

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

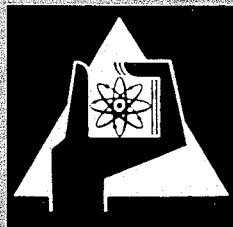
September 1970

KFK 1282

Institut für Material- und Festkörperforschung

The Conductivity of Cermets  
Zur Leitfähigkeit von Cermets

G. Ondracek, B. Schulz, F. Thümmler



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1970

KFK - 1282

Institut für Material- und Festkörperforschung

The Conductivity of Cermets -

Zur Leitfähigkeit von Cermets

---

G.Ondracek, B.Schulz, F.Thümmler

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe



### Vorbemerkung

In den vorliegenden zwei Berichten werden Messungen der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Cermets wiedergegeben. Die experimentellen Ergebnisse, auch Literaturdaten, werden benutzt, um die Gültigkeit theoretischer Ansätze für die Leitfähigkeit von Cermets als Funktion von Konzentration, Partikelform, -verteilung und -orientierung zu prüfen.

### Preface

The two articles presented here are a report about measurements on the electrical and thermal conductivity. The experimental results and literature data are used to find out the influence of parameters like particle shape, distribution and orientation on the concentration function of the conductivity of cermets.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for ensuring the integrity and transparency of the financial system. This section also highlights the role of various stakeholders, including auditors and regulators, in monitoring and verifying the accuracy of the data.

2. The second part of the document focuses on the implementation of internal controls to prevent and detect errors or fraud. It provides a detailed overview of the key components of an effective internal control system, such as segregation of duties, authorization procedures, and regular reconciliations. The text also discusses the importance of ongoing monitoring and evaluation of these controls to ensure their continued effectiveness.

## The electrical conductivity of cermets

G.Ondracek, B.Schulz x)

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Deutschland

### Zusammenfassung

Der Einfluß von stereometrischen Faktoren wie Form, Orientierung und Verteilung des Dispergenten auf die Konzentrationsfunktion der elektrischen Leitfähigkeit von Cermets wird diskutiert. Anhand objektiver Kriterien werden aus den in der Literatur vorhandenen Gleichungen für die Konzentrationsfunktion zwei ausgewählt, die die oben angegebenen Parameter am allgemeinsten berücksichtigen. Die Übereinstimmung dieser Gleichungen mit experimentellen Werten wird mit eigenen Messungen und Literaturdaten überprüft.

### Abstract

The effect of the stereometric factors of the dispersed phase on the concentration function of the electrical conductivity of cermets is considered. These factors are shape, orientation and distribution of the dispersed particles. Using objective criteria two equations are selected from the equations available describing the concentration function of cermets. These two equations take into account the parameters mentioned in the most general way. The agreement between theoretical curves and experimental data received from literature and own measurements is checked.

This paper deals with the calculation of the conductivity of heterogeneous mixtures composed of two components [1]. Of course the conductivity of such a mixture depends on the conductivity of the pure phases and on their concentrations. On the other hand there are certain stereometric parameters, which could influence

---

x) Paper presented at the 2<sup>nd</sup> European Conference on thermophysical Properties of Solids at high Temperatures, Salford, England, 1.-10.April 1970

this property. These are size, shape, orientation of the particles and their distribution. Up till now, in literature, the influence of size is not existent neither in the theory nor in practice. The three other parameters are really independent, so that the electrical resistivity will be a function of six variables.  $\rho_1, \rho_2, c$  the concentration, shape, orientation and distribution. Fig.1 shows the last three parameters. Another parameter, the type

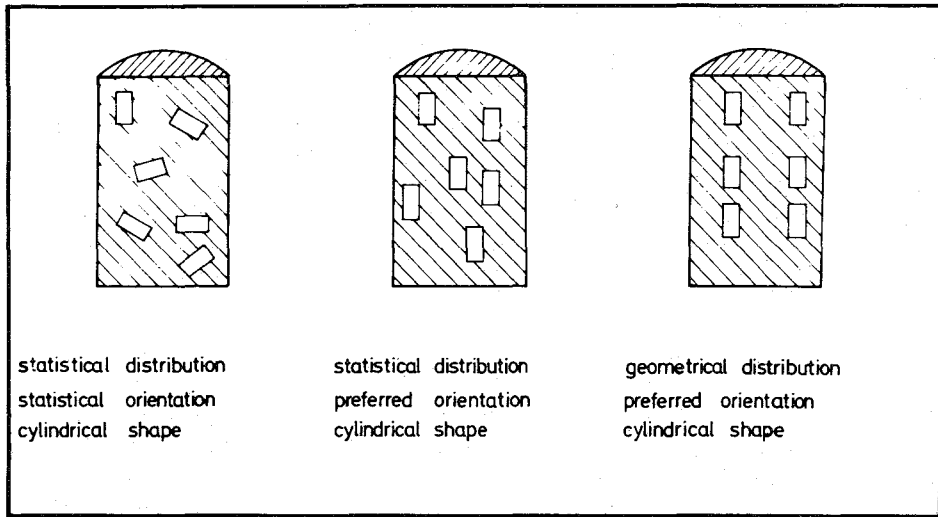


Fig. 1: Distribution, orientation, shape as factors of the stereometric structure of cermets

of structure, depends on the three stereometric parameters. There exists a so called "embedment" type, where one phase is embedded in the other one and a "penetration" type, where both phases are continuous. The aim is to get mathematical relations between the conductivity and the parameters mentioned which should be as general as possible.

The basis of all equations is the field equation  $\vec{i} = \sigma \cdot \epsilon = \frac{1}{\rho} \text{grad } V$ , with  $\vec{i}$  as current density and  $V$  as potential of the electric field, while  $\rho$  is the resistivity.

This equation is valid for any particle of the mixture and for the whole mixture itself.



The analytical solutions of the problem have to fulfill the following conditions:

1. The model must give a unique value for the resistivity of the mixtures.
2. All equations must be valid for the thermal and electrical conductivity as well as for the dielectric constant and the magnetic permeability.
3. The calculated values should lie in the band of the values calculated for the parallel and series arrangements of mixtures.
4. The equations for penetration type must allow a permutation of the components, without changing anything. For the embeddment type this is not allowed.
5. If the concentration of phase 1 tends to zero the value of the mixture has to become the value of phase 2.
6. The equations must give credible results if the resistivity of one phase is very large compared with the other.

Because of point 1 all equations which are based on Ohm's law are not correct. Fig.2 shows for the case of a very

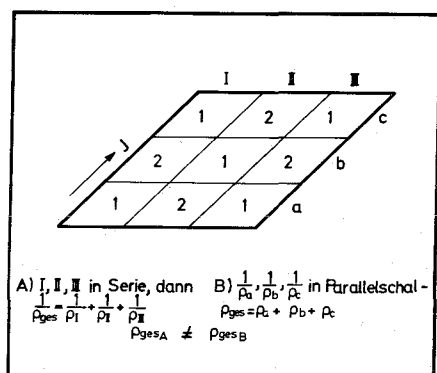


Fig. 2: Illustration of the two possibilities calculating resistances

simple model that the value calculated first in series and then in parallel arrangement doesn't equal the value calculated in the opposite way. - The second type of equations includes a so called stereometric factor, the meaning of which is sometimes the shape, sometimes the orientation, the distribution or a mixture of all together. These equations are not useful in so far as it is impossible to define the factor quantitatively.

In the third type of equations special cases of shape, orientation and distribution are considered.

Eq. I

$$\int_0^{c_k} \frac{d_c}{1-c} = - \int_{\rho_m}^{\rho_c} \frac{d_\rho}{\rho \left( \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho} \right) \sum_{i=1}^3 \frac{S_{ik}}{\frac{1}{\rho} + \left( \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho} \right) F_{ik}}}$$

Eq. II

$$-(1 - c_k) \left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_c} \right) \sum_{i=1}^3 \frac{S_{im}}{\frac{1}{\rho_c} + \left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_c} \right) F_{im}} =$$

$$c_k \left( \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_c} \right) \sum_{i=1}^3 \frac{S_{ik}}{\frac{1}{\rho_c} + \left( \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_c} \right) F_{ik}}$$

with

$\rho_{m,k}$  = resistivity of phase m,k

$S_{im,k}$  =  $\cos^2 \alpha_{im,k}$  orientation of ellipsoidaxes to the direction of the current for phase m and k

$F_{im,k}$  = Factor of shape for particle of phase m,k

$c_{m,k}$  = concentration of phase m,k

Two equations are as general as possible, in which the shape is ellipsoidal. The orientation is described by a term  $S$ , which is defined as the orientation of the axes to the direction of the current; all cases are possible and can be calculated. They are valid for all concentrations. Eq.I is the equation for embedment type and Eq.II for penetration type of structure. Only the distribution is not included in general. Both equations suppose the special case of statistical distribution.

Of course these equations need a confirmation by experimental results. There is a certain number of data on resistivity of cermets in literature, but unfortunately the stereometric factors of the cermet are only given in some cases.

In Fig.3 and 4 some measurements are shown made here ( $UO_2$ -W,  $UO_2$ -Cr) or taken from literature ( $UO_2$ -Mo [3, 4]). The resistivity is given as a function of the concentration for cermets with approximately spherical particles (Fig. 3) and for cylindrical particles with given orientation and "idealized"

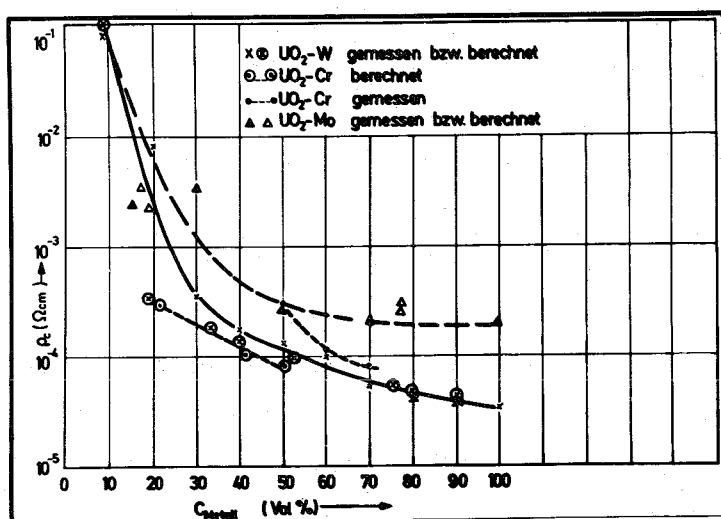


Fig.3:  $\rho_c = f(c_m)$  of cermets with near spherical ceramic dispersents

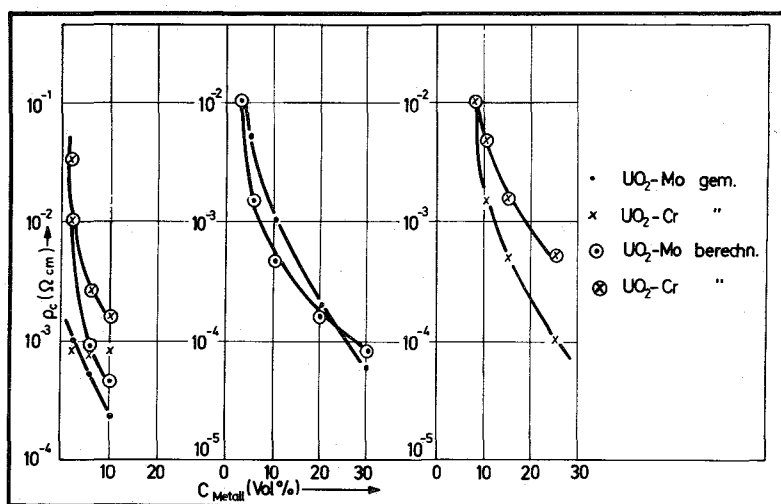


Fig. 4:  $\rho_c = f(c_m)$  of cermets with cylindrical ceramic dispergent and idealized structure

structure, meaning here a good bonding between the components and metal matrix for any ceramic concentration (Fig.4). In the table 1 values for the measured and calculated concentration of the fibers in fiber composites are compared. Unfortunately no data have been available for the electrical resistivity. But considering the analogy in the field equations for the electrical current and the thermal conduction both in steady state provides a good possibility to test the adaptation of the equations given here. This is even true for such an extreme case of stereometric structure, as we have here. In table 1 the shape has been cylindrical, the orientation normal to the direction of the flux and statistical distribution has been assumed.

Sufficient agreement is evident taking into account a certain margin of error for the experimental data. The conclusion is, that the equations used here reflect the influence of the concentration as well as of the stereometric factors in the right way. That was the first aim of this work.

system	thermal conductivity		concentration of fibres	
	$\frac{\text{fibre}}{\text{plastic}}$	$\frac{\text{composite}}{\text{plastic}}$	nominal	calculated
glassfibre in plastic	4,4	1,15	0,20	0,17
		1,4	0,42	0,41
		1,70	0,53	0,55
		2,35	0,60	0,72
graphite in plastic	666	3,3	0,47	0,45
		5,0	0,57	0,55
		6,0	0,64	0,59
		8,0	0,71	0,65

Table 1: Comparison of nominal and calculated concentration for fibre composites (nominal values taken from literature [5])

The next point of interest is how to introduce the temperature dependence of the conductivity into the concentration function. Formally one can do it by inserting the temperature functions of the pure phases into the equation. But the first try in this direction resulted in considerable deviations between theoretical curves and experimental values as can be seen from Fig.5 [6].

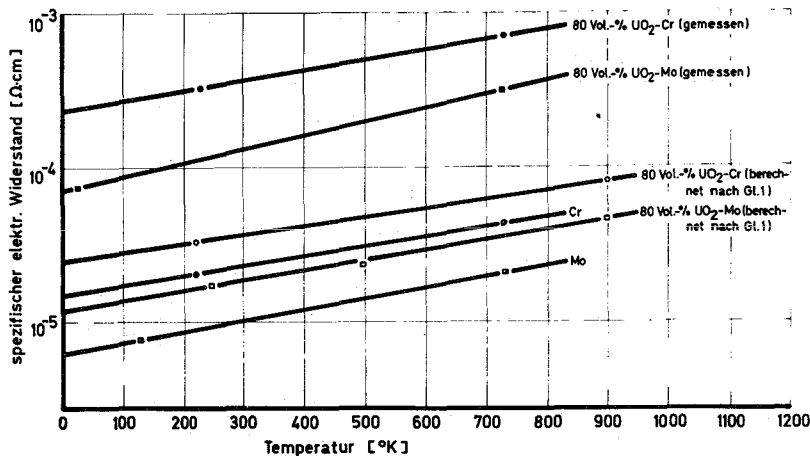


Fig. 5:  $\rho_c = f(T)$  of cermet with idealized structure

Therefore no final statement can be made about temperature effects. Further investigations are therefore on the way to get progress on this subject by measuring precisely the concentration, the temperature and the stereometric factors, which all together affect the conductivity of cermets.

### Literature

- [1] G.Ondracek, B.Schulz: Ber. DKG 1971, to be published
- [2] W.Niesel: Ann.Phys.6, 20 (1952) 336
- [3] E.Gebhardt, G.Ondracek: J.Nucl.Mat. 13 (1964) 211
- [4] I.Amato , R.L., Colombo, F.Polin: Cons.-650 674/1 (1965)
- [5] J.D.Thomburg, C.D.Pears: ASME Paper 65-Wa/HT-4 (1965) in G.S.Springer, S.W.Tsai, J.Comp.Mater. 1 (1967) 166
- [6] Y.S.Touloukian, Thermophys. Prop. of High Temp. Sol. Mat. 6/II Macmillan N.Y. 1967

---

## Zur Wärmeleitfähigkeit von Cermets und ihre Messung mit der Radialflußmethode

---

G.Ondracek, B.Schulz, und F.Thümmeler

Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, BRD  
Presented in part at the 1st European Conference on Thermophysical Properties, Baden-Baden, 11-13 November 1968. Received in revised form 15 October 1969

---

**Abstract.** The difficulties in measuring the thermal conductivity of cermets, arising from their composite structure, are discussed. Measurements are reported on the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ , using a special arrangement of the radial heat flow method. The reproducibility and temperature dependence of the results are assessed. The variation of thermal conductivity with concentration of the metallic phase is discussed on the basis of theoretical considerations. The calculated curves are compared with the experimental results as well as with values reported in the literature, and reasons for the observed deviations are suggested.

**Zusammenfassung.** Die materialbedingten Schwierigkeiten bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung von Cermets werden aufgezeigt. Messungen mit einer speziellen Anordnung der Radialflußmethode an  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-W}$ -Cermets werden mitgeteilt und die Reproduzierbarkeit sowie die Temperaturabhängigkeit der Werte dargestellt. Es schließen sich Betrachtungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit anhand vorhandener theoretischer Ansätze an. Die resultierenden Kurven werden mit eigenen und fremden Meßergebnissen verglichen. Mögliche Ursachen für die beobachteten Abweichungen werden angegeben.

### Einleitung

Die Wärmeleitfähigkeit von eindeutig charakterisierten Materialien ist so genau meßbar, wie es die apparative Anordnung zuläßt. Hat man dagegen Werkstoffe wie Cermets auf ihre thermische Leitfähigkeit zu prüfen, so treten einige für die Messung ganz neue und erschwerende Faktoren auf. So bestehen Cermets aus mindestens einer keramischen und mindestens einer metallischen Phase, i.a. also aus Phononen- und metallischen Leitern. Sie müssen aufgrund ihrer Dichteunterschiede und dem meist hohen Schmelzpunkt der keramischen Phase, sowie oft mangelhafter Benetzung pulvermetallurgisch verdichtet werden. Andererseits sind in der Wahl der Sinterbedingungen dann Grenzen gesetzt, wenn chemische Wechselwirkungen zwischen den Phasen stattfinden. Häufig ist daher mit Restporositäten zu rechnen. Hinzu kommt, daß die stereometrische Verteilung der Phasen so unterschiedlich leitender Substanzen wie Keramik und Metall auf die Leitfähigkeitseigenschaften von starkem Einfluß sein muß.

Der vorliegende Bericht beschäftigt sich daher mit der Frage, welche Ergebnisse und welche Meßgenauigkeiten an Cermets erhalten werden. Verwendet wurde die Radialflußmethode, die bei Isolatoren und elektrisch halbleitenden Proben eingesetzt wurde. Die benutzte Apparatur ist bereits beschrieben worden (Patrassi, 1967).

### Messung der Wärmeleitfähigkeit in einer Radialflußapparatur

Das Fourier'sche Gesetz  $\dot{q} = -\lambda \text{ grad } T$ , ( $\dot{q}$  = Wärmeflußdichte,  $T$  = Temperatur) läßt sich integrieren für den Fall einer stabförmigen Wärmequelle überall gleicher Wärmequellendichte, die umgeben ist von einem homogenen, isotropen Material der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ . Man erhält dann die Meßgleichung der Radialflußmethode:

$$\lambda = \frac{\dot{Q}}{2\pi L} \frac{\ln(r_2/r_1)}{T_1 - T_2}$$

mit  $\dot{Q}/L$  = Leistung/cm Stablänge;  $r_2, r_1$  = Abstand der Temperaturmeßstellen von der Mitte; und  $T_1 - T_2$  = Temperaturdifferenz.

Verwendet man als Wärmequelle einen im elektrischen Stromdurchgang erhitzten, an den Enden gekühlten Draht, so muß eine konstante Temperatur über eine genügend große Länge dieses Drahtes (verglichen mit der Länge der Probe) gewährleistet sein. Ferner dürfen in der Probe selbst keine Wärmequellen vorhanden sein, d.h. ist die zu messende Probe elektrisch leitend, so darf der stromdurchflossene Draht keine Berührung mit der Probe haben. Bei Cermets wurde deshalb der in der Abbildung 1 wiedergegebene Aufbau gewählt. Der Wolframdraht wird in der oberen und unteren Probe durch Aluminiumoxidröhrchen gegen die Probe isoliert und gleichzeitig geführt. Zwischen den mittleren Proben und dem Heizdraht besteht dann ein isolierender Luftspalt. Von dieser Probenanordnung mußte geprüft werden, ob sie eine genügend große temperaturkonstante Zone am Heizdraht liefert.

Zur Ermittlung der temperaturkonstanten Zone wurden Stahl (V2A)- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben (Durchmesser 5 cm) verwendet, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften repräsentativ sein sollen für die rein metallische und rein keramische Phase eines Cermets. Die Temperaturen wurden durch Radialbohrungen in der Probe direkt am Draht pyrometrisch gemessen und sind schwarze Temperaturen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen gehen aus Abbildung 2 hervor. Unabhängig von der den Heizdraht umgebenden Substanz hat man von einer bestimmten elektrischen Leistung, d.h. von einem bestimmten  $(I/r)$ -Wert ( $I$  = elektrischer Strom,  $r$  = Radius des Drahtes) an eine temperaturkonstante Zone (5–6 cm), die bei der durchschnittlichen Länge der Meßprobe ( $\sim 1,5$  cm) groß genug ist zur Messung der Wärmeleitfähigkeit. Die gewählte Länge der Probenanordnung (13–14 cm) kann noch verkürzt werden (min.  $\sim 12$  cm). Der mögliche Meßfehler ist aus den direkt gemessenen Größen Wärmeleistung und Temperaturdifferenz abzuschätzen.

### Wärmeleistung $\dot{Q}$

Die im Draht erzeugte Wärme ist:

$$\frac{\dot{Q}}{L} = \frac{IU}{L}$$

Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, wird die in der temperaturkonstanten Zone am Draht abfallende Spannung  $U$  abgegriffen und leistungslos über ein hochohmiges Voltmeter ( $10 \text{ M}\Omega$ ) gemessen.

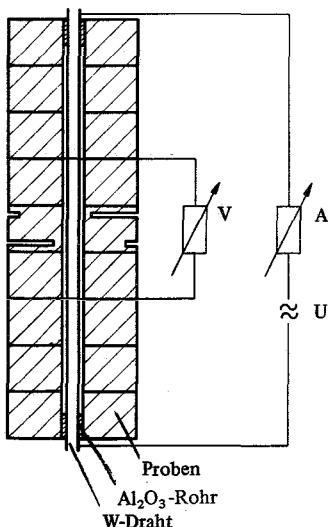


Abbildung 1. Schematische Meßanordnung.



Der Fehler in der Leistungsmessung ergibt sich aus den Fehlern der Meßgeräte zu

$$\pm \frac{\Delta \dot{Q}}{\dot{Q}} \times 100 = \pm \left( \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta U}{U} \right) \times 100$$

$$= \pm (0,002 + 0,02 + 0,02) \times 100 = \pm 4\% .$$

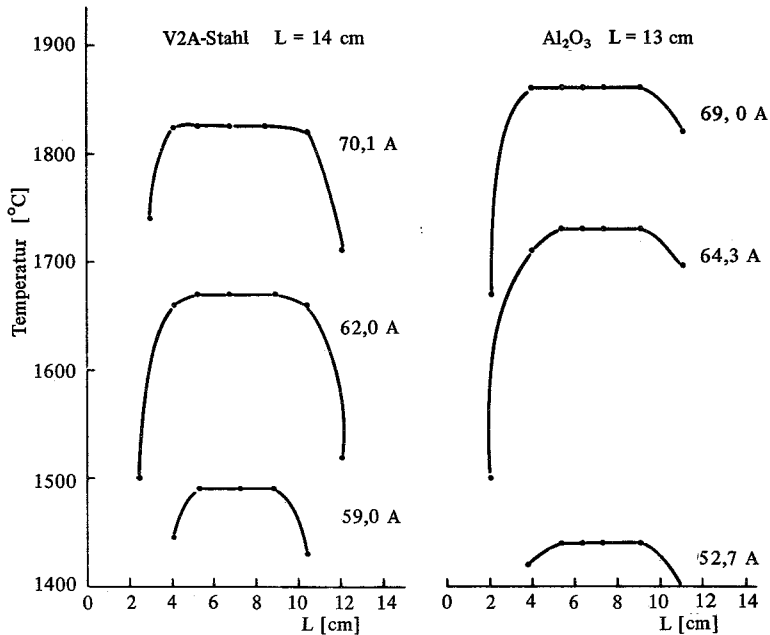


Abbildung 2. Axiale Temperaturverteilung am W-Heizdraht.

#### Temperaturdifferenz

Im ersten Temperaturbereich mißt man mit Thermoelementen ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ , Reproduzierbarkeit des Meßergebnisses  $\pm 3\%$ ). Wegen der relativ geringen Strahlungsintensität im zweiten Temperaturbereich ( $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) hat die pyrometrische Messung<sup>(1)</sup> einen größeren Fehler ( $\pm 10\%$ ), der sich bei noch höheren Temperaturen erniedrigt ( $\pm 6\%$ ). Der Fehler in der Messung der Radien ( $r_1, r_2$ ) kann durch Tiefenmessung mit Meßuhren für das gegebene Radienverhältnis klein gehalten werden ( $\pm 1\%$ ). Der maximale Gesamtfehler im ersten und zweiten Temperaturbereich ( $< 1000^\circ\text{C}$ ) muß daher höher ( $\pm 15\%$ ) erwartet werden als der maximal zu erwartende Gesamtfehler bei noch höheren Temperaturen ( $\pm 10\%$ ).

Die Eichmessungen an Stahl und Aluminiumoxid wurden an großen Proben (5 cm Durchmesser) durchgeführt. Die gemessenen Werte stimmen mit den Literaturwerten (Toulukian, 1967) überein (Tabelle 1). Da die Cermetproben aus technologischen Gründen einen kleineren Durchmesser (1,8 cm) hatten, wurden an Pellets der reinen keramischen Phase ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) mit demselben Durchmesser Messungen mit Thermoelementen und Pyrometer durchgeführt. Die erhaltenen Werte liegen innerhalb des erwarteten Fehlerbereiches ( $\pm 10\%$ ). Bei Cermets könnte wegen des bereits erwähnten Einflusses der stereometrischen Verteilung der Phasen ein großer Durchmesser der Proben günstiger sein. Es hat sich aber gezeigt (Jesse und Ondracek, 1969), daß die Verteilung der Phasen in Cermets bei gleichen Herstellungsbedingungen statistisch ist. In diesem Fall kann der geringe Durchmesser durch eine größere Probenzahl ausgeglichen werden, was für die folgenden Messungen zutrifft.

<sup>(1)</sup> Leider waren Mantelthermoelemente der erforderlichen Dimensionen bisher nicht erhältlich.

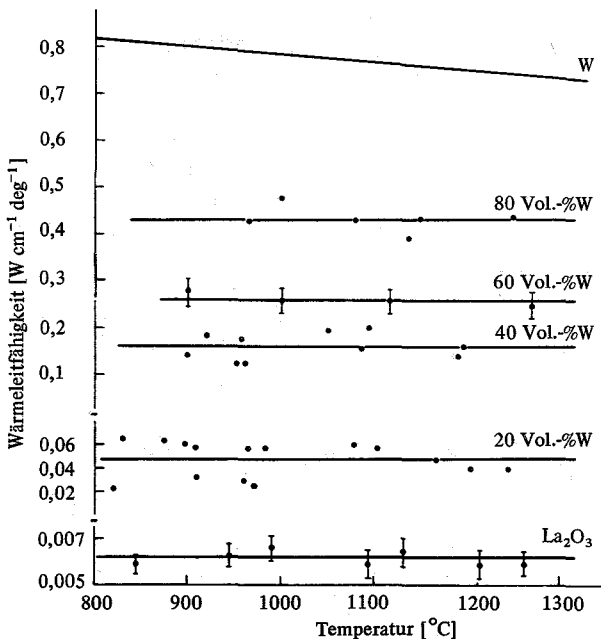
Tabelle 1. Wärmeleitfähigkeit von V2A, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Meßtemperatur [°C]	Gemessen mit	Substanz	$\lambda$ [W cm <sup>-1</sup> deg <sup>-1</sup> ]	
			Meßwert	Lit.-Wert
580	Th-Elementen	V2A	0,200 ± 0,007	0,210
710	Th-Elementen	V2A	0,210 ± 0,010	0,234
630	Th-Elementen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,085 ± 0,008	0,089
839	Th-El. + Pyrom.	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0059 ± 0,0006	
843	Pyrometer	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0063 ± 0,0006	

Messungen an La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W-Cermets

Als Ausgangspulver wurde Dilanthantrioxid (99,97% Reinheit) und Wolfram-Pulver (0,18% O<sub>2</sub>) verwendet. Die Pulver wurden im Taumelmischer gemischt (4 h, 75 Umdrehungen min<sup>-1</sup>), kaltgepreßt und gesintert (max. 1750°C Sintertemperatur). Dilanthantrioxid zersetzt sich erst bei höheren Temperaturen ( $\geq 1800^\circ\text{C}$ ). Die erhaltenen Dichten für die Cermets waren wegen der geringen Sintertemperatur nicht hoch (82% th.D.), aber für alle Konzentrationen und für das reine Dilanthantrioxid gleich. Wegen der Zielsetzung—relative Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit der Konzentration—ist dieser Mangel nicht von großer Wichtigkeit. Es darf angenommen werden, daß die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Porosität bei allen Proben noch gleich ist, weil bei den Meßtemperaturen ( $<1200^\circ\text{C}$ ) ein merklicher Einfluß des Strahlungsanteils der Wärmeleitfähigkeit nicht zu erwarten ist. Um den Dichteinfluß dennoch völlig auszuschließen sind Drucksinterversuche im Gange.

Die Ergebnisse der Messungen an jeweils 2 Proben (Temperaturbereich 800–1200°C) sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Die eingezeichneten Fehler entsprechen den Abweichungen der Einzelmessungen (bei 100% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+60 Vol.-% W) oder sind Einzelmessungen (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 20 und 40 Vol.-% W). Die Werte für das reine Wolfram sind der Literatur entnommen und nach der Gleichung (1) (siehe Maxwell, 1904) auf Dichte (82% th.D.) korrigiert.

Abbildung 3. Wärmeleitfähigkeit von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W-Cermets.

Offensichtlich werden die Ergebnisse an Cermets durch die eingangs erwähnten materialbedingten Faktoren in ihrer Genauigkeit herabgesetzt. Größere Proben und Probenzahlen sollen daher der nächste Schritt zu höherer Genauigkeit sein. Eine Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur für die  $\text{La}_2\text{O}_3$ - und Cermetproben im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt nicht vor.

#### Betrachtungen zur Konzentrationsabhängigkeit

Das Ziel der Entwicklung von Cermets ist eine optimale Kombination von metallischen und keramischen Eigenschaften für bestimmte Anwendungsfälle. Für Brennelemente z.B. interessiert eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit, verbunden mit einer hohen Uran-, d.h. Keramikkonzentration zur Erzielung eines hohen Neutronenflusses.

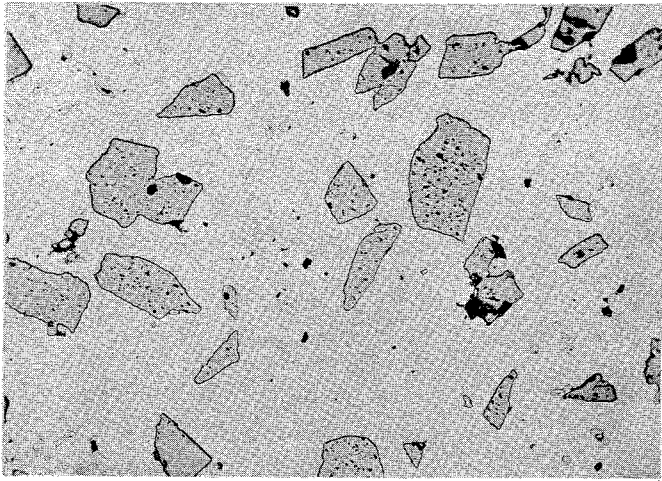
Deshalb ist die Kenntnis der Konzentrationsfunktion der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = \lambda(c_{\text{Metall}})$  oder  $\lambda = \lambda(c_{\text{Keramik}})$  von vorrangiger Bedeutung. Eine solche Konzentrationsfunktion sollte durch folgende Eigenschaften des Cermets, wie sie durch Herstellung und Aufbau bedingt sind, bestimmt bzw. beeinflusst werden:

- 1 Werden die Cermets vor dem Verdichtungsprozess durch Kaltpressen und Sintern oder konventionelles oder isostatisches Drucksintern in ihren Volumenanteilen zusammengemischt, so ist eine räumliche statistische Verteilung der Komponenten zu erwarten (s.o.). D.h. aber, der Körper verhält sich in Bezug auf seine Leitfähigkeitseigenschaften makroskopisch gesehen isotrop. Der Einfluß von Preßtexturen (François und Stora, 1969) soll in diesem Rahmen nicht diskutiert werden. Die Verteilung der Phasen im Cermet wird durch den Verteilungsgrad charakterisiert.
- 2 Es ist zu fragen, ob die Teilchenform als Parameter in die Konzentrationsfunktion eingeführt werden muss, da die Form der dispergierten Teilchen in den seltensten Fällen regelmäßig ist.
- 3 Es ist zu erwarten, daß das Gefüge des Cermets die Konzentrationsfunktion mitbestimmt. Das Gefüge zeigt mit fortschreitender Keramikkonzentration folgendes Bild:
  - a. Das Metall umhüllt die Keramikteilchen und bildet die Matrix (Einlagerungsbereich), Abbildung 4a.
  - b. Keine der beiden Komponenten umhüllt die andere vollständig (Durchdringungsbereich), Abbildung 4b.
  - c. Die Keramik umhüllt die metallische Phase, die Keramik ist Matrix (Einlagerungsbereich), Abbildung 4c.

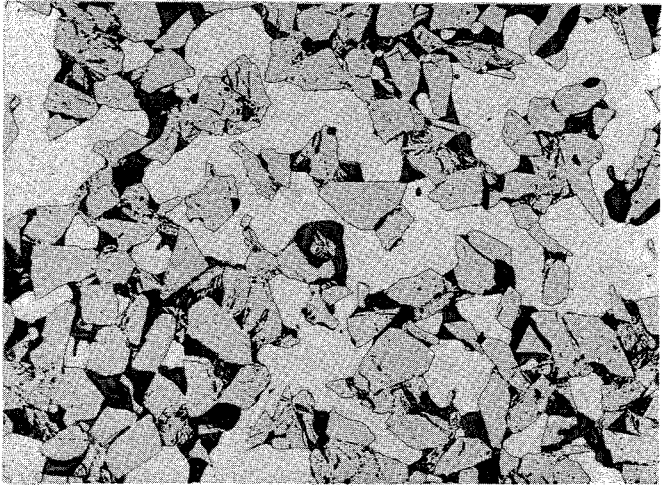
Es ist zu fragen, inwieweit bereits vorhandene theoretische Ansätze zur Aufstellung einer Konzentrationsfunktion aus der Kenntnis der Leitfähigkeit der reinen Komponenten diese Eigenschaft eines Cermets beschreiben. Sie haben alle die Vertauschbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , und der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  gemeinsam aufgrund der völligen mathematischen Analogie der Feldgleichungen ( $\mathbf{i} = \sigma \mathbf{E}$ ,  $\mathbf{q} = \lambda \text{grad} T$ ,  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ ). Die Felder  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{D}$  sind quellenfrei, die Felder  $\mathbf{E}$ ,  $\text{grad} T$  sind rotationsfrei.

Der Begriff Leitfähigkeit steht daher im folgenden allgemein für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ . Bei der Ermittlung von Konzentrationsfunktionen wurden grundsätzlich zwei Wege beschritten:

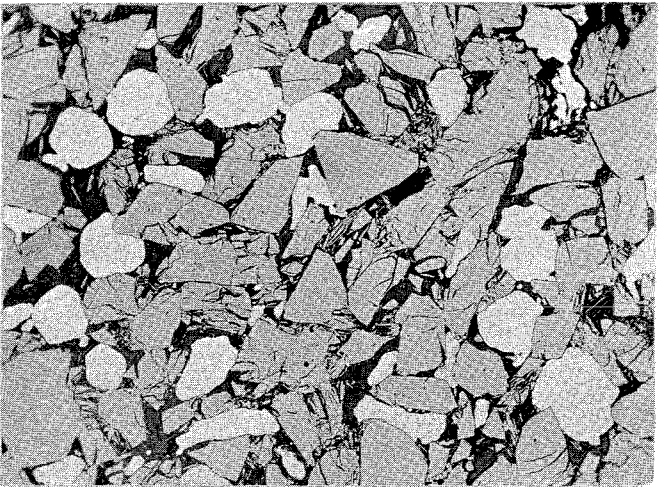
- 1 Die dispergierte Phase liegt in einer geometrischen Anordnung (Kubus oder Parallelepipiped) vor, die es gestattet, statt der Leitfähigkeit den spezifischen Widerstand zu benutzen. Der makroskopisch isotrope Mischkörper wird dann aufgebaut, indem man die dispergierten Teilchen an den Ecken eines Kubus einbaut. Über eine Variation von Reihen- und Parallelschaltung erhält man Werte für die Leitfähigkeit des Systems. Die Voraussetzungen sind jedoch hier so weitgehend, daß sämtliche auf dieser Grundlage aufgebauten Gleichungen nicht weiter herangezogen werden sollen.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4. (a) Einlagerungsbereich, 75 x; (b) Durchdringungsbereich, 70 x; (c) Einlagerungsbereich, 75 x, im Gefüge von Cermets (Beispiel  $\text{UO}_2\text{-Cu}$ ).

2 Es wird die Voraussetzung gemacht, daß die Gleichung  $\dot{q} = -\lambda \text{ grad } T$  für die reinen Komponenten und für das Cermet gilt. Ferner sollen die eingelagerten Teilchen so groß sein, daß an der Grenzfläche die Stetigkeitsbedingungen für  $\dot{q}$  und  $T$  erfüllt sind.

Die auf dem zweiten Wege abgeleitete Gleichung (Maxwell, 1904) gilt für einen isotropen heterogen aufgebauten Mischkörper, in dem Kugeln der Phase D in Phase M eingebettet sind. Die Kugeln sollen soweit voneinander entfernt sein, daß das Feld zwischen zwei Kugeln wieder homogen ist. Damit erhält man für den Meßwert am Cermet

$$\frac{\lambda - \lambda_M}{2\lambda + \lambda_M} = v_D \frac{\lambda_D - \lambda_M}{2\lambda_D + \lambda_M} \quad (1)$$

( $v_D$  = Volumenanteil der Phase D). Diese Gleichung erfaßt allerdings nur die Randbereiche der Konzentration. Eine Erweiterung dieser Gleichung (Bruggemann, 1935) ohne die Voraussetzung geringer Dispergentenkonzentration führt zu der Form

$$1 - v_D = \frac{\lambda_D - \lambda}{\lambda_D - \lambda_M} \times \sqrt[3]{\frac{\lambda_M}{\lambda}} \quad (2)$$

Sie beschreibt die Konzentrationsfunktion eines heterogenen Systems, in dem eine Phase über den ganzen Konzentrationsbereich Matrix bleibt. Man erfaßt damit auch Bereiche mit Matrixstruktur außerhalb der Grenzkonzentrationen.

Der Durchdringungsbereich wird durch die Gleichung (Bruggemann, 1935)

$$v_1 \frac{\lambda_1 - \lambda}{\lambda_1 + 2\lambda} + (1 - v_1) \frac{\lambda_2 - \lambda}{\lambda_2 + 2\lambda} = 0 \quad (3)$$

erfaßt, die mit Bezug auf die Leitfähigkeit beider Phasen und mit Bezug auf die Konzentration völlig symmetrisch aufgebaut ist (Index 1,2 = Phase 1,2).

Man kann also stückweise mittels der Gleichungen (1)–(3) eine Konzentrationsfunktion zusammensetzen, die für isotrope heterogene Körper und für Cermets gelten müßte und dem Gefügebild (s.o.) Rechnung trägt. Für verschiedene Verhältnisse  $\lambda_{\text{Metall}} : \lambda_{\text{Keramik}}$  sind diese Kurven in Abbildung 5 dargestellt. Man erkennt, daß sich der Bereich der Durchdringung beider Komponenten durch einen relativ steilen Abfall zwischen den beiden Einlagerungsbereichen kennzeichnet. Ein Vergleich dieser Kurven mit experimentellen Ergebnissen ist ebenfalls in Abbildung 5 angestellt worden, und zwar für drei Systeme (siehe auch Tabelle 2).

Tabelle 2.

System	$\lambda_{\text{Metall}} : \lambda_{\text{Keramik}}$	Literaturquelle
UO <sub>2</sub> -V2A	5	Arthur und Coulson (1964); Cunningham <i>et al.</i> (1969).
UO <sub>2</sub> -W	35	Dayton und Dickerson (1963); Speidel <i>et al.</i> (1968).
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -W	190	GEMP 400A (1967), GEMP 55A, GEMP 59A (1966). eigene Messungen.

Hierbei muß noch bemerkt werden, daß das System La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W wahrscheinlich kein stabiles System ist, d.h. Löslichkeiten oder Diffusion bei der Sintertemperatur (max. 1750°C) sind nicht auszuschließen. Die Übereinstimmung zwischen Meßwerten und theoretischen Kurven ist unbefriedigend. Eine Aussage über den tatsächlichen Kurvenverlauf in den drei Bereichen Einlagerung–Durchdringung–Einlagerung ist nicht möglich. Eine Erklärung hierfür könnte sein, daß der

stereometrische Aufbau von Cermets (Jesse und Ondracek, 1969) in den Gleichungen (1), (2), (3) nicht erfaßt wird. Ein solcher Parameter ist die stereometrische Verteilung. Es existieren Ansätze (Brown, 1958; Higuchi, 1958), die mit einer Verteilungsfunktion der dispergierten Phase die Gleichungen (1) oder (2) modifizieren. Jedoch herrscht über die Aufstellung derartiger Funktionen noch keine Klarheit. Auch nicht erfaßt ist der Parameter der Teilchenform. Berechnet man (Bruggemann, 1935) eine Konzentrationsfunktion für Aggregate, in der die dispergierte Phase einmal in Form dünner Plättchen zum anderen

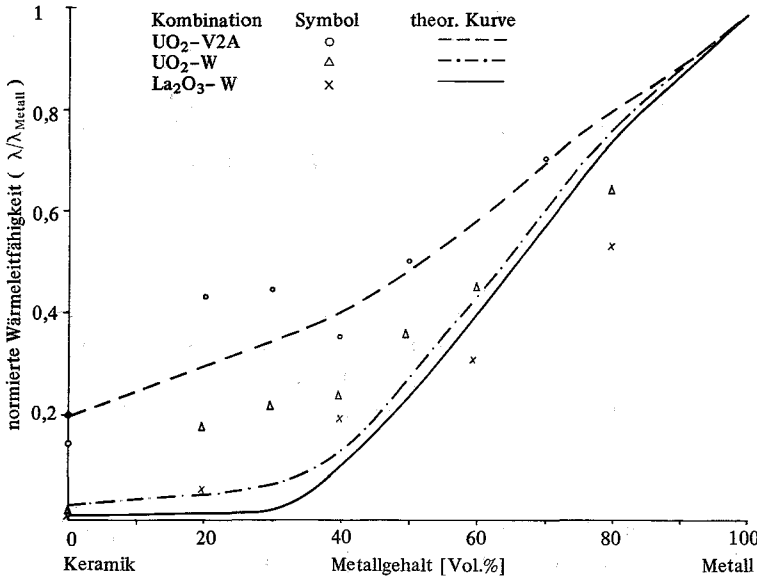


Abbildung 5. Normierte Wärmeleitfähigkeit von Cermets als Konzentrationsfunktion

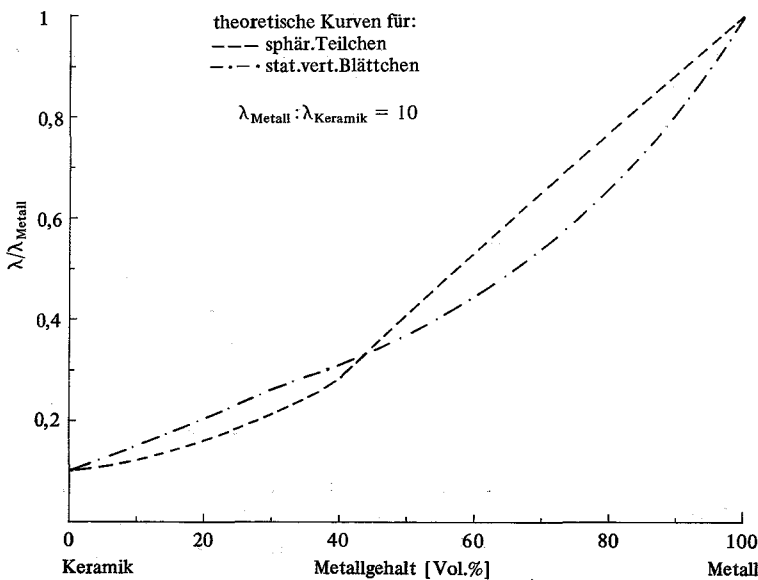


Abbildung 6. Theoretisch ermittelte Konzentrationsfunktionen von Cermets mit dispergierten Kugeln und Blättchen.

---

sphärisch vorlag und statistisch verteilt ist (Abbildung 6), so erkennt man die Wirkung des Formfaktors bei Behandlung derartiger Systeme mit der Kontinuumstheorie.

Schließlich sei noch auf die Bedeutung von Grenzflächeneffekten hingewiesen, da weder Reaktions- oder Diffusionszonen noch Veränderungen der inneren Berührungsverhältnisse, wie sie durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten hervorgerufen werden können, von der Kontinuumstheorie berücksichtigt werden.

#### Literatur

- Arthur, G., und Coulson, J. A., 1964, *J. Nucl. Mater.*, 13, 242.  
Brown, W. F., 1958, *J. Appl. Phys.*, 62, 649.  
Bruggemann, D. A. G., 1935, *Ann. Phys.*, 24, 636.  
Cunningham, A. W., Kizer, D. E., und Paprocki, S. J., 1961, 4. Planseeseminar, Reutte, Tirol, 483.  
Dayton, R. W., und Dickerson, R. F., 1963, Report BMI-1655, (Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio).  
François, B., und Stora, J. P., 1969, *J. Nucl. Mater.*, 29, 302.  
GEMP, 1966, Report 55A, Report 59A.  
GEMP, 1967, Report 400A.  
Higuchi, W.J., 1958, *J. Chem. Phys.*, 23, 1518.  
Jesse, A., und Ondracek, G., 1969, KFK 845.  
Maxwell, J.C., 1904, *A Treatise on Electricity and Magnetism* (Clarendon Press, Oxford).  
Patrassi, E., 1967, *J. Nucl. Mater.*, 22, 311.  
Speidel, E. D., Kizer, D. E., und Keller, D. L., 1968, Report BMI-1842, (Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio).  
Toulukian, Y. S., 1967, *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials* (McMillan Corp., New York), Vols. 1, 3, 4.1.

