

3D 프린터용 복합재료 연구 동향

오은영* · 이진우** · 서종환***†

3D Printable Composite Materials: A Review and Prospective

Eunyoung Oh*, Jinwoo Lee**, Jonghwan Suhr***†

ABSTRACT: The use of 3D printing for rapid tooling and manufacturing has promised to produce components with complex geometries according to computer designs and it is emerging as the next generation key of manufacturing. Due to the intrinsically limited mechanical/electrical properties and functionalities of printed pure polymer parts, there is a critical need to develop 3D printable polymer composites with high performance. This article gives a review on 3D printing techniques of polymer composite materials and the properties and performance of 3D printed composite parts as well as their potential applications in the various fields.

초 록: 3D 프린팅 기술의 활용은 복잡한 형상의 제품을 보다 손쉽게 생산 가능하게 하며, 시간적·경제적 이점을 제공함으로써 기존 제조업의 형태를 변화시킬 차세대 핵심 제조 기술로 부상하고 있다. 그러나 순수 고분자 소재 출력물의 기계적/전기적 특성 및 기능은 해당 기술의 확산에 있어 한계점으로 작용하였고, 이것은 고성능 고분자 복합재료 개발에 대한 수요로 이어졌다. 이에 본 논문에서는 고성능 3D 프린팅용 고분자 복합재료 개발의 최신 연구 동향을 소개하고, 응용 분야와 가능성 및 향후 연구방향에 대해 논하고자 한다.

Key Words: 복합재료(Composite materials), 3D 프린팅(3D printing), 고분자 기지재 복합재료(Polymer-matrix composites), 전기적 특성(Electric properties), 기계적 특성(Mechanical properties), 나노 복합재료(Nano composites), 섬유강화 복합재료(Fiber composites)

1. 서 론

3D 프린팅은 적층제조(AM, Additive Manufacturing) 또는 임의 형상 제작(SFF, Solid-freeform fabrication)의 제조방식으로 3차원 모델 데이터를 활용하여 객체를 만들기 위해 재료를 적층하는 프로세스이다[1]. CAD 등 3D 모델링 소프트웨어로 설계한 입체 모형을 마치 지도의 등고선을 여러 개의 얇은 층으로 분리한 것 같은 평면을 쌓아 올려 입체감 있는 물체를 완성하는 것이 3D 프린팅 기술의 기본 원리이다. 전통적인 제조방식인 절삭 가공 대비, 복잡한 형상을 제작하는데 있어 재료의 낭비를 줄일 수 있고, 시간과 비용 등

경제적인 측면에서 자동차, 전자, 항공·우주, 의료와 같은 다양한 산업 분야에서 각광받고 있다. 특히 형상의 제약을 받지 않아 개인의 신체적 특성 반영이 요구되는 의료 산업에 적합하고, 수요에 따른 주문생산 방식에 적용 시 재료비, 제조 기간, 운송비 등을 절약할 수 있으므로 패션과 산업 디자인 분야 등과 같은 제조업에서 빠르게 수용 및 확산되고 있는 추세이다[2]. 일반적으로 널리 쓰이는 3D 프린팅 기술에는 용융 압출 적층(FDM, Fused deposition modeling)과 광 조형(SLA, Stereo lithography apparatus), 선택적 레이저 소결(SLS, Selective laser sintering), 3D plotting/direct-write 방식이 있으며, 그 외 기술로는 광경화성 잉크(Photopolymer

Received 26 July 2018, received in revised form 25 September 2018, accepted 27 September 2018

*Department of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

**Department of Polymer Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

†Corresponding author (E-mail: suhr@skku.edu)

ink)를 분사한 후 경화시켜 형상을 제조하는 Polyjet, 영사기 광(Project light)에 의한 광중합체(Photopolymer) 전체 표면의 선택적 중합반응에 기초한 디지털 광처리(DLP, Digital light processing), 휘발성 용매기반 고분자 용액으로부터 직접적으로 물질 층을 첨가하여 증착하는 액체 증착 조형(LDM, Liquid deposition modeling), 그리고 압출된 유동성 고분자 기지재 내에 섬유를 직접 캡슐화 하여 첨가하는 섬유 캡슐화 첨가제 제조 방식(FEAM, Fiber encapsulation additive manufacturing) 등 다양한 3D 프린팅 방식이 개발/보급되고 있다[3]. 근래에는 기존의 출력방식이 가지는 한계를 극복하고 각 소재의 특성에 적합한 출력 방식을 채택하기 위해 소재 및 장비에 대한 다양한 연구가 가속화 되고 있다[4-7].

고분자 재료는 저중량, 저비용 및 가공 유연성으로 인해 3D 프린팅 산업에서 널리 사용되고 있다. 3D 프린팅된 고분자 제품은 기하학적 복잡성(Geometric complexity)을 가질 수 있지만 기계적 강도와 기능성의 부재는 여전히 광범위한 응용 분야에서 커다란 과제로 남아있다. 다양한 산업에서 요구되는 기계적·기능적 특성을 구현하기 위해서는 고분자 기지재에 단섬유나 나노입자 등을 강화재로 활용하여 복합재료화 하는 것이 가장 효율적이고도 효과적인 방법으로 거론되고 있다. 이러한 3D 프린팅용 복합재료에 대한 연구는 최근 몇 년간 학계의 큰 관심을 이끌었다. 입자, 섬유 또는 나노 물질로 강화된 3D 프린팅 복합재료 개발에 있어 다양한 시도가 이루어졌고 또 기존의 한계를 극복할 수 있는 가능성을 보이고 있다.

본 논문에서는 상기와 같은 다양한 출력 방식에 적합한 복합재료 기술의 동향과 해당 소재의 응용분야 및 가능성에 대해 다룰 것이다. 그리고 현재 기술의 한계와 향후 전망에 대해 논의하고자 한다.

2. 3D 프린팅용 고분자 복합재료의 기술 동향

복합재료는 강화재의 형상 및 입자 크기에 따라 마이크로 입자 강화 복합재료와 섬유 강화 복합재료 그리고 나노 강화 복합재료로 크게 나눌 수 있다. 본문에서는 상기와 같은 분류에 따라 각 소재의 특성 및 연구 동향에 대해 소개하고자 한다.

2.1 마이크로 입자 강화 고분자 복합재료(Microparticle reinforced polymer composites)

마이크로 입자(Microparticle)는 크기가 0.1~100 μm 범위의 작은 구형 입자를 나타내는 미소 구체(Microspheres)를 의미한다[8]. 마이크로 입자 강화재는 저비용으로 고분자 기지재의 특성을 향상시킬 수 있어 다양한 산업분야에 광범위하게 사용되고 있다. 특히 분말 수지를 사용하는 SLS 공정과 액상 수지를 사용하는 SLA 공정의 경우 기지재 소

재의 형태가 입자 강화재와 혼합되기 쉽다는 장점을 지닌다. 또한 입자 강화재는 고분자 기지재와 함께 FDM 공정을 위한 필라멘트로 압출이 가능하다[3]. 최근 다양한 실험 및 연구를 통해 복합재료 제조 시 마이크로 입자를 강화재로 활용한 경우 기계적, 전기적, 열적 성질의 개선이 보고되었다. 알루미늄 및 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 첨가에 의해 내 마모성 향상이 확인되었으며, 유리비드, 철 또는 구리 입자 첨가에 의한 인장/저장 탄성계수 개선 등이 입증된 바 있다[9-11].

3D 프린팅 출력물이 갖는 가장 큰 특징 중 하나로 이방성(Anisotropy)을 들 수 있다. 이는 출력물의 용도에 따라 장점 혹은 한계점으로 작용할 수 있다. 출력된 부분이 등방 적재 상태에서 사용될 필요가 있는 경우, 적층 방향에 수직인 방향의 인장 강도 및 탄성 계수가 낮아 출력오류의 원인으로 작용하는데, TPE(Thermoplastic elastomer)를 이용한 ABS 계 복합재료의 인장 시험 결과 두 수직 방향의 인장 강도의 차이가 줄어들어 기계적 이방성 감소를 나타냈다[12,13]. 이방성과 관련한 또 다른 최근 연구에서 Kokkinis 등은 자기 보조식 3D 프린팅 플랫폼 Fig. 1을 개발하여 자성 알루미늄 입자를 고분자 기지재에 결합시킴으로써 입자 방향 제어 Fig. 2를 구현했다[14]. 이와 같은 이방성 입자 정렬을 통해 출력된 복합재료의 목표특성에 대한 제어가 가능해졌다고 할 수 있다.

또한 전기적 특성면에서는 세라믹[15,16] 또는 텅스텐[17]

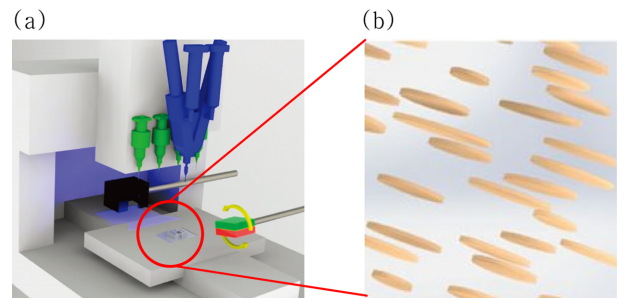


Fig. 1. (a) the structure of direct ink-writing hardware, and (b) particles oriented by the external magnetic field [14]

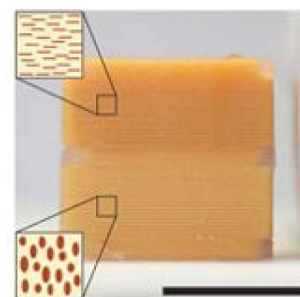


Fig. 2. 3D printed object containing anisotropic platelets magnetically aligned in different orientations [14]

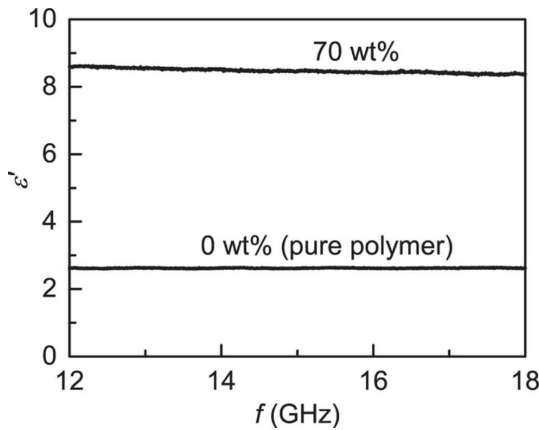


Fig. 3. The permittivity ϵ' of pure ABS and 70 wt% BaTiO₃/ABS composite as a function of frequency [18]

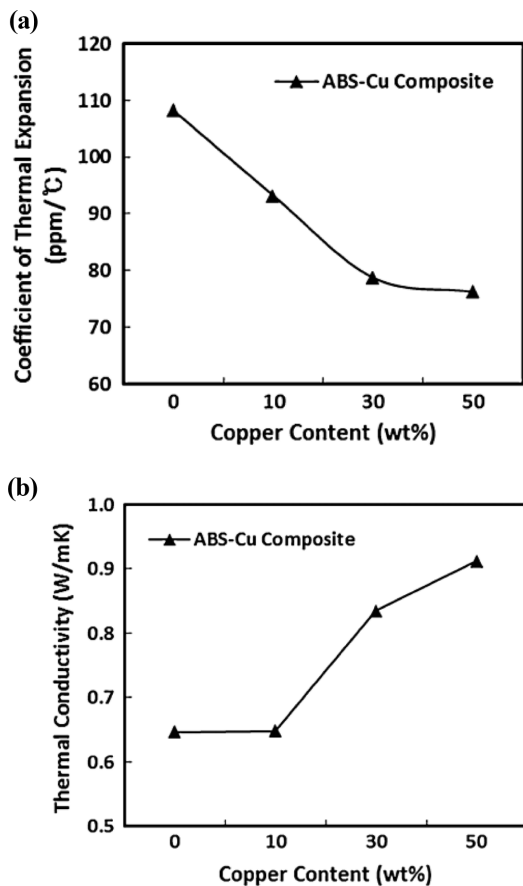


Fig. 4. Effect of copper content on (a) coefficient of thermal expansion, and (b) thermal conductivity of Cu/ABS composite [19]

입자의 첨가에 의한 유전율의 향상이, BaTiO₃ 입자의 혼합에 따른 비유전율 증가가 가능하다. Castles 등은 FDM 방식으로 BaTiO₃/ABS을 이용한 다이아몬드 광결정 구조를 구현했으며, Fig. 3과 같이 70 wt%의 BaTiO₃ 함량으로 출력된 복합재료의 비유전율은 순수한 고분자의 비유전율보다 240%

가량 증가함을 보였다[18].

현재까지 가장 보편화된 3D 프린팅 방식인 FDM 공정의 장애물 중 한 가지는 고분자의 열팽창으로 인한 최종 출력물의 왜곡으로, 고분자 기지재에 금속 입자를 첨가하는 것으로 이 문제를 해결할 수 있다. 구리 및 철과 같은 금속입자가 혼합된 ABS 복합재료는 열팽창 계수를 크게 감소시켜 Fig. 4와 같이 출력된 부분의 왜곡을 줄이는 동시에 열전도성을 높이는 효과를 함께 얻을 수 있다[19].

Kalsoom 등은 30%(w/v)의 마이크로 다이아몬드 입자를 아크릴 레진에 첨가하여 전자 및 유체 장치의 열 관리 응용 프로그램을 위한 히트 싱크와 냉각 코일을 3D 프린팅 하였다[20]. 상업용 레진과 복합재료로 각각 출력된 구조체가 동일한 온도로 가열될 때, 복합재료 출력물은 상업용 레진으로 출력한 구조물의 온도보다 높았으며, 마이크로 다이아몬드 입자 첨가에 의해 열 전달률이 향상됨을 입증했다. 또한 필러의 분산 및 복합재료의 특성은 필러 입자 크기 및 함량에 의존하는데, 가장 우수한 분산은 그 함량에 관계없이 1 μm 입자를 갖는 복합재료에서 달성되었다[21].

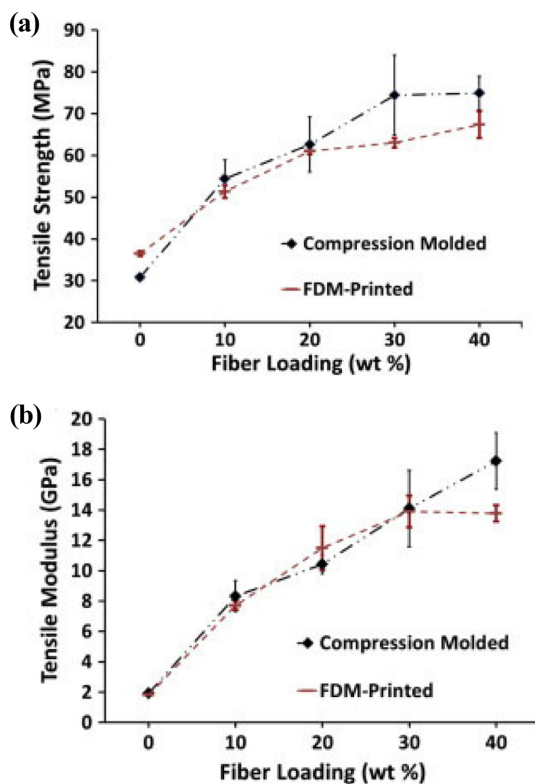
2.2 섬유 강화 복합재료(Fiber reinforced polymer composites)

섬유 강화 복합재료는 섬유를 강화재로 하고, 고분자 기지재로 하는 복합재료로서, 비강도(Specific strength) 및 비강성(Specific stiffness)을 요구하는 다양한 분야에서 사용되고 있다[22]. 고분자는 섬유를 보호하고 섬유 강화재에 하중을 전달하기 위한 기지재로 사용되는 반면, 섬유는 구조에 우수한 강도를 제공하여 하중을 지지하는 데 사용된다[23]. 3D 프린팅에서는 섬유 강화 고분자 복합재료를 출력 하는 데는 일반적으로 FDM과 Direct-write 기술이 사용된다. Table 1은 섬유 강화 고분자 복합재의 3D 프린팅에 있어 기계적 특성 개선에 사용되는 소재를 요약한 것이다.

단섬유 강화 복합재료의 기계적 성질은 섬유의 길이, 함량 그리고 배향 분포에 따라 달라진다[24]. 기계적 특성에 대한 섬유 함량의 효과를 분석한 Tekinalp 등의 연구에서는 FDM 방식으로 제작한 단섬유(L: 0.2-0.4 mm) 강화 ABS 복합재료는 섬유 함량이 증가함에 따라 인장 강도 및 탄성 계수가 증가하는 것을 보여준다. 해당 실험에서 40 wt%의 단섬유 함량으로 인장 강도 및 탄성 계수는 각각 115%와 700%의 증가 값을 얻었다. Fig. 5는 CF/ABS 복합재의 인장 강도와 탄성 계수에 대한 단섬유 함량 및 공정의 영향을 나타낸다[25]. 또한 동일한 주제로 Ning 등[26]의 연구에서 3D 프린팅된 부품의 최상의 성능은 5 wt%의 단섬유 함량에서 얻어졌으며, 보다 높은 섬유 함량은 공극률 증가를 유발하여 오히려 출력물의 성능을 저하시켰다. 각 연구 사례 간에는 기계적 특성의 최대값을 달성하기 위한 섬유 함량에 있어 현저한 차이가 발생한다. 실제로 섬유 분포 조건과 계면 결합 강도가 각 경우마다 크게 다르기 때문이다. 복합재료의

Table 1. A summary of processes and materials used for 3D printing of fiber reinforced polymer composites

Process	Matrix	Reinforcement	Fiber content (wt%)	Tensile strength (MPa)	Tensile strength improvement compared to pure matrix (%)	Ref.
FDM	ABS	Short glass fiber	18	58.6	140	[39]
		Short carbon fiber	40	70	115	[25]
			5	42	24	[26]
			13	70.69	194	[30]
Direct-write	Epoxy	Short carbon fiber/Silicon carbide whisker	35	66.2	127	[40]

**Fig. 5.** Effect of fiber content and preparation process on (a) tensile strength, and (b) tensile modulus of CF/ABS composites [25]

기계적 물성을 좌우하는 인자에는 복합재료의 내부 공극률, 섬유의 길이, 분포 상태, 배향 및 섬유와 기지재간 결합력 등이 있다. 그러므로 단순히 다른 연구 사례 간 함량에 따른 기계적 물성을 비교하는 것은 다소 무리가 있다. 그러므로 이러한 문제를 해소하기 위해서는 복합재료 설계 및 처리 방식에 대해 복합재료의 물성을 좌우하는 다양한 인자들을 고려한 기본 표준이 수립되어야 할 것이다.

복합재료의 특성에 대한 섬유 배향 및 공극률의 영향을 조사한 Tekinalp 등의 연구에서는 탄소 섬유 강화 ABS 복합재료를 사용, FDM 방식으로 샘플을 제작하였고, 압축 성형을 통해 비교 샘플을 제작하였다. 3D 프린팅 된 견본은

중착 라인 사이의 틈과 고분자 섬유 사이의 결합 불량으로 인해 상당한 공극률(약 20%)을 보였으나, 압축 성형 샘플은 거의 공극률이 나타나지 않았다. 그러나 3D 프린팅된 샘플의 인장 강도는 압축 성형 샘플과 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 더 많은 섬유가 출력 중에 고분자의 용융 흐름으로 인해 하중지지 방향으로 정렬되어 다공성의 부정적인 영향을 보상하기 때문으로 보인다[25].

탄소 섬유 복합재료(CFRP, Carbon fiber reinforced plastic)는 우수한 비강도, 비강성, 부식 및 내마모성을 포함한 다양한 장점을 제공하여 여러 응용 분야에 널리 사용되고 있으나, 탄소 섬유와 기지재 사이의 계면 결합이 약하다는 단점이 있다[26]. 이는 섬유 표면의 개질을 통한 복합재료의 계면 접착력 향상으로 해소가 가능하며 활발한 연구가 진행되고 있다[27-30].

섬유 기반 소재와 관련한 또 다른 과제는 3D 프린팅 공정에 있어 연속 섬유의 추가이다. 지금까지 연구는 고분자 기지재에 단섬유를 첨가하는 것이 대부분이었다. 그러나 연속 섬유 기반 출력이 실현된다면 보다 향상된 물성 구현이 가능할 것이다[31]. Matsuzaki 등이 3D 프린팅한 연속 탄소 섬유 강화 PLA 복합재료의 탄성 계수 및 인장 강도는 $19.5(\pm 2.08)$ GPa 및 $185.2(\pm 24.6)$ MPa로, 순수 PLA 대비 599% 및 435% 증가함으로 단섬유 PLA 복합재료에 비해 기계적 성질이 크게 향상되었다[32]. 세계 최초로 탄소 연속 섬유 3D 프린터를 출시한 바 있는 Mark One®의 DDM (Direct digital manufacturing) 방식의 프린터를 사용한 연구도 Van 등[33]에 의해 수행되었다. 출력물의 중간 부분은 CFRP로, 상단과 하단부는 나일론 중합체로 구성된 샌드위치 구조를 가진 복합체를 출력하였으며, CFRP와 나일론을 각각 압출하기 위해 두 개의 프린트 헤드가 사용되었다. 연속 섬유를 이용한 복합재료를 출력하기 위한 또 다른 연구로, 공압출을 통한 섬유 함침(In-site fiber impregnation)을 도입한 사례도 있다. Tian 등은 Fig. 6과 같이 PLA 필라멘트와 연속 탄소 섬유를 각각 공급하여 공압출하였고, 액화기의 온도(Temperature of liquefier), 헤치 간격(Hatch spacing) 그리고 출력 속도가 연속 섬유 강화 PLA 복합재료의 기계적 성질에 영향을 미침을 밝혔다[27].

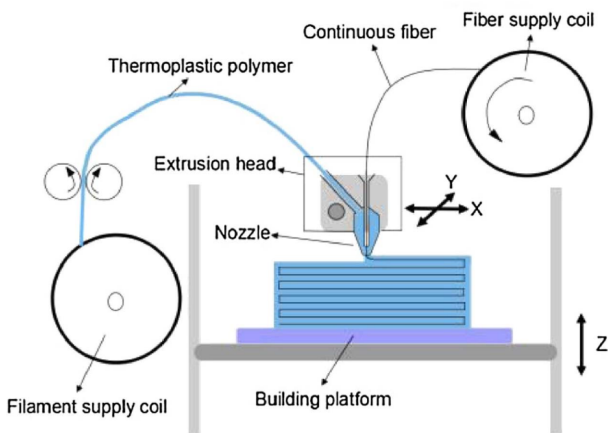


Fig. 6. Schematic of the DDM printing system [27]

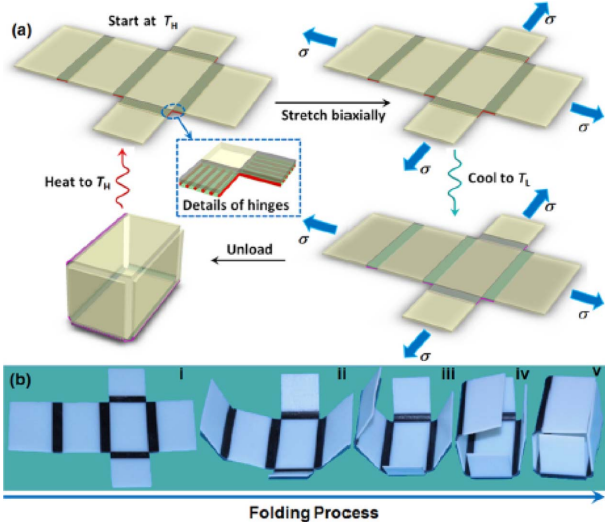


Fig. 7. (a) Schematic of thermo-mechanical protocol to achieve the self-folding and opening box, and (b) photographs of the self-folding to a closed box

또한 근래에는 형상 기억 고분자 섬유 기반의 복합재료를 활용하여 3D 프린팅 출력물에 자가 변환(Self-transformation) 기능을 삽입한 4D 프린팅에 대한 연구가 진행되고 있다[34-36].

형상 기억 복합재료를 3D 프린팅에 적용하게 되면, 출력된 구성 요소의 기하학적 구조 또는 특성이 인간의 개입 없이 가열, 진동 및 중력 등 각기 다른 에너지 원천에 의해 자극을 받아 제어가 가능하다[4]. Ge 등은 엘라스토머 기지재에 형상 기억 고분자 섬유를 직접 삽입한 복합재료를 Polyjet 방식으로 출력하였다. 해당 연구에서는 Lamina 및 Laminate 구조를 설계함으로써 출력된 복합재료의 열역학적 반응을 유도 하였고, 출력된 복합재료의 형상 기억 효과를 입증하기 위해 Fig. 7과 같이 스스로 열고 닫히는 상자(Self folding/opening box)를 제작하였다[37].

온도에 반응하는 형상 기억 고분자 복합재료 외에도 물에 반응하는 형상 기억 고분자 복합재료가 3D 프린팅에 적용되었다. Gladman 등은 식물계 시스템의 자연모사를 통해 지정된 4차원 출력 경로를 따라 셀룰로오스 피브릴(Cellulose fibrils) 정렬에 의해 제어된 국부 이방성 팽창 거동으로 인코딩 된 합성 하이드로 겔 구조를 3D 프린팅으로 구현 하였다[38]. 국부 이방성 팽창 거동을 출력 경로에 따라 셀룰로오스 피브릴 배향을 제어함으로써 3D 프린팅된 복합재료는 주어진 목표 형태로의 변형이 가능하다.

2.3 나노 복합재료(Nanocomposites)

카본 나노 튜브, 그래핀, 흑연, 세라믹, 금속 나노 입자와 같은 나노 물질들은 각 소재별로 고유의 기계적, 전기적 및 열적 특성을 나타낸다[41-45]. 따라서 3D프린팅용 고분자에 나노 물질을 첨가하면 고성능 복합재료를 만들 수 있다. 나노 복합재료의 3D 프린팅에 대한 결과는 Table 2와 같이 요약할 수 있다.

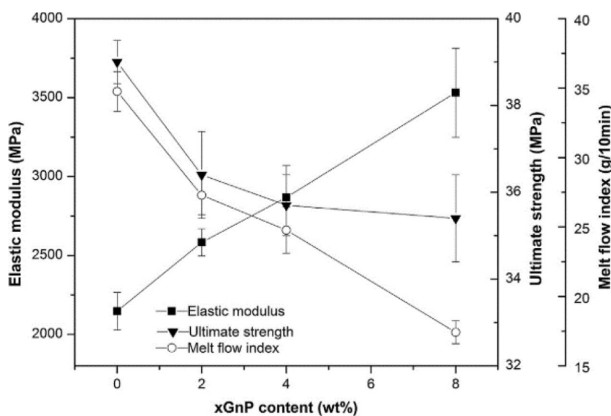
CNT는 표면에너지가 크고 종횡비(Aspect ratio)가 높으며 강도와 탄성계수가 탁월하여 고분자 복합재료의 유망한 강화재로 적용되고 있다. 3D 프린팅용 CNT-고분자 복합재료 필라멘트를 개발한 한 연구에서는 유망한 등이 CNT와 고분자의 결합성을 향상시키기 위해 CNT 표면에 산화 반응을 통한 작용기를 도입하여 분산제를 이용, 기계적 분산을 실시해 기존 PLA 소재의 FDM 출력물보다 인장강도를 21%, 굽힘강도를 329% 증가시켰다[46]. 그러나 CNT만을 사용한 복합재료는 강도를 높일 수 있지만 연신율의 급격한 감소로 인해 부서지기 쉬운(Brittle) 물성을 보인다. 이에 Lin 등은 강도와 연성이 조화된 Graphene oxide/photopolymer composites를 SLA 방식으로 출력하여 선보였다. 해당 샘플에서는 단지 0.2%의 GO로 62.2% 인장 강도의 증가와 12.8% 연신율 증가를 나타냈으며, 연성의 증가는 GO reinforced polymer의 결정성(Crystallinity)의 증가와 연관된 것으로 밝혀졌다[47].

Guo 등은 PLA/MWCNT(Multi-walled carbon nanotube) 나노 복합재료로 만들어진 3D 액체 센서를 자유 형상 나선형으로 설계하고 3D 프린팅 하였다. 이 PLA/MWCNT 다기능 시스템은 상대적으로 높은 전기 전도도를 가질 뿐 아니라 경량화 및 우수한 기계적 강성을 가지므로 저전력 소비 장치에 요구되는 감지 기능과 완전히 통합된 구조적 기능을 제공 함으로써 기능성 나노 복합재료의 센싱 장치로 활용이 가능함을 보였다[50]. Wei 등은 그래핀 강화 ABS 복합재료를 컴퓨터로 설계된 모델로 FDM 방식으로 출력이 가능함을 최초로 보고하였고, 5.6 wt%의 그래핀이 함유된 상태에서 ABS 나노 복합재료의 전기 전도도가 약 4배 가량 향상됨을 확인하였다[49].

Dul 등은 무용매(Solvent-free) 공정의 ABS를 용융 배합 및 압출하여 4 wt%의 xGnP(Graphene nanoplatelets)을 혼합하

Table 2. A summary of processes and materials used for 3D printing of polymer nanocomposites

Process	Matrix	Reinforcement	Enhancement in properties	Ref.	
SLA	Epoxy	CNT	Improved tensile strength, reduced elongation	[54, 55]	
		Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ (BST)	Ultralow thermal conductivity and high energy conversion efficiency	[53]	
	Epoxy acrylate	TiO ₂	Improved tensile strength, modulus, flexural strength, hardness and thermal stability	[52]	
	Acrylic ester photopolymer	CNT	Improved radar absorption	[56]	
	Photopolymer	Graphene oxide	Improved tensile strength, modulus and elongation	[47]	
	PEGDA	BaTiO ₃	Improved piezoelectric coefficient	[57]	
DLP	PEGDA and PEGMEMA	CNT	Improved electrical conductivity	[58]	
SLS	TPU	CNT	Improved electrical conductivity	[59]	
	Nylon-12/Al ₂ O ₃ /Poly-styrene	Carbon black	Improved tensile strength and impact resistance	[60]	
	Nylon-12	TiO ₂	Improved tensile strength and modulus, reduced elongation	[61]	
Graphite					
FDM	ABS	TiO ₂	Improved tensile strength, reduced elongation	[13]	
		Carbon nanofiber		[62]	
		CNT (+Carbon fiber)		[63]	
		Montmorillonite		Improved tensile strength, flexural strength, modulus and thermal stability, reduced thermal expansion coefficient	[51]
		Graphene nanoplatelets		Improved tensile modulus, storage modulus and thermal stability, reduced elongation	[52]
		Graphene		Improved electrical conductivity and thermal stability	[51]
	PBT	CNT (+Graphene)	Improved mechanical strength, modulus and chemical resistance	[64]	
	Plystyrene	Carbon nanofiber /Graphite	Improved electrical conductivity	[65]	
Solvent-cast direct writing	PLA	CNT	Improved electrical conductivity, mechanical strength and light weight	[48]	

**Fig. 8.** Thermal and mechanical properties of the xGnP/ABS composites as a function of xGnP content [50]

여 FDM 방식으로 출력하였다. ABS 기지재에서 xGnP에 의해 3가지 상이한 배향에 따라 출력물의 탄성 계수 및 동적 저장 탄성 계수가 증가하였으며 동시에, 파단 시 응력 및 변형율의 감소가 Fig. 8과 같이 관찰되었다. 또한 선형 열팽창 계수의 감소가 나타내는 바와 같이 출력물의 열 안정성이 향상되었다[50]. 고분자 기지재에 Montmorillonite와 같은 점토성 광물과 TiO₂를 첨가하는 것 역시 3D 프린팅된 나노 복합재료의 열 안정성을 크게 향상시킬 수 있다. He 등의 연구에서는 SLA 공정을 사용하여 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ (BST)를 감광성수지(Photoreins)에 배합하여 열전기 복합체를 제조하였으며, 생성된 복합체는 열전소자(Thermoelectric device) 응용에 유리한 0.2 Wm⁻¹K⁻¹의 초저 열전도율(Ultra-low thermal conductivity)를 보였다[51].

3. 응용 분야

3D 프린팅 기술은 인터넷의 발달, 협업 및 오픈 소스 커뮤니티 문화, 소프트웨어 및 컴퓨팅 파워 등 획기적인 기술 발전에 힘입어 제품을 직접 생산해냄으로써 4차 산업혁명 제조업의 혁신 및 신시장을 창출할 핵심기술로 거론되고 있다[66]. 3D 프린팅 기술의 산업적 응용분야는 생활용품, 식품, 엔터테인먼트, 가전, 의료, 기계, 건축, 항공/우주, 자동차 산업 등으로 쾌속 조형(RP, Rapid prototyping)이 요구되는 산업용 소비재부터 교육, 마케팅, 예술 분야에 이르기까지 매우 다양한 산업분야에 적용이 가능하다. Fig. 9, 10에서 보여지듯 3D 프린팅 기술은 주로 시제품 제작에 활용되어 왔다. 제품 개발 과정에서 소요되는 시간 및 비용을 획기적으로 단축시킬 수 있기 때문이다. 그러나 최근 3D 프린팅은 복합재료의 개발과 기술 고도화에 힘입어 그 응용분야가 시제품을 넘어 실제 사용 가능한 부품으로 점차적으로 확대되고 있다.

다양한 산업에 복합재료 3D 프린팅 기술을 도입하면 기계적, 열적, 전기적 성능 향상, 부품의 견고화, 경량 소재 사용에 의한 연료비 절감 등이 가능하다. 자동차 산업에서는 전통 제조 기술로는 여러 개의 부품을 생산하여 조립하던 프로세스를 단일 부품으로 제작함으로써 조립이 불필요하게 되고, 노동 생산성이 향상될 수 있으며, 검사 시간 감소

의 효과를 얻을 수 있다. 특히 주물 성분의 강도를 뛰어넘는 다양한 복합재료의 적용은 3D 프린팅 시장의 확장에 있어 매우 고무적인 성과라 할 수 있다. 경량화와 기계적 강도를 두루 갖춘 3D 프린팅 가능 소재의 개발로 항공·우주 분야에서는 동체, 무인정찰기와 주요 부품 제작 등에 복합재료가 활용되고 있으며, 3D 프린팅을 통한 단종된 노후 부품의 대체품 생산으로 방위산업과 원자력산업 등 유지보수와 안전이 각별히 요구되는 산업은 3D 프린팅 산업의 적극적 활용이 기대되는 분야 중 하나이다. 또한 기능성 복합재료의 3D 프린팅 기술을 통해 기존 제조기술의 한계 또는 환경의 제약으로 만들지 못한 복잡한 조형물의 구현이 가능하다는 장점을 기반으로 의료, 전기·전자 등의 산업 분야에 3D 프린터 보급을 확산시키고 있다. 인쇄전자 기술에 3D 프린팅 기술을 적용하여 3차원 형상의 기판(골격)을 제작할 수도 있고, 제작된 평평하지 않은 3차원 기판에 2D 패턴은 물론 3D 패턴을 구현할 수 있어 이를 통해 전자장비나 의료장비의 착용형 센서 및 전자파 방해나 무선주파수 보호 등이 가능한 전극 생산이 용이해지고 있다. 이처럼 3D 프린팅은 기존 생산 기술의 한계를 보완할 뿐 아니라, 새로운 제조업 환경을 열어갈 수 있는 다양한 가능성을 제시하고 있다.

4. 결론

최근 몇 년간 고분자 복합재의 3D 프린팅 기술이 급진적인 발전을 이뤄냈지만 대부분의 산업에선 여전히 부분적으로만 수용되고 있다. 이 기술이 지닌 소재 및 성능의 한계점을 극복하기 위해서는 소재와 성능 면에서의 복합적인 연구와 개선이 요구된다. 특히 3D 프린팅의 적용 범위는 출력 가능한 재료에 따라 제한된다.

현재로서는 낮은 유리 전이 온도(Glass transition temperature) 및 적합한 용융 점도를 갖는 열가소성 중합체, 분말 성형된 재료 및 소수의 광 중합체만이 3D 프린팅에 사용될 수 있다. 그러나 이러한 제한된 재료로는 산업 적용에 필요한 폭넓은 요구 사항을 충족시킬 수 없으므로 재료의 다양성이 증가해야 할 것이다.

복합재료 3D 프린팅 기술의 활용도를 높이려면 특수한 특성을 지닌 기지재의 합성, 새로운 강화재 및 적합한 합성 방법에 대한 개발이 중요하다. 또한 대부분의 3D 프린팅된 복합재료는 여전히 기계적 강도가 낮아 기능 요구 사항을 충족시킬 수 없다. 이에 섬유 함침을 비롯한 강화와 관련된 추가 후처리 단계가 출력물의 성능을 향상시키는 데 사용되어왔으나 이러한 처리는 추가적인 비용과 처리시간의 증대를 야기한다. 3D 프린팅 복합재료의 기계적 강도가 낮은 주된 이유는 출력시 복합재료 내부의 공극률과 강화재와 기지재간 빈약한 계면 결합에 있다. 이로 인해 기지재로부터 강화재로의 하중 전달 능력이 취약해지기 때문이다. 따

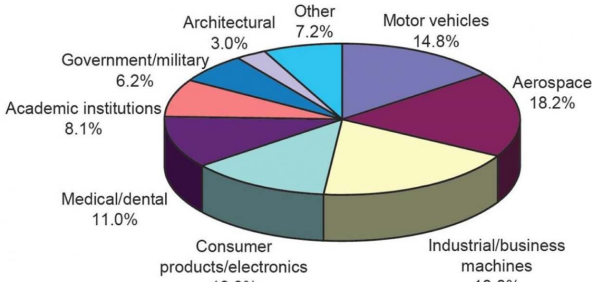


Fig. 9. Industrial applications of 3D printing [67]

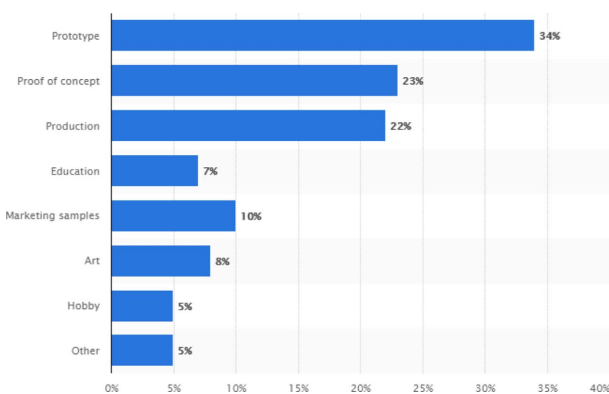


Fig. 10. Applications of 3D printing [68]

라서 출력물의 기계적 물성 증대는 내부 공극률을 최소화하고, 강화재-기지재 계면 결합력을 강화함으로써 달성할 수 있다. 그러므로 출력하는 동안의 공극률을 최소화하고 강화재-기지재 계면 결합력을 향상시키는 방법은 향후 보다 심도 깊은 연구가 필요할 것으로 사료된다. 또한 제조된 부품에 대한 재현성과 일관성의 보장을 위해서는 출력된 부품의 균일한 특성을 깊이 있게 살펴야 할 것이다.

후 기

본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20171510102030)과 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업(No.2018AG011010106,7)의 연구결과입니다.

REFERENCES

- Standard A. F2792, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. West.
- Choi, J.W., and Kim, H.-C., "3D Printing Technologies - A Review", *The Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 14, No. 3, 2015, pp. 1-8.
- Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., *et al.*, "3D Printing of Polymer Matrix Composites: A Review and Prospective", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 110, 2017, pp. 442-458.
- Ge, Q., Dunn, C.K., Qi, H.J., *et al.*, "Active Origami by 4D Printing", *Smart Materials and Structures*, Vol. 23, No. 9, 2014, pp. 094007.
- Cooperstein, I., Layani, M., and Magdassi, S., "3D Printing of Porous Structures by UV-curable O/W Emulsion for Fabrication of Conductive Objects", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 3, No. 9, 2015, pp. 2040-2044.
- Postiglione, G., Natale, G., Griffini, G., *et al.*, "Conductive 3D Microstructures by Direct 3D Printing of Polymer/carbon Nanotube Nanocomposites via Liquid Deposition Modeling", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 76, 2015, pp. 110-114.
- Saari, M., Cox, B., Richer, E., *et al.*, "Fiber Encapsulation Additive Manufacturing: An Enabling Technology for 3D Printing of Electromechanical Devices and Robotic Components", *3D Printing and Additive Manufacturing*, Vol. 2, No. 1, 2015, pp. 32-39.
- Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K.-H., *et al.*, "Terminology for Biorelated Polymers and Applications (IUPAC Recommendations 2012)", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 84, No. 2, 2012, pp. 377-410.
- Chung, H., and Das, S., "Processing and Properties of Glass Bead Particulate-filled Functionally Graded Nylon-11 Composites Produced by Selective Laser Sintering", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 437, No. 2, 2006, pp. 226-234.
- Nikzad, M., Masood, S., and Sbarski, I., "Thermo-mechanical Properties of a Highly Filled Polymeric Composites for Fused Deposition Modeling", *Materials & Design*, Vol. 32, No. 6, 2011, pp. 3448-3456.
- Boparai, K., Singh, R., and Singh, H., "Comparison of Tribological Behaviour for Nylon6-Al-Al₂O₃ and ABS Parts Fabricated by Fused Deposition Modelling: This Paper Reports a Low Cost Composite Material that is More Wear-resistant than Conventional ABS", *Virtual and Physical Prototyping*, Vol. 10, No. 2, 2015, pp. 59-66.
- Ahn, S.-H., Montero, M., Odell, D., *et al.*, "Anisotropic Material Properties of Fused Deposition Modeling ABS", *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 8, No. 4, 2002, pp. 248-257.
- Torrado, A.R., Shemelya, C.M., English, J.D., *et al.*, "Characterizing the Effect of Additives to ABS on the Mechanical Property Anisotropy of Specimens Fabricated by Material Extrusion 3D Printing", *Additive Manufacturing*, Vol. 6, 2015, 16-29.
- Kokkinis, D., Schaffner, M., Studart, A.R., "Multimaterial Magnetically Assisted 3D Printing of Composite Materials", *Nature communications*, Vol. 6, 2015, pp. 8643.
- Isakov, D., Lei, Q., Castles, F., *et al.*, "3D Printed Anisotropic Dielectric Composite with Meta-material Features", *Materials & Design*, Vol. 93, 2016, pp. 423-430.
- Kurimoto, M., Yamashita, Y., Ozaki, H., *et al.*, editors., "3D Printing of Conical Insulating Spacer Using Alumina/UV-cured-resin Composite", Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2015 IEEE Conference on, 2015, IEEE.
- Shemelya, C.M., Rivera, A., Perez, A.T., *et al.*, "Mechanical, Electromagnetic, and X-ray Shielding Characterization of a 3D Printable Tungsten-polycarbonate Polymer Matrix Composite for Space-based Applications", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 44, No. 8, 2015, pp. 2598-2607.
- Castles, F., Isakov, D., Lui, A., *et al.*, "Microwave Dielectric Characterisation of 3D-printed BaTiO₃/ABS Polymer Composites. Scientific Reports", Vol. 6, 2016, pp. 22714.
- Hwang, S., Reyes, E.I., Moon, K.-S., *et al.*, "Thermo-mechanical Characterization of Metal/polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 44, No. 3, 2015, pp. 771-777.
- Kalsoom, U., Peristy, A., Nesterenko, P., *et al.*, "A 3D Printable Diamond Polymer Composite: A Novel Material for Fabrication of Low Cost Thermally Conducting Devices", *RSC Advances*, Vol. 6, No. 44, 2016, pp. 38140-38147.
- Zubrowska, A., Masirek, R., Piorkowska, E., *et al.*, "Structure, Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene Composites with Nano- and Micro-diamonds", *Polimery*, Vol. 60, No. 5, 2015, pp. 331-336.
- Lee, D.W., Kim, C.U., Byun, J.H. *et al.*, "Optimization of Fiber Ratio in Laminated Composites for Development of Three-dimensional Preform T-beam Structure", *Composites Research*, Vol. 30, No. 5, 2017, pp. 297-302.
- Uhlmann, E., Sammler, F., Richarz, S., *et al.*, "Machining of Carbon Fibre Reinforced Plastics", *Procedia CIRP* Vol. 24, 2014, pp. 19-24.
- Fu, S.-Y., and Lauke, B., "Effects of Fiber Length and Fiber Ori-

- entation Distributions on the Tensile Strength of Short-fiber-reinforced Polymers," *Composites Science and Technology*, Vol. 56, No. 10, 1996, pp. 1179-1190.
25. Tekinalp, H.L., Kunc, V., Velez-Garcia, G.M., *et al.*, "Highly Oriented Carbon Fiber-polymer Composites via Additive Manufacturing," *Composites Science and Technology*, Vol. 105, 2014, pp. 144-150.
 26. Ning, F., Cong, W., Hu, Y., *et al.*, "Additive Manufacturing of Carbon Fiber-reinforced Plastic Composites Using Fused Deposition Modeling: Effects of Process Parameters on Tensile Properties," *Journal of Composite Materials*, Vol. 51, No. 4, 2017, pp. 451-462.
 27. Tian, X., Liu, T., Yang, C., *et al.*, "Interface and Performance of 3D Printed Continuous Carbon Fiber Reinforced PLA Composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 88, 2016, pp. 198-205.
 28. Chen, Q., Boisse, P., Park, C.H., *et al.*, "Intra/inter-ply Shear Behaviors of Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic Composites in Thermoforming Processes," *Composite Structures*, Vol. 93, No. 7, 2011, pp. 1692-1703.
 29. Sun, K., Wei, T.S., Ahn, B.Y., *et al.*, "3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures," *Advanced Materials*, Vol. 25, No. Vol. 33, 2013, pp. 4539-4543.
 30. Love, L.J., Kunc, V., Rios, O., *et al.*, "The Importance of Carbon Fiber to Polymer Additive Manufacturing," *Journal of Materials Research*, Vol. 29, No. 17, 2014, pp. 1893-1898.
 31. Namiki, M., Ueda, M., Todoroki, A., Hirano, Y., and Matsuzaki, R., "3D Printing of Continuous Fiber Reinforced Plastic," *Proc Soc Adv Mater Process Eng* 2014.
 32. Matsuzaki, R., Ueda, M., Namiki, M., *et al.*, "Three-dimensional Printing of Continuous-fiber Composites by In-nozzle Impregnation," *Scientific Reports*, Vol. 6, 2016, pp. 23058.
 33. Van Der Klift, F., Koga, Y., Todoroki, A., *et al.*, "3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermo-plastic (CFRTP) Tensile Test Specimens," *Open Journal of Composite Materials*, Vol. 6, No. 1, 2015, pp. 18.
 34. Lu, H., Liang, F., Yao, Y., *et al.*, "Self-assembled Multi-layered Carbon Nanofiber Nanopaper for Significantly Improving Electrical Actuation of Shape Memory Polymer Nanocomposite," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 59, 2014, pp. 191-195.
 35. Lu, H., Huang, W.M., and Leng, J., "Functionally Graded and Self-assembled Carbon Nanofiber and Boron Nitride in Nanopaper for Electrical Actuation of Shape Memory Nanocomposites," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 62, 2014, pp. 1-4.
 36. Lu, H., Yao, Y., Huang, W.M., Leng, J., and Hui, D., "Significantly Improving Infrared Lightinduced Shape Recovery Behavior of Shape Memory Polymeric Nanocomposite via a Synergistic Effect of Carbon Nanotube and Boron Nitride," *Compos Part B Eng*, Vol. 62, 2014, 256e61.
 37. Ge, Q., Qi, H.J., and Dunn, M.L., "Active Materials by Four-dimension Printing," *Applied Physics Letters*, Vol. 103, No. 13, 2013, 131901.
 38. Gladman, A.S., Matsumoto, E.A., Nuzzo, R.G., *et al.*, "Biometric 4D Printing," *Nature Materials*, Vol. 15, No. 4, 2016, pp. 413.
 39. Zhong, W., Li, F., Zhang, Z., *et al.*, "Short Fiber Reinforced Composites for Fused Deposition Modeling," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 301, No. 2, 2001, pp. 125-130.
 40. Compton, B.G., and Lewis, J.A., "3D-printing of Lightweight Cellular Composites," *Advanced Materials*, Vol. 26, No. 34, 2014, pp. 5930-5935.
 41. Yan, X., Gu, J., Zheng, G., *et al.*, "Lowly Loaded Carbon Nanotubes Induced High Electrical Conductivity and Giant Magnetoresistance in Ethylene/1-octene Copolymers," *Polymer*, Vol. 103, 2016, pp. 315-327.
 42. Gu, J., Xie, C., Li, H., *et al.*, "Thermal Percolation Behavior of Graphene Nanoplatelets/polyphenylene Sulfide Thermal Conductivity Composites," *Polymer Composites*, Vol. 35, No. 6, 2014, pp. 1087-1092.
 43. Gu, J., Liang, C., Dang, J., *et al.*, "Ideal Dielectric Thermally Conductive Bismaleimide Nanocomposites Filled with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Functionalized Nanosized Boron Nitride," *RSC Advances*, Vol. 6, No. 42, 2016, pp. 35809-35814.
 44. Fei Liang, J.S., Wang Xin, Xu Yunjun, *et al.*, "Polyurethane Nanocomposites Coatings with Enhanced Mechanical and Thermal Properties," Orlando, FL: CAMX, 2014.
 45. Zhan, H., Cheng, F., Chen, Y., *et al.*, "Transfer Printing for Preparing Nanostructured PDMS Film as Flexible SERS Active Substrate," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 84, 2016, pp. 222-227.
 46. Yoo, M.H., J. H. S., Lee, M.G., *et al.*, "Development of CNT-Polymer Composite Filament for 3D Printer," *Korean Society of Manufacturing Technology Engineers*, 2016, 1.
 47. Lin, D., Jin, S., Zhang, F., *et al.*, "3D Stereolithography Printing of Graphene Oxide Reinforced Complex Architectures," *Nanotechnology*, Vol. 26, No. 43, 2015, pp. 434003.
 48. Guo, S.-Z., Yang, X., Heuzy, M.-C., *et al.*, "3D Printing of a Multifunctional Nanocomposite Helical Liquid Sensor," *Nanoscale*, Vol. 7, No. 15, 2015, pp. 6451-6456.
 49. Wei, X., Li, D., Jiang, W., *et al.*, "3D Printable Graphene Composite," *Scientific Reports*, Vol. 5, 2015, pp. 11181.
 50. Dul, S., Fambri, L., and Pegoretti, A., "Fused Deposition Modelling with ABS-graphene Nanocomposites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 85, 2016, pp. 181-191.
 51. Weng, Z., Wang, J., Senthil, T., *et al.*, "Mechanical and Thermal Properties of ABS/montmorillonite Nanocomposites for Fused Deposition Modeling 3D Printing," *Materials & Design*, Vol. 102, 2016, pp. 276-283.
 52. Yugang, D., Yuan, Z., Yiping, T., *et al.*, "Nano-TiO₂-modified Photosensitive Resin for RP," *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 17, No. 4, 2011, pp. 247-252.
 53. He, M., Zhao, Y., Wang, B., *et al.*, "3D Printing Fabrication of Amorphous Thermoelectric Materials with Ultralow Thermal Conductivity," *Small*, Vol. 11, No. 44, 2015, pp. 5889-5894.
 54. Sandoval, J., Soto, K., Murr, L., *et al.*, "Nanotailoring Photocrosslinkable Epoxy Resins with Multi-walled Carbon Nanotubes for Stereolithography Layered Manufacturing," *Journal of Materials Science*, Vol. 42, No. 1, 2007, pp. 156-165.

55. Hector Sandoval, J., and Wicker, R.B., "Functionalizing Stereolithography Resins: Effects of Dispersed Multi-walled Carbon Nanotubes on Physical Properties," *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 12, No. 5, 2006, pp. 292-303.
56. Zhang, Y., Li, H., Yang, X., *et al.*, "Additive Manufacturing of Carbon Nanotube-photopolymer Composite Radar Absorbing Materials," *Polymer Composites*, Vol. 39, No. S2, 2018, pp. E671-E676.
57. Kim, K., Zhu, W., Qu, X., *et al.*, "3D Optical Printing of Piezoelectric Nanoparticle-polymer Composite Materials," *ACS Nano*, Vol. 8, No. 10, 2014, pp. 9799-9806.
58. Gonzalez, G., Chiappone, A., Roppolo, I., *et al.*, "Development of 3D Printable Formulations Containing CNT with Enhanced Electrical Properties," *Polymer*, Vol. 109, 2017, pp. 246-253.
59. Li, Z., Wang, Z., Gan, X., *et al.*, "Selective Laser Sintering 3D Printing: A Way to Construct 3d Electrically Conductive Segregated Network in Polymer Matrix," *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 302, No. 11, 2017, pp. 1700211.
60. Athreya, S.R., Kalaitzidou, K., Das, S., "Processing and Characterization of a Carbon Black-filled Electrically Conductive Nylon-12 Nanocomposite Produced by Selective Laser Sintering," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, No. 10-11, 2010, pp. 2637-2642.
61. Kim, H.C., Hahn, H.T., and Yang, Y.S., "Synthesis of PA12/functionalized GNP Nanocomposite Powders for the Selective Laser Sintering Process," *Journal of Composite Materials*, Vol. 47, No. 4, 2013, pp. 501-509.
62. Shofner, M., Lozano, K., Rodríguez-Macías, F., *et al.*, "Nanofiber-reinforced Polymers Prepared by Fused Deposition Modeling," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, No. 11, 2003, pp. 3081-3090.
63. Tsiakatouras, G., Tsellou, E., and Stergiou, C., "Comparative Study on Nanotubes Reinforced with Carbon Filaments for the 3D Printing of Mechanical Parts," *World Transactions on Engineering and Technology Education*, Vol. 12, No. 3, 2014, pp. 392-396.
64. Gnanasekaran, K., Heijmans, T., van Bennekom, S., *et al.*, "3D printing of CNT-and Graphene-based Conductive Polymer Nanocomposites by Fused Deposition Modeling," *Applied Materials Today*, Vol. 9, 2017, pp. 21-28.
65. Rymansaib, Z., Irvani, P., Emslie, E., *et al.*, "All-Polystyrene 3D-Printed Electrochemical Device with Embedded Carbon Nanofiber-Graphite-Polystyrene Composite Conductor," *Electroanalysis*, Vol. 28, No. 7, pp. 1517-1523.
66. Park, S.H., "3D Printing Industry Trend Analysis and R&D Policy Research," *Korea Institute of Science and Technology Information*, Vol. 24, No. 3/4, 2014, pp. 93-104.
67. Wohlers Report 2017, [online] Available at, <http://www.cad-allyst.com/hardware/3d-printers/wohlers-report-finds-slower-overall-growth-more-competition-3d-printing-space-3> Statista 2018.
68. [online] Available at: <https://www.statista.com/statistics/739182/worldwide-survey-3d-printing-applications>