

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

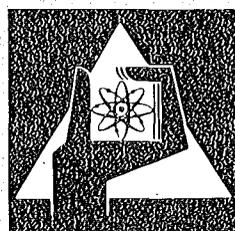
August 1974

KFK 2171

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Zur Leitfähigkeit von Cermets und anderen
mehrphasigen Werkstoffen**

G. Ondracek, B. Schulz



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

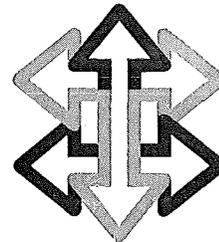
KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Zur Leitfähigkeit von mehrphasigen Werkstoffen — Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten von Cermets —

G. Ondracek

Mitteilung aus dem Institut für Material- und Festkörper-
forschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Zur Leitfähigkeit von mehrphasigen Werkstoffen — Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten von Cermets —

G. Ondracek

Mitteilung aus dem Institut für Material- und Festkörper-
forschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe

In den ersten beiden Teilen dieser Arbeit war gezeigt worden, welche der zahlreichen Gleichungen zur Berechnung von Feldeigenschaften (elektrische und thermische Leitfähigkeit, magnetische Permeabilität u. a.) mehrphasiger Werkstoffe (einschließlich poröser Werkstoffe) aus Gefügeparametern physikalisch begründet sind. Ebenfalls erörtert wurde ihre mathematische Ableitung. — Diese „Stereometriefunktionen der Feldeigenschaften“ werden in der vorliegenden Arbeit noch einmal zusammengefaßt. Sie enthalten die Abhängigkeit der Feldeigenschaft eines mehrphasigen Werkstoffes von der Konzentration, der Form, der Orientierung und den Feldeigenschaften seiner Phasen. — Die Gleichungen werden nun zur Berechnung des elektrischen Widerstandes von Cermets angewendet. Verglichen werden die theoretischen Kurven mit den experimentellen Werten von etwa 50 Cermetkombinationen. Sie zeigen eindeutig die theoretisch begründete Form-, Orientierungs-, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes dieser Cermets. Die Berechnung der Feldeigenschaften mehrphasiger Werkstoffe aus Gefügedaten und den Eigenschaften ihrer Phasen macht die Messung bzw. Sammlung und Darstellung prinzipiell entbehrlich. Sie eröffnet die Möglichkeit zur vorausberechneten Eigenschaftsverbesserung durch Gefügeoptimierung („maßgeschneiderte Werkstoffe“) und erlaubt die Bestimmung der Feldeigenschaften aus stereometrischen Gefügemessungen dort, wo ihre direkte Messung sehr ungenau oder sehr schwierig ist.

1. Einleitung

Im ersten Teil dieser Arbeit war gezeigt worden, daß die Feldeigenschaften mehrphasiger Werkstoffe direkt abhängig von den stereometrischen Faktoren ihres Gefüges und den Eigenschaften ihrer Phasen sind [1]. Hinzu kommt die Abhängigkeit von der Temperatur. Sie ergibt sich vor allem aus der Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften ihrer Phasen.

Es war ferner gezeigt worden, daß diese Zusammenhänge für alle Feldeigenschaften gleich sind [1]. Die theoretische Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit steht daher als Beispiel, das auf andere Feldeigenschaften wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit unmittelbar übertragen werden kann. Im gleichen Sinne als Beispiel zu verstehen ist die Wahl von Cermets als betrachtete Werkstoffgruppe. Cermets sind jene Gruppe *mehrphasiger* Werkstoffe, als deren Grenzfälle sich die anderen mehrphasigen Werkstoffe (mehrphasige metallische und mehrphasige keramische Werkstoffe, poröse Werkstoffe) darstellen lassen [2]. Die stereometrischen Eigenschaftsfunktionen poröser Werkstoffe wurden bereits gesondert behandelt [3, 4].

Ebenfalls behandelt wurden die mathematischen Gleichungen, die den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand von Cermets und demjenigen ihrer Phasen sowie ihrem stereometrischen Gefügebau quantitativ beschreiben [6]. Dabei sind grundsätzlich zwei Gefügetypen zu unterscheiden: Einlagerungs- und Durchdringungsgefüge.

The Conductivity of Cermets and other Multiphase Materials — Comparison between experimental and calculated electrical Resistivities. It was pointed out in the other two parts of this work, which equations amongst more than fifty enable the calculation of field properties (e. g. electrical and thermal conductivity, magnetic permeability) of multiphase materials (including porous materials) from microstructure parameters on a physical basis. Their derivation has been considered as well. — These “stereometric functions of field properties” are summarized here revealing the relation between the properties of multiphase materials and the concentration, shape, orientation and properties of their constituent phases. — These equations are used now for calculating the electrical resistivity of cermets. Experimental values of about fifty various cermet combinations are compared with theoretical curves. The theoretically predicted dependence of the electrical resistivity on concentration, shape, orientation and temperature is clearly confirmed. Consequently the field properties of multiphase materials can be calculated from their stereometric microstructure data and field properties of their constituent phases. This helps in all cases, where, under certain conditions very low accuracy is to be expected from direct measurements, or when the microstructure can be more easily determined. Furthermore these equations show the direction in which the microstructure should be improved to achieve optimal properties (tailor made materials). Finally, these equations provide a means to avoid cumbersome data collections on multiphase materials, once the properties of the phases are well known.

Einlagerungsgefüge liegt dann vor, wenn eine Phase diskontinuierlich (Dispergentenphase) in die andere — kontinuierliche — Phase (Matrixphase) eingelagert ist. Bei Durchdringungsgefüge dagegen sind beide Phasen kontinuierlich über den gesamten Werkstoff [7]. Die Gleichungen für beide Gefügetypen sind verschieden. — Der Einfluß des stereometrischen Gefügebbaus wird in diesen Gleichungen durch drei Stereometriefaktoren wiedergegeben: die Konzentration, Form und Orientierung der Cermetphasenteilchen.

Die Bestimmung dieser Stereometriefaktoren wurde bereits zusammenfassend dargestellt [7]. In Abb. 1 ist der Zusammenhang zwischen dem mittleren Formfaktor und dem mittleren Achsenverhältnis der rotationsellipsoid beschriebenen Phasenbestandteile wiedergegeben.

Den mathematischen Ableitungen der Stereometriefunktionen des elektrischen Widerstandes liegen folgende Voraussetzungen zugrunde [6]:

- a) Die Stereometriefaktoren sind Mittelwerte, entstanden aus den Einzelmeßwerten des Cermetgefüges und beruhen auf einer geometrischen Näherung für die Form der Phasenbestandteile (Rotationsellipsoide).
- b) Das Cermet wird makroskopisch als Kontinuum aufgefaßt.
- c) Die Cermetphasen sind in sich isotrop.
- d) Die Cermetkombination ist thermodynamisch stabil.

2. Theoretische Gleichungen

2.1. Allgemeines

Die nachfolgenden Gleichungen werden in ihrer allgemeinsten Schreibweise gegeben. Das Symbol Φ steht dabei für jede Feldeigenschaft wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit, die thermische Leitfähigkeit oder die magnetische Permeabilität. In den Teilen I und II dieser Arbeit [1, 6] war der elektrische Widerstand in den Gleichungen verwendet worden. Auch die Vergleiche zwischen experimentellen und berechneten Werten in dieser Arbeit beziehen sich auf den elektrischen Widerstand (ρ). Er geht in den nachfolgenden Gleichungen anstelle der elektrischen Leitfähigkeit als Kehrwert ein, also:

$$\Phi \stackrel{\wedge}{=} \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

Die verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung:

c = Konzentration; C = Index für Cermet; $\cos^2 \alpha$ = Orientierungsfaktor; D = Index für Dispergent; F = Formfaktor; Φ = Feldeigenschaft; K = Index für Keramik; m = Index für Metall; M = Index für Matrix; z = Rotationsachse eines Ellipsoids; y = Nebenachse eines Ellipsoids.

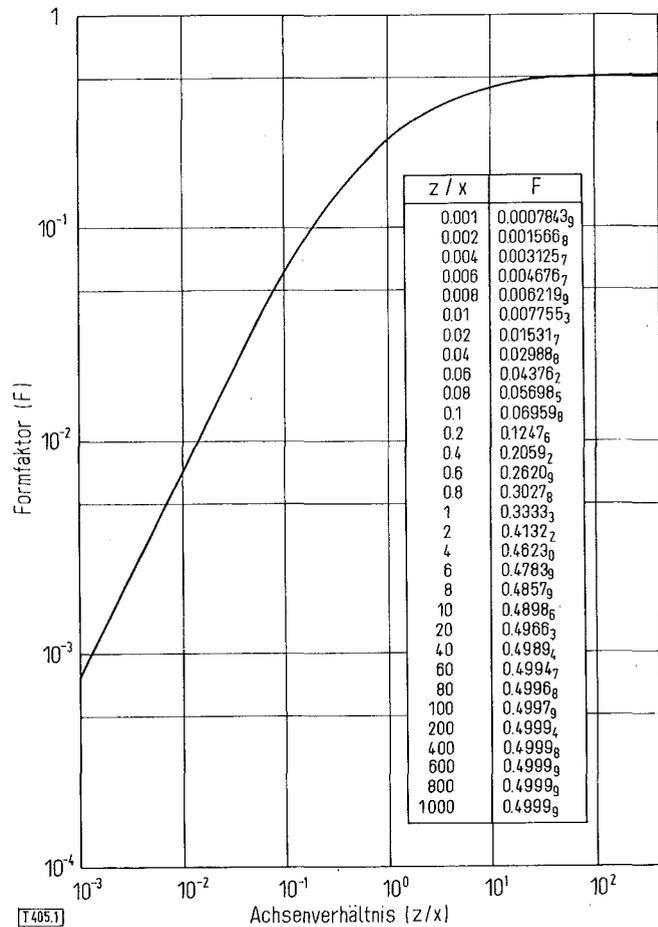


Abb. 1. Indirekter Formfaktor für Feldeigenschaften als Funktion des rotationsellipsoiden Achsenverhältnisses.

Fig. 1. The indirect shape factor due to field properties as function of the axial ratio of a rotational ellipsoid.

2.2. Gleichungen für Einlagerungsgefüge

Die im Teil II dieser Arbeit [6] gegebene implizite Form der allgemeinen Stereometriefunktion der Feldeigenschaften von zwei-

phasigen Cermet mit Einlagerungsgefüge liegt inzwischen explizit vor [8]:

$$1 - c_D = \frac{\Phi_D - \Phi_C (\Phi_M)}{\Phi_D - \Phi_M (\Phi_C)} \left[\frac{\Phi_C + \left(\frac{1}{(1-F_D)\cos^2 \alpha_D} + 2F_D(1-\cos^2 \alpha_D) - 1 \right) \Phi_D}{\Phi_M + \left(\frac{1}{(1-F_D)\cos^2 \alpha_D} + 2F_D(1-\cos^2 \alpha_D) - 1 \right) \Phi_D} \right]^{v(F_D, \cos^2 \alpha_D)}$$

mit

$$f(F_D, \cos^2 \alpha_D) = \frac{F_D(1-2F_D)}{1-(1-F_D)\cos^2 \alpha_D - 2F_D(1-\cos^2 \alpha_D)} \quad (3)$$

und

$$\psi(F_D, \cos^2 \alpha_D) = \frac{F_D(1-2F_D)}{1-(1-F_D)\cos^2 \alpha_D - 2F_D(1-\cos^2 \alpha_D)} + \frac{2F_D(1-F_D)}{(1-F_D)\cos^2 \alpha_D + 2F_D(1-\cos^2 \alpha_D)} \quad (4)$$

Gl. 2 läßt sich für einige wichtige Spezialfälle vereinfachen. Spezialfälle der rotationsellipsoiden Form sind (siehe Abb. 1) die plättchenförmige runde Scheibe ($\lim_y^z = 0$; $\lim F = 0$), die Kugel ($\lim_y^z = 1$; $F = 0,33$), der stabförmige zylindrische Faden ($\lim_y^z = \infty$; $\lim F = 0,5$). Als Spezialfälle für die Orientierung ergeben sich die vollständige Orientierung quer zur Feldrichtung ($\cos^2 \alpha = 0$), die „statistische“ Orientierung, d. h. der orientierungslose Zustand ($\cos^2 \alpha = 1/3$), die vollständige Orientierung in Feldrichtung ($\cos^2 \alpha = 1$).

Tab. 1 enthält die Gleichungen, die für diese Spezialfälle aus der allgemeinen Gl. 2 folgen. Dabei fällt auf, daß die Gleichungen 5 und 11 identisch sind.

Tab. 1. Spezielle Stereometriefunktionen der Feldeigenschaften für zweiphasige Cermet mit Einlagerungsgefüge.

Tab. 1. Special stereometric functions of field properties concerning two-phase cermet having matrix microstructure.

$\cos^2 \alpha$	0	0,33	1
F	0	0,33	1
	Orientierung quer zum Feld	Orientierung statistisch	Orientierung in Feldrichtung
0 Scheibe	$1 - c_D = \frac{\Phi_D - \Phi_C}{\Phi_D - \Phi_M} \quad (5)$ (Parallelschaltung)	$1 - c_D = \frac{(\Phi_D - \Phi_C)}{(\Phi_D - \Phi_M)} \cdot \frac{(\Phi_M + 2\Phi_D)}{(\Phi_C + 2\Phi_D)} \quad (6)$	$1 - c_D = \frac{\Phi_D - \Phi_C}{\Phi_D - \Phi_M} \cdot \frac{\Phi_M}{\Phi_C} \quad (7)$ (Reihenschaltung)
0,33 Kugel	$1 - c_D = \frac{\Phi_D - \Phi_C}{\Phi_D - \Phi_M} \cdot \left(\frac{\Phi_M}{\Phi_C} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$		
0,5 Stab	$1 - c_D = \frac{\Phi_D - \Phi_C}{\Phi_D - \Phi_M} \cdot \left[\frac{\Phi_M}{\Phi_C} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$	$1 - c_D = \frac{\Phi_D - \Phi_C}{\Phi_D - \Phi_M} \cdot \left[\frac{\Phi_M + \frac{1}{2}\Phi_D}{\Phi_C + \frac{1}{2}\Phi_D} \right]^{\frac{2}{5}} \quad (10)$	$1 - c_D = \frac{\Phi_D - \Phi_C}{\Phi_D - \Phi_M} \quad (11)$ (Parallelschaltung)

Dies erklärt sich wie folgt: Der Grenzfall „Stab“ ($\frac{z}{y} \rightarrow \infty$) kann gedanklich auf zwei Wegen erreicht werden: entweder man läßt bei endlicher Rotationsachse die Nebenachse nach Null gehen, oder man läßt bei endlicher Nebenachse die Rotationsachse nach unendlich gehen. Im ersten Fall sind kleine Zylinder in eine Matrix eingelagert, d. h. es bleibt die Einlagerungsstruktur erhalten. Im zweiten Fall dagegen durchziehen zylindrische Fäden den gesamten Werkstoff, d. h. es liegt Durchdringungsstruktur vor. Für beide Fälle aber ergibt sich der gleiche Feldeigenschaftswert. In Grenzfällen sind daher die beiden Gefügestrukturtypen bezüglich ihrer Eigenschaftswerte identisch. Nimmt man für den zweiten Fall außerdem vollständige Orientierung an, so hat man Parallelschaltung der fadenförmigen Stäbchen mit der anderen Phase, also Gl. 11. Für den Grenzfall Scheibe ergibt

sich in analoger Betrachtungsweise die Gl. 5. Sie liefert für alle Verhältnisse der Phaseneigenschaften ($\Phi_M \geq \Phi_D$) maximale Werte, während Gleichung 7 minimale Werte ergibt. Für orientierungslose Gefüge ($\cos^2 \alpha = 0,33$) liefern Gl. 6 (für $\Phi_M > \Phi_D$) und Gl. 8 (für $\Phi_M < \Phi_D$) maximale Werte. Bei umgekehrten Verhältnissen der Phaseneigenschaften liefern Gl. 6 (für $\Phi_M < \Phi_D$) und Gl. 8 (für $\Phi_M > \Phi_D$) Maximalwerte.

Zwei andere, für Cermets mit Einlagerungsgefüge besonders wichtige Spezialfälle sind diejenigen für schlechtleitende Matrixphase mit gutleitender Dispergentenphase

$$\left(\frac{\Phi_M}{\Phi_D} \ll 1\right):$$

$$\Phi_C = \Phi_M (1 - c_D) \frac{\cos^2 \alpha_D}{2F_D - 1} - \frac{1 - \cos^2 \alpha_D}{F_D} \quad (12)$$

und gut leitende Matrixphase mit schlechtleitender Dispergentenphase

$$\left(\frac{\Phi_M}{\Phi_D} \gg 1\right):$$

$$\Phi_C = \Phi_M (1 - c_D) \frac{\cos^2 \alpha_D}{2F_D} - \frac{1 - \cos^2 \alpha_D}{F_D - 1} \quad (13)$$

Die Gleichungen sind im allgemeinen dann als gute Näherungen zu betrachten, wenn der Unterschied zwischen den Feldeigenschaften der Cermetphasen mindestens drei Größenordnungen beträgt. Gl. 12 gilt für Cermets mit keramischer Matrix, Gl. 13 für solche mit metallischer Matrix.

Gl. 13 ist insofern von doppelter Bedeutung, als sie auch zur Berechnung der Feldeigenschaften einphasiger poröser Werkstoffe mit geschlossenen isolierten Poren verwendet werden kann [3, 4]. Die Poren treten an die Stelle der dispergierten Phase. Sind die Cermetgefüge selbst porös, so kann die Porosität in der Matrixphase verschieden sein von derjenigen in der dispergierten Phase. Man korrigiert dann mittels Gleichung 13 die Feldeigenschaft der Phasen auf Porosität und berechnet danach mit den korrigierten Feldeigenschaften der reinen Phasen diejenige der Cermetkombination. Die Porositätskorrektur mit Gl. 13 ist allerdings nur solange möglich, als es sich um geschlossene Poren handelt.

2.3. Gleichungen für Durchdringungsgefüge

Die allgemeine Stereometriefunktion der Feldeigenschaften für zweiphasige Cermets mit Durchdringungsgefüge lautet [6]:

$$(1 - c_K)(\Phi_m - \Phi_C) \left[\frac{1 - \cos^2 \alpha_m}{\Phi_C + (\Phi_m - \Phi_C)F_m} + \frac{\cos^2 \alpha_m}{\Phi_C + (\Phi_m - \Phi_C)(1 - 2F_m)} \right] +$$

$$+ c_K(\Phi_K - \Phi_C) \left[\frac{1 - \cos^2 \alpha_K}{\Phi_C + (\Phi_K - \Phi_C)F_K} + \frac{\cos^2 \alpha_K}{\Phi_C + (\Phi_K - \Phi_C)(1 - 2F_K)} \right] = 0 \quad (14)$$

Bei ihr ist die Vereinfachung für die genannten Spezialfälle schwieriger. Hier müssen je zwei Form- und Orientierungsfaktoren in jedem Spezialfall bekannt sein, und zwar jeweils ein Form- und ein Orientierungsfaktor für jede der beiden

Phasen. Diese Faktoren sind aber nicht unabhängig voneinander. Nimmt man beispielsweise für eine Phase Kugelgestalt an, so ist die Form der anderen Phase durch diese Annahme mitbestimmt. Dieser funktionelle Zusammenhang ist bislang — auch annäherungsweise — nicht erfaßt. Es läßt sich lediglich durch Plausibilitätsbetrachtungen zeigen, daß für die Beschreibung realer Gefüge die Annahme fadenähnlicher zylindrischer Gestalt ($F_{m,k} = 0,5$) berechtigt ist [8]. Diese spezielle Stereometriefunktion der Feldeigenschaften für zweiphasige Cermets mit Durchdringungsgefüge lautet:

$$(1 - c_K) \left(2 + \frac{\cos^2 \alpha_m (\Phi_m - \Phi_C)}{\Phi_C} \right) \frac{\Phi_m - \Phi_C}{\Phi_m + \Phi_C} +$$

$$+ c_K \left(2 + \frac{\cos^2 \alpha_K (\Phi_K - \Phi_C)}{\Phi_C} \right) \frac{\Phi_K - \Phi_C}{\Phi_K + \Phi_C} = 0 \quad (15)$$

Aus Gl. 15 folgen sofort die Stereometriefunktionen der Feldeigenschaften für *faserverstärkte Werkstoffe* bei gerichteten Fasern parallel ($\cos^2 \alpha_{m,k} = 0$) bzw. quer ($\cos^2 \alpha_{m,k} = 1$) zur Feldrichtung oder bei fehlender Faserorientierung ($\cos^2 \alpha_{m,k} = 1/3$). — Ist die Feldeigenschaft der keramischen Phase sehr klein gegenüber derjenigen der metallischen Phase ($\frac{\Phi_K}{\Phi_m} \rightarrow 0$), so ergibt sich durch Grenzübergang und Auf-

lösung nach der Cermetfeldeigenschaft (ϕ_C) aus Gl. 15 die spezielle Stereometriefunktion der Feldeigenschaften für zweiphasige Cermets mit Durchdringungsstruktur bei sehr unterschiedlichen Feldeigenschaften der Cermetphasen.

$$\Phi_C = \frac{\Phi_m}{5} \left[\pm \sqrt{(4,5 c_K - 2)^2 + 5(1 - c_K)} - 4,5 c_K + 2 \right] \quad (16)$$

Sind die Phasen einer Cermetkombination mit Durchdringungsstruktur porös, so kann man sie wieder mit Gl. 13 auf Porosität korrigieren. Allerdings ist diese Gleichung nur solange zur Porositätskorrektur zu verwenden, wie es sich um geschlossene Poren handelt. Für offene kontinuierliche Porosität ist Gl. 16 als Korrekturformel zu benutzen, wobei anstelle der Konzentration der keramischen Phase diejenige der Poren einzusetzen ist ($c_K = c_P$).

Mit den Gleichungen 2 bis 16 ist der Zusammenhang zwischen den Feldeigenschaften einer Cermetkombination und denjenigen ihrer Phasen sowie ihrem stereometrischen Gefügebau erfaßt. Will man zusätzlich die Temperaturabhängigkeit erfassen, so hat man lediglich die Feldeigenschaften der Phasen als Temperaturfunktionen in die Gleichungen einzuführen, also

$$\Phi_M = \Phi_M(T); \Phi_D = \Phi_D(T); \Phi_m = \Phi_m(T); \Phi_K = \Phi_K(T) \quad (17)$$

3. Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Werten bei konstanter Temperatur

3.1. Allgemeines

Die oben erörterten theoretischen Gleichungen sollen nun zur Berechnung von elektrischen Widerstandswerten für solche Cermetsysteme verwendet werden, für die experimentelle Vergleichswerte vorliegen. Dabei ist die Feldeigenschaft in den Gleichungen 2 bis 16 durch den Kehrwert des elektrischen Widerstandes gemäß Gl. 1 zu ersetzen. Zuerst behandelt werden Cermets mit Einlagerungsgefüge, und zwar einmal mit keramischer — dann mit metallischer Ma-

1 Die Exponenten der adäquaten Gleichungen 24 und 25 im Teil II dieser Arbeit [6] wurden dort versehentlich als Multiplikatoren gedruckt.

trix. Dann folgt der Vergleich experimenteller und berechneter Werte für Cermets mit Durchdringungsstruktur und schließlich für den gesamten Konzentrationsbereich.

3.2. Der spezifische elektrische Widerstand von Cermets mit Einlagerungsgefüge und keramischer Matrix

In Abb. 2 sind Meßwerte des spezifischen elektrischen Widerstandes von ZrO_2 -Mo- und UO_2 -Mo-Cermets mit Keramik-Matrix mit theoretischen Kurven verglichen.

Die Messungen an den ZrO_2 -Mo-Proben wurden bei erhöhter Temperatur (1373 K) durchgeführt [9, 29]. Da der Literatur genauere Stereometrieangaben nicht zu entnehmen waren, wurde die theoretische Kurve für sphärischen Mo-Dispergenten ($F_D = 0,33$; $\cos^2 \alpha_D = 0,33$) nach Gl. 12 errechnet, wobei diese die Form hat

$$\frac{\rho_c}{\rho_M} = (1 - c_D)^3 \quad (12a)$$

Die Meßwerte deuten an, daß diese Annahme dem realen Gefüge nicht vollständig entspricht.

Meßwerte des spezifischen elektrischen Widerstandes von UO_2 -Mo-Cermets mit UO_2 -Matrix, deren stereometrischer Gefügeaufbau bekannt war, wurden wie folgt im Rahmen dieser Arbeit ermittelt: Es wurden quaderförmige Modellproben der Cermetkombination Uran-dioxid-Molybdän pulver-technologisch hergestellt. Die UO_2 - und Mo-Pulver wurden gemischt und druckgesintert. So hergestellte Proben besitzen Gefüge, die die vorhin genannten Voraussetzungen für die Berechnung mit Gleichungen erfüllen: die Phasen sind gleichmäßig verteilt (makroskopisches Kontinuum), in sich isotrop und zeigen keine Wechselwirkung miteinander. Tab. 2 enthält die Spezifikation der fertigen Proben.

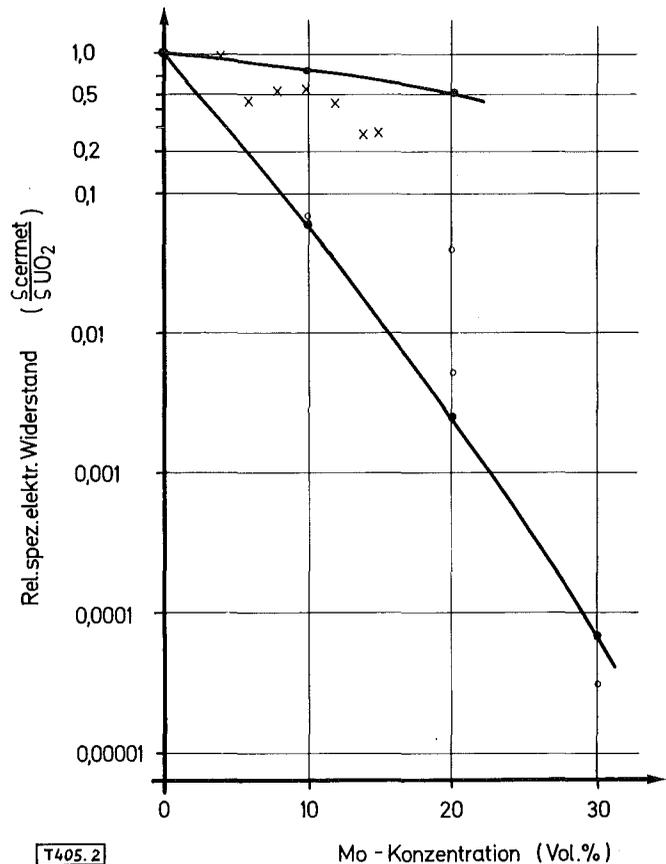
Die metallische Phase hatte Plättchenform und war bezüglich der Orientierung statistisch in die UO_2 -Matrixphase eingelagert. Mit dem gemessenen Achsenverhältnis (s. Tab. 2) wurde nach Abb. 1 der entsprechende Formfaktor (Tab. 2) bestimmt. Mit ihm errechnet sich bei statistischer Orientierung die theoretische Kurve in Abb. 2, wobei Gl. 12 die Form hat

$$\frac{\rho_c}{\rho_M} = (1 - c_D)^{27} \quad (12b)$$

Die eingetragenen *normierten* Meßwerte ergeben sich, indem man die in Tab. 2 angegebenen Cermetwiderstände durch den Widerstand des reinen Urandioxides dividiert.

Tab. 2. Spezifikation und gemessene spez. elektr. Widerstände von Modellproben mit UO_2 -Matrix und eingelagerter Mo-Phase.

UO_2 -Matrix-Phase (Vol. %)	dispergierte Mo-Phase (Vol. %)	Dichte (% TD)	Stereometriefaktoren der dispergierten Phase Form ($F_D \sqrt{\frac{z}{y}}$)	Orientierung ($\cos^2 \alpha_D$)	spez. elektr. Widerstand Meßwerte (Ω cm)
100	0	98			$2 \cdot 10^3$
90	10	99	Plättchen	statistisch	$1,4 \cdot 10^2$
80	20	98	$(2,5 \cdot 10^{-2}/0,033)$	(0,33)	$1,0 \cdot 10^1$ $8,0 \cdot 10^1$
70	30	98			$6,0 \cdot 10^{-2}$



T405.2

Abb. 2. Relativer spezifischer elektrischer Widerstand von ZrO_2 -Mo- und UO_2 -Mo-Cermets mit Keramikmatrix

ZrO_2 -Mo (1373 K) [9] × berechnete Kurven: —●—
 UO_2 -Mo (Mo-Plättchen) ○

Fig. 2. Relative electrical resistivity of ZrO_2 -Mo- and UO_2 -Mo-cermets with a ceramic matrix

ZrO_2 -Mo (1373 K) [9] × calculated curves: —●—
 UO_2 -Mo (Mo-platelets) ○

3.3. Der spezifische elektrische Widerstand von Cermets mit Einlagerungsgefüge und metallischer Matrix

In Abb. 3 sind die gemessenen und normierten spezifischen elektrischen Widerstände verschiedenster UO_2 -Cermets eingetragen. In den Gefügen dieser Cermets bildete auch bei sehr geringen Metallkonzentrationen die metallische Phase ein Kontinuum (idealisierte Gefüge [17]). Rechnerisch wurde der Cermetwiderstand stets auf den Matrixwiderstand bezogen, weswegen in Abb. 3 der relative spezifische elektrische Widerstand verwendet wird. Die berechnete bezogene Kurve ergibt sich nach Gl. 13 für sphärische Gestalt der dispergierten UO_2 -Phase ($F_D = 0,33$; $\cos^2 \alpha_D = 0,33$):

Tab. 2. Specification and measured electrical resistivity of model-standard specimens of UO_2 -Mo-cermets with a UO_2 matrix.

$$\frac{\rho_c}{\rho_M} = (1 - c_D)^{-\frac{3}{2}} \quad (13a)$$

Sie gibt die Tendenz der Meßwerte richtig wieder. Erwartungsgemäß weichen einige von ihnen von der Kurve ab. In diesen Fällen war der stereometrische Aufbau anders als derjenige, der für die berechnete Kurve gilt.

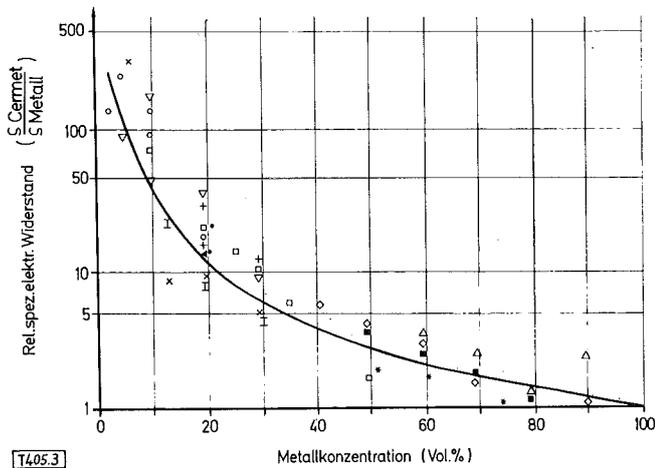


Abb. 3. Relativer spezifischer elektrischer Widerstand von UO_2 -Cermets mit Metallmatrix

UO_2 -Cr	▲ [10, 11]	I [12]	△ [diese Arbeit]
UO_2 -Cu	■ [13]		
UO_2 -Mo	+ [11]	× [12]	▽ [14, 15]
UO_2 -Nb	● [10, 11]		
UO_2 -Stahl	□ [10, 11, 16]		
UO_2 -W	○ [14]	◇ [diese Arbeit]	

berechnete Kurve: —

Fig. 3. Relative electrical resistivity of UO_2 -Cermets with a metallic matrix

UO_2 -Cr	▲ [10, 11]	I [12]	△ [this publication]
UO_2 -Cu	■ [13]		
UO_2 -Mo	+ [11]	× [12]	▽ [14, 15]
UO_2 -Nb	● [10, 11]		
UO_2 -Stahl	□ [10, 11, 16]		
UO_2 -W	○ [14]	◇ [this publication]	

calculated curve: —

Dies gilt auch für eine Reihe von nichtnuklearen Oxidcermets. Die Meßwerte ihres relativen spezifischen elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Konzentration sind in Abb. 4 zusammengestellt. Da der Literatur Angaben über den stereometrischen Gefügebau nicht zu entnehmen waren, wurde die Kurve wieder für sphärische Dispergenten nach Gl. 13a berechnet. Wie der Vergleich zwischen Kurve und Meßwerten zeigt, trifft diese Annahme für mehrere Meßwerte — insbesondere im mittleren Konzentrationsbereich — nicht mehr zu. Da Gefügeinformationen fehlen, konnte auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß in diesem mittleren Konzentrationsbereich bereits Durchdringungsstruktur vorlag. Durch Variation der stereometrischen Faktoren in Gl. 13 bzw. die Anwendung von Gl. 16 für den mittleren Konzentrationsbereich ließe sich jene Kurve ermitteln, die den Meßwerten am besten entspricht. Da der Rückschluß auf das tatsächliche Gefüge jedoch nicht überprüfbar ist, soll hier der gegebene Vergleich mit der Kurve für sphärische Dispergenten (Gl. 13a) genügen.

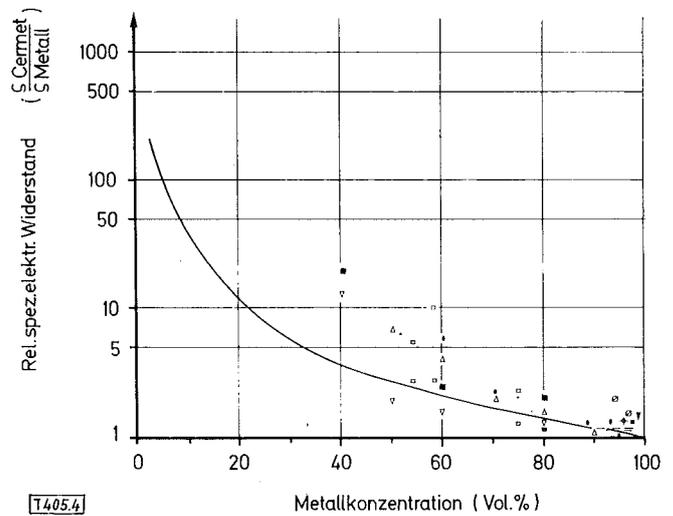


Abb. 4. Relativer elektrischer Widerstand von Oxidcermets mit Metallmatrix

Al_2O_3 -Ag	+ [18]	Al_2O_3 -Al	— [19]
Al_2O_3 -Au	× [20]	Al_2O_3 -Cr	△ [21]
Al_2O_3 -Fe	□ [21]	Al_2O_3 -Fe	* [23]
Al_2O_3 -Ni ₃ Al ₂	● [24]	Al_2O_3 -Pt	■ [20]
CdO-Ag	○ [25, 26]	ThO ₂ -Au	+ [20]
ThO ₂ -Pt	▼ [20]	ZrO ₂ -Mo	◇ [9]

Fig. 4. Relative electrical resistivity of oxide cermets with metal matrix

Al_2O_3 -Ag	+ [18]	Al_2O_3 -Al	— [19]
Al_2O_3 -Au	× [20]	Al_2O_3 -Cr	△ [21]
Al_2O_3 -Fe	□ [21]	Al_2O_3 -Fe	* [23]
Al_2O_3 -Ni ₃ Al ₂	● [24]	Al_2O_3 -Pt	■ [20]
CdO-Ag	○ [25, 26]	ThO ₂ -Au	+ [20]
ThO ₂ -Pt	▼ [20]	ZrO ₂ -Mo	◇ [9]

Zur Durchführung eines genaueren Vergleiches über den Einfluß der Form als stereometrischer Faktor wurden wieder Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Es wurden Modellproben hergestellt, diesmal mit Metallmatrix und keramischen Dispergenten verschiedener Form, und ihr elektrischer Widerstand wurde gemessen (Tab. 3). Der Formfaktor wurde wieder gemäß dem gemessenen Achsenverhältnis der UO_2 -Plättchen (Tab. 3) nach Abb. 1 bestimmt.

Da sich die Widerstände der Phasen wieder um mehr als 3 Größenordnungen unterscheiden, kommt zur Berechnung bei sphärischer Form der dispergierten UO_2 -Teilchen die Gleichung 13a in Frage. Für Mo-Matrix mit dispergierten UO_2 -Plättchen nach Tab. 3 gilt die Gleichung

$$\frac{\rho_c}{\rho_M} = (1 - c_D)^{-2,1} \quad (13b)$$

Die berechneten Kurven sind in Abb. 5 eingezeichnet. Hinsichtlich der eingetragenen Meßwerte ergab sich hier gegenüber den Proben mit UO_2 -Matrix (Tab. 2, Abb. 2), die alle etwa gleiche Dichte hatten, eine Besonderheit: Will man die Meßwerte in Tab. 3 normieren, so muß man auf den tatsächlichen Matrixwiderstand beziehen. Dieser unterscheidet sich bei den verschiedenen Cermetmodellproben von demjenigen der reinen Molybdänprobe, weil letztere nicht porös war, während die Cermetproben unterschiedliche Porosität besitzen (Tab. 3). Nach mikroskopischen Gefügebildern war diese Porosität vollständig in der Matrix konzentriert. Der für die Normierung der Meßwerte zu verwendende Mo-Matrixwiderstand (ρ_{MP}) mußte daher erst errechnet

Tab. 3. Spezifikation und gemessener spezifischer elektrischer Widerstand von UO₂-Mo-Modellcermets (Mo-Matrix).

Mo-Matrix-Phase (Vol. %)	dispergierte UO ₂ -Phase (Vol. %)	Dichte (% TD)	Stereometriefaktoren der dispergierten Phase Form (F _D /z/y)	Orientierung (cos ² α _D)	spez. elektrischer Widerstand Meßwerte (Ω cm)	Streuung (%)
100		100			6,3 · 10 ⁻⁶	
90	10	84	Kugel	statistisch	5,3 · 10 ⁻⁶	~ ±10
80	20	86	(0,33/1)	(0,33)	6,1 · 10 ⁻⁶	~ ±15
70	30	90			8,8 · 10 ⁻⁶	~ ± 5
90	10	94	Plättchen	statistisch	6,7 · 10 ⁻⁶	~ ±15
80	20	90	(0,125/0,2)	(0,33)	8,4 · 10 ⁻⁶	~ ±12

Tab. 3. Specification and measured electrical resistivity of UO₂-Mo-model cermets (Mo-matrix).

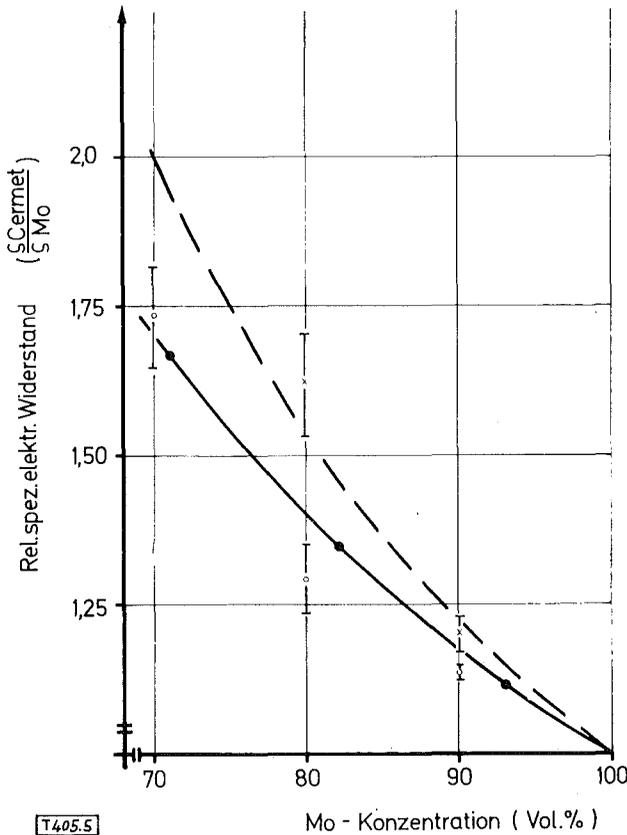


Abb. 5. Relativer spezifischer elektrischer Widerstand von UO₂-Mo-Cermets mit Mo-Matrix

UO₂-Plättchen: Meßwert × berechnete Kurve: - - - -
 UO₂-Kugeln: Meßwert ○ berechnete Kurve: -●-●-

Fig. 5. Relative electrical resistivity of UO₂-Mo-cermets with a Mo-matrix

UO₂ platelets: measured value × calculated curve: - - - -
 UO₂ spheres: measured value ○ calculated curve: -●-●-

werden, da es sich um poröses Molybdän handelte. Diese Porositätskorrektur soll am Beispiel der Modellprobe mit Mo-Matrix und dispergierten UO₂-Kugeln (10 Vol.-%) erläutert werden. Nimmt man sphärische Gestalt der Poren an, so ist nach Gleichung 13

$$\rho_{MP} = \rho_{M100} (1-P)^{-1,5} \quad (13c)$$

Die Gesamtporosität in der Probe betrug 16 %. Bezogen auf die Mo-Matrix, die nur 90 Vol.-% ausmachte, ergibt sich

$$P (\cdot 100) = \frac{100-16}{90} = 17,8 \%$$

Mit dem spezifischen elektrischen Widerstand von dichtem Molybdän ($\rho_{M100} = 6,3 \cdot 10^{-6}$, Tab. 3) ergibt sich nach Gl. 13c

$$\rho_{MP} = 6,3 \cdot 10^{-6} (1-0,178)^{-1,5} = 4,67 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$$

Mit dem gemessenen spezifischen elektrischen Widerstand für diese Modellprobe ($\rho_C = 5,3 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$, Tab. 3) ist

$$\frac{\rho_C}{\rho_M} = \frac{5,3 \cdot 10^{-6}}{4,67 \cdot 10^{-6}} = 1,13$$

Bei einer Matrixkonzentration von 90 Vol.-% Mo haben UO₂-Cermets mit dispergierten UO₂-Kugeln demnach einen relativen spez. elektr. Widerstand von 1,13. Dieser Wert ist in Abb. 5 eingetragen. Die anderen Meßwerte der Abb. 5 für UO₂-Mo-Cermets mit Metallmatrix wurden in gleicher Weise auf Porosität korrigiert. In Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liegt die berechnete Kurve des elektrischen Widerstandes bei plättchenförmigem UO₂-Dispergenten höher als bei eingelagerten UO₂-Kugeln.

In einem anderen Fall von Oxid-Cermets konnte der stereometrische Gefügebau aus Gefügebildern rekonstruiert werden, die in der Literatur gegeben waren [27]. Es handelt sich um Cu₂O-Cu-Cermets. Kupfer und Kupfer-I-Oxid bilden ein eutektisches System, das bei Raumtemperatur metastabil ist. Seine Phasen verhalten sich isotrop und sind — insbesondere bei eutektischer Zusammensetzung (5,1 Vol.-% Cu₂O) — im Gefüge homogen verteilt. Sie erfüllen damit die vorn erwähnten Voraussetzungen für theoretisch behandelbare Gefüge. Von solchen Cu₂O-Cu-Cermets eutektischer Zusammensetzung wurden Proben sowohl mit aus der Schmelze gerichtet erstarrtem Gefüge als auch orientierungslos erstarrtem Gefüge hergestellt und ihre spezifischen elektrischen Widerstände gemessen. Abb. 6 zeigt Gefügebilder eines Quer- und Längsschnittes durch die gerichtet erstarrten Proben. Solche Bilder wurden stereometrisch gemäß dem an anderer Stelle gegebenen Schema ausgewertet [4, 7]. Die notwendigen Meß- und Rechenschritte zur Ermittlung der stereometrischen Faktoren vereinfachen sich im vorliegenden Fall dabei insofern, als der technologische Prozeß bekannt ist. So haben alle Proben eutektische Zusammensetzung, d. h. das Konzentrationsverhältnis ihrer Phasen ist bekannt (5,1 Vol.-% Cu₂O). Im Falle der orientierungslos erstarrten Schmelze haben die dispergierten Cu₂O-Partikeln sphärische Gestalt (F=0,33; cos²α=0,33), im Falle des gerichtet erstarrten Eutektikums dagegen sind sie nadelförmig; letzteres bedeutet, daß Einlagerungsstruktur mit ausschließlich gestreckten rotationsellipsoiden Dispergententeilchen angenommen werden darf. Damit entfallen alle stereometrischen

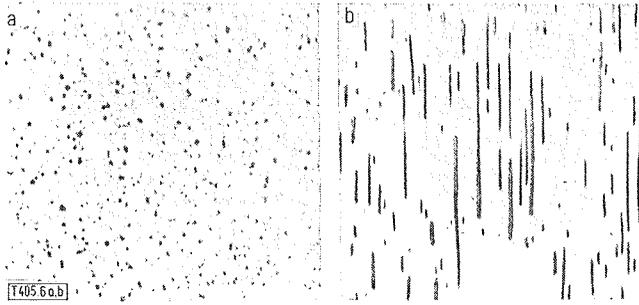


Abb. 6. Cu_2O -Cu-Eutektikum [27] — Gefüge quer (a) und in Richtung (b) des elektrischen Feldes.
 Fig. 6. Cu_2O -Cu-eutectic [27] — microstructure perpendicular (a) and parallel (b) to the electrical field direction.

Schritte zur Bestimmung von abgeplatteten rotationsellipsoiden Teilchen. Schließlich sind bei den Proben, deren Erstarrung „gerichtet“ erfolgte, alle dispergierten Cu_2O -Teilchen orientiert. Der spezifische elektrische Widerstand wurde in Orientierungsrichtung gemessen. Daher ist der Orientierungsfaktor bekannt ($\cos^2 \alpha_D = 1$). Folgende Meß- und Rechenschritte wurden durchgeführt:

1. Messung der großen und kleinen Achsen und Errechnung ihrer Achsenverhältnisse für die gerichtet erstarrten Gefüge (Meßwerte am vergrößerten Bild, Anzahl der Messungen = 146).

$$\begin{array}{lll}
 a_1' = 2,5 \text{ mm} & b_1' = 0,5 \text{ mm} & \frac{a_1'}{b_1'} = 5 \\
 a_2' = 6,3 \text{ mm} & b_2' = 0,2 \text{ mm} & \frac{a_2'}{b_2'} = 31,5 \\
 a_3' = 0,7 \text{ mm} & b_3' = 0,2 \text{ mm} & \frac{a_3'}{b_3'} = 3,5 \\
 \vdots & \vdots & \vdots \\
 a_{146}' = 0,5 \text{ mm} & b_{146}' = 0,4 \text{ mm} & \frac{a_{146}'}{b_{146}'} = 1,25
 \end{array}$$

2. Bestimmung des räumlichen Achsenverhältnisses

$$\frac{a}{b} = \frac{Z}{Y} = 4,2.$$

3. Bestimmung des Formfaktors zum Achsenverhältnis

$$\left(\frac{Z}{Y}\right) \text{ nach Abb. 1: } F_D = 0,484.$$

Mit diesen Stereometriefaktoren zur Konzentration, Form und Orientierung und dem bekannten spezifischen elektrischen Widerstand der Matrixphase (Cu, s. Tab. 4) lassen sich nach Gl. 13 die spezifischen elektrischen Widerstände der Cu_2O -Cu-Cermets berechnen.

Für orientierungslos erstarrtes Gefüge gilt

$$\rho_C = 1,723 \cdot 10^{-6} \cdot 0,949^{-3/2}$$

Tab. 4. Zusammensetzung, Stereometriefaktoren und spezifische elektrische Widerstände von Cu_2O -Cu-Cermets.

Zusammensetzung (Vol. %)		Stereometriefaktoren		spez. elektr. Widerstand	
Cu-Matrix	Cu_2O -Dispergent	Formfaktor (F)	Orientierungsfaktor ($\cos^2 \alpha$)	gemessen	berechnet
100				1,723	
94,9	5,1	0,33	0,33	1,825	1,861
94,9	5,1	0,484	1	1,782	1,818

und für gerichtet erstarrtes Gefüge gilt

$$\rho_C = 1,723 \cdot 10^{-6} \cdot 0,949^{-1/0,928}$$

In den letzten beiden Spalten der Tab. 4 sind die theoretischen Werte mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Die bisher durchgeführten Vergleiche zwischen experimentellen und theoretischen Werten betrafen Oxid-Cermets. Die Abb. 7 und 8 zeigen solche Vergleiche für WC-Co- und WC-Ag-Cermets. Wegen der bekannten Benetzungsverhältnisse in diesen Kombinationen wurde Metallmatrix angenommen. Mangels weitergehender Angaben zum stereometrischen Gefügebau [25, 28] wurden die theoretischen

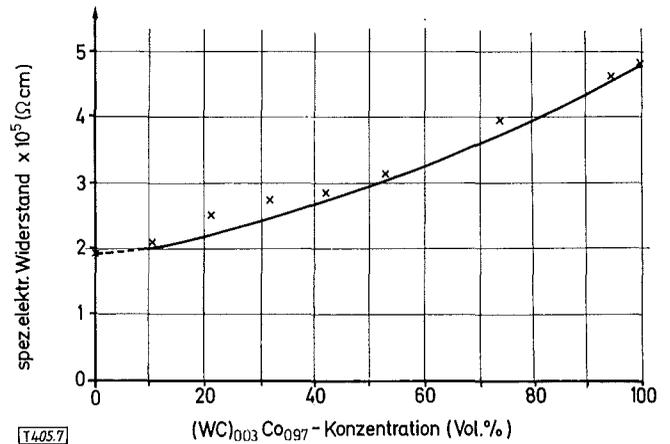


Abb. 7. Spezifischer elektrischer Widerstand von WC-, Co“-Hartmetallen bei 308 K

Meßwerte [28] × berechnete Kurve: —

Fig. 7. Electrical resistivity of WC-“Co“-hard metals at 308 K measured values [28] × calculated curve: —

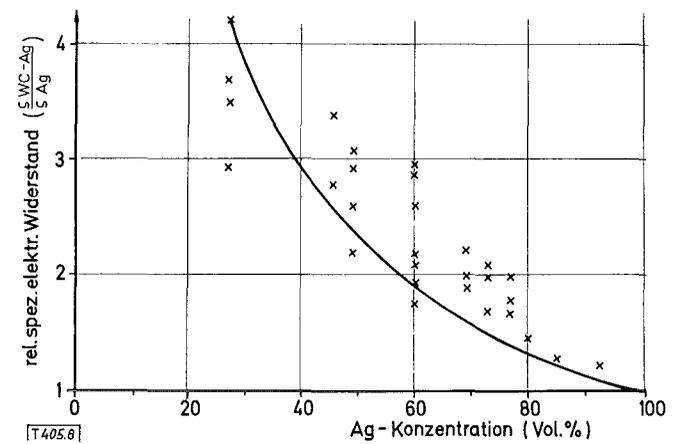


Abb. 8. Relativer spezifischer elektrischer Widerstand von WC-Ag-Cermets bei Raumtemperatur

Meßwerte [25] × berechnete Kurve: —

Fig. 8. Relative electrical resistivity of WC-Ag-cermets at room temperature measured values [25] × calculated curve: —

Tab. 4. Chemical composition, stereometric factors and electrical resistivities of Cu_2O -Cu-cermets.

Kurven für annähernd sphärischen WC-Dispergenten berechnet. Da die Phasen sich in ihren Widerständen nicht um mindestens drei Größenordnungen unterscheiden ($\frac{\rho_M}{\rho_D} < 10^3$), konnte Gl. 13 nicht verwendet werden. Stattdessen war mit Gl. 8 zu rechnen ($WC = 1,9 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$; $Co_{0,97}(WC)_{0,03} = 4,7 \cdot 10^{-7} \Omega \text{ cm}$; $Ag = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$). Bei WC-,Co“-Hartmetall ist für die Matrixphase jener Widerstand einzusetzen, den der Co-Mischkristall im Gleichgewicht mit Wolframkarbid hat ($Co_{0,97}(WC)_{0,03}$). Die Verwendung des spezifischen elektrischen Widerstandes von reinem Kobaltmetall würde zu keiner guten Übereinstimmung zwischen der berechneten Kurve und den Meßwerten führen.

Meßwerte über andere Hartmetalle sind in Tab. 5 zusammengefaßt [29]. Wegen ihrer ungenauen Angabe und mangels jeglicher stereometrischer Gefügedaten konnten theoretische Werte lediglich rechnerisch abgeschätzt werden. Auch hier wurde nach Gl. 8 mit der Annahme metallischer Matrix und sphärischer Karbideinlagerungen gerechnet.

3.4. Der spezifische elektrische Widerstand von Cermets mit Durchdringungsgefüge

Die bisher verglichenen Meß- und Rechenwerte betrafen Cermets, deren Gefüge Einlagerungsstruktur aufwies. Der nachfolgende Vergleich in Tab. 6 bezieht sich auf solche Gefüge, bei denen nachweislich Durchdringungsstruktur vorlag.

Die Messungen an Al_2O_3 -Ag-Cermets wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die Proben (12 Stück) waren im Tränkverfahren hergestellt worden. Der angegebene Meßwert ist der Mittelwert aus je einer Messung an jeder Probe. In Abb. 9 ist das Gefüge einer solchen Probe mit Durchdringungsstruktur wiedergegeben.

Die Meßwerte für Al_2O_3 -W²⁾ und UO_2 -Mo-Cermets entstammen der Literatur [8, 30]. Porositätskorrekturen wur-

2 Sie sind in der Literatur — vermutlich durch einen Übertragungsfehler — um eine 10er-Potenz höher angegeben.

Tab. 5. Spezifischer elektrischer Widerstand von titanhaltigen Hartmetallen bei Raumtemperatur [29].

Hartmetall	Dispergent (Vol. %)	Matrix (Vol. %)	spez. elektr. Widerstand ($\Omega \text{ cm}$)	
			gemessen	berechnet
$Ti_{0,5}Nb_{0,5}C-Nb$	$Ti_{0,5}Nb_{0,5}C$	Nb		
	100	0	$\sim 2,2 \cdot 10^{-4}$	
	44 0	56 100	$\sim 1,2 \cdot 10^{-4}$ $1,6 \cdot 10^{-5}$	$\sim 6,4 \cdot 10^{-5}$
$Ti_{0,5}Ta_{0,5}C-Ta$	$Ti_{0,5}Ta_{0,5}C$	Ta		
	100	0	$\sim 2,0 \cdot 10^{-4}$	
	54 0	46 100	$\sim 1,05 \cdot 10^{-4}$ $1,47 \cdot 10^{-5}$	$\sim 5,5 \cdot 10^{-5}$
$Ti_{0,75}Mo_{0,25}C-Mo$	$Ti_{0,75}Mo_{0,25}C$	Mo		
	100	0	$\sim 1,45 \cdot 10^{-4}$	
	71	29	$\sim 9,0 \cdot 10^{-5}$	$\sim 5,8 \cdot 10^{-5}$
	38 0	62 100	$\sim 4,0 \cdot 10^{-5}$ $\sim 1,45 \cdot 10^{-5}$	$\sim 2,7 \cdot 10^{-5}$
$Ti_{0,75}W_{0,25}C-W$	$Ti_{0,75}W_{0,25}C$	W		
	100	0	$\sim 1,35 \cdot 10^{-4}$	
	46	54	$\sim 8 \cdot 10^{-5}$	$\sim 3,2 \cdot 10^{-5}$
	18 0	82 100	$\sim 3,5 \cdot 10^{-5}$ $\sim 1,35 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1,9 \cdot 10^{-5}$

den, wie vorn erläutert, durchgeführt. Sämtliche theoretischen Werte wurden nach Gl. 16 für Durchdringungsstruktur berechnet, die für Cermets bei großen Unterschieden der Phasenwiderstände gilt. Die Verwendung dieser Gleichung bietet gegenüber den anderen Gleichungen für Durchdringungsstruktur (Gl. 14, 15) die Möglichkeit zur Normierung. Man kann den relativen spezifischen elektrischen Widerstand

der Cermets, z. B. bezogen auf die Metallphase ($\frac{\Phi_c}{\Phi_m}$) darstellen. Das gleiche läßt sich für Einlagerungsstruktur mit Metallmatrix nach Gl. 13 machen (s. z. B. auch Abb. 3, 4, 5). Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Konzentrationsbereiche für Einlagerungs- und Durchdringungsgefüge unterschiedlicher Cermetkombinationen in einem Schaubild dar-

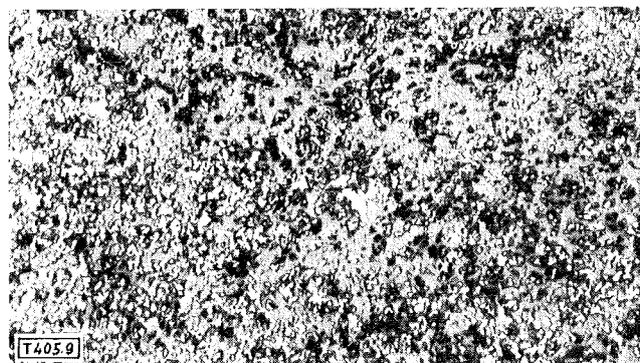


Abb. 9. Al_2O_3 -Ag-Cermetgefüge (Durchdringungsstruktur), 200fach.
Fig. 9. Microstructure of Al_2O_3 -Ag-cermets (interconnecting phases) 200 \times .

zustellen. Dies ist in Abb. 10 geschehen. Neben den experimentellen Werten für die Al_2O_3 -W- und UO_2 -Mo-Cermets sind auch diejenigen aus Tab. 6 und solche der gleichen Cermetkombinationen für Einlagerungsgefüge nach Literaturangaben eingetragen [8, 9]. Die beiden theoretischen Kurven wurden durch die gestrichelte Linie in jenem Konzentrationsbereich verbunden, in dem sich der Übergang von der Durchdringungs- zur Einlagerungsstruktur im Gefüge vollziehen muß. In diesem Übergangsbereich liegt weder vollständige Durchdringungs- noch vollständige Einlage-

Tab. 5. Electrical resistivity of Ti-containing hard metals at room temperature [29].

Tab. 6. Gemessene und berechnete spezifische elektrische Widerstände von Cermets mit Durchdringungsstruktur.

Cermetkombination		Spezifischer elektrischer Widerstand (Ω cm)					
Keramik (Vol %)	Metall (Vol. %)	gemessen			berechnet		
Al ₂ O ₃		Raumtemperatur					
82	Ag	3,0 · 10 ⁻⁵			3,2 · 10 ⁻⁵		
0	100	1,5 · 10 ⁻⁶					
Al ₂ O ₃		Temp. 1173 K	1273 K	1373 K	1173 K	1273 K	1373 K
87,5	W	12,4 · 10 ⁻⁴	13,2 · 10 ⁻⁴	15,1 · 10 ⁻⁴	10 · 10 ⁻⁴	11 · 10 ⁻⁴	11,4 · 10 ⁻⁴
86,5		11,9 · 10 ⁻⁴	12,9 · 10 ⁻⁴	13,5 · 10 ⁻⁴	8,8 · 10 ⁻⁴	9,6 · 10 ⁻⁴	11 · 10 ⁻⁴
78		3 · 10 ⁻⁴	3,2 · 10 ⁻⁴	3,4 · 10 ⁻⁴	4,5 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁴	5,5 · 10 ⁻⁴
69,5		0,46 · 10 ⁻⁴	0,49 · 10 ⁻⁴	0,54 · 10 ⁻⁴	3,1 · 10 ⁻⁴	3,1 · 10 ⁻⁴	3,6 · 10 ⁻⁴
66,4		0,39 · 10 ⁻⁴	0,42 · 10 ⁻⁴	0,48 · 10 ⁻⁴	2,4 · 10 ⁻⁴	46 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴
0	100	0,41 · 10 ⁻⁴	0,39 · 10 ⁻⁴	0,36 · 10 ⁻⁴			
UO ₂		Raumtemperatur					
70	Mo	47 · 10 ⁻⁵			10 · 10 ⁻⁵		
50		3,9 · 10 ⁻⁵			3,6 · 10 ⁻⁵		
40		2,96 · 10 ⁻⁵			2,35 · 10 ⁻⁵		
	100	0,8 · 10 ⁻⁵					

Tab. 6. Measured and calculated electrical resistivities of cermets with interconnecting phases ("penetration microstructure").

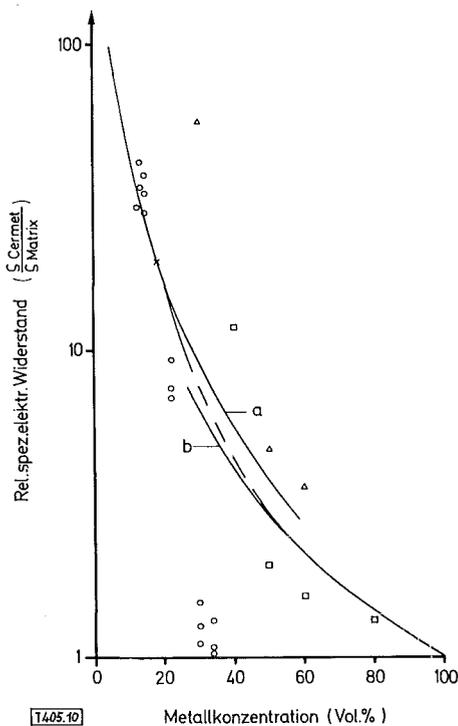


Abb. 10. Relativer elektrischer Widerstand von Oxidcermets mit Durchdringungs- und Einlagerungsgefüge — normiert auf den Widerstand der Metallphase

Al₂O₃-Ag × [diese Arbeit] berechnete Kurven: —
 Al₂O₃-W ○ [30] Durchdringungsstruktur (a)
 UO₂-Mo △ [8] und Einlagerungsstruktur (b)
 ZrO₂-Mo □ [9] — — — Übergangsbereich

Fig. 10. Relativ electrical resistivity of oxide cermets with penetration microstructure as well as matrix microstructure — normalized to the resistivity of the metallic phase

Al₂O₃-Ag × [this publication] calculated curves —
 Al₂O₃-W ○ [30] penetration microstructure (a)
 UO₂-Mo △ [8] matrix microstructure (b)
 ZrO₂-Mo □ [9] — — — transitional region

ungsstruktur vor, sondern vielmehr eine variable Mischung beider. Seine genaue Lage und Ausdehnung hängt von den stereometrischen Faktoren der Gefüge ab und kann von der eingezeichneten Kurve verschieden sein. Wegen der nicht „reinen“ stereometrischen Struktur sind in diesem Bereich die stärksten Meßwertstreuungen zu erwarten. Pro-

ben, die stereometrisch in den Übergangsbereich fallen, weisen im allgemeinen technologisch und meßtechnisch geringere Reproduzierbarkeit auf.

Mit der in Abb. 10 vorgenommenen Verbindung von Einlagerungsstruktur mit Metallmatrix und Durchdringungsstruktur wurde die Betrachtung der Stereometriefunktion des elektrischen Widerstandes für den ganzen Konzentrationsbereich bereits eingeleitet, die jetzt folgen soll.

3.5. Der spezifische elektrische Widerstand von Cermets im gesamten Konzentrationsbereich ihrer Phasen

Die nachfolgenden Vergleiche experimenteller und berechneter Widerstände wurden mit solchen Cermets durchgeführt, für die Meßwerte über den gesamten Konzentrationsbereich vorlagen.

In den Abb. 11 . . . 15 sind Meßwerte des spezifischen elektrischen Widerstandes für oxidische Cermets über den ganzen Konzentrationsbereich mit theoretischen Kurven verglichen. Da sich die Phasenwiderstände bei allen diesen Kombinationen um mehr als drei Größenordnungen unterscheiden, wurden zur Berechnung der Kurven folgende Gleichungen verwendet:

für Einlagerungsstruktur mit keramischer Matrixphase Gleichung 12

für Durchdringungsstruktur Gleichung 16

für Einlagerungsstruktur mit metallischer Matrixphase Gleichung 13.

Die Übergänge, in denen Einlagerungs- und Durchdringungsstrukturbereiche kombiniert auftreten, verbinden als gestrichelte Linie die berechneten Kurventeile.

In Abb. 16 sind die gemessenen und berechneten Werte des spezifischen elektrischen Widerstandes einer Cermetkombination mit karbidischer Keramikphase zusammen mit dem zugehörigen Zustandsdiagramm wiedergegeben. Es handelt sich um das Fe₃C-Fe-Zustandsdiagramm, in das auch die wohl technisch bekannteste Kombination aus karbidischer und metallischer Phase fällt: der Stahl. Gemäß diesem eutektoiden Zustandsdiagramm liegen zwei zweiphasige Gefügebereiche vor: Zementit (Fe₃C) neben eutektischer Phase (Perlit, Ledeburit) und Perlit neben Ferrit (α -Fe). Da den

theoretischen Gleichungen die Kontinuumsprämisse zugrunde liegt, wurden die Rechnungen zum spezifischen elektrischen Widerstand für beide Gefügebereiche getrennt durchgeführt; d. h. es wurde einmal mit den Phasen Zementit (Fe_3C) und Eutektikum gerechnet, zum anderen Mal mit den Phasen „Perlit“ und Ferrit. Dies ist insofern erwähnenswert, als Perlit (bzw. Ledeburit) ja aus Ferrit und Zementit besteht. Würde man jedoch für die Fe_3C -Fe-Kombination allein Zementit und Ferrit als Phasen annehmen, so wäre die Voraussetzung der makroskopischen Gleichverteilung der

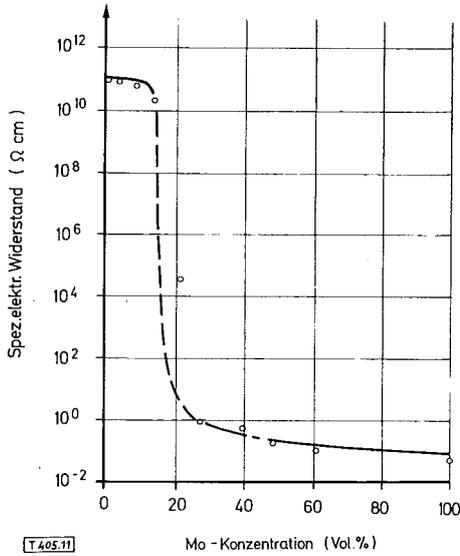


Abb. 11. Spezifischer elektrischer Widerstand von Al_2O_3 -Mo-Cermets bei Raumtemperatur

Meßwerte \circ [31] berechnete Kurve: ———

Fig. 11. Electrical resistivity of Al_2O_3 -Mo-cermets at room temperature

measured values \circ [31] calculated curve: ———

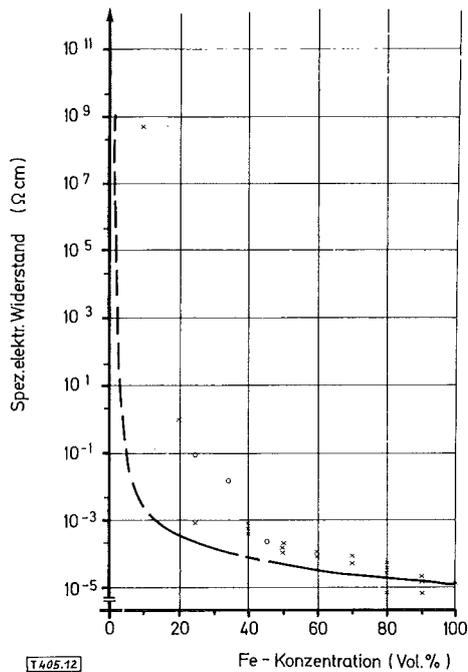


Abb. 12. Spezifischer elektrischer Widerstand von Al_2O_3 -Fe-Cermets bei Raumtemperatur

Meßwerte \times [9] \circ [22] berechnete Kurve: ———

Fig. 12. Electrical resistivity of Al_2O_3 -Fe-cermets at room temperature measured values \times [9] \circ [22] calculated curve: ———

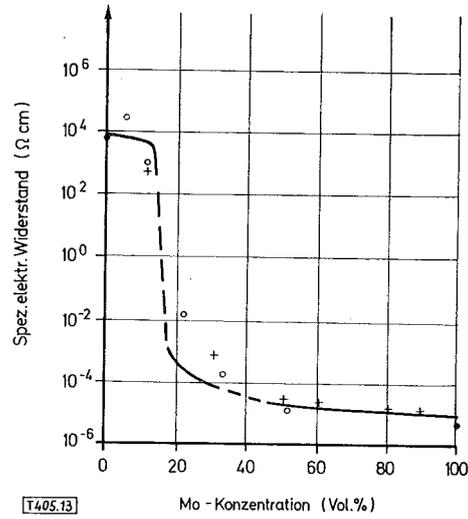


Abb. 13. Spezifischer elektrischer Widerstand von UO_2 -Mo-Cermets bei Raumtemperatur

Meßwerte $+$ [diese Arbeit] \circ [32] \bullet [33]
berechnete Kurve: ———

Fig. 13. Electrical resistivity of UO_2 -Mo-cermets measured values $+$ [this publication] \circ [32] \bullet [33]
calculated curve: ———

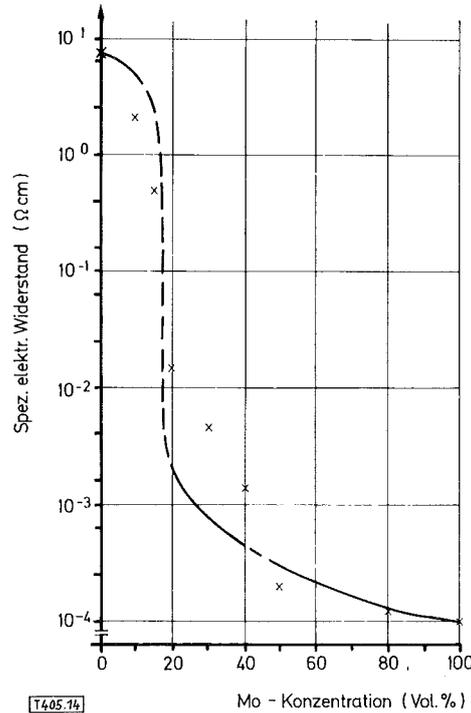


Abb. 14. Spezifischer elektrischer Widerstand von ZrO_2 -Mo-Cermets bei 1873 K

Meßwerte \times [9] berechnete Kurve: ———

Fig. 14. Electrical resistivity of ZrO_2 -Mo-cermets at 1873 K measured values \times [9] calculated curve: ———

Phasen im Gefüge (Kontinuum) nicht erfüllt. Zementit und Ferrit haben im Perlit eine spezifische, aber vom übrigen Gefüge sehr unterschiedliche Verteilung. Makroskopische Homogenität besitzen die Gefüge daher nur im Hinblick auf die Gefügebereiche Zementit-Perlit bzw. Perlit-Ferrit. — Die Rechnung für den Gefügebereich Zementit-Eutektikum, in dem das Eutektikum perlitisch und ledeburitisches sein kann, wurde vereinfacht: zwischen Perlit und Ledeburit wurde rechnerisch nicht unterschieden. Für die den Meß-

werten zugrundeliegenden Gefüge wurde angenommen, daß globularer Perlit vorlag. Da sich die Widerstände der

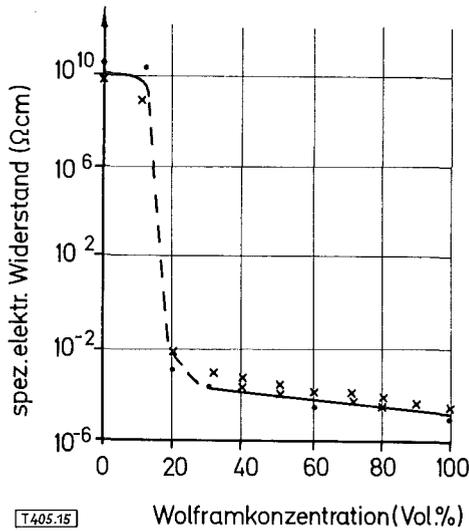


Abb. 15. Spezifischer elektrischer Widerstand von $\text{Ba}_{2,5-x}\text{Ca}_{0,5+x}\text{WO}_6$ -W-Cermets bei Raumtemperatur (85% TD)
 Meßwerte: $\times \bullet$ [32] berechnete Kurve: —

Fig. 15. Electrical resistivity of $\text{Ba}_{2,5-x}\text{Ca}_{0,5+x}\text{WO}_6$ -W-cermets at room temperature (85% TD)
 measured values $\times \bullet$ [39] calculated curve: —

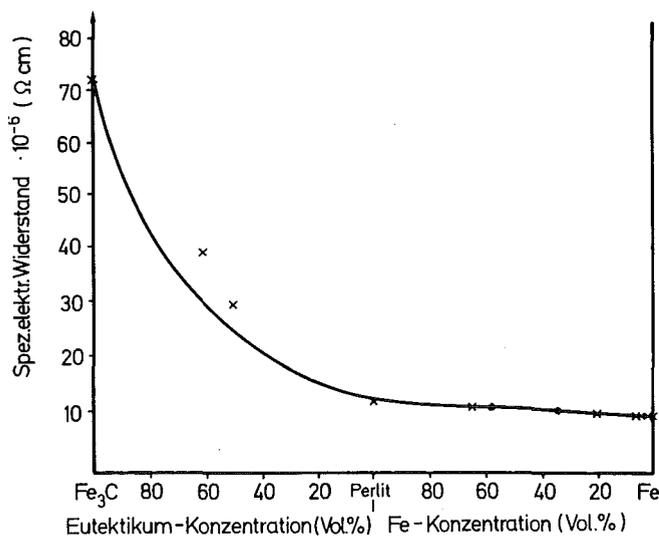
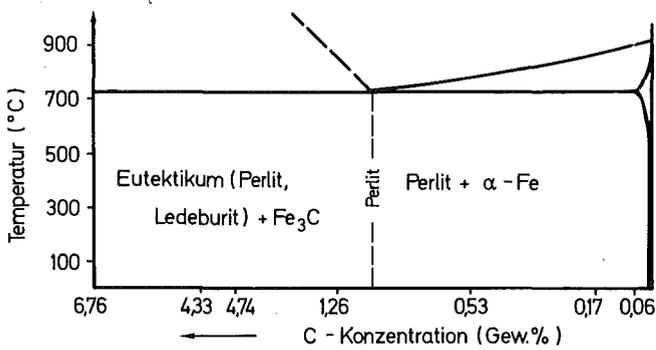


Abb. 16. Fe_3C -Fe-Zustandsdiagramm und spezifische elektrische Widerstände bei Raumtemperatur

Meßwerte $\times \bullet$ [34] berechnete Kurve: —

Fig. 16. Fe_3C -Fe phase diagram and electrical resistivities at room temperature
 measured values $\times \bullet$ [34] calculated curve: —

Phasen nicht um mehr als drei Größenordnungen unterscheiden, erfolgte die Berechnung der theoretischen Kurve nach Gl. 8 und 15. Im Bereich Perlit-Ferrit stimmen die Meßwerte mit der theoretischen Kurve besser überein als im Bereich Zementit-Perlit. Dies dürfte daran liegen, daß der Fe_3C -Phasenwiderstand sehr stark streut (Einzelwerte [34]; 24,7; 45; 70, 79,5; 140 $\mu\Omega\text{cm}$; Mittelwert: 71,85), im Gegensatz zu den Meßwerten für Perlit (12,94 $\mu\Omega\text{cm}$ [34]) und Ferrit (Einzelmeßwerte [34]; 9,71; 9,81; 9,92; Mittelwert: 9,81). Die Meßwerte im Fe_3C -Perlit-Bereich deuten an, daß der spezifische elektrische Widerstand von Zementit in Wirklichkeit wahrscheinlich höher liegt als der verwendete Mittelwert. Dies würde zur weiteren Annäherung zwischen den gemessenen Werten und der theoretischen Kurve für diesen Bereich führen. Ein weiterer Grund für die Streuung könnte darin liegen, daß das zweite Eutektikum (Ledeburit), welches bei höherer Temperatur im Fe_3C -Fe-Zustandsdiagramm auftritt, wie oben erwähnt, in der Rechnung nicht berücksichtigt wurde.

4. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten bei variabler Temperatur (Temperaturabhängigkeit der Stereometriefunktion des elektrischen Widerstandes von Cermets)

Es war bereits erwähnt worden, daß die Temperaturabhängigkeit der Feldeigenschaften von Cermets in den theoretischen Gleichungen dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Feldeigenschaften der Cermetphasen Temperaturfunktionen sind. Dies soll am Beispiel der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von drei Cermetkombinationen im folgenden erläutert werden.

Für UO_2 (70 Vol.-%)-Mo (30 Vol.-%)- und UO_2 (48 Vol.-%)-W (52 Vol.-%)-Cermets ist auch bei höheren Temperaturen ($\leq 1500 \text{ K}$) die Bedingung erfüllt, daß sich die spezifischen elektrischen Widerstände der beiden Phasen um mehr als drei Größenordnungen unterscheiden. Beide Kombinationen haben metallische Matrix und annähernd sphärische UO_2 -Einlagerungen [14]. Zur Berechnung ihrer spezifischen elektrischen Widerstände ist daher nach Gl. 13

$$\rho_C(T) = \rho_M(T)(1 - c_D)^{-3/2} \quad (13d)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Matrixphase ist linear [10], d. h.

$$\rho_M(T) = \rho_{M300}(1 + \alpha \Delta T) \quad (18)$$

$$\Delta T = T - 300 \text{ [K]}$$

Aus Gl. 13d und Gl. 18 folgt

$$\rho_C = \rho_{M300}(1 + \alpha \Delta T)(1 - c_D)^{-3/2} \quad (19)$$

Die Temperaturkoeffizienten des spezifischen elektrischen Widerstandes von Molybdän und Wolfram ergeben sich aus gemessenen Kurven [14] ($\alpha_{\text{Mo}} = 0,0045$; $\alpha_{\text{W}} = 0,0079$). Führt man diese und die bekannten UO_2 -Konzentrationen sowie die spezifischen elektrischen Widerstände der Matrixphasen bei Raumtemperatur in Gl. 19 ein, so ergibt sich als Temperaturfunktion des spezifischen elektrischen Widerstandes für UO_2 (70 Vol.-%)-Mo(30 Vol.-%)-Cermets

$$\rho_C = 3,8 \cdot 10^{-5}(1 + 0,0045 \Delta T) \quad (20)$$

Für UO_2 (48 Vol.-%)-W(52 Vol.-%)-Cermets ergibt sich in gleicher Weise

$$\rho_C = 1,5 \cdot 10^{-5} (1 + 0,0079 \Delta T) \quad (21)$$

Die mit diesen Gleichungen berechneten Kurven sind in Abb. 17 wiedergegeben und mit den verfügbaren Meßwerten verglichen.

Ebenfalls in Abb. 17 enthalten ist die berechnete Kurve der Temperaturabhängigkeit von WC (72 Vol.-%)-Co_{0,97}(WC)_{0,003} (18 Vol.-%)-Hartmetall. In diesem Fall unter-

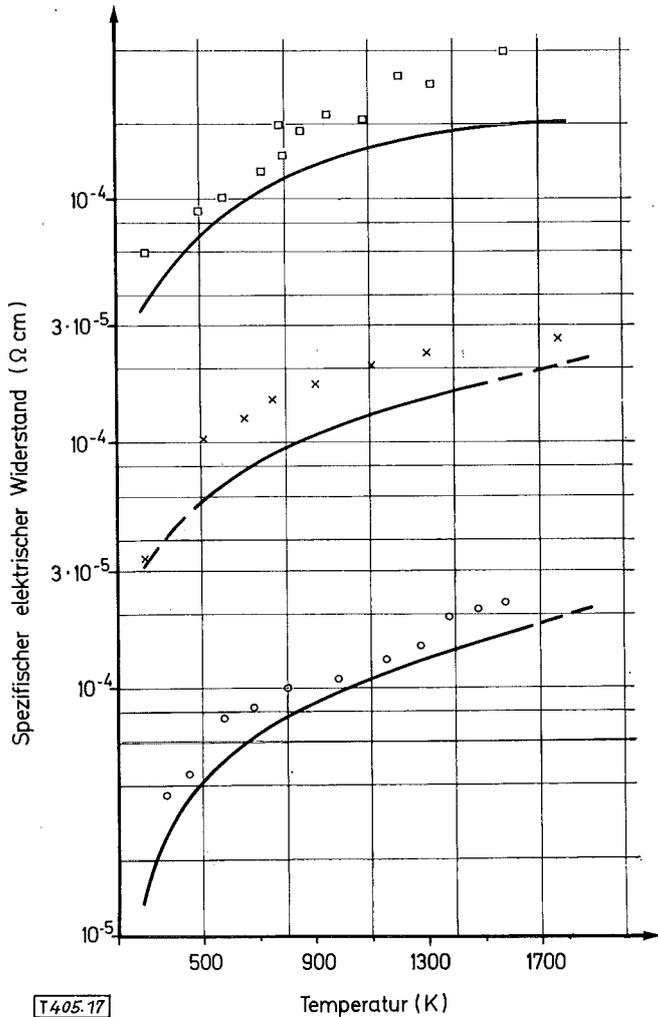


Abb. 17. Temperaturfunktionen des spezifischen elektrischen Widerstandes von Oxidcermeten und WC-,Co"-Hartmetallen

UO₂-Mo (70/30 Vol.-%) □ [14] berechnete Kurve: —
 UO₂-W (48:52 Vol.-%) ○ [14]
 WC-,Co" (72:18 Vol.-%) × [35]

Fig. 17. The temperature functions of the electrical resistivity of oxide cermets and WC-"Co"-hard metals

UO₂-Mo (70/30 Vol.-%) □ [14] calculated curve: —
 UO₂-W (48:52 Vol.-%) ○ [14]
 WC-"Co" (72:18 Vol.-%) × [35]

scheiden sich die Widerstände der beiden Phasen nicht um drei Größenordnungen. Bei Annahme annähernd sphärischer WC-Partikeln und Co_{0,97}(WC)_{0,003}-Matrix ist daher Gl. 8 für die Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes der WC-,Co"-Kombination zu verwenden. Die Temperaturfunktion von Wolframkarbid ist wieder linear [28, 37] und läßt sich durch die Funktion darstellen

$$\rho_{WC}(T) = 1,87 \cdot 10^{-5} (1 + 0,005 \Delta T) \quad (22)$$

Dagegen ist die Temperaturfunktion der Co_{0,97}(WC)_{0,003}-Phase nicht bekannt. Sie kann aber aus

der Temperaturfunktion von Kobalt berechnet werden, da nach der Mathiessenschen Regel Mischkristalle mit geringem Anteil an gelösten Atomen einen bei allen Temperaturen konstanten erhöhten Widerstand haben [36]. Demnach ist

$$\rho_{,Co}(T) = \rho_{Co}(T) + \Delta \rho \quad (23)$$

Der Restwiderstand bei Raumtemperatur ist bekannt und temperaturunabhängig ($\Delta \rho = 4 \cdot 10^{-5}$ [28, 33]). Ebenfalls bekannt ist der spezifische elektrische Widerstand von Kobalt in Abhängigkeit von der Temperatur. Er ist allerdings nicht linear und muß daher für jede in der Rechnung verwendete Temperatur aus der Meßkurve entnommen werden [33]. Zu diesen gemessenen Werten ($\rho_{Co}(T)$) addiert man den Zusatzwiderstand ($\Delta \rho$) und erhält daraus die für die Berechnung notwendigen spezifischen elektrischen Widerstände der Co_{0,97}(WC)_{0,003}-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte sind in Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 7. Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von Co_{0,97}(WC)_{0,003}-Mischkristallen.

Tab. 7. The temperature dependence of the electrical resistivity of Co_{0,97}(WC)_{0,003} solid solutions.

Temp. (K)	300	500	650	670	750	900	1070	1330
spez. elektr. Widerstand 10 ⁵ (Ω cm)	4,65	5,5	6,5	6,75	6,9	8,2	10	12,5

Mit diesen Meßwerten der metallischen Phase in WC-,Co"-Hartmetallen, der Temperaturfunktion der WC-Phase nach Gl. 22 und der bekannten WC-Konzentration (72 Vol.-%) ergibt sich aus Gl. 8 die Temperaturfunktion für WC (72 Vol.-%)-,Co" (18 Vol.-%); Hartmetall

$$0,18 = \frac{\rho_C(T) - 1,87 \cdot 10^{-5} (1 + 0,005 \Delta T)}{\rho_{,Co} - 1,87 \cdot 10^{-5} (1 + 0,005 \Delta T)} \sqrt{\left(\frac{\rho_{,Co}}{\rho_C}\right)^2} \quad (24)$$

Mit ihr wurde die in Abb. 17 wiedergegebene Kurve berechnet. Die gemessenen Werte bei höheren Temperaturen sind in der Literatur nicht sehr genau wiedergegeben [35, 38]. Es ist daher möglich, daß die berechnete Temperaturabhängigkeit der WC(72 Vol.-%)-,Co" (18 Vol.-%)-Hartmetalle nach Abb. 17 zutreffender ist als die eingetragenen Meßwerte.

Mit diesem Beispiel soll die vergleichende Betrachtung zwischen berechneten und experimentellen Werten der Feldeigenschaften von Cermeten abgeschlossen werden. Einige Meßwerte wurden — obwohl in der Literatur verfügbar — in der vorliegenden Arbeit nicht aufgenommen (Cr₂O₃, Cu₂O-, Fe₂O₃-, NiO-, SiO₂-, ThO₂-, TiO₂-Ag [39]; UN-Bi [40]; WC-Co [41]; Al₂O₃-, BeO-Cu [19]; BeO-, UC-Mo [42, 43]; Al₂O₃-Ni [22, 44]; MgO-Si [45]; UO₂-W [46], weil entweder ihre Angabe zu ungenau war oder jeglicher Hinweis auf den stereometrischen Gefügebau fehlte. Auch ausgeschlossen wurden solche Werte, die nicht innerhalb der Grenzkurven für Reihen- und Parallelschaltung (Gl. 5, Gl. 7) lagen oder deren Phasen nicht stabil waren. Instabile Cermeten sind durch eine nichtreversible Temperaturfunktion des elektrischen Widerstandes gekennzeichnet. Eine Berechnung ihres Kurvenverlaufs ist bislang nicht möglich. Man müßte dazu die Reaktionskinetik in Zeitfunktionen erfassen und diese in die entsprechenden Gleichungen einführen.

Es ist aber möglich, mit Hilfe der freien Bildungsenthalpien bzw. Zustandsdiagramme die aus der Wechselwirkung der Ausgangsphasen hervorgehende stabile Kombination anzugeben und für diese die Grenzkurven zu berechnen. Man kann daraus eine Aussage über die obere bzw. untere Grenze der betreffenden Feldeigenschaft machen, die in der instabilen Kombination überhaupt auftreten kann.

Was jedoch stabile Cermets angeht, so ist mit diesen Ausführungen gezeigt worden, daß ihre Feldeigenschaften aus denjenigen ihrer Phasen und deren Stereometriefaktoren berechnet werden können. Dies gilt allgemein für mehrphasige Werkstoffe. Daraus folgt, daß

- a) die oft aufwendige Messung bzw. mühsame Sammlung und Darstellung experimenteller Werte für einzelne mehrphasige Werkstoffe prinzipiell entbehrlich ist, da solche Werte berechenbar sind
- b) die vorausberechnete Verbesserung von Eigenschaften durch Gefügeoptimierung („maßgeschneiderte Werkstoffe“) möglich ist, sofern sie technologisch verwirklicht werden kann
- c) die Messung von Feldeigenschaften dort, wo sie sehr ungenau oder sehr schwierig ist, durch stereometrische Gefügevermessung ersetzt werden kann. Ein solcher Fall ist beispielsweise gegeben bei nuklearen Brennstoffen. Ihre Wärmeleitfähigkeit unter Reaktorbedingungen ist wegen der Störung der Messung durch Bestrahlungseinflüsse nicht direkt meßbar. Wohl aber können die Stereometriefaktoren an photographischen Gefügebildern bestimmt und aus ihnen die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden.

Danksagung

Die Herren Dr. Clasing, Dr. Nesse und Dr. Zwingmann von der Fa. Degussa, Hanau, haben Al_2O_3 -Proben zur Verfügung gestellt. Frl. Kaufmann, Frau Münzenmaier, Herr Reiser und Herr Spieler haben an der Gestaltung des Manuskripts mitgewirkt. Der Verfasser dankt für diese Unterstützung.

Literatur

- [1] G. Ondracek u. B. Schulz, Ber. Dt. Keram. Ges. 48, 427 [1971].
- [2] S. Nazaré u. G. Ondracek, Verbundwerkstoffe, Fachberichtsband der Dt. Ges. für Metallkunde 316 [1970].
- [3] G. Ondracek u. B. Schulz, J. Nucl. Mat. 46, 253 [1973].
- [4] S. Nazaré, G. Ondracek in S. Modry u. M. Svala, Pore Structure and Properties of Materials, Proc. Int. Symp. RILEM-IUPAC, Final Report, Academia Prague [1973]. (s. auch Powder Met. Int. 6 [1974] 8).
- [5] S. Nazaré, G. Ondracek u. F. Thümmler in H. H. Haussner, Modern Development in Powder Metallurgy, Plenum Press New York, 5, 171 [1971].
- [6] G. Ondracek u. B. Schulz, Ber. Dt. Keram. Ges. 48, 525 [1971].
- [7] G. Ondracek in Newsletter '73 in Stereology, Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, KFK Ext. 6/73-2 (1973) 40 (siehe auch Science in Ceramics, 6, III/1-44 [1973]).
- [8] B. Schulz, Dissertation Uni Karlsruhe [1974].
- [9] W. A. Fischer u. C. Pieper, Arch. Eisenhüttenwesen 44, 483 [1973].
- [10] Y. S. Touloukian, Thermophysical Properties of high Temperature solid Materials. The MacMillan Co. N. Y., 4/1 [1967].
- [11] G. W. Cunningham, D. E. Kizer u. S. J. Paprocki in F. Benesovsky, Pulvermetallurgie in der Atomkerntechnik, Proc. 4th Plansee Se-

- minar, Metallwerk Plansee AG, Reutte. Springer Verlag Wien 483 [1962].
- [12] C. S. Swamy u. P. Weimar, Powder Metallurgy International 2, 134 [1970].
- [13] A. Jesse, Diss. Uni Karlsruhe 81, [1970].
- [14] J. Amato, R. L. Colombo u. F. Polin, Rev. Haute Temp. 3, 189 [1966].
- [15] E. Gebhardt, G. Ondracek u. F. Thümmler, J. Nucl. Mat. 13, 229 [1964].
- [16] R. W. Dayton u. W. Tipton, BMI 1259 [1958], BMI-1324, 1330, 1340, 1366, 1377, 1391, 1398 [1959], BMI-1614, 1632, 1644, 1655 [1963].
- [17] S. Nazaré, G. Ondracek u. F. Thümmler, high temperatures — high pressures 3, 620 [1971].
- [18] T. H. Blakeley u. A. E. S. White in F. Benesovsky, Hochwarmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe, Proc. 2th Plansee Seminar, Metallwerk Plansee AG, Reutte — Springer Verlag Wien 335 [1956].
- [19] Z. Ministr, Prokroky Proskové Metalurgie 4, 13 [1969].
- [20] N. Fuschillo u. M. L. Gimbl, J. Mat. Sci. 5, 1078 [1970].
- [21] F. Eisenkolb u. W. Schatt, Neue Hütte 2, 471 [1957].
- [22] W. Seith u. H. Schmeken, Heraeus-Festschrift 218 [1951].
- [23] F. Eisenkolb u. W. Richter, Wiss. Z. TH Dresden 3, 1 [1953/54].
- [24] W. Jellinghaus, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag Köln 1016 [1961].
- [25] H. Schreiner, Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte, Springer Verlag Berlin 98, 178—180, 188 [1964].
- [26] A. B. Altmann u. I. P. Melaschenko, Elektrotechnik 9, 44 [1955].
- [27] J. H. Swisher, E. O. Fuchs u. T. D. Schlabaack, J. Inst. Met. 97, 103 [1969].
- [28] O. Rüdiger u. A. Winkelmann, Techn. Mitt. Krupp 18, 19 [1960].
- [29] G. V. Samsonov, J. V. Bogomol, S. N. Lvov u. M. J. Lesmaya, Soviet Powder metallurgy and Ceramics 11—10, 824 [1972].
- [30] A. J. Avgustinik, J. L. Gandelman u. L. V. Gorfunkel, J. Appl. Chemistry of the USSR (Translation) 40, 2566 [1967].
- [31] E. Dörre u. W. Ziegele, Ber. Dt. keram. Ges. 47, 622 [1970].
- [32] D. Schmidt, Diss. Uni Karlsruhe (1969) und Bericht der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt DLR-FB-69-96 [1969].
- [33] Y. S. Touloukian, Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials, The MacMillan Co. N. Y., 1, 438, 656 [1967].
- [34] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik IV/2a, 234 [1963].
- [35] V. F. Funke, V. J. Tschupelov u. S. J. Judkowsky, Fiz. Metalloved 13, 794 [1962].
- [36] H. Böhm, Einführung in die Metallkunde, BI-Hochschultaschenbuch 196/196a, 213 [1968].
- [37] Y. S. Touloukian, Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials, The MacMillan Co. N. Y., 5, 197 [1967].
- [38] L. F. Vereschtschagin, E. V. Zubova u. V. A. Schapotsckin, Zur. Techn. Fiz. 32, 230 [1962].
- [39] G. M. Schrab u. A. Kritikos, Helv. Phys. Acta, 41, 1166 [1968].
- [40] J. H. Warren u. S. A. S. Ofner, NP 11410 [1961].
- [41] V. A. Ivensen u. A. E. Kovalski, Fiz. Metallov. 13, 793 [1962].
- [42] G. F. Burdi, NAA-SR-8617 III, 31 [1965].
- [43] R. G. Belyanina, V. L. Bondarenko, A. A. Borisova, I. N. Gorelov, V. A. Drozbin, Y. V. Dubinskikob, I. P. Zazorin, J. I. Ievllva, A. A. Korolyov, A. D. Kunkina, N. P. Maximov, V. A. Malykb, V. P. Sbarov, I. M. Saratov, D. D. Yakovleva, L. V. Paulinov u. I. N. Prielzhaeva, EUR-4210 f, e 655 [1968].
- [44] Y. S. Pirogov, R. M. Brown u. A. L. Friedberg, Bull. Am. Ceram. Soc. 45, 1071 [1966].
- [45] M. J. Klein u. R. A. Huggins, Trans. ASM 55, 259 [1962].
- [46] A. T. Chapman, G. W. Clark u. D. E. Hendrix, J. Am. Ceram. Soc. 53, 60 [1970].

Anschrift: Dr. G. Ondracek, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IMF, 75 Karlsruhe, Postfach 3640

Zusammenfassung

Die Feldeigenschaften wie die elektrische oder thermische Leitfähigkeit von mehrphasigen Werkstoffen hängen ab von den Eigenschaften ihrer Phasen sowie von deren Geometrie und geometrischer Anordnung. Für diesen Zusammenhang wurden neben zahlreichen empirischen und halbempirischen Gleichungen auch solche auf physikalischer Basis abgeleitet. Sie alle wurden im ersten Teil dieser Arbeit für den elektrischen Widerstand zweiphasiger Werkstoffe zusammengestellt. Ihre Zuverlässigkeit wurde mit sechs praxisrelevanten Kriterien überprüft. So muss sich beispielsweise die Leitfähigkeit der einen Phase ergeben, wenn die Konzentration der anderen Null wird. Eine Reihe von Gleichungen erfüllen solche Grenzbedingungen nicht. Sie konnten daher für weitere Betrachtungen ausgeschieden werden, die sich ausschliesslich auf diejenigen Gleichungen beziehen, die auf physikalischer Grundlage abgeleitet wurden. Die exakteste Gleichung wurde zuerst von Maxwell abgeleitet und später von Hashin und Shtrikman, Herring, Kerner sowie Wagner und Wiener bestätigt. Sie gilt für Werkstoffe mit Matrix-Gefüge bei sphärischer Gestalt und geringer Konzentration der eingelagerten Phase. In realen Werkstoffen können jedoch alle Phasenkonzentrationen auftreten und die Gestalt der Phasenteilchen ist irregulär. Die Widerstände solcher Werkstoffe liegen in einem Bereich, der durch berechenbare obere und untere Grenzkurven angegeben werden kann. Jedoch lässt dieser Bereich dann sehr starke Variationen zu, wenn es sich um Werkstoffe handelt, deren Phasenwiderstände sich stark unterscheiden. Die Möglichkeit einer genaueren Berechnung der Lage der Widerstände ist daher sowohl physikalisch als auch technisch für poröse Werkstoffe oder Cermets beispielsweise von Interesse. - Bruggemann hat mit dem Modell des quasihomogenen Kontinuums die Maxwell-Gleichung auf beliebige Konzentrationen erweitert. - Niesel hat die Ableitung nach dem gleichen Prinzip wiederholt, dabei aber für die eingelagerten Phasenteilchen rotationsellipsoide Gestalt angenommen und ihre Orientierung berücksichtigt. Rotationsellipsoide stellen die beste Näherung zur Beschreibung irregulärer Teilchenformen dar, da sie Plättchen-, Kugel- und Stäbchenform als Spezialfälle enthalten. Die Ableitung von Niesel führt zu einer Integralgleichung, die die Abhängigkeit der Feldeigenschaften eines zweiphasigen Werkstoffes von den Eigenschaften seiner Phasen sowie deren Stereometriefaktoren zur Konzentration, Form und

Orientierung angibt. Es wurde in der Literatur inzwischen gezeigt, dass diese Stereometriefaktoren stereologisch bestimmt oder aus technologischen Angaben abgeschätzt werden können.

Exakte Lösungen der Niesel-Integralgleichung für spezielle Fälle sowie ihre explizite Form sind in dem vorliegenden Report angegeben und im letzten Teil zusammengefasst. Sie wurden mit den experimentellen Werten von etwa 50 verschiedenen Cermetkombinationen verglichen. Es zeigte sich, dass technisch brauchbare Berechnungen der Feldeigenschaften zweiphasiger Werkstoffe mit theoretischen Gleichungen möglich sind. Mit dieser Feststellung soll nicht ausgeschlossen werden, dass in einigen speziellen stereometrischen Fällen weitere kritische Betrachtungen der gegebenen Gleichungen notwendig sind.

Contribution to the Conductivity of multiphase Materials

Abstract

Field properties of multiphase materials such as electrical or thermal conductivity depend on the properties, the geometry and geometrical arrangement of their phases. Numerous empirical and semiempirical equations as well as those derived on physical backgrounds exist, which describe the relationship between field properties and stereometric microstructure. In the first part of this report they have been compiled for the case of two-phase material and its electrical resistivity. Their reliability in a practical sense has been examined by using several criteria such as the demand, for example, that the resistivity of a two-phase material has to become identical with that of one phase if the concentration of the other phase is zero. There are a number of equations, which do not fulfill such criteria. They could be omitted in further considerations concerning those equations derived from physical principles. - Maxwell derived the first rigorous equation, valid for two phase materials, in which one phase is spherical and embedded in a matrix of the other phase. This equation has been rederived by Hashin and Shtrikman, Herring, Kerner as well as Wagner and Wiener. - In real materials however there is no general restriction to the phase concentrations and the shape of the included phase particles is irregular. Upper and lower bounds have been calculated for the resistivities of real materials.

The region between the bounds however allows considerable variations in the resistivity of a two phase material if the resistivity difference for the phases is large. This happens for example in the case of porous materials or cermets, for which a calculation is desired giving one value for one material instead of bounds only. - Bruggeman extended the Maxwell-equation to the whole concentration range using a physically non-rigorous but selfconsistent model. Additionally, Niesel used that model substituting the spheres by spheroids, because spheroids are the best approximation for irregular particles. So, for example, they include platelets, spheres and cylindrical fibers as special cases. In his derivation Niesel got an equation in integral form, which gives the resistivity of a two-phase material as a function of the resistivities of its phases and its microstructure expressed by the concentration, form and orientation of the discontinuous phase. Meanwhile it has been shown in the literature, that the stereometric factors necessary in Niesels equation can be determined stereologically or assessed from technological conditions.

Explicit solutions of Niesels integral equation are given in the present report for special stereometric microstructures as well as in general form. Curves calculated by these equations have been compared to experimental data of about 50 different cermet combinations. The results show that technically useful calculations are possible, although a critical consideration has to be made additionally for some special forms of the general equation.

Berichtigungen

Teil I (Ber. DKG 48, S.429): In Tabelle II fehlt die Gleichung von G.T. Tsao, Ind.Eng. Chem.53 (1961) 395

Teil II: (Ber. DKG 48, S.527): Die Gleichungen 24 und 25 müssen anstelle des multiplikativen Terms mit einem Exponenten versehen sein. Zum Vergleich siehe Teil III, Zeitschr. für Werkstofftechnik 5-8, Seite 418, Gl.12 und 13.

Teil III: (Zeitschrift für Werkstofftechnik 5-8, S.417 und 422): In Gleichung 4 fehlt der Subtrahent -1:

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

Die Dimension des spezifischen elektrischen Widerstandes in Tab.4 ist $\mu \Omega \text{ cm}$

Corrections

Part I: (Ber. DKG 48, p.429): In table II the equation of G.T.Tsao is missed, which can be find in Ind.Eng.Chem.53 (1961) 395

Part II: (Ber.DKG 48, p.527): The equations 24 and 25 have to have exponents instead of factor terms: For correction see part III, J.Mat.Technology 5-8, p.418, equation 12 and equation 13.

Part III: (J.Mat.Technology 5-8, p. 417 and 422): In equation 4 the subtrahent -1 is missed:

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

The dimension of the resistivity in Table 4 is $\mu \Omega \text{ cm}$

DEC D 661 / U 4
DK 537.311.3 : 669.018.9
Ber. Dt. Keram. Ges. 48 (1971), H. 10

Zur Leitfähigkeit von Cermets und anderen mehrphasigen Werkstoffen

I. Theoretische Ansätze zur Konzentrations- und Stereometrieabhängigkeit des elektrischen Widerstandes

Von G. Ondracek und B. Schulz *)

Mitteilung aus dem Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Zusammenfassung:

Seit mehr als einem Jahrhundert wird die Frage behandelt, wie sich die Leitfähigkeit mehrphasiger Werkstoffe mit der Konzentration der Phasen ändert. Hinzu kommt die Frage, wie die stereometrischen Gefügefaktoren Form, Orientierung und Verteilung der Phasen die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Im vorliegenden ersten Teil dieser Arbeit werden die bisher vorhandenen theoretischen Ansätze zur Konzentrations- und Stereometrieabhängigkeit der Feldeigenschaften am Beispiel des elektrischen Widerstandes zusammenfassend betrachtet. Die rund 40 existierenden Gleichungen werden in ihrer Originalform tabellarisch erfasst, in vergleichbare

Formen umgeschrieben und kritisch beurteilt. Gesucht ist jene Gleichung mit der geringsten Zahl einschränkender Voraussetzungen, die die Berechnung des elektrischen Widerstandes eines mehrphasigen Werkstoffs aus den Widerständen seiner reinen Phasen und deren stereometrischen Faktoren gestattet. Die Gleichungen lassen sich auf andere Feldeigenschaften, wie die Dielektrizitätskonstante und thermische Leitfähigkeit oder die magnetische Permeabilität übertragen. Für pulvermetallurgisch hergestellte Werkstoffe ist dieses Problem von besonderer Bedeutung, weil Poren als eine gasförmige Phase betrachtet und die Gleichungen für diesen Fall vereinfacht werden können.

The conductivity of cermets and other multiphase materials, I: Theoretical considerations concerning the electrical resistivity as a function of concentration and stereometry

Summary:

The influence of the concentration of the phases as well as their stereometric factors shape, orientation and distribution on the electrical conductivity of multiphase materials have been considered for more than a hundred years. The present paper as a first part is a compilation and critical assessment of the theoretical equations for the dependence of field properties on stereometric factors and concentration of the phases in multiphase material proposed up to now. The existing equations (appr. 40) are given in their original form in tables and are transformed into comparable forms by using the electrical resistivity as parameter. The aim is to find

that formula, which has a minimum of restricting assumptions and which is appropriated, therefore, to calculate the electrical resistivity of multiphase material by using the known resistivities of the pure phases and taking into account their stereometric structure. The equations considered here for the electrical resistivity can be transferred to other field properties like dielectric constant and thermal conductivity or magnetic permeability, for example. For powder metallurgical produced material the problem is of particular interest in so far as pores can be considered as a gaseous phase. For this case the equations can be simplified.

La conductibilité des cermets et autres matériaux à plusieurs phases, I: Théorie concernant la corrélation entre la résistance électrique, d'une part, et la concentration et la stéréométrie, d'autre part

Résumé:

Depuis plus d'un siècle, on s'intéresse à l'effet exercé sur la conductibilité des matériaux à plusieurs phases par la concentration des phases constituants. On cherche en outre à élucider l'influence des facteurs stéréométriques forme, orientation et répartition des phases sur les propriétés électriques. Dans cette première partie de l'article, les auteurs examinent, en les résumant, les théories existant actuellement au sujet de la corrélation entre les propriétés de champ, d'une part, et la concentration et la stéréométrie, d'autre part, en se servant de l'exemple de la résistance électrique. Les équations existantes, au nombre de 40 environ, sont reproduites sous leur forme originale dans des tableaux, converties en formules

comparables et soumises à un examen critique. On cherche parmi ces équations celle qui permet le calcul de la résistance électrique d'un matériau à plusieurs phases à partir des résistances de ses phases pures et de leurs facteurs stéréométriques et qui pour pouvoir être appliquée exige le moins de conditions préalables restrictives. Les équations sont également valables pour d'autres caractéristiques telles que la conductibilité électrique et thermique ou la perméabilité magnétique. Ce problème est particulièrement intéressant pour les matériaux produits à partir de poudres suivant des procédés métallurgiques, parce que les pores peuvent être considérés comme une phase gazeuse et que les équations peuvent être simplifiées pour ce cas.

Die physikalische Behandlung von Eigenschaften wie der elektrischen Leitfähigkeit, der Dielektrizitätskonstanten, der magnetischen Permeabilität oder der Wärmeleitfähigkeit erfolgt über die Vorstellung eines elektrischen, magnetischen oder Temperaturfeldes. Man kann

daher allgemein die Verhaltensweise eines Stoffes unter Einwirkung eines Feldes unter der Bezeichnung „Feldeigenschaften“ zusammenfassen. Dies ist insofern sinnvoll, als sich aufgrund der mathematischen Analogien der Feldgleichungen theoretische Ansätze sowie gewisse experimentelle Ergebnisse von einer Feldeigenschaft auf die andere übertragen lassen, worauf in der Literatur bereits mehrfach hingewiesen worden ist (7, 15, 24, 29, 34, 35).

*) Dr. G. Ondracek und Dipl.-Ing. Brigitte Schulz
Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, D 75 Karlsruhe, Postfach 3640

Allgemeine Feldgleichungen:

für das elektrostatische Feld: $\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}$

für das magnetostatische Feld: $\vec{B} = \mu \cdot \vec{H}$

für den stationären elektrischen Strom: $\vec{i} = \sigma \cdot \vec{E} = \frac{1}{\rho} \cdot \vec{E}$

und für den stationären Wärmestrom: $\vec{\Phi} = -\lambda \text{ grad } T$

(\vec{D} = dielektrische Verschiebung; ϵ = Dielektrizitätskonstante; \vec{E} = elektrische Feldstärke; \vec{B} = magnetische Induktion; μ = magnetische Permeabilität; \vec{H} = magnetische Feldstärke; \vec{i} = elektrische Stromdichte; σ = elektrische Leitfähigkeit; ρ = spez. elektr. Widerstand; $\vec{\Phi}$ = Wärmestrom; λ = Wärmeleitfähigkeit; T = Temperatur)

Außer von diesen charakteristischen Größen seiner Phasen ist die betreffende Feldeigenschaft eines heterogenen Werkstoffes eine Funktion der Temperatur, der Konzentration der Phasen und des stereometrischen Gefügebau (Form, Orientierung, Verteilung der Phasen bzw. Einlagerungs- und Durchdringungsstruktur^{3, 4, 55}). Man hat deshalb einmal die Konzentrationsfunktion nebst Stereometrieinflüssen, zum anderen die Temperaturfunktion der Feldeigenschaften zu ermitteln. Dies soll am Beispiel des elektrischen Widerstandes von Cermets für die Konzentrations- und Stereometrieabhängigkeit im folgenden geschehen.

Bei der theoretischen Behandlung der Konzentrations- und Stereometrieinflüsse auf den elektrischen Widerstand von Cermets werden drei grundsätzliche Voraussetzungen gemacht, die den an anderer Stelle

behandelten materialbedingten Gefügebau²⁾ betreffen:

1. Die Cermetkombinationen müssen stabil sein, d. h. ihre Phasen sind im thermodynamischen Gleichgewicht²⁾.
2. Das Material der Phasen ist in sich isotrop.
3. Die Phasen sind an ihren Grenzflächen in ununterbrochenem und direktem Kontakt miteinander ohne Zwischenschichten.

Die erste Voraussetzung dürfte durch spätere Einführung einer zeitabhängigen Veränderung der Gleichungsparameter bei Kenntnis der Kinetik des instabilen Systems aufzuheben sein, ebenso die zweite durch Berücksichtigung der Anisotropie in den Phasenleitfähigkeitsgliedern. Die dritte Voraussetzung dagegen beruht letztlich darauf, daß für alle bisher erfolgten Ableitungen die uneingeschränkte Gültigkeit der Kontinuums- oder Maxwell'schen Feldtheorie angenommen wurde. Das bedeutet, daß eine atomistische Betrachtung, wie die Kombination verschiedener Leitungsmechanismen oder die Streuung von Feldlinien an Phasengrenzflächen, nicht angestellt wird. Die Gültigkeit der Kontinuumstheorie ist insbesondere dann kritisch zu überdenken, wenn eine Phase in ultrafeinen Partikeln vorliegt. Solche Partikeln haben nicht mehr unbedingt die Eigenschaften des makroskopischen Materials. Dann aber kann ihr Einfluß in Gleichungen zur Konzentrations- und Stereometrieabhängigkeit zu Extremen führen, wie dies bei der magnetischen Feldstärke oder auch als „Dispersionshärtung“ bei Festigkeitsuntersuchungen beobachtet wurde⁹⁾.

Tabelle I
Stereometrie- und Konzentrationsfunktionen des elektrischen Widerstandes von mehrphasigen Werkstoffen

Originalgleichung	Substitutionen	auf Widerstand umgeformte Gleichung	Nr.	Bemerkungen	Autor
$R_c = R_k + R_m$	$R_{c,km} = \rho_{c,km} \frac{l_{c,km}}{q_{c,km}}$ $q_c = q_k = q_m$ $\frac{l_c}{l_k} = C_k = 1 - C_k$ $\frac{l_c}{l_m} = C_k$	$R_c = C_k \rho_k + (1 - C_k) \rho_m$	1	aus Formel 6 mit $S = -1$	Kirchhoff - Ohm (Reihenschaltung)
$\lg x = \theta \lg x_1 + (1 - \theta) \lg x_2$	$\theta = C_k$ $X = \frac{1}{R_c}$ $X_c = \frac{1}{\rho_{c,km}}$	$R_c = \rho_k^{C_k} \rho_m^{1-C_k}$	2	aus Formel 6 mit $S = 0$	Lichtenecker [40] (Log-Regel) [41]
$x^{\frac{1}{3}} = \theta x_1^{\frac{1}{3}} + (1 - \theta) x_2^{\frac{1}{3}}$		$R_c = \frac{\rho_k \cdot \rho_m}{(C_k \sqrt[3]{\rho_k} + [1 - C_k] \sqrt[3]{\rho_m})^3}$	3	aus Formel 6 mit $S = \frac{1}{3}$	Landau-Livsič [49]
$x^{\frac{1}{2}} = \theta x_1^{\frac{1}{2}} + (1 - \theta) x_2^{\frac{1}{2}}$		$R_c = \frac{\rho_k \cdot \rho_m}{[(1 - C_k) \sqrt{\rho_k} + C_k \sqrt{\rho_m}]^2}$	4	aus Formel 6 mit $S = \frac{1}{2}$	Beer [46] Gladstone-Dale [48] Landolt [47] Sutherland [45]
$R_c = \frac{R_m \cdot R_k}{R_m + R_k}$	$R_{c,km} = \rho_{c,km} \frac{l_{c,km}}{q_{c,km}}$ $l_c = l_k = l_m$ $\frac{q_m}{q_c} = 1 - C_k$ $\frac{q_k}{q_c} = C_k$	$R_c = \frac{\rho_k \cdot \rho_m}{(1 - C_k) \rho_k + C_k \rho_m}$	5	aus Formel 6 mit $S = 1$	Kirchhoff - Ohm (Parallelschaltung) Silberstein [42]
$x^k = \theta x_1^k + (1 - \theta) x_2^k$	$\theta = C_k$ $X = \frac{1}{R_c}$ $X_c = \frac{1}{\rho_{c,km}}$ $K = S$	$R_c = \frac{\rho_k \cdot \rho_m}{[(1 - C_k) \rho_k^k + C_k \rho_m^k]^{\frac{1}{k}}}$	6	$-1 \leq S \leq 1$	Lichtenecker - Rother [40] (Potenzregel)
$R_c = A \left[\frac{\rho_k \cdot q_k \cdot l_{c,km}}{q_{c,km} \cdot l} + B \left[\frac{q_{c,km} \cdot l}{\rho_{c,km} \cdot q \cdot l_{c,km}} + \frac{q_{c,km} \cdot l}{\rho_{c,km} \cdot q \cdot l_{c,km}} \right]^{-1} \right]$	$A = S$ $B = 1 - S$ A-Term: $q = q_{c,km} = q_{c,km}$ $\frac{l_{c,km}}{l} = 1 - C_k$ B-Term: $l = l_{c,km} = l_{c,km}$ $\frac{q_{c,km}}{q} = 1 - C_k$	$R_c = \frac{\rho_k \cdot \rho_m \cdot S \{ (\rho_k \cdot C_k + \rho_m (1 - C_k)) (\rho_k \cdot C_k + \rho_m (1 - C_k)) - \rho_k \cdot \rho_m \}}{\rho_k \cdot C_k + \rho_m (1 - C_k)}$	7	$0 \leq S \leq 1$ S = stereometrischer Faktor, gibt reihengeschalteten Anteil der Gesamtleitung an.	Gebhardt-Ondracek-Thümmler [27]

Tabelle III

Stereometrie- und Konzentrationsfunktionen des elektrischen Widerstandes von mehrphasigen Werkstoffen mit Einlagerungsstruktur bei sphärischer Dispergengeometrie

Originalgleichung	Substitutionen	auf Widerstand umgeformte Gleichung	Nr.	Bemerkungen	Autor
$\frac{X-1}{X^2} = \vartheta_1 \frac{X_1-1}{X_1^2} + \vartheta_2 \frac{X_2-1}{X_2^2}$	$X = \frac{1}{\rho_C} \quad X_{1,2} = \frac{1}{\rho_{D,M}}$ $\vartheta_1 = C_D \quad \vartheta_2 = 1 - C_D$	$\rho_C = \rho_M \frac{1+2\rho_D+C_D \frac{\rho_D}{\rho_M} - C_D}{1+2\rho_D-2C_D \frac{\rho_D}{\rho_M} + 2C_D \rho_M}$	17	geringe Konzentration	Poisson [56] Mosotti [1] Lorenz [39] Clausius [37] Lorentz [36]
$K = \frac{2K_1+K_2+p(K_1-K_2)}{2K_1+K_2-2p(K_1-K_2)} K_2$	$K = \rho_C \quad K_{1,2} = \rho_{D,M}$ $p = C_D$	$\rho_C = \rho_M \frac{2+C_D+\frac{\rho_D}{\rho_M}(1-C_D)}{2-2C_D+\frac{\rho_D}{\rho_M}(1+2C_D)}$	18	geringe Konzentration	Maxwell [22] Wiener [25] Wagner [76] Kerner [14] Herring [26] Hashin, Shtrikmar [3]
$\mu^2 = 1 + \frac{3P}{\frac{V_2}{V-1} - P - 1,65 \frac{V-1}{V} + \frac{10}{V^3}}$	$V = \frac{\rho_M}{\rho_D} \quad \mu^2 = \frac{\rho_M}{\rho_C}$ $p = C_D$	$\rho_C = \rho_M \frac{2+C_D+\frac{\rho_D}{\rho_M}(1-C_D) - (\frac{\rho_D}{\rho_M})(0,523 C_D^{\frac{10}{3}} + \dots)}{1-\frac{\rho_D}{\rho_M} - \frac{4}{3} + \frac{\rho_D}{\rho_M}}$ $\rho_C = \rho_M \frac{2-2C_D+\frac{\rho_D}{\rho_M}(1+2C_D) - (\frac{\rho_D}{\rho_M})(0,523 C_D^{\frac{10}{3}} + \dots)}{1-\frac{\rho_D}{\rho_M} - \frac{4}{3} + \frac{\rho_D}{\rho_M}}$	19	kubisch - primitive Anordnung, geringe Konzentration	Rayleigh [89] Runge [51, 60] (korrigiert Zahlenfaktor in Rayleigh's Ab- teilung)
$K_m = \frac{2+K_d}{1-K_d} + f + 0,409 \frac{6+3K_d}{4+3K_d} f^2 - 2,133 \frac{3-3K_d}{4+3K_d} f^3 + \dots$ $K_m = \frac{2+K_d}{1-K_d} + f + 0,409 \frac{6+3K_d}{4+3K_d} f^3 - 0,906 \frac{3-3K_d}{4+3K_d} f^4 + \dots$	$K_m = \frac{1}{\rho_C} \quad K_d = \frac{\rho_M}{\rho_D}$ $f = C_D$	$\rho_C = \rho_M \frac{2+C_D+\frac{\rho_D}{\rho_M}(1-C_D) + 0,409 C_D^{\frac{2}{3}} \frac{6+3\frac{\rho_D}{\rho_M}}{4+3\frac{\rho_D}{\rho_M}} - 0,906 C_D^{\frac{3}{3}} \frac{3-3\frac{\rho_D}{\rho_M}}{4+3\frac{\rho_D}{\rho_M}}}{2-2C_D+\frac{\rho_D}{\rho_M}(1+2C_D) + 0,409 C_D^{\frac{2}{3}} \frac{6+3\frac{\rho_D}{\rho_M}}{4+3\frac{\rho_D}{\rho_M}} - 2,133 C_D^{\frac{3}{3}} \frac{3-3\frac{\rho_D}{\rho_M}}{4+3\frac{\rho_D}{\rho_M}}}$	20	kubisch-primitive Anordnung	Meredith [77] Tobias [78]
$\epsilon_m = \frac{2\epsilon_1^2(1-V_2)+\epsilon_1\epsilon_2(1+2V_2)-K(\frac{\epsilon_2-\epsilon_1}{2\epsilon_1+\epsilon_2})^2(2\epsilon_1+\epsilon_2)(1-V_2)}{\epsilon_1(2+V_2)+\epsilon_2(1-V_2)-K(\frac{\epsilon_2-\epsilon_1}{2\epsilon_1+\epsilon_2})^2(2\epsilon_1+\epsilon_2)(1-V_2)}$	$\epsilon_{m,1,2} = \frac{1}{\rho_{C,M,D}} \quad K = V$ $V_2 = C_D$	$\rho_C = \rho_M \frac{2+C_D+\frac{\rho_D}{\rho_M}(1-C_D)-V(1-C_D) \frac{(\frac{\rho_D}{\rho_M}-1)^2}{2+\frac{\rho_D}{\rho_M}}}{2-2C_D+\frac{\rho_D}{\rho_M}(1+2C_D)-V(1-C_D) \frac{(\frac{\rho_D}{\rho_M}-1)^2}{2+\frac{\rho_D}{\rho_M}}}$	21	V=Verteilungsfaktor (=0,78 für statistische Verteilung)	Higuchi [67]
$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 1 - \frac{1}{3} p (1-p) \left(\frac{\rho_D}{\rho_C}\right)^2$	$\epsilon = \frac{1}{\rho_C} \quad \epsilon_1 = \frac{C_D}{\rho_D} + \frac{1-C_D}{\rho_M}$ $p = C_D \quad \delta = \frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho_M}$	$\rho_C = \frac{3\rho_M \rho_D}{3\rho_D(1-C_D) + 3\rho_M C_D - \frac{C_D(1-C_D)(\rho_D-\rho_M)^2}{\rho_D(1-C_D) + \rho_M C_D} + \dots}$	22	geringe Konzentration, statistische Verteilung (höhere Terme bei ellipsoidem Dispergenten und nicht stat. Verteilung)	Brown [61]
$\frac{1}{U_A} = \frac{1}{X} \left[\frac{1-2\sqrt{\frac{3E}{4\pi}}}{K_S} + \frac{2 \tan^{-1} \left[\frac{(\frac{3E}{4\pi})^{\frac{1}{2}}}{\frac{K_S}{\pi} \left(\frac{K_S-K_G}{K_S+K_G} - \sqrt{\frac{3E}{4\pi}} \right)^{\frac{1}{2}}} \right]}{\pi \left(\frac{K_S-K_G}{K_S+K_G} - \sqrt{\frac{3E}{4\pi}} \right)^{\frac{1}{2}}} \right]$	$\frac{1}{U_A} = \rho_C \quad K_{G,S} = \frac{1}{\rho_{D,M}}$ $x = 12 \quad E = C_D$	$\rho_C = \frac{\rho_D}{12} \left[1 - 2 \sqrt{\frac{3C_D}{4\pi}} + \frac{2}{\pi \left(1 - \frac{\rho_M}{\rho_D} \sqrt{\frac{1-\frac{\rho_M}{\rho_D}}{\pi \left(1 - \frac{\rho_M}{\rho_D} \right) \frac{3(3C_D)^2}{4\pi}} \tan^{-1} \frac{\sqrt{\frac{3(3C_D)^2}{4\pi}}}{\pi \left(1 - \frac{\rho_M}{\rho_D} \right) \frac{3(3C_D)^2}{4\pi}} \right)^{\frac{1}{2}}} \right]$	23	kubische Anordnung	Topper [72]
$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} = 1 + 3c_V + 3V^2 \left(1 + \frac{V}{4} + \frac{V^2}{256} + \dots \right) c^2$	$\epsilon = \frac{1}{\rho_C} \quad \epsilon_{0,1} = \frac{1}{\rho_{M,D}}$ $C = C_D \quad Y = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_1}$	$\rho_C = \rho_M \frac{2+\frac{\rho_D}{\rho_M}}{2-3C_D+\frac{\rho_D}{\rho_M}(1+3C_D)+3C_D^2 \left[1 + \frac{\rho_D}{\rho_M} - 1 + \frac{(\frac{\rho_D}{\rho_M})^2}{256(2+\frac{\rho_D}{\rho_M})} + \dots \right]}$	24		Peterson [21] Hermanns [21]
$1 - \delta_1 = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_{0k}}}$	$\delta_1 = C_D \quad \epsilon_{0k} = \frac{1}{\rho_C} \quad \epsilon_{1,2} = \frac{1}{\rho_{D,M}}$	$1 - C_D = \frac{\rho_D - \rho_M}{\rho_M - \rho_D} \sqrt{\left(\frac{\rho_M}{\rho_C}\right)^2}$	25	statistische Verteilung	Bruggeman [55] Niesel [19]

Leitfähigkeit und bei Gl. (7) vom elektrischen Widerstand^{23, 27}). Die gleiche Gl. (18) gewinnen verschiedene Autoren über den elektrischen Widerstand²²), die Dielektrizitätskonstante²⁵), die elektrische Leitfähigkeit^{14, 18, 26}) und die magnetische Permeabilität¹³). Es sei angemerkt, daß für eine Ableitung dieser Gleichung über die elektrische Nachwirkung⁷⁶) eine Substitution („Leitfähigkeitsoperator“ $\triangleq l/\rho$) notwendig ist, deren Berechtigung aus den o. a. Analogien nicht ableitbar war. Gleichung (17), chronologischer Ausgangspunkt der theoretischen Betrachtungen überhaupt und ebenfalls von mehreren Autoren abgeleitet, folgt aus analogen Betrachtungen für das magnetische Feld⁸⁶), die Dielektrizitätskonstante^{11, 37}) und sogar über den optischen Brechungsindex^{38, 39}).

Spalte 4 gibt die Gleichungsnummer, Spalte 5 die Voraussetzungen an, unter denen die Gleichung angewendet werden darf. Schließlich sind in der 6. Spalte die Autoren mit Literaturhinweis erfasst, auf die die Gleichungen zurückgehen. Sind mehrere Autoren für eine Gleichung angegeben, so ist ihre Reihenfolge chronologisch. Die Originalgleichung entspricht derjenigen des erstgenannten Autors.

Der gewählten Systematik zur Anordnung der Gleichungen in den Tabellen liegt die Vorstellung zugrunde, daß von den Gleichungen mit den meisten Voraussetzungen zum stereometrischen Aufbau ausgegangen wird. Ihre Gültigkeit ist entsprechend eingeschränkt. Der stufenweise Abbau dieser Voraussetzungen führt demzufolge zu immer größerer Aussagekraft.

In Tabelle I sind Gleichungen zusammengefaßt, deren bekannteste Fälle die Reihen- bzw. Parallelschaltung von Widerständen in Schichtenaggregaten sind [Gl. (1) und (5)]. Sie haben gemeinsam, daß sie formal über den ganzen Konzentrationsbereich gelten und empirisch eingeführte Stereometriefaktoren besitzen. Die beiden bekanntesten Fälle, Gl. (1) und (5), sind über das Ohmsche Gesetz physikalisch einwandfrei abgeleitet worden. Es wird später noch erläutert, daß das Ohmsche Gesetz ein spezieller Fall der integrierten Feldgleichung ist, so wie die beiden Gleichungen formal Spezialfälle der Potenzregel Gl. (6) sind. Deren physikalisch eindeutige Ableitung ist jedoch bis heute nicht gelungen. Der Versuch, die Potenzregel und die aus ihr als weiterer Spezialfall folgende Logarithmenregel Gl. (2) mathematisch abzuleiten⁴⁰), wird in der Literatur kritisiert. Einmal deswegen, weil die gemachten Voraussetzungen in sich nicht widerspruchsfrei sind⁴³), zum anderen weil die Gleichungen für reale Grenzfälle unreaie Ergebnisse liefern^{16, 44}). Ähnlich ist die Kritik²⁵) an dem Versuch einer mathematischen Begründung⁴⁵) für einen weiteren Spezialfall der Potenzregel, der Gl. (4). Sie wurde ursprünglich wie Gl. (3) empirisch hergeleitet.

Da zwei der Spezialfälle [Gl. (1) und (5)] der Potenzregel richtig, drei dagegen nicht begründbar sind, andererseits gleicher Widerstand und gleiche Konzentration der beiden Phasen bei Vergleich aller Gleichungen angenommen werden darf, muß der stereometrische Aufbau in den Exponenten s eingehen. Diese Überlegung bezieht sich auf Gestalt, Orientierung und Ver-

Tabelle IV

Stereometrie- und Konzentrationsfunktion des elektrischen Widerstandes von mehrphasigen Werkstoffen mit Einlagerungsstruktur bei variabler Dispergentengeometrie

Originalgleichung	Substitutionen	auf Widerstand umgeformte Gleichung	Nr.	Bemerkungen	Autor
$\frac{\epsilon_m - \epsilon_2}{\epsilon_m + \epsilon_2} = \frac{(1-v)P_1}{1-v_1P_1}$	$\epsilon_{1,2,m} = \frac{1}{\rho_{D,MC} i}$ $R = C_D$ $v = S$	$\rho_c = \rho_M \frac{1 - S C_D}{1 - S C_D + C_D \rho \left(\frac{\rho_M}{\rho_D} - 1 \right) (1 - S)}$	26	Senthält alle stereometrische Einflüsse	Pearce [68]
$\alpha = \frac{\sigma_1 - \chi(\sigma_1 - \sigma_2)k}{1 + (k-1)\chi}$	$\alpha = \frac{1}{\rho_C}$ $\alpha_{1,2} = \frac{1}{\rho_{M,D}}$ $\chi = C_D$ $K = S$	$\rho_c = \rho_M \frac{1 + C_D(S-1)}{1 - C_D \left(1 - \frac{\rho_M}{\rho_D} S \right)}$	27	keine Dispergentenkonzentration, Senthält alle stereometrische Einflüsse	Burger [62] Wies [75]
$\frac{\epsilon_m - \epsilon_2}{\epsilon_m + \epsilon_2} = \delta_i \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}$	$\epsilon_{1,2,m} = \frac{1}{\rho_{D,MC} i}$ $\delta_i = C_D$ $u = \frac{S}{\rho_M}$	$\rho_c = \rho_M \frac{S + C_D + \frac{\rho_M}{\rho_D} (1 - C_D)}{S(1 - C_D) + \frac{\rho_M}{\rho_D} (1 + S C_D)}$	28	keine Dispergentenkonzentration, S abhängig von Partikelgestalt, -verteilung und ρ_M/ρ_D Verhältnis	Wiener [25] Doebke [12] Fricke [65] Torkar [34]
$\mu_w = \frac{1 + (\mu-1)[g(1-P)+P]}{1 + (\mu-1)g(1-P)}$	$\mu = \frac{\epsilon_D}{\epsilon_M} = \frac{\rho_M}{\rho_D} i$ $p = C_D$ $\mu_w = \frac{\epsilon_C}{\epsilon_M} = \frac{\rho_M}{\rho_C} i$ $g = S$	$\rho_c = \rho_M \frac{1 + \left(\frac{\rho_M}{\rho_D} - 1 \right) (1 - C_D) S}{1 + \left(\frac{\rho_M}{\rho_D} - 1 \right) [S(1 - C_D) + C_D]}$	29	keine Dispergentenkonzentration, Senthält alle stereometrische Einflüsse	Ollendorf [20]
$\epsilon' = \epsilon_0 \left[1 + \frac{1}{3} \delta_i \left(\frac{\chi_x}{1 + \chi_x L} + \frac{\chi_y}{1 + \chi_y M} + \frac{\chi_z}{1 + \chi_z N} \right) \right]$	$\epsilon' = \frac{1}{\rho_C i}$ $\epsilon_0 = \frac{1}{\rho_M i}$ $\delta_i = C_D$ $\chi_x = \chi_y = \chi_z = \frac{\rho_M - \rho_D}{\rho_D}$ $L, M, N = F_{xyz} = \int_0^{\infty} \frac{du}{(x^2 + u)\sqrt{(x^2 + u)(y^2 + u)(z^2 + u)}}$	$\rho_c = \frac{\rho_M}{1 + \frac{1}{3} C_D \left(\frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho_M} \right) \left[\frac{1}{\rho_M \left(\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \right) F_x} + \frac{1}{\rho_M \left(\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \right) F_y} + \frac{1}{\rho_M \left(\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \right) F_z} \right]}$	30	ellipsoider Dispergent in kleiner Konzentration, statistische Verteilung und Orientierung, F=Formfaktor, nur abhängig von Partikelgestalt	Polder Santen (korrigiert) Niesel [19]
$\epsilon_m = \frac{\epsilon_1 V_1 + \epsilon_2 V_2 L}{V_1 + V_2 L}$ $L = \frac{\epsilon_1}{3} \left[\frac{1}{1 + \frac{\alpha \epsilon_1 k}{\alpha \epsilon_2 k}} \left(\frac{1}{\epsilon_1 (\epsilon_2 - \epsilon_1) A_a} + \frac{1}{\epsilon_1 (\epsilon_2 - \epsilon_1) A_b} \right) \right]$ $\alpha = \frac{1}{3} a b^2 (\epsilon_2 - \epsilon_1)$	$\epsilon_{m,1,2} = \frac{1}{\rho_{C,M,D} i}$ $K = V$ $V_1 = 1 - C_D$ $A_a = F_y$ $V_2 = C_D$ $A_b = F_z$	$1 - C_D = \frac{27 C_D \left(\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \right) F_x + \frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \left(\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \right) F_z}{81 \rho_c \sqrt{\rho_D} \left(\frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho_M} \right)^2 \left(\frac{1}{\rho_M} + \frac{1}{\rho_D} \right) F_x + \frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \left(\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \right) F_z}$ $1 - C_D = \frac{27 C_D \left(\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \right) F_y + \frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \left(\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \right) F_z}{81 \rho_c \sqrt{\rho_D} \left(\frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho_M} \right)^2 \left(\frac{1}{\rho_M} + \frac{1}{\rho_D} \right) F_y + \frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \left(\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_M} \right) F_z}$	31	rotationsellipsoider Dispergent ($\chi=2$) in kleiner Konzentration, V=Verteilungsfaktor für Dispergenten, statistische Orientierung, F=Formfaktor wie in Formel 30	Higuchi [67]
$\int_0^{\delta_i} \frac{d\delta_i}{1-\delta_i} = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_c} \frac{d\epsilon}{\epsilon F_{(M,L,M,N)}}$	$\delta' = C$ $\delta_i = C_D$ $i \frac{d\epsilon}{\epsilon} = - \frac{dP}{P}$ $\epsilon_0 = \frac{1}{\rho_M i}$ $\epsilon_c = \frac{1}{\rho_C i}$ $\chi_{x,y,z} = \frac{\rho_M - \rho_D}{\rho_D}$ $F_{(M,L,M,N)} = \sum_{i=x,y,z} \frac{\cos^2 \alpha_{i0}}{1 + \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho} \right) F_{iD}}$	$\int_0^{C_D} \frac{dC}{1-C} = - \int_{\rho_M}^{\rho_C} \frac{dP}{\rho \left(\frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho} \right) \sum_{i=x,y,z} \frac{\cos^2 \alpha_{i0}}{1 + \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho} \right) F_{iD}}}$	32	ellipsoider Dispergent, statistische Verteilung, F=Formfaktor wie in Formel 30, $\cos^2 \alpha_{i0}$ =Texturfaktor	Niesel [19]

teilung der einzelnen Partikeln der Phasen³³), ihre Größe dagegen wird nicht genannt. Stützt man sich zur Herleitung einer allgemeineren Formel nur auf die physikalisch begründeten Gl. (1) und (5), so ergibt sich Gl. (7). Ihr stereometrischer Faktor s gibt den reihengeschalteten Anteil des Gesamtwiderstandes an. Er ist jedoch ebenfalls nur empirisch zugänglich.

Der bereits erwähnten Unterscheidung zwischen Einlagerungs- und Durchdringungsstruktur entspricht die Einteilung der weiteren Tabellen in solche mit Gleichungen für den Einlagerungsfall (Tab. II bis IV) und den Durchdringungsfall (Tab. V)^{17, 19, 23, 34, 53-59}. Im Einlagerungsfall wird zwischen Matrixphase [Index M in Gl. (8) bis (33)] und dispergierter Phase [Index D in Gl. (8) bis (33)] unterschieden, bei Durchdringungsstruktur dagegen zwischen metallischer [Index m in Gl. (1) bis (7) und (33) bis (39)] und keramischer Phase [Index k in Gl. (1) bis (7) und (33) bis (39)]. Dabei ist zu beachten, daß Durchdringung nur dann vorliegt, wenn alle Phasen in Feldrichtung kontinuierlich sind. Für Einlagerungsstruktur dagegen muß mindestens eine Phase in Feldrichtung kontinuierlich und mindestens eine Phase diskontinuierlich vorliegen. Dies bedeutet, daß parallelgeschaltete Schichtenaggregate Durchdringungsstruktur aufweisen, reihengeschaltete Schichtenaggregate dagegen stellen einen hier nicht erfaßten Sonderfall dar.

Die Tabellen zum Einlagerungsfall teilen sich auf in jene für Gleichungen bei nichtsphärischem (Tab. II), bei sphärischem (Tab. III) und solche bei ellipsoidem Dispergenten (Tab. IV). Die Gleichungen in den Ta-

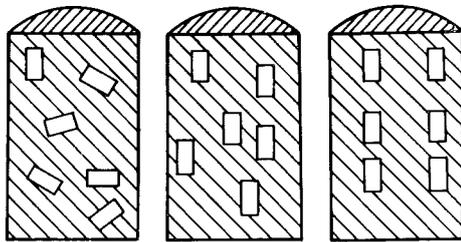
bellen sind so angeordnet, daß solche, die nur bei geringen Konzentrationen gelten, jeweils am Anfang der Tabellen stehen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich unter den stereometrischen Voraussetzungen (s. Spalte 5) keine über den Einfluß der mittleren Partikelgröße bzw. für konstante Konzentration des mittleren Partikelabstands befindet. Über diesen Faktor werden widersprüchliche Angaben gemacht. Während in einigen Arbeiten der Einfluß der Partikelgröße experimentell^{59, 70} verneint wird und auch in keiner Gleichung erscheint⁵³), wird er andererseits erwähnt⁶⁴) und sogar experimentell beobachtet⁶⁸). Es scheint jedoch so zu sein, daß hier vielmehr die Verteilung der Partikeln und damit auch die Verteilungsfunktion der Partikelabstände in der Matrix den Effekt ausmachen. Auf den Einfluß der Verteilungsfunktion der Partikelabstände wird indirekt⁴⁴) und direkt im Zusammenhang mit Agglomerationserscheinungen⁷³) hingewiesen. Während also ein Einfluß der Partikelgröße, auch ihrer Größenverteilung, ausgeschlossen werden kann, ist ein solcher der Verteilung der Partikeln und damit ihrer Abstände^{1, 6, 12, 34, 44, 61, 64, 69}), der Orientierung^{1, 6, 10, 12, 19, 25, 34, 52, 59, 65, 71, 72}) und der Gestalt^{1, 6, 17, 19, 20, 25, 34, 52, 56, 61, 62, 64, 65, 67, 69, 71-73}) experimentell nachgewiesen^{17, 59, 63, 66, 70}) und theoretisch berücksichtigt worden. Auf diese Einflußgrößen soll nun näher eingegangen werden.

Die drei Parameter sind für Einlagerungsstruktur schematisch in Bild 1 dargestellt. Mit Ausnahme der Gl. (21) und (31) wurde die Verteilung in allen Gleichungen statistisch angenommen oder entspricht

Tabelle V
Stereometrie- und Konzentrationsfunktion des elektrischen Widerstandes von mehrphasigen Werkstoffen mit Durchdringungsstruktur

Originalgleichung	Substitutionen	auf Widerstand umgeformte Gleichung	Nr.	Bemerkungen	Autor
$\epsilon = \frac{1}{2} [(-E_p^2 + 2E_p) \pm \sqrt{(E_p^2 - 2E_p)^2 + 8E_p E_s}]$	$\frac{1}{E_s} = \frac{\delta_1}{\rho_c} + \frac{\delta_2}{\rho_c}$ $E_p = \delta_1 \epsilon_1 + \delta_2 \epsilon_2$ $E_p = \delta_1 \epsilon_2 + \delta_2 \epsilon_1$	$\rho_c = \frac{1}{2} [\rho_m(1-3C_k) - \rho_k(2-3C_k) \pm \sqrt{[\rho_k(2-3C_k) - \rho_m(1-3C_k)]^2 + 8\rho_m \rho_k}]$	33	sphärische Phasen, statistische Verteilung	Bruggeman [56] Odelevsky [44] Landauer [6] Niesel [9]
$\epsilon = \frac{1}{2} (-E_s \pm \sqrt{E_s^2 + 8E_p E_s})$	$\epsilon = \frac{1}{\rho_c}$ $\epsilon_1 = \frac{1}{\rho_k}$ $\epsilon_2 = \frac{1}{\rho_m}$	$\rho_c = \frac{\rho_k 2C_k + 2\rho_m(1-C_k)}{\sqrt{[\rho_m 8C_k + 8\rho_k(1-C_k)] \left[\frac{1-C_k}{\rho_k} + \frac{C_k}{\rho_m} \right] + 1} - 1}$	34	lamellenförmige Phasen, statistische Verteilung	Bruggeman [56] Niesel [9]
$5\epsilon^2 + (5E_p - 4E_p)\epsilon^2 - 8E_p^2 + 4E_p E_s \delta_1 \epsilon_1^2 + 4E_p E_s \delta_2 \epsilon_2^2 - \epsilon_1 \epsilon_2 E_p = 0$	$\delta_1 = C_k$ $\delta_2 = 1 - C_k$	$0 = 5\rho_m + \rho_k \left[\frac{\rho_m}{\rho_k} (5 - 9C_k) + 9C_k - 4 \right] - \rho_c^2 \left[C_k \rho_k + \rho_k^2 + \frac{1-C_k}{\rho_m} \right] - \rho_c^3 \left[C_k \rho_k^2 + \frac{1-C_k}{\rho_k \rho_m} \right]$	35	zylinderförmige Phasen, statistische Verteilung	Niesel [9]
$\chi_1 = \chi_2 \frac{1-2\alpha + \alpha^2 + 2S\alpha - 2S\alpha^2 + 2S\alpha^2 - S^2\alpha^2}{1-\alpha + 2S\alpha - 3S^2\alpha + 2S^2\alpha^2}$	$\alpha = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\chi_1}$; $\chi_1 = \frac{1}{\rho_c}$ $\chi_2 = \frac{1}{\rho_m}$; $\chi_3 = \frac{1}{\rho_k}$ $S = \cos(60^\circ + \frac{1}{3}\varphi) + \frac{1}{2}$ $\cos\varphi = (2V-1)$ $V = 3S^2 - 2S^3$; $S = V$	$\rho_c = \rho_m \frac{1 - \left(\frac{\rho_m}{\rho_k}\right)(1-2y+3y^2-2y^3)}{1-2\left(1-\frac{\rho_m}{\rho_k}\right)(1-y) + \left(1-\frac{\rho_m}{\rho_k}\right)^2(1-2y+2y^3+y^4)}$ mit 3 Lösungen für y: $\chi_1 = -\cos \frac{\arccos(1-2C_k)}{3} + \frac{1}{2}$; $\chi_2 = \cos \left[60^\circ - \frac{\arccos(1-2C_k)}{3} \right] + \frac{1}{2}$; $\chi_3 = \cos \left[60^\circ + \frac{\arccos(1-2C_k)}{3} \right] + \frac{1}{2}$	36	quaderförmige Phasen	Frey [23]
$\frac{y-y_2}{y+k\sqrt{y_1^2+y_2^2}} = x = \frac{y-y_2}{y+k\sqrt{y_1^2+y_2^2}}$	$y = \frac{1}{\rho_c}$; $y_1 = \frac{1}{\rho_m}$ $y_2 = \frac{1}{\rho_k}$; $x = 1 - C_k$ $k = S$	$\rho_c = \rho_m \frac{1 - C_k + \frac{\rho_m}{\rho_k} C_k + S \sqrt{1 - \left(\frac{\rho_m}{\rho_k}\right)^2}}{1 + S \sqrt{1 - \left(\frac{\rho_m}{\rho_k}\right)^2} \left[C_k + \frac{\rho_m}{\rho_k} (1 - C_k) \right]}$	37	S enthält alle stereometrischen Einflüsse	Torkar [34]
$\frac{K_m - K_{eff}}{K_m \cdot X K_{eff}} = \frac{V_p}{1 - V_p} \frac{K_{eff} - K_p}{X K_{eff} + K_p}$	$K_m = \frac{1}{\rho_m}$; $K_p = \frac{1}{\rho_k}$ $V_p = C_k$; $X = S$	$\rho_c = \frac{1}{2} \left[\rho_k [S(1-C_k) - C_k] - \rho_m [1 - C_k - S C_k] \pm \sqrt{[\rho_k [S(1-C_k) - C_k] - \rho_m [1 - C_k - S C_k]]^2 + 4S\rho_m \rho_k} \right]$	38	S enthält alle stereometrischen Einflüsse	Miller [17]
$\delta_1 \left(\frac{\chi_{x1}}{1 + \chi_{x1} L_1} + q_1 \frac{\chi_{y1}}{1 + \chi_{y1} M_1} + \sqrt{1 + \chi_{z1} N_1} \right) + \delta_2 \left(\frac{\chi_{x2}}{1 + \chi_{x2} L_2} + q_2 \frac{\chi_{y2}}{1 + \chi_{y2} M_2} + \sqrt{1 + \chi_{z2} N_2} \right) = 0$	$\delta_1 = 1 - C_k$; $\delta_2 = C_k$ $\chi_{x1} \chi_{y1} \chi_{z1} = \frac{\rho_c - \rho_m}{\rho_k}$ $\chi_{x2} \chi_{y2} \chi_{z2} = \frac{\rho_c - \rho_k}{\rho_m}$ $\rho_{12} = \cos^2 \alpha_{x_m, y_k}$ $q_{12} = \cos^2 \alpha_{(m), y_k}$ $\gamma_{12} = \cos^2 \alpha_{z_m, z_k}$ $(L_1 M_1 N_1)_{12} = (F_{x_{12}} z_{12})_{m, k}$	$\left[(1 - C_k) \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_c} \right) \sum_{i=x}^z \frac{\cos^2 \alpha_{im}}{\rho_i} + \left(C_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_c} \right) \sum_{i=x}^z \frac{\cos^2 \alpha_{ik}}{\rho_i} + \left(\frac{1}{\rho_k} + \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_c} \right) F_{ik} \right) \right] = 0$	39	F = Formfaktor, berechenbar wie in Formel 30, statistische Verteilung	Niesel [9]

einer geometrischen Anordnung [Gl. (8), (11) und (13)]. Bei nichtsphärischen Teilchengestalten (Tab. II) ist eine zusätzliche Angabe über die Orientierung zur Feldrichtung erforderlich. Bei sphärischer Teilchengestalt entfällt diese Angabe (Tab. III).



Verteilung: statistisch statistisch geometrisch
 Orientierung: statistisch bevorzugt bevorzugt
 Form/Größe: konstant konstant konstant

Bild 1. Stereometrischer Gefügeaufbau als Resultat der Kombination der drei Stereometrieparameter

Die Partikelgestalt läßt sich am allgemeinsten in Form von Ellipsoiden (Achsen x , y und z) einführen. Sie enthalten Zylinder ($x = y \ll z$) als Spezialfall sowie Lamellen ($x = y \gg z$) und Kugeln ($x = y = z$). Zur Berücksichtigung der Partikelgestalt, zusammen mit ihrer Orientierung und Verteilung, ist in vielen Gleichungen (Tab. IV und V) ein sog. Stereometriefaktor S eingeführt worden, der Verteilung, Form und Orientierung enthält. In den Rahmen dieser Gleichungen gehört eigentlich auch Gl. (22). Mit einem Glied 3. Ordnung würde sich auch hier der stereometrische Aufbau

berücksichtigen lassen, wozu jedoch Angaben über Gestalt, Orientierung und Verteilung des Dispergenten zu machen wären. Die Gleichung in der vorliegenden Form soll mit den Gl. (18) und (25) übereinstimmen, wenn man diese in Reihe entwickelt ⁶¹⁾.

Die Einführung des stereometrischen Faktors geschieht auf verschiedenen Wegen, und zwar:

- empirisch ^{68, 78)},
- halbempirisch über vergleichende Betrachtungen von Gleichungen für verschiedene spezielle Dispergentenstereometrie ^{12, 17, 25, 34, 62, 65, 75)} und Ersetzen von Zahlenfaktoren durch den Stereometriefaktor,
- durch direkte Herleitung aus physikalischen Betrachtungen ^{19, 20, 52, 65, 67)}.

Entsprechend diesen unterschiedlichen Entstehungsgeschichten sind einige dieser Faktoren außer vom stereometrischen Aufbau möglicherweise noch vom Widerstandsverhältnis der Phasen ^{17, 62, 65, 75)} und ihrer Konzentration ^{79, 80)} abhängig. Die experimentell festgestellte Konzentrationsabhängigkeit gilt vermutlich nur scheinbar und hat andere Ursachen als die Konzentration, da andere Experimente ergeben haben, daß eine Konzentrationsabhängigkeit nicht besteht ^{59, 63, 73, 74)}.

Über den Wert eines solchen Stereometriefaktors kann jedoch letztlich nur die Tatsache entscheiden, ob er aus stereometrischen Angaben bestimmbar oder nur empirisch zugänglich ist. Aus stereometrischen Messungen berechenbar aber sind nur die Stereometriefaktoren der Gl. (30) bis (32) und (39). Da die Verteilung, Orientierung

tierung und Form unabhängige Stereometrievariablen sind, muß jede berechenbare Größe, die für diese drei Parameter steht, mit einem eigenen Faktor in den Gleichungen auftreten. In den Gl. (30) bis (32) und (39) sind die Stereometriefaktoren jeweils einer und nur einer stereometrischen Variablen zugeordnet. In Gl. (30) tritt nur ein Formfaktor auf, Verteilung und Orientierung werden statistisch angenommen. Gl. (31) enthält zusätzlich einen Verteilungsfaktor, der jedoch nur empirisch bestimmbar ist, weswegen diese Gleichung praktisch ausscheidet. Die allgemeinste Anwendbarkeit wegen der geringsten Zahl einschränkender Voraussetzungen bieten Gl. (32) für Einlagerungs- und Gl. (39) für Durchdringungsstruktur. Sie gelten zwar für statistische Verteilung der Phasen, unterliegen aber keiner Konzentrationsbeschränkung (was z. B. für Gl. (30) noch nicht zutrifft), und ermöglichen die Berechnung der stereometrischen Einflüsse von Partikelgestalt und -orientierung über berechenbare Form- und Orientierungsfaktoren (Texturfaktoren). Für reale Teilchen ist die Berechnung eine Näherung, weil ellipsoide Gestalt für unregelmäßige Dispergentenformen angenommen werden muß, was noch erläutert wird⁸⁾.

Den Ableitungen liegt, mit gewissen Modifizierungen, der Weg über die allgemeine Feldgleichung (s. S. 428) zugrunde. Dennoch muß eine grundsätzliche Unterscheidung gemacht werden. Während die meisten Gleichungen direkt von der allgemeinen Feldgleichung ausgehen, gehen einige^{12, 23, 34, 72)} von einer ihrer integrierten Formen, nämlich vom Ohmschen Gesetz aus. Dieses Gesetz leitet sich aus der allgemeinen Feldgleichung ab und setzt voraus, daß die Stromdichte i nicht von der Zeit t abhängt (stationärer Strom) und über den Leiterquerschnitt A konstant bleibt, d. h.

$$\vec{i} = f(t) \quad (40)$$

$$\vec{i} = f(A) \quad (41)$$

Die Stromstärke I ist mit der Stromdichte verknüpft über das Flächenelement dA , durch das der Strom hindurchtritt:

$$I = \int \vec{i} \cdot \vec{dA} \quad (42)$$

Ist die Flächennormale parallel zur Stromrichtung, so gilt

$$I = \int |\vec{i}| \cdot |\vec{dA}| \quad (43)$$

und für konstante Stromdichte in der makroskopischen Fläche entsprechend Gl. (41)

$$I = i \cdot F \quad (44)$$

Mit der allgemeinen Feldgleichung folgt daraus

$$I = \sigma \cdot E \cdot A \quad (45)$$

$$\sigma = \frac{l}{\rho} E = \frac{U}{l}; \quad (46)$$

$$I = \frac{U \cdot A}{\rho \cdot l}; \quad R = \frac{l}{A} \cdot \rho \quad (47)$$

$$I = \frac{U}{R} \text{ (Ohmsches Gesetz)} \quad (48)$$

(U = Spannungsabfall über die Leiterlänge l)

Die für das Ohmsche Gesetz gültigen einschränkenden Voraussetzungen gehen in die Kirchhoffschen Beziehungen über Parallel- und Reihenschaltung ein. Geht man von ihnen aus, wendet also das Ohmsche Gesetz auf Cermetstrukturen an, so führt dies zu zwei Lösungen je nach Aufteilung des Formkörpers⁵³⁾. Die Folge ist,

daß so abgeleitete Gleichungen entweder willkürlich nur eine der beiden Lösungen darstellen^{12, 34, 72)} oder mehrere Lösungen haben [z. B. Gl. (36)]. Physikalisch kann jedoch ein Formkörper nur einen Widerstand besitzen, d. h. jene Gleichungen erfüllen nicht die auf S. 429 aufgestellte erste Forderung. Der korrektere und allgemeinere Weg der Ableitung geht daher aus von der allgemeinen Feldgleichung (s. S. 428)^{19, 43)}, was im zweiten Teil dieser Arbeit⁸⁾ behandelt werden wird.

Die Verfasser danken Herrn G. Reiser für die Mitarbeit bei der Aufstellung und Korrektur der Tabellen.

Schrifttum

- ¹⁾ L. Holliday: *Composite materials*. Elsevier Publ. Co. Amsterdam-London-New York 1966
- ²⁾ G. Ondracek und K. Šplíchal: Ber. Dt. Keram. Ges. **48** (1971), 343
- ³⁾ G. Ondracek: Prakt. Metallogr. **1971**, Sonderh. 3
- ⁴⁾ S. Nazaré, G. Ondracek und F. Thümmeler: Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 1236, 1970
- ⁵⁾ D. A. de Vries: Ind. Engng. Chem. **47** (1957), 1377
- ⁶⁾ H. Schreiner: *Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte*. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964
- ⁷⁾ G. Ondracek, B. Schulz und F. Thümmeler: Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 1282, 1970
- ⁸⁾ G. Ondracek und B. Schulz: Ber. Dt. Keram. Ges. **48** (1971), Nr. 12
- ⁹⁾ E. Hornbogen: Vortrag anl. des Werkstoffwissensch. Seminars, Stuttgart 1969
- ¹⁰⁾ E. Behrens: J. Comp. Mat. **2** (1968), 1
- ¹¹⁾ O. F. Mosotti: Mem. de mathem. et di fisica della società italiana delle scienze residente in Modena **24 II** (1850), S. 49
- ¹²⁾ W. Doebke: Z. Techn. Phys. **11** (1930), 12
- ¹³⁾ Z. Hashin und S. Shtrikman: J. Appl. Phys. **33** (1962), 3125
- ¹⁴⁾ E. H. Kerner: Proc. Phys. Soc. **69 B** (1956), 802
- ¹⁵⁾ M. M. Z. Kharadly und W. Jackson: Proc. Inst. Electron. Engng. **100** (1953), 199
- ¹⁶⁾ R. Landauer: J. Appl. Phys. **33** (1962), 779
- ¹⁷⁾ J. V. Miller: NASA-TN-D-3898, 1967
- ¹⁸⁾ A. Nedoluha: Z. Phys. **148** (1957), 248
- ¹⁹⁾ W. Niesel: Ann. Phys. 6. Folge **10** (1952), 336
- ²⁰⁾ F. Ollendorf: Arch. Elektrotechnik **25** (1931), 436
- ²¹⁾ J. M. Peterson und J. J. Hermans: J. Comp. Mat. **3** (1969), 338
- ²²⁾ J. C. Maxwell: *Treatise on Electricity and Magnetism*, Vol. 1. Oxford 1904
- ²³⁾ G. S. Frey: Z. Elektrochemie **38** (1932), 260
- ²⁴⁾ B. M. Tareef: J. Colloid (USSR) **6** (1940), 545
- ²⁵⁾ O. Wiener: Abh. math.-phys. Kl. königl.-sächs. Ges. d. Wiss. **32** (1912), Nr. 6, 509
- ²⁶⁾ C. Herring: J. Appl. Phys. **31** (1960), 1939
- ²⁷⁾ E. Gebhardt, G. Ondracek und F. Thümmeler: J. Nucl. Mat. **13** (1964), 233
- ²⁸⁾ C. Benedicks: Jb. Radioakt. u. Elektronik **13** (1916), 351; **14** (1917), 470; **17** (1920), 292
- ²⁹⁾ J. L. Jackson und S. R. Coriell: J. Appl. Phys. **39** (1968), 2349
- ³⁰⁾ K. Lichtenecker: Phys. Z. **10** (1909), 1005
- ³¹⁾ K. Lichtenecker: Jb. Radioakt. u. Elektronik **14** (1917), 466
- ³²⁾ K. Lichtenecker: Phys. Z. **19** (1918), 374
- ³³⁾ K. Lichtenecker: ebenda **25** (1924), 169, 193, 225
- ³⁴⁾ K. Torkar: Chem.-Ing.-Techn. **25** (1953), 308
- ³⁵⁾ R. H. Wang und J. G. Knudsen: Ind. Engng. Chem. **50** (1958), 1667
- ³⁶⁾ S. D. Poisson: Mem. Acad. Roy. Sc. Inst. France **5** (1826), 247 und 488
- ³⁷⁾ R. Clausius: *Die mechanische Wärmetheorie*, Bd. II. S. 62. Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1879
- ³⁸⁾ H. A. Lorentz: Wied. Ann. **9** (1880), 641
- ³⁹⁾ L. Lorenz: Wied. Ann. **II** (1869), 70; Widsensk. Selsk. Skrifter **8** (1875), 205; **10** (1880), 485
- ⁴⁰⁾ K. Lichtenecker und K. Rother: Phys. Z. **32** (1931), 255
- ⁴¹⁾ K. Lichtenecker: Phys. Z. **27** (1926), 115 und 833
- ⁴²⁾ L. Silberstein: Ann. Phys. u. Chem. N. F. **56** (1895), 661

- ⁴³) J. A. Reynolds und J. M. Hough: Proc. Phys. Soc. **70 B** (1957), 769
- ⁴⁴) W. I. Odelevsky: J. Techn. Fis. (USSR) **21** (1951), Nr. 6
- ⁴⁵) W. Sutherland: Phil. Mag. **27** (1889), Nr. 5, 27
- ⁴⁶) A. Beer: *Einleitung in die höhere Optik*. S. 35. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1853
- ⁴⁷) H. Landolt: Pogg. Ann. **123** (1864), 595
- ⁴⁸) J. H. Gladstone und T. P. Dale: Phil. Trans. London **153** (1863), 317
- ⁴⁹) L. D. Landau und I. M. Livsic; in: I. M. Fedortschenko und P. A. Andrievski: *Osnowie Poroschkovoi Metallurgy*. Isd. Akad. Nauk USSR 1961
- ⁵⁰) W. Guertler: Jb. Radioakt. u. Elektronik **5** (1908), 17
- ⁵¹) M. Pirani und J. Runge: Z. Metallkde. **16** (1924), 183
- ⁵²) D. Polder und J. H. van Sanden: Physica **12** (1946), 257
- ⁵³) A. E. Power: KAPL-2145 (TID-4500, 16. Aufl.), 1961
- ⁵⁴) A. Eucken: VDI-Forschungsh. Nr 353 (Ingenieurwiss. Bd. 3), 1932
- ⁵⁵) A. Jesse und G. Ondracek: Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 845, Beitrag Nr. 6, 1969
- ⁵⁶) D. A. G. Bruggeman: Ann. Phys. **24** (1935), 636; **25** (1936), 645
- ⁵⁷) P. le Goff und C. Prost: Génie Chim. Ind. **95** (1966), Nr. 1, 1
- ⁵⁸) R. B. Grekila und T. Y. Tien: J. Amer. Ceram. Soc. **48** (1965), 22
- ⁵⁹) F. Wachholtz und A. Franceson: Kolloid-Z. **92** (1940), 75 und 158
- ⁶⁰) J. Runge: Z. Techn. Phys. **5** (1925), 61
- ⁶¹) W. F. Brown: J. Chem. Phys. **23** (1958), Nr. 8, 1514
- ⁶²) H. C. Burger: Phys. Z. **20** (1919), 73; **22** (1921), 28
- ⁶³) E. F. Burton und L. G. Turnbull: Proc. Phys. Soc. **158 A** (1937), 182
- ⁶⁴) A. Eucken: VDI-Forschungsh. Nr. 11-1 (Ingenieurw.), 1940, S. 6
- ⁶⁵) H. Fricke: Phys. Rev. **24** (1931), 575
- ⁶⁶) R. Guillien: Annuaire Phys. **11** (1941), Nr. 16, 205
- ⁶⁷) W. I. Higuchi: J. Phys. Chem. **62** (1958), 649
- ⁶⁸) J. W. Raleigh: Phil. Mag. **5-34** (1892), 481
- ⁶⁹) R. de la Rue und C. W. Tobias: J. Electrochem. Soc. **106-9** (1959), 827
- ⁷¹) R. W. Sillars: J. Inst. Electr. Eng. (I.E.E.) **80** (1937), 378
- ⁷²) L. Topper: Ind. Engng. Chem. **47** (1955), 1377
- ⁷³) A. Voet: J. Phys. Chem. **51** (1947), 1037
- ⁷⁴) A. H. Scott und A. T. McPherson: J. Res. Nat. Bur. Stand. **28** (1942), 279 (RT 1457)
- ⁷⁵) D. A. de Vries: Diss. Univ. Leiden; Anhang 1952-1 an Bull. Inst. Int. Froid **1952**, 115
- ⁷⁶) K. W. Wagner: Arch. Elektronik **2** (1914), 371; **3** (1914), 100
- ⁷⁷) R. E. Meredith und C. W. Tobias: J. Appl. Phys. **31** (1960), 1270 (UCRL-8667)
- ⁷⁸) R. E. Meredith und C. W. Tobias: J. Electrochem. Soc. **108** (1961), 286
- ⁷⁹) J. C. van Vessem: Diss. Univ. Utrecht 1947
- ⁸⁰) G. P. de Loor: Proefschrift Univ. Leiden 1956
- ⁸¹) G. S. Springer und S. W. Tsai: J. Comp. Mat. **1** (1967), 166

Eingegangen am 1. 3. 1971

Zur Leitfähigkeit von Cermets und anderen mehrphasigen Werkstoffen

II. Ableitung der Konzentrations- bzw. Stereometriefunktion des elektrischen Widerstandes aus der Feldgleichung

Mitteilung aus dem Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Von G. Ondracek und B. Schulz *)

Zusammenfassung:

Es wird die theoretische Ableitung jener beiden Gleichungen behandelt, die die Berechnung von Feldeigenschaften, wie der elektrischen oder thermischen Leitfähigkeit oder der magnetischen Permeabilität bei mehrphasigen Stoffen gestatten. Rechnerisch erfassbar ist der Einfluß der Konzentration der Phasen und ihrer stereo-

metrischen Parameter Orientierung bzw. Form. Letztere gehen über einen, wiederum näherungsweise bestimmbaren, indirekten Orientierungs- bzw. Formfaktor in die Gleichungen ein. Besonders einfache Formeln ergeben sich für poröse Werkstoffe mit geschlossener Porosität zur Berechnung des Einflusses der Porenkonzentration sowie ihrer Form und Orientierung auf die Leitfähigkeit.

The conductivity of cermets and other multiphase materials, II: The derivation of the electrical resistivity as a function of concentration and stereometry of the phases on the basis of the field equation

Summary:

There are two equations, valid for the calculation of field properties as the electrical or thermal conductivity or the magnetic permeability of multiphase material. These equations are the most general at present time. Their theoretical deviation is discussed. They allow to calculate the influence of the concentration of the phases as well as their stereometric parameters orientation and

shape. The stereometric parameters appear as indirect orientation- and shape factor, respectively, in the equations. Both of them can be calculated by using an approximation. Simple formulas follow, in particular, for the cases of porous materials with non-interconnected porosity. They are suitable for the calculation of the effect of the concentration of pores as well as their orientation and shape on resistivity.

La conductibilité des cermets et des autres matériaux à phases multiples, II: Application de l'équation du champ à la détermination de la concentration ou de la fonction stéréométrique de la résistance électrique

Résumé:

La dérivation théorique des deux équations qui permettent le calcul des propriétés de champ comme la conductibilité électrique ou thermique ou la perméabilité magnétique des matériaux à phases multiples est traitée. Il est possible de déterminer, par le calcul, l'influence de la concentration des phases et de l'orientation ou de la forme de leurs paramètres stéréométriques. Les derniers

s'introduisent dans les équations par l'intermédiaire d'un indirect facteur de orientation ou d'un facteur indirect de forme, déterminables encore une fois par approximation. Il en résulte des formules particulièrement simples en ce qui concerne les matériaux poreux à porosité fermée pour le calcul de l'influence de la concentration des pores ainsi que de leur forme et de leur orientation sur la conductibilité.

Aus dem Vergleich der in der Literatur erschienenen theoretischen Ansätze hatte sich ergeben, daß zwei Gleichungen für die Berechnung von Konzentrations- und stereometrischen Einflüssen auf den elektrischen Widerstand besonders geeignet sind¹⁾. Die eine gilt für Einlagerungsstruktur [s. Gl. (17)], die andere für Durchdringungsstruktur [s. Gl. (26)]. Beiden ist gemeinsam, daß sie keiner Konzentrationsbeschränkung unterliegen, physikalisch definierte Faktoren für die stereometrischen Parameter Form und Orientierung enthalten, für statistische Verteilung und thermochemisch stabile sowie isotrope Phasen gelten und aus der allgemeinen Feldgleichung

$$\vec{i} = \sigma \cdot \vec{E} = \frac{1}{\varrho} \cdot \vec{E} \quad (1)$$

abgeleitet wurden. Diese Ableitung soll im folgenden eingehender erörtert werden. (\vec{i} = elektrische Stromdichte; \vec{E} = elektrische Feldstärke; ϱ = spez. elektrischer Widerstand; σ = elektrische Leitfähigkeit.)

Betrachtet man einen einphasigen Formkörper wie ein Dielektrikum in einem Platten-Kondensator, so ist das Feld in ihm homogen. Wird in dieses homogene Feld ein ellipsoidförmiges Stück einer zweiten Phase

eingeführt, so tritt aufgrund influenzierter Ladungen die Erscheinung der Entelektrisierung auf²⁻⁵⁾. Da die gewählte Anordnung der Einlagerungsstruktur entspricht, kann die zweite Phase als Dispergent, die erste als Matrix betrachtet und bezeichnet werden. Der Zusammenhang zwischen der mittleren Feldstärke im Cermet (E_C) und derjenigen im Inneren des ellipsoiden Dispergenten (E_D) ist dann gegeben durch^{4, 6-8)}

$$\frac{E_D}{E_C} = \sum_{i=x}^z \frac{\frac{1}{\varrho} \cos^2 \alpha_{iD}}{\frac{1}{\varrho} + \left(\frac{1}{\varrho_D} - \frac{1}{\varrho}\right) F_{iD}} \quad (2)$$

$$\text{mit} \quad \sum_{i=x}^z F_{iD} = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{i=x}^z \cos^2 \alpha_{iD} = 1 \quad (3)$$

(x, y, z = Ellipsoidkoordinaten; ϱ = Matrixwiderstand nach Einbringen des Dispergenten; α_{iD} = Winkel der

²⁾ U. Stille: Arch. Elektrotechn. 38 (1944), Nr. 3/4, 91

³⁾ K. Winkelmann: Handbuch der Physik: Bd. V, S. 124, 1908

⁴⁾ R. W. Pohl: Elektrizitätslehre. S. 156. Springer-Verlag, 1964

⁵⁾ W. H. Westphal: Physikalisches Wörterbuch. S. 351. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952

⁶⁾ G. Joos: Lehrbuch der theoretischen Physik. 10. Aufl., S. 262. Akadem. Verlagsges., Frankfurt/M. 1959

⁷⁾ J. A. Reynolds und J. M. Hough: Proc. Phys. Soc. 70 B (1957), 769

⁸⁾ W. Niesel: Ann. Phys. 6. Folge 10 (1952), 336

*) Dr. G. Ondracek und Dipl.-Ing. Brigitte Schulz, Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, D 75 Karlsruhe, Postfach 3640

¹⁾ G. Ondracek und B. Schulz: Ber. Dt. Keram. Ges. 48 (1971), 427

Achsen des ellipsoidförmigen Dispergenten mit der Feldrichtung; F_{iD} = Entelektrisierung- bzw. indirekter Formfaktor.)

Hier ist nun der Entelektrisierungsfaktor (F_{iD}) nur noch von den Abmessungen des Ellipsoids abhängig und für jede Achse zu berechnen. Für die z -Achse des Ellipsoids ist z. B. ^{2-5, 7, 8)}

$$F_{zD} = \frac{x \cdot y \cdot z}{2} \int_0^\infty \frac{dw}{(z^2+w) \sqrt{(x^2+w)(y^2+w)(z^2+w)}} \quad (4)$$

was sich für Rotationsellipsoide (z -Achse = Rotationsachse) wegen $2F_x + F_z = 1$ [s. Gl. (3)] vereinfachen läßt zu einem einzigen Formfaktor ^{3, 5, 7)}

$$F_D = F_{zD} = \frac{x^2 z}{2} \int_0^\infty \frac{dw}{(z^2+w)(x^2+w) \sqrt{(z^2+w)}} \quad (5)$$

Zum Unterschied von Formfaktoren, deren Zahlenwerte direkt und nur aus geometrischen Größen errechnet werden, gehört der hier gegebene zu den indirekten Formfaktoren, die eigenschaftsbezogen sind ⁹⁾. Es ist interessant zu beobachten, daß in die Lösungen des Integrals der Gl. (5) nicht die Achsen der Rotationsellipsoide (x, z) allein eingehen. Vielmehr erscheint nur das Achsenverhältnis (z/x) in der Lösung, was wohl die Erklärung dafür liefert, daß die Größe der eingelagerten Partikel als stereometrischer Faktor keinen Einfluß auf den Widerstand hat ¹⁾. Über die näherungsweise meßtechnische Bestimmung der Achsenverhältnisse bei unregelmäßiger Phasengestalt ist bereits berichtet worden ¹⁰⁾.

Nach den Wienerschen Mittelwertsätzen ¹¹⁾ gilt für die Feldstärken im Cermetformkörper (E_C) und den beiden Phasen (E_M, E_D)

$$E_C = \int_{V_C} E \frac{dV}{V}; \quad E_M = \int_{V_M} E \frac{dV}{V}; \quad E_D = \int_{V_D} E \frac{dV}{V} \quad (6)$$

(V_C = Cermetvolumen = Gesamtvolumen; V_M = Volumen der Matrixphase; V_D = Volumen der dispergierten Phase; $\frac{V_i}{V} = c_i$ = Konzentration der Phase $i \cong M, D, C$)

$$E_C = \frac{1}{V} \left[\int_{V_M} E dV + \int_{V_D} E dV \right] = c_M E_M + (1 - c_M) E_D \quad (7)$$

und ebenso für die dielektrischen Verschiebungsdichten

$$D_C = c_M \cdot D_M + (1 - c_M) D_D \quad (8)$$

Nun ist

$$Q_C \cong \frac{E_C}{D_C}; \quad Q_M \cong \frac{E_M}{D_M}; \quad Q_D \cong \frac{E_D}{D_D} \quad (9)$$

also

$$Q_C = \frac{c_M \cdot E_M + (1 - c_M) \cdot E_D}{c_M D_M + (1 - c_M) D_M} \quad (10)$$

$$Q_C = \frac{c_M \cdot E_M + (1 - c_M) \cdot E_D}{\frac{c_M \cdot E_M}{Q_M} + \frac{(1 - c_M) E_D}{Q_D}} \quad (11)$$

und erweitert Gl. (11) mit $1/E_C$, so ergibt sich

$$1 = c_M \frac{E_M}{E_C} + \frac{(1 - c_M) E_D}{E_C} \quad (12)$$

und erweitert Gl. (11) mit $1/E_C$, so ergibt sich

$$Q_C = \frac{1}{\frac{c_M \cdot E_M}{Q_M} + \frac{1 - c_M}{Q_D} \frac{E_D}{E_C}} \quad (13)$$

$$c_M E_M = E_C - (1 - c_M) E_D \quad (14)$$

$$Q_C = \frac{1}{\frac{1}{Q_M} - c_D \left(\frac{1}{Q_M} + \frac{1}{Q_D} \right) \frac{E_D}{E_C}} \quad (15)$$

und mit Gl. (2)

$$Q_C = \frac{1}{\frac{1}{Q_M} - c_D \left(\frac{1}{Q_M} + \frac{1}{Q_D} \right) \sum_{i=x}^z \frac{\frac{1}{Q} \cos^2 \alpha_{iD}}{\frac{1}{Q} + \left(\frac{1}{Q_D} - \frac{1}{Q} \right) F_{iD}}} \quad (16)$$

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß man zu unterscheiden hat zwischen den Widerständen der reinen Phasen (Q_M, Q_D) und dem in der Matrixphase (M) durch die Entelektrisierung entstandenen unbekanntem Widerstand (Q) nach Kombination des Matrix- und Dispergentenmaterials. Es ist bereits gezeigt worden ^{7, 12)}, daß bei der Ableitung verschiedener Formeln ¹⁾ über diesen unbekanntem Widerstand die Annahme gemacht wurde, daß der unbekanntem Widerstand gleich dem Matrixwiderstand sei ($Q = Q_M$, z. B. in Gl. (18), (19), (27), (28), (29) in ¹⁾ und ¹²⁻¹⁷⁾). Dies ist näherungsweise so lange richtig, wie die Konzentration der „entelektrisierenden“ Phase (D) klein ist. Deshalb gelten diese Gleichungen nur für geringe Dispergentenkonzentrationen. Allerdings ist auch das nur eine Näherung, wie anhand experimenteller Werte gezeigt wurde ¹²⁾. Für verschwindende Dispergentenkonzentrationen ($c_D \rightarrow 0$) muß nämlich der Cermetwiderstand gleich dem Matrixwiderstand ($Q_C \rightarrow Q_M$) werden ¹⁾. Dann läßt sich bei bekanntem stereometrischem Aufbau (d. h. F_{iD} und α_{iD} bekannt) aus Meßwerten zum Cermetwiderstand zeigen, daß gelten muß

$$Q_C \leq Q \leq Q_M$$

Der fragliche Widerstand (Q) liegt also immer zwischen demjenigen der Matrix und dem Cermetwiderstand. Diesem Umstand wurde versucht, durch folgende Überlegung Rechnung zu tragen ^{18, 19)}:

Zur Überwindung der Beschränkung auf geringe Konzentrationen differenziert man Gl. (16) und erhält damit die Änderung des Cermetwiderstandes (dQ_C) bei Zugabe einer differentiellen Menge zweiter Phase (dc_D). Die Integration der Gleichung zwischen den Grenzen Cermetwiderstand = Widerstand der dispergierten Phase für verschwindende Konzentration der Matrixphase ($Q_C = Q_D$ für $c_M = 0$) und Cermetwiderstand = Widerstand der Matrixphase für verschwindende Dispergentenphase ($Q_C = Q_M$ für $c_M = 1$) ergibt

$$\int_0^{c_D} \frac{dc}{1-c} = - \int_{Q_M}^{Q_C} \frac{dQ}{Q \left(\frac{1}{Q_D} - \frac{1}{Q} \right) \sum_{i=x}^z \frac{\cos^2 \alpha_{iD}}{\frac{1}{Q} + \left(\frac{1}{Q_D} - \frac{1}{Q} \right) F_{iD}}} \quad (17)$$

¹²⁾ G. P. de Loo: Proefschrift Univ. Leiden 1956

¹³⁾ F. Ollendorf: Arch. Elektrotechn. **25** (1931), 436

¹⁴⁾ J. C. Maxwell: *Treatise on electricity and magnetism*. Vol. I, 1904

¹⁵⁾ H. C. Burger: Phys. Z. **20** (1919), 73

¹⁶⁾ H. C. Burger: ebenda **22** (1921), 28

¹⁷⁾ H. Fricke: Phys. Rev. **24** (1931), 575

¹⁸⁾ D. A. G. Bruggeman: Ann. Phys. **24** (1935), 636

¹⁹⁾ D. A. G. Bruggeman: ebenda **25** (1936), 645

⁹⁾ G. Ondracek: Prakt. Metallogr. **1971**, 3, Sonderheft

¹⁰⁾ G. Ondracek: Vortrag anl. der AEC-DKG-Tagung 1971 in Baden-Baden

¹¹⁾ O. Wiener: Abh. math.-phys. Kl. königl.-sächs. Ges. Wiss. **32** (1912), Nr. 6, 509

gültig für Einlagerungsstruktur ohne Konzentrationsbeschränkung bei statistischer Verteilung des Dispergenten. Beschreibt man die Gestalt des Dispergenten näherungsweise nicht nur durch Ellipsoide, sondern durch Rotationsellipsoide, so läßt sich Gl. (17) mit Gl. (3) bzw. (5) umschreiben zu

$$\int_0^{c_D} \frac{dc}{1-c} = - \int_{e_M}^{e_C} \times \quad (18)$$

$$\times \frac{d\varrho}{\varrho \left(\frac{1}{\varrho_D} - \frac{1}{\varrho} \right) \left[\frac{1}{\varrho} + \left(\frac{1}{\varrho_D} - \frac{1}{\varrho} \right) F_D + \frac{1}{\varrho} + \left(\frac{1}{\varrho_D} - \frac{1}{\varrho} \right) (1-2 F_D) \right]}$$

Die stereometrischen Parameter Partikelgestalt und -orientierung lassen sich mit Gl. (18) über einen einzigen Form- (F_D) und einen einzigen Orientierungsfaktor ($\cos^2 \alpha_{zD}$) rechnerisch erfassen.

Für die Orientierung der Rotationsachsen der ellipsoiden Dispergenten quer zur Feldrichtung (der beiden anderen Achsen dagegen statistisch) würde z. B. gelten ($\cos^2 \alpha_x = \cos^2 \alpha_y = \frac{1}{2}$); Orientierungsfaktor $\cos^2 \alpha_{zD} = 0$ (19)

Bei statistischer Orientierung aller Achsen ist

$$(\cos^2 \alpha_{xD} = \cos^2 \alpha_{yD} =) \text{Orientierungsfaktor } \cos^2 \alpha_{zD} = \frac{1}{3} \quad (20)$$

Der für rotationsellipsoiden Dispergenten nach Gl. (5) berechnete²⁾ und mehrfach grafisch dargestellte^{7, 9, 20)} Formfaktor (F_D) ist in Bild 1 wiedergegeben. Er er-

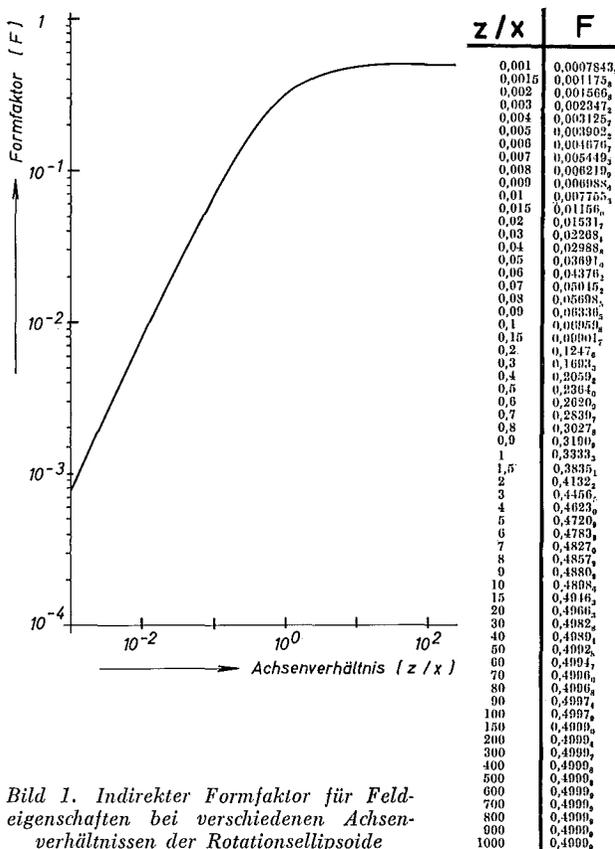


Bild 1. Indirekter Formfaktor für Feldeigenschaften bei verschiedenen Achsenverhältnissen der Rotationsellipsoide

reicht Grenzwerte für die „unendlich“ dünne Scheibe (Plättchen: $z/x \rightarrow 0$; $F = 0$) und den „unendlich“ langen Stab (Zylinderfaden: $z/x \rightarrow \infty$; $F = 0,5$). Für die Grenzfälle mit statistischer Orientierung [s. Gl. (20)] und den Sonderfall des sphärischen Dispergenten ($z/x = 1$; $F = 1/3$) läßt sich das Integral (18) exakt lösen. Die Lösungen lauten^{8, 18, 19)}:

für Plättchendispergent

$$Q_C = Q_M \frac{3 - c_D \left(1 - \frac{Q_D}{Q_M} \right)}{3 - 2 c_D \left(1 - \frac{Q_D}{Q_M} \right)} \quad (21)$$

für Zylinderdispergent

$$1 - c_D = \frac{Q_M(Q_C - Q_D)}{Q_C(Q_M - Q_D)} \left[\frac{Q_C(Q_M + 5 Q_D)}{Q_M(Q_C + 5 Q_D)} \right]^{2/5} \quad (22)$$

für Kugeldispergent

$$1 - c_D = \frac{Q_C - Q_D}{Q_M - Q_D} \sqrt[3]{\left(\frac{Q_M}{Q_C} \right)^2} \quad (23)$$

Zwei Näherungslösungen des Integrals (18) lassen sich außerdem für die Fälle eines gut leitenden Dispergenten und einer schlecht leitenden Matrix ($\frac{Q_M}{Q_D} \gg 1$) bzw. einer gut leitenden Matrix und eines schlecht leitenden Dispergenten ($\frac{Q_M}{Q_D} \ll 1$) ableiten. Es gilt

$$\text{für } \frac{Q_M}{Q_D} \gg 1: Q_C = Q_M(1 - c_D) \frac{1 - \cos^2 \alpha_{zD}}{F} + \frac{\cos^2 \alpha_{zD}}{1 - 2 F} \quad (24)$$

$$\text{für } \frac{Q_M}{Q_D} \ll 1: Q_C = Q_M(1 - c_D) \frac{1 - \cos^2 \alpha_{zD}}{F - 1} - \frac{\cos^2 \alpha_{zD}}{2 F} \quad (25)$$

Ähnliche Näherungen, aber nur für statistische Orientierung des Dispergenten, waren schon früher angegeben worden¹²⁾. Gl. (25) gilt insbesondere für poröse Werkstoffe mit geschlossenem Porenvolumen²⁰⁾.

Die bisher besprochenen Gleichungen gelten für Einlagerungsstruktur. Um zu ähnlich allgemeinen Bedingungen für Durchdringungsstruktur zu kommen, ist wieder ein Gedankenexperiment nötig^{18, 19, 21)}: Man geht von einer Cermetkombination zweier Phasen (m, k) mit Durchdringungsstruktur aus und gibt dieser eine geringe Menge der Phase m zu. Die Widerstandsänderung kann man dann nach Gl. (16) berechnen, weil die zugegebene Menge „in geringer Konzentration“ in der Ausgangsmischung vorliegt. Setzt man nun eine geringe Menge der Phase k zu und berechnet wieder den Widerstand nach Gl. (16), indem man die vorher entstandene Mischung als „Matrix“ behandelt, und wiederholt diesen Vorgang in differentiellen Schritten, bis das Konzentrationsverhältnis der Ausgangsmischung wieder erreicht ist, so ergibt sich ein System von Gleichungen. Mit ihm und der Bedingung, daß die gesamte Widerstandsänderung Null sein muß, erhält man die Gleichung

$$\left[(1 - c_k) \left(\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_C} \right) \sum_{i=x}^z \frac{\cos^2 \alpha_{im}}{\frac{1}{Q_C} + \left(\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_C} \right) F_{im}} \right] + \left[c_k \left(\frac{1}{Q_k} - \frac{1}{Q_C} \right) \sum_{i=x}^z \frac{\cos^2 \alpha_{ik}}{\frac{1}{Q_C} + \left(\frac{1}{Q_k} - \frac{1}{Q_C} \right) F_{ik}} \right] = 0 \quad (26)$$

Sie gilt für Durchdringungsstruktur bei statistischer Verteilung der Phasen. Beschreibt man die Gestalt der Phasen wieder näherungsweise durch Rotationsellip-

²⁰⁾ S. Nazaré, G. Ondracek und F. Thümler, in H. H. Hausner: *Modern developments in powder metallurgy*. Vol. 5, S. 171. Plenum Press, New York 1971

²¹⁾ A. E. Powers: KAPL-2145, 1961

soide, so wird Gl. (26) zu

$$\begin{aligned}
 & (1 - c_k) \left(\frac{1}{\varrho_m} - \frac{1}{\varrho_C} \right) \\
 & \times \left[\frac{1 - \cos^2 \alpha_{zm}}{\frac{1}{\varrho_C} + \left(\frac{1}{\varrho_m} - \frac{1}{\varrho_C} \right) F_m} + \frac{\cos^2 \alpha_{zm}}{\frac{1}{\varrho_C} + \left(\frac{1}{\varrho_m} - \frac{1}{\varrho_C} \right) (1 - 2 F_m)} \right] \\
 & + c_k \left(\frac{1}{\varrho_k} - \frac{1}{\varrho_C} \right) \\
 & \times \left[\frac{1 - \cos^2 \alpha_{zk}}{\frac{1}{\varrho_C} + \left(\frac{1}{\varrho_k} - \frac{1}{\varrho_C} \right) F_k} + \frac{\cos^2 \alpha_{zk}}{\frac{1}{\varrho_C} + \left(\frac{1}{\varrho_k} - \frac{1}{\varrho_C} \right) (1 - 2 F_k)} \right] \\
 & = 0 \quad (27)
 \end{aligned}$$

Ihre Sonderformen für die speziellen Fälle des Formfaktors „unendlich“ dünne Scheibe, „unendlich“ langer Stab sowie Kugel ergeben keine weiteren Vereinfachungen. Sie sind in Tabelle V (Gl. (33), (34), (35)) des ersten Teils dieser Arbeit bereits wiedergegeben worden¹⁾. Für die Grenzfälle des Widerstandsverhältnisses

der Phasen $\left(\frac{\varrho_m}{\varrho_k} \ll 1; \frac{\varrho_m}{\varrho_k} \gg 1 \right)$ ergibt sich ebenfalls keine wesentlich einfachere Näherungsform. In Zusammenhang mit den Gl. (26) und (27) für Durchdringungsstruktur muß auf folgendes hingewiesen werden: Ihre Ableitung über einen mathematisch-formalen „Trick“ läßt erwarten, daß sie eine wesentlich schlechtere Näherung darstellen als etwa Gl. (18) für Einlagerungsstruktur. Dies zeigt sich schon darin, daß die Zusammensetzung einer kontinuierlichen Phase aus Rotationsellipsoiden einer sehr schematischen Vorstellung bedarf. Der aus ihr bestimmte Formfaktor dürfte daher die realen stereometrischen Verhältnisse nur bedingt widerspiegeln.

Über den Vergleich zwischen mit den besprochenen Gleichungen berechneten und experimentellen Werten soll in einem letzten Teil dieser Arbeit demnächst berichtet werden.

Eingegangen am 1. 3. 1971