

Elektrische Leitfähigkeit von Pulvern unter Druck

Autor(en): **Euler, K.-J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins :
gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen
Elektrotechnischen Vereins (SEV) und des Verbandes
Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE)**

Band (Jahr): **63 (1972)**

Heft 25

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-915777>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Elektrische Leitfähigkeit von Pulvern unter Druck

Von K.-J. Euler

537.311.3 : 62-492.2

Die elektrische Leitfähigkeit (EL) von Pulvern unter Druck hängt vom Pressdruck, von der Korngrösse, von der elektrischen Feldstärke und von der Frequenz ab. Druck und Feldstärke rufen Änderungen hervor, die nur teilweise reversibel sind. Die absolute Grösse der EL von Pulvern kann erheblich unter der Leitfähigkeit des massiven Werkstoffes bleiben. Dabei spielen Herstellungsprozess und Vorbehandlung des Pulvers die entscheidende Rolle. Fast alle Pulver unter Druck sind elektrisch anisotrop.

Besondere Verhältnisse liegen bei Mischungen aus zwei oder mehreren Pulvern vor, oder dann, wenn komprimierte Pulver mit leitfähigen Flüssigkeiten getränkt werden. In diesen Fällen wird z. B. die Verteilung des gesamten Stromes auf die Komponenten der Mischung ortsabhängig. Für die Mischungsregel lassen sich zwei Grenzkurven angeben, zwischen denen man nur an Hand von Experimenten den richtigen Kurvenverlauf finden kann.

In diesem Artikel werden ausschliesslich die stationären Eigenschaften reversibler Komprimata ohne Bindemittel behandelt, die nach Aufhören des Pressdruckes «relativ leicht» wieder zerfallen.

1. Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit (EL) von Pulvern während oder nach der Kompression ist zuerst von Branly zur Konstruktion eines Nachweisgerätes für schwache Hochfrequenzströme ausgenutzt worden. Sein Gerät wurde unter dem Namen Fritter oder Kohärer bekannt, eine Beschreibung findet man z. B. im Lehrbuch der Physik von H. Ebert [1]¹⁾. Der Kohärer besteht aus einer schwach komprimierten Schüttung von feinen Eisen-, Nickel- oder Silberspänen. Bei Durchgang eines hochfrequenten Stromes nimmt der Gleichstromwiderstand stark ab. Durch Klopfen wird der Ausgangszustand wieder hergestellt.

Eine Reihe von Autoren haben sich mit Messungen der EL von Pulvern unter Druck befasst. So findet man bei E. Holm und R. Störmer [2] eine Untersuchung über den Einfluss von Fremdschichten auf den Kontaktwiderstand. Umfangreiche Messungen an Metallpulvern haben F. Skaupy und O. Kantowicz [3] durchgeführt (siehe auch die Zusammenfassung ihrer Ergebnisse von H. Schreiner [8]). Graphit ist z. B. von J. Brunner und H. Hammerschmid [4], Russ z. B. von A. Voet [9] untersucht worden. Mehrere Autoren haben Messungen an Braunstein durchgeführt (siehe z. B. R. Glicksman und C. K. Morehouse [7] sowie J. Caudle, D. B. Ring und F. L. Tye [12]). Allen diesen Arbeiten ist es gemeinsam, dass sie lediglich eine oft umfangreiche Sammlung von Messergebnissen ohne systematischen Überbau sind. Allenfalls münden sie in empirischen Interpolationsformeln, die meist auf den Zusammenhang von EL und Raumauffüllung hinauslaufen. Von der Theorie her hat lediglich R. Holm [11] die EL von Pulvern unter Druck behandelt. Holm geht von geometrischen Überlegungen und von seinen grossen Erfahrungen an Schalterkontakten aus. Seine Theorie erfasst aber nur einen Spezialfall und kann die meisten experimentellen Resultate nicht erklären. Eine Erweiterung der Holmschen Theorie hat der Autor [10] angegeben. Sie beruht

¹⁾ Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

La conductivité électrique de poudres comprimées dépend de la pression exercée, de la granulométrie, de l'intensité du champ électrique et de la fréquence. La pression et l'intensité du champ provoquent des modifications qui ne sont que partiellement réversibles. La grandeur absolue de la conductivité de poudres peut demeurer bien inférieure à celle de matières massives. La fabrication et le traitement de la poudre jouent un rôle prépondérant. Presque toutes les poudres soumises à une compression sont électriquement anisotropes.

Les mélanges de plusieurs poudres présentent des conditions particulières, de même lorsque la poudre comprimée est imprégnée d'un liquide conducteur. Dans ces cas, la répartition du courant global varie suivant la position des composants du mélange. Pour la règle du mélange, deux courbes limites sont indiquées, entre lesquelles on ne peut déterminer la variation correcte qu'en procédant à des essais.

L'article ne traite que des propriétés stables de comprimés réversibles sans liant, qui se désagrègent assez facilement quand la pression cesse.

auf physikalischen Modellvorstellungen und berücksichtigt die Stromverteilung in den Komprimaten. Auch die erweiterte Theorie ist jedoch noch nicht in der Lage, z. B. die Abhängigkeit der EL von der Korngrösse richtig vorherzusagen.

Die EL von Pulvern unter Druck ist eine der entscheidenden Grössen bei der Konstruktion von Kohlemikrofonen und beeinflusst die Auslegung der gepressten Elektroden in elektrochemischen Stromquellen wesentlich. Auch die Überspannungsableiter aus Siliciumcarbid beruhen auf ganz ähnlichen Effekten, obwohl das Pulver darin gesintert ist.

Im nachstehenden Aufsatz sei der heutige Stand der Kenntnisse unter einheitlichen Gesichtspunkten dargestellt. Er steht am Anfang eines umfangreichen Arbeitsprogrammes zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Massivleitfähigkeit, Oberflächeneigenschaften, Druck, Korngrösse, Feldstärke, Frequenz und elektrischer Leitfähigkeit von reversibel, d. h. elastisch komprimierten Pulvern. Sind ihre Eigenschaften erst einmal verstanden, so lassen sich Rückschlüsse auch auf das Verhalten von plastisch komprimierten Pulvern, von gebundenen Komprimaten, von gebrannten Kohlewerkstoffen und von gesinterten Kontaktwerkstoffen erwarten.

2. Theoretische Überlegungen

2.1 Druckabhängigkeit

Um seine elektrische Leitfähigkeit (EL) theoretisch behandeln zu können, stellt man sich das zusammengepresste Pulver stark vereinfacht vor. Alle Körner sollen Kugeln mit einheitlichem Radius r sein, die durch den isotrop wirksamen Druck p elastisch verformt werden. Dabei entstehen Berührungszonen (Fig. 1). Weiter stellt man sich vor, dass im Mittel praktisch nur die in der Pressrichtung liegenden Berührungszonen Strom führen, weil die anderen annähernd auf Äquipotentialebenen liegen. Für den Radius a der Berührungszonen gilt nach G. Hertz [z. B. 6], solange $a^2 < r^2$ ist:

Fig. 1
Berührung zweier Kugeln unter Druck
a Hertzsche Berührungszone mit Widerstand *w*
r Kugelradius

$$a^3 = \frac{3}{2} (1 - \mu^2) P r / E \quad (1)$$

Darin sind

a Radius der Berührungszone

r Radius der Kugeln

P Kompressionskraft pro Kugelreihe

μ Poissonsche Querkontraktionszahl

E Elastizitätsmodul
 des Pulverwerkstoffes

Die Querkontraktionszahl μ ist bei vollständig isotropen, elastischen Stoffen $\mu = 0,25$ und bei völlig plastischen Stoffen $\mu = 0,5$. In der Technik rechnet man bei Stahl und Leichtmetall mit $\mu = 0,3$. Deshalb kann man den Faktor $(1 - \mu^2)$ im Rahmen der übrigen Vereinfachungen vernachlässigen. Die Kraft *P* lässt sich sofort angeben, wenn man annimmt, dass alle Körner in dem komprimierten Pulver gleichmässig am Druck beteiligt sind. Dann ist

$$P = 4 p r^2$$

worin *p* der Pressdruck ist. Damit wird dann die Fläche der Hertzchen Berührungszone:

$$\pi a^2 = \left(\frac{6}{E}\right)^{2/3} p^{2/3} r^2 = A p^{2/3} r^2 \quad (2)$$

Darin enthält die Konstante *A* alle Festigkeitseigenschaften des Werkstoffes.

Der Widerstand *R* des Pulvers unter Druck setzt sich aus dem Widerstand *R_m* des massiven Werkstoffes innerhalb der Körner und der Summe *R_g* aller Übergangswiderstände zwischen den Körnern zusammen. Beide Grössen lassen sich für das einfache Pulvermodell berechnen.

Wenn die Körner so weitgehend verformt sind, dass sie die Pressmatrize mit der Länge *L* und dem Querschnitt *F* vollständig ausfüllen, gilt naturgemäss einfach

$$R_m = \frac{\varrho_m L}{F}$$

Darin ist ϱ_m der spezifische Widerstand des Massivmaterials. Dieser Grenzwert wird in der Praxis nicht erreicht. Bei niedrigem Druck gilt eine von *R. Holm* [11] abgeleitete Beziehung, auch unter der Einschränkung, dass $a < r$ bleibt:

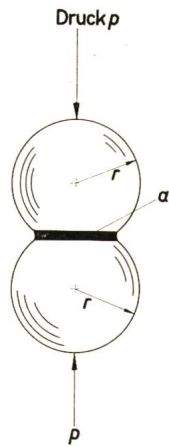
$$R_m = \frac{2}{\pi} \varrho_m \frac{L}{F} \left(\frac{r}{a} - 1\right) \quad (3)$$

oder mit $a = B p^{1/3} r$

$$R_m = \frac{2}{\pi} \varrho_m \frac{L}{F} \left(\frac{1}{B p^{1/3}} - 1\right) \quad (3a)$$

Darin enthält jetzt die Konstante $B^2 = A = (6/E)$ die elastischen Eigenschaften des Werkstoffes. Der Ausdruck von *R. Holm* für niedrigen Druck unterscheidet sich von dem trivialen Ausdruck für vollständige Raumauffüllung nur durch den Faktor $2(r/a - 1)/\pi$. Im Übergangsbereich, d. h. bei hohem Druck, wird sich dieser Faktor dem Wert 1 nähern.

Um den Kontaktwiderstand zwischen den Körnern zu berechnen, stellt man sich die Hertzche Berührungszone mit



einem stoffspezifischen Flächenwiderstand *w* belegt vor. Die Grösse von *w* lässt sich mit gewissen Einschränkungen an gekreuzten Zylindern aus dem massiven Werkstoff ermitteln. *w* ist in $\Omega \text{ cm}^2$ zu messen. Aus Gl. (2) erhält man dann für eine unter dem Druck *p* stehende Probe mit der Fläche *F* und der Länge *L* einfach:

$$R_g = \frac{2 L w}{F A r p^{2/3}} \quad (4)$$

Nun hängt die Widerstandsbelegung *w* selbst vom Druck *p* ab. Man hat sich zweifellos substantielle Schichtungen (vgl. z. B. [2]), mit abweichenden physikalischen Eigenschaften vorzustellen, die auf unregelmässig geformten Körnern sitzen. Durch den Druck werden Vorsprünge eingeebnet, und die Berührungsfläche wird verändert. Die Schichten werden eventuell durchstossen, und durch lokale Übertemperaturen während der Kompression wird ihre Zusammensetzung verändert. Unter hohem Druck ist auch Umkristallisation denkbar, selbst die Bildung dünner Zonen mit festen Lösungen kann nicht ausgeschlossen werden. Lockere Verwitterungsschichten, Feuchtigkeitfilme, Adsorbate und Staub werden abgequetscht, seitlich verschoben und in die Zwickel zwischen den Körnern gedrängt. Dort berühren sie sich untereinander nicht mehr und verschwinden deshalb weitgehend aus der Bilanz der Widerstände.

Aus den eben genannten Gründen muss man damit rechnen, dass der wirksame Wert von *w* selbst ziemlich stark vom Druck *p* abhängen kann. Experimentell ist gesichert, dass bei Pulvern aus gut leitenden Werkstoffen, z. B. bei Metallen, der Wert von *w* im allgemeinen mit steigendem Druck sinkt. Dabei treten flache und steile Abhängigkeiten auf, sogar sprunghafte Änderungen kommen gelegentlich vor.

Flach: $w = w_0 (1 - \alpha p)$

Steil: $w \approx C/p$

Sprunghaft: für $p < p^*$ ist w_1 konstant,

für $p > p^*$ ist w_2 konstant, $w_2 < w_1$.

Darin sind w_0 , α , *C* und p^* Konstanten.

Bei Pulvern aus schlechtleitenden Werkstoffen, z. B. aus Metalloxiden, kann überraschenderweise *w* mit steigendem Druck auch stark ansteigen. Als Arbeitshypothese kann man sich vorstellen, dass gutleitende Oberflächenschichten abgequetscht werden. Dabei kommt es jedoch noch nicht zu plastischen Verformungen, denn beim Entlasten steigt *w* praktisch wieder auf seinen alten Wert. Auch hier sind für $w(p)$ viele analytische Ausdrücke denkbar. Um aber zu leicht überschaubaren mathematischen Zusammenhängen zu kommen, seien nur zwei Fälle untersucht:

$w = C/p$ und $w = D p$, worin *C* und *D* Konstanten sind.

Dann erhält man für die Druckabhängigkeit $R(p)$ des Widerstandes eines Pulvers unter Druck einen Ausdruck der Form:

$$R(p) = R_m + R_g = \frac{L}{F} \left[M \varrho_m p^{-1/3} + G \frac{w(p)}{r} p^{-2/3} \right] \quad (5)$$

Die beiden Konstanten *M* und *G* lassen sich angeben. Wenn man die Druckabhängigkeit $w(p)$ allgemein als $w(p) = w^* p^\beta$ mit $-1 < \beta < +1$ ansetzt, erhält man schliesslich

$$R(p) \approx \frac{L}{F} \left[M \varrho_m p^{-1/3} + G \frac{w^*}{r} p^\gamma \right] \quad (5a)$$

worin der Exponent γ im Bereich von $-\frac{5}{3} < \gamma < +\frac{1}{3}$ liegen kann.

Überwiegt der Widerstand im Inneren der Körner, so ist nur der erste Summand zu berücksichtigen. Dann sinkt $R(p)$ umgekehrt proportional zur Kubikwurzel aus dem Druck. Solche verhältnismässig flachen Abhängigkeiten findet man z. B. an Graphit, aber nur in einem relativ engen Druckbereich,

etwa zwischen 200 und 1000 bar. Meist überwiegt der Kontaktwiderstand, d. h. der zweite Summand in (5a). Wie man sich an Hand von Fig. 2, 3 und 4 leicht überzeugen kann, liegen die meisten gemessenen Druckabhängigkeiten tatsächlich in dem oben angegebenen Bereich des Druckexponenten γ .

2.2 Abhängigkeit von der Korngrösse

Der Gl. (5) kann man entnehmen, dass beim einfachen Kugelmodell der Anteil R_m des Widerstandes im Inneren der Körner nicht vom Kugelradius r abhängt. Der Übergangswiderstand $R_g(r)$ dagegen nimmt mit abnehmender Korngrösse zu. Diese Aussage der Theorie stimmt jedoch mit den experimentellen Resultaten nicht überein. Einerseits spielt z. B. bei Metallpulvern die Korngrösse nur eine untergeordnete Rolle, obwohl gerade bei diesen Pulvern die Übergangswiderstände R_g überwiegen. Andererseits können völlig andere Abhängigkeiten von der Korngrösse auftreten (vgl. z. B. Fig. 5). Welche physikalische Ursache diesen Effekten zugrunde liegt, muss noch geklärt werden. Möglicherweise spielt noch eine Rolle, dass z. B. chemisch hergestellte, wasserhaltige Verbindungen mit dem Sauerstoff-Partialdruck der Atmosphäre und der Luftfeuchtigkeit thermodynamisch nicht im Gleichgewicht stehen. Nachträgliche Veränderungen sind deshalb nicht auszuschliessen und treffen die feinen Siebfraktionen naturgemäss schneller als die groben. Ausserdem werden harte, spröde Stoffe beim Mahlen in den Oberflächenschichten strukturell verändert, was sich z. B. durch das Auftreten von Exo-Elektronen nachweisen lässt. Systematische Untersuchungen stehen aber noch aus.

2.3 Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke

Da über die elektrische Natur des Pulverwerkstoffes und seiner Deckschichten keine Voraussetzungen gemacht worden sind, kann die ja rein phänomenologische Theorie keine Aussagen über die Abhängigkeit der EL von der elektrischen Feldstärke liefern. Experimentell beobachtet man sowohl irreversible Verringerungen oder (seltener) Erhöhungen des Pulverwiderstandes als auch reversible Änderungen mit der elektrischen Feldstärke. Generell lässt sich konstatieren, dass der Pulverwiderstand ziemlich häufig von der elektrischen Feldstärke abhängt. Bei irreversiblen Änderungen kann es sich um das thermische Verschweissen, um elektrolytische Vorgänge oder um das Austrocknen feuchter Proben handeln. Bei den reversiblen Feldstärke-Effekten geht man wohl nicht fehl in der Vermutung, dass hier die Halbleiter-Eigenschaften der Werkstoffe oder ihrer chemisch modifizierten Oberflächen die entscheidende Rolle spielen. Allerdings kann es sich auch um rein thermische Effekte handeln, denn bei höheren Feldstärken sind lokale Übertemperaturen von mehreren hundert °C keineswegs auszuschliessen. Bereits eine Temperaturerhöhung von hundert °C aber kann sich als Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit von z. B. Metalloxiden um mehr als eine Zehnerpotenz auswirken. Um die Feldstärke-Effekte physikalisch zu ordnen, reicht das experimentelle Material bisher noch nicht aus.

In diesem Zusammenhang mag daran erinnert werden, dass magnetische Effekte an Pulvern ausserordentlich schwer zu beobachten sind. Nach Wissen des Autors sind z. B. Messungen des Hall-Effektes an leitfähigen Pulvern bisher nicht erfolgreich durchgeführt worden. In erster Linie hat man wohl zu erwarten, dass starke Magnetfelder die elektrische Leitfähigkeit von Pulvern unter Druck verringern und anisotrop werden lassen. Über die Wirkung von schwächeren Magnetfeldern lassen sich

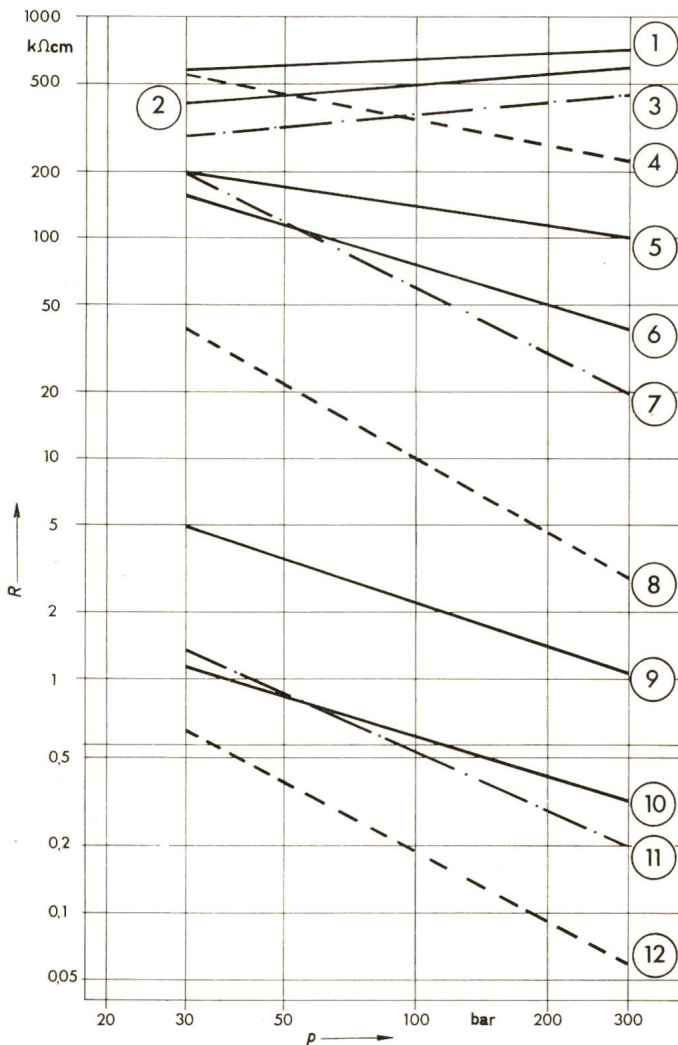


Fig. 2

Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Braunsteinpulvern
 Einwaage 0,5 g, einseitiger Druck zwischen Edelstahl-Elektroden mit 0,5 cm² Fläche. Frequenz 5 kHz, elektrische Feldstärke 1 V/cm

Kurve Nr.	Bezeichnung und Erklärung des Werkstoffes
1	Mangan-Oxid-Hydrat von Riedel-De Haen, Seelze eine Mischung von γ -Mn ₂ O ₃ und γ -MnOOH, gemahlen
2	stark hydratisches, synthetisches Mangandioxid (Typ A), spezifische Oberfläche 100 m ² /g, chemisch gefällt
3	stark hydratisches, synthetisches Mangandioxid (Typ B), enthält etwa 5 Gew.-% Zinkoxid
4	stark hydratisches Mangandioxyd (Typ C), gereinigter Rückstand bei der Saccharin-Herstellung
5	stark hydratisches, synthetisch durch Oxydation von Mn(II)-Lösungen hergestelltes Mangandioxid
6	durch Reduktion von Permanganatlösung erhaltener, synthetischer Braunstein
7	Naturbraunstein, gemahlen, Trout Ore, Montana, USA
8	Naturbraunstein, gemahlen, Neo-Granitis, Griechenland
9	elektrolytisch hergestelltes Mangandioxid, fein gemahlen, abgeschieden auf Blei-Elektroden
10	elektrolytisch entstandenes Mangandioxid, Anodenschlamm bei der Zinkraffination Bleigehalt rund 1 Gew.-%
11	Naturbraunstein, gemahlen, Pyrolusit, Tschiaturi, Kaukasus, Russland
12	Naturbraunstein, gemahlen, Horseshoe-Mine, Australien

Bezeichnungen siehe Tabellen I und II

Voraussagen praktisch nicht treffen; in erster Näherung dürften sie ohne beobachtbare Wirkung bleiben. Die kritische Grenze dürfte dort liegen, wo der Krümmungsradius der magnetisch abgelenkten Träger vergleichbar mit einer der linearen Abmessungen s des komprimierten Pulvers wird:

$$B_{\text{krit}} = \frac{c b E}{z \frac{e}{m} s}$$

Hierin bedeutet B die magnetische Induktion, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s die Lichtgeschwindigkeit, b die physikalische Beweglichkeit der Träger, E die elektrische Feldstärke, z die Wertigkeit der Träger, e die Elementarladung, m die Masse der Träger und s die (kleinste) Linearabmessung der Probe. Die kritische Induktion dürfte bereits bei etwa 100 Gs (Gauss) liegen.

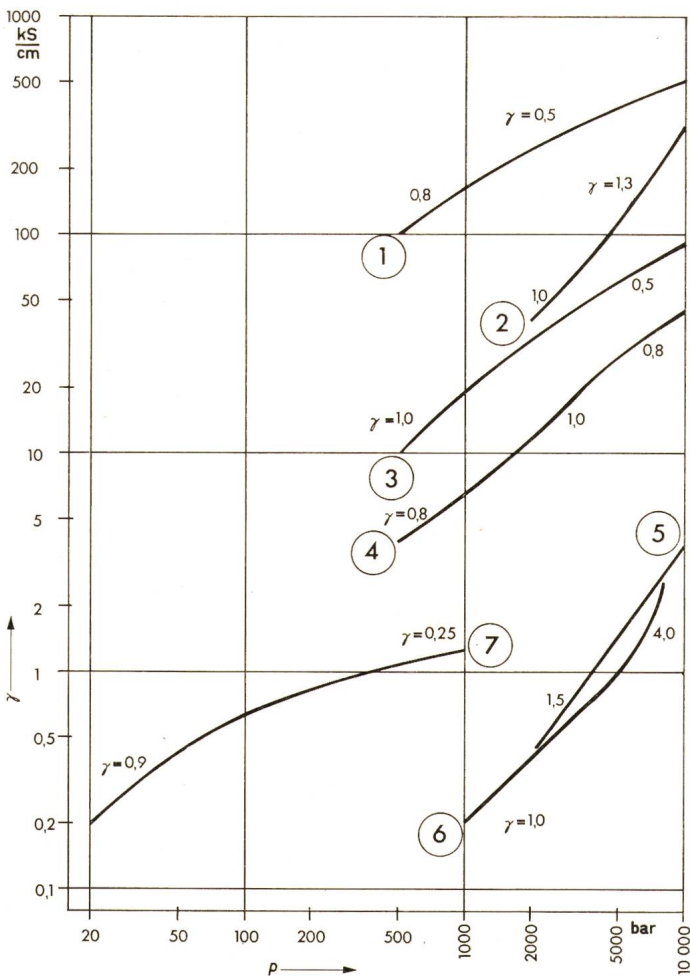


Fig. 3

Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallpulvern und von Graphit

Angaben zu Kurve 1...6 nach Schreiner [8] zu Kurve 7 nach Caudle, Ring und Tye [12]
 γ Druckexponent

Kurve Nr.	Werkstoff, aus dem das Pulver besteht
1	elektrolytisch hergestelltes Silberpulver
2	aus der Gasphase abgeschiedenes Carbonyl-Eisen
3	elektrolytisch hergestelltes Kupferpulver
4	Carbonyl-Nickel
5	reduzierte Molybdänpulver ¹⁾
6	elektrolytisch hergestelltes Eisenpulver
7	Naturgraphit aus Madagaskar ²⁾

¹⁾ Herstellung nicht genau bekannt
²⁾ Werte sind mehrfach umgerechnet

3. Überblick über einige experimentelle Ergebnisse

3.1 Druckabhängigkeit

Ein besonders dankbares Objekt für die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit (EL) von Pulvern unter Druck ist Braunstein. Er wird chemisch meist als Mangandioxid bezeichnet, obwohl bei den einzelnen Provenienzen oft recht erhebliche Abweichungen von der Zusammensetzung MnO_2 auftreten. In der Natur kommt Braunstein mindestens in drei unterschiedlichen Modifikationen vor: als Kryptomelan, Pyrolusit und Ramsdellit. Diese drei Mineralien werden meist als α -, β - und γ -Modifikation bezeichnet. Die Zuordnung ist aber nur beim Pyrolusit unbestritten. Daneben gibt es eine Vielzahl von anderen Arten, die aber nicht eindeutig selbständige Modifikationen sind.

In Batterien werden gemahlene natürliche Braunsteine, chemisch behandelte natürliche Braunsteine und synthetisch hergestellte Produkte verwendet. Die synthetischen Braunsteinsorten wiederum umfassen eine breite Palette von Werkstoffen, die im wesentlichen in zwei grosse Klassen unterteilt werden: die rein chemisch hergestellten Kunstbraunsteine und die elektrolytisch abgeschiedenen Elektrobraunsteine. Alle werden in Form von feinen Pulvern verwendet.

Gerade die zur Verfügung stehende Vielfalt der chemisch nahezu gleichen Arten macht es reizvoll, ihr elektrisches Verhalten zu untersuchen. Fig. 2 zeigt Messresultate, die an zwölf verschiedenen Braunsteinpulvern gewonnen worden sind. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Pulver sind in Tabelle I zusammengestellt, sie korrespondiert mit der Legende zu Fig. 2. Wie man erkennt, überstreicht der Pulverwiderstand der Braunsteinsorten einen Bereich von mehr als vier Zehnerpotenzen. Die Druckabhängigkeit lässt sich durch einheitliche Potenzfunktionen mit einem Exponenten γ beschreiben, der zwischen $-0,21 < \gamma < +1,2$ liegt. Abgesehen von den Arten Nr. 1 in Fig. 2 (einem wasserhaltigen Oxid der dreiwertigen Stufe) handelt es sich in allen Fällen um echte Braunsteine, also um Oxide des vierwertigen Mangans. Ein Gang der EL mit der Röntgen- oder Schüttdichte, mit dem Kristallgitter oder mit dem elektrochemischen Potential ist nicht zu erkennen.

Als diese Messungen durchgeführt worden sind, war die Frage nach dem Einfluss der Korngrösse noch nicht aufgetaucht. Deshalb enthält Tabelle I nur qualitative Angaben dazu. Aber bereits diese zeigen, dass auch mit der Korngrösse kein systematischer Gang besteht. Einen gewissen Einfluss scheint das Herstellverfahren zu haben. Die chemisch hergestellten Braunsteinsorten liegen am oberen Ende des Pulverwiderstandes und zeigen die niedrigsten Druckexponenten.

Die Naturbraunsteine haben zerklüftete und verwitterte Oberflächenschichten auf den Körnern, Schichten also mit reduzierter Leitfähigkeit. Durch Waschen mit Mineralsäuren lassen sich diese Schichten entfernen, gleichzeitig tritt eine Disproportionierung eventuell vorhandener Verunreinigungen der dreiwertigen Stufe des Mangans ein. Ausserdem wird durch die chemische Behandlung die Kornoberfläche geglättet. Die Elektrobraunsteine haben ziemlich homogene Körner ohne druckabhängige Oberflächenschichten. Bei den schlecht leitenden Kunstbraunsteinen erfolgt die EL im wesentlichen elektrolytisch in wasserreichen Oberflächenschichten der Körner. Beim Trocknen wächst ihr Widerstand merklich, allerdings bleibt der Druckexponent erhalten.

In dem engen, bisher untersuchten Druckbereich sind die Druck-Exponenten der Braunsteinpulver konstant. Das ist

Kurve Nr.	Massiv-Dichte g/cm ³ ³⁾	Spezifischer Widerstand bei 100 bar kΩ · cm	Druck- Exponent γ	Kristall- Gitter ¹⁾	Potential gegen gesätt. Kalomel mV	Mittlere Korngrösse μm
1	4,5 bis 4,8	650	-0,07	²⁾	418	≈ 30
2	3,1	500	-0,21	am		≈ 5
3	3,3	380	-0,14	(γ)	625	≈ 10
4	3,2	380	0,35	(γ)	807	≈ 2
5	2,8	145	0,34	(γ)	749	≈ 2
6		76	0,67	(γ)		≈ 2
7	3,4	60	1,12	α + β	532	≈ 20
8	4,2	11	1,2	γ	537	≈ 20
9		1,9	0,74	γ	618	≈ 5
10		0,57	0,59	γ		≈ 10
11	4,6	0,52	0,97	β	478	≈ 30
12	4,2	0,16	1,1	α	526	≈ 40

¹⁾ angegeben ist die Modifikation des Braunsteins. am = amorph, () = schlecht kristallisiert.
²⁾ etwa 60 Gew.-% γ-Mn₂O₃, Rest γ-MnOOH.
³⁾ Pycnometerdichte.
⁴⁾ Fehlende Werte sind unbekannt.

aber in grösseren Druckbereichen und bei anderen Werkstoffen durchaus nicht immer der Fall. Fig. 3 zeigt die Druckabhängigkeit der EL von Metallpulvern und von Graphit nach Gl. (8) und Gl. (12). Der Vergleich von Carbonyl- und Elektrolyt-Eisen, Nr. 2 bzw. Nr. 6 in Fig. 3 zeigt wiederum den starken Einfluss des Herstellverfahrens auf die EL des Pulvers unter Druck. In Fig. 3 treten Druckexponenten auf, die für den elektrischen Widerstand zwischen $-0,25 > \gamma > -1,5$ liegen, also im Bereich der oben skizzierten Theorie. Nur das Elektrolyteisen (Nr. 6 in Fig. 3) zeigt bei hohem Druck einen sehr niedrigen Exponenten von $\gamma \approx -4$, der sich zwanglos nicht erklären lässt. Fig. 4 erlaubt den Vergleich des Verhaltens von Azetylenruss und Graphit nach Gl. (9) und Gl. (12). Beide Werkstoffe folgen qualitativ der gleichen Gesetzmässigkeit, obwohl Azetylenruss aus verknäulten Ketten, Graphit aber aus Schuppen besteht. Beide weichen stark von der Kugelform ab, so dass der mit steigendem Druck systematisch abnehmende Druckexponent zwar nicht erklärt, aber doch verständlich wird.

Generell fällt der oft erhebliche Unterschied zwischen der meist recht hohen Leitfähigkeit des Massivmaterials und der niedrigen EL des Pulvers unter Druck auf. Bei 10 kbar erreicht Carbonyl-Eisen nur 0,5% der Massivleitfähigkeit, reduziertes Molybdänpulver nur 2%, Elektrolyt-Eisen 5%, Kupfer 15%, Carbonyl-Nickel etwa 34% und selbst Silberpulver nur 75% der Leitfähigkeit des massiven Werkstoffes. Aus der Reihenfolge der Aufzählung scheint sich ein systematischer Gang mit der Härte des Werkstoffes und seiner Beständigkeit gegen Oxydation zu ergeben. Die ersten Messungen an Elektro-Braunsteinen in diesem Druckbereich zeigen übrigens, dass bei etwa 10 kbar annähernd die Massivleitfähigkeit von $0,01 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erreicht wird. Gemahlener Pyrolusit dagegen bleibt bei dem gleichen Druck noch rund eine Zehnerpotenz unter seiner Massivleitfähigkeit von rund $3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

3.2 Anisotropie des Pulverwiderstandes

Die EL komprimierter Pulver ist in Pressrichtung kleiner als quer dazu. H. Schreiner [8] gibt in seinem Buch für das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit in beiden Richtungen Werte im Bereich von 1 bis 10 an. Das gilt auch für Metallpulver. Bei Oxiden, Sulfiden und anderen Metallverbindungen

kann dieses Verhältnis nach Ansicht von Schreiner noch erheblich grösser werden. Extrem gilt das natürlich für solche Werkstoffe, die schon im massiven Zustand stark anisotrop sind, also z. B. für Graphitschuppen. Systematische Messungen der Anisotropie des Pulverwiderstandes liegen aber bisher noch nicht vor.

Die starke Press-Anisotropie kommt dadurch zustande, dass sich Plättchen, Nadeln oder Ketten bei der Kompression stets quer zur Pressrichtung anordnen. Dadurch treten quer weniger Übergangsstellen auf als längs. Ursprünglich annähernd kugel-

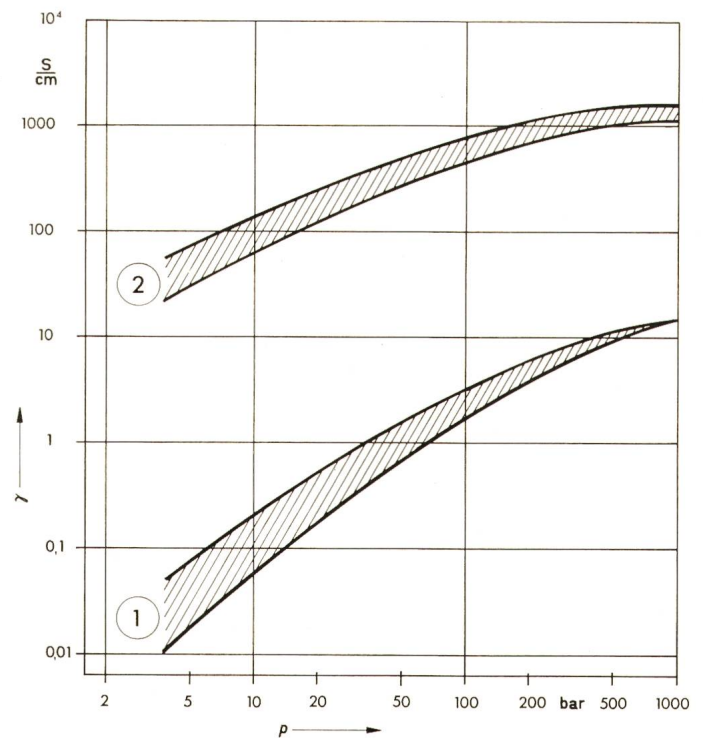


Fig. 4
Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Azetylenruss (Kurve 1) und Graphit (Kurve 2)

nach Angaben von Vuet [9] sowie Caudle, Ring und Tye [12]

Die Werte sind mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, weil sie mehrfach umgerechnet werden mussten und weil die Herkunft der Werkstoffe unbekannt ist

förmige Körner werden durch den Pressdruck so deformiert, dass sie den Plättchen ähnlich werden. Vielfach sind Schuppen oder Plättchen selbst bereits stark anisotrop, wie z. B. Graphitschuppen oder die Teilchen von Molybdänsulfid.

3.3 Einfluss der Korngrösse auf den Pulverwiderstand

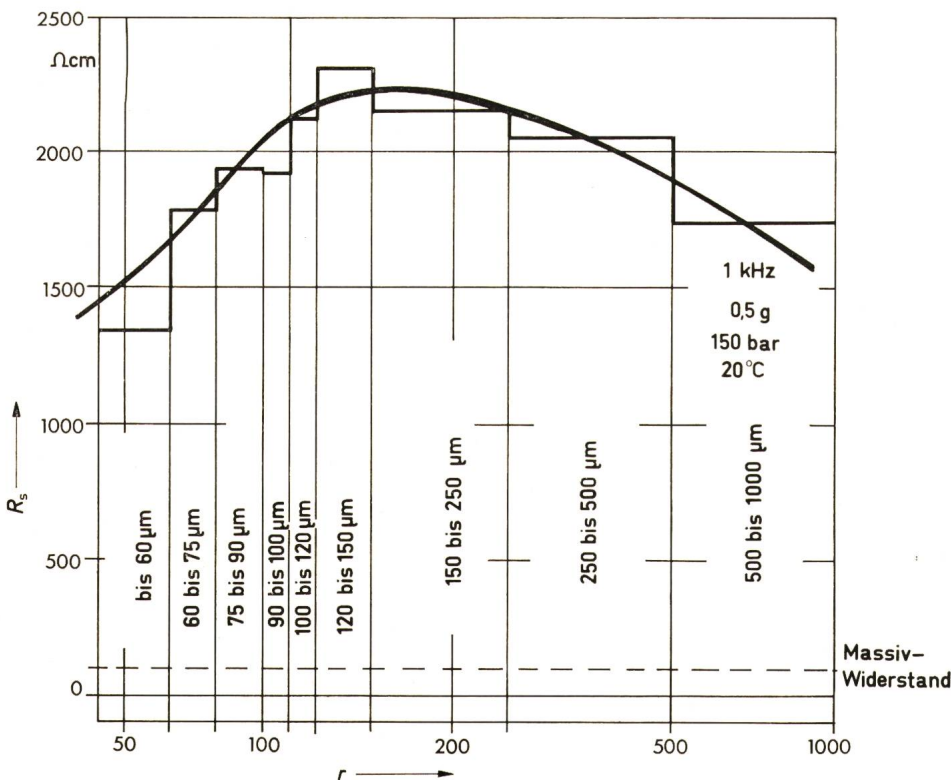
Nach der geometrischen Theorie von R. Holm [11] sollte die Korngrösse keinen Einfluss auf den Widerstand R des Pulvers unter Druck haben. Das ist, entsprechend Gl. (5), auch nach der vom Autor [10] erweiterten Theorie zu erwarten, solange der Widerstand im Inneren der einzelnen Körner überwiegt. Ist dagegen der Übergangswiderstand zwischen den Körnern grösser, so sollte R umgekehrt proportional mit dem Kornradius r abnehmen: $R \sim 1/r$. Im Zwischenbereich müsste man mit analytischen Interpolationsformeln vom Typ $R \approx A^* + B^*/r$ auskommen, worin A^* und B^* empirische Konstanten sind, die sich aber aus den weiter oben angegebenen theoretischen Konstanten berechnen lassen.

Fig. 5 zeigt an den ausgesiebten Kornfraktionen einer relativ gut definierten, elektrolytisch hergestellten und anschliessend gemahlene Brauneisort die Abhängigkeit $R(r)$. Nur im Bereich oberhalb von etwa $r \geq 200 \mu\text{m}$ lässt sich eine Hyperbel vom Typ $A^* + B^*/r$ einpassen. Für A^* erhält man dabei rund $1500 \Omega \text{ cm}$, einen Wert, der mit dem spezifischen Widerstand ρ_0 des massiven Brauneis gleicher Provenienz von $100 \Omega \text{ cm}$ wie folgt korrespondiert:

Aus Gl. (5a) folgt für die Konstante A^*

$$A^* \approx \frac{2}{\pi} \rho_0 \frac{p^{-1/3}}{(6/E)^{2/3}} \quad (6)$$

Darin sind $p \approx 150 \text{ bar}$ der Pressdruck und $E \approx 2 \dots 4 \cdot 10^4 \text{ bar}$ der Elastizitätsmodul. Man erhält damit einen möglichen Bereich für A^* , der von etwa 1500 bis etwa $2500 \Omega \text{ cm}$ reicht. Über die Grösse der Konstanten B^* sind nur Aussagen möglich, wenn man den Oberflächenwiderstand w kennt. Man kann aber z. B. die Konstante w^* der Druckabhängigkeit abschätzen und



3.4 Einfluss der elektrischen Feldstärke auf den Pulverwiderstand

Die elektrische Leitfähigkeit (EL) von Pulvern unter Druck hängt in bestimmten Bereichen von Druck und Korngrösse von der elektrischen Feldstärke ab. Im allgemeinen nimmt der Pulverwiderstand mit steigender Feldstärke ab. Diese Abhängigkeit ist z. B. schon von F. P. Henninger [5] an Pulvern aus Silizium-Carbid und Bor beobachtet worden. Der Effekt

Fig. 5
Spezifischer Widerstand R_s ausgesiebter Kornfraktionen eines Brauneispulvers unter Druck

Der Brauneis entspricht etwa der Nr. 9 in Fig. 2. Einwaage $0,5 \text{ g}$, Fläche $0,5 \text{ cm}^2$, Temperatur 20°C , Frequenz 1 kHz , Feldstärke $0,5 \text{ V/cm}$, Druck 150 bar

erhält dann die Grössenordnung von etwa $0,1 \Omega \text{ cm}^2 \text{ pro } (\text{bar})^\beta$. Während sich die groben Kornfraktionen in die Theorie bzw. in Gl. (5) oder (5a) einordnen, weichen die feineren Fraktionen völlig davon ab. Unterhalb von rund $120 \mu\text{m}$ sinkt der Pulverwiderstand wieder. Diese Beobachtung ist bisher nicht zu verstehen. Besondere Eigenschaften des Oberflächenwiderstandes w dürften das Absinken nicht hervorrufen, weil der Exponent der Druckabhängigkeit für alle Fraktionen praktisch gleich gross ist. Die ermittelten Werte liegen ohne erkennbaren Gang in dem engen Bereich von $-0,69 > \gamma > -0,76$. Offenbar überlagert sich hier dem Kugelmodell ein anderer, bisher noch nicht erkannter Effekt. Möglicherweise macht sich die Abweichung der Körner von der idealisierten Kugelform bemerkbar.

Unter dem Mikroskop sieht man, dass die feinen Anteile des Brauneispulvers stärker von der Kugelform abweichen als die groben. Im Zusammenhang damit könnte man an das Auftreten selektiver Ordnungseffekte denken. Mit den kristallographischen Achsen $a = 9,3$; $b = 2,9$ und $c = 4,5 \text{ \AA}$ hat der rhombische γ -Brauneis (Raumgruppe D_{2h}^{16}) wahrscheinlich eine anisotrope EL. Sie ist aber nicht bekannt, weil Einkristalle aus diesem Material nicht hergestellt werden können und auch in der Natur nicht gefunden worden sind. Die Kristall-Anisotropie der EL kann sich nur auswirken, wenn die Körner annähernd einkristallin sind. Die Wahrscheinlichkeit dafür aber nimmt, solange man amorphe Partikel ausschliesst, mit abnehmender Korngrösse zu. Je feiner also die Siebfraktion ist, desto deutlicher muss auch die Pressanisotropie werden. Ob sich dadurch der immerhin ziemlich starke Gang in Fig. 5 erklären lässt, wäre allerdings noch zu untersuchen.

Mit einer gewissen Vorsicht sollte man auch die Bedingung betrachten, dass der Druck in dem komprimierten Pulver isotrop ist. Stets wird sich ein Teil des Pressdruckes auf die Matrizenwände abstützen, und praktisch immer wird die Bewegungsrichtung des Pressenstempels zugleich eine Vorzugsrichtung des Druckes sein. Gerade diese Abweichungen von der Isotropie des Pressdruckes hängen stark von der Korngrösse ab und könnten den beobachteten Gang unter Umständen ebenfalls erklären.

tritt in ähnlicher Weise übrigens auch bei den aus SiC gesinterten Überspannungsableitern auf. Man findet ihn ebenso an Kupfer(1)oxid, an Schüttungen aus Kohlepulver und gelegentlich auch an Zinkoxid. Schliesslich zeigt Fig. 6, dass auch der Pulverwiderstand eines Elektrobraunsteins mit steigender Feldstärke stark abnimmt. Meist findet man bei Nichtmetallen nur wenig Hysterese, und die Polung spielt keine Rolle. Deshalb tritt der Effekt auch bei Wechselspannung auf, jedenfalls solange die Frequenzen nicht zu gross werden. Daneben gibt es in Metallpulvern echte Verschweissung durch Stromwärme, die nach Abschalten des Stromes nicht ohne Schütteln oder Klopfen zurückgeht [1].

Bei dem untersuchten Braunsteinpulver (siehe Fig. 6) ist der Pulverwiderstand bis zu einer elektrischen Feldstärke von etwa 5 V/cm praktisch konstant. Bei höheren Feldstärken fällt R stark ab; auch bei 50 V/cm indessen ist der Endwert offenbar noch nicht erreicht. Höhere Feldstärken lassen sich in diesem Werkstoff wegen der Erwärmung stationär nicht anwenden. Messungen mit Impulsen zeigen aber, dass man den Wert des Massivmaterials wenigstens annähernd erreichen kann.

Stationär liegt die Leistungsdichte bei 50 V/cm und $\rho = 200 \Omega \text{ cm}$ bereits in der Grössenordnung von $12,5 \text{ W/cm}^3$. Setzt man eine spezifische Wärme von $0,25 \text{ cal/g } ^\circ\text{K}$ und eine Pressdichte von 4 g/cm^3 voraus, so erwärmt sich die Probe dabei in der Sekunde bereits um $3 \text{ }^\circ\text{C}$. Ganz abgesehen von dieser mittleren Erwärmung des ganzen Volumens erwärmen sich Kontakte bei Stromdurchgang lokal erheblich. Metallkontakte können dabei ohne weiteres zusammenschmelzen. Für Gold z. B. hat schon *F. Kohlrausch* Temperaturen von knapp $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ vorausgesagt. In den Kontaktzonen von Oxiden, Sulfiden, Graphit und anderen Nichtmetallen können als Folge der lokalen Übertemperaturen chemische Veränderungen auftreten, ebenso Modifikationsänderungen oder Wechselwirkungen mit anwesenden Fremdstoffen. Dagegen ist bei diesen Stoffen ein Schmelzen oder Versintern wohl kaum zu erwarten.

Der physikalische Leitungsmechanismus von Pyrolusit ($\beta\text{-MnO}_2$) ist im grossen und ganzen bekannt. Pyrolusit ist ein n-Leiter, dessen Trägerkonzentration etwa $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und

dessen Trägerbeweglichkeit etwa $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ist, bezogen auf rund $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Abstand zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband beträgt rund $0,25 \text{ eV}$, die Donatoren liegen $0,06 \dots 0,12 \text{ eV}$ unter dem Leitfähigkeitsband. Fig. 6 ist an einem Braunstein mit stark gestörter Ramsdellit-Struktur ermittelt worden. Von dieser Modifikation ist nur bekannt, dass sie einen wesentlichen grösseren Bandabstand hat als Pyrolusit. Da alle Braunsteine Lücken im Sauerstoff-Partialgitter haben, darf man mit gewisser Berechtigung annehmen, dass sie alle den gleichen Leitfähigkeitstyp aufweisen, also alle n-Leiter sind. Genaueres darüber ist jedoch nicht bekannt. Je nach der Herstellung sind sauerstoffreichere oder -ärmere Oberflächen auf den Körnern möglich, die ausserdem auch noch Hydrat- oder Sorbatwasser enthalten können. Welcher Leitungsmechanismus daraus resultiert, muss von Fall zu Fall untersucht werden. Messungen an Molybdänpulver und an Braunstein zeigen, dass sich annähernd Langmuir-Geraden $\ln R = f(1/T)$ für die Abhängigkeit des Pulverwiderstandes von der Temperatur T ergeben. Die Temperaturabhängigkeit ist bisher aber systematisch noch nicht untersucht worden.

Wahrscheinlich tragen alle Körner aus gut leitenden Werkstoffen aussen ziemlich dünne Isolierschichten, die bei einer kritischen Feldstärke durchschlagen, vielleicht als Folge eines Tunneleffektes, begrenzt möglicherweise auf besonders dünne Stellen, auf Vorsprünge oder andere Singularitäten. Auch thermische Einflüsse sind nicht auszuschliessen. Bei einer bestimmten Provenienz von Pyrolusit z. B. ändert sich der spezifische Widerstand massiver Stücke von $1000 \Omega \text{ cm}$ bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ auf weniger als $100 \Omega \text{ cm}$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Dieses Temperaturintervall kann mehrfach reversibel ohne bleibende Änderung durchfahren werden.

3.5 Einfluss der Messfrequenz auf den Pulverwiderstand

Wegen der möglichen elektrolytischen Zersetzung feuchter oder wasserhaltiger Stoffe wird die EL von Pulvern unter Druck fast stets mit Wechselstrom gemessen. Dabei muss man sich aber durch Vorversuche davon überzeugen, dass keine Verfälschung durch die kapazitiven Scheinleitwerte der Berührungszonen zwischen den Körnern eintritt. Die in Fig. 5 und 6 wiedergegebenen Messwerte z. B. sind an einem Elektrobraunstein ermittelt worden, der in dieser Hinsicht besonders sorgfältig untersucht worden ist. Bei einem Druck von 45 bar und einer Feldstärke von etwa 1 V/cm fällt der scheinbare Pulverwiderstand bereits oberhalb von 1 kHz merklich ab. Die in der Literatur beschriebenen Messungen sind oft mit wesentlich höheren Frequenzen durchgeführt worden, weil die Frequenzabhängigkeit noch nicht bekannt war. Bei höherem Druck von z. B. 1000 bar oder bei einer Feldstärke von 20 V/cm ist der Kontakt zwischen den zusammengedrückten Körnern bereits so innig, dass die Kondensatorkapazität der Berührungszonen bis etwa 20 kHz keinen Einfluss mehr hat.

4. Mischungen aus zwei verschiedenen Pulversorten

Die oben entwickelte Theorie der EL von Pulvern aus einheitlichen Körnern lässt sich auf Mischungen, zunächst von zwei Pulversorten a und b erweitern. Dabei treten folgende Besonderheiten auf:

Bei Zusatz einer Komponente b annähernd gleicher Korngrösse r , jedoch mit hoher elektrischer Leitfähigkeit zu einem mässig leitenden Grundmaterial a, verschwindet der Übergangswiderstand w_{aa} zwischen den Körnern des Grund-

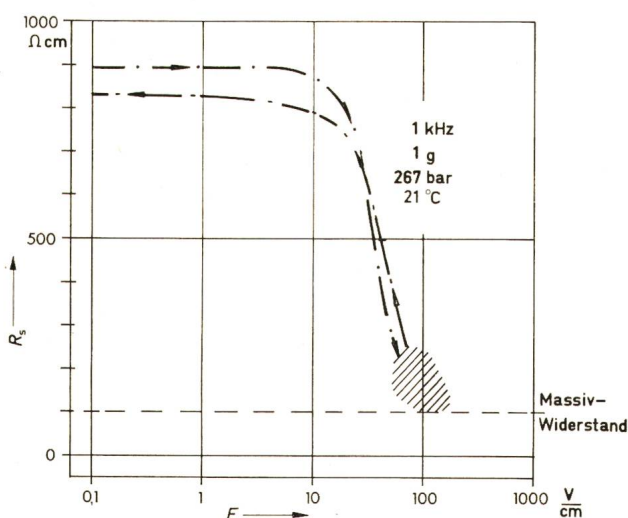


Fig. 6

Spezifischer Widerstand R_s eines Braunsteinpulvers unter Druck in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke E

Der Braunstein entspricht etwa der Nr. 9 in Fig. 2.

Einwaage 1 g , Fläche $0,5 \text{ cm}^2$, Temperatur $21 \text{ }^\circ\text{C}$, Frequenz 1 kHz , Druck 267 bar

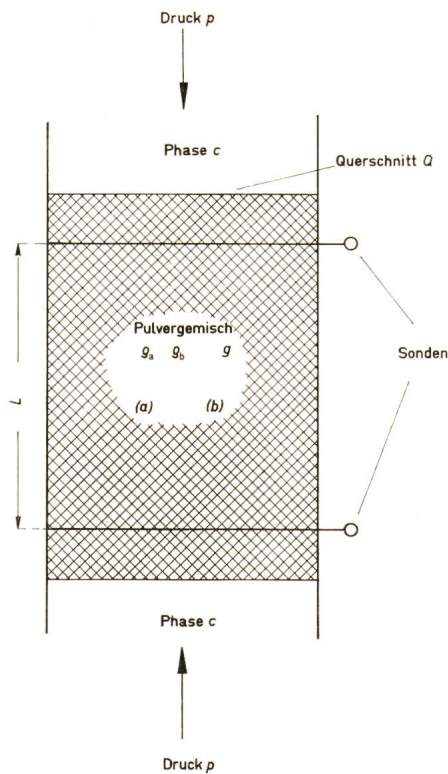


Fig. 7

Pulvermischung aus den Phasen a und b zwischen Druckstempeln die zugleich zur Stromführung dienen

Die Spannung wird an den beiden Sonden abgenommen. Die Parameter sind im Text erklärt

materials, während ihr Volumenwiderstand erhalten bleibt. Dafür tritt jetzt der Übergangswiderstand w_{ab} zwischen Körnern beider Phasen auf. Hat der Zusatz b einen abweichenden Elastizitätsmodul, so ist immer die weniger harte Komponente massgebend.

Solange die Kornradien beider Komponenten vergleichbar sind, $r_a \approx r_b$, so kann man mit dem mittleren reziproken Radius $2\sqrt{r} = 1/r_a + 1/r_b$ rechnen. Hat die zugesetzte, gut leitende Komponente b dagegen eine wesentlich geringere Korngrösse als das Grundmaterial a, so treten ähnliche Verhältnisse auf wie in saugfähigen Isolierstoffen, die mit einer leitenden Flüssigkeit getränkt sind. Massgebend für den Widerstand sind dann der Raumanteil des gutleitenden Zusatzes, der «Umfangfaktor» und der Übergangswiderstand zwischen den Körnern. Dabei tritt eine kritische Grenze für die zugesetzte Menge auf, unterhalb deren sie sich praktisch gar nicht auf die Leitfähigkeit auswirkt. Die Körner der zugesetzten Komponente b liegen dann in den Zwickeln zwischen den grossen Körnern des Grundmaterials a, ohne sich zu berühren. Ist v die prozentuale Raumauffüllung des Grundmaterials unter Druck, so ergibt sich der prozentuale Anteil des Zwickelvolumens zu $v(1 - \pi/6)$. Solange der Zusatz b kleiner als dieses Zwickelvolumen ist, wirkt er sich nur wenig aus. Entsprechendes gilt für das umgekehrte Verhältnis der Korngrössen oder der Leitfähigkeiten von a und b.

Ist die anteilige EL beider Komponenten vergleichbar, so muss die räumliche Verteilung des Stromüberganges zwischen beiden berücksichtigt werden. Dafür ist aber u. a. auch der Übergangswiderstand zwischen den beiden Elektroden und den Komponenten a und b verantwortlich. Da meist die Elektroden aus einem Werkstoff bestehen, der weder mit a noch

mit b identisch ist, können hier alle denkbaren Möglichkeiten auftreten. Der interessanteste Fall wird nachstehend behandelt. Er liegt dann vor, wenn die eine Elektrode widerstandsfrei mit der Komponente a und die andere widerstandsfrei mit der Komponente b Kontakt hat, während die jeweils andere Komponente nahezu isoliert bleibt. Diese Verhältnisse treten öfter auf, als man denken sollte, nämlich immer dann, wenn die beiden Komponenten der Mischung verschiedene Dichte haben und die Presse nicht völlig erschütterungsfrei läuft. Dann entmischen sich die Komponenten in der Weise, dass oben die spezifisch leichtere und unten die spezifisch schwerere Komponente angereichert werden.

Nach Fig. 7 stellt man sich das komprimierte Kontaktbett als makroskopisch homogene Verflechtung zweier leitender Netzwerke mit den anteiligen spezifischen Widerständen ρ_a und ρ_b vor. Der Strom geht von der einen auf die andere Komponente über, wobei eine Grenzflächenleitfähigkeit g_{ab} auftritt, die ähnlich definiert ist wie der (reziproke) Oberflächenwiderstand der Hertzschen Berührungszonen w_{ab} zwischen Kugeln aus verschiedenen Werkstoffen mit dem mittleren reziproken Radius \bar{r} . Sind in der Volumeneinheit der Probe N Körner mit jeweils der Oberfläche f vorhanden, so wird

$$g_{ab} = Nf / w_{ab} \quad (7)$$

Darin ist $N \approx 3v / 4\pi(\bar{r})^3$ und $f \approx 4q\pi(\bar{r})^2$, so dass also $g_{ab} \approx 3vq / \bar{r}w_{ab}$ wird. Darin sind v und q Zahlenfaktoren, die kleiner als 1 sind. Der Füllfaktor v gibt an, welcher Volumenbruchteil der Probe unter Druck von der Substanz ausgefüllt ist. q bezeichnet man als effektiven Kontaktierungsgrad der Körner; er gibt an, welcher prozentuale Teil der Körneroberfläche zu Kontakten mit benachbarten Körnern beiträgt. Meist liegt v ziemlich hoch, $0,6 < v < 0,9$ und q ziemlich niedrig, $0,05 < q < 0,2$. Die Grenzflächenleitfähigkeit g_{ab} ist auf das Einheitsvolumen bezogen und wird in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-3}$ angegeben.

Der Druck wird von Preßstempeln ausgeübt, deren Übergangswiderstand zu den beiden Phasen verschieden hoch sein kann, siehe oben. Besonders bei gut leitenden Pulvern misst man den Spannungsabfall mit eingeschlagenen Sonden, z. B. vergoldeten Nadeln. Trotzdem bleibt der Einfluss der Preßstempel erhalten, so dass man sowohl den Abstand der Sonden als auch den Abstand der Preßstempel kennen muss.

Die spezifischen Widerstände ρ_a und ρ_b hängen von den Massivwiderständen ρ_{a0} und ρ_{b0} , von den prozentualen Anteilen $[a]$ und $[b]$ der beiden Komponenten und schliesslich von den «Umfangfaktoren» u_a und u_b ab, wobei man in erster Näherung ansetzen kann:

$$\rho_a = \rho_{a0} u_a / [a] \quad (8)$$

und

$$\rho_b = \rho_{b0} u_b / [b]$$

Elementar erhält man für die Mischungsregel des elektrischen Pulverwiderstandes zwei Grenzkurven, je nachdem, ob man sich die Körner der beiden Komponenten statistisch verteilt in Strängen parallel zur Druckrichtung ohne Querverbindungen oder in Platten senkrecht zur Druckrichtung denkt. Die erste Modellvorstellung entspricht einer linearen Mischungsregel für die spezifischen Widerstände, die zweite einer solchen für die spezifischen Leitfähigkeiten. Die gemessenen Werte liegen stets zwischen beiden.

Fig. 8 zeigt für Mischungen von Braunstein und Russ die berechneten Grenzkurven und die gemessenen Werte. Sie

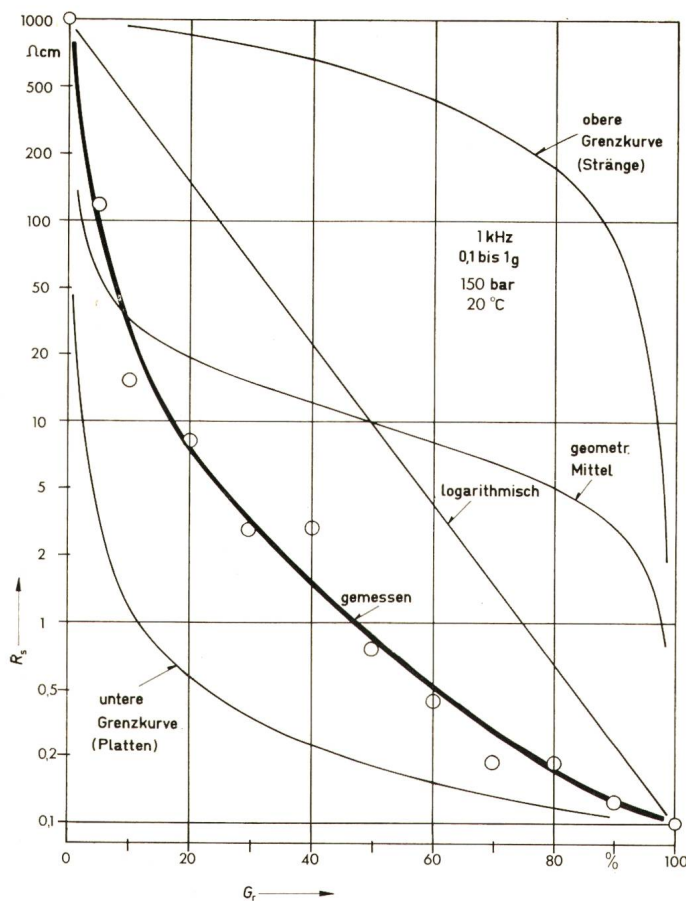


Fig. 8

Spezifischer Widerstand R_s von Mischungen aus Braunsteinpulver (Nr. 9 aus Fig. 2) und Azetylenruss

Einwaage 0,1...1 g, Fläche 0,5 cm², Temperatur 20 °C, Messfrequenz 1 kHz, Feldstärke kleiner als 0,5 V/cm, Druck 150 bar

- Messpunkt
- G_r Russgehalt

liegen näher an den unteren Grenzkurven (für Platten). Dieses Verhalten tritt nicht nur bei Braunstein und Russ, sondern bei fast allen Mischungen aus zwei Pulverkomponenten auf. Wahrscheinlich hängt das mit der Schichtenstruktur komprimierter Pulver zusammen. Zum Vergleich sind in Fig. 8 noch zwei andere Mischungsregeln eingezeichnet, nämlich das geometrische Mittel aus beiden Grenzkurven und eine logarithmische Mischungsregel. Beide passen schlecht zu den gemessenen Werten.

Bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhält man durch Anwendung des für die Stromverteilung im Übergangsgebiet zwischen zwei elektrisch leitenden Phasen ermittelten Formalismus [10]. Daraus ergibt sich zunächst, dass die Verteilung des Stromes auf die Komponenten a und b, d. h. auf Braunstein und Russ nicht überall die gleiche ist. Sie hängt von der Einkoppelung ab, d. h. von den Übergangswiderständen der beiden Pulver zu den Stromzuführungen. In der Praxis ist der Braunstein an der Stromleitung weniger beteiligt, als es seinem spezifischen Widerstand entspricht, und ausserdem in der Mitte zwischen den Stromzuführungen stärker als an den Elektroden. Für den Leitwert Q einer einzelnen Hertzschen Berührungszone setzt man:

$$Q = A p^\gamma r^2 / w_{ab},$$

wobei der Druckexponent z. B. $\gamma = 2/3$ sein soll.

Damit wird $g_{ab} \approx B \bar{r} p^{2/3} / 4 w_{ab}$, wobei A und B die gleichen Konstanten sind wie in Gl. (2) und (3a). Für den mittleren spezifischen Widerstand $\bar{\rho}$ erhält man endgültig einen analytischen Ausdruck der Form

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_a \rho_b}{\rho_a + \rho_b} \left\{ 1 + \frac{2 + (\rho_a/\rho_b + \rho_b/\rho_a) \cosh \alpha L^*}{\alpha L^* \sinh \alpha L^*} \right\} \quad (9)$$

mit

$$\alpha^2 = (\rho_a + \rho_b) g_{ab}$$

Darin sind ρ_a und ρ_b die oben definierten spezifischen Widerstände und g_{ab} die Grenzflächenleitfähigkeit. Wie man erkennt, hängt der resultierende, d. h. experimentell gefundene Wert $\bar{\rho}$ von der Länge L^* der Strecke zwischen den Stromzuführungen, also nicht vom Abstand der Spannungssonden ab. Der Ausdruck Gl. (9) bietet die Möglichkeit, eine von phänomenologischen Überlegungen freie Mischungsregel abzuleiten. Für das in Fig. 8 behandelte Beispiel ergeben sich aus der Theorie die in Tabelle II zusammen mit den gemessenen Werten angegebenen Resultate. Die berechneten Werte sind durch passende Wahl von g_{ab} angeglichen, weil die Grenzflächenleitfähigkeit nicht bekannt ist.

Der Ausdruck Gl. (9) für $\bar{\rho}$ bietet ausserdem die Möglichkeit, die Abhängigkeit vom Druck zu überprüfen. Da hier $\rho_a > \rho_b$ ist und weil $\cosh \alpha L^*$ für grosse Argumente annähernd 1 wird, muss $\bar{\rho}$ proportional zu $1/\alpha$, oder mit $\alpha^2 \approx \rho_a g_{ab}$ und mit $g_{ab} \sim p^{2/3}$ seinerseits umgekehrt proportional zur Kubikwurzel des Druckes sein, $\bar{\rho} \sim p^{-1/3}$. Tabelle III erlaubt den Vergleich von gemessenen und berechneten Werten für eine Mischung von 80 Vol.-% Braunsteinpulver und 20 Vol.-% Russ. Experimentell ergibt sich ein Druckexponent für den spezifischen Widerstand, der bei $-0,4$ liegt, an Stelle von $-0,33$ nach der Theorie. Dieser Wert deutet im übrigen darauf hin, dass der Grenzflächenwiderstand w_{ab} oder die Leitfähigkeit g_{ab} nicht oder nur wenig vom Druck abhängen.

Mischungen aus mehr als zwei Komponenten müssen sich im Prinzip ebenso behandeln lassen wie Mischungen aus zwei Komponenten. Die wenigen bisher an solchen Systemen durchgeführten Messungen zeigen aber noch kein konsistentes Bild. Vielmehr haben sich neue, auf den ersten Blick völlig überraschende Erscheinungen ergeben, deren Deutung noch aussteht.

5. Zusammenfassung

Die elektrische Leitfähigkeit von Pulvern unter Druck hängt von vielen Parametern ab: Massivwiderstand, Oberflächenwiderstand, Temperatur, Druck, Korngrösse, Feldstärke und

Mittlerer spezifischer Widerstand einer Mischung von Elektrobraunsteinpulver (ähnlich Nr. 9 in Tab. I) und Azetylenruss unter einem Druck von 150 bar

(Nach Gl. [10], vgl. Fig. 8)

Tabelle II

Russanteil [b] Vol.-%	Spezifischer Widerstand $\bar{\rho}$ in Ω cm	
	berechnet	gemessen
0	1000	1000
5	100	120
10	15	16
20	9	8
30	7	3
40	6	3
100	0,1	0,1

$$\rho_{a0} = 1000 \Omega \text{ cm}, \rho_{b0} = 0,1 \Omega \text{ cm}, g_{ab} \approx 50 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-3}$$

Frequenz. Für die Druckabhängigkeit lässt sich auf der Basis physikalischer Modellvorstellungen eine befriedigende Theorie aufstellen, nicht dagegen für die Abhängigkeit von der Korngröße. Der Einfluss von Temperatur, Feldstärke und Frequenz wird wenigstens qualitativ verstanden. Die elektrische Leitfähigkeit von Pulvern unter Druck ist stark anisotrop, wobei sich Ordnungseffekte beim Pressen und Kristallanisotropie überlagern.

Ein Überblick über Messergebnisse vor allem an verschiedenen Arten von Brauneisinpulvern verdeutlicht die Überlegungen und zeigt zugleich die Grenzen der elementaren Theorie. Messwerte an anderen Metallverbindungen, an Metallpulvern, Graphit, Russ und Halbleitern werden zum Vergleich herangezogen. Schliesslich kann eine Mischungsregel für Pulver aus zwei Komponenten angegeben werden.

Mittlerer spezifischer Widerstand einer Mischung von Elektrobrauneisinpulver (ähnlich Nr. 9 in Tab. I) und Azetylenruss

Russanteil $[b] = 20$ Vol.-%. Nach Gl. (10)

Tabelle III

Druck p bar	Spezifischer Widerstand ρ in Ω cm	
	berechnet	gemessen
50	13,1	$12,2 \pm 0,5$
70	11,7	10,5
100	10,4	9,3
150	9,4	8,1
200	8,3	7,4
Druck-Exponent γ	-0,33	-0,4

$\rho_{a0} = 1000 \Omega$ cm, $\rho_{b0} = 0,1 \Omega$ cm, $\rho_{ab} \approx 50 \Omega^{-1} \text{cm}^{-3}$

Der Autor ist einer Reihe von Kollegen für wertvolle Diskussionen und Hilfe bei der Beschaffung von Literatur dankbar. Besonders seien genannt Prof. Dr. Otto Böttger, Kassel, und Prof. Dr. Jean Brenet, Strassburg.

Die Messungen sind zum Teil im Forschungslaboratorium der Varta AG — damals noch in Frankfurt/M. — gemacht worden. Dem Vorstand der Gesellschaft, insbesondere Dr. G. Lander, sei für die Freigabe zur Veröffentlichung gedankt.

Literatur

- [1] H. Ebert: Lehrbuch der Physik nach Vorlesungen an der Technischen Hochschule zu München. Band 2, Teil 2: Die strahlende Energie. Berlin, Verlag Walter de Gruyter, 1923.
- [2] R. Holm u. a.: Untersuchungen über ruhende, gestört metallische Kontakte und Kontakte mit Fremdschichten. Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern 10(1931)4, S. 20...64.
- [3] F. Skaupy und O. Kantorowicz: Die elektrische Leitfähigkeit pulverförmiger Metalle unter Druck. Metallwirtschaft/Metallwissenschaft/Metalltechnik 10(1931)3, S. 45...47.
- [4] J. Brunner und H. Hammerschmid: Über die elektrische Leitfähigkeit gepresster Graphitpulver. Zeitschrift für Elektrochemie 40(1934)2, S. 60...67.
- [5] F. P. Henninger: Widerstandsmessungen an Bor und Siliciumcarbid. Annalen der Physik 5. Folge 28(1937)3, S. 245...263.
- [6] Hütte. Des Ingenieurs Taschenbuch. 27. Auflage. Berlin, Verlag W. Ernst & Sohn, 1941; S. 737.
- [7] R. Glicksmann und C. K. Morehouse: Resistivity studies of various Leclanché cathode materials. Journal of the Electrochemical Society 103(1956)3, p. 149...153.
- [8] H. Schreiner: Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte. Berlin/Göttingen/Heidelberg, Springer Verlag, 1964.
- [9] A. Voet: Electrical conductance of carbon black. Rubber Age 95(1964) August, p. 746...752.
- [10] K. J. Euler: Die Stromverteilung im verschmierten Übergangsbereich zwischen elektrisch leitenden Phasen. Teil II. Anwendung auf Spezialfälle. Zeitschrift für angewandte Physik 20(1966)3, S. 229...237.
- [11] R. Holm und E. Holm: Electric Contacts. Theory and application. 4th edition. Berlin/Heidelberg/New York, Springer Verlag, 1967.
- [12] J. Caudle, D. B. Ring and F. L. Tye: Physical properties of mixtures of carbon and manganese dioxide. Part 2: Compressibility and electrical conductivity. In: D. H. Collins: Power Sources 3. Newcastle, Oriel Press, 1971; p. 593...606.

Adresse des Autors:

Prof. Dr. K.-J. Euler, Gesamthochschule Kassel, Organisationseinheit Mathematik und Naturwissenschaften, Heinrich-Plett-Strasse 40, D-35 Kassel.

Commission Electrotechnique Internationale (CEI)

Sitzungen des CE 70, Degrés de protection procurés par les enveloppes, vom 20. bis 22. September 1972 in Zürich

Das im Mai 1970 in Washington gegründete CE 70 traf sich nach der ersten Sitzung vom 10. bis 12. Mai 1971 in Stresa, zum zweitenmal am 20. bis 22. September 1972 in Zürich. Den Vorsitz führte R. L. Michoudet (F), das Sekretariat lag in den Händen von C. M. Sayer aus England. 20 Delegierte aus 12 Ländern beteiligten sich an den Diskussionen. Für die Schweiz waren zwei Delegierte anwesend.

Das in Stresa noch zur Diskussion stehende Sekretariatsdokument 70(Sekretariat)2, lag in wesentlich erweiterter Form als 70(Sekretariat)5, Classification des degrés de protection procurés par les enveloppes, zur Diskussion vor. Dazu kam es durch die Erweiterung des Aufgabenbereiches von Niederspannung allein auf Hochspannung bis zu Nennspannungen von 72,5 kV. Eine in Stresa gegründete Arbeitsgruppe, an der die Schweiz aktiv teilnahm, hatte an einer Sitzung in Paris, vom 2. bis 4. November 1971, dem Sekretariat die nötigen Erweiterungen vorgeschlagen.

Dem CE 70 ist als Aufgabe gestellt, einen Code und Prüfbedingungen aufzustellen über den Schutz, den Verschaltungen für elektrische Ausrüstungen (equipment) bieten können, in bezug auf Schutz von Personen vor elektrisch oder mechanisch schädlichen Wirkungen und in bezug auf den Schutz der eingeschlossenen Ausrüstung vor Einflüssen der Umgebung in fester oder flüssiger Form, speziell in Form von festen Fremdkörpern und von Wasser. Dies als Hauptthema, weitere sind am Ende

dieses Artikels aufgeführt. Das CE 70 hat aber diese Aufgabe nicht frei und unbelastet von einer Vorgeschichte anpacken können, sondern das im Zentrum stehende IP-System (International Protection) ist schon aus den Publikationen 144 und 34-5 der CEI bekannt, einmal für Niederspannungsschaltapparate und einmal für rotierende elektrische Maschinen. Das CE 70 hat also einmal die Aufgabe, einen gemeinsamen Nenner für diese beiden Gebiete zu finden und andererseits auch einen Leitfadern zur Aufstellung von Regeln über Schutzgehäuse auch für andere interessierte Fachkommissionen zu schaffen.

Damit ist die sehr engagiert geführte Diskussion über das Sekretariatsdokument charakterisiert, indem es galt, alles was maschinen- oder apparateanrühlich war, zu eliminieren, resp. der Verantwortung der betroffenen Fachkollegien zu überweisen und alles, was andere Fachkollegien als Grundlage benötigen, in die Vorlage einzubauen. Die Eingriffe in den Sekretariatsvorschlag waren teilweise so tiefgreifend, dass sich nicht alle Delegierten mehr über die effektiven Auswirkungen der neuen Beschlüsse auf das sehr breite Spektrum der Nutzniesser klar waren. Jedenfalls wurde die erste Ziffer des IP Codes, die eine integrierte Aussage über den Personenschutz und den Schutz vor Fremdkörpern macht, wesentlich verstärkt auf den Personenschutz umfunktioniert. Die ersten Ziffern 3 und 4 im Code, die bisher das Eindringen von Fremdkörpern von 2,5 mm Durchmesser, resp. 1 mm