

Desoxidation von gasgetragenen Pulvern

N. Aslan^{1}, M. Bierwirth¹, A. Wollmann¹, V. Olszok¹, A.P. Weber¹*

¹Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, TU Clausthal

** nazik.aslan@tu-clausthal.de*

Abstract

Metallische Pulver gelten als wichtige Ausgangsmaterialien in vielen Fertigungsprozessen, z. B. bei Fügeverfahren, additiver Fertigung, Beschichtung usw. Bei der Herstellung metallischer Pulver werden die Partikeloberflächen, selbst bei der Handhabung in der Inertgas-Umgebung, infolge von Sauerstoffspuren mit einer Oxidschicht bedeckt, welche für die Weiterverarbeitung und die Qualität der Endprodukte negativ sein kann. Das Projekt zielt darauf ab, die Desoxidation metallischer Pulver durch Wechselwirkung mit aktivierten Wasserstoffspezies zu realisieren. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden Pulver in einer Wirbelschicht mit den aktivierten Wasserstoffspezies in Kontakt gebracht. Die Aktivierung wurde mittels dielektrischer Barriere-Entladung (DBD) erzielt und mit den Resultaten der rein thermisch aktivierten Wasserstoffspezies verglichen. Für die Einbringung der DBD-aktivierten Spezies wurden verschiedenen Geometrien untersucht, welche vom konvektiven Transport der DBD-Spezies in die Wirbelschicht bis zu der direkten Erzeugung des Plasmas in der Wirbelschicht reichen. Anhand einer einfachen Analytik basierend auf der Schüttdichte der Pulver konnte gezeigt werden, wie effektiv die verschiedenen Desoxidationsmethoden sind.

1 Einleitung

Metallische Pulver werden in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, z. B. in der Pulvermetallurgie, im 3D-Druck, zur elektromagnetischen Abschirmung, in Batterien und vielen anderen Bereichen [1]. Aufgrund seiner hervorragenden elektrischen und thermischen Eigenschaften wird z.B. hochreines Kupferpulver für den 3D-Druck von Teilen in elektronischen Geräten, Wärmemanagementsystemen und in der Luft- und

Raumfahrtindustrie verwendet [2]. Bei der Handhabung und Lagerung des Kupferpulvers muss besonders darauf geachtet werden, dass die Oberflächenoxidation vermieden wird, die sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften der Teile wie Zugfestigkeit (Kohäsion) und Verbindungsfestigkeit in Verbundwerkstoffen (Adhäsion) auswirken kann [3]. Um die Kontaktkräfte zwischen den Partikeln zu erhöhen, müssen die Oberflächenoxidschichten entfernt werden, wofür neben Flüssigphasen- und elektrochemischen Reduktionsverfahren auch Gasphasenverfahren eingesetzt werden. Gasphasen-Reduktionsverfahren wie Hochtemperaturplasmen und thermische Zersetzungsverfahren haben jedoch aufgrund ihrer höheren Produktivität und der einfacheren Integration in die Pulververarbeitung einige Vorteile gegenüber Flüssigphasenverfahren. Insbesondere Wirbelschichten eignen sich aufgrund ihres hervorragenden Wärme- und Stofftransports für die homogene und schnelle Desoxidation von Metallpulvern [4]. Um die reduzierenden Gasspezies, z. B. H_2 oder CO , zu aktivieren, wird die Wirbelschicht in der Regel bei erhöhten Temperaturen betrieben. Dies geht jedoch mit einer erhöhten Adhäsion der Teilchen bei gegenseitigen Kollisionen einher, was schließlich zur Defluidisierung führen kann [4,5]. Für Eisenpulver extrahierten Zhong et al. die Defluidisierungstemperatur aus der Temperaturabhängigkeit der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit. Sie zeigten, dass die Defluidisierungstemperatur für verschiedene Größenklassen von Eisenpartikeln mit Durchmessern von unter $50\ \mu m$ bis zu $210\ \mu m$ gut mit der minimalen Sintertemperatur korreliert, d. h. der Temperatur, bei der die Erweichung der Partikeloberfläche beginnt, wie durch Dilatometrie bestimmt [4].

Im Falle von Wasserstoff steht der Erhöhung der Reduktionskinetik durch eine Temperaturerhöhung in der Wirbelschicht nicht nur die Gefahr der Defluidisierung entgegen, sondern auch die erhöhte Versprödung der Metallpulver durch die Einbindung von Wasserstoff [6]. Daher ist eine hohe Reduktionskinetik bei niedrigen Temperaturen wünschenswert. Dies kann z.B. mit einer dielektrischen Barriereentladung (DBD), d.h. einem sogenannten kalten Plasma, realisiert werden [7]. In solchen kalten Plasmen haben nur die Elektronen eine hohe Energie, während die Gasionen und die neutralen Gasmoleküle nur moderat über Raumtemperatur liegen. Daher werden DBD-Plasmen in Anwendungen eingesetzt, bei denen Oberflächen aktiviert, aber nicht thermisch belastet werden sollen, wie z. B. bei der Hydrophobierung von Kunststofffolien, der Behandlung von Hautkrankheiten und vielem mehr [8].

In der vorliegenden Arbeit wird ein kaltes Plasma mit einer Wirbelschicht kombiniert, um Kupferpulver mit einer nativen Oxidschicht durch aktivierten Wasserstoff zu reduzieren. Als Vergleich werden die Ergebnisse einer rein thermischen Reduktion in einer Wirbelschicht herangezogen, die auch für Ti-Pulver eingesetzt wird. Um die Machbarkeit dieses Ansatzes zu demonstrieren, werden nur kleine Pulvermengen in Apparaten

mit geringen Abmessungen desoxidiert. Der Scale-up des Prozesses wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

2 Material und Methoden

Der Versuchsaufbau für die Reduktion der Oberfläche der Kupferpulver ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Zum einen wurde ein Rohreaktor für die thermische Desoxidation des Pulvers in einer Wirbelschicht eingesetzt. Zum anderen wurde ein DBD-Plasma mit der Wirbelschicht kombiniert. In beiden Fällen war die Kapazität etwa 10 g Pulver pro Batch. Zur Bestimmung der Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit wurde der Gasstrom durch die Pulverschüttung bis auf 5 l/min gesteigert. Das Trägergas bestand aus 90% Argon und 10% Wasserstoff. Das DBD-Plasma wurde zwischen zwei Stahlelektroden betrieben, zwischen denen zwei Al_2O_3 -Platten als Dielektrikum befestigt waren (Abb. 2, links). Die Entladefläche des kleinen Reaktors entspricht mit 9 cm^2 und elektrische Leistung war 36 W. Zur Vermeidung parasitärer Entladungen wurden die Elektroden mit Silikonkleber abgedeckt. Ein RF-Generator (redline, G2000) diente als Spannungsquelle. Zur Vergleichsmässigung der Strömung wurde eine Glasfritte bzw. ein Stopfen aus Glaswolle verwendet. Ebenso wurden Partikelverluste aus dem Wirbelbett mittels Stopfen aus Glaswolle vermieden. Alle keramischen Teile wurden durch mit Rillen versehene Wände aus Polyoxymethylen (POM) an ihrem Platz gehalten und mit Silikonkleber abgedichtet.

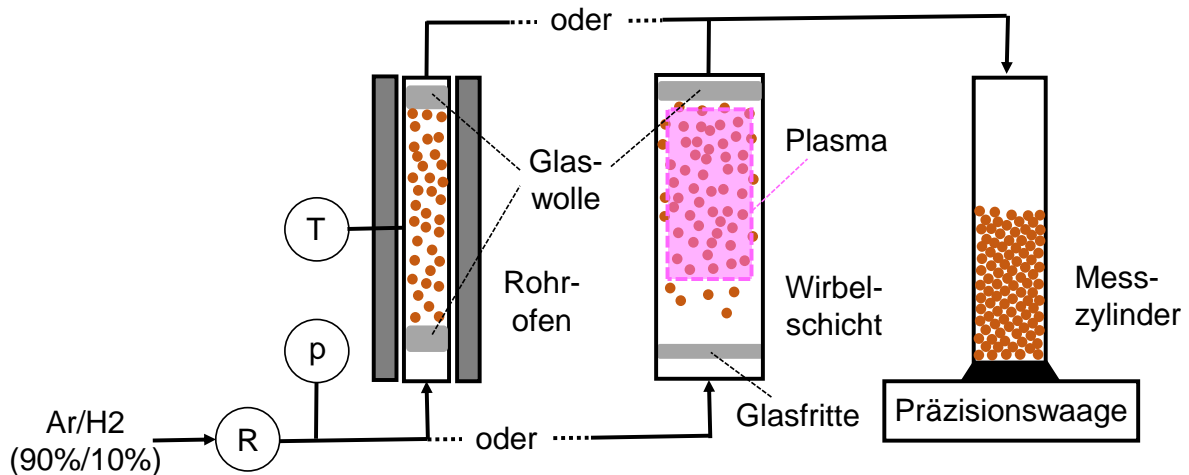


Abb. 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Reduktion von metallischen Pulvern mit Wasserstoff in einer thermischen Wirbelschicht, in einer Plasmawirbelschicht und der Bestimmung der Packungsdichte als Indikator für Oxidschichten auf der Partikeloberfläche (R: Rotameter; p: Manometer; T: Temperaturmessung)

Um den Fortschritt der Oberflächenreduktion zu überprüfen, wurde eine neue Methode entwickelt, die auf der Schüttdichte von Pulvern als Funktion der Adhäsionskräfte zwischen den Partikeln beruht [9]. Wie seit langem bekannt und kürzlich mit der erforderlichen wissenschaftlichen Genauigkeit dokumentiert, erweist sich die Schüttdichte als eine Funktion des Verhältnisses von Adhäsionskraft F_{Haft} zu Schwerkraft F_G . Bei einem gegebenen Pulvermaterial mit konstanten Oberflächeneigenschaften steigt dieses Verhältnis mit abnehmender Partikelgröße, was zu einer geringeren Schüttdichte führt. Der Grund dafür ist, dass kleinere Teilchen bei der ersten Kollision mit höherer Wahrscheinlichkeit haften bleiben, während größere Teilchen nach mehreren Kollisionen tiefere Regionen erreichen können. Für die Abhängigkeit der normierten Schüttdichte φ (oder Packungsdichte) vom Verhältnis (F_{Haft}/F_G) geben Schmidt et al. die folgende Gleichung an [10]:

$$\varphi = \varphi_{\infty} * (1 - \exp(\tau * (F_{Haft}/F_G)^{\beta})) \quad (1)$$

wobei φ_{∞} die Grenzpackungsdichte sowie τ und β freie Anpassungsparameter sind. Hier soll das Verhältnis aber nicht über die Partikelgröße, sondern über die interpartikuläre Haftkraft, welche mit abnehmendem Oxidationsgrad der Metallpulver zunehmen sollte, variiert. In UHV-Experimenten zeigten Pashley et al., dass bereits eine geringe Menge Sauerstoff einen erheblichen Einfluss auf die Haftkräfte zwischen metallischen Oberflächen hat [11]. Für den Kontakt zwischen einer reinen Wolfram- und einer Nickeloberfläche führten bereits zwei Monolagen Sauerstoff auf dem Nickel zu einer Verringerung der Adhäsionskräfte um einen Faktor zwischen 2,5 und 3,0 [11].

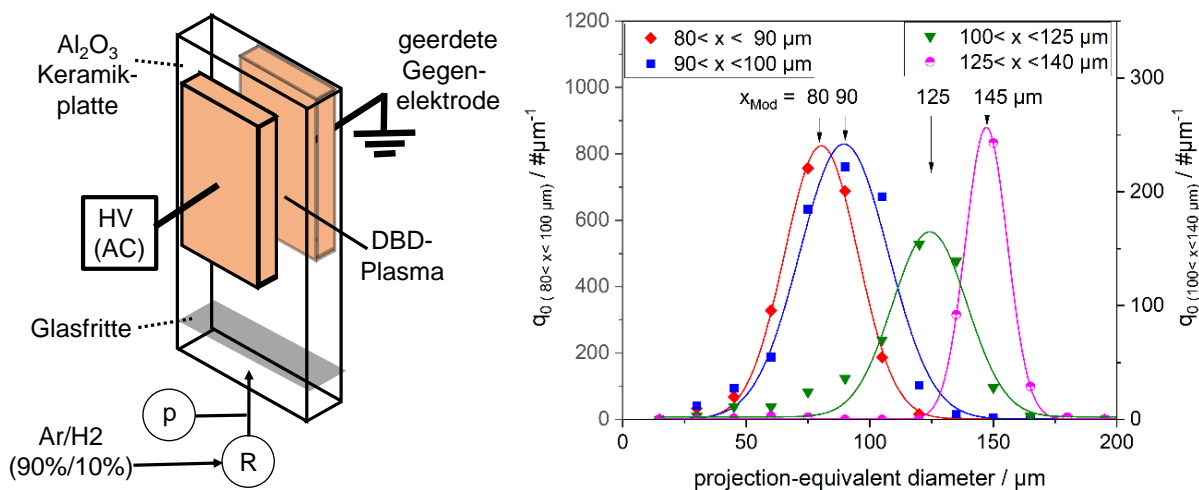


Abb. 2: a) dreidimensionale Darstellung der Plasma-Wirbelschicht, b) Anzahlgrößenverteilungen der verschiedenen Cu-Größenklassen, die durch Sieben erhalten und mittels Lichtmikroskopie analysiert wurden (jede Größenverteilung basiert auf mindestens 1000 Partikeln und wurde mit einer Gauß-Funktion angepasst).

3 Ergebnisse

Da die Materialeigenschaften der Kupferpulver, wie z. B. die Haftkräfte, im Wesentlichen von den obersten Schichten der Partikeloberfläche dominiert werden, wurde die oben angesprochene Methode in modifizierter Form zur Bestimmung dieses Oberflächenzustandes angewendet. Wie oben erläutert, eignet sich die Packungsdichte als Indikator für eine sauerstofffreie Partikeloberfläche. Daher wird zunächst die Methode vorgestellt, die später auf den Fortschritt der Partikeloberflächenreduktion angewendet wird. Dann wird die thermische Desoxidation in einem Wirbelbett untersucht, wobei die Defluidisierung und Desoxidation als Funktion der Behandlungszeit und der Temperatur betrachtet wird. Anschließend wird das Kupferpulver in der Plasma-Wirbelschicht reduziert, um die resultierende Desoxidationskinetik mit der thermischen Prozessvariante zu vergleichen. Ziel ist es zu klären, ob die Partikel trotz der erhöhten Adhäsionskräfte aufgrund der niedrigeren Temperatur, d.h. einer geringeren Oberflächenerweichung, bei vollständiger Desoxidation noch eine gute Fluidisierbarkeit in der Plasma-wirbelschicht aufweisen.

3.1 Erfassung des Desoxidationsgrades

Die oben erwähnte Methode wurde zuerst anhand von unterschiedlichen Fraktionen von Cu-Pulvern überprüft. Mit den von Schmidt et al. vorgeschlagenen Werten für φ_{∞} (= 0,634), τ (= -7,89) und β (= -0,21) wird die in Abb. 3 gezeigte durchgängige Kurve ermittelt. Die verschiedenen Fraktionen des Cu-Pulvers, deren Größenverteilungen in Abb. 2 b) gezeigt sind, ordnen sich mit den gemessenen Schüttdichten gut in den Verlauf nach Gleichung (1) ein.

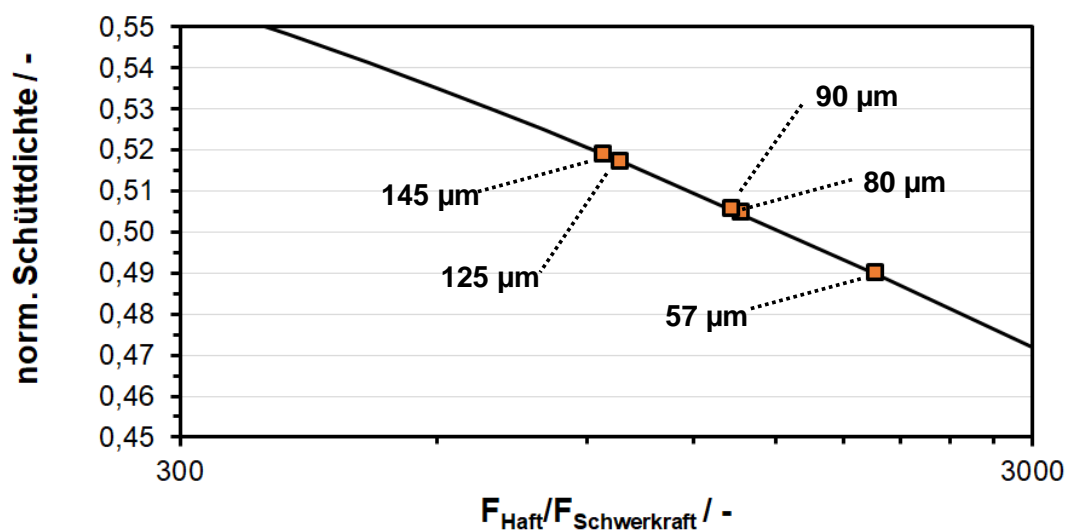


Abb. 3: Packungsdichte von Cu-Pulvern verschiedener Größenklassen (durchgezogene Linie nach der Gleichung von Schmidt et al., Datenpunkte eigene Messungen).

Während in Abb. 3 die Variation von F_{Haft}/F_G über der Partikelgröße erfolgte, ist in Abb. 4 der Einfluss der thermischen Desoxidation auf die Packungsdichte in Abhängigkeit der Dauer der Reduktion für Cu- und Ti-Pulver dargestellt. Im Fall von Cu ist bei einer Ofentemperatur von 250°C nach 100 min die vollständige Desoxidation erreicht, so dass sich die Schüttdichte danach nicht mehr ändert. Für Ti wurde die Desoxidation bei einer Ofentemperatur von 400°C nach 60 min erreicht. Die zeitliche Evolution der Desoxidation wird in folgendem Abschnitt 3.2 eingehender besprochen. Aus Abb. 4 ist zu entnehmen, dass die interpartikuläre Haftkraft für die 90 µm-Cu-Partikel durch die Desoxidation um den Faktor 1,84 zunimmt, während dieser Faktor für die 50 µm-Ti-Partikeln sogar 3,39 beträgt. Diese Faktoren der Haftkraftzunahme, die im Folgenden als Verstärkungsfaktoren bezeichnet werden (s. Abb. 6) liegen im Bereich der in der Literatur berichteten Ergebnisse für UHV-Studien [11].

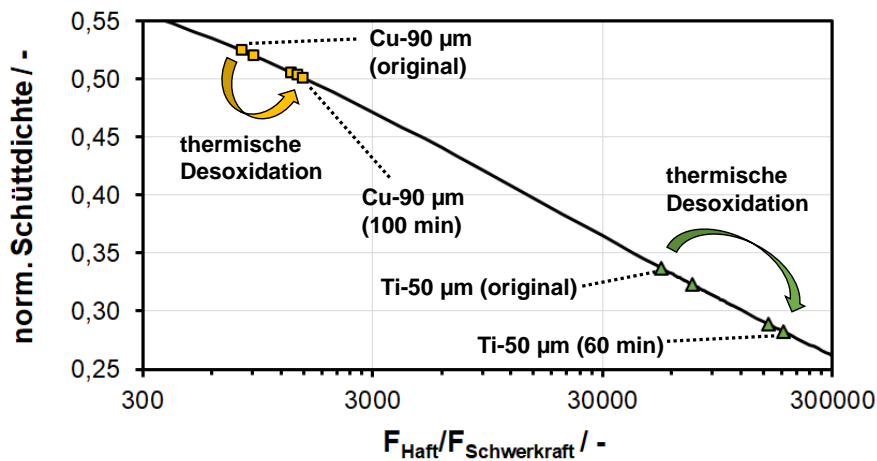


Abb. 4: Erniedrigung der normierten Schüttdichte durch Erhöhung der interpartikulären Haftkräfte von Cu- und Ti-Pulver infolge thermischer Desoxidation in einer Wirbelschicht (Cu-Partikel: 90 µm, $T_{Ofen} = 250^\circ\text{C}$; Ti-Partikel: 50 µm, $T_{Ofen} = 400^\circ\text{C}$)

3.2 Thermische Pulverreduktion in Wirbelschicht

Bei der thermischen Reduktion in einer Wirbelschicht wurde zuerst die Fluidisierbarkeit in Abhängigkeit der aktuellen Temperatur im Quarzrohr des Ofens für Cu-Pulver untersucht. Wie in Abb. 5 zu sehen, unterscheiden sich die gemessenen Druckabfälle über der Wirbelschicht in Abhängigkeit der Gastemperatur. Während in reinem Argon der Druckabfall kontinuierlich mit der Temperatur zunimmt, erreicht er im Ar/H₂-Gemisch ab ca. 150°C einen konstanten Wert. Dies deutet auf Defluidisierung hin, welche durch die Zunahme der interpartikulären Haftkräfte bedingt ist [4]. Auch die Fotos in Abb. 5 zeigen, dass im Ar/H₂-Gemisch effektiv ein Farbumschlag erfolgt.

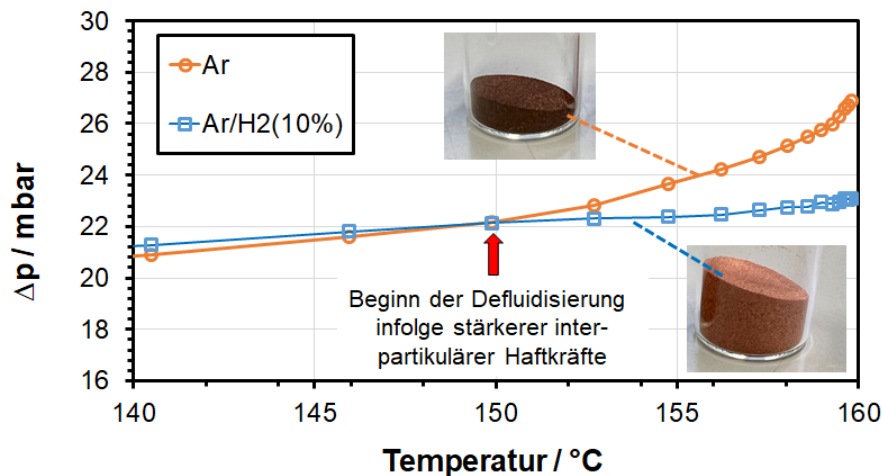


Abb. 5: Entwicklung des Druckabfalls in der Wirbelschicht in reinem Argon und in reduzierender Atmosphäre (90% Ar + 10% H₂). Aufgrund der Oberflächenreduzierung nehmen die Kräfte zwischen den Partikeln zu, was zu einer teilweisen Defluidisierung führt. Andererseits sind die Temperaturen niedriger als die kritische Temperatur, bei der die Oberflächenerweichung einsetzt, was ebenfalls zur Defluidisierung führt [5].

Aufbauend auf den Vorversuchen wurde die Desoxidationskinetik für Cu- und Ti-Pulver mittels der in Abschnitt 3.1 erläuterten Schüttschichtmethode aufgenommen. Dazu wurden die Pulver in Argon auf die entsprechende Temperatur hochgeheizt und dann das Trägergas für eine definierte Dauer auf Ar/H₂ umgeschaltet.

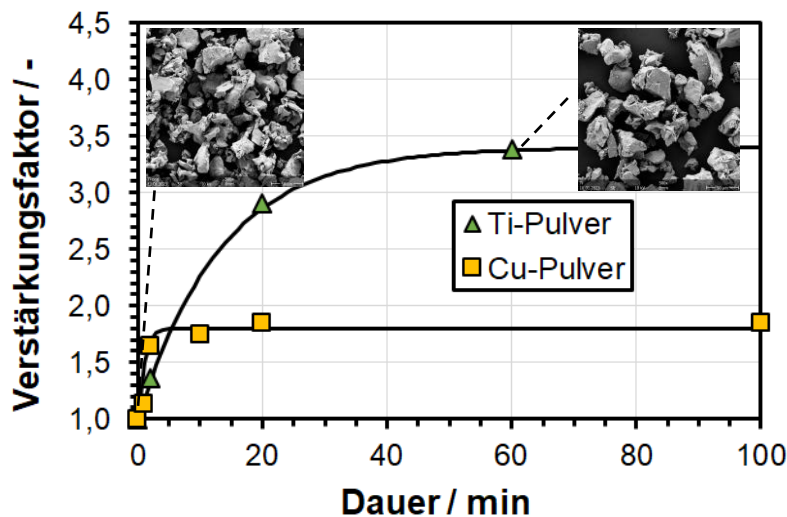


Abb. 6: Zeitliche Entwicklung der Verstärkung der interpartikulären Haftkräfte von Cu- und Ti-Pulver infolge thermischer Desoxidation in einer Wirbelschicht (Cu-Partikel: 90 μm, T_{ofen} = 250°C; Ti-Partikel: 50 μm, T_{ofen} = 400°C)

Es zeigt sich, dass sich für das Cu-Pulver der Verstärkungsfaktor nach 20 min nicht mehr ändert, was auf eine vollständige Desoxidation hinweist, während das Ti-Pulver bis zu 60 min einen Anstieg der Zunahme der interpartikulären Haftkräfte aufweist. Dies

deutet daraufhin, dass eine vollständige Desoxidation des Ti-Pulvers erst nach noch längerer Reduktion erreicht wird, wenn überhaupt. Der erreichte Desoxidationsgrad wird für beide Pulver in laufenden XPS-Messungen überprüft. Obwohl die Oberfläche der Ti-Partikeln ihren Oxidationsgrad deutlich ändert, bleibt die Morphologie während der Exposition an höhere Temperaturen unverändert (s. REM-Einschübe in Abb. 6). Insbesondere bilden sich keine Sinterhalse zwischen den Partikeln, welche auch zu einer Haftkraftverstärkung führen würden.

3.3 Plasma-induzierte Pulverreduktion in Wirbelschicht

Für die Kombination von DBD-Plasma und Pulver wurden unterschiedliche Ansätze getestet. Das direkte Einbringen des Pulvers als Schüttschicht in die Plasmazone führte zu sehr lokalen Mikroentladungen, die ein starkes Sintern der Partikel nach sich zogen.

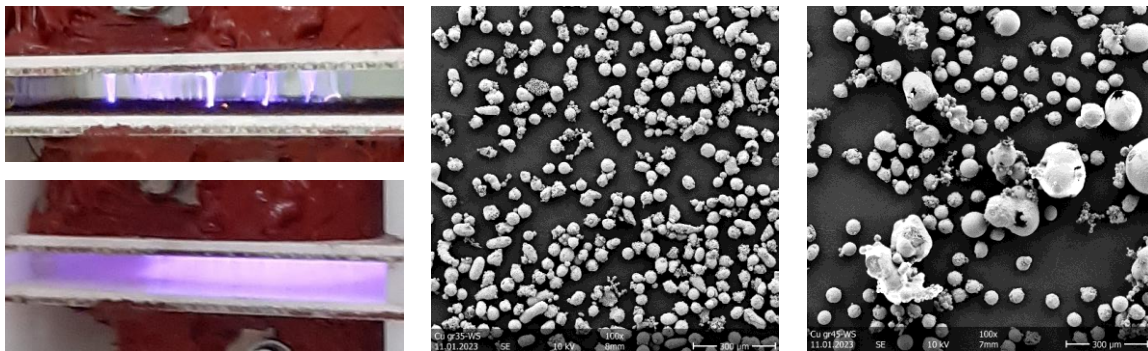


Abb. 7: a) Ausbildung des DBD-Plasmas mit Pulver (oben) und ohne Pulver (unten); b) Cu-Partikeln vor DBD-Behandlung in Wirbelschicht; c) Cu-Partikeln nach DBD-Behandlung in Wirbelschicht

In Pulverschüttungen im DBD-Plasma kam es nur an den exponiertesten Stellen an der Oberfläche zur Desoxidation und starkem Sinterwachstum, während darunterliegende Pulverschichten gar nicht desoxidiert werden. Ohne Pulver war das Plasma hingegen homogener. Beim Einbringen der Partikeln als Wirbelschicht in das Plasma fand zwar eine Desoxidation statt, was an der helleren Farbe zu erkennen war, aber wieder kam es zu deutlichem Sinterwachstum der Pulver (s. Vergleich der REM-Aufnahmen in Abb. 7b) und 7c). Daher wurde eine seitliche Zugabe der aktivierten DBD-Spezies in die Wirbelschicht mit sehr kurzen Transportzeiten gewählt (Abb. 8a). Damit war es möglich, dass Cu-Pulver ohne Änderung der Partikelgröße und -morphologie zu desoxidieren. Im Vergleich zur thermischen Desoxidation werden größere Verstärkungsfaktoren der interpartikulären Haftkräfte erreicht (Abb. 8b). Für den leistungsschwächsten Ring-DBD-Reaktor (Entladefläche von $0,9 \text{ cm}^2$, Elektrodenabstand von 1 mm , elektrische Leistung von 11 Watt) ist die Desoxidationskinetik langsamer als für die leistungsstärkeren Platten-DBD-Reaktoren (kleiner Reaktor: 9 cm^2 , Elektrodenabstand von 2 mm , elektrische Leistung von 36 Watt ; großer Reaktor: 30 cm^2 , Elektrodenabstand von 3

mm, elektrische Leistung von 120 Watt). Für die genaue Erfassung der Desoxidationskinetik und der Endpunkte, d.h. das Erreichen der vollständigen Desoxidation, sind weitere Untersuchungen, auch mit Ti-Pulver, inkl. XPS-Messungen in Arbeit.

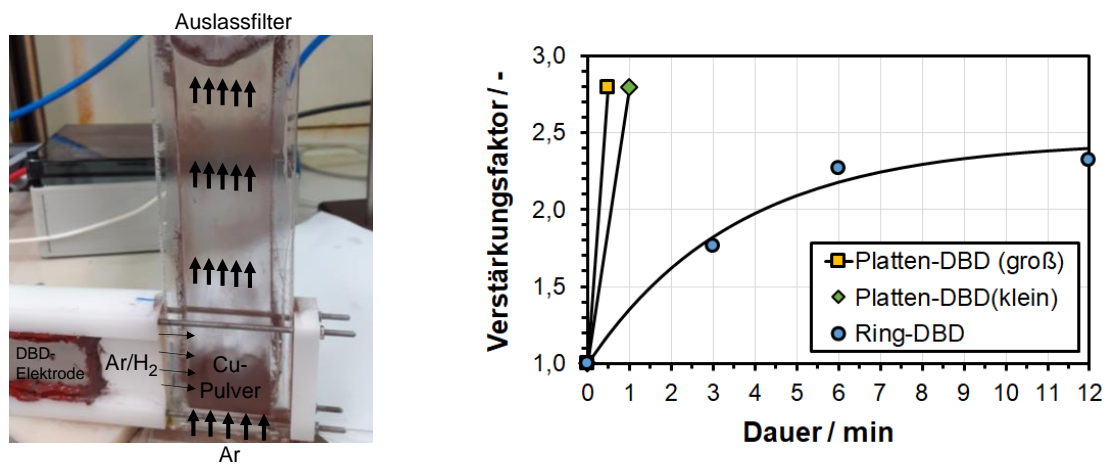


Abb. 8: a) Seitliche Einbringung der DBD-Spezies in die Wirbelschicht (hier als Platten-DBD); b) Zeitliche Entwicklung der Verstärkung der interpartikulären Haftkräfte von Cu-Pulver (50-63 μm) als Folge der Desoxidation in der Wirbelschicht für drei DBD-Reaktoren

4 Zusammenfassung

Für die Reduktion der Oberfläche von metallischen Pulvern ist eine Fluidisierung unumgänglich. In Schüttungen erfolgt die Desoxidation der Pulver inhomogen und unvollständig. Bei höheren Temperaturen, bei welchen eine vollständige Desoxidation realisierbar ist, kommt es zu erheblichem Sintern der Partikeln, wodurch sich Pulvereigenschaften wie die Fließfähigkeit verschlechtern. Solche kombinierten Effekte von Desoxidation und Sintern werden auch bei der direkten Exposition der Partikeln in einer DBD-Wirbelschicht beobachtet. Daher wurde eine seitliche Zugabe der DBD-Spezies in die Wirbelschicht als optimale Anordnung für die Desoxidation von Pulvern unter Beibehaltung ihrer Eigenschaften identifiziert. Damit lassen sich Cu-Pulver kontrolliert desoxidieren, wie mit einer neuen Analyseverfahren, die auf der Schüttdichte der Pulver beruht, gezeigt wurde.

5 Danksagung

Dieses Projekt wird im Rahmen des SFB 1368 „Sauerstofffreie Produktion“ durchgeführt (Projekt-ID 394,563,137). Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) ganz herzlich.

Literatur

- [1] Wang, X.; Yang, H.; Yu, X.; Hu, C.; Hu, J.; Li, R.; Zhang, Y.: Functional Metal Powders: Design, Properties, Applications, and Prospects. *Mater Sci Eng B* 280 (2022), 115708, doi:10.1016/j.mseb.2022.115708
- [2] Tran, T.Q.; Chinnappan, A.; Lee, J.K.Y.; Loc, N.H.; Tran, L.T.; Wang, G.; Kumar, V.V.; Jayathilaka, W.A.D.M.; Ji, D.; Doddamani, M.; et al.: 3D Printing of Highly Pure Copper. *Metals* **2019** 9, 756, doi:10.3390/met9070756
- [3] Qazi, U.Y.: Future of Hydrogen as an Alternative Fuel for Next-Generation Industrial Applications; Challenges and Expected Opportunities. *Energies* **2022** 15, 4741, doi:10.3390/en15134741
- [4] Zhong, Y.; Wang, Z.; Guo, Z.; Tang, Q.: Defluidization Behavior of Iron Powders at Elevated Temperature: Influence of Fluidizing Gas and Particle Adhesion. *Powder Technol* 230 (2012), S. 225–231, doi:10.1016/j.powtec.2012.07.036
- [5] Seville, J.P.K.; Willett, C.D.; Knight, P.C.: Interparticle Forces in Fluidisation: A Review. *Powder Technol.* 113 (2000) 3, S. 261-268, doi:10.1016/S0032-5910(00)00309-0
- [6] Lee, J.A.; *Hydrogen Embrittlement*; NASA/TM-2016-218602, **2016**.
- [7] Udachin, V.; Wegewitz, L.; Dahle, S.; Maus-Friedrichs, W.: Reduction of Copper Surface Oxide Using a Sub-Atmospheric Dielectric Barrier Discharge Plasma. *Appl Surf Sci* 573 (2022), 151568, doi:10.1016/j.apsusc.2021.151568
- [8] Post, P.; Wurlitzer, L.; Maus-Friedrichs, W.; Weber, A.P.: Characterization and Applications of Nanoparticles Modified In-Flight with Silica or Silica-Organic Coatings. *Nanomaterials* (2018) 8, doi:10.3390/nano8070530
- [9] Parteli, E.J.R.; Schmidt, J.; Blümel, C.; Wirth, K.E.; Peukert, W.; Pöschel, T.: Attractive Particle Interaction Forces and Packing Density of Fine Glass Powders. *Sci Rep* 4 (2014), 6227, doi:10.1038/srep06227
- [10] Schmidt, J.; Parteli, E.J.R.; Uhlmann, N.; Wöhrlein, N.; Wirth, K.E.; Pöschel, T.; Peukert, W.: Packings of micron-sized spherical particles – Insights from bulk density determination, X-ray microtomography and discrete element simulations. *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 6, S. 2293-2304, doi:10.1016/j.appt.2020.03.018
- [11] Pashley, M.D.; Pethica, J.B.; Tabor, D.: Adhesion and micromechanical properties of metal surfaces. *Wear* 100 (1984) 1-3, S. 7-31, doi:10.1016/0043-1648(84)90003-6