

# Analyse der Gestaltänderung von Aluminiumpulverpartikeln während eines Naßmahlvorganges

A. Wagendristel und E. Tschegg

Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien

(Z. Naturforsch. 29 a, 1325 – 1329 [1974]; eingegangen am 14. Mai 1974)

*Analysis of Shape Alterations of Aluminium Powder Particles during a Wet-Milling Process*

Contrary to brittle material, the equilibrium grainsize for ductile powders is often approached as an oscillatory function of time. The following paper investigates this behaviour by means of a geometrical analysis of the powder particles, using wet-milled aluminium powder as an example. For the description of the milling kinetics we have used Hütting's milling functions which are obtained from a sieve analysis, the measuring of the specific area of a powder monolayer, and the determination of the space-filling.

## 1. Einleitung

Bei der Feinzerkleinerung fester Körper durch einen Mahlvorgang stellt sich nach einiger Zeit eine stationäre Korngrößenverteilung ein<sup>1</sup>. Diese ist durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen agglomerierenden und brechenden Partikeln charakterisiert. Liegt das Mahlgut nicht in der Gleichgewichtsverteilung vor, so überwiegen Bruch oder Agglomeration in den entsprechenden Größenintervallen mit dem Bestreben, das Gleichgewicht herzustellen. Dies ist der wirksame Bereich einer Mühle. Ihre Effektivität ist um so größer, je stärker die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung ist, wobei in einfachen Fällen mit einer zeitlich exponentiellen Annäherung an diese gerechnet werden kann. Dies findet seinen Niederschlag im Kickschen Zerkleinerungsgesetz<sup>2</sup>, welches für sprödes Mahlgut gilt. In diesen Fällen tritt bei nicht zu kleinen Korngrößen praktisch nur ein Vorgang, nämlich der Partikelbruch auf. Wesentlich unübersichtlicher liegen die Verhältnisse jedoch dann, wenn mehrere Teilvergänge ineinander greifen. Zu diesen zählen Deformation, Verfestigung, Verschweißung und Entfestigung. Diese treten häufig an bildsamen Stoffen, insbesondere bei der Mahlung von Metallen auf. Sie führen in manchen Fällen zu einer mehrmaligen Umkehr der Mahlwirkung, d. h. es wird alternierend Kornvergrößerung und -zerkleinerung beobachtet<sup>3–5</sup>. Zur Analyse der kausalen Verkettung der einzelnen Einflüsse ist die Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit der mittleren Korngröße unzureichend. Es sind zusätzliche Angaben über den Kornhabitus und die Veränderungen in jedem Korngrößenintervall notwendig.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß eine genaue geometrische Beschreibung der Teilchen im Kollektiv und deren Veränderung während der Mahlung reichhaltige Informationen über die Mahlkinetik und somit über das Zusammenwirken der Teilmechanismen enthält. Als Beispiel wurde die Schwingmahlung von Aluminiumpulver gewählt, zumal dieses Material von großer Bedeutung in der chemischen Industrie und der Pulvertechnologie ist. An diesem Pulver lässt sich außerdem die genannte Erscheinung der mehrmaligen Umkehr des Mahleffektes leicht beobachten.

## 2. Pulverherstellung und Mahlvorgang

**Ausgangsmaterial:** Reinstaluminiumpulver wurde durch Zerspanen von Al 99,99 Grobblech erzeugt und anschließend zur Erholung der hierdurch hervorgerufenen Gitterdefekte bei 350 °C 5 Stunden in Schutzgas getempert. Zur Vermeidung von Verunreinigungen mußte auf eine Schmierung während der Zerspanung verzichtet werden.

**Mahlvorgang:** Folgende Mahlbedingungen erwiesen sich als günstig:

**Mühlentyp:** „Vibratom“-Schwingmühle der Firma Siebtechnik, Mülheim-Ruhr;

**Mahltonnen:** Rostfreier verschleißfester Stahl, Abmessungen 92,5 mm  $\varnothing$   $\times$  95 mm;

**Mahlkugeln:** Stahlkugeln 5 mm  $\varnothing$ , Gesamtgewicht 1,8 kg;

**Mahlflüssigkeit:** Leichtbenzin 100 – 150 °C Fraktion, 70 ml;

**Mahlatmosphäre:** gereinigtes Argon, Normaldruck;

**Beschickung:** 25 g Pulver.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Entsprechend den Empfehlungen von Eisenkob<sup>6</sup> wurde zur Vermeidung eines systematischen Fehlers durch eine etwa auftretende Drift der Mahlparameter (z. B. durch Abnutzung und Alterung der Tonnen, Dichtungen und Kugeln) die Mahldauer nicht von Versuch zu Versuch gesteigert, sondern folgende willkürliche Reihung verwendet:  $1/2, 1, 2, 4, 8, 12, 20, 1,5, 3, 6, 16$  Stunden.

Die Trocknung des Mahlgutes erfolgte an Luft.

### 3. Untersuchungen

#### 3.1 Siebanalyse

Die Verteilung der Partikeldimensionen und ihre Änderung mit steigender Mahldauer spiegelt die Summenwirkung der Mahlphasen Deformation, Bruch und Verweißung wider. Wegen der außerordentlich guten Verform- und Verschweißbarkeit von Aluminium entstehen bei der Mahlung (in unpolaren Flüssigkeiten) relativ großflächige Plättchen. Die Korngrößenverteilung liegt auch bei langer Mahldauer im siebbaren Bereich. Sie wurde daher mit einer Siebkolonne mit folgenden Maschenweiten aufgenommen: 40, 63, 80, 100, 120, 160, 200, 250, 315, 400, 600, 800, 1000, 1500, 2000  $\mu\text{m}$ . Die Siebdauer betrug 10 min, die Untersuchungsmenge 4 g.

Die Literatur über eine analytische Auswertung von Korngrößenanalysen ist umfangreich<sup>7, 8</sup>. In dieser Arbeit wird folgende, von Hütting<sup>9</sup> angegebene Mahlfunktion in den Vordergrund gestellt:

Wird die experimentell bestimmbarer Durchgangscharakteristik, welche den Gewichtsanteil der Partikel, deren Durchmesser  $< x$  ist, angibt, mit  $D(x, t)$  ( $t$  Mahldauer) bezeichnet, so ist die „Verschiebung“ durch  $V(x, t) = -\partial^2 D / \partial x \partial t$  definiert. Sie entspricht der zeitlichen Veränderung der Korngrößenverteilung und legt somit die Änderungsgeschwindigkeit des im jeweils betrachteten Größenintervall  $(x, x + dx)$  liegenden Gewichtsanteiles fest.

In der vorliegenden Arbeit zeigten die Partikel in guter Näherung die Gestalt kreisförmiger Plättchen. Mit der Siebanlage kann daher nur ihr Durchmesser erfaßt werden. Ein Rechenprogramm führt im wesentlichen eine Glättung des ermittelten Histogramms der Durchgangscharakteristik durch, aus der die charakteristischen Daten der Korngrößenverteilung sowie die Verschiebung als Mittelwert über das angegebene Zeitintervall errechnet werden. Sie sind in Abb. 1 und Abb. 2 wiedergegeben.

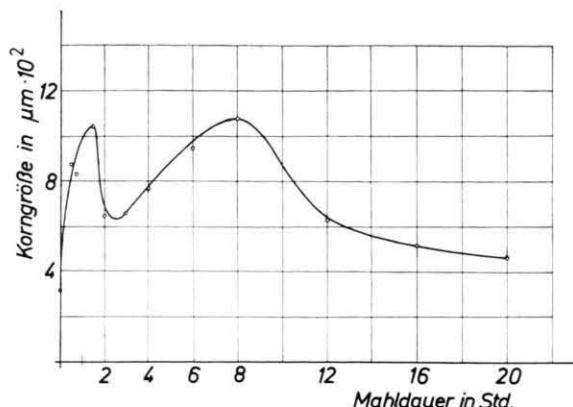


Abb. 1. Mittlerer Korndurchmesser in Abhängigkeit von der Mahldauer.

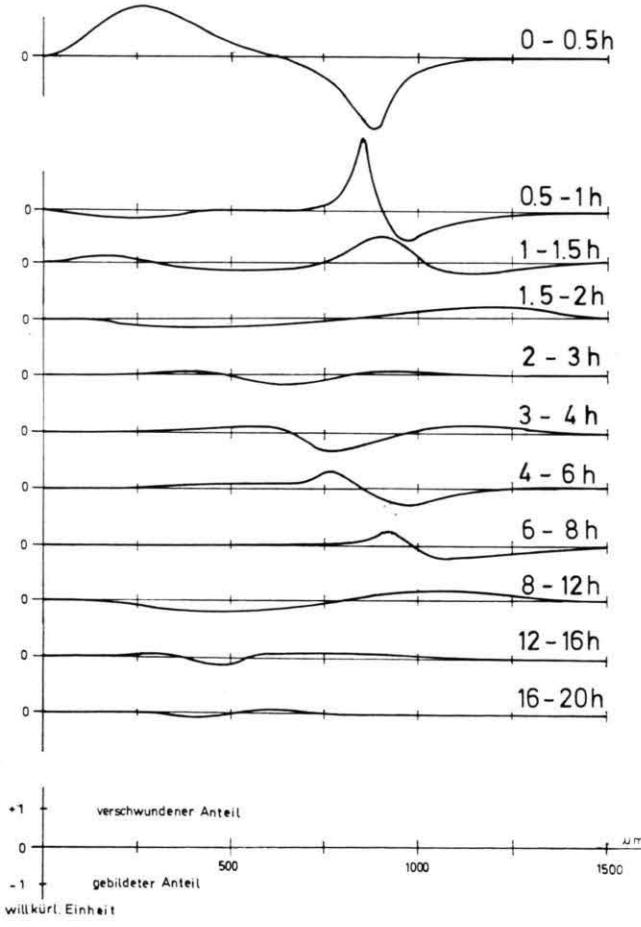


Abb. 2. Verschiebung  $V$  für steigende Mahldauer.

#### 3.2. Spreitwert-Teilchendicke

Ein mittlerer Wert für die Partikeldicke kann sehr einfach durch Bestimmung des Spreitwertes gewon-

nen werden. Hierunter wird jene Fläche verstanden, die ein Gramm Pulver als lückenlose Monoschicht einnimmt. Praktisch erfolgt die Messung, indem Pulver auf einer Flüssigkeitsoberfläche verteilt wird. Reicht die Hydrophobie der Partikel hierzu nicht aus, so muß ihre Oberfläche gefettet werden. Die mittlere Dicke dieser Schicht errechnet sich gemäß  $d = (m/\varrho)F$  ( $d$  Dicke,  $m$  Pulvermasse,  $\varrho$  Dichte,  $F$  Fläche), so daß die Partikel zusammen mit der Siebanalyse hinsichtlich ihrer geometrischen Abmessungen weitgehend charakterisiert sind.

Die Durchführung der Messung erfolgte nach der von Rehner und Klemits beschriebenen Arbeitsweise<sup>10</sup>. Es wurden je Messung 0,6 bis 1 g Pulver auf der Oberfläche einer mit Wasser gefüllten Meßwanne von  $15 \times 57$  cm dispergiert. Zur Eingrenzung des Fehlerbereiches erfolgte die Mittelwertbildung aus drei Messungen. Diese Daten sind in Abb. 3 als Funktion der Mahldauer dargestellt.



Abb. 3. Plättchendicke in Abhängigkeit von der Mahldauer.

### 3.3. Raumerfüllung

Der Raumbedarf unverdichteter Pulver hängt von der möglichen Anordnung der Partikel und daher wesentlich von deren geometrischer Gestalt ab. Wei-

tere Parameter sind die Art der Füllung des Meßgefäßes sowie dessen Abmessungen. Eine mathematische und somit quantitative Erfassung des Zusammenhangs ist nicht möglich. Dennoch sind aus Serienuntersuchungen unter konstanten Bedingungen qualitative Aussagen möglich und werden wegen des geringen Aufwandes auch häufig zur Ergänzung anderer Daten durchgeführt<sup>11</sup>. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 4 als Schüttdichte wiedergegeben.

### 4. Erläuterung und Diskussion der Ergebnisse

Der häufigste Korndurchmesser des Mahlgutes nach halbstündiger Mahlung zeigt eine Zunahme auf den dreifachen Wert. Sie ist auf die Deformation der ursprünglichen Körner zu Plättchen zurückzuführen. Setzt man konstantes Partikelvolumen voraus, so muß die zugehörige Dickenverringerung etwa eine Größenordnung ausmachen. Dies wird von der Spreitwertmessung (Abb. 3) bestätigt. Als Ausgangsdicke wurde die mittlere Korngröße des ungemahlenen Pulvers angenommen. Die Verschiebung (Abb. 2) zwischen 0 und 0,5 h zeigt sehr anschaulich, daß die Bildung von Partikeln im Bereich um  $800 \mu\text{m}$  auf Kosten des feinkörnigen Anteils zustande kommt.

Das folgende Zeitintervall 0,5 bis 1 h ist durch eine weitere Verschiebung des gebildeten Anteils zu größeren Durchmessern gekennzeichnet (Abb. 3) – ein Beleg für die noch vorhandene Ausschmiedung von Teilchen. Allerdings zeigt sich nun auch die Bildung sehr feiner Körner – offenbar bereits Bruchstücke –, womit sich das Einsetzen der zerkleinern den Wirkung der Mühle andeutet. Es ist aus der Verschiebung deutlich zu ersehen, daß die in der ersten halben Stunde begünstigte Kornklasse nun einerseits der Lieferant für noch größere Körner und andererseits auch für feine Bruchstücke ist. Die Teilchendicke (Abb. 3) nimmt in diesem Zeitintervall langsamer ab, bedingt durch die Verfestigung der Körner als Folge ihrer plastischen Deformation. Das Übergangsfeld Ausschmiedung – Bruch ist durch ein Maximum im häufigsten Korndurchmesser bei 1,5 Stunden gekennzeichnet (Abbildung 1). Die nunmehr einsetzende starke Bruchbildung führt zu einer Verbreiterung der Verteilung – grobe Plättchen und Bruchstücke existieren nebeneinander. Die Plättchendicke zeigt bei 1,5 Stunden ein Minimum. Sie beträgt etwa  $15 \mu\text{m}$ . Eine weitere Abdünnung ist so-

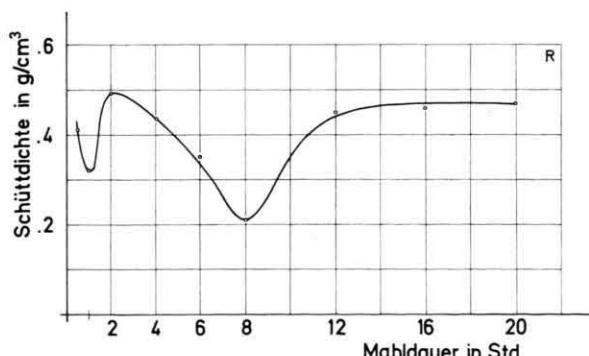


Abb. 4. Schüttdichte in Abhängigkeit von der Mahldauer.

mit nicht zu erreichen. Es tritt in weiterer Folge Bruch auf.

Das Bruchgeschehen zeigt sich nun in einer starken Verringerung der Plättchendurchmesser. Die Verschiebung zwischen 1,5 und 2 h lässt deutlich die Bildung von Fragmenten aus dem Grobanteil des Mahlgutes erkennen. Interessant ist die Zunahme der Teildicke, welche auf eine Agglomeration der Bruchstücke schließen lässt. Dies wird auch aus der Zunahme der Rütteldichte (Abb. 4) deutlich. Die Zerkleinerungsphase ist im wesentlichen zwischen 2 und 3 Stunden abgeschlossen. Die in diesem Zeitabschnitt beobachtete Dickenzunahme wurde auch in mikroskopischen Untersuchungen bestätigt.

Bei weiterer Steigerung der Mahldauer tritt nun ein der ersten Mahlphase ähnlicher Effekt auf – die Kornvergrößerung mit Begünstigung des Bereiches um  $800 \mu\text{m}$  (Verschiebung zwischen 3 und 4 Stunden). Die Verteilung wird schmäler, die relativ dicken, jedoch kleinen Agglomerate werden ausgeschmiedet, der Grobanteil ist noch der Bruchphase ausgesetzt. Gleichzeitig sinkt die mittlere Teilchendicke wieder. Es überwiegt demnach die Ausschmiedung, eine möglicherweise noch vorliegende Dickenzunahme durch weitere Agglomeration. Das Maximum der Teildicke stimmt zeitlich mit dem Minimum des Korndurchmessers überein.

Zwischen 4 und 6 h überwiegt die Kaltverschweißung der agglomerierten Partikel zu neuen Körnern. In dieser Phase gewinnt das Material zufolge der die Verschweißung begleitende Gefügeerholung wieder einen Teil seiner ursprünglichen Plastizität zurück, so daß nun die Ausschmiedung zu dünneren Plättchen wieder leichter erfolgen kann. Dies zeigt sich sowohl in der Dickenabnahme als auch in der Zunahme des Durchmessers der Teilchen (Abb. 1).

Ein zweites Maximum der Korngröße gleichzeitig mit minimaler Plättchendicke wird bei 8stündiger Mahlung sichtbar. Anschließend wiederholt sich die Bruchphase, wie aus den analogen Bildern der Verschiebung zu ersehen ist. Schließlich wird das Mahlungsgleichgewicht, das durch  $V \equiv 0$  charakterisiert ist, ohne weitere Oszillation des Mahleffektes angestrebt. Die Teildicke strebt ebenfalls dem Gleichgewichtswert zu, allerdings deutet sich zuvor noch eine schwache Agglomerations- und Verdichtungsphase an.

Vergleicht man zeitliche Abhängigkeit von Korngröße, Teildicke, Rütteldichte und außerdem die zur Erhärting der Schlußfolgerung durchgeführte

Mikrohärtemessung an den Partikeln (Abb. 5), so wird folgende kausale Sequenz im Mahlvorgang ersichtlich:

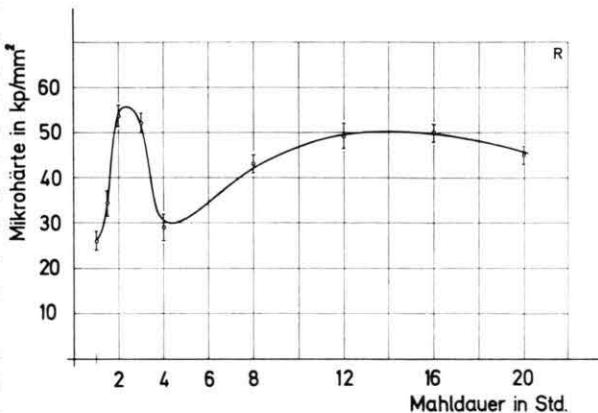


Abb. 5. Mikrohärte in Abhängigkeit von der Mahldauer.

1. Plättchenbildung durch Deformation unter gleichzeitiger Versprödung.
2. Bruch bei einer Minimaldicke von  $15 \mu\text{m}$ , Agglomeratbildung aus den Fragmenten.
3. Verschweißung – Abnahme der Sprödigkeit – dadurch –
4. neuerliche Plättchenbildung und Versprödung.
5. Zweite Bruchphase, Minimaldicke  $14 \mu\text{m}$ , wieder Agglomeration.
6. Angleich an die Gewichtsverteilung.

Abschließend sei die wechselnde Wirkung der Mühle durch Angabe des mittleren Mahlflusses \*

$$\bar{M} = \text{prop} \int_0^{\infty} M(x, t) \, dx$$

#### ZERKLEINERUNG

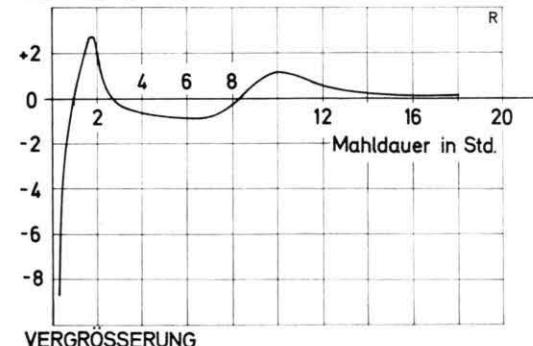


Abb. 6. Mittlerer Mahlfluß in Abhängigkeit von der Mahldauer.

\* Unter dem Mahlfluß  $M(x, t)$  wird die Funktion  $\partial D / \partial t$  verstanden, die die Änderungsgeschwindigkeit des Menganteiles mit einem Durchmesser  $\leq x$  angibt.

veranschaulicht, welcher in Abb. 6 wiedergegeben ist. Hieraus ist ersichtlich, daß ungeachtet einer möglichen Wirkung auf die Form der Verteilung in Summe je zwei Phasen der Kornvergrößerung und der Zerkleinerung auftreten.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß eine sinnreiche Auswertung morphologischer Untersuchungen an gemahlenen Pulvern einen anschaulichen Einblick in die besonders bei bildsamen Materialien oft verwickelten Details des

Mahlvorganges vermittelt. Neben ihrer grundlegenden Bedeutung besitzen solche Untersuchungen als Basis zur Verbesserung der Mahlbarkeit durch gezielte Beeinflussung des Mahlgeschehens einen großen praktischen Wert.

Die Autoren danken Herrn Dr. G. Naeser für seinen Rat und seine Anteilnahme und Herrn Prof. Dr. F. Lihl für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit.

- <sup>1</sup> G. F. Hüttig, Z. Metallkunde **48** [1957], S. 352.
- <sup>2</sup> F. Kick, Das Gesetz des proportionalen Widerstandes und seine Anwendung, Leipzig 1885.
- <sup>3</sup> G. Naeser, International Journal of Powder Metallurgy **6** [1970], S. 2.
- <sup>4</sup> G. Naeser, A. Fiedler u. W. Scholz, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **39**, 280 [1962].
- <sup>5</sup> A. Wagendristel u. E. Tschegg, Aluminium **48**, 357 [1972].
- <sup>6</sup> F. Eisenkolb, Fortschritte der Pulvermetallurgie, Akademie-Verlag, Berlin 1963.

<sup>7</sup> G. F. Hüttig, Radex-Rundschau **9/10**, 489 [1953].

<sup>8</sup> G. F. Hüttig u. F. Moser, Planseeber. für Pulvermetall **2**, 15 [1954].

<sup>9</sup> G. F. Hüttig, MH Chemie **84**, 272 [1953].

<sup>10</sup> T. Rehner u. L. Klimits, Farben und Lacke **62**, 464 [1956].

<sup>11</sup> G. Naeser, A. Fiedler u. W. Scholz, Silicates Industries **1962**, 503.