

低壓射出成形陶瓷-有機粘結劑配方及製程研究

Surfactant Adsorption on Sedimentation Behaviors of Ceramic Suspensions

計畫編號：NSC 89-2216-E-034-007

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：曾文甲 中國文化大學材料科學與製造研究所

一、中文摘要

本研究的目的是在探討有機界面活性劑對於氧化鋁陶瓷粉體，於有機溶劑中的沉降行為與懸浮體安定性的影響。將四種不同的有機潤滑劑，包括：市販分散劑 (SOL)、硬脂酸 (SA)、油酸 (OA) 和 12-Hydroxystearic Acid (HSA)，以粉體重量之 0.3-5wt%，添加於粉體-甲苯溶劑中球磨混合，使其吸附於次微米氧化鋁粉體表面，形成不同程度的 Steric Barrier Layer。藉由沉降實驗，我們發現此吸附層提供懸浮體漿料不同程度的安定性，並且以 SOL > HSA > SA > OA 之順序排列。粉體的吸附等溫線以 Langmuir 形態呈現，其吸附飽和點落於 1.3-2.4 mg/m² 間，隨吸附之界面活性劑種類而定，且其吸附親和性 (Adsorption Affinity) 呈現與前述安定性一致的順序，顯示界面活性劑的吸附對稀薄氧化鋁-甲苯懸浮體系統之安定性具關鍵性影響。

關鍵詞：界面活性劑、表面吸附、沉降行為

Abstract

The sedimentation behavior and suspension stability of submicrometer Al₂O₃ powder-toluene mixtures have been investigated using various organic surfactants to aid powder dispersion in a dilute solids concentration (4.8 vol%). The surfactants used include a commercially-available, carbonate-based dispersant (hereafter termed the "SOL") and those belong to the fatty acids (e.g., stearic acid "SA", oleic acid "OA" and 12-hydroxystearic acid "HSA") over a concentration range 0.3 – 5 wt% of the alumina loading. The experiment reveals that the surfactant nature is critical to

the suspension stability. The suspensions follow a decreasing order of stability SOL > HSA > SA > OA for the given Al₂O₃-toluene mixtures. This surfactant-dependent behavior is critically related to the adsorption affinity of the surfactant molecules onto the powder surface in the carrier medium. The adsorption isotherms exhibit the Langmuir-typed behavior and reach a saturation plateau over a range of 1.3 to 2.4 mg/m², revealing a surfactant-specific characteristic.

Keywords: Surfactant, Al₂O₃, Dispersion, Sedimentation, Suspension Stability

二、緣由與目的

添加有機界面活性劑於非水系粉末懸浮體中，對於以粉末為出發材料，製作精密元件的製程而言，是相當重要的一環。粉末可以扮演一個 Precursor 的角色，在成形後於高溫中燒結緻密，例如在陶瓷刮刀成形和粉末射出成形。粉末亦可與高分子材料混合提供特殊功能，例如像在導電膠與磁性流體 (Magneto-Rheological Fluid) 等。上述製程皆有一共同點，亦即，粉末需均勻分散於載體中，具有適當的流動性質，以利於後續製程。添加有機界面活性劑於粉末懸浮體中，藉由調整流體中粉體之間的吸引位能，以便改善懸浮體之分散性與流動性，便是常用的方法。

對非水系氧化物粉體的成形製程而言，懸浮體的安定性可以藉由添加少量短鏈結的有機界面活性劑而獲得。例如：胺類、脂肪酸、磷酸脂等 [1-4]。這些分散劑的分子通常會將親水基側吸附於粉體表面，而將另一端疏水基側，朝向溶液中以類似尾巴的形態向溶液擴

張。吸附於粉體表面的分子，便形成一立體阻礙層包圍住粉體，防止粉體形成凝塊 (Agglomeration)。分散劑對懸浮體安定性的效果，主要取決於有機物吸附粉體的親和性和吸附層之分子結構而定。在本研究中，我們藉由添加不同濃度的四種有機分散劑於氧化鋁-甲苯所組成的模型 (Model) 懸浮體中，研究在稀薄固含量條件下、懸浮體之沈降與分散行為，並比較懸浮體的安定性與有機物吸附之間的關連性。

三、研究方法

本研究使用的氧化鋁粉末 (AKP-50, Sumitomo Co., Japan) 的平均粒徑約為 0.25 μm 。為 100% α 相，化學純度 > 99.99%，粉末顆粒為球形，並有明顯的凝塊 (Agglomeration) 現象。

氧化鋁粉末與試藥級甲苯以 1:20 之比例球磨混合，此混合比例相當於固含量 4.8 vol%。在球磨混合前，我們先將四種不同的分散劑添加於甲苯溶劑中混合均勻，使用的分散劑包括市售的碳酸酯基分散劑 (後續簡稱為 “SOL”, ICI, UK)，以及脂肪酸基分散劑，包括硬脂酸 (“SA”, Lancaster, USA, 平均分子量 (MW) 為 284.5 g/mol, 融點 (T_m) 為 67 °C)、油酸 (“OA”, Union Chemicals, Taiwan, MW = 282.5 g/mol, T_m = 13.4 °C) 和 12-Hydroxystearic Acid (“HSA”, TCI, Japan, MW = 300.5 g/mol, T_m = 78 °C)。分散劑的量以粉體重量之 0.3-5 wt% 添加。漿料經球磨混合之後，注入量筒內 (量筒之直徑 ~1.5 cm, 高度 ~15 cm)，懸浮體的高度維持均為 10 公分。為避免甲苯於沈降靜置期間蒸發，影響實驗讀值，量筒的開口在泥漿注入後封口，相隔設定時間記錄澄清與沈澱液之界面高度，最長靜置約 24 小時。在分散情形不佳，有凝塊發生的懸浮系統時，澄清區與沈澱處之界面非常容易辨認。但在分散情形良好時，界面則較不易辨識，因此可能會造成些許實驗誤差。即使如此，沈降法仍被視為足以評估懸浮體安定性的方法之一 [5,6]。

四、結果與討論

4.1. 懸浮體沈降行為

氧化鋁懸浮體在添加不同分散劑與分散劑濃度下的懸浮體高度對沈降時間的關係示於圖 1。對 0.3 wt% SA 系統而言 (圖 1a)，粉體於懸浮體注入後迅速沈澱 (< 20 s)，在量筒底部形成多孔、連結性網路結構的粉體沈澱物，並在澄清區與沈澱處形成明顯的分界。此分界線於倒入初期形成且迅速下降，表示粉體具有快速的沈降速度。沈降速度隨後減小直至沈澱物高度趨近平衡狀態，沈澱物高度幾乎不再變化 (觀察至 24 h)。此時形成的膠體沈澱物係因粉體間的吸引位能支配所致 [5]。膠體 (即粉體網路結構) 所需的形成時間 t_g 和固含量 (Φ) 與 fractal dimension (D) 的關係可表示為 [7]

$$t_g \sim t_p \Phi^{-3/(3-D)} \quad (1)$$

其中， t_p 和粉體間的布朗碰撞機率有關，並可表示成 $t_p = \pi \eta a^3 / k_B T$ (η 為黏度， k_B 玻茲曼常數， a 粉體粒徑， T 絕對溫度)。膠體形成時間 t_g 在 0.3 wt% SA 系統，估計約為 20.9 s ($\Phi = 4.8\%$)，相當接近實驗觀察值 (< ~20 s)。因此在 0.3 wt% SA 系統，懸浮體粉體間應純粹屬凡得瓦爾吸引力所支配。

SA 以外的分散劑系統，在 0.3 wt% 的濃度下，皆得到較佳的分散效果。粉體緩慢地受重力下沉，而不是受粉體凝聚影響 (此會造成粉體的有效體積增加而加速沈降 [5-7])，懸浮液呈混濁狀態。當分散劑濃度增至 1.25 wt%，OA 系統的沈降行為明顯變化 (圖 1b)，隨 OA 濃度增加至 5 wt% (圖 1c and 1d)，懸浮體由相對的分散至凝聚 (Flocculated) 狀態。SA 系統的安定性則隨有機界面活性劑的濃度增加而有改善，達到平衡高度的沈降時間明顯變長。在脂肪酸基系統分散劑中，HSA 提供最佳的分散效果。但總體而言，仍以 SOL 分散劑最佳。

4.2. 吸附等溫線

氧化鋁粉體在甲苯溶液中、有機分散劑對粉體表面之吸附特性如圖 2 所示。吸附等溫線呈現典型的 Langmuir 形式，暗示有機分散劑可能在粉體表面形成單層分子吸附。吸附的飽和點落於 1.3 to 2.4 mg/m² 範圍，依分散劑種類而定。吾人認為不完全的分散劑吸附可能使粉末懸浮體在低分散劑濃度時，粉體間因吸引位能過大而造成凝聚的(Flocculated)現象，例如在低濃度的 SA 系統(圖 1a)，粉體架橋(Bridging or Necklacing)型式的凝聚現象因分散劑在粉體表面的不均勻吸附而產生[8]。

在圖 2 的吸附等溫線中，到達飽和前的斜率通常被視為與有機物對粉體的親和力有關，並可藉此預測懸浮體的安定性[8,9]。圖 2 顯示有機物對粉體的親和性係以 SOL > HSA > SA > OA 次序排列，與圖 1d 之沈降結果相符。由此可見，懸浮體的安定性與沈降行為皆與有機物對粉體的親和性習習相關。

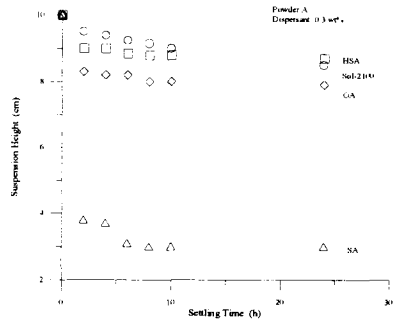
對 OA 系統而言，當我們將分散劑濃度調整至低於 0.3 wt% 時，由圖 2 預估其斜率(或親和力)應為四者中之最大，如此應有良好的分散效果。實驗結果顯示在 OA 濃度為 0.05 和 0.15 wt% 時，靜置沈降 24 h 後的懸浮液高度各為 6.7 與 9.7 cm。顯示懸浮體相當安定，並再次驗證懸浮體的安定性與沈降行為皆與有機物對粉體的親和性之間的相關性。

五、結論

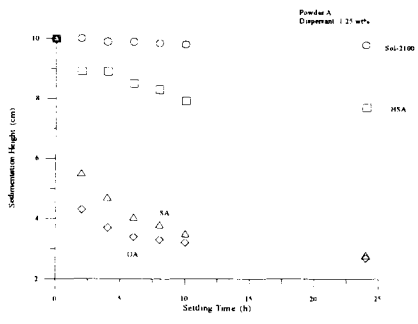
有機界面活性劑的本質與其濃度對氧化鋁粉末-甲苯所組成的懸浮體系統的安定性具關鍵影響。懸浮體安定性在所調查的 0.3-5 wt% 濃度範圍與固含量依循 SOL > HSA > SA > OA 次序排列。此次序與有機物對粉體的親和性之順序一致，顯示懸浮體的安定性與沈降行為皆與有機物對粉體的親和性習習相關。

六、參考文獻

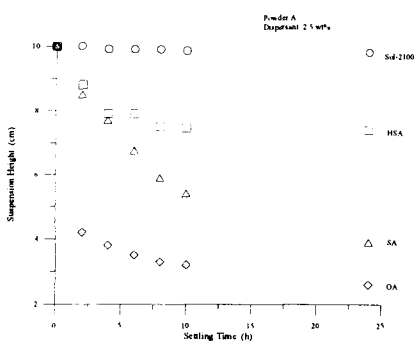
- [1] V. L. Richards, J. Am. Ceram. Soc. 72 (2) (1989) 325-327.
- [2] R. E. Johnson Jr. and W. H. Morrison Jr., in: G. L. Messing, K. S. Mazdizyasni, J. W. McCauley and R. A. Haber (Eds), Advances in Ceramics, Vol. 21, Ceramic Powder Science, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1987, pp. 323-348.
- [3] T. Chartier, E. Streicher and P. Boch, Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (11) (1987) 1653-1655.
- [4] R. Moreno and G. Cordoba, *ibid* 74 (7) (1995) 69-74.
- [5] J. J. Guo and J. A. Lewis, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2) (2000) 266-272.
- [6] A. P. Philipse, B. C. Bonekamp and H. J. Veringa, *ibid* 73 (9) (1990) 2720-2727.
- [7] C. Allain, M. Cloitre and M. Wafra, Phys. Rev. Lett. 74 (8) (1995) 1478-1481.
- [8] D.-M. Liu, Ceram. Int. 26 (2000) 279-287.
- [9] L.-C. Guo, Y. Zhang, N. Uchida and K. Uematsu, J. Am. Ceram. Soc. 81 (3) (1998) 549-556.



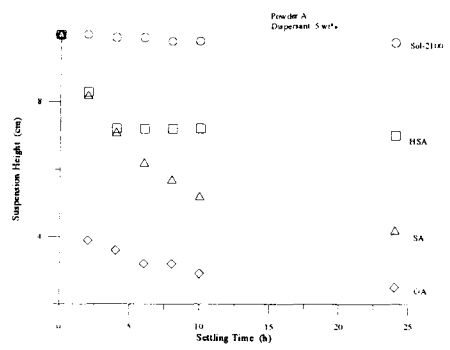
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 1. The sedimentation behavior of the alumina-toluene suspension with varying surfactants and their concentrations.

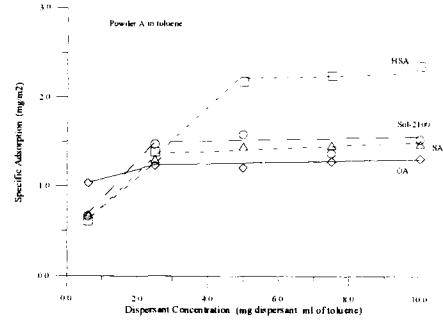


Figure 2. The adsorption isotherm of the alumina suspensions with the varying surfactants in toluene medium.