



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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

3차원 인쇄를 이용한 Polycarbosilane
성형물의 열물성과 열분해 변형 특성



2023년 02월

부 경 대 학 교 대 학 원

신소재시스템공학과

김 정 애

공 학 석 사 학 위 논 문

3차원 인쇄를 이용한 Polycarbosilane 성형물의 열물성과 열분해 변형 특성

지도교수 이 길 근

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2023년 02월

부 경 대 학 교 대 학 원

신소재시스템공학과


김 정 애

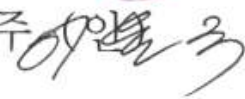
김정애의 공학석사 학위논문을 인준함.

2023년 02월 17일



위원장 공학박사 임영수 

위원 공학박사 이길근 (인) 

위원 이학박사 이윤주 

차 례

그림차례	iii
Abstract	V
제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	4
2.1. 중합체 파생 세라믹(Polymer derived ceramic, PDC)	4
2.1.1. 폴리카보실란(Polycarbosilane, PCS)	9
2.2. 적층제조(Additive manufacturing, AM)	12
2.2.1. 디지털 광학 처리(Digital light processing, DLP)	15
2.3. PDC와 AM	17
제 3 장 실험방법	20
3.1. 광경화성 Polycarbosilane 잉크 배합	20
3.1.1. 광경화성 PCS 잉크 배합	20
3.1.2. 광경화성 PCS 혼합물의 인쇄 적합성 평가	21
3.2. 인쇄성형	22
3.2.1. 인쇄성형 조건	22
3.2.2. 인쇄성형물 열물성	23
3.3. 열처리	24
제 4 장 실험결과 및 고찰	25
4.1. PCS 기반 잉크의 광경화 적합성	25
4.1.1. 광경화 잉크의 광반응성	25
4.1.2. 광경화 잉크의 점도	30
4.1.3. DLP type의 3D printing	32
4.2. PCS 인쇄물의 열분해	36

4.2.1. PCS의 SiC 전환 특성	36
4.2.2. 인쇄물의 열변형 특성	41
4.2.3. 성형물의 열물성	45
4.2.4. PCS성형체의 열물성 평가	48
4.2.5. PCS 성형체의 Pyro-GC-MS 분석	51
4.3. 성형체의 열분해 특성에 미치는 승온속도의 영향	54
4.3.1. <math><250^{\circ}\text{C}</math>	54
4.3.2. 유량 제어	57
4.3.3. $250^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C}$	60
제 5장 결론	63
참고문헌	65
국문 요약	72



그림 차례

Fig. 2.1. Schematic diagram of polymer conversion into ceramic through the PDC process	6
Fig. 2.2. Types of PCP based on Si	7
Fig. 2.3. The basic mechanism for synthesizing PCP	8
Fig. 2.4. (a) Molecular formula of PCS (b) Molecular formula of PCS	11
Fig. 2.5. Method of application of metals to laminated manufacturing	13
Fig. 2.6. Application of ceramics to additive manufacturing	14
Fig. 2.7. The modeling method of DLP-type 3d printer	16
Fig. 2.8. AM-related thesis trends	18
Fig. 2.9. A paper using AM in SiC manufacturing using PDC method	19
Fig. 4.1. Photo-DSC of blended photocuring ink	27
Fig. 4.2. (a) Three-dimensional design shapes (b) Print Results Using Blended Ink	28
Fig. 4.3. FT-IR of blended ink and printed green body	29
Fig. 4.4. Viscosity construction and optimal viscosity of formable ink using Rheometer	31
Fig. 4.5. A large-area green body with mixed ink applied to a 3d printer	34
Fig. 4.6. (a) Design molding results with holes when mixed ink is applied to 3d printers (b) Design molding results without support when mixed ink is applied to a 3d printer	35
Fig. 4.7. TG results of molded body	38
Fig. 4.8. The process of converting the molded body according to the	

temperature range	39
Fig. 4.9. XRD measurement results for each temperature interval	40
Fig. 4.10. Changes that occur during heat treatment (a) green body (b) after heat treatment (c) CT	42
Fig. 4.11. Heat treatment results for Waffle type designs with different wall thicknesses (a) green body (b) After heat treatment (c) CT	43
Fig. 4.12. Heat treatment results of molds of the same design with different specific surface areas	44
Fig. 4.13. Nano indentation of green body with different post-curing conditions (a) 35°C (b) 60°C	46
Fig. 4.14. Heat treatment results (a) 35°C (b) 60°C	47
Fig. 4.15. TG, DSC, DIL (a) 35°C (b) 60°C	49
Fig. 4.16. High-temperature microscope (a) 35°C (b) 60°C	50
Fig. 4.17. Pyro-GC-MS results of 60°C green body	52
Fig. 4.18. TG, DSC analyzed based on Pyro-GC-MS results	53
Fig. 4.19. Rate of temperature rise to 250°C	55
Fig. 4.20. Variation of the green body when the heating rate is different up to 250°C	56
Fig. 4.21. A schematic diagram of a bubbler	58
Fig. 4.22. The result of the heat treatment using a bubbler to control the flow rate	59
Fig. 4.23. Rate of temperature rise to 250-400°C	61
Fig. 4.24. Heat treatment results performed at a heating rate of 20°C /min to 250-400°C	62

Thermal characteristic of polycarbosilane 3D printing
and properties of thermal deformation during pyrolysis

Jeong Ae Kim

Department of Materials System Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Additive Manufacturing (AM) does not require a mold, so it has the advantage of simply implementing various shapes. However, compared to metal and polymer materials currently in the commercialization stage, ceramic materials require sintering steps after molding, and the development speed is slow due to the deformation characteristics that occur in this process. In order to apply SiC, a representative sintering material, to a lamination molding technology, a method to which a polymerized ceramic (PDC) technology is applied is being developed together in addition to a classical powder molding method.

In this paper, ink capable of photo-molding was blended using polycarbosilane (PCS), which is well known as a precursor of SiC, and the ink was molded with a digital light processing (DLP) type printer. Forming characteristics and errors of printed matter were confirmed after printing various phenomena, and it could be seen that the molded matter differs in deformation behavior depending on the shape, size, hardening, and heat treatment conditions of the model. The deformation was minimized by controlling the gas partial pressure generated during the pyrolysis process based on the results of the thermal properties of the printed materials

obtained using the TG-DSC, DIL, and high-temperature microscope. Then, in order to control the shrinkage rate that occurs during pyrolysis, SiC was used as the filler to blend in ink capable of photo-molding, and then printed out the mixture to carry out thermal treatment. The densification and defects of the heat treatment molded product were verified using X-ray tomography.

Key words : Polycarbosilane(PCS), Additive Manufacturing(AM), Pyrolysis



제 1 장 서론

세라믹은 도자기, 유리, 시멘트 등 전통 세라믹을 시작으로 현재의 세라믹 신소재까지 발전을 하였으며 전자기기의 세라믹 기판, 유전체, 콘덴서부터 항공 우주, 바이오까지 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다.

그중에서 Silicon carbide(SiC)는 Si와 C로 이루어진 세라믹으로 고온에서 높은 기계 강도를 가지며, 강한 공유결합으로 인해 내마모성, 고열전도성, 내식성 등 물리적, 화학적 성질이 우수한 물질로 알려져 있다.¹⁻⁴ 하지만 SiC는 고온, 고압이 필요한 조건에서도 치밀화가 어려운 난소결의 한계를 가진다. SiC를 비롯해 세라믹 소결체를 제조하는 일반적인 방법은 분말 공정을 기반으로 하며 고온 물성을 요하는 물질은 소결 첨가제를 필요로 하는데, 소결 한계로 인하여 일부 산업분야 적용에 제약이 존재하기도 한다. 이러한 한계를 보완하기 위해 polymer derived ceramic(PDC) 기술이 개발되고 있다. 이 기술은 1960년대 Fritz와 Raabe, Yajima 등에 의해 연구가 시작되었다고 할 수 있는데, 무기계 고분자를 출발 물질로 polymer impregnation pyrolysis(PIP), 사출성형, 코팅 등 고분자 특성을 이용한 가공, 방법으로 성형품을 제조한 후 열처리 또는 열분해하여 세라믹으로 전환하는 공정이다.⁵⁻⁶ PDC 공정을 적용할 수 있는 가장 잘 알려진 preceramic polymer(PCP) 소재는 다양한 분자 구조를 가진 Si 기반의 고분자이며⁷⁻⁸, 이러한 고분자는 SiC, SiCN, SiO 등 실리콘계 세라믹으로 전환이 가능하다.⁹ 최근 PDC 기술은 3차원 인쇄 성형(additive manufacturing, AM) 공정에 적용하는 개발 연구가 시도되고 있다.¹⁰⁻¹⁴ 다양한 방식으로 성형이 가능한 AM 기술은 몰드를 필요로 하지 않으므로 저비용으로 다품종 소량생산 또는 맞춤형 제품 설

계 제조가 가능하고, 정보통신 기술의 발달과 더불어 생산 공정의 디지털화, 원격화가 가능하여 4차 산업 혁명의 핵심 기술 중 하나로 주목받고 있다. 세라믹 소재 분야에서 AM 기술 개발은 주로 알루미나(Al_2O_3)¹⁵⁻¹⁶, 지르코니아(ZrO_2)¹⁷, 칼슘포스페이트(calcium phosphoate)¹⁸⁻¹⁹와 같은 덴탈 소재를 기반으로 개발되어 상용화를 앞두고 있지만, SiC 소재의 경우 산업계의 니즈는 매우 높은 상태임에도 불구하고, 원료 공급과 난소결 특성의 문제로 개발 진입 단계에 불과하다. 다만, 고전적 성형방식의 한계를 극복하기 위한 대안으로 SiC 소재만큼은 PDC 기술을 적용한 AM 개발 연구가 주도적이라고 할 수 있다. AM 방식에 사용되는 PDC 소재는 carbosilane계 고분자, silazane계 고분자, siloxane계 고분자로 구분되는데⁵⁻⁶, 이들 무기고분자는 공통적으로 열분해 단계에서 중량감소 변화가 크고 이로 인한 수축 변형이 AM 개발의 큰 걸림돌로 작용한다. 특히 상용 제품 수급이 용이한 silazane계 고분자와 siloxane계 고분자를 사용하는 예가 가장 많은데, 이들 소재로부터 인쇄된 성형물은 산소를 포함하게되며, 이 산소는 >1400°C 구간에서 2차 열분해 발생원이 된다. 때문에 현재까지 PDC 기반의 AM 기술개발 연구는 SiC의 결정핵이 겨우 형성되기 시작하는 온도인 1200°C 미만이며 머물러 있을 뿐이다.²¹⁻²⁵ 더구나 유기계 구조를 가지는 무기고분자에서 세라믹으로 전환되기 위한 열분해 구간인 300-700°C에서 발생하는 중량감소는 수축 변형에 의한 결함을 유발하므로, 현재까지 열처리가 가능한 성형물은 비표면적이 큰 다공성 성형물에 한정되어 있으며 그나마 열처리가 가능한 성형물의 크기에 한계가 있다.²⁰ 따라서 PDC 소재의 AM 기술 개발에 있어 가장 먼저 고려되어야 하는 점은 SiC 전환이 용이한 산화를 제어한 소재의 개발과 열분해 과정에서 발생하는 변형을 최소화할 수 있도록 인쇄물의 열물성을 정확하게 평가하고 이의 결과로부터 열

처리 공정 조건이 최적화 되어야 한다는 것이다.

본 연구에서는 산소를 포함하지 않는 전구체 인쇄성형물에 대한 열물성을 평가하고, 열처리 과정에서 발생하는 인쇄 성형물의 형상 변화를 제어할 수 있는 공정 변수를 확보하는데 목적을 두었다. 무기고분자 구조의 성형물은 고분자의 열물성을 가지고 있어 고온 안정성이 확보되어야 하므로, 열분해 과정에서 적어도 30% 이상 중량 감소를 나타내므로 이때 발생하는 가스의 이동 통로가 고려되어야만 한다. 때문에 Bulk type과 같이 비표면적이 작은 성형물은 승온 과정에서 고분자 특성중 하나인 열변형이 발생하며, 배출 가스와 수축 작용이 균형을 이루지 못하여 발생하는 내부결함(defect)이 발생한다. 이에 인쇄 성형물에 대해서는 산소의 유입 여부를 확인하였으며 열물성을 평가하여 승온 과정에서 발생하는 변형원을 분석하였다. 그뿐만 아니라 중량감소가 유발되는 온도 구간에서 발생하는 가스의 종류와 발생 원인을 확인하였다. 열처리 공정 효과를 확인하는 과정에서는 비표면적이 작은 인쇄성형물을 크기별로 확보한 후 열처리 공정 조건 인자를 승온속도와 내압으로 설정하고 이들의 변화에 따른 성형물의 변형 정도를 비교함으로써 이러한 인자가 수축을 제외한 형상변화를 제어하는데 효과가 있음을 확인하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1. 중합체 파생 세라믹(Polymer derived ceramic, PDC)

Polymer derived ceramic(PDC)는 폴리머를 출발물질로하여 형상을 만들고 열처리 과정에서 Fig 2.1.에는 PDC공정을 통해 폴리머가 세라믹으로 전환되는 과정을 나타낸다. 모식도처럼 cross-linking과 열분해, 결정화를 거쳐 세라믹으로 전환되는 방식을 말한다. 즉, 폴리머를 출발물질로 하기에 비교적 형상에 제어를 받지 않으며 복잡한 형상 제조에 용이하다. PDC 공정을 사용하는 preceramicpolymer(PCP)는 silicon(Si)를 기반으로 실리콘계 세라믹스의 전구체가 합성되어지고 있다. 실리콘계 세라믹들은 내열성, 화학적 안정성, 기계적, 전기적 특성 등이 우수하여 다양한 산업에서 사용되어지고 있다. 실리콘계 세라믹스를 제조하는 전통적인 방식은 고에너지를 필요로하여 소결에 어려움이 있다. 또한 최근 각광받고 있는 sol-gel법은 에너지 소비를 감소시키지만 형상제조가 어렵고, 겔화 및 건조에 긴 처리 시간이 필요하다는 한계가 있다. PDC의 경우 폴리머 기반의 세라믹으로 이러한 한계에 제한이 없다는 이점이 있다. 실리콘계 세라믹스의 전구체에의 종류는 Fig 2.2.의 다이어그램에 나타나 있다. Polysilane, Polysilazanes, Polycarbosilane등이 전구체로 사용되어 SiCN, SiCO, SiC와 같은 세라믹으로 전환된다.⁵⁻⁶ PDC공법에서 PCP의 합성방법이 큰 영향을 미치는데 분자 구조 및 종류는 조성뿐만 아니라 상의 수에도 의존을 한다. Fig 2.3.은 기본적인 PCP를 합성하는 메카니즘을 간략하게 보여준다. 즉, 합성 시 고분자 골격의 결합기와, 실리콘에 부착된 치환기에 의해 PCP를 만들고 최종적인 세라믹까지 가능

하게 만들어진다.



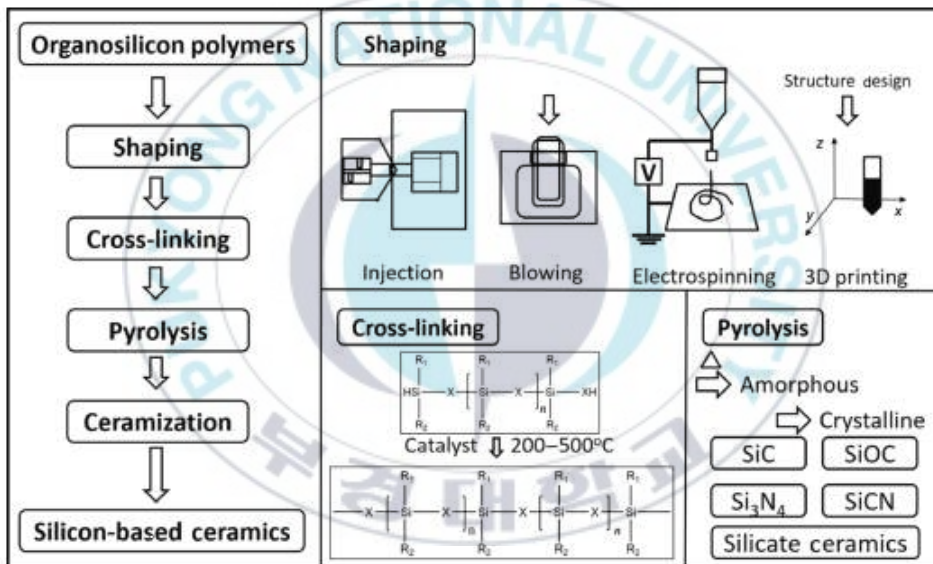


Fig 2.1. A schematic diagram of polymer conversion into ceramic through the PDC process

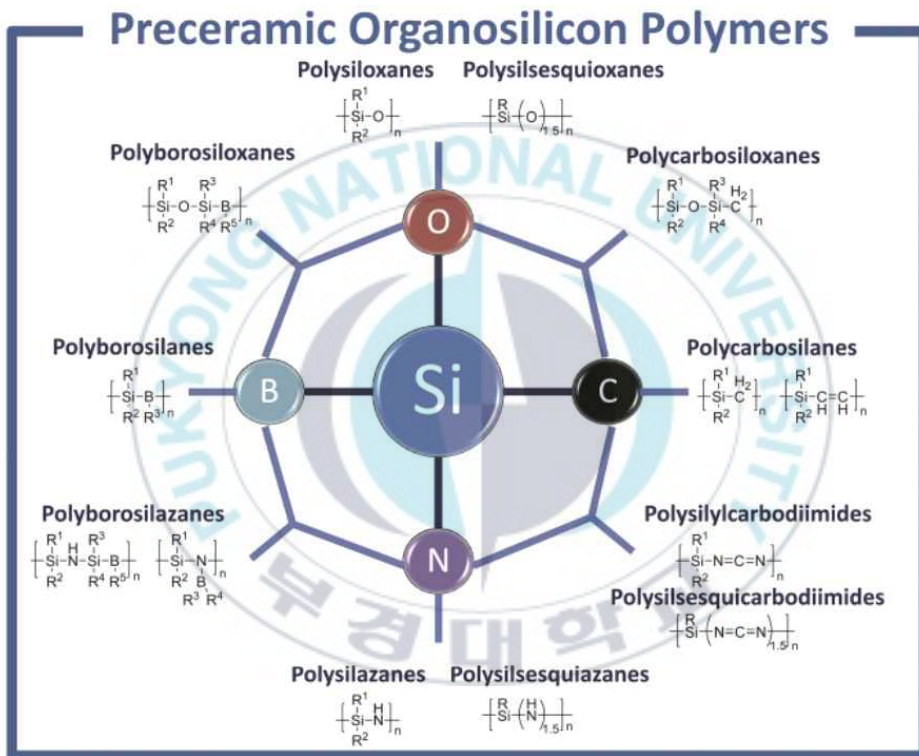


Fig 2.2. Types of PCP based on Si

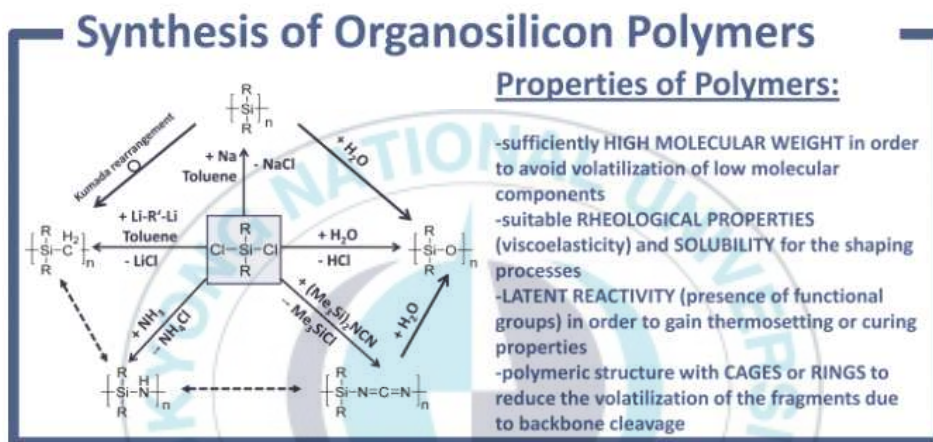


Fig 2.3. The basic mechanism for synthesizing PCP

2.1.1. 폴리카보실란(Polycarbosilane, PCS)

PCS는 대표적인 SiC의 전구체로 Fig 2.4.에 분자식과 구조가 나타나 있다. 주 골격은 $((\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2)_n:((\text{CH}_3)\text{HSiCH}_2)_n=1:1$ 비율로 이루어져 있으며 Si-CH₂-Si 및 Si-H 결합에 따라 물성이 제어된다.

PCS는 Polydimethylsilane(PDMS)을 고온고압에서 열분해하여 kumada 재배열을 통해 합성할 수 있다. 이 방식은 Yajima 그룹에서 최초로 제시한 방법으로 1980년 이후 Nippon varbon과 Ube industry가 상업화에 성공하였다. 이러한 PCS는 전기와 광 전도체, SiC 섬유, 분말, 복합재료 및 나노재료를 제조하는 세라믹 전구체로 사용되어져 왔다.²⁶⁻²⁸

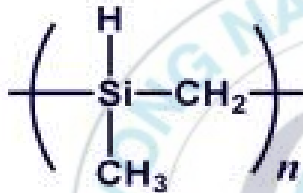
PCS는 PDC공정을 통해 세라믹으로 전환하며 shaping과 cross-linking이 이루어진다. 이는 Si-H와 Si-CH₃가 가교 반응을 일으켜 Si-CH₂-Si를 형성하게된다.²⁹⁻³¹ 이러한 가교 활성을 하는 방법으로 산소, 전자빔, UV, 레이저 등을 통해 개시될 수 있다. 이러한 방식을 이용한 cross-linking은 상온에서도 가교를 할 수 있다는 이점이 있습니다.³² 이후 열분해를 통해 800°C에서 유-무기 전환이 일어나고, 1200°C에서 SiC 결정화가 발생하며 1600°C에서 결정성장을 하여 SiC로 전환이 가능하다. 이때 산소가 유입하게 되면 SiOC로 전환을 하는데 이는 1600°C까지 열처리를 할 경우 1400°C부터 2차 열분해가 발생하게 된다. 이로 인해 세라믹 수율이 감소하게 되는데 이는 최종적인 세라믹 수율을 낮추므로 비활성분위기에서 열처리를 진행하여 산소 유입을 차단하는 것이 좋다.

PCS를 통해 최종적으로 만들어지는 SiC 세라믹은 실리콘계 세라믹으로 고온 기계 강도를 가지고 있고, 강한 공유결합성으로 높은 내마모성, 고열전도성, 내실성 등 물리적 화학적 성질이 우수하다. 결정학적으로

cubic구조를 가질 경우 β 상을 나타내며 hexagonal, rhombohedral구조를 가질 경우 α 상을 나타낸다. 이러한 SiC는 연마제부터 우주항공, 에너지 산업에 이용되는 내열제, 반도체용 지그, 전기자동차의 파워 디바이스 등 다양한 산업분야에서 사용되고 있다.



(a)



(b)

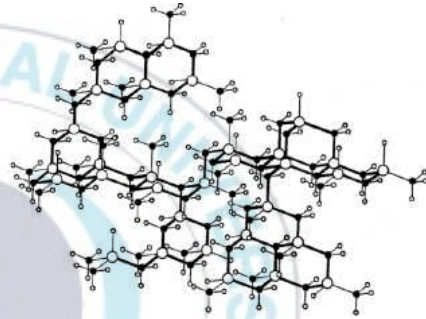


Fig 2.4. (a) Molecular formula of PCS (b) Molecular formula of PCS

2.2. 적층제조(Additive manufacturing, AM)

Additive manufacturing(AM)은 적층제조로 재료를 한번에 한층씩 겹겹이 쌓아서 성형체를 제조하는 방식이다. 이러한 적층제조는 몰드를 필요로 하지 않아 다품종 소량생산이 가능하고 비교적 적은 가격으로 형상을 제조할 수 있다는 이점이 있다. 적층제조를 적용하여 금속과 고분자, 세라믹에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중 금속과 고분자의 경우 상용화가 이루어져 산업에 적용되어지고 있지만 세라믹의 경우 Zr, Al를 제외한 실리콘계 세라믹은 난소결로 인해 개발 단계에 있다.

금속이 적용된 적층제조의 방식은 Fig 2.5.에 나타나있는 모식과 같이 나눌 수 있다. 크게 directed energy deposition(DED), powder bed fusion(PBF)로 나누어지며 종류는 selective laser melting(SLM), direct metal deposition(DMD) 외에도 다양한 방식으로 적층제조가 진행되고 있다.³³⁻³⁴ 대부분 열을 가하여 분말을 적층시키거나 용접을 하는 방식으로 상용화가 이루어지고 있다. Fig 2.6. 의 경우 세라믹 적층제조에 사용되는 방식을 나타내고 있다. 액상으로 잉크를 제조하여 광을 이용한 stereolithography(SLA), digital light processing(DLP) 등 vat photopolymerization이 가능하다.³⁵⁻³⁸ 적절한 적층제조 방식을 적용하여 금속과 고분자의 적층제조가 상용화 되어져 있다.

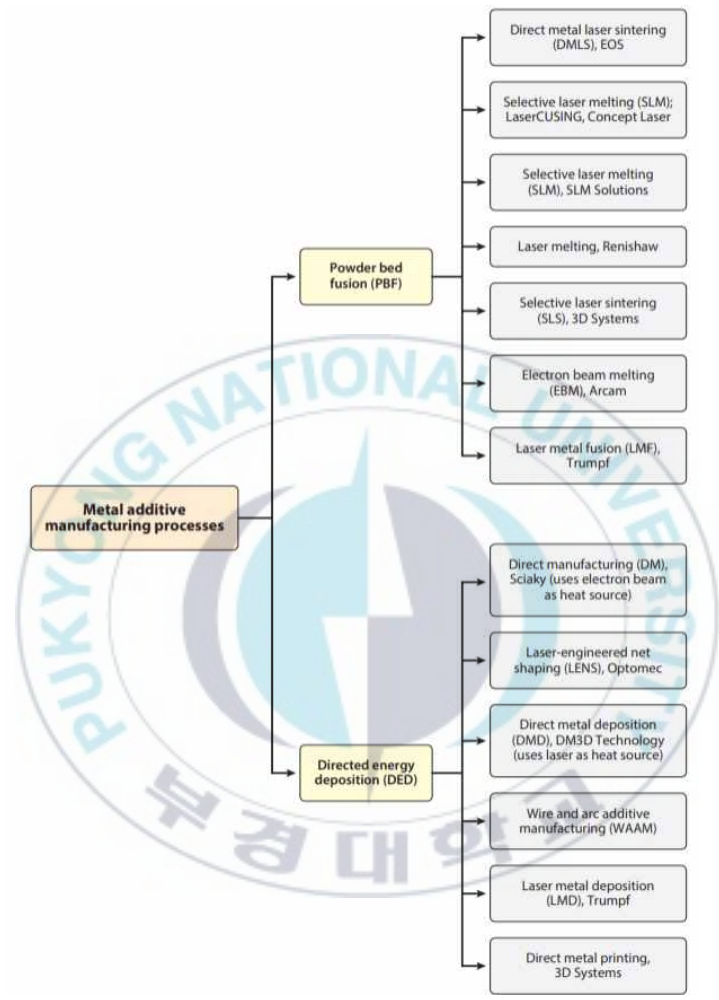


Fig 2.5. Method of application of metals to laminated manufacturing

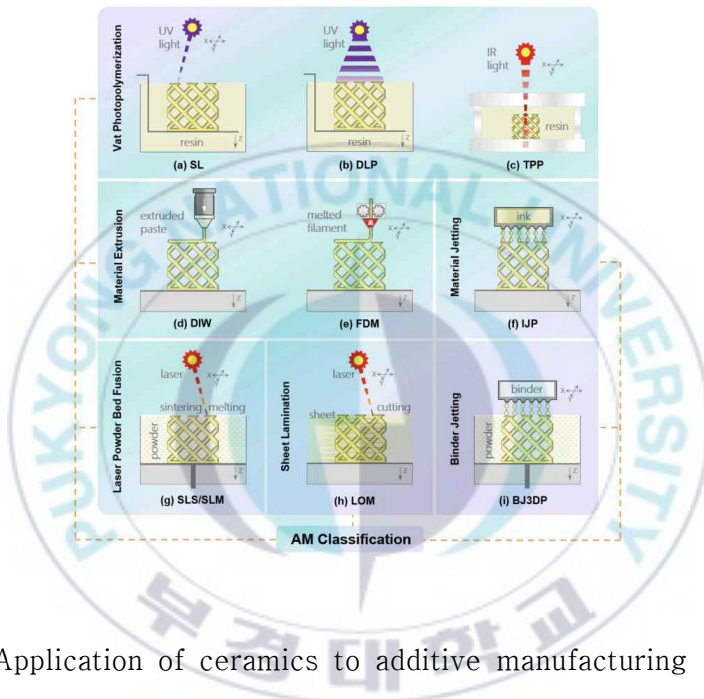


Fig 2.6. Application of ceramics to additive manufacturing

2.2.2. 디지털 광학 처리(Digital light processing, DLP)

UV를 이용한 다양한 적층제조 방식이 Fig 2.6.에 제시되어있다. 그 중 DLP 방식을 이용하는 3d printer는 Fig 2.7.의 모식도와 같이 UV를 밑에서 조사하는 bottom-up방식과 top-down 방식으로 나눌 수 있다.³⁹ 두 종류 모두 램프의 위치만 다를 뿐 면단위로 빛을 조사하여 한 층씩 적층하는 방식이다. 이러한 DLP의 경우 성형 속도가 빠르고 효율적이고 높은 정밀성을 가지고 있다. 하지만 액상의 수지를 사용해야하여 금속에는 적용이 제한적이다. DLP는 1996년 Nakamoto와 Yamaguchi가 처음으로 제시를 하였고 이후 LCD의 발전과 함께 높은 해상도를 가지며 ZrO_3 , Al_2O_3 을 적용하여 세라믹을 성형하였습니다. 이후 Lithoz GmbH가 DLP 세라믹 기술을 상용화 하였고, PDC를 적용한 연구를 성공하였습니다. 이로써 DLP printer을 이용한 세라믹 제조의 가능성을 확인 하였습니다.⁴⁰⁻⁴¹

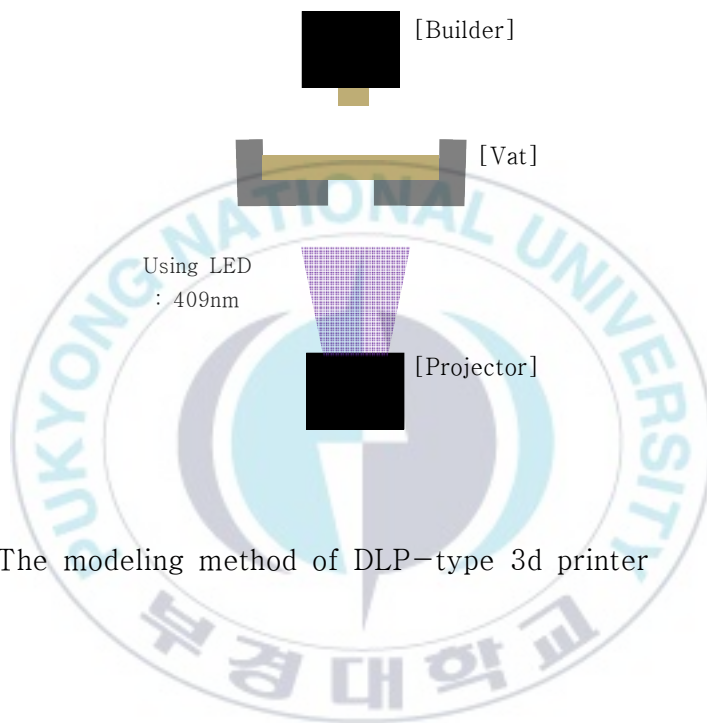


Fig 2.7. The modeling method of DLP-type 3d printer

2.3. PCS와 AM

세라믹을 적층제조하기 위해 PDC를 적층제조에 적용하는 연구가 증가하고 있다. SiC의 경우 적층제조를 사용하여 형상을 만들어 열처리를 진행하고 있다.^{4-5,29-31} 이때 대부분의 경우 산화 분위기에서 열처리를 진행하여 산화경화를 진행하는데 이는 1400°C에서 2차 열분해로 세라믹 수율이 감소하게 되어 1400°C까지 열처리를 진행하고 있음을 확인하였다. 또한 비표면적이 큰 메쉬형상의 성형체를 설계하여 열처리를 진행하고 있어 다양한 형상을 SiC로 전환함에 한계를 가지고 있다.⁴²⁻⁴⁴ Fig 2.8.는 AM에 관련된 논문 투고 수를 확인 결과이다. AM에 관련된 논문은 계속 증가하는 추세이다. Fig 2.9.에 나타낸 그래프는 PDC 중 SiC 전구체를 사용하여 AM을 진행한 논문들의 항목을 나누어 제시하였다. SiC 전구체가 적용된 AM의 경우 process에 관한 논문이 가장 많았다. 그 이유로는 아직 SiC를 적용한 적층제조가 개발 도입단계에 있기 때문으로 해석된다.

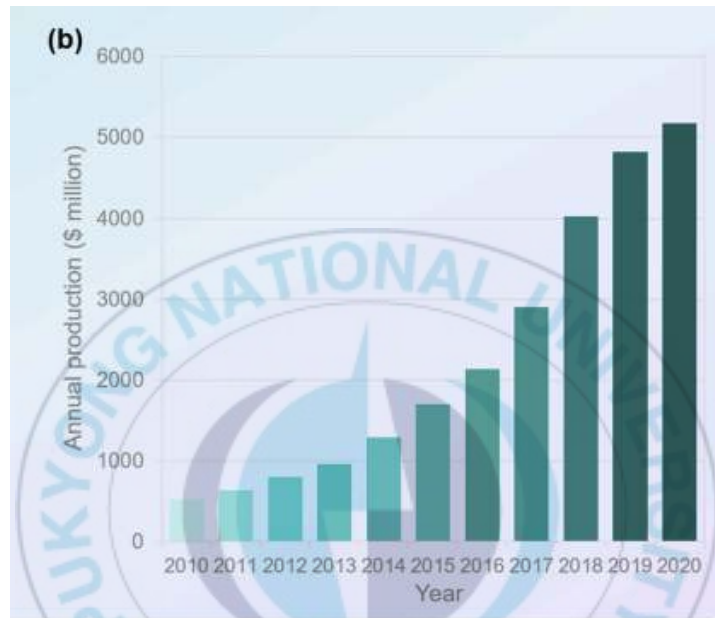


Fig 2.8. AM-related thesis trends

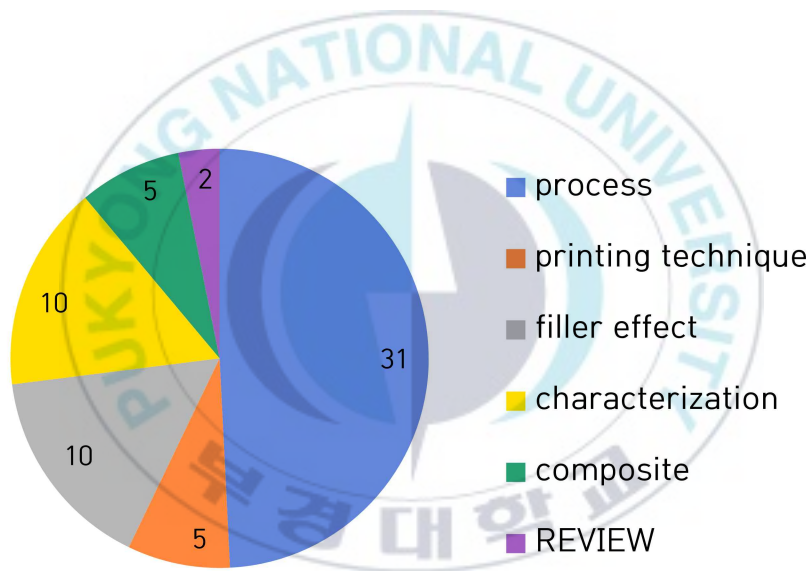


Fig 2.9. A paper using AM in SiC manufacturing using PDC method

제 3 장 실험방법

3.1 광경화성 Polycarbosilane 잉크 배합

3.1.1 광경화성 PCS 잉크 배합

본 연구에서는 액상의 carbosilane계 고분자를 기반으로 광경화가 가능한 잉크를 배합하였다. Carbosilane계 고분자는 자체 합성한 액상의 Polycarbosilane(L-PCS, Mw 800-900)과 상용 실란인 allyl-hydrido-polycarbosilane(AHPCS, ASMP-10, Starfire system, USA)을 6:4 비율로 혼합하여 사용하였으며, 광경화 촉매제로 Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide(TPO, Sigma Aldrich, USA)를 선택하였다. 촉매제 분산 과정에서 산화 반응이 일어나는 것을 방지하기 위하여, 먼저 L-PCS 16.2g과 TPO 0.57g 혼합물을 UV 차단용 바이알에 넣어 자력교반기와 초음파 세척기를 번갈아 사용하여 24시간 분산을 진행하였다. 촉매제 분산이 완료된 혼합물에 AHPCS를 10.8g 첨가하고, 경화반응을 촉진하기 위하여 1,6-Hexanediol diacrylate(HDDA, Sigma Aldrich, USA) 1.5g을 추가 첨가하였다. 이 혼합물의 촉매제 첨가량은 2%, 경화 촉진제인 HDDA의 양은 5%가 되도록 하였다.

3.1.2 광경화성 PCS 혼합물의 인쇄 적합성 평가

배합된 잉크의 광반응성을 확인하기 위해 photo DSC(U-4100, Hitachi High-Tech, Japan)를 이용하여, wave length 350~500nm, mode 5mW/cm² power 조건에서 측정을 하였다. 광에 노출된 혼합물의 경화 작용여부 확인을 위해 푸리에변환적외선 분광기(FT-IR, PerkinElmer, Spotlight 400, USA)를 이용하였는데 wavenumber 4000-400cm⁻¹ 범위에서 ATR(Attenuated total reflection)모드로 측정하였다. 혼합물의 점도는 Rheometer(MCR 102, Anton Paar, USA)를 이용하였으며 측정 조건은 상온(25℃)에서 cup-bob method으로 분석하였다.



3.2 인쇄성형

3.2.1 인쇄성형 조건

앞서 배합 제조한 잉크를 이용하여 적층제조를 진행하였는데, 본 연구에서는 광조형 방식인 DLP type의 3d printer(CeraFabs S25, Lithoz, Austria)를 사용하였다. 3d printing 단계는 Fig에 제시된 순서와 같이 CAD를 이용하여 3차원 형상을 모델링하고 슬라이싱 소프트웨어(Lithoz cerafab control, Lithoz, Austria)를 이용하여 적층 두께 $25\mu\text{m}$ 조건으로 slicing을 진행하였다. 이후 slicing된 파일의 출력을 진행하였다. Printer의 광원은 UV light(409nm)가 사용되었으며, 인쇄 조건으로는 light intensity $40\text{mW}/\text{cm}^2$, power $280\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이 되도록 설정하였으므로 각 적층면은 7초씩 UV light에 노출되었다.

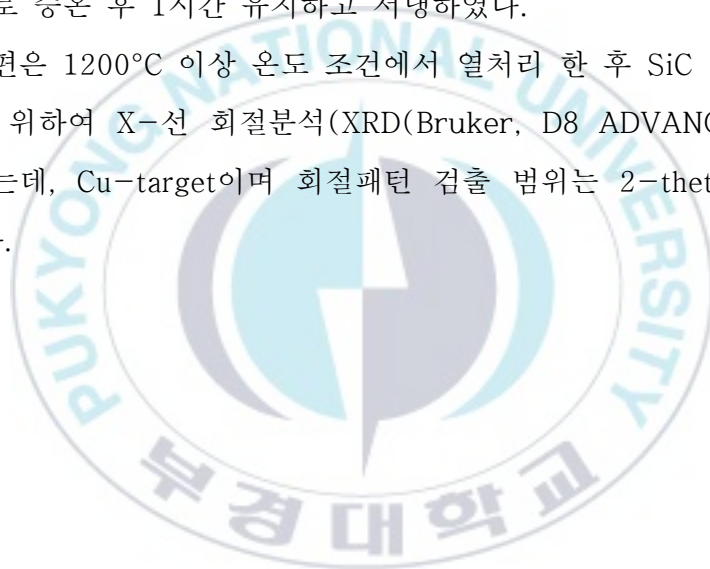
3.2.2 인쇄성형물 열물성

인쇄성형물은 후경화기(Form labs UV cure, Formlabs, USA)를 이용하여 UV-light(405nm)에서 추가 경화반응을 유도하였는데, 이는 빠른 속도의 인쇄과정에서 미처 반응하지 않은 혼합물의 작용기가 충분히 반응이 완료될 수 있도록 하는 단계이다. 경화 조건은 온도와 시간을 변화시킬 수 있는데, 본연구에서는 성형광원과 유사한 조건에서 35°C, 60°C 두가지 조건으로 진행하여 이를 비교하였다. 후경화가 완료된 성형체는 Nano Indentation(NHT-T-AE-0000, CSM Instrument)를 이용하여 기계적 물성을 측정하였다. 측정 조건으로는 target load 50mN, hold maximum load time 1s로 하였다. 이들 시편은 모두 TG(thermogravimetric, STA 449F3, NETZSCH, Germany), DSC(differential scanning calorimeter, DSC Q10, Waters, USA), DIL(dilatometer, DIL 402 C, NETZSCH, Germany), 고온현미경(LeicaLeica, DM2500/Linkam, TS1500)을 이용해 열물성을 분석하였는데, TG의 경우 4°C/min의 승온속도로 900°C까지 고순도 아르곤 분위기에서 측정을 하였고, DSC는 5°C/min 승온속도에서 600°C까지 열량변화를 측정하였다. DIL은 인쇄물의 열팽창률을 확인하기 위한 것으로 350°C까지 4°C/min의 승온속도로 승온을 진행하며 15cN의 load 조건에서 분석을 진행하였다. 고온 현미경 분석은 인쇄성형물의 열분해 과정에서 발생하는 변형을 관찰하기 위한 것이며, 5°C/min의 승온속도로 800°C까지 승온 과정을 모니터링 하였다. Pyrolysis-GC/MS(5977A MSD, NETZSCH, Germany)의 경우 single shot으로 진행하였다.

3.3 열처리

후경화까지 완료된 인쇄성형물은 compact tube electric furnace(C-14P, HAN-TECH, Korea)를 사용하여 고순도 아르곤 분위기에서 열처리하였다. 250°C까지는 2~4°C/min의 승온속도로 승온하였으며, 250~400°C범위에서는 1~20°C/min로 승온 속도를 변경하였다. 이후 600°C 또는 800°C까지 열분해가 완료되는 구간에서는 1°C/min의 승온속도로 승온 후 1시간 유지하고 서냉하였다.

일부 시편은 1200°C 이상 온도 조건에서 열처리 한 후 SiC 전환여부를 확인하기 위하여 X-선 회절분석(XRD(Bruker, D8 ADVANCE, US)을 진행하였는데, Cu-target이며 회절패턴 검출 범위는 2-theta 10~80°로 하였다.



제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1. PCS 기반 잉크의 광경화 적합성

4.1.1. 광경화 잉크의 광반응성

Fig. 4.1.은 PCS를 기반으로 SMP-10, 1,6-HDDA, BAPO가 배합된 잉크가 광경화 적층제조에 적합한지 여부를 판단하기 위해 photo DSC를 측정한 결과이다. 일정한 파장대를 가지는 광을 조사하였을 때 발생하는 발열량을 측정하는 방식으로, 공유결합이 끊어져 형성되는 라디칼이 안전한 결합을 함과 동시에 에너지 준위가 떨어지면서 방출하는 열을 의미한다. $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 intensity로 2분간 UV를 조사하였을 때 나타나는 열량은 $276.1\text{J}/\text{g}$ 으로 350~500nm 파장대에서 광경화 반응인 라디칼 반응이 일어남을 확인하였다. 이는 자세하게는, 개시제인 TPO가 조사된 UV광을 흡수하면서 라디칼을 형성하고, TPO의 라디칼은 vinyl group의 C=C bond를 끊어 중합반응을 시작하게 되는 것이다. 따라서 반응열을 통해 UV 조사를 통해 라디칼 반응이 충분히 일어나며 경화가 가능함을 확인하였다.

Photo DSC 분석에서 노출되는 광 파장은 350~500nm 범위였으나, 본 연구에서 사용된 DLP type의 3d printer는 409nm를 조사하게 되는데, 이 장치를 이용하여 층간 두께를 $25\mu\text{m}$ 로, 7초간 조사를 하였을 때 광경화가 가능하여 원하는 형상을 성형할 수 있음을 Fig. 4.2.에 나타내었다. DSC를 이용한 열량 평가는 광반응성 여부를 평가하는 기준일 뿐이며, 실제 반응 작용기의 condensation 반응 여부에 대한 확인은

spectroscopy 분석이 필요하다. 이에, 광성형용으로 배합한 PCS 혼합물과 광 반응에 의하여 형성된 인쇄성형체에 대해 FT-IR 분석을 실시하였다. Fig. 4.3.은 배합된 잉크와 프린팅 된 성형체를 FT-IR을 측정한 결과이다. FT-IR의 분석 결과는 wavenumber 3070cm^{-1} 과 1630cm^{-1} 위치의 peak는 각각 $=\text{C}-\text{H}$ 와 $\text{C}=\text{C}$ stretching vibration에 해당되는데, 이 작용기는 SMP-10과 HDDA에서 모두 나타나는 영역이다. 이 peak가 광성형 후 사라지는 것으로 보아 $\text{C}=\text{C}$ bond가 경화 반응에 참여하였음을 확인할 수 있었다.



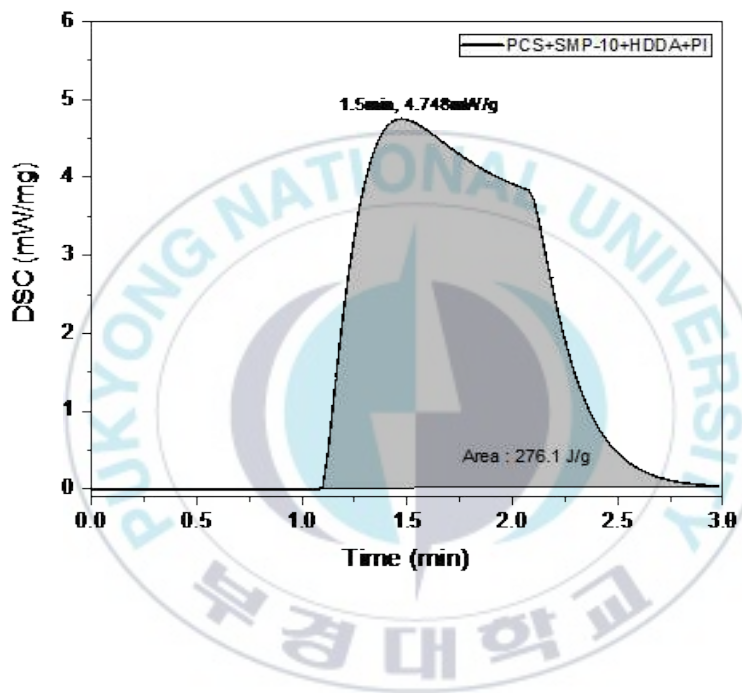


Fig. 4.1. Photo-DSC of blended photocuring ink

(a)



(b)

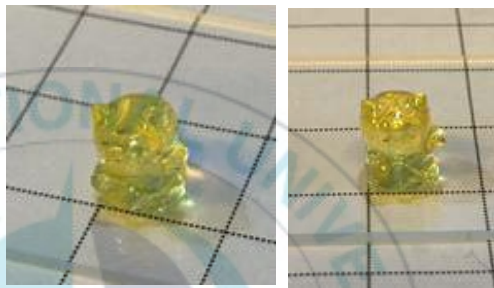


Fig. 4.2. (a) Three-dimensional design shapes (b) Print Results
Using Blended Ink

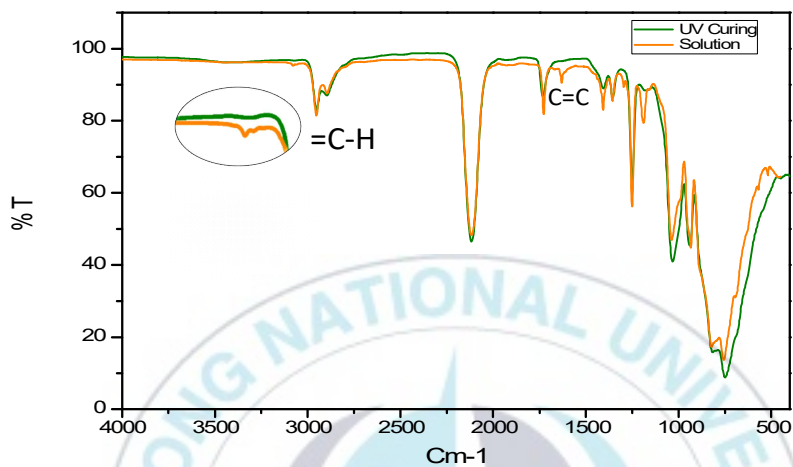


Fig. 4.3. FT-IR of blended ink and printed green body

4.1.2. 광경화 잉크의 점도

DLP type의 3d printer의 경우 builder와 vat가 한 층을 경화 할 때 마다 붙었다 떨어짐을 반복한다. 이 과정에서 점도가 너무 높을 경우 용액의 평탄화가 쉽게 이루어지지 않는 문제가 발생한다. 또한 PCS도 점착성을 가지고 있는 물질로 점도가 높을 경우 성형체가 뜯기는 현상이 발생한다. 따라서 용액을 배합 할 때 점도의 영향이 크므로 성형이 가능한 점도의 범위를 Fig. 4.4.에 나타냈다. Rhemeter를 사용하여 상온에서 측정을 진행하였으며, 110~150cP 사이의 범위에서는 문제없이 성형이 가능한 것을 확인하였다. PCS의 경우 분자량이 높을수록 점도가 높아지며, 현재 본 연구에서 사용하고 있는 PCS의 분자량은 $\leq M_w 900$ 으로 점도가 130cP로 성형 가능한 점도의 범위안에 있음을 확인하였다.

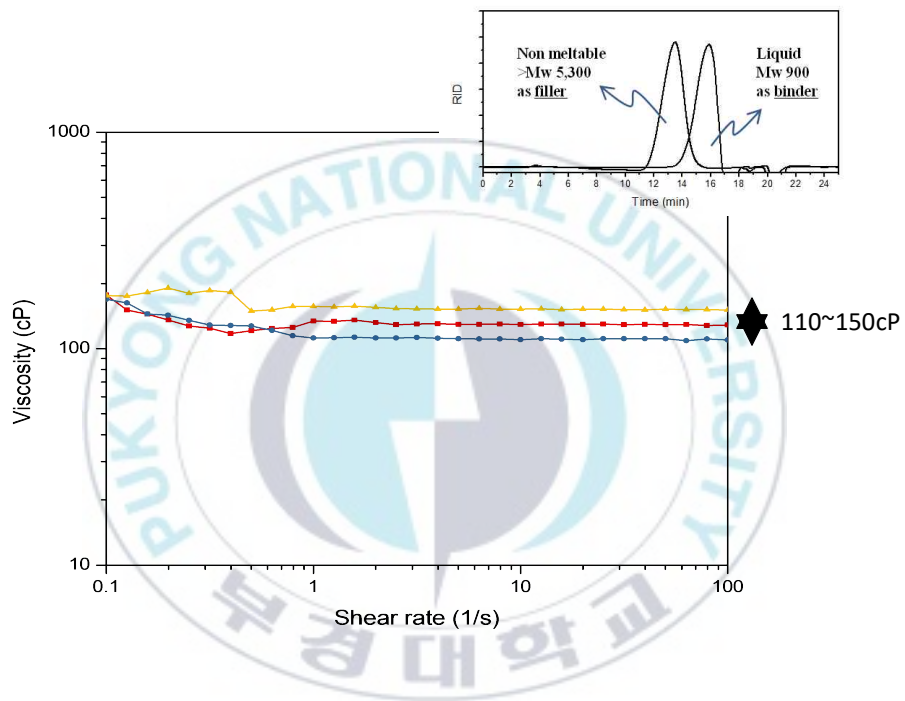


Fig. 4.4. Viscosity construction and optimal viscosity of formable ink using Rheometer

4.1.3. DLP tpye의 3D printing

배합된 잉크를 이용하여 bottom up 방식의 DLP 프린터로 성형을 진행하였다. 광경화 기술이 적용된 3D 프린팅 인쇄 방식은 대부분 면성형 적층 기술을 따르는데, 그 중에서도 bottom up 방식은 광원이 바닥부에 위치한 만큼, 잉크가 담긴 수조의 바닥면 상단에서 인쇄 성형이 완료된다. 이 때 바닥면과 인쇄면의 접착 특성에 따라 인쇄면이 손상되는 경우가 많기 때문에 인쇄면과 수조 바닥면의 이형 특성 개선이 중요한 이슈가 되기도 한다. 특히 광경화는 이들 두 면의 부착 특성을 증진하게 하는 요인이 되므로 이를 방지하기 위하여 경화 시간을 길게 설정할 수 없는데, 되려 짧은 경화시간은 인쇄물의 강도 확보에 불리한 조건이 되기도 한다. 이에 본 연구에서는 광성형은 가능하나 인쇄물을 수득할 수 있는 수준의 층간 광 노출시간을 10초 이내로 한정하였다. 그 결과 Fig. 4.5.과 같이 $5 \times 35 \text{mm}^2$, 지름- 15mm 원형 수준의 면적에 대해서는 내부 결함 없이 성형이 가능함을 확인하였다. Fig. 4.6. (a)에 제시되었듯이 약 5mm 두께의 격자모양 면 형상을 가지는 적층물 경우에도 내부에 형성된 홀(hole)을 막지 않고 모델과 동일한 크기와 형상으로 성형이 가능하였다.

이러한 DLP 타입의 인쇄 공정에서 일부 모델은 서포터(supproter)라고 부르는 지지층의 도움이 없이는 구현이 불가능한 경우가 많다. 예를 들면, 앞서 성형된 면(previous layer)을 벗어나 빈 공간 상에 적층(new layer)되어야 하는 경우에는 반드시 서포터의 도움이 필요하다. 그러나 본 연구 본 연구에서 배합한 광경화성 잉크의 인쇄는 노출 시간을 한정하고 있어 성형물의 강도 확보가 어려운 조건이므로 서포터의 설계나 그 역할을 기대하기 어렵다. 이에, 서포터의 부재에도 확장

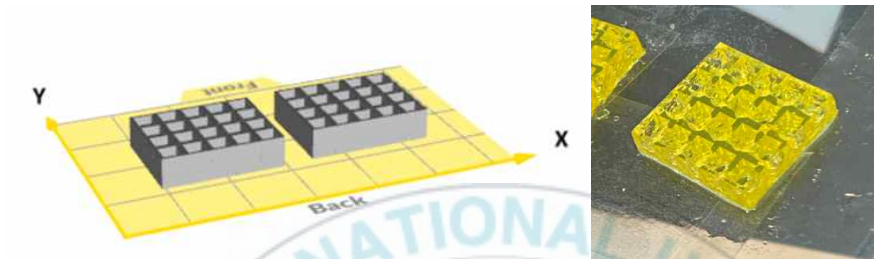
성형 가능성 여부를 확인하기 위하여 Fig. 4.6. (b)와 같이 기울기가 다른 세 종류의 모델에 대하여 인쇄 성형 테스트를 실시하였으며, 60°, 70°, 80°까지 서포터 없이 확장 성형이 가능함을 확인하였다.





Fig. 4.5. A large-area green body with mixed ink applied to a 3d printer

(a)



(b)

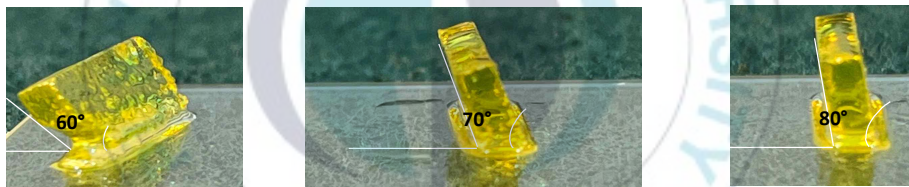


Fig. 4.6. (a) Design molding results with holes when mixed ink is applied to 3d printers (b) Design molding results without support when mixed ink is applied to a 3d printer

4.2. PCS 인쇄물의 열분해

4.2.1. PCS의 SiC 전환 특성

PCS는 열분해단계를 거쳐 SiC로 전환된다. 기존 연구에 의하면 SiC 전구체로 알려진 PCS를 원료로 사용하는 경우는 적은 반면 silazane과 siloxane계 고분자를 사용하는 경우가 다수이다. SiC 결정은 약 1200°C에서 형성되기 시작하지만, 이들 전구체는 산소를 다량 함유하게 되는데, 일반적으로 산소는 1400°C에서 CO 또는 SiO gas를 유발하므로 2차 중량 감소원이 된다. 때문에 대다수의 문헌에서는 1차 열분해가 완료되는 시점인 ~1000°C 수준에서 열처리를 완료하고 있다. 본 연구에서는 carbosilane계 고분자인 PCS를 출발물질로 하고 있으며, 광조형이 가능하므로 산화에 의한 경화반응은 전혀 유도하고 있지 않으므로 2차 중량 감소를 발생하지 않는 것을 목적으로 한다. 이는 TG 분석 결과로 확인할 수 있는데, Fig. 4.7. 에 도시한 TG 곡선에 의하면 인쇄성형물은 300°C 미만에서부터 중량감소가 시작되며 800°C에서 중량감소가 완료된다. 하지만, 이후 온도에서 중량 변화는 더 이상 발생하지 않으며, 1400 - 1600°C 구간에서도 별다른 변화를 보이지 않는 것으로 보아 산소에 의한 2차 열분해가 발생하지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 배합하고 성형한 성형물은 산소 유입경로가 없으므로 2차 열분해에 의한 변형 여부는 배재하고 SiC 전환 단계의 변형 특성을 확인할 수 있는 조건이 된다.

이에 인쇄 성형물을 SiC로 전환하기 위하여 1800°C까지 열처리하고, SiC 결정화 단계에서 발생하는 변형 특성을 확인하였다. 먼저 Fig. 4.8.에 성형물의 외형을 비교하였는데, 800°C에서 1차 열분해에 의해 유

-무기전환과정이 발생하면서 color의 변화와 크기 변형이 발생함을 확인할 수 있다. 이 시편은 유리질 상태로 외형은 광택이 나며, XRD 분석 결과에서도 별다른 peak가 확인되지 않는다.(Fig. 4.9.) 이후 1200°C에서 SiC 결정핵이 생성되므로 XRD 분석 결과에서도 약하게나마 SiC에 해당되는 회절 peak가 나타나기 시작한다. 이 peak는 1400°C 구간을 거치면서도 intensity의 증가를 보이지 않으며, 비록 시편에 crack이 발생하였으나 광택을 잃지 않는 상태를 유지한다. 다만, 1600°C에서 SiC 결정성장이 일어나 비로서 SiC 회절 peak의 intensity가 증가하는데, 이 단계에서 시편은 광택을 잃고 모서리 주변에서 작은 crack이 관찰 된다. 따라서, 2차 열분해에 의한 중량 변화가 일어나지 않았음에도 결정이 성장하는 과정에서 변형이 발생할 수 있음을 확인하였다. 다만, 본 연구에서는 결정화 단계보다는 유-무기 전환과정에서 발생하는 과량의 중량감소에 의한 변형 특성 제어 조건 확보를 목적으로 하고 있으므로 이후 열처리 온도는 1000°C 미만으로 한정하였다.

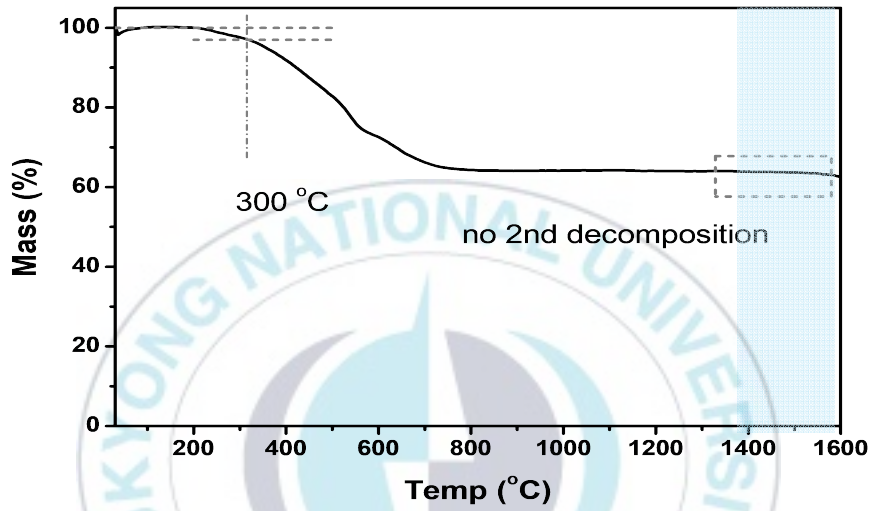


Fig. 4.7. TG results of molded body

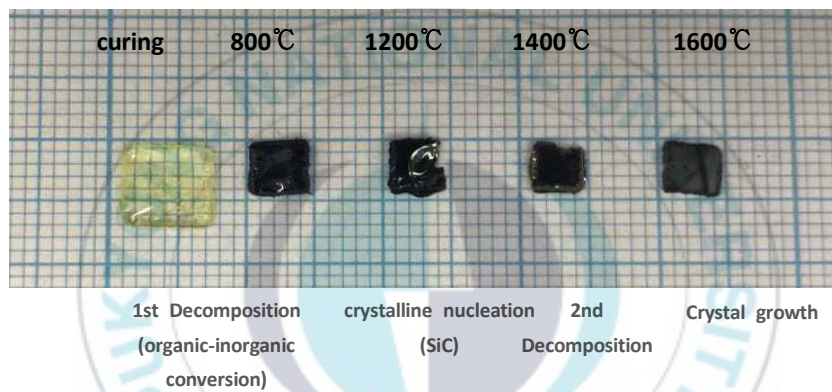


Fig. 4.8. The process of converting the molded body according to the temperature range

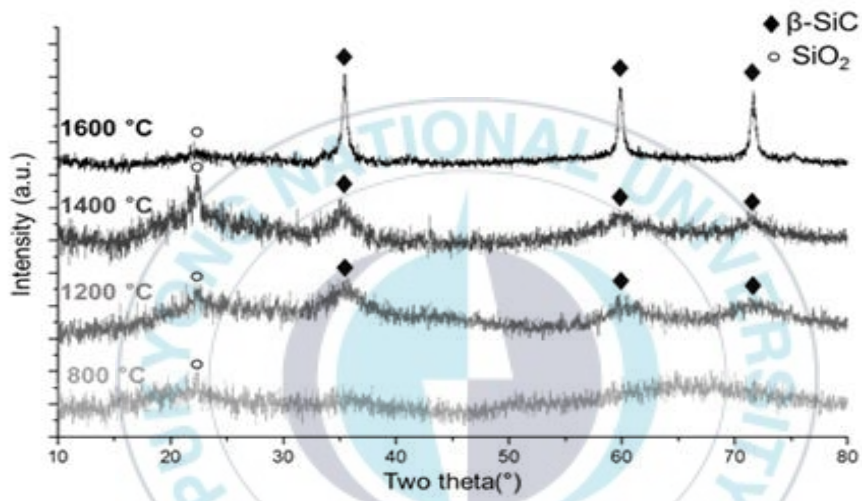


Fig. 4.9. XRD measurement results for each temperature interval

4.2.2. 인쇄물의 열변형 특성

PCS 기반의 인쇄성형물은 40%에 가까운 중량 감소가 발생하므로 세라믹으로 전환하는 과정에서 수축으로 인한 표면변화, 뒤틀림과 같은 전반적인 형상 변형을 수반한다. 다음의 Fig. 4.10.은 대표적인 두 가지 형상 변형을 보여주는데, 먼저, 상단에서 보여주는 짧은 bar type의 시편은 매끈하고 결함이 없는 것으로 보이지만, 상 하단 면의 길이가 달라 살짝 휘어 있다. 하지만 이 경우 단층촬영 결과에 의하면 내부가 잘 채워져 있음을 알 수 있다. 반면에 하단의 시편은 상, 하단의 길이에 차이는 없으나, 내부에 crack이 다수 형성되었다. 이는 똑같은 형상의 인쇄물이라고 해도 열처리 조건에 따라 변형 특성이 달라짐을 알 수 있을 뿐만 아니라, 내부에 결함이 발생하거나, 발생하지 않더라도 외형의 크기 변형이 발생할 수 있음을 보여주는 결과이다.

특히 waffle type과 같이 비표면적이 큰 성형체나 SiOC로 산화경화를 진행하여 SiC로 전환을 하는 경우 열처리 시 발생하는 수축과 변화가 적어 많은 논문에서 비표면적이 큰 성형체를 설계하여 열처리를 진행하고 있다. 산화를 제어하고 Waffler type의 열처리를 진행하였을 때 벽의 두께에 따라 열처리 결과가 달라짐을 Fig. 4.11.에 나타내었다. 이는 벽 두께가 얇을수록 결함 없이 수축만 발생함을 확인 할 수 있었고, 또한 육안상으로 관찰할 때는 crack이 없어 보이지만 실제 내부에 결함이 많이 발생한 것을 CT 결과를 통해 알 수 있다. Fig. 4.12.에는 동일한 설계이지만 구멍의 여부만 다른 성형체의 열처리 결과이다. 열처리 시 성형체에 구멍이 있어 비표면적이 큰 성형체의 경우 열처리 시 형상 변화가 일어나지 않았지만, 비표면적이 작은 성형체의 경우 열충격을 견디지 못하고 깨어지는 현상이 나타남을 확인하였다.

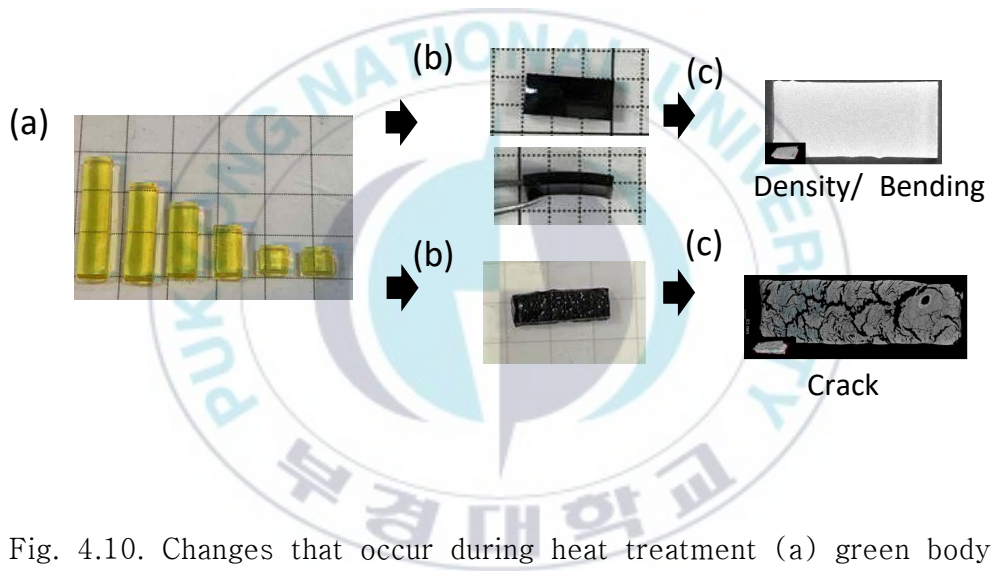


Fig. 4.10. Changes that occur during heat treatment (a) green body (b) after heat treatment (c) CT

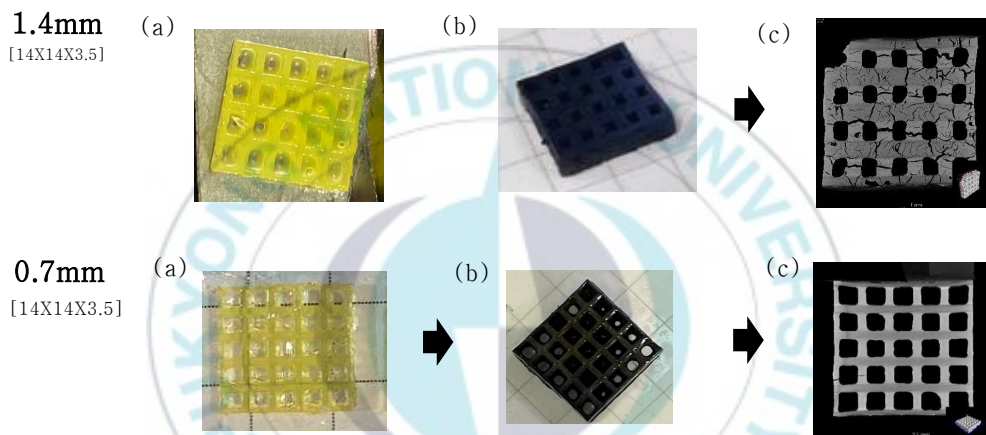


Fig. 4.11. Heat treatment results for Waffle type designs with different wall thicknesses (a) green body (b) After heat treatment (c) CT

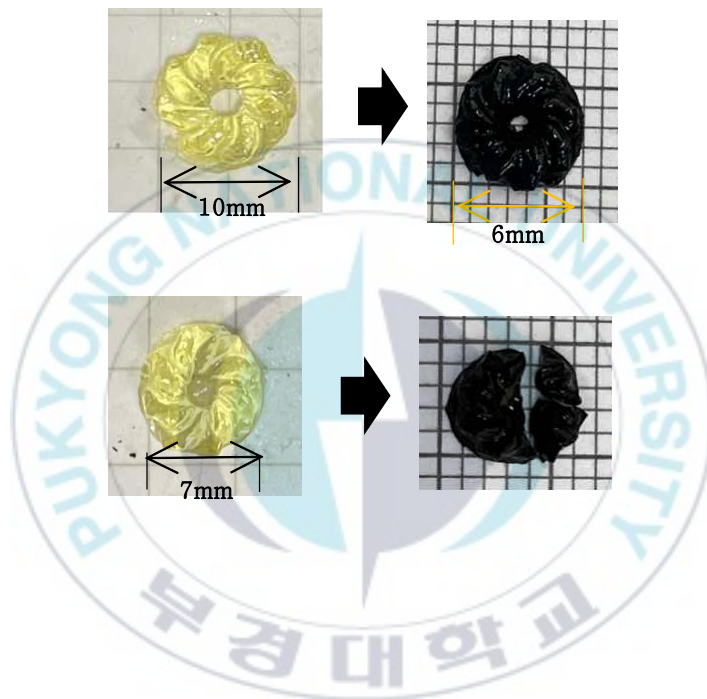


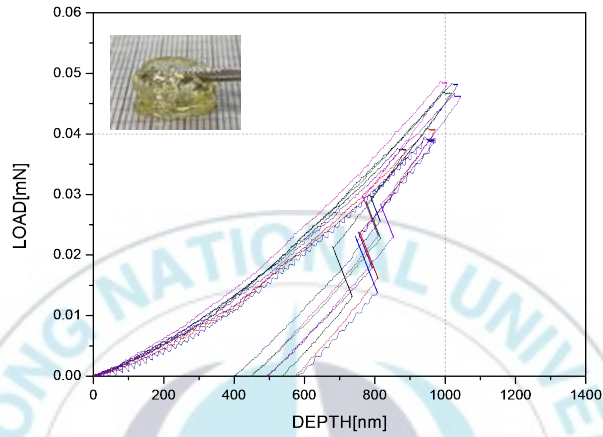
Fig. 4.12. Heat treatment results of molds of the same design with different specific surface areas

4.2.3. 성형물의 열물성

광경화 적층제조 과정에서 안정하게 성형물을 적층하기 위하여 광 노출 시간을 제어하였으므로 인쇄 성형물의 잉크는 미경화 작용기가 잔존하는 상태이다. 이에, 경화를 완료하기 위하여 후경화 단계를 도입하기도 하는데, 본 연구에서는 409nm의 UV light와 조건에서 후경화를 실시하되, 경화 반응을 촉진하기 위하여 열을 함께 주었다. PCS 성형물은 점착 특성도 존재하지만 탄성도 함께 존재한다. Fig. 4.13.은 후경화 조건을 달리한 인쇄 성형물에 대한 nano indentation 결과로 탄성 변화를 보여준다. 후경화 조건이 35°C-30min의 경우 변형률은 크지만 0.5mN까지 버틸 수 있지만, 60°C-60min 조건의 경우 변형률이 작아지면서 0.4mN에서 파괴 변형이 발생하는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 경화가 촉진될수록 탄성력은 낮아지고 취성이 커질 수 있음을 확인하였다.

후경화는 열분해에도 영향을 미치게 되는데, Fig. 4.14.은 후경화 조건이 다른 두 개의 성형체를 동일한 조건에서 열처리 한 결과이다. 35°C-30min의 경우 표면변화가 발생하며 깨어졌지만, 경화가 촉진된 조건인 60°C-60min 시편은 표면변화가 일어나지 않고 형상 변형 또한 발생하지 않음을 확인하였다.

(a)



(b)

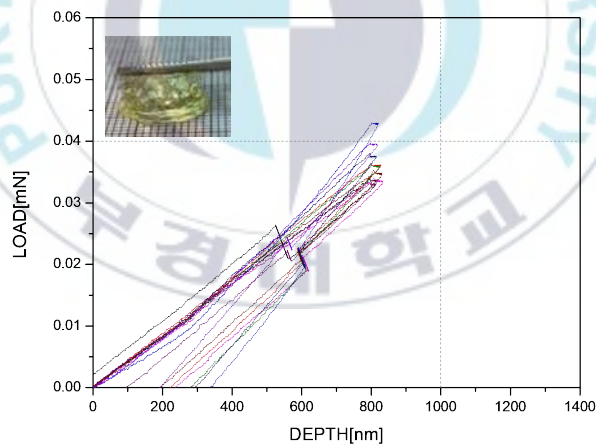


Fig. 4.13. Nano indentation of green body with different post-curing conditions (a) 35°C (b) 60°C

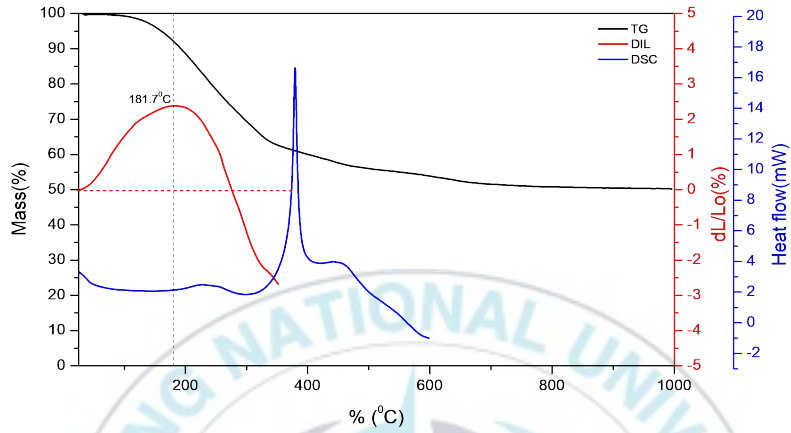


Fig. 4.14. Heat treatment results (a) 35°C (b) 60°C

4.2.4. PCS성형체의 열물성 평가

35°C-30min과 60°C-60min 두가지의 후경화 조건의 성형체를 사용해 열물성 평가를 진행하였다. Fig. 4.15.은 TG, DSC, Dilatometer의 측정 결과를 나타낸 그림이다. TG 측정 결과 35°C-30min의 경우 중량감소가 47% 발생하였고 60°C-60min의 경우 42%의 감소가 발생함을 확인하였다. 이에 후경화 단계에서 유도한 condensation 반응은 열분해 수율 향상에도 도움이 됨을 확인할 수 있다. PCS 인쇄성형물은 고분자 상태를 유지하고 있으므로 고분자가 가지는 탄성변형이 있음을 앞서 확인하였는데, 이와 마찬가지로 고분자는 열팽창 거동을 나타내므로 이를 확인하기 위하여 dilatometer를 이용하여 열변형 특성을 측정하였다. 그 결과 두 조건 모두 온도의 증가와 함께 열팽창이 발생함을 확인하였다. 하지만, 약 180°C 부근에서 모두 수축이 발생하였는데, 이는 열분해에 의한 중량감소로 인한 상쇄 작용에 의한 현상이다. 따라서, PCS를 기반으로 한 성형체는 열처리 시 고분자 특성으로 인한 열팽창과, 열분해에 의한 수축 현상이 함께 고려되어야 함을 의미한다. DSC 결과에서는 두 조건 모두 350°C 부근에서 발열 피크가 나타나는 것을 확인하였으며, 이러한 현상을 확인하기 위해 고온현미경을 측정하였다. Fig. 4.16.은 고온현미경 관찰 결과로 DSC 발열피크가 나타나는 온도구간에서 성형체가 폭발하듯 깨어지는 현상이 발생함을 확인하였다. 후경화 조건이 변경되더라도 발열 피크 유지되는 것은 Si-C bond가 분해되는 고유의 영역에 해당되기 때문이다. 상기 결과들을 비교하여 수율확보에 유리한 조건인 60°C-60min으로 후경화 조건을 설정하였다.

(a)



(b)

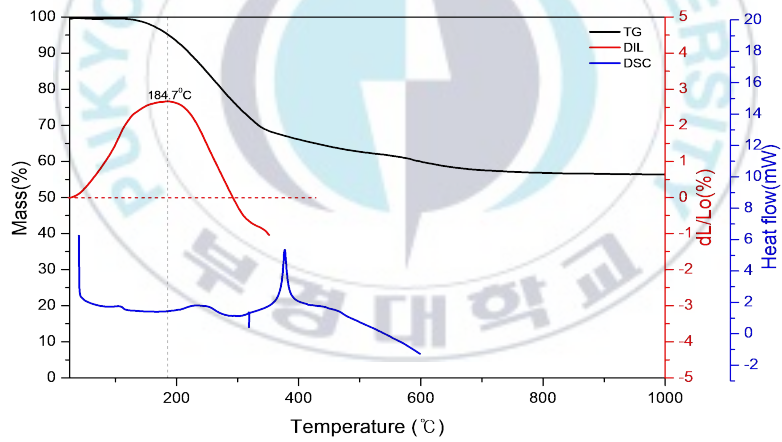


Fig. 4.15. TG, DSC, DIL (a) 35°C (b) 60°C

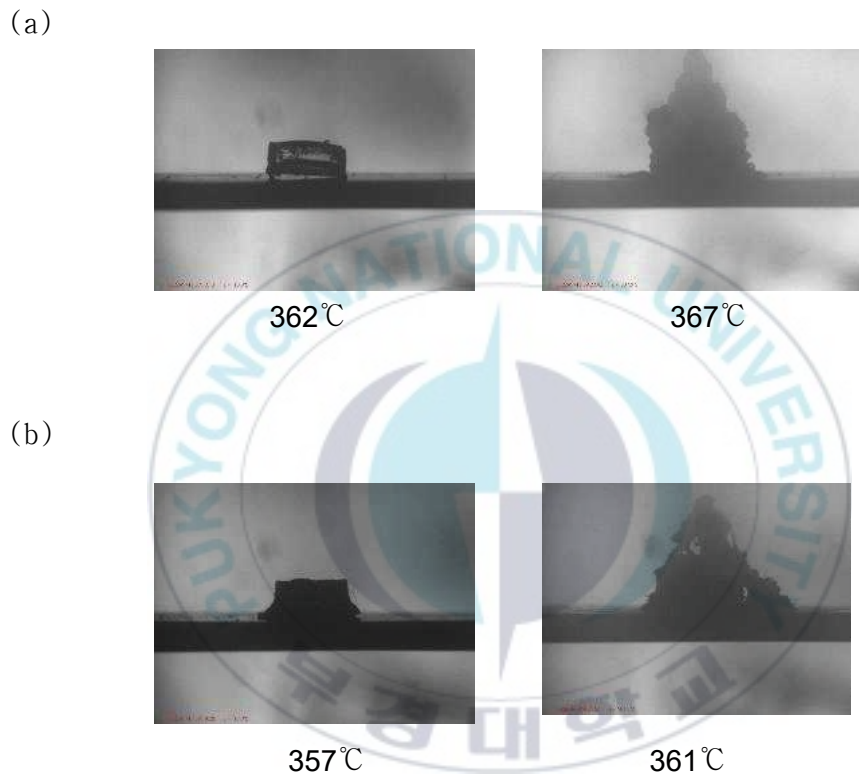


Fig. 4.16. High-temperature microscope (a) 35°C (b) 60°C

4.2.5. PCS 성형체의 Pyro-GC-MS 분석

급격한 중량 감소는 180 - 300°C 구간에서 발생함에도 불구하고 인쇄 성형물의 폭발적인 파괴 현상은 약 350 - 400°C 구간에서 일순간에 발생하는데, 이 구간은 DSC에서 보여주는 급격한 발열 peak와도 무관하지 않다. 따라서 이 현상은 가스의 급격한 분출로 인한 것이라 예측 하였고, 이를 확인하기 위해 Pyro-GC/MS를 이용하여 발생 gas의 종류를 확인하였다. Fig. 4.17.은 60°C-60min으로 후경화를 진행 한 성형체의 Pyro-GC/MS 분석 결과이다. x축의 retention time(r.t)으로 구분되는 peak는 발생 gas의 분자량 차이에 따라 분리, 검출되는 실란의 종류를 보여주는 것인데, rt값이 클수록 분자량이 커짐을 의미한다. 이 그래프에서는 저분자량의 실란과 짧은 길이의 PCS가 모두 검출된다. Fig. 4.18.에는 Pyro-GC-MS 결과를 기반으로 TG, DSC를 함께 분석한 결과이다. TG 결과와 비교하여 보면, DSC상에서 발열피크가 발생하는 350°C 구간을 기준으로 <350°C에서는 분자량이 작은 PCS가 기화하며 손실되는 구간에 해당하며, >350°C에서는 열분해가 일어나며 silane gas로 분해되어 발생하는 중량감소 구간이다. 따라서 TG의 37%중량감소는 저분자 PCS가 기화되며 날아가는 구간이고, 약 17%는 열분해에 의한 중량 감소라 할 수있다. 따라서 350°C를 기준으로 PCS 구조의 분해로 인한 가스의 분출이 열처리 시 폭발적인 변형을 유발하는 것을 확인하였다.

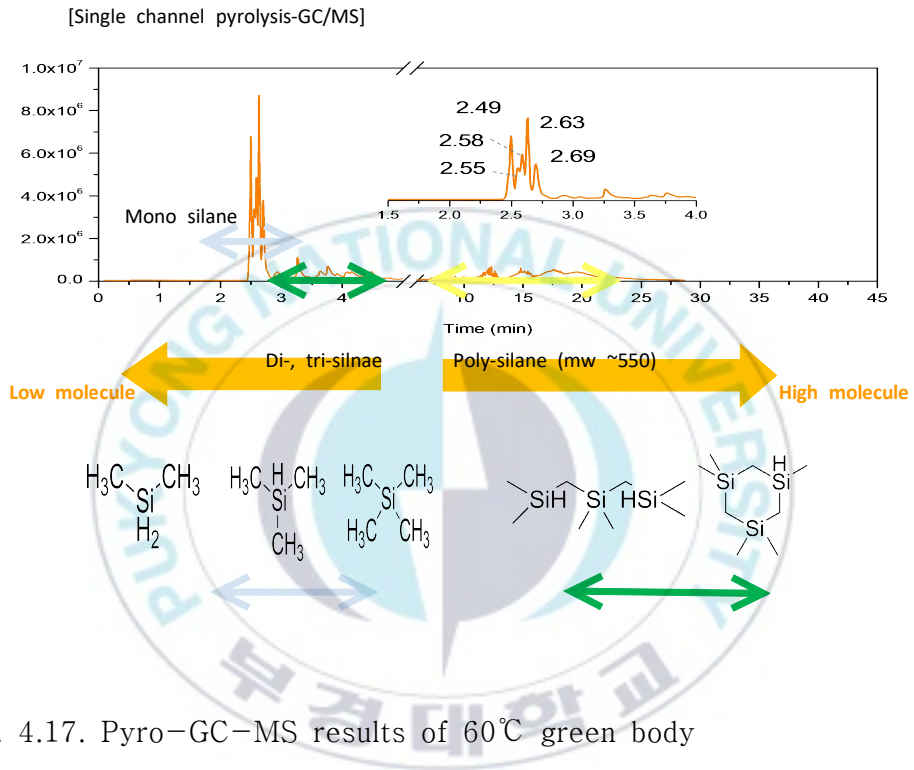


Fig. 4.17. Pyro-GC-MS results of 60°C green body

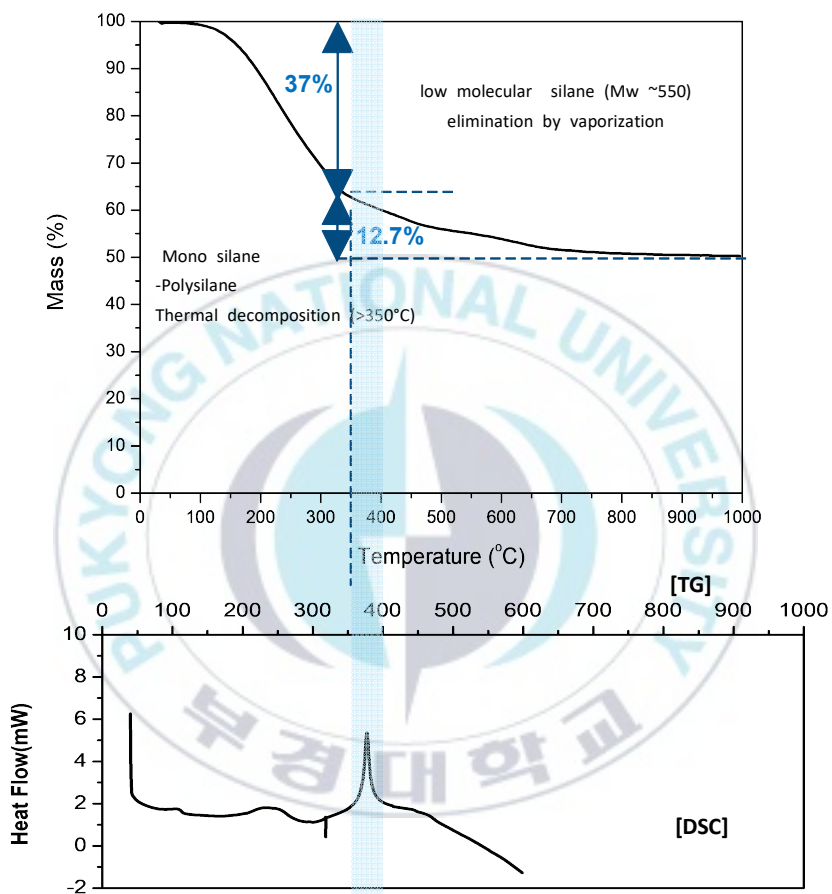


Fig. 4.18. TG, DSC analyzed based on Pyro-GC-MS results

4.3. 성형체의 열분해 특성에 미치는 승온속도의 영향

앞서의 결과를 기반으로 열분해시 발생하는 가스 방출을 제어하기 위한 온도구간을 열팽창, 열수축이 발생하지만 PCS가 손실되는 상온~250℃와 열분해가 발생하는 구간인 250℃~400℃ 두 개의 구간으로 나누어 승온속도를 하였다.

4.3.1. <250℃

Fig. 4.19.와 같이 250℃까지 구간을 2℃/min, 4℃/min 두가지 조건으로 설정하여 실험을 진행하였다. 이 구간에서는 성형체의 수축과 팽창 변형이 함께 나타나는 구간이다. Fig. 4.20.은 승온속도에 따른 성형체의 형상을 나타낸 그림이다. 4℃/min으로 승온을 하였을 경우 수축과 휘어짐은 발생하지만 표면변화는 일어나지 않았고, 2℃/min으로 진행할 경우 수축과 휘어짐 동시에 표면변화도 함께 관찰되는 것을 확인할 수 있었다. 승온속도를 천천히하여 열수축이 발생하는 구간에서의 체류시간이 길어질수록 성형체의 형상에 변화가 많이 생기는 것을 확인하였다.

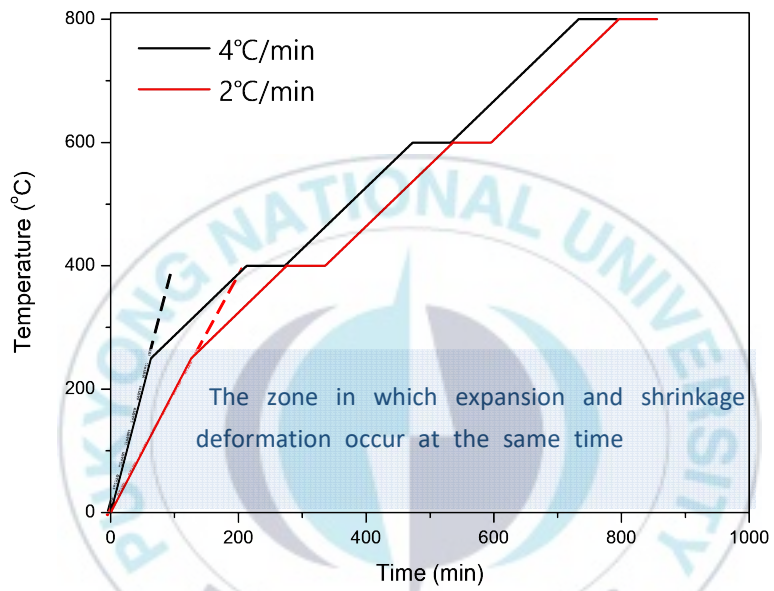


Fig. 4.19. Rate of temperature rise to 250°C

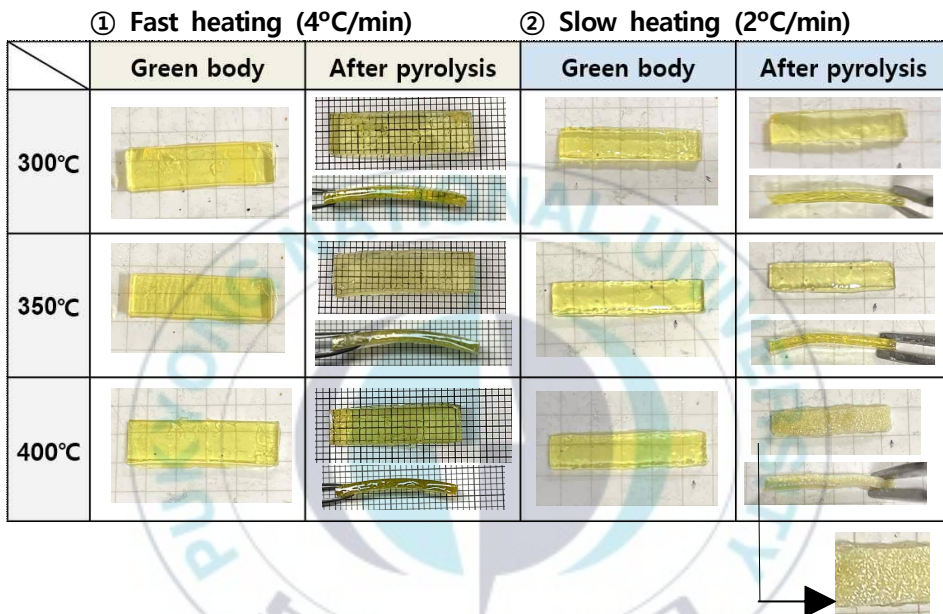


Fig. 4.20. Variation of the green body when the heating rate is different up to 250°C

4.3.2. 유량 제어

250℃까지 승온속도를 이용하여 체류시간의 변화를 주더라도 휘어짐이 발생하는 것을 제어할 수 없었다. 이러한 휘어짐을 제어하기 위해 버블러를 이용하여 가스의 흐름이 제어하였다. Fig. 4.21.에는 버블러의 모식도를 나타내었는데 이중으로 이루어져있는 유리관으로 가스 발생하면 바로 내보내는 것이 아니라 일정 압력이 되어야 내부 유리관이 들리며 버블이 방출되는 방식을 사용하였다. Fig. 4.22.은 가스의 흐름을 제어하는 내압을 잡아 열처리를 진행한 결과이다. 이러한 방식으로 안에 내압이 잡혀 열처리 시 방출되는 가스의 흐름이 제어되면서 휘어짐이 방지됨을 확인하였다. 부피가 작은 5x15x2의 경우 수축 이외에 휘어짐과 표면 변화가 제어됨을 확인 할 수 있었다. 하지만 부피가 큰 15 ϕ x3의 경우에는 휘어짐은 제어가 되었으나 표면변화가 여전히 발생함을 확인하였다.

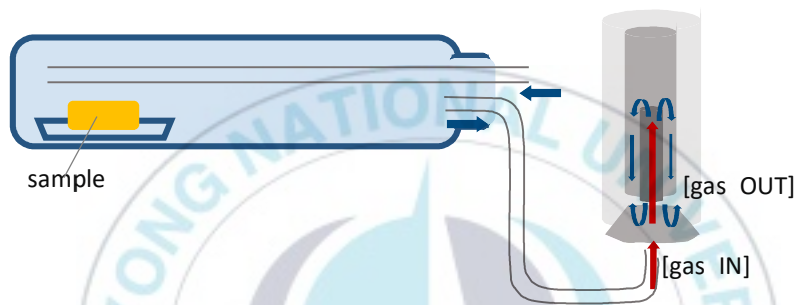


Fig. 4.21. A schematic diagram of a bubbler

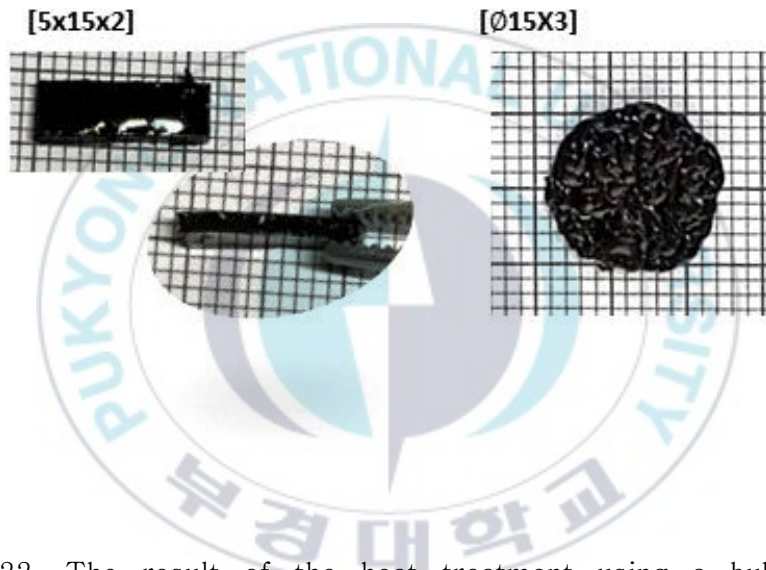
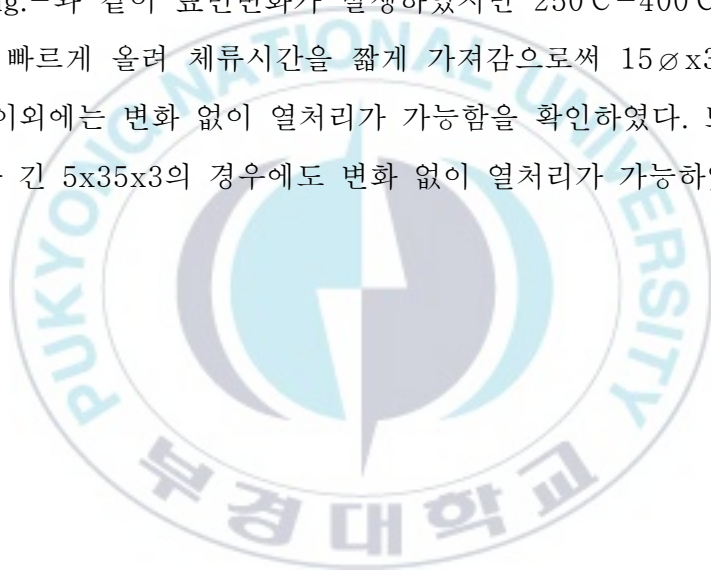


Fig. 4.22. The result of the heat treatment using a bubbler to control the flow rate

4.3.3. 250℃-400℃

비표면적이 작은 Bulk type의 성형체의 형상변화를 제어하기 위해 실제 분해가 일어나는 온도 구간인 250℃-400℃의 구간의 속도를 제어하였다. Fig. 4.23.에 승온속도 그래프를 나타내었다. 1℃/min과 20℃/min의 승온속도 열처리를 진행하여 분해가 발생하는 온도 구간에서 체류하는 시간을 조절한 결과를 Fig. 4.24.에 나타내었다. 승온속도를 변경하기 전에는 Fig.-와 같이 표면변화가 발생하였지만 250℃-400℃구간의 승온속도를 빠르게 올려 체류시간을 짧게 가져감으로써 15 ϕ x3의 성형체가 수축 이외에는 변화 없이 열처리가 가능함을 확인하였다. 또한 y축으로 길이가 긴 5x35x3의 경우에도 변화 없이 열처리가 가능하였다.



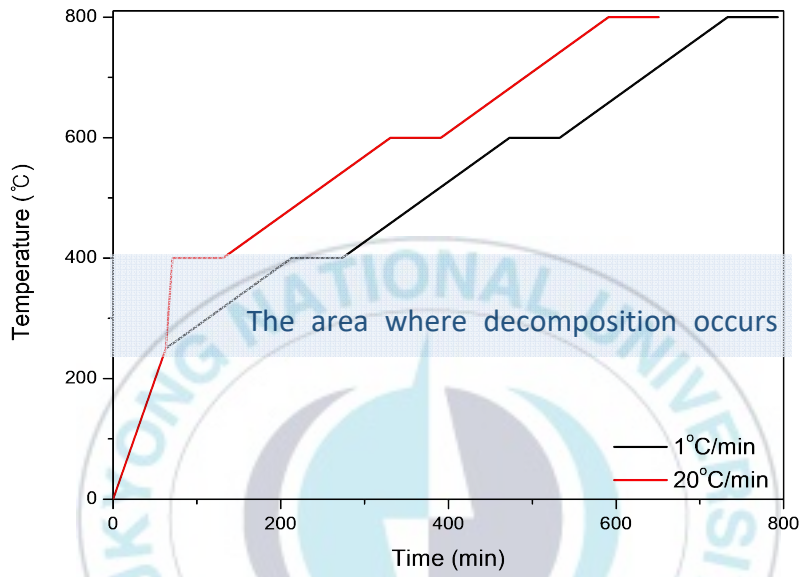
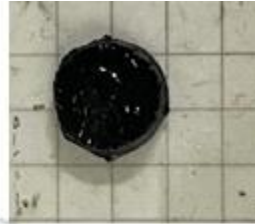


Fig. 4.23. Rate of temperature rise to 250–400°C

[15ØX3]



[5X35X3]

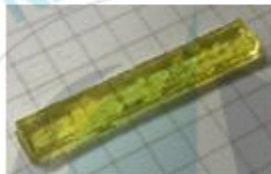


Fig. 4.24. Heat treatment results performed at a heating rate of 20°C/min to 250–400°C

제 5 장 결론

PCS기반의 광경화가 가능한 잉크를 배합하고 광경화 방식의 적층제조에 적합함을 확인하기 위하여, photo DSC와 FT-IR 분석결과로 부터 광중합 특성을 분석하였다. 인쇄 단계에서 성형물의 안정성을 확보하기 위하여 본 연구에서 배합한 잉크의 점도는 130cP를 유지하도록 하였으며, 광 노출 시간을 10초 이내로 설정하여, 각층의 경화인쇄물에 발생할 수 있는 결함을 최소화 하였으며, 그 결과 $5 \times 35 \text{mm}^2$, 직경 15mm 크기의 원형 면적과 두께 2mm 크기의 격자형상 면을 가지는 모델에 대한 안정적 인쇄 조건을 확보하였다. PCS 인쇄 성형물은 고분자 구조를 유지하므로 고분자 고유의 물성을 가지게 되므로 탄성, 열팽창변형 등이 발생할 수 있으며, 이들 특성은 후경화 단계에서 변화할 수 있었다. 무엇보다, 열분해 단계를 거쳐 세라믹으로 전환되는 PCS는 광성형 과정에서 산소의 유입이 전혀 없어 2차 열분해를 수반하지 않으며, 1200°C에서 형성되는 SiC 결정은 1600°C가 되어야 성장하게 됨을 확인하였다. 열처리 단계에서 bulk type의 성형물과 같이 비표면적이 작은 조건에서는 중량 감소 단계에서 발생하는 기체에 의해 내부결함 또는 형상변형이 발생한다. 이를 제어하기 위해 열분해 과정에서 발생하는 gas의 종류와 발생원을 확인하였으며, 열분해가 발생하는 350 - 400°C 구간을 기준으로 승온속도와 내압을 제어하였다. 그 결과 낮은 온도 구간(~250°C)에서의 승온 속도 제어가 안정적인 형상유지에 효과가 있음을 확인하였으며, 250 - 400°C구간에서 20°C/min 수준의 빠른 승온은 파괴 변형과 같은 형상 변화 없이 열처리가 가능해짐을 확인하였다. 또한 이 때 유량계를 이용해 내부 압력을 제어하면 성형체의 구간별 수축률을 균일하게 제어함으로써 인쇄물의 형상이 틀어지거나 하는 현상을 제어할 수 있음을

확인하였다.



참 고 문 헌

- [1] V A Izhevskiy, L A Genova, J C Bressiani, A H A Bressiani. Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing. *Ceramica*. 2000;46:297
- [2] P T B Shaffer. A review of the structure of silicon carbide. *Acta Cryst*. 1969;B25:477
- [3] Xichun Luo, Saurav Goel, Robert L Reuben. A quantitative assessment of nanometric machinability of major polytypes of single crystal silicon carbide. *J Eur Ceram Soc*. 2012; 32: 3423–3434
- [4] X Luo, S Goel, R L Reuben. A quantitative assessment of nanometric machinability of major polytypes of single crystal silicon carbide. *J Eur Ceram Soc*. 2012;32:3423–3434
- [5] Paolo Colombo, Gabriela Mera and Ralf Riedel, Gian Domenico Soraru. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2010;93:1805–1837
- [6] Qingbo Wen, Fangmu Qu, Zhaoju Yu, Magdalena Graczyk-Zajac, Xiang Xiong, Ralf Riedel. Si-based polymer-derived ceramics for energy conversion and storage. *J Adv Ceram*. 2022;11:197–246
- [7] Yoon-Ho Hwang, Jaehoon Oh, Hyungju Ahn, Dong-Pyo Kim, Myungeun Seo. Synthesis of in Situ Microphase-Separated Organic-Inorganic Block Polymer Precursors to 3D-Continuous Mesoporous SiC-based Ceramic Monoliths. *ACS Appl Polym Mater*. 2020;2:2802–2809
- [8] Lianzhong Zhao, Xiaofeng Wang, Huiwen Xion, Kechao Zhou, Dou

- Zhang. Optimized preceramic polymer for 3D structured ceramics via fused deposition modeling. *J Eur Ceram Soc.* 2021;41:5066–5074
- [9] Chong He, Cong Ma, Xilu Li, Liwen Yan, Feng Hou, Jiachen Liu, Anran Guo. Polymer-derived SiOC ceramic lattice with thick struts prepared by digital light processing. *Addit Manuf.* 2020;35:101366
- [10] Shengyang Fu, Min Zhu, Yufang Zhu. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview. *J Adv Ceram.* 2019;8: 457–478
- [11] Nahum Travitzky, Alexander Bonet, Benjamin Dermeik, Tobias Fey, Ina Filbert-Demut, Lorenz Schlier, Tobias Schloridt, Peter Greil. Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials. *Adv Eng Mater.* 2014;729–754
- [12] Andrea Zocca, Paolo Colombo, Cynthia M. Gomes, Jens Gunster. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. *J Am Ceram Soc.* 2015;98: 1983–2001
- [13] Raghvendra Pratap Chaudhary , Chithra Parameswaran, Muhammad Idrees , Abolaji Sefiu Rasaki , Changyong Liu , Zhangwei Chen, Paolo Colombo. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics: Materials, technologies, properties and potential applications.
- [14] ak C Eckel, Chaoyin Zhou, John H Martin, Alan J Jacobsen, William B Carter, Tobias A Schaedler. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science.* 2016; 351:58–62
- [15] Jan Wilkes, Yves-Christian Hagedorn, Wilhelm Meiners, Konrad Wissenbach. Additive manufacturing of ZrO₂-Al₂O₃ ceramic

components by selective laser melting. Rapid Prototyping.2013;19:51–57

[16] Di An, Hezhen Li, Zhipeng Xie, Tianbin Zhu, Xudong Luo, Zhijian Shen, Jing Ma. Additive manufacturing and characterization of complex Al₂O₃ parts based on a novel stereolithography method. Int J Appl Ceram Technol. 2017;14:836–844

[17] Sunil Kumar Tiwari, Sarang Pande, Sanat Agrawal, Santosh M. Selection of selective laser sintering materials for different applications. Rapid Prototyping. 2015;21:630–648

[18] Jason A Inzana, Diana Olvera, Seth M Fuller, James P Kelly, Olivia A Graeve, Edward M Schwarz, Stephen L Kates, Hani A Awad. 3D printing of composite calcium phosphate and collagen scaffolds for bone regeneration. Biometer. 2014;35:4026–4034

[19] Alaadien Khalyfa, Sebastian Vogt, Jürgen Weisser, Gabriele Grimm, Annett Rechtenbach, Wolfgang Meyer, Matthias Schnabelrauch. Development of a new calcium phosphate powder–binder system for the 3D printing of patient specific implants. J Mater Sci : Mater Med. 2007;18:909–916

[20] Ghenwa El Chawich, Joelle El Hayek, Vincent Rouessac, Didier Cot , Bertrand Rebière, Roland Habchi, Hélène Garay, Mikhael Bechelany, Mirvat Zakhour, Philippe Miele, Chrystelle Salameh. Design and Manufacturing of Si–Based Non–Oxide Cellular Ceramic Structures through Indirect 3D Printing. Materials. 2022;14:471

[21] Max Kollep, Georgia Konstantinou, Jorge Madrid–Wolff, Antoine Boniface, Lorenz Hagelüken, Pradeep Vallachira Warriam

- Sasikumar, Gurdial Blugan, Paul Delrot, Damien Loterie, Juergen Brugger, Christophe Moser. Tomographic Volumetric Additive Manufacturing of Silicon Oxycarbide Ceramics. *Adv Eng Mater.* 2022;2101345
- [22] Apoorv Kulkarni, Gian Domenico Sorarù, Joshua M. Pearce. Polymer-derived SiOC replica of material extrusion-based 3-D printed plastics. *Addit Manuf.* 2020;100988
- [23] Xiaobo Xu, Peiying Li, Chunhua Ge, Weifang Han, Di Zhao, Xiangdong Zhang. 3D Printing of Complex-type SiOC Ceramics Derived From Liquid Photosensitive Resin. *Chemistry Select.* 2019; 4:6862–6869
- [24] M Monthieux, O Delverdier. Thermal Behavior of (Organosilicon) Polymer-Derived Ceramics. V: Main Facts and Trends. *J Eur Ceram Soc.* 1996;16:721–737
- [25] Li Z, Chen Z, Liu J, Fu Y, Liu C, Wang P. Additive manufacturing of lightweight and high-strength polymer-derived SiOC ceramics. *Virt Phys Prototyp.* 2020;15(2):163-77
- [26] H Q Ly, R Taylor, R J Day, F Heatley. Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part 1. Characterisation of PCS and curing products. *J Mater Sci.* 2001; 36:4037–4043
- [27] Houbu Li, Litong Zhang, Laifei Cheng, Yiguang Wang, Zhaoju Yu, Muhe Huang, Huibin Tu, Haiping Xia. Polymer-ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics. *J Mater Sci.* 2008;43:2806–2811
- [28] Ma Yan, Wang Song, Chen Zhao-hui. Raman spectroscopy

studies of the high-temperature evolution of the free carbon phase in polycarbosilane derived SiC ceramics. *Ceram Int.* 2010;36:2455-2459

[29] Yoonjoo Lee, Younghee Kim, Seong Gun Bae, Hyeon Myoung Lee, Kwang Youn Cho, Woo Teck Kwon, Soo Ryong Kim, Doh Hyung Riu, Dong Geun Shin. *Preceramic Polymer Technology for High Temperature Ceramic Composite and its Application.* *Compos Res.* 2017;30:102-107

[30] 김동표. 세라믹스 전구체로서 무기고분자의 합성과 열분해 특성. *Polym Sci Technol.* 1997;8:316-325

[31] 류도형, 신동근, 공은배, 김영희, 홍현정, 조광연, 허승현. 탄화규소 섬유 제조기술과 산업 현황. *Ceramist.* 2007;10:54-69

[32] Colombo P, Paulson TE, Pantano CG. Synthesis of silicon carbide thin films with polycarbosilane (PCS). *J Am Ceram Soc* 1997;80:2333-2340

[33] William E Frazier. *Metal Additive Manufacturing: A Review.* *J Mater Eng Perform.* 2014; 23:1917-1928

[34] John J. Lewandowski, Mohsen Seifi. *Metal Additive Manufacturing: A Review of Mechanical Properties.* *Annu Rev Mater Res.* 2016; 46 151-86

[35] Pedram Parandoush, Dong Lin. *A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites.* *Compos Struct.* 2017; 182:36-53

[36] Lisa Jiaying Tan, Wei Zhu, Kun Zhou. *Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing.* *Adv Funct Mater.*

2020;30

[37] Nahum Travitzky, Alexander Bonet, Benjamin Dermeik, Tobias Fey, Ina Filbert-Demut, Lorenz Schlier, Tobias Schloridt, Peter Greil. Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials. *Adv Eng Mater.* 2014;16:729-754

[38] Oscar Santoliquido, Paolo Colombob, Alberto Ortona. Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches. *J Eur Ceram Soc.* 2019; 39:2140-2148

[39] Shan Li, Wenyan Duan, Tong Zhao, Weijian Han, Li Wang, Rui Dou, Gong Wanga. The fabrication of SiBCN ceramic components from preceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology. *J Eur Ceram Soc.* 2018;38:4597-4603

[40] Zhangwei Chen, Ziyong Li, Junjie Li, Chengbo Liu, Changshi Lao, Yuelong Fu, Changyong Liu, Yang Li, Pei Wang, Yi He. 3D printing of ceramics: A review. *J Eur Ceram Soc.* 2019;39:661-687

[41] Shixiang Zhou, Hui Mei, Peng Chang, Mingyang Lu, Laifei Cheng. Molecule editable 3D printed polymer-derived ceramics. *Coord Chem Rev.* 2020;422:213486

[42] 박수진. 광조형이 가능한 Polycarbosilane의 3D 프린팅 잉크배합과 이를 이용한 실란인쇄물의 물성과 성형 특성 분석. 국립경상대학교 석사학위논문. 2022

[43] Wohlers T, Campbell I, Diegel O, Huff R, Kowen J. Wohlers Report 2021: 3D printing and additive manufacturing global state of

the industry. Colorado: Wohlers Associates. 2021

[44] Gisario A, Kazarian M, Martina F, Mehrpouya M. Metal additive manufacturing in the commercial aviation industry: A review. J Manuf Syst. 2019;53:124-49.



3차원 인쇄를 이용한 Polycarbosilane 성형물의 열물성과 열분해 변형 특성

김 정 애

부경대학교 대학원 신소재시스템공학과

요 약

PDC(Polymer derived ceramic)공정은 폴리머를 출발물질로 열분해를 통해 세라믹으로 전환되는 공정을 말한다. PDC에 사용되는 전구체로는 Si 무기고분자가 많이 사용되어지는데 이는 SiC, SiCN, SiO 등 실리콘계 세라믹으로 전환이 가능하다. Si 기반의 고분자들은 열분해를 통해 Si기반의 세라믹으로 전환이 가능하다. PDC 공법을 사용하는 다양한 이유 중 하나는 Si 기반의 세라믹의 소결한계 때문이다. 그 중 SiC는 대표적으로 잘 알려진 난소결 물질로 고온, 고압의 조건에서도 소결이 힘들다. 하지만 산업분야에서 SiC가 가지는 내마모성, 고온 전도성 등 우수한 물리적, 화학적 성질로 인해 니즈는 높은 상황이다. 따라서 이러한 SiC를 얻기 위해 PDC공정에 대한 연구가 이루어지고 있다.

PDC공정을 이용하는 전구체 물질 중 Polycarbosilane(PCS)는 열분해를 통해 SiC로 전환이 가능하다. PCS를 이용해 열분해를 하는 연구가 활발하게 이루어지고 있지만 산화를 제어하며 순수하게 SiC로 전환하기에는 형상의 한계가 존재한다. 산화경화를 진행할 경우 열분해 과정에서 형상 변화가 적지만 1400°C에서 2차 열분해가 일어나며 세라믹 수율이 낮아지는 한계가 있다. 또한 현재까지 진행되어진 연구는 가스의 방출을 안정적으로 하기 위해 비표면적이 큰 메쉬 타입의 3차원 설계를 열처리를 진행하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 PCS를 이용하여 세라믹으로 전환하는 과정에서 cross-linking과 shaping을 광경화 적층제조를 이용하였다. 이는 원하는

형상을 비교적 저렴한 비용으로 다양하게 성형을 할 수 있다는 장점이 있다. 프린팅을 통해 만들어진 성형체의 열처리를 진행하며 발생하는 크랙과 변형에 대해 관찰을 하였다. 비표면적이 큰 성형체의 경우 비교적 변형이 적고 열분해가 쉬웠지만 대면적의 경우 뒤틀림, 크랙 등 변형이 많이 발생함을 확인하였다. 이를 제어하기 위해 승온속도와 내압을 제어인자로 두어 변형 제어에 성공하였다. 이러한 결과는 소형부품이 필요한 우주 항공 이외에도 SiC 성형품이 필요한 분야에 충분히 적용할 수 있을 것으로 예상된다.



핵심 되는 말 : 폴리카보실란, 중합체 파생 세라믹, 적층제조