KfK 4205 März 1987

## Zur Beziehung zwischen Gefügestruktur und thermomechanischen Eigenschaften bei zweiphasigen Werkstoffen und porösen Sinterwerkstoffen

G. Ondracek Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

.

.

## KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4205

## ZUR BEZIEHUNG ZWISCHEN GEFÜGESTRUKTUR UND THERMOMECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN BEI ZWEIPHASIGEN WERKSTOFFEN UND PORÖSEN SINTERWERKSTOFFEN

G. Ondracek

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor ,

.

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, den Einfluß der Gefügestruktur auf die Eigenschaften mehrphasiger Werkstoffe und poröser Sinterwerkstoffe darzustellen und die Ergebnisse technologisch zu nutzen, um "maßgeschneiderte" Werkstoffe zu "konstruieren". Zuerst werden die beiden Konzepte zur Theorie der Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen für die thermische Leitfähigkeit und den Elastizitätsmodul behandelt: das Grenzwertkonzept und das Modellkonzept. Dabei hat die Randbedingung Priorität, daß in die theoretischen Ableitungen keine empirischen ("fitting") Parameter eingehen dürfen, daß also vielmehr alle Faktoren, die in solchen Grenzwertgleichungen (Grenzwertkonzept) oder konstitutiven Gefüge-Eigenschafts-Gleichungen (Modellkonzept) auftreten, aus meßbaren Größen ableitbar sind. Dementsprechend behandelt der zweite Teil der Ausführungen die Bestimmung der die Gefügestruktur beschreibenden Parameter aus gemessenen Größen durch quantitative Gefügeanalyse. - Im dritten Kapitel werden gemessene und berechnete Eigenschaftswerte für die Wärmeleitfähigkeit und den Elastizitätsmodul für poröse keramische Sinterwerkstoffe und Graphit, poröse Sintermetalle und Cermets sowie Metall-Polymerund Polymer-Keramik-Verbundwerkstoffe verglichen, um die Gleichungen für den ingenieurmäßigen Gebrauch zu testen. Diese Gleichungen werden im abschließenden Kapitel benutzt, um die Abhängigkeit der Thermoschockbeständigkeit spröder Werkstoffe von der Porosität zu betrachten. Für poröses Glas werden die Voraussagen mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

Eine englische Version der Abhandlung ist in Materials Chemistry and Physics 15 (1986) 281 bei Elsevier Sequoia Publ. Co. erschienen, die französische Übersetzung erscheint in "Les ceramiques techniques", Proc. Iléme Conf. Franco-Allemande sur les ceramiques techniques, Aachen (1987).

### ABOUT THE CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF TWO-PHASE MATERIALS AND POROUS SINTERED MATERIALS

#### ABSTRACT

The paper basically deals with the aim, to get a better scientific insight into the effects of microstructure and properties of multi-phase and porous materials and to use the results technologically for tailoring those materials. First the theory of microstructure-property correlations including both, the bound concept and the model concept, is described using conductivity and Youngs modulus of elasticity as property examples. Since in the frame of theoretical derivation no fitting factors have been permitted to be introduced into the bound equations and constitutive equations the determination of the microstructural factors by quantitative microstructural analysis is demonstrated in the second part of the contribution. By comparing measured and calculated property values for porous ceramics, graphite and metals as well as cermets, metal-polymer and polymer-ceramic-composites the equations are tested for engineering conditions. Finally the dependences of the thermal conductivity and Youngs modulus of elasticity on porosity are used to predict the thermal shock resistance of porous glass and to compare the results with experimental values.

An Englisch version of this publication is published in Materials Chemistry and Physics 15 (1986) 281 by Elsevier Sequoia Publ. Co., a French translation appears in "Les ceramiques techniques", Iléme Conférence Franco-Allemande sur les Céramique Techniques, Aix-la-Chapelle (1987).

## INHALT

.

1.	Einleitung	1
2.	Theorie der Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen	3
	2.1 Thermische Leitfähigkeit	3
	2.1.1 Das Grenzwertkonzept	3
	2.1.2 Das Modellkonzept	9
	2.2 Elastizitätsmodul	14
3.	Zur Bestimmung der Gefügefaktoren durch quantitative	
	Gefügeanalyse	19
4.	Vergleich berechneter und gemessener Wärmeleitfähigkeiten und	
	Elastizitätsmoduln zweiphasiger und/oder poröser Werkstoffe	22
5.	Literatur	41

Seite

#### **1. EINLEITUNG**

Die vorliegende Veröffentlichung ist - gleichermaßen - als "Bestandsaufnahme des Kenntnisstandes" und als Einführung in die Problematik der Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen geschrieben und daher kein abgeschlossener Bericht. Verständnis der Zusammenhänge ist das Ziel der Darstellung, für in die Tiefe gehende Einzelheiten wird auf die Literaturzitate verwiesen. Als Stil wird derjenige einer Vorlesung gewählt.

Der Ausgangspunkt, das Problem der Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen zu bearbeiten, war nicht nur das erstrebte bessere wissenschaftliche Verständnis des Verhaltens mehrphasiger Werkstoffe, sondern auch die Notwendigkeit, eine Art "maßgeschneiderte" Werkstoffe zu entwickeln - oder zu "konstruieren" - in denen verknappende oder ökologisch bedenkliche Komponenten in konventionellen Werkstoffen ersetzt werden, ohne ihre Eignung für die betreffende Anwendung in Frage zu stellen.

Der erste Schritt der hier vorgestellten Arbeiten betraf daher eine umfassende kritische Literaturanalyse über theoretische Arbeiten zur Beziehung zwischen Gefügestruktur und Eigenschaften mehrphasiger Werkstoffe. In diesem Zusammenhang wird unter Gefügestruktur die Geometrie und geometrische Anordnung der Gefügebestandteile eines mehrphasigen Werkstoffes verstanden, die sich gemäß Abb. 1 klar abhebt von der atomistischen Struktur, der Feinstruktur und der Grobstruktur.



Abb. 1: Unterteilung des Werkstoffaufbaus.

Bei dieser Behandlung der Werkstoffeigenschaften als Funktion der Gefügestruktur ergab sich, daß der theoretischen Behandlung bestimmter, aber verschiedener Eigenschaften gleiche Prinzipien zugrundeliegen und zu identischen Gefüge-Eigenschafts-Gleichungen für alle diese Eigenschaften führen [1,2,3,37]. So erscheinen - beispielweise - Eigenschaften wie die elektrische und thermische Leitfähigkeit, die Dielektrizitätskonstante oder die magnetische Permeabilität jede für sich in entsprechenden Feldgleichungen, die jedoch alle vom gleichen mathematischen Typ sind und die Grundlage der Ableitung ihrer - dementsprechend indentischen - Gefüge-"Feldeigenschafts"-Gleichungen darstellen. Neben dieser Gruppe der "Feldeigenschaften" lassen sich andere Eigenschaften zu Gruppen mit analogen Verhaltensweisen zusammenfassen (Abb. 2).

	Atomistische Struktur	thermochemische Eigenschaften
Schmelztechnologie	Feinstruktur	mechanische Eigenschaften
Pulvertechnologie	Gefügestruktur	Feldeigenschaften
	Grobstruktur	technische Eigenschaften
Technologie	Aufbau	Eigenschaften

Abb 2.7ur	Finteilung von	Werkstoffaufhau u	nd -eigenschaften
100. 2. 201	Entrending von	aacikstoniaanbaa ai	la eigensenareen.

Die "technischen Eigenschaften" beziehen sich auf jene Gruppe von Eigenschaftskenngrößen, welche von speziellem praktischem Interesse sind, theoretisch aber aus einer Kombination von - z.B. - mechanischen und Feldeigenschaftskenngrößen bestehen. Als Beispiel für diese Gruppe wird hier die Thermoschockbeständigkeit behandelt, deren Gleichung für spröde Werkstoffe wie Glas oder Kohlenstoff,

$$R_{TS} = const. \frac{R_m}{a_{th}} \cdot \frac{\Phi_{th}}{E} (1 - v)$$
(1)

das Verhältnis zwischen thermischer Leitfähigkeit ( $\phi_{th}$ ) und Elastizitätsmodul (E) als dominierenden Term enthält ( $R_{TS}$  = Thermoschockbeständigkeit;  $R_m$  = Bruchfestigkeit;  $a_{th}$  = thermischer Ausdehungskoeffizient; v = Poissonzahl). Will man die Thermoschockbeständigkeit spröder Werkstoffe etwa durch Verbundwerkstoffkombinationen verbessern, so hat man es dementsprechend insbesondere mit diesem Verhältnis zwischen thermischer Leitfähigkeit und Elastizitätsmodul zu tun. Wie verschieden dabei die Wärmeleitfähigkeit und Elastizitätsmoduli für metallische, keramischer oder polymere Werkstoffe sind, zeigt Abb. 3. - Das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit und Elastizitätsmodul wird aber nicht nur durch die Eigenschaftswerte der im mehrphasigen Werkstoff vertretenen Phasen sondern auch durch die Gefügestruktur solcher Verbundwerkstoffe beeinflusst. Daher soll nun die theoretische Ableitung von Gefüge-Eigenschafts-Gleichungen

- für elastische Eigenschaftskenngrößen wie den Elastizitätsmodul

behandeltwerden.

#### 2. THEORIE DER GEFÜGE-EIGENSCHAFTS-KORRELATIONEN

- 2.1 Thermische Leitfähigkeit
- 2.1.1 Das Grenzwertkonzept

Es sind zwei Konzepte verfügbar, um den quantitativen Zusammenhang zwischen Gefügestruktur und Feldeigenschaften auf theoretischem Wege zu erhalten [1,37]: das Grenzwertkonzept und das Modellkonzept. Für beide Konzepte gelten Voraussetzungen, die beim Grenzwertkonzept durch

- die thermochemische Gleichgewichtsprämisse und
- die Kontinuumsprämisse

#### beschrieben werden. Beim Modellkonzept gilt zusätzlich

- die rotationsellipsoide Mittelwertsprämisse.



<u>Abb. 3:</u> Das Verhältnis Wärmeleitfähigkeit/Elastizitätsmodul für metallische, keramische und polymere Werkstoffe [20].

Die <u>thermochemische Gleichsgewichtsprämisse</u> schreibt vor, daß der Werkstoff im thermochemischen Gleichgewicht ist: zwischen seinen Bestandteilen finden keine Wechselwirkungen, an seinen Grenzflächen keine Veränderungen statt - seine Gefügestruktur ist stabil.

Die <u>Kontinuumsprämisse</u> impliziert, daß die Phasen und inneren Grenzflächen des betrachteten Werkstoffs örtlich gleichmäßig - mikroskopisch quasihomogen, makroskopisch homogen - verteilt sind und die Grenzflächenhaftung intakt ist.

- 4 -

Im Falle des Grenzwertkonzeptes werden - im Gedankenexperiment - die Bestandteile des zweiphasigen Werkstoffes getrennt in das entsprechende elektrische, magnetische oder Temperatur-Feld gebracht (Abb. 4) [5,6,37].



zwei Phasen im Primärfeld zweiphasiger Werkstoff

Abb. 4: Schematische Darstellung des Grenzwertkonzepts.

Durch Influenz nimmt das Material jedes Bestandteils des Werkstoffs Feldenergie auf. Setzt man nun den Werkstoff aus seinen Bestandteilen zusammen, und zwar so, daß die Bestandteile durch Grenzflächen ohne Zwischenräume aneinander haften (Kontinuumsprämisse, die die Phasenhaftung in mehrphasigen Werkstoffen einschließt), so ergibt sich die in ihm aufgenommene Energie additiv aus den von den Bestandteilen aufgenommenen Teilenergien. Die resultierende Feldgleichung läßt sich für die entsprechenden effektiven Feldeigenschaftskenngrößen wie etwa die effektive Wärmeleitfähigkeit des zweiphasigen Werkstoffs lösen, wobei die Lösung ein Wertepaar liefert, das aus einem oberen und einem unteren Grenzwert besteht [37]. Welchen Bereich solche Wertepaare einschließen, hängt von der verfügbaren oder als bekannt vorausgesetzten Information zur Gefügestruktur ab:

 setzt man voraus, daß man lediglich weiß, daß der Werkstoff aus zwei Phasen mit bekannten Feldeigenschaftswerten besteht, die über Grenzflächenhaftung miteinander verbunden sind, so ergeben sich mathematisch - äußerste - obere (φl<sub>C</sub>) und untere (φ<sub>IC</sub>) Grenzwerte, die <u>alle</u> möglichen Feldeigenschaftswerte des betreffenden zweiphasigen Werkstoffs zwischen Grenzwerten I. Ordnung einschließen. Die - ingenieurmäßige - Bezeichnung des Ordnungsgrades für solche Grenzwertgleichungen richtet sich nach der Zahl der als bekannt vorausgesetzten Gefügeinformationen (Abb. 5).

I. Ordnung	$\varphi_{1C} = \frac{\varphi_1 \varphi_2}{c_2 \varphi_1 + \{1 - c_2\} \varphi_2} $ (2) $\varphi_1^1 = c_2 \varphi_2 + (1 - c_2) \varphi_1 $ (3)
II. Ordnung	$\varphi_{  c} = \varphi_1 \frac{3\varphi_2 + 2(1 - c_2)(\varphi_1 - \varphi_2)}{3\varphi_1 - (1 - c_2)(\varphi_1 - \varphi_2)} (4) \left  \varphi_1^{  c} = \varphi_2 \frac{3\varphi_1 + 2c_2(\varphi_2 - \varphi_1)}{3\varphi_2 - c_2(\varphi_2 - \varphi_1)} (5) \right $
III. Ordnung	$1 - c_{D} = \frac{\varphi_{IIIC} - \varphi_{D} \varphi_{M} + 2\varphi_{D}}{\varphi_{M} - \varphi_{D} \varphi_{IIIC} + 2\varphi_{D}} \qquad (6) \qquad (6) \qquad 1 - c_{D} = \frac{\varphi^{III} - \varphi_{D}}{\varphi_{M} - \varphi_{D}} \sqrt[3]{\frac{\varphi_{M}}{\varphi^{III}}} \qquad (7)$

- <u>Abb. 5:</u> Grenzwertgleichungen 2 7 für Feldeigenschaften ( $\phi_1$ ,  $\phi_2$  = Feldeigenschaftswerte der Phasen 1 und 2;  $\phi_M$ ,  $\phi_D$  = Feldeigenschaftswerte der Phasen M und D;  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_D$  = Volumenanteil der Phasen 1, 2, D).
- ein anderes Paar von Grenzwertgleichungen II. Ordnung, deren Grenzwerte (φ<sup>II</sup><sub>C</sub>, φ<sub>IIC</sub>) enger beieinander liegen als diejenigen I. Ordnung, ergibt sich, wenn zwei Gefügeinformationen als bekannt vorausgesetzt werden können: die Anzahl der Phasen (≟ 2) und ihre räumliche Orientierung (statistisch = isotroper zweiphasiger Werkstoff)
- weiß man schließlich, daß der Werkstoff zweiphasig und isotrop ist und daß eine Phase die kontinuierliche Matrixphase bildet, in die die andere Phase diskontinuierlich eingelagert ist (Einlagerungsgefüge), so erhält man Grenzwertgleichungen III. Ordnung, deren Grenzwerte (Φ<sup>III</sup>C, Φ<sub>IIIC</sub>) noch enger beieinander liegen gemäß den drei als bekannt vorausgesetzten Gefügeinformationen: Anzahl der Phasen (= 2), Anordnung der Phasen im Gefüge (Einlagerungsgefüge), Orientierung der Phasen (statistisch = isotroper Werkstoff).

Stellt man diese Ergebnisse zu den Feldeigenschaften eines zweiphasigen Werkstoffs als Konzentrationsfunktion grafisch dar, so erhält man Abb. 6.

Obwohl die Grenzwertgleichungen - implizit - auf der Annahme einer bestimmten Zahl von Phasen im Werkstoff (Zweiphasigkeit; Grenzwertgleichungen I. Ordnung) und ihrer statistischen Orientierung (isotroper Werk-



#### Abb. 6: Grenzkurven I. und II. Ordnung.

stoff; Grenzwertgleichungen II. Ordnung) sowie eines definierten Gefügetyps (Einlagerungsgefüge; Grenzwertgleichungen III. Ordnung) beruhen, wurden modellmäßig geometrische Annahmen zur Gefügestruktur nicht gemacht. Mit anderen Worten: das Grenzwertkonzept hält sich näher an reale Verhältnisse als jede Art modellhafter Beschreibung. So gesehen stellt sich die Frage, inwieweit Grenzwerte die werkstoffkundlichen Bedürfnisse bereits erfüllen und ob darüberhinausgehende Überlegungen erforderlich sind. Zur Beantwortung dieser Frage wird noch einmal auf den technologischen Aspekt des Gefüge-Eigenschafts-Zusammenhangs zurückgegriffen, wie er oben bereits erwähnt wurde.

Wie Abb. 7 zeigt, liefert das Grenzwertkonzept zwei Alternativen, um über Gefügeoptimierung gezielte Eigenschaftsveränderungen zu erreichen: da in-situ entstandene Gefügestrukturen in der Regel zu Eigenschaftswerten zwischen den Grenzkurven führen,

- kann man durch "Gefügekonstruktion" entweder verknappende oder ökologisch bedenkliche Komponenten enthaltende Phasen reduzieren ohne die Eigenschaften zu verändern
- oder man kann bessere Eigenschaftswerte bei konstanter Phasenkonzentration erreichen.



Abb. 7: Grenzkurven und maßgeschneiderte Werkstoffe.

Die Maßnahmen zur Gefügeoptimierung sind in beiden Fällen umso effektiver, je größer die Differenz zwischen den Eigenschaften der reinen Phasen des zweiphasigen Werkstoffs ist (Abb. 8). Aber genau in diesen Fällen bietet das Grenzwertkonzept meist keine ausreichende ingenieurmäßige Grundlage zur "Konstruktion maßgeschneiderter Werkstoffe", weil die Grenzwerte viel zu weit auseinander liegen. Für poröse Werkstoffe versagen sogar die unteren Grenzwerte, indem sie für jede Porosität Null ergeben. Deswegen und abgesehen vom grundlegenden wissenschaftlichen Interesse an der tieferen Einsicht in den Gefüge-Eigenschafts-Zusammenhang - werden die Bemühungen fortgesetzt, um Gleichungen abzuleiten, die engere Grenzwerte oder sogar singuläre Eigenschaftswerte für entsprechend genau definierte Gefügestrukturen liefern.



- Abb. 8:Elektrische Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur (vgl. [36]).Meßwerte: Al2O3 (\*), Bakelit-Ag (+); Polyethylen (CH2 = CH2)n-Ni<br/>(\*); PVC-Cu (▲); Harz-Cu (♥); Harz-Fe (□)Grenzkurven: I. Ordnung (----)
- 2.1.2 Das Modellkonzept

Die theoretischen Betrachtungen auf der Grundlage des Grenzwertkonzeptes waren davon ausgegangen, daß modellmäßige Annahmen zur Geometrie der Werkstoffbestandteile - wie etwa ihrer Form - vermieden werden sollten. Diese Randbedingung wird nun fallengelassen - die reale Gefügestruktur wird durch ein Modellgefüge substituiert, das die mathematische Behandlung des Gefügeeinflußes auf die Feldeigenschaften über den mit dem Grenzwertkonzept erreichten Stand hinausgehend erlaubt. Gewählt wurde das Modell der rotationsellipsoiden Gefügebeschreibung, weil es gestattet,

 reale Formen mit gegebenem Verhältnis von Oberfläche-zu-Volumen durch Rotationsellipsoide zu substituieren, die das gleiche Verhältnis von Oberfläche-zu-Volumen aufweisen; die Anpassung ist bei Rotationsellipsoiden durch stetige Änderung des Verhältnisses von Rotations-zuNebenachse möglich und schließt Sonderformen wie zylindrische Fasern, Kugeln oder zylindrische Plättchen ein (Abb. 9).



<u>Abb. 9:</u> Rotationsellipsoide Formenvariation.

- aus Messungen in (zweidimensionalen) Schnitten durch den mehrphasigen Werkstoff die für die Substitution der realen räumlichen Phasenteilchen am besten geeigneten Rotationsellipsoide über stereologische Beziehungen zu berechnen, was für andere Geometrien nicht möglich ist.
- die durch rotationsellipsoide Einlagerungen in einem Primärfeld (einphasiges Material) über Influenz erzeugten Störfelder zu berechnen, was uneingeschränkt nur für ellipsoide Geometrien möglich ist.

In Abb. 10 sind die Prämissen und Gefügeparameter des Modellkonzeptes zusammengefaßt [37].

Was - demnach - von nun ab betrachtet wird, ist die modellgestützte Simulation des realen Einlagerungsgefüges eines zweiphasigen Werkstoffs, in der die Teilchen der eingelagerten Phase durch Rotationsellipsoide mittlerer Größe, Gestalt und Orientierung substituiert sind (<u>rotationselliposide</u> <u>Mittelwertsprämisse</u>; vgl. Abb. 10). Es wird außerdem wie beim Grenzwertkonzept vorausgesetzt, daß das Kontinuumsprinzip für den betrachteten Werkstoff gilt (<u>Kontinuumsprämisse</u>) und daß sich der Werkstoff im thermochemischen Gleichgewicht befindet (<u>thermochemische</u> <u>Gleichgewichtsprämisse</u>).

Die Ableitung selbst zum Modellkonzept läßt sich wie folgt zusammenfassen [1,3,7,8,9,37]: für Rotationsellipsoide ist es möglich, jene Störfelder zu

implizite Gefügenaramotor	1. Anzahl der Phasen z.B. zwei-, mehrphasig	Voraussetzung: thermochemische Gleichgewichts- prämisse
Gerugeparameter	2. Anordnung der Phasen Einlagerungsgefüge Durchdringungsgefüge	Voraussetzung: Kontinuums- prämisse
explizite Gefügefaktoren	<ul> <li>3. Volumenanteil der Phasen: Volumen x Anzahl der Phasenteilchen</li> <li>4. Form der Phasenteilchen</li> <li>5. Orientierung der Phasen- teilchen</li> </ul>	Voraussetzung: rotationsellipsoide Mittelwerts- prämisse

<u>Abb. 10:</u> Gefügeparameter und Prämissen zum Modellkonzept.

berechnen, die induziert werden, wenn sie in ein Primärfeld ( $\doteq$  einem einphasigen Werkstoff) eingelagert werden (Abb. 11). Diese Störfelder hängen von der Form und Orientierung des Rotationsellipsoids ab und werden mathematisch dem Primärfeld überlagert. Das Resultat dieser Abfolge liefert die konstitutiven Gefügestruktur-Feldeigenschafts-Gleichungen 8 (allgemein), 9 und 10 (vereinfacht) für Einlagerungsgefüge, mit denen die effektive Wärmeleitfähigkeit des zweiphasigen Werkstoffs ( $\phi_C$ ) als Funktion der thermischen Leitfähigkeiten seiner Phasen ( $\phi_M$ ,  $\phi_D$ ), sowie der Konzentration (Konzentrationsfaktor  $c_D$ ), Form (Formfaktor  $F_D$ ) und Orientierung ( $\cos^2 \alpha_D$ ) der Einlagerungsphase berechnet werden kann:

$$1 - c_D = \frac{\Phi_D - \Phi_C}{\Phi_D - \Phi_M} \left| \frac{\Phi_M}{\Phi_C} \right|^h \left| \frac{\Phi_C + g \Phi_D}{\Phi_M + g \Phi_D} \right|^k$$

$$h, g, k = f (F_D, \cos^2 a_D)$$
(8)

$$\frac{\Phi_D}{\Phi_M} \ll 1: \Phi_C = \Phi_M (1 - c_D)^{\frac{1 - \cos^2 \alpha_D}{1 - F_D}} \cdot \frac{\cos^2 \alpha_D}{2F_D}$$
(9)



Abb. 11: Schematische Darstellung des Modellkonzepts

- Ersetzen der realen Teilchen der eingelagerten Phase durch Rotationsellipsoide (oben)
- Primärfeld im einphasigen Werkstoff (unten links)
- zweiphasiger Modellwerkstoff im Primärfeld (unten rechts)

Für große Unterschiede der Phasenleitfähigkeiten wie für Cermets oder poröse Werkstoffe vereinfacht sich die allgemeine Gleichung 8 (vgl. Gln. 9,10), zeigt aber in jedem Fall, wie die effektive Leitfähigkeit eines zweiphasigen Werkstoffes von den impliziten Gefügeparametern und expliziten Gefügefaktoren abhängt (Abb. 10). Implizite Gefügeparameter bestimmen den Typ der konstitutiven Gleichung, ohne explizit in Erscheinung zu treten, während die expliziten Gefügefaktoren als solche in den Gleichungen erscheinen und durch sie definiert werden. - Obwohl hier nur die Gleichungen für Einlagerungsgefüge behandelt sind, sei erwähnt, daß entsprechende Gleichungen auch für Durchdringungsgefüge (Abb. 12) existieren [10,37].





#### <u>Abb. 12:</u> Einlagerungs- und Durchdringungsgefüge in räumlicher Darstellung (oben) und Schnittbildern (unten).

Wie die bisherigen Ausführungen zeigen, beruht das Modellkonzept auf geometrischen Annahmen, die für das Grenzwertkonzept nicht gelten. Da beide Konzepte Aussagen zum gleichen Problem machen sollen, muß man nun nach dem Zusammenhang zwischen diesen Konzepten fragen. Setzt man - beispielsweise - den Orientierungsfaktor bei isotropen Werkstoffen ( $\cos^2\alpha_D = 1/3$ ) in die konstitutive Gefügestruktur-Feldeigenschafts-Glei-

chung 8 ein und ermittelt aus dieser Gleichung die Extremwerte für den Formfaktor und setzt man dann die so erhaltenen beiden Extremwerte für den Formfaktor in die konstitutive Gefüge-Feldeigenschafts-Gleichung ein, so erhält man zwei Gleichungen, die mit den Grenzwertgleichungen II. Ordnung identisch sind (Abb. 13). So sollte es auch sein!

cos <sup>2</sup> a F	0 Orientierung quer zum Feld	0, 33 Orientierung statistisch	1 Orientierung in Feldrichtung
0 Scheibe	$1 - c_0 = \frac{\varphi_0 - \varphi_1}{\varphi_0 - \varphi_H}  (11)$	$1 - c_{D} = \frac{(\phi_{D} - \phi_{L})}{(\phi_{D} - \phi_{H})} \cdot \frac{(\phi_{H} \cdot 2\phi_{D})}{(\phi_{L} \cdot 2\phi_{D})}  (1 2)$	$1 - c_0 = \frac{\varphi_0 - \varphi_1}{\varphi_0 - \varphi_H} \cdot \frac{\varphi_H}{\varphi_c} (13)$
0,33 Kugel		$1 - c_{0} = \frac{\varphi_{0} - \varphi_{0}}{\varphi_{0} - \varphi_{H}} \left(\frac{\varphi_{H}}{\varphi_{0}}\right)^{\frac{1}{3}} \left(1 + 4\right)$	
0,5 Stab	$1 - c_{B} = \frac{\varphi_{B} - \varphi_{C}}{\varphi_{B} - \varphi_{H}} \left[ \frac{\varphi_{H}}{\varphi_{C}} \right]^{\frac{1}{2}} (15)$	$1 - c_{B} = \frac{\varphi_{B} - \varphi_{L}}{\varphi_{D} - \varphi_{H}} \left[ \frac{\varphi_{H} + \frac{1}{5}\varphi_{D}}{\varphi_{L} + \frac{1}{5}\varphi_{D}} \right]^{\frac{2}{5}}  (1 \ 6)^{\frac{1}{5}}$	$1 - c_{0} = \frac{\varphi_{0} - \varphi_{c}}{\varphi_{0} - \varphi_{H}} $ (17)

<u>Abb. 13:</u> Gleichungen 11 bis 17 - spezielle Lösungen der konstitutiven Gefüge-Feldeigenschafts-Gleichung (Modellkonzept).

Dies gilt auch für die anderen Grenzwertgleichungen. Beispielsweise entspricht Gleichung 11 für quer zum Feld orientierte Scheiben der oberen Grenzwertgleichung I. Ordnung und Gleichung 13 für in Feldrichtung orientierte Scheiben der unteren Grenzwertgleichung I. Ordnung (vgl. Abb. 13), was eine wichtige theoretische Bestätigung für die Gültigkeit beider Konzepte zu ein und demselben Problem ist. Beide konvergieren unter bestimmten Randbedingungen, wie dies schematisch in Abb. 14 demonstriert ist.

Diese Konvergenz liefert über das Modellkonzept auch die mit dem Grenzwertkonzept nicht ableitbaren unteren Grenzwertgleichungen für poröse Werkstoffe [11,12,13,37].

#### 2.2 Elastizitätsmodul

Die theoretische Behandlung des effektiven Elastizitätsmoduls für zweiphasige Werkstoffe folgt dem gleichen Schema wie bei der Wärmeleitfähigkeit: wird ein zweiphasiger Werkstoff mechanisch so beansprucht, daß die entstehenden effektiven Spannungen unterhalb der Streckgrenzen seiner Phasen liegen, so wird er elastisch verformt. Mit anderen Worten: dem angelegten elastischen Spannungsfeld ist ein Dehnungsfeld zugeordnet. Variationsprinzipien der theoretischen Mechanik erlauben es, die vom Werkstoff bzw.



<u>Abb. 14:</u> Schematische Darstellung der Konvergenz zwischen Grenzwertund Modellkonzept.

seinen Phasen aufgenommene elastische Verformungsenergie zu berechnen [14,15,16,]. Die Lösung dieser Energiegleichung bezüglich der effektiven, elastischen Konstanten liefert wiederum zwei Grenzwerte, zwischen denen alle möglichen elastischen Konstanten des zweiphasigen Werkstoffs liegen müssen (Abb. 15).

Grenzwertgleichungen I. Ordnung beziehen sich wieder auf Werkstoffe, über deren Gefügestruktur nur bekännt ist, daß sie aus zwei Phasen bestehen, während die Grenzwertgleichungen II. Ordnung sich auf zweiphasige und isotrope Werkstoffe beziehen. Für die Grenzwertgleichungen II. Ordnung ist vorausgesetzt, daß der Elastizitätsmodul der Phase D größer ist als derjenige der Phase M. Anderenfalls ( $E_D < E_M$ ) werden die oberen zu unte-





ren Grenzwertgleichungen und die unteren Grenzwertgleichungen zu oberen Grenzwertgleichungen.

Um definierte Werte für definierte Gefügestrukturen abzuleiten, wird analog zum Vorgehen bei den Feldeigenschaften - das Modellkonzept benutzt. In Abb. 16 ist die modellmäßige Beschreibung der realen Gefügestruktur zur Ableitung der konstitutiven Gefüge-Elastizitätsmodul-Gleichung schematisch wiedergegeben.

Das rotationsellipsoide Modell, aus den gleichen Gründen gegenüber anderen Geometrien favorisiert wie bei den Feldeigenschaften, muß jedoch für die elastischen Konstanten - damit es überhaupt zu einer mathematischen Lösung führt - modifiziert werden: nach der Substitution der realen Gefügestruktur durch das rotationsellipsoide Modell wird der Werkstoff in finite Elemente und diese ihrerseits in prismatische Säulen zerlegt (vgl. Abb. 16). In diesen sind die beiden Phasen hintereinander angeordnet mit Bezug auf die Spannungsrichtung, was zu gleichen Spannungen aber ungleichen Dehnungen der Phasen führt. Setzt man die prismatischen Säulen mit jeweils unterschiedlichen effektiven Elastizitätsmodulen zu einem Werkstoff zusammen, so sind diese parallel zueinander angeordnet und nehmen unter äußerer Spannung gleiche Dehnungen aber ungleiche innere Spannungen an. Bei der Zerlegung des Modells kann auch von Platten ausgegangen werden



statt Säulen, in denen die Phasen parallel angeordnet sind und deren Zusammenfügen - Serien-(Sandwich-)Anordnung der Platten mit unterschiedlichen effektiven E-Modulen - danach erfolgt. - Da neben den Dehnungen infolge des einachsigen Spannungszustandes aber auch Querkontraktionen auftreten, ist der Modellansatz bislang nur für die Randbedingung

$$\frac{E_M}{v_M} = \frac{E_D}{v_D} bzw. E_M \cdot v_D = E_D \cdot v_M$$
(25a)

exakt gelöst [17]. Diese Randbedingung wird wegen

$$\lim_{v_D \to v_P} v_D \to 0; \quad \lim_{E_D \to E_P} E_D \to 0$$
(25b)

1001

nur vom porösen Werkstoff erfüllt und ergibt für diesen konstitutive Gefüge-Elastizitätsmodul-Gleichungen der Form

$$E_{p}^{(1)} = E_{M} \left[ 1 - \pi \cdot \frac{3\sqrt{\frac{9P^{2}}{16\pi^{2}} \cdot \frac{z}{x}}}{16\pi^{2} \cdot \frac{z}{x}} \sqrt{1 + \left[ \left(\frac{x}{z}\right)^{2} - 1 \right] \cos^{2}\alpha_{D}} \right] \text{(Poren all gemein)}$$
(26a)

$$E_{p}^{(1)} \approx E_{M} \left[ 1 - 1,21 P^{2/3} \right]$$
 (sphärische Poren, P  $\leq 0,5$ ) (26b)

 $(E_P^{(1)} = effektiver Elastizitätsmodul des porösen Werkstoffs, 1. Näherung;$  $<math>E_M = Elastizitätsmodul des kompakten Materials; z, x = Rotations- und$ Nebenachse des substituierenden Rotationsellipsoids; z/x = Formfaktor; P= Porosität = Konzentrationsfaktor; cos<sup>2</sup>aD = Orientierungsfaktor derrotationsellipsoiden Poren)

Wie bei den Feldeigenschaften enthalten auch diese Gleichungen zwei implizite Gefügeparameter: die Zahl der Phasen und den Gefügetyp = Einlagerungsgefüge, die explizit in der Gleichung nicht erscheinen; explizit in Erscheinung treten dagegen der Konzentrations-, Form- und Orientierungsfaktor der Poren in der konstitutiven Gefüge-Elastizitätsmodul-Gleichung.

Wie die Ausführungen zeigen, sind die theoretischen Arbeiten zum Zusammenhang zwischen Gefügestruktur und elastischen Konstanten im Gange, aber bei weitem nicht soweit fortgeschritten wie im Falle der Feldeigenschaften. Dennoch kann man - verallgemeinernd zu allen Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen - sagen

- daß theoretische Betrachtungen, bei denen definierte geometrische Voraussetzungen nicht gemacht werden, das Ergebnis auf Grenzwerte bestimmter Ordnung beschränken, wobei der Ordnungsgrad vom Ausmaß der Gefügeinformation abhängt, die verfügbar ist und
- daß "höhere Ordnungsgrade" solcher Korrelationen bis hin zur Berechnung "singulärer" Eigenschaftswerte nur ableitbar sind, wenn der Ableitung geometrische Annahmen im Rahmen eines Modells zugrunde gelegt werden.

Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß zukünftige Konvergenzbetrachtungen die Annahme geometrisch definierter Modelle lediglich als Hilfsmittel auf dem Weg zur Ableitung der konstitutiven Gefüge-Eigenschafts-Gleichung ausweisen, in deren Endform aber nicht oder nur als "globale Gefügeparameter" [18] eingehen. Die folgenden Betrachtungen zur quantitativen Bestimmung der expliziten Gefügefaktoren werden verdeutlichen, warum eine solche Überlegung gerechtfertigt ist.

# 3. ZUR BESTIMMUNG DER GEFÜGEFAKTOREN DURCH QUANTITATIVE GEFÜGEANALYSE

Wie die theoretische Ableitung ergibt, entspricht der <u>Konzentrations-faktor</u> in den konstitutiven Gefüge-Eigenschafts-Gleichungen dem Volumenanteil einer Phase. Dieser ergibt sich nach dem Delesse-Prinzip direkt aus dem Flächenanteil derselben Phase in Gefügebildern von statistisch durch den Werkstoff gelegten Schnitten [19,22,24,25] und ist - weil geometrieunabhängig - ein "globaler" Gefügeparameter [18].

Für den <u>Formfaktor</u> ergeben die konstitutiven Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen unterschiedliche Definitionen, je nachdem, ob es sich um Feldeigenschaften oder den Elastizitätsmodul handelt.

Der Formfaktor für Feldeigenschaften ist mit dem aus der Physik bekannten Depolarisationsfaktor für Rotationsellipsoide identisch, die in ein homogenes elektrostatisches, magnetisches oder Temperaturfeld eingeführt werden [21]. Er ergibt sich als Funktion des Verhältnisses von Rotations- und Nebenachse des Rotationsellipsoids (z/x), ist als solcher nur für Rotationsellipsoide verfügbar und in Abb. 17 über dem Achsenverhältnis dargestellt [22].



Abb. 17: Formfaktor = Depolarisationsfaktor für Rotationsellipsoide.

Der Formfaktor für den Elastizitätsmodul dagegen entspricht direkt dem Achsenverhältnis der Rotationsellipsoide, die die realen Phasenteilchen substituieren (vgl. Gl. 25) [17].

Sowohl für Feld- wie für elastische Eigenschaften gilt, daß der Orientierungsfaktor sich aus dem Kosinusquadrat desjenigen Winkels ergibt, den die Rotationsachsen der Substitutions-Rotationsellipsoide mit der Feld- oder Spannungs-Dehnungs-Richtung bilden. Er kann aus Achsenverhältnissen bestimmt werden, die in vorgeschriebenen Schnittebenen durch den Werkstoff gemessen werden:

$$\cos^{2} \alpha_{\parallel} = \left\{ \frac{\left(\frac{z}{x}\right)^{2} \left(\frac{\overline{b}'}{a'}\right)^{2} - 1}{\left(\frac{z}{x}\right)^{2} - 1} \right\}$$
(27)  
$$\cos^{2} \alpha_{\pm} = \left\{ \frac{\left(\frac{z}{x}\right)^{2} \left(\frac{\overline{a}'}{\overline{b}'}\right)^{2} - 1}{\left(\frac{z}{x}\right)^{2} - 1} \right\}$$
(28)

 $(\cos 2\alpha_{\parallel}, \cos 2\alpha_{=} = 0$ rientierungsfaktor für gestreckte bzw. abgeplattete Rotationsellipsoide;  $(z/x)_{\parallel}, (z/x)_{=} = A$ chsenverhältnis von gestreckten bzw. abgeplatteten Rotationsellipsoiden;  $(a'/b')_A$ ,  $(b'/a')_A =$  mittlere Achsenverhältnisse der Ellipsen, die in der Schnittfläche A - vgl. Abb. 18 - gemessen wurden).



Mißt man beispielsweise die Achsenverhältnisse in der Schnittfläche A durch den zweiphasigen Werkstoff (Abb. 18), so werden sich diese mit der Orientierung der eingelagerten Phasenteilchen ändern. In Abb. 18 sind diese Teil-

28)



chen quasi-parallel zur Feldrichtung orientiert, weswegen das Achsenverhältnis in der Schnittfläche etwa 1 ist, was Kreisen entspricht. Ändert man die Orientierung, so weicht das Achsenverhältnis von 1 ab. Diese Abweichung bildet die Grundlage zur Berechnung des Orientierungsfaktors aus Achsenverhältnissen gemäß Gl. 27 und 28 [22,37].

Wie diese Betrachtungen zeigen, kommt es demnach zur Bestimmung der Gefügefaktoren darauf an, Achsenverhältnisse von Schnittellipsen der Rotationsellipsoide im Modell-Gefüge aus Messungen in Schnittebenen durch den realen Werkstoff zu bestimmen. Dies aber ist möglich durch stereologische Beziehungen, die für Rotationsellipsoide - und teilweise nur für diese verfügbar sind, was ein zwingender Grund für die Wahl des rotationsellipsoiden Modells war.

Es soll nun erläutert werden wie die Bestimmung durch quantitative Gefügeanalyse durchgeführt wird [22,24,25,26,27]. Abb. 19 zeigt die Schnittfläche durch einen realen Werkstoff mit irregulär gestalteten Poren. Man mißt zunächst Flächeninhalt und Umfang jedes Porenanschnitts und ersetzt diesen dann durch diejenige Schnittellipse, die das gleiche Verhältnis von Flächeninhalt-zu-Umfang hat wie die Schnittfiguren der realen Poren. Über die Achsenverhältnisse aller Schnittellipsen erhält man ein mittleres Achsenverhältnis, dessen stereologische Umrechnung in das entsprechende Rotationsellipsoid in Abb. 20 graphisch dargestellt ist [22,26,37].

Dies ist, kurzgefaßt, das Prinzip der Ermittlung von Gefügefaktoren, wie sie sich aus der Ableitung von konstitutiven Gefüge-Eigenschafts-Gleichungen ergeben. Obwohl unter Zuhilfenahme geometrischer Annahmen definiert werden die Form- und Orientierungsfaktoren im Ergebnis ausschließlich Funktionen von Achsenverhältnissen, was die geometrischen Annahmen in ihrer Bedeutung reduziert: das Modell spielt die Rolle einer fiktiven Ableitungshilfe.

#### 4. VERGLEICH BERECHNETER UND GEMESSENER WÄRMELEITFÄHIGKEITEN UND ELASTIZITÄTSMODULN ZWEIPHASIGER WERKSTOFFE

Zur Bewertung der "Belastbarkeit" theoretischer Ergebnisse ausgewählt wurden thermische Leitfähigkeiten und Elastizitätsmoduln zweiphasiger



Abb. 19: Substitutionsellipsen in Schnittebenen.

Metalle, Keramiken und Verbundwerkstoffe sowie poröser Werkstoffe, wobei Poren als zweite, gasförmige Phase behandelt werden. Zusätzlich eingefügt sind einige wenige Beispiele für die elektrische Leitfähigkeit und magnetische Permeabilität zweiphasiger Werkstoffe, deren ausführlicher Vergleich mit berechneten Werten an anderer Stelle dargestellt ist [10,11,12,13,23,28,29,30,31,32,33,36]. begonnen wird mit dem Vergleich zwischen Grenzkurven I. Ordnung über der Phasenkonzentration und experimentellen Werten für die thermische Leitfähigkeit; dann werden Grenzkurven höherer Ordnung und "singuläre" berechnete Werte mit experimentellen verglichen. Diese Prozedur wird abschließend für den Elastizitätsmodul wiederholt.





In Abb. 21 sind die Grenzkurven I. Ordnung mit experimentellen Werten der thermischen Leitfähigkeit für einen zweiphasigen keramischen Werkstoff verglichen.

Ein entsprechender Vergleich für die Wärmeleitfähigkeit von Cermets bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 22 dargestellt und die thermischen Leitfähigkeiten, elektrischen Leitfähigkeiten und magnetischen Permeabili-



Abb. 21: Thermische Leitfähigkeit von zweiphasiger Keramik bei Raumtemperatur (vgl. [31,37].) Meßwerte: BeO-MgO (□) Grenzkurven: I. Ordnung (---)

täten von porösen Metallen sind in Abb. 23 mit Grenzkurven I. Ordnung verglichen. In den Abbn. 24 bis 26 sind die gemessenen thermischen Leitfähigkeiten von isotropen Polymer-Metall-Verbundwerkstoffen (Abb. 24), Polymer-Keramik-Verbundwerkstoffen (Abb. 25) mit polymerer Matrixphase und von UO<sub>2</sub>-Cermets mit metallischer Matrixphase (Abb. 26) mit Grenzkurven III. Ordnung verglichen, Abb. 27 zeigt experimentelle Werte der thermischen Leitfähigkeit von isotropen porösen Sinterkeramiken zwischen den Grenzkurven II. und III. Ordnung und Abb. 28 Grenzkurven III. Ordnung für die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Graphit mit geschlossener Porosität, in die sich die Meßwerte gut einordnen.

In Abb. 29 sind singuläre Eigenschaftswerte für Harz-Metall- und in Abb. 30 für Polymer-Glas-Verbundwerkstoffe wiedergegeben. In beiden Fällen handelt es sich um polymere Matzrixphasen, in die sphärische Metall- bzw. Glasteilchen eingelagert waren. Der Verlauf der berechneten Kurven entspricht demjenigen der Meßwerte. - Die entsprechende Kurve für die thermische Leitfähigkeit von Graphit mit sphärischer Porosität ist in Abb. 31 und von orientierten Graphitfasern in Polymermatrixphase in Abb. 32 mit Meßwerten verglichen.











Meßwerte: Bronze (tL,□); Cu (tL,0); Cu (eL,\*); Fe (eL, + ); Fe (mP,●); Ni (tL,Δ); Ni (eL,I); Nickellegierung (eL,x); rostfreier Stahl (tL,∇); rostfreier Stahl (eL,-)





Meßwerte: Harz-Al (O); Harz-Al/Ti (®); Harz-Cu (\*); Harz-Cu/Ti ( + ); Silicon-Al (□); Silicon-Ni (■); Silicon-Pb ( + ); Polyethy-len-Al (x); Polyethylen-Cu (♥); Polyethylen-Fe (▲)

Grenzkurven: III. Ordnung, Polymermatrixphasenleitfähigkeit gemittelt (--)





Meßwerte:

Harz-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\nabla$ ); Polyethylen (CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-MgO (+); Polystyrol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH = CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Phi$ ); Polystyról-MgO (m)

Grenzkurven: III. Ordnung, Polymermatrixphasenleitfähigkeit gemittelt (-----)



<u>Abb. 26:</u>Thermische Leitfähigkeit von isotropen Nuklear-Cermets (vgl. [36]) Meßwerte: UO<sub>2</sub>-Mo bei 300 K und 473 K (□); UO<sub>2</sub>-Ni bei 300 K (◊); UO<sub>2</sub>-W bei 300 K und 473 K (+)



Abb. 27:Thermische Leitfähigkeit von isotroper poröser Sinterkeramik bei<br/>Raumtemperatur (vgl. [13]).Meßwerte: Al2O3 (□); ZrO2 (0); B4C (+); TiN (♥); Mineral (I)<br/>Grenzkurven: II. Ordnung (---); III. Ordnung (----)



Abb. 28:Thermische (tL) und elektrische Leitfähigkeit (eL) von isotropem<br/>porösem Graphit bei Raumtemperatur (vgl. [12]).Meßwerte: (tL; □ 0 Δ + x); (eL,▼)<br/>Grenzkurven: III. Ordnung (-----)

Ein entsprechender Vergleich zwischen Grenzwerten und Meßwerten ist für den Elastizitätsmodul in den Abb. 33 bis 37 durchgeführt. Grenzwerte I. Ordnung schließen in Abb. 33 die Meßwerte für eine zweiphasige SiC-Glas-Keramik ein und in Abb. 34 für ein Karbid-Kohlenstoff-Verbundwerkstoff. In Abb. 35 sind Meßwerte für einen <u>isotropen</u> zweiphasigen keramischen Werkstoff mit Grenzkurven II. Ordnung verglichen.

Für isotrope poröse Werkstoffe versagen die unteren Grenzkurven II. Ordnung (Abb. 15). Eine vorläufige Näherung dafür ergibt sich aber aus Gleichung 25, wenn man - wie bei den Feldeigenschaften - dem unteren Grenzwert für poröse Sinterwerkstoffe bestimmte Gefügefaktoren (z/x = 0,1;  $\cos^2 \alpha_P = 0.33$ ) zuordnet [11,12,13,37]. Die damit aus Gl. 25 folgende untere Grenzkurve II. Ordnung und die obere Grenzkurve II. Ordnung gemäß Abb. 15 sind in Abb. 36 mit Meßwerten isotroper poröser Sinterkeramiken verglichen. - Schließlich sind in Abb. 37 Grenzwerte III. Ordnung mit den Meßwerten für den Elastizitätsmodul von WC-Co-Hartmetallen (CO-Matrixphase)





Meßwerte: Harz-Ag bei 300 K (□); Harz-Au bei 300 K (0); Harz-Cu bei 300 K (x); Harz-Sn bei 10 K (♥)

Berechnete Kurve für Polymermatrixphase mit sphärischen Metalleinlagerungen (----)



bei Raumtemperatur (vgl. [31]). Meßwerte: Polystyrol-Glas (∭); Silikon-Glas (+) Berechnete Kurve für Polymer-Matrixphase mit sphärischen Glaseinlagerungen (—)

verglichen und in Abb. 38 Meßwerte für den Elastizitätsmodul keramischer



 <u>Abb. 31:</u> Thermische Leitfähigkeit von isotropem porösem Graphit bei Raumtemperatur (vgl. [37]).
 Meßwerte: (O Δ + x) Berechnete Kurve für sphärische Porosität

Sinterwerkstoffe mit sphärischer Porosität mit den entsprechenden berechneten Kurven.

Man kann zusammenfassend schlußfolgern, daß die theoretischen Gleichungen die Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit und des Elastizitätsmoduls mehrphasiger Werkstoffe verläßlich beschreiben, experimentelle Ergebnissen hinreichend genau voraussagen und damit den "ingenieurmäßigen Belastungstest" bestanden haben.

Mit diesem generellen Ergebnis soll nun noch eine zukunftsweisende, abschließende, wenn auch nicht abgeschlossene, sondern gerade begonnene Betrachtung zu den technischen Eigenschaften angestellt werden, und zwar zur Thermoschockbeständigkeit und ihrer Abhängigkeit von der Gefügestruktur. Da sie insbesondere für spröde Werkstoffe von Interesse ist, werden keramische Sinterwerkstoffe mit sphärischen Poren am Beispiel von Sinterglas behandelt.



# Abb. 32:Thermische Leitfähigkeit von Polymer-Graphit-Verbundwerk-<br/>stoffen bei Raumtemperatur (vgl. [37]).Meßwerte: (x)Meßwerte: (x)Berechnete Kurve für Polymermatrixphase mit eingelagerten, in<br/>Richtung des Wärmeflusses orientierten Graphitfasern (---)

Es war durch Gleichung 1 bereits aufgezeigt worden, daß die Thermoschockbeständigkeit von Glas von seiner Bruchfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Poissonzahl, seinem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und seinem Elastizitätsmodul abhängt [4]. Um nun die Porosiätsabhängigkeit der Thermoschockbeständigkeit zu ermitteln ersetzt man die Terme für thermische Leitfähigkeit und Elastizitätsmodul durch die behandelten theoretischen Ausdrücke gemäß Gl. 9 und Gl. 26 für sphärische Poren [34]:



<u>Abb. 33:</u> Elastizitätsmodul von zweiphasiger Keramik bei Raumtemperatur (vgl. [38]).



<u>Abb. 34</u>: Elastizitätsmodul von Karbid-Graphit-Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur (vgl. [38]). Meßwerte: ZrC-Graphit (O x)

Grenzkurven: I. Ordnung (-----)



<u>Abb. 35:</u> Elastizitätsmodul von zweiphasiger Keramik bei Raumtemperatur (vgl. [38]).

Meßwerte: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Glas (♥) Grenzkurven: II. Ordnung (─)



<u>Abb. 36:</u> Elastizitätsmodul von isotroper, poröser Sinterkeramik bei Raumtemperatur (vgl. [17]).

Meßwerte: NbC (<sup>●</sup>); TaC (**0**), UC (^); UN (□);BeO (<sup>†</sup>); HfO<sub>2</sub> (**9**); MgO (**▼**); SiO<sub>2</sub> ( + ); UO<sub>2</sub> (x); Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Δ); Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O); Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (v); Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲); Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**■**)

Grenzkurven: II. Ordnung, vorläufige (-----)







<u>Abb. 38:</u> Elastizitäsmodul von isotroper, poröser Sinterkeramik bei Raumtemperatur (vgl. [38]):

Meßwerte: NbC (<sup>Φ</sup>); TaC (**Φ**); BeO (<sup>¶</sup>); Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Δ); Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (v); UO<sub>2</sub> (**Δ**)

$$R_{TS}(P) = const \frac{R_m (1-P)^x}{\alpha_{th}(P)} \cdot \frac{\Phi_{th} (1-P)^{3/2}}{E(1-1,21 \cdot P^{2/3})} \cdot (1-v) =$$

$$= \operatorname{const} \frac{R_m}{\mathfrak{a}_{th}} \cdot \frac{\Phi}{E} \cdot (1-v) \cdot \frac{(1-P)^{\frac{3}{2}+x}}{1-1,21 \cdot P^{\frac{2}{3}}}$$
(29)

$$\frac{R_{TS}(P)}{R_{TS}} = \frac{(1-P)^{\frac{3}{2}+x}}{1-1,21 \cdot P^{\frac{2}{3}}}$$
(sphärische Porosität) (30)

Der mögliche Einfluß der Porosität auf die Poissonzahl in Gl. 30 wurde vernachlässigt, der thermische Ausdehnungskoeffizient ist nicht porositätsabhängig [35]. Die Porositätsabhängigkeit der Bruchfestigkeit folgt - obwohl theoretisch bislang nicht hinreichend erfaßt - einem Ansatz der Form

$$R_m(P) = R_{mP} \approx R_m (1-P)^x \tag{31}$$

wobei mit x = 1 maximale Bruchfestigkeiten folgen, weil bei diesem Exponenten nur die durch Poren verursachte Querschnittsreduktion berücksichtigt ist. Werden Kerbspannungen in Betracht bezogen, so erhöht sich der Exponent (x > 1). Er wurde für sphärische Poren zu  $x \approx 2$  ermittelt.

Trägt man die einzelnen Terme der Thermoschockbeständigkeit als Porositätsfunktion, normiert auf die Thermoschockbeständigkeit des porenfreien Materials, graphisch auf, so ergibt sich Abb. 39.



<u>Abb. 39:</u> Einzelterme der Porositätsfunktion der Thermoschockbeständigkeit in Abhängigkeit von der Porosität bei sphärischen Poren.

Die Treppenkurve für die normierte Bruchfestigkeit (obere Grenze x = 1; untere Grenze x = 2 in Gl. 30) zeigt an, daß jede Rißauslösung die Kerbspannungen abbaut, d.h. zur oberen Grenze hinführt und dabei die "Porosität" erhöht (waagrechte Treppenlinien), dort endet und zu erneutem Kerbspannungsanstieg führt ( $x \rightarrow 2$ ; senkrechte Treppenlinien). Trägt man die normierte Thermoschockbeständigkeit über der Porosität für sphärische Poren gemäß Gl. 30 mit x = 1 graphisch auf, so erhält man den in Abb. 40 gezeigten Verlauf: Danach steigt die Thermoschockbeständigkeit zunächst mit der Porosität, durchläuft ein Maximum und fällt erst bei höheren Porositäten gegenüber der Thermoschockbeständigkeit des porenfreien Werkstoffs ab.



<u>Abb 40:</u> Theoretischer Verlauf der Thermoschockbeständigkeit als Porositätsfunktion bei sphärischen Poren ohne Berücksichtigung von Kerbspannungen.

Höhe und Lage des Maximums der Thermoschockbeständigkeit hinsichtlich der Porosität in realen Gläsern verändern sich mit der Porenstruktur, prinzipiell aber wird der Verlauf der Thermoschockbeständigkeit durch ein Maximum experimentell bestätigt (Abb. 41).



<u>Abb. 41:</u> Experimenteller Verlauf der Thermoschockbeständigkeit von porösem Borosilikat-Sinterglas als Porositätsfunktion.

Nimmt man nun an, die Poren in poröser Keramik würden mit metallischen Einschlüssen gefüllt, so steigt das Verhältnis Wärmeleitfähigkeit-zu-Elastizitätsmodul rasch an mit der Konzentration der metallischen Phase, während sich die anderen Terme nur wenig ändern. Diese Situation ist für SiC-Si-Cermets in Abb. 42 für den Fall sphärischer Si-Einlagerungen wiedergegeben, wobei Streuungen in den Eigenschaftswerten der Phasen ihren Ausdruck finden in der schraffierten Bandbreite für die Thermoschockbeständigkeit. Gemessene Thermoschockbeständigkeiten für siliziuminfiltriertes ( $\approx$  15 Vol.%) Siliziumkarbid weisen in der Regel sogar Erhöhungen aus, die höher (> 20 %) als die errechneten sind.

Diese Betrachtungen waren nur als "Patroulliengang" gedacht, der die Richtung laufender und zukünftiger Arbeiten skizziert. Viele der erkannten Probleme sind ungelöst bzw. unbearbeitet, manche neuen Probleme wurder erst erkannt, deren Lösung durch Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen möglich wird: beispielsweise dürfte das Grenzwertkonzept bei der Behandlung der Bruchfestigkeit über den empirischen derzeitigen Stand hinwegführen, und es werden sich Grenzwertgleichungen auch für technische Eigenschaften wie die Thermoschockbeständigkeit ableiten





lassen - etwa mit dem Ziel, spröde Werkstoffe zu duktilisieren. Dies ist es, war zur Zeit getan wird oder getan werden soll. 4. LITERATUR

- [1] G. Ondracek, Metall <u>36-5</u>, 523 (1982)
- [2] G. Ondracek, Z. Werkstofftechnik <u>8-7</u>, 240 (1977)
- [3] B. Schulz, Dissertation Universität Karlsruhe (1974)
- [4] D.P. Hasselmann, Ceramic Bulletin 49-12, 1033 (1970)
- [5] Z. Hashin, S. Shtrikman, J. Appl. Physics <u>33-10</u>, 3125 (1962)
- [6] E. Kröner, J. Phys. F: Metal Phys. <u>8-11</u>, 2261 (1978)
- [7] J.C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, Oxford, <u>Vol. 1</u>, 435 (1904)
- [8] D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. <u>24</u>, 636 (1935); <u>25</u>, 645 (1936)
- [9] W. Niesel, Ann. Phys. <u>6-10</u>, 336 (1952)
- [10] B. Schulz, High Temperatures High Pressures <u>13</u>, 649 (1981)
- [11] P. Nikolopoulos, G. Ondracek, Proc. Int. Powder Metallurgy Conf. Firenze 89 (1982) and Z. Metallkunde <u>74-1</u>, 49 (1983)
- [12] P. Nikolopoulos, G. Ondracek, J. Am. Ceram. Soc. <u>66-4</u>, 238 (1983)
- [13] P. Nikolopoulos, G. Ondracek, J. Nucl. Mat. <u>114</u>, 231 (1983)
- [14] Z. Hashin, S. Shtrikman, J. Mech. Phys. Solids <u>10</u>, 335 81962); <u>11</u>, 127 (1963)
- [15] Z. Hashin in R.M. Fulrath and J.A. Pask (Eds.), Ceramic Microstructures, Proc. 3rd Berkeley Int. Mech. Conf., 313 (1966)
- [16] Z. Hashin, Int. J. Eng. Sci. 7, 11 (1969)
- [17] P. Mazilu, G. Ondracek, H. Windelberg, Internal Report, to be published (1987)
- [18] F.N. Rhines, Microstructology, Dr. Riederer Verlag Stuttgart (1986)
- [19] E.E. Underwood, Quantitative Stereology, Addison Wesley Publ. Company Inc., Reading Mass. (1970)
- [20] G. Ondracek, Werkstoffkunde, expert-Verlag Sindelfingen (1986)
- [21] U. Stille, Archiv Elektrotechnik 30-3/4, 91 (1944)
- [22] G. Ondracek, Metall <u>36-12</u>, 1288 (1982)
- [23] G. Ondracek, Werkstofftechnik 9, 31,96 (1978)
- [24] G. Ondracek, in S.L. Chermant, Practical Metallography, Special Issue <u>8</u>, 103 (1978)

- [25] G. Ondracek, Science in Ceramics Vol. 6, III/1 (1973)
- [26] R. Pejsa, Dissertation Universität Karlsruhe (1981)
- [27] G. Ondracek, R. Pejsa, J. Microscopy 107-3, 335 (1976)
- [28] G. Ondracek, Werkstofftechnik <u>5-8</u>, 416 (1974); UCRL-Trans-11115 (1976)
- [29] G. Ondracek, Werkstofftechnik <u>8-8</u>, 280 (1977)
- [30] P. Klein, G. Ondracek, Revue de Chimie Minerale <u>18</u>, 392 (1981)
- [31] G. Ondracek, Proc. Int. Pulvermet. Tagung Dresden <u>Vol. 2</u>, 241 (1981); <u>Vol. 2</u>; 179 (1985)
- [32] G. Ondracek, Metall <u>37/10</u>, 10/6 (1983)
- [33] B. Ebel, D. Jeulin, G. Ondracek, Proc. MRS-Europe Straßburg, 187 (1985)
- [34] U. Jauch, G. Ondracek, Werkstofftechnik <u>17-9</u>, 316 (1986)
- [35] S. Nazaré, Werkstofftechnik 9, 140 (1978)
- [36] G. Ondracek, Z. Metallkunde <u>77-9</u>; 603 (1986)
- [37] G. Ondracek, Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics (1987) in print
- [38] S. Kreuzberger, G. Ondracek, H. Windelberg, Internal Report, to be published (1987)

#### DANKSAGUNG

Der Autor dankt Frau Jutta Howell für das sorgfältige Schreiben des Manuskripts sowie Frau Vera Karcher für die sorgfältige Herstellung der Abbildungen.