(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0065143
(43) 공개일자 2022년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08K 3/34* (2006.01) *B29C 64/165* (2017.01)
*B33Y 40/00* (2020.01) *B33Y 70/10* (2020.01)
*C08K 9/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C08K 3/34* (2013.01)
*B29C 64/165* (2017.08)
(21) 출원번호 10-2020-0151157
(22) 출원일자 2020년11월12일
심사청구일자 2020년11월12일

(71) 출원인
**한국재료연구원**
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
**윤희숙**
경상남도 창원시 진해구 경화동 1165-2 The Avenue
**박홍현**
경상남도 창원시 성산구 가음동
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**이원희**

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법 및 이를 이용한 운모를 포함하는 조형물의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명의 목적은 운모, 특히 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법 및 이를 이용한 운모, 특히 일라이트를 포함하는 조형물의 제조방법을 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 운모 원료를 분말화하는 단계; 및 상기 분말화된 운모 원료를 광중합용 레진에 혼합하여 광중합용 혼합물을 제조하는 단계;를 포함하는 운모를

(뒷면에 계속)

*대 표 도* - 도6



포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법과, 상기의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 광중합용 혼합물을 3D 프린터에 도입하여 조형물을 조형하는 단계; 및 조형된 조형물을 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 중금속과 유동가스 흡착력이 우수하고, 원적외선 방사율이 높으며, 음이온을 발생하고, 항균 및 항바이러스 특성이 우수한 운모, 특히 일라이트를 이용하여 예를 들어, 3차원 적층조형과 같은 방법에 적용할 수 있는 광중합용 조성물을 제조할 수 있고, 이를 이용하여 상기의 특성을 갖는 운모를 포함하는 조형물을 제조할 수 있어, 다양한 분야의 필요성에 따라 운모의 우수한 특성을 갖는 조형물을 제공할 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류
*B29C 64/314* (2017.08)
*B33Y 40/00* (2013.01)
*B33Y 70/00* (2013.01)
*C08J 3/20* (2013.01)
*C08K 9/02* (2013.01)

(72) 발명자
**최영진**
경상남도 창원시 성산구 상남로 35 (상남동)

**시누오 장**
창원시 성산구 창원대로 797

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 1711120189 |
| 과제번호 | PNK7050 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 국가과학기술연구회 |
| 연구사업명 | 재료연구소연구운영비지원(R&D)(주요사업비) |
| 연구과제명 | 생체 세라믹기반 세포 적층조형기술(1/5) |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 한국기계연구원 부설 재료연구소 |
| 연구기간 | 2020.01.01 ~ 2020.12.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

운모 원료를 분말화하는 단계; 및

상기 분말화된 운모 원료를 광중합용 레진에 혼합하여 광중합용 혼합물을 제조하는 단계;

를 포함하는 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 분말화된 운모 원료는 총 혼합물의 부피 대비 50 부피%까지 광중합용 레진에 혼합되는 것을 특징으로 하는 광중합용 혼합물의 제조방법

### 청구항 3

제1항에 있어서, 분말화된 운모 원료를 광중합용 레진에 혼합하기 전에, 분말화된 운모 원료에 분산제를 도포하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 분말화된 운모를 광중합용 레진에 혼합하기 전에, 분말화된 운모를 산처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 운모 원료를 분말화하는 단계는 운모 원료를 분쇄하고 분채하는 단계를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서, 분말화된 운모 원료에 분산제를 도포한 후, 건조, 재분쇄 및 분채하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법.

### 청구항 7

제1항의 방법으로 제조되고, 운모 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합용 혼합물.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 광중합용 혼합물은 운모 원료를 총 혼합물의 부피 대비 50 부피%까지 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합용 혼합물.

**청구항 9**

제1항의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 광중합용 혼합물을 3D 프린터에 도입하여 조형물을 조형하는 단계; 및

조형된 조형물을 소결하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 운모는 산처리된 운모인 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물의 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 상기 운모는 백색 일라이트인 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물의 제조방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 상기 소결은 1000 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물의 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 소결은 950 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물의 제조방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서, 상기 운모는 황색 일라이트이고, 소결하는 단계는 1000 ℃ 초과의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물의 제조방법.

**청구항 15**

제9항의 방법으로 제조되고, 흑체 대비 원적외선 방사율이 91 % 이상인 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 운모를 포함하는 조형물은 멸균력이 80 % 이상인 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 운모 특히, 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법, 이에 의하여 제조되는 운모, 특히 일

라이트를 포함하는 광중합용 혼합물, 이를 이용한 운모 특히, 일라이트를 포함하는 조형물의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 운모 특히, 일라이트를 포함하는 조형물에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0003] 운모 (mica)는 수화 알루미늄 필로규산염에 속하는 광물군으로 Biotite ($K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)$), Lepidolite ($K(Li,Al)_{2-3}(AlSi_3O_{10})(O,OH,F)_2$), Muscovite ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$),Phlogopite($KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), Zinnwaldite ($K(LiFeAl)(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$), Illite Sericite ($K_{0.8-0.9}(Al,Mg,Fe)_2(AlSi)_4O_{10}(OH)_2$) 등이 있으며 절연성, 단열효과 및 경량의 특성 등으로 다양한 산업분야에서 적용되고 있다.특히, 일라이트는 산업용 운모의 주된 광물상인 백운모 (muscovite)의 점토상광물로 간주되며 견운모질 납석 (sericitic pyrophyllite)로 취급되기도 한다. 층상 구조인 일라이트는 우수한 흡착거동이 보고되고 있으며 이때 흡착은 평면부(Planar site)와 풍화된 모서리부위(FES, Frayed Edge Site) 2개의 위치에서 일어난다고 알려져 있다. 이 중 풍화된 모서리부위(FES)는 일라이트 광물 결정의 가장자리가 풍화되었을 때 생성되며, 저농도에서 세슘과 같은 중금속을 잘 흡착하는 특성을 가진다. FES의 양 (빈도와 범위)은 일라이트의 풍화 정도에 따라 달라질 수 있으며, 저농도 세슘의 흡착력과 양의 상관성을 나타낸다(Rajec et al., Clays and Clay Minerals. 1999,47(6), 755-760).

[0005] 이와 같이 일라이트는 중금속 흡착 능력이 우수할 뿐만 아니라, 유독가스의 흡착 능력도 우수하고, 원적외선 방사 능력, 음이온 발생 능력, 항균 및 항바이러스 능력이 우수하여 다양한 응용분야에 적용될 수 있는 물질이다.

[0007] 국내의 경우 충청북도 영동군에 전국 최대 규모의 양으로 일라이트가 매장된 것으로 알려져 있고, 이에 충청북도는 영동군과 함께 일라이트를 산업용으로 활용하여 고부가가치를 창출하는 사업을 이미 다양하게 추진 중에 있다. 구체적으로 영동군은 일라이트의 매장량으로 수백톤에서 약 5억 톤까지로 추정하고 있다.

[0009] 현재까지 일라이트는 요업원료와 가축사료 첨가물, 토양 개량제, 비누 등의 생활용품으로 소량 사용되어 왔고, 현재 추진 중인 활용 분야로는 의료용품 및 뷰티케어 용품 등의 분야가 연구되고 있다.

[0011] 예를 들어, 국내공개특허 제10-2020-0107011호는 일라이트를 이용한 보차도용 블록을 개시하고 있고, 구체적으로는 블록본체(100); 상기 블록본체(100) 상부에 포설되는 일라이트 분말이 포함된 표면층(200);을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 일라이트를 이용한 보차도용 블록을 개시하고 있다. 그러나, 상기 기술은 블록 본체 상에 단순히 일라이트 분말이 포함된 표면층을 형성하는 기술이고, 표면층은 결합재와 일라이트를 포함하는 혼합골재로 이루어진다.

[0013] 또한, 국내등록특허 제10-1337385호는 일라이트 보드 제작방법 및 그에 따른 일라이트 보드를 개시하고 있고, 구체적으로는 일라이트 분말 및 점토분말을 각각 제조하는 분말제조 단계(S10); 상기 일라이트 분말 및 점토 분말을 1:1의 중량 비율로 혼합하여 분말혼합물을 제조하는 혼합단계(S20); 상기 분말혼합물을 프레스 장치의 성형틀에 넣은 후 압력을 가하여 성형물을 형성시키는 성형단계(S40); 상기 성형물의 수분 함량이 0 중량% ~ 2 중량%가 되도록 150℃ ~ 250℃에서 적어도 30분 이상 건조시키는 건조단계(S50); 상기 건조된 성형물을 800℃ ~ 1200℃의 가마에서 가열시키는 소성단계(S60)를 포함하는 일라이트 보드 제작방법을 개시하고 있다.

[0015] 또한, 대한민국 공개특허 제 10-2019-0074871호는 기능성 물질이 담지된 일라이트 입자 및 이의 제조방법을, 대한민국 공개특허 제10-2013-0024299호는 일라이트 복합기능성 분체를 함유한 고 보습 파우더 타입 색조 화장료 조성물을, 대한민국 등록특허 제10-1962934호는 일라이트 성분이 함유된 항균기능성 용기에 관하여 개시하고 있다.

[0017] 하지만 상기 모든 특허는 일라이트 분말 자체에 관한 것이거나 혹은 성형을 위하여 점토와 같은 타원료에 소량의 일라이트를 혼합하여 사용하는 방법을 취하고 있다.

[0019] 한편, 3D프린팅 기술은 필요한 3차원의 형상을 2차원으로 미분한 구조를 한층씩 쌓아 올려 3차원 형상을 만들어 내는 기술로 최근 세라믹 소재를 적용한 3D프린팅 기술이 다수 보고되고 있다. 세라믹의 경우 경질성을 가지나 취성을 함께 가지는 이유로 복잡한 3차원 형상 제어가 불가하고 이에 따라 적용 가능한 산업분야에 큰 제한이 있었다. 3D프린팅은 이러한 세라믹의 성형 한계를 크게 극복할 수 있으며, 일라이트를 포함한 운모 소재를 3D프린팅 가능하도록 기술이 확보될 수 있다면 운모의 특성을 극대화한 다양한 신산업군 창출이 가능할 것으로 기대된다.

[0021] 대한민국 공개특허 제10-2016-0059724호에서는 백운모, 견운모 및 일라이트를 포함한 3D프린터용 필라멘트 조성물 제조방법을 제시하고 있으나, Fused Deposition Modeling (FDM)방식 즉, 열에 의해 녹는 열가소성 수지 내에 무기물을 5~20질량% 포함한 조성물을 제시하고 있으며 20wt% 이상을 넘을 경우 3D프린터용 필라멘트 조성물의 기계적 물성이 저하되어 사용이 어려움을 제시하고 있다. 한편, FDM방식의 3D프린팅 기법은 노즐의 크기에 따라 구조체 정밀도가 정해져 표면거칠기가 큰 편이고 구조정밀도가 낮아 산업용 부품을 생산함에 있어 한계가 있다. 또한, 20wt% 이하의 무기물을 함량한 구조물은 레진 내 포함되어 분말 자체의 기능성은 유도할 수 있으나 세라믹화 하기 위해 필요한 탈지와 소결공정을 거치게 되면 그 형상을 유지할 수 없으므로 세라믹화 하기 어려운 한계가 있다.

[0023] 국제출원특허 제 PCT/US2017/066086은 상기 특허와 같이 열로 녹인 필라멘트를 쌓아 3차원 형상을 만드는 FDM방법으로 플라스틱 부품의 인터-로드 접착 및 융합의 개선방법에 대하여 제시하고 있다. 조성물의 비열을 감소시키기 위해 광물첨가제를 첨가하며 첨가 가능한 무기물을 다수 언급하고 있으며 일라이트를 포함하고 있다. 하지만, 해결하고자 하는 기술은 플라스틱 부품의 인터-로드 접착과 융합으로 후처리하여 세라믹 소결체화 하는 기술에 대한 언급이 없으며, FDM방식의 낮은 구조정밀도 구현성은 극복할 수 없다.

[0025] 한편, 다양한 세라믹 3D프린팅 방법 중 가장 우수한 구조정밀도와 고강도 물성을 구현할 수 있는 방법에는 빛에 의하여 경화되는 광경화성 레진 내에 세라믹 분말을 균일하게 혼합시켜 필라멘트가 아닌 슬러리 상태의 소재를 만들고 이 세라믹-광경화레진 슬러리를 이용하여 빛에 의해 2차원 구조체를 경화시키고 한층씩 쌓아올려 3차원 구조물을 제작하는 광경화형 세라믹 3D프린팅 방식이 대표적이다. 하지만, 광경화형 3D프린팅 방법은 빛에 의해 경화를 유도하므로 첨가되는 세라믹의 특성 즉, 밀도, 굴절률, 광흡수률 및 색깔 등에 따라 광경화 가능성이 상이하며, 운모 특히 일라이트와 같이 진한 색깔을 나타내는 소재를 사용할 경우 광흡수성 때문에 광경화를 유도하기 어려워 광경화성을 향상시키는 세라믹 슬러리 제조기술이 필요하다. 또한, 3D프린팅된 구조물을 균열이나 뒤틀림, 깨짐없이 소결하여 최종 세라믹화하는 기술 또한 소재에 따라 개발되어져야 한다.

[0027] 이에 본 발명의 발명자들은 다양한 효과를 갖는 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 제조하되, 3D 프린터를 이용한 광중합 공정에 사용되기에 적절한 광중합용 혼합물을 연구하여 본 발명을 완성하게 되었다.

## *선행기술문헌*

### *특허문헌*

[0029] (특허문헌 0001) 국내공개특허 제10-2020-0107011호

(특허문헌 0002) 국내등록특허 제10-1337385호

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제 10-2019-0074871호

(특허문헌 0004) 대한민국 공개특허 제10-2013-0024299호

(특허문헌 0005) 대한민국 등록특허 제10-1962934호

(특허문헌 0006) 대한민국 공개특허 제10-2016-0059724호

(특허문헌 0007) 국제출원특허 PCT/US2017/066086

### *비특허문헌*

[0030] (비특허문헌 0001) Rajec et al., Clays and Clay Minerals. 1999,47(6), 755-760

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0031] 본 발명의 목적은 운모 특히, 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법을 제공하는데 있다. 본 발명의 다른 목적은 이에 의하여 제조되는 운모 특히, 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 이를 이용한 운모 특히, 일라이트를 포함하는 조형물의 제조방법을 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 이에 의하여 제조되는 운모 특히, 일라이트를 포함하는 조형물을 제공하는데 있다.

### *과제의 해결 수단*

[0033] 이를 위하여 본 발명은

[0034] 운모 원료를 분말화하는 단계; 및

[0035] 상기 분말화된 운모 원료를 광중합용 레진에 혼합하여 광중합용 혼합물을 제조하는 단계;

[0036] 를 포함하는 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법을 제공하고, 이에 의하여 제조되고, 운모 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합용 혼합물을 제공한다.

[0038] 또한, 본 발명은

[0039] 상기의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 광중합용 혼합물을 3D 프린터에 도입하여 조형물을 조형하는 단계; 및

[0040] 조형된 조형물을 소결하는 단계;

[0041] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물의 제조방법을 제공하고, 이에 의하여 제조되고, 흑체 대비 원적외선 방사율이 91 % 이상인 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물을 제공한다.

### *발명의 효과*

[0043] 본 발명에 따르면, 절연특성이 우수한 운모, 그 중 특히 중금속과 유동가스 흡착력이 우수하고, 원적외선 방사율이 높으며, 음이온을 발생하고, 항균 및 항바이러스 특성이 우수한 일라이트를 이용하여 예를 들어, 3차원 적층조형과 같은 방법에 적용할 수 있는 광중합용 조성물을 제조할 수 있고, 이를 이용하여 상기의 특성을 갖는 운모 특히, 일라이트를 포함하는 복잡한 3차원 형상을 가지는 조형물을 제조할 수 있어, 다양한 분야의 필요성에 따라 운모 특히, 일라이트의 우수한 특성을 갖는 조형물을 제공할 수 있는 효과가 있다.

### *도면의 간단한 설명*

[0045] 도 1은 본 발명에서 사용되는 일라이트의 분쇄후 입자 크기 및 분포를 보여주는 사진 및 그래프이고,

도 2는 일라이트의 함량에 따른 혼합물의 점도를 보여주는 그래프이고,

도 3은 일라이트의 종류에 따른 광경화도를 보여주는 그래프이고,

도 4는 산처리에 따른 광경화도의 변화를 보여주는 그래프이고,

도 5는 황색 일라이트를 사용하여 본 발명의 방법으로 제조된 조형체의 사진이고,

도 6은 백색 일라이트를 사용하여 본 발명의 방법으로 제조된 조형체의 사진이고,

도 7은 열처리 온도에서 일라이트의 결정상 변화를 보여주는 XRD 그래프이고,

도 8은 소결 온도에 따른 조형물의 수축정도를 보여주는 사진 및 그래프이고,

도 9는 소결 온도에 따른 소결체 밀도의 변화를 보여주는 그래프이고,

도 10은 소결 온도에 따른 소결체의 형상 변화를 보여주는 사진고, 기계적 강도를 보여주는 그래프이고,

도 11은 본 발명의 방법으로 제조된 조형체의 원적외성 방사율을 보여주는 표이고,

도 12는 본 발명의 방법으로 제조된 조형체의 항균특성을 보여주는 그래프이고,

도 13은 본 발명의 방법으로 제조된 조형체의 형상 안정성을 보여주는 사진이고,

도 14는 본 발명에서 사용되는 무스코바이트의 분쇄 전후 입자 크기 및 분포를 보여주는 사진 및 그래프이고,

도 15는 본 발명에서 사용되는 무스코바이트의 분쇄 전후 슬러리 상태 및 도포성을 보여주는 사진이고,

도 16은 분산제 함량에 따른 혼합물의 점도변화를 보여주는 그래프이고,

도 17은 무스코바이트 함량에 따른 점도변화를 보여주는 그래프이고,

도 18은 무스코바이트를 포함하는 혼합물의 광경화도를 보여주는 그래프이고,

도 19는 무스코바이트를 사용하여 본 발명의 방법으로 제조된 조형체의 사진이고,

도 20은 황색 일라이트를 포함하는 소결체의 소결 온도에 따른 상대밀도 및 기계적 강도를 보여주는 그래프이고,

도 21은 백색 일라이트를 포함하는 소결체의 소결 온도에 따른 상대밀도 및 기계적 강도를 보여주는 그래프이고,

도 22는 황색 일라이트를 사용하는 경우 소결 온도에 따른 표면 상태를 보여주는 SEM 사진이고, 및

도 23은 백색 일라이트를 사용하는 경우 소결 온도에 따른 표면 상태를 보여주는 SEM 사진이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0046] 본 발명은

[0047] 운모 원료를 분말화하는 단계; 및

[0048] 상기 분말화된 운모 원료를 광중합용 레진에 혼합하여 광중합용 혼합물을 제조하는 단계;

[0049] 를 포함하는 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법을 제공한다.

[0051] 이하, 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0053] 본 발명의 제조방법은 운모 원료를 분말화하는 단계를 포함한다.

[0055] 본 발명에서 사용되는 원료는 운모, 예를 들어 일라이트를 포함하는 원료로, 지금까지는 일라이트의 흡착성, 항균성 등 유익한 특성에도 불구하고, 도기, 타일 등의 적용분야에만 적용되었다. 이와 같은 운모, 예를 들어 일라이트를 포함하는 원료를 다양한 형태로 조형하여, 다양한 적용분야에 적용하기 위해서는 이를 포함하는 광

중합용 혼합물을 제조하여, 이를 이용하여 예를 들어 3D 프린터를 통하여 3차원 조형을 수행할 수 있는데, 이와 같은 공정에 운모 원료를 적용하기 위해서는 우선, 운모 원료를 분말화하는 단계를 수행하여야 한다. 분말화된 운모 원료는 다음 단계에서, 광중합용 레진에 혼합되어, 광중합용 혼합물이 제조된다.

[0057] 본 발명의 제조방법은 분말화된 운모 원료에 분산제를 도포하는 단계를 더 포함할 수 있다. 분말화된 운모 원료에 분산제를 도포함으로써, 이후에 광중합용 레진에 혼합될 때, 균일하게 혼합될 수 있으며, 이와 같은 효과를 얻을 수 있다면, 특정 분산제의 종류 및 특정 분산제의 함량으로 한정될 필요는 없다.

[0059] 한편, 본 발명의 제조방법은 분말화된 운모 원료에 대하여 광중합용 레진에 혼합 전에, 산처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 광중합용 혼합물은 예를 들어 3D 프린터 등에서 광에 의하여 경화됨으로써 조형물의 형상을 유지하게 되기 때문에, 광중합용 혼합물의 경우 광경화도 특성이 매우 중요하다. 운모, 예를 들어 일라이트의 경우 산화철 성분이 함유되어 있을 수 있고, 그 함량이 많을 경우, 특유의 붉은색 때문에, 광중합용 혼합물의 광경화도를 저하시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 제조방법에서는 분말화된 운모 원료에 대하여 산처리를 수행하여 분말화된 원료 내의 산화철 함량을 저감시켜, 결과적으로는 광중합용 혼합물의 광경화도가 저하시키는 것을 예방할 수 있는 효과가 있다.

[0061] 이때, 산처리는 예를 들어, 1M 농도의 HCl을 이용하여 80 ℃에서 2 시간동안 수행될 수 있고, 원료의 양, 저감시켜야 하는 산화철의 함량 등을 고려하여, 산처리의 조건은 적절한 범위에서 조절될 수 있다.

[0063] 본 발명의 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법 중 운모 원료를 분말화하는 단계는 운모 원료를 분쇄하고, 분채하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다. 운모를 포함하는 광중합용 혼합물을 제조하기 위해서는 운모 원료를 분말화하고, 이를 광중합용 레진에 혼합하여야 하는데, 이때 운모 원료를 분말화하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어, 운모 원료를 분쇄하고, 이를 분채하는 단계를 포함함으로써, 균일한 입경의 운모 원료 분말을 얻을 수 있으나, 반드시 이와 같은 방법으로 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0065] 본 발명의 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법은 운모 원료에 분산제를 도포한 후, 건조, 재분쇄 및 분채하는 단계를 더 포함할 수 있다. 분말화된 원료에 분산제를 도포함에 따라, 분말들이 응집되고, 습윤화될 수 있으므로, 분산제 도포 후에, 이를 건조시키고, 재분쇄한 후, 분채하는 단계를 더 포함하여, 균일한 입도의 분말을 형성할 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 운모를 포함하는 광중합용 혼합물의 제조방법은 상기 방법으로 운모 원료를 분말화하는 단계를 수행한 후, 상기 분말화된 운모 원료를 광중합용 레진에 혼합하여 광중합용 혼합물을 제조하는 단계를 포함한다. 운모 분말은 그 자체로는 광경화를 통하여 조형물을 조형할 수 없기 때문에, 운모 분말을 광중합용 레진에 혼합하는 단계가 필요하다. 이때, 바람직하게는 분말화된 운모 원료를 총 혼합물의 부피 대비 50 부피%까지 광중합용 레진에 혼합하여 광중합용 혼합물을 제조하게 된다. 광중합용 혼합물은 예를 들어 3D 프린터와 같은 조형장치에 도입되게 되고, 3D 프린터와 같은 조형장치의 경우 원료의 점도가 프린팅 품질에 매우 중요한 영향을 미치게 되는데, 분말화된 운모 원료를 50 부피%를 초과하여 광중합용 레진에 도입하는 경우, 혼합물의 점도가 급격하게 증가하기 때문에, 광중합용 혼합물로서 사용할 수 없게 되는 문제점이 있다.

[0069] 본 발명의 제조방법에 따르면, 3D 프린터 등과 같은 조형장치에 사용될 수 있는 광중합용 혼합물을 제조하되, 언급된 바와 같은 유용한 특성을 갖는 운모, 예를 들어 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 제조할 수 있게 되어, 다양한 응용분야에 적용할 수 있는 장점이 있다.

[0071] 또한, 본 발명은 상기한 바와 같은 방법으로 제조되고, 운모 원료를 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합용 혼

합물을 제공한다. 운모, 특히 일라이트는 중금속 흡착, 원적외선 방사, 음이온 발생, 항균 및 항바이러스 등 다양한 장점을 갖고 있는 재료이나, 이를 광중합용 재료로 적용한 바가 없고, 특히, 운모, 특히 일라이트는 광중합용 혼합물의 점도를 증가시켜, 광중합용 재료로 사용되기에 적절하지 않은 문제점이 있다. 이에 본 발명은 운모 재료를 분말화하여 광중합용 레진에 혼합하는 방법으로 광중합용 혼합물을 제조하되, 바람직하게는 총 혼합물의 부피 대비 50 부피%까지의 운모 원료를 포함하는 광중합용 혼합물을 제공한다. 본 발명에 따른 광중합용 혼합물은 운모 원료를 포함함으로써, 언급된 바와 같은 운모, 특히 일라이트의 장점을 가질 뿐만 아니라, 총 혼합물 부피 대비 50 부피%까지만 운모 원료를 포함함으로써, 혼합물의 점도가 크게 증가하는 것을 억제하여, 본 발명에 따른 광중합용 혼합물은 예를 들어 3D 프린팅과 같은 공정에 적용되었을 때, 점도 문제로 조형물의 품질이 저하되는 것을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0073] 또한 본 발명은

[0074] 상기의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 광중합용 혼합물을 3D 프린터에 도입하여 조형물을 조형하는 단계; 및

[0075] 조형된 조형물을 소결하는 단계;

[0076] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물의 제조방법을 제공한다.

[0078] 이하, 본 발명의 조형물의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0080] 본 발명의 조형물의 제조방법 중 첫번째 단계는 본 발명의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 광중합용 혼합물을 3D 프린터에 도입하여 조형물을 조형하는 단계를 포함한다. 본 발명의 조형물을 조형하는 단계는 본 발명의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 광중합용 혼합물을 재료로 사용한다는 점에 특징이 있고, 재료를 3D 프린터에 도입하여 조형하는 것은 일반적인 3D 프린터에 재료를 도입하여 예를 들어 적층 조형 등의 방법으로 수행될 수 있다. 본 발명의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 광중합용 혼합물은 운모가 광중합용 레진에 균일하게 분산되어 있고, 뿐만 아니라, 혼합물의 점도가 적절하게 조절되어 있기 때문에, 조형물을 조형함에 있어 품질이 저하되는 것을 방지할 수 있는 장점이 있다.

[0082] 한편, 본 발명의 방법에서 3D 프린터에 도입되는 혼합물의 운모, 특히 일라이트는 산처리된 운모, 특히 일라이트일 수 있다. 운모, 특히 일라이트 중에는 산화철($Fe_2O_3$)이 고함량으로 포함되어 있는 일라이트가 존재하며, 이 경우, 일라이트가 붉은색을 띄게 되어, 3D 프린터에서 광경화시에 광경화도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 이에 본 발명의 방법에서 사용되는 광중합용 혼합물에 포함되는 운모는 산처리된 운모일 수 있고, 이와 같은 산처리에 의하여 운모에 포함되어 있는 산화철을 제거함으로써, 혼합물의 광경화도가 저하되는 것을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0084] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 혼합물에 포함되는 운모는 일라이트 특히 백색 일라이트일 수 있다. 일라이트는 그 색상에 따라 백색 일라이트, 황색 일라이트 등으로 구분되는데, 본 발명의 제조방법에서 사용되는 혼합물이 포함하는 운모가 백색 일라이트인 경우, 광경화도가 높아지게 되어, 다른 색의 일라이트를 포함하는 경우보다 유리할 수 있다.

[0086] 본 발명의 조형물의 제조방법은 3D 프린터를 통하여 조형물을 조형한 후, 경화를 완성하고, 조형물의 강도를 향상시키기 위하여 조형된 조형물을 소결하는 단계를 포함한다.

[0088] 이때 소결은 1000 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 950 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 1000 ℃ 초과의 온도에서 소결이 수행되는 경우, 운모의 결정상에 변화가 발생하는 문제점이 있고, 또한, 조형물의 수축율이 크게 증가하는 문제점이 있다. 특히, 소결을 950 ℃ 이하의 온도에서 수행하는

경우, 수축이 거의 발생하지 않는다는 점에서 더욱 바람직하다.

[0090] 한편, 본 발명의 조형물의 제조방법에서 사용되는 혼합물에 포함되는 운모가 황색 일라이트인 경우, 조형물을 소결하는 온도는 1000 ℃ 초과의 온도일 수 있으며, 황색 일라이트를 포함하는 혼합물을 사용하여 조형한 조형물에 대하여 1000 ℃를 초과하는 온도에서 소결을 수행하는 경우에는 소결체의 강도가 현저하게 증가하는 장점이 있다.

[0092] 본 발명에 따른 조형물의 제조방법은 중금속 및 유동가스의 흡착 능력, 원적외선의 방사능력, 음이온의 발생능력, 항균 및 항바이러스 능력을 갖는 운모, 특히 일라이트를 포함하는 혼합물을 사용하여 3D 프린터로 조형물을 조형하면서도, 조형물의 품질이 저하되는 것을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0094] 나아가, 본 발명은 본 발명의 제조방법으로 제조되고, 흑체 대비 원적외선 방사율이 91 % 이상인 것을 특징으로 하는 운모를 포함하는 조형물을 제공한다. 실제 본 발명의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 조형물은 흑체 대비 원적외선 방사율이 91 % 이상으로, 광중합용 레진에 분산시켜 광경화를 통하여 조형물을 조형하고, 소결하는 과정을 거침에도, 최초 운모 재료와 유사한 특성을 유지한다는 장점이 있고, 따라서, 본 발명의 제조방법으로 제조된 조형물은 운모 원료가 갖는 장점을 그대로 갖기 때문에, 다양한 적용분야에 적용될 수 있는 장점이 있다.

[0096] 특히, 본 발명의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 조형물은 멸균력이 80 %이기 때문에, 본 발명의 방법으로 제조된 운모를 포함하는 조형물을 특정 제품의 부품으로 사용하는 경우, 별도의 멸균처리를 할 필요가 없는 장점이 있다.

[0098] 이하 본 발명을 실험예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실험예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하는 것일 뿐, 이하의 기재에 의하여 본 발명이 청구하는 권리범위가 한정 해석되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0100] 이하에서 사용된 일라이트는 (주)용궁일라이트로부터 구입하였으며, 각각(황색 일라이트 및 백색 일라이트)의 성분은 다음 표와 같다.

표 1

[0102]

| 구분 | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | MgO | MnO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $P_2O_5$ | L.O.I. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 황색 | 52.01 | 30.53 | 2.30 | 0.46 | 0.25 | 0.01 | 0.01 | 0.43 | 7.26 | 0.02 | 4.49 |
| 백색 | 66.10 | 23.04 | 1.31 | 0.32 | 0.20 | 0.00 | 0.01 | 0.07 | 5.90 | 0.03 | 3.02 |

[0103] 일라이트의 주요성분(중량%)

표 2

[0105]

| 구분 | Li | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Sr | Cd | Pb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 황색 | 36.0 | 15.6 | 0.0 | 5.2 | 1.8 | 29.3 | 41.5 | 46.7 | 0.0 | 0.0 |
| 백색 | 36.8 | 13.0 | 0.0 | 3.9 | 7.8 | 25.3 | 26.8 | 48.2 | 0.0 | 0.0 |

[0106] 일라이트의 미량성분(ppm)

[0108] <실험예 1>

[0109] (주)용궁일라이트로부터 구입한 황색 일라이트와 백색 일라이트를 각각 볼밀링을 이용하여 분쇄하고, 입자의 크기 분포를 마이크로 입도분석기 (micro particle size analyzer)로 확인하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0111] 도 1에 따르면, 황색 일라이트와 백색 일라이트의 크기 분포도는 비교적 균일하며, 황색일라이트가 조금 더 작은 크기로 일정하게 분포되어있음을 알 수 있다.

[0113] <실험예 2>

[0114] 일라이트의 함량에 따른 광중합용 혼합물의 점도 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0116] (주)용궁일라이트로부터 구입한 백색 일라이트와 황색 일라이트를 총 혼합물 부피 대비 이하의 표 3과 같은 함량으로 광중합용 레진인 알킬레이트 계열의 모노머와 광개시제 혼합물에 도입하고, 공자전 믹서를 이용하여 균일화 단계를 거쳐 광중합용 혼합물을 제조하였다. 제조된 광중합용 혼합물에 대하여 점도측정기를 이용하여 각 혼합물의 점도를 측정하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 이때, 필요에 따라 황색일라이트의 경우 광경화성 증진을 위해 1M HCl (10wt%)에서 80 ℃, 2시간 산처리하였다.

*표 3*

[0118]

| | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 실시예4 | 실시예5 | 실시예6 | 실시예7 | 실시예8 | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 구분 | 황색 | 황색 | 백색 | 백색 | 백색 | 백색 | 백색 | 백색 | 황색 | 황색 | 백색 |
| 함량(부피%) | 45 | 50 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 51 |

[0120] 도 2에 따르면, 황색 일라이트와 백색 일라이트를 포함한 모든 경우에 있어서, 일라이트의 함량이 50 부피%를 초과하는 경우, 점도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있고, 따라서, 3D 프린터에 사용되는 목적을 갖는 본 발명의 광중합용 혼합물의 경우, 일라이트의 함량을 50 부피% 이하로 조절하는 것이 중요하다는 것을 확인할 수 있다.

[0122] <실험예 3>

[0123] 일라이트의 종류에 따른 광중합 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0125] (주)용궁 일라이트로부터 구입한 백색 일라이트와 적색 일라이트를 이용하여 분쇄, 분급, 광중합용 레진과의 균질 혼합의 공정을 거쳐 광중합용 혼합물을 제조하였고, 이를 소재 필름공급형 광경화형 3D프린터에 적용하여 10mW/$cm^2$의 광량의 조건으로 광경화를 수행하였으며, 시간별로 광경화되는 두께를 확인하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0127] 도 3에 따르면, 실제로 백색 일라이트를 포함하는 혼합물의 경우 황색 일라이트를 포함하는 혼합물보다 광경화가 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. 구체적으로 도 3에 따르면, 3초 빛 조사의 경우, 백색 일라이트를 포함하는 혼합물의 경우 이미 광경화가 진행되나, 황색 일라이트를 포함하는 혼합물의 경우, 광경화가 일어나지 않

는다는 것을 확인할 수 있다.

[0129] <실험예 4>

[0130] 황색 일라이트를 포함하는 혼합물에 대한 산처리의 효과를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0131] 분쇄, 분급한 일라이트를 1M의 HCl (10wt%)에 담그어 80 ° C, 2시간 처리하고, 필터링을 통해 분말을 회수 후 증류수로 여러 번 반복 세척 후 건조하였다.

[0133] 도 4에 따르면, 실제로 백색 일라이트를 포함하는 혼합물이 황색 일라이트를 포함하는 혼합물보다 더 효과적으로 광경화가 이루어진다는 것을 알 수 있고, 또한, 황색 일라이트를 사용한다고 하여도, 이를 산처리하는 경우, 산화철 성분의 함량을 낮추게 되어 광경화도를 개선할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0135] <실험예 5 및 6>

[0136] 황색 일라이트가 40부피% 혼입된 광중합형 슬러리를 닥터블레이드를 통하여 투명한 필름위에 20마이크로미터 두께로 바르고 균일하게 도포한 후 3차원 형상 완성을 위해 미분된 2차원 형상으로 빛을 10초동안 조사하여 도 5와 도 6의 형상을 완성하였다.

[0138] 도 5에 따르면, 황색 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 이용하여 실제로 다양한 세밀한 구조를 갖는 조형물을 고품질로 조형할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한 도 6에 따르면 백색 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 이용하는 경우에도 마찬가지로, 다양하고 세밀한 구조를 갖는 조형물을 고품질로 조형할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0140] <실험예 7>

[0141] 일라이트의 열처리에 따른 결정상 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0143] 백색 일라이트 및 황색 일라이트 원료 분말을 10 ℃/분으로 각각 900에서 1100도까지 소결한 후 분쇄하여 X선회전분석법을 통해 온도에 따른 결정상 분석을 진행하였다.

[0145] 도 7에 따르면, 백색 일라이트와 황색 일라이트 모두 1000 ℃까지는 원래의 결정구조를 유지하고 있으나, 1100 ℃에서는 28.15 ° 의 피크가 사라지는 것을 통하여 결정상에 변화가 발생한다는 것을 확인할 수 있다. 결정상은 일라이트의 특성과 관련이 있기 때문에, 원래의 일라이트 특성을 유지하기 위해서는 1000 ℃ 이하의 온도에서 열처리를 수행하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있다.

[0147] <실험예 8>

[0148] 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 이용하여 3D 프린팅을 수행한 후, 소결 온도에 따른 조형물의 부피 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0150] 3D프린팅하여 제작된 성형체를 600 ℃에서 탈지를 진행한 후 1 ℃/분으로 900~1100 ℃ 영역에서 각각 소결하여 소결에 따른 3D구조물의 부피수축을 확인하고 그에 따른 기계적 물성 및 벌크화 정도를 확인하였다.

[0152] 도 8에 따르면, 1000 ℃를 초과하는 온도에서 각 축별 수축률이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있고, 특히 950

℃를 초과하는 온도에서는 부피의 수축률이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 조형물의 규격 안정성이 요구되는 경우에는 1000 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 950 ℃ 이하의 온도에서 소결을 수행하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

[0154] <실험예 9>

[0155] 소결 온도에 따른 조형물의 밀도 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0156] 각 소결온도까지 열처리 한 백색 일라이트 포함 소결체 및 황색 일라이트 포함 소결체를 아르키메데스법을 통하여 밀도를 계산하였다.

[0158] 도 9에 따르면, 소결온도가 950 ℃를 초과하여도 추가적인 밀도 변화가 완만하게 발생하고 있음을 알 수 있다.

[0160] 성형체를 100으로 잡았을 때 수축한 비율을 크기측정하여 조사하였으며, X, Y, Z 축 각각을 계산하였을때는 1000 ℃까지 완만히 수축이 일어나다가 1100 ℃에 급격히 수축됨을 알 수 있다. 반면, 이들을 기반으로 부피로 계산하였을때는 950 ℃부터 점진적으로 수축하는 것이 확인된다.

[0162] <실험예 10>

[0163] 소결온도에 따른 조형물의 기계적 물성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 원통형으로 3D프린팅된 백색 일라이트 포함 구조물 및 황색 일라이트 포함 구조물을 900~1100 ℃로 각각 소결한 후 압축강도측정기를 통하여 각 조건에서의 기계적 물성을 측정하였다.

[0165] 도 10에 따르면, 백색 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 이용하여 조형물을 제조하는 경우, 소결온도가 증가하여도 조형물의 압축강도가 크게 증가하지 않으나, 황색 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 이용하여 조형물을 제조하는 경우에는 소결온도가 1000 ℃를 초과하면서 압축강도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있어, 원료로 황색 일라이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 사용하여 조형체를 제조하고, 조형체의 높은 압축강도가 요구되는 경우에는 1000 ℃를 초과하는 고온에서 소결을 수행하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

[0167] <실험예 11>

[0168] 본 발명의 방법으로 제조된 조형체에 대한 소결 여부에 따른 원적외선 방사율을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0170] 사단법인 한국원적외선협회부설 한국원적외선응용평가연구원에서 그린바디 및 1100 ℃에서 소결된 구조물에 대한 방사율을 측정하였다. 37 ℃에서 시험하였으며 FT-IR Spectrometer를 이용한 Black body 대비 측정결과를 조사하였다.

[0172] 도 11에 따르면, 본 발명의 방법으로 제조된 조형체의 소결 전 그린바디뿐만 아니라, 1100 ℃에서 소결된 소결체도 흑체의 방사율 대비 91 % 이상의 원적외선 방사율을 보이고 있어, 본 발명의 방법으로 제조된 조형체는 일라이트 원료와 유사한 원적외선 방사율을 보여주고 있음을 확인할 수 있다.

[0174] <실험예 12>

[0175] 본 발명의 방법으로 제조된 조형체의 황색포도상구균에 대한 항균특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0177] 평가는 한국분석시험연구원에서 진행하였으며 50 mL phosphate buffer에 18시간 전배양한 균을 접종하여 균농도를 1.5-3.0 x 105 CFU/mL로 한 뒤, 시료를 2.0 %(=1.0g) 넣고 1시간 동안 진탕한 뒤 buffer의 CFU (Colony Forming Unit)를 측정하고 아래식에 따라 균감소율을 측정하였다.

[0179] 균감소율(%) = [(Control의 배양후 균수)-(시료의 배양후 균수)] / (Control의 배양후 균수) X 100

[0181] 도 12에 따르면, 소결 전의 그린바디의 경우 황색 일라이트를 포함하는 경우와 백색 일라이트를 포함하는 경우 모두 90 % 이상의 항균특성을 보이고, 소결체의 경우 황색 일라이트를 포함하는 경우 다소 항균 특성이 저하되나, 백색 일라이트를 포함하는 경우에는 약 80 % 이상의 항균특성을 유지하여, 본 발명의 방법으로 제조되는 조형체는 일라이트 원료가 갖는 항균 특성을 유효하게 유지한다는 것을 확인할 수 있다.

[0183] <실험예 13>

[0184] 본 발명의 방법으로 제조되는 조형체의 규격 및 형상 안정성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0186] 화이트일라이트 분말을 분쇄, 분급하여 균일화한 것을 광중합성 레진에 균일 혼합하고 소재필름공급형 세라믹 3D프린터의 블레이드를 통해 한층 두께를 20마이크로미터로 제어하여 광조사 시간 10초/층의 조건으로엘리베이터 버튼형상을 조형하였다. 이때, 일라이트 무기물 함량은 50 부피%였다. 프린팅된 성형체를 600도에서 포함된 유기물 (광중합성 레진)을 제거하기 위하여 탈지를 진행하였으며, 1100 ℃에서 소결을 진행하여 최종 세라믹 구조물을 확보하였다.

[0188] 도 13에 따르면, 본 발명의 방법으로 제조된 조형체는 소결 후에도 뒤틀림이나 균열이 없음을 확인할 수 있고, 따라서, 다양한 응용분야에 적용함에 있어서 신뢰성이 보장된다는 것을 확인할 수 있다.

[0191] <실험예 14>

[0192] 아이엔티코리아로부터 구입한 무스코바이트(muscovite) 자체와 이를 볼밀링(2 시간, 450 rpm, planetary mill)한 시편에 대하여, 입자의 크기 분포를 마이크로 입도분석기 (micro particle size analyzer)로 확인하고, 그 결과를 도 14에 나타내었다.

[0194] 도 14에 따르면, 볼밀링 전 무스코바이트는 입자 크기가 크고 균일하지 않으나, 볼밀링 후 무스코바이트의 경우 입자크기가 작아지고 크기 분포도도 비교적 균일하다는 것을 알 수 있다.

[0196] <실험예 15>

[0197] 실험예 14에서 제조된 볼밀링 전 무스코바이트와 볼밀링 이후의 무스코바이트를 이용하여 슬러리를 제조하고, 이를 필름 위에 도포하는 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 15에 나타내었다.

[0199] 도 15에 따르면 볼밀링 전 무스코바이트를 사용하는 경우, 입자크기가 커서 균일하고 안정적인 슬러리 상태를 얻을 수 없고, 이에 따라 필름 위 도포성이 떨어지는 것을 알 수 있고, 볼밀링한 무스코바이트를 사용하는 경우, 입자크기가 감소하고, 입도 분포성이 향상되어 안정적인 슬러리를 얻을 수 있으며, 필름 위 도포성이 향

상됨을 알 수 있다.

[0201] <실험예 16>

[0202] 분산제에 따른 광중합용 혼합물의 점도 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0204] 아이엘티코리아에서 구입한 구입한 무스코바이트를 총 혼합물 부피 대비 50 부피%의 함량으로 광중합용 레진인 알킬레이트 계열의 모노머와 광개시제 혼합물에 도입하고, 4 중량%, 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 및 8중량%로 각각 분산제를 혼합하고, 공자전 믹서를 이용하여 균일화 단계를 거쳐 5개의 광중합용 혼합물을 제조하였다. 제조된 광중합용 혼합물에 대하여 점도측정기를 이용하여 각 혼합물의 점도를 측정하였고, 그 결과를 도 16에 나타내었다.

[0206] 도 16에 따르면, 포함되는 분산제의 양이 증가할수록 혼합물의 점도가 떨어지나, 8 중량%로 포함되는 경우, 오히려 7 중량%로 포함되는 경우보다 다소 점도가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0208] <실험예 17>

[0209] 무스코바이트의 함량에 따른 광중합용 혼합물의 점도 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0211] 아이엔티코리아에서 구입한 무스코바이트를 총 혼합물 부피 대비 40 부피%, 45 부피%, 50 부피%, 51 부피%의 함량으로 각각 광중합용 레진인 알킬레이트 계열의 모노머와 광개시제 혼합물에 도입하고 7 중량%로 분산제를 혼합하고, 공자전 믹서를 이용하여 균일화 단계를 거쳐 총 4개의 광중합용 혼합물을 제조하였다. 제조된 광중합용 혼합물 각각에 대하여 점도측정기를 이용하여 각 혼합물의 점도를 측정하였고, 그 결과를 도 17에 나타내었다.

[0213] 도 17에 따르면, 50 부피%의 함량까지는 점도가 적절히 조절되나, 51 부피%를 포함하는 경우에는 점도가 급격히 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0215] <실험예 18>

[0216] 무스코바이트를 포함하는 혼합물의 시간에 따른 광중합 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0218] 아이엔티코리아로부터 구입한 무스코바이트를 이용하여 분쇄, 분급, 광중합용 레진과의 균질 혼합의 공정을 거쳐 광중합용 혼합물을 제조하였고, 이를 소재 필름공급형 광경화형 3D프린터에 적용하여 10mW/$cm^2$의 광량의 조건으로 광경화를 수행하였으며, 시간별로 광경화되는 두께를 확인하였고, 그 결과를 도 18에 나타내었다.

[0220] 도 18에 따르면, 무스코바이트를 포함하는 혼합물의 경우, 2 초 경과 후 40마이크로미터 두께의 광경화가 이루어지고 있고, 4 초 경과 후 120 마이크로미터 두께의 광경화 층이 형성되며, 그 후 광조사 시간이 길어질수록 광경화 층 두께 역시 증가되는 것을 알 수 있다.

[0222] <실험예 19>

[0223] 무스코바이트 40 부피% 혼입된 광중합형 슬러리를 닥터블레이드를 통하여 투명한 필름위에 0.03 ㎜ 두께로 바르

고 균일하게 도포한 후 3차원 형상 완성을 위해 미분된 2차원 형상으로 빛을 10 mW/$cm^2$의 강도로 10초동안 조사하여 도 19의 형상을 완성하였다.

[0225] 도 19에 따르면, 무스코바이트를 포함하는 광중합용 혼합물을 이용하여 실제로 다양한 세밀한 구조를 갖는 조형물을 고품질로 조형할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0227] <실험예 20>

[0228] 소결 온도에 따른 밀도 및 기계적 물성 변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0229] 각 소결온도까지 열처리 한 백색 일라이트 포함(47 부피%) 소결체 및 황색 일라이트 포함 소결체(46 부피%)를 아르키메데스법을 통하여 밀도를 계산하였고, 압축강도측정기를 통하여 각 조건에서의 밀도를 측정하였다.

[0231] 그 결과를 황색 일라이트를 포함하는 경우는 도 20에 백색 일라이트를 포함하는 경우는 도 21에 나타내었다.

[0233] 도 20과 도 21에 따르면, 소결 온도가 증가함에 따라 상대 밀도가 증가하고, 또한 기계적 강도도 같은 경향성을 갖고 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0235] <실험예 21>

[0236] 소결 온도에 따른 일라이트의 구조변화를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0238] ㈜용궁일라이트로부터 구입한 황색 일라이트와 백색 일라이트 분말을 이용하여 분쇄, 분급, 광중합용 레진과의 균질 혼합의 공정을 거쳐 광중합용 혼합물을 제조하였고, 이를 소재 필름공급형 광경화형 3D프린터에 적용하여 10mW/$cm^2$의 광량의 조건으로 광경화를 수행하였다. 광경화된 결과물에 대하여 600 ℃에서 탈지를 진행한 후, 1 ℃/분 승온속도로 각각 900 ° C, 950 ° C, 1000 ° C, 1100 ° C까지 승온하여 소결하였다.

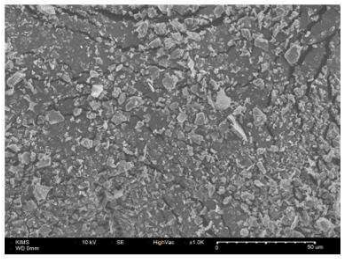
[0240] 구입한 분말, 광경화 결과물(green body), 각각의 온도로 소결한 결과물에 대한 SEM 사진을 도 22 및 도 23에 나타내었다.

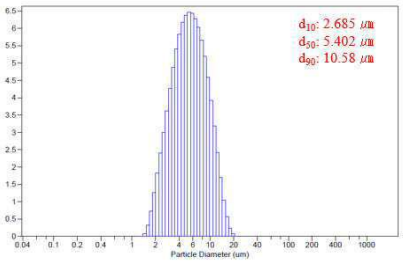
[0242] 도 22와 도 23에 따르면, 황색 일라이트와 백색 일라이트 모두 1100 ° C까지 소결을 하면 밀도가 증진되는 것을 확인할 수 있고, 이에 따라 압축강도가 상승하는 것이라고 예상할 수 있다.

## 도면

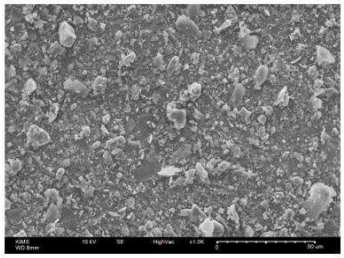
### 도면1

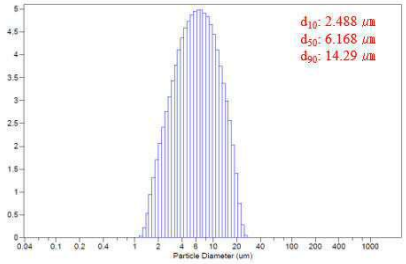
Yellow illite



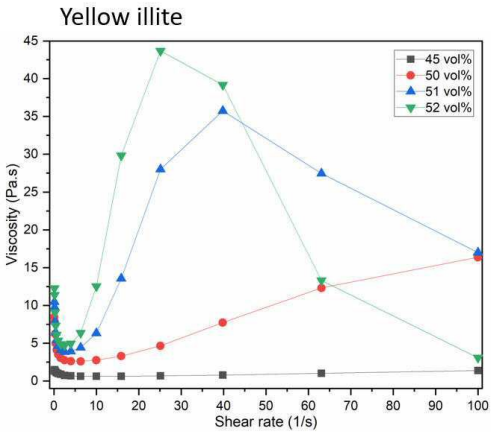


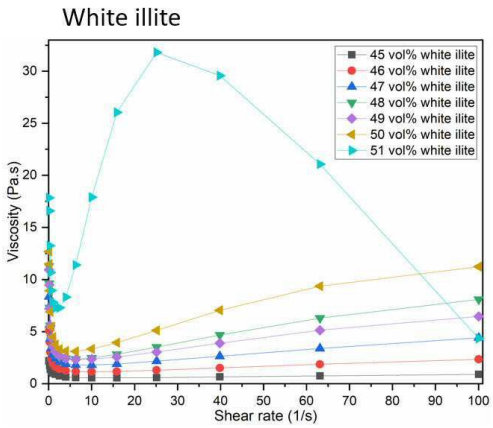

White illite



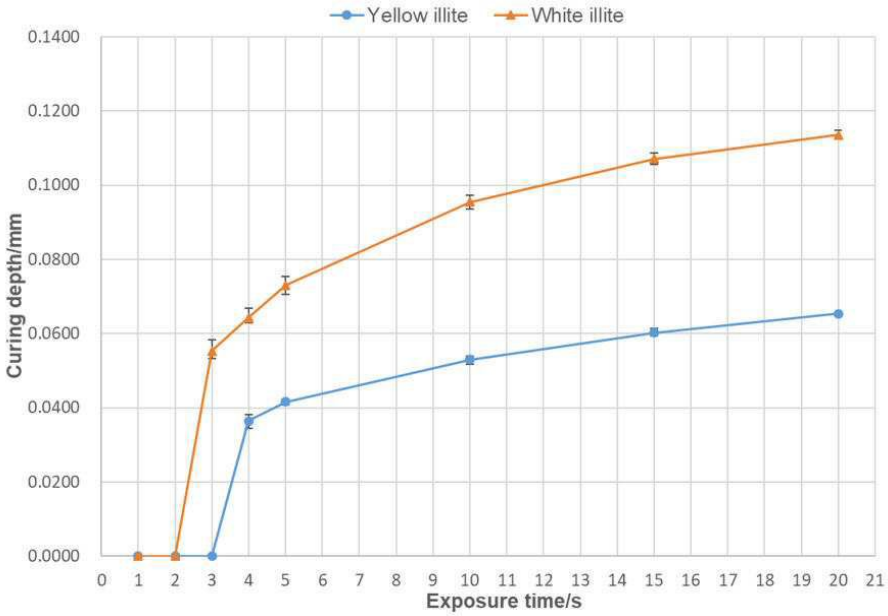



### 도면2

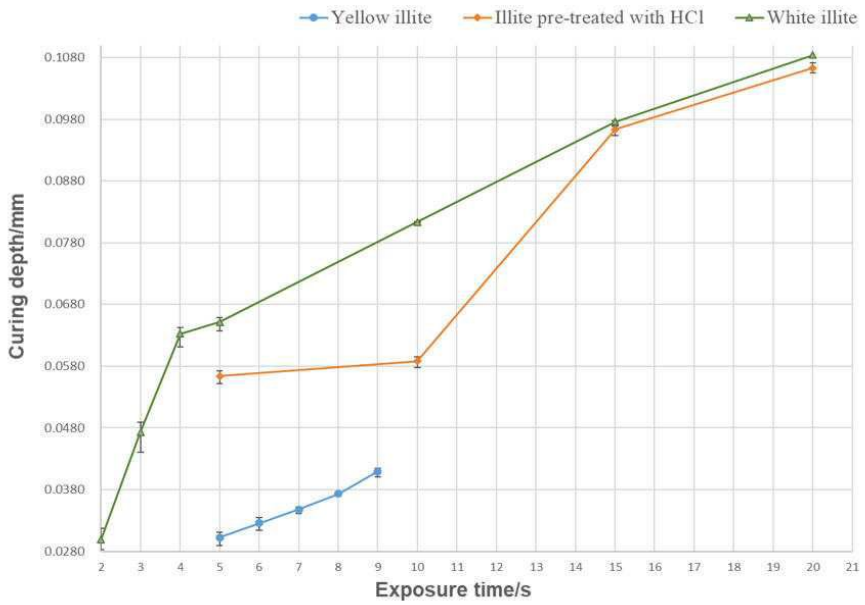


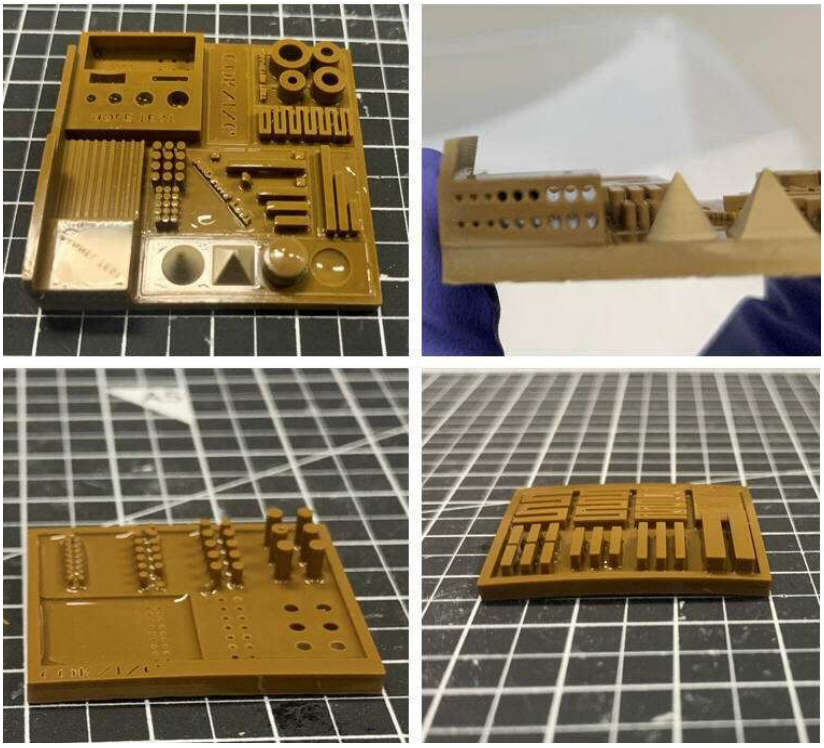
도면3


Yellow illite
White illite
Curing depth/mm
0.1400
0.1200
0.1000
0.0800
0.0600
0.0400
0.0200
0.0000
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21
Exposure time/s

도면4


Yellow illite
Illite pre-treated with HCl
White illite
Curing depth/mm
0.1080
0.0980
0.0880
0.0780
0.0680
0.0580
0.0480
0.0380
0.0280
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21
Exposure time/s

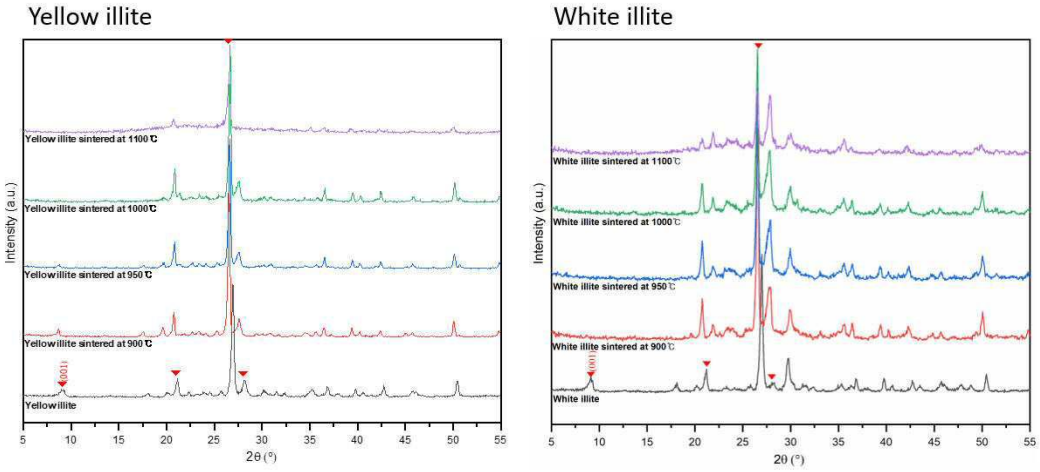
도면5



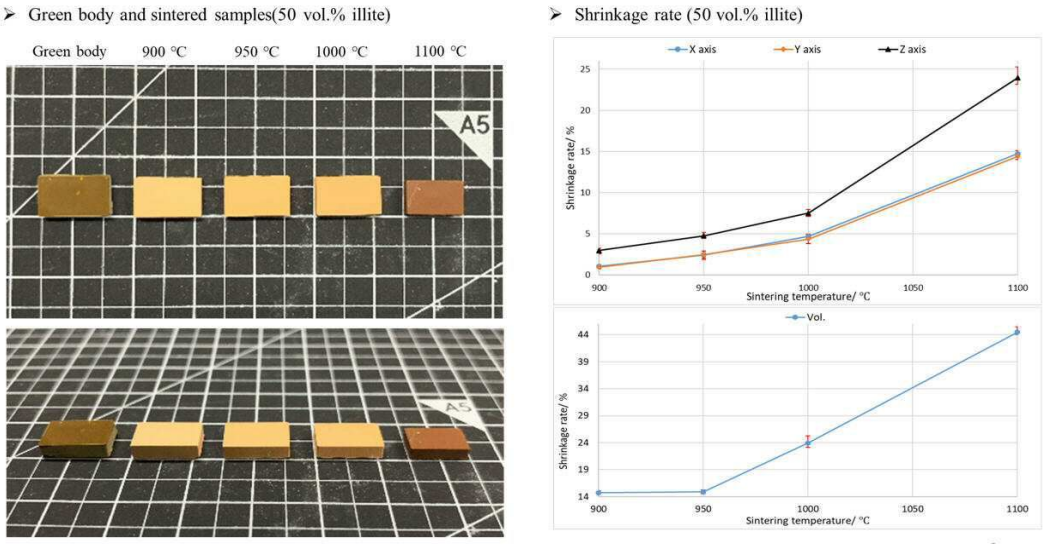
도면6



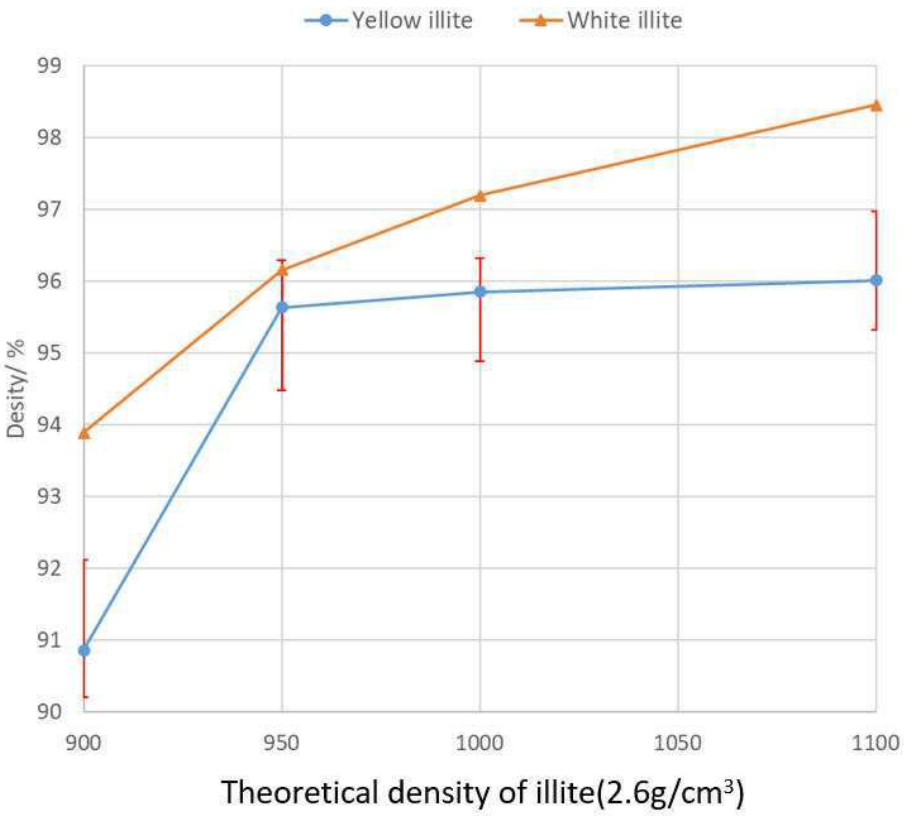
도면7


Yellow illite
Yellow illite sintered at 1100℃
Yellow illite sintered at 1000℃
Yellow illite sintered at 950℃
Yellow illite sintered at 900℃
Yellow illite
Intensity (a.u.)
2θ (°)
White illite
White illite sintered at 1100℃
White illite sintered at 1000℃
White illite sintered at 950℃
White illite sintered at 900℃
White illite
Intensity (a.u.)
2θ (°)

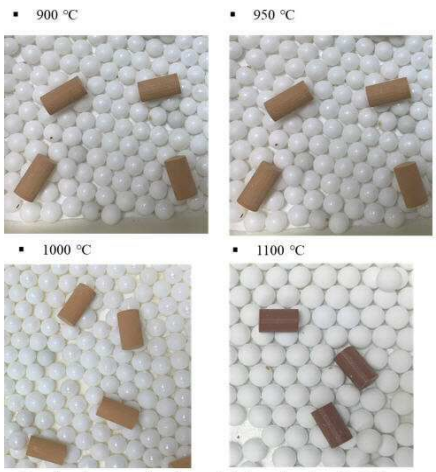
도면8


➢ Green body and sintered samples(50 vol.% illite)
Green body
900 °C
950 °C
1000 °C
1100 °C
A5
➢ Shrinkage rate (50 vol.% illite)
X axis
Y axis
Z axis
Shrinkage rate/ %
Sintering temperature/ °C
Vol.
Shrinkage rate/ %
Sintering temperature/ °C

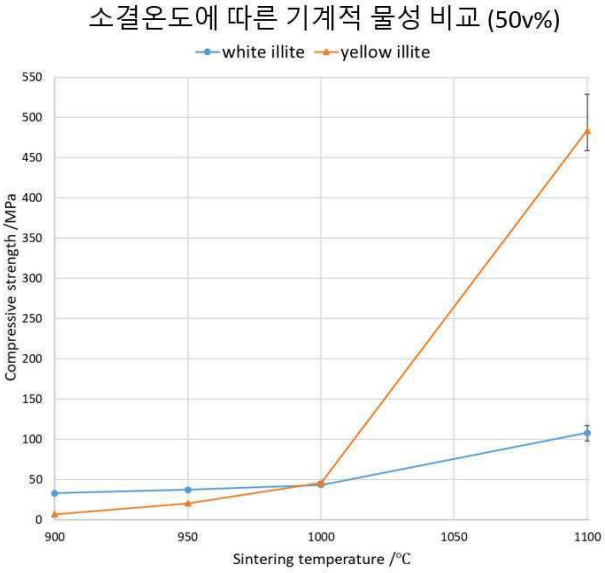
도면9




도면10




기계적 물성 측정한 시편의 열처리 온도에 따른 변화 비교 (Yellow illite)



도면11

Green body

시험결과

| 방 사 율 ( 5 ~ 20 ㎛ ) | 방 사 에 너 지 (W/㎡·㎛, 37℃) |
|---|---|
| 0.912 | $3.52 \times 10^2$ |

1) 시 험 방 법 : KFIA-FI-1005
2) 본 시험은 의뢰자의 요구에 의하여 37℃에서 시험하였으며 FT-IR Spectrometer를 이용한 BLACK BODY대비 측정결과임.

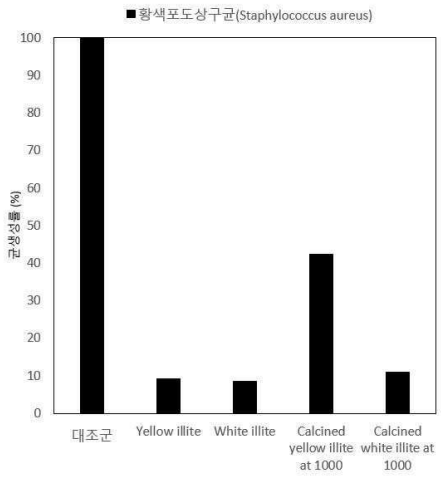
Sintered body (1100도)

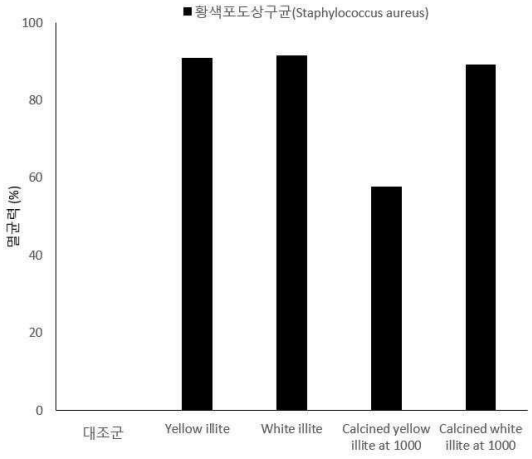
시험결과

| 방 사 율 ( 5 ~ 20 ㎛ ) | 방 사 에 너 지 (W/㎡·㎛, 37℃) |
|---|---|
| 0.918 | $3.54 \times 10^2$ |

1) 시 험 방 법 : KFIA-FI-1005
2) 본 시험은 의뢰자의 요구에 의하여 37℃에서 시험하였으며 FT-IR Spectrometer를 이용한 BLACK BODY대비 측정결과임.

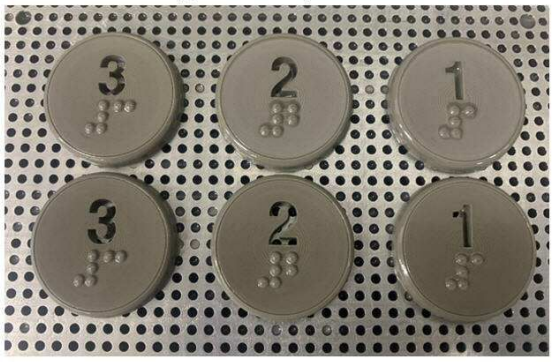
도면12




도면13

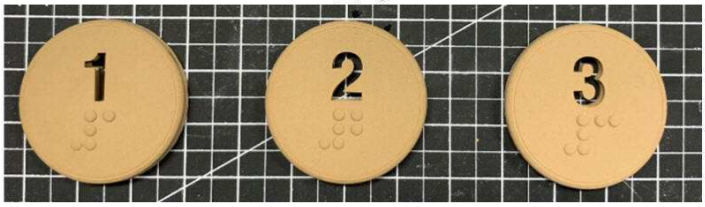
3D프린팅 후- green body




탈지 후



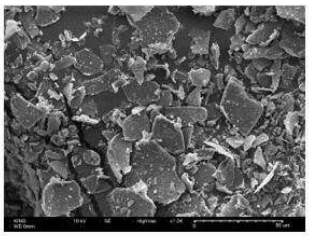

소결 후

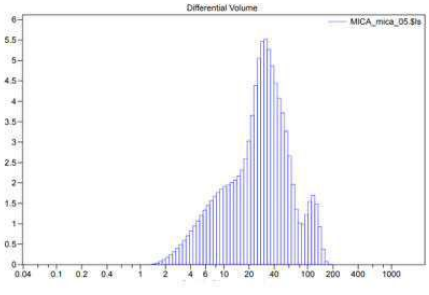


도면14

➢ Particle size

분쇄전

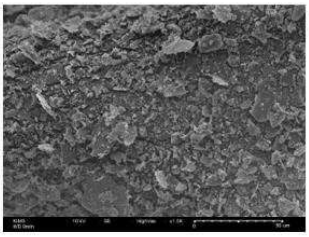


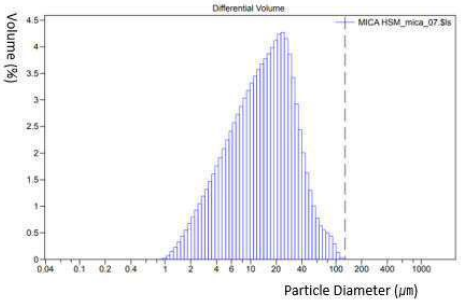



▪ Raw powders

$d_{10}$: 7.197 ㎛
$d_{50}$: 28.47 ㎛
$d_{90}$: 67.24 ㎛

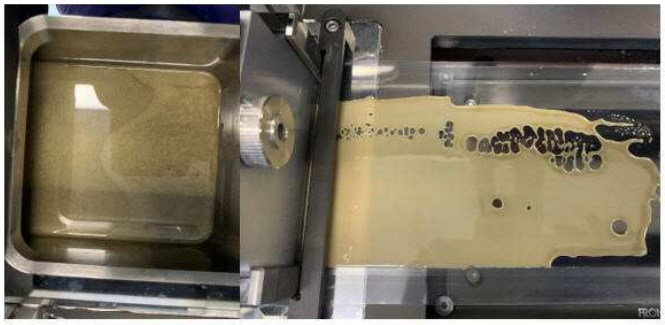
분쇄후

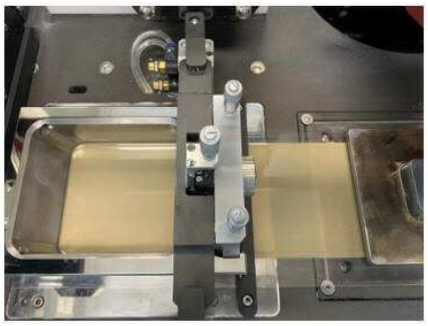




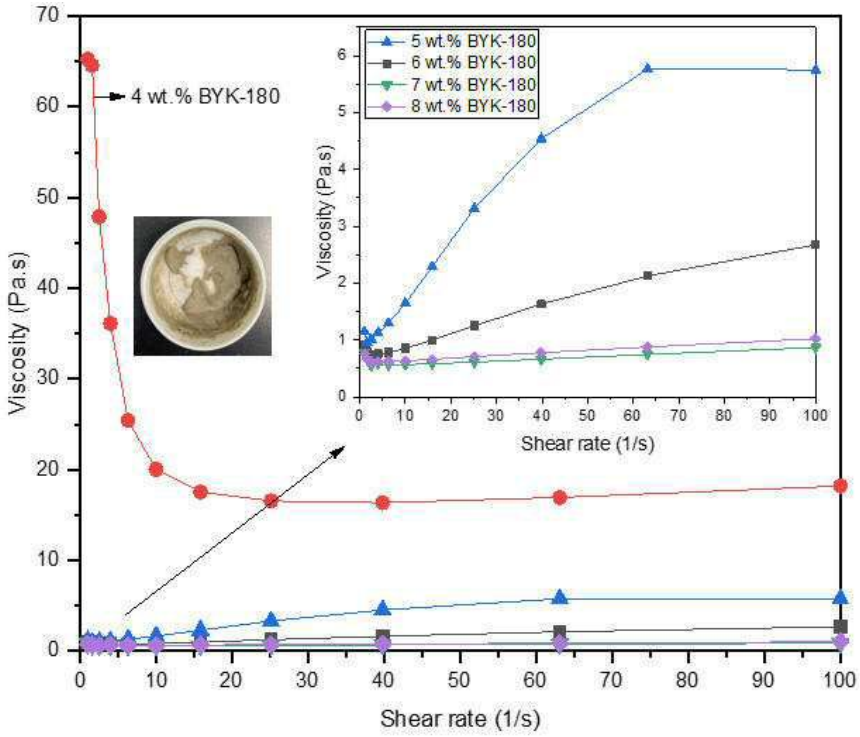

$d_{10}$: 3.682 ㎛
$d_{50}$: 14.39 ㎛
$d_{90}$: 38.75 ㎛

도면15

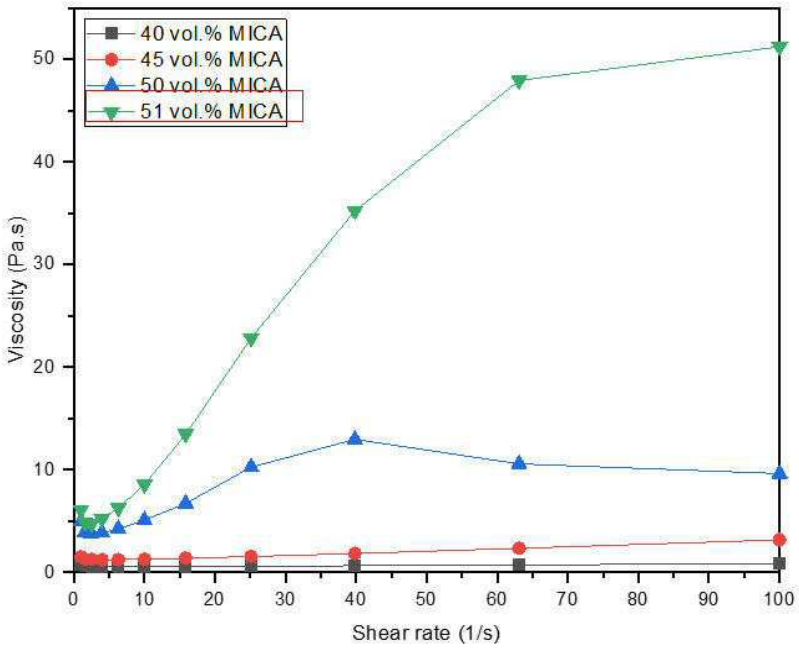




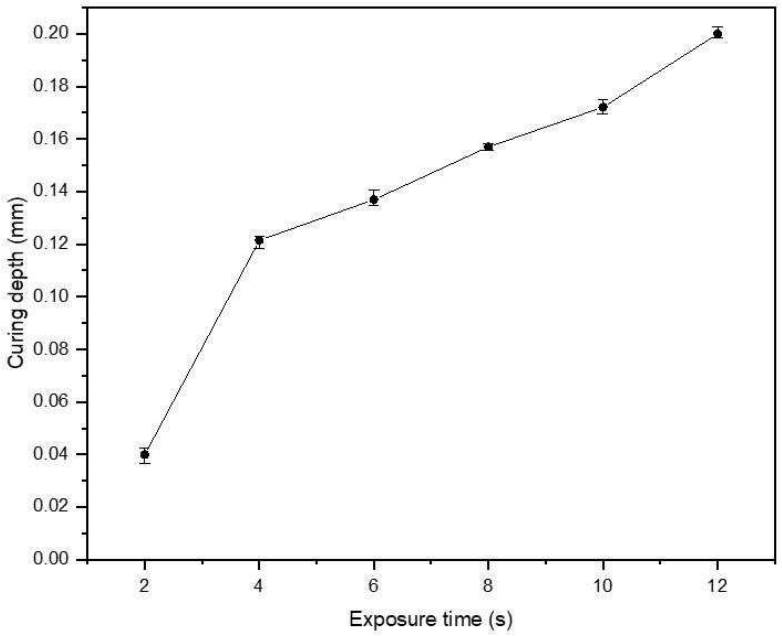
도면16


4 wt.% BYK-180
Viscosity (Pa.s)
Shear rate (1/s)
5 wt.% BYK-180
6 wt.% BYK-180
7 wt.% BYK-180
8 wt.% BYK-180

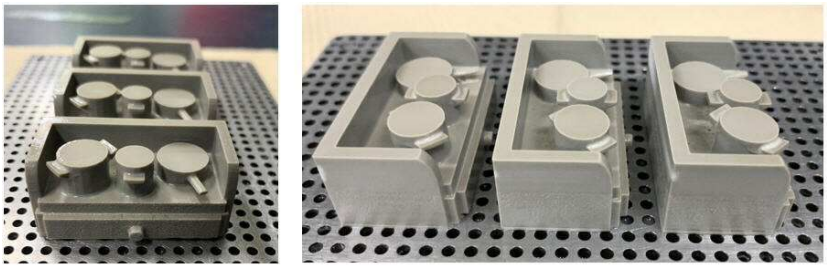
도면17


40 vol.% MICA
45 vol.% MICA
50 vol.% MICA
51 vol.% MICA
Viscosity (Pa.s)
Shear rate (1/s)

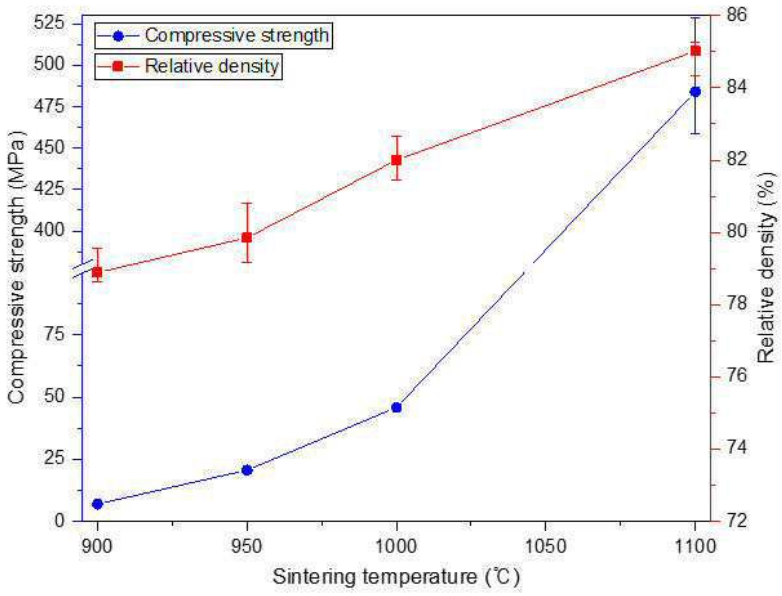
도면18




도면19

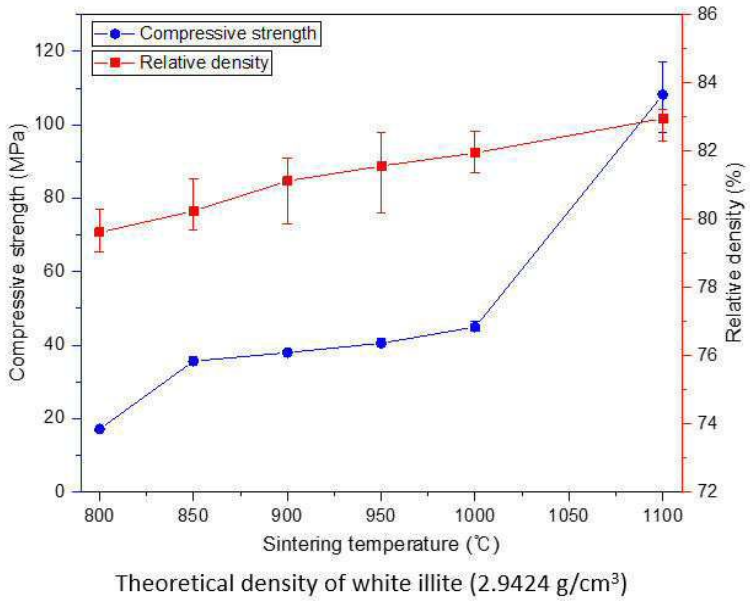


도면20

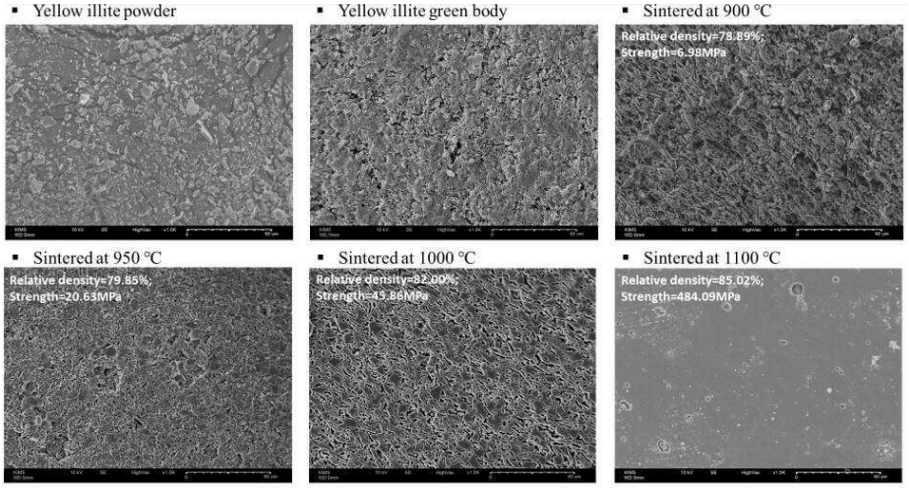



Theoretical density of yellow illite (2.9946 g/cm³)

도면21




도면22




도면23

