4 μm , 50 nm의 입자 크기를 보였다. 다만 나노 알루미늄의 경우, 나노입자들이 응집되어 있는 모습이다. 입자 크기가 마이크로 단위인 마이크로 알루미늄과 나노 단위인 나노 알루미늄에 따라 각각 마이크로입자와 나노입자로 명명하였다. 마이크로입자는 레이저 회절 입도 분석기(PSA, HORIBA Partica La-960V2, Horiba, Japan)를 통한 분석 결과 입자 크기(D50)가 0.4 μm 였다. 비표면적 분석기(BET, TriStar II Plus 3020, Micromeritics, USA)를 통해 분석 결과, 6.89 m^2/g 였다. 나노입자의 경우, 입도 분석 결과 입자 크기(D50)는 0.3 nm 이며 비표면적은 168.44 m^2/g 였다. 분말의 분산을 위해 사용한 분산제는 BYK-111(BYK Additives & Instruments Co, Germany)이며 이후 알루미늄 페이스트를 제조하기 위해 사용된 용매는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Sigma-Aldrich, USA)이다. NMP (그림 3)는 비점이 202 $^{\circ}\text{C}$ 로 높아 상온에서 휘발되지 않는 비휘발성 용매로 점도 제어가 용이하여 작업성이 좋다[42]. 그림 4를 통해 실험 전체 공정도를 나타내었다.

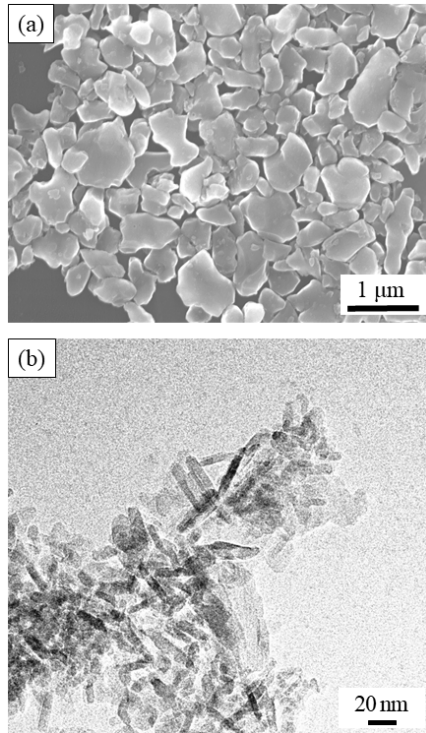


그림 2. (a) 마이크로 알루미늄 powder의 SEM 이미지, (b) 나노 알루미늄 powder의 TEM 이미지.

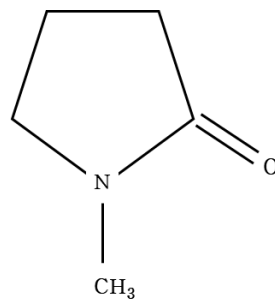


그림 3. NMP의 화학 구조.

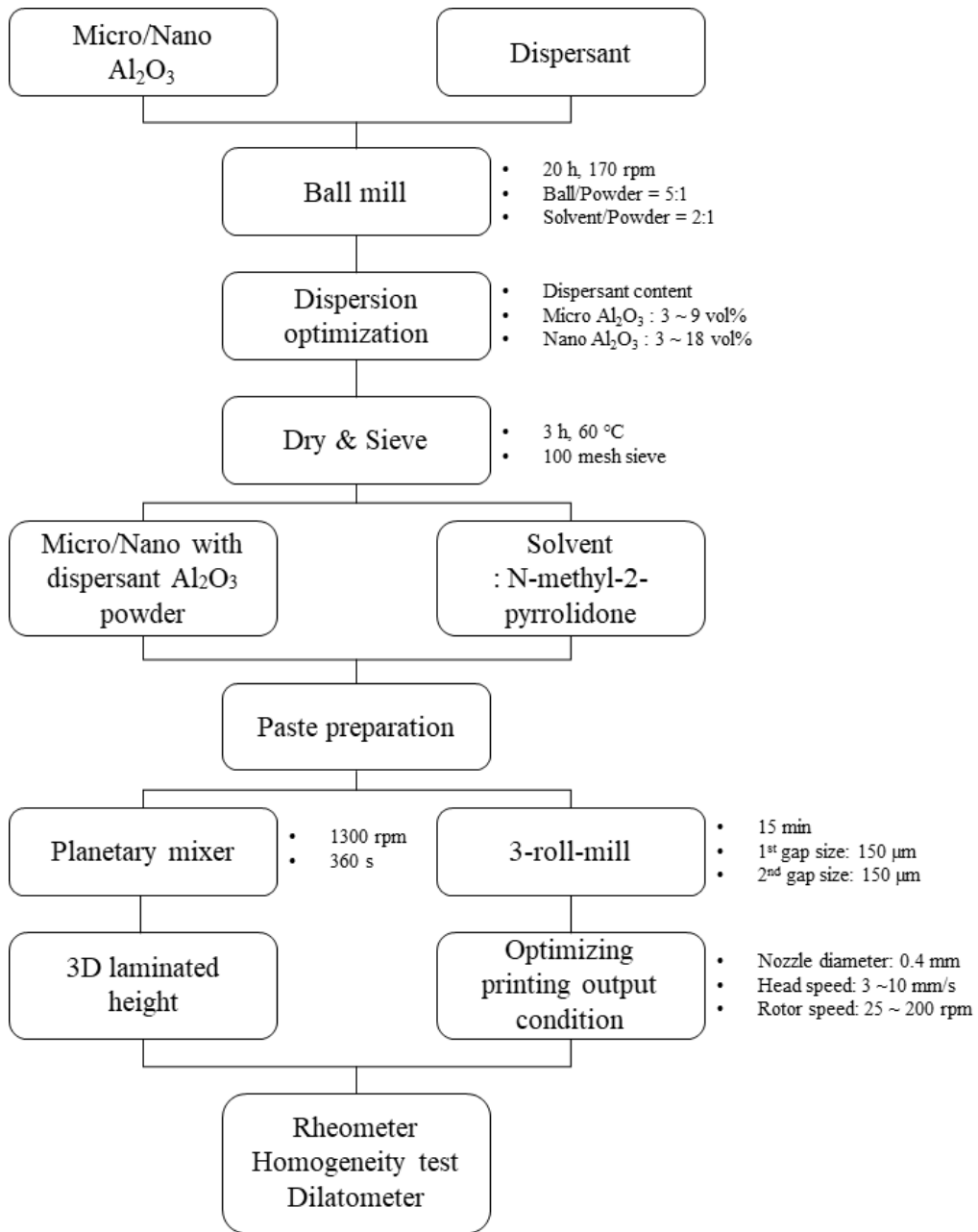


그림 4. 실험 과정 전체 모식도.

2. 알루미나 페이스트 제조

1) 나노입자 함량에 따른 알루미나 페이스트 제조

본 연구에서는 페이스트 제조를 위해 분산제가 혼합된 분말을 제조하였다. Ball mill(GLBM-G, Global Lab, Korea)을 이용하여 마이크로입자와 나노입자 분말 각각에 분산제, 에탄올, $\phi 3$ mm 알루미나 볼을 20 h 동안 170 rpm으로 밀링 후 슬러리를 제조한다. 볼/분말 비율과 용매/분말 질량 비율은 각각 5:1 과 2:1 이었다. 이후 에탄올을 60 °C에서 3 시간 이상 건조하였고 유발 후 100 mesh의 체를 이용하여 응집체를 제거하고 출발 원료에서 균질성을 높였다. 분산제를 혼합한 마이크로입자 분말과 나노입자 분말은 나노입자의 함량이 전체 분말의 0, 3, 5, 7 wt%가 되도록 배치한다. 나노입자가 배치된 함량에 따라 N0, N3, N5, N7이라고 명명하였다. 알루미나 페이스트를 제조하기 위해 고품 분 함량에 따라 용매인 NMP를 배치하여 혼합한다.

2) 제조방법에 따른 알루미늄 페이스트 제조

가. Planetary mixer를 이용한 알루미늄 페이스트 제조

서론에 따르면 재료 압출형 3D 프린팅에서 알루미늄 페이스트는 전단 속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 거동을 해야 한다고 밝혔다. 이때 알루미늄 페이스트가 응집될 경우, 점도가 높아지므로 shear thickening 거동을 하게 되어 원활한 압출이 이루어지지 않는다. 뿐만 아니라 알루미늄 페이스트 내에 입자들의 응집이 일어나게 되면 성형체 내 결함의 원인이 된다[43, 44]. 따라서 알루미늄 페이스트 응집을 방지해야 하는데 이때 분산제가 중요한 역할을 한다.

분산제 최적화를 위해 분산제 함량과 볼밀링 시간에 따른 PSA를 이용하여 입자 크기를 비교하였다. 분산제 함량은 마이크로입자 분말 대비 3, 5, 7, 9 vol% 첨가하였다. 밀링 시간은 20시간까지 진행하였고 밀링 시간에 따른 입자 크기 비교를 위해 1, 3, 6, 9, 18, 20 h 밀링 하였을 때의 평균 입자 크기를 측정하였다. 그림 5 (a)를 통해 마이크로입자는 분산제 함량에 따른 평균 입자 크기가 $0.43 \mu\text{m}$ 로 큰 차이를 보이지 않았다. 해당 실험에서는 분산제 함량을 분말 대비 7 vol%으로 진행하였다.

분산제가 혼합된 분말과 용매를 150 cc 통에 배치 후 Planetary mixer(SMT network, Korea)에서 1300 rpm으로 혼합하였다. 120 s 동안 혼합 후 용매와 분말이 국부적으로 응집된 부분을 스페츨러로 분말 전체가 용매와 혼합되도록 섞어준다. 이 과정을 두 번 반복해주어 재료 압출형 3D 프린팅용 알루미늄 페이스트를 제조한다.

나. 3-roll-mill을 이용한 알루미늄 페이스트 제조

3-roll-mill(KRM-50B, KM tech, Korea)을 이용한 알루미늄 페이스트 제조를 위해 나노입자의 분산제 최적화를 진행하였다. 분말 대비 분산제를 3 ~ 18

vol%의 변수를 두어 밀링 시간에 따른 평균 입자 크기를 측정하였다. 그림 5 (b)와 같이 나노입자의 경우, 분말 대비 3 ~ 9 vol%의 분산제 함량을 첨가하였을 때 모든 밀링 시간에서 평균 입자 크기가 1.5 μm 이상이였다. 반면에 12 ~ 18 vol%의 분산제 함량을 첨가하였을 때 모든 밀링 시간에서 1.0 μm 이하의 평균 입자 크기를 보였다. 따라서 나노입자의 경우 최적의 분산제 함량을 분말 대비 12 vol%이라고 판단하였다.

페이스트를 제조하기 위하여 분산제가 혼합된 분말과 용매를 준비한다. 용매를 150 cc 통에 배치한 후 분말을 소량씩 소분하여 넣으면서 스펀저로 섞어준다. 원하는 고형분 함량에 맞게 제조된 알루미나 페이스트는 3-roll-mill을 이용하여 균질하게 만들어준다. 3-roll-mill에서 1번 롤러와 2번 롤러 사이인 1번 갭 사이 간격을 150 μm 맞춰준 후 15 분 동안 알루미나 페이스트를 밀링 한다. 이후 알루미나 페이스트가 균질해지면 갭 사이 간격을 줄여주면서 더 고른 알루미나 페이스트를 만들어준다. 균질한 알루미나 페이스트가 되었을 때 2번 롤러와 3번 롤러 사이인 2번 갭 사이 간격을 줄여 알루미나 페이스트를 수득한다.

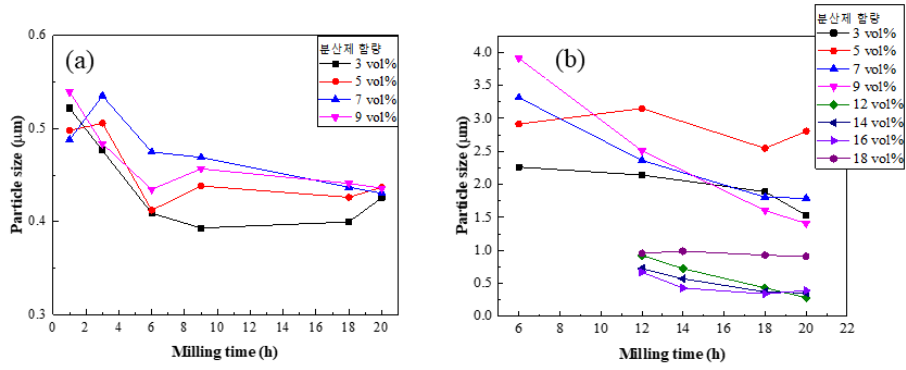


그림 5. 밀링 시간에 따른 알루미나 입자 크기 변화; (a) 마이크로입자, (b) 나노입자.

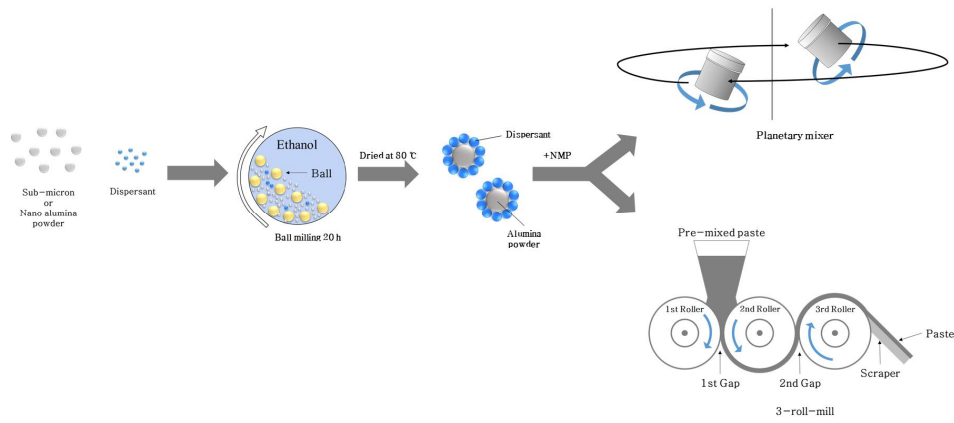


그림 6. 알루미나 페이스트 제조 공정 모식도.

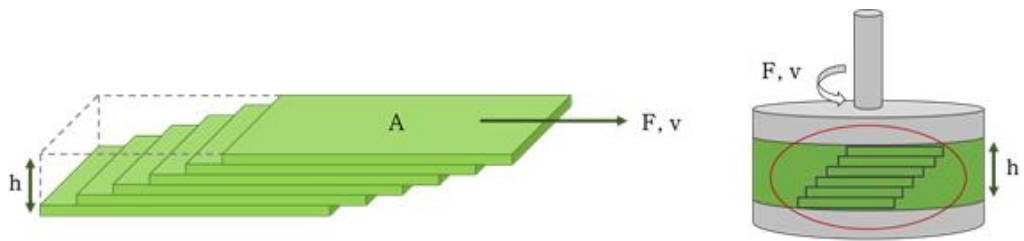
3) 알루미늄 페이스트 특성 평가

알루미늄 페이스트의 조성에 따른 유변학적 거동을 측정하기 위하여 Rheometer(HAAKE MARS-III Rotational Rheometer, Thermo Scientific, Germany)와 원형 판 모양 Rotor(35 mm, P35 Ti L)와 Plate(TMP35)를 사용하였다. 로터와 플레이트의 간격은 1.0 mm로 설정하였고 측정 당시 온도는 20 °C 였다. 측정 원리는 그림 7와 같이 전단 속도 (shear rate)에 따른 전단 응력 (shear stress)를 측정하여 전단 속도를 전단 응력으로 나누어 점도를 구한다. 점도 측정의 경우, 로터의 회전 방향이 한 방향으로 회전하게 되는 Rotation step으로 측정하였다. 이때 로터의 회전 속도가 증가하면서 전단 속도가 높아지게 된다. 점도는 0.05 ~ 300 s⁻¹의 점단 속도 동안 총 30 번의 측정하여 분석하였다.

항복응력 측정의 경우, Oscillation amplitude sweep 모드로 진행하였다. Oscillation amplitude sweep 모드는 로터의 회전 방향이 계속 바뀔 때 증가하는 전단 응력 값에 따라 complex modulus가 측정된다. complex modulus는 두 가지 탄성 계수인 저장 탄성 계수(G')과 손실 탄성 계수(G'')을 말한다. G'은 점탄성 거동의 탄성 부분을 나타내며 시료의 고체 상태로 볼 수 있고 G''은 점탄성 거동의 점성 부분을 나타내며 시료의 액체 상태로 볼 수 있다. G'과 G''의 교차점 기준으로 G'이 G''보다 크면 알루미늄 페이스트는 고체와 같은 거동을 하고 G''이 크면 알루미늄 페이스트는 액체와 같은 거동을 한다 [39]. 이때 G'과 G''의 선형 점탄성 영역(Linear Viscoelastic Region, LVE)의 한계 전단 응력 값을 항복 응력(Yield stress)이라고 한다[46]. LVE 영역은 시료의 구조를 파괴하지 않고 테스트를 수행할 수 있는 영역[43]을 나타내고 G' 함수 곡선을 기본으로 평평한 구간 값을 분석 소프트웨어 프로그램으로 사용하여 확인한다[47, 48]. 항복응력 측정을 위해 전단 응력을 0.1 ~ 2000 Pa의 조건에서 총 60 번의 측정을 통해 분석하였고 1 Hz의 주파수에서 점도와

같은 평행한 플레이트 모양의 로터를 사용하여 측정하였다.

페이스트 분산성 및 균질성 평가를 위해 입도계(Grind gauge, Daihan, Korea)를 사용하여 특성을 분석하였다. 입도계는 분쇄 정도나 분산액의 거친 입자 또는 덩어리가 존재함을 나타내는 데 사용된다. 다만 입자 크기나 입자 크기 분포를 결정하지는 않는다. 분산 정도는 마이크로(μm)과 헤그만(H)으로 표시된다. 헤그만의 척도는 숫자가 증가함에 따라 입자 크기가 감소한다. 예를 들어 0 H 일 경우, 100 μm 입자 크기, 4 H 일 경우, 50 μm 입자 크기, 8 H 일 경우, 0 μm 입자 크기이다. 게이지 위에 마이크로 크기 측정하는 홈과 헤그만을 측정하는 홈 각각 위에 페이스트를 입자 크기가 큰 쪽에 올려놓는다. 이후 스크레퍼를 게이지의 수직 방향으로 세운 후 천천히 입자 크기가 작은 쪽으로 내려 거친 입자 또는 응집된 덩어리 유무를 확인하였다.



- Shear stress, 전단 응력 $\sigma = \frac{F}{A}$ [Pa]
- Shear rate, 전단 속도 $\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$ [s⁻¹]
- Shear viscosity, 점도 $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$ [Pa·s]

그림 7. 유변학적 정의.

3. 재료 압출형 3D 프린팅

1) 프린팅 공정 조건 최적화

3D 프린팅을 하기 위해 SOLIDWORKS 프로그램을 이용하여 그림 8 (a, b)와 같이 모델링을 하였다. 모델링한 파일은 kisslicer 슬라이싱 프로그램을 통해 G-code로 변환하여 도면을 생성하였고 도면을 따라 알루미늄 페이스트를 압출하여 성형체를 제작하였다. 알루미늄 페이스트는 70 ml 실린지에 충전시킨 후 그림 9의 auger valve를 auger dispenser(MSD-3, Musashi, Japan)에 장착하였다. 사용된 노즐의 크기는 내경 0.4 mm 였으며 출력 공정 조건 중 헤드 이동 속도를 3 ~ 10 mm/s로 하였다. 공압은 0.1 MPa, 로터 회전 속도는 25 ~ 200 rpm 이었다. 출력된 필라멘트의 두께를 Optical microscope(Axiolab 5, ZEISS, Germany)를 통해 측정하여 적합한 출력 공정을 확립했다.

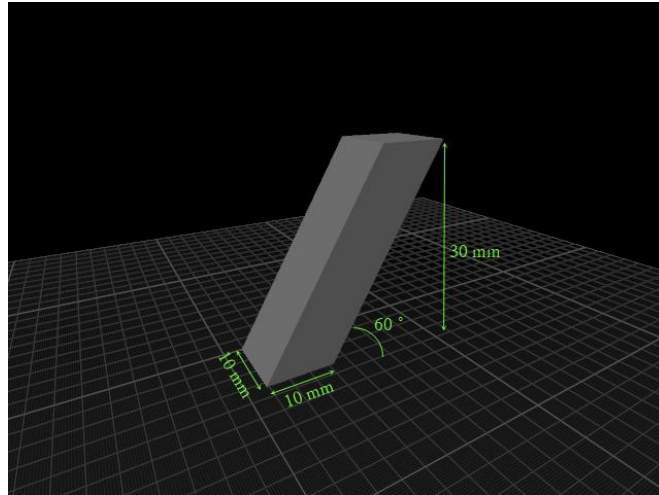


그림 8. SOLIDWORKS로 모델링한 3D 구조물.

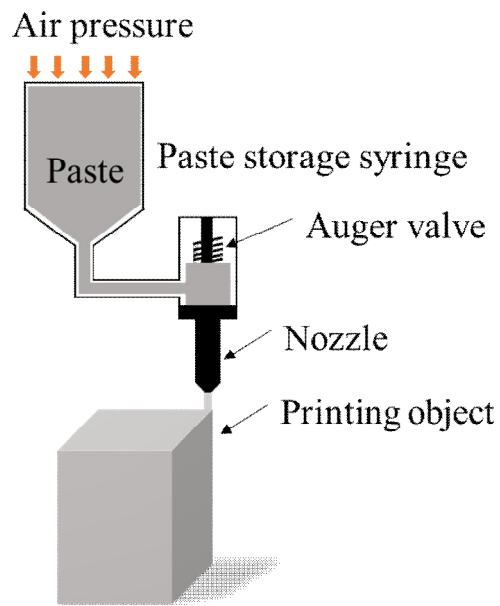


그림 9. 재료 압출형 3D 프린팅 장비.

2) 나노입자 함량에 따른 3D 출력물 소결 및 특성 평가

알루미나 페이스트 내에 존재하는 분산제의 분해 온도, 열 중량에 따른 무게 변화를 측정하여 소결 조건을 확립하기 위해 열중량 분석기(TG-DSC, STA 2500 regulus, netzsch, Germany)를 이용하였다. 분산제를 알루미나 도가니에 장입하여 측정 플레이트 위에 장착한 후, 혼합가스(O₂ 21 %/N₂ Balance, 국제 산업가스)를 사용하여 Air 분위기에서 5 °C/min의 승온 속도로 1000 °C까지 측정하였다.

Mixer와 나노입자 유무에 따른 알루미나 페이스트의 소결 특성을 알아보고자 dilatometer(DIL-402C, Netzsch, Germany)를 사용하여 대기 분위기에서의 소결 시 수축률을 측정하였다. 각 mixer로 제조한 나노입자 유무에 따른 최대 고품분 함량의 페이스트를 10 (mm)*10 (mm)*10 (mm)의 정육면체로 성형한 뒤 건조시켰다. 제조된 성형체를 5 °C/min으로 1600 °C까지 승온하여 선형 수축 양을 측정하였다.

나노입자 유무에 따라 일축가압 성형한 시편과 3-roll-mill로 제조한 페이스트 소결체의 밀도를 알아보기 위해 성형체를 먼저 제작하였다. 일축가압 성형 조건은 직경 ϕ 15 mm의 원기둥 형태로 100 MPa, 1 min 동안 가압하여 유지하였다. 3-roll-mill로 제조한 페이스트는 10 (mm)*10 (mm)*10 (mm)의 정육면체로 성형하였다. 성형체를 60 °C에서 0.5 h 건조시킨 뒤 소결체를 제조하기 위해 열중량 분석의 결과를 바탕으로 400 °C까지 승온 속도 5 °C/min, 1 h 유지 후 1600 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온시켜 2 h 동안 고온칸탈로(Nasiltech, Korea)에서 소결하였고 소결체의 밀도는 아르키메데스 밀도 측정법(ASTM D762)을 통해 측정하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 나노입자 함량별 알루미늄 페이스트 유변학적 특성

1) 점도 변화

재료 압출형 3D 프린팅에서 페이스트의 유변학적 특성은 중요한 부분이다. 노즐을 통하여 흐름성이 있어 압출이 가능하게 하는 shear thinning 점성 거동 [49]과 프린팅 후 출력물이 유지되는 탄성 거동을 만족해야한다. 먼저 알루미늄 페이스트의 압출 가능성을 알아보기 위하여 그림 10 (a)과 같이 나노입자 함량과 고형분 함량에 따른 알루미늄 페이스트를 planetary mixer로 제조하여 점도를 측정하였고 전단 속도 1, 10, 50 s^{-1} 에서의 점도를 그림 11에서 나타내었다.

모든 페이스트에서 shear thinning 거동인 것을 통해 3D 프린팅에서 압출 가능성을 보여준다. 그중 나노입자가 첨가되지 않은 N0는 고형분 함량이 54, 56, 58 vol%일 때 전단 속도가 증가하여도 점성 거동에 큰 변화가 없었으며, 전단 속도 1 s^{-1} 에서 점도는 각각 1.15, 1.76, 5.56 Pas였다. 해당 페이스트들은 shear thinning factor라고 하는 기울기가 비교적 작게 나타났다. 이 기울기는 shear thinning 현상이 얼마나 급격히 일어나는지를 나타내는 척도가 될 수 있다[50]. Kang J.W.[50]의 논문에서는 분자량이 큰 바인더를 사용하였을 때 기울기가 높다는 연구를 밝혔다. 그림 10을 통해 나노입자가 첨가됨으로써 기울기가 증가한 것을 볼 수 있다. 따라서 나노입자가 바인더 역할을 해줄 수 있는 가능성을 보여준다. N0의 60 vol%의 경우 앞서 언급한 페이스트보다 기울기가 높은 거동을 보이고 전단 속도 1 s^{-1} 에서 395 Pas로 앞서 언급한 페이스트의 점도보다 매우 큰 것을 알 수 있다. 이는 높은 고형분 함량으로 용매가 적어 입자끼리의 마찰력에 의한 영향이라고 추측된다.

나노입자가 첨가된 N3, N5, N7의 경우 모든 페이스트에서 나노입자 함량이

같은 때 고형분 함량이 높을수록 점도가 높아진다. 그림 11를 통해 고형분 함량이 54 vol%로 같은 때 나노입자 함량이 높을수록 점도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 전단 속도 1 s^{-1} 에서 점도는 1.15, 92.6, 362, 1022 Pas였고 10 s^{-1} 에서는 0.65, 10.3, 86.7, 160 Pas, 50 s^{-1} 에서는 0.51, 2.82, 17.8, 28.8 Pas였다. 이를 통해 같은 고형분 함량에서 점도에 미치는 나노입자의 영향이 매우 큰 것을 알 수 있었다. 이는 나노입자 함량이 높을수록 표면적이 증가하여 입자끼리의 마찰력이 높아져 점도가 높아지게 되는 것이라고 추측된다.

실린지에 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 400 Pas 이상인 페이스트는 압출이 되지 않았다. 따라서 유동성이 있는 영역을 전단 속도 1 s^{-1} 에서 400 Pas 이하로 판단하였다. 이때 압출 가능한 최대 고형분 함량은 N0의 60 vol%, N3의 58 vol%, N5의 54 vol%, N7의 52 vol%였다.

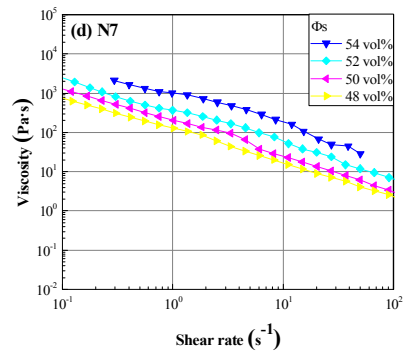
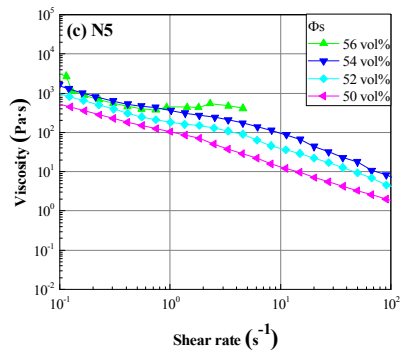
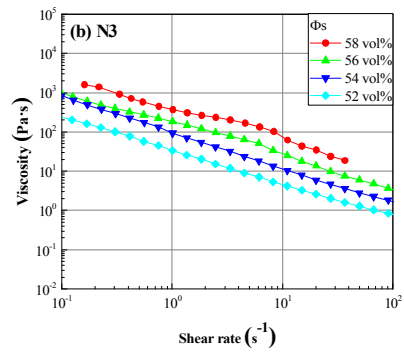
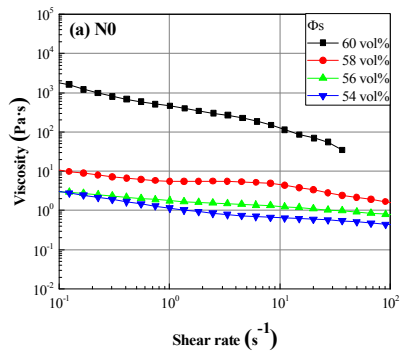


그림 10. 서로 다른 고형분 함량을 가진 알루미나 페이스트의 나노입자 함량별 점성 거동; (a) 나노입자 함량 0 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.

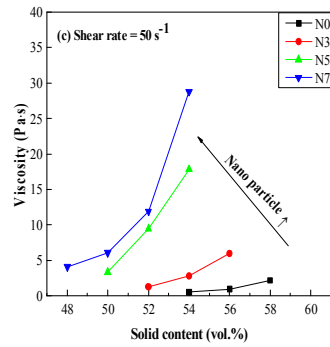
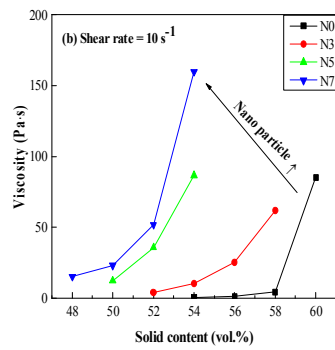
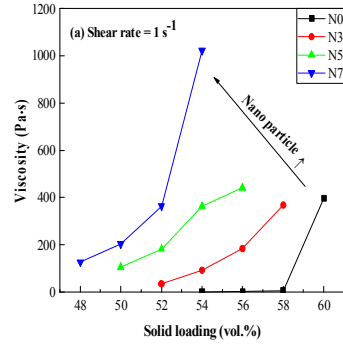


그림 11. 서로 다른 고형분 함량을 가진 알루미나 페이스트의 전단 속도; (a) 1 s^{-1} , (b) 10 s^{-1} , (c) 50 s^{-1} 에서의 점도.

2) 항복응력 변화

알루미나 페이스트가 3D 프린팅 과정에서 프린팅 후 출력물의 유지 가능성을 알아보기 위해 항복응력을 측정하였다. 항복응력은 실험방법 2-3)에서 언급한 것과 같이 로터의 회전 방향이 계속 바뀔 때 증가하는 전단 응력 값에 따라 두 가지 탄성 계수인 저장 탄성 계수(G')과 손실 탄성 계수(G'') 즉, complex modulus가 측정된다. G' 과 G'' 의 선형 점탄성 영역(Linear Viscoelastic Region, LVE)의 한계 전단 응력 값을 항복응력이라고 하고 LVE 영역은 G' 함수 곡선을 기본으로 평평한 구간 값을 분석 소프트웨어 프로그램을 사용하여 확인하게 된다.

그림 12는 나노입자 함량별 전단 응력에 따른 complex modulus 그래프이다. 그림 12 (a)에서 N0의 54, 56 vol%의 페이스트가 거의 겹치는 것을 볼 수 있고 LVE 영역이 거의 존재하지 않아 항복응력이 0 Pa 부근이다. 전단 응력 1 Pa 이하에서 G' 과 G'' 이 교차하여 1 Pa 이상에서는 G'' 의 거동이 더 큰 액체 상태를 알 수 있다. 고형분 함량 58 vol%에서부터 G' 과 G'' 이 구분되는 것을 볼 수 있고 LVE 영역은 1 Pa 이상까지 존재하여 항복응력이 2.9 Pa이다. 따라서 나노입자를 첨가하지 않은 경우에는 고형분 함량 58 vol%부터 액체 상태가 아닌 페이스트 상태로 존재하게 된다. 고형분 함량 60 vol%에서는 58 vol%보다 G' 과 G'' 이 더 확연하게 구분된다. LVE 영역이 10 Pa 이상, 항복응력은 30 Pa로 58 vol%보다 더 높은 전단 속도에서도 고체와 같은 상태를 유지할 수 있다.

반면에 나노입자를 첨가한 그림 12 (b) N3, (c) N5, (d) N7의 경우, 모든 고형분 함량에서 G' 과 G'' 이 더 확연하게 구분되어 보이는 특징을 가지고 있다. 나노입자를 첨가하지 않은 N0와 달리 모든 전단 응력에서 액체 상태가 아닌 특정 전단 응력 이하에서는 고체 상태였다가 특정 전단 응력 이상에서 액체 상태가 되는 페이스트 상태를 알 수 있다. LVE 영역도 고형분 함량이 증가

함에 따라 높은 전단 응력까지 증가하여 항복응력이 증가한다. N3에서는 58 vol%부터 100 Pa 이상인 136 Pa 이며, N5에서는 54 vol%부터 100 Pa 이상으로 165 Pa이고 56 vol%에서는 333 Pa의 항복응력을 갖는다. N7에서는 48 vol%에서 85 Pa, 50 vol%에서 116 Pa, 52 vol%에서 206 Pa, 64 vol%에서 625 Pa의 항복응력을 갖는 것을 알 수 있다.

그림 13는 고형분 함량이 54 vol%로 같을 때 나노입자 함량에 따른 complex modulus 거동 그래프이다. 알루미나 페이스트를 나노입자 함량만의 영향을 비교하기 위해 같은 고형분 함량으로 제조하여 complex modulus를 측정하였다. LVE 영역이 더 높은 전단 응력까지 증가하는 것을 알 수 있어 나노입자 함량이 증가함에 따라 고체 상태로 유지할 수 있는 힘이 커지는 것을 알 수 있다.

그림 14는 나노입자 함량과 고형분 함량에 따라 측정된 항복응력의 변화를 보여준다. 고형분 함량에 따른 나노입자 함량이 증가함에 따라 항복응력 값이 증가하였으며 증가량은 나노입자 함량이 높을수록 커졌다. 고형분 함량이 54 vol%로 같을 때, 나노입자가 첨가되지 않은 N0의 항복응력은 0.5 Pa 이었으며 N3의 경우 18 Pa, N5의 경우 165 Pa, N7의 경우 625 Pa로 나노입자 함량이 증가함에 따라 항복응력 또한 증가하였다. 실험결과 1-1) 점도 변화에서 제시한 유동성이 있는 영역인 400 Pas 이하의 나노입자별 최적의 페이스트는 N0의 60 vol%, N3의 58 vol%, N5의 54 vol%, N7의 52 vol%였다. 이때의 항복응력은 각각 30, 136, 165, 206 Pa이다. 비슷한 점도임에도 불구하고 나노입자 함량이 증가함에 따라 항복응력이 증가하는 것을 알 수 있다.

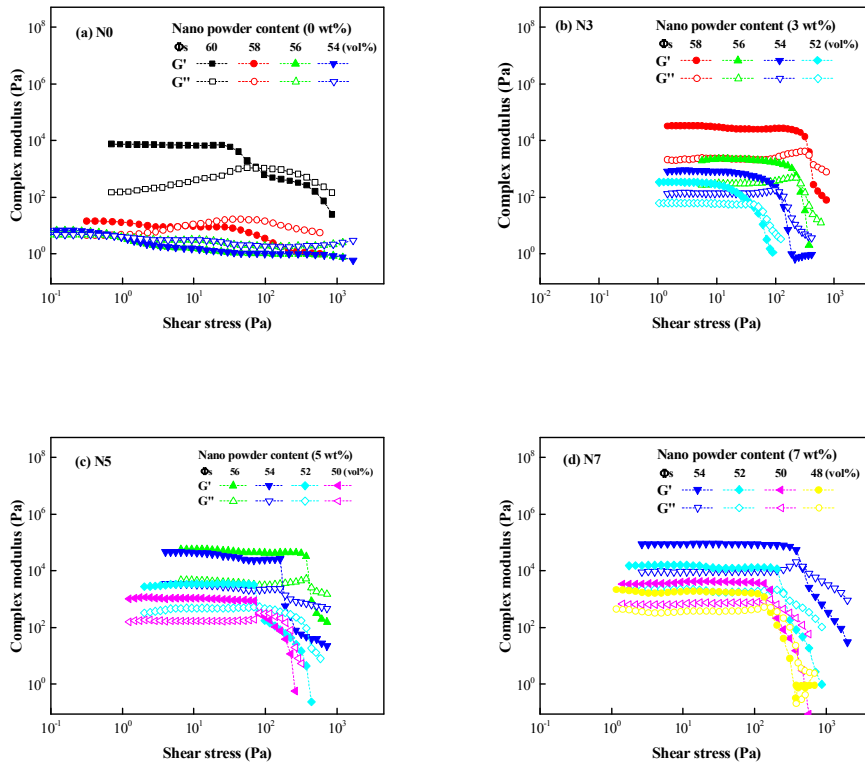


그림 12. 서로 다른 고형분 함량을 가진 알루미늄 페이스트의 나노입자 함량별 complex modulus 거동; (a) 나노입자 함량 0 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.

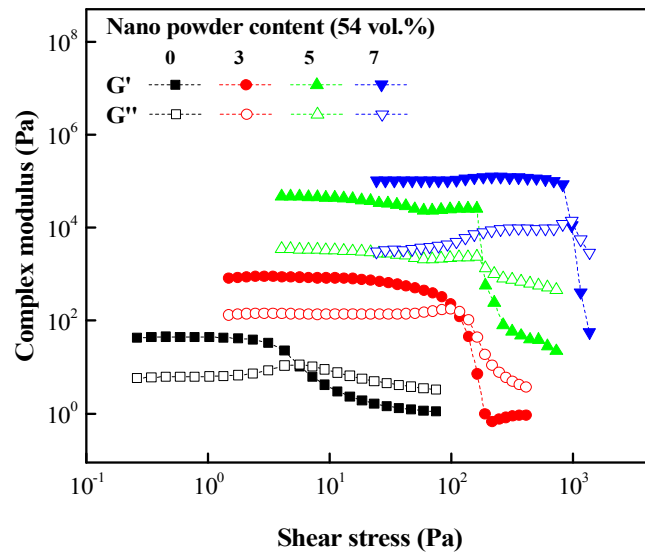


그림 13. 고형분 54 vol%일 때 나노입자 함량에 따른 complex modulus 거동.

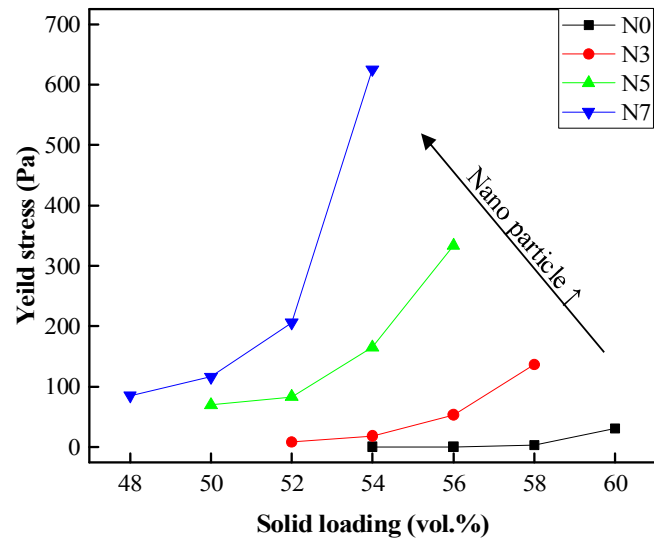


그림 14. 나노입자 함량과 고형분 함량에 따른 항복응력.

2. 제조방법에 따른 알루미나 페이스트 유변학적 특성

3D 프린팅에 적합한 알루미나 페이스트를 제조하기 위해 두 가지 mixer인 planetary mixer와 3-roll-mill를 사용하여 비교하였다. 각 mixer로 제조한 알루미나 페이스트의 압출 가능성을 알아보기 위해 나노입자 유무별 점도를 측정하여 그림 15에 나타내었고 적층 가능성을 알아보기 위해 항복응력을 측정하여 그림 16에 나타내었다. Planetary mixer로 제조한 페이스트의 특성은 결과 1. 나노입자 함량별 알루미나 페이스트의 유변학적 특성에서 설명하였다. 간단하게 요약하자면 그림 15 (a, c)와 16 (a, c)에 다시 나타난 것과 같이 Planetary mixer로 알루미나 페이스트를 제조할 경우 모든 고형분 함량에서 페이스트는 shear thinning 거동을 하며, 최적의 고형분 함량은 N0에서는 60 vol%, N7에서는 52 vol%였다. 제조할 수 있는 최대 고형분 함량은 N0에서 60 vol%, N7에서 54 vol%였다.

3-roll-mill로 제조한 알루미나 페이스트의 점도를 그림 15 (b, d)에 나타내었다. 그림 15 (b)에 나타난 N0의 경우, 3-roll-mill로 제조할 수 있는 페이스트의 최대 고형분 함량은 68 vol%였다. 66, 68 vol%의 알루미나 페이스트의 경우, shear rate가 증가함에 따라 점도가 감소하는 거동을 보이다가 일정 shear rate 이상에서는 점도가 증가하는 shear thickening 거동을 보인다. 이 거동은 알루미나 페이스트의 고형분 함량이 매우 높아 건조되어 나타나는 현상으로 알루미나 페이스트가 압출될 때 유동성을 저하시키기 때문에 적합하지 않다. 따라서 알루미나 페이스트로 적합한 고형분 함량은 shear rate가 증가할 때 점도가 계속 감소하는 62, 64 vol%이었다. 이때 점도는 shear rate 1 s^{-1} 기준 각각 8, 15 Pas였다. 그림 15 (d)에 나타난 N7의 경우, 3-roll-mill로 제조할 수 있는 페이스트의 최대 고형분 함량은 66 vol%였다. 64, 66 vol%의 알루미나 페이스트 또한 shear thickening 거동을 보여 shear thinning 거동을 하는 고형분 함량은 60, 62 vol%이다. 60, 62 vol%의 점도는 shear rate 1 s^{-1} 기준 각

각 28, 88 Pa였다.

3-roll-mill로 제조한 알루미나 페이스트의 항복응력을 그림 16 (b, d)에 나타내었다. 그림 16 (b)에서 나타낸 N0의 경우, 62 ~ 68 vol%까지 각각의 항복응력이 2, 5, 10, 20 Pa이었다. 이중 shear thinning 거동을 하며 항복응력이 높은 64 vol% 알루미나 페이스트를 최적의 페이스트로 선정하였다. 그림 16 (d)에서 나타낸 N7의 경우, 60 ~ 66 vol%까지의 항복응력은 각각 2, 5, 75, 80 Pa이었다. 따라서 shear thinning 거동을 하며 항복응력이 가장 높은 62 vol%의 알루미나 페이스트를 최적의 조성으로 선택하였다. 따라서 planetary mixer로 제조한 최적의 페이스트는 N0일 때, 고형분 함량 60 vol%와, N7일 때, 고형분 함량 54 vol%이다. 3-roll-mill로 제조한 최적의 페이스트는 N0일 때, 고형분 함량 64 vol%와 N7일 때, 고형분 함량 62 vol%로 3-roll-mill로 제조하였을 때, 더 높은 고형분 함량의 알루미나 페이스트를 제조할 수 있다.

그림 17은 분산성과 균질성 분석을 위해 입도계를 사용하여 페이스트의 균질성을 확인해본 결과이다. 그림 17 (a)는 planetary mixer로 제조한 N7 54vol%의 알루미나 페이스트를 측정된 결과이다. 17 μm 에서부터 여러 줄의 굵힌 부분이 보인다. 그림 17 (b)는 3-roll-mill로 제조한 N7 62 vol%의 알루미나 페이스트를 측정해본 결과이다. 15 μm 에서부터 굵힌 부분이 발견 되었지만 여러 줄이 아닌 한 줄로 응집체가 덜 형성되어 있는 것으로 확인했다. 이는 3-roll-mill로 페이스트를 제조할 경우, 높은 고형분 함량의 알루미나 페이스트로 planetary mixer로 제조한 것보다 더 고르고 균질한 알루미나 페이스트를 제조할 수 있음을 보여준다.

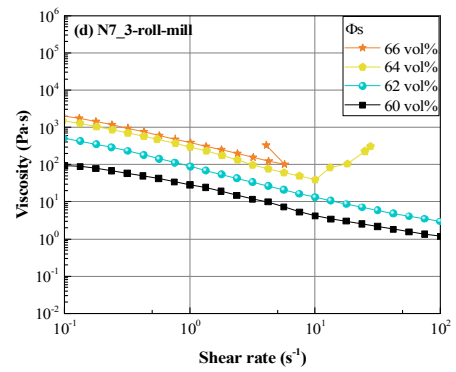
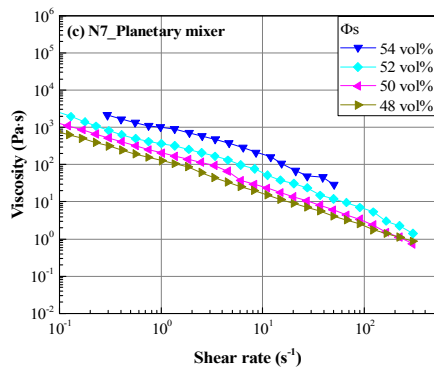
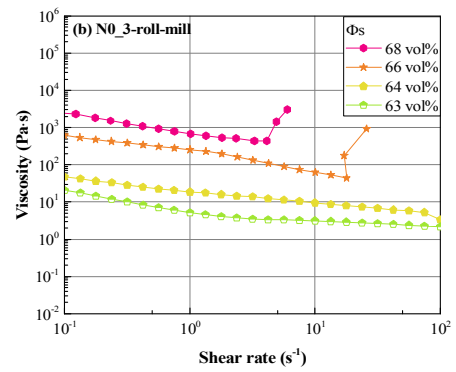
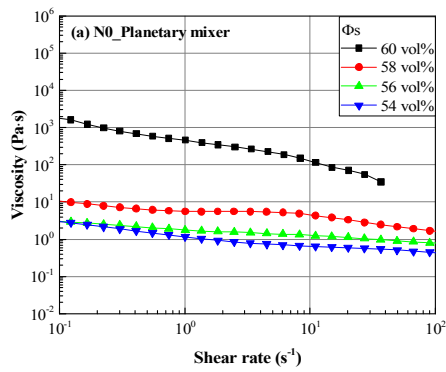


그림 15. Planetary mixer와 3-roll-mill로 제조한 나노입자 유무별 알루미늄 페이스트의 점성 거동; (a) 0 wt% Planetary mixer, (b) 0 wt% 3-roll-mill, (c) 7 wt% Planetary mixer, (d) 7 wt% 3-roll-mill.

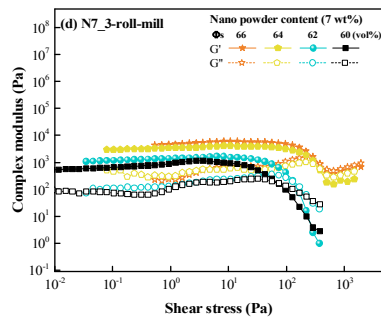
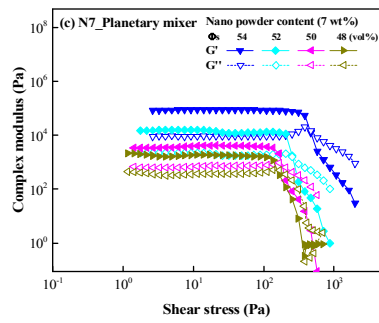
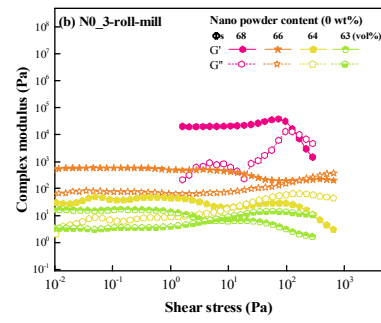
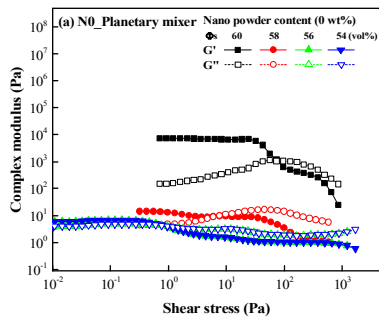


그림 16. Planetary mixer와 3-roll-mill로 제조한 나노입자 유무별 알루미늄 페이스트의 complex modulus 거동; (a) 0 wt% Planetary mixer, (b) 0 wt% 3-roll-mill, (c) 7 wt% Planetary mixer, (d) 7 wt% 3-roll-mill.

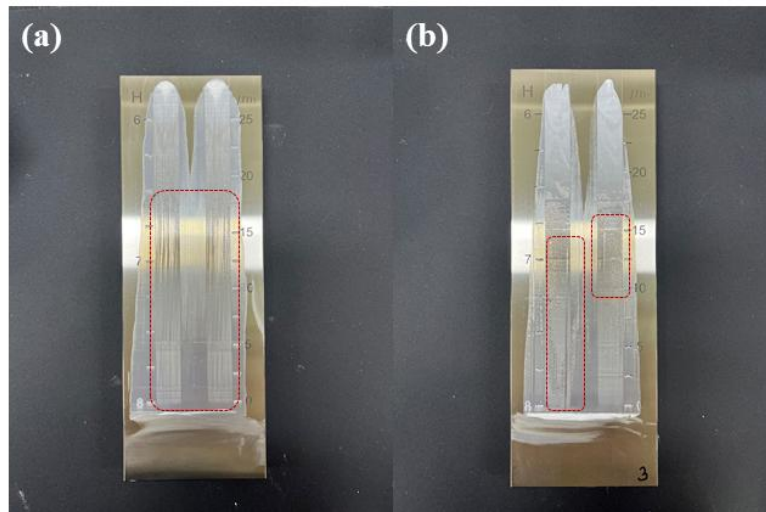


그림 17. 입도계를 통한 페이스트 균질성 확인; (a) 나노입자 7 wt%, 고형분 함량 54 vol% planetary mixer, (b) 나노입자 7 wt%, 고형분 함량 62 vol% 3-roll-mill.

3. 3D 프린팅

1) 프린팅 공정 조건에 따른 출력 거동 변화

그림 18는 3-roll-mill 로 제조한 나노입자 7 w%, 고형분 함량 62 vol%인 알루미늄 페이스트를 헤드의 이동 속도와 로터의 회전 속도에 따라 프린팅한 모습을 나타내었다. 그림 18 (a)에서 나타낸 것과 같이 헤드 이동 속도가 3 mm/s 일 때는 로터 회전 속도가 10 rpm 일 때 출력된 필라멘트가 일부 압출되지 않아 완전한 프린팅이 되지 않은 것을 볼 수 있다. 로터 회전 속도가 50 rpm 이상부터 압출 양이 많아져 완전한 프린팅이 되었고 로터 회전 속도가 증가함에 따라 출력된 페이스트의 두께가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림 18 (b)에서 나타낸 것과 같이 헤드 이동 속도가 5 mm/s 일 때는 로터 회전속도가 10 rpm 일 때 압출이 거의 되지 않는 모습을 보인다. 로터 회전 속도가 75 rpm 이상에서부터 완전한 압출이 이루어졌고 이후 로터 회전 속도가 증가함에 따라 출력된 페이스트의 두께가 증가하였다. 그림 18 (c, d)에 나타낸 헤드 이동 속도 7 mm/s 와 10 mm/s 에서도 10 rpm 에서는 압출이 거의 되지 않았고 각각 75 rpm 과 50 rpm 부터 완전한 압출이 이루어졌다. 같은 로터의 회전 속도일 때, 헤드 이동 속도가 증가함에 따라 출력된 페이스트의 두께가 감소하였다.

그림 19은 그림 18에서 출력한 페이스트의 두께를 측정한 결과를 나타내었다. 페이스트의 두께는 로터의 회전 속도의 증가와 헤드의 이동 속도가 감소함에 따라 두꺼워지며 로터의 회전 속도의 감소와 헤드의 이동 속도가 증가함에 따라 일정하게 압출 되지 않고 두께가 일정하지 않다. 출력된 페이스트의 압출이 일정하지 않을 경우 정밀도가 떨어지고 치수 편차가 증가한다. 따라서 표준 편차가 가장 적고 평균에 가깝도록 일정하게 압출하는 출력 조건이 적합하다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본

연구에서는 헤드의 이동 속도와 로터의 회전 속도를 각각 7 mm/s, 100 rpm 으로 하여 프린팅 조건을 최적화하였다.

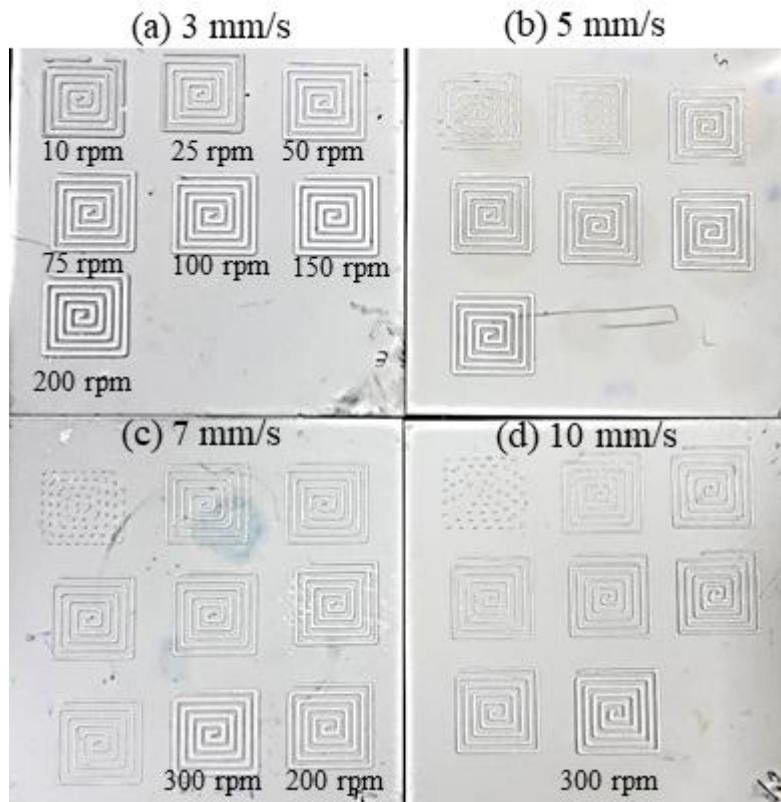


그림 18. 3-roll-mill로 제조한 나노입자 7 w%, 고형분 함량 62 vol% 알루미나 페이스트의 헤드 이동 속도와 로터 회전 속도에 따라 프린팅한 모습 (a) 3 mm/s, (b) 5 mm/s, (c) 7 mm/s, (d) 10 mm/s.

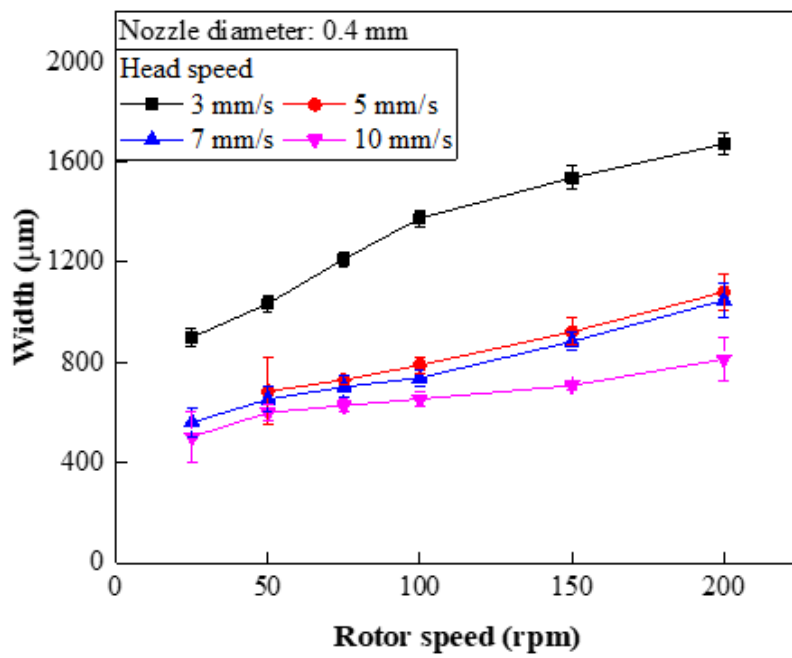


그림 19. 헤드 이동 속도와 로터 회전 속도에 따라 프린팅한 알루미나 페이스트의 두께 변화.

2) 나노입자 함량별 3D 프린팅 적층 변화

그림 20은 Planetary mixer 로 제조한 최적화된 알루미나 페이스트를 60 ° 기울인 형태의 모델로 프린팅하여 최대 적층 높이를 알아본 결과이다. 60 ° 로 각도를 기울인 이유는 3D 프린팅 후 출력물의 형상 유지 가능성을 알아보기 위함이다. 나노입자 함량이 증가할수록 적층 높이는 N0에서 5 mm, N3에서 8 mm, N5에서 12 mm, N7에서 17 mm 였다. 이때 N3부터 60 ° 로 기울인 형상이 나타난다. NA 를 첨가하지 않았을 때보다 7 wt% 첨가한 경우, 70 % 적층 높이를 증가시킬 수 있었다. 이는 형상 유지 가능성인 항복응력과 관련이 있다. 압출 가능성인 점도는 400 Pas 이하로 비슷하였지만 N0의 항복응력은 30 Pa, N7의 항복응력은 625 Pa 로 더 높기 때문에 실제 프린팅에서도 N7의 적층 높이가 더 높은 것과 관련이 있다. 따라서 나노입자 함량이 증가할수록 비슷한 점도에서 항복응력이 높아질 경우, 형상 유지가 가능하고 적층할 수 있는 높이가 증가함을 알 수 있다. 이를 통해 재료 압출방식의 알루미나 페이스트 프린팅 가능성은 점도 400 Pas 이하, 항복응력 100 Pa 이상으로 제시할 수 있다.

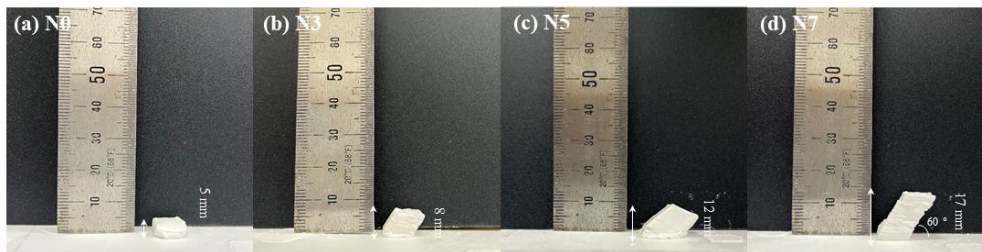


그림 20. Planetary mixer로 제조한 최적화된 알루미나 페이스트를 나노 입자 함량에 따라 프린팅한 최대 적층 높이 변화; (a) 나노입자 함량 0 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.

4. 소결 특성

Mixer 종류와 나노입자 유무에 따른 알루미나 페이스트의 소결 거동을 알아보기 위해 Dilatometer를 사용하여 소결시 수축률 결과를 그림 21에 나타내었다. 그림 21 (a)는 Planetary mixer와 3-roll-mill로 제조한 N0, N7의 페이스트를 10*10*10 mm의 정육면체로 성형한 뒤 1600 °C까지 온도를 높이면서 수축 거동을 측정한 결과이며, 그림 21 (b)는 수축 변화량을 나타낸 결과이다. 이를 바탕으로 수축 시작 온도와 최대 수축 온도를 표 1에 나타내었다. 그림 21 (a)의 수축 거동 결과에 따르면 나노입자를 첨가한 경우, Planetary mixer_N7_54 vol%와 3-roll-mill_N7_62 vol%의 수축률은 각각 10.89, 10.45 %이다. 나노입자를 첨가하지 않은 Planetary mixer_N0_60 vol%의 수축률은 8.86 %, 3-roll-mill_N0_64 vol%의 수축률은 10.12 %의 값으로 알루미나 페이스트에 나노입자가 첨가되면 수축률이 증가하는 것으로 나타났다. 표 1은 수축 거동으로부터 시작 온도와 최대 수축량 온도를 정리한 결과이다. 나노입자를 첨가하지 않은 N0 시편은 수축 시작 온도인 T_{onset} 이 1240, 1253 °C로 높았지만, N7 시편의 경우 1028, 1002 °C로 낮은 온도부터 일부 수축이 시작된다. 수축이 최대 발생하는 T_{max} 의 경우, N7에서 두 번 발생하고 $T_{A(max)}$ 는 1155 °C 부근이다. 이후 모든 시편의 $T_{B(max)}$ 는 1440 °C로 해당 온도 부근에서 수축이 시작될 수 있다. 이를 통해 표면적이 넓어 표면에너지가 크고 반응성이 좋은 나노입자가 1155 °C 부근에서 먼저 응집된 후 소결이 진행된 것이라고 추측한다.

그림 22는 분산제에 대한 열중량 분석 결과이다. 분산제를 Air 분위기에서 1000 °C까지 분당 10 °C로 승온하여 측정했다. 측정 결과 분산제는 200 ~ 400 °C의 영역에서 중량 감소를 보였다. 재료 압출형 3D 프린팅 페이스트는 프린팅 동안 상온 및 Air 분위기에 노출되어있어 3D 프린팅 공정에서는 페이스트의 조성을 일정하게 유지하는 것이 중요하다[51]. 분산제 함량에 따라

페이스트의 분산성이 조절되어 점성 거동이 달라지기 때문이다[13]. 그림 22를 통해 분산제는 상온에서 휘발이 거의 없이 안정한 상태를 유지하였음을 알 수 있다. 이러한 결과는 분산제가 상온 및 Air 분위기에서 3D 프린팅을 할 때 페이스트 조성 변화에 큰 영향을 미치지 않았음을 나타낸다. 열중량 분석 결과를 토대로 소결 조건을 그림 23와 같이 출력된 샘플을 Air 분위기에서 400 °C, 1 시간 유지하였고 이후 1600 °C까지 2 시간동안 유지하는 것으로 정하였다.

그림 24은 가압 성형한 N7과 3-roll-mill로 제조한 페이스트로 성형한 N7의 소결 상대 밀도이다. N7과 비교를 위해 최적화된 분산제가 첨가된 마이크로 입자인 N0의 소결 상대 밀도를 나타내었다. 아르키메데스 밀도 측정법으로 밀도 측정 결과, 최적화된 분산제가 첨가된 N0에서 94.9 %, 나노입자 7 wt% 혼합된 N7에서 93.5 %, 3-roll-mill로 제작한 N7에서 93.5 %의 상대 밀도를 얻어 큰 차이가 없음을 보였다. 하지만 소결 밀도가 95 % 이하로 나타나므로 추후 실험을 통해 99 %까지 높이는 실험을 진행할 예정이다.

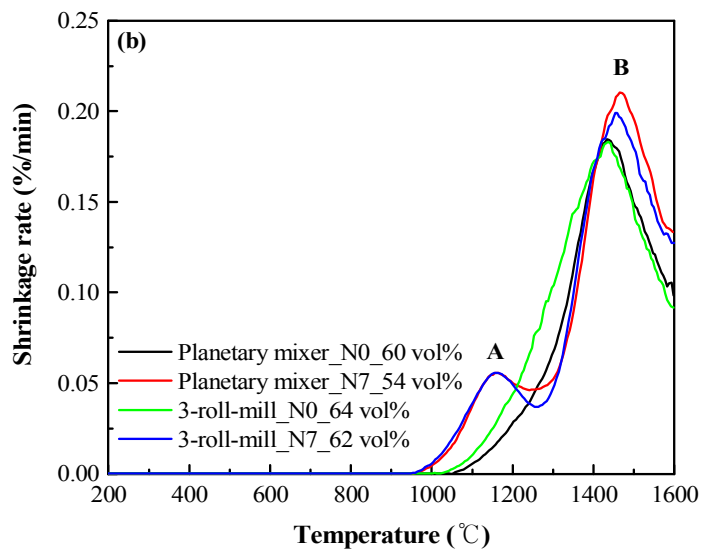
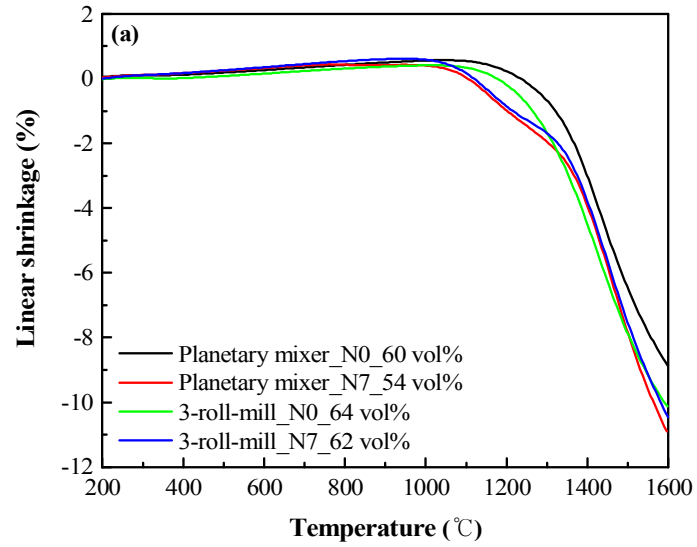


그림 21. (a) Dilatometer 분석을 통해 측정된 알루미나 페이스트의 수축 거동, (b) 수축 변화량.

표 1. 수축 거동으로부터 시작 온도와 최대 수축량 온도.

Specimen	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	
		T _{A(max)} (°C)	T _{B(max)} (°C)
Planetary mixer N0_60 vol%	1245	-	1443
Planetary mixer N7_54 vol%	1028	1156	1463
3-roll-mill N0_64 vol%	1136	-	1434
3-roll-mill N7_62 vol%	1002	1155	1457

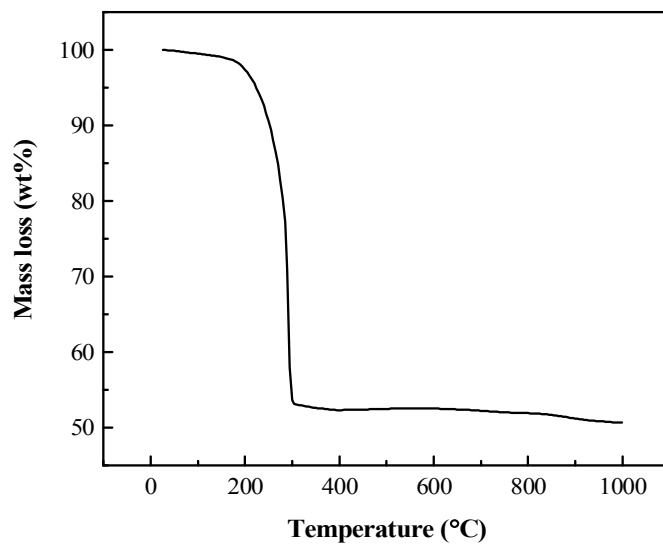


그림 22. 분산제 열중량 분석 결과.

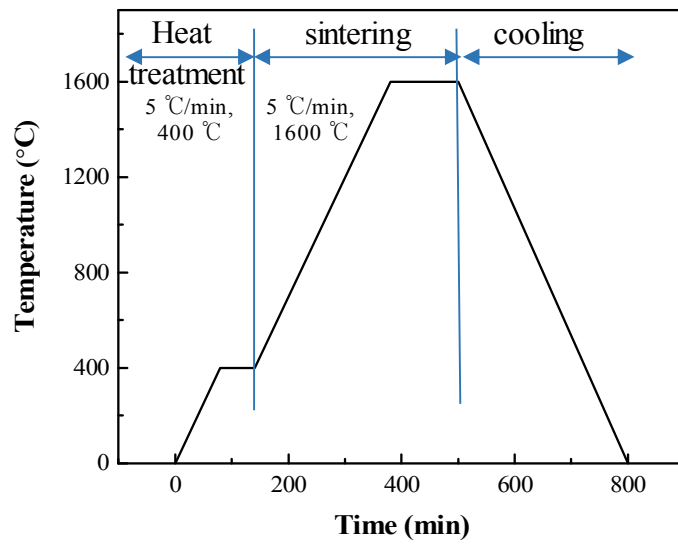


그림 23. 소결 공정 과정.

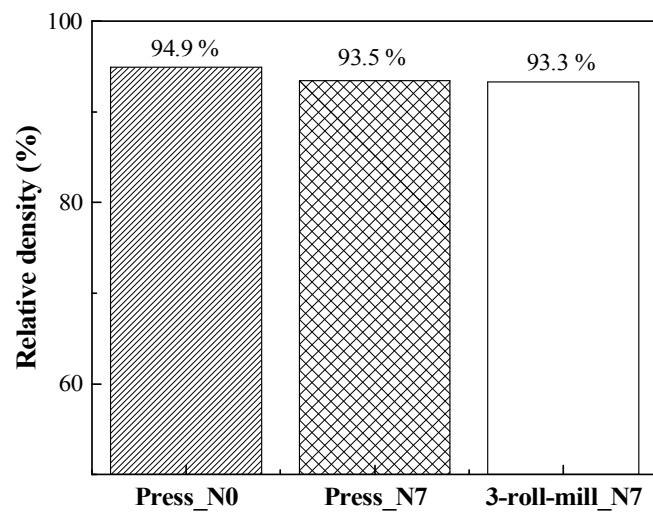


그림 24. 가압 성형한 N0, N7와 3-roll-mill로 제작한 N7의 소결 밀도.

IV. 결론

본 연구에서는 나노 크기의 알루미나를 첨가하여 유기 바인더를 사용하지 않는 재료 압출형 3D 프린팅 페이스트에 대하여 고찰하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고형분 함량이 높은 알루미나 페이스트를 얻기 위해 mixer 종류에 따라 점도를 측정하여 Shear thinning 거동을 하는 페이스트의 최대 고형분 함량을 확인하였다. Planetary mixer로 제조한 알루미나 페이스트의 최적 조성은 나노입자 7 wt%, 분산제 함량 마이크로입자 분말 대비 7 vol%, 고형분 함량 54 vol%이다. 3-roll-mill로 제조한 경우의 알루미나 페이스트의 최적 조성은 나노입자 7 wt%, 분산제 함량 나노입자 분말 대비 12 vol%, 고형분 함량 62 vol%이다. 또한 입도계 분석을 진행하여 페이스트의 균질성을 구분할 수 있어 3-roll-mill을 통해 균질하고 높은 고형분 함량의 페이스트의 제조가 가능했다.
2. 나노입자 함량별 3D 프린팅 출력 결과, 유사한 점도를 가진 페이스트의 나노입자 함량이 증가함에 따라 나노입자를 첨가하지 않았을 때 적층 높이가 5 mm 인 것에 비해 7 wt% 첨가하였을 때 70 % 증가하여 17 mm 이다. 나노입자의 사용은 프린팅 출력물의 적층 높이를 높여 형상 유지를 가능하게 한다. 이를 통해 점도 400 Pas 이하, 항복응력 100 Pa 이상을 재료 압출형 방식의 알루미나 페이스트 프린팅 가능성으로 제시하였다.
3. $\phi 0.4$ mm 노즐을 이용하여 프린팅 장비의 헤드 이동 속도와 로터 회전 속도에 따른 출력 거동을 확인하여 각각 7 mm/s, 100 rpm으로 출력 조건을 확립했다.
4. 소결 거동 분석 결과, 나노입자를 첨가한 경우 나노입자를 첨가하지 않은

N0보다 수축률이 더 높았고 낮은 온도인 1000 °C 부근에서 수축이 시작되는 것을 알 수 있다. 또한 2 개의 수축 거동이 관찰 되었으며 첫 번째 수축은 나노입자에 기인하는 것이고, 두 번째 수축은 마이크로입자와 함께 일어난 것이라고 판단된다.

참고 문헌

1. Walter H. Gitzen, *Alumina as a ceramic material*. 1970, United States: American Ceramic Society.
2. Lee, J. A. and Kim, J. J., *Sintering Behavior of Bimodal Size-Distributed Alumina Powder Mixtures*. J. Korean Ceram. Soc, 1999. **36**(7): p. 718.
3. Harmer, M., R. EW, and B. RJ, *Rapid sintering of pure and doped alpha-Al₂O₃*. 1979.
4. Bateman, C.A., S.J. Bennison, and M.P. Harmer, *Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a liquid Phase*. 1989. **72**(7): p. 1241.
5. Jung, A. K., Kim B. C., Chang S. H. and Kim J. J., *Sintering Behaviors of ITO Ceramics with Additions of TiO₂*. J. Korean Ceram. Soc, 1998. **35**(4): p. 347.
6. Jung, J. I., Kim B. C., Chang S. H. and Kin J. J., *Effects of Sintering Atmosphere and Dopant Addition on the Densification of SnO₂ Ceramics*. J. Korean Ceram. Soc, 1997. **34**(12): p. 1221.
7. Harmer, M.P. and R.J. Brook, *The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al₂O₃*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(12): p. 3017.
8. COBLE, R.L., *Sintering Alumina: Effect of Atmospheres*. 1962. **45**(3): p. 123.
9. Lee, H.-K., K.-S. Cho, and M.-Y. Kim, *Processing of Plasma Resistant*

- Alumina Ceramics*. Journal of the Korean Ceramic Society, 2009. **46**(4): p. 385.
10. Kim, D.-M., et al., *Effects of artificial pores and purity on the erosion behaviors of polycrystalline Al₂O₃ ceramics under fluorine plasma*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009. **117**(1368): p. 863.
 11. Feng, J.-H. and F. Dogan, *Effects of Solvent Mixtures on Dispersion of Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate Tape Casting Slurries*. 2000. **83**(7): p. 1681.
 12. Du, W., et al., *Binder Jetting Additive Manufacturing: Effect of Particle Size Distribution on Density*. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2021. **143**(9): p. 091002.
 13. Sun, J., J. Binner, and J. Bai, *3D printing of zirconia via digital light processing: optimization of slurry and debinding process*. Journal of the European Ceramic Society, 2020. **40**(15): p. 5837.
 14. An, T., et al., *Extrusion-based 3D direct ink writing of NiZn-ferrite structures with viscoelastic ceramic suspension*. Ceramics International, 2020. **46**(5): p. 6469.
 15. Jinsong, C., et al., *Extrusion Freeforming-Based 3D Printing of Ceramic Materials*. Materials Transactions, 2020. **61**(11): p. 2236.
 16. Chen, Z., et al., *3D printing of ceramics: A review*. Journal of the European Ceramic Society, 2019. **39**(4): p. 661.
 17. Carew, R.M. and D. Errickson, *An Overview of 3D Printing in Forensic Science: The Tangible Third-Dimension*. 2020. **65**(5): p. 1752.
 18. Derby, B., *Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet*

- Printing*. Engineering, 2015. **1**(1): p. 113.
19. Martin, G.D., S.D. Hoath, and I.M. Hutchings, *Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops*. Journal of Physics: Conference Series, 2008. **105**(1): p. 012001.
 20. Liu, C.-L., et al., *Fabrication and properties of BaTiO₃ ceramics via digital light processing for piezoelectric energy harvesters*. Additive Manufacturing, 2022. **56**: p. 102940.
 21. Zhang, J., et al., *Effects of ZrSiO₄ content on properties of SiO₂-based ceramics prepared by digital light processing*. Ceramics International, 2022.
 22. Lanzetta, M. and E. Sachs, *Improved surface finish in 3D printing using bimodal powder distribution*. Rapid Prototyping Journal, 2003. **9**(3): p. 157.
 23. Travitzky, N., et al., *Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials*. Advanced Engineering Materials, 2014. **16**(6): p. 729.
 24. Kunchala, P. and K. Kappagantula, *3D printing high density ceramics using binder jetting with nanoparticle densifiers*. Materials & Design, 2018. **155**: p. 443.
 25. Xu, Q., et al., *Effect of solvent on rheological properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder paste for jet printing*. Materials Research Express, 2019. **6**(8) p. 086323.
 26. Lewis, J.A., et al., *Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures*. 2006. **89**(12): p. 3599.
 27. Cesarano, J., *A Review of Robocasting Technology*. MRS Proceedings, 1998. **542**: p. 133.

28. Lu, X., et al., *Solvent-based paste extrusion solid freeforming*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(1): p. 1.
29. Mamatha, S., et al., *3D printing of complex shaped alumina parts*. Ceramics International, 2018. **44**(16): p. 19278.
30. Peng, E., D. Zhang, and J. Ding, *Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments*. Adv Mater, 2018. **30**(47): p. e1802404.
31. Goharibajestani, Z., et al., *Incorporating Steric Hindrance into the Additive Design Enables a Robust Formulation of Alumina Ink for Extrusion-based 3D Printing*. ACS Applied Polymer Materials, 2019. **1**(12): p. 3279–3285.
32. Renteria, A., et al., *Particle size influence on material properties of BaTiO₃ ceramics fabricated using freeze-form extrusion 3D printing*. Materials Research Express, 2019. **6**(11).
33. Tang, S., et al., *3D printing of highly-loaded slurries via layered extrusion forming: Parameters optimization and control*. Additive Manufacturing, 2019. **28**: p. 546.
34. Nair, S.A.O., et al., *A critical examination of the influence of material characteristics and extruder geometry on 3D printing of cementitious binders*. Cement and Concrete Composites, 2020. **112**: p. 103671.
35. Li, F.-F., et al., *SiC ceramic mirror fabricated by additive manufacturing with material extrusion and laser cladding*. Additive Manufacturing, 2022. **58**: p. 100736.
36. Marnot, A., A. Dobbs, and B. Brettmann, *Material extrusion additive*

- manufacturing of dense pastes consisting of macroscopic particles.* MRS Commun, 2022. **12**(5): p. 483.
37. Ju, Y., et al., *Optimizing the printability and dispersibility of functionalized zirconium oxide/acrylate composites with various nano-to micro-particle ratios.* Ceramics International, 2020. **46**(17): p. 26903.
 38. Safari, A. and E.K. Akdogan, *Rapid Prototyping of Novel Piezoelectric Composites.* Ferroelectrics, 2006. **331**(1): p. 153.
 39. Lotfizarei, Z., et al., *Overview of debinding methods for parts manufactured using powder material extrusion.* Additive Manufacturing, 2023. **61**: p. 103335.
 40. Gonzalez-Gutierrez, J., et al., *Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives.* 2018. **11**(5): p. 840.
 41. Yoon K. H. and Yang B. D., *Preparation and Characteristics of a Matrix Retaining Electrolyte for a Phosphoric Acid Fuel Cell Using Non-volatile Solvent, NMP.* Journal of the Korean Ceramic Society, 2000. **37**: p. 26.
 42. Acosta, M., et al., *Effect of Polyvinylpyrrolidone Additions on the Rheology of Aqueous, Highly Loaded Alumina Suspensions.* Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(5): p. 1372.
 43. Minas, C., et al., *3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics.* Adv Mater, 2016. **28**(45): p. 9993.
 44. Vishal, B. and P. Ghosh, *Nonlinear viscoelastic behavior of aqueous foam under large amplitude oscillatory shear flow.* Korea-Australia Rheology Journal, 2018. **30**(3): p. 147.

45. Feys, D., et al., *Measuring Rheological Properties of Cement Pastes: Most common Techniques, Procedures and Challenges*. RILEM Technical Letters, 2017. **2**: p. 129.
46. Bourret, J., et al., *Micro extrusion of innovative alumina pastes based on aqueous solvent and eco-friendly binder*. Journal of the European Ceramic Society, 2018. **38**(7): p. 2802.
47. Costakis, W.J., et al., *Additive manufacturing of boron carbide via continuous filament direct ink writing of aqueous ceramic suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 2016. **36**(14): p. 3249.
48. Peng, E., D. Zhang, and J. Ding, *Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments*. 2018. **30**(47): p. 1802404.
49. Kang, J.W., et al., *Printing Properties of Ag Paste with the Variation of Binder on the SiNx Coated Si Wafer*. Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, 2014. **27**(2): p. 85.
50. Kim, J., et al., *Effect of dispersants on structural integrity of 3D printed ceramics*. 2022. **19**(2): p. 968.

ABSTRACT

Effect of Addition of Nanoparticles on Rheological Properties of Alumina Paste for Extrusion 3D Printing

Applied Sciences

Dagyeong Lee
Department of Next Generation
Graduate School of
Sungshin University

Alumina is relatively inexpensive among ceramic materials and is widely used due to its excellent thermal and mechanical properties. Existing processes can only approach with simple shapes, so it is necessary to implement complex shapes in order to apply them to various fields. Additional processing is required for complex shapes. This is a major cause of an increase in manufacturing cost as well as an increase in manufacturing time. The 3D printing method is known as the simplest method for implementing complex shapes. Among them, the material extrusion method was used in this study. At this time, the binder, which is largely due to maintaining the shape of the printed output, was

indispensable. The presence of the binder causes cracking of the sintered body during the degreasing process and takes longer than the conventional sintering time. In this study, we studied whether it is possible to manufacture an alumina paste for 3D printing by increasing the frictional force between particles using the same type of powder (Al_2O_3) with different particle sizes to replace the binder. The particle sizes were 0.4 μm and 50 nm, respectively, and the viscosity and yield stress of the alumina paste were measured according to the type of mixer and the content of nanoparticles, thereby confirming the possibility of extrusion molding to produce a homogeneous paste. It was confirmed that the paste prepared by the 3-roll-mill was more homogeneous than the paste prepared by the planetary mixer, and a paste with a higher solid content could be prepared. In the case of the paste prepared by the planetary mixer, the yield stress increased as the nanoparticle content increased in the paste with a similar viscosity below 400 Pas. As a result of the 3D printing stacking, the stacking height was 5 mm when the nanoparticles were not added, and the stacking height increased by about 70 % to 17 mm when the nanoparticles were added at 7 wt%.

Keywords: Alumina, Material extrusion, 3D printing, Nano powder, Organic Binder free