3D 프린팅 기반 경사기능재료 (Functionally Graded Materials)

조 수 영 , 조 정 호 (연세대학교 화공생명공학과)

서론

무더운 여름을 지나 가을이 오면 우리 주변에서 솔방울을 쉽게 발견할 수 있다. 솔방울은 소나무 열매의 송이로, 씨앗을 보호하기 위해 높은 습도 환경에서는 오므라들어 있다가 습도가 낮은 최적의 환경이 갖추어지면 비늘들이 활짝 펴지며 씨앗을 퍼뜨릴 수 있는 독특한 특징을 갖고 있다.[1] 어떻게 이 작은 솔방울이 습도에 반응하여 움직일 수 있는 것일까? 솔방울의 비늘은 계층 구조로 이루어져 있고 각 층은 서로 다른 크기의 기공으로 구성되어 있다.[2] 이에 따라 층마다 습도에 반응하여 팽창하는 정도가 달라지게 되며, 외부 습도에 따라 비늘이 솔방울 중심으로 오므려지거나 바깥으로 펴질 수 있는 것이다.[3] 이처럼 하나의 물체 내에 서로 다른 구조를 가지며 발현하는 특성도 달라지는 현상은 솔방울뿐만 아니라 우리 몸을 구성하는 뼈에서도 발견할 수 있다. 뼈는 구조적으로 치밀뼈(compact bone)과 해면질뼈(sponge bone)으로 구성되어 있다. 치밀뼈는 낮은 공극률과 높은 밀도를 갖고 있어 높은 응력에서도 견딜 수 있으며, 해면질뼈는 치밀뼈에 비해 상대적으로 높은 공극률과 낮은 밀도를 갖고 있어 낮은 응력을 견딜 수 있지만 파단 전 변형률이 치밀뼈보다 훨씬 높다.[4] 이러한 구조 덕분에 뼈는 강한 힘에 견딜 수 있는 견고함을 가지면서 충격 흡수도 가능하여 다양한 기계적 성능을 동시에 갖는 조직이 될 수 있는 것이다. 이러한 생물학적 특성을 모방하여 기존의 단일 재료의 한계를 극복하기 위한 신기술로 경사기능재료(functionally graded materials)가 제안되었다.

"경사기능재료"의 개념은 초음속 항공기의 방열재를 연구하던 일본 학자들(M. Niino *et al.*)에 의해 1987년에 처음 소개되었다.[5] 경사기능재료는 하나의 구조체 내에 재료의 조성과 특성을 연속적으로 변화시켜, 국부적으로 맞춤화된 특성을 갖는 새로운 복합 재료를 일컫는다. 이러한 구조는 재료의 불연속성으로 인한 박리 및 크랙 현상을 극소화할 뿐만 아니라, 용도에 따라 다중기능성(multifunctional properties) 확보까지 가능하게 한다. 이처럼 다양한 특성을 동시에 갖는 경사기능재료는 맞춤형 다기능 특성을 구현할 수 있는 재료로써 항공우주공학, 소프트로봇공학, 도시공학, 의공학 등 광범위한 응용 분야에 활용되고 있다.[6] 적층 제조(additive manufacturing)로도 불리는

"3D 프린팅"은 첨단 제조 시스템의 혁신을 위한 신기술로 주목받으며 최근 몇 년 동안 급격한 발전을 이루었고, 맞춤형 부품을 설계하고 제조할 수 있는 기술로서 경사기능재료를 접목할 수 있게 되면서 경사기능성 적층제조(functionally graded additive manufacturing)라는 용어가 등장하게 되었다.[7] 경사기능성 적층제조에서는 사용하고자 하는 소재와 응용 분야에 따라 3D 프린팅 공정기술을 선택하고, 구조체의 밀도를 변화시키거나 조성비를 점진적으로 바꾸어가며 경사기능재료를 제조할 수 있다.

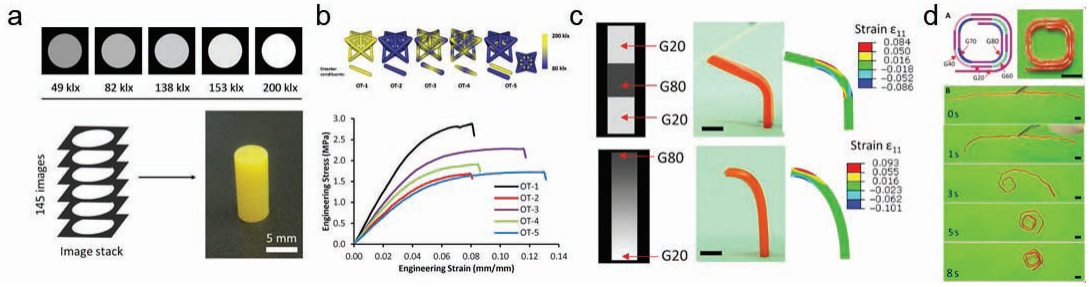
본 지상초대석에서는 3D 프린팅 기술을 통해 경사기능재료를 제조하는 원리와 응용에 초점을 맞추어, 이 경사기능재료를 3D 프린팅에 적용하기 위해 진행된 최근 연구들을 소개하고자 한다.

본론

우리는 경사기능재료를 제조하는 3D 프린팅 기술의 종류를 기준으로 다음과 같이 분류하여 소개하고자 한다: (1) 광중합 방식 (Vat-polymerization), (2) 소재 분사 방식 (Material Jetting), (3) 용융 적층 모델링 방식 (Fused Deposition Modeling), (4) 분말 베드 용융 방식 (Powder Bed Fusion), (5) 바인더 분사 방식 (Binder Jetting). 3D 프린팅 기술의 종류에 따라 적용되는 적층 원리가 다르므로, 경사기능재료를 제조하기 위하여 적층 파라미터 등을 제어하거나 특수한 구조체를 설계하는 연구가 진행되어왔다.

1. 광중합 방식 (Vat-polymerization)

광중합 방식은 하나의 광경화성 수지 레이어(liquid photosensitive resin layer)에 픽셀 단위의 극자외선(UV light)을 조사하여 경화시키는 과정을 반복해나가며 최종산물을 제작한다. 이러한 방식에는 대표적으로 DLP 방식(Digital Light Processing)이 있으며, 주로 광원을 제어하여 경사기능재료를 제조하는 방법이 연구되어 왔다 (그림 1-a,b). 프린팅하는 과정에서 회색조 형태로 빛의 세기(grayscale light intensity)를 조절하여 레이어를 경화시키면, 약한 세기의 빛을 조사한 부분에는 낮은 경화도를 갖게

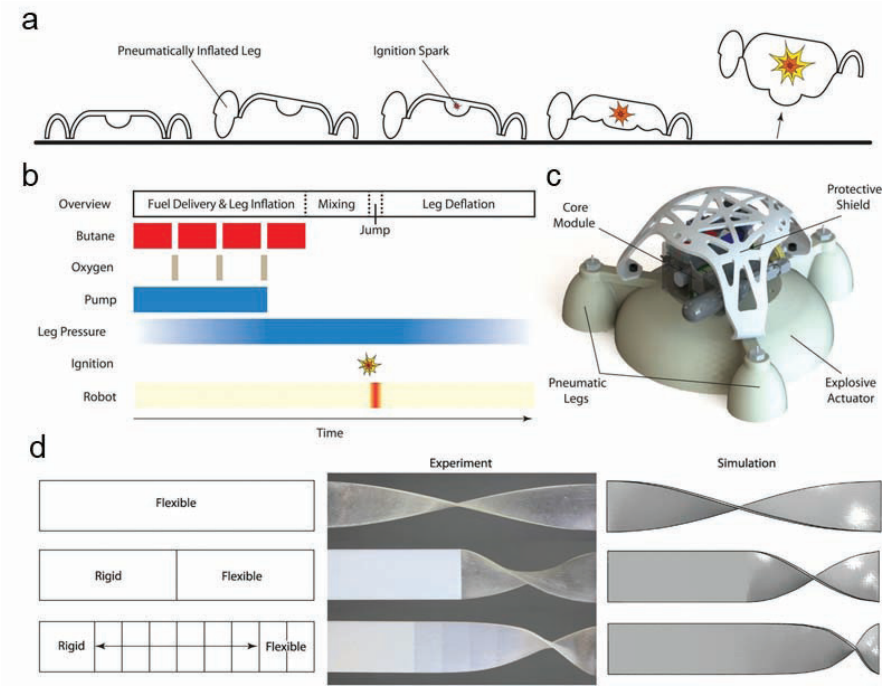


[그림 1] a,b 광중합 방식(Vat-polymerization)을 통해 제조한 경사기능재료 (ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016, 8, 29037-29043). c,d 광중합 방식을 통해 제조한 경사기능재료 기반 소프트 액추에이터 (Sci. Adv. 2019, 5, eaav5790).

되고 강한 세기의 빛을 조사한 부분에는 높은 경화도를 갖게 된다.[8] 이렇게 하나의 재료 내에서 서로 다른 경화도를 갖게 되면, 국부적으로 서로 다른 기계적 강도 특성을 가지게 된다. 높은 경화도의 양 끝단과 낮은 경화도의 중심부를 갖는 불연속적인 구조를 갖는 재료의 경우, 상단에서 하중을 가하게 되면 중심부만 구부러지는 특성을 갖게 된다. 반면, 연속적인 경사 기능 구조를 갖는 재료는 하중이 가해진 지점에 대하여 연속적으로 변하는 곡률을 가지며 구부러지게 된다.

이러한 방법은 단순한 구조체의 3D 프린팅을 넘어서 형상 기억 고분자 프린팅에도 응용할 수 있다 (그림 1-c,d).[9] 예를 들어, 모서리 부분이 외부 온도 자극에 대해 서로 다르게 반응하여 접히도록 프로그래밍하면 유리 전이 온도의 조절이 가능한 광경화성 수지를 사용하여 나선형 구조체를 제작할 수 있다. 모서리 부분이 온도 자극에 반응하여 순차적으로 접힐 수 있도록 20%에서 80% 사이의 서로 다른 회색조의 빛을 조사하고, 변형 없이 형태가 유지되어야 하는 평면 부분에는 20%의 회색조의 빛을 조사하여 구조체를 제작한다. 구조체를 일정 온도에서 가열하여 직선의 형태로 만든 다음, 얼음물에 담가 식히는 과정을 통해 직선 형태를 고정할 수 있다. 이후에 이전 온도로 다시 가열하면 구조체는 모서리가 순차적으로 접히면서 나선형 모양으로 되돌아갈 수 있게 된다.

2. 소재 분사 방식 (Material Jetting)

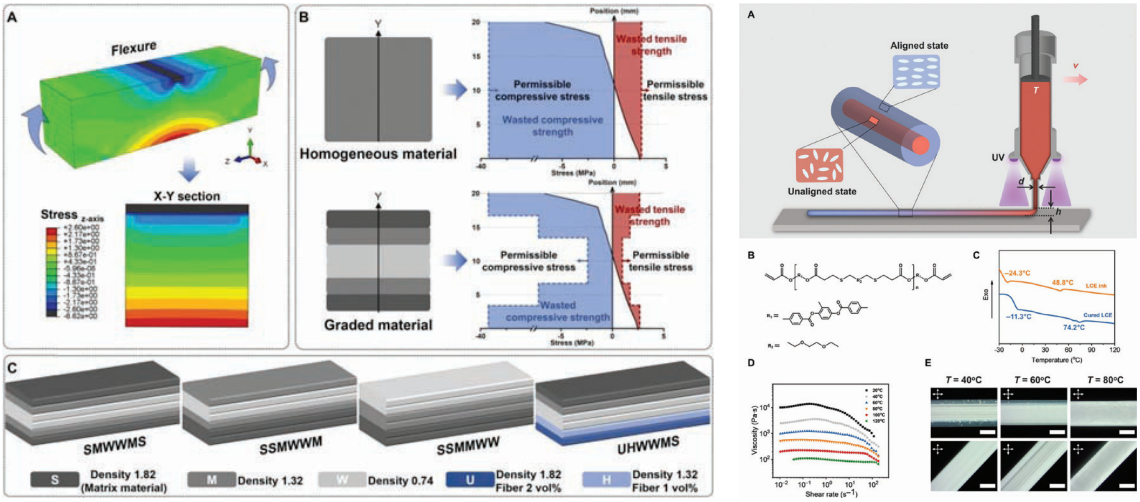


[그림 2] 소재 분사 방식(Material Jetting) 방식으로 제조된 경사기능재료 기반 소프트 로봇. (Science 2015, 349, 161–165)

앞서 언급된 광중합 방식과는 조금 다르게, 소재 분사 방식은 액상 광중합체를 하나의 레이어로 선택적으로 쌓은 후 열원 혹은 극자외선(UV light)을 이용하여 경화시키는 과정을 반복하며 최종산물을 얻게 된다. 이 방식은 여러 개의 사출 헤드를 사용 가능하여 다양한 소재로 연속적인 조성 및 특성을 갖는 경사기능재료를 제조할 수 있다. 대표적인 예로, 소프트 로보틱스 분야에서 기계적 특성의 경사분포를 제어하여 기계적 성능을 극대화하려는 연구가 진행되어왔다 (그림 2).[10] 해당 연구의 소프트 로봇의 본체는 두 개의 반구가 겹친 구조로 이루어져 있는데, 본체의 하단 반구 구조체는 유연한 기계적 특성을 갖도록 설계하여 본체 내부 가스가 점화된 후 부피 팽창을 통한 발사 추진력을 얻을 수 있다. 반면 상단 반구 구조체는 고무와 같이 유연성을 갖는 구성 요소에서 열가소성 플라스틱처럼 단단한 기계적 특성을 갖는 구성 요소로 연속적으로 전환되는 경사 구조를 갖도록 설계한다. 이와 같은 설계는 불필요한 팽창 현상을 국부적으로 제어하며 연소 에너지를 지면으로 집중시켜 발사 추진 효율을 높일 수 있다. 또한, 서로 다른 기계적 특성을 갖는 구성 요소들의 연속적인 전환은 구조체의 기계적 성능 저하를 방지할 수 있게 된다. 이러한 결과를 바탕으로 경사기능재료 설계를 통한 소프트 로봇 제작은 효과적인 에너지 전환 능력과 우수한 기계적 성능 및 구동 성능 모두 확보 가능하다는 것을 알 수 있다.

3. 소재 압출 방식 (Material Extrusion)

소재 압출 방식은 단일 혹은 여러 개의 압출기(extruder)를 통해 소재 페이스트를 압출하여 하나의 레이어를 형성하는 과정을 반복하며 적층해나가는 기술이다. 비교적 공정이 단순하고 페이스트 형태로 제조가 가능한 소재라면



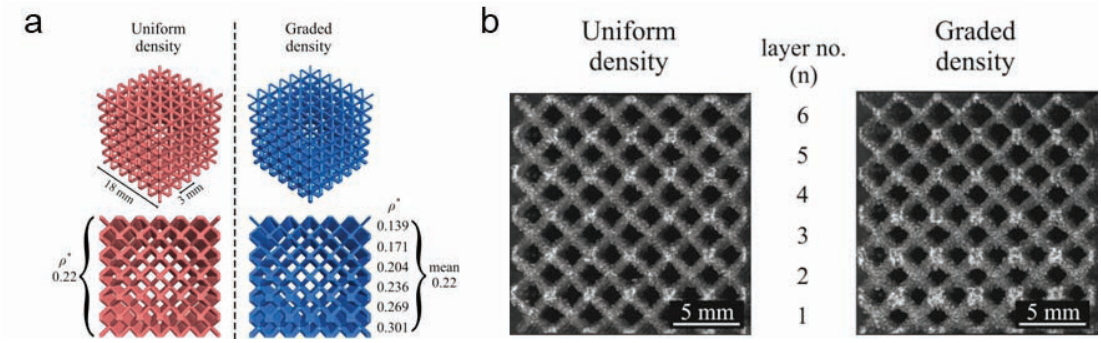
[그림 3] a 소재 압출 방식(Material Extrusion)으로 제조된 시멘트 복합재 (Addit. Manuf. 2020, 56, 102911). b DIW 방식으로 제조된 액정 엘라스토머 (Sci. Adv. 2020, 6, eabc0034)

적용이 가능한 프린팅 방식이어서 다양한 분야에 걸쳐 연구가 진행되고 있는데, 그중에서도 경사기능재료를 적용한 하나의 예로 3D 콘크리트 프린팅이 있다 (그림 3-a).[11] 공극과 섬유 보강재의 경사분포를 제어한 라멜라 구조(lamellar structure)를 사용하면, 기존 방식으로 제조한 시멘트 복합소재보다 적은 양의 보강재를 사용하며 가벼운 무게와 우수한 기계적 성능을 동시에 확보할 수 있다. 기존 주조 방식을 사용한 시멘트 복합재는 토목 공학적인 관점에서 균질한 기계적 강도를 갖고 있다. 이러한 구조는 굴곡시험(flexure test)에서 최대 인장 응력을 하단 부분이 집중적으로 받게 되고, 내부는 응력을 거의 받지 않게 되므로 재료의 강도 특성이 제대로 구현되기가 어렵다. 하지만, 공극과 보강재의 경사분포를 제어하면 시멘트 복합재의 경우 위치별로 받는 응력 수준에 따라 소재 특성을 국부적으로 강화하거나 경량화시킬 수 있게 된다. 즉, 굽힘 시험에서는 인장 강도가 높은 바닥층이 인장 응력을 견딜 수 있도록 설계하거나 압축 시험에서는 압축 강도가 높은 고밀도 층이 압축 응력을 견딜 수 있도록 설계하여 응력을 재분배할 수 있게 되는 것이다.

액정 엘라스토머(liquid elastomer)구조를 DIW 방식(Direct Ink Writing)으로 3D 프린팅하여 다양한 형태의 엑추에이터를 제작할 수 있는데, 프린팅 파라미터에 따라 경사 기능 구조를 설계하고 작동 거동(actuation behavior)과 기계적 성능 모두 제어할 수 있다 (그림 3-b).[12] 액정 메조겐 (liquid crystal mesogen) RM257과 사슬 연장제(chain extender) EDDET의 마이클 첨가 반응(Michael addition reaction)을 통해 제조한 프린팅 잉크를 사용하는데, 이때의 중합도는 이 두 물질의 공급 비율에 따라 제어할 수 있다. 가교되지 않은 액정 올리고머(liquid crystal oligomers)와 광 개시제가 포함된 잉크를 먼저 네마틱–등방성 상전이 온도(nematic-isotropic phase transition temperature)에 가깝게 가열한 후 노즐을 통해 필라멘트 형태로 압출한다. 액정 메조겐은 프린팅 경로를 따라 전단 및 신장 흐름에 의해 배열되는데, 이때 필라멘트 내부 코어는 외부 셸보다 느리게 냉각되어 메조겐 배열 정도가 서로 다른 코어–셸(core-shell) 구조를 갖게 된다. 코어와 셸의 크기 비율뿐만 아니라, 프린팅 온도, 노즐과 빌드 플레이트 사이의 간격, 노즐의 내경 등을 조절하여 필라멘트의 열역학적 거동을 제어할 수 있다. 이처럼 경사 기능 액정 엘라스토머 기반 액추에이터를 제작하면, 모듈러스가 크게 다른 소재 간의 계면 근처에서 발생하는 응력 집중 현상을 완화할 수 있다.

4. 분말 베드 용융 방식 (Powder Bed Fusion)

분말 베드 용융 방식은 레이저를 사용하여 베드 상의 분말을 선택적으로 용융시키며 한 층씩 쌓아가는 과정을 반복하여 최종산물을 생산해내는 방식이다. 이러한 방식에서는 주로 레이저의 에너지 밀도(enegry density)를 제어하거나 특수한 구조체 디자인 설계를 적용하여 경사기능재료를 제조하는 연구가 진행되어 왔다 (그림 4).[13] 분말 베드 용융 방식 중 하나인 SLM 방식(Selective Laser Melting)은 수술용 임플란트, 자동차 경량 소재, 항공 우주 소재 분야 등에서 다공성 구조물을 제조하는 데

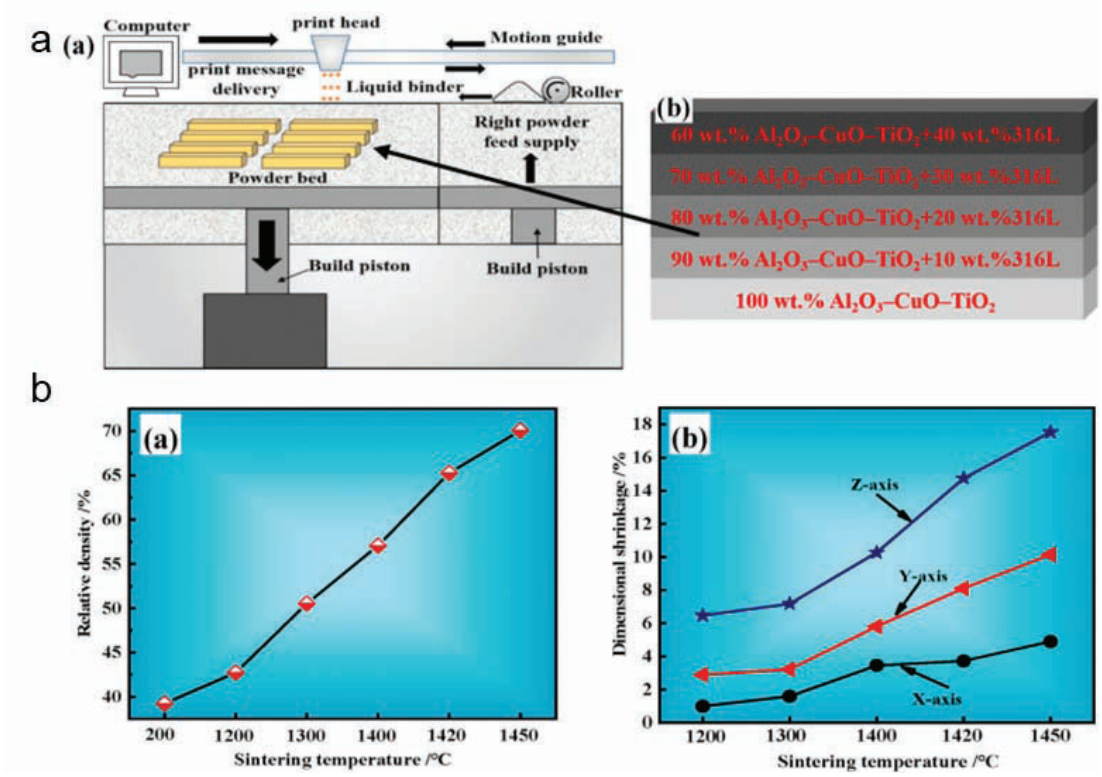


[그림 4] a 균일 격자 구조와 경사기능재료 기반 격자 구조에 대한 CAD 설계. b 균일 격자 구조와 경사기능재료 기반 격자 구조에 대한 현미경 이미지 (Mater. Sci. Eng. A 2016, 670, 264–274).

에 적용되는 3D 프린팅 기술로서, 경사기능재료 제조 기술은 고도의 맞춤형 성능을 갖는 차세대 경량 소재 및 부품 설계 분야에 효과적으로 적용될 수 있다. 예를 들어, 기존 SLM 방식으로 출력한 알루미늄 기반 격자 구조체는 취성파괴거동을 쉽게 보이는데, 경사기능재료로 제조하면 기존의 재료보다 더 우수한 기계적 성능을 확보할 수 있다. 상단에서 하단으로 연속적인 밀도 경사를 갖도록 제조된 알루미늄 경사기능재료에 수직 방향으로 하중을 가하면, 상대밀도가 가장 낮은 상단 층부터 상대밀도가 가장 높은 하단 층으로 순차적으로 붕괴하는 거동을 보이게 된다. 또한, 순간적으로 크게 발생하는 강도 저하를 방지할 수 있게 되어 기존 구조의 압축 붕괴에서 흔히 나타나는 대각선 방향의 전단 밴드(diagonal shear band) 현상도 제거할 수 있다.

5. 바인더 분사 방식 (Binder Jetting)

바인더 분사 방식은 일반적으로 잉크젯 헤드에서 액체의 유기 또는 무기 바인더를 분사하여 베드 상의 분말 입자들을 선택적으로 결합시키는 원리를 이용한다. 하나의 레이어가 완성되면 그 위에 새로운 분말 레이어를 쌓고 바인더를 분사하는 과정을 반복하며 최종산물을 생산해내는 방식으로, 사용한 소재와 응용 분야에 따라 후처리 과정을 거치기도 한다. 분말 형태의 금속, 세라믹 그리고 고분자 등의 여러 가지 재료를 적용할 수 있다는 장점이 있어서 다양한 분야에 걸쳐 연구가 진행되고 있다 (그림 5).[14] Al_2O_3 세라믹에 316L 스테인리스 스틸의 첨가 비율을 연속적으로 제어하여 설계하면 재료의 인성을 효과적으로 높여 우수한 기계적 특성을 확보할 수 있다. (그림 4-2). Al_2O_3 세라믹은 낮은 밀도, 높은 경도, 우수한 내식성 및 내마모성 등의 장점이 있지만 높은 취성으로 인하여 내충격성이 낮다는 단점이 있어, 인성과 내산화성이 우수한 316L 스테인리스 스틸 소재를 첨가하여 이러한 단점을 보완할 수 있게 되었다. 우수한 기계적 성능을 바탕으로 최근에는 원자로의 부식방지 케이스나 고온의 초음속 엔진의 부품과 같은 극한 환경에서의 사용을 위하여 경사기능재료의 형태로 연구가 진행되어왔다. 예를 들어, 경사기능재료의 하



[그림 5] a 바인더 분사 방식의 시스템과 경사기능재료에 대한 모식도. b 경사기능재료의 상대밀도와 수축률 (Ceramics International 2023)

단에서 상단으로 갈수록 Al_2O_3 세라믹 분말에 CuO/TiO_2 소결 보조제가 혼합된 분말과 316L 스테인리스 스틸 분말의 조성비가 9:1에서 6:4가 되도록 구조를 설계한다. 제조된 경사기능재료는 고온 소결을 통한 후처리 과정을 거치는데, 소결 온도가 증가할수록 높은 상대밀도 값을 갖게 되고 굽힘강도(bending strength) 또한 향상될 수 있다.

맺음말

지금까지 3D 프린팅에 적용 가능한 경사기능재료에 대해 알아보았다. 경사기능재료는 하나의 구조체 내에 재료의 조성과 특성을 연속적으로 변화시켜, 국부적으로 맞춤화된 특성을 갖는 재료로 정의할 수 있다. 경사기능재료의 3D 프린팅을 통하여 여러 재료로 구성된 단일 구조체를 제조할 수 있어 복합소재 기반 구조체의 설계가 용이하다. 또한, 불연속적인 특성을 갖는 소재의 계면에서 발생할 수 있는 박리 및 크랙 현상을 막아 우수한 기계적 특성을 확보할 수 있다. 확보된 우수한 기계적 성능을 목적과 응용 분야에 따라 국부적으로 제어하여 하나의 구조체 내에 두 가지 이상의 특성을 부여하고, 각 위치에서 최대의 성능을 끌어낼 수 있다는 점에서 3D 프린팅 연구개발

가치가 상당히 높은 재료다. 하지만, 3D 프린팅으로 경사기능재료의 정확한 디자인 구현을 이루기 위해선 해결해야 할 문제점이 있다.[6] 첫 번째, 단일 재료가 아닌 다양한 재료를 사용하여 복잡한 조성비를 갖는 재료로서 미세구조까지 매우 정밀하게 분포를 분석하고 제어할 수 있어야 한다. 두 번째, 설계한 경사기능재료를 재출력할 때마다 동일한 조성과 성능을 갖도록 하는 3D 프린팅 가이드라인이 정확히 없는 상황이다. 이를 개선하고 고도화된 경사기능재료를 제조하기 위해서는 재료 공학, 항공우주산업, 광학, 야금학 등 여러 분야를 아우르며 융복합적인 접근하기 위한 포괄적인 노력이 필요하다. 이러한 노력을 바탕으로 경사기능재료의 3D 프린팅 관련 시뮬레이션을 진행할 수 있어야 하며, 소재와 설계에 따른 경사기능재료의 성능을 정확히 예측할 수 있는 이론 모델과 소프트웨어에 관한 연구가 함께 진행되어야 할 것이다. 이에 본 저자는 경사기능재료 제조를 위한 3D 프린팅 기술의 발전이 곧 산업계 전체에서 나타나는 복합소재 제조 기술의 고도화를 달성하는 데에 중요한 역할을 할 것이라 기대한다.

참고문헌

[1] Dawson C, Vincent J F V and Rocca A-M 1997 How pine cones open Nature **390** 668

[2] Song K, Chang S-S, Roper M, Kim H and Lee S J 2017 A biologically-inspired symmetric bidirectional switch PLOS ONE **12** e0169856

[3] Zhu Q, Jin Y, Wang W, Sun G and Wang D 2019 Bioinspired smart moisture actuators based on nanoscale cellulose materials and porous, hydrophilic evoh nanofibrous membranes ACS Applied Materials & Interfaces **11** 1440-8

[4] Lin C-Y and Kang J-H 2021 Mechanical properties of compact bone defined by the stress-strain curve measured using uniaxial tensile test: A concise review and practical guide Materials **14** 4224

[5] Niino M, Hirai T and Watanabe R 1987 Functionally gradient materials. Journal of the Japan Society for Composite Materials **13** 257-64

[6] Li Y, Feng Z, Hao L, Huang L, Xin C, Wang Y, Bilotti E, Essa K, Zhang H, Li Z, et al. 2020 A review on functionally graded materials and structures via additive manufacturing: From multi-scale design to versatile functional properties Advanced Materials Technologies **5** 1900981

[7] Loh G H, Pei E, Harrison D and Monzón M D 2018 An overview of functionally graded additive manufacturing Additive Manufacturing **23** 34-44

[8] Peterson G I, Schwartz J J, Zhang D, Weiss B M, Ganter M A, Storti D W and Boydston A J 2016 Production of materials with spatially-controlled cross-link density via vat photopolymerization ACS Applied Materials & Interfaces **8** 29037-43

[9] Kuang X, Wu J, Chen K, Zhao Z, Ding Z, Hu F, Fang D and Qi H J 2019 Grayscale digital light processing 3d printing for highly functionally graded materials Science Advances **5** eaav5790

[10] Bartlett N W, Tolley M T, Overvelde J T B, Weaver J C, Mosadegh B, Bertoldi K, Whitesides G M and Wood R J 2015 A 3d-printed, functionally graded soft robot powered by combustion Science **349** 161-5

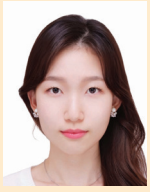
[11] Geng Z, Pan H, Zuo W and She W 2022 Functionally graded lightweight cement-based composites with outstanding mechanical performances via additive manufacturing Additive Manufacturing **56** 102911

[12] Wang Z, Wang Z, Zheng Y, He Q, Wang Y and Cai S 2020 Three-dimensional printing of functionally graded liquid crystal elastomer Science Advances **6** eabc0034

[13] Maskery I, Aboulkhair N T, Aremu A O, Tuck C J, Ashcroft I A, Wildman R D and Hague R J M 2016 A mechanical property evaluation of graded density al-si10-mg lattice structures manufactured by selective laser melting Materials Science and Engineering: A **670** 264-74

[14] Zhao W, Liu W, Wu J, Wei Q and Ye C 2023 316l-toughened porous al2o3-based ceramic functionally graded materials using binder jetting Ceramics International

조 수 영



2015–2019 건국대학교
유기나노시스템공학과 학사
2019–현재 연세대학교
화공생명공학과 석박사통합과정

조 정 호

2001 서강대학교 화학공학과 학사
2006 POSTECH 화학공학과 석사, 박사
2008 숭실대학교
유기신소재 파이버공학과 조교수
2012 성균관대학교
나노공학과 부교수, 교수
2019–현재 연세대학교 화공생명공학과 교수