

METALLZERSTÄUBUNG MITTELS ELEKTRISCHER EROSION

Von

L. MÉSZÁROS und K. VARGA

Institut für Angewandte Chemie der Attila-József-Universität Szeged, Ungarn

(Eingegangen am 14. August 1972)

Gewissermaßen durch Umkehrung der bekannten Methode der Funkenzerspannung haben die Verfasser ein elektrisches Erosionsverfahren zur Herstellung von Metallpulvern entwickelt. In der vorliegenden Mitteilung werden die theoretischen Beziehungen der Methode sowie die drei grundlegenden Typen der entwickelten Einrichtungen besprochen. Die Beschreibung erstreckt sich auch auf die Analyse der die Qualität der in den Einrichtungen hergestellten Metallpulver bestimmenden Funktionsparameter.

Einleitung

Das Phänomen der elektrischen Erosion ist bereits in Verbindung mit Untersuchungen über Funkenentladungen beschrieben worden, ja das Prinzip hat in den letzten Jahrzehnten sogar als Funkenspanabhebung praktische Anwendung in der Metallindustrie gefunden. Die diesbezüglichen theoretischen Kenntnisse sowie die praktischen Erfahrungen bei der Funkenzerspannung ließen erwarten, daß die Methode — gewissermaßen durch Umkehren der Funkenzerspannung — sich auch zur Herstellung von Metallpulvern anwenden läßt [1, 2].

Über die Theorie der elektrischen Erosion

Mit der Funkenspanabhebung bzw. der elektrischen Erosion befassen sich mehrere Theorien [3], von denen die LAZARENKOS [4], als am akzeptabelsten zu betrachten ist. Sie diene als Grundlage zur Erklärung und Interpretation der Erscheinung.

Das gemeinsame Prinzip der Funkenzerspannung und der elektrischer Erosion ist, daß Funkenentladungen zwischen zwei Metallelektroden durch periodische Entladung eines Kondensators hervorgerufen werden. Die Dauer der einzelnen Entladungen beträgt einige ms; ihre Energie schwankt zwischen ca. 1 mJ und 1 J. — Die Entladung erfolgt am Ort der größten Feldstärke, also meistens zwischen den beiden nächsten Punkten der einander gegenüberstehenden Elektroden.

Nach LAZARENKO läßt sich die Entladung so vorstellen, daß aus der negativen Elektrode infolge Tunneleffektes Elektronen austreten, die — im Kraftfeld beschleunigt — die Moleküle des Materials (eventuell des die Elektroden umgebenden, flüssigen Mediums) bzw. dessen Atome ionisieren. Die entstandenen (positiv und/oder negativ) geladenen Ionen werden durch das Feld beschleunigt, wodurch eine neue Ionisation, also letzten Endes eine Ionenlawine zur Anode (oder in Richtung beider Elek-

treden) entsteht. Die Lavine erreicht die Anode und es entsteht der sog. Leittunnel. Infolge des kleinen Durchmessers des leitenden Kanals und der Kurzen Entladungsdauer ist die Stromdichte außergewöhnlich groß, sie kann die Größenordnung 100 kA/cm^2 erreichen. Die die Ionenlavine auffangenden polykristallinen Elektrodenoberflächen werden infolge der Zusammenstöße und des damit einhergehenden Wärmeeffektes zerstört, bzw. ein Teil des Metalls schmilzt. Lokal ist eine Temperaturzunahme von mehreren tausend $^{\circ}\text{C}$ vorstellbar. Da nach dem Auftreten des Wärmeeffektes in dem leitenden Tunnel noch eine Zeitlang Strom fließt, erstehen auch beträchtliche magnetische Kräfte, welche — mitsamt den infolge der Erwärmung wirkenden Spannkraften — imstande sind, das geschmolzene Metall aus der Oberfläche herauszuschleudern. Das sich von der Anode loslösende Metalltropfen von hoher Temperatur gerät ins Kochen und explodiert. Durch Abkühlen der winzigen Metalltröpfchen entsteht das Metallpulver.

Metallzerstäubungseinrichtungen mit einer und mehreren Funkenstellen

Wird nicht die Bearbeitung der Elektrode als Werkstück, sondern die Erzeugung von Metallpulver angestrebt, so ist die Aufgabe in der folgenden höchst einfachen Einrichtung lösbar.

In einem Stromkreis mit entsprechender Stromquelle und geeignetem Kondensator werden zwei aus dem zu zerstäubenden Metall bestehende Elektroden einander gegenübergeschaltet, durch dauerndes Verschieben derselben für Aufrechterhaltung des entsprechenden Abstandes gesorgt und außerdem — falls nötig — auch Rotation oder Vibration angewandt. Dies ist die sog. Einfunkenstellen-Metallzerstäubungs-

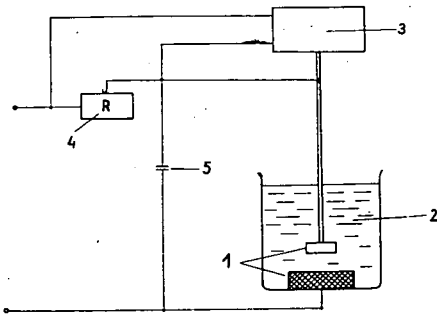


Abb. 1a. Schema einer Einfunkenstellen-Erosionseinrichtung. 1. Elektroden; 2. Isolierendes Medium; 3. Vibrator; 4. Widerstand; 5. Kondensator.

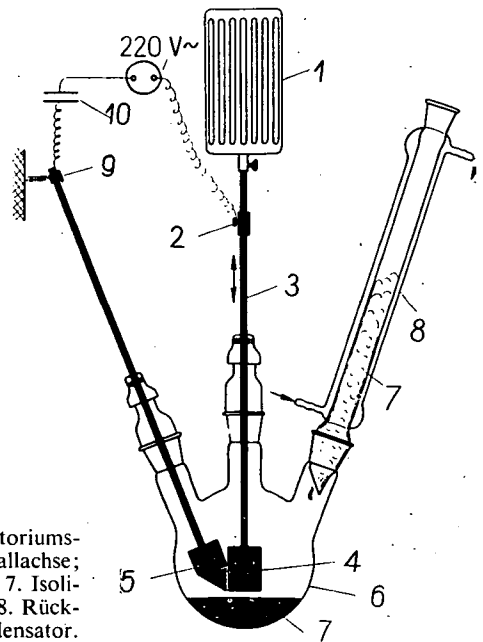


Abb. 1b. Einfunkenstellen-Einrichtung für Laboratoriumszwecke. 1. Elektromotor; 2. Gleitkontakt; 3. Metallachse; 4. Drehelektrode; 5. Gegenelektrode; 6. Kolben; 7. Isolierendes Medium (Flüssigkeit und ihr Dampf); 8. Rückflußkühler; 9. Gleitkontakt; 10. Kondensator.

einrichtung. Zwei solche, an unserem Lehrstuhl hergestellte Einrichtungen sind in Abb. 1a und 1b dargestellt.¹

Die Kapazität der Einfunkenstellen-Zerstäuber ist verständlicherweise sehr gering. Die einfachste Methode zur Produktionserhöhung ist das Parallelschalten mehrerer Einrichtungen. Am leichtesten ist dies durch Ausbildung mehrerer Elektroden möglich, deren jede einem besonderen Stromkreis angeschlossen wird.

In der so erhaltenen Mehrfunkenstellen-Metallzerstäubungseinrichtung (Abb. 2) stehen die Elektroden regelmäßig geordnet voneinander isoliert, in einem Bündel. Zu jeder Elektrode gehört ein besonderer Kondensator; diese sind parallel geschaltet und das System wird von einer einzigen Stromquelle gespeist, indem der Stromkreis durch eine einzige zylindrische Drehelektrode geschlossen wird. Diese besteht aus dem gleichen Material wie die übrigen Elektroden. Die Drehelektrode ist auch in axialer Richtung verschiebbar, wodurch die zur Funkenentladung erforderliche optimale Entfernung der Elektroden voneinander gesichert ist.

Bei den Mehrfunkenstellen-Einrichtungen ist das Problem des Vorschiebens das gleiche wie bei den einfunkenstelligen: d.h. mit dem Verbrauch der Elektroden muß der zunehmende Elektrodenabstand korrigiert werden. Um einen Kurzschluß zu verhüten, ist dafür zu sorgen, daß das Vorschieben um einige Prozente geringer sei als die Verkürzung der Elektroden.

Das einzige Problem der soeben umrissenen einfachen Leistungssteigerung ergibt sich aus der Parallelschaltung der Kondensatoren. Um nämlich auch bei dieser Anordnung Metallpulver entsprechender Qualität zu erhalten, ist es nötig, die Beständigkeit der elektrischen Impulse zu sichern. Ist die Spannung der Stromquelle die gleiche wie bei der Einfunkenstellen-Einrichtung, so muß — bei sonst gleicher Frequenz — die Stromstärke um so viele Male gesteigert werden als Elektroden parallelgeschaltet, d.h. als Funkenstellen in der Einrichtung vorhanden sind. Die Körnchengröße des in einer gegebenen Einrichtung hergestellten Metallpulvers wird den Forderungen dann entsprechen, wenn es gelingt, die Konstanz der Energie der die Funken erzeugenden elektrischen Impulse auch bei erhöhter Funkenzahl zu sichern.

Diese vor allem theoretischen Feststellungen sind durch die praktischen Erfahrungen weitgehend bestätigt. Während nämlich in der Einfunkenstellen-Ein-

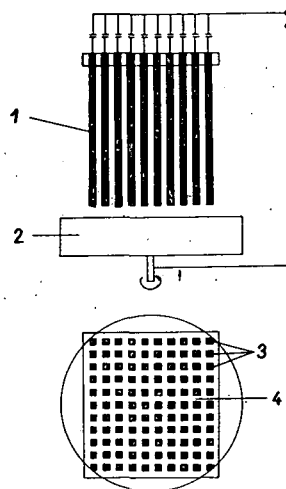


Abb. 2. Mehrfunkenstellen-Erosionseinrichtung.
1. Stehender Teil; 2. Rotierender Teil; 3. Elektroden; 4. Isolierung.

¹ Bemerkte sei, daß die Einfunkenstellen-Zerstäuber außer zur Herstellung reiner Metallpulver auch zur Bereitung zahlreicher anderer Verbindungen oder Stoffe geeignet gestaltet werden können. Wird nämlich die Zerstäubung nicht im Vakuum oder in inerte Gasatmosphäre, sondern in einem entsprechend abgewandelten Medium vorgenommen, so vermag das entstehende Metall mit seiner aktiven Oberfläche *in statu nascendi* mit dem mit ihm in Berührung stehenden Medium zu reagieren und während der Operation können in einem Schritt z. B. Organometallverbindungen, Gerüstkatalysatoren u.a. hergestellt werden. Hier kann auf diese Fragen nicht näher eingegangen werden (S. aber z. B. [2, 6, 7]).

richtung gewöhnlich nur einige g Metallpulver pro Stunde produziert werden konnten, ließ sich die Produktion in Mehrfunkenstellengeräten — proportional der Zahl der Elektroden — auf einige 100 g/h erhöhen.

Die Erosionsmühle

Eine unbeschränkte Leistungssteigerung ist auch durch Einrichtungen mit vielen Funkenstellen nicht möglich. Das ist u.a. dadurch bedingt, daß das Herstellen der Elektroden in vorschriftsmäßiger Größe, ihre elektrische Isolierung, sowie der genaue Vorschub usw. unter Betriebsumständen Schwierigkeiten bedeutet. Diese lassen sich durch Anwendung einer sog. Erosionsmühle (s. Abb. 3) umgehen.

Die Erosionsmühle ist ein rotierender Zylinder vom Radius r , mit einem perforierten Mantel aus Porzellan oder anderem Isoliermaterial, in das G (g) Metallgranulat gegeben wird. Der durchschnittliche Durchmesser des inhomogenen Granulats sei d^1 . Die zwischen den beiden Elektroden befindlichen, einander berührenden Körnchen rollen infolge des Rotierens übereinander hinweg und dadurch entstehen gleichzeitig zahlreiche Funkenstellen. Das entstandene Metallpulver fällt durch die Löcher des Mantels heraus. Die Umdrehungszahl des Zylinders sei n (min^{-1}). Beide Endflächen des Zylinders bestehen aus Metallplatten und durch diese — als Elektroden — wird der Zylinder in den Stromkreis eingeschaltet. Der Abstand der beiden Elektroden sei l (cm) und die auf die Elektroden geschaltete Spannung U (V), die Stromintensität I (A) und die Frequenz ν (s^{-1}).

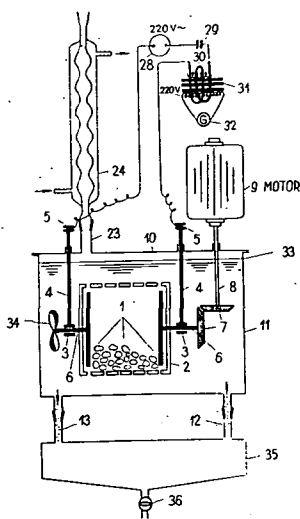


Abb. 3. Erosionsmühle.

1. Granulat zwischen den Elektroden; 2. Perforierte Drehtrommel; 3. Kugellager; 4. Haltestange; 5. Kontakt; 6. Achse; 7. Kegelrad-Paar; 8. Triebachse; 9. Motor; 10. und 11. Behälter; 12. und 13. Verbindungsstümpfe; 23. Dampfableitungs-Stumpf; 24. Rückflußkühler; 28. Konnektor; 29. Kondensator; 30. und 31. Transformatoren; 32. Glimmlampe; 34. Rührer (Mischer); 35. Sammelbehälter; 36. Ableitungshahn.

In der Erosionsmühle bilden die übereinander abrutschenden oder rollenden Granula zwischen den beiden Elektroden ein kompliziertes (in Reihe und parallel geschaltetes) System mit zeitweilig wechselndem Widerstand. Ist ν groß genug, so ist es zu erreichen, dass jeder Stromimpuls einen einzigen Funken erzeugt. Gewöhnlich entstehen aber praktisch in einem Zeitmoment mehrere Funken und die Energie des Impulses verteilt sich auf diese. Die Erosionsmühle funktioniert dann gleichmäßig, wenn die Zahl der in der Volumeneinheit während einer Zeiteinheit entstehende Funkenentladungen, die sog. spezifische Funkenzahl, konstant ist.

Bemerkt sei, daß ein solches gleichmäßiges Funktionieren der Erosionsmühle nicht bis zur totalen „Abnutzung“ des Granulates zu erwarten ist. Das System erfährt zeitlich Änderungen, denn infolge des

¹ Die Materialmasse G sei durch die Masse einer den tatsächlichen Granula entsprechenden Anzahl von Kügelchen gleichen Durchmessers ausgedrückt.

Rollverschleißes nimmt die Zahl der in dem Zylinder befindlichen Funkenstellen zu, was zu einer unerwünschten Widerstandserhöhung führt. Gleichzeitig ist auch eine Verringerung des Widerstandes vorstellbar. Wenn nämlich das Metallpulver nicht aus dem Zylinder austritt, so wird das System dichter, ja, infolge der Bogenentladungen kann es stellenweise sogar zu „Verklumpungen“ kommen. Eine große Rolle in der Beseitigung dieser Schwierigkeiten kommt der optimalen Einstellung der Umdrehungszahl zu.

Bei der Mehrfunkenstellen-Apparatur war die Volumvergrößerung nämlich gleichbedeutend mit der Erhöhung der auf die Zeiteinheit entfallenden Funkenzahl. Die Vergrößerung der Erosionsmühle ist in Anbetracht der zahlreichen erwähnten Funktionsparameter schwer überblickbar. Dessenungeachtet gibt es einige einfache Wege zur Vermehrung der Funkenzahl. So wird z. B. bei der Vergrößerung des Zylinders die Qualität des Produkts unverändert bleiben, wenn auch G proportional der Volumvergrößerung erhöht wird. Außerdem muß proportional der Vergrößerung von r^2 auch I , bzw. proportional l auch U vergrößert werden. (Auf diese Weise ist nämlich zu erreichen, daß die durchschnittliche Energie des auf einen Funken entfallenden elektrischen Impulses unverändert bleibt.)

Die Produktion läßt sich auch durch Erhöhung der Frequenz ν steigern, aber auch dann muß Beständigkeit der Energie der einzelnen Impulse gewährleistet sein.

Die elektrische Erosion und die Qualität der hergestellten Metallpulver

Ein zentrales Problem bei der Ausführung der mit elektrischer Erosion arbeitenden Metallzerstäuber war die Leistungssteigerung. Wir sahen, daß die Schwierigkeiten der Volumvergrößerung parallel mit der Kompliziertheit der Apparate zunehmen. Um in dieser Frage vorwärts kommen zu können, müssen wir — gestützt auf die praktischen Daten der Funkenzerspannung sowie auf eigene experimentellen Ergebnisse bei der Erosionszerstäubung — die Beschaffenheit des entstandenen Metallpulvers, vor allem die Verteilung der Körnchengrößen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen untersuchen.

Die Wirkung des elektrischen Impulses

Die Vorstellung, daß der Energiebedarf der Metallzerstäubung durch die zur Verdampfung des Metalls benötigten thermischen Energie bestimmt wird (dieser Wert bewegt sich für die verschiedenen Metalle in der Größenordnung von 10 kJ/g), ergibt zu hohe Stromverbrauchswerte. In der Praxis der Funkenzerspannung haben sich nämlich wesentlich günstigere empirische Resultate ergeben [5]. Für gewöhnlich sprengt ein Impuls von 1 J Energie ein mg Material aus dem Blockmetall heraus. Der Energiebedarf ist somit um rund eine Größenordnung geringer als der genannte Wert. Zur Erklärung des scheinbaren Widerspruches muß angenommen werden, daß ein beträchtlicher Bruchteil des Metalls nicht im Dampfzustand, sondern als Flüssigkeit aus der Umgebung entweicht, was im Einklang mit der vorerwähnten Vorstellung des „Explodierens“ des geschmolzenen Flüssigkeitstropfens steht.

Die erwähnten Daten sind jedoch nur zu Orientierungszwecken geeignet, da die stofflichen Eigenschaften der Metalle (Schmelzpunkt, Schmelzwärme, Wärmeleitvermögen, usw.) den Energiebedarf der Erosion unmittelbar beeinflussen. Ein ge-

gebener Energieimpuls verursacht z. B. in Aluminium etwa das vierfache, in Wolfram aber nur ca. 1/3 der Erosion im Stahl. Auf Einzelheiten dieses bei konkreten Zerstäubungsaufgaben wesentlichen Gesichtspunktes kann hier nicht ausführlicher eingegangen werden. Es genügt zu betonen, daß laut experimentellen Erfahrungen die Metallstauberzeugung proportional der Gesamtenergie der auf die Zeiteinheit entfallenden Impulse (also der Nutzleistung der Einrichtung) sein wird.

Die elektrischen Charakteristika der Impulse beeinflussen im Falle eines gegebenen Metalls die Qualität des Erosionsproduktes, insbesondere die Ausmaße des entstandenen Pulvers. Unter „elektrischen Charakteristika“ sind vor allem Gestalt und Energie und teils die Häufigkeit der Impulse zu verstehen. Diese Faktoren sind durch die Eigenschaften des funkenenerregenden Stromkreises bestimmt. Die Energie des Impulses hängt in erster Näherung von der Größe der Spannung des Stromes und der Kapazität des Kondensators ab. Infolgedessen läßt sich die Energie der die Entladung auslösenden Impulse durch die Kapazität des energiespeichernden Kondensators und die Betriebsspannung weitgehend variieren.

Untersuchung der Qualität des Metallpulvers

Eine der einfachsten Möglichkeiten zur Untersuchung der Teilchengrößenverteilung der produzierten Metallpulverkörnchen ist die Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit. Diesbezügliche Untersuchungen haben gezeigt, daß die mittels Erosion gewonnenen Metallpulver nicht homodispers sind: die kleinsten und größten Körnchen liegen innerhalb eines relativ großen Streubereichs. Das Histogramm (Abb. 4),

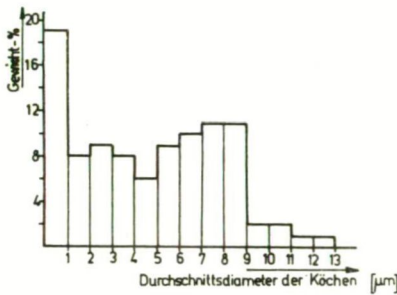


Abb. 4. Histogramm einer Nickelpulversuspension. (Medium: dest. Wasser, Spannung: 220 V, Kondensatorkapazität: 1 µF.)

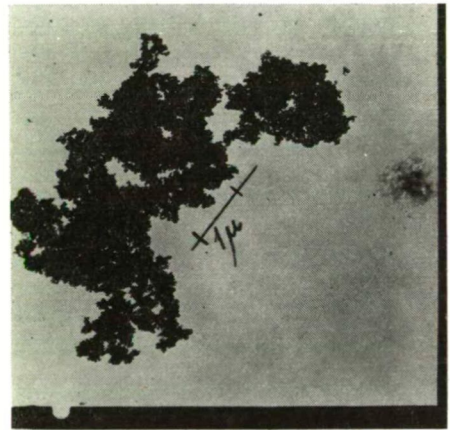


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Nickelsuspension. (Medium: dest. Wasser, Spannung: 220 V.)

welches die in die einzelnen Größenintervalle entfallenden Gewichtsprozent darstellt, zeigt deutlich, daß die mittels Erosion hergestellte Nickelsuspension aus Körnchen von 1—7 nm besteht.

Elektronenmikroskopische Untersuchung desselben Materials ergibt (Abb. 5), daß die fast gleichgroßen Teilchen Adhäsionsneigung besitzen und die Agglomerate bei den Sedimentationsuntersuchungen den Eindruck eines heterodispersen Systems erwecken. Bei der praktischen Verwendung der Metallpulver ist aber offensichtlich von den elektronenmikroskopischen Befunden auszugehen, da die physikalischen Eigenschaften der Pulver (z. B. ihre spezifische Oberfläche) durch die primäre Korngröße bestimmt sind.

Herstellung von Metallpulvern gewünschter Korngröße

Die Beziehungen zwischen den elektrischen und anderen Parametern der Erosionseinrichtung und der Quantität und Qualität des entstehenden Produktes sind bislang nicht geklärt. Zur Beurteilung der zu erwartenden Effekte sind zweckmäßig theoretische Vorversuche vor dem Angreifen der Aufgaben anzustellen, deren Lösung von der experimentellen Arbeit zu erwarten ist.

Die quantitativen Daten des gewünschten Produktes sind meistens gegeben, ebenso auch die Verteilung der Korngrößen. Aufgrund des Energiebedarfs der Produktion ist es relativ leicht abzuschätzen, welche elektrische Leistung zur Erzeugung der gewünschten Menge Metallpulver erforderlich ist. Die vorgeschriebene Körnchengröße läßt sich lediglich auf Grund von Vorversuchen sichern. Die infolge eines einzigen Impulses entstehende Metallpulvermenge besteht nämlich aus sehr vielen Teilchen und die deren Zahl bestimmenden Faktoren sind bisher nicht bekannt. Diese Daten können für konkrete Fälle lediglich aufgrund experimenteller Befunde bestimmt werden.

Ist die Energie eines Impulses bekannt, so läßt sich aus der Funkenzahl und der Produktmenge die Menge des auf die Wirkung eines Funkens entstehenden Metallpulvers errechnen. In Kenntnis dieses Wertes kann unter Verwendung der durchschnittlichen Körnchengröße (der durchschnittlichen Körnchenmasse) die Zahl der auf die Wirkung eines Impulses entstehenden Teilchen erhalten werden. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser, \bar{x} läßt sich aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen feststellen, obwohl die Körnchen verschiedene Abmessungen haben. Mit der Dichte des Materials läßt sich die durchschnittliche Masse der Körnchen: m (g) errechnen. Somit beträgt die Anzahl der auf die Wirkung des Funkens entstehenden Teilchen

$$S = \frac{M}{m \cdot z},$$

wo: M ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$) die Menge des während der Zeiteinheit entstehenden Metallpulvers und z (s^{-1}) die Funkenzahl pro Zeiteinheit bedeuten. Laut praktischen Erfahrungen ist S eine sehr große Zahl, die selbst 10^{10} überschreiten kann. Da ihre Bestimmung bzw. Berechnung mit vielen Unsicherheiten verbunden ist, lohnt es sich nicht, sie unmittelbar zur Charakterisierung der Erosionsmetallzerstäubung heranzuziehen. Ein einfacherer Weg in der Praxis besteht, wenn in der Erosionseinrichtung Metallpulver gewünschter Körnchengröße hergestellt werden soll.

Im Sinne der vorangegangenen Ausführungen hängt die Körnchengröße — unter sonst identischen Bedingungen — von der Zeitdauer des Impulses ab, die durch die Kondensatorkapazität geändert werden kann. Über diese Veränderungsmöglich-

keit orientiert Abb. 6. Daraus ist zu entnehmen, daß mit der Herabsetzung der Kondensatorkapazität bis zu einer gewissen Grenze die Körnchengröße geringer wird. Mit Kondensatoren von weniger als ca. $4 \mu\text{F}$ Kapazität bleibt aber die durchschnittliche Teilchengröße unverändert 3 nm.

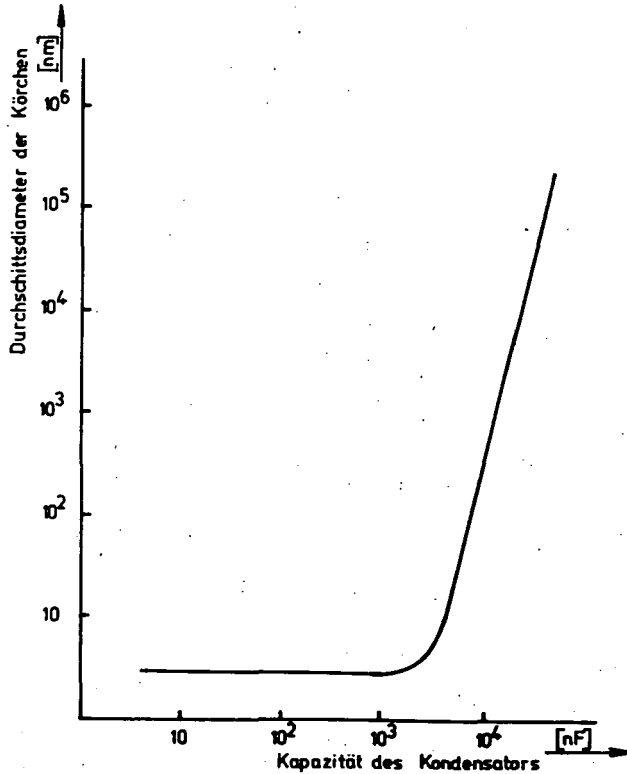


Abb. 6. Abhängigkeit der durchschnittlichen Körnchengröße von der Kapazität der Kondensators.

Die zuverlässigste Art der Herstellung einer gewünschten Körnchengröße ist natürlich die Ergänzung der Erosionseinrichtung durch einen elektronischen Impuls-Generator. Lassen sich mit diesem Apparat die Werte U , I und v in den in Betracht kommenden Intervallen verändern, so ist mit Hilfe einiger orientierender Vorversuche das Optimum der Funktionsparameter stets zu ermitteln.

Literatur

- [1] *Mészáros, L.*: Hung. Pat. 155.475 (13. Nov., 1969.); French Patent Appl. 149.150 (23. April, 1968).
- [2] *Mészáros, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged. **16**, Suppl. 1. 45 (1970).
- [3] *Róth, A., Kovács I., Káldos F.*: A szikraforgácsolás (Funkzerspanung) Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1961.
- [4] *Lazarenko, B. R., N. I. Lazarenko*: Bearbeitung stromleitender Stoffe mittels Funkzerspannung (in Russisch). Akad. Verl., Moskau, 1958.
- [5] *Levinszon, E. M., V. Sz. Lev.*: Szikraforgácsoló berendezések (Einrichtungen der Funkzerspannung). Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1967.
- [6] *Mészáros, L.*: Farbe und Lack **75**, 369 (1969).
- [7] *Mészáros, L., M. Szabó*: Acta Phys. et Chem. Szeged **18**, 259 (1972).

РАСПЫЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭРОЗИИ

Л. Месарош и К. Варга

Разработан метод, позволяющий провести распыление металлов, используя электрическую эрозию. Предлагаемый способ основывается на противоположном явлении искровому распылению. В работе излагаются теоретические основы метода и три основных типа приборов. Подробно рассмотрены условия, при которых в описанных приборах получают металлические порошки определенного качества.