

말토 덱스트린 첨가 알루미나 슬러리의 유동특성에 미치는 초음파 처리 강도와 진동 시간의 영향 검토

김종철, 오근호*

요업기술원, 서울, 152-020

*한양대학교 세라믹공정 연구센터, 서울, 133-791

(1999년 9월 17일 접수)

Effects of ultrasonication intensity and shaking time on the rheological behavior of alumina slurries with maltodextrin

Jong Cheol Kim and Keun Ho Auh*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 152-020, Korea

*Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received September 17, 1999)

요 약 말토 덱스트린이 첨가된 알루미나 슬러리의 공정조건 변화에 따른 유동특성 변화를 실험계획법과 통계적 방법을 사용하여 분석하였다. 공정조건으로는 말토 덱스트린 첨가 여부, 말토 덱스트린 첨가 전·후에 슬러리에 대한 초음파 처리, 슬러리의 진동기 유지시간 등이 검토되었다. 대부분의 경우 슬러리의 점도는 전단 희석 특성을 나타내었으며 Ostwald-de-Weale 모델에 적합한 것으로 나타났다. 알루미나 슬러리의 점도는 말토 덱스트린이 첨가됨에 따라 감소하였으나 초음파 처리 강도가 증대됨에 따라 증가되었으며, 초음파 처리 전·후에 말토 덱스트린을 첨가하는 것은 슬러리의 점도에 별다른 영향을 미치지 않았다.

Abstract The rheology of alumina slurries with maltodextrin was studied with different processing routes using experimental design and statistical analysis. Different processing routes include maltodextrin addition, different ultrasonication intensity applied to the slurries before or after adding maltodextrin, and shaking time. Viscosities of the slurries showed shear thinning behavior and were correlated with the Ostwald-de-Weale model. The viscosities of alumina slurries decreased with the addition of maltodextrin and increased with ultrasonication intensity. There were little differences in the viscosities of the slurries depending on whether maltodextrin was added before or after ultrasonication.

1. 개 요

세라믹 공정에서 슬러리 유동특성의 이해가 세라믹스 성형공정의 개선에 필수적이다[1-4]. 세라믹스 슬러리의 유동특성은 주로 스트레스-완화 측정방식을 사용하여 연구되어 왔으며[5-7], 입자간 포텐셜 및 입자와 첨가 유기물과의 상호작용 등으로 인하여 Newtonian 거동에서 벗어나게 된다[5]. 슬러리 중의 입자들은 입자간 상호작용에 의해 응집체를 형성하며 이러한 응집체들은 서로 슬러리 내부에서 연결되어 응집체간 네트워크를 형성하기도 한다. 이러한 이유로 슬러리의 유동특성은 시간의 함수이며 물리적 화학적 변화에 따라 민감하게 변하게 된다. 알루미나 슬러리는 전단 희석(shear thinning) 거동을 보이게 되며 이러한 이

유는 초기에 형성되었던 입자들의 응집체가 작은 단위의 응집체 또는 입자로 나뉘어 지기 때문이다[5, 7, 8]. 응집체 또는 입자들의 크기와 분포는 알루미나 슬러리의 유동특성에 매우 중요하며 입자들의 상호작용은 여러 가지 형태로 유동특성에 영향을 미치게 된다[9-11].

Schilling 등은[12-14] 수계 알루미나 슬러리에서 말토 덱스트린을 사용하여 적충밀도를 상당히 증가시켰다고 보고하였으며 이러한 이유는 말토 덱스트린이 알루미나 표면에 흡착되어 입자간 입체적 방해(steric hindrance) 효과를 유발하여 유동성을 증대시킨다고 보고하였다. 이러한 보고들에서는 전형적으로 알루미나 슬러리를 제조한 후 초음파 장치(최대 출력, 600 W)를 사용하여 최대 출력의 60%~80%에서 2분 동안 초음파 처리하였으며, 그 후에 알루미

나 입자에 말토 덱스트린 입자들이 충분히 흡착이 되도록 진동기(shaker)에서 24시간 이상 유지시켰다. 유사한 방식의 연구 보고에서도[6, 7] 이러한 초음파 처리 방식은 보고 되었으나 첨가물을 더하는 시점, 초음파 처리시간 및 처리 강도 등 구체적인 방식은 서로 상이하거나 구체적으로 기록되지 않는 등 별 다른 주목을 받지 못하였다[6, 7, 15]. 이 연구의 주 목적은 이러한 알루미늄 슬러리 시편 준비과정에서 초음파 처리와 관련된 세 가지 공정요인들이 슬러리의 유동특성에 실질적으로 어떠한 영향을 미치는지 실험 계획법을 사용하여 통계적으로 검토하고자 하였다.

2. 실험 순서

상업용-Al₂O₃ 분말(A-16 SG, Alcoa Corporation, Bau-xite, Arkansas, U.S.A.)을 사용하였으며 사용 알루미늄의 입자특성은 등방성을 가지고 있으며 평균입자 크기는 0.4 마이크로 이고 비표면적은 8.5 m²/g이다. 첨가제로서는 상업 용 말토 덱스트린(Maltrin 040, Grain Processing Corp., Muscatine, Iowa, U. S. A., average molecular weight 3,600 g/mole; average degree of polymerization 22.1) 이 사용되었으며 다음과 같은 방법으로 슬러리를 준비하였다. 먼저 160 ml 증류수에 0.01 M NaCl과 말토 덱스트린 0.94 g(0.006 g/g alumina)를 첨가하여 수용액을 만들었으며 그리고 나서 알루미늄 분말 156 g를 혼합하였다. 알루미늄 슬러리의 부피밀도는 20 %로서 모든 시료에 동일 하게 적용되었다. 슬러리를 초음파 처리기(AV17 Vibrance, Sonics and Materials Inc., Danbury AT, U. S. A.)를 사용하여 입자들의 응집을 해소시키는 목적으로 사용되었으며 기기의 최대출력은 600 W이었다. 이러한 응집체 제거과정 후에 시료들은 진동기(shaker)에서 일정시간 동안 유지시킨 후에 유동특성 측정용 알루미늄 슬러리 시료로서 사용하였다. 초음파 처리 관련 실험인자들과 각 인자들의 수준을 다음과 같이 요약하였다.

- 1) 초음파 처리 강도(X1, 4수준)
 - 초음파 장치의 강도 조정기의 최대 값을 10일 때 (1) 0, (2) 3, (3) 6, (4) 9
- 2) 평형시간(X2, 4수준)
 - 진동기에서 처리시간 (1) 0, (2) 1, (3) 2, (4) 3 일
- 3) 말토 덱스트린 첨가 모드(X3 & X4, 3수준)
 - (1) 무첨가
 - (2) 초음파 처리 전 말토 덱스트린 040(0.006 g/g alumina) 첨가
 - (3) 초음파 처리 후 말토 덱스트린 040(0.006 g/g alu-

mina) 첨가

유동특성 측정에 필요한 슬러리의 부피는 65.4 ml이며 온도가 조절되는 항온조에 설치된 스테인레스 용기에서 측정되어졌다. 온도는 25°C로 유지가 되었으며 실린더의 스피들(spindle)은 요변계(Rheometer; Rheostress RS75, Gebrueder Haake GmbH, Germany)에 연결되어 졌다 [16]. 측정용기와 스피들의 세부 규격은 DIN Standard No. 40[16]. 방식에 따라 수행하였으며 전단율은 0.13s⁻¹에서 785s⁻¹까지 변화시키면서 측정되었으며 이러한 과정은 3회 왕복하며 측정하여 가장 안정된 값을 보이는 최종회 측정 결과를 대표치로서 사용하였다. 이러한 슬러리의 점도를 요변기와 연결된 컴퓨터에서 수집되었으며 각각의 전단율에서 안정한 값을 보일 때 5회 측정 후 평균치를 구하여 사용하였다.

실험계획법을 적용하기 위해서 통계 소프트웨어 CARD (Computer Aided Research & Design developed by S-Matrix, U. S. A.)가 사용되었다[17-19]. Table 1은 실험에서 사용된 소프트웨어 ‘CARD’를 사용하여 제조된 실험계획이다 일반적으로 상기의 실험을 수행하기 위해서는 48회의 실험을 수행이 필요하나 Table 1에서 보는 바와 같이 본 실험에서는 단지 20회의 실험이 수행되어 졌다. 이와 같이 실험 계획법을 사용하는 주된 목적은 실험회수를 줄이고, 동시에 수준있는 통계분석이 가능하기 때문이다. 본 실험계획에서 사용된 변수는 연속적 변수와 공정 변수로 나뉘어 지지만 연속적 변수와 공정변수가 동시에 통계 처리가 가능함을 의미한다. 본 연구에서 사용된 실험계획에서 연속변수는 초음파 처리강도와 진동처리 시간이며 공정

Table 1 Experimental Conditions Generated by CARD Software

Maltodextrin	Shaking time (day)	Ultrasonication intensity			
		0	3	6	9
No	0	x	o	o	o
No	1	o	x	x	x
No	2	x	x	x	x
No	3	oo	x	x	oo
Together	0	oo	x	x	x
Together	1	x	x	oo	x
Together	2	x	x	x	x
Together	3	o	x	o	o
After	0	o	o	o	x
After	1	x	x	x	x
After	2	x	o	o	x
After	3	x	x	x	x

*o: one data point (12).
 *oo: two data points which repeated twice to check the repeatability of data (4 pairs).
 ***x: no data points (28).

변수는 말토 덱스트린의 투입 조건이다.

3. 결과분석

알루미늄 슬러리는 pH가 아주 낮은 경우를 제외하고는 말토 덱스트린의 첨가 유무와 상관없이 전단 희석(shear-thinning) 거동을 나타내었다[15]. 말토 덱스트린이 알루미늄 슬러리의 유동특성을 개선하는 것을 이미 보고가 되었으며 본 연구에서도 이러한 선행 연구결과와 전반적으로 유사한 실험결과를 나타내고 있다[12-15]. Fig. 1에서는 전형적인 알루미늄 슬러리에 말토 덱스트린의 첨가 효과를 보여주고 있다. 슬러리 no.11과 no.17은 각자 초음파 처리를 하지 않고 3일 동안 진동기에서 유지되었던 슬러리이며 슬러리 no.12와 no.20은 낮은 초음파 처리강도 '3'에서 처리후 진동기에서 일정시간 유지되지 않은 슬러리이다. 슬러리 no.11과 no.12는 말토 덱스트린을 첨가하지 않은 슬러리이며 no.17 과 no.20은 말토 덱스트린이 첨가된 시편이다. 두가지 경우 모두 말토 덱스트린이 첨가됨에 따라서 점도가 감소하는, 즉, 유동성이 증대됨을 알 수가 있다. 알루미늄 슬러리의 점도는 다음의 Ostwald-de-Weale 모델을 사용하여 해석하였다.

$$\text{점도 } \eta = K(\text{전단을 } \dot{\gamma})^{(n-1)} \quad (1)$$

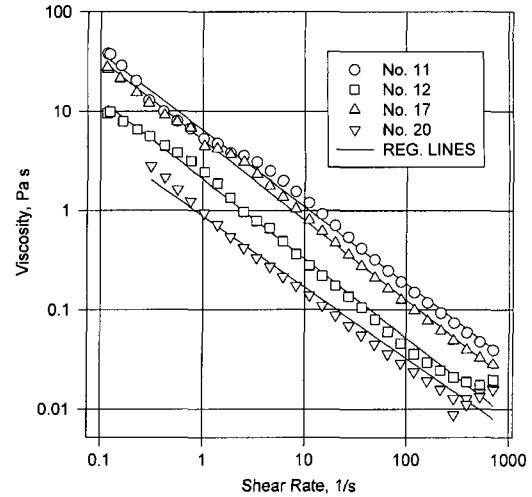


Fig. 1. Two typical examples of maltodextrin effect with two different experimental conditions.

여기서 K는 연도 지수(consistency index)이고 n는 전단 희석 상수(shear thinning constant)로서 Newtonian 거동에서 벗어난 정도를 나타내는 상수이다.

Fig. 1는 Ostwald-de -Weale 모델과의 회귀분석을 수행한 결과 0.99 이상의 상당히 높은 결정계수와 유의 수준을 보여주고 있다. log(K)는 전단을 1s⁻¹에서의 log(η)의 회귀 값이며(n - 1)은 그 때 회귀선의 기울기이다. 본 고에

Table 2

Randomly Selected Sample Numbers and Preparation Conditions, and Data (consistency index, K and shear thinning constant, n)

Sample No.	Ultra. intensity (X1)	Shaking time (X2)	Malto. added togeth. (X3)	Malto added after (X4)	K	n
1	6	2	0	1	3.0	0.41
2	0	0	1	0	2.0	0.38
3	9	3	0	0	5.5	0.072
4	3	2	0	1	0.83	0.081
5	9	3	1	0	5.7	0.31
6	0	0	0	1	1.6	0.36
7	0	0	1	0	3.3	0.18
8	6	1	1	0	2.9	0.32
9	0	1	0	0	5.1	0.14
10	6	1	1	0	3.2	0.26
11	0	3	0	0	4.7	0.026
12	3	0	0	0	4.9	0.21
13	6	0	0	1	5.4	0.36
14	9	3	0	0	5.5	0.34
15	0	3	0	0	5.3	0.21
16	6	3	1	0	4.9	0.42
17	0	3	1	0	2.3	0.31
18	9	0	0	0	6.4	0.28
19	6	0	0	0	8.3	0.26
20	3	0	0	1	1.1	0.26

Table 3
Regression ANOVA Statistics for the Consistency Index, K

Source of variation	Degrees freedom	Sum of squares	Mean square	F-ratio value	F-ratio % Conf.
Regress	3	50.7	16.9	11.9	100.0
Residual	16	22.7	1.4		
Total	19	73.4			

서 검토된 슬러리들은 전단을 변화에 따라 유사한 점도 변화를 보이고 있는 관계로 연도지수, K를 슬러리의 점도를 나타내는 대표치로서 사용하였다.

Table 2는 본 실험계획에서 사용된 시료 번호와 실험조건을 나타내는 데 이러한 실험순서는 랜덤하게 결정되었으며, 통계 분석될 특성치로서는 연도 지수, K와 전단 회석 상수, n가 사용되었다. Table 2의 특성치에 대해 통계분석을 실시하였으며 이러한 결과가 Tables 3, 4, 5에 요약되었다. Table 3은 분산분석표(ANOVA: ANalysis Of Variance)로서 연도 지수, K는 결정계수 r^2 (coefficient of determination)가 0.69이며 유의 수준이 99.9% 이상이었다. 이러한 결과로 볼 때 연도 지수, K 값의 결정계수는 그리 높지 않으나 유의 수준은 매우 높은 수준으로 나타났다. 반면에 전단 회석 상수, n은 매우 상관성이 낮은 것으로 나타났으며 이러한 이유는 같은 종류의 슬러리에서 유사한 전단 회석 상수, n를 보여주는 것으로 해석되며 본 연구에서 알루미늄 현탁액들은 유사한 전단 회석 거동을 보여주므로 여기서는 단지 n 값의 변화가 실험 오차의 한계를 벗어나고 있지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

Table 4는 90% 이상의 유의 수준을 나타내는 중요한 변수들을 보여주고 있으며 통계적 분석과 관련된 통계치들이다. Table 4에서 보듯이 진동 시간은 여기에 포함되지 않아서 진동시간이 통계적 분석결과 중요하지 않은 것으로 나타났다. Table 5는 Table 4의 변수들 중에서 변수 중요도에 따라 순서를 배열한 것으로 주어진 범위 내에서는 말토 텍스트린을 초음파 처리한 후 첨가하는 것이 점도에 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 연도 지수, K 값에 대한 이러한 모든 영향은 고려하면 다음과 같이 요약되어 진다.

$K = 4.69 + 0.23(\text{초음파 처리 강도 수준}) - 2.14(\text{초음파 처리 전 말토 텍스트린 투입, then 1, else 0}) - 3.12(\text{초음}$

Table 4
Model Coefficients

Variable name	Coeff. value	Coeff. standard error	Coeff. t statistic	Coeff. Conf., %
Intercept	4.69	0.55		
Ultra (X1)	0.23	0.08	2.91	99.0 %
Toget (X3)	-2.14	0.62	-3.45	99.7 %
After (X4)	-3.12	0.68	-4.57	100.0 %

파 처리 후 말토 텍스트린 투입, then 1, else 0)

여기서 결정계수 r^2 는 0.69이며 유의 수준은 99.9% 이상이다.

연도 지수, K는 초음파 처리 강도와 비례하여 증가되는 경향을 보이고 있으며 이러한 점도증가는 주로 응집체가 부서지면서 평균 입자간 포텐셜 에너지가 증대되기 때문이다[1, 10, 11]. 연도 지수, K 값은 말토 텍스트린이 첨가됨에 따라 감소하였으며 이러한 이유는 말토 텍스트린이 알루미늄 입자표면에 흡착되어 입체적 방해물 유도하기 때문이다[15]. 말토 텍스트린 첨가방식이 틀린 경우에, K 값은 약간의 차이를 보이고 있으며 이러한 이유는 말토 텍스트린의 흡착 효율에 있는 것 같다. 즉, 초음파 처리 전에 말토 텍스트린이 녹아 있는 경우 초음파 처리로 인하여 응집체들이 작은 응집체 또는 입자들로 분리되면서 새로운 표면을 노출시킬 때 응집체 또는 입자 표면에 말토 텍스트린 분자들의 흡착이 빠르게 이루어 지는 반면에 말토 텍스트린이 나중에 첨가되는 경우 초음파 처리로 응집체가 새로운 표면을 노출시킬 때 말토 텍스트린이 첨가되기 전에 응집체 또는 입자가 재결합할 시간적인 여유가 있기 때문이라고 생각된다. 이러한 말토 텍스트린의 흡착은 시간에 의존하며 평형에 도달하기 위해서는 일정시간이 요망되리라 예상되었으나 진동시간이 연도 지수, K에 미치는 영향은

Table 5
Model Term Name

Model term name	Model term ranking	Coefficient value	Model term effect	Model term rank
After (X4)	1	-3.12	3.12	1.00
Toget (X3)	1	-2.14	-2.14	0.68
Ultra (X1)	9	-0.22	-2.04	0.65

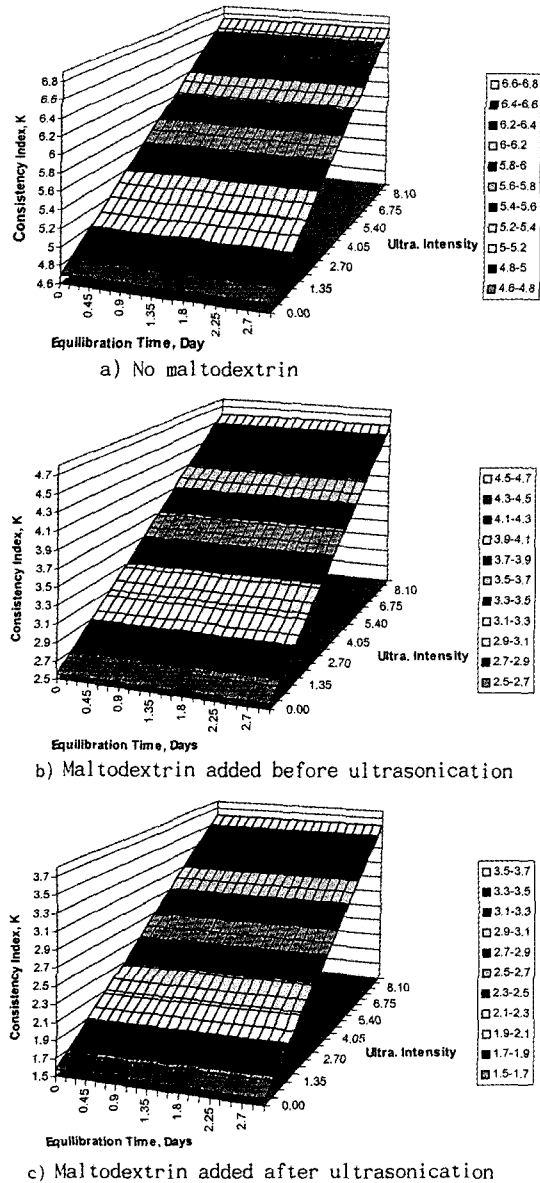


Fig. 2. Response surface plots for the consistency index, K. a) No maltodextrin. b) Maltodextrin added before ultrasonication. c) Maltodextrin added after ultrasonication.

다른 변수들과 비교하여 크지 않은 것으로 나타났다. 이러한 진동시간의 영향이 다른 인자들의 영향에 비해서 결정 계수 및 유의 수준이 상당히 낮아서 통계적 관점에서 무시되어야 한다. Fig. 2에서 이러한 경향이 나타나며 이러한 이유는 말토덱스트린의 함량이 본 연구에서 설정된 실험 수준에서의 진동시간의 범위에 비해 상대적으로 작아서 알루미나 슬러리 중의 말토덱스트린 분자의 함량인 이미

완료된 것으로 사료된다.

4. 결 론

말토덱스트린 첨가 여부와 관계없이 알루미나 슬러리는 전단 희석 거동을 보이며 말토덱스트린의 첨가에 따라 점도가 감소하는 현상을 나타내고 있으며 Ostwald-de-Weale 모델에 의해서 잘 설명되고 있다. 초음파 처리에 따라 슬러리의 점도가 증가하며 이러한 이유는 슬러리 중의 응집체가 분리됨에 따라 전체적으로 평균 입자간 포텐셜 에너지가 증가되기 때문이다.

말토덱스트린을 첨가함에 따라 점도가 감소하는 현상은 입자의 코팅으로 인하여 입체적 방해가 발생하기 때문이며 이러한 결과는 선행연구 결과와 일치하고 있다. 말토덱스트린을 초음파 처리 전후에 첨가하는 것은 응집체의 재결합 가능성과 관련이 있으며 말토덱스트린을 나중에 첨가하는 경우는 이러한 재결합이 발생하기 때문이다. 연도 지수, K에 대한 세 요인의 전체적인 영향은 다음의 데이터 모델로 요약된다.

$$K = 4.69 + 0.23(\text{초음파 수준}) - 2.14(\text{초음파 처리 전 말토덱스트린 투입, then 1, else 0}) - 3.12(\text{초음파 처리 후 말토덱스트린 투입, then 1, else 0})$$

진동기에서 평형시간은 별다른 영향을 보이고 있지 않으며 이러한 이유로서는 말토덱스트린의 함량이 본 연구에서 거론된 진동 시간에 비해 훨씬 단시간에 완료되기 때문이다.

참 고 문 헌

- [1] J.S. Reed, Introduction of Ceramic Processing, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988) p. 227.
- [2] I.K. Aksay, Advances in Ceramics, Vol. 9 Forming of Ceramics, J.A. Mangels and G.L. Messing, Ed. (American Ceramic Society, OH, 1984).
- [3] F.F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 3.
- [4] L. Bergström, C.H. Schilling and I. Aksay, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 3305.
- [5] E.P. Luther, J.A. Yanez, G.V. Franks, F.F. Lange and D.S. Pearson, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 1495.
- [6] V. Ramakrishnan and Pradip, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2567.
- [7] J.M. Keller, Am. Ceram. Soc. Bull. 76 (1997) 87.
- [8] W.H. Rhodes, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 19.
- [9] G.W. Phelps and M.G. McLaren, Ceramic Processing Before Firing, G.Y. Onoda, Jr and L.Y. Hench, Ed. (John Wiley & Sons Inc., New York, 1978) p. 211.
- [10] H. Hofius *et al.*, Ceramic Processing Science and

- Technology, Hans Hausner, G.L. Messing and S. Hirano, Ed. (Ceram. Trans. vol. 51, American Ceramic Society, OH, 1995) p. 15.
- [11] R.L. Hoffman, MRS Bull. 16 (1991) 32.
- [12] C.H. Schilling, S.B. Biner, H. Goel and J.-L. Jane, J. of Environmental Polymer Degradation 3 (1995) 153.
- [13] C.H. Schilling, S.P. Huss and J.N. Gray, Science of Whitewares, V.E. Henkes, G.Y. Onoda and W.M. Carty, Ed. (American Ceramic Society, Ohio, 1996) p. 117.
- [14] H. Goel, C.H. Schilling, S.B. Biner, J.A. Moore and B.K. Lograsso, Science, Technology, and Commercialization of Powder Synthesis and Shape Forming Processes, J.J. Kingsley, C.H. Schilling, and J.H. Adair, Ed. (American Ceramic Society, Ohio, 1996) p. 241.
- [15] C.H. Schilling, R. Bellman, R.M. Smith, H. Goal and H. Giesche, Accepted in J. Am. Ceram. Soc. Jan. (1998).
- [16] G. Schramm, A Practical Approach to Rheology and Rheometry (Haake, New Jersey, 1994).
- [17] CARD ver. 5.0 Manual (S-Matrix Corp., Eureka, CA, 1997).
- [18] CARD ver. 5.0 Users Guide (S-Matrix Corp., Eureka, CA, 1997).
- [19] R.P. Verseput, Designed Experiments and Information (S-Matrix Corp., Eureka, CA, 1997).