

奈米級粉體之研磨及其分散技術之探討

作者：陳仁英

現職：廣融貿易有限公司（德國 DRAIS 公司台灣總代理）專案經理

奈米科技是本世紀科技發展的重要技術領域，藉由奈米科技將創造另一波技術創新及產業革命。其應用領域非常廣，遍及電子產業、光電產業、醫藥生化產業、化纖產業、建材產業、金屬產業、基礎產業、...等。不論其應用之領域為何，所需要用的材料均為次微米或奈米級尺度之材料。如何得到奈米級之粉體及如何將奈米級之材料分散到其最終之產品已成為目前產、經及學術界共同之研究課題。本文將針對如何得到奈米粉體之研磨及如何將奈米材料分散到其最終產品之技術加以詳加探討。

關鍵詞：研磨(grinding)、分散(dispersing)、比能量(specific energy)、磨球(grinding media)、高速攪拌珠磨機(high speed agitated beads mill)

引言

筆者代理德國 DRAIS 公司研磨機之業務已十餘年，且已曾受邀在國內大專院校、工研院、中科院及私人企業針對“新一代高效率微粒研磨的現況及發展”之主題演講超過三百場，並已規劃過四百多個案子，在台灣已銷售逾百廠之實績。主要之應用領域可以 1998 年為區分點。1998 年以前，企業界所面臨的問題為如何提高分散研磨效率以降低勞力成本，如染料、塗料、油墨、...等產業。而 1998 年以後，產業之技術瓶頸則為如何得到微細化（奈米化）之材料及如何將奈米化之材料分散到最終產品裡，如光電業之 TFT-LCD、Jet ink、電子、醫藥、食品、...等行業。

不論是傳統產業提升研磨效率之求快或是高科技產業奈米化材料求細之需求，污染之控制均相當重要。所以細、快、更少污染已成為新一代分散研磨技術最重要之課題。

本文將針對奈米級研磨的現況及發展、奈米級分散研磨技術的原理、奈米級研磨機的構造、現有設備的來源、應用實例及注意事項、結論及建議等六大主題加以探討。

1. 奈米級分散研磨技術的現況與發展

1) Bottom up? Top down?

隨著 3C 產品之輕、薄、短小化及奈米尺度材料應用之白熱化，如何將超微細研磨技術應用於奈米材料之製作及分散研磨已成為當下之重要課題。

一般欲得到奈米粉體有 2 個方法。一個為化學方法由下而上之製造方法 (bottom up)，如化學沈澱法，溶膠凝膠法(sol-gel)，...。另一種方法則為物理方法，將粉體粒子由大變小(top down)，如機械球磨法，...等。

到目前為止，化學法或 Bottom up 之奈米粉體之製造方法大部分在學術界被研究且已有豐碩的成果，可以得到數奈米之粉體。唯其製造成本有時相當高，且不易放大(scale up), 同時所得到之粒徑分佈亦較大。所以到目前為止，企業界仍以物理機械研磨(top down)之方法以得到奈米級之粉體為主。Top down 之方法較易得到粒徑分佈較小之奈米粉體，同時生產成本相對較低，參數較易控制，較易將研發之實驗機台所得到之參數放大(scale up)到量產機台。唯 Top down 之方法目前只能研磨到 30 nm，但已能滿足業界之需求。

2) 乾式研磨(Dry grinding) ? 濕式研磨(Wet grinding) ?

對奈米粉體製造廠而言，當然希望以乾式研磨方法來得到最終之奈米粉體。但若以機械研磨方式研磨粉體時，於研磨過程中，粉體溫度將因大量能量導入而急速上升，且當顆粒微細化後，如何避免塵爆問題產生等皆是機台難以掌控的。所以一般而言，乾式研磨的粒徑只能研磨到 $8\ \mu\text{m}$ 。如果要得到 $8\ \mu\text{m}$ 以下之粒徑，就必須使用濕式研磨。

所謂濕式研磨即先將奈米粉體與適當之溶劑混和，調製成適當材料。為了避免於研磨過程中發生粉體凝聚之現象，所以需加入適當之分散劑或助劑當助磨劑。若讀者希望最後奈米級成品為粉體而非漿料，則需考量到如何先將漿料中之大顆粒粒子過濾及如何將過濾後之漿料乾燥以得到奈米級之粉體。所以，當讀者以濕式研磨方式得到奈米級粉體時，如何選擇適當的溶劑、助劑、過濾方法及乾燥方法將影響到是否能成功地得到奈米級粉體之關鍵技術。

3) 研磨(Grinding) ? 分散(Dispensing) ?

顧名思義，研磨之定義即是利用剪切力(shear force)、摩擦力或衝力(impact force)將粉體由大顆粒研磨成小顆粒。分散之定義為使奈米粉體被其所添加之溶劑、助劑、黏結劑、樹脂、...等包覆(coating)住，以便達到顆粒完全被分離(separating)、潤濕(wetting)、分佈(distributing)均勻及穩定(stabilization)之目的。

在做奈米粉體分散或研磨時，因為於粉體尺度由大變小的過程中，凡得瓦爾力及布朗運動現象逐漸明顯且重要。所以，如何選擇適當之助劑以避免粉體再次凝聚及如何選擇適當的研磨機來控制研磨漿料溫度以降低或避免布朗運動之影響，將成為濕式研磨分散方法能否成功地得到奈米級粉體之研磨及分散之關鍵技術。

2. 奈米級粉體之分散研磨原理

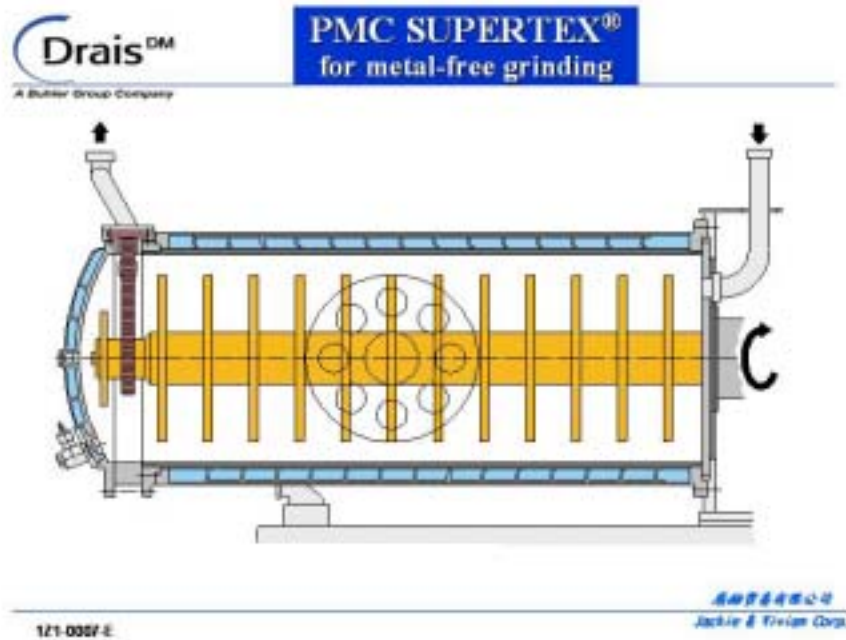
承接上文，以機械方法的濕式研磨方式是得到奈米級粉體最有效率且最合乎經濟效益之方法。本文將針對濕式研磨及分散方法之原理及製程做一深入探討。

為了方便說明，本文將以圖（一）之研磨機為例做一說明。



圖（一）奈米級高速攪拌珠磨機之範例

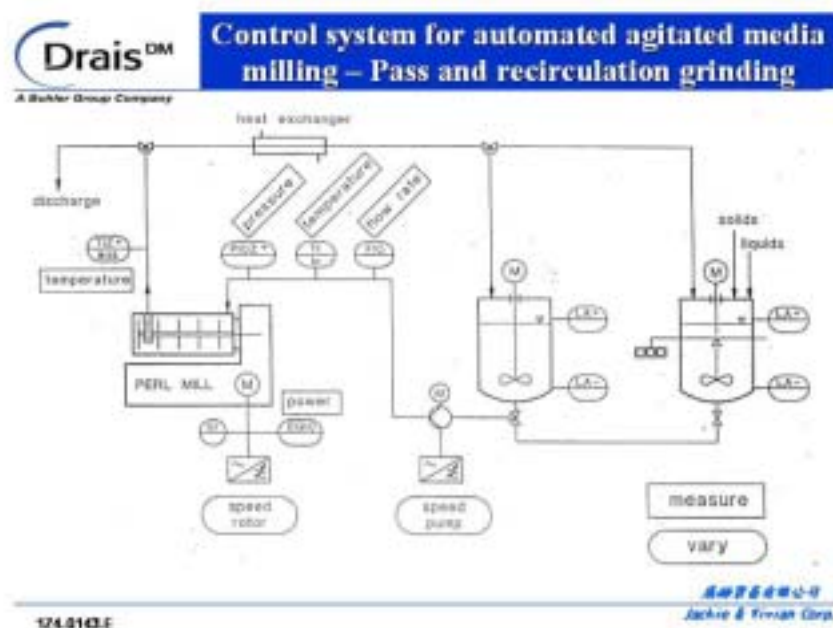
圖（一）之研磨機為一密閉系統，在研磨機研磨室內放了適當材質大小的磨球 (grinding media)。其原理如圖（二）所示。



圖（二）奈米級高速攪拌珠磨機之原理示意圖

馬達利用皮帶傳動攪拌葉片將動力藉由磨球運動產生剪切力(shear force)，漿料因 Pump 之推力於研磨室移動過程中與磨球因相對運動所產生剪切力而產生分散研磨效果。一旦，其粒徑小於研磨室內分離磨球與漿料之濾網間隙大小時，漿料將被擠出至出料桶槽以便得到分散研磨效果。上述過程為研磨 1 個 pass，若尚未達到粒徑要求，則可以重複上述動作，進行第 2 個 pass，第 3 個 pass，...直到粒徑達到要求為止。

上述流程可以下列圖（三）之流程圖表示並加以探討說明如下：



圖（三）奈米級高速攪拌珠磨機之操控流程

1) 漿料之前處理及預攪拌(Pre-mixing)

本系統能否成功地達到研磨或分散目的，主要靠研磨介質（即磨球）之大小及材質之選擇是否得當。以筆者曾規劃及實際試車數百廠之經驗，所選擇之磨球需為 0.3-0.4 mm 或以下。同時，為了讓那麼小的磨球能夠在研磨過程中不受漿料於 X 軸方向移動之推力影響而向前堵在濾網附近而導致研磨室因壓力太高因而停機，其攪拌葉片之切線速度需超過 10 m/sec 以上。同時，漿料之黏滯性需調整到 100 CPS 以下，以便讓磨球之運動不受漿料黏度影響。同時，漿料之固成分(solid content by weight)亦需控制在 35% 以下，以防研磨過程中因粉體比表面積之增加而導致黏度上升而無法繼續使用小磨球。當然，為了避免 0.3-0.4 mm 磨球經由濾網流出研磨室或塞在濾網上，所以濾網間隙需調整到 0.1 mm。上述之關係可以整理成下列表（一）所示。

操作條件 磨球大小	最後粒徑 um	起始粒徑 um	漿料黏度 cps	固成份 % (wt)	Rotor 轉速 m/sec	濾網間隙 mm	備註
0.3-0.4 mm	< 0.1	< 20	< 100	< 35	>10.5	0.15/0.1	
0.4-0.6 mm	< 1	< 40	< 1000	< 60	>10	0.22/0.2	
0.7-0.9 mm	< 2	< 80	< 2000	< 70	>9	0.3/0.35	
0.9-1.1 mm	< 10	< 150	< 5000	< 75	>8	0.5	
1.75-2.5 mm	< 20	< 150	< 100000	< 83	>6.5	0.6	

表（一）奈米級高速攪拌珠磨機各種不同大小磨球之選擇參考法則

為了達到上述表（一）要求，於前處理或預攪拌時，需依下列法則準備研磨前之漿料，整理如下：

- (1) 先決定所欲研磨之最後粒徑需求(target fineness)。
- (2) 將漿料之黏度(viscosity)、固成份、研磨前之粒徑大小(start fineness)依 Target 之粒徑做準備並滿足表（一）之需求。
- (3) 預攪拌或前處理系統攪拌葉片之轉速需為 High speed 設計。建議切線速度為 2-6 m/sec 以避免漿料沈澱或不均勻問題產生。

2) 研磨機部分

為了快速達到研磨粒徑要求且使研磨機可以正常地運轉，所需控制之法則及參數如下：

- (1) 依所需之粒徑要求選擇適當的磨球。例如，若需達到奈米級之要求且避免磨球損耗，需選擇釷安定之氧化鋯磨球，莫氏硬度越大越好，磨球表面需為真圓，沒有孔隙，磨球之大小為 0.3-0.4 mm。磨球選擇適當與否將會決定能否成功地研磨到所欲達到之粒徑要求。
- (2) 依據磨球大小及漿料黏滯性調整適當的攪拌葉片轉速。一般奈米級研磨，轉速需達 10 m/sec 以上。
- (3) 控制研磨漿料溫度。一般奈米級漿料之研磨溫度需控制在 40 以下。影響到漿料溫度之主要參數為控制葉片之轉速、磨球充填率、研磨室熱交換面積大小、冷卻水條件及流量。
- (4) 依據磨球大小調整適當之濾網間隙。一般濾網間隙為磨球直徑之 1/2 1/3。
- (5) 調整 Pump 轉速。在研磨室可以接受之壓力範圍內，Pump 之轉速越大越好。如此，可以於同一研磨時間內增加漿料經過研磨機之研磨次數以得到較窄之粒徑分佈。
- (6) 記錄研磨機所需消耗之電力 kW 值。
- (7) 於取樣時，記錄每個樣品之比能量(specific energy)值，並於分析該粒徑大小後，將比能量與平均粒徑之關係做出，以利將來 Scale up 用。

(8) 於達到所需之比能量值時即可停機。此時，原則上已達到所需研磨分散之平均粒徑要求了。

3) 循環桶槽部分

一般欲得到奈米級粉體，均需利用研磨機研磨數十次，甚至上百次才可以達到奈米級粉體。為了節省人力及有利於自動化、無人化操作，筆者極力推薦使用循環式操作模式(recirculation operation mode)做奈米級粉體研磨。其主要之考慮重點如下：

- (1) 循環桶槽之大小不宜太大。一般若研磨機對大流量為 3000 l/hr 時，則桶槽最大容量為 500 L。一般循環桶槽大小為研磨機最大容許流量之 1/5 1/10 為宜，越小越好。如此可以增加循環桶槽內漿料於同一時間經過研磨機之研磨以得到較好之粒徑分佈。
- (2) 循環桶槽需有攪拌葉片設計，攪拌之速度不宜態快，以 0-3 m/sec 為宜以避免氣泡問題產生。
- (3) 循環桶槽需有熱夾套層之設計以增加研磨效率。

若欲有效率地得到奈米級粉體之分散研磨，上述之前處理，研磨機及循環桶槽之各要素均需具備缺一不可。

4) 決定平均粒徑(D₅₀)之方法

若漿料配方固定，研磨機操作條件亦固定之條件下，平均粒徑將決定於比能量(specific energy)值，比能量 E 值之定義如下：

$$E = \frac{P - P_0}{\dot{m} \cdot c_m}$$

E : 比能量，單位為 kWh/t

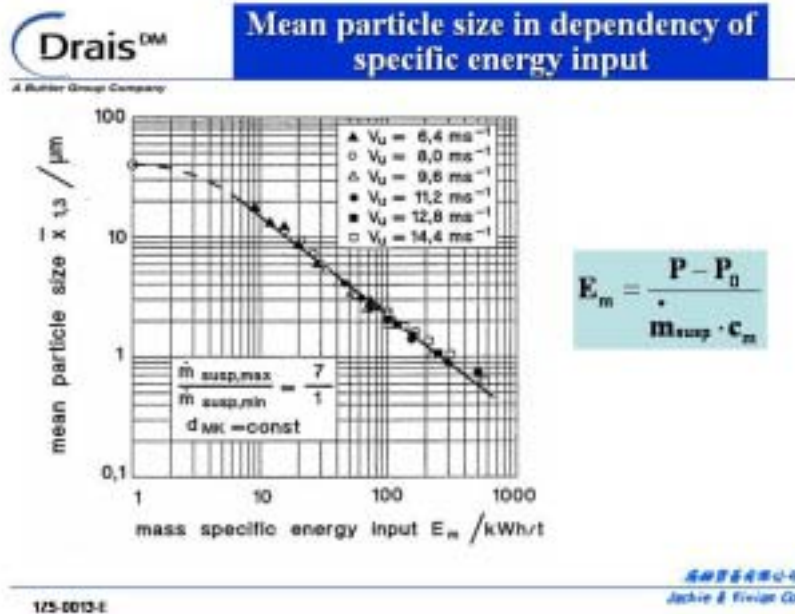
P : 消耗電力，單位為 kW

P₀ : 無效的消耗電力，即尚未加入磨球時，啟動研磨機之消耗電力，單位為 kW

m' : 流量，單位為 ton/hr

C_m : 固成分，單位為 %

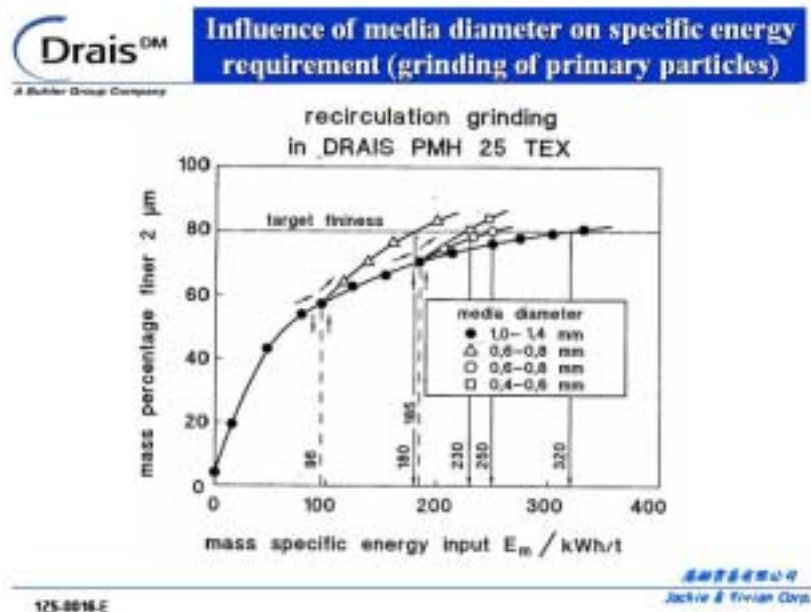
由上可知，比能量之物理意義為每噸粉體每小時所消耗的電力。如圖（四）所示，以研磨碳酸鈣為例，筆者改變了 6 種不同的研磨機攪拌葉片之速度(6.4-14.4 m/sec)，7 種不同流量，以 X 軸為比能量，Y 軸為平均粒徑，由此圖可以得知，不論流量或攪拌葉片之速度在允許範圍內如何改變，只要比能量值固定，則其研磨所得之平均粒徑亦將固定。所以，若欲讓品質重現，只要控制相同的比能量值，即可得到相同的平均粒徑值。



圖（四）研磨機消耗比能量與研磨所得漿料平均粒徑之關係

5) 磨球大小對研磨結果之影響

如圖（五）所示，不同磨球大小將影響所需之比能量值。由圖（五）可得知，當使用 1.0-1.4 mm 磨球研磨碳酸鈣時，需 320 kWh/t，才可達到粒徑 $D_{80} < 2 \mu\text{m}$ 。但當比能量 E 值達到 96 kWh/t 後，改用 0.6-0.8 mm 磨球繼續研磨，則只需要比能量 180 kWh/t，即可達到相同粒徑 $D_{80} < 2 \mu\text{m}$ 。若漿料之起始粒徑可以先處理的更小，例如 $20 \mu\text{m}$ 以下，則可以改用 0.4-0.6 mm 磨球研磨，相信達到 $D_{80} < 2 \mu\text{m}$ 所需之比能量值將再大大地縮小。由上述之研究及說明可以得知，磨球越小，則研磨效果越好，所需之比能量值越小。



圖（五）研磨得到相同漿料粒徑要求時,使用不同磨球大小與其消耗比能量與之關係

6) 決定粒徑分佈(Particle size distribution)方法

由圖(六)及圖(七)所示,可以得知,粒徑分佈決定於 Peclet number 之大小, Peclet number 越大,則粒徑分佈越大, Peclet 之定義如下:

$$Pe = \frac{\bar{v} \cdot l}{D}$$

- Pe : pecelet number
- V : 軸向運動速度
- l : 研磨室長度
- D : 擴散係數

所以當漿料被 Pump 打入研磨室後,當軸向的運動速度越快,同時於軸向之分力越大,且當研磨室內漿料之擴散係數越小時,則 Peclet 值將越大,如此可得到較窄之粒徑分佈。

於實際應用時,若操作者於研磨過程中,可在研磨室之壓力允許範圍內,儘量增加流量,如此可以提高 Peclet number 值,以便得到較窄之粒徑分佈,如圖(八)所示, Peclet number 值越大時,所得到粒徑分佈將越窄。

Drais^{DM} Simplified transport model for bead mill
A Buhler Group Company

axial dispersion model

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = -\frac{\partial C}{\partial X} + \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

pecelet number

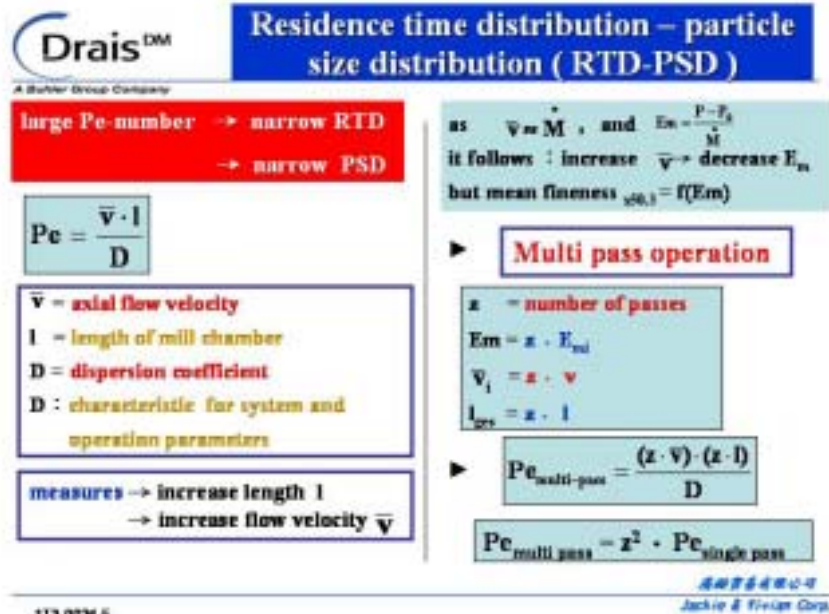
$$Pe = \frac{\bar{v} \cdot l}{D}$$

Pe = 0 ideally mixed vessel
 Pe = ∞ plug flow behavior

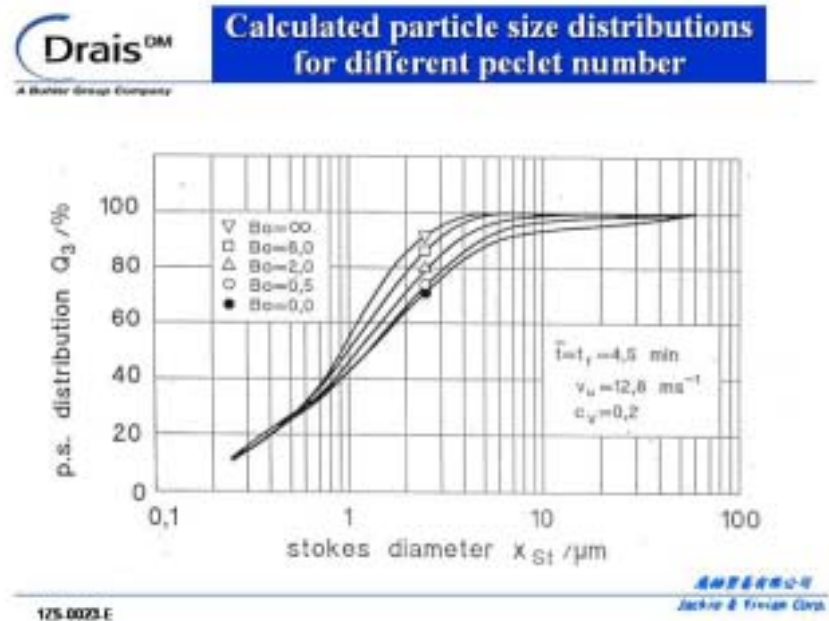
- $C = \frac{c}{c_0}$ normalized concentration
- $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$ normalized time
- $\bar{t} = \frac{V}{\bar{v}}$ mean residence time
- $X = \frac{x}{l}$ normalized length
- $\bar{v} = \frac{V}{A}$ axial transport velocity
- l : length of mill chamber
- D : dispersion coefficient

112-0019-E-a Jackie & Fresan Chen

圖(六) 研磨漿料在研磨機內之運動模式



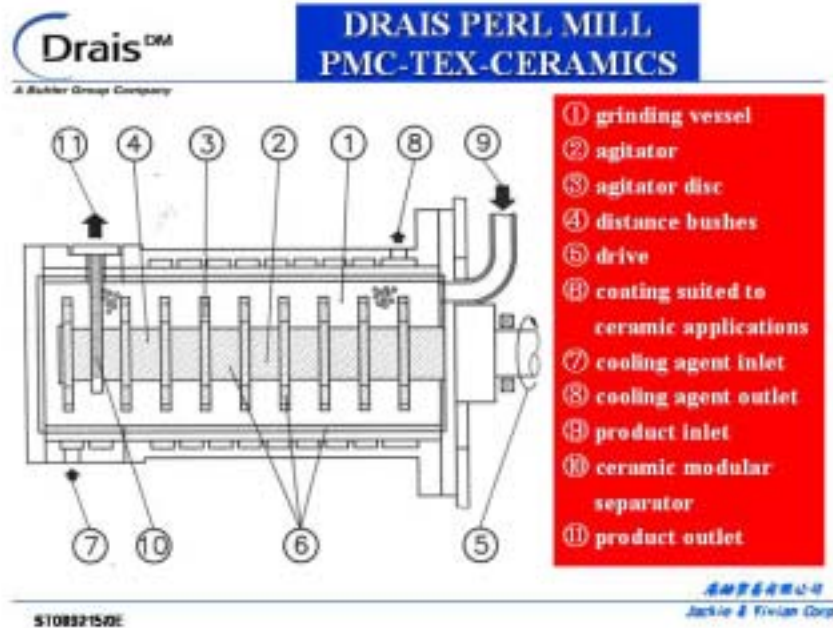
圖（七）研磨漿料粒徑分佈之決定法則



圖（八）研磨漿料粒徑分佈之決定法則與 Peclot Number 之關係

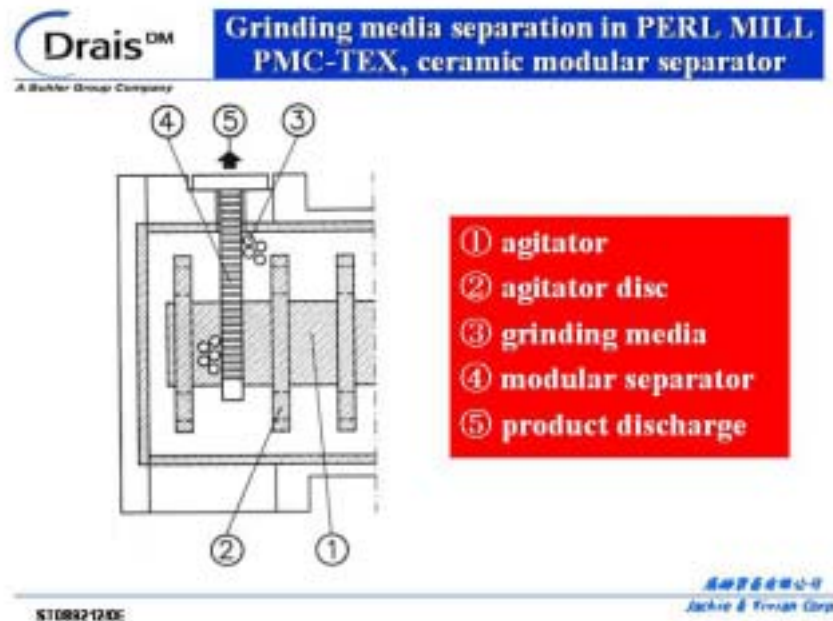
3. 新一代奈米級研磨機之構造

由前一章節可以得到，若欲有效率地完成奈米級粉體之分散研磨，大流量、小磨球已成為不可或缺之法則。因此，新一代奈米級研磨機之構造需能滿足“大流量、小磨球”之設計法則。以圖（九）之示意圖為例，將重點報告如下：



圖（九）奈米級高速攪拌珠磨機之構造示意圖

- 1) 原則上當研磨室之體積越小，且產能越高時，則為較好之研磨機。因可以降低漿料殘餘量以方便洗車。
- 2) 分離機構（即濾網）之間隙需能依不同之磨球大小而任意調整。最好於更換濾網間隙時，不需卸下磨球及打開研磨機即可完成。同時，濾網面積越大則研磨機所能使用之流量將越大，更能滿足”大流量、小磨球”之法則。如圖（十）所示，濾網間隙需為磨球大小之 $1/2 \sim 1/3$ 。



圖（十）奈米級高速攪拌珠磨機分離機構示意圖

- 3) 研磨室需有大面積之熱夾套層設計，以利將熱量之帶走及控制良好之研磨漿料溫度。
- 4) 研磨室內，所有與漿料接觸部分之材質需適當地選擇以避免污染問題產生。如金屬離子析出之問題，...

4. 現有設備之來源

因為奈米級粉體之研磨需使用小磨球、高轉速、高能量密度等，同時亦需避免污染產生，一般歐洲廠牌設備較適合。當然，若讀者已有國產或日製設備，則可以以現有設備當初磨，然後以歐洲設備當最後一階段研磨，如此可以達到“物盡其用”之最佳應用。

5. 應用實例及注意事項

上述之原理及方法，筆者已有逾百廠之實績，主要之應用領域如下：

- 1) Color paste / Color filter / TFT LCD：
R、G、B、Y 及 BM 已成功地分散研磨到奈米級，透明度需超過 90%，黏滯性控制在 5-15 CPS，含水率在 1% 以下。
- 2) Ink-jet Inks：
顏料型 Ink-jet Inks 已成功地分散研磨到奈米級，黏度控制在 5 CPS 以下。
- 3) CMP (chemical mechanical polish) slurry：
半導體晶片研磨所需之研磨液粒徑已達奈米級且能滿足無金屬離子析出之要求。
- 4) TiOPc (optical contact)：
應用於雷射列表機光鼓上所塗佈之光導體，已研磨分散到奈米級。
- 5) 奈米級粉體之研磨，如 TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、ZnO、Clay、CaCo₃、...，可分散研磨到 30 nm。
- 6) 奈米級粉體之分散。如將奈米粉體分散到高分子，或將奈米級粉體添加到塑膠、橡膠等之分散。
- 7) 醫藥達到奈米級之要求，且需能滿足 FDA 之要求。
- 8) 食品添加劑達到奈米級之要求。如 胡蘿蔔素...，需滿足 GMP 之要求。
- 9) 電子化學品達到奈米級需求，且需能滿足無金屬離子析出問題。
- 10) 其他。

6. 結論與建議

由上述可以得知“大流量、小磨球”為奈米級粉體研磨之主要依循法則。若欲滿足細、快、更少污染、”之奈米級粉體研磨要求，需滿足下列條件：

- 1) 先認清研磨材料之特性要求。
- 2) 根據材料特性要求找到適當研磨機。
- 3) 搭配適當之週邊設備，如冰水機、預攪拌桶槽、...等。

- 4) 找到適當之助劑。
- 5) 與上、下游有完善的溝通，以便調製最佳之配方與研磨條件，提高奈米粉體之相容性。

參考文獻

- | | |
|--------------------------------------|---|
| [1] Dr. N. Stehr
陳仁英先生 | 超微細研磨技術在奈米科技上之應用，工業材料雜誌第 185 期
P.171-182, 2002 |
| [2] Dr. N. Stehr | Pearl milling with a high power density, 2002 |
| [3] Dr. N. Stehr | New Advances in Micro-Fine Wet Grinding and Dispersion 1993 |
| [4] Dr. N. Stehr | Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle.
1982. Ph. D.-Thesis, TU-Braunschweig |
| [5] Dr. H. Weit | Betriebsverhalten und Maßstabsvergrößerung von
Rührwerkskugelmühlen. 1987. Ph. D.-Thesis, TU Braunschweig |
| [6] Dr. N. Stehr
Mr. J. Schwedes | Investigation of the Grinding Behavior of a Stirred Ball Mill.
Ger.Chem.Eng. 6 (1983) 337-343 |
| [7] Dr. N. Stehr | Residence. Time Distribution in a Stirred Ball Mill and their Effect on
Comminution. Chem.Eng.Process.,18 (1984) 73-83 |
| [8] Dr. N. Stehr | Möglichkeiten zur Verhinderung der Mahlkörperverpressung in
kontinuierlich betriebenen Rührwerksmühlen. Accepted for
publication in Chem.Eng.Tech.-1989 |
| [9] Dr. N. Stehr | 1986. German Patent DE-PS 36 14 980
DRAISWERKE GmbH (U.S.Pat. pend.) |
| [10] Mr. K. Engles
Mr. K. Wilhelm | 1978. U.S. Patent 4.129.261
DRAISWERKE GmbH |
| [11] Dr. N. Stehr | 1988. U.S. Patent 4.739.936
DRAISWERKE GmbH |
| [12] Mr. K. Engles
Mr. H. Dürr | 1967. U.S. Patent 3.311.310
DRAISWERKE GmbH |
| [13] Mr. H. Dürr | 1976. U.S. Patent 3.957.210
DRAISWERKE GmbH |
| [14] Mr. P. Schmitt
Dr. N. Stehr | 1986. German Patent DE-PS 37 16 587
DRAISWERKE GmbH (U.S.Pat. pend.) |