

# 소산입자동역학과 분자동역학을 이용한 3D 프린터용 PEEK 분말에 대한 온도에 따른 미시적 구조변화에 대한 연구

김남원\*, 이태일\*\*.#

\*텍사스주립대학교 Ingram 공학부, \*\*경남대학교 기계공학부

## Investigation of Temperature-Dependent Microscopic Morphological Variation of PEEK Powder for a 3D Printer using Dissipative Particle and Molecular Dynamics Simulations

Namwon Kim\*, Taeil Yi\*\*.#

\*Ingram School of Engineering, Texas State University

\*\*Department of Mechanical Engineering, Kyungnam University

(Received 26 July 2018; received in revised form 22 August 2018; accepted 23 August 2018)

### ABSTRACT

3D printing technology and its applications have grown rapidly in academia and industry. We consider a 3D printing system designed for the selective laser sintering (SLS) method, which is one of the powder bed fusion (PBF) techniques to build up the final product by layering sintered powder slices. Thermal distortion of printing products is a critical challenge in 3D printing. This study investigates temperature-dependent conformational behaviors of 3D printed samples of sintered poly-ether-ether-ketone (PEEK) powders using molecular dynamics simulations. The wear and chemical resistance properties of PEEK are understood, as it is a well-known biocompatible material used for implants. However, studies on physical phenomena at nanoscale in PEEK are rarely published in public. We simulate dissipative particle dynamics to elucidate how a cavity regime forms in PEEK at different system temperatures. We demonstrate how PEEK structures deform subject to the system temperature distribution.

**Key Words** : SLS Method(선택적 레이저 소결 기법), PEEK Molecule(피크분자), Coarse-Grained Model(거친 낱알 모델), Dissipative Particle Dynamics(소산입자동역학), Molecular Dynamics(분자동역학), Radial Pair Distribution Function(방사형 짝 분포함수), Cavity Generation(공극발생)

### 1. 서 론

최근 생산제조기술은 4차 산업혁명과 맞물려 기존의 절삭가공에서 쾌조형(Rapid Prototyping)으로 패러다임이 빠르게 변화하는 시기를 보내고 있다<sup>1-2)</sup>.

3D 프린팅 기술은 쾌속조형(Rapid Prototyping)기술의 학술적 용어 표현으로 3D 모델 데이터를 이용하여 적층방식을 통해 최종 결과물을 얻는 기술을 가리킨다<sup>1-2)</sup>. 쾌속조형기술은 ASTM F2792의 분류법에 따르면 바인더 제팅 공정(Binder Jetting), 에너지 유도 침적 공정(Directed Energy Deposition), 압출 공정(Material Extrusion), 재료 제팅 공정(Material Jetting), 분말 베드 융합 공정(Powder Bed Fusion),

# Corresponding Author : yti0811@kyungnam.ac.kr

Tel: +82-55-249-2227, Fax: +82-505-999-2160

박판 공정(Sheet Lamination), 컨테이너 광경화 공정(Vat Photopolymerization) 및 하이브리드(hybrid) 방식이 있으며 다양한 소재에 대하여 적합한 프린팅 방식들이 개발되어 상용화 단계를 거치고 있다<sup>[1-3]</sup>.

본 연구에서는 Powder Bed Fusion(이하 PBF) 방식의 일종인 선택적 레이저 소결 (Selective Laser Sintering, 이하 SLS) 기법을 적용한 3D 프린터를 사용하여 열가소성 엔지니어링 소재인 Poly Ether Ether Ketone (이하 PEEK) 입자를 가공한 출력물에 대한 온도에 따른 미세구조형상에 관련된 연구 결과를 기술하고자 한다. SLS 기법은 안정적으로 다양한 재질의 분말재료를 사용하여 출력이 가능하고 레이저 소결 이후 추가적인 회복과정이 필요 없으며 후처리 공정 또한 타 공정에 비하여 간략한 편에 속한다<sup>[2,7-9]</sup>. 그러나 고효율 레이저를 사용하여 분말 입자들을 소결시켜 출력을 진행하기 때문에 열가소성 소재의 경우 제조과정 중 뒤틀림, 변형, 깨짐 등의 문제점들이 발생할 수 있다. 기존의 연구에서도 소결과정을 통해 제작된 출력물은 구조적으로 공동(cavity)이 존재함을 전자현미경 등을 통하여 확인할 수 있다<sup>[5-6]</sup>. 특히 미세공동의 크기에 대한 예측이 최종 출력물의 표면조도, 강성, 밀도 등에 밀접한 관계가 있으므로 후처리 작업의 난이도를 결정하는데도 중요한 역할을 한다<sup>[4-6]</sup>. 그러므로 PEEK 분자로 이루어진 출력물 내부에서 미세공동이 발생하는 현상을 소산 입자동역학(이하 DPD)과 분자동역학(Molecular Dynamics, 이하 MD) 시뮬레이션을 이용하여 구현하고 결과에 대한 정성적 해석을 진행하고자 한다.

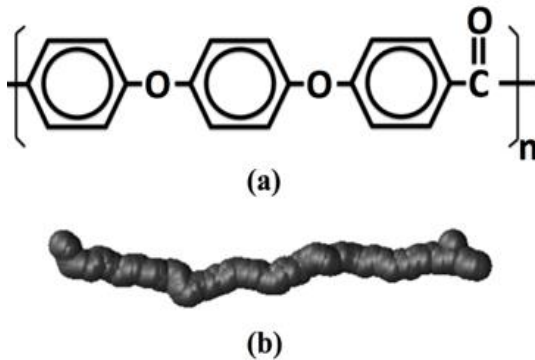


Fig. 1 (a) Molecular structure of Poly- Ether- Ether- Ketone (PEEK) (b) Coarse-grained PEEK molecules for n=100

## 2. DPD 및 MD 시뮬레이션 설정

본 연구에서는 온도에 따라 PEEK 분자들이 만들어내는 형상에 대한 결과를 확인하기 위하여 PEEK 분자들을 거친 낱알(Coarse-Grained, 이하 CG) 모델로 묘사하여 DPD와 MD시뮬레이션으로 구현하였다.

CG 모델은 완전원자(All-Atom, 이하 AA) 모델과는 달리 반복되는 수 개에서 수십 개의 원자들을 하나의 큰 반복되는 분자 그룹으로 묶어서 연산시간과 요구되는 컴퓨터 자원을 획기적으로 낮출 수 있도록 해 주는 묘사기법으로 DPD와 MD모델에 사용된다.

DPD 시뮬레이션은 수백만개 이상의 대략 10 nm에서 1 $\mu$ m 범위인 중간규모 (Mesoscale) 구조물 혹은 입자들로 이루어진 시스템을 msec에서 수 초까지의 긴 시간동안 시뮬레이션을 진행하는데 적합한 기법으로 알려져 있으며 다공구조물 내부유동해석, 폴리머 용융과정에서 발생하는 상평형, 에멀전과 같은 복합유체의 특성 연구 등에 사용되고 있다<sup>[13,14]</sup>. 본 시뮬레이션에는 Lennard-Jones 단위계가 사용되었다<sup>[13]</sup>. Figure 1에서는 PEEK 분자의 단일 분자 구조(a)와 이를 CG 모델로 변환하여 반복 구간이 100개 인 분자를 형상화 하였다. DPD 기법은 CG 모델로 변환된 구슬 형태의 단순화된 입자들로 구성된 시스템에 적용되어 실제 분자의 거동을 예측하는데 사용된다. DPD 모델에서 사용되는 입자 간에 작용하는 힘( $f_i$ )은 Groot-Warren 방식을 따라 다음과 같이 표현된다<sup>[10,12]</sup>.

$$f_i = \sum_{i \neq j} (F_{ij}^C + F_{ij}^R + F_{ij}^D) \quad (1)$$

$F_{ij}^C$ 는 보존력(Conservative force),  $F_{ij}^R$ 은 불규칙력(Random force), 그리고  $F_{ij}^D$ 는 소산력(Dissipative force)로 정의되며 각각은 다음과 같이 표현된다.

$$F_{ij}^C = a_{ij} (1 - H[r_{ij} - r_c]) (1 - \frac{r_{ij}}{r_c}) \hat{r}_{ij} \quad (2)$$

$$F_{ij}^R = \gamma (1 - \frac{r_{ij}}{r_c}) \xi \hat{r}_{ij} \quad (3)$$

$$F_{ij}^D = -\frac{\gamma^2}{2T} (1 - \frac{r_{ij}}{r_c})^2 [(\vec{v}_i - \vec{v}_j) \cdot \hat{r}_{ij}] \hat{r}_{ij} \quad (4)$$

**Table 1 System parameter values for DPD and MD simulations in LJ units**

Parameter	Value
$a_{ij}$	25
$\gamma$	1.5
$T$	1, 10
$m_{bead}$	1
$\epsilon_{LJ}$	1.5
$\sigma_{LJ}$	1
$r_c$	2.5

여기서  $a_{ij}$ 는 힘의 차원을 가지는 구슬 사이에서의 상호력을 나타내는 매개변수이고,  $H$ 는 단위계 단함수이고, 아래첨자는 구슬들의 색인을 나타내고,  $r$ 과  $v$ 는 각각 거리와 속도를 나타내고,  $r_c$ 는 cut-off 거리를 나타내고,  $\gamma$ 는 불규칙력의 크기와 관계된 계수이고,  $k_B$ 와  $T$ 는 볼츠만 상수와 온도를 나타낸다. DPD 모델과 관련된 매개변수의 값들은 Roy et. al.의 논문과 Frenkel과 Smit의 저서를 참조하여 적용하였으며 Table 1에 기술하였다<sup>[12,13]</sup>.

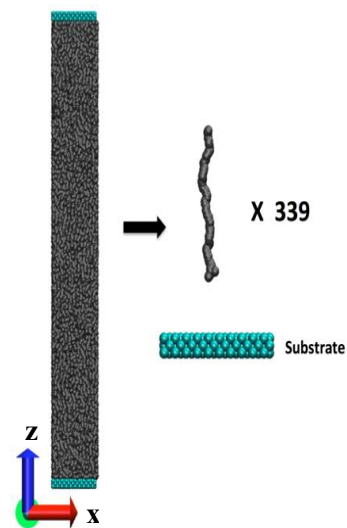
MD 시뮬레이션에서는 분자들 간의 포텐셜 에너지 식을 Tripathy et. al.에서 제시된 값과 단일 분자 간의 van der Waals 에너지 값을 바탕으로 다음에 표현된 Lennard-Jones 포텐셜(Eqn. 5)로 변환하여 계산을 진행하였다<sup>[14]</sup>.

$$E_{LJ} = 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (5)$$

Eqn. (5)에 사용된 매개변수 중 PEEK 입자간에 적용된 ( $\epsilon_{LJ}, \sigma_{LJ}$ ) 값은 Table 1에 기술하였다. 여기서  $\epsilon_{LJ}$ 와  $\sigma_{LJ}$ 는 Lennard-Jones 포텐셜의 우물 깊이와 포텐셜 에너지가 0이 되는 입자간의 거리를 나타내고  $m_{bead}$ 는 단일 PEEK 입자의 질량을 나타낸다. PEEK 입자와 표면사이에 적용된 매개변수의 경우 바닥 평판 사이에 붙어있도록  $3\epsilon_{LJ}$ 를 사용하였고 상부 평판의 경우는  $1\epsilon_{LJ}$ 를 사용하였다.  $\sigma_{LJ}$ 의 경우 두 평판 모두  $1\sigma_{LJ}$ 를 사용하였다.

시뮬레이션 시스템은 Fig. 2에서 나타낸바와 같이 100개의 구슬이 연결된 선형 체인분자 339개와 강체로 모델링한 Face Centered Cubic (이하 FCC) 타입의 상부 평판과 바닥 평판으로 구성되어 있다. 이때 PEEK 분자와 평판을 구성하는 CG 구슬의 크기는  $1\sigma_{LJ}$ 이다. 경계 조건은 모든 방향으로 주기 경계 조건을 사용하였으며 주기조건이 적용되는 시스템의 크기는  $14.142 \times 14.142 \times 140$ 를 적용하였다. 기본적으로 시스템 온도는 Langevin thermostat을 이용하여 유지하여 canonical ensemble 조건을 만족하도록 하였다. 시뮬레이션의 time step은  $001\tau$ 를 사용하였으며 초기에 PEEK분자의 분산을 위하여 시스템 온도를  $T=5$ 으로 설정하여  $5 \times 10^5$  step을 진행한 뒤에 다시 원하는 온도인  $T=1$ 로 냉각하여  $5 \times 10^5$  step을 진행 한 뒤 얻은 데이터를 이용하여 후처리를 진행하고 형상에 관한 해석을 진행하였다.

본 과제에서 사용한 소프트웨어는 미국의 Sandia National Laboratory에서 개발하여 제공하고 있는 Largescale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)를 사용하였으며 분자모델의 시각화는 UIUC에서 제공된 Visual Molecular Dynamics (VMD)를 사용하였다<sup>[10,11]</sup>.



**Fig. 2 Snapshot of a periodic cell (left) and components (ie. PEEK molecules and substrate)**

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 온도에 따른 PEEK분자의 분포

Figure 3 (DPD)과 4 (MD)에서는 적용한 시뮬레이션 모델에 따라 시스템의 온도에 따른 바닥 평면과 PEEK 분자, 그리고 PEEK 분자들 사이의 방사형 짝 분포함수(Radial Pair Distribution Function,  $g(r)$ ) 값을 그래프로 나타내고 있다.  $g(r)$ 은 기준이 되는 입자에 대하여 측정하고자 하는 입자가 거리에 따라 변화하는 밀도를 나타낸다. 비교 온도 조건은 기준온도인  $T=1$ (이하 저온결과)의 10배까지 높은 온도(이하 고온결과)와 비교하였다. DPD 모델을 사용한 경우 Fig. 3에 나타난 바와 같이 고온 결과와 저온 결과 모두 첫 번째 local maximum이  $r \sim 0.7$ , 즉 사슬분자를 이루는 구슬사이 간격 값에서 존재하고 다음은  $r \sim 2.2\sigma_{LJ}$  전후에서 나타난다. 그에 반하여 MD 시뮬레이션에 의한 결과를 나타내고 있는 Fig. 4에서는  $r \sim 1.1\sigma_{LJ}$  전후에서도 존재하며 이는 인력으로 인한 얽힘이 존재함을 나타낸다. 특히 DPD 모델은 다른 온도조건에서도 local maximum이 유사하게 나타나고 있으나 MD모델에서는 저온환경에서  $r \sim 1.1$  근처에서의 local maximum이 증대되어 구조화가 증대되었음을 확인할 수 있다. 이는 DPD 모델의 경우 분자간의 인력이 불규칙력과 소산력에 의해서 제공되며 특히 소산력의 경우 거리 뿐만이 아닌 속도에 대한 정보가 포함되어 정적인 구조에 대한 해석보다는 동적 변화를 예측하거나 균질한 구조물을 예측하는데 적합한 모델임을 알 수 있다. 이에 반해 MD 모델은 기본적으로 van der Waals 인력이 있어 시스템 온도에 의한 교란정도가 분자 간 포텐셜 에너지 값보다 작은 경우 내부 공극과 같은 구조가 발생하기도 한다.

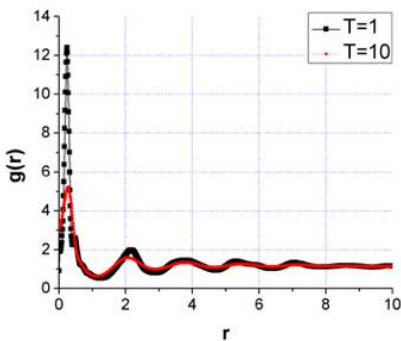


Fig. 3 Radial Distribution Functions for DPD simulations.

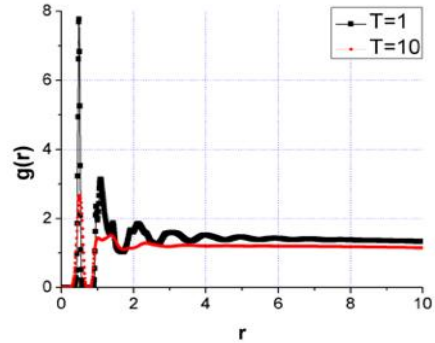


Fig. 4 Radial Distribution Functions for MD simulations.

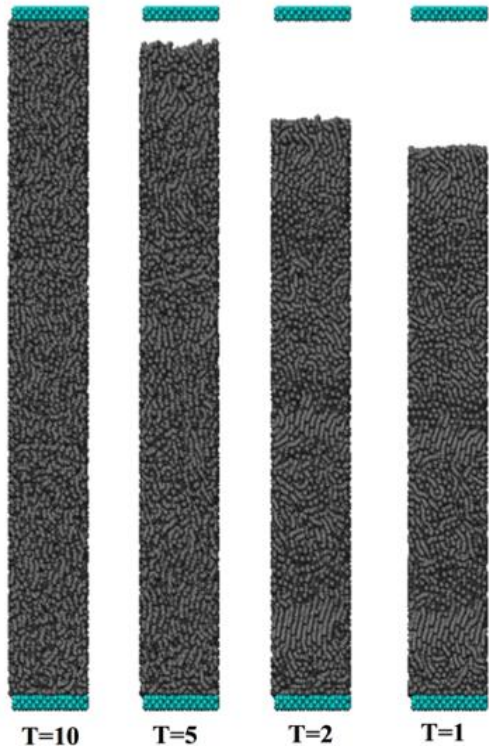


Fig. 5 Temperature-dependent volume variations

또한 Fig. 5 에서는 MD 시뮬레이션을 이용하여 온도가 낮아짐에 따라 PEEK 분자가 가지는 열에 의한 교란보다는 분자간 인력이 우세해 지면서 구조물의 전체 부피가 줄어드는 것을 구현하였다.

### 3.2 PEEK 구조물 내부의 공극 분포

Figure 6에서는 DPD 모델이 적용된 PEEK 분자들이 온도에 따라 얇은 막과 같은 패턴은 형성하였으나 일정 크기 이상의 빈공간은 구성하지 못하였다. 온도에 따른 내부 형상변화를 보기위하여  $T=10$ 과  $T=1$ 에 대하여  $xz$ 좌표계와 이 좌표계를  $z$ 축으로 약  $15^\circ$ 정도 회전한 좌표계를 적용한 스냅샷을 Fig. 6에서 함께 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이  $T=10$ 에서  $T=1$ 로 온도가 낮아지더라도 PEEK 분자들은 두 평면사이의 모든 영역에 흩어져 있다. 그러나 내부 구조를 확인한 결과  $T=10$ 에서는 분자들이 넓고 고르게 분포되어 있었으나 온도가  $T=1$ 으로 낮아지면서 분자들이 특정한 패턴을 구성함을 확인할 수 있었다. 이는 DPD 모델의 경우 분자간의 척력이 우세하여 열교란이 작은 경우 분자들 사이에 부분적인 비정질 구조와 이를 연결하는 사슬 구조들과 사이에 비어있는 박막같은 패턴이 만들어지는 것을 보았다. 그러나 DPD 모델 기반 시뮬레이션에서는 내부에 공극은 발생하지는 않았다.

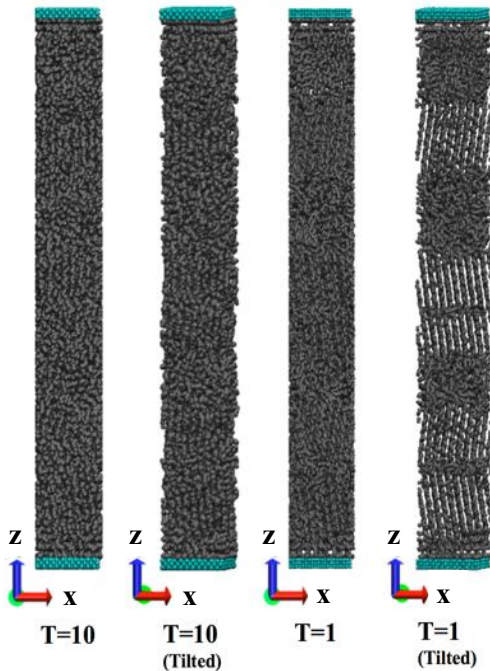


Fig. 6 Temperature-dependent cavity distributions

이에 반하여 Fig. 7에서는 MD 시뮬레이션 중 시스템 온도에 따라 발생한 공동형상의 공극을 나타내고 있다. 공극이 나타나는 부분을 보여주기 위하여  $y$  방향으로 두께가  $2\sigma_{LJ}$ 가 되도록 영역을 구성하여 공극이 발생한 부분을 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 고온인  $T=10$ 과  $T=5$ 인 경우에는 분자들이 성기게 팽창하여 있으나 공극이 나타나지는 않았으며 온도가  $T=2$ 와  $T=1$ 로 낮아지면서 지름이  $5\sim 10\sigma_{LJ}$  규모의 공극이 발생하였음을 확인할 수 있었다. 공극의 지름은 그림에 존재하는 각 빈 공간들의 최대/최소 직경의 평균값을 계산하여 범위를 추정하였다. 이는 구조물을 이루는 단위인 PEEK 분자가 길이방향으로 긴 사슬형태를 가지고 있으며 분자 사이에서 존재하는 인력에 의한 압힘이 부분적으로 불균질하게 발생할 경우 공극이 생기는 것으로 추론된다.



Fig. 7 Temperature-dependent cavity distributions

## 4. 결 론

소산입자동역학과 분자동역학을 이용하여 구현한 PEEK 사슬 분자들의 온도에 따른 얽힘과 공동발생에 관한 시뮬레이션 결과를 도출하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $g(r)$ 결과에 따르면 분자간 얽힘은 MD모형을 기반으로 한 해석에서만 확인이 된다는 것을 알수 있었다. 반면 DPD 모델이 적용된 경우 분자들이 공간적으로 균질하게 재배치되었다.
2. MD 시뮬레이션을 통하여 PEEK 분자들이 고온 용융상태에서 응고되는 과정을 통하여 부피가 줄어들고 내부에 공극이 발생하는 것을 관측할 수 있었다.
2. MD 시뮬레이션이 응고과정중 발생하는 불균질한 구조물과 이로 인하여 생성되는 공극을 관측하는데 타당한 방식임을 확인하였다.

## 후 기

“이 성과는 2018년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2018022026).”

## REFERENCES

1. Choi, J. and Kim, H., “3D Printing Technologies - A Review,” *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 14, No. 3, pp. 1-8, 2015.
2. Chua, C. K. and Leong, K. F., *3D Printing and Additive Manufacturing - Fifth Edition*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., pp. 1-34 and pp. 137-193, 2017
3. ASTM International Designation: F2792-12A; Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, DOI: 10.1520/F2792-12A
4. Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J. and Hui, D., “3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective,” *Composites Part B*, Vol. 110, pp. 442-458, 2017.
5. Cooperstein, I. and 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, pp. 2040-2044, 2015.
6. Stansbury, J. and Idacavage, M. J., “3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities,” *Dental Materials*, Vol. 32, pp. 54-64, 2016.
7. Schmidt, M., Pohle, D. and Rechtenwald, T., “Selective Laser Sintering of PEEK,” *Annals of the CIRP*, Vol. 56, No. 1, pp. 205-208, 2007.
8. Shirazi S. F. S., Ghahrekhani, S., Mehrali, M., Yarmand, H., Metselaar, H. S. C., Kadri, N. A., and Osman, N. A. A., “A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing,” *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 16, No. 3, 033502 (20pp), 2015.
9. Yi, T., “Development of a New Chamber of a 3D printer based on Thermal Characteristics of PEEK materials,” *Ministry of Trade, Industry and Energy*, pp.1-71, 2018.
10. Plimpton, S., “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, pp.1-19, 1995.
11. Humphrey, H., Dalke, A., and Schulten, K., “VMD: Visual Molecular Dynamics,” *Journal of Molecular Graphics*, Vol. 14, pp.33-38, 1996.
12. Roy, S., Markova, D., Kumar, A., Klapper, M., and Muller-Plathe, F., “Morphology of Phosphonic Acid-Functionalized Block Copolymers Studied by Dissipative Particle Dynamics,” *Macromolecules*, Vol. 42, pp.841-848, 2009.
13. Frenkel, D. and Smit, B., *Understanding Molecular Simulation - Second Edition*, Academic Press., pp. 465-478, 2002
14. Tripathy, M., Kumar, P. B. S., Deshpande, A., P., “Molecular Structuring and Percolation Transition in Hydrated Sulfonated Poly(ether ether Ketone) Membranes,” *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 121, No. 18, pp. 4873-4884, 2017.