DTU Bibliotek

Denne fil er downloadet fra

Danmarks Tekniske Kulturarv

www.tekniskkulturarv.dk

Danmarks Tekniske Kulturarv drives af DTU Bibliotek og indeholder scannede bøger og fotografier fra bibliotekets historiske samling.

Rettigheder

Du kan læse mere om, hvordan du må bruge filen, på *www.tekniskkulturarv.dk/about*

Er du i tvivl om brug af værker, bøger, fotografier og tekster fra siden, er du velkommen til at sende en mail til *tekniskkulturarv@dtu.dk*

DTU Bibliotek Danmarks Tekniske Universitet | Anker Engelunds Vej 1 2800 Kgs. Lyngby | Tlf. 45 25 72 50 | bibliotek@dtu.dk www.bibliotek.dtu.dk

DB

H. J. Hannover

Om. Fremstilling af porøse Metaller.

~~117~~ [Samme Afhandl. paa Tysk og Fransk]

#679.

DB

~~47~~

669

JBgl

Fra Forfatteren

OM FREMSTILLING

AF

PORØSE METALLER

AF

PROF. H. I. HANNOVER

Til Industriforeningen
anbefaleds
Fr. Dorf.

OM FREMSTILLING
AF
PORØSE METALLER[1])
AF
PROF. H. I. HANNOVER

Blandt Legeringer maa særlig mærkes de saakaldte eutektiske Legeringer, som har den Egenskab at smelte ved en Temperatur, der er Minimum af de forskellige Temperaturer, hvorved de forskellige Legeringer af de samme Stoffer gaar over i fuldstændig smeltet Tilstand.

Man antog tidligere de eutektiske Legeringer for at være kemiske Forbindelser, idet man fandt, at deres Sammensætning lod sig udtrykke ved simple Multipla af Atomvægtene, men nyere Undersøgelser viste, at ved en nøjagtig Bestemmelse af Sammensætningen lod den sig i Almindelighed netop ikke udtrykke derved. Det var *F. Guthrie,* der i 1884[2]) ved en systematisk Undersøgelse først klargjorde Forholdet, der tidligere kun var kendt gennem spredte Iagttagelser og delvis urigtig opfattet. *Guthrie* undersøgte saavel Metallegeringer som Blandinger af Salte og ogsaa vandige Saltopløsninger, paapegede Analogier og viste, at den eutektiske Blanding ikke var nogen kemisk Forbindelse. Det var ogsaa ham, der indførte Benævnelsen eutektisk Blanding. Ved metal-

---

[1]) Udtog af et Foredrag i Danmarks naturvidenskabelige Samfund d. 10. Juni og paa den polyt. Læreanstalt d. 19. Juni 1912. Ved Foredragene vistes forskellige Poremetaller og et enkelt Forsøg dermed.

[2]) *Guthrie:* On Eutexia, Philosophical Magazine 1884, vol. XVII, p. 462.

mikroskopiske Undersøgelser ses da ogsaa, at de eutektiske Legeringer er mekaniske Blandinger af de Metaller, hvoraf de bestaar.

I Fig. 1 er vist et saakaldt Størkningsdiagram for Legeringer af Bly og Antimon, idet Ordinaterne svarer til Størkningstemperaturerne for Legeringer, der er dannede af Bly og Antimon i Forhold, som er angivne under Figuren. Abscisserne er altsaa Procenter af Antimonindholdet. De to yderste Ordinater svarer til det rene Blys og det rene Antimons Størknings- eller Smeltetemperaturer, henholdsvis 328° og 630°.

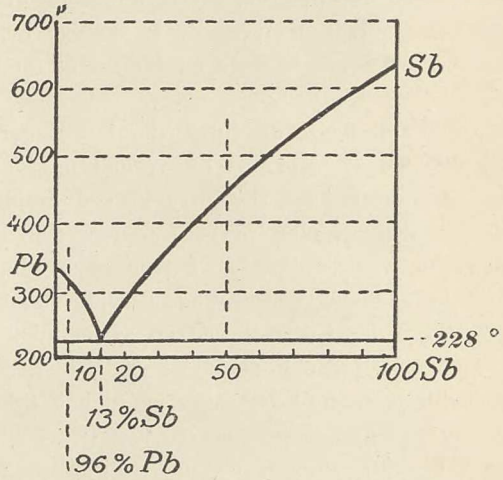


Fig. 1. Bly-Antimonlegeringernes Størkningsdiagram.

Det vil ses, at Størkningsdiagrammet bestaar dels af to krumme Grene, dels af en med Abscisseaksen parallel, ret Linie gennem deres Skæringspunkt. Dette Punkt svarer til den eutektiske Legerings Størknings- eller Smeltepunkt, da det er det laveste Størkningspunkt for nogen af Legeringerne. Den eutektiske Legering ses at bestaa af 87 Dele Bly og 13 Dele Antimon. Naar den er størk-

net, viser den sig under Mikroskopet at bestaa af afvekslende Lameller af Bly og Antimon. Alle de andre Legeringer kan betragtes som bestaaende henholdsvis af Bly eller Antimon foruden af den eutektiske Legering. Ved Afkøling af en smeltet Legering med f. Eks. 50 pCt. Antimon begynder der ved Overgangen over Kurven at størkne Antimon paa mange Punkter i Vædsken, og dette fortsætter sig under den videre Afkøling, idet de dannede Klumper vokser, og nye opstaar, saa at Massen bliver mere og mere grødet. Ved Overgangen over den vandrette Gren, altsaa ved 228°, størkner hele Resten, der da netop har den eutektiske Legerings Sammensætning, og ved Størkningen deler den sig i fine Bly- og Antimonlameller. Er den smeltede Masse mere blyholdig end den eutektiske Legering, størkner paa samme Maade efterhaanden først det overskydende Bly, før den eutektiske Legering størkner.

Hvis man nu f. Eks. har en Legering med 96 pCt. Bly, begynder der ved Størkningen af en udstøbt Plade paa en Mængde Steder ved Overgangen over Kurven at størkne Blykrystaller, der ved den videre Afkøling vokser, hvorved de efterhaanden naar hinanden og danner et sammenhængende Hele*), hvori den endnu smeltede Del befinder sig i Millioner af sammenhængende Kanaler imellem Blykrystallerne. Naar Temperaturen er naaet til 228°, størkner disse Kanaler pludselig som den eutektiske Legering. De indeholder den hele Antimonmængde, altsaa 4 pCt. Antimon. Dertil hører en Bly-

---

*) Af forskellige Forskere, saaledes *Arnold*, *Heycock* og *Neville* samt *Rosenhain* er det undersøgt, hvorledes de enkelte Krystaller, idet de vokser, skyder Grene ud, der griber ind i Nabokrystallernes Grene og bringer Sammenhæng til Veje.

mængde, der kan bestemmes af, at den eutektiske Legering indeholder $\frac{87}{13}$ Gange saa meget Bly som Antimon. Blymængden er altsaa $\frac{87.4}{13}$ pCt. $= \frac{348}{13} =$ ca. 27 pCt. Bly. Der er altsaa størknet $100 - (4 + 27) = 69$ pCt. Bly, før Kanalerne størknede. Som vist af *Charpy* stemmer den mikroskopiske Struktur ganske med de Oplysninger, som man faar af Størkningsdiagrammet.

Omvendt vil, naar en størknet Plade opvarmes, Kanalerne smelte først. Dette

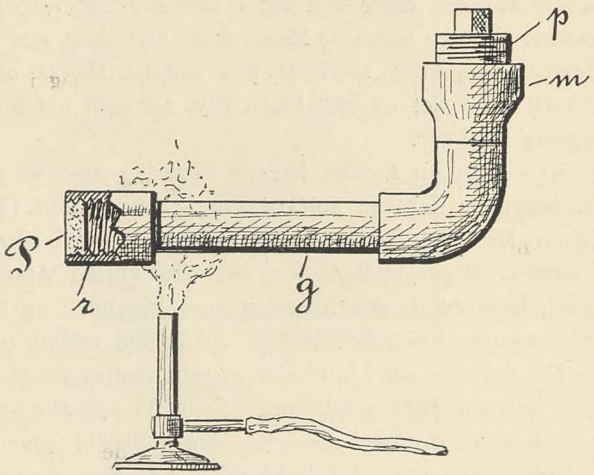


Fig. 2.

har jeg benyttet som Grundlag for min Opfindelse: Fremstillingen af poröse Metaller.

Jeg har nemlig tænkt mig, at hvis jeg, naar Kanalerne var bragt til Smeltning ved Genopvarmning af en størknet Plade, kunde fjerne deres flydende Indhold fra

Pladen, vilde jeg faa en porøs Blyplade eller Antimonplade, alt eftersom Blyindholdet var stort eller ej.

Det nærmeste forekom mig at være at søge at trykke de flydende Kanalers Indhold ud med en Vædske, og jeg brugte dertil Lampeolie. Arrangementet var det i Fig. 2 viste, hvor Pladen P var indstøbt i et Stykke Rørmuffe r, som forud var fortinnet indvendig, og Rørmuffen blev skruet paa Enden af Gasrøret g. Dette fyldtes med Olien og varmedes med en nedenunder stillet Bunsenlampe, og det var nu Meningen, naar Pladen P var bleven tilstrækkelig varm, at skrue Proppen p ned og drive Olien ud. Proppen p sluttede imidlertid ikke tæt, naar man skruede den længere ned i den varme Muffe m. Her kom Tilfældet til Hjælp, idet det viste sig unødvendigt at skrue paa Proppen, da Olien nemlig ved at udvide sig i Varmen gav det fornødne Tryk til, at, naar den og dermed Pladen P var blevne tilstrækkelig varme, den eutektiske Legering blev uddreven, hvilket viste sig ved, at der først piblede smaa Metaldraaber ud af Pladen og derefter Olie af den nu porøse Plade. Det første Forsøg foretoges paa den polytekniske Læreanstalt i København den 23. September 1908 med en Plade af 70 pCt. Sb og 30 pCt. Pb. Under Mikroskopet viste Pladen sig at være bleven gennemhullet af fine Kanaler. Ved Anbringelse af en Trykmaaler fandtes det nødvendige Tryk paa Olien til Uddrivningen at være 1 à 1½ Atm. med de forskellige Pladetykkelser, der anvendtes. Forsøget blev ogsaa gjort med andre Legeringer.

Medens man let kunde maale Trykket paa Olien, kunde man ved den viste Anordning ikke bestemme Pladens Temperatur. For at naa til baade at kunne regulere Trykket efter Ønske og bestemme Pladens Temperatur gik man over til at drive den eutektiske Legering ud med fortættet Kulsyre, idet man valgte en indifferent Luftart og ledede den til Røret g gennem en Reduktions-

ventil, og gik endvidere over til at varme Pladen P med smeltet Parafin, hvis Temperatur maaltes med Termometeret T, Fig. 3, medens S er en Skærm.

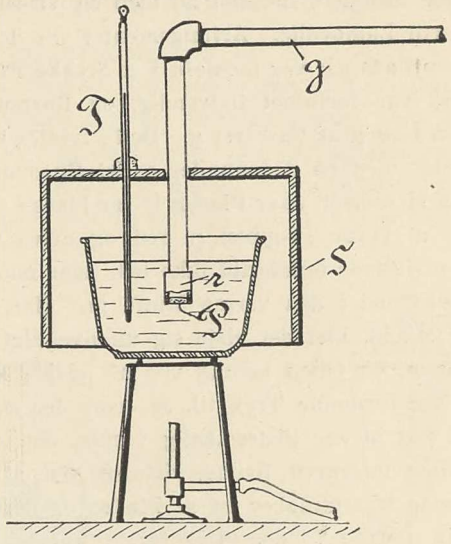


Fig. 3.

Ved den nye Opvarmningsanordning kunde man aflæse den Temperatur, ved hvilken der begyndte at boble Kulsyre op gennem Parafinets Overflade.

Jeg haabede ogsaa ved denne Opvarmningsmetode at kunne opvarme Pladen mere ensformigt. Hvis eet Sted af Pladen bliver varmere end et andet, vil den eutektiske Legering først blive uddreven derfra, og man taber da Trykket, som skulde uddrive den eutektiske Legering fra andre Steder af Pladen.

Ved alle de nævnte Forsøg var der imidlertid den Ulempe, at den Rørmuffe, hvori Pladen P var faststøbt, var indvendig fortinnet for at faa Tæthed. Men herved dannedes der i Pladens Kant en letsmeltelig, ternær Legering, som blev porøs før den øvrige Plade, saa nogen

nøjagtig Bestemmelse af, naar selve Bly-Antimonlegeringen blev porøs, kunde man ikke faa. Tillige afbrødes Forsøgene ofte med, at selve Pladen blev trykket ud af Rørmuffen, ved at den nævnte, ternære Legering for tidlig blev blød.

For at afhjælpe den nævnte Ulempe foretoges en Række Forsøg med at spænde Forsøgspladen P fast mod Rørmuffens Ende — se Fig. 4 — og som Tætning bruge

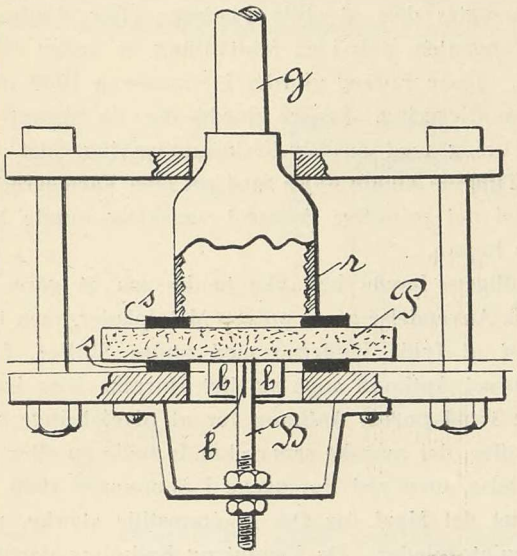


Fig. 4.

f. Eks. Skiver s af Asbest, mættet med Mønje. Paa Undersiden blev Pladens Midte støttet af en Bolt B med 4 Vinger b. Det viste sig nu, at ved den Temperatur, hvorved man tidligere havde sat Kulsyretryk paa, sivede der Kulsyre ud ved Pakningen, og spændte man efter, gav Pladen, der allerede var blød, efter. Man forsøgte da kun at varme, indtil den eutektiske Legering netop var smeltet, men saa maatte man anvende saa stort et

Tryk, at Pladen P blev sprængt, før man fik drevet den eutektiske Legering ud.

Jeg bestemte mig da til at gaa over til at søge at uddrive Kanalernes smeltede Indhold ved Centrifugering i et opvarmet Rum. 2 Plader blev lagt i hver sin Form, der med Arme var fæstede til en Akse, som sattes i hurtig Rotation, og dér, hvor man ønskede, at den smeltede Masse skulde flyve ud af Formen, gjordes dennes Væg af et Traadvæv, der udadtil støttedes af en Rist. Der forsøgtes dels at stille Pladerne efter Radius, dels efter Tangenten, dels i en Midtstilling, ɔ: under 45° med Radius. Disse Forsøg gjordes i Sommeren 1909 med en Bly-Vismutlegering. Senere gjordes der, da Vismut er saa dyrt, Forsøg med en Bly-Kadmiumlegering, idet man i begge Tilfælde kunde nøjes med ret lave Varmegrader, og der med det primitive Apparat vanskelig kunde tilvejebringes højere.

Tidligere havde jeg ikke tænkt paa at gøre nogen praktisk Anvendelse af de porøse Metalplader, men tænkte nærmest at fylde Hullerne med andre Stoffer, f. Eks. lade porøst Antimon suge smeltet Harpiks eller inddrive smeltet Tin i porøst Antimon for at tilvejebringe ganske nye Stoffer, der maaske senere kunde finde en eller anden Anvendelse, men ved Forsøgene i Sommeren 1909 havde jeg faaet det Maal for Øje at fremstille stærke, porøse Akkumulatorplader. Da Vismut og Kadmium dertil vilde blive for dyre, gik jeg over til at arbejde med Bly-Antimonlegeringer, og da teoretisk talt alt Antimon uddrives, men der praktisk talt bliver lidt tilbage, kan man netop faa Plader af et Antimonindhold, der ikke skader Kapaciteten nævneværdigt, men styrker Pladen noget.

Ved Centrifugeringen viste det sig imidlertid, at Pladerne blev fulde af Revner, som jeg fra først af troede hidrørte fra, at der fløj for meget Materiale bort, men som senere viste sig at hidrøre fra Spændinger i Pladen,

idet Revners ujævne Kanter forløb ensrettet, saaledes at de var dannede ved, at Pladen var trukken itu.

Jeg tænkte mig, at Komposanter af de i Fig. 5 viste Centrifugalkræfter trak Pladen over, der roterede om A, men Revnernes Beliggenhed syntes for Resten ikke at tyde herpaa. Jeg forsøgte at komme over Revnedannelsen, dels ved forskellige Indlægninger i Pladen af styrkende Gitre, dels ved at lade en bag Pladen liggende tung Plade Q ved sin Centrifugalkraft klemme Pladen — se Fig. 6 —, dels endelig ved at Formen F's Sider lod sig

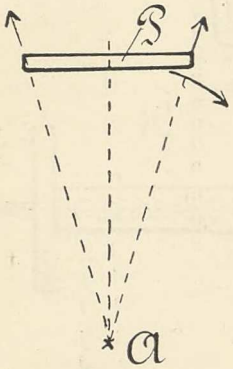


Fig. 5.

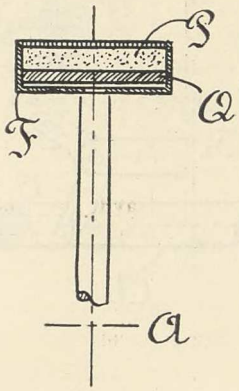


Fig. 6.

efterspænde. Efterspændingen kunde dels ske, naar man et Øjeblik standsede Rotationen, dels ved en Manipulation under Rotationen, dels endelig automatisk, f. Eks. ved at Svingvægte under Rotationen svingede udad, og derved klemte Formens Sider sammen.

Et Efterspændingsapparat af næstsidste Art ses i Fig. 7.

Akslen A er hul, og i dens Hulhed ligger en Stang S, hvis Ende er skrueskaaren. Ved at dreje Haandhjulet H, der er Møtrik for S, kan en paa S siddende Sidetap, der rager ud af en Slidse i A, bevæge en Vinkelvægtstang

V, saa at en Stang x forskydes og gennem et Par Vinkelvægtstænger som U klemmer Pladen P fra Enderne af.

Den Gang, jeg lige skulde til at søge Patent paa Metoden, maatte jeg tænke mig meget om med Hensyn til, om Uddrivningen af den eutektiske Legering ikke kunde ske ved andre Midler end Uddrivning med Vædske og Centrifugering, og fandt derved blandt andet paa at prøve Vibrering. Jeg lod forfærdige et Apparat som Fig. 8,

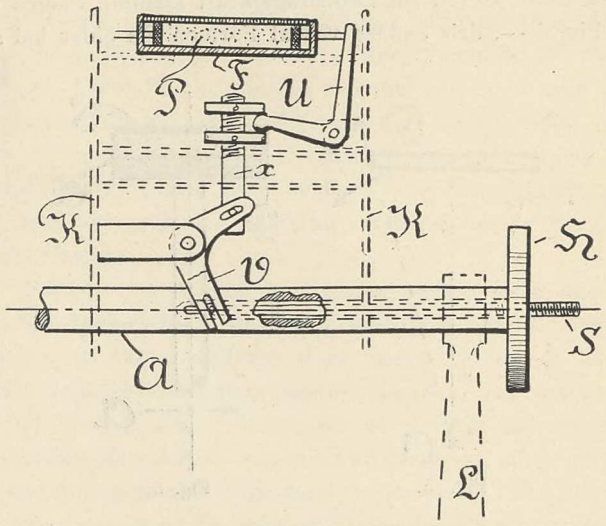


Fig. 7.

hvor der i en Ovn O, der blev hedet ved Gas eller Elektricitet, blev indsat en Form F med Pladen P i og med en Bøjle B paa, hvori en Plejlstang T kunde trække, saa at Formen, naar T blev drevet af en Krumtapbugt E paa en i Lejer L lejret Aksel, blev skubbet skiftevis til højre og venstre, idet Formen med passende Hakker red paa Lister l_1 l_2 paa Ovnens Indersider. Ved Indstilling af Møtrikkerne m_1 og m_2 paa T opnaaedes der Stød, idet Bevægelsen vendte. Det viste sig ogsaa, at der fløj eutektisk Legering

ud af Pladen, men kun ved at gøre den saa varm, at den var lige ved helt at smelte, kunde man faa Pladen porøs helt igennem. Ellers lykkedes det ikke at faa Pladens Midtplan porøs, idet Dele derfra akkurat ikke naaede at

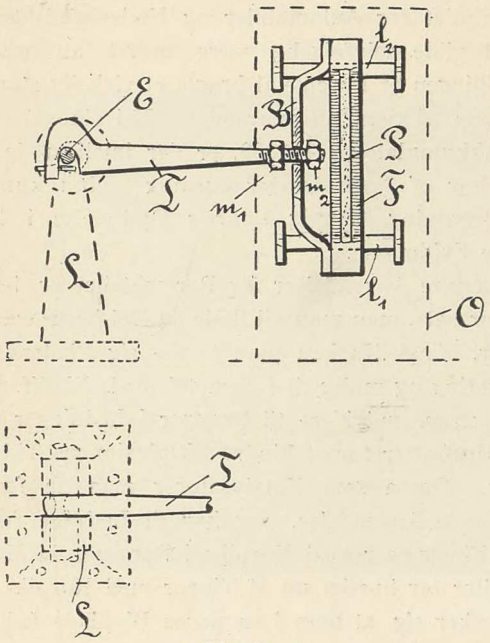


Fig. 8.

flyve ud trods Rystelsernes Heftighed. Indtil videre er derfor Metoden opgivet, skønt den vil medføre, at Ovnrummet bliver meget lille.

Om de med Akkumulatorplader af Poremetal opnaaede Forsøgsresultater paa Statsbanernes Centralværksted har Prof. *Rung* allerede berettet i »Ingeniøren«s Nr. 34. Jeg skylder Direktør *Floor* ved Statsbanerne og Værkmester *Harvig* ved nævnte Værksted Tak for megen Imødekommenhed ved disse Forsøg. Da det er Planté-

plader, der fremstilles, og ikke Plader med Fyldmasse, har de paa et Blyskelet et meget stort Areal belagt med en forholdsvis tynd, aktiv Masse, og kan efter de hidtil gjorte Forsøg at dømme bedre end Plader med Fyldmasse taale, at man sætter Strømstyrken op, hvilket er særlig vigtigt for Automobiler og Undervandsbaade.

Det vilde selvfølgelig være meget at ønske, om Fremstillingen af Poremetal bragte et virkelig stort Fremskridt paa Akkumulatoromraadet. Thi siden *Planté* opfandt Akkumulatoren i 1859, er der imellem de utallige Opfindelser af Forbedringer egentlig endnu kun een af støre Betydning, nemlig *Faure's* Opfindelse i 1882: at anvende Fyldmasse.

Af andre Anvendelser for Poremetaller er der endnu ingen forsøgte, men man vil finde en Del beskrevne i mine Patenter. Saaledes kan man tænke sig Pladerne brugte til Filtrering og mulig til Lejemetal med Olietilførsel gennem Porerne, endvidere til Propper i Ledninger for eksplosive Luftarter for at hindre Eksplosionens Tilbageslag, o. s. v. Ogsaa som Katalysatorer maa de formentlig kunne finde Anvendelse. Jeg har til Lodning fremstillet porøse Tinstænger med Harpiks i Porerne, da Harpiksen let smelter for hurtigt ud af Tinrør med Harpiks i. Hvis man tænker sig, at man i en porøs Blyplade fælder Sølv galvanisk og bagefter varmer, til Blyet smelter, og uddriver det ved Centrifugering, haves en porøs Sølvplade. En saadan vilde man formentlig kunne emaillere med forskellig farvet Emaille uden at inddele Overfladen i Felter. Alt dette og meget mere er dog Fremtidsmusik.

Der kan fremstilles porøse Plader af forskellig Porøsitet ved at variere Sammensætningen af den Legering, man gaar ud fra, Temperaturen, hvortil man varmer op, Omdrejningshastigheden m. m. Jo stærkere man f. Eks. opvarmer en Bly-Antimonplade, des mere Bly løser den smeltede, eutektiske Legering op.

Der er maaske dem, der mener, at det er underligt, at jeg først støber en Plade, og saa indlægger den i en Form til Centrifugering etc. og genopvarmer den til en vis Temperatur, i Stedet for at støbe den i Formen og centrifugere, naar under Afkølingen nævnte, visse Temperatur er naaet. Dette sidste har imidlertid i Praksis naturligvis den Vanskelighed, at det smeltede Metal, naar

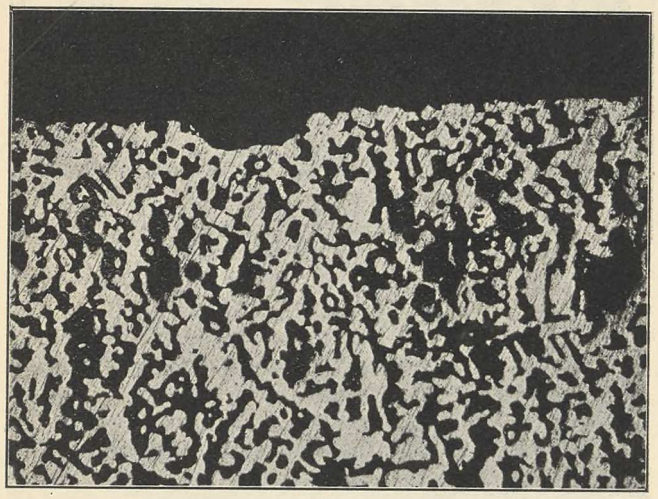


Fig. 9.

man hælder det i Formen, har Tendens til at tabe sin Vej gennem dennes Traadnet under det Vædsketryk, der hidrører fra Støbetappen.

Hvad der noget har ledet mig til Opfindelsen er dels, at jeg har set Draaber udpible af Bronceplader eller lignende ved Opvarmning, dels at afdøde Prof. *Behrens* i sin Tid har klemt eutektiske Legeringer ud af opvarmede Legeringer. Herved lukkede han imidlertid netop de Porer, som jeg faar ved de Metoder, som jeg anvender for at blive af med de eutektiske Legeringer.

M. *Henry Le Chatelier*, der allerede tidligere har ydet

mig Hjælp ved metalmikroskopiske Studier og i mange Aar vist mig et varmt Venskab, har været saa god at mi-

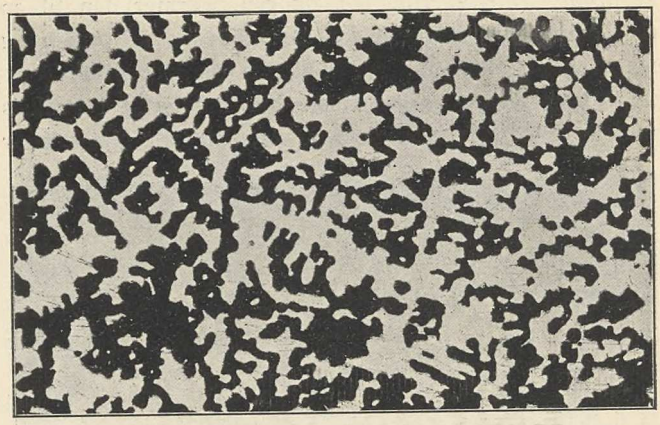


Fig. 10.

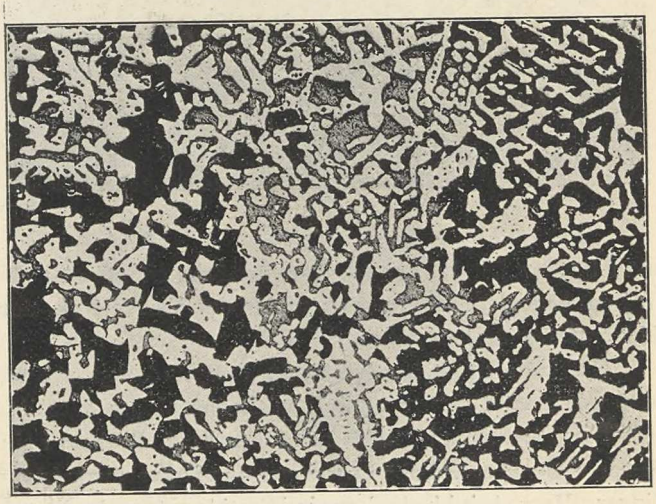


Fig. 11.

krofotografere — se Fig. 9 — et Stykke porøs Blyplade i c. 40 Gange Forstørrelse, samt — se Fig. 10 — et Stykke

porøs Tinplade og — se Fig. 11 — et Stykke porøs Antimonplade, af hvilket sidste ikke al den eutektiske Legering er udslynget, men ses graa. I Fig. 12 og 13 ses et Stykke Bly-Antimonplade med 94 pCt. Pb før og et andet Stykke efter den eutektiske Legerings Udslyngning. Disse Mikrofotografier, der er i 75 Ganges Forstørrelse, skyldes Statsprøveanstaltens dygtige Metallograf, Brandinspektør, cand. polyt. *R. Wiese*.

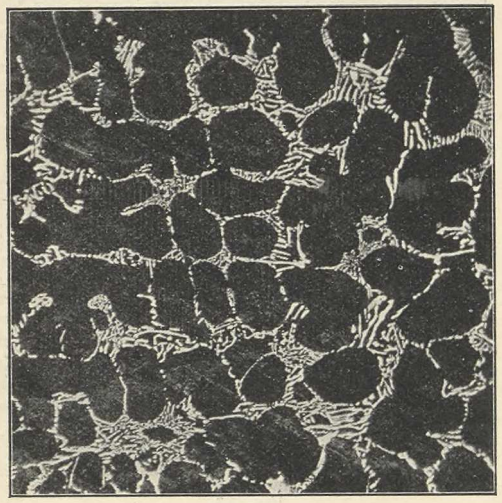


Fig. 12.

Den parallele Stribning paa Fig. 13 hidrører fra fine Hakker i den Mikrotomkniv, hvormed den fotograferede Prøve er løsskaaren fra den udslyngede Plade. At Hullerne i Fig. 13 er større end Arealerne af eutektisk Legering i Fig. 12 maa skyldes, at Udslyngningen er sket ved højere Temperatur end den eutektiske Legerings Smeltepunkt, saa at det yderste af Blyklumperne i Fig. 12 har været løst op i den smeltede, eutektiske Legering.

Der mangler endnu nøjagtige Undersøgelser over

Porernes Størrelse og Gennemtrængelighed for Vædsker og over de porøse Pladers Styrke mod Knusning og Træk. Dog skal det oplyses, at naar man lader Pladerne suge Vand, kan man blæse det meste Vand ud ved at holde Munden mod Pladens ene Side, og man kan fremstille Plader, hvori indtil det halve eller mere er Hulrum. Ved at antage 20 Huller paa hver mm, hvad der omtrent fandtes ved en af de mange mikroskopiske Undersøgelser, og

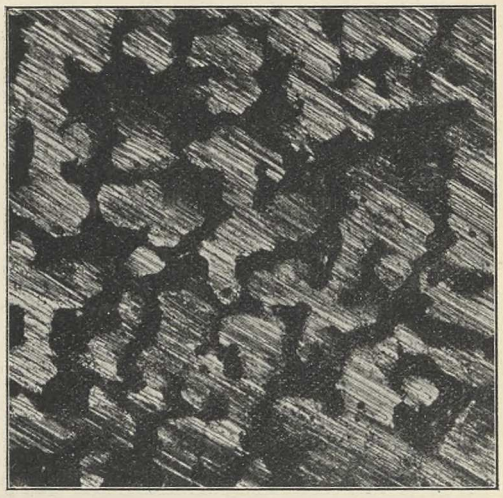


Fig. 13.

antage Hullerne for cirkulære og vinkelrette paa Pladen, vil der i en Plade paa 140 × 80 × 6 mm, hvoraf det halve er udslynget, være en Overflade, der er ca. 130 Gange saa stor som Pladens naturlige Overflade. Hidtil har man ved at forsyne en Blyplade til Akkumulatorbrug med Huller og Ribber ikke kunnet naa ud over en 8 Gange saa stor Overflade, naar den ikke skulde blive for svag.

Naar man tænker nærmere over Fremstillingsmaaden, er det jo ret vidunderligt, at der i Virkeligheden paa

Millioner af Steder pibler Draaber frem, som fra først af er usynlig smaa og skynder sig af Sted for at komme ud af Pladen, og samtidig vokser dels hver for sig, dels ved at slaa sig sammen med andre. Og vidunderligt er det jo ogsaa, at man paa faa Minutter kan lave Millioner af Huller, som ikke kan bores dels formedelst Antallet, dels fordi de er krumme, og endelig fordi der maatte et usynligt og derfor alt for svagt Bor til for at bore dem.

Jeg kan ikke afgive denne Beretning uden at anføre den betydelige Andel, som min Assistent, Hr. Konstruktør *Jac. Thorarensen* har haft i, at jeg i de snart 4 Aar, hvori jeg har eksperimenteret, er naaet saa vidt, som jeg er. Da min egen Tid er meget optaget, har han udført samtlige Eksperimenter, — i den sidste Tid med udmærket Hjælp af sin Broder, Maskinmester *Th. Thorarensen*—, og mange, sindrige Anordninger ved de benyttede, maskinelle Arrangementer skyldes ham. En mere samvittighedsfuld, dygtig og interesseret Assistance end disse to Herrers kan ingen have.

Jeg maa til Slut have Tilladelse til kort at gøre Rede for, hvorledes jeg er kommet ind paa metalmikroskopiske Undersøgelser ved den teknologiske Samling. Dette skete ved, at det første, jeg hørte om Metalmikroskopi, var et fortrinligt Foredrag af den udmærkede, franske Forsker *Osmond* paa den internationale Kongres for Materialundersøgelser i Stockholm 1897. Jeg erindrer, at jeg efter Hjemkomsten fra Stockholm bad Læreanstaltens daværende Direktør, Prof. *Julius Thomsen,* om Midler til Indkøb af et Mikroskop til disse Undersøgelser, og at han svarede, at Metalmikroskopi vist ikke kunde bruges til noget, men dog — som altid — opfyldte mit Ønske, idet han stillede nogle henstaaende Renter af Enkemadam *Diempkers* 2000 Kr. store Legat til min Raadighed. Det er saaledes *Osmond's* og Mdm. *Diempker's* Skyld, at jeg kom ind paa Metalmikroskopien.

Først Fremtiden vil vise, om hvad, jeg her har fundet paa, vil være af større teknisk Betydning, men helt urimeligt er det jo ikke, at der, naar der er saa megen Anvendelse for massive Metaller, da ogsaa kan ventes nogen Anvendelse for porøse Metaller. Hvad jeg derimod tror at turde sige er, at det i alt Fald har nogen videnskabelig Interesse, at man, efter i Tusinder af Aar at have kendt massive Metaller, nu pludselig ogsaa kan fremstille i store Mængder porøse Metaller, som man hidtil kun har kendt i ganske specielle Tilfælde i lille Maalestok, saaledes som Tilfældet er med Platinsvamp. Og af videnskabelig Interesse er det ogsaa, at der her er Tale om en Opfindelse, som den praktiske Mand overhovedet aldrig vilde kunne finde paa, da han mangler det dertil fornødne Kendskab til Legeringernes mikroskopiske Struktur.

En af vor Tids berømteste Kemikere, den oven omtalte Prof. ved Sorbonnen *Henry Le Chatelier*, har da ogsaa ment, at Opfindelsen var af tilstrækkelig videnskabelig Interesse, til at han paa min Anmodning straks med Fornøjelse gik ind paa at forelægge den i det franske Institut, idet han i Dag vilde forklare den i et Møde i »Académie des sciences«. Jeg tør maaske da haabe, at dette Selskabs ærede Medlemmer ikke vil finde det altfor uberettiget, naar jeg ved at holde dette Foredrag har tænkt, at mine Undersøgelser ogsaa her hjemme vilde finde Interesse i naturvidenskabelige Kredse.

Trykt hos J. Jørgensen & Co. (M. A. Hannover) København.

Særtryk af Fysisk Tidsskrift. XI. 3. Hefte.

Til Industriforeningen
ærbødigst
fra Forf.

Om Fremstilling af porøse Metaller.*)

Af

Prof. H. I. Hannover.

Blandt Legeringer maa særlig mærkes de saakaldte eutektiske Legeringer, som har den Egenskab at smelte ved en Temperatur, der er Minimum af de forskellige Temperaturer, hvorved de forskellige Legeringer af de samme Stoffer gaar over i fuldstændig smeltet Tilstand.

Man antog tidligere de eutektiske Legeringer for at være kemiske Forbindelser, idet man fandt, at deres Sammensætning lod sig udtrykke ved simple Multipla af Atomvægtene, men nyere Undersøgelser viste, at ved en nøjagtig Bestemmelse af Sammensætningen lod den sig i Almindelighed netop ikke udtrykke derved. Det var *F. Guthrie*, der i 1884[2]) ved en systematisk Undersøgelse først klargjorde Forholdet, der tidligere kun var kendt gennem spredte Iagttagelser og delvis urigtig opfattet. *Guthrie* undersøgte saavel Metallegeringer som Blandinger af Salte og ogsaa vandige Saltopløsninger, paapegede Analogier og viste, at den eutektiske Blanding ikke var nogen kemisk Forbindelse. Det var ogsaa ham, der indførte Benævnelsen eutektisk Blanding. Ved metalmikroskopiske Undersøgelser ses da ogsaa, at de eutektiske Legeringer er mekaniske Blandinger af de Metaller, hvoraf de bestaar.

I Fig. 1 er vist et saakaldt Størkningsdiagram for Legeringer af Bly og Antimon, idet Ordinaterne svarer til Størkningstemperaturerne for Legeringer, der er dannede af Bly og Antimon i Forhold, som er angivne under Figuren. Abscisserne er altsaa Procenter af Antimonindholdet. De to yderste Ordinater svarer til det rene Blys

*) Udtog af et Foredrag i Selskabet for Naturlærens Udbredelse d. 30. Oktober 1912, suppleret med nogle enkelte Oplysninger fra senere Tid om Fremstillingen af Akkumulatorer af porøst Metal. Ved Foredraget vistes forskellige Poremetaller og et Par Forsøg dermed.

**) *Guthrie:* On Eutexia, Philosophical Magazine 1884, vol. XVII, p. 462.

og det rene Antimons Størknings- eller Smeltetemperaturer, henholdsvis 328° og 630°.

Det vil ses, at Størkningsdiagrammet bestaar dels af to krumme Grene, dels af en med Abscisseaksen parallel, ret Linie gennem deres Skæringspunkt. Dette Punkt svarer til den eutektiske Legerings

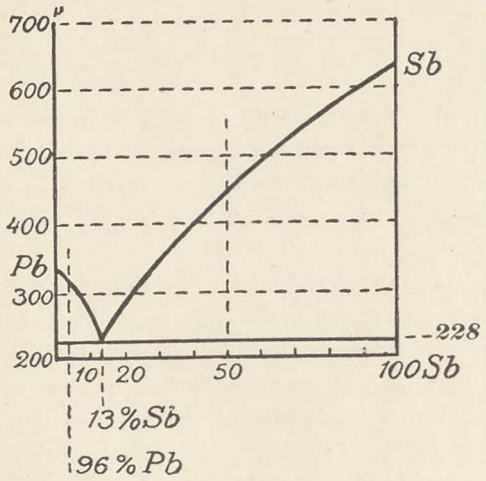


Fig. 1. Bly-Antimonlegeringernes Størkningsdiagram.

Størknings- eller Smeltepunkt, da det er det laveste Størkningspunkt for nogen af Legeringerne. Den eutektiske Legering ses at bestaa af 87 Dele Bly og 13 Dele Antimon. Naar den er størknet, viser den sig under Mikroskopet at bestaa af afvekslende Lameller af Bly og Antimon. Alle de andre Legeringer kan betragtes som bestaaende henholdsvis af Bly eller Antimon foruden af den eutektiske Legering. Ved Afkøling af en smeltet Legering med f. Eks. 50 pCt. Antimon begynder der ved Overgangen over Kurven at størkne Antimon paa mange Punkter i Vædsken, og dette fortsætter sig under den videre Afkøling, idet de dannede Klumper vokser, og nye opstaar, saa at Massen bliver mere og mere grødet. Ved Overgangen over den vandrette Gren, altsaa ved 228°, størkner hele Resten, der da netop har den eutektiske Legerings Sammensætning, og ved Størkningen deler den sig i fine Bly- og Antimonlameller. Er den smeltede Masse mere blyholdig end den eutektiske Legering, størk-

ner paa samme Maade efterhaanden først det overskydende Bly, før den eutektiske Legering størkner.

Hvis man nu f. Eks. har en Legering med 96 pCt. Bly, begynder der ved Størkningen af en udstøbt Plade paa en Mængde Steder ved Overgangen over Kurven at størkne Blykrystaller, der ved den videre Afkøling vokser, hvorved de efterhaanden naar hinanden og danner et sammenhængende Hele*), hvori den endnu smeltede Del befinder sig i Millioner af sammenhængende Kanaler imellem Blykrystallerne. Naar Temperaturen er naaet til 228°, størkner disse Kanaler pludselig som den eutektiske Legering. De indeholder den hele Antimonmængde, altsaa 4 pCt. Antimon. Dertil hører en Blymængde, der kan bestemmes af, at den eutektiske Legering indeholder $\frac{87}{13}$ Gange saa meget Bly som Antimon. Blymængden er altsaa $\frac{87.4}{13}$ pCt. $= \frac{348}{13} =$ ca. 27 pCt. Bly. Der er altsaa størknet $100 - (4 + 27) = 69$ pCt. Bly, før Kanalerne størknede. Som vist af *Charpy* stemmer den mikroskopiske Struktur ganske med de Oplysninger, som man faar af Størkningsdiagrammet.

Omvendt vil, naar en størknet Plade opvarmes, Kanalerne smelte først. Dette har jeg benyttet som Grundlag for min Opfindelse: Fremstillingen af porøse Metaller.

Jeg har nemlig tænkt mig, at hvis jeg, naar Kanalerne var bragt til Smeltning, ved Genopvarmning af en størknet Plade, kunde fjerne deres flydende Indhold fra Pladen, vilde jeg faa en porøs Blyplade eller Antimonplade, alt eftersom Blyindholdet var stort eller ej.

Det nærmeste forekom mig at være at søge at trykke de flydende Kanalers Indhold ud med en Vædske, og jeg brugte dertil Lampeolie. Arrangementet var det i Fig. 2 viste, hvor Pladen P var indstøbt i et Stykke Rørmuffe r, som forud var fortinnet indvendig, og Rørmuffen blev skruet paa Enden af Gasrøret g. Dette fyldtes med Olien og varmedes med en nedenunder stillet Bunsen-

*) Af forskellige Forskere, saaledes *Arnold*, *Heycock* og *Neville* samt *Rosenhain* er det undersøgt, hvorledes de enkelte Krystaller, idet de vokser, skyder Grene ud, der griber ind i Nabokrystallernes Grene og bringer Sammenhæng til Veje.

lampe, og det var nu Meningen, naar Pladen P var bleven tilstrækkelig varm, at skrue Proppen p ned og drive Olien ud. Proppen p sluttede imidlertid ikke tæt, naar man skruede den længere ned i den varme Muffe m. Her kom Tilfældet til Hjælp, idet det viste sig unødvendigt at skrue paa Proppen, da Olien nemlig ved at udvide sig i Varmen gav det fornødne Tryk til, at, naar den og dermed Pladen P var blevne tilstrækkelig varme, den eutektiske Lege-

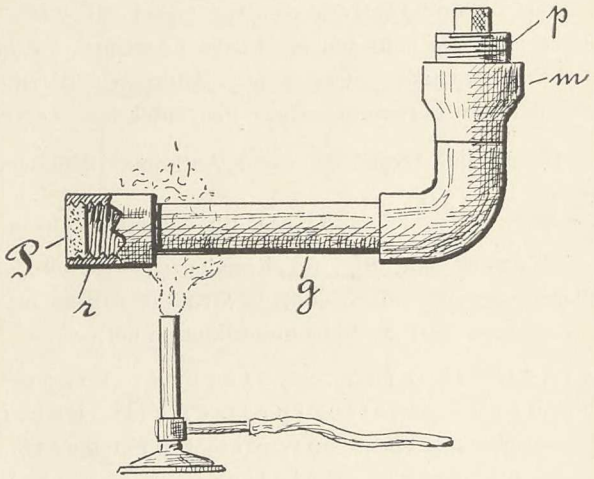


Fig. 2.

ring blev uddreven, hvilket viste sig ved, at der først piblede smaa Metaldraaber ud af Pladen og derefter Olie ud af den nu porøse Plade. Det første Forsøg foretoges paa den polytekniske Læreanstalt i København den 23. September 1908 med en Plade af 70 pCt. Sb og 30 pCt. Pb. Under Mikroskopet viste Pladen sig at være bleven gennemhullet af fine Kanaler. Ved Anbringelse af en Trykmaaler fandtes det nødvendige Tryk paa Olien til Uddrivningen at være 1 à 1½ Atm. med de forskellige Pladetykkelser, der anvendtes. Forsøget blev ogsaa gjort med andre Legeringer.

Medens man let kunde maale Trykket paa Olien, kunde man ved den viste Anordning ikke bestemme Pladens Temperatur. For at naa til baade at kunne regulere Trykket efter Ønske og bestemme Pladens Temperatur gik man over til at drive den eutektiske Lege-

ring ud med fortættet Kulsyre, idet man valgte en indifferent Luftart og ledede den til Røret g gennem en Reduktionsventil, og gik endvidere over til at varme Pladen P med smeltet Parafin, hvis Temperatur maaltes med Termometeret T, Fig. 3, medens S er en Skærm.

Ved den nye Opvarmningsanordning kunde man aflæse den

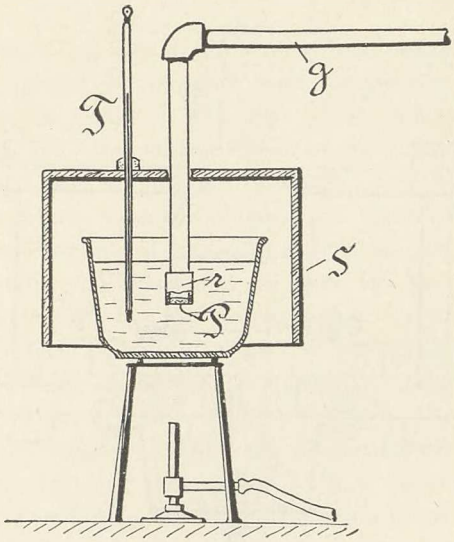


Fig. 3.

Temperatur, ved hvilken der begyndte at boble Kulsyre op gennem Parafinets Overflade.

Jeg haabede ogsaa ved denne Opvarmningsmetode at kunne opvarme Pladen mere ensformigt. Hvis eet Sted af Pladen bliver varmere end et andet, vil den eutektiske Legering først blive uddreven derfra, og man taber da Trykket, som skulde uddrive den eutektiske Legering fra andre Steder af Pladen .

Ved alle de nævnte Forsøg var der imidlertid den Ulempe, at den Rørmuffe, hvori Pladen P var faststøbt, var indvendig fortinnet for at faa Tæthed. Men herved dannedes der i Pladens Kant en letsmeltelig, ternær Legering, som blev porøs før den øvrige Plade, saa nogen nøjagtig Bestemmelse af, naar selve Bly-Antimonlegeringen blev porøs, kunde man ikke faa. Tillige afbrødes Forsøgene

ofte med, at selve Pladen blev trykket ud af Rørmuffen, ved at den nævnte, ternære Legering for tidlig blev blød.

For at afhjælpe den nævnte Ulempe foretoges en Række Forsøg med at spænde Forsøgspladen P fast mod Rørmuffens Ende — se Fig. 4 — og som Tætning bruge f. Eks. Skiver s af Asbest, mættet med Mønje. Paa Undersiden blev Pladens Midte støttet af

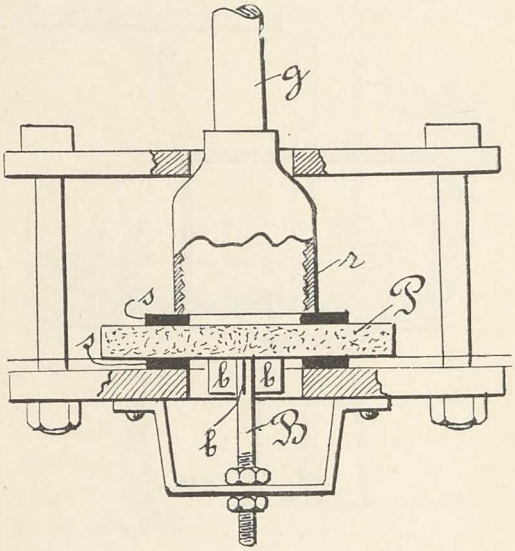


Fig. 4.

en Bolt B med 4 Vinger b. Det viste sig nu, at ved den Temperatur, hvorved man tidligere havde sat Kulsyretryk paa, sivede der Kulsyre ud ved Pakningen, og spændte man efter, gav Pladen, der allerede var blød, efter. Man forsøgte da kun at varme, indtil den eutektiske Legering netop var smeltet, men saa maatte man anvende saa stort et Tryk, at Pladen P blev sprængt, før man fik drevet den eutektiske Legering ud.

Jeg bestemte mig da til at gaa over til at søge at uddrive Kanalernes smeltede Indhold ved Centrifugering i et opvarmet Rum. 2 Plader blev lagt i hver sin Form, der med Arme var fæstede til en Aksel, som sattes i hurtig Rotation, og dér, hvor man ønskede, at den smeltede Masse skulde flyve ud af Formen, gjordes

dennes Væg af et Traadvæv, som udadtil støttedes af en Rist. Der forsøgtes dels at stille Pladerne efter Radius, dels efter Tangenten, dels i en Midtstilling, ɔ: under 45° med Radius. Disse Forsøg gjordes i Sommeren 1909 med en Bly-Vismutlegering. Senere gjordes der, da Vismut er saa dyrt, Forsøg med en Bly-Kadmiumlegering, idet man i begge Tilfælde kunde nøjes med ret lave Varmegrader, og der med det primitive Apparat vanskelig kunde tilvejebringes højere.

Tidligere havde jeg ikke tænkt paa at gøre nogen praktisk Anvendelse af de porøse Metalplader, men tænkte nærmest at fylde Hullerne med andre Stoffer, f. Eks. lade porøst Antimon suge smeltet Harpiks eller inddrive smeltet Tin i porøst Antimon for at tilvejebringe ganske nye Stoffer, der maaske senere kunde finde en eller anden Anvendelse, men ved Forsøgene i Sommeren 1909 havde jeg faaet det Maal for Øje at fremstille stærke, porøse Akkumulatorplader. Da Vismut og Kadmium dertil vilde blive for dyre, gik jeg over til at arbejde med Bly-Antimonlegeringer, og da teoretisk talt alt Antimon uddrives, men der praktisk talt bliver lidt tilbage, kan man netop faa Plader af et Antimonindhold, der ikke skader Kapaciteten nævneværdigt, men styrker Pladen noget.

Ved Centrifugeringen viste det sig imidlertid, at Pladerne blev fulde af Revner, som jeg paa mange Maader forsøgte at undgaa.

Jeg skal imidlertid ikke nærmere komme ind herpaa, da de for en væsentlig Del har vist sig at hidrøre fra de brugte Apparaters Ufuldkommenhed.

Om de med Akkumulatorplader af Poremetal opnaaede Forsøgsresultater paa Statsbanernes Centralværksted har Prof. *Rung* allerede berettet i »Ingeniøren«s Nr. 34 (1912). Jeg skylder Direktør *Floor* ved Statsbanerne og Værkmester *Hartvig* ved nævnte Værksted Tak for megen Imødekommenhed ved disse Forsøg. Da det er Plantéplader, der fremstilles, og ikke Plader med Fyldmasse, har de som nye et meget stort Areal belagt med en forholdsvis tynd, aktiv Masse, og kan efter de hidtil gjorde Forsøg at dømme bedre end Plader med Fyldmasse taale, at man sætter Strømstyrken op, hvilket er særlig vigtigt for Automobiler og Undervandsbaade.

Efter d. 1ste Juli d. A. er disse Forsøg fortsatte af et til Udnyttelse af Opfindelsen i Skandinavien og Rusland dannet Aktieselskab: *H. I. Hannover's Poremetal A/S.*, som har installeret en min-

dre Fabrik i et af de gamle Jærnbaneværksteder. Foreløbig er der kun fremstillet Akkumulatorplader til egne Forsøg, idet det er Hensigten ikke at bringe Akkumulatorer i Handelen eller overhovedet indrette Fabrikation i det større, før det bedst mulige Resultat er naaet. Hvad selve Fremstillingen af det porøse Metal angaar, er den tekniske Opgave saa vidt løst, at porøse Plader kan tilvirkes for samme Pris som andre Akkumulatorplader. Det har imidlertid formedelst den stærke Udvidelse, som Pladerne, naar de udelukkende er af porøst Bly, faar ved Brugen, og som tilsidst mindsker Sammenhængen for meget, vist sig nødvendigt at styrke dem med et Gitter eller lignende af massivt Bly. Herved gaar nødvendigvis noget af Letheden tabt. Hvis f. Eks. $^1/_3$ af Voluminet er massivt Bly, men de $^2/_3$ saa porøst Metal, at Porerne udgøre Halvdelen deraf, saa vil det massive Bly veje lige saa meget som det porøse, saa at Kapaciteten pr. kg Pladevægt gaar ned til det halve af, hvad man vilde erholde, naar hele Pladen var porøs. Til Trods herfor er det dog naaet, skøndt de anvendte Formeringer endnu er ret ufuldkomne, at fremstille med lige Vægt af massivt og porøst Bly i den positive Plade saa let en Akkumulator, at den giver 40 Watttimer pr. kg Metalvægt (ɔ: positiv Plade + negativ Plade + Tilledning). Dette er vel ikke mere, end hvad der hidtil er naaet ved eksisterende Akkumulatorer med højeste Kapacitet, men saadanne har saa ringe Holdbarhed, at næppe nogen Akkumulatorfabrik tør garantere ½ Aars Varighed. Nu kendes ganske vist ikke Holdbarheden for de nye Akkumulatorer, da de jo kun har været forsøgt i ganske kort Tid, men dels er der Grund til at haabe paa en større Holdbarhed, da der er saa meget massivt Bly i dem, dels tør det haabes, at der kan findes en bedre Formeringsmetode end den nu anvendte. Hvad Formeringen angaar, har den ny Fabrik nemlig kun forholdsvis ringe Erfaring, idet Formeringsmetoderne er de forskellige Akkumulatorfabrikers Hemmelighed. Endelig kan maaske Vægten af Gitteret sættes yderligere ned, hvor det spiller en væsentlig Rolle at faa Vægten lille, hvorved Kapaciteten jo vil stige, om end paa Bekostning af Holdbarheden.

De her omtalte Akkumulatorer er navnlig tænkt anvendte til Elektromobiler, thi til stationære Akkumulatorer og saadanne, der skulle tjene til Belysning af Jærnbanetog er Letheden mindre vigtig end en lang Holdbarhed. Ogsaa paa Fremstillingen af statio-

nære Akkumulatorer er der arbejdet. Men her, hvor der kræves en Varighed af adskillige Aar, er det naturligvis endnu ganske umuligt at give blot nogenlunde sikre Data.

Det vilde selvfølgelig være meget at ønske, om Fremstillingen af Poremetal bragte et virkelig stort Fremskridt paa Akkumulatorområdet. Thi siden *Planté* opfandt Akkumulatoren i 1859, er der imellem de utallige Opfindelser af Forbedringer egentlig kun een af

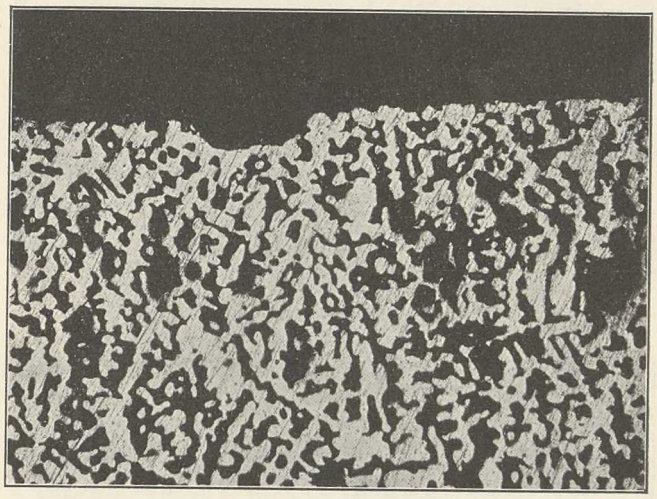


Fig. 5.

større Betydning, nemlig *Faure's* Opfindelse i 1882: at anvende Fyldmasse.

Af andre Anvendelser for Poremetaller er der forsøgt forskellige, og man vil finde en Del beskrevne i mine Patenter. Saaledes kan man tænke sig Pladerne brugte til Filtrering og mulig til Lejemetal med Olietilførsel gennem Porerne, endvidere til Propper i Ledninger for eksplosive Luftarter for at hindre Eksplosionens Tilbageslag, o. s. v. Ogsaa som Katalysatorer maa de formentlig kunne finde Anvendelse. Jeg har til Lodning fremstillet porøse Tinstænger med Harpiks i Porerne, da Harpiksen let smelter for hurtigt ud af Tinrør med Harpiks i. Hvis man tænker sig, at man i en porøs Blyplade fælder Sølv galvanisk og bagefter varmer, til Blyet smelter, og uddriver det ved Centrifugering, haves en porøs Sølv-

plade. En saadan vilde man formentlig kunne emaillere med forskellig farvet Emaille uden at inddele Overfladen i Felter. Alt dette og meget mere er dog Fremtidsmusik.

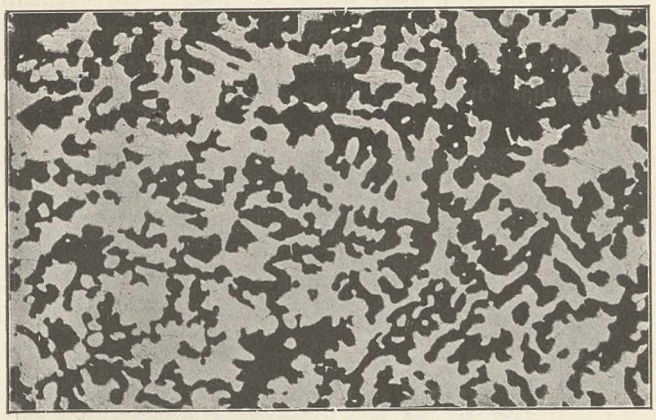


Fig. 6.

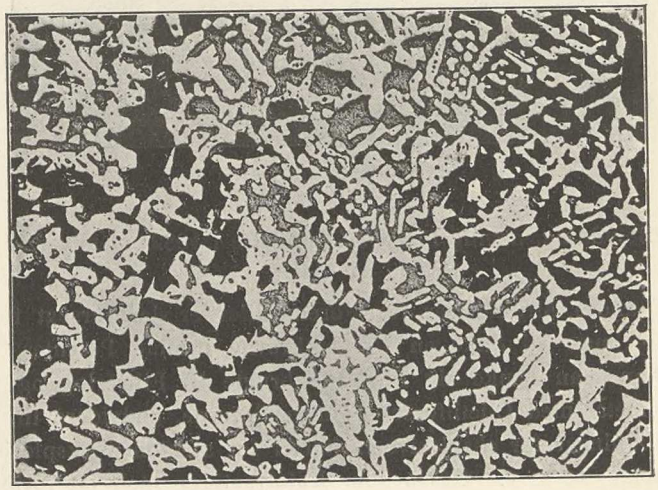


Fig. 7.

Der kan fremstilles porøse Plader af forskellig Porøsitet ved at variere Sammensætningen af den Legering, man gaar ud fra, Temperaturen, hvortil man varmer op, Omdrejningshastigheden m. m.

Jo stærkere man f. Eks. opvarmer en Bly-Antimonplade, des mere Bly løser den smeltede, eutektiske Legering op.

Der er maaske dem, der mener, at det er underligt, at jeg først støber en Plade, og saa indlægger den i en Form til Centrifugering etc. og genopvarmer den til en vis Temperatur, i Stedet for at støbe den i Formen og centrifugere, naar under Afkølingen nævnte, visse Temperatur er naaet. Dette sidste har imidlertid i Praksis natur-

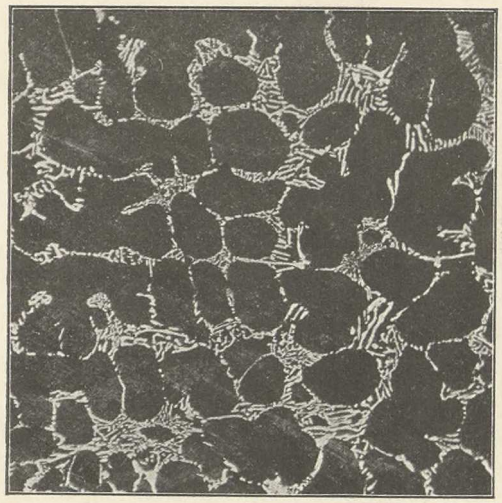


Fig. 8.

ligvis den Vanskelighed, at det smeltede Metal, naar man hælder det i Formen, har Tendens til at løbe sin Vej gennem dennes Traadnet under det Vædsketryk, der hidrører fra Støbetappen.

Hvad der noget har ledet mig til Opfindelsen er dels, at jeg har set Draaber udpible af Bronceplader eller lignende ved Opvarmning, dels at afdøde Prof. *Behrens* i sin Tid har klemt eutektiske Legeringer ud af opvarmede Legeringer. Herved lukkede han imidlertid netop de Porer, som jeg faar ved de Metoder, som jeg anvender for at blive af med de eutektiske Legeringer.

M. *Henry Le Chatelier,* der allerede tidligere har ydet mig Hjælp ved metalmikroskopiske Studier og i mange Aar vist mig et varmt Venskab, har været saa god at mikrofotografere — se Fig. 5 — et Stykke porøs Blyplade i c. 40 Gange Forstørrelse, samt — se Fig. 6

— et Stykke porøs Tinplade og — se Fig. 7 — et Stykke porøs Antimonplade, af hvilket sidste ikke al den eutektiske Legering er udslynget, men ses graa. I Fig. 8 og 9 ses et Stykke Bly-Antimonplade med 94 pCt. Pb før og et andet Stykke efter den eutektiske Legerings Udslyngning. Disse Mikrofotografier, der er i 75 Ganges Forstørrelser, skyldes Statsprøveanstaltens dygtige Metallograf, Brandinspektør, cand. polyt. *R. Wiese.*

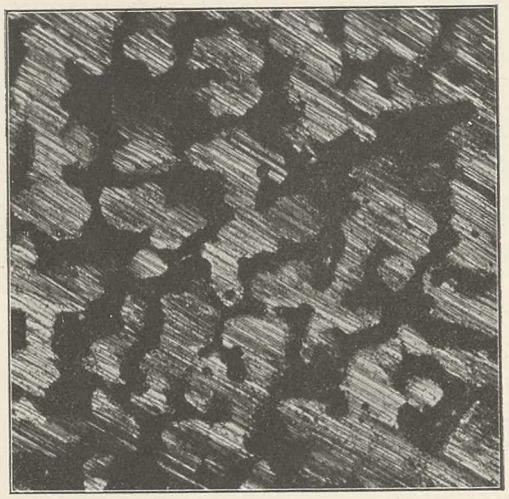


Fig. 9.

Den parallele Stribning paa Fig. 9 hidrører fra fine Hakker i den Mikrotomkniv, hvormed den fotograferede Prøve er løsskaaren fra den udslyngede Plade. At Hullerne i Fig. 9 er større end Arealerne af eutektisk Legering i Fig. 8 maa skyldes, at Udslyngningen er sket ved højere Temperatur end den eutektiske Legerings Smeltepunkt, saa at det yderste af Blyklumperne i Fig. 8 har været løst op i den smeltede, eutektiske Legering.

Der mangler endnu nøjagtige Undersøgelser over Porernes Størrelse og Gennemtrængelighed for Vædsker og over de porøse Pladers Styrke mod Knusning og Træk. Dog skal det oplyses, at naar man lader Pladerne suge Vand, kan man blæse det meste Vand ud ved at holde Munden mod Pladens ene Side, og man kan fremstille Plader, hvori indtil det halve eller mere er Hulrum. Ved at antage

20 Huller paa hver mm^2, hvad der omtrent fandtes ved en af de mange mikroskopiske Undersøgelser, og antage Hullerne for cirkulære og vinkelrette paa Pladen, vil der i en Plade paa 140 × 80 × 6 mm, hvoraf det halve er udslynget, være en Overflade, der er ca. 130 Gange saa stor som Pladens naturlige Overflade. Hidtil har man ved at forsyne en Blyplade til Akkumulatorbrug med Huller og Ribber ikke kunnet naa ud over en 8 Gange saa stor Overflade, naar den ikke skulde blive for svag.

Naar man tænker nærmere over Fremstillingsmaaden, er det jo ret vidunderligt, at der i Virkeligheden paa Millioner af Steder pibler Draaber frem, som fra først af er usynlig smaa og skynder sig af Sted for at komme ud af Pladen, og samtidig vokser dels hver for sig, dels ved at slaa sig sammen med andre. Og vidunderligt er det jo ogsaa, at man paa faa Minutter kan lave Millioner af Huller, som ikke kan bores dels formedelst Antallet, dels fordi de er krumme, og endelig fordi der maatte et usynligt og derfor alt for svagt Bor til for at bore dem.

Jeg kan ikke afgive denne Beretning uden at anføre den betydelige Andel, som min tidligere Assistent, Hr. Konstruktør *Jac. Thorarensen,* der nu er Driftsbestyrer ved det ny Aktieselskab, har haft i, at jeg i de 4 Aar, hvori jeg har eksperimenteret, er naaet saa vidt, som jeg er. Da min egen Tid er meget optaget, har han udført samtlige Eksperimenter, — i den sidste Tid med udmærket Hjælp af sin Broder, Maskinmester *Th. Thorarensen* —, og mange, sindrige Anordninger ved de benyttede, maskinelle Arrangementer skyldes ham. En mere samvittighedsfuld, dygtig og interesseret Assistance end disse to Herrers kan ingen have.

Jeg maa til Slut have Tilladelse til kort at gøre Rede for, hvorledes jeg er kommet ind paa metalmikroskopiske Undersøgelser ved den teknologiske Samling. Dette skete ved, at det første, jeg hørte om Metalmikroskopi, var et fortrinligt Foredrag af den udmærkede, franske Forsker *Osmond* paa den internationale Kongres for Materialundersøgelser i Stockholm 1897. Jeg erindrer, at jeg efter Hjemkomsten fra Stockholm bad Læreanstaltens daværende Direktør, Prof. Julius Thomsen, om Midler til Indkøb af et Mikroskop til disse Undersøgelser, og at han svarede, at Metalmikroskopi vist ikke kunde bruges til noget, men dog — som altid — opfyldte mit Ønske, idet han stillede nogle henstaaende Renter af Enkemadam Diempkers

2000 Kr. store Legat til min Raadighed. Det er saaledes Osmond's og Mdm. Diempker's Skyld, at jeg kom ind paa Metalmikroskopien.

Først Fremtiden vil vise, om hvad, jeg her har fundet paa, vil være af større teknisk Betydning, men helt urimeligt er det jo ikke, at der, naar der er saa megen Anvendelse for massive Metaller, da ogsaa kan ventes nogen Anvendelse for porøse Metaller. Hvad jeg derimod tror at turde sige er, at det i alt Fald har nogen videnskabelig Interesse, at man, efter i Tusinder af Aar at have kendt massive Metaller, nu pludselig ogsaa kan fremstille i store Mængder porøse Metaller, som man hidtil kun har kendt i ganske specielle Tilfælde i lille Maalestok, saaledes som Tilfældet er med Platinsvamp. Og af videnskabelig Interesse er det ogsaa, at der her er Tale om en Opfindelse, som den praktiske Mand overhovedet aldrig vilde kunne finde paa, da han mangler det dertil fornødne Kendskab til Legeringernes mikroskopiske Struktur.

En af vor Tids berømteste Kemikere, den oven omtalte Prof. ved Sorbonnen *Henry Le Chatelier*, har da ogsaa ment, at Opfindelsen var af tilstrækkelig videnskabelig Interesse, til at han paa min Anmodning straks med Fornøjelse gik ind paa at forelægge den i det franske Institut, hvilket han gjorde i et Møde i »Académie des sciences« d. 10. Juni, — samme Dag, som jeg holdt Foredrag derom i Danmarks naturvidenskabelige Samfund.

117

Ueber die Herstellung poröser Metalle.

Von

Prof. H. I. Hannover,
Direktor der kgl. techn. Hochschule in Kopenhagen.

Separatabdruck aus „Centralblatt der Hütten und Walzwerke“.
XVI. Jahrgang. 1912. No. 19.

Die Intrichsforeningen
anbefiler
Fr. Foss

Ueber die Herstellung poröser Metalle.

Von Prof. H. I. Hannover, Direktor der kgl. techn. Hochschule, Kopenhagen.

Unter den Legierungen sind besonders die sogenannten eutektischen Legierungen zu beachten, die die Eigenschaft besitzen, bei einer Temperatur zu schmelzen, die das Minimum der verschiedenen Temperaturen bildet, bei welchen die verschiedenen Legierungen der nämlichen Stoffe in vollständig geschmolzenen Zustand übergehen.

Man nahm früher an, daß die eutektischen Legierungen chemische Verbindungen seien, da sich ihre Zusammensetzung durch einfache Multipla der Atomgewichte ausdrücken ließ, aber neuere Untersuchungen zeigten, daß bei einer genauen Bestimmung der Zusammensetzung dieselbe sich im allgemeinen nicht genau dadurch ausdrücken ließ. F. Guthrie[1]) stellte im Jahre 1884 bei einer systematischen Untersuchung zuerst den Sachverhalt klar, der früher nur durch zerstreute Beobachtungen und teilweise unrichtige Auffassung bekannt war. Guthrie untersuchte sowohl Metallegierungen, wie Mischungen von Salzen und auch wässerige Salzauflösungen, wies auf Analogien hin und zeigte, daß die eutektische Mischung keinerlei chemische Verbindung sei. Guthrie war es auch, der die Bezeichnung eutektische Mischung einführte. Bei metallmikroskopischen Untersuchungen sieht man auch, daß die eutektischen Legierungen mechanische Mischungen der Metalle sind, aus denen sie bestehen.

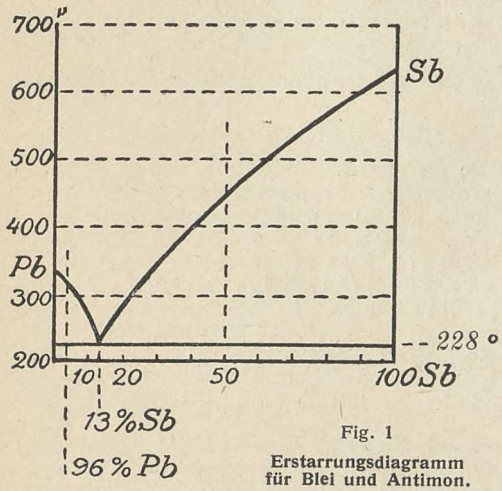


Fig. 1
Erstarrungsdiagramm für Blei und Antimon.

Fig. 1 stellt ein sogenanntes Erstarrungsdiagramm für Legierungen von Blei und Antimon dar, in dem die Ordinaten den Erstarrungstemperaturen von Legierungen entsprechen, die aus Blei und Antimon in den Verhältnissen gebildet sind, die unter der Figur angegeben sind. Die Abzissen geben also die Prozente des Antimongehaltes an. Die zwei äußersten Ordinaten entsprechen den Erstarrungs- oder Schmelztemperaturen des reinen Bleis und des reinen Antimons, nämlich 328° bezw. 630°.

[1]) Guthrie: On Eutexia, Philosophical Magazine 1884, Band XVII, S. 462.

Man sieht, daß das Erstarrungsdiagramm einesteils aus zwei krummen Zweigen, andernteils aus einer mit der Abzissenachse parallel laufenden, geraden Linie durch deren Schnittpunkt besteht. Dieser Punkt entspricht dem Erstarrungs- oder Schmelzpunkt der eutektischen Legierung, da es der niedrigste Schmelzpunkt für die Legierungen ist. Die eutektische Legierung besteht, wie man sieht, aus 87 Teilen Blei und 13 Teilen Antimon. Wenn dieselbe erstarrt ist, sieht man durch das Mikroskop, daß sie aus abwechselnden Lamellen von Blei und Antimon besteht. Alle die anderen Legierungen können als aus Blei, beziehentlich Antimon neben der eutektischen Legierung bestehend, angesehen werden. Bei der Abkühlung einer geschmolzenen Legierung mit z. B. 50 % Antimon beginnt beim Ueberschreiten der Kurve das Antimon an vielen Punkten in der Flüssigkeit zu erstarren und dies setzt sich unter der weiteren Abkühlung fort, indem die gebildeten Klumpen wachsen und neue entstehen, so daß die Masse mehr und mehr breiartig wird. Beim Ueberschreiten des wagerechten Zweiges, also bei 228°, erstarrt der ganze Rest, welcher da gerade die Zusammensetzung der eutektischen Legierung hat und beim Erstarren teilt derselbe sich in feine Blei- und Antimon-Lamellen. Ist die geschmolzene Masse bleihaltiger als die eutektische Legierung, erstarrt in gleicher Weise allmählich erst das überschüssige Blei, bevor die eutektische Legierung erstarrt.

Bei einer Legierung mit 96 % Blei erstarren an einer Menge Stellen beim Durchlaufen der Temperaturkurve Bleikristalle, die bei der weiteren Abkühlung wachsen, wobei sie sich allmählich einander nähern und ein zusammenhängendes Ganze[1]) bilden, in welchem sich das noch im geschmolzenen Zustand befindliche Metall in Millionen zusammenhängender Kanäle zwischen den Bleikristallen befindet. Wenn sich die Temperatur 228° nähert, erstarren diese Kanäle plötzlich wie die eutektische Legierung. Dieselbe enthält die gesamte Antimonmenge, also 4 % Antimon. Hierzu gehört eine Bleimenge, die dadurch bestimmt werden kann, daß die eutektische Legierung $\frac{87}{13}$ mal so viel Blei wie Antimon enthält. Die Bleimenge ist also $\frac{87 \cdot 4}{13}\,\% = \frac{348}{13}$ ca. 27 % Blei. Es sind also $100 - (4 + 27) = 69\,\%$ Blei erstarrt, bevor die Kanäle erstarrten. Wie von Charpy nachgewiesen wurde, stimmt die mikroskopische Struktur durchaus mit den Aufklärungen überein, die man durch das Erstarrungsdiagramm erhält.

Umgekehrt werden, wenn eine erstarrte Platte erwärmt wird, die Kanäle zuerst schmelzen. Dies habe ich als Grundlage für meine Erfindung: „Herstellung poröser Metalle“ benutzt.

Ich bin davon ausgegangen, daß ich, nach der Wiedererwärmung einer erstarrten Platte und nach dem Erschmelzen der Kanäle, ihren flüssigen Inhalt von der Platte entfernen könnte. Hierbei würde ich poröse Bleiplatte oder Antimonplatte erhalten, je nachdem der Bleigehalt groß war oder nicht.

Das nächstliegende schien mir zu sein, zu versuchen, den flüssigen Inhalt der Kanäle durch eine Flüssigkeit herauszudrücken und ich verwandte hierzu Lampenöl. Das Arrangement ist in Fig. 2 angegeben, die Platte P wird in ein Stück Rohrmuffe r eingegossen, das vorher inwendig verzinnt war. Die Rohrmuffe wurde auf das Ende des Gasrohres g festgeschraubt. Dieses wurde mit Oel gefüllt und durch einen darunter gestellten Bunsenbrenner erwärmt und es war nun beabsichtigt, nachdem die Platte P hinreichend warm geworden war, den Pfropfen p niederzuschrauben und das Oel auszutreiben.

---

[1]) Von verschiedenen Forschern, wie Arnold, Heycock und Neville sowie Rosenhain wurde untersucht, wie die einzelnen Kristalle, indem sie wachsen, Zweige ausstrecken, die in die Zweige der Nachbarkristalle eingreifen und den Zusammenhang zustande bringen.

Der Pfropfen p schloß indessen nicht dicht, wenn man denselben weiter in den warmen Muff m hineinschraubte. Hier kam der Zufall zu Hilfe, da es sich als unnötig erwies, den Pfropfen zu schrauben, da das Oel nämlich beim Ausdehnen in der Wärme, den notwendigen Druck lieferte, so daß, nachdem die Platte P hinreichend warm war, die eutektische Legierung ausgetrieben wurde, was sich dadurch bemerkbar machte, daß zuerst kleine Metalltropfen aus der Platte herausquollen und darauf Oel aus der nun porösen Platte. Der erste Versuch wurde in der kgl. technischen Hochschule in Kopenhagen am 23. September 1908 mit einer Platte von 70 % Sb und 30 % Pb vorgenommen. Unter dem Mikroskop erwies sich die Platte als von feinen Kanälen durchhöhlt. Durch Anbringung eines Druckmessers wurde gefunden, daß der für die Austreibung notwendige Druck des Oeles 1 bis $1^1/_2$ Atm. bei den verschiedenen Plattendicken, die angewandt wurden, sein mußte. Der Versuch wurde auch mit anderen Legierungen gemacht.

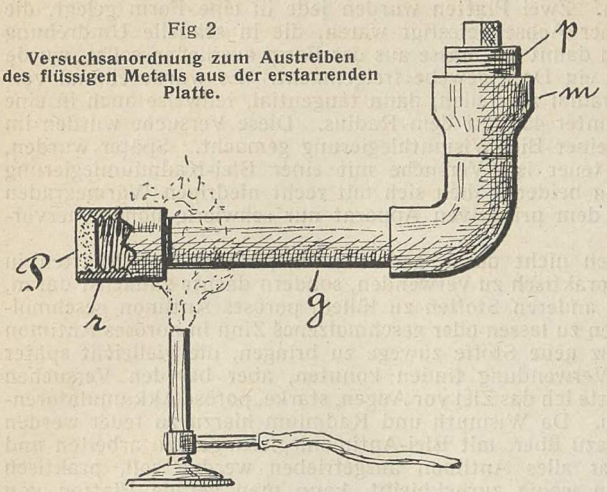


Fig 2

Versuchsanordnung zum Austreiben des flüssigen Metalls aus der erstarrenden Platte.

Während man den Druck durch das Oel leicht messen konnte, konnte man bei der betreffenden Anordnung nicht die Temperatur der Platte bestimmen. Um sowohl den Druck nach Wunsch regulieren und die Temperatur der Platte bestimmen zu können, ging man dazu über, die eutektische Legierung mit verdichteter Kohlensäure auszutreiben, man wählte mit Absicht eine indifferente Gasart und leitete dieselbe durch das Rohr g der Figur durch ein Reduktionsventil und entschloß sich ferner, die Platte P mit geschmolzenem Paraffin zu erwärmen, dessen Temperatur mit dem Thermometer gemessen wurde.

Bei der neuen Erwärmungsanordnung konnte man die Temperatur ablesen, bei welcher Kohlensäure anfing durch die Oberfläche des Paraffins in Blasen aufzusteigen.

Ich hoffte auch, bei dieser Erwärmungsweise die Platte gleichmäßiger zu erwärmen. Wenn nämlich eine Stelle der Platte wärmer als eine andere wird, wird die eutektische Legierung zuerst aus dieser ausgetrieben und dann sinkt der Druck, der die eutektische Legierung von anderen Stellen der Platte austreiben sollte.

Nachteilig war, daß die Rohrmuffe für die Platte P inwendig verzinnt war, um einen dichten Abschluß zu erreichen. Denn hierdurch hatte sich an den Kanten der Platte eine leicht schmelzende ternäre Legierung gebildet, die früher als die Platte selbst porös wurde, so daß man keine genaue Bestimmung darüber erhalten konnte, wenn die Blei-Antimonlegierung porös wurde. Dabei wurden die Versuche oft dadurch abgebrochen, daß die betreffende Platte aus der Rohrmuffe herausgedrückt wurde, dadurch, daß die erwähnte ternäre Legierung zu zeitig weich wurde.

Ich entschloß mich dann dazu, zu versuchen, den geschmolzenen Inhalt der Kanäle durch Zentrifugierung in einem erwärmten Raum auszutreiben. Zwei Platten wurden jede in eine Form gelegt, die mit Armen auf einer Achse befestigt waren, die in schnelle Umdrehung versetzt wurde, und damit die Masse aus der Form ausfließen sollte, wurde ihr ein Weg durch ein Drahtgewebe freigemacht. Es wurde einmal versucht, die Platten radial zu stellen, dann tangential, teilweise auch in eine Mittelstellung; ɔ : unter 45° mit dem Radius. Diese Versuche wurden im Sommer 1909 mit einer Blei-Wismuthlegierung gemacht. Später wurden, da Wismuth sehr teuer ist, Versuche mit einer Blei-Kadmiumlegierung gemacht, da man in beiden Fällen sich mit recht niedrigen Wärmegraden begnügen und mit dem primitiven Apparat nur schwierig höhere hervorbringen konnte.

Zuerst hatte ich nicht daran gedacht, die porösen Metallplatten in irgend einer Weise praktisch zu verwenden, sondern dachte zunächst daran, die Höhlungen mit anderen Stoffen zu füllen, poröses Antimon geschmolzenes Harz einsaugen zu lassen oder geschmolzenes Zinn in poröses Antimon zu treiben, um ganz neue Stoffe zuwege zu bringen, die vielleicht später eine oder andere Verwendung finden konnten, aber bei den Versuchen im Sommer 1909 hatte ich das Ziel vor Augen, starke, poröse Akkumulatorenplatten zu erzeugen. Da Wismuth und Kadmium hierzu zu teuer werden würden, ging ich dazu über, mit Blei-Antimonlegierungen zu arbeiten und da theoretisch zwar alles Antimon ausgetrieben werden soll, praktisch genommen aber ein wenig zurückbleibt, kann man gerade Platten von einem Antimongehalt erhalten, der der Kapazität nicht nennenswert schadet, aber die Platte etwas stärkt.

Bei der Zentrifugierung zeigte es sich indessen, daß die Platten voll von Rissen wurde, von denen ich erst glaubte, daß sie davon herrührten, daß zu viel Material fortfloß; es zeigte sich aber später, daß sie von Spannungen in der Platte herrührten, die unebenen Kanten der Risse verliefen nach einer Richtung, wie wenn die Platte entzwei gezogen würde.

Ich dachte, daß die Komponenten der in Fig. 3 gezeigten Zentrifugalkräfte die Platte zerbrächen, aber die Lage der Risse schien im übrigen nicht darauf hinzudeuten. Ich versuchte über die Rißbildung hinwegzukommen, teils durch verschiedene Einlagen stärkender Gitter in die

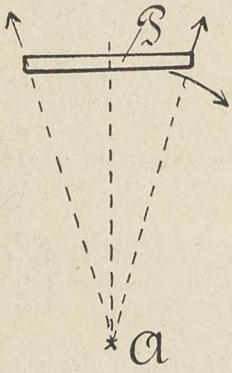


Fig. 3

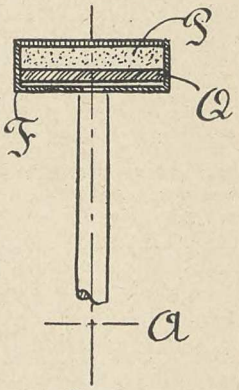


Fig. 4

Schematische Anordnung.

Platte, teils indem ich eine hinter der Platte liegende schwere Platte Q durch ihre Zentrifugalkraft die Platte festklemmen ließ — siehe Fig. 4 — teils endlich durch eine Einrichtung, bei der sich die Seiten der Form F nachspannen ließen. A ist die Achse.

Als ich ein Patent auf das Verfahren nachsuchen wollte, mußte ich viel darüber nachdenken, ob das Austreiben der eutektischen Legierung nicht durch andere Mittel als den Ueberdruck einer Flüssigkeit oder mittels Zentrifugierung erfolgen könne und kam hierbei unter anderem auf die Entfernung mittels Erschütterungen. Es zeigte sich auch, daß bei sehr heftigen Erschütterungen durch Aufstoßen die eutektische Legierung aus der Platte floß, aber nur dadurch, daß man dieselbe so warm machte, daß sie nahe daran war, ganz zu schmelzen, konnte man die Platte durch und durch porös erhalten. Sonst glückte es nicht, die Mitte der Platte porös zu bekommen, weil Teile der eutektischen Legierung trotz der Heftigkeit der Schüttelung nicht zum Ausfließen zu bringen waren. Bis auf weiteres ist deshalb die Methode aufgegeben, obgleich sie mit sich bringt, daß der Ofenraum sehr klein wird.

Was die mit Akkumulatorenplatten aus Porenmetall erzielten Versuchsresultate anbetrifft, so sind dieselben in den Werkstätten der Königlich dänischen Staatseisenbahnen ausgeführt worden. Dortselbst werden Plantéplatten hergestellt, keine Platten mit Füllmasse. Dieselben besitzen auf einem Bleiskelett eine verhältnismäßig dünne, aktive Masse. Nach den bisher gemachten Versuchen zu urteilen, gestatten sie besser als Füllplatten, die Stromstärke heraufzusetzen, was besonders wichtig für Automobile und Unterwasserboote ist.

Es wäre selbstverständlich stark zu wünschen, daß die Herstellung von Porenmetall einen wirklich großen Fortschritt auf dem Akkumulatorengebiete mit sich brächte. Denn seit Planté den Akkumulator im Jahre 1859 erfand, ist unter den unzähligen Erfindungen von Verbesserungen eigentlich nur eine von größerer Bedeutung, nämlich Faures Erfindung im Jahre 1882, Füllmasse anzuwenden.

Von anderen Anwendungen von Porenmetallen ist noch keins versucht, aber man wird ein Teil davon in meinen Patenten beschrieben finden. So kann man sich die Platten zur Filtrierung verwendet denken oder als Lagermetall mit Oelzuführung durch die Poren, ferner als Pfropfen in Leitungen für explosive Gasarten, um den Rückschlag der Explosion zu hindern usw. Auch als Katalysatoren werden sie wahrscheinlich Verwendung finden können. Ich habe zum Löten poröse Zinnstangen mit Harz in den Poren hergestellt, da das Harz leicht zu schnell aus Zinnröhren mit Harz darin herausschmilzt. Denkt man sich, daß man in eine poröse Bleiplatte Silber galvanisch ausfüllt und dann erwärmt, bis das Blei schmilzt und dasselbe durch Zentrifugierung austreibt, so erhält man eine poröse Silberplatte. Eine solche würde man wahrscheinlich mit verschieden gefärbter Emaille emaillieren können, ohne die Oberfläche in Felder einzuteilen. Alles dieses ist jedoch mehr oder weniger Zukunftsmusik.

Es können poröse Platten von verschiedener Porösität hergestellt werden, indem man die Zusammensetzung der Legierung verändert, von welcher man ausgeht, die Temperatur, bis zu welcher man erwärmt, die Umdrehungsgeschwindigkeit usw. Je stärker man z. B. eine Blei-Antimonplatte erwärmt, desto mehr Blei löst die geschmolzene, eutektische Legierung auf.

Vielleicht halten es einige für verwunderlich, daß ich zuerst eine Platte gieße und dieselbe in eine Form zur Zentrifugierung einlege etc., und dieselbe bis zu einer gewissen Temperatur wieder erwärme, anstatt die Platte in der Form zu gießen und zu zentrifugieren, wenn unter der Abkühlung die erwähnte gewisse Temperatur erreicht ist. Das letztere hat natürlich in der Praxis die Schwierigkeit, daß das geschmolzene Metall, wenn man es in die Form gießt, die Tendenz hat, durch das Drahtnetz derselben seinen Weg zu nehmen, unter dem Flüssigkeitsdruck, der vom Gußzapfen herkommt.

Das was mich zu der Erfindung geleitet hat, ist einesteils, daß ich Tropfen aus Bronzeplatten oder dergleichen bei Erwärmung habe aussickern sehen, andernteils, daß der verstorbene Prof. Behrens seinerzeit eutektische Legierungen aus erwärmten Legierungen ausgepreßt hat.

Hierbei schloß er indessen gerade die Poren, die ich bei den Methoden erhalte, die ich anwende, um die eutektischen Legierungen zu entfernen.

Prof. Henry Le Chatelier, der bereits früher mir Hilfe bei metallmikroskopischen Studien geleistet, und der am 10. Juni dem französischen

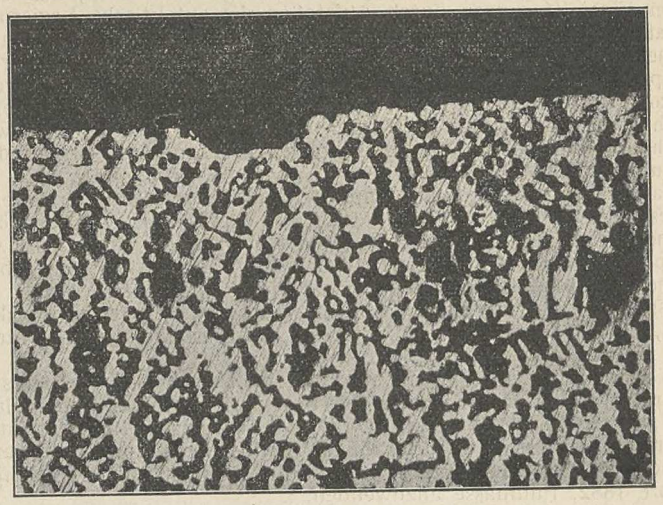


Fig. 5
40 fache Vergrößerung einer porösen Bleiplatte.

Institute meine Erfindung vorgelegt hat, war so gütig, ein Stück poröser Bleiplatte — siehe Fig. 5 — in zirka vierzigfacher Vergrößerung zu mikrophotographieren, sowie — siehe Fig. 6 — ein Stück poröser Zinnplatte

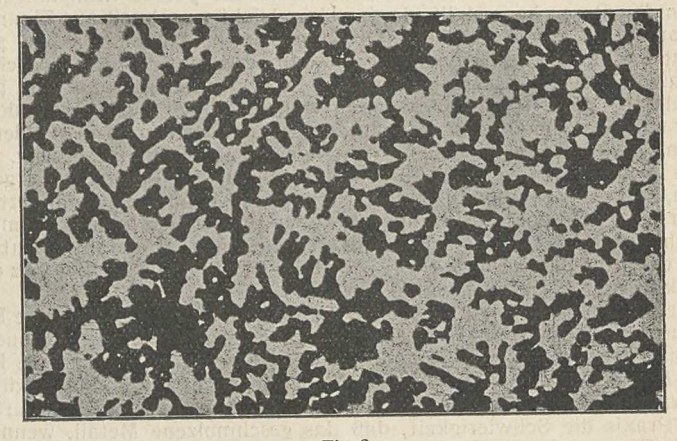


Fig 6
40 fache Vergrößerung einer porösen Zinnplatte.

und — siehe Fig. 7 — ein Stück poröser Antimonplatte, von welch letzterer nicht alle eutektische Legierung ausgeschleudert ist, aber grau aussieht. In den Figuren 8 und 9 sieht man ein Stück Blei-Antimonplatte mit 94 % Pb vor und ein anderes Stück nach dem Ausschleudern der eutektischen Legierung.

Diese Mikrophotographien sind im Maßstab 75 : 1 von Herrn Wiese in der dänischen staatlichen Prüfungsanstalt in Kopenhagen ausgeführt.

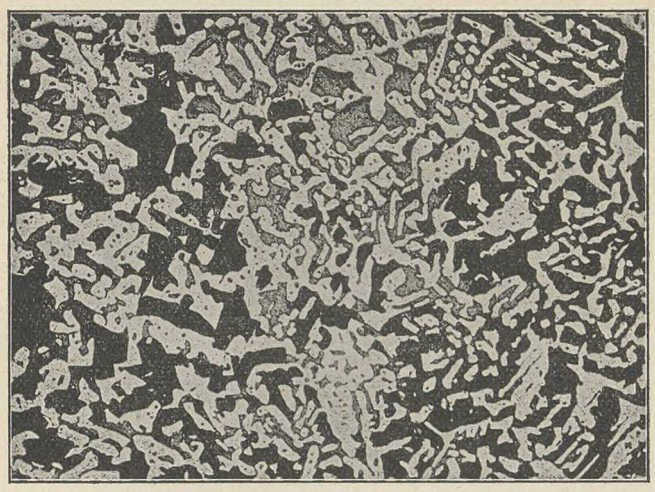


Fig 7
Poröse Antimonplatte.

Die parallelen Streifen in Fig. 9 rühren von feinen Scharten im Mikrotommesser her, mit welchem die photographierte Probe von der ausgeschleuderten Platte losgerissen wurde. Daß die Löcher in Fig. 9 größer sind, als die Flächen der eutektischen Legierung in Fig. 8, ist darauf zurückzuführen, daß das Ausschleudern bei höherer Temperatur erfolgte, als der Schmelzpunkt der eutektischen Legierung ist, so daß die Oberfläche der Bleiklumpen in Fig. 8 in der geschmolzenen eutektischen Legierung gelöst wurden.

Es fehlen noch genaue Untersuchungen über die Größe der Poren und die Durchdringbarkeit für Flüssigkeiten und über die Festigkeit der porösen Platten gegen Druck und Zug. Jedoch soll erwähnt werden, daß, wenn man die Platten Wasser aufsaugen läßt, man das meiste Wasser dadurch ausblasen kann, daß man den Mund gegen die eine Seite der Platte hält, und man Platten herstellen kann, in welchen die Hälfte oder mehr Hohlraum ist. Nimmt man 20 Löcher auf jeden Millimeter an, was ungefähr bei einer der vielen

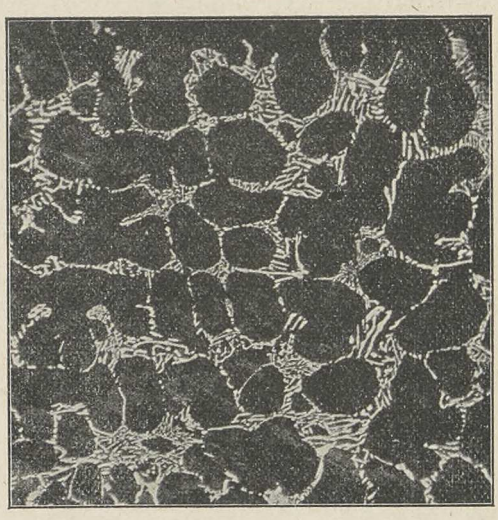


Fig. 8
Blei-Antimonplatte (75 : 1) vor dem Herauspressen der eutektischen Legierung.

mikroskopischen Untersuchungen gefunden wurde, und nimmt man an, daß die Löcher kreisrund und senkrecht zur Platte sind, werden sie auf einer Platte von 140 × 80 × 6 mm, von der die Hälfte ausgeschleudert ist, eine Oberfläche bilden, die ca. 130 mal so groß ist wie die natürliche Oberfläche der Platte. Bis jetzt hat man, wenn man eine Bleiplatte zur Akkumulatorenverwendung mit Löchern und Rippen versah, keine über 8 mal so große Oberfläche erreichen können, wenn die Platte nicht zu schwach werden sollte.

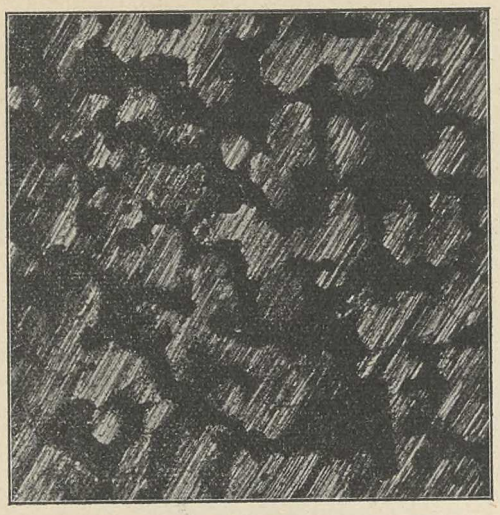


Fig 9

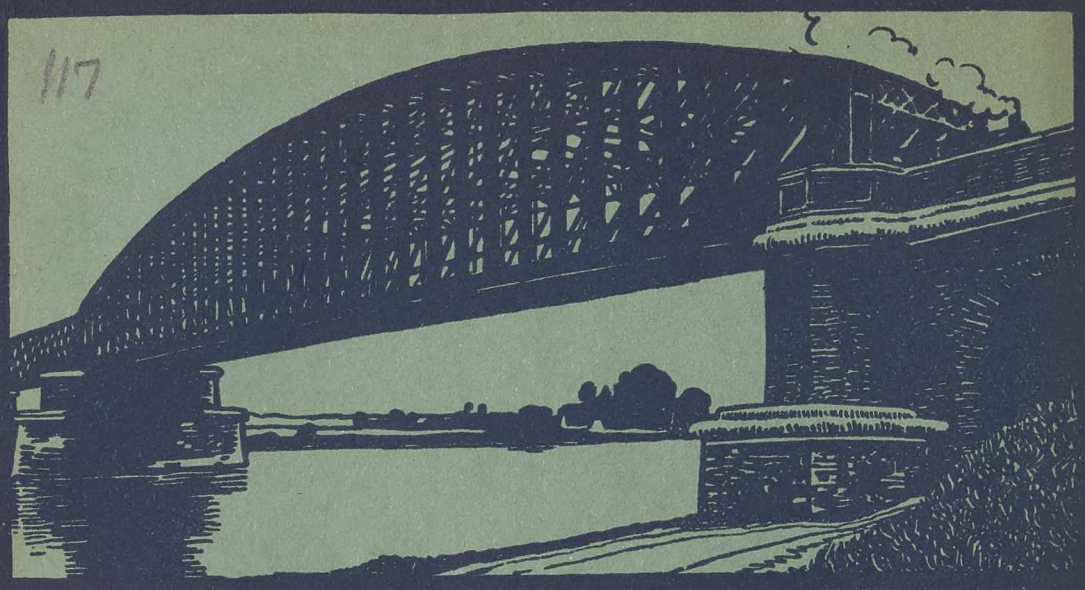
Blei-Antimonplatte (75 : 1) nach dem Herauspressen.

Wenn man näher über die Herstellungsmethode nachdenkt, ist es ja recht wunderbar, daß in Wirklichkeit an Millionen Stellen Tropfen hervorsickern, die zuerst unsehbar klein sind und sich beeilen, aus der Platte zu kommen und teilweise für sich wachsen, teilweise dadurch, daß sie sich mit anderen vereinigen. Auf diese Weise kann man in wenigen Minuten Millionen von Löchern hervorbringen.

Ich muß den Herren Jac. und Th. Thorarensen das Verdienst zukommen lassen, daß sie mir beide bei meinen Versuchen die vorzüglichste Hilfe geleistet haben.

Erst die Zukunft wird zeigen, ob das, was ich gefunden habe, von größerer technischer Bedeutung sein wird, aber ganz undenkbar ist es ja nicht, daß, da so große Verwendung für massive Metalle ist, auch Verwendung für poröse Metalle erwartet werden kann. Was ich jedoch glaube sagen zu dürfen, ist, daß es auf jeden Fall wissenschaftliches Interesse hat, daß man, nachdem man tausende von Jahren massive Metalle gekannt hat, nun plötzlich auch poröse Metalle in großen Mengen herstellen kann, die man bisher nur in ganz speziellen Fällen in kleineren Maß tabe kannte, wie z. B. den Platinschwamm. Und von wissenschaftlichem Interesse ist es auch, daß es sich hier um eine Erfindung handelt, die der praktische Mann überhaupt nie würde finden können, da ihm die hierzu notwendigen Kenntnisse über die mikroskopische Struktur der Legierungen fehlt.

Druck von Paul Schettlers Erben, Gesellsch. m. b. H.,
Hofbuchdruckerei in Cöthen-Anh.



TECHNISCHE MONATSHEFTE

ZEITSCHRIFT FÜR TECHNIK KULTUR UND LEBEN

Die Herstellung poröser Metalle

Von Prof. H. J. Hannover,
Rektor der Kgl. Technischen
Hochschule in Kopenhagen

Sonderdruck aus Jahrgang 1913, Heft 1 und 2

VERLAG DER TECHNISCHEN MONATSHEFTE
FRANCKH'SCHE VERLAGSHANDLUNG · STUTTGART.

Sonderdruck aus

Technische Monatshefte

Zeitschrift für Technik, Kultur und Leben

Die Herstellung poröser Metalle.

Das Material des Akkumulators der Zukunft.

Von Prof. H. J. Hannover, Rektor der Königl. Technischen Hochschule Kopenhagen.

Autorisierte deutsche Übertragung von Dr. E. Drösser, Brogaard-Gentofte (Dänemark).

Mit 13 Abbildungen.

Unter den Legierungen sind die sogen. eutektischen Legierungen besonders beachtenswert, weil sie bei einer Temperatur schmelzen, die ein Minimum der verschiedenen Temperaturen ist, bei denen die verschiedenen Legierungen der nämlichen Stoffe in den geschmolzenen Zustand übergehen.

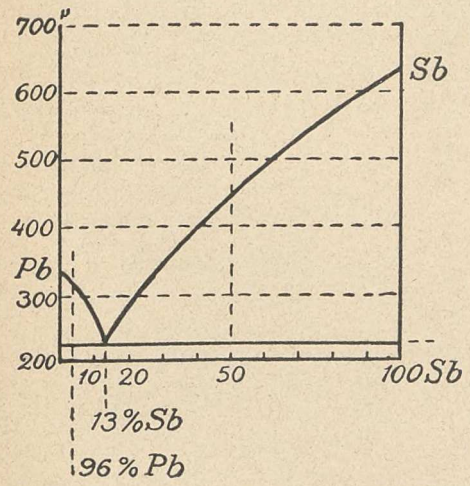


Abb. 1. Erstarrungsdiagramm für Blei-Antimonlegierungen.

Man betrachtete diese Legierungen früher als chemische Verbindungen, da man glaubte, daß ihre Zusammensetzung sich durch einfache Vielfache der Atomgewichte ausdrücken ließ. Neuere Untersuchungen und genauere Bestimmungen zeigten jedoch, daß diese Annahme irrig war. F. Guthrie[1]) war der erste, der (1884) durch eine systematische Untersuchung den richtigen Sachverhalt klarlegte, während früher nur zerstreute Beobachtungen bekannt geworden waren, die man teilweise unrichtig verstanden hatte. Guthrie untersuchte Metall-Legierungen, Salzgemische und wässerige Salzlösungen, wies darauf hin, daß sie sich sämtlich ähnlich verhalten und zeigte, daß die eutektische Legierung (diese Bezeichnung führte Guthrie ein) keine chemische Verbindung ist. Bei metallmikroskopischer Untersuchung sieht man denn auch, daß die eutektische Legierung eine mechanische Mischung der Metalle ist, aus denen sie besteht.

Abb. 1 stellt ein sog. Erstarrungsdiagramm für Blei-Antimonlegierungen dar. Die Ordinaten entsprechen den Gefriertemperaturen von Legierungen, die aus den Prozentsätzen Blei (Pb) und Antimon (Sb) bestehen, die unter der Abbildung angegeben sind. Die Abzissen geben also den Antimongehalt in Prozenten an. Die beiden äußersten Ordinaten entsprechen den Erstarrungs- (Gefrier-) oder Schmelztemperaturen des reinen Bleis und des reinen Antimons, nämlich 328° bzw. 630°.

Man sieht, daß das Erstarrungsdiagramm teils aus zwei krummen Zweigen, teils aus einer mit der Abszissenachse parallel laufenden graden Linie, die durch den Schnittpunkt der krummen Zweige geht, besteht. Dieser Punkt entspricht dem Gefrier- oder Schmelzpunkt der eutektischen Legierung, da er der niedrigste Gefrier- oder Schmelzpunkt für alle Legierungen dieser beiden Metalle ist. Demnach enthält also die eutektische Legierung 87 Teile Blei und 13 Teile Antimon. Ist sie erstarrt, so sieht man unter dem Mikroskop, daß sie aus abwechselnden Lamellen von Blei und Antimon

[1]) Guthrie, On Eutexia, Philosophical Magazin, 1884, Bd. XXVII, S. 462.

besteht. Alle übrigen Legierungen können als aus Blei oder Antimon neben der eutektischen Legierung bestehend angesehen werden. Beim Abkühlen einer geschmolzenen Legierung von z. B. 50% Antimon beginnt beim Überschreiten der Kurve das Antimon an vielen Punkten in

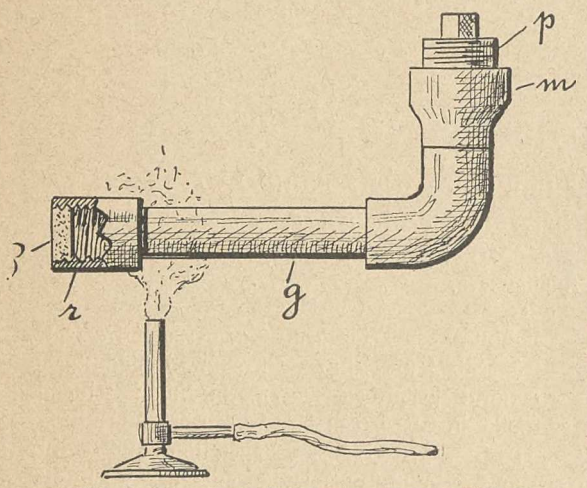


Abb. 2. Die erste Versuchsanordnung zur Herstellung poröser Metallplatten.

der Flüssigkeit zu erstarren. Dieser Erstarrungsvorgang setzt sich bei weiterer Abkühlung fort, indem die gebildeten Klumpen wachsen und neue entstehen, so daß die Masse immer breiartiger wird. Beim Überschreiten des wagerechten Zweiges, also bei 228°, erstarrt der ganze Rest, der hier grade die Zusammensetzung der eutektischen Legierung hat; beim Erstarren teilt er sich in feine Blei- und Antimonlamellen. Ist die geschmolzene Masse bleihaltiger als die eutektische Legierung, so erstarrt zuerst das überschüssige Blei auf dieselbe Weise, also ganz allmählich, und dann erst die eutektische Legierung.

Bei einer Legierung mit 96% Bleigehalt beginnen während des Erstarrens einer gegossenen Platte, beim Durchlaufen der Temperaturkurve sich an vielen Stellen Bleikristalle auszuscheiden, die bei weiterer Abkühlung wachsen, wobei sie sich allmählich einander nähern und ein zusammenhängendes Ganzes bilden,[2]) in dem der noch schmelzflüssige Teil der Legierung sich in Millionen von zusammenhängenden Kanälen zwischen den Bleikristallen befindet.

[2]) Von verschiedenen Forschern, wie Arnold, Heycock, Neville und Rosenhain wurde beobachtet, wie die einzelnen Kristalle, indem sie wachsen, Zweige ausstrecken, die in die Zweige der Nachbarkristalle eingreifen und den Zusammenhang zustande bringen.

Ist die Temperatur von 228° erreicht, so erstarrt der Inhalt dieser Kanäle plötzlich; sie enthalten den gesamten Antimongehalt, also 4% Antimon, in eutektischer Legierung mit Blei. Die dabei notwendige Menge Blei kann dadurch berechnet werden, daß die eutektische Legierung $\frac{87}{13}$ mal soviel Blei enthält als Antimon. Der Bleigehalt beträgt also $= \frac{87.4}{13} = \frac{348}{13}$ = etwa 27%. Es erstarrten also $100 - (4 + 27) = 69\%$ Blei, ehe die Kanäle fest wurden. Wie Charpy zeigte, stimmt der Befund der mikroskopischen Untersuchung völlig mit den Aufschlüssen überein, die man durch das Erstarrungsdiagramm erhält.

Umgekehrt wird, wenn eine solche erstarrte Platte erwärmt wird, der Inhalt der erwähnten Kanäle zuerst schmelzen. Diese Tatsache habe ich als Grundlage für meine Erfindung, die Herstellung poröser Metalle, benutzt. Ich überlegte nämlich folgendermaßen: Wenn ich eine erstarrte Platte wieder erwärme, bis der Inhalt der Kanäle geschmolzen ist, und wenn ich dann das schmelzflüssige Material aus der Platte entferne, so werde ich eine poröse Blei-

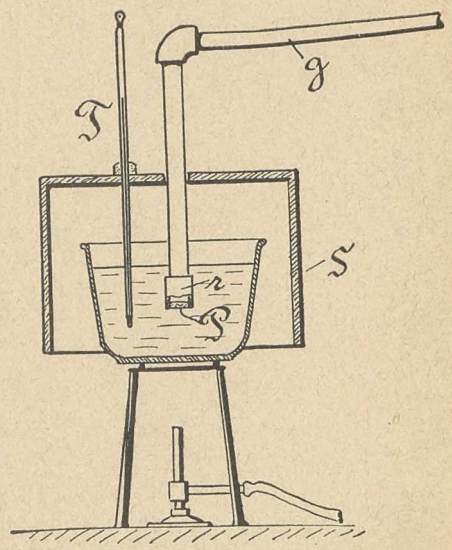


Abb. 3. Die zweite Versuchsanordnung zur Herstellung poröser Metallplatten.

oder eine Antimonplatte erhalten, je nachdem der Blei- oder der Antimongehalt größer ist.

Auf Grund dieser Überlegung ging ich weiter vor, und zwar machte ich den Versuch, den schmelzflüssigen Inhalt der Kanäle durch

eine Flüssigkeit, etwa durch Öl, herauszudrücken. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 2 dargestellt. Die Platte P wurde in ein Stück Rohrmuffe r eingegossen, das vorher innen verzinnt wurde; die Rohrmuffe wurde dann fest mit dem Gasrohr g verschraubt. Das Gasrohr wurde mit Öl gefüllt und durch einen daruntergestellten Bunsenbrenner erhitzt. Meine Absicht war dabei folgende: Die Platte P sollte durch das erhitzte Öl so stark erwärmt werden, daß der Inhalt der Kanäle zu schmelzen begann. Dann wollte ich den Pfropfen p, der die Muffe m am freien Ende des Gasrohrs verschloß, in die Muffe einschrauben, und dadurch einen allmählich wachsenden Druck ausüben, den das Öl auf die Platte übertragen mußte, und der schließlich den schmelzflüssigen Inhalt der Kanäle hinaustrieb. Der Versuch wäre jedoch mißlungen, weil der Pfropfen p in der erwärmten Muffe m nicht mehr dicht schloß, wenn mir nicht der Zufall zur Hilfe gekommen wäre. Die Verwendung des Pfropfens erwies sich nämlich als unnötig, weil das Öl, das durch die Erwärmung stark ausgedehnt wurde, selbst einen so starken Druck auf die Platte ausübte, daß die eutektische Legierung herausgepreßt wurde. Dies machte sich dadurch bemerkbar, daß zuerst kleine Metalltropfen aus der Platte herausquollen und darauf Öl aus der nun porösen Platte tropfte.

Der erste derartige Versuch wurde am 23. September 1908 in der Technischen Hochschule in Kopenhagen mit einer Platte von 70% Antimon- und 30% Bleigehalt angestellt. Nach beendetem Versuch erwies sich die Platte unter dem Mikroskop als von vielen feinen Kanälen durchlöchert. Durch Anbringung eines Druckmessers wurde gefunden, daß der zum Herauspressen nötige Druck je nach der Plattendicke 1—1½ Atm. betrug. Der Versuch wurde auch mit andern Legierungen gemacht.

Während der Druck des Öls auf die Platte leicht zu messen war, konnte man bei der besprochenen Anordnung die Temperatur der Platte nicht bestimmen. Um sowohl den Druck nach Wunsch regulieren als auch die Plattentemperatur ermitteln zu können, ging ich daher dazu über, die eutektische Legierung mit komprimierter Kohlensäure herauszutreiben. Absichtlich wählte ich ein indifferentes Gas. Ich leitete die Kohlensäure durch ein Reduktionsventil in das Rohr g der Abb. 2 und erwärmte die Platte p mit geschmolzenem Paraffin, dessen Temperatur mit dem Thermometer T gemessen wurde. Die neue Versuchsanordnung zeigt Abb. 3; S ist ein Schirm, der den Paraffintiegel bedeckt, r die Rohrmuffe, P die Platte.

Bei dieser neuen Anordnung konnte ich die Temperatur ablesen, bei der die Kohlensäure anfing, die Platte P zu durchdringen und durch das Paraffin in Blasen aufzusteigen. Ich hoffte zugleich, bei dieser Erwärmungsweise die Platte gleichmäßiger erwärmen zu können. Wird nämlich eine Stelle der Platte wärmer als eine andere, so wird die eutektische Legierung an

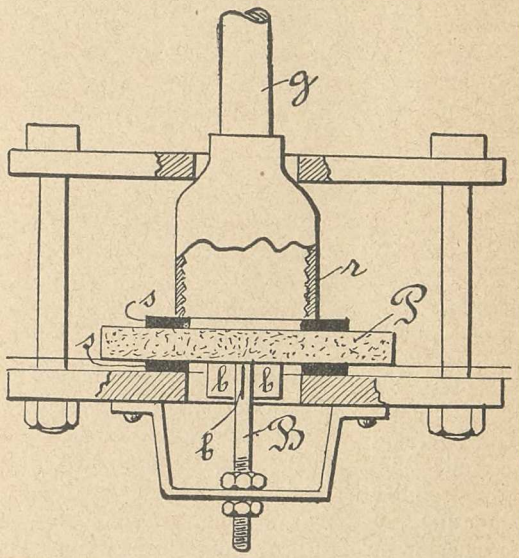


Abb. 4. Die dritte Versuchsanordnung zur Herstellung poröser Metallplatten.

dieser Stelle zuerst herausgepreßt; damit aber wird der Druck ganz oder zum größten Teil aufgehoben, so daß die eutektische Legierung an den andern Stellen der Platte nicht herausgetrieben wird.

Auch die neue Versuchsanordnung litt jedoch noch unter einem Mangel, den schon die Anordnung in Abb. 2 gezeigt hatte. Die Rohrmuffe r, in der die Platte P festgegossen war, mußte nämlich innen zum Zwecke guter Abdichtung verzinnt sein. Dadurch aber bildete sich an den Kanten der Platte eine leichtschmelzliche ternäre Legierung, die noch eher als die Platte selbst porös wurde. Infolgedessen konnte ich nie genau bestimmen, wann die Blei-Antimonlegierung selbst porös wurde. Zugleich wurden die Versuche oft dadurch unterbrochen, daß die ganze Platte aus der Rohrmuffe herausgedrückt wurde, weil die erwähnte, ternäre Legierung zu zeitig schmolz.

Diesen Mängeln suchte ich dadurch abzuhelfen, daß ich die Platte P fest gegen das Ende

der Rohrmuffe r (vgl. Abb. 4) preßte und als Dichtung z. B. mit Mennige getränkte Asbestscheiben s benutzte. Auf der Unterseite wurde die Mitte der Platte durch einen Bolzen B mit vier Flügeln b gestützt. Dabei zeigte es sich jedoch, daß die Kohlensäure bei der Temperatur, die früher das gewünschte Ergebnis her-

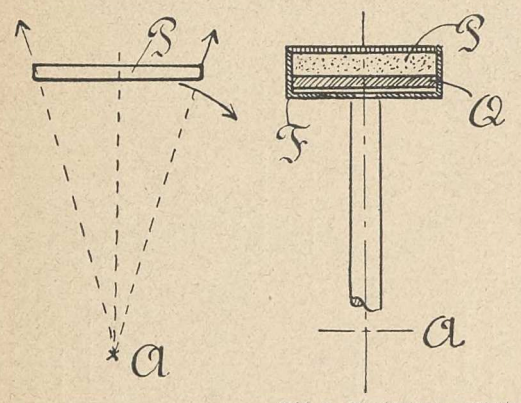


Abb. 5. Graphische Darstellung der auf die Platte wirkenden Zentrifugalkräfte.

Abb. 6. Die hinter der Platte P liegende schwere Platte Q klemmt bei der Zentrifugierung P in der Form F fest.

beigeführt hatte, statt durch die Platte, durch die Dichtung herausdrang; erhöhte man aber die Spannung der Dichtung, so gab die bereits erweichte Platte nach. Ich versuchte darauf, P nur solange zu erwärmen, bis die eutektische Legierung gerade schmolz; dann mußte ich aber so großen Druck anwenden, daß die Platte P gesprengt wurde, ehe noch die eutektische Legierung herausgepreßt war.

Nach diesem Mißerfolg beschloß ich, zu versuchen, den geschmolzenen Inhalt der Kanäle durch Zentrifugierung in einem erwärmten Raum herauszuschleudern. Zwei Platten wurden je in eine Form gelegt, die mit Armen auf einer Achse befestigt war, die in schnelle Umdrehung versetzt wurde. Dort, wo die geschmolzene Masse aus der Form fließen sollte, wurde deren Wand durch ein nach außen hin durch einen Rost gestütztes Drahtgewebe gebildet. Es wurde versucht, die Platten teils radial, teils tangential zu stellen, teils sie in einer Mittelstellung, d. h. unter 45° zum Radius anzubringen. Diese Versuche wurden im Sommer 1909 mit einer Blei-Wismutlegierung gemacht. Später wurden sie, da Wismut sehr teuer ist, mit einer Blei-Kadmiumlegierung weitergeführt. Wismut und Kadmium nahm ich, weil ich in beiden Fällen nur geringe Wärmegrade brauchte. Höhere Wärmegrade hätte ich nämlich bei dem primitiven Apparat nur schwierig anwenden können.

Als ich die geschilderten Versuche begann, dachte ich noch nicht daran, die porösen Metallplatten irgendwie praktisch zu verwerten. Vielmehr wollte ich die Poren anfänglich mit andern Stoffen füllen, z. B. poröses Antimon geschmolzenes Harz einsaugen lassen oder geschmolzenes Zinn in poröses Antimon treiben, um ganz neue Stoffe zuwege zu bringen, die vielleicht später die eine oder andere Verwendung finden könnten. Bei den Versuchen im Sommer 1909 aber hatte ich bereits das Ziel vor Augen, leistungsfähige, poröse Akkumulatorenplatten zu erzeugen. Da Wismut und Kadmium für diesen Zweck zu teuer sind, begann ich, mit Blei-Antimonlegierungen zu arbeiten. Da theoretisch alles Antimon ausgetrieben wird, praktisch genommen aber etwas zurückbleibt, kann man Platten von einem Antimongehalt erhalten, der der Kapazität nicht nennenswert schadet, die Platte aber etwas stärkt.

Bei der Zentrifugierung zeigte es sich indessen, daß die Platten sich mit Rissen bedeckten. Ich glaubte zuerst, diese Risse rührten davon her, daß zu viel Material ausgeschleudert wurde. Später zeigte sich jedoch, daß sie von Spannungen in der Platte herrührten.

Ich nahm daraufhin an, daß die Komponenten der in Abb. 5 dargestellten Zentrifugalkräfte die Zerreißung der Platte bewirkten, aber diese Annahme stimmte mit der Lage der Risse nicht recht überein. Ich versuchte, die Rißbildung zu verhindern, einmal durch Einlagen stärkender Gitter in die Platte, dann in dem ich eine hinter der Platte P liegende schwere Platte Q (Abb. 6) durch ihre Zentrifugalkraft die Platte festklemmen ließ, endlich durch eine Einrichtung, bei der sich die Seiten der Form F nachspannen ließen. Das Nachspannen konnte entweder bewerkstelligt werden, wenn man die Rotation einen Augenblick unterbrach, oder auch während der Rotation, oder schließlich automatisch, z. B. dadurch, daß Schwunggewichte nach außen geschleudert wurden, die die Seiten der Form zusammenpreßten.

Einen Apparat, der das Nachspannen während der Rotation ermöglicht, sieht man in Abb. 7. Die Achse A ist hohl; in ihr liegt eine Stange S, deren Ende in ein Schraubengewinde ausläuft. Durch Drehen des Handrades H, das Schraubenmutter für S ist, kann ein auf S angebrachter seitlicher Zapfen, der aus einem Schlitz in A herausragt, einen Winkelhebel V bewegen; dadurch verschiebt sich

eine Stange x und preßt mittels einiger Winkelhebel wie U die Form F, in der die Platte P liegt, zusammen.

Als ich daran gehen wollte, mein Verfahren patentieren zu lassen, überlegte ich ein-

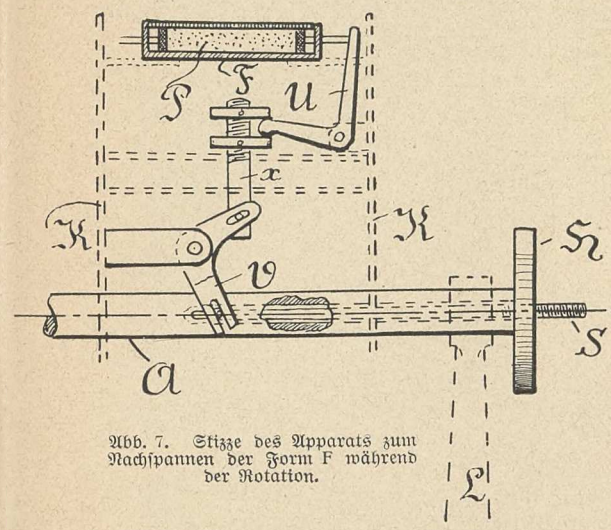


Abb. 7. Stizze des Apparats zum Nachspannen der Form F während der Rotation.

gehend, ob das Heraustreiben der eutektischen Legierung nicht noch durch andere Mittel erreicht werden könnte, als durch Flüssigkeitsdruck oder Zentrifugieren, und kam dabei unter anderem auf Vibrieren und Schütteln. Ich ließ dazu den in Abb. 8 skizzierten Apparat herstellen. Die Form F mit der Platte P befindet sich in dem Ofen O, der mit Gas oder Elektrizität geheizt wird. Auf F sitzt ein Bügel B, an dem eine Pleuelstange T angreift, so daß die Form, wenn man T durch eine im Lager L gelagerte Kurbel E antreibt, abwechselnd nach rechts und links geschleudert wird, da sie mit entsprechenden Haken auf den Leisten l_1 und l_2 im Ofeninnern reitet. Durch Einstellung der Schraubenmuttern m_1 und m_2 werden bei der Umkehr der Bewegung Stöße erzielt, die die eutektische Legierung aus der Platte schleuderten. Ganz porös wurde die Platte jedoch nur, wenn man sie so stark erhitzte, daß sie fast ganz schmolz. Im andern Falle blieb das Platteninnere unporös, da die Massenteile von dort trotz der Heftigkeit des Schüttelns nicht mehr hinausgelangten. Diese Methode habe ich deshalb bis auf weiteres aufgegeben, obgleich sie nur einen sehr kleinen Ofenraum erfordern würde.

Die Versuche mit Akkumulatorenplatten aus Porenmetall sind in den Zentralwerkstätten der dänischen Staatseisenbahnen angestellt worden. Da es Plantéplatten (also nicht Platten mit Füllmasse) sind, die hergestellt werden, weisen sie eine sehr große Bleifläche mit einer verhältnismäßig dünnen Schicht aktiver Masse auf und können, nach den bisher angestellten Versuchen zu urteilen, besser als Platten mit Füllmasse ein Heraufsetzen der Stromstärke vertragen, was besonders für Automobile und Unterseeboote wichtig ist.

Es wäre natürlich sehr wünschenswert, daß die Herstellung des Porenmetalls einen wirklich großen Fortschritt im Akkumulatorenbau hervorriefe. Seit Plantés Erfindung der Akkumulatoren im Jahre 1859 ist unter den unzähligen Verbesserungen eigentlich nur eine einzige von größerer Bedeutung zu nennen, Faures Erfindung der Füllmasse im Jahre 1882.

Die anderweite Verwendung von Porenmetallen hat man noch nicht versucht; meine Patente beschreiben jedoch eine ganze Anzahl von Anwendungsmöglichkeiten. So könnte man Porenplatten zum Filtrieren verwenden oder als Lagermetall mit Ölzuführung durch die Poren, ferner als Pfropfen in Leitungen für explosive Gase, um den Rückschlag der Ex-

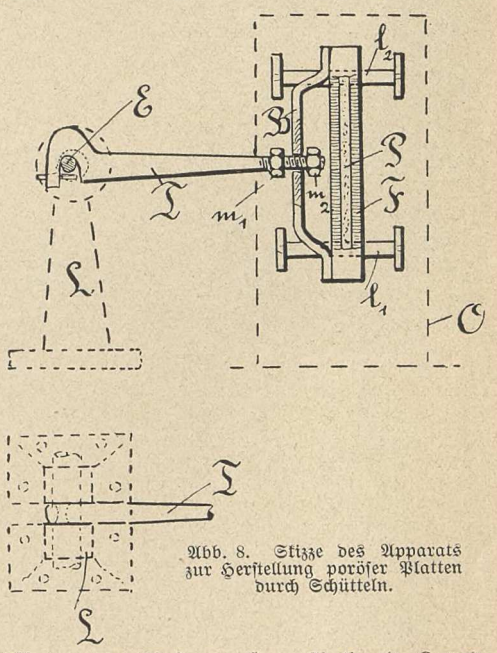


Abb. 8. Stizze des Apparats zur Herstellung poröser Platten durch Schütteln.

plosion zu verhindern usw. Auch als Katalysatoren werden sie wahrscheinlich Verwendung finden können. Für Lötzwecke habe ich poröse Zinnstangen mit Harz in den Poren hergestellt, da das Harz in Zinnröhren zu leicht herausschmilzt. Schlägt man auf galvanischem Wege Silber in porösen Bleiplatten nieder,

erwärmt man dann, bis das Blei schmilzt, und treibt es durch Zentrifugieren heraus, so erhält man poröse Silberplatten, die man wahrscheinlich mit verschieden gefärbter Emaille emaillieren könnte, ohne die Oberfläche in Felder einzuteilen. Doch das alles und vieles andere ist noch Zukunftsmusik.

Man kann auch poröse Platten von verschiedener Porösität herstellen, je nachdem man die Zusammensetzung der Legierung, von der man ausgeht, oder die Temperatur, bis zu der man erwärmt, oder die Umdrehungsgeschwindigkeit usw. verändert.

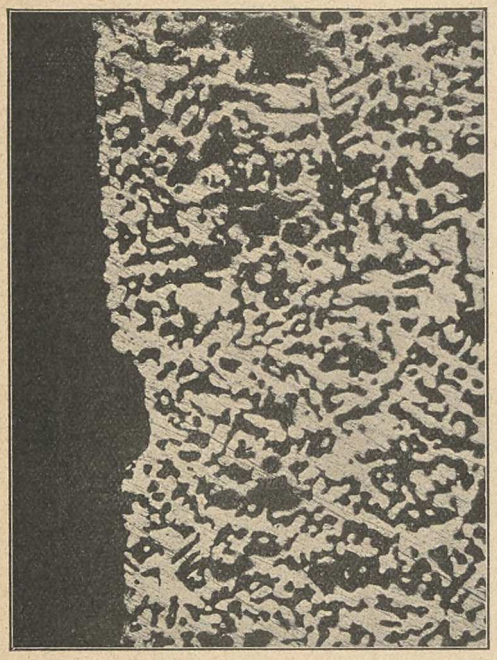


Abb. 9. Mikrophotographische Aufnahme einer porösen Bleiplatte bei 40 facher Vergr.

Vielleicht erscheint es einigen Lesern seltsam, daß ich zuerst eine Platte gieße, sie dann in eine Form zum Zentrifugieren einlege, sie bis zu einer gewissen Temperatur wieder erwärme usw., anstatt die Platte in der Form zu gießen und zu zentrifugieren, wenn bei der Abkühlung die erwähnte bestimmte Temperatur erreicht ist. Das letztere Verfahren hat jedoch in der Praxis die Schwierigkeit, daß das geschmolzene Metall beim Gießen in die Form die Tendenz hat, sich durch das Drahtnetz zu verlieren, da es unter einem bestimmten Flüssigkeitsdruck steht.

Was mich zu meiner Erfindung hinleitete, ist einesteils, daß ich bei Platten aus Bronze und ähnlichem Material bei einer Erwärmung Tropfen heraussickern sah, anderenteils, daß der verstorbene Prof. Behrens seinerzeit eutektische Legierungen aus erwärmten Legierungen herauspreßte. Dadurch schloß er indessen gerade die Poren, die ich bei den beschriebenen Methoden erhalte.

Prof. Henry Le Chatelier, der mir bereits früher bei metallmikroskopischen Studien an die Hand ging, und der mir seit vielen Jahren ein lieber Freund ist, hat die Güte gehabt, Stücke einer porösen Bleiplatte (Abb. 9), einer porösen Zinnplatte (Abb. 10) und einer porösen Antimonplatte (Abb. 11) in etwa 40 facher Vergrößerung zu mikrophotographieren. Aus der Antimonplatte ist nicht alle eutektische Legierung herausgeschleudert worden; die zurückgebliebenen Spuren erscheinen in Abb. 11 grau. Abb. 12 zeigt ein Stück Blei-Antimonplatte mit 94% Bleigehalt, Abb. 13 ein gleiches Stück nach dem Ausschleudern der eutektischen Legierung. Diese Mikrophotographien sind in 75 facher Vergrößerung hergestellt; ich verdanke sie dem tüchtigen Metallographen des staatlichen Materialprüfungsamtes, Diplomingenieur R. Wiese.

Die parallelen Streifen in Abb. 13 rühren von feinen Scharten in dem Mikrotommesser her, mit dem die photographierte Probe von der ausgeschleuderten Platte abgeschnitten wurde. Daß die Löcher in Abb. 13 größer sind als die Flächen der eutektischen Legierung in Abb. 12, muß daran liegen, daß das Ausschleudern bei höherer Temperatur als dem Schmelzpunkt der eutektischen Legierung erfolgte, so daß die Außenflächen der Bleiklumpen in Abb. 12 in der geschmolzenen eutektischen Legierung aufgelöst wurden.

Über die Größe und Menge der Poren, über ihre Durchdringbarkeit für Flüssigkeiten und über die Widerstandsfähigkeit der porösen Platten gegen Druck und Zug fehlen noch genaue Untersuchungen. Jedoch ist bereits festgestellt worden, daß man, wenn man die porösen Platten Wasser aufsaugen läßt, das meiste Wasser durch Blasen wieder entfernen kann, wenn man den Mund gegen die eine Seite der Platte legt, und daß man Platten herstellen kann, die zur Hälfte oder zu einem noch größeren Teile Hohlraum sind. Nimmt man 20 Poren auf jeden Quadratmillimeter an (diese Zahl wurde bei einer der vielen mikroskopischen Untersuchungen gefunden), und setzt man voraus, daß die Löcher kreisrund und senkrecht zur Platte sind, werden sie bei einer

Platte von 140 × 80 × 6 mm Größe, von der die Hälfte ausgeschleudert ist, eine Gesamtoberfläche bilden, die etwa 130 mal so groß

Abb. 10. Mikrophotographie einer porösen Zinkplatte bei 40facher Vergr.

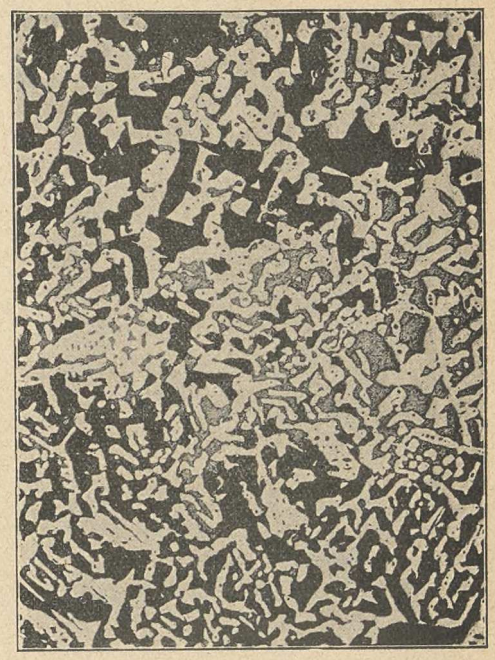


Abb. 11. Mikrophotographie einer porösen Antimonplatte bei 40facher Vergr.

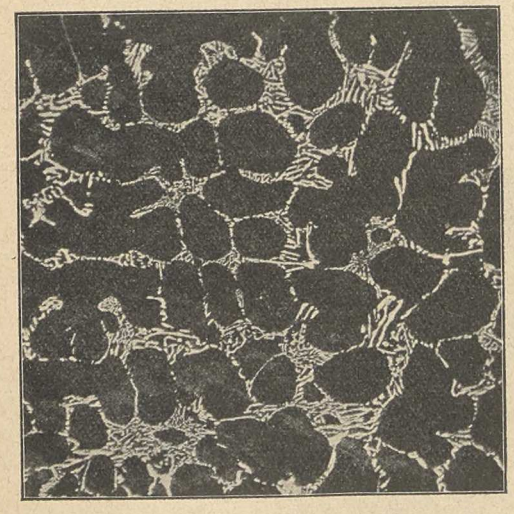


Abb. 12. Mikrophotographie einer Blei-Antimonplatte mit 94% Bleigehalt bei 75facher Vergrößerung.

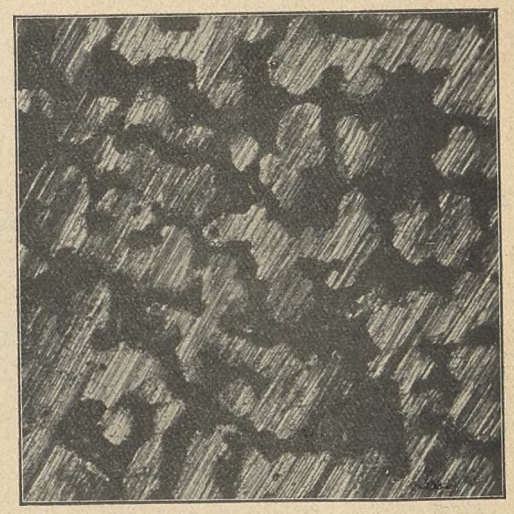


Abb. 13. Mikrophotographie der gleichen Platte wie in Abb. 12 nach dem Ausschleudern der eutektischen Legierung. Vergr. 75fach.

ist, als die natürliche Plattenoberfläche. Zum Vergleich sei bemerkt, daß man bis jetzt, wenn man eine Bleiplatte für Akkumulatorzwecke mit Rippen und Löchern versah, die natürliche Oberfläche nur bis auf etwa die achtfache Größe bringen konnte; ging man darüber hinaus, so wurde die Platte zu schwach.

Bei näherem Nachdenken über die Herstellungsweise der porösen Platten erscheint es als recht wunderbar, daß dabei an Millionen Stellen Tropfen hervorsickern, die anfangs un-

wahrnehmbar klein sind, und die dann allmählich wachsen, entweder jeder für sich, oder durch Vereinigung mit andern. Und wunderbar ist es auch, daß man auf diese Weise in wenigen Minuten Millionen von Löchern herstellen kann, die nicht erbohrt werden könnten, weil ihre Zahl zu groß ist; auch sind diese Löcher krumm und so fein, daß der Bohrer unendlich dünn sein müßte, so dünn, daß er zu schwach wäre, um damit zu arbeiten.

Ich möchte meine Ausführungen nicht schließen, ohne den bedeutenden Anteil zu erwähnen, den mein Assistent, Konstrukteur Jac. Thorarensen und späterhin auch sein Bruder, Maschinenmeister Th. Thorarensen, an meiner Arbeit haben. Sie sind mir beide gewissenhafte und tüchtige Helfer gewesen.

Erst die Zukunft wird zeigen, ob meine Erfindung von größerer technischer Bedeutung ist; aber ganz ungereimt ist es ja nicht, für die porösen Metalle einige Verwendung zu erwarten, wenn man bedenkt, wie vielen Zwecken die massiven Metalle dienen. Auf jeden Fall aber ist es, ganz abgesehen von praktischer Verwertbarkeit, von großem wissenschaftlichen Interesse, daß man, nachdem man Tausende von Jahren massive Metalle gekannt hat, nun plötzlich auch poröse Metalle aller Art in großen Mengen herstellen kann, die man bisher nur in einigen wenigen Fällen, z. B. im Platinschwamm, in kleinem Maßstab kannte. Und von wissenschaftlichem Interesse ist es auch, daß es sich um eine Erfindung handelt, auf die ein Nur-Praktiker niemals gekommen wäre, weil ihm die erste Vorbedingung, die Kenntnis der mikroskopischen Struktur der Legierungen, fehlt.

Einer der berühmtesten Chemiker unserer Zeit, der bereits erwähnte Professor an der Sorbonne Henry Le Chatelier, hat die Erfindung als von so großem wissenschaftlichen Wert erachtet, daß er sie auf mein Ersuchen am 10. Juni 1912 einer Versammlung der Pariser Akademie der Wissenschaften vorlegte. So darf ich wohl hoffen, daß diese Schilderung meiner Arbeiten und ihrer Ergebnisse auch in Deutschland das Interesse der Kreise, die an den Fortschritten der technischen Wissenschaften regen Anteil nehmen, finden wird.

117

Die Inhaltsverzeichnisse
erhält
Hr. Prof.

LES MÉTAUX POREUX

PAR

M. H. I. HANNOVER

Les alliages métalliques jouissent de la propriété bien connue d'achever leur solidification dans un intervalle de température plus ou moins étendu. Considérons par exemple les alliages de plomb et d'antimoine. Si on porte en

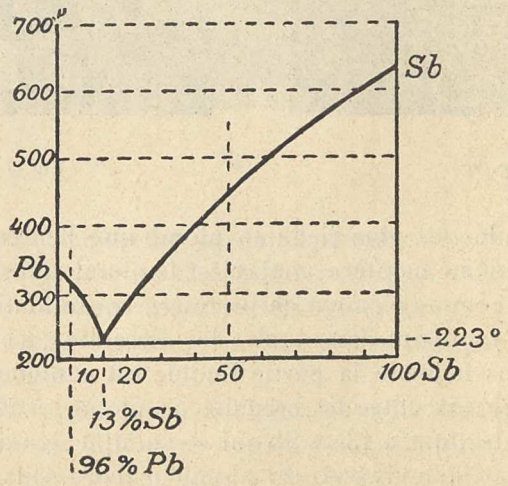


Fig. 1.

abscisses les quantités d'antimoine et en ordonnées les températures, on constate que les températures auxquelles ces alliages commencent à se solidifier se trouvent sur deux lignes courbes descendantes (fig. 1) se coupant en un point bas ou point eutectique correspondant à 13 % Sb et 228° ; par contre, la solidi-

fication s'achève à la température de ce point bas et est, par suite, terminée sur la ligne horizontale de 228°. Pour tout alliage autre que celui correspondant au point eutectique, un alliage à 50 % Sb par exemple, il naît à 450° dans le liquide des cristaux d'antimoine qui vont en grossissant et en se multipliant progressivement jusqu'à 228°; à cette température, la portion de l'alliage restée liquide a la composition correspondant au point eutectique, c'est-à-dire 13 % Sb et 87 % Pb; elle se solidifie entièrement en donnant naissance à un enchevêtrement de lamelles très fines de plomb et d'antimoine.

Fig. 2.

Fig. 3.

Si la masse fondue est plus riche en plomb que l'eutectique, la solidification se passe de la même manière, mais c'est le plomb qui se sépare d'abord au lieu de l'antimoine comme élément de première consolidation en cristaux qui s'accroissent en se ramifiant dans toutes les directions, s'enchevêtrant et formant une masse dans laquelle la partie liquide est contenue dans des canaux communiquant entre eux entre les cristaux de plomb; à 223° ces canaux sont remplis d'alliage eutectique à 13 % Sb qui se solidifie comme précédemment. La proportion d'eutectique vis-à-vis du plomb d'abord séparée croît à mesure qu'on s'approche de la teneur eutectique. Si l'on réchauffe ensuite cet alliage, c'est l'eutectique contenu dans les canaux qui font d'abord, puis le plomb se dissout peu à peu en augmentant la masse de la partie liquide, et par suite, les dimensions des canaux ; si on arrive à extraire la partie liquide d'un tel alliage, on obtiendra donc une masse poreuse dans laquelle le volume des vides dépend à la fois de la proportion relative des métaux dans l'alliage initial et de la tem-

pérature de la masse au moment de l'élimination des parties liquides. Le volume des vides ne doit pas être trop considérable si l'on veut que la masse poreuse obtenue conserve une certaine solidité.

La figure 2 représente au grossissement de 50 diamètres la structure de l'antimoine poreux; on voit encore dans certaines régions les canaux séparant les cristaux d'antimoine remplis par l'alliage eutectique, la totalité de la partie liquide n'ayant pas été expulsée.

Fig. 4.

La figure 3 montre, par contre, le plomb poreux. Avec les alliages de plomb et d'étain renfermant 80 parties d'étain pour 20 de plomb, on obtiendra de l'étain poreux (fig. 4). Dans les deux échantillons de plomb et d'étain représentés ici, la totalité de la partie liquide a été chassée des canaux existants entre les cristaux du métal en excès.

Pour réaliser cette opération, j'ai d'abord songé à expulser la partie liquide de l'alliage en faisant agir un autre liquide tel que l'huile. Pour cela, je me servais du dispositif représenté figure 5. Dans un manchon étamé intérieurement *r*, on fondait préalablement l'alliage qui, une fois solidifié, donnait une plaque P; le manchon *r* était vissé à une extrémité à un tube coudé *q* que l'on remplissait d'huile et dont on fermait l'autre extrémité par un bouchon fileté *p*; en chauffant l'ensemble, l'huile se dilatait et lorsque la température de la plaque P avait dépassé la température eutectique, la pression de cette huile refoulait l'eutectique lequel apparaissait en suintant en gouttelettes qui étaient

ensuite suivies par l'huile traversant la plaque rendue poreuse. En mettant un manomètre, on a constaté que la pression de l'huile atteignait 1 à 1 1/2 atm., suivant l'épaisseur de la plaque.

La difficulté était de maintenir la plaque à une température voulue et uniforme; aussi j'ai essayé de refouler l'alliage eutectique par pression d'acide carbonique en maintenant la plaque dans la paraffine fondue dont on mesurait la température par un thermomètre T (fig. 6). D'abord la plaque P était, comme il a été dit plus haut, contenue dans un manchon étamé ; mais on formait ainsi, par cet étamage, un alliage ternaire très fusible devenant poreux avant le restant de la plaque, de sorte qu'il était difficile à saisir le moment où la plaque devenait poreuse et souvent cette dernière sortait du manchon. On essaya ensuite

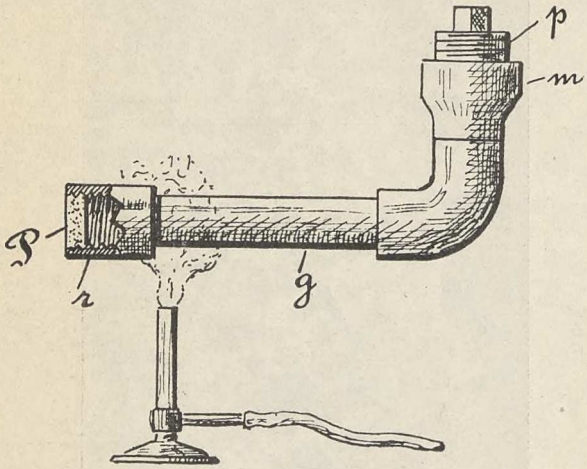


Fig. 5.

d'appliquer la plaque sur le rebord du manchon en interposant des rondelles d'amiante (fig. 7) ; si on opère à une température assez élevée, l'effort nécessaire pour obtenir l'étanchéité des joints d'amiante sur le rebord écrase la plaque devenue molle ; si, pour éviter cet inconvénient, on ne chauffe que juste à la température eutectique, il faut une très forte pression et la plaque P se fend.

Je me suis décidé alors à essayer d'utiliser la force centrifuge en faisant tourner rapidement les plaques d'alliage dans une chambre à air chaud ou dans un liquide chaud. Pour cela les plaques sont placées dans des moules en toile métallique armaturée extérieurement par des grilles à barreaux métalliques. Cependant, sous l'action de la force centrifuge, il se formait dans les plaques des crevasses par suite des tensions qui se produisaient dans une masse partiellement fondue. Pour éviter cet inconvénient, il faut serrer les côtés du moule sur le métal pendant l'opération, ce qui peut se réaliser de différentes façons (1).

(1) Ces précautions expérimentales sont indiquées dans le brevet français n° 437816, du 28 février 1912.

Mon idée première en cherchant à obtenir des métaux poreux était de remplir ensuite les vides avec des corps étrangers non métalliques : résines, graisses, émaux, etc..., de façon à former de nouvelles séries d'alliages semi-métalliques dont les propriétés spéciales trouveraient peut-être un jour des applications utiles, mais au cours de ces recherches, j'ai songé à une application immédiate de ces métaux poreux n'exigeant aucun remplissage : la fabrication des plaques d'accumulateur.

Les procédés mécaniques de plissage et de perforation permettent difficilement de décupler la surface d'une lame de plomb, on peut sans difficulté la multiplier dans le rapport de 1 à 130 par l'emploi des métaux poreux; on peut

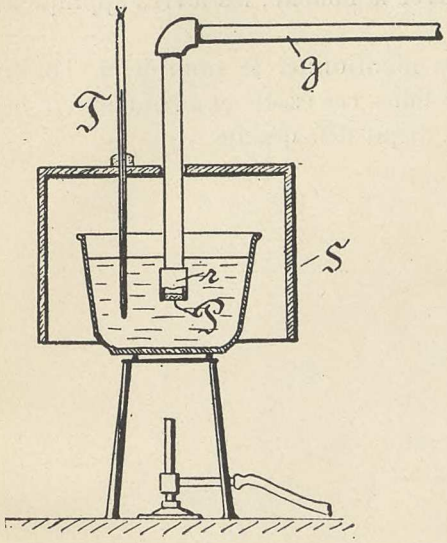


Fig. 6.

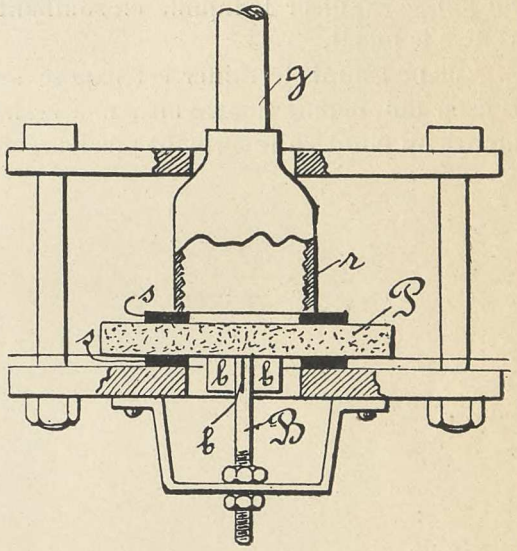


Fig. 7.

donc ainsi obtenir des plaques d'accumulateur à grande capacité sans recourir aux inclusions d'oxydes dont le décollement est difficile à éviter. On peut néanmoins bourrer les vides du métal poreux avec des oxydes, si l'on désire augmenter plus encore la capacité.

Le mode opératoire par centrifugation tel qu'il a été esquissé permet très facilement de laisser aux plaques d'accumulateur un encadrement plein plus solide; il suffit de mettre entre la toile métallique et l'alliage une mince bande de clinquant qui s'oppose à l'écoulement du métal liquide.

La réalisation de ce procédé est évidemment d'autant plus compliquée qu'on veut l'appliquer à des alliages à point de fusion plus élevé. On peut cependant préparer par un procédé détourné les métaux peu fusibles à l'état poreux; on remplit par électrolyse les vides de plomb poreux avec du cuivre ou de l'argent, puis on centrifuge le plomb à une température un peu supérieure à son point de fusion; il reste une éponge de cuivre ou d'argent.

Un métal poreux en argent fabriqué de cette matière peut être émaillé

par l'application au moyen d'un pinceau d'une pâte d'émail pénétrant dans les pores et soumettant le tout à la cuisson.

On peut entrevoir d'autres applications de ces métaux poreux, par exemple la construction de coussinets à travers lesquels on ferait pénétrer l'huile de graissage, la préparation de baguettes d'étain imprégnées de résine pour la soudure, la fabrication de filtres, etc...

Il reste encore à faire de nouveaux essais pour préciser les dimensions des pores, la faculté d'absorber les liquides par ces métaux poreux, ainsi que la résistance mécanique des plaques obtenues. Je tiens cependant à faire observer que ces plaques sont assez perméables pour qu'après les avoir imbibées d'eau, on puisse expulser le liquide en soufflant avec la bouche, les lèvres appliquées contre le métal.

Je ne saurais terminer cet exposé sans mentionner le nom de M. Thorarensen qui, depuis quatre ans, m'a assisté dans ces essais et a contribué à les mettre au point en imaginant plusieurs des dispositifs décrits.

(Extrait de la *Revue de Métallurgie*, vol. IX, n° 9, septembre 1912.)

L17

Die Intrachsorentzyen
arbeitet
Fr
J. Hannover

Présenté par M. Henry Le Chatelier à l'Institut de France (l'académie des sciences)
le 10 juin 1912.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les métaux poreux*. Note de M. **Hannover**.

Les alliages métalliques jouissent de la propriété bien connue d'achever leur solidification dans un intervalle de température plus ou moins *étendu*.

Par exemple, un alliage de plomb et d'antimoine à 50 pour 100 de chacun de ces métaux commence à se solidifier à 450° en laissant déposer des cristaux d'antimoine, dont la grosseur croît progressivement au fur et à mesure du refroidissement jusqu'à la température de 225°; à cette température, la portion de l'alliage restée liquide, qui contient 87 parties de plomb pour 13 d'antimoine, se solifie entièrement en donnant un enchevêtrement très fin de cristaux des deux métaux. Ce dernier alliage à point de fusion minimum et température de solidification constante est ce qu'on appelle un alliage *eutectique*. Après solidification complète, l'alliage à poids égaux des deux métaux est donc constitué par de gros cristaux de première consolidation formant un réseau continu, dans lequel se trouvent enfermés des canaux remplis de l'alliage eutectique.

Aux températures intermédiaires entre le point de solidification commençante et celui de solidification du mélange eutectique, l'alliage présente une consistance plus ou moins plastique; il est constitué par des cristaux d'antimoine baignés dans une partie encore liquide. H. Bessemer avait utilisé la plasticité de ces alliages à demi solidifiés pour obtenir par compression des empreintes de médailles d'une très grande finesse.

J'ai songé à utiliser d'une façon différente cette hétérogénéité des alliages à demi fondus, en expulsant la partie restée liquide par la pression d'un gaz non oxydant comme l'acide carbonique, par celle d'un liquide comme l'huile ou, mieux encore, par l'action de la force centrifuge. J'obtiens ainsi un métal poreux dans lequel le volume des vides dépend à la fois de la proportion relative des métaux dans l'alliage initial et de la température de la masse au moment de l'élimination des parties liquides; la proportion d'antimoine en excès dissous dans l'alliage eutectique croît, en effet, jusqu'au point de fusion complète. Le volume des vides ne doit pas être trop considérable, si l'on veut que la masse poreuse conserve une solidité convenable.

La figure 1 représente au grossissement de 50 diamètres la structure de cet antimoine poreux; on voit encore dans certaines régions les canaux séparant les cristaux d'antimoine remplis par l'alliage eutectique; l'action

de la force centrifuge n'a pas été prolongée assez longtemps pour expulser la totalité de la partie liquide.

En employant, au contraire, un alliage renfermant plus de plomb que l'eutectique : 90 de plomb pour 10 d'antimoine, par exemple, on obtient de la même façon du plomb poreux. Avec les alliages de plomb et d'étain renfermant 80 parties d'étain pour 20 de plomb, on obtiendra de l'étain

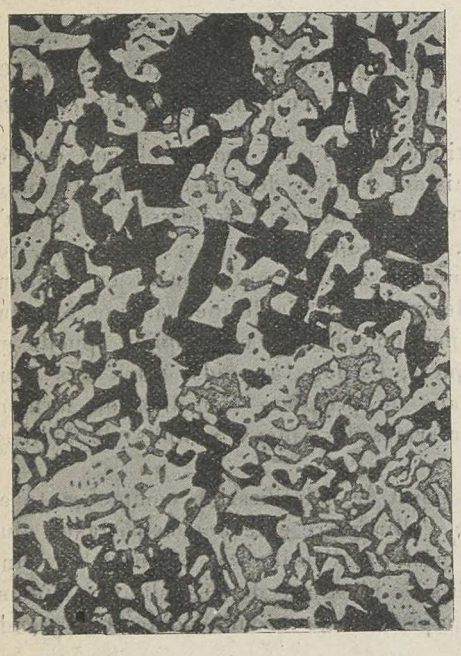


Fig. 1. — Antimoine. G. = 50.

Fig. 2. — Étain. G. = 50.

poreux (*fig.* 2). Dans l'échantillon d'étain représenté ici, la totalité de la partie liquide a été expulsée des canaux existants entre les cristaux du métal en excès.

La réalisation de ce procédé est évidemment d'autant plus compliquée qu'on veut l'appliquer à des alliages à points de fusion plus élevés. On peut cependant préparer par un procédé détourné les métaux peu fusibles à l'état poreux; on remplit par électrolyse les vides du plomb poreux avec du cuivre ou de l'argent, puis on centrifuge le plomb à une température un peu supérieure à son point de fusion; il reste une éponge de cuivre ou d'argent.

Mon idée première en cherchant à obtenir des métaux poreux était de remplir ensuite les vides avec des corps étrangers non métalliques : résines,

graisses, émaux, etc., de façon à former de nouvelles séries d'alliages semi-métalliques, dont les propriétés spéciales trouveraient peut-être un jour des applications utiles; mais au cours de ces recherches, j'ai songé à une application immédiate de ces métaux poreux n'exigeant aucun remplissage : la fabrication des plaques d'accumulateur.

Les procédés mécaniques de plissage et de perforation permettent difficilement de décupler la surface d'une lame de plomb; on peut sans difficulté la multiplier dans le rapport de 1 à 50 par l'emploi de métal poreux; on peut donc ainsi obtenir des plaques d'accumulateur à grande capacité sans recourir aux inclusions d'oxydes, dont le décollement est difficile à éviter. On peut néanmoins bourrer les vides du métal poreux avec des oxydes, si l'on désire augmenter plus encore la capacité.

La centrifugation d'un métal à une température où sa masse est plastique exige l'emploi d'un support solide, mais perméable, s'opposant aux déformations d'ensemble tout en permettant aux parties liquides de s'éliminer; on supporte dans ce but l'alliage par une toile métallique appuyée sur une grille. Ce mode opératoire permet très facilement de laisser aux plaques d'accumulateur un encadrement plein plus solide; il suffit de mettre entre la toile métallique et l'alliage une mince lame de clinquant qui s'oppose à l'écoulement du métal liquide.

Ces plaques sont assez perméables pour qu'après les avoir imbibées d'eau, on puisse expulser le liquide en soufflant avec la bouche, les lèvres appuyées contre le métal.

On peut entrevoir d'autres applications de ces métaux poreux, par exemple la construction de coussinets à travers lesquels on ferait pénétrer l'huile de graissage, la préparation de baguettes d'étain imprégnées de résine pour la soudure, etc.

(*Comptes rendus*, t. 154, p. 1594, séance du 10 juin 1912.

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
50061 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.