

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Mai 1974

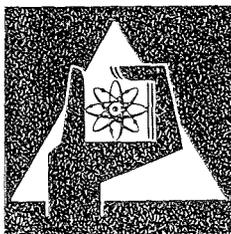
KFK 1988

Institut für Material- und Festkörperforschung

Die Abhängigkeit der Feldeigenschaften zweiphasiger
Werkstoffe von ihrem Gefügebau

Theoretische Überlegungen und experimentelle Prüfung
am Beispiel der Wärmeleitfähigkeit von Cermets

B. Schulz



GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK-Nr. 1988/74

Institut für Material- und Festkörperforschung



Die Abhängigkeit der Feldeigenschaften zwei-
phasiger Werkstoffe von ihrem Gefügebau *

Theoretische Überlegungen und ex-
perimentelle Prüfung am Beispiel
der Wärmeleitfähigkeit von Cermets

von

B. Schulz

unter Mitarbeit von J. Biel

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

* Von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Zusammenfassung

Unter Rückgriff auf die Ergebnisse der Kontinuums-
theorie wird im ersten theoretischen Teil der Arbeit
gezeigt, daß die Leitfähigkeit zweiphasiger Materia-
lien für alle realistischen Gefüge (homogen - inhomogen,
Einlagerungs- Durchdringungsstruktur, orientiert -
nichtorientiert, sphärischer - unregelmäßiger Dispergent)
mit Hilfe physikalisch begründeter und widerspruchsfrei
abgeleiteter Gleichungen berechnet werden kann. Ein-
schränkungen hinsichtlich Konzentration und Leitfähig-
keit der Phasen entfallen. Bei Annäherung unregelmäßiger
Teilchen durch Ellipsoide, entfallen auch Beschränkungen
hinsichtlich Formfaktor und Orientierung.

Es wird gezeigt, daß die Ermittlung der unabhängigen
Variablen, die die Leitfähigkeit des Zweiphasenwerk-
stoffs bestimmen, am ebenen Gefüge möglich ist.

Die Ausdehnung der mathematisch physikalischen Zusammen-
hänge auf Mehrphasenwerkstoffe wurde vorgenommen.

Neben einer Prüfung dieser Zusammenhänge an Literatur-
daten der Wärmeleitfähigkeit von Zweiphasenwerkstoffen,
wurden die Erkenntnisse des theoretischen Teils (I) kon-
sequent und mit Erfolg auf experimentell gewonnene Er-
gebnisse der Systeme $\text{UO}_2\text{-Cu}$, $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ angewendet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Einleitung und Symbolliste	1
I. Teil Die Theorie der Leitfähigkeit zweiphasiger Werkstoffe auf der Basis der Kontinuumstheorie unter Einbeziehung des stereometrischen Gefügebauaufbaus	6
1. Theorie der Leitfähigkeit quasihomogener zweiphasiger Werkstoffe	6
1.1 Grundlagen	6
1.2 Auswahl der Parameter	9
1.3 Diskussion der in der Literatur vorhandenen Gleichungen für die Leitfähigkeit zweiphasiger quasihomogener Werkstoffe	15
1.3.1 Gültigkeitskriterien	15
1.3.2 Ansätze über das Ohm'sche Gesetz	16
1.3.3 Der Maxwell'sche Ansatz und seine Erweiterung durch Bruggemann	17
1.3.4 Die Einführung stereometrischer Faktoren	21
1.3.5 Die Gleichungen von Niesel	26
1.3.5.1 Die Ableitung der Gleichungen	26
1.3.5.2 Diskussion der Gleichungen	36
1.3.6 Der porenbehaftete Werkstoff als Grenzfall des zweiphasigen Werkstoffs	40
2. Messung der stereometrischen Parameter und der Konzentration	43
2.1 Messung der Konzentration	44
2.2 Bestimmung des indirekten Form- und Orientierungsfaktors bei Einlagerungsstruktur	45
2.2.1 Bestimmung des indirekten Formfaktors	50
2.2.1.1 Ermittlung des Achsenverhältnisses am ebenen Schliff	52
2.2.1.2 Ermittlung des Formfaktors am realen Gefüge	63
2.2.2 Bestimmung des indirekten Orientierungsfaktors	67

2.3 Unterscheidung zwischen Einlagerungs- und Durchdringungsstruktur	70
3. Überprüfung der theoretischen Überlegungen an Hand vorliegender experimenteller Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit	81
4. Grenzen der theoretischen Überlegungen	92
4.1 Der inhomogene zweiphasige Werkstoff	92
4.2 Die Wärmeleitfähigkeit des quellenbehafteten zweiphasigen Werkstoffs	102
5. Der Dreiphasenwerkstoff	107
6. Literaturverzeichnis	109
II. Teil Experimentelle Untersuchungen in den Systemen	
UO_2 -Cu, U_3O_8 -Al, La_2O_3 -W	113
1. Verwendete Methoden zur Messung der Wärmeleitfähigkeit	113
1.1 Die Radialflußapparatur	113
1.2 Die Longitudinalapparatur	117
1.3 Die Colora-Apparatur	126
2. Untersuchungen im System UO_2 -Cu	126
2.1 Herstellung der Prüfkörper	126
2.2 Messung der Wärmeleitfähigkeit	127
3. Untersuchungen im Systemen U_3O_8 -Al	133
3.1 Pulvercharakteristik und Untersuchungen zum materialbedingten Aufbau	133
3.2 Herstellung der Prüfkörper	143
3.3 Wärmeleitfähigkeitsmessungen an pulvermetallurgisch hergestelltem Aluminium	145
3.4 Wärmeleitfähigkeitsmessungen im System U_3O_8 -Al	152
4. Untersuchungen im System La_2O_3 -W	162
4.1 Pulvercharakteristik und Untersuchungen zum materialbedingten Aufbau	162
4.2 Herstellung der Prüfkörper	165
4.3 Wärmeleitfähigkeitsmessungen im System La_2O_3 -W	171
5. Literatur	174
III. Zusammenfassung	177

Einleitung

Mehrphasige Werkstoffe umfassen ein breites Spektrum heterogener Werkstoffe, zu denen auch die Verbundwerkstoffe gehören. Bei ihnen werden durch besondere Herstellungstechniken mindestens zwei verschiedene Phasen in einem räumlichen Verbund zu einem neuen Werkstoff vereinigt, dessen Eigenschaften sich wesentlich von denen der reinen Phasen unterscheiden können. Befinden sich diese Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht, so handelt es sich um stabile Mehrphasen- oder Verbundwerkstoffe [1a]. Zu den Mehrphasenwerkstoffen gehören z.B. die Hartmetalle, die Reaktorcermets und faserverstärkte Verbundwerkstoffe. Die erwünschten Eigenschaften der Hartmetalle sind zum einen die hohe Warmhärte der Carbide und Nitride der Übergangsmetalle und zum anderen eine hohe Zähigkeit geliefert durch das Bindemetall (z.B. Kobalt). Bei den Reaktorcermets soll eine schlecht wärmeleitende Phase (z.B. U_3O_8) einen möglichst hohen Neutronenfluß erzeugen und eine gut wärmeleitende (z.B. Al) die entstehende Wärme so schnell wie möglich abführen. Bei faserverstärkten Verbundwerkstoffen versucht man, die hohe Festigkeit der Faser durch geeignete Kombination mit Matrixmaterialien in den Verbund optimal einzubringen. Verbundwerkstoffe sind daher "konstruierte" Werkstoffe. Zur Erreichung optimaler Eigenschaftskombinationen ist es sinnvoll und notwendig, für die verschiedenen Eigenschaften eines Werkstoffs möglichst allgemeingültige, quantitative Beziehungen zwischen den Eigenschaften und den sie bestimmenden Parametern anzugeben.

Dies ist Gegenstand des ersten, theoretischen Teils der vorliegenden Arbeit für eine Gruppe der physikalischen Eigenschaften (thermische und elektrische Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und magnetische Permeabilität), die alle einem gemeinsamen mathematischen Formalismus unterworfen werden können.

In einem zweiten, experimentellen Teil wird zusammen mit der Herstellung der Prüfkörper die Messung der Wärmeleitfähigkeit an drei Cermetsystemen beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse auf der Basis der Resultate des ersten Teils diskutiert.

Symbolliste

α	Winkel zwischen der Rotationsachse des Ellipsoids und der Richtung des äußeren Feldes = Normale der Schnittebene
ϵ	Dielektrizitätskonstante
λ	Leitfähigkeit (im II. Teil nur Wärmeleitfähigkeit)
μ	magn. Permeabilität
ρ	spez. elektrischer Widerstand
ρ_{th}^{TD}	theoretische Dichte
σ	spez. elektrische Leitfähigkeit
a	große Achse des Rotationsellipsoids
b	kleine Achse des Rotationsellipsoids
B	magnetische Induktion
a'	große Achse der Schnittellipse
b'	kleine Achse der Schnittellipse
c_v	Volumenkonzentration
c_F	Flächenkonzentration
D	dielektrische Verschiebungsdichte
D_v	mittlerer Durchmesser des Ellipsoids
E	elektrische Feldstärke
d	Durchmesser

F	Formfaktor
H	magnetische Feldstärke
i	Anzahl von Verzweigungen in Teilchenkettten
K	Anzahl von Ketten
\bar{K}	mittlere Zahl der direkten Nachfolger
l'	Länge eines Teilchens
L	Länge einer Anordnung
L_3	Sehnenlänge im Raum
M	Kontaktzahl
\bar{m}	mittlere Kontaktzahl
N	Anzahl von Teilchen
n	Relativanteil von Teilchen
P	Porenanteil
p'	Verhältnis von Breite/Durchmesser von Ketten
Q	Wärmestrom
q	Achsenverhältnis des Rotationsellipsoids =b/a
q̇	Wärmestromdichte
q'	Verhältnis von Länge/Durchmesser von Ketten
r	laufende Ortskoordinate
T	Temperatur
t	Foliendicke
u,v	Relativanteil zweier verschiedener Dispergentenphasen
w	Wahrscheinlichkeit
V	Volumen

Häufiger verwendete Indizes

=, "	abgeplattet bzw. gestreckt
D, M	Dispergent bzw. Matrix
k, m	Indizes für zwei Phasen in der Durchdringungsstruktur
P	Poren
i, a	Bezeichnung für gestörte Größen im Innern und außerhalb des Dispergenten
c	Cermet
'	z.B. in a' Zeichen für Größen in der Ebene

I. Teil: Die Theorie der Leitfähigkeit zweiphasiger Werkstoffe auf der Basis der Kontinuums-
theorie unter Einbeziehung des stereometrischen Gefügebauaufbaus

1. Theorie der Leitfähigkeit quasihomogener zweiphasiger Werkstoffe

1.1 Grundlagen

Thermische und elektrische Leitfähigkeit gehören zu den Transporteigenschaften. Die Transportmechanismen bestimmen den Eigenschaftswert und seine Abhängigkeit von der Temperatur. Es liegt daher nahe, eine Theorie der Leitfähigkeit von Mehrphasenwerkstoffen auf der Kopplung der in den Phasen wirksamen Mechanismen zu versuchen. Dieser Weg wurde z.B. bei der Untersuchung des Kriechverhaltens [1] von Cermets und bei der Wärmeleitfähigkeit von UO_2 - SiO_2 -Verbundwerkstoffen [2] begangen. Er ist jedoch nur dann allgemein durchführbar, wenn die Mechanismen und die physikalisch-chemischen Verhältnisse an den Phasengrenzflächen bekannt sind. Besonders letzteres ist sehr oft nicht der Fall. Es wurde deshalb in dieser Arbeit versucht, die phänomenologische Betrachtungsweise der Kontinuumstheorie [3] konsequent auf Mehrphasenwerkstoffe anzuwenden.

Um ein zeitlich konstantes Temperaturgefälle in einem Werkstoff der Wärmeleitfähigkeit λ aufrechtzuerhalten, muß in ihm ein Wärmestrom Q fließen.

Die entsprechende Gleichung lautet:

$$1 \quad \vec{q} = -\lambda \text{ grad } T$$

\vec{q} = Wärmestromdichte
 T = Temperatur

Für die Aufrechterhaltung eines elektrischen Potentialgefälles in einem Leiter der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ gilt analog

$$2 \quad \vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$$

\vec{E} = elektrische Feldstärke
 i = elektrische Stromdichte

Im allgemeinsten Fall sind sowohl elektrische und Wärmestromdichte als auch Temperatur und elektrisches Potential Funktionen des Ortes. Die Analogie der Gleichungen (1) und (2) ist offensichtlich. Sie läßt sich ergänzen durch:

$$3 \quad \vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}$$

\vec{D} = elektrische Verschiebungsdichte

ϵ = Dielektrizitätskonstante

$$4 \quad \vec{B} = \mu \cdot \vec{H}$$

\vec{E} = elektrostatische Feldstärke

\vec{B} = magnetische Induktion

μ = magnetische Permeabilität

\vec{H} = magnetische Feldstärke

Die Gleichungen (1) bis (4) gelten unter folgenden Nebenbedingungen; es liegt keine Zeitabhängigkeit vor, die Felder sind quellen- und rotationsfrei.

Gegenstand der Untersuchungen der Kontinuumstheorie war es, die örtlichen Veränderungen solcher Felder in Abhängigkeit von der geometrischen Beschaffenheit der sich im Feld befindlichen Materie^x zu berechnen. Da ein Mehrphasenwerkstoff aus diskreten Teilchen verschiedener Form und Orientierung z.B. zum Wärmestrom aufgebaut ist, können sowohl die Arbeitsmethoden als auch Teil-

^xIm Sinne der weiteren Betrachtungen handelt es sich um Inhomogenitäten.

In [12] wurde der Versuch unternommen, den Leitfähigkeitstensor für ein zweiphasiges Material zu ermitteln. Eine allgemeine Lösung konnte nicht gefunden werden. Eine wesentliche Vereinfachung ist gegeben, wenn eines der Vektorfelder nur eine Komponente hat. Eine Durchrechnung des allgemeinen Falles ist dann möglich, indem nacheinander die Spezialfälle $\vec{q}(q_x, 0, 0)$; $\vec{q}(0, q_y, 0)$; $\vec{q}(0, 0, q_z)$ behandelt werden.

Vorausgesetzt wird dabei, daß an den Phasengrenzflächen die Stetigkeitsbedingungen der Vektorfelder [3] erfüllt sind. Das bedeutet, daß die Phasen an den Grenzflächen in ununterbrochenem, direktem Kontakt miteinander sind.

1.2 Auswahl der Parameter

Beim Aufbau zweiphasiger Werkstoffe kann zwischen einem materialbedingten [1a] und einem stereometrischen Aufbau unterschieden werden.

Der materialbedingte Aufbau umfaßt die Kenntnis des Phasendiagramms des Systems Phase 1 - Phase 2 und gegebenenfalls die Kenntnis der Kinetik möglicher Löslichkeiten und Reaktionen.

Für die folgenden Betrachtungen wird vorausgesetzt, daß die Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Daraus folgt, daß vom materialbedingten Aufbau her die Phasenleitfähigkeit und die Konzentration der Phasen in die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffs eingehen. Die Konzentration ist dabei im jeweiligen Temperaturbereich konstant.

Der stereometrische Aufbau eines Zweiphasenwerkstoffs [13] umfaßt alle unabhängigen Größen, durch deren Zu-

sammenwirken der räumliche Aufbau eines Zweiphasenwerkstoffes eindeutig beschrieben werden kann. Diese Größen sind: die Anzahl der Teilchen pro Volumen, die Größe der Teilchen, die Form der Teilchen und bei nicht kugeligem Gestalt ihre Orientierung mit Bezug auf ein raumfestes Koordinatensystem. Die letzten drei Parameter sind zunächst nur für ein Einzelteilchen definiert. Für viele Teilchen in einem räumlichen Verbund wird im allgemeinen ein Spektrum der Größe, der Form und der Orientierung vorliegen, weshalb sie durch Mittelwerte definiert werden müssen. Aus diesen vier stereometrischen Parametern ergibt sich bei Kenntnis von Größe, Teilchendichte und Form die Konzentration

$$6 \quad c_v = N \cdot \frac{\bar{V}}{V}$$

c_v = Volumenkonzentration
einer Phase

N = Anzahl der Teilchen

\bar{V} = mittleres Volumen des
Einzelteilchens

V = Gesamtvolumen

Als unabhängiger Parameter ist der Einfluß der Größe der Teilchen einer Phase auf die Leitfähigkeit eines Verbundwerkstoffes in der Literatur umstritten. Er wird experimentell zum Teil verneint [14,15], andererseits wird er erwähnt [16]. Ausschlaggebend aber ist, daß die Kontinuumstheorie den Einfluß der Größe explizit nicht festgestellt hat [17,28]. Sie wird damit als unabhängiger Parameter der Leitfähigkeit von Zweiphasenwerkstoffen verneint. Die Partikelgröße legt allerdings zwei Grenzfälle fest.

1. Keine Phase darf in ultrafeinen Partikeln vorliegen. Solche Teilchen weisen unter Umständen

nicht mehr die Eigenschaften des makroskopischen Materials auf [18].

2. Die Teilchen müssen so klein sein, um bei vorgegebener Volumenkonzentration über eine genügend hohe Teilchenzahl statistische Aussagen zu ermöglichen.

Die Parameter, Form und Orientierung der Teilchen gehen dagegen in die erwähnten Berechnungen der Störungen von Feldern ein. Daher ist zu erwarten, daß sie unabhängig voneinander die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes beeinflussen. Ferner können die stereometrischen Parameter zwei grundsätzlich verschiedene Gefügestrukturen hervorrufen (Abb. 1a, b). Ist die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung unendlich langer Ketten klein gegen 1, so wird die Einlagerungsstruktur mit einer Matrixphase auftreten. Ist sie vergleichbar 1, wird die Durchdringungsstruktur ausgebildet werden, mit zwei durchgehenden Phasen [19]. Damit wird die Leitfähigkeit eines Zweiphasenwerkstoffes:

$$Z \quad \lambda = f(\lambda_1, \lambda_2, \text{Orientierung, Form}) ; c_{v1} + c_{v2} = 1$$

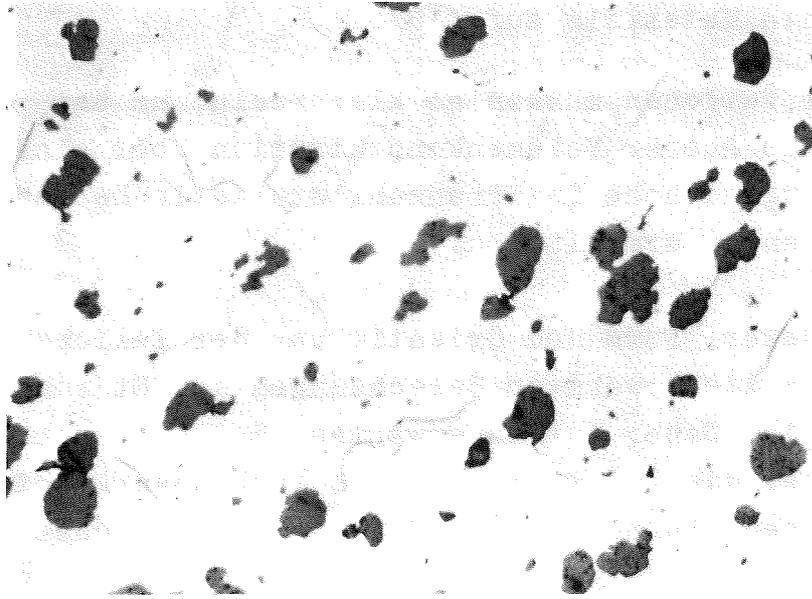
für Einlagerungsstruktur, c_{v1} = Volumenkonzentration der Phase 1. Über die Leitfähigkeiten der reinen Phasen

λ_1, λ_2 geht implizit die Temperaturabhängigkeit mit ein. Da bei Durchdringungsstruktur ein anderer Gefügetyp vorliegt, wird dieser funktionelle Zusammenhang ein anderer sein.

Konzentration, Form und Orientierung können nun zu drei Grundtypen von Verbundwerkstoffen kombiniert werden:

- a) In einem Verbundwerkstoff sind alle möglichen Formen und Orientierungen vertreten. Volumenkonzentration,

a)



b)

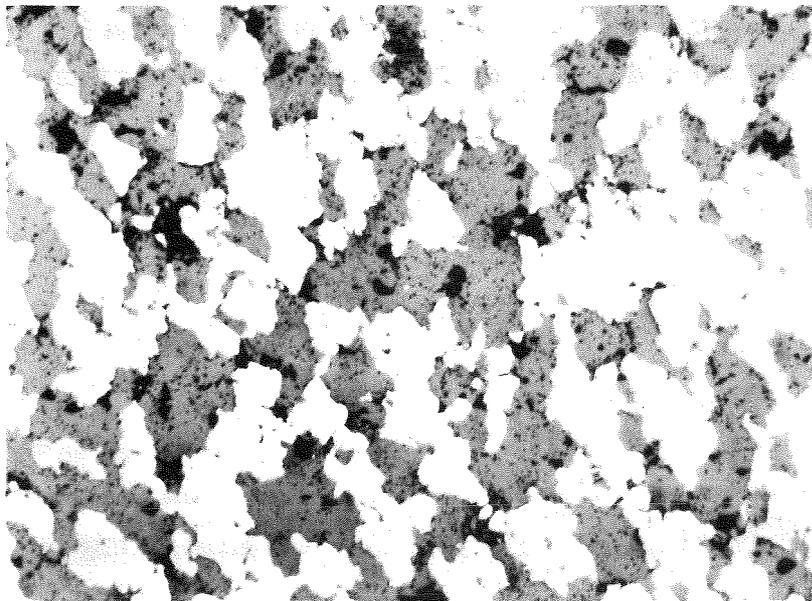


Abb.1 Einlagerungs-(a) und Durchdringungsstruktur (b)
von Verbundwerkstoffen.

Form und Orientierung sind räumlich statistisch verteilt. Der Verbundkörper ist quasihomogen und isotrop.

- b) In Abbildung 2 ist der quasihomogene anisotrope Verbundkörper durch ein Beispiel wiedergegeben. Die räumliche Verteilung der Teilchen ist wieder statistisch. Es ist eine Form und eine Orientierung vertreten. Der Spezialfall der Kugel liefert hier auch einen isotropen Verbundkörper.
- c) Abbildungen 3a - c zeigen verschiedene Möglichkeiten für das Zustandekommen des inhomogenen Verbundwerkstoffes.

In Abbildung 3a wird die Verteilung der Teilchen un-
stetig variiert. Es existieren abwechselnd Bereiche,
in denen nur eine von beiden Phasen vertreten ist.
In Abbildung 3b sind die Teilchen statistisch ver-
teilt, aber ihre Form variiert un-
stetig. In Abbildung 3c ist die räumliche Verteilung der Teilchen
wieder statistisch, ihre Orientierung wird un-
stetig variiert. In allen drei Fällen existieren makroskopi-
sche Bereiche im Verbundwerkstoff, die entsprechend
Gleichung 7 verschiedene Leitfähigkeiten aufweisen.
Mit Absicht wurden die Abbildungen 3b, c so gehalten,
daß einsichtig wird: Die makroskopischen Bereiche I
und II haben eine definierte Leitfähigkeit^x. In dem
räumlichen Verbund, gebildet aus den Bereichen I und
II, sind diese Bereiche mit je 50 vol % vertreten.
Hinsichtlich der Berechnung von Leitfähigkeiten müs-
sen sie als "Phasen" aufgefaßt werden. Für diese Pha-
sen variiert nur die räumliche Verteilung der Konzen-
tration, und man erhält den Verbundwerkstoff 3a.

^xAufgrund der Anisotropie ist sie auch
richtungsabhängig.

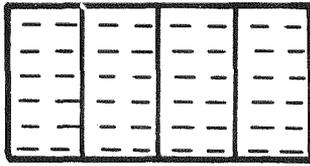


Abb.2 Beispiel für den quasihomogenen anisotropen Verbundkörper

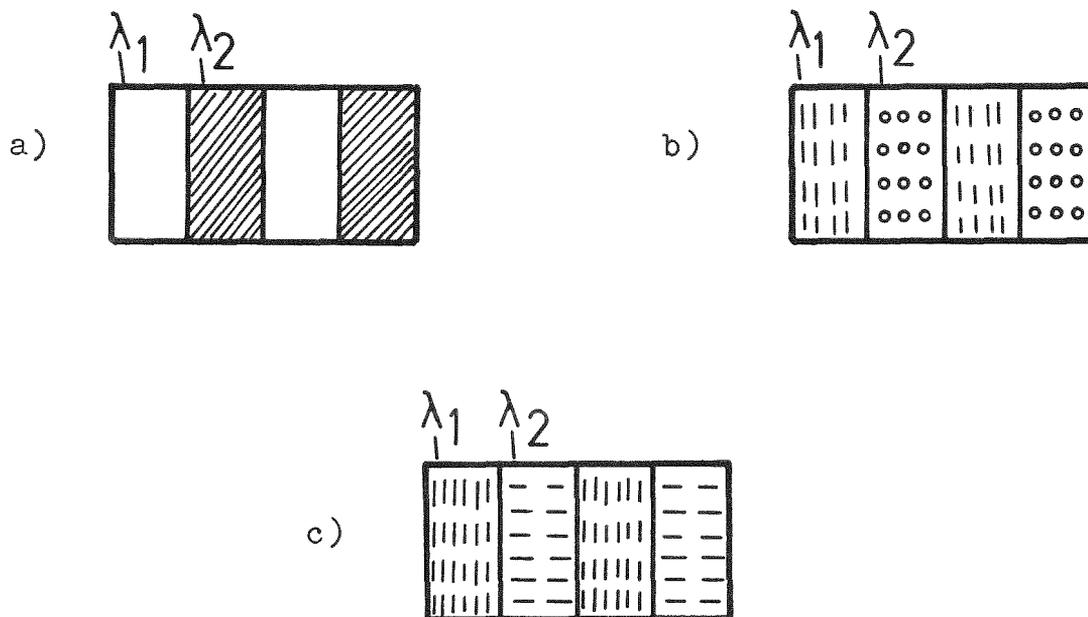


Abb.3 Beispiele für den inhomogenen Verbundwerkstoff

a) durch un stetige Verteilung der Teilchen beider Phasen

b) durch un stetige Variation der Form

c) durch un stetige Variation der Orientierung

Damit ist der quasihomogene Mischkörper definiert: Er liegt dann vor, wenn die räumlichen Verteilungen der drei Parameter Konzentration, Form und Orientierung konstant sind. Ist diese Bedingung für Bereiche, die groß sind gegenüber den Abmessungen der Teilchen, nicht erfüllt, so ist er inhomogen.

Für die Entwicklung von theoretischen Ansätzen zur Berechnung der Leitfähigkeit mehrphasiger Werkstoffe hat diese Definition des quasihomogenen Körpers eine wichtige Konsequenz: Ein quasihomogener Körper der Leitfähigkeit λ zeigt das gleiche Verhalten in einem (elektrischen, Temperatur-) Feld wie ein einphasiges Material der gleichen Leitfähigkeit [24].

1.3 Diskussion der in der Literatur vorhandenen Gleichungen für die Leitfähigkeit zweiphasiger quasihomogener Werkstoffe

Eine kritische Durchsicht aller in der Literatur vorhandenen Ansätze findet sich, angewendet auf den elektrischen Widerstand, in [10, 11]. Daher seien hier nur die für die Anwendung und Ableitung allgemeiner Beziehungen notwendigen Gedankengänge wiedergegeben.

1.3.1 Gültigkeitskriterien

Bereits in [8] sind die Kriterien aufgestellt worden, die Gleichungen für die Leitfähigkeit zweiphasiger Werkstoffe erfüllen müssen. Sie lauten:

1. Das zugrundeliegende Modell muß physikalisch eindeutig sein.
2. Berechnete Werte müssen zwischen denen für Reihen- und Parallelschaltung liegen.

3. Wenn die Leitfähigkeiten der Phasen vergrößert werden, muß sich die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes proportional vergrößern.
4. Für die Durchdringungsstruktur muß Vertauschbarkeit der Phasen möglich sein, für Einlagerungsstruktur darf dies nicht stimmen.
5. Für verschwindende Konzentration der eingelagerten Phase muß sich die Matrixleitfähigkeit ergeben. Bei Durchdringungsstruktur muß für verschwindende Konzentration in einer Phase der berechnete Wert physikalisch sinnvoll sein.
6. Die Gleichungen müssen reelle Werte ergeben, wenn die Leitfähigkeit einer Phase Null oder Unendlich zustrebt.

1.3.2 Ansätze über das Ohm'sche Gesetz

Das Ohm'sche Gesetz ist eine integrierte Form der Feldgleichung (1)

$$\vec{q} = -\lambda \operatorname{grad} T$$

Wärmestromdichte \vec{q} , Wärmestrom Q und das Flächenelement dA , durch das der Strom hindurchtritt, sind über Gleichung

$$\oint dQ = (\vec{q} \cdot d\vec{A})$$

miteinander verknüpft. Ist nun die Flächennormale parallel zur Stromrichtung und ist die Wärmestromdichte keine Funktion des Ortes, so ist

$$9 \quad Q = |\vec{\dot{\varphi}}| \cdot A \quad (\Delta T = \text{Temperaturabfall über die Länge } L)$$

$$|\text{grad } T| = \Delta T / L$$

und damit

$$10 \quad Q = \frac{\lambda \cdot A}{L} \Delta T = \frac{1}{R} \Delta T \quad (\text{Ohm'sches Gesetz})$$

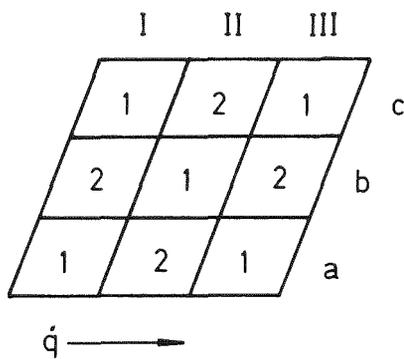
Die aus dem Ohm'schen Gesetz folgenden Kirchhoff'schen Gesetze für Reihen- und Parallelschaltung gelten uneingeschränkt für inhomogene zweiphasige Werkstoffe, wie sie in Abbildungen 3a - c (Schichtaggregate) wiedergegeben sind. Eine Anwendung auf quasihomogene Werkstoffe führt jedoch zu Widersprüchen. In Abbildung 4 wird in einem zweidimensionalen Aggregat gezeigt, wie sich durch wechselnde Anwendung der Reihen- und Parallelschaltung zwei verschiedene Leitfähigkeiten für ein und dasselbe Aggregat ergeben. Damit stehen Gleichungen für die Leitfähigkeit zweiphasiger Werkstoffe [22,23,24], deren Anordnung von der der Schichtaggregate abweicht, in Widerspruch zum Kriterium Nr. 1 (1.3.1), wenn ihnen die Kirchhoff'schen Gesetze zugrundeliegen[21].

1.3.3 Der Maxwell'sche Ansatz und seine Erweiterung durch Bruggemann

Ausgehend von der allgemeinen Gleichung 1

$$\vec{\dot{\varphi}} = -\lambda \text{ grad } T$$

berechnete Maxwell [25] das Störpotential von Kugeln der Leitfähigkeit λ_D in einem Medium der Leitfähigkeit λ_M



A. I, II, III in Serie

$$1/\lambda_{\text{ges}} = 1/\lambda_{\text{I}} + 1/\lambda_{\text{II}} + 1/\lambda_{\text{III}}$$

B. a, b, c parallel

$$\lambda_{\text{ges}} = \lambda_a + \lambda_b + \lambda_c$$

$$\lambda_{\text{ges A}} \neq \lambda_{\text{ges B}}$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{ges A}}} = \frac{2}{2\lambda_1 + \lambda_2} + \frac{1}{\lambda_1 + 2\lambda_2}$$

$$\lambda_{\text{ges A}} = \frac{(2\lambda_1 + \lambda_2)(\lambda_1 + 2\lambda_2)}{5\lambda_2 + 4\lambda_1}$$

$$\lambda_{\text{ges B}} = \frac{2\lambda_1\lambda_2}{2\lambda_2 + \lambda_1} + \frac{\lambda_1\lambda_2}{2\lambda_1 + \lambda_2}$$

Abb.4 Anordnung zweier Phasen zum Beweis für die eingeschränkte Anwendbarkeit der Kirchhoff'schen Gesetze

und erhielt die Leitfähigkeit λ_c für das Gemisch beider unter der Voraussetzung geringer Konzentration der Kugeln c_D und keine Überlagerung der Störpotentiale. Er erhielt:

$$11 \quad \lambda_c = \lambda_M \frac{2 - 2c_D + \lambda_D/\lambda_M (1 + 2c_D)}{2 + c_D + \lambda_D/\lambda_M (1 - c_D)}$$

Diese Gleichung gilt für Einlagerungsstruktur. Ihr größter Nachteil ist die Beschränkung der Konzentration. Geringe Konzentration bedeutet, daß die mittleren freien Abstände \bar{l} der Kugeln größer sein müssen als die Reichweite der Störpotentiale. Diese Abstände hängen aber mit der Größe und der Konzentration nach

$$12 \quad \bar{l} = \bar{L}_3 \frac{1 - c_D}{c_D} \quad [28a]$$

\bar{L}_3 = mittlere Sehnenlänge der Teilchen im Raum

zusammen, so daß sich bei gleicher Konzentration aber mit verschiedenen Teilchengrößen verschiedene mittlere Abstände ergeben. Damit ist mit Anwendung von Gleichung (11) die Berechnung der Reichweite der Störpotentiale verbunden.

Bruggemann [20] hat erstens diese Einschränkung überwunden und zweitens klar zwischen Durchdringung und Einlagerungsstruktur unterschieden. Er erkannte als wesentlichen Unterschied beider Strukturen, daß bei Durchdringung der Phasen diese in ihrer Wirkung auf die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes als gleichwertig anzusehen sind. Er leitete deshalb für Spezial-

fälle der Form der Teilchen (Kugeln, Zylinder, Lamelle) je eine Gleichung für Einlagerungs- und Durchdringungsstruktur ab. Einem quasihomogenen Körper (Quasiphase; s.o. S. 10) aus zwei Phasen der Leitfähigkeit λ_1, λ_2 mit der Leitfähigkeit λ wurde eine geringe Konzentration dc z.B. der Substanz 1 (Dispergent) hinzugefügt. Die Änderung dc von c wurde durch Differenzieren von Gleichung (11) ermittelt. Eine Integration in den Grenzen 0 und $c_1=c_D$ für die Konzentration und λ_M und λ_C für die Leitfähigkeit liefert die Gleichung der Leitfähigkeit für die Einlagerungsstruktur ohne Konzentrationsbeschränkung (mathematischer Beweis s. 1.3.5), die hier für den Spezialfall der Kugel als Dispergentenform angegeben sei

$$13 \quad 1-c_D = \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M} \sqrt[3]{\frac{\lambda_M}{\lambda_C}} \lambda_M = \lambda_2 = \text{Leitfähigkeit der Matrix}$$

$$\lambda_D = \lambda_1 = \text{Leitfähigkeit des Dispergenten}$$

Bei der Ableitung der Gleichung für Durchdringungsstruktur ging Bruggemann folgendermaßen vor. Basis war wieder ein quasihomogener Mischkörper zweier Phasen der Leitfähigkeit λ . Eine geringe Konzentrationsänderung durch Hinzufügen einer zweiten Phase führte zu einer neuen Leitfähigkeit λ' des Mischkörpers. Durch Hinzufügen der zweiten Phase wird λ' so geändert, daß die ursprüngliche Leitfähigkeit wieder hergestellt ist. Durch mehrmaliges Anwenden von Gleichung (11) erhält man zwei Werte für λ' , die identisch sein müssen, woraus durch wiederholte Anwendung des Verfahrens bis zur gewünschten Konzentration c die endgültige Formel

14

$$(1-c_k) \frac{\lambda_m - \lambda_c}{\lambda_m + \lambda_c} + c_k \frac{\lambda_k - \lambda_c}{\lambda_k + \lambda_c} = 0 \quad \lambda_{1,2} = \lambda_{k,m} = \text{Leitfähigkeit der Phasen } 1 = k; 2 = m$$

$$c_1 = c_k = \text{Konzentration der Phase } 1 = k$$

entsteht. Hier wieder für kugelförmige Teilchen beider Phasen (mathematischer Beweis s. 1.3.5).

Sowohl Gleichung (13) und (14) für den Kugelfall und die weiteren in [20] durchgerechneten Teilchenformen erfüllen alle die in 1.3.1 aufgeführten Kriterien, insbesondere weist Gleichung (14) die geforderte Vertauschbarkeit der beiden Phasen auf.

1.3.4 Die Einführung stereometrischer Faktoren

Die Berücksichtigung der stereometrischen Parameter Form und Orientierung durch Berechnung von Spezialfällen der Partikelform und ihrer Ausrichtung, wie sie in [20,25] durchgeführt wurde, ist zweifellos unbefriedigend. Dies hat in einigen Fällen [31 - 34] zur Einführung eines Faktors S geführt, der alle stereometrischen Einflüsse enthält, z.B.:

$$15 \quad \lambda_c = \lambda_M \frac{S(1-c_D) + \lambda_D/\lambda_M (1 + S c_D)}{S + c_D + \lambda_D/\lambda_M (1 - c_D)}$$

Diese Verallgemeinerung der Maxwell'schen Gleichung geschieht auf rein empirischem Weg, S ist nicht aus stereometrischen Messungen bestimmbar und daher auch nicht geeignet, den wirklichen Einfluß von Form und Orientierung wiederzugeben. Eindeutig bestimmbar aus stereometrischen Messungen und physikalisch begründet sind nur der in [9] benutzte Formfaktor und die in [9] benutzte Orientierung.

Die Definition des Formfaktors verlangt zunächst einen Modellkörper regelmäßiger Gestalt für die unregelmäßig geformten Partikel. Die Form dieses Körpers muß in hohem Maße geometrisch anpassungsfähig sein, um die verschie-

Eine vollständige Aufstellung aller Ansätze dieser Art findet sich in [10]

densten realen Teilchenformen gut anzunähern. Eckige Körper, wie z.B. der Quader, fallen aus, da ihre geometrischen Eigenschaften nicht durch geschlossene Funktionen beschrieben werden können. Als beste Möglichkeit, reale Teilchenformen anzunähern, hat sich das Rotationsellipsoid erwiesen. Sein Achsenverhältnis kann von Null (Lamelle) bis Unendlich (Nadel) stetig variiert werden. Es enthält den Spezialfall der Kugel exakt und die Körper Scheibe und Zylinder als gute Näherung.

Wird nun in das homogene elektrostatische Feld E_0 eines Dielektrikums mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 in einem Plattenkondensator ein rotationsellipsoides Stück einer zweiten Phase (ϵ_D) eingebracht, so tritt auf Grund influenzierter Ladungen an der Grenzfläche die Erscheinung der Entelektrisierung auf [28]. Mit den Bezeichnungen in Abbildung 5a ist nach [3, 28] der Zusammenhang zwischen der homogenen Feldstärke E_0 und derjenigen im Innern des Dispergenten E_D gegeben durch:

$$16 a \quad \frac{E_D}{E_0} = \sum_{l=x}^z \frac{\epsilon_0 \cos^2 \alpha_{lD}}{\epsilon_0 + (\epsilon_D - \epsilon_0) F_{lD}}$$

bzw. für die Leitfähigkeit

$$16 b \quad \frac{\text{grad} T_D}{\text{grad} T_M} = \sum_{l=x}^z \frac{\lambda_M \cos^2 \alpha_{lD}}{\lambda_M + (\lambda_M - \lambda_D) F_{lD}}$$

mit

$$16 c \quad \sum_{l=x}^z F_{lD} = 1 \quad 16 d \quad \sum_{l=x}^z \cos^2 \alpha_{lD} = 1$$

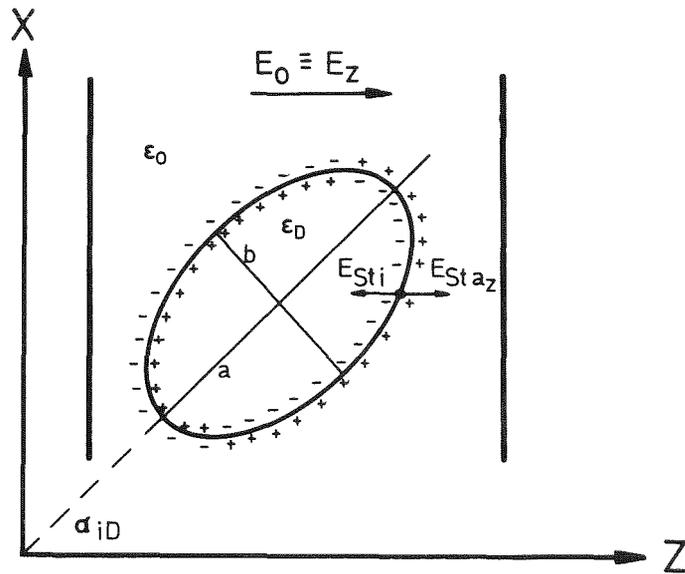


Abb. 5a Entelektrisierung eines Rotationsellipsoides
im elektrostatischen Feld eines Plattenkondensators

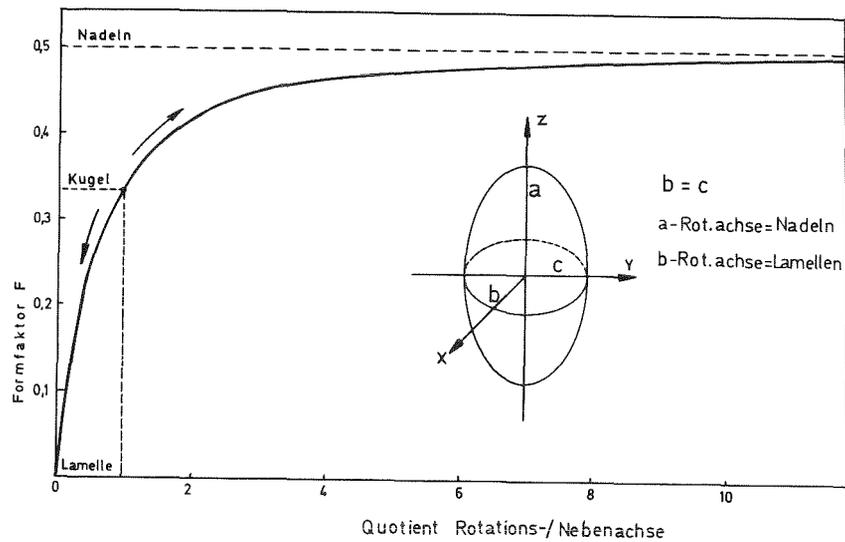


Abb. 5b Formfaktor F_D für Rotationsellipsoide als Funktion
des Achsenverhältnisses. (Tabelle s. nächste Seite)

Der Entelektrisierungsfaktor (= Formfaktor) hängt nur von den Abmessungen des Ellipsoids ab und kann für jede Achse getrennt berechnet werden.

Für die b-Achse des in Abbildung 5a gezeichneten Rotationsellipsoids ist $F_{xD} = F_{bD}$ gegeben durch [35]:

$$17 \quad F_{bD} = \frac{ab^2}{2} \int_0^{\infty} \frac{dw}{(b^2+w)^2 \sqrt{a^2+w}} = \frac{q}{2} \frac{1}{1-q^2} \left(\frac{1}{q} + \frac{1}{2} \frac{q}{1-q^2} \ln \frac{1-\sqrt{1-q^2}}{1+\sqrt{1-q^2}} \right)$$

$$b/a = q \leq 1$$

Da es sich um ein Rotationsellipsoid (a-Rotationsachse) handelt, gilt mit (16c)

$$18 \quad F_{bD} = F_{cD} = F_D$$

$$19 \quad F_{aD} = 1 - 2F_D$$

Dieser Formfaktor ist nur eine Funktion des Achsenverhältnisses b/a des Ellipsoids und wie erwartet keine Funktion der Achsen selbst und damit auch keine Funktion der Größe des Ellipsoids. Der Verlauf von F als Funktion des Achsenverhältnisses ist in Abbildung 5b wiedergegeben. Der Einfluß der Orientierung ist in Gleichung (16a) ebenfalls enthalten. Nach Abbildung 5a ist α_{iD} derjenige Winkel, den die Richtung der Feldstärke mit den Ellipsoidachsen bildet. Sein Kosinusquadrat definiert die Orientierung für alle möglichen Richtungen. Bei Rotationsellipsoiden ist mit (16d):

$$20 \quad \cos^2 \alpha_{bD} + \cos^2 \alpha_{cD} = 1 - \cos^2 \alpha_{aD} = 1 - \cos^2 \alpha_D$$

z/x	F
0,001	0,0007843 ₉
0,0015	0,001175 ₈
0,002	0,001566 ₈
0,003	0,002347 ₂
0,004	0,003125 ₇
0,005	0,003902 ₂
0,006	0,004676 ₇
0,007	0,005449 ₃
0,008	0,006219 ₀
0,009	0,006988 ₈
0,01	0,007755 ₃
0,015	0,01156 ₀
0,02	0,01531 ₇
0,03	0,02268 ₁
0,04	0,02988 ₈
0,05	0,03691 ₀
0,06	0,04376 ₂
0,07	0,05045 ₂
0,08	0,05698 ₅
0,09	0,06336 ₅
0,1	0,06959 ₈
0,15	0,09901 ₇
0,2	0,1247 ₆
0,3	0,1693 ₃
0,4	0,2059 ₂
0,5	0,2364 ₀
0,6	0,2620 ₉
0,7	0,2839 ₇
0,8	0,3027 ₈
0,9	0,3190 ₉
1	0,3333 ₃
1,5	0,3835 ₁
2	0,4132 ₂
3	0,4456 ₁
4	0,4623 ₀
5	0,4720 ₀
6	0,4783 ₉
7	0,4827 ₀
8	0,4857 ₉
9	0,4880 ₉
10	0,4898 ₅
15	0,4946 ₃
20	0,4966 ₃
30	0,4982 ₁
40	0,4989 ₄
50	0,4992 ₈
60	0,4994 ₇
70	0,4996 ₀
80	0,4996 ₈
90	0,4997 ₄
100	0,4997 ₉
150	0,4999 ₀
200	0,4999 ₁
300	0,4999 ₇
400	0,4999 ₈
500	0,4999 ₉
600	0,4999 ₉
700	0,4999 ₉
800	0,4999 ₉
900	0,4999 ₉
1000	0,4999 ₉

Tabelle der Formfaktoren als Funktion des Achsenverhältnisses Rotations(z)-/Nebenachse(x) [65]

1.3.5 Die Gleichungen von Niesel [9_7]

1.3.5.1 Die Ableitung der Gleichungen [9_7]

Das Ergebnis dieses Abschnitts sind zwei Gleichungen, die die Leitfähigkeit eines quasihomogenen Zweiphasenwerkstoffs für die beiden Gefügetypen Einlagerungs- und Durchdringungsstruktur als Funktion der Leitfähigkeiten der Phasen, der Konzentration, der Form und Orientierung der Teilchen wiedergeben. Zum einen stellen diese Gleichungen eine Grundlage der vorliegenden Arbeit dar, zum anderen wird der Ableitungsweg noch mehrfach (I, 2. und 6.) benutzt. Besonders letzteres ist der Grund, weshalb er an dieser Stelle wiedergegeben wird.

Die Entelektrisierung verursacht im Innern des Dispergenten ein Störfeld (E_{sti}), das sich aus Gleichung (16a) ergibt.

$$21 \quad E_D = \frac{\epsilon_0 \omega^2 d_D}{\epsilon_0 + (\epsilon_D - \epsilon_0) F_D} \cdot E_0$$

Für die z -Komponente (Abb. 5a) ergibt sich bei Parallelität von Rotationsachse der dispergierten Teilchen und Feldrichtung von E_0

$$21a \quad E_{sti} = \frac{(\epsilon_D - \epsilon_0)(1 - 2F_D)}{\epsilon_0 + (\epsilon_D - \epsilon_0)(1 - 2F_D)} \cdot E_0$$

Dies gilt für ein Teilchen, für N -Teilchen mit gleichem Formfaktor wird

$$22 \quad E_{sti} = N E_{sti}$$

Mit Gl. 6 läßt sich die Proportionalität zu N ersetzen, durch die zur Konzentration, was nicht gleiche Größe aller Teilchen bedeutet. Ferner geht aus Abb. 5a hervor, daß die Summe der Oberflächenladungen Null ist, weshalb für das räumliche Mittel der Störfelder in der Matrix und im Dispergenten gelten muß:

$$22a \quad c_D E_{sti} + (1 - c_D) \overline{E_{sta}} = 0$$

Die dielektrischen Verschiebungsdichten ändern sich durch Entelektrisierung von

$$23a \quad D_{z0} = \epsilon_0 E_0 = \overline{D}_z$$

zu

$$23b \quad \overline{D}_{z0} = c_D \epsilon_D (E_0 + E_{stz}) + (1 - c_D) \epsilon_0 (E_0 - E_{stz}) = \overline{D}_z$$

woraus mit Gleichung 22b folgt:

$$24 \quad \overline{D}_z = \epsilon_0 E_0 + c_D (\epsilon_D E_0 - \epsilon_0 E_0 + c_D E_{stz} - \epsilon_0 E_{stz})$$

Durch Umrechnung ergibt sich

$$25 \quad \overline{D}_z = \epsilon_0 E_0 \left(1 + c_D \frac{\epsilon_D - \epsilon_0}{\epsilon_0 + (\epsilon_D - \epsilon_0)(1 - 2F_D)} \right)$$

Da die mittlere Feldstärke gleich der des ungestörten Feldes E_0 ist, erhält man

$$26 \quad \epsilon_{cz} = \frac{\overline{D}_z}{E_0} = \epsilon_0 \left(1 + c_D \frac{\epsilon_D - \epsilon_0}{\epsilon_0 + (\epsilon_D - \epsilon_0)(1 - 2F_D)} \right)$$

Liegt das Feld parallel zur Nebenachse, so wird

$$27 \quad \epsilon_{cx} = \epsilon_0 \left(1 + c_D \frac{\epsilon_D - \epsilon_0}{\epsilon_0 + (\epsilon_D - \epsilon_0)F_D} \right)$$

Bildet es einen beliebigen Winkel zur Rotationsachse, so folgt

$$28 \quad \epsilon_c = \epsilon_0 \left(1 + c_D \left(\sum_{l=x}^z \frac{(\epsilon_D - \epsilon_0) \cos^2 \alpha_{lD}}{\epsilon_0 + (\epsilon_D - \epsilon_0)F_{lD}} \right) \right)$$

bzw.

$$28a \quad \lambda_c = \lambda_M \left(1 + c_D \left(\sum_{l=x}^z \frac{(\lambda_D - \lambda_M) \cos^2 \alpha_{lD}}{\lambda_M + (\lambda_D - \lambda_M)F_{lD}} \right) \right)$$

Diese Gleichung gilt, wegen der Addition der Störfelder, nur für kleine Konzentrationen. Betrachtet wird jetzt ein quasihomogenes Material aus zwei Phasen mit der Leitfähigkeit λ_{c1} . Die Konzentration der Phasen sei

$$29 \quad c_D + c_M = 1$$

Jetzt wird die Konzentration des Dispergenten durch Hinzufügen einer kleinen Menge vergrößert. Das quasihomogene Material der Leitfähigkeit λ_{c1} wird als Matrix angesehen. Die Erhöhung der Konzentration des Dispergenten um dc_D kann mit Gleichung (28) erfaßt werden. Es ergibt sich die neue Leitfähigkeit λ_{c1}' . Die Differenz $\lambda_{c1}' - \lambda_{c1}$ wird

$$30 \quad \lambda_{c1}' - \lambda_{c1} = \lambda_{c1} \frac{dc_D}{c_D + c_M} \cdot \left(\sum_{i=x}^z \frac{(\lambda_D - \lambda_{c1}) \cos^2 \alpha_{iD}}{\lambda_{c1} + (\lambda_D - \lambda_{c1}) F_{iD}} \right)$$

mit

$$31 \quad c_D + c_M = c_{M1} = 1 - c_D$$

wird unter Weglassung der Indizes für c und λ_c

$$32 \quad \frac{d\lambda}{\lambda \left(\sum_{i=x}^z \frac{(\lambda_D - \lambda) \cos^2 \alpha_{iD}}{\lambda + (\lambda_D - \lambda) F_{iD}} \right)} = \frac{dc}{1 - c}$$

Diese separierbare Differentialgleichung wird integriert in den Grenzen

$$33a \quad \lambda = \lambda_M \quad c = 0$$

und

$$33b \quad \lambda = \lambda_c \quad c = c_D$$

Man erhält durch Partialbruchzerlegung

$$34 \quad 1 - \epsilon_D = \left(\lambda_M / \lambda_C \right)^\alpha \frac{(\lambda_D - \lambda_C)}{(\lambda_D - \lambda_M)} \left(\frac{\lambda_C + b \lambda_D}{\lambda_M + b \lambda_D} \right)^d$$

mit

$$\alpha = \frac{F_D (1 - 2 F_D)}{1 - \cos^2 \alpha_D (1 - F_D) - 2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D)}$$

$$b = \frac{1 - \cos^2 \alpha_D (1 - F_D) - 2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D)}{2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D) + \cos^2 \alpha_D (1 - F_D)}$$

$$d = \left(\frac{F_D (1 - 2 F_D)}{1 - \cos^2 \alpha_D (1 - F_D) - 2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D)} + \frac{(1 - F_D) 2 F_D}{2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D) + \cos^2 \alpha_D (1 - F_D)} \right) - 1$$

Diese explizite Form ist in [9] nicht zu finden, sie liefert jedoch alle von Niesel durchgerechneten Spezialfälle richtig:

$$35 \quad F_D = 1/3 \quad \cos^2 \alpha_D = 1/3 \quad 1 - \epsilon_D = \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M} \sqrt[3]{\frac{\lambda_M}{\lambda_D}}$$

(Kugel)

$$36 \quad F_D = 0 \quad \cos^2 \alpha_D = 1/3 \quad 1 - \epsilon_D = \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M} \left(\frac{\lambda_C + 2 \lambda_D}{\lambda_M + 2 \lambda_D} \right)^{-1}$$

(Lamelle statistisch orientiert)

$$37 \quad F_D = 1/2 \quad \cos^2 \alpha_D = 1/3 \quad 1 - \epsilon_D = \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M} \left(\frac{5 \lambda_C + \lambda_D}{5 \lambda_M + \lambda_D} \right)^{-2/5}$$

(Nadel statistisch orientiert)

Ferner folgen als weitere Spezialfälle:

$$38 \quad F_D = 1/2 \quad \cos^2 \alpha_D = 1 \quad 1 - \epsilon_D = \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M}$$

(Nadeln, Rotationsachse parallel zum Feld)

Das ist exakt die Parallelschaltung nach Kirchhoff

$$39 \quad F_D = 1/2 \cos^2 \alpha_D = 0 \quad 1 - \epsilon_D = \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M} \sqrt{\frac{\lambda_M}{\lambda_C}}$$

(Nadeln, Rotationsachse
senkrecht zum Feld)

Es ergibt sich nicht die Reihenschaltung

$$40 \quad F_D = 0 \quad \cos^2 \alpha_D = 0 \quad 1 - \epsilon_D = \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M}$$

(Lamellen, Rotationsachse
senkrecht zum Feld)

Es ergibt sich die Parallelschaltung

$$41 \quad F_D = 0 \quad \cos^2 \alpha_D = 1 \quad 1 - \epsilon_D = \frac{\lambda_D - \lambda_C}{\lambda_D - \lambda_M} \frac{\lambda_M}{\lambda_C}$$

(Lamellen, Rotationsachse
parallel zum Feld)

Nach Umformung von Gl. 41 ergibt sich:

$$-(1 - \epsilon_D)(\lambda_M - \lambda_D) \lambda_C = \lambda_D \lambda_M - \lambda_C \lambda_M$$

$$41a \quad \lambda_C = \frac{\lambda_D \lambda_M}{\epsilon_M \lambda_D + \epsilon_D \lambda_D} \quad (\text{Reihenschaltung})$$

Außerdem lassen sich die schon in [11] angegebenen

Grenzfälle $\frac{\lambda_D}{\lambda_M} \ll 1$ und $\frac{1/\lambda_D}{1/\lambda_M} \ll 1$ angeben, sie

entsprechen den quasihomogenen Werkstoffen mit einer verschwindenden Leitfähigkeit des Dispergenten verglichen mit der der Matrix, bzw. mit einer Matrixleitfähigkeit klein gegenüber der des Dispergenten:

$$42 \quad \lambda_D/\lambda_M \ll 1 \quad \lambda_C = \lambda_M (1 - \omega) \frac{1 - \cos^2 \alpha_D}{1 - F_D} + \frac{\omega \cos^2 \alpha_D}{2F_D}$$

$$43 \quad \lambda_D/\lambda_M \gg 1 \quad \lambda_C = \lambda_M (1 - \omega) \frac{\omega \cos^2 \alpha_D}{F_D} - \frac{\omega \cos^2 \alpha_D}{1 - 2F_D}$$

Damit erfüllt Gleichung (34) alle unter 1.3.1 genannten Kriterien. Sie enthält über ($c_D = 0; 1$) den homogenen einphasigen und über die Grenzfälle der Form und Orientierung ($F_D = 0; 1/2; \cos^2 \alpha_D = 0; 1$) den inhomogenen zweiphasigen Körper (Schichtenaggregat).

Ausgehend von Gleichung (28) läßt sich ebenfalls die allgemeine Gleichung für Durchdringungsstruktur angeben. Es sei noch einmal betont, Ziel dieser Ableitung ist es, das wesentliche Merkmal der Durchdringungsstruktur, Vertauschbarkeit der beiden Phasen hinsichtlich der Konzentration und Leitfähigkeit, wiederzugeben.

Zwei Phasen der Leitfähigkeit λ_m, λ_k mit den Formfaktoren F_{im}, F_{ik} mit den Orientierungen $\cos^2 \alpha_{ik}, \cos^2 \alpha_{im}$ seien im Volumenverhältnis c_m, c_k ($c_m + c_k = 1$) in einem räumlichen Verbund der Leitfähigkeit λ_c vereinigt. Den gleichen räumlichen Verbund erhält man, wenn, in einem Gedankenversuch, in einer homogenen Substanz der Leitfähigkeit λ_c abwechselnd geringe Teilchenzahlen der Phase m bzw. k in diese homogene Substanz eingesprengt werden.

Für die erste Einsprengung der Phase m mit der Konzentration c'_m wird Gleichung (28)

$$44 \quad \lambda_c' = \lambda_c \left[1 + c'_m \sum_{l=x}^z \frac{\lambda_m - \lambda_c}{\lambda_c + (\lambda_c - \lambda_m) F_{im}} \cos^2 \alpha_m \right]$$

Jetzt wird die Konzentration c'_k der Phase k hinzugefügt, und zwar soviel, daß sich wieder die Leitfähigkeit λ_c ergibt. Es gilt dann

$$45 \quad \lambda_c = \lambda_c' \left[1 + c'_k \sum_{l=x}^z \frac{\lambda_k - \lambda_c'}{\lambda_c' + (\lambda_c' - \lambda_k) F_{ik}} \cos^2 \alpha_k \right]$$

bzw. mit Gleichung 44

$$46 \quad \lambda_c = \lambda_c [1 + c'_m \cdot \Sigma] [1 + c'_k \Sigma]$$

Jetzt lassen sich die Gleichungen (44) und (45) schreiben als

$$47 \quad \lambda_c = \lambda_c' + \lambda_c' c'_k \cdot \Sigma \dots$$

$$48 \quad \lambda_c = \lambda_c' - \lambda_c c'_m \Sigma \dots$$

woraus folgt:

$$49 \quad \lambda_c' c'_k \cdot \Sigma \dots = - \lambda_c c'_m \Sigma \dots$$

und unter nochmaliger Anwendung von Gleichung (44):

$$50 \quad \lambda_c c'_k \Sigma + \lambda_c c'_k c'_m \Sigma = - \lambda_c c'_m \Sigma$$

Vernachlässigt man, wie bei kleinen Faktoren üblich, das Produkt $c'_k \cdot c'_m$, so erhält man

$$50a \quad c'_k \sum + c'_m \sum = 0$$

Diese Prozedur wird fortgeführt, bis die gewünschten Konzentrationen c_k und c_m erreicht sind. Es folgt:

$$51 \quad c_k (\lambda_k - \lambda_c) \sum_{l=x}^z \frac{\omega^2 \alpha_k}{\lambda_c + (\lambda_k - \lambda_c) F_{lk}} = - c_m (\lambda_m - \lambda_c) \sum_{l=x}^z \frac{\omega^2 \alpha_m}{\lambda_c + (\lambda_m - \lambda_c) F_{lm}}$$

Gleichung (51) weist durch den symmetrischen Aufbau die gewünschte Vertauschbarkeit der Phasen hinsichtlich der Wirkung ihrer Leitfähigkeit auf die Leitfähigkeit des Verbundkörpers auf. Sie trägt aber auch in noch viel höherem Maße der realen Durchdringungsstruktur Rechnung. Diese ist gekennzeichnet durch "Fäden" beider Phasen, die von einer Begrenzung des Verbundkörpers bis zur anderen reichen. Die Form dieser "Fäden" ist dann nur mit dem Formfaktor des Zylinders $F=1/2$ für beide Phasen zu beschreiben.

Wird in Gleichung (51) die Leitfähigkeit einer Phase (z.B. k) gleich Null gesetzt, so resultiert

$$52 \quad c_k \sum \frac{\omega^2 \alpha_k}{1 - F_{lk}} = c_m (\lambda_m - \lambda_c) \sum \frac{\omega^2 \alpha_m}{\lambda_c + (\lambda_m - \lambda_c) F_{lm}}$$

Die Form- und Orientierungsfaktoren seien für beide Phasen gleich und $\lambda_c = 0$. Letzteres darf laut den

in 1.3.1 postulierten Kriterien nur der Fall sein für $c_k = 1$. Es folgt aber

$$53 \quad c_k \sum_{L=X}^Z \frac{\omega^2 \alpha_i}{1 - F_i} = c_m \sum_{L=X}^Z \frac{\omega^2 \alpha_i}{F_i}$$

Trägt man der normalerweise vorhandenen statistischen Orientierung bei Durchdringungsstruktur Rechnung, so wird mit $\cos^2 \alpha = 1/3$ und $c_m = 1 - c_k$

$$54 \quad 6F^2 + F(9c_k - 10) + 4 - 5c_k = 0$$

Gleichung (54) gibt an, für welchen Formfaktor und für welche Konzentration die Leitfähigkeit des Verbundkörpers verschwindet. Sie ist in Abbildung 6 als $F = F(c_k)$ wiedergegeben. Es zeigt sich, daß im Widerspruch zu den Kriterien (1.3.1) im ganzen Konzentrationsbereich einer Phase immer ein Formfaktor existiert, für den die Leitfähigkeit des Verbundkörpers Null wird. Damit ist für die Durchdringungsstruktur nur der Formfaktor $F = 1/2$ physikalisch sinnvoll. Die Orientierung kann in den Grenzen $0 \leq \cos^2 \alpha \leq 1$ variieren.

Die allgemeine Gleichung für Durchdringungsstruktur wird damit

$$55 \quad (1 - c_k)(\lambda_m - \lambda_c) \left[\frac{2(1 - \omega^2 \alpha)}{\lambda_m + \lambda_c} + \frac{\omega^2 \alpha}{\lambda_c} \right] \\ = -c_k (\lambda_k - \lambda_c) \left[\frac{2(1 - \omega^2 \alpha)}{\lambda_c + \lambda_k} + \frac{\omega^2 \alpha}{\lambda_c} \right]$$

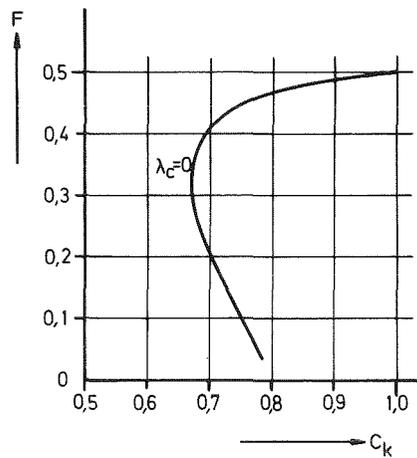


Abb.6 Darstellung des Formfaktors als Funktion der Konzentration für die Nebenbedingung $\lambda_c = 0$ (Durchdringungsstruktur).

Die Leitfähigkeit des Verbundkörpers für verschwindende Leitfähigkeit einer Phase ($\lambda_k = 0$) ergibt sich zu

$$56 \quad (1 - c_R)(\lambda_m - \lambda_c) \left[\frac{2(1 - \cos^2 \alpha)}{\lambda_m + \lambda_c} + \frac{\cos^2 \alpha}{\lambda_c} \right] = c_R [2 - \cos^2 \alpha]$$

Mit den Gleichungen (34) und (55) ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von quasihomogenen Zweiphasenwerkstoffen von den vier unabhängigen Parametern:

1. Verhältnis der Leitfähigkeiten der reinen Phasen
2. Konzentration der Phasen
3. Form der Phasenteilchen
4. Orientierung der Phasenteilchen

bekannt. Sie wurden physikalisch widerspruchsfrei abgeleitet unter den Voraussetzungen:

1. Die Phasen sind miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht.
2. In den Phasengrenzen sind die Stetigkeitsbedingungen der betrachteten Felder erfüllt.
3. Das angelegte Feld wirkt nur in einer Richtung.

1.3.5.2 Diskussion der Gleichungen

Zunächst wird Gleichung (34), also die Einlagerungsstruktur, erörtert, und zwar in der Weise, daß die Leit-

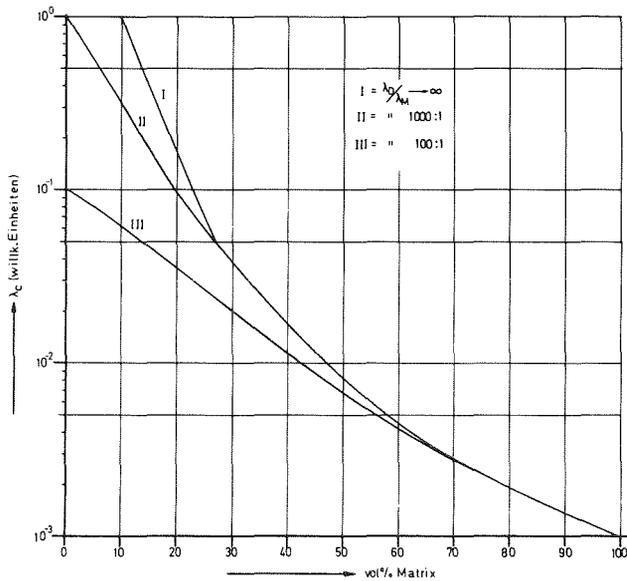
fähigkeit des Verbundwerkstoffes als Funktion eines der vier auf der Vorseite angegebenen Variablen mit Änderung eines zweiten Parameters unter Konstanthaltung der beiden anderen dargestellt wird.

Die Änderung der Leitfähigkeit des quasihomogenen Verbundwerkstoffes als Funktion der Konzentration der dispergierten Phase mit dem Verhältnis der Leitfähigkeiten ist für den Kugelfall in Abbildung 7 dargestellt. Man erkennt, daß das Verhältnis der Phasenleitfähigkeiten seinen größten Einfluß im Bereich $0,001 < \frac{\lambda_D}{\lambda_M} < 1$ (gutleitende Matrix) bzw. $1000 > \frac{\lambda_D}{\lambda_M} > 1$ (schlechtleitende Matrix) ausübt. Die Kurven streben sehr schnell den Grenzwerten für $\lambda_D \rightarrow 0$ bzw. ∞ zu.

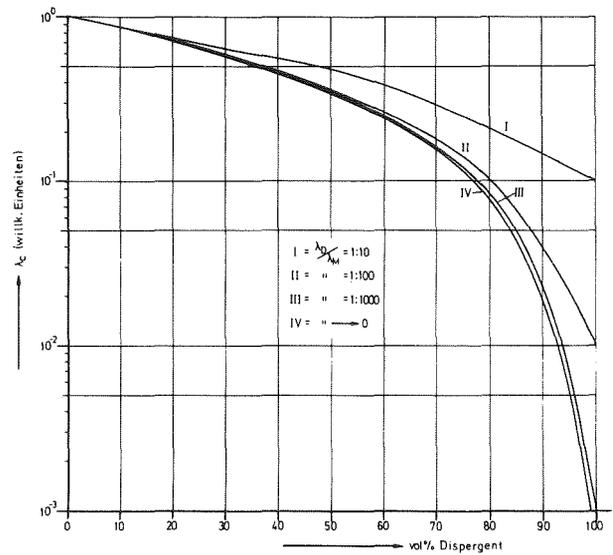
Bei gegebenem Verhältnis der Phasenleitfähigkeiten hat die Konzentration den stärksten Einfluß. Ihre Variation in den Grenzen $0 \leq c \leq 1$ ändert die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes stetig im gesamten vom Unterschied der Phasenleitfähigkeiten gekennzeichneten Bereich.

Demgegenüber verändern Form und Orientierung bei gegebener Konzentration und gegebenem Verhältnis der Phasenleitfähigkeiten die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes nur in den Grenzen der Reihen- und Parallelschaltung, wie dies auch aus Gleichungen (38), (40), (41) hervorgeht.

In Abbildung 8 ist der Einfluß des Formfaktors für den Fall der statistischen Orientierung bei einem Leitfähigkeitsverhältnis $\frac{\lambda_D}{\lambda_M} = 0,01; 100$ und einer Konzentration $c_D = 0,5$ dargestellt. Man erkennt, daß bei $F = 1/3$ (Kugel) ein Extremwert der Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffs vorliegt. Der in Abbildung 8 wiedergegebene Einfluß der Orientierung ($c_D = 0,5$, $\frac{\lambda_D}{\lambda_M} = 0,01; 100$ und $F = 1/2$)



a)



b)

Abb.7 Konzentrationsfunktion der Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen mit dem Verhältnis der Phasenleitfähigkeiten als Parameter (Kugelfall, Einlagerungsstruktur)

a) gutleitende

b) schlechtleitende

Matrix

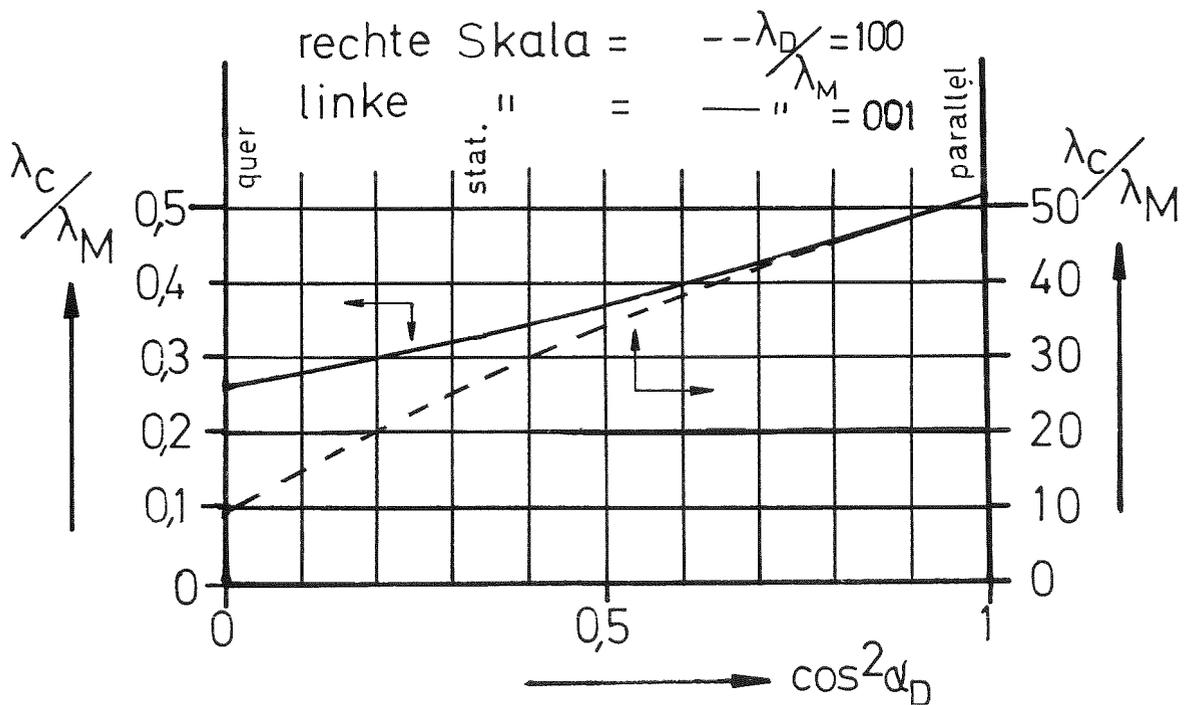
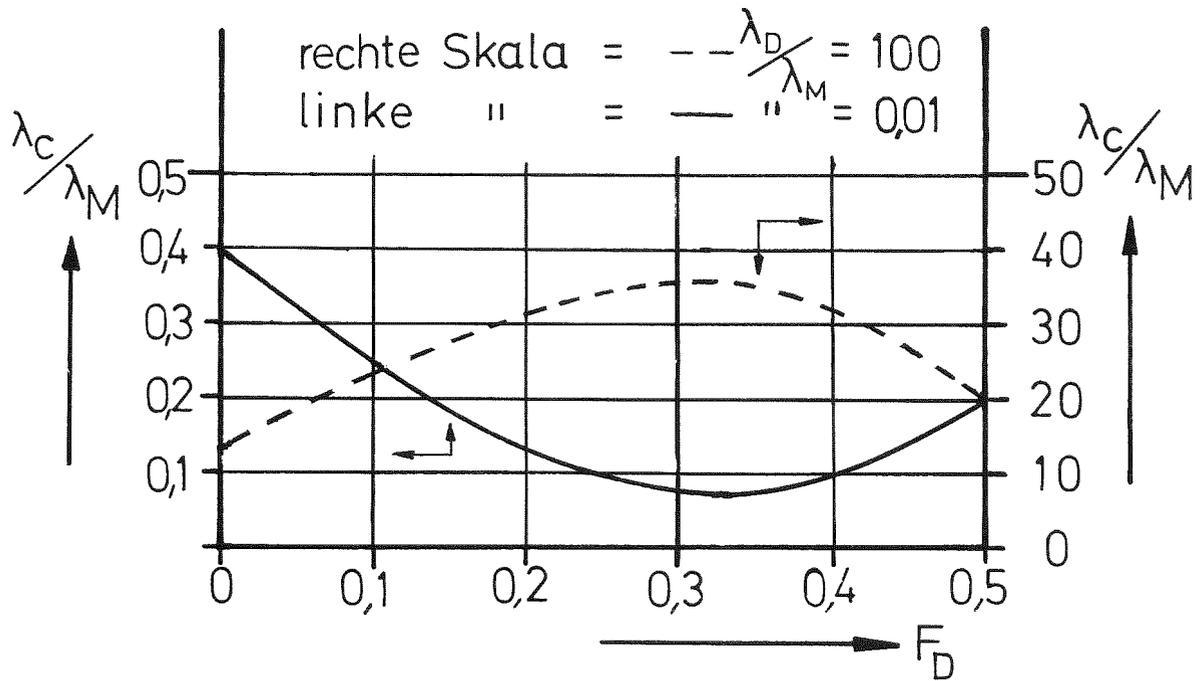


Abb.8 Einfluß von Form (oben) und Orientierung (unten) auf die Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen.

Einlagerungsstruktur $c_D = 0,5$ für oben und unten

$\cos^2 \alpha = 1/3$ für oben

$F_D = 0,5$ für unten

weist, wie nicht anders zu erwarten, kein solches Extremum auf. Die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes steigt stetig von der Orientierung quer zum Feld bis zur Orientierung parallel zum Feld an.

Für die Durchdringungsstruktur ist in Abbildung 9 der Einfluß des Verhältnisses der Phasenleitfähigkeiten wiedergegeben (Gleichung (55), $\cos^2 \alpha = 1/3$). Sie zeigt ebenfalls, daß die Kurven sehr schnell dem Grenzwert

$$\frac{\lambda_k}{\lambda_m} \rightarrow 0 \text{ zustreben.}$$

1.3.6 Der porenbehaftete Werkstoff als Grenzfall des zweiphasigen Werkstoffs

Die Ansätze in der Literatur zur Erfassung des Porositätseinflusses auf die Wärmeleitfähigkeit lassen sich in vier Kategorien aufteilen:

1. Für einen bestimmten Werkstoff werden die gewonnenen Meßwerte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate einer analytischen Funktion angepaßt (z.B. [297]).
2. Eine in [307] abgeleitete Gleichung für den Fall, daß die Poren in Parallelschaltung erfaßt werden können, wird durch empirische Zahlenfaktoren erweitert, die am einzelnen System gewonnen wurden (z.B. [367]).
3. Die Maxwell'sche Gleichung wird für verschwindende Leitfähigkeit des Dispergenten mit einem nur empirisch zu ermittelnden Faktor versehen.
4. Auf eine Anordnung quaderförmiger Poren in einem dichten Material werden die Kirchhoff'schen Gesetze angewendet (z.B. [387]), womit die unter 1.3.1 aufgeführte physikalische Eindeutigkeit des Modells nicht mehr gegeben ist (1.3.2).

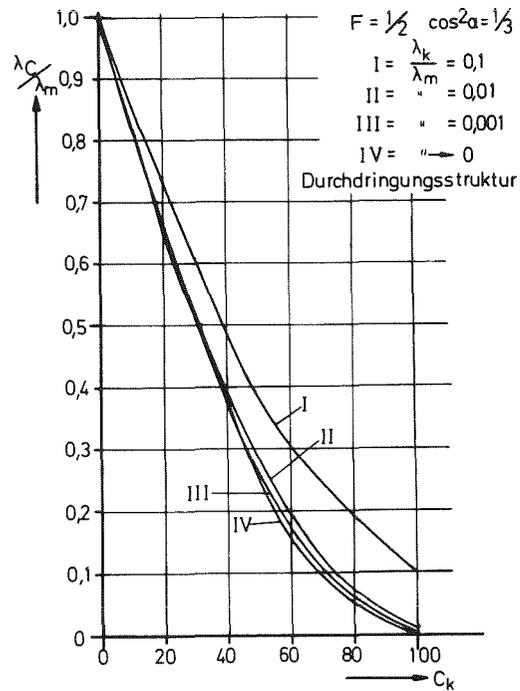


Abb.9 Einfluß des Verhältnisses der Phasenleitfähigkeiten auf die Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen (Durchdringungsstruktur).

Für die Kategorien 1 - 3 gilt, daß die ermittelten Ausdrücke nur einen Satz gemessener Daten fitten und nicht übertragbar auf andere Werkstoffe sind. Betrachtet man gesinterte Werkstoffe, so tritt, allerdings nur bei geringen Porositäten (Restsinterporen $P < 10\%$), eine Abrundung der Poren ein. Dies hat zur Folge, daß dann für die meisten Werkstoffe vergleichbare Gefüge vorliegen. Dann sind auch empirische Beziehungen in der Lage, den Einfluß der Porosität auf die Leitfähigkeit zu beschreiben. Der Fehler kann jedoch beträchtlich sein. Für Uranoxid wurde in [36] für die Wärmeleitfähigkeit von UO_2 als Funktion der Porosität angegeben:

$$57 \quad \lambda_{pUO_2} = (1 - (2.5 \pm 1.5) P) \cdot \lambda_{0UO_2}$$

Demgegenüber folgt die Porositätskorrektur der Leitfähigkeit zwangsläufig:

Für den Einlagerungsfall aus Gleichung (42)
(geschlossene Porosität)

$$58a \quad \lambda_p = \lambda_0 (1 - P) \left[\frac{1 - \cos^2 \alpha_p}{1 - F_p} + \frac{\cos^2 \alpha_p}{2 F_p} \right] \quad [11, 39]$$

mit P = Porosität; λ_p = Leitfähigkeit bei der Porosität P ; λ_0 = Leitfähigkeit für $P = 0$, $\cos^2 \alpha_p$ = Orientierung der Poren; F_p = Formfaktor der Poren.

Für den Durchdringungsfall (offene Porosität)

$$58b \quad (1 - P) (\lambda_0 - \lambda_p) \left[\frac{2(1 - \cos^2 \alpha)}{\lambda_p + \lambda_0} + \frac{\cos^2 \alpha}{\lambda_p} \right] = P [2 - \cos^2 \alpha]$$

Eine Besonderheit liegt bei der Wärmeleitfähigkeit porenbehafteter Körper insofern vor, als die Poren hier über Wärmestrahlung oder Konvektion eingeschlossener Gase selber leitend sein können. In diesem Fall müssen die allgemeinen Gleichungen (34), (55) angewendet werden.

Bei der Porositätskorrektur der Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen sind zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Die Porosität ist auf eine der Phasen beschränkt.
2. Die Porosität ist homogen im Verbundwerkstoff verteilt.

Zu 1.: Hier muß zunächst entsprechend Gleichung (57) oder (58) die Leitfähigkeit der porenbehafteten Phase korrigiert und dann mit Gleichung (34) bzw. (55) die Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes berechnet werden.

Zu 2.: Aufbauend auf dem Begriff der Quasihomogenität wird in diesem Fall der Verbundwerkstoff als eine "Phase" aufgefaßt. Ihr ist die Leitfähigkeit λ_{c0} entsprechend den Gleichungen (34) bzw. (55) zuzuordnen. Die Anwendung von Gleichung (58a) bzw. (58b) führt dann zur Leitfähigkeit λ_{cOP} des porenbehafteten Verbundwerkstoffes.

2. Messung der stereometrischen Parameter und der Konzentration

Fünf Größen: Anzahl, Größe, Verteilung der Teilchen, direkter Form- und Orientierungsfaktor [40, 41] bestimmen den Gefügebau. Als Zahlen ausgedrückt geben sie eine unmittelbare (direkte) Vorstellung über die Größe, Gestalt, Orientierung und Verteilung der Gefügebestandteile. Demgegenüber werden die genannten Faktoren F und $\cos^2\alpha$ als indirekte stereometrische Faktoren bezeichnet. Sie müssen so definiert sein, daß sie

- a) den Einfluß auf die Feldeigenschaften des Verbundwerkstoffes richtig wiedergeben,
- b) aus dem ebenen Schlibfbild bestimmbar sind.

Punkt a) ist bereits unter 1.3.5 geschehen, Punkt b) wird Gegenstand der folgenden Ausführungen sein.

2.1 Messung der Konzentration

Die Volumenkonzentration c_V ist bekannt über die eingewogene Menge beider Phasen zu Beginn des Herstellungsprozesses. Am verdichteten Werkstoff muß nachgewiesen werden, ob die räumliche Verteilung hinreichend homogen ist. Hierzu wird die Probe (nacheinander) in zwei zueinander senkrechten Richtungen metallographisch präpariert. Die gesamte Schlieffläche wird nun in folgender Weise mit einem elektronischen Bildanalysator untersucht:

Gemessen wird der Flächenanteil einer Phase c_F in einem Meßfeld. Die untere Grenze dieses Meßfeldes ist definiert durch die kleinste Fläche, in der die Nominalkonzentration gerade noch nachgewiesen werden kann. Diese Größe ergibt sich einmal aus der mittleren Teilchengröße (mittlere Sehnenlänge) \bar{L}_3 im Raum, die nach [267] identisch ist mit der mittleren Sehnenlänge \bar{L}_2 in der Schnittebene (statistische Verteilung der Phasen vorausgesetzt). Es gilt bei Annahme von Kugelgeometrie:

$$59 \quad c_F = \pi/4 \frac{\bar{L}_2^2}{F_{min}} \quad \begin{array}{l} F_{min} \text{ kleinste Meßfeldgröße} \\ c_F \text{ - Flächenkonzentration} \\ \text{= Nominalkonzentration} \end{array}$$

d.h.

$$60 \quad F_{min} = \pi/4 \bar{L}_2^2 \cdot \frac{1}{c_F}$$

Mit einer mittleren Teilchengröße von z.B. $30 \mu\text{m}$ und einer Konzentration von 0,2 (= 20 %) erhält man

$$61 \quad F_{min} = 3.61 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$$

Bei einer Schlifffläche von 1 cm^2 entspricht dies einer Anzahl von ca. 27750 Messungen insgesamt. In der Praxis ist diese Zahl bei nicht vollautomatisch arbeitendem Bildanalysator zu hoch. Sie liegt normalerweise zwischen 100 und 300 Messungen pro Schlifffläche. Nachdem die Größe des Meßfeldes festgelegt ist, wird die Fläche mäanderförmig auf Flächenanteile einer Phase durchgemessen. Wenn die Messungen der Flächenkonzentration in zwei zueinander senkrechten Ebenen innerhalb der Meßgenauigkeit nicht von der Nominalkonzentration abweichen, oder wenn kein systematischer Gang in einer Richtung festgestellt werden kann, gilt die Probe als quasihomogen hinsichtlich der Verteilung der Phasen.

Ist eine Schliffpräparation nicht möglich, so muß auf das bekannte Verfahren der statistischen Probenentnahme nach Beendigung des Mischprozesses zurückgegriffen werden. Relativ kleine Mengen der Mischung, verglichen mit ihrer Gesamtmenge, werden entnommen und die Anteile der Phasen z.B. chemisch-analytisch festgestellt.

2.2 Bestimmung des indirekten Form- und Orientierungsfaktors bei Einlagerungsstruktur

Die für die Bestimmung der stereometrischen Faktoren notwendigen Größen sind an einem Äquatorialschnitt eines Rotationsellipsoids in Abbildung 10 angegeben.

Bei der Anwendung der Gleichung 34 wird nun vorausgesetzt, daß alle Teilchen durch ein gemeinsames Achsenverhältnis beschrieben werden. Dies bedeutet den Ersatz aller Teilchen durch Modellteilchen, von denen gleichzeitig bekannt sein muß, welche der beiden Achsen die Rotationsachse,

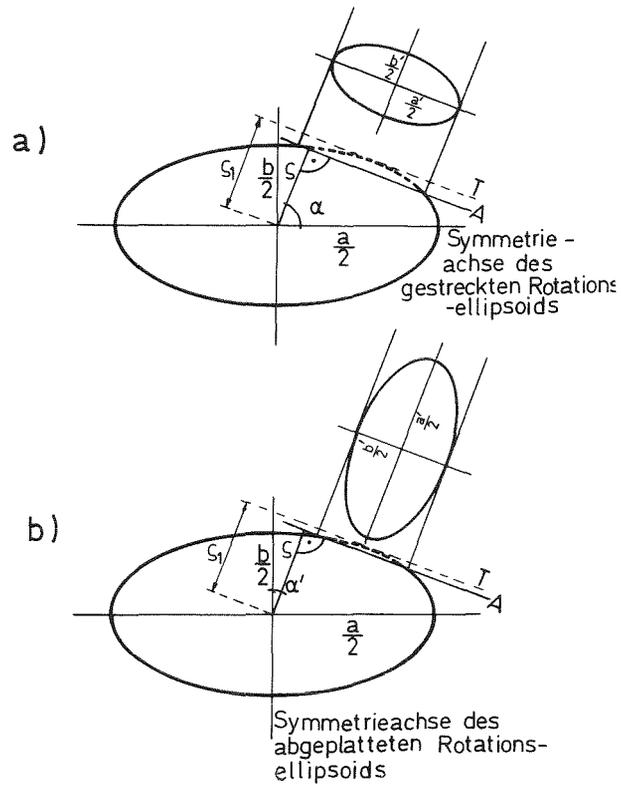


Abb.10 Schnitt durch ein Rotationsellipsoid mit Schnittellipse
 ($\alpha = \alpha_{II}$, Orientierungswinkel der Rotationsachse des ge-
 streckten Ellipsoids in Bezug auf die Normale der
 Ebene A, Schnittebene.

$\alpha' = \alpha_{I}$ Orientierungswinkel der Rotationsachse des ab-
 geplatteten Ellipsoids in Bezug auf die Normale der
 Ebene A, Schnittebene.)

b oder a, ist. Die Orientierung der Rotationsachse definiert dann den Orientierungswinkel. In der Praxis liegt nun ein Spektrum von Achsenverhältnissen an, wobei bislang keine experimentellen Untersuchungen darüber existieren, welches Ausmaß ein solches Spektrum bei bestimmten Pulverherstellungsprozessen erreichen kann. Um die Gleichung 34 auf reale Gefüge anwenden zu können, wurde folgendem Tatbestand Rechnung getragen: Der Übergang von Achsenverhältnissen > 1 zu solchen < 1 stellt den Übergang von einem gestreckten zu einem abgeplatteten Ellipsoid dar - führt also zu einem neuen geometrischen Gebilde. Daher wird allen abgeplatteten Teilchen ein gemeinsames Achsenverhältnis q_{\perp} , gebildet aus den Mittelwerten q_{\perp} , zugeordnet. Entsprechend wird mit den gestreckten Teilchen, Achsenverhältnis q_{\parallel} , verfahren. Die Gesamteilchendichte N_V setzt sich dann aus einem Anteil N_{\perp} (abgeplattete Teilchen) und N_{\parallel} (gestreckte Teilchen) zusammen. Die Bildung des Formfaktors ist nun auf zweierlei Weise möglich:

$$a) \quad 62 \quad \bar{F} = \frac{N_{\parallel}}{N_V} F(q_{\parallel}) + \frac{N_{\perp}}{N_V} F(q_{\perp})$$

Die sich aus den Achsenverhältnissen ergebenden verschiedenen Formfaktoren werden entsprechend den Anteilen gemittelt; genauso wird mit den Orientierungen verfahren:

$$b) \quad 63 \quad \overline{\cos^2 \alpha} = \frac{N_{\parallel}}{N_V} \overline{\cos^2 \alpha_{\parallel}} + \frac{N_{\perp}}{N_V} \overline{\cos^2 \alpha_{\perp}}$$

womit z.B. für den porenbehafteten Körper wird:

$$64 \quad \lambda_p = (1 - p) \frac{1 - \overline{\cos^2 \alpha}}{1 - \bar{F}} + \frac{\overline{\cos^2 \alpha}}{2\bar{F}}$$

In der Ableitung der Niesel'schen Gleichungen werden die Störfelder für die abgeplatteten und gestreckten Teilchen getrennt in Gleichung 22a eingeführt:

$$65 \quad (1 - \epsilon_D) \overline{E_{sta}} = - (\epsilon_{\perp} E_{sta} + \epsilon_{\parallel} E_{sta})$$

Die weitere Ableitung ist analog den Gleichungen 22a bis 28 und führt für porenbehaftete Körper zur Gleichung:

$$66 \quad \lambda_p = \lambda_0 (1 - p) \quad 1 + f_{=} - n_{=} (f_{=} - f_{||})$$

mit

$$66a \quad n_{||} = \frac{N_{||}}{N_v} \quad ; \quad n_{||} + n_{=} = 1$$

$$66b \quad f_{=} = \frac{F_{=} (1 - \cos^2 \alpha_{=})}{1 - F_{=}} + \frac{(1 - 2F_{=}) \cos^2 \alpha_{=}}{2F_{=}}$$

$$66c \quad f_{||} = \frac{F_{||} (1 - \cos^2 \alpha_{||})}{1 - F_{||}} + \frac{(1 - 2F_{||}) \cos^2 \alpha_{||}}{2F_{||}}$$

Diese Gleichung führt für $n_{||}=0$ und 1 auf Gleichung 42, schließt sie, wie auch verlangt werden muß, mit ein. Sie erfaßt die realen Verhältnisse zweifellos besser als Gleichung 64, ist aber explizit nur für den porenbehafteten Körper anzugeben.

Der Unterschied zwischen den beiden Möglichkeiten der Näherung für den Formfaktor und die Orientierung von realen Teilchen in einer Matrixstruktur wird im folgenden für sehr ungünstige Bedingungen durchgerechnet:

Das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Phasen strebt gegen 0. Der Anteil an gestreckten bzw. abgeplatteten Teilchen betrage 0,5.

Die Rotationsachse der abgeplatteten Ellipsoide sei so orientiert, daß eine maximale Schwächung der Matrixleitfähigkeit hervorgerufen werde ($\cos^2 \alpha_{=} = 1$). Bei den gestreckten Teilchen sei sie so gerichtet, daß ein Minimum der Schwächung eintrete ($\cos^2 \alpha_{||} = 1$).

Das Ergebnis der Rechnung zeigt Tab. 1 a. Die letzten vier Spalten geben den Exponenten nach Gleichung 64 und 66 und die dazu gehörenden Leitfähigkeiten für $P=0,2$ an.

Verhältnis Rot.-/Nebenachse	Formfaktor			Gleichung 64		Gleichung 66		
	F	F ₌	F̄	Exp.	λ_p/λ_0	Exp.	λ_p/λ_0	
gestr.	abgepl.							
10	0,1	0,49	0,07	0,28	1,79	0,67	4,08	0,40
5	0,2	0,47	0,13	0,30	1,67	0,69	2,53	0,57
3	0,3	0,45	0,17	0,31	1,62	0,70	2,04	0,63
2	0,5	0,41	0,24	0,32	1,54	0,71	1,68	0,68

Tab.1a Vergleich zwischen den Leitfähigkeiten berechnet mit einem mittleren Formfaktor (Gl.64) und unter Berücksichtigung der Störfelder von abgeplatteten und gestreckten Teilchen(Gl.66).

$$\cos^2 \alpha_{=} = \cos^2 \alpha_{||} = \overline{\cos^2 \alpha} = 1$$

Die extremen Bedingungen führen bei dem mittleren Formfaktor nach Gl.64, bedingt durch die gewählten relativen Anteile von $n_{\underline{}} = n_{\text{II}} = 0,5$ zu einem Exponenten in Gl.64, der praktisch unabhängig ist vom gewählten Spektrum der Achsenverhältnisse. Die reale Berücksichtigung dieses Spektrums in Gl.66 führt bei den gewählten extremen Bedingungen zu starken Abweichungen zwischen den Leitfähigkeiten berechnet nach Gl.64 und 66, der erst für $q_{\underline{}} = 2,0$ und $q_{\text{II}} = 0,5$ klein wird. In Tab. 1b ist derselbe Vergleich für ein realistischeres Gefüge (statistische Orientierung $\cos^2 \alpha_{\underline{}} = \cos^2 \alpha_{\text{II}} = 1/3$) durchgeführt. Eine brauchbare Übereinstimmung zwischen der gröberen Näherung (Gl.64) und der realistischen Erfassung des Einflusses der Form auf die Leitfähigkeit folgt hier bereits für den Fall $q_{\text{II}} = 5$ und $q_{\underline{}} = 0,2$.

Der durchgeführte Vergleich zeigt damit, daß bei Vorliegen ungünstiger Verhältnisse Gl.66 herangezogen werden sollte, um zu realistischen Aussagen über dem Einfluß eines Spektrums der Achsenverhältnisse auf die Leitfähigkeit zu kommen.

2.2.1 Die Bestimmung des indirekten Formfaktors

Berücksichtigt man, daß durch den Verdichtungsprozeß der Mischung zweier Phasen Verformungen der Teilchen hervorgerufen werden können, so folgt, daß eine Bestimmung des indirekten Formfaktors am sichersten an Schliffebenen der Werkstoffe vorgenommen werden sollten. Sie läuft auf die Bestimmung des Achsenverhältnisses der als Rotationsellipsoide angenäherten Teilchen heraus. Im folgenden ist $b/a = q$ immer das Achsenverhältnis der Ellipsoide, b immer die kleine, a immer die große Achse.

Verhältnis Rot.-/Nebenachse		Formfaktor			Gleichung 64		Gleichung 66	
gestr.	abgepl.	F _u	F ₌	F̄	Exp.	$\lambda\rho/\lambda_0$	Exp.	$\lambda\rho/\lambda_0$
10	0,1	0,49	0,07	0,28	1,52	0,71	2,37	0,59
5	0,2	0,47	0,13	0,30	1,51	0,71 ₄	1,83	0,66
3	0,33	0,45	0,17	0,31	1,50 ₄	0,71 ₅	1,69	0,69
2	0,5	0,41	0,24	0,32 ₅	1,50	0,71 ₆	1,50	0,71 ₆

Tab. 1b Vergleich zwischen den Leitfähigkeiten berechnet mit einem mittleren Formfaktor (Gl. 64) und unter Berücksichtigung der Störfelder von abgeplatteten und gestreckten Teilchen (Gl. 66).

$$\cos^2 \alpha_{=} = \cos^2 \alpha_{=} = \overline{\cos^2 \alpha} = 1/3$$

2.2.1.1 Ermittlung des Achsenverhältnisses am ebenen Schliff*

Im Schliffbild erkennbar sind die Schliffflächen der einzelnen Teilchen (Abb.11). Ihre größte Ausdehnung wird als große Achse a' , die Fläche A' einer Ellipse angenähert, womit durch

$$67 \quad A' = \pi/4 a' b'$$

auch die kleine Achse b' bekannt ist. Da einzelne Schnittellipsen beiden Arten von Rotationsellipsoiden zugeordnet werden können, ist für die einzelne kleine bzw. große Achse folgender Zusammenhang mit den Abmessungen des Rotationsellipsoides möglich.

$$68 \quad a'_{||} = \frac{a_{||} b_{||}}{2 g_1^2} \sqrt{g_1^2 - g^2}$$

$$69 \quad b'_{||} = \frac{b_{||}}{g_1} \sqrt{g_1^2 - g^2}$$

$$70 \quad a'_{=} = \frac{a_{=}}{g_1} \sqrt{g_1^2 - g^2}$$

$$71 \quad b'_{=} = \frac{a_{=} b_{=}}{2 g_1^2} \sqrt{g_1^2 - g^2}$$

mit a, b Achsen des Ellipsoids und s . Abb. 10.

$g_1 = g_1(\alpha_{||})$ Abstand der Tangentenebene T vom Mittelpunkt des Ellipsoids (Durchmesser des Ellipsoids)

$g = g(\alpha_{||})$ Abstand der Schnittebene A (T parallel zu A) vom Mittelpunkt des Ellipsoids

=, „ Index für die Größe der abgeplatteten (=) bzw. gestreckten (") Ellispoide.

* gekürzt, insbesondere um die mathematischen Zwischenrechnungen, folgt dieser Abschnitt der Darstellung in [42].

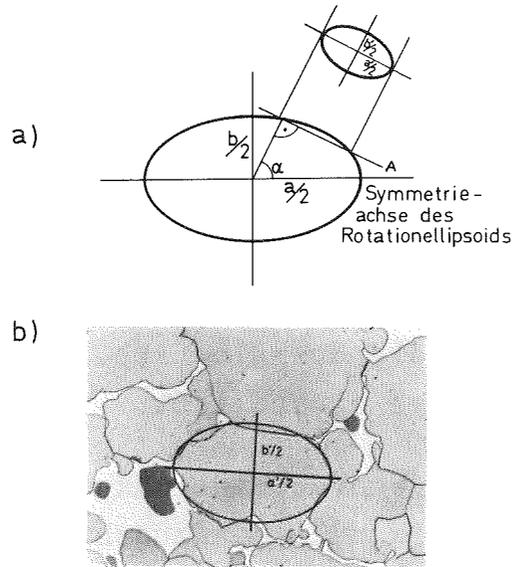


Abb.11 Schnittflächen realer Teilchen und ihre Annäherung durch Ellipsen.

ρ_1 ist dabei nach [43] gegeben mit:

$$72 \quad 2\rho_1 = \sqrt{a_{11}^2 \cos^2 \alpha_{11} + b_{11}^2 \sin^2 \alpha_{11}} \quad \text{für gestreckte Ellipsoide}$$

$$\text{und } 73 \quad 2\rho_1 = \sqrt{a_{11}^2 \sin^2 \alpha_{11} + b_{11}^2 \cos^2 \alpha_{11}}$$

für abgeplattete Ellipsoide

mit α als dem Winkel, den die Normale (Abb.10) der Schnittebene mit der Rotationsachse einschließt.

Unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit w , eine Ebene des Ellipsoids zwischen α und $d\alpha$ anzuschneiden:

$$74 \quad w = \sin \alpha \, d\alpha \quad [28]$$

kann für die Verhältnisse $\frac{a_{11}}{b_{11}}$, $\frac{a_{11}}{b_{11}}$, $\frac{b_{11}}{a_{11}}$ und $\frac{b_{11}}{a_{11}}$ ein Mittelwert durch Integration über α gebildet werden:

Man erhält die Gleichungen:

$$75 \quad \overline{(b'/a')}_{11} = q_{11} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{q_{11}} + q_{11} \frac{\operatorname{Ln} \frac{1 + \sqrt{1 + q_{11}^2}}{q_{11}}}{\sqrt{1 - q_{11}^2}} \right)$$

$$76 \quad \overline{(b'/a')}_{11} = q_{11} \frac{\operatorname{arc} \sin \sqrt{1 - q_{11}^2}}{\sqrt{1 - q_{11}^2}}$$

$$77 \quad \overline{(a'/b')}_{11} = \frac{1}{\sqrt{1 - q_{11}^2}} \operatorname{Ln} \frac{1 + \sqrt{1 - q_{11}^2}}{q_{11}}$$

$$78 \quad \overline{(a'/b')}_{11} = \frac{1}{2q_{11}} \left(q_{11} + \frac{\operatorname{arc} \sin \sqrt{1 - q_{11}^2}}{\sqrt{1 - q_{11}^2}} \right)$$

Den Verlauf der Funktionen, wie er sich aus den Gleichungen 75-78 ergibt, enthält Abb.12. Liegen Informationen z.B. aus

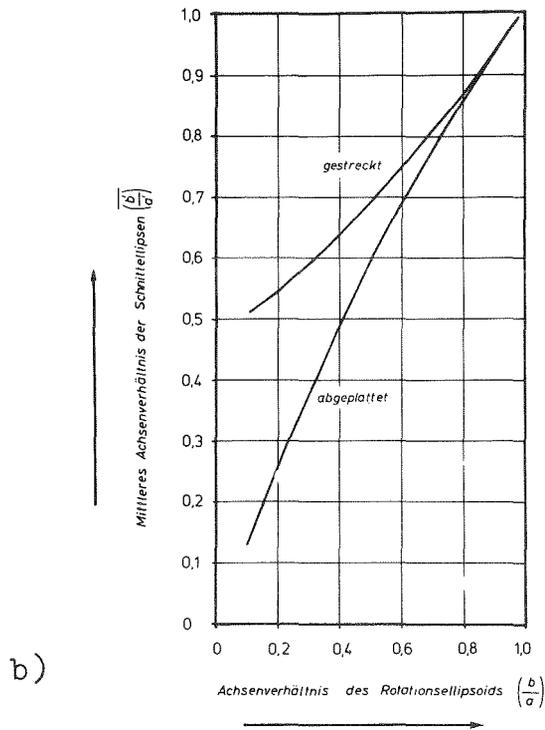
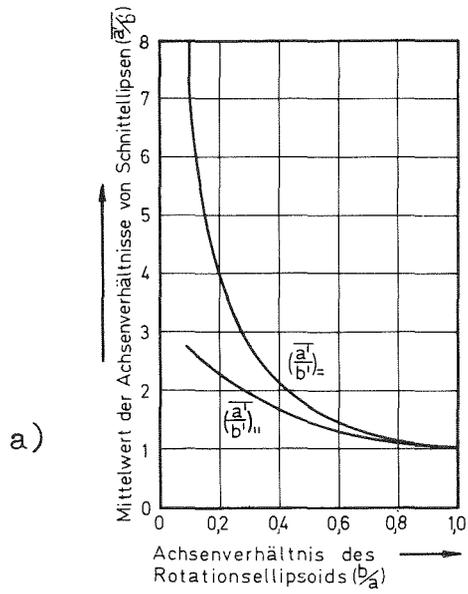


Abb.12 Abhängigkeit des Mittelwerts der Achsenverhältnisse der Schnittellipsen vom Achsenverhältnis des erzeugenden Ellipsoids.

a) $\overline{\frac{a'}{b'}} = f(q)$ b) $\overline{\frac{b'}{a'}} = f(q)$

dem Verflchtungsprozeß vor, die zeigen, daß nur abgeplattete oder gestreckte Teilchen vorliegen können, so ist mit den gemessenen Werten in der Schliffebene das Achsenverhältnis q der dispergierten Teilchen bekannt und damit auch der Formfaktor. Liegen diese Informationen nicht vor, so muß auf den mittleren Formfaktor nach Gleichung 62 zurückgegriffen werden. Seine Angabe verlangt die Kenntnis dreier Größen, des Relativanteils n_{\perp} bzw. n_{\parallel} an abgeplatteten bzw. gestreckten Teilchen und ihres Achsenverhältnisses q_{\perp}, q_{\parallel} . Prinzipiell kann ein Gleichungssystem für diese drei Größen aufgestellt werden, daß jedoch nicht allgemein lösbar ist. Eine praktikable Lösung bietet sich an, für den Bereich der Achsenverhältnisse, für den näherungsweise gesetzt werden kann:

$$79 \quad \overline{(a'/b')}_{\perp} \approx \overline{(a'/b')}_{\parallel}$$

$$80 \quad \overline{(b'/a')}_{\parallel} \approx \overline{(b'/a')}_{\perp}$$

Dann sind q_{\perp} und q_{\parallel} bekannt, zu ermitteln ist noch der relative Anteil n_{\perp}, n_{\parallel} , der als Rotationsellipsoide angenäherten Teilchen. Hierzu wird das Volumen herangezogen. Es gilt:

$$81 \quad V_{\perp} = \frac{\pi}{6} a_{\perp}^2 b_{\perp} \quad 82 \quad V_{\parallel} = \frac{\pi}{6} a_{\parallel} b_{\parallel}^2$$

Das Volumen aller Teilchen ist:

$$83 \quad V = N_{\perp} V_{\perp} + N_{\parallel} V_{\parallel}$$

Bezogen auf das Gesamtvolumen V_g ergibt sich:

$$84 \quad C = \frac{V}{V_g} = N_{V_{\perp}} V_{\perp} + N_{V_{\parallel}} V_{\parallel}$$

$$85 \quad N_{V_{\perp}} + N_{V_{\parallel}} = N_V$$

$$86 \quad N_{V_{\perp}} = \frac{C - N_V V_{\parallel}}{V_{\perp} - V_{\parallel}}$$

(N_{\perp} , N_{\parallel} = Anzahl der abgeplatteten bzw. gestreckten Ellipsoide

c = Volumenkonzentration der eingelagerten Phase

N_V = Anzahl aller Teilchen pro Volumen

$N_{V\perp}$, $N_{V\parallel}$ = Anzahl der abgeplatteten bzw. gestreckten Ellipsoide pro Volumen

Aus Gleichung 86 folgt durch Division mit der Teilchendichte N_V zwangsläufig der Relativanteil n_{\perp} bzw. n_{\parallel} .

Um die Anteile auf diesem Weg zu ermitteln, ist wegen der Volumina die Kenntnis der wahren Achsen notwendig.

Macht man nun die Voraussetzung:

$$87 \quad \bar{a}_{\perp} \sim \bar{a}_{\parallel} = \bar{a}$$

d.h. die Mittelwerte der großen Achsen der Schnittellipsen für die abgeplatteten und gestreckten Teilchen seien gleich, so lassen sich die großen Achsen der Rotationsellipsoide errechnen. An dieser Stelle muß hervorgehoben werden, daß die vorausgesetzte gleiche Größe der großen Achsen der Schnittellipsen nicht bedeutet, daß die abgeplatteten und gestreckten rotationsellipsoiden Teilchen gleiche Größe bzw. gleich große Achsen haben.

Die Mittelwerte der großen Achsen folgen aus Gl.68 und 70 zu:

$$88 \quad \bar{a}_{\perp} = \frac{\pi a_{\perp}}{4}$$

$$89 \quad \bar{a}_{\parallel} = \frac{\pi b_{\parallel}}{4} \frac{1}{\sqrt{1-q_{\parallel}^2}} \ln \frac{1 + \sqrt{1+q_{\parallel}^2}}{q_{\parallel}}$$

Zur Lösung der Gleichung (86) fehlt nun noch die Kenntnis der Anzahl aller Teilchen einer Phase pro Volumen. Man erhält diesen Wert mit guter Näherung aus der Anzahl der Schnittflächen von Teilchen pro Meßfläche (N_A) bezogen auf die sog. Foliendicke (t) [28]:

$$90 \quad N_V = \frac{N_A}{t}$$

Diese Gleichung ist exakt, wenn gewährleistet wird, daß sich innerhalb einer vorgegebenen Schichtdicke kein Teilchen befindet, das nicht angeschnitten wird. Um dieser Voraussetzung näherungsweise zu genügen, wurde die Foliendicke (t) durch den "mittleren Durchmesser" (D_V) der Ellipsoide definiert [43]:

$$91 \quad D_{V''} = \frac{\overline{b'}}{a'} \cdot a''$$

$$92 \quad D_{V=} = \frac{\overline{a'}}{b'} \cdot b_ =$$

Das arithmetische Mittel beider wird als Foliendicke eingesetzt. Damit ist, neben den Achsenverhältnissen der Ellipsoide, die Größe ihrer Achsen und der Anteil von abgeplatteten und gestreckten Ellipsoiden innerhalb der o.g. Einschränkungen bestimmbar. Der indirekte Formfaktor nach Gleichung (62) ist damit bekannt.

Die Anzahl der Voraussetzungen, die für die Ermittlung des indirekten Formfaktors gemacht werden, ist insbesondere bei der Bestimmung der Relativanteile $n_ =$, $n_ =$ hoch. Deshalb wurde eine experimentelle Prüfung von Gleichung 86 durchgeführt. 40 abgeplattete und 50 gestreckte Ellipsoide wurden unter ständigem Rühren in Technovit eingebettet. Die Gesamtansicht des Präparats (Volumen 112 cm^3) zeigt Abbildung 13 zusammen mit einer präparierten Schliffebene.

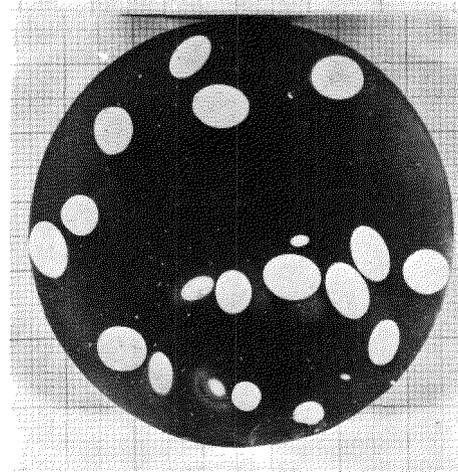
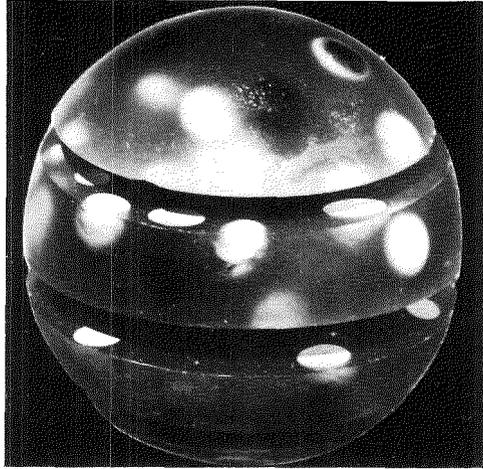


Abb. 13 Gesamtansicht des Modellpräparats zur Bestimmung der Relativanteile n_{I} bzw. n_{II} mit einer präparierten Schliffebene.

Zunächst mußte festgestellt werden, ob die Teilchen statistisch orientiert waren. Hierzu ist erforderlich, daß die am Einzelteilchen gemessenen Achsenverhältnisse der Schnittellipsen in einer Ebene im gesamten durch die theoretisch möglichen Werte gegebenen Bereich $1 \leq a'/b' \leq 1/q$ liegen. Die vorher bestimmten Werte betragen $1/q_{\underline{}} = 1,47$ und $1/q_{\text{II}} = 1,27$. Tabelle 2a zeigt repräsentativ für alle Schnittebenen die in einer gemessene Verteilung. Danach darf mit hinreichender Sicherheit statistische Orientierung angenommen werden. Die Tabelle zeigt auch Achsenverhältnisse, die über dem theoretisch möglichen Wert von 1,47 liegen, was durch Veränderung der dispergierten Teilchen während der Herstellung des Präparates zu erklären ist. Diese Tatsache verschärft die Bedingungen für die Prüfung der Gleichung 86 insofern, als die Volumenkonzentration c nicht als vorher bekannte Größe eingesetzt werden, sondern ebenfalls aus Werten gemessen in der Schliffebene ermittelt werden muß. Ausserdem ist zu prüfen, von welcher Anzahl der Messungen ab, sich der Mittelwert nicht mehr wesentlich ändert. Hierzu wurden erst an sechs Schnittebenen 80 Teilchenschnitte vermessen, die Mittelwerte gebildet und dann an sechs weiteren Ebenen mit 79 Teilchenschnitten der Vorgang wiederholt. In Tabelle 2b sind die Mittelwerte wiedergegeben. Sie zeigen, daß sich durch Hinzunahme von weiteren 79 Schnitten die Mittelwerte wenig (um 1 bis 2%) verändern. Diese Abweichung wurde als hinreichend klein angesehen.

Aus den in Tabelle 2b angegebenen Mittelwerten in Zeile zwei erhält man nach dem beschriebenen Verfahren:

$$q_{\underline{}} = 0,69 \quad (\text{Abbildung 12})$$

$$q_{\text{II}} = 0,652$$

Häufigkeit	Achsenverhältnis a'/b'
5	1,0 bis 1,2
4	1,2 bis 1,4
4	1,4 bis 1,6
7	1,6 bis 1,8

Tab.2a Häufigkeit der Achsenverhältnisse in einer
Schnittebene, Anzahl der Messungen 20.

Anz.d.Mess.	$\overline{(a'/b')}$	$\overline{(b'/a')}$	$\overline{a'}$ (cm)	N_A (Teilchen/cm ²)
80	1,33 ₄	0,77 ₆	0,62 ₄	0,59 ₂
159	1,31 ₆	0,78 ₂	0,61 ₄	0,57 ₁

Tab.2b Gemessene Mittelwerte zur Bestimmung der Relativanteile.

$$a_{=} = 0,782 \text{ cm} \\ a_{=} = 0,911 \text{ cm} \quad (\text{Gleichung } 88,89)$$

Damit ist

$$D_{=} = 0,712 \text{ cm} \quad t = 0,713 \text{ cm} \quad V_{=} = 0,174 \text{ cm}^3 \\ D_{=} = 0,714 \text{ cm} \quad V_{=} = 0,168 \text{ cm}^3$$

und

$$N_V = \frac{N_A}{t} = 0,80_1 \quad (\text{theoretischer Wert } 0,80_4)$$

Die mittlere Flächenkonzentration betrug 13,6 ‰, angesichts des Fehlens einer Orientierung darf sie bei dieser Anzahl der Schnittebenen gleich der Volumenkonzentration gesetzt werden.

Damit ergibt sich:

$$N_{=} = \frac{0,136 - 0,134}{0,174 - 0,168} = 1/3$$

und der Relativanteil wird

$$n_{=} = 41,6\text{‰}$$

Der theoretische Wert beträgt

$$n_{=} = 44,4\text{‰}$$

Die Übereinstimmung ist hinreichend befriedigend, es kommt jedoch zum Ausdruck, daß Gleichung 86 sehr empfindlich auf Veränderungen der einzelnen Summanden reagieren wird, weshalb bei der Bestimmung der Relativanteile eine hohe Genauigkeit erforderlich ist.

2.2.1.2 Messung des Formfaktors am realen Gefüge

Der oben beschriebene Modellversuch bestätigt die prinzipielle Möglichkeit, den indirekten Formfaktor zu bestimmen, sagt aber noch nichts über die Anwendbarkeit des Verfahrens am realen Gefüge aus. Deshalb wurde an einem Drucksinterling aus Urandioxid (20 Vol^o/o) und Kupfer der Formfaktor bestimmt. Abbildung 14 zeigt das Gefüge. Die Probe wurde in einem Längs- und Querschliff untersucht. Dabei zeigte sich, daß eine Orientierung auszuschließen ist. Das in der Ebene gemessene mittlere Achsenverhältnis ($\overline{a'/b'}$) betrug im Querschliff 2.52, im Längsschliff 2.62, das Mittel zeigt mit 2.57 eine Abweichung von $\pm 2^o$ /o, die bei realen Gefügen wohl toleriert werden muß. Im einzelnen wurden bestimmt:

$$\overline{(a'/b')} = 2.57$$

$$\overline{a'} = 0.0123 \text{ cm}$$

$$\overline{(b'/a')} = 0.432$$

$$N_A = 4080 \text{ T/cm}^2$$

Die Flächendichte wurde an Makroaufnahmen (9x) gemessen, um die Doppelzählung durch Meßrahmen-Begrenzung so weit wie möglich zu unterdrücken. Nach dem beschriebenen Verfahren folgt:

$$q_{||} = 0.12$$

$$\left. \begin{array}{l} D_{||} = 0.0219 \text{ cm} \\ D_{\perp} = 0.0129 \text{ cm} \end{array} \right\} t = 0.0174 \text{ cm}$$

$$q_{\perp} = 0.32$$

$$a_{\perp} = 0.0157 \text{ cm}$$

$$N_V = 23.5 \cdot 10^4 \text{ T/cm}^3$$

$$a_{||} = 0.0508 \text{ cm}$$

$$V_{||} = 0.988 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$$

$$V_{\perp} = 0.648 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$$

und damit:

$$N_{V_{\perp}} = 0.103 \cdot 10^6 \text{ T/cm}^3$$

$$n_{\perp} = \frac{N_{V_{\perp}}}{N_V} = 43.3^o/o$$

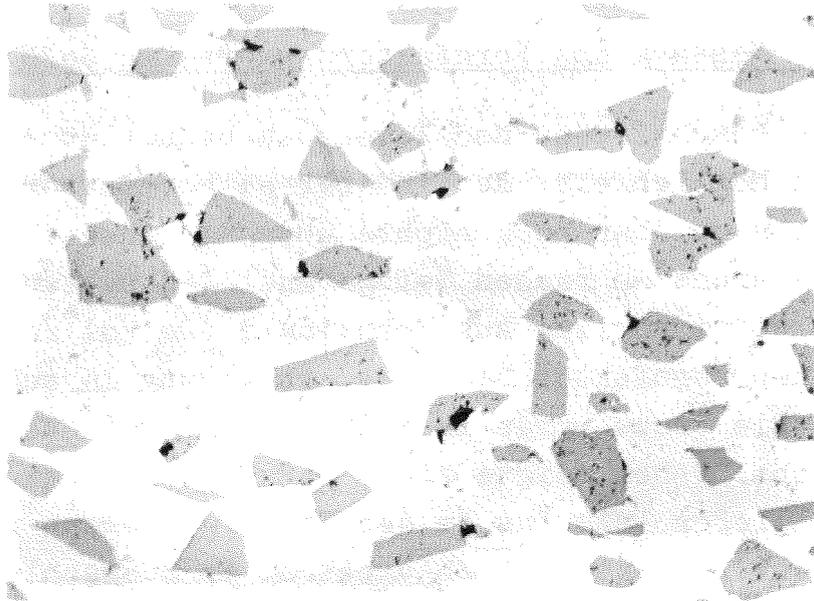


Abb.14 Gefüge eines druckgesinterten Körpers aus 20Vol^o/_o Urandioxid-Kupfer.(200x)

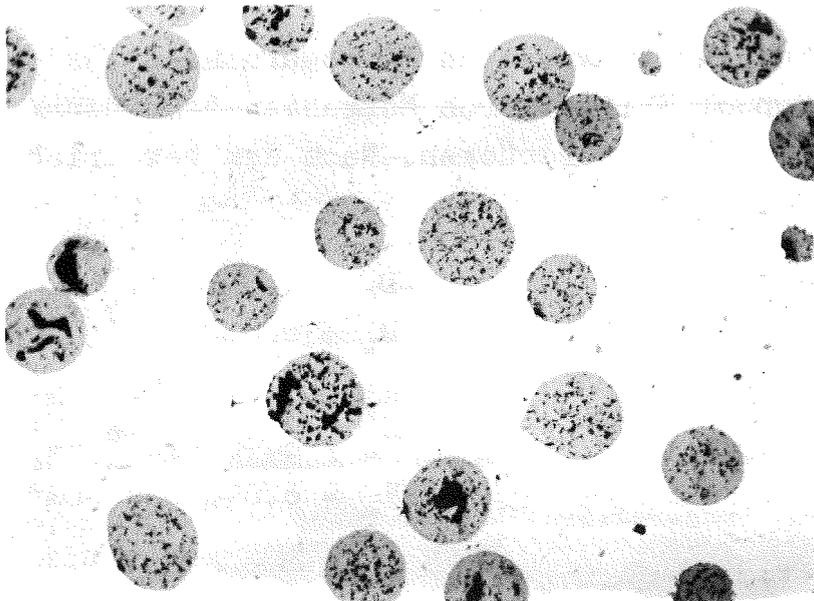


Abb.15 Gefüge eines druckgesinterten Körpers aus 20Vol^o/_o sphärischem Urandioxid-Kupfer.(200x)

Die Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse geschah durch eine eingehende Betrachtung der Pulverteilchen an einem Stereomikroskop. Vorher war durch einen Drucksinterling (gleiche Drucksinterbedingungen) mit kugeligem Urandioxid- (20 Vol^o/o) Kupfer sichergestellt, daß eine Verformung der Urandioxid-Teilchen mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist (Abb.15). Aufnahmen des Pulvers im normalen Auflichtmikroskop bei Hell- und Dunkel-feldbeleuchtung zeigen die Abbildungen 16a,b. Im Gegensatz zu diesen beiden Aufnahmen zeigte das Stereomikroskop, daß das Pulverpräparat stark orientiert war und zwar in der Weise, daß ein Großteil der abgeplatteten als auch der gestreckten Teilchen mit ihrer Schmalseite auf der Unterlage ruhten, und damit im Auflichtmikroskop einen falschen Eindruck vermittelten. Deshalb wurden Aufnahmen wie Abbildungen 16a,b nicht zur Überprüfung der Ergebnisse ermittelt am ebenen Schliff herangezogen. Vielmehr wurden unter dem Stereomikroskop durch sorgfältige Betrachtung 200 Teilchen nach abgeplatteten und gestreckten Teilchen katalogisiert. Es ergab sich ein Anteil von 30^o/o eindeutig abgeplatteten, 53^o/o eindeutig gestreckten und 17^o/o als annähernd sphärisch zu bezeichnenden Teilchen. Schlägt man letztere entsprechend den Anteil von 30^o/o zu den abgeplatteten, so kommt man auf einen Anteil von etwa 37^o/o, was als hinreichende Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Schliffmessungen angesehen werden darf.

Beschrieben wurde an dieser Stelle die Messung des indirekten Formfaktors nach Gl.62, also die für die Berücksichtigung des Formeinflusses gröbere Näherung.

Für die Anwendung von Gl.66 stehen die erforderlichen stereometrischen Größen n_{\perp} , n_{\parallel} , q_{\perp} , q_{\parallel} ebenfalls zur Verfügung, allerdings mit den Einschränkungen, daß die für die Ebene definierten Größen

$$\left(\frac{b'}{a'}\right)_{\perp} \approx \left(\frac{b'}{a'}\right)_{\parallel} \quad \text{bzw.} \quad \bar{a}'_{\perp}, \bar{a}'_{\parallel} \text{ annähernd gleich sind.}$$

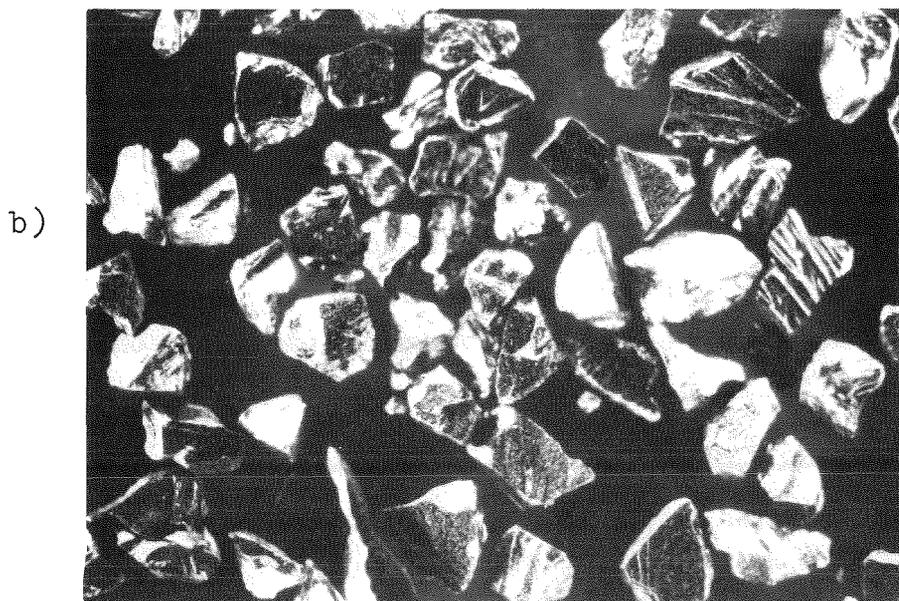


Abb.16 Pulveraufnahme des nichtsphärischen Urandioxids im Hellfeld (a) und Dunkelfeld (b). (50 γ)

2.2.2 Bestimmung des indirekten Orientierungsfaktors

Die Darstellung des Folgenden ist analog der in [44] gegebenen. Zunächst sei der Begriff der Orientierung für ein Einzelteilchen definiert: Die Symmetrieachse des in Abb. 10 gezeigten gestreckten Rotationsellipsoids besitzt in bezug auf die Normale der Ebene (A) (Orientierungsrichtung) eine Orientierung. Diese wird beschrieben durch den indirekten Orientierungsfaktor ($\cos^2 \alpha_{||}$). Wäre das abgebildete Rotationsellipsoid ein abgeplattetes, so wäre sein Orientierungsfaktor $\cos^2 \alpha_{\perp} = \cos^2 (90 - \alpha_{||})$. Es muß nun eine Beziehung zwischen dem indirekten Orientierungsfaktor und den im Gefüge meßbaren stereometrischen Größen hergestellt werden.

Mit Hilfe der Gleichungen 68 bis 73 folgt:

$$93 \quad \cos^2 \alpha_{||} = \frac{(b'/a')_{||}^2 - q_{||}^2}{1 - q_{||}^2}$$

bzw.

$$94 \quad \cos^2 \alpha_{\perp} = \frac{1 - q_{\perp}^2 (a'/b')^2}{1 - q_{\perp}^2}$$

Diese Gleichungen beziehen sich auf die Orientierung eines Einzelteilchens. Für eine Vielzahl von Teilchen in einer Matrix muß nun der mittlere Orientierungsfaktor ($\overline{\cos^2 \alpha}$) gebildet werden [44]:

$$95 \quad \overline{\cos^2 \alpha} = (1 - n_z) \left[\frac{(b'/a')_{||}^2 - q_{||}^2}{1 - q_{||}^2} \right] + n_z \left[\frac{1 - q_{\perp}^2 (a'/b')^2}{1 - q_{\perp}^2} \right]$$

Hierbei ist bereits wieder der Fall vorgesehen, daß sich Teilchen im Verbundwerkstoff befinden, die durch die zwei Arten von Ellipsoiden angenähert werden müssen. Für die Berechnung von $\cos^2\alpha$ ist die Kenntnis von vier Größen notwendig, nämlich des -meßbaren- Achsenverhältnisses der Schnittellipsen $(\frac{b'}{a})$, des räumlichen Achsenverhältnisses für die gestreckten $(\frac{b}{a})$ und für die abgeplatteten rotationsellipsoiden Teilchen $(\frac{b}{a})_{\perp}$ und des Anteils an gestreckten (oder abgeplatteten) Rotationsellipsoiden. Die Bestimmung dieser Größen aus in der Schliffebene meßbaren Parametern ist möglich (s.o.). Mit ihnen ist der indirekte Orientierungsfaktor nach Gleichung (95) bekannt.

Hinsichtlich der möglichen Orientierung in Gefügen lassen sich zwei Fälle für quasihomogene Verbundwerkstoffe unterscheiden:

1. Statistische Orientierung:

Die Teilchen sind nicht orientiert, es ist kein Winkel $(\alpha_{\perp}, \alpha_{\parallel})$ bevorzugt.

2. Vollständige Orientierung:

Alle Teilchen weisen eine Orientierung in Bezug auf die Normale der Schnittebene mit einem beliebigen aber immer gleichen Winkel $(\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp})$ auf.

Zu 1.: Statistische Orientierung heißt:

$$(96) \quad \overline{\cos^2\alpha} = \int_0^{\pi/2} \cos^2\alpha \sin\alpha \, d\alpha$$

Bei der Ermittlung des Orientierungsfaktors aus in der Ebene gemessenen Größen muß also $\cos^2\alpha$ dem Wert $1/3$ zustreben, und zwar sowohl für abgeplattete als auch für gestreckte Rotationsellipsoide.

Zu 2.: Vollständige Orientierung heißt: Die Symmetrieachsen der rotationsellipsoiden Teilchen haben

alle den gleichen Winkel mit der Orientierungsrichtung. Dabei sind alle Werte zwischen 0 und $\pi/2$ zugelassen, also auch derjenige, für den $\cos^2\alpha = 1/3$ ist. Der Orientierungsfaktor dieses speziellen Gefüges ist gleich dem des statistisch bzw. nicht orientierten Gefüges.

Für die Durchdringungsstruktur ist der indirekte Orientierungsfaktor relativ leicht zu ermitteln, da $F = 1/2$, muß $\frac{b}{a} = 0$ sein. Es gilt Gleichung (93).

Zur Feststellung der statistischen Orientierung kann der direkte Orientierungsfaktor [41] herangezogen werden. Er ist definiert als das Kosinusquadrat desjenigen Winkels α' in der Schliffebene, den die Achsen der Schnittellipse eines Teilchens mit einer vorgegebenen Richtung in der Ebene bilden.

$$97 \quad \cos^2\alpha' = \frac{1 - (P_z/P_x \cdot a'/b')^2}{(P_z/P_x + 1)(1 - a'/b')^2}$$

P_z/P_x = Verhältnis der Projektionen der Schnittellipsen in bezug auf die Orientierungsrichtung und senkrecht dazu

Das Projektionsverhältnis kann nun an einer Vielzahl von Teilchen gemessen werden. Für statistische Orientierung in der Ebene wird $P_z/P_x = 1$ und damit $\cos^2\alpha' = 1/2$. Da aber die Orientierung in der Ebene verursacht wird durch eine Orientierung im Raum, muß eine statistische Orientierung in der Ebene auch einer solchen im Raum entsprechen. Zwar kann auch ein vollständig orientiertes Gefüge in der Ebene zu diesem Projektionsverhältnis führen, jedoch ist es sofort optisch erkennbar und vom statistisch orientierten zu unterscheiden. Daraus folgt, daß der

direkte Orientierungsfaktor für die Unterscheidung zwischen einem indirekten Orientierungsfaktor $\cos^2\alpha = 1/3$ und $\cos^2\alpha \neq 1/3$ gut geeignet ist.

2.3 Unterscheidung zwischen Einlagerungs- und Durchdringungsstruktur

Da in der Durchdringungsstruktur die Form vorgegeben ist (s.o.), ist es nur notwendig festzustellen, wann bzw. ob in einem Konzentrationsbereich Durchdringungsstruktur vorliegt. Der in der Literatur definierte Agglomerationsgrad C [19] reicht hierfür nicht aus. Er ist bestimmt durch das Verhältnis desjenigen Anteils der Oberfläche der Phase D , der Kontakt hat mit Teilchen eben dieser Phase zur Gesamtoberfläche der Phase D . Damit wird für den Fall der vollen Agglomeration, d.h. der Segregation der Phase D , $C = 1$. Kennzeichnend für die Agglomeration ist, daß bei der Anlagerung eines Teilchens der Phase D im allgemeinen keine Richtung bevorzugt ist. Kennzeichnend für die Durchdringungsstruktur ist die Ausbildung langer Teilchenkettens mit Bevorzugung einer oder mehrerer Richtungen. Deshalb wurde in [19] folgerichtig die Durchdringungsstruktur als ein Problem der Statistik behandelt. Zu beantworten ist die Frage nach der Wahrscheinlichkeit unendlich langer Ketten. Unter folgenden Voraussetzungen [19] :

1. Die Partikel der dispergierten Phase haben gleich große Form und Orientierung.
2. Zwischen zwei Partikeln existiert jeweils nur eine Verbindung.
3. Es treten keine Ringverbindungen auf.

4. Die Abstände zwischen den Teilchen genügen einer Poissonverteilung.
5. Alle Ketten brechen unabhängig voneinander.
6. Die Verteilung der direkten Nachfolger in einer Kette folgt der Poissonverteilung.

ergibt sich:

$$98. \quad w_D = \exp - \bar{k} (1 - w_D)$$

Die notwendige Nebenbedingung

$$99. \quad \bar{k} > 1 \text{ muß dabei erfüllt sein.}$$

Mit w_D = Wahrscheinlichkeit für den Abbruch von Ketten.

\bar{k} = mittlere Zahl der direkten Nachfolger eines Teilchens

Der Verlauf der Kurve $-\frac{\ln w_D}{1 - w_D} = \bar{k}$ ist in Abbildung 17a wiedergegeben.

Nach [19] ergibt sich:

$$100. \quad \bar{m} = (\bar{k} + 1)[1 - f(o)]$$

worin $f(o)$ = Anteil der Teilchen ohne Kontakt

\bar{m} = mittlere Zahl der Kontakte bezogen auf alle Teilchen im Volumen.

Die Gleichungen 98 und 100 gelten für die räumliche Anordnung. Aus Gleichung 99 und 100 folgt eine kritische Kontaktzahl :

$$101 \quad \bar{m}_c = 2[1 - f(o)] \text{ für das Auftreten von Durchdringungsstruktur.}$$

Die Ergebnisse im System Silber-Bakelit [19] weisen nun darauf hin, daß diese Kontaktzahl mit etwa 1,4 erreicht ist. Abb. 17b weist aus, daß der spezifische elektrische Widerstand bei diesem Wert um ca 5 Größenordnungen fällt, verglichen mit dem Wert für $\bar{m} = 0,38$. Die Wahrscheinlichkeit für Durchdringungsstruktur wird nun mit dem Auftreten von Kontaktzahlen $> 1,4$ höher als 0,5 angenommen.

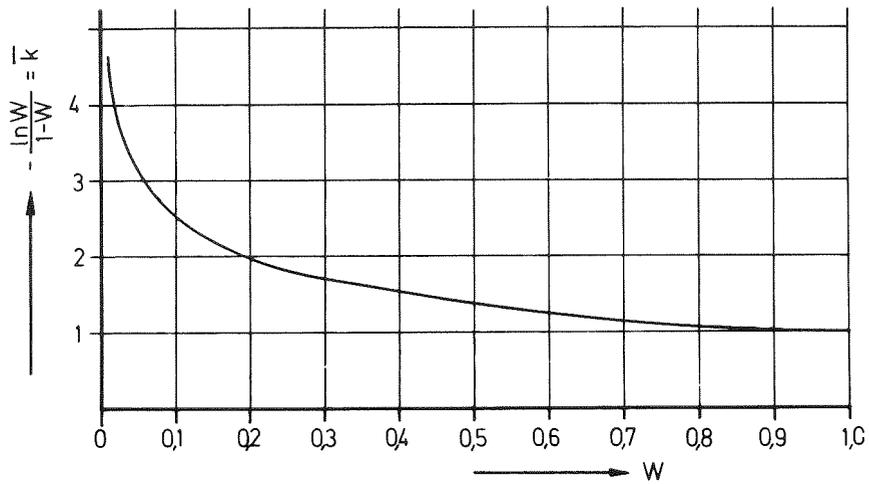


Abb.17a Abhängigkeit der mittleren Zahl der direkten Nachfolger \bar{k} als Funktion der Wahrscheinlichkeit für den Abbruch unendlich langer Ketten.

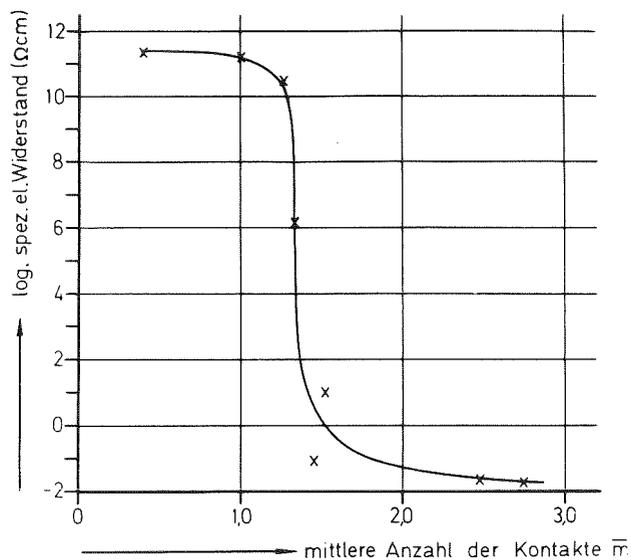


Abb.17b Spezifischer elektrischer Widerstand im System Silber-Bakelit als Funktion der mittleren Kontaktzahl. (gemessene Werte [19])

Der experimentelle Nachweis ist für Gleichung 98, am System Silber-Bakelitit, ebenfalls in [19] zu finden. Die Messung der Kontaktzahl war an diesem System relativ einfach, der Dispergent war kugelig. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß die vorausgesetzte Poissonverteilung auch in der Ebene vorlag.

In Abb. 18(a-f) sind Schliffbilder des Systems UO_2 -Mo gezeigt, in dem die Erkennung der Einzelteilchen und die Messung der Kontakte auf die in [19] beschriebene Weise nicht möglich war. Trotzdem lassen sich auch hier Abschätzungen über die Wahrscheinlichkeit vornehmen, die nicht zu weit von der Realität entfernt sind.^{x)}

Eine Betrachtung der Gefügaufnahmen liefert folgende Informationen. Bei 10 Vol^o/o UO_2 sind die Teilchenquerschnitte annähernd sphärisch, Ketten treten in ganz geringem Maße auf und sind gestreckt. Diese werden ab 20 Vol^o/o häufiger, während die Zahl der sphärischen Teilchen zurückgeht. Ab 30 Vol^o/o sind außer langgestreckten Ketten auch verzweigte vorhanden, wobei sich die Breite der Ketten vergrößert. Dieser Gefügetypus verstärkt sich bei 40- und 50 Vol^o/o UO_2 , während sich bei 70 Vol^o/o bereits wieder das Gefüge wie bei 30 Vol^o/o ausbildet nur diesmal für die Molybdänphase. Für die Ausbildung der Durchdringungsstruktur ist damit die Formierung verzweigter Ketten mit vergrößerter Breite kennzeichnend, sofern die Proben, wie in diesem Fall, durch Verdichten von Pulvermischungen zustande gekommen sind. Folgendermaßen kann nun bei einer qualitativen Bestimmung der Durchdringungsstruktur vorgegangen werden.

x) Eine etwas einfachere Methode als die im folgenden dargestellte, findet sich in [64], wurde jedoch noch nicht am realen Gefüge erprobt.

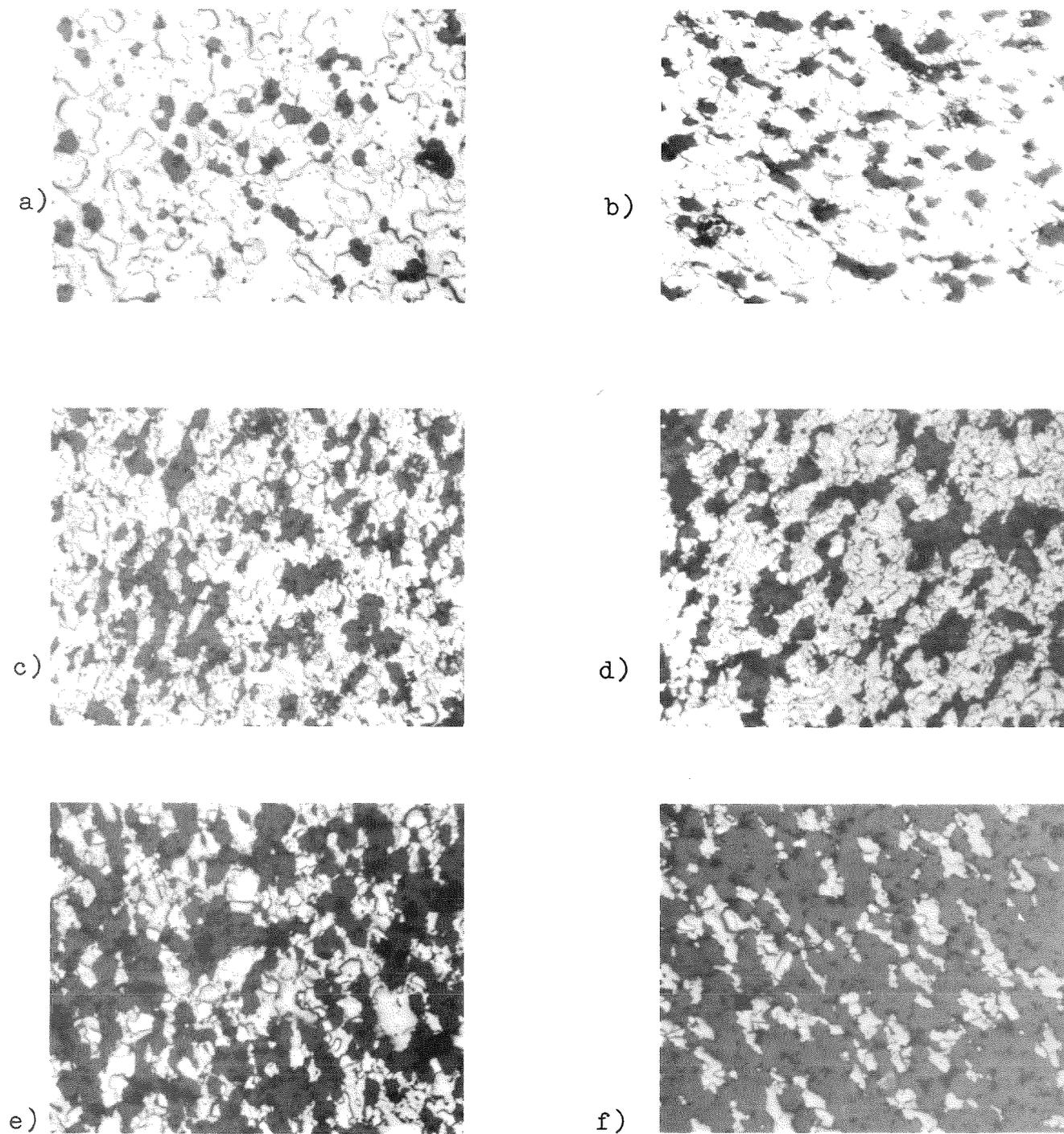


Abb 18 Gefüge von UO₂-Mo-Cermets mit 10(a), 20(b), 30(c), 40(d), 50(e) und 70 (f) Vol^o/o UO₂ (200 x).

Vorausgesetzt ist die Poissonverteilung in der Ebene und die Kenntnis der mittleren Teilchengrößen der Ausgangspulver ($d=5\mu\text{m}$ für Mo, $d < 30\mu\text{m}$ für UO_2). Bestimmt wird die mittlere Kontaktzahl \bar{m}' in der Schliffebene für den ebenen Fall. Dabei wird in allererster Näherung vorausgesetzt, daß sich die wachsende Wahrscheinlichkeit zur Kettenbildung im Raum auch in der Ebene widerspiegelt, d.h. $\bar{m} \sim \bar{m}'$. Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß die Messung des räumlichen Anteils von Teilchen ohne Kontakt problematisch ist. Unterscheidet man z.B. in einer beliebig geschnittenen Ebene längliche Anschnitte von Teilchen von näherungsweise symmetrischen, so kann bei letzteren nicht gesagt werden, ob es sich wirklich um isolierte Teilchen oder um Durchstoßpunkte von Ketten handelt. Diese Frage kann auch bei Betrachtung mehrerer Ebenen nicht beantwortet werden. Für die Bestimmung der mittleren Kontaktzahlen im System UO_2 -Mo wurde zunächst in der Konzentration 10 Vol%- UO_2 der mittlere ebene Durchmesser \bar{d}' aller annähernd kreisförmigen Schnittflächen gemessen. Diese wurden als Teilchen ohne Kontakt N'_e definiert. Ihr mittlerer räumlicher Durchmesser ergibt sich unter der Annahme, daß diese Schnittflächen von Kugeln herrühren nach [26] zu

$$102 \quad \bar{d} = 3/2 \bar{d}' = 3/2 \cdot 11 = 16,5 \mu\text{m}$$

was mit der Information über die Ausgangsteilchengröße vereinbar ist.

Daraufhin wurden alle in den Konzentration 10-40 Vol% UO_2 annähernd sphärischen Teilchenanschnitte als Einzelteilchen N'_e gezählt. Weiter wurde die Anzahl der linearen Ketten K'_e festgestellt. Die verzweigten Ketten K'_z wurden in Einzelketten zerlegt. Wenn insgesamt i' -Verzweigungspunkte in allen verzweigten Ketten K'_z vorhanden sind (für jede Nebenkette ein Verzweigungspunkt), so ergibt sich die Gesamtzahl K' der Ketten zu:

$$103 \quad K' = K'_e + K'_z + i'$$

Sie wurden nach Länge und Breite vermessen, womit sich die Länge \bar{l}' und Breite \bar{b}' einer mittleren Kette ergibt. Jetzt wurde das Verhältnis $\bar{b}'/\bar{d}'=p'$ und $\bar{l}'/\bar{d}'=q'$ gebildet, wodurch die mittlere Teilchenzahl in einer Kette berechnet werden kann:

$$104 \quad N'_K = p'q'$$

Die Gesamtzahl aller Teilchen ist

$$105 \quad N' = N'_e + KN'_K$$

bzw.

$$106 \quad N' = N'_e + K'p'q'$$

Die mittlere Kontaktzahl in einer Kette ergibt sich zu:

$$107 \quad M'_K = 2(p'(q'-1) + q'(p'-1)) \quad \text{für } p' > 1$$

und zu

$$108 \quad M'_K = 2(q'-1) \quad \text{für } p' = 1$$

In allen Ketten sind dann

$$109 \quad M'_S = K' \cdot M'_K$$

Kontakte vorhanden. Existieren i' -Verzweigungen, so treten noch die Kontakte in den Verzweigungspunkten hinzu:

$$110 \quad M'_V = 2i'p'$$

Somit wird

$$111 \quad M' = K' M'_K + 2i'p'$$

und damit

$$112 \quad \bar{m}' = \frac{M'_S + M'_V}{N'}$$

$$\text{bzw. } 113 \quad \bar{m}' = \frac{K'M'_K + 2i'p'}{N'_e + K'p'q'}$$

Die mit dem dargelegten Verfahren erhaltenen Ergebnisse im System $\text{UO}_2\text{-Mo}$ sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Schlif- fe mit 90 Vol% -UO_2 waren durch zu starke Ausbrüche nicht auszuwerten, was auf die Wahrscheinlichkeit von UO_2 -Matrix hindeutet. Bei 50 Vol% -UO_2 existieren nur noch großflächige Ausdehnungen beider Phasen, weshalb hier Durchdringungstruk- tur angenommen wurde.

Tabelle 3 zeigt mit den mittleren Kontaktzahlen \bar{m}' , daß die die Wahrscheinlichkeit für Durchdringungsstruktur im Bereich 30 - 70 Vol% -UO_2 größer ist 0,5. Eine Überprüfung dieser Aussage wurde durch Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes an den Proben vorgenommen. Die Konzentrations- funktion bei Raumtemperatur zeigt Abb. 19. Sie ist mit der Aussage aus den mittleren Kontaktzahlen durch aus vereinbar. Entscheidend dürfte jedoch der niedrige Wert des spezifi- schen elektrischen Widerstand bei 70 Vol% -UO_2 , also hoher Konzentration der nichtleitenden Phase sein. Deshalb wurde an dieser Konzentration auch die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes gemessen. Wegen des großen Unterschiedes in den spezifischen elektrischen Widerständen der beteiligten Phasen Uranoxid und Molyb- dän (mehrere Größenordnungen im untersuchten Temperat- urbereich) sollte bei Vorliegen von Durchdringungsstruk- tur der Temperaturkoeffizient dieser Konzentration gleich dem des Molybdäns sein. Deshalb wurde in Abb. 20 der Quotient des bei der jeweiligen Temperatur gemessenen spezifischen elektrischen Widerstandes der Zusammensetzung 70 Vol% -UO_2 und dem spezifischen elektrischen Widerstand des Metalls über der Temperatur aufgetragen. Wie nach der bestimmten mittleren Kontaktzahl für diese Zusammensetzung zu erwarten war, ergibt sich eine Konstante zur Temperaturachse im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Vol% UO ₂	N' _e	K' _e	K' _z	i'	K'	\bar{d}' [μm]	\bar{b}' [μm]	\bar{l}' [μm]	p'	q'
10	233	18	0	0	18	11	11	23	1	2,1
20	73	225	10	10	245	11	11	25	1	2,3
30	113	210	19	27	256	11	12	32	1,1	2,9
40	56	202	27	60	289	11	12,5	32	1,1 ₄	2,9
70	58	219	8	8	236	8,5	10,5	38	1,2 ₄	4,5

Vol% UO ₂	N' _K	K'.N' _K	N'	M'	\bar{m}'	1-w _D
10	2,1	38	261	58	0,22	0
20	2,3	563	636	643	1,0	< 0,5
30	3,1 ₉	812	925	1278	1,4	> 0,5
40	3,3	954	1010	1622	1,6	> 0,5
70	5,54	1307	1365	2578	1,9	> 0,5

Tab.3 In der Ebene gemessene Größen zur Abschätzung von Durchdringungsstruktur im System UO₂-Mo.

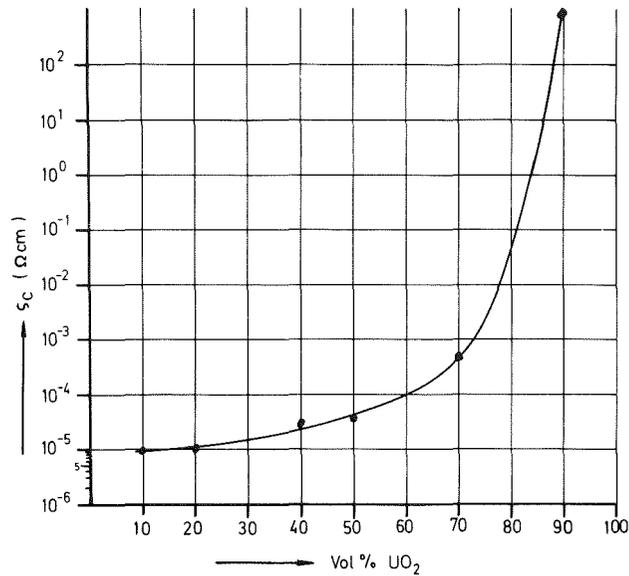


Abb.19 Gemessener spezifischer elektrischer Widerstand im System UO_2 -Mo, Konzentrationsfunktion, Raumtemperatur

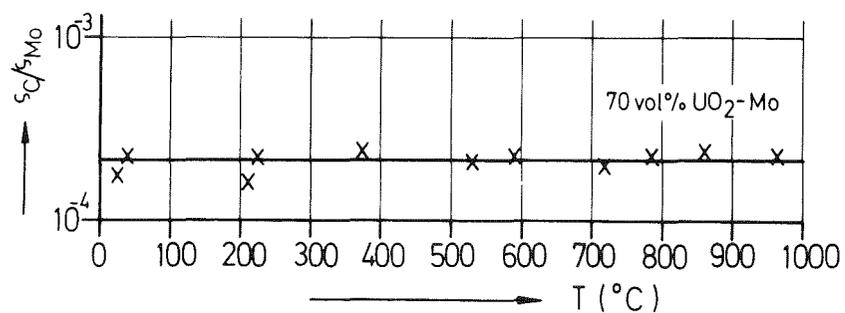


Abb.20 Gemessener spezifischer elektrischer Widerstand im System UO_2 -Mo, Temperaturfunktion für 70 Vol% UO_2 , bezogen auf den spez. elektrischen Widerstand des reinen Molybdäns

Sie sollten sich im Bereich 10-40 Vol^o/o wie 1:2:3:4 verhalten, gemessen wurde 1:2,4 : 3,5 :3,9. Dies bestätigt, daß das vorgeschlagene Verfahren, verstanden als Abschätzung, auf reale Gefüge angewendet werden kann. - Zusammenfassend läßt sich zur Kenntnis der stereometrischen Faktoren sagen, daß sie an Werkstoffen bestimmt werden können. Eine genaue Gefügeanalyse verlangt einigen Aufwand, der aber mit modernen Bildanalysatoren durchaus vertretbar ist. Sowohl für eine Interpretation gemessener Leitfähigkeiten als auch für die Optimierung ist die Gefügeanalyse unbedingt erforderlich. Um wichtige Hinweise auf das Gefüge zu erhalten, genügen schon relativ wenige Messungen:

1. Präpariert werden zwei zueinander senkrechte Querschnitte der Probe.
2. Die Messung der Flächenkonzentration und des Achsen-Verhältnisses in beiden Schliiffflächen liefert die Information, ob statistische Verteilung und Orientierung vorliegt.
3. Die einfache Zählung der Ketten und, insbesondere der verzweigten Ketten und ihrer Verzweigungspunkte, gibt den Hinweis auf die Möglichkeit des Vorliegens einer Durchdringungs- oder Einlagerungsstruktur.

3. Überprüfung der theoretischen Überlegungen an Hand vorliegender experimenteller Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit

Es wurde bereits daraus hingewiesen (s.o.), daß die Gleichungen (34) und (55) sowohl auf die Wärmeleitfähigkeit wie auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante anwendbar sind. Für die letzten beiden Eigenschaften ist ein Vergleich von berechneten mit gemessenen Werten angestellt worden [45, 46]. In Abb. 21a, b sind für diese Eigenschaften die berechneten Kurven eingezeichnet und mit den gemessenen Werten verglichen. Die Übereinstimmung darf als befriedigend angesehen werden.

Für die Überprüfung der Gleichungen 34 und 55 erfolgte die Auswahl von gemessenen Werten der Wärmeleitfähigkeit nach folgenden Kriterien:

- 1) Die chemische Verträglichkeit im untersuchten System muß für den vorliegenden Temperaturbereich sichergestellt sein.
- 2) Der Literatur sind definierte Angaben über das Gefüge zu entnehmen.
- 3) Die Meßwerte dürfen nicht so weit streuen, daß eine Übereinstimmung mit berechneten Werten in jedem Falle gegeben war.

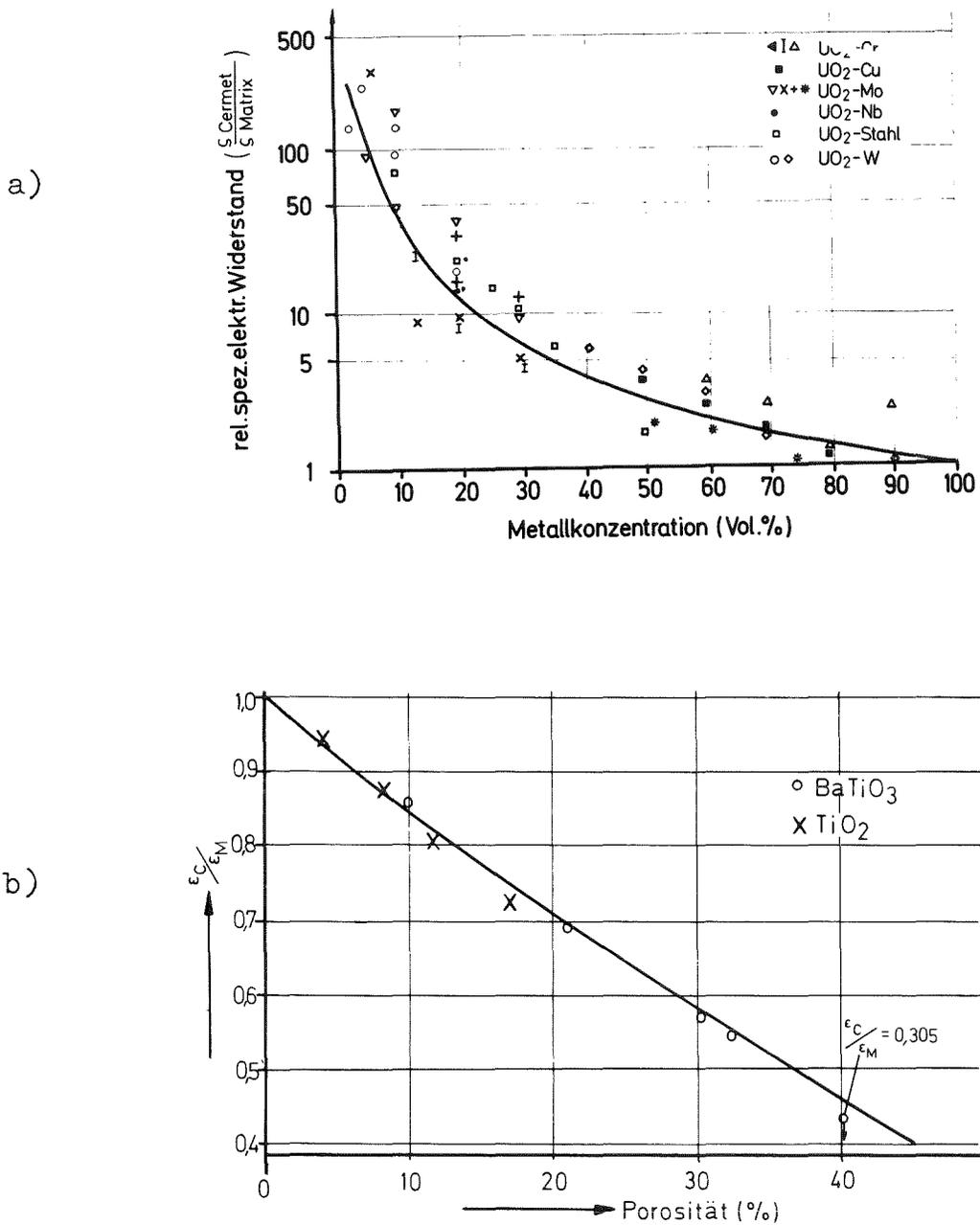


Abb.21 Vergleich von gemessenen Werten des spez. elektrischen Widerstandes (a) [45] und der Dielektrizitätskonstanten(b)[46] mit berechneten Kurven.

In Tab. 4a-f sind die Werte für die Einlagerungsstruktur festgehalten. Da die Gleichung 34 für die Leitfähigkeit implizit ist, wurde z.T. mit den gemessenen Werten die Konzentration berechnet und mit den angegebenen Werten verglichen. Die Porositäten wurden voll dem Dispergierten zugeschlagen. Bei den Systemen $\text{UO}_2\text{-Fe, -Ni, -W}$ [47], Tab. 4g liegt nach den Autoren eine Verformung der UO_2 -Teilchen bedingt durch den Verdichtungs Vorgang, vor. Den Abbildungen der Veröffentlichung wurden die in der Tabelle angegebenen Formfaktoren entnommen, die Orientierung dem Text. Vergleicht man die gemessenen mit den berechneten Werten, so liegt im allgemeinen eine Übereinstimmung innerhalb von 10% vor. Eine Ausnahme machen die Systeme $\text{UO}_2\text{-Fe, -Ni, -W}$ [47], sowie der Wert für 6 Vol% Mo, Tab. 4b [50]. Die berechneten Konzentrationen sind zu niedrig, d.h. die gemessenen Leitfähigkeiten entsprechen einer geringeren Metallkonzentration als der nominalen. In Abb. 22 ist eine Reproduktion des in [47] wiedergegebenen Gefüges für das System $\text{UO}_2\text{-Fe}$ (25,3 Vol%) abgebildet. Sie zeigt, daß keineswegs in allen Bereichen eine durchgehende metallische Matrix vorhanden ist. Entsprechendes gilt auch für die anderen beiden Systeme. Hieraus läßt sich qualitativ die mangelnde Übereinstimmung erklären, insbesondere da diese mit steigendem Metallgehalt besser wird. Gleiches gilt für den Wert $\text{UO}_2\text{-Mo}$ (6 Vol%) [50]. Nach [52] wurden sehr kleine Proben für die Messung der Wärmeleitfähigkeit verwendet, so daß auch hier eine unterbrochene metallische Matrix nicht ausgeschlossen werden kann [52].

Für die Durchdringungsstruktur sind die Werte in Tab. 5a, b zusammengefaßt. Hierbei handelt es bei der Tab. 5b um die in Abb. 19 wiedergegebenen Werte im System $\text{UO}_2\text{-Mo}$. Der elektrische Widerstand für das Molybdän wurde [53] entnommen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und

Tab.Nr.	System	T[°C]	F	$\cos^2\alpha$	c_{gem} [Vol%]	c_{ber} [Vol%]
4a	UO ₂ -W [49]	100	1/3	1/3	50 Wolfram	45 Wolfram
		300	"	"	"	48 "
		500	"	"	"	49 "
		700	"	"	"	51 "
		900	"	"	"	53 "
		100	"	"	20 "	25 "
		300	"	"	"	26 "
		500	"	"	"	26 "
		700	"	"	"	26 "
		900	"	"	"	27 "
4b	UO ₂ -Mo [50]	100	"	"	6 Molybdän	2 Molybdän
		"	"	"	12 "	14 "
		"	"	"	20 "	17 "
		"	"	"	30 "	23 "
4c	UO ₂ -Cr [50]	"	"	"	6 Chrom	6 Chrom
		"	"	"	12 "	13 "
		"	"	"	20 "	19 "
		"	"	"	30 "	27 "
4d	UO ₂ -Nb [51]	400	"	"	80 UO ₂	82,5 UO ₂
		600	"	"	"	81 "
		800	"	"	"	72 "
		1000	"	"	"	70 "

Tab.4a-d Vergleich von gemessenen(vom Autor angegebenen) c_{gem} , und berechneten Konzentrationen c_{ber} in verschiedenen Systemen mit Metallmatrix.

Tab.Nr.	System	T[°C]	F	$\cos^2 \alpha$	c[Vol%]	λ_{cgem}	λ_{cber} [W/cmgrd]
4e	UO ₂ -W [48]	1000	1/3	1/3	80 UO ₂	0,1	0,112
		1200	"	"	"	0,12	0,12
		1400	"	"	"	0,14	0,13
		1000	"	"	60 UO ₂	0,17	0,206
		1200	"	"	"	0,215	0,215
		1400	"	"	"	0,27	0,27
4f	Bronze- Bakelit	94,5	"	"	39Bron- ze	0,004	0,0035
		"	0,178	1	"	0,0022	0,0025
		"	"	0	36	0,0053	0,0040

Tab. 4e-f Vergleich zwischen gemessenen (λ_{cgem}) und berechneten (λ_{cber}) Wärmeleitfähigkeiten
e-Metallmatrix
f-Bakelitmatrix

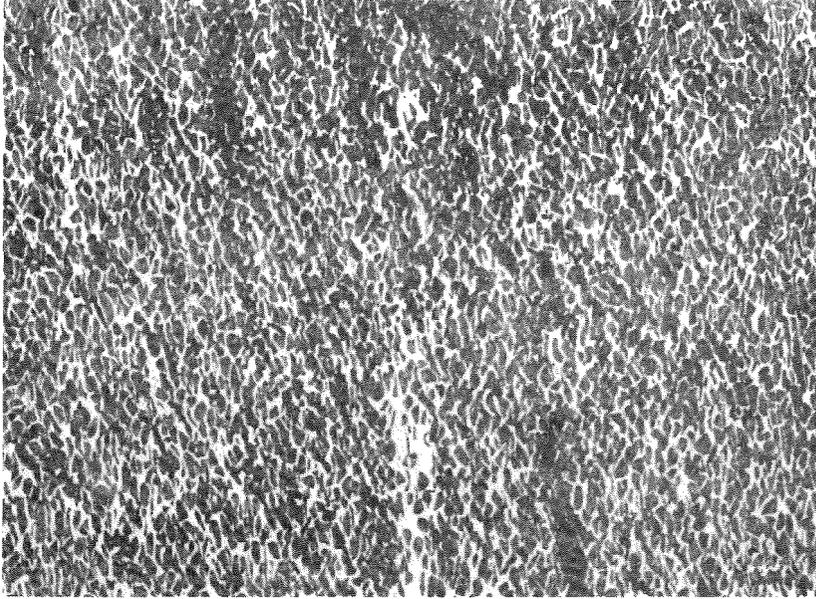


Abb.22 Reproduktion eines $\text{UO}_2\text{-Fe}$ (25,3 Vol%)
Gefüges nach[47]

System	T[K]	F	$\cos^2 \alpha$	c_{ber} (Metall]	c_{gem}
				Vol%	Vol%
UO ₂ -W	1300	0,394	1	3	6
				8	12
				16	20
UO ₂ -Fe	"	"	1	18,4	25,3
				31	36,7
UO ₂ -Ni	"	0,425	1	18,3 30,2	23,6 34,6

Tab. 4g Berechnete (c_{ber}) und vom Autor angegebene (c_{gem}) Konzentrationen [47], Metallmatrix.

System	T[°C]	F	$\cos^2\alpha$	c_{gem} [Vol%]	c_{ber} [Vol%]
Ag-Al ₂ O ₃	94,5	0,5	1/3	83 Al ₂ O ₃	87 Al ₂ O ₃
UO ₂ -W [55]	800	0,5	"	40 W	43 W
	1200	"	"	"	45 "
	1600	"	"	"	46 "
	800	"	"	60 W	64 "
	1200	"	"	"	64 "
	1600	"	"	"	63 "
Glasfa- sern in Kunst- stoff [58]	RT	"	0	22 Glas	17 Glas
	"	"	"	42 "	41 "
	"	"	"	53 "	55 "
	"	"	"	60 "	72 "
Graphit/ Kunst- stoff [58]	"	"	"	47 Graph.	45 Graph.
	"	"	"	57 "	55 "
	"	"	"	64 "	59 "
	"	"	"	71 "	65 "
UO ₂ -Mo [49]	100	"	1/3	60 UO ₂	53 UO ₂
	500	"	"	"	59 "
	900	"	"	"	63 "
UC-Mo [49]	100	"	"	60 UC	62 UC
	500	"	"	"	61 "
	900	"	"	"	65 "

Tab. 5a Vergleich von gemessenen (vom Autor angegebenen) c_{gem} mit berechneten c_{ber} Konzentrationen in Systemen mit Durchdringungsstruktur.

System	Konzentration Vol% UO ₂	Porosität Vol%	spezifischer elektrischer Widerstand 10 ⁻⁵ Ω cm	
			gemessen	berechnet
UO ₂ -Mo	40	14	2,96	2,53
	50	18	3,9	3,6
	70	19	47	10,0

Tab. 5b Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten des spezifischen elektrischen Widerstandes im System UO₂-Mo bei Vorliegen von Durchdringungsstruktur. Der berechnete Wert wurde unter Annahme der homogenen Verteilung der gemessenen Porosität ermittelt.

gemessenen Werten ist ähnlich wie im Falle der Einlagerungsstruktur und kann als ausreichend betrachtet werden.

Die Werte in Tab.5b wurden mit Gleichung 58 berechnet, d.h. für verschwindende Leitfähigkeit einer Phase. Der Unterschied bei 70 Vol⁰/₀UO₂ ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß ein gewisser Anteil an Einlagerungsstruktur mit UO₂-Matrix vorliegt.

In diesem Zusammenhang sei auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen eingegangen. Sie ist implizit in den Temperaturabhängigkeiten der reinen Phasen enthalten. Danach sollte bei Einlagerungsstruktur die der Matrix vorliegen. Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes an den Systemen UO₂-Mo,-W [62] über den Bereich $RT < T < 1300$ K zeigen, daß von einer Grenzkonzentration ab die negative Temperaturcharakteristik des Metalles in die positive des Halbleiters umschlägt. Verglichen wurden drei verschiedene Fabrikationsmethoden. Neben dem normalen Mischen der Pulver, Pressen und Sintern, wurden wälzbeschichtete und chemisch beschichtete UO₂-Pulver verdichtet. Die erwähnte Grenzkonzentration wurde dabei zu immer geringeren Metallgehalten verschoben. Hieraus ist zu schließen, daß bei den weit auseinander liegenden elektrischen Leitfähigkeiten, die Matrix im allgemeinen die Temperaturabhängigkeit bestimmen wird. Die Wärmeleitfähigkeit fester Körper überspannt dagegen nur einen vergleichsweise geringen Bereich, weshalb ein so einfaches Verhalten nicht erwartet werden kann. Experimentell wird eine sehr geringe bzw. gar keine Temperaturabhängigkeit festgestellt. Hieraus erklärt sich auch der systematische Gang der Konzentrationen in den Tab.4 und 5. Bei der Berechnung der Konzentrationen gehen die Temperaturabhängigkeiten der reinen Phasen mit ein. Abb.23 zeigt den Vergleich von gemessenen

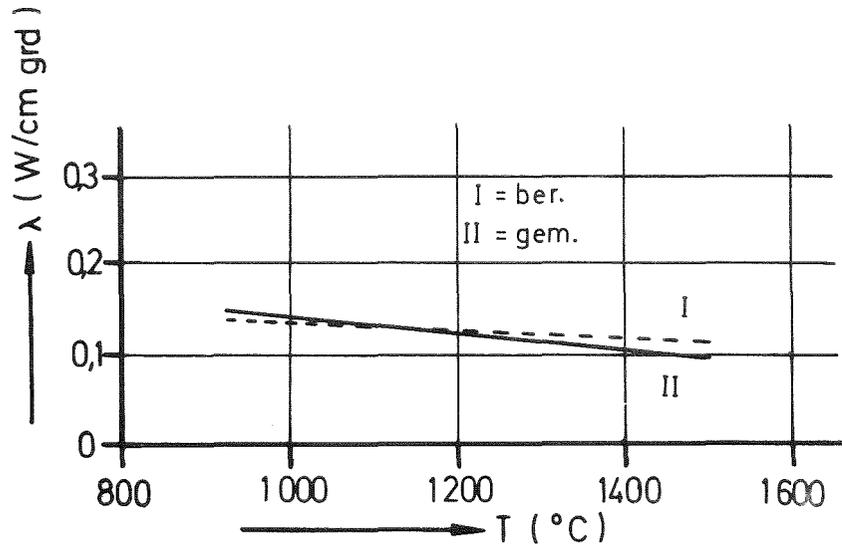


Abb.23 Berechnete und gemessene Temperaturfunktionen der Wärmeleitfähigkeit im System $\text{UO}_2\text{-W}$ (Metallmatrix)[48] (80 Vol $^{\circ}$ /o UO_2)

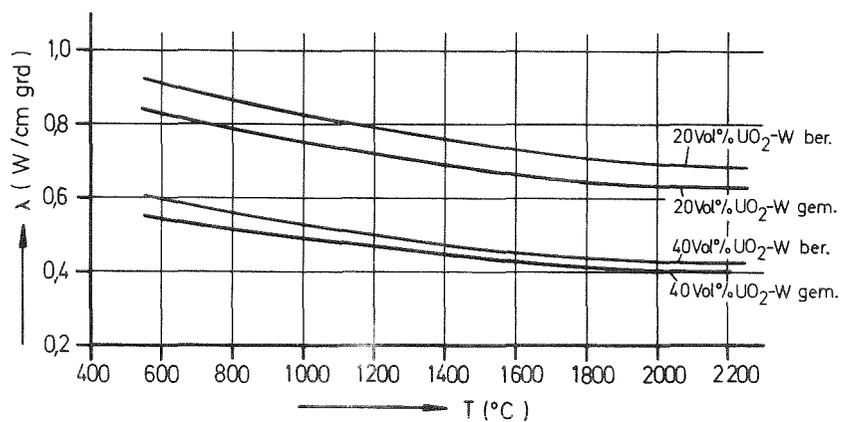


Abb.24 Berechnete und gemessene Temperaturfunktionen der Wärmeleitfähigkeit im System $\text{UO}_2\text{-W}$ (20 Vol% UO_2 Metallmatrix, 40 Vol% UO_2 Durchdringungsstruktur)[55]

und berechneten Temperaturfunktionen für UO_2 -W [48] (Metallmatrix), Abb. 24 für UO_2 -W [55] (Durchdringungsstruktur bei 40 Vol^o%, Metallmatrix bei 20 Vol^o% UO_2). In Abb. 24 scheint sich eine systematische Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Kurven anzudeuten. Es muß an dieser Stelle vermerkt werden, daß die Meßgenauigkeit der Wärmeleitfähigkeit im allgemeinen nicht höher als mit ± 5 bis 7^o% angegeben werden kann. Hieraus folgt, daß die in Abb. 24 erscheinende systematische Abweichung innerhalb des zu erwartenden Fehlers liegt. Die Übereinstimmung darf als befriedigend gelten.

Allgemein muß jedoch die Einschränkung gemacht werden, daß bei Vorliegen von Wechselwirkungen zwischen den Leitungsmechanismen eine Berechnung auf der Basis der Kontinuumstheorie fraglich wird.

Die Überprüfung der Gleichungen für den porenbehafteten Körper wurde in befriedigender Übereinstimmung bereits durchgeführt [39]. Abb. 25 zeigt die experimentell gemessenen Werte. Die theoretischen Kurven wurden mit folgenden Stereometrieparametern berechnet:

$$\begin{array}{lll}
 0 < P < 0,10 & F = 1/3 & \cos^2 \alpha = 1/3 \\
 & & \text{(Restporosität)} \\
 0,1 < P < 0,30 & F = 1/2 & \cos^2 \alpha = 1/3 \\
 & & \text{(offene Porosität)}
 \end{array}$$

4. Grenzen der theoretischen Überlegungen

4.1 Der inhomogene zweiphasige Werkstoff

Der quasihomogene zweiphasige Werkstoff wurde durch konstante räumliche Verteilungsfunktionen der drei Parameter Konzentration, Form und Orientierung definiert. Abweichungen von der Quasihomogenität bei Verbundwerkstoffen, d.h. die Art der Inhomogenitäten, ist bestimmt durch den Herstellungsprozeß.

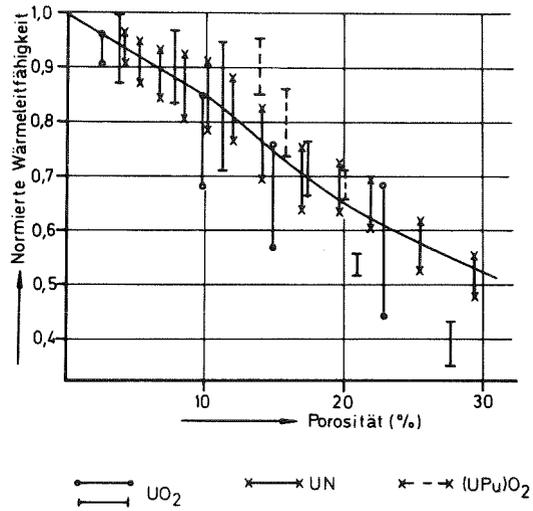


Abb.25 Gemessene Werte und berechnete Kurven für die Wärmeleitfähigkeit von Kernbrennstoffen.

Die schmelzmetallurgische Herstellung von Verbundwerkstoffen aus thermodynamisch stabilen Phasen führt wegen der im allgemeinen vorhandenen Unterschiede in den Schmelzpunkten und Dichten zur Segregation und damit zum Schichtenaggregat, das hinsichtlich der Leitfähigkeit mit Parallel- und Reihenschaltung voll erfaßt werden kann. Treten eutektische Reaktionen auf, so zeichnet sich das Eutektikum durch seine Feinverteilung aus, womit die Quasihomogenität des Körpers gewährleistet ist. Die in letzter Zeit hergestellten gerichteten Eutektika [56-57] führen zur Struktur des Faserverbundwerkstoffes, der mit dem Grenzfall des Formfaktors (Zylinder $F = 0,5$) und dem Orientierungsfaktor $\cos^2\alpha = 0$ und 1 als Grenzfall des quasihomogenen Werkstoffes behandelt werden kann. Allgemein gilt, daß mit dem Auftreten von Inhomogenitäten die Leitfähigkeit eine Funktion des Ortes wird, weil die Konzentration, die Form oder Orientierung eine stetige oder unstetige Funktion des Ortes wird. Die Anwendung der Gleichungen 34 und 55 ist damit auf quasihomogene Teilbereiche des inhomogenen Werkstoffes anwendbar. Ersetzt man die gemessenen Funktionen $c=c(x)$, $F=F(x)$, $\cos^2\alpha=\cos^2\alpha(x)$, x Ortskoordinate, durch Mittelwerte:

$$\begin{array}{l}
 114 \quad \bar{c} = \frac{\int c(x) dx}{\Delta x} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sum c_i \Delta x_i}{\Delta x} \\
 115a \quad \bar{F} = \frac{\int F(x) dx}{\Delta x} \quad \frac{\sum F_i \Delta x_i}{\Delta x} \\
 115b \quad \overline{\cos^2\alpha} = \frac{\int \cos^2\alpha(x) dx}{\Delta x} \quad \frac{\sum \cos^2\alpha_i \Delta x_i}{\Delta x}
 \end{array}$$

so wird der Körper, obwohl als inhomogen erkannt, wieder quasihomogen gemacht.

Im Folgenden werden die üblichen Herstellungsprozesse von zweiphasigen Werkstoffen diskutiert und Beispiele für die

zu erwartenden Inhomogenitäten angegeben. Es werden Möglichkeiten aufgezeigt, den Einfluß dieser Inhomogenitäten auf die Leitfähigkeit abzuschätzen. Hierdurch wird es möglich, einen technologischen Aufwand zur Erzielung quasihomogener Werkstoffe mit der zu erreichenden Veränderung der Leitfähigkeit zu vergleichen.

Die übliche Herstellung von Verbundwerkstoffen geschieht pulvermetallurgisch, sie kann in einen Misch- und Verdichtungsprozeß zerlegt werden. Der Mischprozeß kann zur Agglomeration einer Phase (Abb.26) führen.

Die Auswirkung solcher Inhomogenitäten kann wie folgt berücksichtigt werden. Das Teilchen wird durch ein Rotationsellipsoid angenähert, sein Störfeld ist mit der Rotationsachse hinsichtlich Form und Orientierung festgelegt. Die Verschiebungsdichte im Teilchen ergibt sich (1.3.5):

$$116 \quad D_i = \lambda_i (1 - E_{st_i}) E_0$$

$$117 \quad \lambda'_i = \lambda_i (1 - E_{st_i})$$

λ_i = ursprüngliche Leitfähigkeit der agglomerierten Phase. Die Leitfähigkeit im Innern der Agglomeration ist konstant (λ'_i). Außerhalb muß die Reichweite der Störfelder berücksichtigt werden.^{x)} Für Kugeln nimmt sie mit der 3. Potenz der Entfernung vom Teilchen (r^3/a^3 , r-laufende Ortskoordinate, a-Kugelradius, $r > a$) ab [3]. Legt man für eine Abschätzung diese Abhängigkeit auch bei Ellipsoiden zugrunde, so ergibt sich:

$$118 \quad \lambda'_c = \lambda_c \left(1 + \frac{E_{st_i}}{(r/a_i)^3} \right)$$

mit a_i als dem halben mittleren Durchmesser des Ellipsoids und λ_c Leitfähigkeit des quasihomogenen Werkstoffs. Gl. 117 und 118, gestatten es, die Störung abzuschätzen und

x) Die Winkelabhängigkeit des äußeren Störfeldes wurde nicht berücksichtigt.

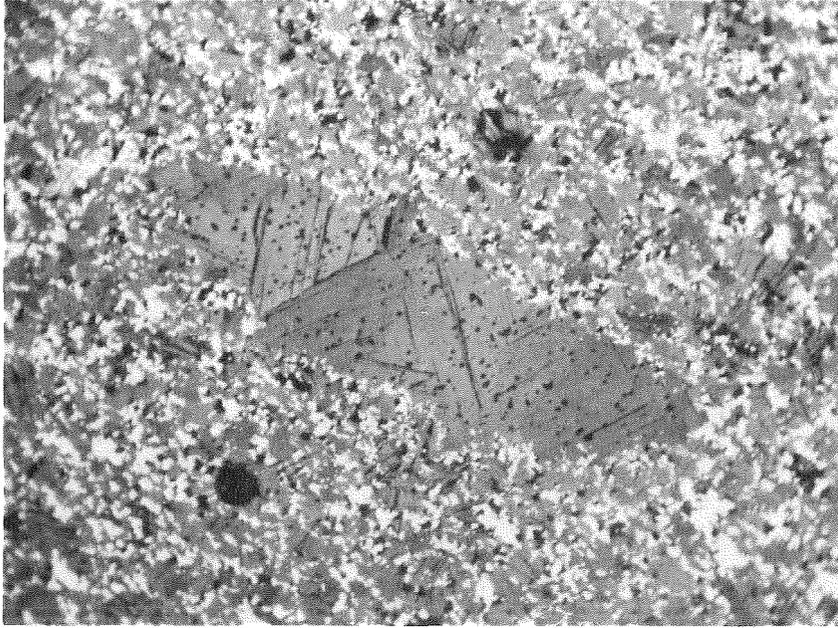


Abb.26. Gefüge eines La_2O_3 -W Cermets mit einer durch den Mischprozeß entstandenen Agglomeration. (200x)

gegebenenfalls zu berücksichtigen.

Die durch den Verdichtungsprozeß auftretenden Inhomogenitäten sind anderer Art. Während der Verdichtung werden Kräfte auf das Material ausgeübt. Diese Kräfte wirken entweder allseitig (z.B. isostatisches Heißpressen) oder in einer bevorzugten Richtung. Letzteres ist auch bei der Formgebung z.B. dem Walzen von Pulvern der Fall.

Geht man davon aus, daß die Mischung zweier Phasen homogen ist, so können Abweichungen von der Homogenität der Konzentration, Verformung und Orientierung im allgemeinen nur in einer bevorzugten Richtung auftreten.

Als Beispiele seien an dieser Stelle die Teilchenverformung durch Strangpressen [63], die Zeilenbildung beim Walzen von UO_2 -Stahl Dispersionen [54], sowie die Orientierung von Pulverteilchen senkrecht zur Preßrichtung [47] genannt. In Abb. 27 ist stellvertretend für diese Art der Inhomogenität ein UO_2 -Stahl Gefüge gezeigt. Der Werkstoff wurde stranggepreßt, die Änderung des Achsenverhältnisses der verformten Kugeln ist als Funktion der Länge aufgetragen [41].

Anhand der Abbildung wurde der Formfaktor gebildet und die Leitfähigkeit berechnet mit der Annahme, daß es sich um Poren handelt (maximaler Einfluß). Das Feld wurde einmal senkrecht und einmal parallel zur Strangpreßrichtung angenommen. Gerechnet wurde mit einer Dispergenterkonzentration von 30 Vol%, zugrundegelegt wurde die Kurve für den hohen Verformungsgrad. Die Ergebnisse zeigt Tab. 6. Hier sind auch die Werte für den quasihomogenen Körper, berechnet mit einem mittleren Formfaktor, sowie der Mittelwert für den inhomogenen angegeben. Die Tabelle zeigt, daß sowohl von den Mittelwerten her, wie auch von den Abweichungen der abgebildete Werkstoff noch als quasihomogen angesehen werden kann.

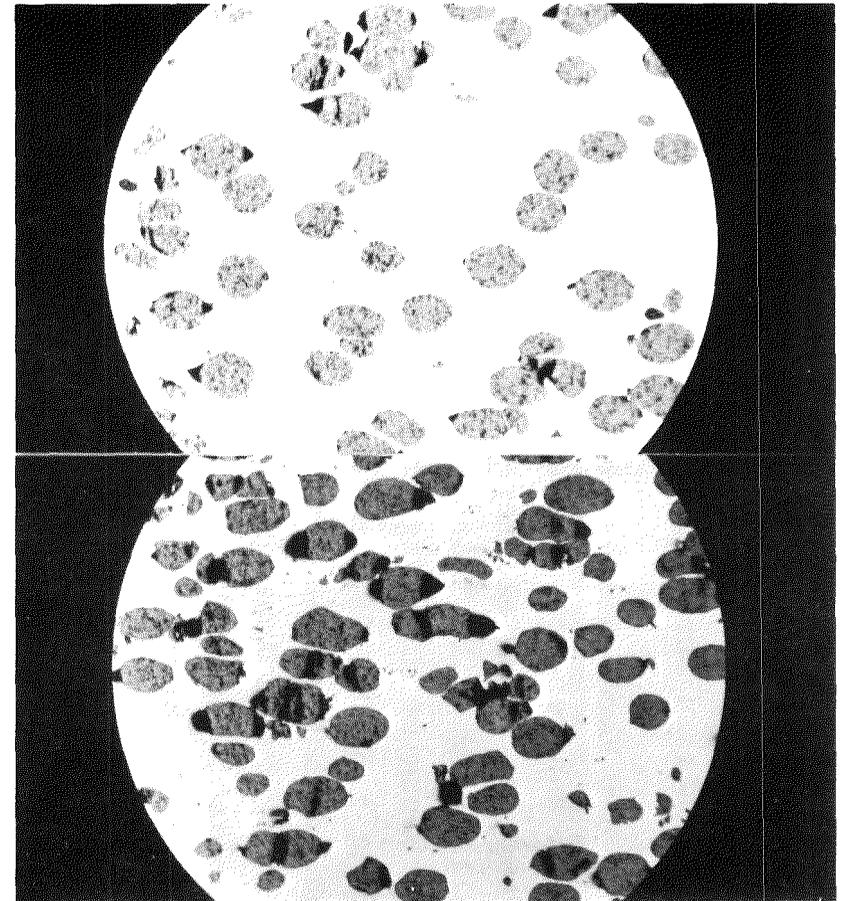
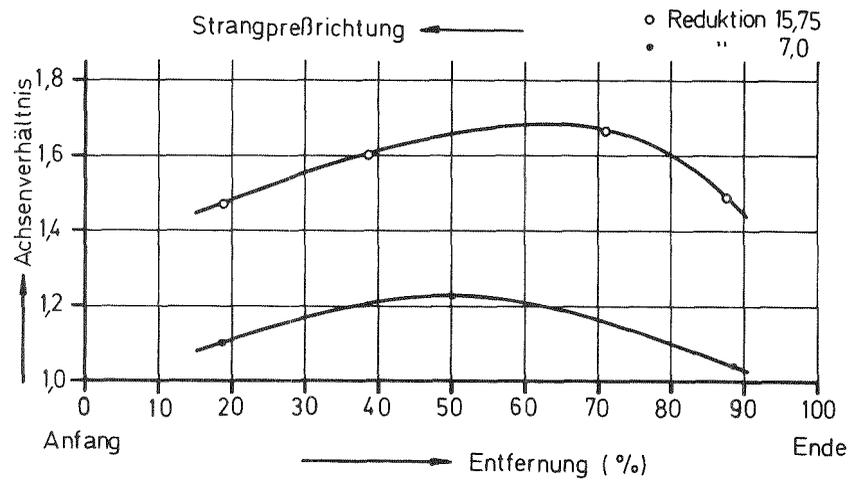


Abb.27 Gefüge von strangepreßten UO₂-Stahl Cermets mit gemessener Änderung des Achsenverhältnisses durch Verformung.[63,41].

Inhomogenes Cermet					Quasihomogenes Cermet	
Entfernung	a/b=1/q	F	cos ² α		λ _p /λ ₀	
			senkr. ^x	par.	senk.	par.
20	1,48	0,381	0	1	0,563	0,627
30	1,55	0,386	0	1	0,559	0,628
40	1,61	0,390	0	1	0,557	0,633
50	1,66	0,393	0	1	0,555	0,635
60	1,68	0,394	0	1	0,555	0,635
70	1,67	0,394	0	1	0,555	0,635
80	1,60	0,389	0	1	0,554	0,631
90	1,44	0,377	0	1	0,560	0,622
					<u>λ_p/λ₀=0,557</u>	<u>λ₀/λ₀=0,631</u>

Für $\overline{a/b} = 1,59$ wird
 $F = 0,386$
und damit
senkr. $\lambda_p/\lambda_0 = 0,559$
par. $\lambda_p/\lambda_0 = 0,628$

69

Tab.6 Berücksichtigung der Inhomogenität durch Variation des Formfaktors.

in einem stranggepreßten UO₂-Stahl Cermet und Vergleich mit einem homogen verformten Cermet, dessen mittleres Achsenverhältnis sich als Mittelwert aus den Achsenverhältnissen der Spalte 2 (inhomogenes Cermet) ergibt.
^xsenkr. bzw. par. = angenommene Wärmeflußrichtung \perp bzw. \parallel zur Verformungsrichtung.

Eine weitere mögliche Inhomogenität ist in Abb. 28 wieder gegeben. Beim Einvibrierten der Pulvermischung (hier UO_2 -Cr) bewirkte die unterschiedliche Dichte eine teilweise Segregation. Der mit einem Bildanalysator gemessene Verlauf der UO_2 -Konzentration als Funktion der Länge ist darunter eingezeichnet. Der Werkstoff kann in verschiedene Zonen n (s. Abb. 28) eingeteilt werden.

Die Berücksichtigung dieser ungleichmäßigen Konzentration kann so erfolgen, daß für eine Zone die jeweils ungünstigste Konzentration für die Abschätzung zugrunde gelegt wird. Da es sich hier um kugelförmiges UO_2 handelt, ist $F=1/3$ und $\cos^2\alpha=1/3$, gerechnet wurde wieder der Fall $\lambda_D=0$. Mittelt man zunächst die Konzentrationen, so wird

$$\bar{c} = 0.325 \quad \lambda_p/\lambda_0(\bar{c}) = 0.55 \quad (\text{quasihomogen})$$

Für den inhomogenen Fall ergibt sich

$$\overline{\lambda_p/\lambda_0} = 0.53 (+0.08; -0.25) \quad \text{Feld senkr. zur Länge}$$

$$\overline{\lambda_p/\lambda_0} = 0.54 (+0.07; -0.26) \quad \text{Feld par. zur Länge}$$

Die in Klammern angegebenen Werte sind die maximalen Abweichungen in den Zonen. Diese Abschätzung zeigt sehr deutlich, daß die Toleranz für den praktischen Einsatz zeigen muß, ob die Zone mit der geringsten Leitfähigkeit noch den Anforderungen genügt.

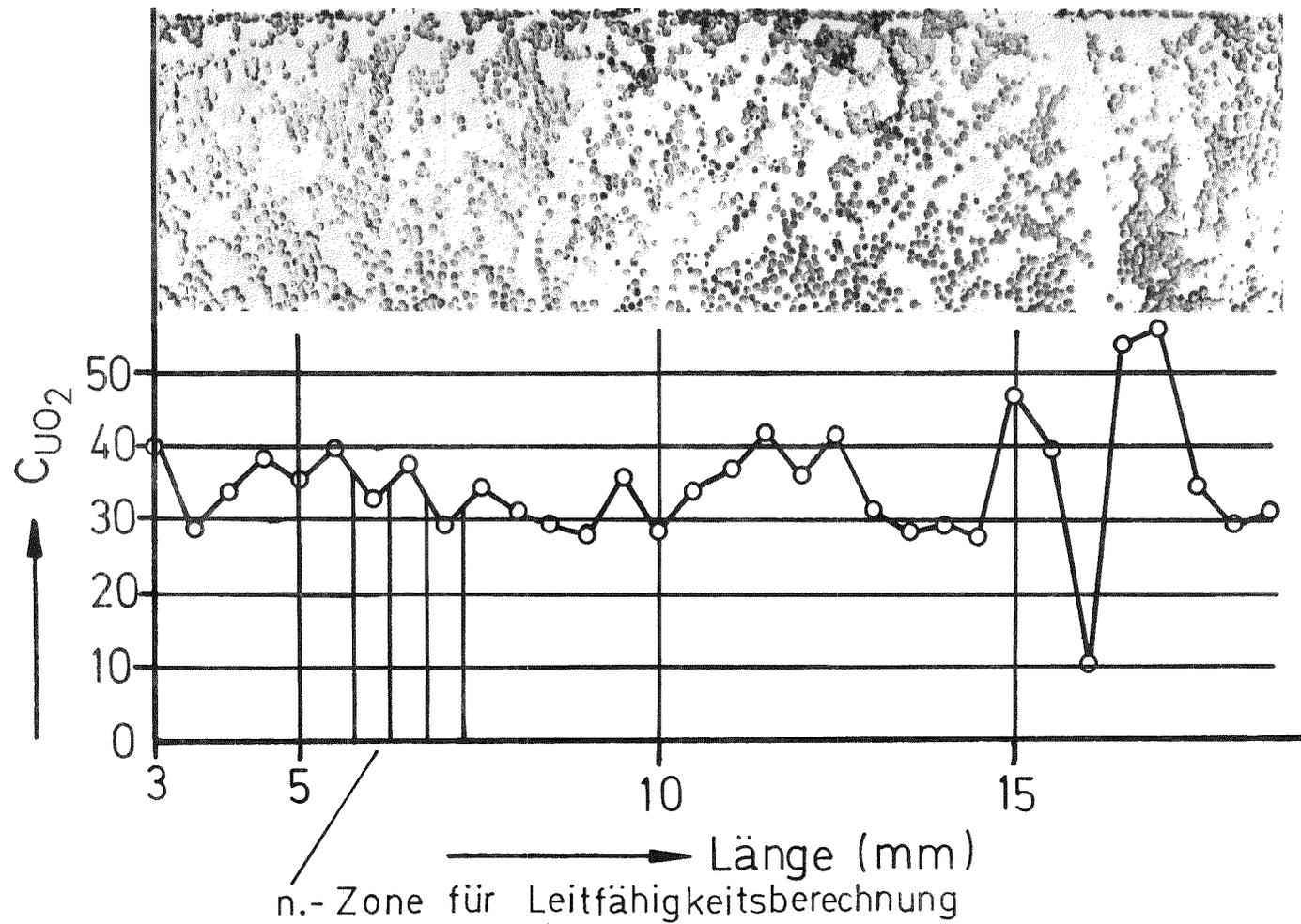


Abb.28 Inhomogenität durch teilweise Segregation, gemessene Konzentrationsabhängigkeit vom Ort. (Probenherkunft [61])

4.2 Die Wärmeleitfähigkeit des quellenbehafteten zweiphasigen Werkstoffs

Metallkeramische Verbundwerkstoffe (Cermets) sind in mehreren Reaktoren zum Einsatz gekommen. Es sind dies Systeme mit schlecht wärmeleitenden, spaltbaren Verbindungen (UAl_3 , UO_2 , U_3O_8), dispergiert in einer gut leitenden metallischen Matrix. Damit stellen die schlecht leitenden Phasen Wärmequellen dar, und es ist zu fragen, inwieweit out-of-pile gemessene Werte der Wärmeleitfähigkeit solcher Verbundwerkstoffe den Wärmetransport im Reaktor richtig beschreiben.

Der Unterschied ist folgender:

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit geschieht unter Benutzung der Gleichung

$$\vec{q} = -\lambda \text{ grad } T$$

wobei ein bestimmter Wärmestrom Q durch die ganze Probe transportiert werden muß. Der sich dabei stationär einstellende Temperaturgradient wird gemessen und die Wärmeleitfähigkeit berechnet. Der Verbundwerkstoff wird als quasihomogenes Material behandelt. Demgegenüber entsteht die Wärme unter Bestrahlung in den einzelnen Spaltstoffteilchen, ihre Leitfähigkeit allein bestimmt den Wärmetransport zur Matrix. In der Matrix ist nur die Wärmeleitfähigkeit des Matrixmaterials maßgebend. Es wurde versucht, diesen Unterschied im Wärmetransport für eine Randkonzentration des spaltbaren Materials abzuschätzen. Abbildung 29 zeigt den schematischen Aufbau eines Experiments, bei dem 7,5 vol % einer wärmeerzeugenden "Phase" 1 in einer Metallpulverschüttung (Phase 2) verteilt waren. Die wärmeerzeugende Phase wurde durch Nickel-Cromnickel-Heizdrähte umhüllt mit Al_2O_3 dargestellt. Sie waren parallel geschaltet mit einer Span-

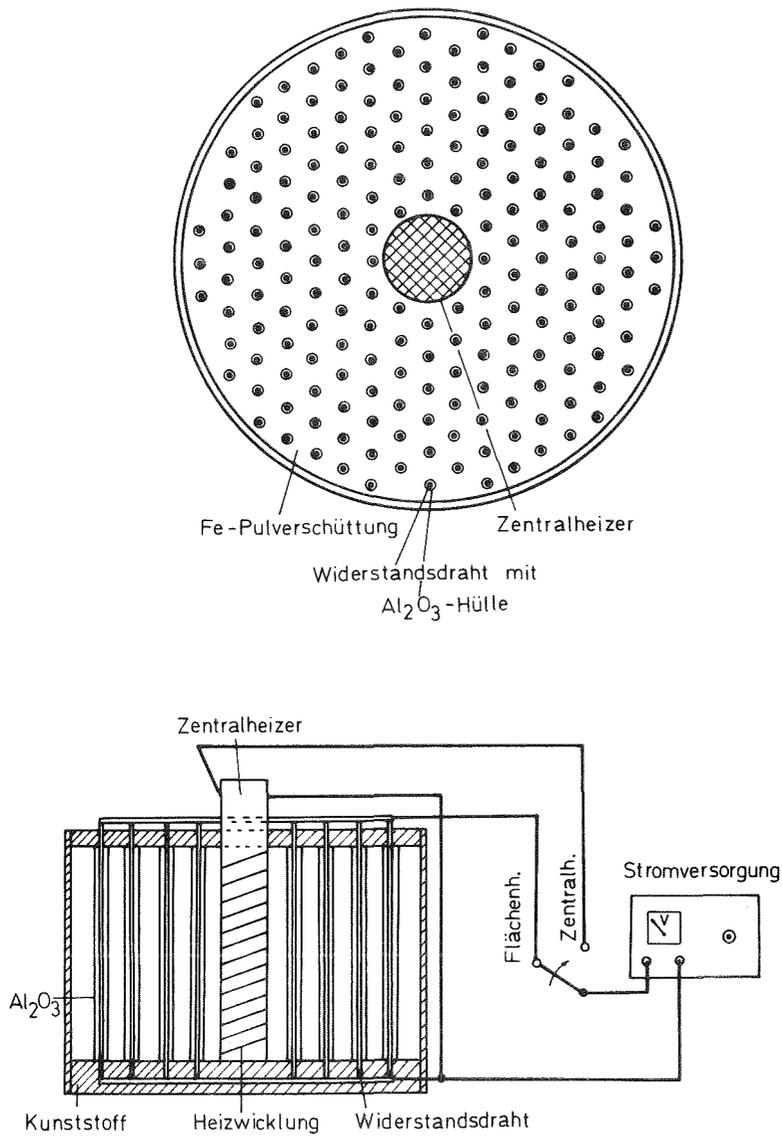


Abb.29 Schematischer Aufbau eines Experiments zum Nachweis eines möglichen Unterschiedes der Wärmeleitfähigkeit eines Verbundwerkstoffes mit und ohne Wärmequellen.

nungsquelle verbunden. In der Mitte befand sich ein zentraler Heizer, der wahlweise betrieben werden konnte. In sechs verschiedenen Abständen, jeweils um 120° versetzt, waren Thermoelemente für die Temperaturmessung in die Pulverschüttung eingebracht. Die ganze Anordnung wurde während des Experiments nicht verändert. Für die Auswertung wurden folgende Temperaturfunktionen zugrunde gelegt [597]:

$$119 \quad T = \frac{Q}{2\pi\lambda L} \cdot \ln r$$

für den Zentralheizer

und

$$120 \quad T = \frac{Q}{4\pi\lambda L} \frac{1}{r_B^2 - r_Z^2} \times (r_B^2 - r_Z^2 - 2r_Z \ln r_B/r)$$

für die Flächen-
heizung

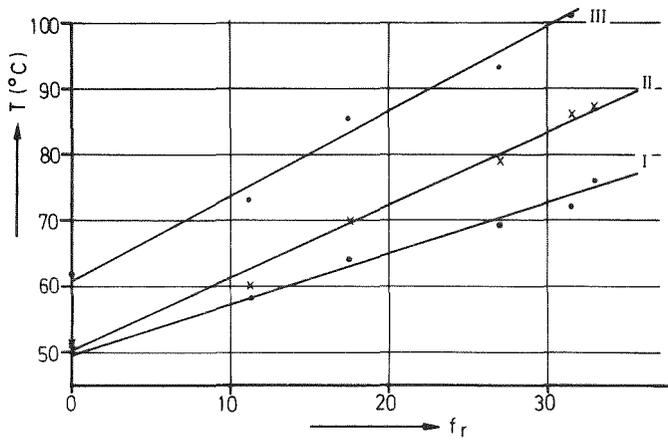
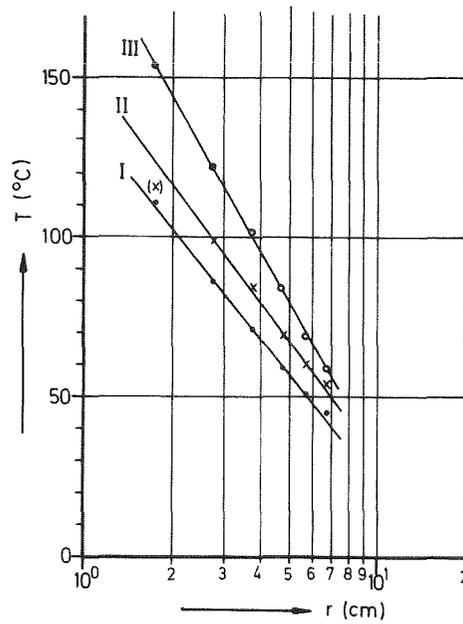
Hierbei bedeuten: T = Temperatur
 Q = Wärmestrom/Länge
 λ = Wärmeleitfähigkeit der Anordnung
 r, r_B, r_Z = laufende Ortskoordinaten, Gesamtradius der Anordnung, Radius des Zentralheizers (Zentralkanal der Anordnung bei Flächenbeheizung)

Die Gleichungen 119 und 120 gelten nur, wenn axial keine Wärme abgeführt wird. Zur Überprüfung wurde die gemessene Temperatur bei zentraler Beheizung über dem Logarithmus des Radius (Abb. 30a) und bei Flächenheizung über dem Argument

$$120a \quad r' = r_B^2 - r_Z^2 - 2r_Z \ln r_B/r = f(r) \quad (\text{Abb. 30b})$$

aufgetragen. Wie man sieht, ergeben sich in beiden Fällen Geraden, sodaß die Gleichungen 119 und 120 angewendet werden dürfen.

- a) I $Q/L=0,298$ W/cm
 II $Q/L=0,233$ "
 III $Q/L=0,198$ "



- b) I $Q/L=0,275$ W/cm
 II $Q/L=0,241$ "
 III $Q/L=0,129$ "

Abb.30 Temperaturverteilung in einem Zweiphasengemisch ohne (a) und mit Wärmequellen (identisch mit schlechtleitender Phase) (b).

Die aus dem Anstieg resultierenden Wärmeleitfähigkeiten betragen

$$\lambda = (0.68 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \text{ W/cmgrad für zentrale Heizung}$$

$$\lambda = (0.44 \pm 0.04) \cdot 10^{-3} \text{ W/cmgrad für Flächenheizung}$$

Die angegebenen Fehler sind maximale Abweichungen. Die Beurteilung des Experimentes kann nur von den Unterschieden in der Wärmeleitfähigkeit erfolgen. Es zeigt, daß beim Vorhandensein von Wärmequellen in einer Phase mit geringer Konzentration, die Wärmeleitfähigkeit des Systems mit Wärmequellen schlechter sein kann als ohne.

Der zweite Randbereich, hohe Spaltstoffkonzentrationen, kann nicht experimentell gemessen werden. Hier kann zur Zeit nur eine These aufgestellt werden, für die nur Plausibilitätsargumente angeführt werden können [60].

5. Der Dreiphasenwerkstoff.

Unter 2.2.1 wurde gezeigt, daß es möglich ist, Teilchen mit verschiedenen Formfaktoren, also Störfeldern, durch den Ableitungsweg nach Niesel zu berücksichtigen. Da nun verschiedene Störfelder auch durch unterschiedliche Materialien hervorgerufen werden, kann der unter 2.2.1 gegangene Weg auch für Dreiphasenwerkstoffe (prinzipiell für Werkstoffe mit beliebig vielen Phasen) beschritten werden. Betrachtet man einen Dreiphasenwerkstoff mit einer Matrix und zwei verschieden leitenden Dispergenten, so lautet der Ansatz:

$$121 \quad (1 - c_D) \cdot E_{Stk} = c_{D1} E_{Stk1} + c_{D2} E_{Stk2}$$

Das führt unter Benutzung der gleichen Umformungen wie unter 1.3.5.1 (Ableitung der Niesel'schen Gleichungen) zu (homogenes Feld E_0 , z-Komponente der Störfelder)

$$121a \quad \lambda_c = \lambda_M \left(1 + c_{D1} (\lambda_{D1} - \lambda_M) (E_0 - E_{Stk1}) + c_{D2} (\lambda_{D2} - \lambda_M) (E_0 - E_{Stk2}) \right)$$

Gleichung 120 gilt für geringe Konzentrationen, die Ausdehnung auf beliebige Konzentrationen geht ebenfalls parallel zu 1.3.5.1. Für den Spezialfall des kugeligen Dispergenten beider Phasen und der Leitfähigkeit $\lambda_{D2} \rightarrow 0$ (Pore) folgt mit:

$$121b \quad c_{D1} = u c_D \quad c_{D2} = v c_D = (1 - u) c_D$$

$$122 \quad 1 - c_D = \frac{(\mu - \frac{1}{2} \lambda_D) - \lambda_c}{(\mu - \frac{1}{2} \lambda_D) - \lambda_M} \cdot \left(\frac{\lambda_M}{\lambda_c} \right)^{\frac{1}{3} \left(2 + \frac{1}{\mu - \frac{1}{2}} \right)} \cdot \left(\frac{1}{\mu - \frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Diese Gleichung liefert für $v=0$, wie auch verlangt werden muß Gleichung 35 für kugeligen Dispergenten im Zweiphasenwerkstoff.

Auf entsprechendem Wege ergibt sich für die Durchdringungsstruktur:

$$\begin{aligned}
 123 \quad & c_1(\lambda_1 - \lambda_c) \left[\frac{2(1 - \cos^2 \alpha)}{\lambda_1 + \lambda_c} + \frac{\cos^2 \alpha}{\lambda_c} \right] \\
 & + c_2(\lambda_2 - \lambda_c) \left[\frac{2(1 - \cos^2 \alpha)}{\lambda_2 + \lambda_c} + \frac{\cos^2 \alpha}{\lambda_c} \right] \\
 & + c_3(\lambda_3 - \lambda_c) \left[\frac{2(1 - \cos^2 \alpha)}{\lambda_3 + \lambda_c} + \frac{\cos^2 \alpha}{\lambda_c} \right] = 0
 \end{aligned}$$

6. Literaturverzeichnis

- [1a] G. Ondracek, K. Splichal, Berichte Deutsche Keramische Gesellschaft 48 (1971), 343
- [1] G. Engelhardt, Diss. Univ. Karlsruhe 1973
- [2] G. Glanz, Journal of Nuclear Materials, 29 (1969), 329
- [3] G. Joos, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 10. Auflage 1959, 265
- [4] M.M.Z. Kharadly, W. Jackson, Proc. Inst. Electronics Eng. 100 (1953), 199
- [5] G. Ondracek, B. Schulz, F. Thümler, KFK 1282 (1970)
- [6] B.M. Tareef, J. Colloid (USSR) 6 (1940), 545
- [7] O. Wiener, Abh. der Mathem. phys. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss., 32 (1912), 609
- [8] K. Torkar, Chem. Ing. Techn. 25 (1953), 308
- [9] W. Niesel, Ann. der Physik 6. Folge 10 (1952), 336
- [10] G. Ondracek, B. Schulz, Ber. Dt. Ker. Ges. 48 (1971), 427
- [11] G. Ondracek, B. Schulz, Ber. Dt. Ker. Ges. 48 (1971), 525
- [12] A. Nedoluha, Z. f. Phys. 148 (1957), 298
- [13] G. Ondracek, Science in Ceramics, Deutsche keramische Gesellschaft 1973 III/1-44
- [14] F. Wachholtz, A. Franceson, Kolloid Z. 92 (1940), 75
158
- [15] R. de la Rue, C.W. Tobias, J. of Electrochem. Soc., 106 (1959), 827
- [16] A. Eucken, VDI-Forschungsh. Nr. 11-1 (Ingenieurw.) 1940, 6
- [17] R.W. Pohl, Elektrizitätslehre, S.156, Springer-Verlag, 1964
- [18] E. Hornbogen, Vortrag anlässlich des Werkstoffwiss., Seminars Stuttgart (1969)

- [19] J. Gurland, 4. Plansee Seminar, Reutte Tirol (1962), 507
- [20] D.A.G. Bruggemann, Ann. Phys. 5. Folge 24 (1935), 636
- [21] A.E. Power, KAPL-2145 (1961)
- [22] W. Doebke, Z. Techn. Phys. 11 (1930), 12
- [23] F.S. Frey, Z. Elektrochem. 38 (1932), 260
- [24] L. Topper, Ind. Eng. Chem. 47 (1955), 1377
- [25] J.C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, Vol.1, Oxford 1904
- [26] E.E. Underwood, Quantitative Stereology, Addison-Verlag Wesley Publ. Co (1970)
- [27] R.L. Fullmann: Trans. AIME 197 (1953) S.447 und 1267
- [28] H. Franke, Lexikon d. Physik, S.413, Franckh'sche Verlagsanstalt Stuttgart, 1969
- [29] E.M. Müller, Atomwirtschaft September, Oktober (1970), 439
- [30] A.L. Loeb, J. Amer. Cer. Soc. 37 (1954), II 296
- [31] K. Lichtenecker, K. Rother, Phys. Z. 32 (1931), 255
- [32] L.A.R. Pearce, Brit. J. Appl. Phys. 6 (1955), 113
- [33] D.A. de Vries, Diss. Univ. Leiden, Anhang 1952-1 Bull. Inst. Int. Froid 1952, 115
- [34] F. Ollendorf, Arch. Elektrotechnik 25 (1931), 436
- [35] W.H. Westphal, Phys. Wörterbuch, S.351, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1952)
- [36] I.A.E.A. Report Series Nr. 52 (1965)
- [37] A. Biancheria. Trans. Am. Nucl. Soc. 9 (1966), 15
- [38] H. Kämpf, G. Karsten, Nucl. Appl. Technology 9 (1970), 188

- [39] G. Ondracek, B. Schulz, J. Nucl. Mat. 46 (1973) 253
- [40] G. Ondracek, in Newsletter 73 in Stereology KFK-Ext 6/72-2 (1973) 40
- [41] S. Nazare, G. Ondracek, The Microscope 21 (1973),
49
- [42] G. Ondracek, B. Schulz, Praktische Metallographie
10 (1973) 1, 16
- [43] R.T. de Hoff, F.N. Rhines, Trans. Met. Soc. AIME
221 (1961), 975
- [44] G. Ondracek, B. Schulz, Praktische Metallographie
10 (1973) 2, 67
- [45] G. Ondracek, Ber. Dt. Keram. Ges. demnächst (1974)
- [46] S. Nazare, G. Ondracek, F. Thümler, KFK 1236 (1970)
- [47] B. Francois, J.P. Stora, J. Nucl. Mat. 29 (1969),
302
- [48] L.N. Grossmann, NASA-CR-1154 (1968)
- [49] E.O. Speidel, D.E. Kizer, D.L. Keller, BMI 1598
(1962)
- [50] P. Weimar, Diss. Univ. Karlsruhe 1970
- [51] Y.S. Toulikian, Thermophys. Propert. High Temp.,
Sol. Mat. MacMillan N.Y. 1967 Vol.6.2
- [52] P. Weimar, pers. Mitteilung
- [53] in [51] Vol.1
- [54] G.W. Cunningham, D.E. Kizer, S.J. Paprocki, 4. Plan-
see Sem. Reutte (1962), 483
- [55] GEMP 1966, Rep. 55A, 59A, 400A (1967)
- [56] F. Schmid, D. Viechnicki: J.Mat. Sci. 5 (1970) 470
- [57] D.J. Rowcliffe, J.Mat. Sci. 4 (1969) 902
- [58] J.D. Thomburg, C.D. Pears, ASME Paper 65-Wa/HT-4
1965 in G.S. Springer, S.W. Tsai J. Comp. Mat. 1
(1967), 166
- [59] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of Heat in
Solids, Oxford, Clarendon Press 1959, S.188

- [60] B. Schulz, demnächst
- [61] P. Weimar, IMF GFK Karlsruhe
- [62] I. Amato, R.L. Colombo, F. Polin, Fiat-Euratom
Research Contract oo2-63-9 (1965)
- [63] S. Nazare, G. Ondracek, F. Thümmeler, High Temp.High
Press. 3 (1971) 615
- [64] S. Nazare, G. Ondracek in S.Modry, M. Swata, Proc.
Int. Symp. Rilem JUPAC, Final Report, Academia
Prague 1974
- [65] U. Stille, Arch. Elektrotech. 38 (1944) 91

II. Teil: Experimentelle Untersuchungen an den Cermetsystemen $\text{UO}_2\text{-Cu}$, $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$

Die zu untersuchenden Systeme gehören alle zu den metallkeramischen Verbundsystemen (Cermets), die durch ihre großen Unterschiede in den Leitfähigkeiten der reinen Phasen besonders gut geeignet sind, Einflüsse des Gefüges auf die Leitfähigkeit (Wärmeleitfähigkeit) nachzuweisen.

Die angestellten Untersuchungen zum materialbedingten Aufbau in den Systemen $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ betreffen dabei den Temperaturbereich, in dem die Proben hergestellt wurden. Sie sollen klären, inwieweit sich das Ausgangsmaterial möglicherweise verändert hat. Sie sind nicht als Untersuchungen zur Konstitution dieser Systeme zu verstehen.

1. Verwendete Methoden zur Messung der Wärmeleitfähigkeit

1.1 Die Radialfluß-Apparatur

Die Apparatur arbeitet nach folgendem Prinzip.

In der Zylinderachse befindet sich ein Wolframdraht als Heizer. Zur elektrischen Isolation leitender Proben metallreicher Cermets wird der Heizdraht mit einem Al_2O_3 -Rohr oder durch einen Luftspalt gegen die Proben isoliert. In der Mitte befindet sich die Meßprobe mit den Radialbohrungen zur Temperaturmessung. Um zu große Temperaturgradienten in der Probe zu vermeiden, kann die Meßanordnung von außen gesondert aufgeheizt werden. Gearbeitet wurde im Vakuum ($p < 10^{-4}$ Torr).

Die Meßgleichung lautet:

$$1 \quad \lambda = \frac{Q}{2\pi L} \cdot \frac{\ln r_1/r_2}{\Delta T}$$

Voraussetzung für die Anwendung von Gleichung 1 ist eine temperaturkonstante Zone am Heizdraht. Es konnte gezeigt werden, daß die gewählte Anordnung diesen Anforderungen entspricht [267].

Nicht geklärt ist der Einfluß von Bohrungen zur Temperaturmessung auf den Verlauf der Isothermen und damit auf die Messung der Temperaturdifferenz. Er wurde näher untersucht. Benutzt wurde dabei die Analogie zwischen dem stationären Temperaturfeld und dem stationären elektrischen Feld (s.o. Teil I). Das Experiment wurde im elektrolytischen Trog durchgeführt (Abb. 1a). Zwischen zwei ringförmigen, konzentrisch angeordneten Elektroden befindet sich destilliertes Wasser. An die Elektroden wird eine Wechselspannung angelegt und die Verteilung der Feldlinien gemessen. Den Bohrungen entsprechen Halbzylinder aus dichtem Aluminiumoxid. Die Übertragung der geometrischen Abmessungen bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung erfolgte im Maßstab 1:20. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten von Probe zur Bohrung ist der entscheidende Parameter für die Größe der Störungen. Es wurde ein ungünstiger Fall ausgewählt und die insgesamt angelegte Spannung zwischen 50 und 220 V variiert. Das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten von destilliertem Wasser ($10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [37]) und Al_2O_3 ($< 10^{-13} \Omega^{-1} \text{dm}^{-1}$ [157]) beträgt etwa 10^6 . Für die Wärmeleitfähigkeit fester Körper kann ein Wert von 1 W/cm grd benutzt werden. Der Einsatzbeginn der Apparatur liegt bei 800-900°C. Hieraus läßt sich mit den gegebenen Abmessungen der Bohrungen eine untere Grenze für ihre Wärmeleitfähigkeit durch Strahlung abschätzen ($4 \cdot 10^{-4}$ W/cm grd). Das Verhältnis der Leitfähigkeiten in der Apparatur beträgt damit ca. 10^3 . Die Ergebnisse der Messungen zeigen die Abbildungen 1b, c. Die Störung der Isothermen (Äquipotentiallinien) ist unabhängig vom Gradienten immer gleich. Das Potential = Temperatur ist in der Mitte sowohl bei den langen Bohrungen als auch bei den kurzen etwa 11 % höher als am Rande (ungestörte Isotherme). Bildet man die Differenzen

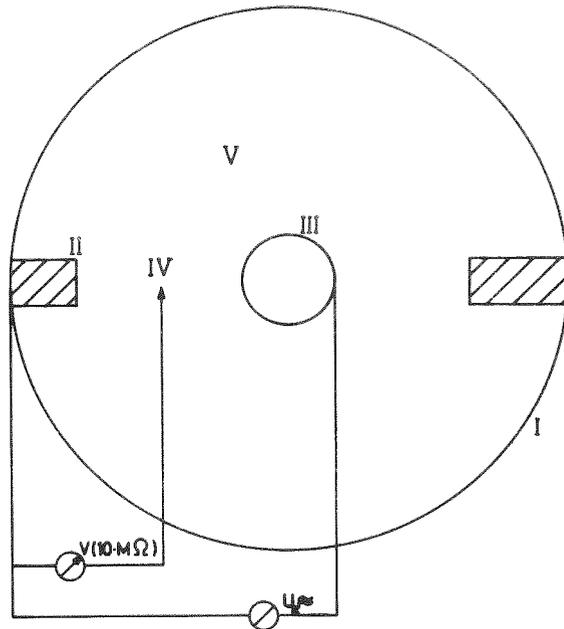


Abb.1a Schematische Darstellung des elektrolytischen Troges I, III äußere und innere Elektrode, II Al_2O_3 -Halbzylinder, IV Sonde zur Messung des Potentials, V dest. H_2O .

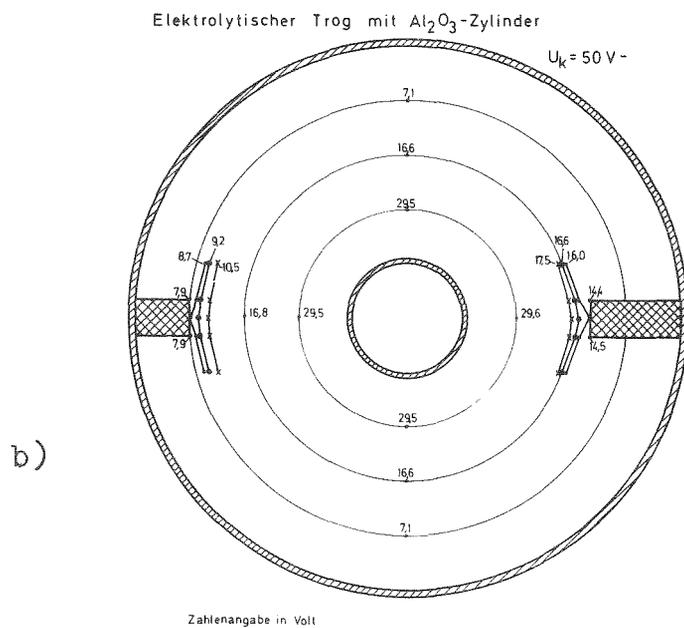
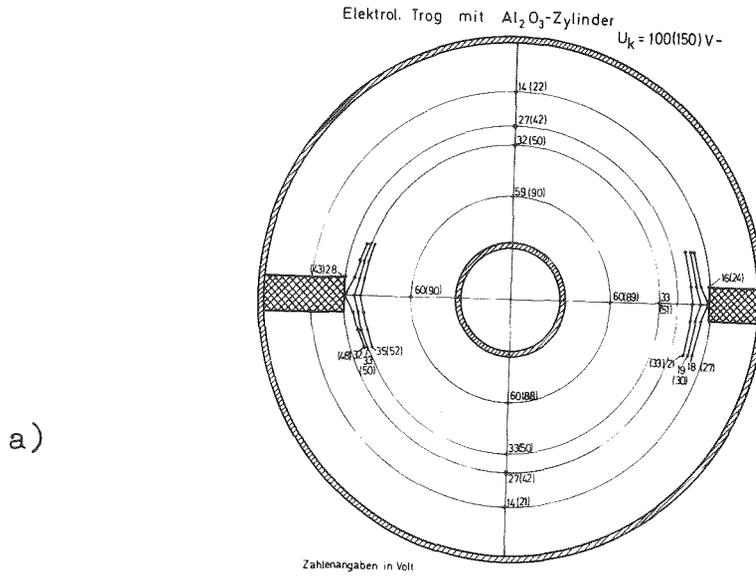


Abb.1b,c Verlauf der Potentiallinien im elektrolytischen Trog für die Potentialdifferenzen 100,150 V(b) und 50 V(c)

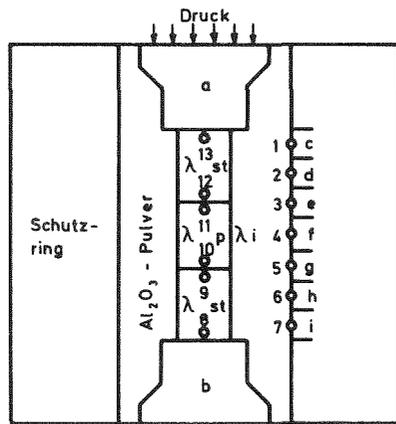
zwischen den Isothermen an den Bohrungen am Rand und in der Mitte, so ist die Differenz in der Mitte um ca. 11 % verfälscht. Dieses Ergebnis würde im Experiment z.B. eine Temperatur von 1000°C in der Mitte und am Rand eine von 900°C bedeuten. Derartige Helligkeitsunterschiede können mit dem Auge gut wahrgenommen werden, sind aber nicht beobachtet worden. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß derartige Störungen eine Funktion des Leitfähigkeitsverhältnisses der beteiligten Phasen sind (s. Teil I 1.3.4). Das im elektrolytischen Trog vorliegende Leitfähigkeitsverhältnis ist um den Faktor 10^3 ungünstiger als der ungünstigste Fall bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit. Die systematische Verfälschung der Temperaturmessung durch die Bohrungen wurde daher nicht weiter in Betracht gezogen.

1.2 Die Longitudinal-Apparatur

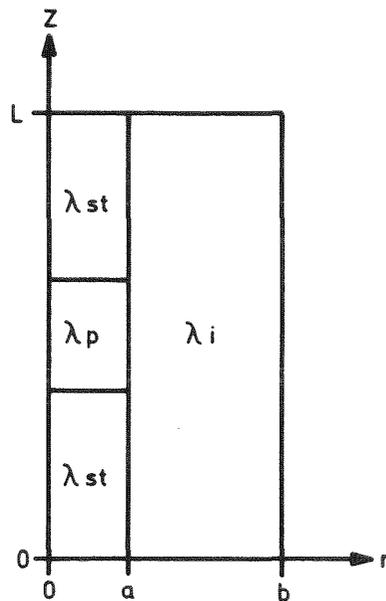
Wie die zuvor beschriebene Apparatur, arbeitet auch diese* im stationären Wärmefluß längs einer zylindrischen Probe. Abbildung 2a gibt eine Prinzipskizze der verwendeten Methode wieder.

Die Probensäule, bestehend aus zwei Standardproben bekannter Wärmeleitfähigkeit λ_s und der zu messenden Probe (Wärmeleitfähigkeit λ_p), in der Mitte befindet sich zwischen zwei Heizern. Auf den oberen Heizer kann ein Druck ausgeübt werden, der den Kontakt zwischen den Proben untereinander sowie zwischen Proben und Heizer gewährleisten soll. Konzentrisch zur Probenachse befindet sich ein Schutzring, der mit sieben Heizkreisen versehen ist und Wärme radial auf die Proben abgeben kann. Zur Wärmedämmung wird zwischen Probe und Schutzring möglichst grobes Al_2O_3 -Pulver geschüttet. Längs der Wand des Schutzringes und in den Proben befinden sich, wie aus Abbildung 2b ersichtlich ist, Thermoelemente zur Temperaturmessung. Die Apparatur ist abgeglichen, wenn der

* angefertigt von der Firma Dynatech, USA



a)



b)

Abb.2 Schematische Darstellung der Longitudinalapparatur.

- a) a bis i Heizer, 1 bis 13 Thermoelemente
 st - Standard, p - Probe, i - isolierendes Material
- b) z - axiale Ortskoordinate, L - Länge der Anordnung
 r - radiale Ortskoordinate

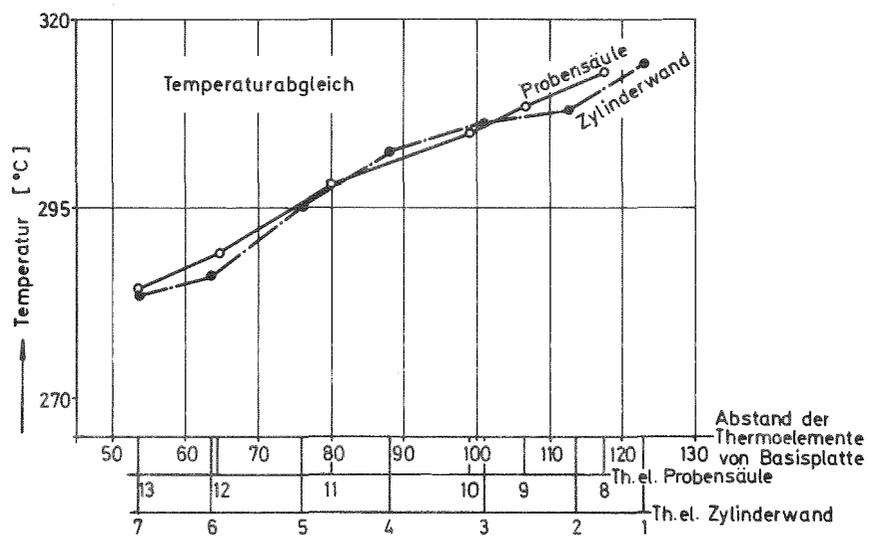


Abb.2c Beispiel für den abgeglichenen Zustand der Longitudinalapparatur.

Temperaturverlauf längs der Z-Koordinate an der Wand des Schutzringes und in der Probenmitte innerhalb von 2 bis 3° C übereinstimmt (Abb 2c), und wenn der Wärmestrom in der oberen und unteren Probe gleich ist.

Dann gilt

$$2a \quad Q_{S1} = \lambda_{S1} \cdot \frac{\Delta \bar{T}_{S1}}{\Delta X_{S1}} \cdot F$$

$$2b \quad Q_{S2} = \lambda_{S2} \cdot \frac{\Delta \bar{T}_{S2}}{\Delta X_{S2}} \cdot F$$

$$2c \quad Q_p = \lambda_p \cdot \frac{\Delta T_p}{\Delta X_p} \cdot F$$

$Q_{S1, S2, p}$ - Wärmefluß durch Standard S1, S2 und Probe

$\Delta T_{S1, S2, p}$ - Temperaturdifferenz im Standard S1, S2, Probe

$\Delta X_{S1, S2, p}$ - Abstand Thermoelementmeßstellen in S1, S2, Probe.

F - Querschnittsfläche der Proben, gleich für alle

Unter den oben angegebenen Bedingungen ist

$$Q_{S1} = Q_{S2} = Q_p$$

und damit

$$3 \quad \lambda_p = \lambda_s \cdot \frac{\Delta \bar{T}_s}{\Delta T_p} \cdot \frac{\Delta X_p}{\Delta X_s}$$

Diese Apparatur arbeitet bis 1000° C. Sie verlangt, was ein Nachteil ist, große Proben (Durchmesser =

2,5 cm), deren Durchmesser auch nicht variiert werden kann. Um die Temperaturdifferenzen möglichst genau messen zu können, wurden Chromel-Alumel-Thermoelemente verwendet, die in dem untersuchten Temperaturbereich ($100 < T < 1000^{\circ} \text{C}$) die höchste Thermospannung aufweisen. Der Temperaturabfall über die gesamte Probensäule mit einer Länge zwischen 6 und 9 cm betrug maximal 75°C . Gearbeitet wurde im Vakuum ($p < 10^{-3}$ Torr) bei den U_{38}O_8 -Al Proben bei Drücken $> 0,1$ Torr.

In der Verwendung von Thermoelementen kann der systematische Fehler der Temperaturdifferenzmessung dann klein gehalten werden, wenn die Thermoelemente aus einer Legierungscharge stammen. Wurden keine Mantelthermoelemente benutzt, so kamen die Thermoelemente nur einmal zur Anwendung. Bei Thermocoaxelementen wurde die Abweichung untereinander bei 0°C und 100°C gemessen. Sie lag immer innerhalb der Meßgenauigkeit des Schreibers und Kompensators ($0,12^{\circ} \text{C}$). Wesentlich kritischer ist eine andere Fehlerquelle. Die Proben geben über ihre Oberfläche Wärme radial nach außen ab. Dieser Wärmeverlust wäre dann Null, wenn sich zwischen Probe und Schutzring ein Wärmeisolator befände. Ein solches Material gibt es jedoch nicht. Daher wird versucht, durch Heizkreise längs der Zylinderachse (Abb. 2a) diesen Wärmeverlust zu kompensieren. Die Abschätzung solcher Wärmeverluste Q_v wurde in zwei Arbeiten vorgenommen [17, 27]. Auf die Problematik der Abschätzung von Q_v muß näher eingegangen werden, um ein Kriterium zu finden, wann mit der verwendeten Methode richtige Meßergebnisse erhalten werden können. Die Abschätzung von Q_v verlangt die Lösung einer zylindergeometrischen Differentialgleichung:

$$4 \frac{\partial^2 T}{\partial v^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial v} + \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = 0$$

unter vorgegebenen Rand- und Anfangsbedingungen.

Die in [1] angegebene Gleichung zur Berechnung von Q_v besteht aus drei Summanden:

$$5 \quad Q_v = \bar{Z}_1 + \bar{Z}_2 + \bar{Z}_3$$

Dabei ist

$$6 \quad \bar{Z}_2 = C \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \frac{G_n'(r_0; r_1)}{G_n(r_1; r_0)}$$

mit einer Konstanten C und G_n, G_n' = Kombinationen der Besselfunktionen I_0, I_1, K_0, K_1 .

$$7 \quad \bar{Z}_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \frac{\bar{I}_1(n \bar{r}_0/L) k_0(\frac{n \bar{r}_1}{L}) + \bar{I}_0(\frac{n \bar{r}_1}{L}) k_1(\frac{n \bar{r}_0}{L})}{\bar{I}_0(n \bar{r}_1/L) k_0(\frac{n \bar{r}_0}{L}) + \bar{I}_0(\frac{n \bar{r}_0}{L}) k_0(\frac{n \bar{r}_1}{L})}$$

Für ein gewähltes $r_1(b) = 3,25$ cm und $r_0(a) = 1,65$ cm, $L = 7$ cm zeigt eine Computerrechnung folgendes Ergebnis (Tab. 1 a, b)

Die Produkte $I_1(r_0) \cdot K_0(r_1)$, sowie $I_0(r_0) \cdot K_0(r_1)$ werden sehr schnell vernachlässigbar klein gegen $I_0(r_1) \cdot K_1(r_0)$ bzw. $I_0(r_1) K_0(r_0)$. Der Quotient beider geht jedoch gegen 1, so daß \bar{Z}_2 die harmonische Reihe darstellt, deren Summe nach ∞ strebt. Damit ist die Gleichung zur Berechnung von Wärmeverlusten nach [1] physikalisch sinnlos.

In [2] wird für den günstigsten Fall im stationären "abgeglichenen" Zustand:

$$r = a \quad T_a(Z); T_a(Z) = T_b(Z) \text{ sowie } (\text{grad } T)_{S1} = (\text{grad } T)_{S2}$$

n	$I_1 (r_0)$	$K_0 (r_1)$	$I_0 (r_0)$	$K_0 (r_0)$	$K_1 (r_0)$	$I_0 (r_1)$
1	$0,291 \cdot 10^0$	$0,225 \cdot 10^0$	$0,108 \cdot 10^1$	$0,8306 \cdot 10^0$	$0,142 \cdot 10^1$	$0,160 \cdot 10^1$
3	$0,117 \cdot 10^1$	$0,734 \cdot 10^{-2}$	$0,184 \cdot 10^1$	$0,169 \cdot 10^0$	$0,214 \cdot 10^0$	$0,156 \cdot 10^2$
5	$0,3315 \cdot 10^1$	$0,310 \cdot 10^{-3}$	$0,417 \cdot 10^1$	$0,435 \cdot 10^{-1}$	$0,508 \cdot 10^{-1}$	$0,221 \cdot 10^3$
7	$0,9133 \cdot 10^1$	$0,1426 \cdot 10^{-4}$	$0,106 \cdot 10^2$	$0,121 \cdot 10^{-1}$	$0,135 \cdot 10^{-1}$	$0,343 \cdot 10^4$
9	$0,2545 \cdot 10^2$	$0,682 \cdot 10^{-6}$	$0,284 \cdot 10^2$	$0,349 \cdot 10^{-2}$	$0,383 \cdot 10^{-2}$	$0,558 \cdot 10^5$

Tab. 1a Berechnung der Einzelfaktoren von Gleichung 7

n	$I_1(r_0) \cdot K_0(r_1)$	$I_0(r_1) \cdot K_1(r_0)$	$I_0(r_1) \cdot K_0(r_0)$	$I_0(r_0) \cdot K_0(r_1)$
1	$\sim 0,6 \cdot 10^{-1}$	$\sim 0,2 \cdot 10^1$	$\sim 0,13 \cdot 10^1$	$\sim 0,2 \cdot 10^0$
3	$\sim 0,7 \cdot 10^{-2}$	$\sim 0,3 \cdot 10^1$	$\sim 0,23 \cdot 10^1$	$\sim 0,14 \cdot 10^{-1}$
5	$\sim 0,9 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0,10 \cdot 10^2$	$\sim 0,10 \cdot 10^2$	$\sim 0,12 \cdot 10^{-2}$
7	$\sim 0,14 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0,47 \cdot 10^2$	$\sim 0,41 \cdot 10^2$	$\sim 0,14 \cdot 10^{-3}$
9	$\sim 0,17 \cdot 10^{-4}$	$\sim 0,21 \cdot 10^3$	$\sim 0,20 \cdot 10^3$	$\sim 0,20 \cdot 10^{-4}$

Tab. 1b Nachweis für den Grenzwert der Gleichung 7

folgende Gleichung für Q_v angegeben:

$$8 \quad \frac{Q_v}{Q} = \lambda_i \left(\frac{1}{\lambda_s} - \frac{1}{\lambda_p} \right) D(z) \quad Q = \text{Gesamt wärmestrom}$$

Hierbei ist $D(z)$ ein geometrischer Faktor, der gegen einen konstanten von null verschiedenen Wert konvergiert. Eine kritische Betrachtung von Gleichung (8) liefert folgendes Ergebnis: Q_v wird Null, wenn $\lambda_i = 0$ ist, d.h. wenn die sich zwischen Probe und Schutzring befindende Substanz ein idealer Isolator ist. Q_v wird aber auch Null, wenn $\lambda_s = \lambda_p$ wird. D.h. der Wärmetransport durch den Standard S_1 geht nach Gleichung (8) ohne Wärmeverlust vor sich. Beim Übergang auf die Meßprobe kann ein Betrag Q_v verlorengelassen, so daß ein kleineres Q' durch die Meßprobe geleitet wird. Beim Übergang auf Standard 2 muß nun aber das gleiche Q_v wieder für den Wärmetransport gewonnen werden, denn nur dann stellt sich in Standard 2 der gleiche Temperaturgradient wie in Standard 1 ein. ($\lambda_{S1} = \lambda_{S2}$) Selbst wenn also angenommen wird, daß zwischen den Wärmeübergangsstellen 1 und 2 eine Art Kurzschluß mit Bezug auf den Wärmestrom vorliegt, ist Q_v für die gesamte Anordnung wieder Null, was im Widerspruch zu Gleichung (8) steht.

Da eine von Null verschiedene Wärmebilanz $Q_v \neq 0$ immer eine Temperaturdifferenz voraussetzt, wird für die verwendete Longitudinalapparatur folgendes Kriterium formuliert. Die Meßanordnung befindet sich im abgeglichenen Zustand, wenn im Rahmen der Meßgenauigkeit die Funktionen $T_a(z)$ und $T_b(z)$ identisch und der Wärmestrom in der oberen und unteren Probe gleich ist. Bei Proben, von denen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit erwartet werden kann, ist es möglich, einen

Standard und zwei Proben zu verwenden. In diesem Fall ist die Nebenbedingung, daß die Temperaturgradienten gleich sein müssen. Systematische Fehler durch Wärmeverluste sind dann vernachlässigbar klein. Dieses Prinzip wurde bei der Messung von Cermetproben angewendet.

Mit dem Gesagten ist der abgeglichenen Zustand definiert. In der Praxis war in Einzelfällen bei zu hoher Leitfähigkeit der Proben oder zu großen Differenzen in den Wärmeleitfähigkeiten von Standard und Probe die Apparatur nicht abzugleichen.

1.3 Die Colora - Apparatur.

Das Prinzip ist bekannt [4]. Mit einer vorgegebenen Temperaturdifferenz (Siedepunkte 2er Flüssigkeiten) und der konstanten Verdampfungswärme der einen, läßt sich die Wärmeleitfähigkeit messen, wenn die Apparatur vorher geeicht wurde. Die Genauigkeit liegt bei $\pm 6\%$.

2. Untersuchungen im System UO_2 -Cu

2.1 Herstellung der Prüfkörper.

In diesem System sind wegen der vorliegenden Ergebnisse [5] keine Untersuchungen zum materialbedingten Aufbau notwendig. Das verwendete Pulver waren UO_2 -Kugeln ($O/M < 2,005$, mittlere Teilchengröße $110 - 120 \mu m$, Pulverdichte $0,96 TD$) und aus der Schmelze zerkleinertes UO_2 (s. Teil I Abb. 16, $O/M < 2,005$ mittlere Teilchengröße $110 - 120 \mu m$, Pulverdichte $0,98 TD$).

Sie wurden mit Kupferpulver (elektrolytisch, 1-2 μm) 24 h im Taumelmischer gemischt. Hergestellt wurden Drucksinterproben sowie für Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei 20 Vol% UO_2 isostatisch kaltgepreßte Proben. Die Herstellungsbedingungen mit den Ergebnissen zeigt Tab. 2.

2.2 Messung der Leitfähigkeit

In Teil I (2.2.1.2) wurden die notwendigen Größen für den Formfaktor des nichtsphärischen Pulvers bestimmt. Es ergab sich ein Anteil von 44,5% abgeplatteten ($q_{\perp}=0,32$) und 55,5 % gestreckten ($q_{\parallel}=0,12$) Teilchen. Daraus resultiert ein mittlerer Formfaktor nach Gleichung 62 (Teil I) von 0,348. Danach sollten sich die Leitfähigkeiten für die UO_2 -Dispergenten der gewählten Form praktisch nicht unterscheiden. Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen stellten sich jedoch als sehr schwierig heraus.* Der abgeglichenen Zustand konnte nur bei einzelnen Temperaturen erreicht werden. Deshalb wurde für den Bereich mit UO_2 -Einlagerung die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit an reinem Kupfer wurde freundlicherweise im Widia-Forschungsinstitut der Fa. Krupp durchgeführt. Da die Probe nur eine Dichte von 72,8 % TD besaß, wurden die Meßwerte unter der Annahme offen vorliegender Porosität auf 100 % TD korrigiert (Tab. 3a). Der korrigierte Wert stimmt gut mit solchen gewonnen an schmelzmetallurgisch hergestellten Proben überein $\sqrt{157}$. Der Wert für die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Kupfers wurde übernommen $\sqrt{67}$. Er wurde an Proben, hergestellt aus dem gleichen Pulver, gewonnen.

Gefügebilder der Drucksinterproben zeigt Abb. 3a-c. Sie weisen bei 40 % UO_2 noch Einlagerungsstruktur, bei 60 Vol% Durchdringungsstruktur und bei 80 Vol% Einlagerungsstruktur für UO_2 -Matrix aus. In Tab. 3b sind die Ergebnisse bei den einzelnen Temperaturen wiedergegeben.

* In der vorhandenen Apparatur ist bei gut leitenden Proben die Temperaturdifferenz über die Probenlänge (2-5 cm) nicht meßbar. Die Absolutmethode der Fa. Krupp arbeitet mit einer Probenlänge von 5 cm.

Vol% UO ₂	Mischung	Pressen	Sintern	Dichte %TD
20 sph.	24 h	isost. kalt	950°C ,Vak.	87,5
20 nsph.	"	5 atm 2min Haltezeit	"	88,3
40 nsph	"	Drucksintern 0,7 Mp., 4 min Haltezeit	750°C	81,6
60 nsph.	"	wie oben	800°C	82,3
80 nsph.	"	wie oben	850°C	80,0

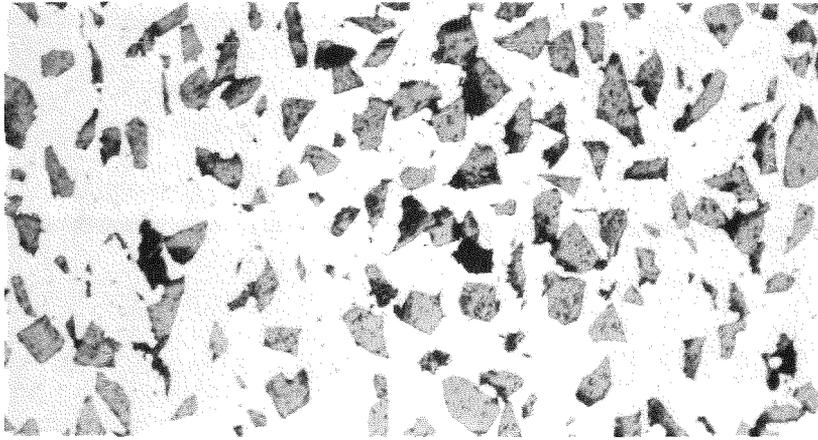
Tab.2 Herstellungsbedingungen für UO₂-Cu Formkörper.

T [°C]	λ [W/cm grd]	λ_{kor}	σ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]
180	2,32	Mittelwert • 2,308	3,36 $5,3 \cdot 10^5$
280	2,34		
350	2,34		
400	2,27		
445	2,285		
520	2,27		
RT			

Tab.3a Gemessene Wärmeleitfähigkeiten von Kupfer
 Mittelwert für $180 < T < 520^\circ C$
 auf Porosität korrigierter Mittelwert
 spez.elektrische Leitfähigkeit bei RT

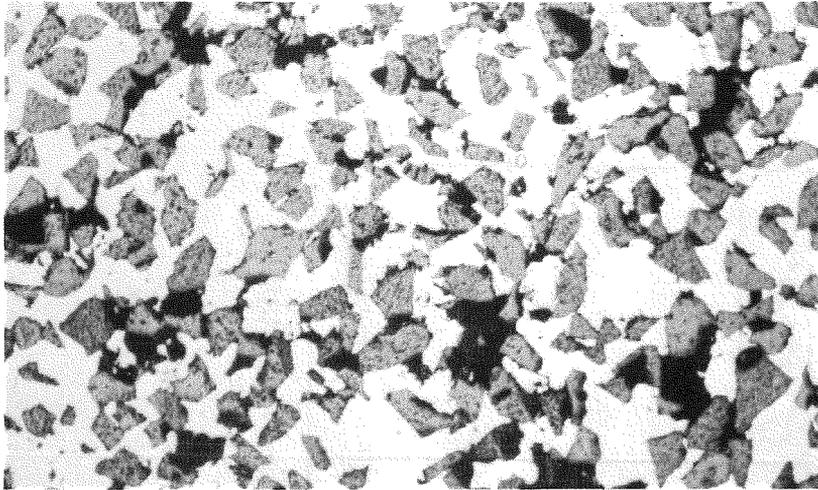
a

50x



b

50x



c

160x

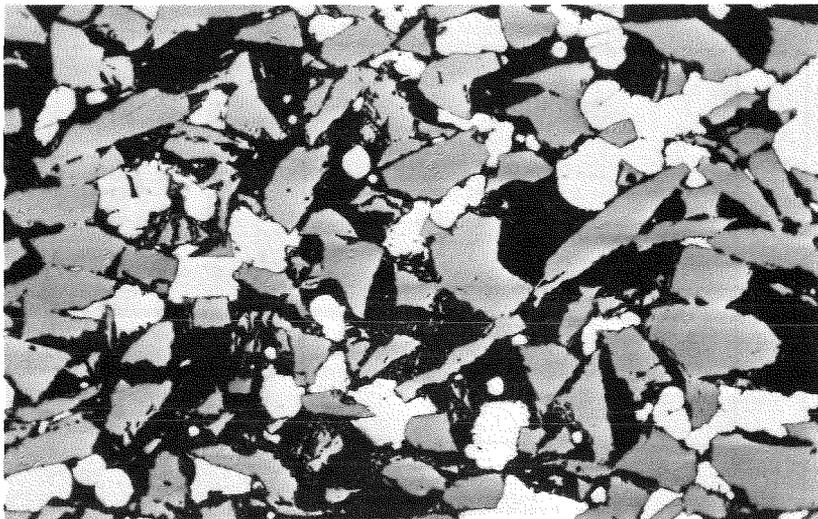


Abb.3 Gefüge im System $\text{UO}_2\text{-Cu}$, 40 Vol% UO_2 (a), 60 Vol% UO_2 (b)
80 Vol% UO_2 (c)

Tab. 3b Vergleich von gemessenen und berechneten Leitfähigkeiten im System UO_2 -Cu.

Gefügetyp	Leitfähigkeit		
	gemessen	auf Porosität korrigiert	berechnet
20 Vol% UO_2 sph RT nsph Cu-Matrix	$2,94 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ $3,00 \cdot 10^5$	$3,59 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ $3,54 \cdot 10^5$	$3,79 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ $3,79 \cdot 10^5$
40 Vol% UO_2 nsph 650 °C 830 °C Cu-Matrix	1,09 W/cmgrd 0,85	1,48 W/cmgrd 1,25	1,56 W/cmgrd 1,56
Durchdringungsstr. 60 Vol% UO_2 650 °C 1000 °C	0,24 0,25	0,32 0,34	0,58 0,58
Matrix UO_2 80 Vol% UO_2 650 °C 900 °C	0,062 0,051	0,086 0,071	0,079 0,074

Sie wurden unter der Annahme homogen vorliegender Porosität auf 100%TD korrigiert. Der Vergleich mit berechneten Leitfähigkeiten wurde bei der elektrischen mit nichtleitendem Dispergenten durchgeführt. Bei der Wärmeleitfähigkeit wurden die Ergebnisse des Round Robin Programs [7] und ihre auf 100% korrigierten Werte [7a] für stöchiometrisches UO_2 benutzt.

Die Tabelle zeigt eine recht gute Übereinstimmung für alle Werte der Matrixstruktur, eine beträchtliche Abweichung dagegen für den Vergleich der Durchdringungsstruktur. Hier wird die gleiche Beobachtung gemacht wie bei den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit im System UO_2 -Mo (Teil I), die sich auch in [27] wiederfindet. Immer wenn große Unterschiede in den Phasenleitfähigkeiten vorhanden sind, und die Durchdringungsstruktur zum Randbereich der schlechtleitenden Matrix geht, treten erhebliche Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten auf. Der Grund dürfte in dem Anteil der gutleitenden Phase zu suchen sein der als isolierte Teilchen als Dispergent in der schlechtleitenden Phase vorliegt. Er ist, wie schon bemerkt, (Teil I) einer Messung nicht zugänglich.

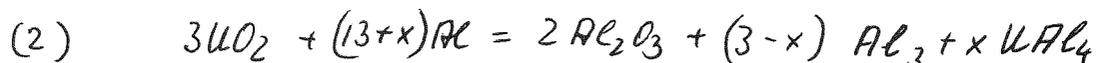
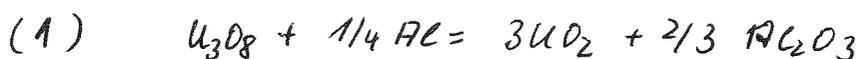
3. Untersuchungen im System U_3O_8 -Al

3.1 Pulvercharakteristik und Untersuchungen zum materialbedingten Aufbau

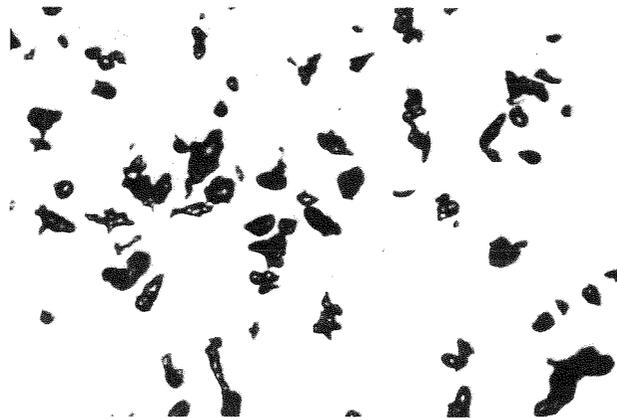
Die Pulvercharakteristik des angelieferten Aluminiumpulvers enthält Tab. 4.

Das U_3O_8 wurde von der Fa. Nukem bezogen und besaß von Charge zu Charge einen verschieden großen Sauerstoffüberschuß (1,5-0,6Gew%), der aufgrund des Phasendiagramms [8] Abb. 4, als UO_3 vorliegt. Deshalb wurde das Pulver einer Glühbehandlung unterzogen, um einen für alle Versuche gemeinsamen Ausgangszustand zu erhalten. Die Glühungen erfolgten an Luft, ihre Dauer betrug 168 h, die Temperatur wurde zwischen 800 und 1100 °C variiert. Als günstigste Temperatur ergaben sich 950 °C (Tab. 5). Bei dieser Temperatur liegt der geringste Sauerstoffüberschuß vor, während bei 1100 °C schon eine geringe Unterstöchiometrie auftritt. Tab. 5 zeigt auch die gemessenen Gitterkonstanten (Goniometer, $CrK\alpha$) des bei 950 °C geglühten Pulvers verglichen mit Werten aus der Literatur [9]. Sie zeigen, daß das U_3O_8 in seiner orthorhombischen Modifikation vorliegt. Die Messung der Teilchengrößenverteilung Abb. 5a-b zeigt eine Verschiebung der mittleren Korngröße zu geringeren Werten, die gleichzeitig zu einer Erhöhung der pyknometrisch gemessenen Dichte des Pulvers führte (7,56 g/cm³ Ausgangszustand, 7,70 g/cm³ nach Glühung bei 950 °C).

Bezüglich der thermodynamischen Stabilität des Systems U_3O_8 -Al liegt eine umfassende Darstellung der Literaturergebnisse vor [10]. Danach läuft folgende Stufenreaktion ab:



Material	Anteil
Al	~ 99,5 Gew%
O ₂	0,29"
Al ₂ O ₃	0,4 Vol%
H ₂	0,011 Gew%
Fe	0,13
Si	0,07
Cu	0,01
Dichte	2,66 g/cm ³
Partikeldurchm. Mittelw.	18,8 μm



Al 200x

Tab 4. Analyse des Al- Pulvers mit Pulveraufnahme

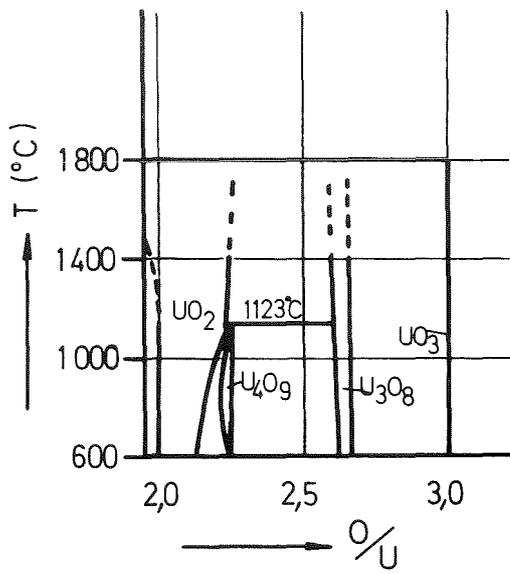


Abb.4 Phasendiagramm im System U - O [8]

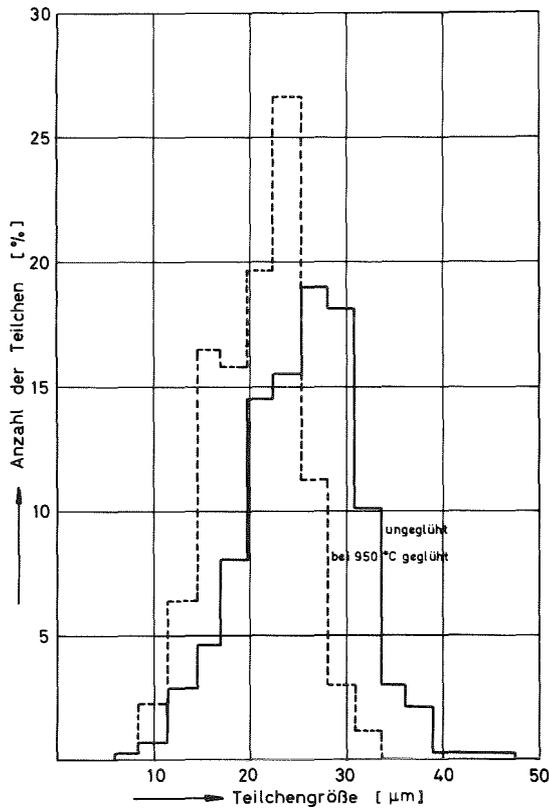
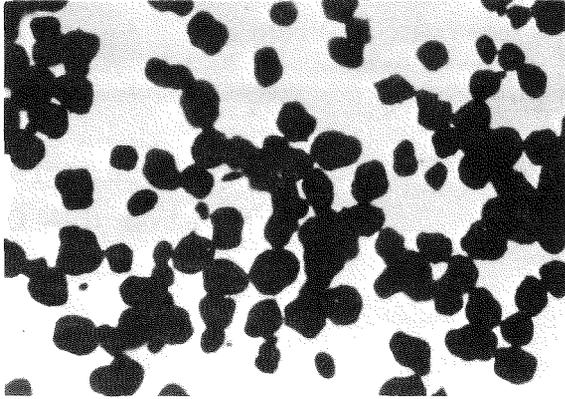
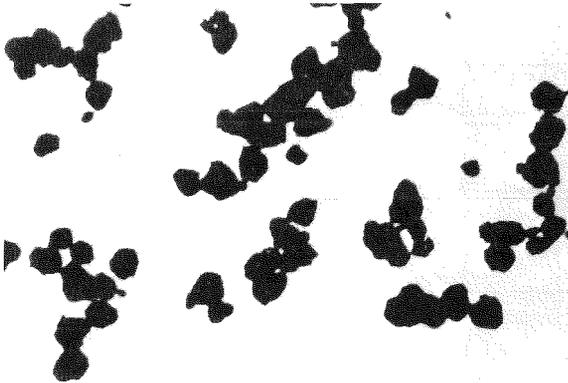


Abb.5 Teilchengrößenverteilung von U_3O_8 , ungeglüht und geglüht bei 950°C .



a) ungeglüht



b) geglüht bei 950°C

Abb. 5a,b Pulveraufnahmen von U_3O_8 (200 x)

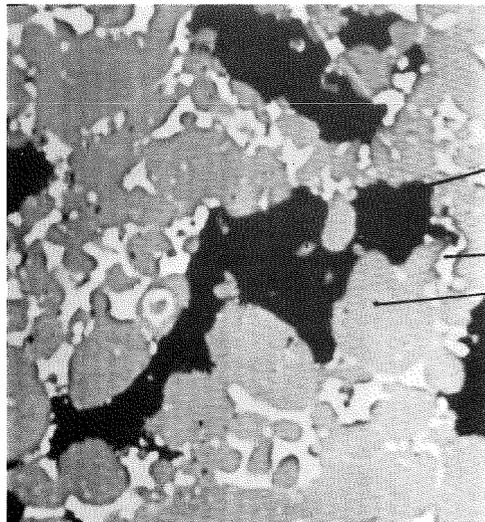
Substanz	Glühtemperatur [°C]	Gew%U	Gitterkonstanten [Å]	
			gemessen am Pulver	Literatur[9]
U_3O_8 theor. 84,8 Gew%U 15,2 Gew%O	800	82,5		
	850	83,6	a=6,82	6,708
	900	83,5	b=3,96	b=3,983
	950	83,6	c=4,13 (950°C) gegl.	c=4,14
	1100	85,0		

Tab.5 Sauerstoffverlust von U_3O_8 in Abhängigkeit von der Glühtemperatur, mit gemessenen Gitterkonstanten.

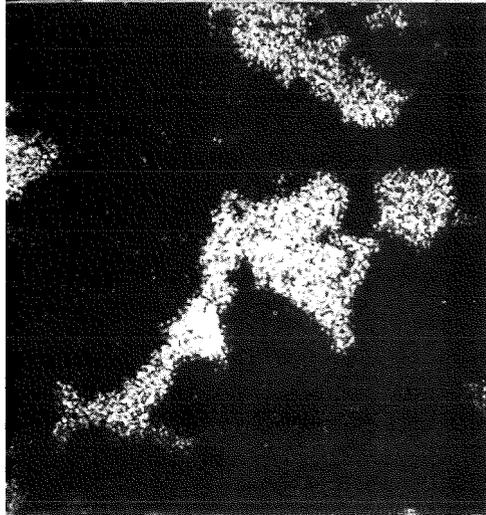
Der früheste Reaktionsbeginn wird mit 550°C angegeben. Nachgewiesen wurden nach [10] die Reaktionsprodukte Al_2O_3 und die Aluminide. Von der Reaktion (1) wird vermutet, daß sie schon bei Temperaturen $\sim 210^{\circ}\text{C}$ einsetzt, die Reaktion nach Gleichung (2) ist dann die Ursache dafür, daß sich UO_2 nicht unter den nachgewiesenen Reaktionsprodukten befindet. Ein Einfluß der Atmosphäre (Argon, Vakuum, Luft) wurde in [10] aufgrund vorliegender Literaturergebnisse verneint. Vorgeglühte Al-Pulver setzen ebenfalls nach [10] die Reaktionsfreudigkeit herab.

Da die Wärmeleitfähigkeitsmessungen an diesem System auf den Temperaturbereich $\text{RT} < T < 550^{\circ}\text{C}$ beschränkt sind, (Schmelzpunkt des Aluminiums 621°C), wurden Glühversuche an Luft unternommen. 10 Vol% U_3O_8 -Al-Proben wurden einmal 4 Stunden und einmal 350 Stunden an Luft bei 500°C geglüht. Die höchste Glühzeit wurde dabei durch die maximal zu erwartende Zeit zum Temperaturabgleich bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung bestimmt. Nach der Glühung wurden sie mit der Mikrosonde (metallographisch präpariert) und dem Elektronenrastermikroskop (nicht bearbeitete Oberfläche) untersucht.

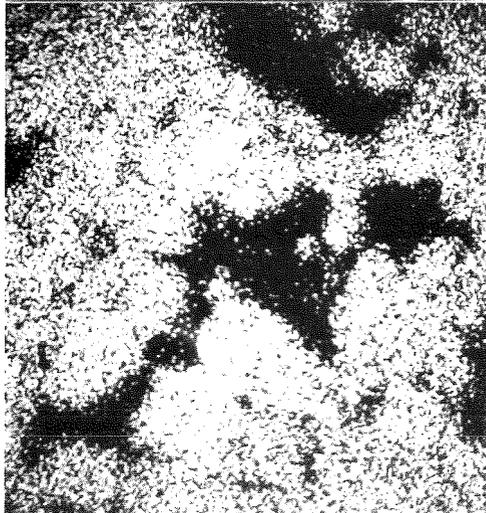
Das Ergebnis beider Untersuchungsmethoden zeigen die Abb. 6a-e und 7a,b. Die Elektronenrasteraufnahmen (Abb. 7a,b) weisen das U_3O_8 als Pulverhaufwerk im Aluminium aus. Dies bedingt für die Randbereiche des U_3O_8 bei den Mikrosondenaufnahmen die bei den Glühzeiten gleichermaßen vorhandene "Unschärfe" der Uran- bzw. Aluminiumintensität, die keinen Schluß auf eine Reaktion zwischen den Phasen zulassen. Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit der Colora-Apparatur (Tab. 6) in Abhängigkeit von der Glühzeit zeigen, daß sich im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 6\%$) die Wärmeleitfähigkeit bei Glühzeiten zwischen 4 und 350 h nicht ändert. Der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zwischen 0 und 4 h Glühzeit kann nicht durch eine Reaktion hervorgerufen sein, er wurde ebenfalls an Aluminiumproben (s. Tab. 12) gemessen. Da eine Verdichtung durch die Glühbehandlung nicht stattgefunden hat (Tab. 6), der Sinterbeginn des U_3O_8 liegt bei 600°C [11], wurde davon ausgegangen, daß eine Änderung des materialbedingten Aufbaus während der Wärmeleitfähigkeitsmessung ($94,5 < T < 550^{\circ}\text{C}$) nicht vorliegt.



a) Probenstrombild

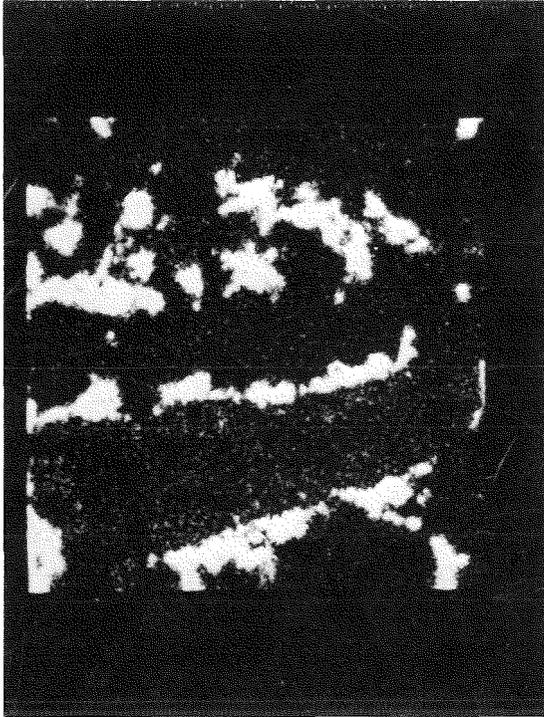


b) Uranintensität

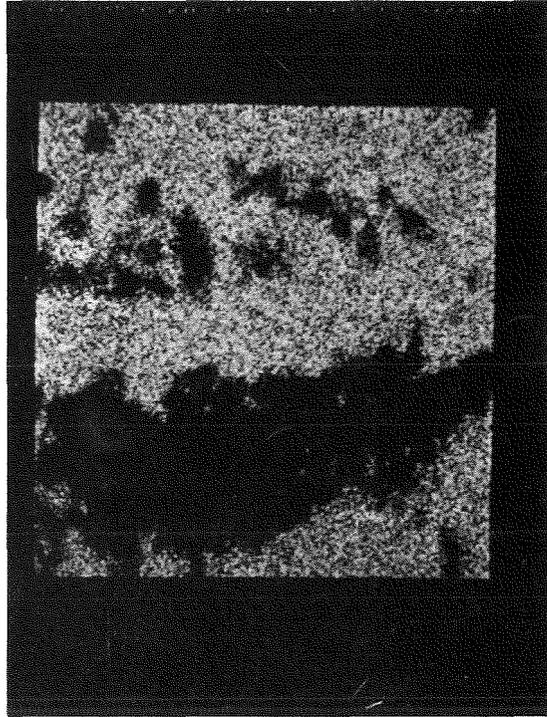


c) Aluminiumintensität

Abb. 6a - c Mikrosondenaufnahme von 10Vol^o/o U₃O₈-Al
(4 h geglüht)



d) Uranintensität



e) Aluminiumintensität

Abb.6d-e Mikrosondenbild von 10 Vol% U_3O_8 - Al(350h geglüht)

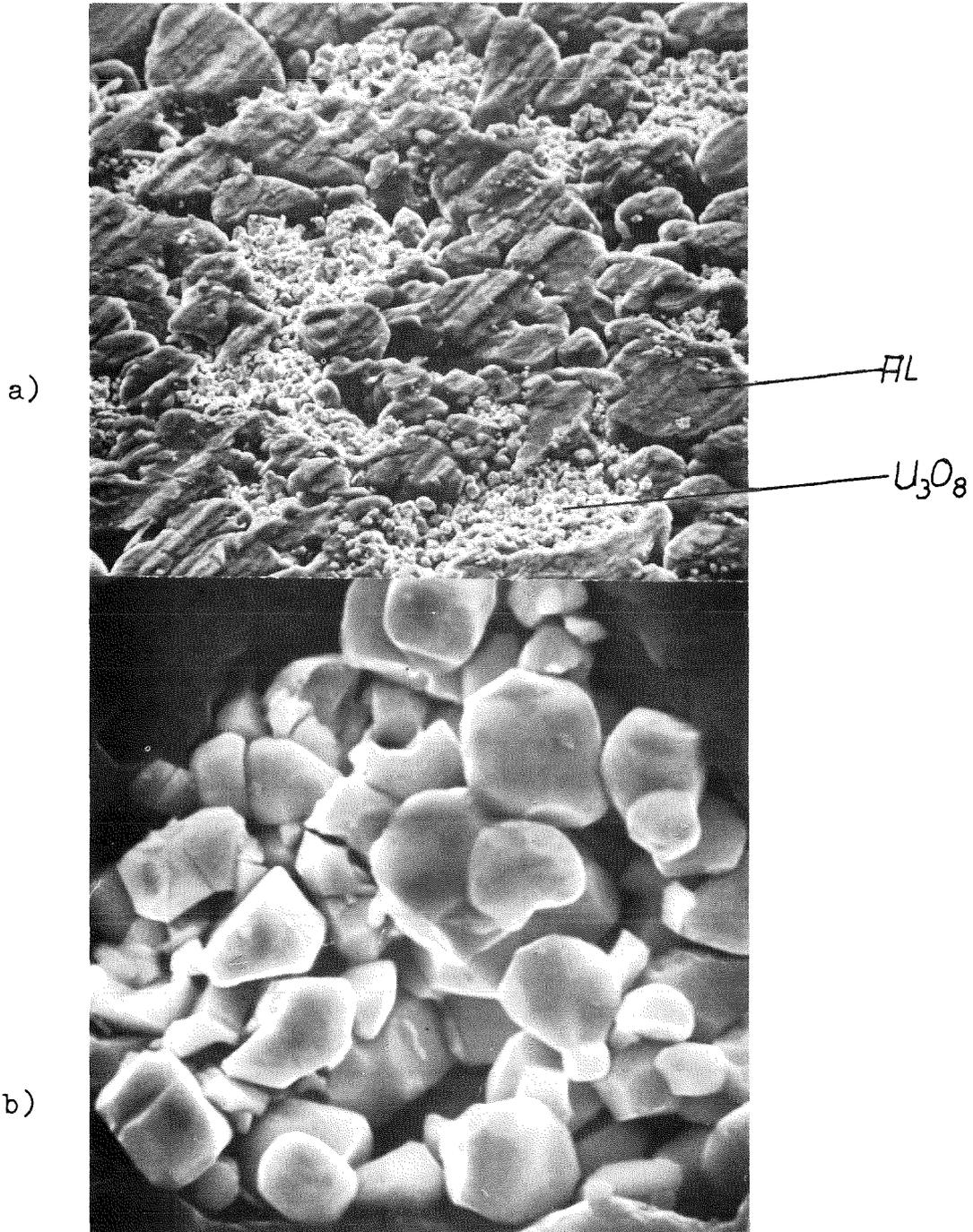


Abb.7 Elektronenrasteraufnahmen von 10 Vol^o/o U_3O_8 - Al

a) 4 h geglüht (1200 x)

b) 350 h geglüht (5500 x)

Sinterzeit [h]	λ [W/cm ² grd]	Dichte [g/cm ³]
0	0,046	2,67
144	0,14	2,665
210	0,14 ₈	"
350	0,14	"

Tab.6. Wärmeleitfähigkeit von 10Vol% U₃O₈-Al-Proben
in Abhängigkeit von der Glühzeit.

(Colora-Apparatur, $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \pm 6\%$, T= 94,5 °C)

Vol% U ₃ O ₈	Flächen-% gem.	Gew% (chem.Analyse)		
		Theor.	Mittelw. gemessen	Abweichung max.
10	Querschliff 12,4 Längsschliff 13,2			
20		6,99	7,00	0,06
60		32,68	32,66	1,00
80		56,13	56,5	0,60

Tab.7 Nachweis der homogenen Verteilung des U₃O₈ im
System U₃O₈- Al. Die Einwaage für die einzelnen
Proben bei der chemischen Analyse betrug ~5%
der Menge der angesetzten Mischung.

3.2 Herstellung der Prüfkörper

Sämtliche Mischungen beider Phasen in diesem System wurden trocken gemischt (70 U/Min, 24 Stunden) [12]. Die negativen Erfahrungen beim Naßmischen von UAl_3 -Al-Mischungen [13] wurden dabei zugrunde gelegt. Da eine metallographische Präparation nur bei den Mischungen mit 10 Vol% U_3O_8 möglich war,* wurde die Homogenität durch statistische Probenentnahme und chemische Analyse bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefaßt und zeigen, daß bei den gewählten Mischbedingungen Homogenität der Mischung vorliegt.

Sämtliche zylindrischen Prüfkörper zur Messung der Wärmeleitfähigkeit in diesem System wurden durch einseitige Pressung hergestellt und bei $500^\circ C$ an Luft für 144 bis 168 h geglüht. Ein Warmpressen war mit den vorhandenen Anlagen nicht durchzuführen [14]. Der Versuch, Proben mit hoher Preßdichte durch isostatisches Kaltpressen zu erzeugen, schlug fehl. Sie wiesen von Konzentrationen ab 20 Vol% U_3O_8 Risse auf. Tab. 8 gibt die Preßbedingungen und die erzielten Dichten wieder. Die sehr geringen Werte bei den Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessung in der Longitudinalapparatur sind durch die großen Durchmesser (2,5 cm) bedingt. Eine Steigerung zu höheren Preßdichten durch Zerkleinerung des U_3O_8 schied aus. Ein Vergleich der Teilchengrößenverteilung (Abb. 5,5a) mit der Aufnahme

* Die Dichte der Proben mit höherem U_3O_8 -Anteil war zu gering.

Vol% U_3O_8	Pressen	Glühen	Dichte [%TD]
10	2 Mp/cm ²	Luft, 500°C, 144 u. 168h	82; 86 ^x
20	1,1 "	" " "	72
40	0,55 "	" " "	68
60	0,32 "	" " "	65
80	Druckable- sung zu ungenau	" " "	59
100	"	" " "	49

^xDurchmesser der Proben 1,8 bzw. 1,5 cm

Tab. 8 Herstellungsbedingungen für U_3O_8 -Al Formkörper

Vol% U_3O_8	Walzbedingungen	Dichte [%TD]
0	500°C, Reduktion 1:5,8	100
10	" " "	100
20	" , " 1:2,2	78 (Risse)

Tab. 9 Walzbedingungen für U_3O_8 -Al-Proben.

im Elektronenrastermikroskop (Abb. 7a,b) zeigt, daß die gemessene Verteilung durch Agglomeration des U_3O_8 zustande kommt. Die wahre Teilchengröße ist mit ca. $2\mu m$ abzuschätzen.

Da der technische Einsatz von U_3O_8 -Al-Mischungen in Form von Dispersionsplatten in Hochflußreaktoren geschieht, wurden außerdem Aluminium und Mischungen aus U_3O_8 -Al mit 10 und 20 vol % (bezogen auf die theoretische Dichte des U_3O_8 -Pulvers von $8,34 \text{ g/cm}^3$) [15], warmgewalzt nach dem in [13] geschilderten Verfahren. Die Walzbedingungen mit den gemessenen Dichten gibt Tab. 9 wieder. Die sehr geringe Dichte bei 20 vol % U_3O_8 -Al ist durch Risse senkrecht zur Walzrichtung hervorgerufen. Durch das Auftreten dieser Risse war die Herstellung von gewalzten U_3O_8 -Al-Proben mit höheren U_3O_8 -Konzentrationen nicht möglich.

In Tab. 10 finden sich die Herstellungsdaten für die Prüfkörper aus Aluminium, an denen die Wärmeleitfähigkeit gemessen wurde. Die Preßlinge sind identisch mit denen, über die in [16] bereits berichtet wurde. Sie wurden nachträglich gegläht, um die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen untereinander vergleichen zu können.

3.3 Wärmeleitfähigkeitsmessung an pulvermetallurgisch hergestelltem Aluminiumprüfkörpern

In Abb. 8 ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit des pulvermetallurgisch hergestellten Aluminiums mit 85 % T.D. wiedergegeben, ^{*} eingezeichnet ist außerdem der Verlauf

*Diese Messungen wurden freundlicherweise im Widia-Forschungsinstitut der Fa. Krupp durchgeführt.

Vol% Poren	Pressen einseitig in Stahlmatrizen	Glühen
15	1,2 Mp /cm ²	168 h 500°C Luft
18,8	< 0,6 Mp/ cm ² fallend	"
26	"	"
30,2	"	"

Tab. 10 Herstellungsdaten für Prüfkörper aus Aluminium.

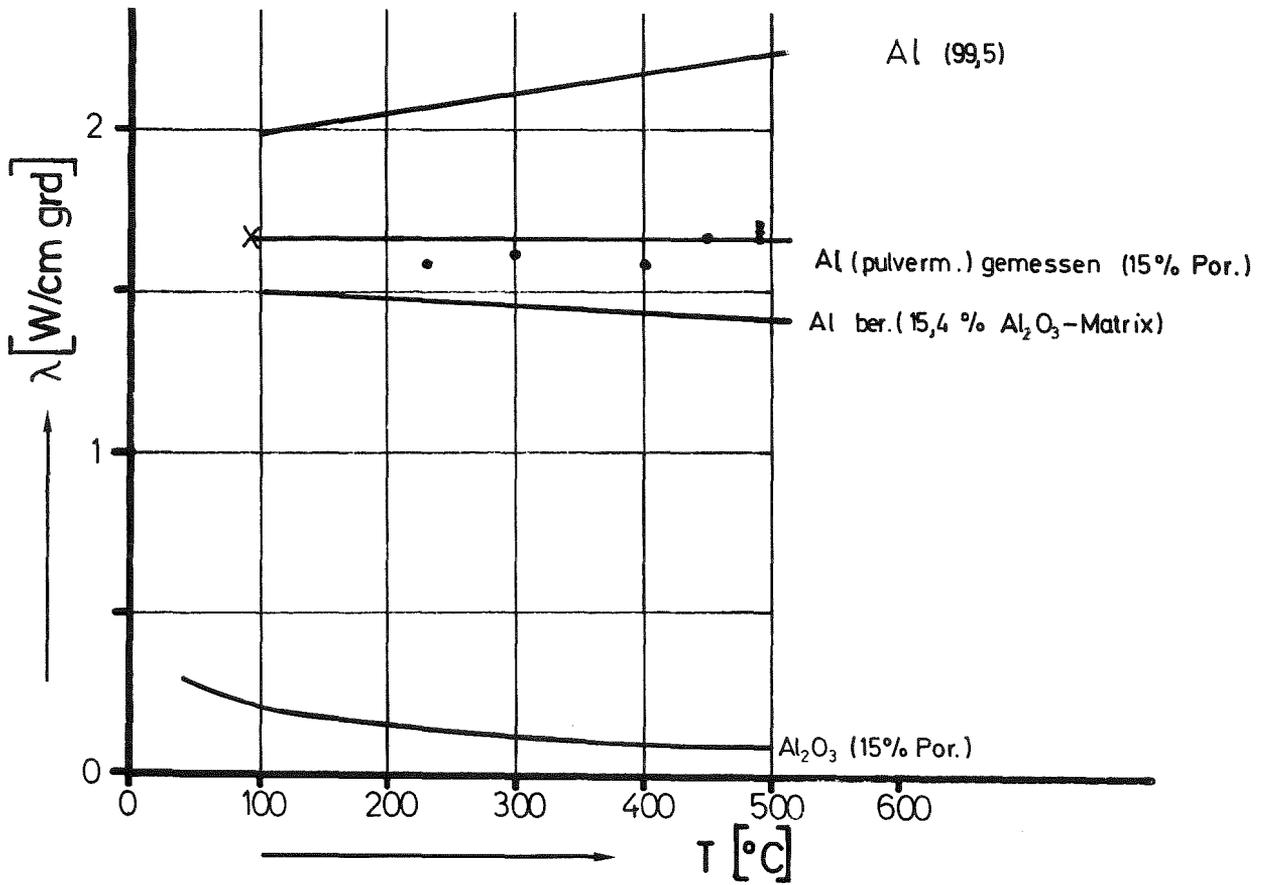


Abb8. Wärmeleitfähigkeit von pulvermetallurgisch hergestelltem Aluminium.

für die Wärmeleitfähigkeit des erschmolzenen Aluminiums der gleichen Reinheit (99,5 %) [15]. Abb. 9 gibt das typische Gefüge eines Aluminium-Sinterlings wieder. Deutlich erkennbar sind die als geschlossen anzusehenden Abgrenzungen der einzelnen Aluminiumpartikel durch dünne Al_2O_3 -Schichten. Angesichts eines solchen Gefüges stellt sich die Frage, wie eine Porositätskorrektur vorzunehmen ist; denn der Werkstoff ist im Grunde ein Dreiphasenwerkstoff bestehend aus reinem Aluminium, umhüllt mit einem sehr dünnen Al_2O_3 -Film und der Porosität. Da die pyknometrisch gemessene Dichte des Aluminiumpulvers nahezu der theoretischen entspricht (Tab. 3), muß sich die durch Dichtemessungen festgestellte Porosität zwischen den Pulverteilchen befinden. Für die Porositätskorrektur sind nun drei Möglichkeiten vorhanden:

1. Man schlägt den geringen Al_2O_3 -Anteil (0,4 vol %, Tab. 3) zur Porosität und berechnet mit Gleichung 42 (Teil 1) und dem gemessenen Wert der Wärmeleitfähigkeit des porösen Aluminiums die Wärmeleitfähigkeit des dichten pulvermetallurgisch hergestellten Materials.
2. Man trägt dem Gefüge Rechnung und betrachtet die Aluminiumteilchen als eingelagerte Partikel in einer porösen (15 %) Al_2O_3 -Matrix mit 15,4 % Volumenanteil. Wie das Gefüge zeigt, können die Aluminiumpartikel gut durch Kugeln angenähert werden. Die Leitfähigkeit des Dispergerten, also des Aluminiums erhält man dann mit Gl. 35 (Teil 1).
3. Man betrachtet die Al_2O_3 -Matrix als Skelett mit zwei verschiedenen Dispergerten und rechnet mit Gleichung 122 (Dreiphasenwerkstoff)

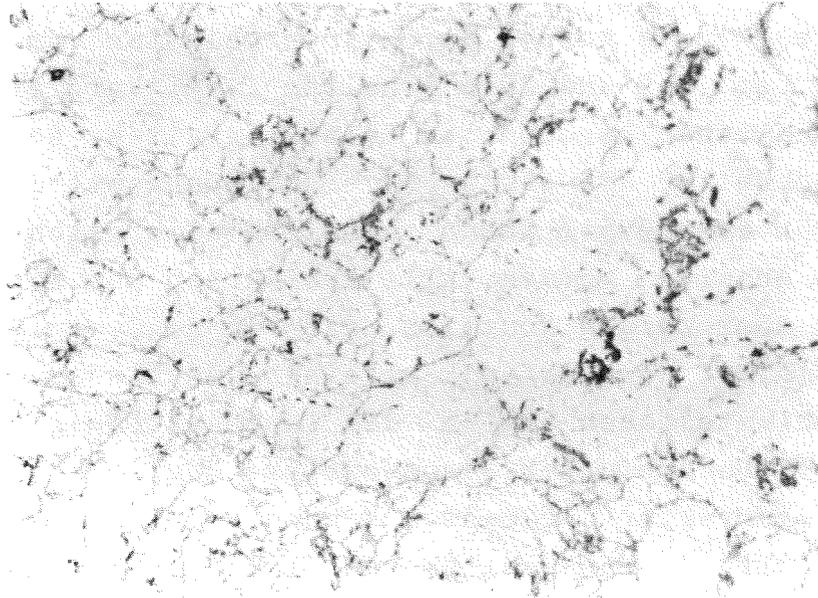


Abb.9 Gefüge eines Al - Sinterlings (500x)

Diese drei Möglichkeiten wurden durchgerechnet. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 11 für eine Temperatur von 100°C . Angegeben sind die benutzten Gleichungen, die bei dieser Temperatur gemessene Leitfähigkeit des porösen Aluminiums, der Literaturwert für das reine Aluminium sowie Werte für die Leitfähigkeit des Al_2O_3 mit 15 % Porosität. Diese Werte wurden durch Interpolation von gemessenen Daten bei 12,3 und 20 % erhalten [157]. Vergleicht man die so erhaltenen berechneten Leitfähigkeiten, so ist mit der Möglichkeit 2 die beste Übereinstimmung mit dem Literaturwert für das 99,5 % reine schmelzmetallurgisch gewonnene Aluminium erhalten worden. Alle drei Arten der Porositätskorrektur aber zeigen deutlich, daß ein Al_2O_3 -Anteil von 0,4 Vol% selbst wenn er in Form eines geschlossenen Films die Aluminiumteilchen umgibt, die Wärmeleitfähigkeit kaum beeinflußt. Da die unter 2 aufgezeigte Möglichkeit der Porositätskorrektur die besten Ergebnisse lieferte, ist in Abb. 8 mit dem eingezeichneten Verlauf für das reine Aluminium, für das poröse Al_2O_3 , neben den gemessenen Werten für das poröse Aluminium die berechnete Kurve eingetragen. Beide Kurven stimmen gut überein. Für die Aluminium-Körper mit höheren Porositäten wurde die Leitfähigkeit des porösen Aluminiums (λ_c) berechnet und zwar mit vier verschiedenen Möglichkeiten, weil nicht gesichert war, ob offene oder geschlossene Porosität vorlag:

1. Mit eingelagerter Porosität und Al-Matrix, kugelige Poren.
2. Mit eingelagerter Porosität (kugelig) als Dreiphasenwerkstoff.
3. Als Durchdringungsstruktur Aluminium plus Poren.
4. Durchdringungsstruktur für das Al_2O_3 mit eingelagertem Aluminium.

Tab. 12 enthält die Ergebnisse. Sie zeigen, daß die als Nr. 4 bezeichnete Art der Porositätskorrektur den gemessenen am nächsten kommt. Wahrscheinlich deshalb, weil sie die sehr geringen Kontaktflächen zwischen den Al-Partikeln (man vergleiche die Aufnahmen mit dem Elektronenrastermikroskop) von allen Möglichkeiten am besten

Wärmeleitfähigkeit von Aluminium [W/cm grd]				
gemessen mit 15,0Vol% Poren und 0,4Vol% Al ₂ O ₃	berechnet für 0% Porosität und 0% Al ₂ O ₃			Literaturwert[15]
	1.	2.	3. (s.Text 3 Seiten vorher)	
1,60	2,13	2,01	2,07	2,00
Benutzte Gleichungen (Teil I)	57	65	122	

Tab.11 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von dichtem, reinem Aluminium aus der Wärmeleitfähigkeit des pulvermetallurgisch hergestellten Aluminiums.

151

Porosität [Vol%]	Wärmeleitfähigkeit [W/cm grd]			
	gemessen Al-Presslinge[16]	gemessen geglüht	Berechnet für geglühte Proben 1. 2. 3. 4. (s.Text S.vorher)	
18,8	0,605	1,03	1,46	1,39 1,31 0,92
26,0	0,512	0,75	1,26	1,19 1,19 0,84
30,2	0,419	0,58	1,15	1,07 1,04 0,78
Benutzte Gl.(Teil I)			57	122 58 58

Tab. 12 Gemessene und berechnete Wärmeleitfähigkeiten von porösen Al-Körpern

berücksichtigt. Der Vergleich mit Wärmeleitfähigkeitsdaten gemessen an Preßlingen [16] zeigt, daß der Trend mit der Porosität der gleiche ist.

3.4 Wärmeleitfähigkeitsmessungen an U_3O_8 -Al

Zunächst seien die Messungen an den gewalzten Proben wiedergegeben (Tab. 13). Es muß hier bemerkt werden, daß die Colora-Apparatur sich bei Leitfähigkeiten in diesen Größenordnungen an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit befindet, weshalb die Übereinstimmung mit neueren Literaturwerten, ebenfalls an gewalzten Proben, erfreulich ist. An diesen Proben wurden keine Stereometriemessungen zur Bestimmung von Form und Orientierung gemacht. Die für kugelig vorliegenden Dispergenten (U_3O_8) berechneten Werte wurden angegeben, um zu zeigen, daß sowohl bei 10 wie bei 20 Vol % U_3O_8 Einlagerungsstruktur mit Al-Matrix vorliegt.

Demgegenüber zeigen die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung an gepreßten und geglühten Proben ein völlig anderes Ergebnis (Abb. 10). Die Wärmeleitfähigkeit im System U_3O_8 -Al fällt von der des Aluminiums um fast zwei Größenordnungen bei 20 Vol % U_3O_8 . Da dieser Steilabfall der Wärmeleitfähigkeit durch drei unabhängige Meßverfahren (absolute Longitudinalmethode im Forschungsinstitut der Fa. Krupp für die Temperaturfunktion der Wärmeleitfähigkeit von 10 Vol % U_3O_8 -Al. Colora-Apparatur für den Wert bei 94,5 °C ebenfalls 10 Vol % U_3O_8 und relatives Longitudinalverfahren bei 20 Vol % U_3O_8) muß von ihm als einem experimentellen ,gesicherten Tatbestand ausgegangen

Vol% U_3O_8	Wärmeleitfähigkeit (W/cm grad)	
	Gemessen	Berechnet
0	1,90	-
10	1.68	1,70
12	^x 1,73/1,77[17]	1.63
18	1,43/1,59[17]	1.47

^xmit einer Pulverdichte des U_3O_8 von 0,911 bzw. 0,98 TD [17]

Tab.13 Wärmeleitfähigkeit gewalzter Proben im System U_3O_8 -Al. Die Berechnung erfolgte für kugelförmigen Dispergenten (U_3O_8) mit der Leitfähigkeit 0.

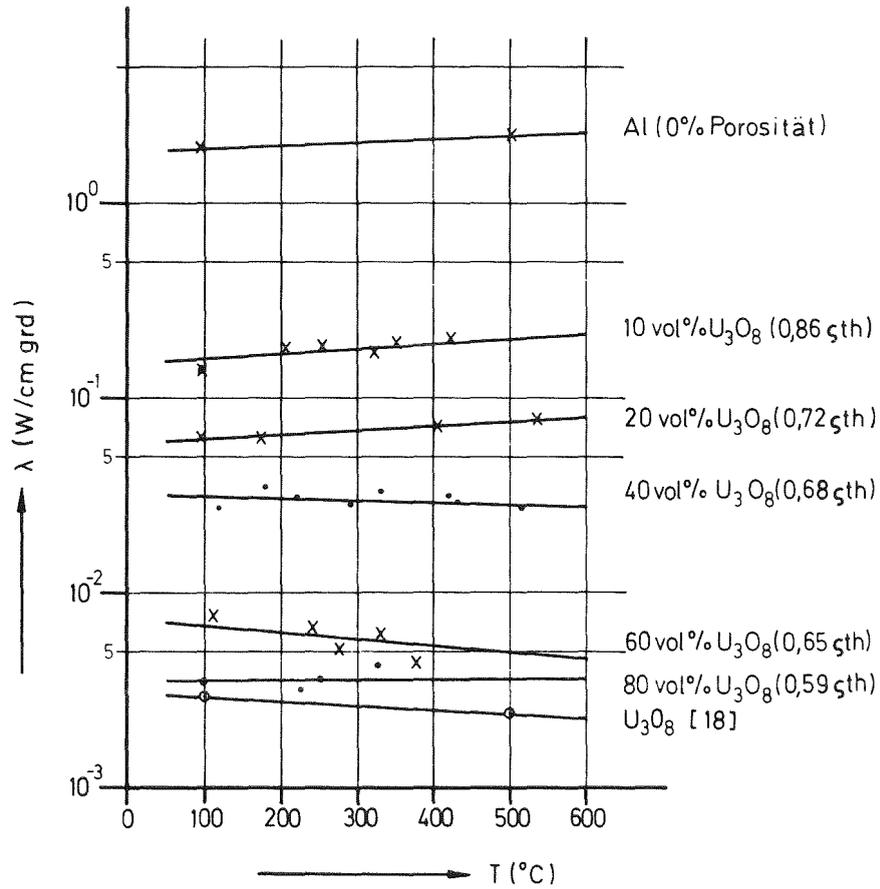


Abb.10 Gemessene Wärmeleitfähigkeiten im System U_3O_8 -Al mit der absoluten Longitudinalapparatur (10 Vol% Fa. Krupp), Colora-Apparatur 10 Vol% 94,5°C und der relativen Longitudinalapparatur (alle anderen)

werden. Seine Erklärung wurde zunächst folgendermaßen versucht:

1. Die Aufnahmen mit dem Elektronenrastermikroskop zeigen, daß das U_3O_8 als loses Pulverhaufwerk vorliegt, weshalb für Berechnungen die Wärmeleitfähigkeit von U_3O_8 -Pulver [18] zugrunde gelegt wird.
2. Die Porositäten müssen dem U_3O_8 zugeschlagen werden, wodurch sich der Volumenanteil erhöht.
3. Die Gefügebildungen Abb. 10a zeigen, daß die Aluminiumpartikel auch hier einen geschlossenen Saum aus Al_2O_3 besitzen und sich das U_3O_8 zwischen den umhüllten Aluminiumkörnern befindet. Die Tatsache, daß nur Reste des U_3O_8 vorhanden sind, beweist erneut die schon anderweitig [19] festgestellte schlechte Phasenbindung.
4. Die Messungen an gewalzten Proben weisen das U_3O_8 als Dispergent noch bei 20 Vol% aus [Tab. 13].
5. Es wird Metallmatrix auch für die gepreßten und geglühten Proben zugrunde gelegt.

Wegen 5. wurde an Proben aus 10 Vol% U_3O_8 -Al der indirekte Formfaktor der U_3O_8 Einlagerungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 14 zusammengefaßt. Sie zeigen, daß keine Orientierung vorliegt (im Längs- und Querschiff wird das gleiche Achsenverhältnis gemessen). Da die Form der U_3O_8 -Agglomerationen durch den Preßvorgang bestimmt ist, wurde davon ausgegangen, daß die Annäherung durch die Ellipsoide nur durch abgeplattete Teilchen beschrieben werden kann. Dann ergibt sich das Achsenverhältnis der Ellipsoide und der Formfaktor. Er wurde für die Berechnung der Leitfähigkeiten zugrunde gelegt.

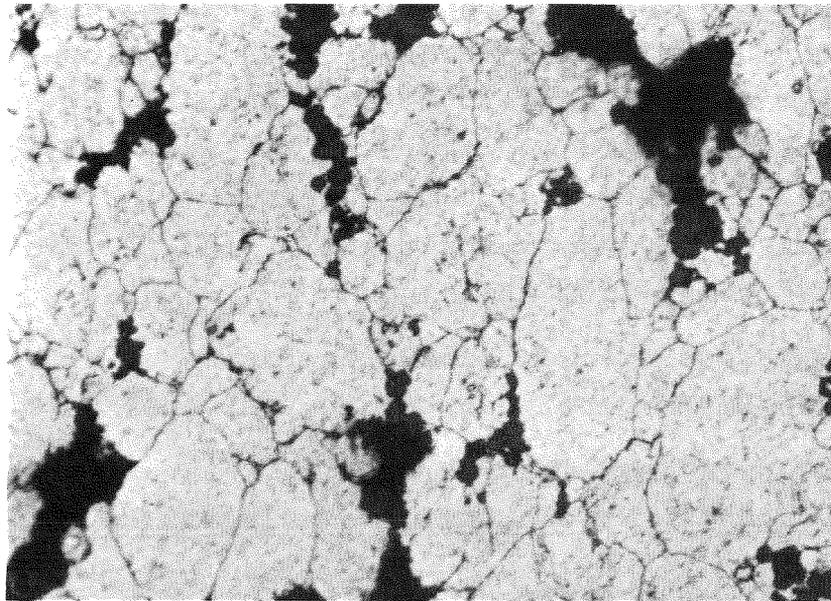


Abb. 10a Gefüge von 10 Vol% U₃O₈-Al ,500 x.

	$\overline{a'/b'}$	$\cos^2 \alpha$	$q_{\text{=}}$	F_D
Querschleiff	3,15	1/3	0,26	0,152
Längsschleiff	3,14			

Tab.14 Stereometrische Messungen zur Bestimmung des Formfaktors der U_3O_8 - Einlagerungen bei Annahme von Al-Matrix (10 Vol% U_3O_8 nominal)

Vol% U_3O_8		Dispergent U_3O_8			Wärmeleitfähigkeit [W/cm grad]	
nom.	real	c_D	F_D	$\cos^2 \alpha$	berechnet	gemessen
10	21	21	0,152	1/3	1,27	0,16
20	37,5	37,5	0,152	1/3	0,87	0,04

Tab.15 Berechnete und gemessene Wärmeleitfähigkeiten von 10 und 20 Vol% U_3O_8 -Al (nom.) .

Berechnung:

Al-Matrix Wärmeleitfähigkeit 1,98 W/cm grad

U_3O_8 Wärmeleitfähigkeit $3 \cdot 10^{-3}$ "

Gleichung $\lambda_D = (1 - c_D)^{1,883} \lambda_M$

Tab. 15 enthält die Ergebnisse mit der Annahme des Vorliegens von Metallmatrix. Sie stimmen nicht mit den gemessenen Werten überein, genauso wenig wie die Berechnung unter Zugrundelegung einer Durchdringungsstruktur. Wenn die im Teil I dargelegten Überlegungen ihre Gültigkeit auch für dieses System behalten sollen, muß also eine Einlagerungsstruktur mit Keramikmatrix zugrunde gelegt werden. Der Nachweis für eine solche Struktur konnte mit einiger Sicherheit durch gezielte Elektronenrastermikroskopaufnahmen an nicht bearbeiteten Oberflächen von gepreßten und geglühten U_3O_8 -Al-Proben (10 Vol %) und an ihren Bruchflächen geführt werden (Abb. 11, 12, Abb. 13, 14). Die Aufnahmen an den Oberflächen zeigen, daß sich an vielen Stellen kleine U_3O_8 -Teilchen zwischen den Aluminiumkörnern befinden und so die an sich schon kleine Kontaktfläche verringern. Die Aufnahmen der Bruchflächen zeigen deutlich, daß eine in größeren Bereichen zusammenhängende Schicht aus U_3O_8 -Teilchen existiert, was das Vorliegen einer Keramikmatrix (U_3O_8 -Poren) selbst für Nominalkonzentrationen von 10 Vol% U_3O_8 bestätigt.

Ausgehend von der Keramikmatrix wurde die theoretische Kurve für das System U_3O_8 -Al mit den in Tab. 15 angegebenen Leitfähigkeiten der Phasen berechnet und ist in Abb. 15 wiedergegeben, wobei alle Porosität dem U_3O_8 zugeschlagen wurden, die Matrix- ($\cong U_3O_8$) konzentrationen entsprechen dann nicht mehr den Nominalkonzentrationen (10,20,40,60,80-Vol % U_3O_8), sondern sind entsprechend den Cermetporositäten zu höheren U_3O_8 -Konzentrationen verschoben.

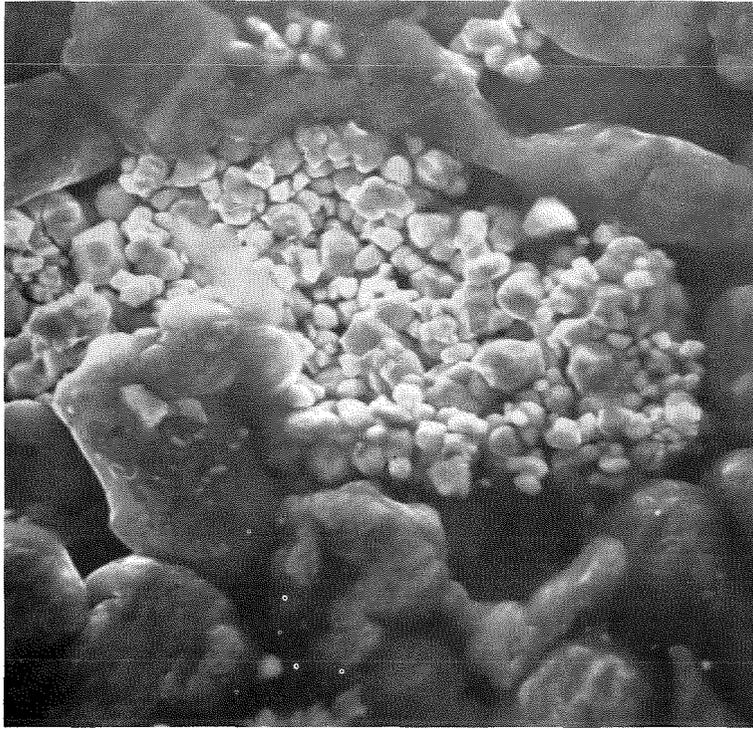


Abb.11 Elektronenrasteraufnahme (2200 \times) Oberfläche
10Vol% U_3O_8 -Al

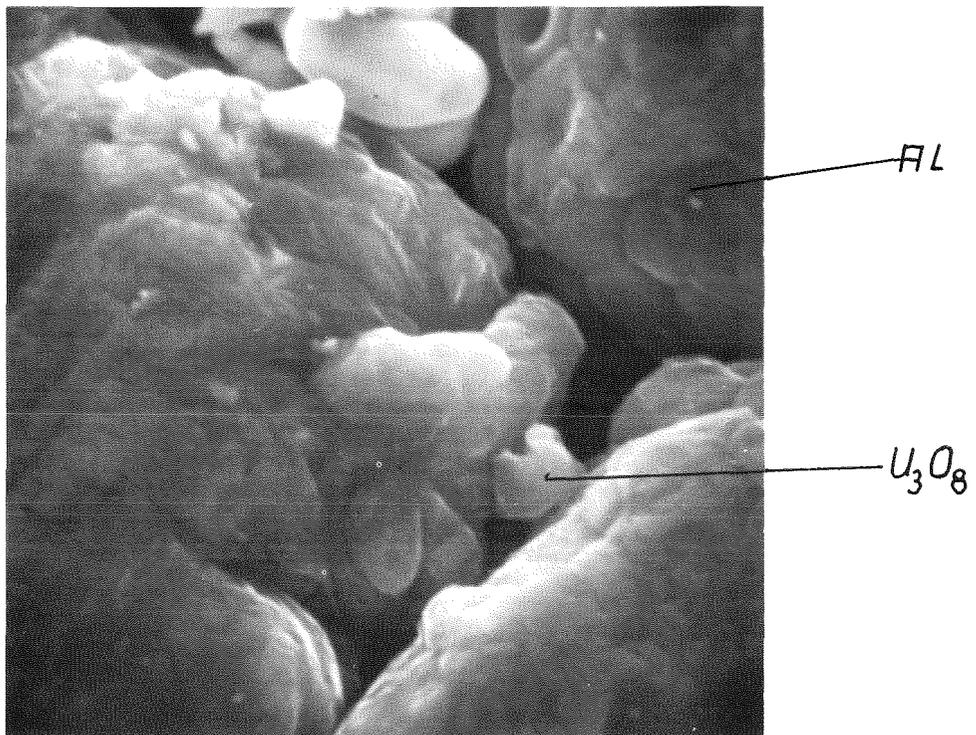


Abb.12 Elektronenrasteraufnahme (5500 \times) Oberfläche
10 Vol% U_3O_8 - Al

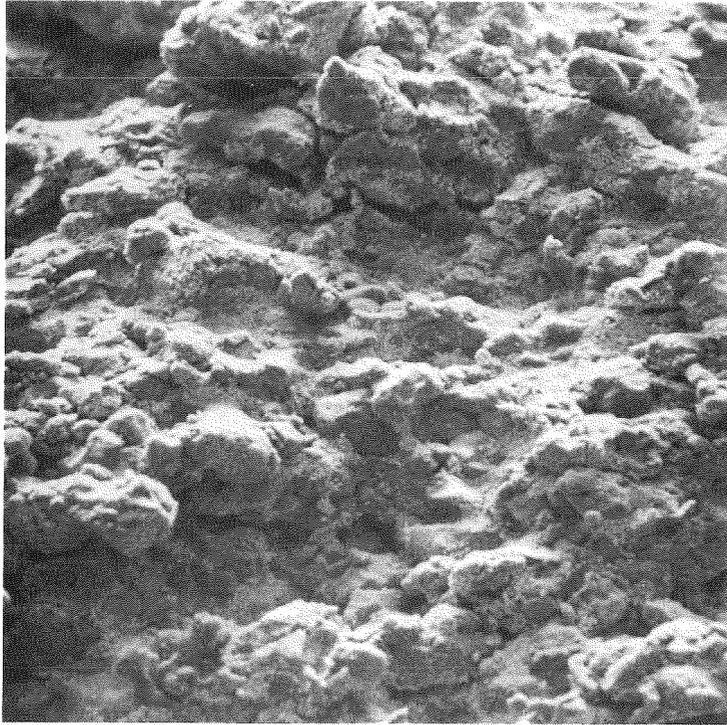


Abb.13 Elektronenrasteraufnahme (220x) Bruchfläche
10 Vol% U_3O_8 - Al

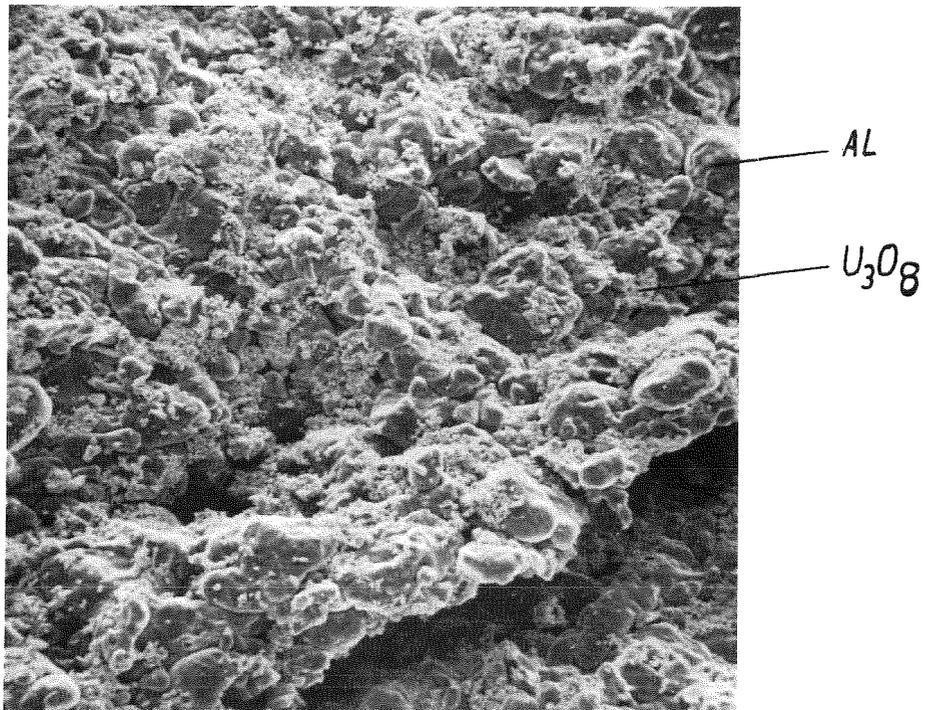


Abb. 14 Elektronenrasteraufnahme (220x) Bruchfläche
10 Vol% U_3O_8 -Al

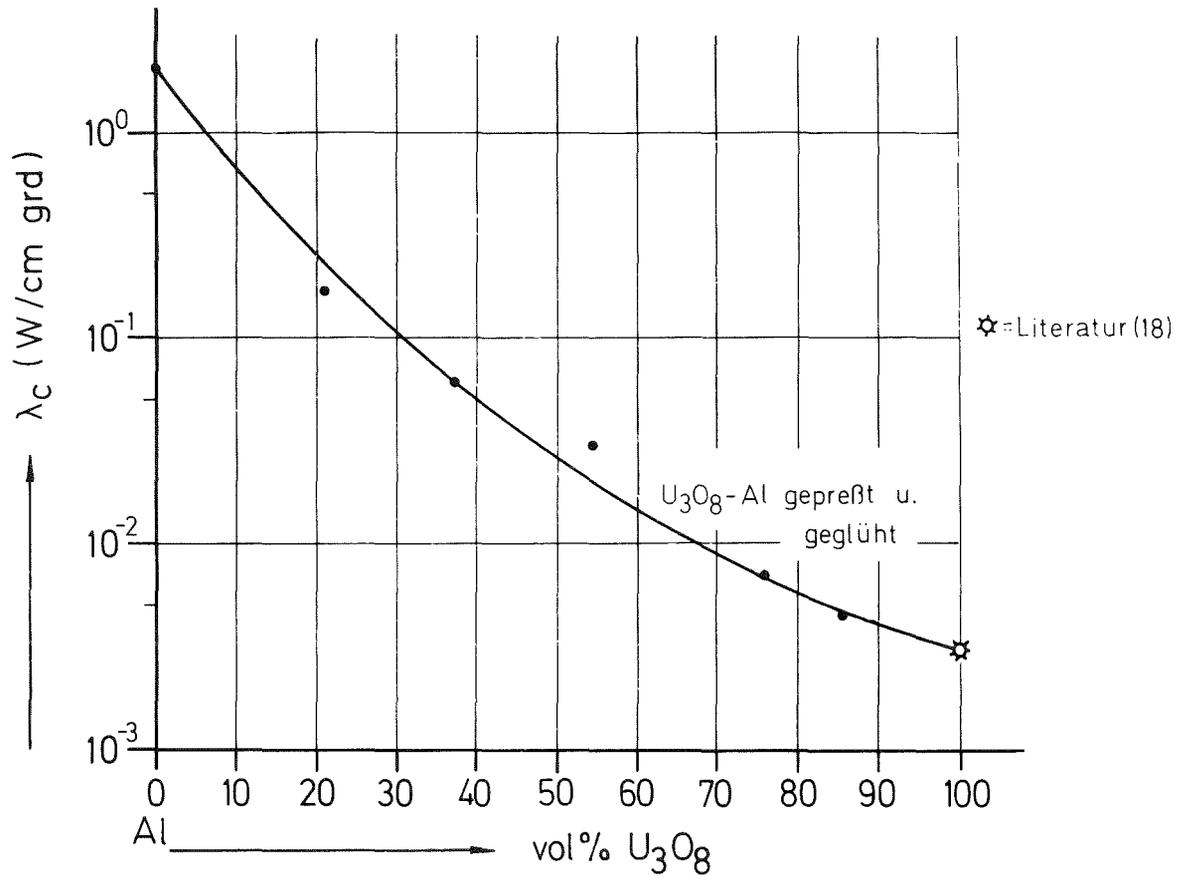


Abb. 15 Gemessene und berechnete ($100^\circ C$)
Wärmeleitfähigkeiten im System U_3O_8 -Al.

Abb. 15 zeigt, daß die Annahme einer Keramikmatrix die gemessenen Werte im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich befriedigend wiedergibt.

4. Untersuchungen im System La_2O_3 -W

4.1 Pulvercharakteristik und Untersuchungen zum materialbedingten Aufbau

Die Teilchengrößenverteilung des angelieferten La_2O_3 und des Wolframs ist in Abb. 16 zu finden. Da das Wolframpulver (Fa. Stark) eine mittlere Partikelgröße von 2,5 - 3,0 μm (Angabe der Fa.) besaß, muß bei der gemessenen Verteilung von Agglomerationen des Wolframs ausgegangen werden. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tab. 16a zusammengefaßt. La_2O_3 ist nach [19a] stark hygroskopisch, weshalb die Pulver und Proben, sofern sich letztere nicht in Meßapparaturen befanden, unter Phosphorpentoxid aufbewahrt wurden. Das La_2O_3 -Pulver wurde vor der Verdichtung der Lanthanoxid-Wolframmischungen röntgenographisch untersucht (Debye-Scherrer, $\text{Cr K}\alpha$). Tabelle 16 gibt die gemessenen Netzebenenabstände im Vergleich zu [20] wieder. Danach besitzt das angelieferte La_2O_3 die nach [20] zu erwartende hexagonale Struktur. In einem Glühversuch bei 1700°C, 4 Stunden im Vakuum, stellte sich dagegen heraus, daß eine Veränderung des La_2O_3 -Gitters stattgefunden haben muß (Tab. 16). In der Literatur ist von einem Homogenitätsbereich des La_2O_3 nur andeutungsweise die Rede [21], jedoch stehen die eigenen Ergebnisse nicht im Widerspruch dazu. Weiter wird in [22] vermutet, daß unterhalb eines Verhältnisses von Sauerstoff zu Lanthan = 1,5

Material	Wolfram	Lanthanoxid
Gew% O ₂	0,18	nicht feststellbar wegen ständiger Änderung
Andere Elem.	Fe, Mo, als geringe Verunreinigungen	keine
Partikel- größe [μm]	10 (Sedimentations- analyse) 1,5-3,0 (Fa Stark) (metallograph. 2,3 s.Tab.18 d')	15

Tab. 16a Analyse der Wolfram- und Lanthanoxid -Pulver

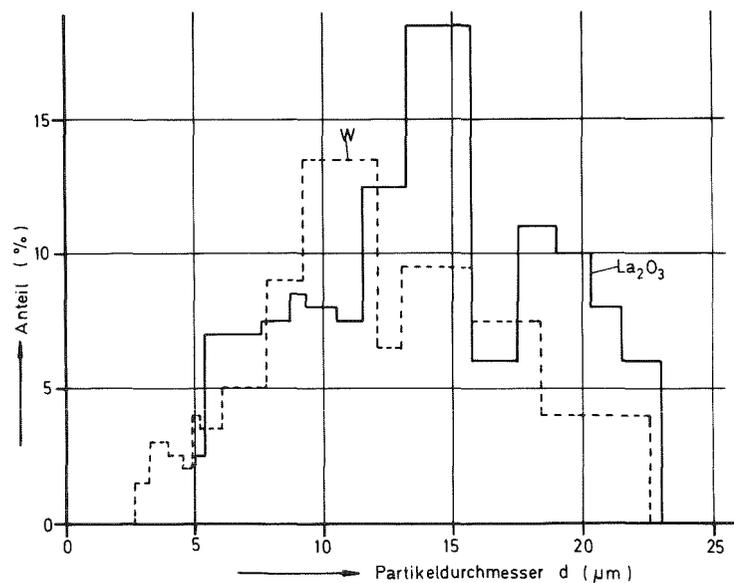


Abb.16 Teilchengrößenverteilung der Wolfram-und Lanthanoxid-Pulver

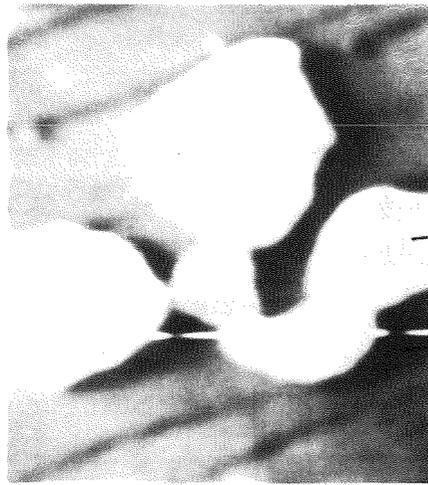
hkl	Netzebenenabstände d[Å]		
	ASTM- Kartei	ungegl.Pulver	geglühte Probe ^x
100	3,41	3,38	
002	3,06	3,05	
101	2,98	2,97	2,88
102	2,27	2,27	2,20
110	1,968	1,961	
103	1,753	1,748	1,72
200	1,705	1,706	
112	1,656	1,653	
201	1,642	1,635	
004	1,532	1,530	
202	1,490	1,485	
203	1,309	1,307	1,296
210	1,289	1,285	
211	1,261	1,258	
114	1,209	1,207	
212	1,188	1,187	
105	1,154	1,154	

Tab. 16 Netzebenenabstände von Lanthanoxid
^xgeglüht im Vakuum bei 1700°C, 4 h

liege das System La-O zweiphasig (Lanthanmetall + La_2O_3) vor. Da das Phasendiagramm La-O in dem Bereich $\frac{\text{O}}{\text{La}} < 1,5$ nicht bekannt ist, muß davon ausgegangen werden, daß das La_2O_3 sich beim Glühen (1700°C) in Richtung einer Unterstöchiometrie ändert. Gleichzeitig wurden La_2O_3 -W-Preßlinge bei 1700°C vier Stunden im Vakuum geglüht und mit der Mikrosonde untersucht (Abb. 16a). Aus dem Steilabfall der Intensitäten geht hervor, daß eine Wechselwirkung zwischen La_2O_3 und Wolfram bei den Glühbedingungen $1700^\circ\text{C}, 4\text{h}$ nicht stattgefunden hat. Heißpreßversuche [23] von W- La_2O_3 -Mischungen in Graphitmatrizen bei 2000 bis 2200°C wurden so gedeutet [23], daß entstehendes LaO in Wolfram gelöst wird, ferner wurde W_2C röntgenographisch beobachtet. Der Nachweis von La im Wolfram wurde chemisch-analytisch geführt. Da die Nachweisgrenze der Mikrosonde für Lanthan im Wolfram ca. 0,06 Gew. % [24] und für Wolfram im La_2O_3 ca. 0,025 Gew. % [24] beträgt, kann mit hinreichender Sicherheit angenommen werden, daß bei den genannten Glühbedingungen La_2O_3 neben Wolfram ungestört durch Wechselwirkungen vorliegt. Die Sintertemperatur der La_2O_3 -W-Preßlinge wurde auf Grund der Mikrosonden-ergebnisse und wegen der in [23] genannten Lösung von LaO in Wolfram auf 1700°C festgelegt. Der Temperaturbereich für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen war sehr viel niedriger, $800 < T < 1100^\circ\text{C}$.

4.2 Herstellung der Prüfkörper

Da es nicht möglich war, die Arbeiten an diesem System in einer Box mit Schutzgas durchzuführen, ist eine Wasseraufnahme selbst in kleinen Mengen nicht auszuschließen. Die in [19a] erwähnte Reaktion zum $\text{La}(\text{OH})_3$ ist ebenfalls möglich. Deshalb wurde der Aufenthalt der Proben an Luft soweit als möglich begrenzt.

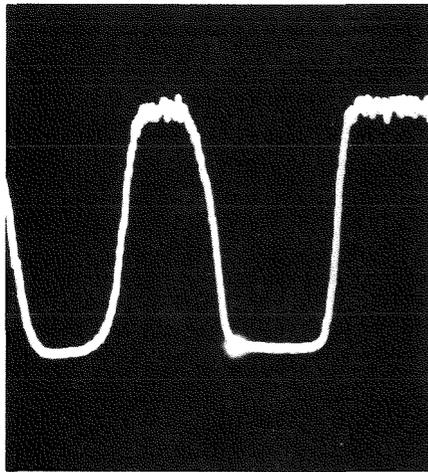


166

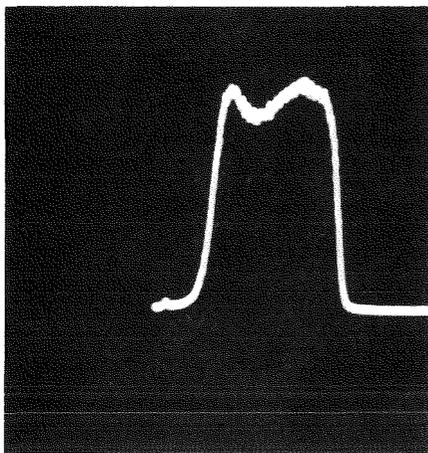
W

La₂O₃

Probenstrombild



Lanthanintensität



Wolframintensität

Abb. 16a Mikrosondenaufnahme einer bei 1700 °C geglühten
La₂O₃-W - Probe

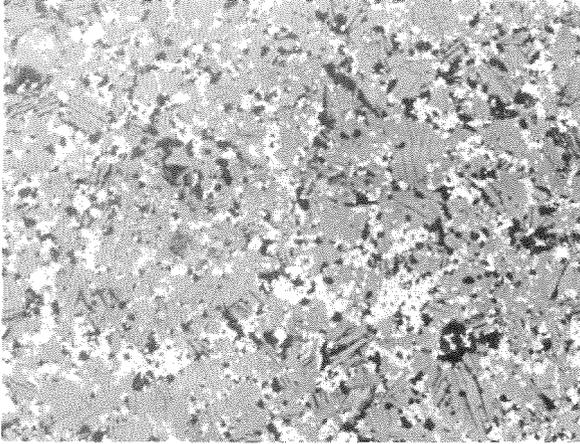
Die Herstellungsbedingungen der gepreßten und gesinterten Proben mit den erzielten Dichten sind in Tab. 17 zusammengefaßt. Der Versuch des Heißpressens von La_2O_3 -W wurde aufgegeben. Die Heißpreßtemperatur mußte auf 1300°C wegen der Bildung von W_2C mit der Graphitmatrize beschränkt werden. Das Auskleiden der Graphitmatrize mit vorhandenen Al_2O_3 -Hohlzylindern führte zu starken Reaktionen zwischen La_2O_3 und Al_2O_3 . Die erhaltenen Proben zeigten eine stark poröse Zone in der Mitte der Proben, die wahrscheinlich auf den Sauerstoffverlust des La_2O_3 zurückzuführen ist.

Gefügebilder im La_2O_3 -W zeigen die Abb. 17 a-d. Sie weisen das Vorliegen von Einlagerungsstruktur für 20 Vol % La_2O_3 , sowie Durchdringungsstruktur für 40 und 60 Vol. % La_2O_3 aus. Für 80 Vol % La_2O_3 konnte nach dem in Teil 1 beschriebenen Verfahren ebenfalls Durchdringungsstruktur festgestellt werden. Dies ist insbesondere bei Mischungen mit sehr feinkörnigen Wolfram- und Molybdänpulvern schon anderweitig [25] (s. auch Teil 1.3) bis zu Keramikkonzentrationen von 90 Vol % beobachtet worden. Die Ergebnisse zur Feststellung der Durchdringungsstruktur sind in Tab. 18 wiedergegeben. Für 20 Vol % La_2O_3 geht aus den Gefügebildern hervor, daß die La_2O_3 -Einlagerungen sehr gut durch Kugeln angenähert werden können, Eine Messung der Verteilung konnte nicht vorgenommen werden.

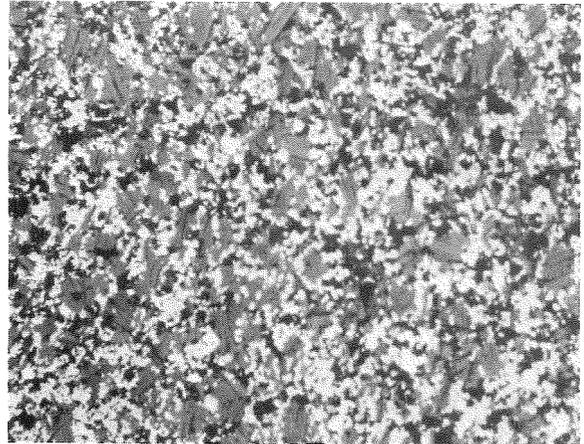
Der elektronische Bildanalysator war nicht in der Lage, an Hand der Aufnahmen die Phasen über Epidiaskop zu diskriminieren. Eine Messung vom Schliff her war wegen der Veränderung der Oberfläche nicht möglich. Gefügaufnahmen von La_2O_3 können nicht gezeigt werden, das Material ist bereits teiltransparent.

Vol% W	Preßdruck [Mp/cm ²]	Sintern			Dichte [%TD]
		Atmosph.	Temp.	Zeit	
0	0,7	Vak.	1700°C	4h	83
20	0,7	"	"	"	82
40	1,2	"	"	"	81
60	1,5	"	"	"	83
80	1,5	"	"	"	81,5

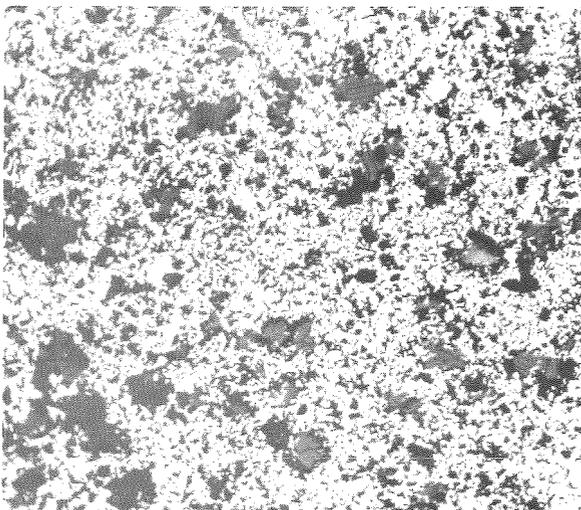
Tab. 17 Herstellungsbedingungen für La₂O₃-W -Formkörper.



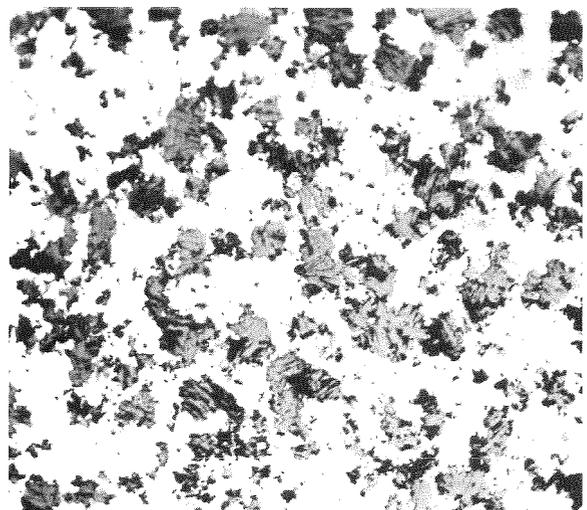
a) 20 Vol% W



b) 40 Vol% W



c) 60 Vol% W



d) 80 Vol% W

Abb.17 a-d Gefüge von La_2O_3 -W Formkörpern. (100 \times)

Vol% Wolfram		20
Vermessene Teilchen		170
Anzahl der Einzelteilchen	N'_e	110
Anzahl der Einzelketten	K'_e	60
Anzahl der verzweigten Ketten	K'_z	13
Anzahl der Verzweigungen	i'	36
Gesamtzahl der Ketten	K'	109
mittl. Durchmesser der Einzelteilchen (μm)	\bar{d}'	$1,56^x$
mittl. Breite der Ketten (μm)	\bar{b}'	3,8
mittl. Länge der Ketten (μm)	\bar{l}'	5,9
\bar{b}'/\bar{d}'	p'	2,36
\bar{l}'/\bar{d}'	q'	3,69
mittl. Teilchenzahl in einer Kette	N'_K	8,7
Gesamtzahl der Teilchen in den Ketten	$K \cdot N'_K$	948
Gesamtzahl aller Teilchen	N'	1058
mittl. Kontaktzahl in einer Kette	M'_K	17,4
mittl. Kontaktzahl in allen Ketten	M'_S	1897
Kontaktzahl durch Verzweigungspunkte	M'_V	169
Gesamtzahl der Kontakte	M'	2066
mittl. Kontaktzahl pro Teilchen	\bar{m}	1,95
Wahrscheinlichkeit für die Bildung unendlich langer Ketten	$1-w_D$	$>0,5$

Tab. 18 Ergebnisse zur Feststellung der Durchdringungsstruktur für 20 Vol% W - La_2O_3

^xMit Gl. 102 Teil I wird die mittlere Teilchengröße des Wolframs $\bar{d} = 2,3 \mu\text{m}$

4.3 Wärmeleitfähigkeit im System La_2O_3 -W

Die Meßergebnisse mit der Radialflußapparatur sind in [26] zu finden. In Abb. 18 sind sie im logarithmischen Maßstab dargestellt. Entgegen [26] sind die Meßwerte für 80 Vol % La_2O_3 mit zwei Kurven und dem in [26] eingezeichneten Mittelwert beschrieben. Die Analyse der Messungen zeigte systematische Abweichungen zwischen zwei Proben. Für die Wärmeleitfähigkeit des Wolframs wurde unter der Annahme homogen verteilter Porosität und Anwendung der Gleichung für Durchdringungsstruktur die Leitfähigkeit des 100 % dichten Wolframs [15] auf 82 % Dichte korrigiert. Abb. 19 zeigt die berechnete Konzentrationsfunktion mit eingetragenen Meßwerten bei 1000 °C. Wie man sieht kann die Übereinstimmung als befriedigend gelten, bedenkt man den Mangel an Information über das Gefüge, der, gegeben durch den materialbedingten Aufbau, in diesem System vorlag.

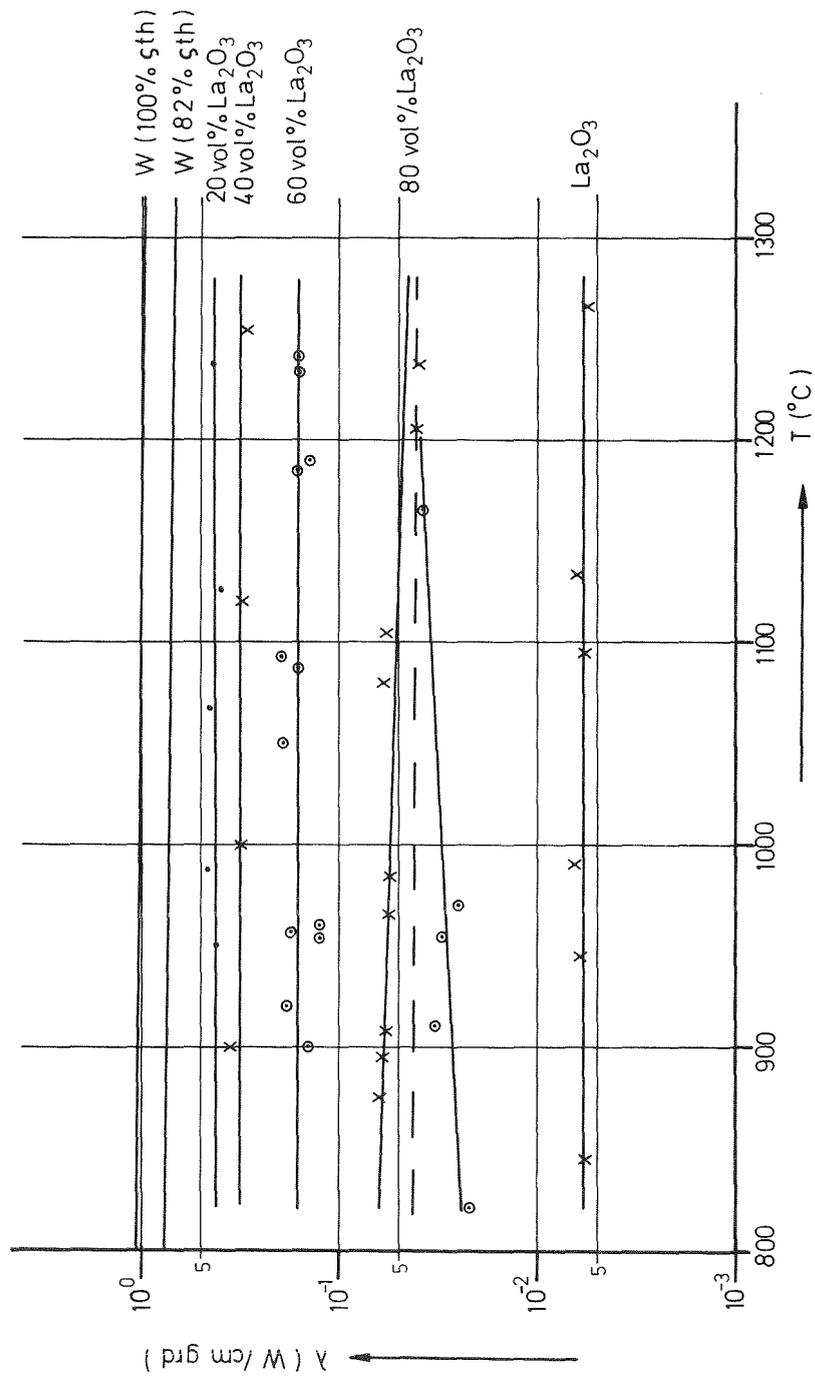


Abb.18 Gemessene Wärmeleitfähigkeiten im System La_2O_3 -W

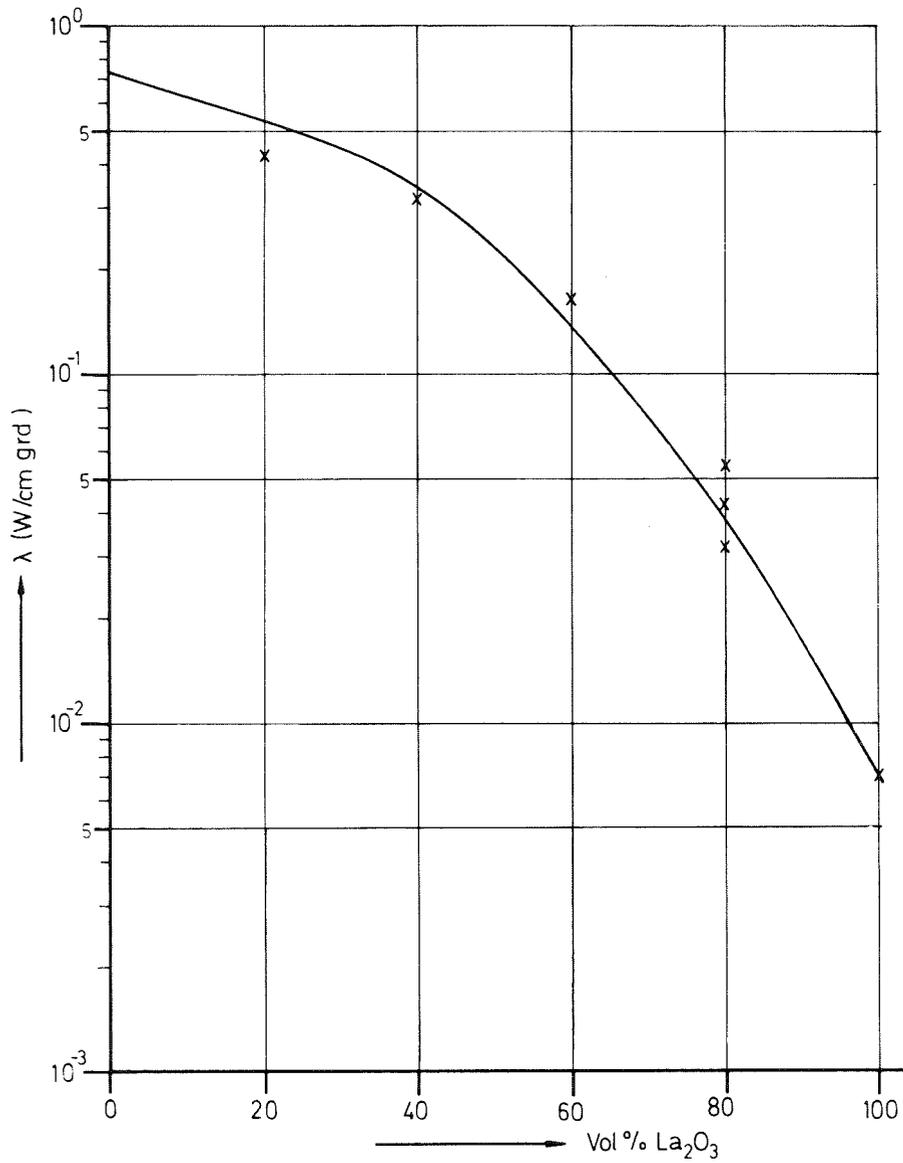


Abb.19 Gemessene und berechnete Wärmeleitfähigkeiten im System La_2O_3 -W, Konzentrationsfunktion bei 1000°C

Literatur

- [1] M. L. Mingos, Techn. Rep. AFML-TR-69-1
- [2] D. R. Flynn, Proc. 1st Thermalconductivity Conf. Columbus, Ohio, USA (1961) 133
- [3] D'Ans Lax , Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1967)
- [4] J. Schröder, Philips Techn. Rundschau 21 (1959) 364
- [5] G. Ondracek, B. Kanelakopulos, J. Nucl. Mat. 29 (1969)
- [6] A. Jesse, Diss. Universität Karlsruhe (1969)
- [7] J. B. Conway, A.D. Feith , GEMP-715 (1969)
- [7a] B. Schulz, S. Nazare, in KFK 1273/2 (1973)
- [8] O Knacke, J. Krahe, F. Müller , Z. Metallk. 58, (1967)815
- [9] F. Gronvold, Nature 162 (1948) 70
- [10] G. Ondracek, E. Patrassi, Ber. d. Dt. Ker. Ges. 45 (1968), 617
- [11] S. Steeb, D. Brucklacher, J. Less. Com. Met. 11 (1966) 263
- [12] R. A. Noland u.a. ASTM Spec. Publ. Techn. Publ. 276 (1960) 336

- [13] S. Nazare, Diss. Universität Karlsruhe (1969)
- [14] S. Nazare, pers. Mitteilung
- [15] Y. S. Toulikian Therm. Prop. High. Temp. Sol. Mt. McMillan New York 1967
- [16] S. Nazare, B. Schulz, in KFK 1788 (1973)
- [17] ORNL 4770 1971
- [18] T. M. Snyder, R. L. Kamm, USAEC - Publ. C-192-1-56 (1955)
- [19] G. Ondracek, F. Thümmeler, 2. Europ. Symposium ü. Pulvermetallurgie, Stuttgart 1968
- [19a] A. E. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chemie, Walter de Gruyter Verlag Berlin 1964
- [20] ASTM Kartei
- [21] A. H. Daane, A.E. Miller, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1955) 665
- [22] U. Lott, Diss. Universität Karlsruhe 1971
- [23] I.J. Kondratow u.a., Planseeberichte für Pulvermet. 19 (1967) 127
- [24] H. Huber, Fraunhoferinstitut, Karlsruhe, pers. Mitteilung
- [25] I. Amato, R. L. Colombo, F. Polin, Fiat-Euratom Research Cont. 002-63-9 (1965)
- [26] G. Ondracek, B. Schulz, F. Thümmeler, High. Temp. High Press. 1 (1969) 439

[27] G.Ondracek, Ber. Dt.Ker.Ges. demnächst

III Zusammenfassung

Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Zusammenhang zwischen dem stereometrischen Gefügebau und den Feldeigenschaften eines mehrphasigen Werkstoffes. Um diesen Zusammenhang zu erfassen, ist die Unterteilung der Mehrphasenwerkstoffe in solche mit inhomogenem und solche mit quasihomogenem Gefügebau erforderlich.

Quasihomogene Gefüge können in zwei Grundtypen auftreten, nämlich entweder als

Einlagerungsstruktur

oder als

Durchdringungsstruktur

Es wird im theoretischen Teil der Arbeit gezeigt, daß sich zwei den Gefügetypen entsprechende Gleichungen ableiten lassen, die die Feldeigenschaften eines Mehrphasenwerkstoffes als Funktion der unabhängigen Gefügeparameter

Formfaktor

Orientierungsfaktor

Konzentration der Phasen

darstellen. Es wurde gezeigt, daß diese Parameter am realen Gefüge meßbar sind. Die Gleichungen befriedigen alle möglichen Grenzfälle wie die des porösen Werkstoffes und erklären, warum einige empirische bzw. halbempirische Gleichungen für die Wärmeleitfähigkeit poröser Werkstoffe anwendbar sind. Sie gelten exakt nur für ideale Werkstoffe mit Modell-Gefüge. Für reale Werkstoffe stellen sie jedoch hinreichende Näherungen dar, was an Literaturdaten der Wärmeleitfähigkeit von Cermets mit bekanntem Gefügebau gezeigt wurde.

Im zweiten Teil der Arbeit werden auf experimentelle Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit an $\text{UO}_2\text{-Cu}$, $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$ und $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ -Cermets diese Gleichungen konsequent angewendet.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte mit zwei Methoden (Longitudinalfluß- und Radialflußmethode); weshalb eine Diskussion der möglichen systematischen Fehler vorgenommen wurde. Untersuchungen zum materialbedingten Aufbau in den Systemen $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ ergaben, daß sich dieser während der Messung der Wärmeleitfähigkeit in beiden Systemen nicht ändert.

Die experimentellen Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit stimmen in allen drei behandelten Systemen mit berechneten Werten überein.

Vorausgesetzt, daß die genannten Gefügeparameter eines Mehrphasenwerkstoffs und der Gefügetyp bestimmt werden können, läßt sich für Feldeigenschaften mehrphasiger Werkstoffe die Messung durch die Berechnung ersetzen.