

DER EINFLUSS DES FEINMATERIALS AUF DICHTE UND LEITFÄHIGKEIT VON BRAUNSTEINPULVER UNTER DRUCK — EINE TECHNISCHE BEMERKUNG

ROBERT KIRCHHOF

Arbeitsgruppe Technische Physik der Gesamthochschule Kassel, Heinrich-Plett-Str. 40, D-3500 Kassel (B.R.D.)

(Eingegangen am 25. Juli 1979)

Überblick

Untersucht werden Pressdichte und elektrische Leitfähigkeit zweier Braunsteinpulver bei 10 und 1250 MPa in Abhängigkeit von der gezielt zugesetzten Menge von Feinmaterial ($< 5 \mu\text{m}$). Dabei ergibt sich von geringen Zusätzen an ein erheblicher Einfluss. Bei niedrigem Druck (10 MPa \approx 100 bar) durchläuft die Dichte ein Maximum, bei hohem Druck (1250 MPa) steigt sie monoton. Die spezifische Pulverleitfähigkeit nimmt bei niedrigem Druck monoton mit dem Feinanteil ab, während sie bei hohem Druck steigt (NMD) oder ein Minimum durchläuft (CMD).

Summary

The dependence of the apparent density and electrical conductivity of two manganese dioxide powders on the amount of admixed very fine ($< 5 \mu\text{m}$) material have been investigated. In general, even a small amount of fine particles results in considerable changes.

At low pressure (10 MPa \approx 100 bar), the powder density shows a maximum; at high pressure (1250 MPa) a monotonic increase is observed. The specific powder resistivity rises monotonically at low pressure with increasing amount of fine particles. At high pressure, it rises (NMD) or shows a minimum (CMD).

1. Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit von Pulvern unter Druck ist im wesentlichen durch die Druckverteilung im Pressling, die Leitfähigkeit des Massivmaterials, die Oberflächenbeschaffenheit des Korngutes, die Korngrösse, die Kornform, den Wassergehalt und durch die Bedingungen der Versuchsdurch-

führung (Messfrequenz, Feldstärke, Temperatur) bestimmt. Der Einfluss des Feinmaterials auf die Dichte und Leitfähigkeit gröberer Kornfraktionen ist bisher nicht untersucht worden. Tatsächlich treten aber Verhältnisse dieser Art z.B. in der Batterietechnik auf. In Trockenbatterien verwendet man relativ grob gemahlten Naturbraunstein zusammen mit feinkörnigem Kunstbraunstein. Um das Problem zu vereinfachen, werden hier Mischungen von zwei Siebfraktionen des gleichen Braunsteins untersucht. Eine durch Siebanalyse gewonnene gröbere Kornfraktion (50 - 63 μm) wird mit dem Feinmaterial des gleichen Korngutes (0 - 5 μm) gewichtsanteilig gemischt. Das Feinmaterial ist mit Hilfe eines Windsichters vom übrigen Korngut getrennt worden. Die Bestimmung der Korngrösse erfolgte mittels rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Der Einfluss der Gewichtsanteile Feinmaterial auf die praktische Dichte und die spezifische Leitfähigkeit der Pulverpresslinge wird untersucht. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

2. Durchführung

Die Untersuchungen sind an zwei Braunstein-Pulverproben unterschiedlicher Kornform durchgeführt worden: griechischer Naturbraunstein (NMD) aus Mahltrümmern und ein Kunstbraunstein der Japan Metals & Chemical Co. (CMD) mit sphärischem Korn. Das Feinmaterial des CMD besteht ebenfalls aus Trümmern.

Die Mischungen aus Grob- und Feinmaterial sind orthostatisch mit einem beweglichen und einem feststehenden Stempel verdichtet worden. Die Querschnittsfläche der zylindrischen Press-Stempel betrug 0,785 cm^2 .

Die Materialeinwaage war stets mit 1,2 g (NMD) bzw. 1,0 g (CMD) konstant. Die spezifische Leitfähigkeit wurde bei konstanter Spannung von 250 mV_{eff} (max. Feldstärke $E < 0,6 \text{ V}_{\text{eff}}/\text{cm}$) mit Wechselstrom von 50 Hz und einer Bezugstemperatur von 21 °C durch Messung des Stromes und der Probenlänge ermittelt. Strom und Pressrichtung verliefen parallel. Die Übergangswiderstände zum Presswerkzeug sind gegenüber dem Pulverwiderstand vernachlässigbar gering. Bei der Weg- und Strommessung sind die Fehler sehr klein. Die Reproduzierbarkeit beträgt für $p = 10 \text{ MPa}$ rd. $\pm 5\%$ und für $p = 1250 \text{ MPa}$ rd. $\pm 1\%$ der spezifischen Leitfähigkeit.

3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt, dass für beide Pulver die praktische Dichte bei $p = 100 \text{ bar}$ für das reine Feinmaterial um rd. 4% bzw. 8% grösser ist als für das reine Grobmaterial der betreffenden Braunsteinsorte.

Die praktische Dichte nimmt zunächst bis zu einem Feinmaterialanteil von 50% relativ steil zu, um dann zu höheren Gewichtsanteilen hin wieder abzufallen. Der Anstieg kann durch Ausfüllen der Zwischenräume im Grob-

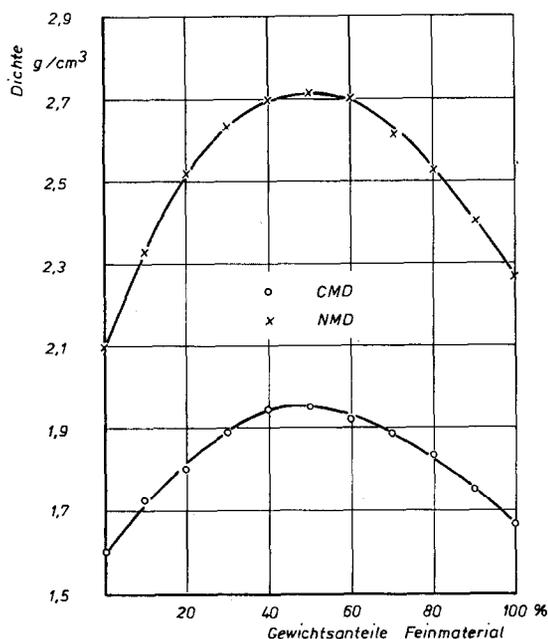


Abb. 1. Die praktische Dichte der Presslinge bei einem Pressdruck von $p = 10$ MPa in Abhängigkeit vom Anteil des Feinmaterials (1 MPa \approx 10 bar).

korngerüst erklärt werden. Für den Fall gleicher Gewichtsanteile und unter der Annahme gleicher Dichte für die Grob- und Feinteilchen, sollte sich theoretisch für ein ideales sphärisches Korngut mit zwei definierten Korngrößen, die Teilchenzahl nach folgender Beziehung ergeben:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^3 \quad (1)$$

N_1, N_2 = Teilchenzahlen der Fraktionen; d_2, d_1 = Teilchendurchmesser.

Der Verdichtungsvorgang (bei $p = 100$ bar im wesentlichen Verschiebungsverdichtung, weniger Verformung oder Zerbrechen der relativ spröden MnO_2 -Teilchen) verläuft bei mehr als 50 Gew.-% Feinmaterial wieder ungünstiger. Es sind Pulver bekannt, deren Dichte für die Feinanteile bei kleinen Drücken ($p = 5$ MPa bzw. 10 MPa) durch Abstütungen innerhalb des Korngutes und aufgrund ungünstiger Reibungsverhältnisse erheblich unter dem der größeren Fraktionen liegt. Kornform und Oberflächenbeschaffenheit haben hier wesentlichen Einfluss auf den Verdichtungsprozess.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, lässt sich der Zusammenhang zwischen der relativen Dichte (bezogen auf die Pyknometer-Dichte) und dem orthostatischen Pressdruck in weitem Druckbereich in guter Näherung durch folgende Beziehung beschreiben [1]:

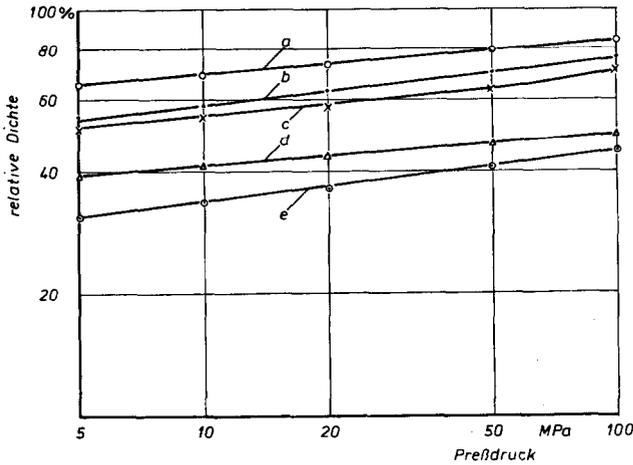


Abb. 2. Die relative Dichte der Pulverpresslinge in Abhängigkeit vom orthostatischen Pressdruck. a, NMD: 50% Feinmaterial; b, NMD: 100% Feinmaterial; c, NMD: 100% 50 - 63 µm; d, CMD: 50% Feinmaterial; e, CMD: 100% 50 - 63 µm.

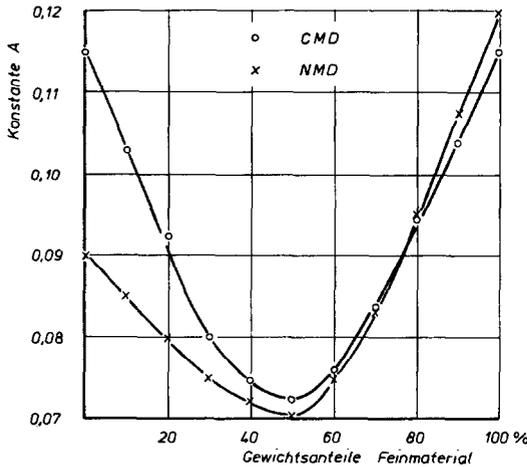


Abb. 3. Die Steigung A des Graphen im doppelt-logarithmischen Dichte-Druck-Diagramm (Abb. 2) in Abhängigkeit vom Anteil des Feinmaterials.

$$\ln(\rho/\rho_p) = A \ln p + B \tag{2}$$

oder

$$\rho/\rho_p \sim p^A \tag{3}$$

ρ = praktische Dichte; ρ_p = Pyknometer-Dichte; p = Pressdruck; A, B = Konstanten.

In Abb. 3 ist die Konstante A, als Steigung des Graphen im doppelt-logarithmischen Dichte-Druck-Diagramm, in Abhängigkeit vom Gewichts-

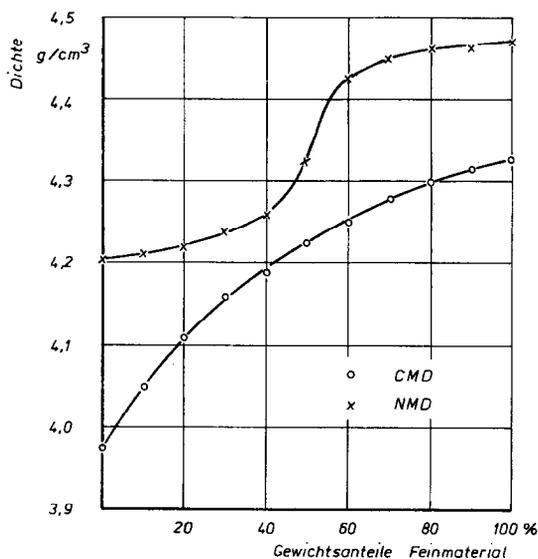


Abb. 4. Die praktische Dichte der Presslinge bei einem Pressdruck von $p = 1250$ MPa in Abhängigkeit vom Anteil des Feinmaterials.

anteil des Feinmaterials dargestellt. Hiernach nimmt die Steigung des Graphen mit zunehmendem Feinmaterial zunächst rasch ab, um dann oberhalb von 50% Feinmaterial wieder zu wachsen. Dieser Verlauf steht in Korrelation zu den Ergebnissen aus Abb. 1.

Aufgrund der steileren Abhängigkeit zwischen relativer Dichte und dem Pressdruck zu niedrigeren bzw. höheren Feinmaterialanteilen hin und der von Gleichung 1 veränderten Abhängigkeit bei höheren Drücken, führen Verschiebungsverdichtung, Verformung und Zerschneiden der Teilchen zu einem von Abb. 1 abweichenden Zusammenhang. Abbildung 4 zeigt die praktische Dichte der Pulverpresslinge bei dem maximalen Pressdruck von $p = 1250$ MPa. Der unterschiedliche Verlauf der Graphen ist durch die Kornform sowie durch die Härte von vorhandenen Oberflächen-Fremdschichten und des Grundmaterials der Kornfraktionen bestimmt.

Für beide Brauneisenerze liegt die spezifische Leitfähigkeit des Feinmaterials erheblich unter dem der größeren Kornfraktion. Nach Euler [2] kann man für den spezifischen Widerstand eine logarithmische Mischungsregel erwarten, wenn die beiden Komponenten gleiche Kornform, Korngröße und Härte besitzen, die chemischen Wechselwirkungen gering sind und die Druckverteilung homogen ist. Abweichungen von den Idealbedingungen führen zu komplizierten Mischungsregeln.

Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit vom Anteil des schlechter leitenden Feinmaterials. Dabei wird deutlich, dass bereits geringe Zumischungen von Feinanteilen die stromführenden Bahnen des besser leitenden Grobkorngerippes beeinflussen. Verantwortlich hierfür dürfte eine inhomogene Teilchenverteilung sowie die Druckinhomogenität

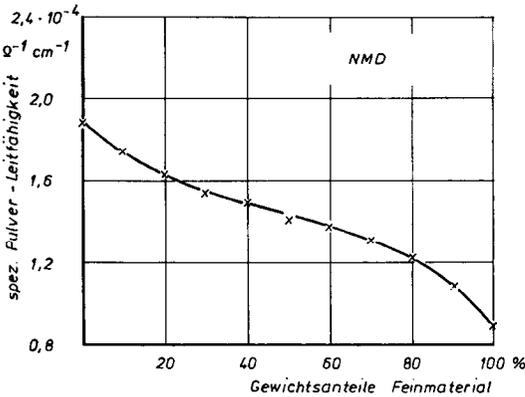
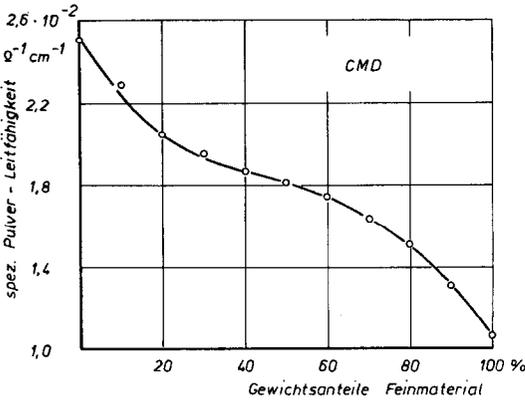


Abb. 5. Die spezifische Leitfähigkeit bei einem Pressdruck von $p = 10$ MPa in Abhängigkeit vom Anteil des Feinmaterials.

im Pressling sein. Entgegen der theoretischen Erwartung lagert sich also selbst bei geringen Gewichtsanteilen (10%) das Feinmaterial nicht vollständig in den Zwischenräumen des Grobkorngerüsts an. Im letzteren Fall hätte es dann keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Der Vergleich mit Abb. 1 lässt bei dem vorhandenen, relativ niedrigen Druck keinen Einfluss zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Dichte erkennen.

Nach Euler [3] gilt für die Druckabhängigkeit des Pulverwiderstandes im Bereich nicht-plastischer Deformationen annähernd die Beziehung:

$$R(p) \sim p^{-\alpha} \tag{4}$$

R = Pulverwiderstand; p = Pressdruck; α = Druckexponent.

Danach gilt für die spezifische Leitfähigkeit:

$$\kappa \sim p^\alpha \tag{5}$$

κ = spezifische Leitfähigkeit.

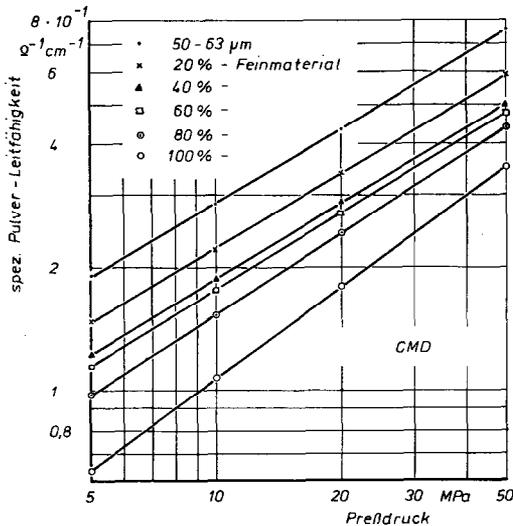


Abb. 6. Die spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Pressdruck mit dem Feinmaterialanteil als Parameter.

Der Druckexponent kann je nach Härte und Leitfähigkeit der auf dem Korngut vorhandenen Fremdschichten zwischen $-\frac{1}{2}$ und $\frac{5}{3}$ liegen.

Die Gültigkeit der für die spezifische Leitfähigkeit formulierten Beziehung im vorliegenden Fall der Mischkomprimat geht aus den Abb. 6 und 7 hervor. Die Diagramme zeigen die Abhängigkeit im unteren Druckbereich, wobei der Feinmaterialanteil als Parameter dargestellt ist. In Abb. 8 ist zusätzlich die Steigung (Druckexponent α) der jeweiligen Graphen in Abhängigkeit vom Feinanteil aufgeführt.

Für beide Braunsteine ist aufgrund der Grösse des Druckexponenten die Fremdschicht des Feinmaterials weicher als die des gröberen Korngutes. Im Falle des Naturbraunsteines handelt es sich um erheblich weichere Schichten, da α für das Feinmaterial den Wert 1,15 annimmt. Die abnehmende Leitfähigkeit der Pulverpresslinge mit zunehmendem Feinanteil ist deshalb von einem steileren Absinken des spezifischen Widerstandes bei Druckerhöhung begleitet.

Im Falle des Kunstbraunsteines ist die Fremdschicht des Feinmaterials zwar weicher als die des Grobkorngutes, sie ist aber noch relativ hart (Druckexponent $\alpha = 0,75$). Dies hat zur Folge, dass bei niedrigen Gewichtsanteilen des Feinkorngutes nur sehr geringe Änderungen des Druckexponenten zu verzeichnen sind. Diesem Phänomen dürfte sich eine Kornformabhängigkeit überlagern. So werden an Spitzen und Kanten der Mahltrümmer (NMD) die Fremdschichten partiell eher durchstossen.

Aufgrund der sehr weichen Oberflächenschichten, die bei höheren Drücken rasch seitlich abgequetscht werden, strebt die spezifische Leitfähigkeit mit zunehmendem Feinanteil dem Grenzwert der Leitfähigkeit des Massivmaterials zu. Dieser Verlauf geht aus Abb. 9 für den griechischen Naturbraunstein bei einem Druck von $p = 1250$ MPa hervor.

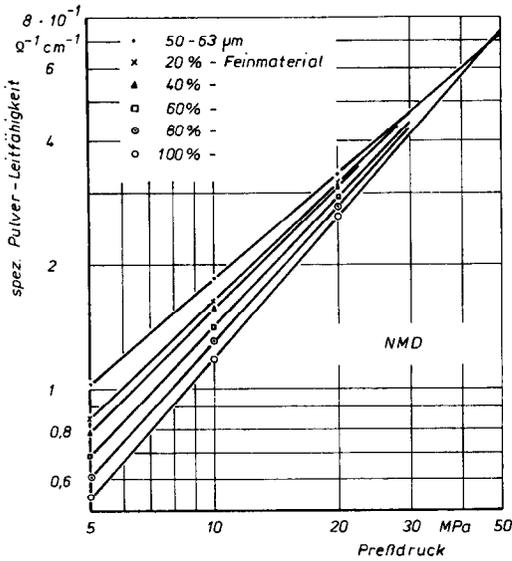


Abb. 7. Die spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Pressdruck mit dem Feinmaterialanteil als Parameter.

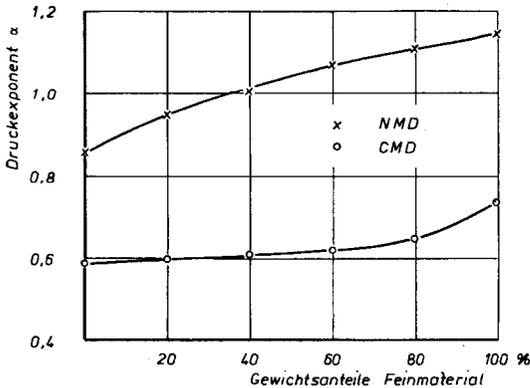


Abb. 8. Die Steigung des Graphen im doppelt-logarithmischen Leitfähigkeiten — Druck-Diagramm (Abb. 6 und 7) in Abhängigkeit vom Anteil des Feinmaterials.

Bei hohen Drücken finden bereits starke plastische Verformungen des Korngutes statt, so dass auch harte Oberflächenschichten aufbrechen und durch Brücken des Grundmaterials verdrängt werden. Aufgrund der erheblich geringeren Dichte (grössere Probenlänge) folgt für das Grobkorn eine grössere verbleibende Druck- und Dichteinhomogenität. Hierdurch kann u.a. die geringe Leitfähigkeit bei kleinen Feingutanteilen in Abb. 9 erklärt werden, denn unterschiedlicher Druck auf die stromführenden Kontakte hat eine inhomogene Stromverteilung zur Folge.

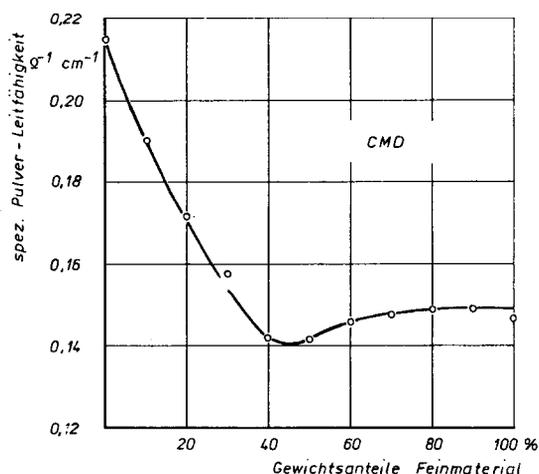
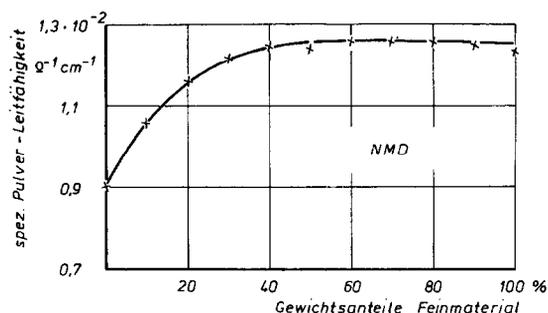


Abb. 9. Die spezifische Leitfähigkeit bei einem Druck von $p = 1250 \text{ MPa}$ in Abhängigkeit vom Anteil des Feinmaterials.

Eine bessere Leitfähigkeit des Grundmaterials der Feinanteile gegenüber dem des Grobkornortes ist im Falle des griech. NMD (1,3% Wasser bei 2 h/105 °C) ebenfalls denkbar. Mögliche Ursachen hierfür liegen in strukturellen Veränderungen, die durch intensives Mahlen hervorgerufen werden und bei kleinen Korngrößen bezogen auf den Sauerstoff-Partialdruck in einem grösseren thermodynamischen Ungleichgewicht. Euler [4] weist darauf hin, dass feinstes Korngut im Gegensatz zum Grobkorn durch die umgebende Atmosphäre bis ins Innere in der Zusammensetzung beeinflusst werden kann.

Im Falle des I.C.-Braunsteines (chemische Herstellung; 1,5% Wasser bei 2 h/105 °C) liegt zunächst ein völlig abweichendes Verhalten vor. Bezogen auf das Maximum des Pressdruckes von $p = 1250 \text{ MPa}$ sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Feinanteil zunächst ab, was unter Berücksichtigung der grösseren Probeninhomogenität bei kleinen Feinanteilen auf eine schlechtere Leitfähigkeit des Feinkorn-Grundmaterials schliessen lässt. Bei mittleren Gewichtsanteilen sind schlechtere Leitfähigkeit und zunehmende

Druck- und Dichtehomogenität gegenläufig, so dass es wieder zu einem leichten Anstieg des Graphen bis zum Erreichen eines Grenzwertes kommt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Anteile von Feinmaterial des gleichen Korngutes haben auf Dichte und Leitfähigkeit von gröberen Kornfraktionen erheblichen Einfluss. Die Veränderungen sind bestimmt durch die Kornform, die Härte und Leitfähigkeit vorhandener Oberflächenschichten, die Leitfähigkeit des Massivmaterials und durch das Korngrößenverhältnis der Mischfraktionen.

Durch entsprechende Anteile von Feinmaterial kann die praktische (scheinbare) Dichte bei niedrigen Drücken ein Maximum erreichen. Die zunehmende Dichte ist von einer flacheren Abhängigkeit zwischen Dichte und Druck bei Druckerhöhung begleitet. Bei niedrigen Drücken zeigt die praktische Dichte des Presslings keinen erkennbaren Einfluss auf die spezifische Leitfähigkeit.

Feinanteile mit schlechtleitenden Oberflächenschichten senken mit zunehmendem Gewichtsanteil die Leitfähigkeit nach einer komplizierten Mischungsregel. Weichere Oberflächen-Fremdschichten des Feingutes führen mit zunehmendem Anteil zu einer steileren Abhängigkeit zwischen Leitfähigkeit und Druck bei Druckerhöhung. Bei sehr hohen Drücken wird die Leitfähigkeit durch die mit wachsendem Feinmaterialanteil zunehmende Druck- und Dichtehomogenität sowie durch die Leitfähigkeit des Grundmaterials bestimmt.

Weitere Untersuchungen mit Pulvern unterschiedlicher Kornformen, Kornfraktion-Mischungen und mit einem Korngut, dessen Feinanteil-Fremdschichten eine bessere Leitfähigkeit als die der gröberen Fraktionen aufweisen, sind geplant.

Dank

Herrn Prof. Dr.-Ing. K.-J. Euler danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen. Herrn Dr. A. Kozawa von der Union Carbide Corporation in Cleveland/Ohio und Herrn Dir. G. S. Bell von der Varta Batterie AG in Ellwangen/Jagst gebührt Dank für die Überlassung der Braunsteinproben.

Literatur

- 1 O. Schob und J. J. F. Geijtenbeek, Isostatisches Verdichten von Wolframpulver, *High Temp. — High Pressures*, 6 (1974) 261 - 275.
- 2 K.-J. Euler, Leitfähigkeit von Mischkomprimaten, *Elektrotech. Z., Ausg. B*, 28 (1976) 45 - 46.
- 3 K.-J. Euler, Elektrische Leitfähigkeit von Pulvern unter Druck, *Bull. Schweiz. Elektrotech. Ver.*, 63 (1972) 1 498 - 1 507.
- 4 K.-J. Euler, Elektrische Leitfähigkeit von Braunsteinpulver unter Druck, *Metalloberfläche — Angew. Elektrochem.*, 28 (1974) 15 - 20.