

Gefüge-Simulationen an
Nicht-Oxid-Keramiken:
Korrelation zwischen Mikrostruktur und
makroskopischen Eigenschaften

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Dorothea E. R. Brockmann
aus Würzburg

Würzburg 2017

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am
14.11.2017

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Sextl
2. Gutachter: PD Dr. Friedrich Raether

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Gerhard Sextl
2. Prüfer: PD Dr. Friedrich Raether
3. Prüfer: Prof. Dr. Bernd Engels

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums
22.12.2017

Doktorurkunde ausgehändigt am

Zusammenfassung

Die experimentelle Verbesserung der makroskopischen Eigenschaften (z. B. thermische oder mechanische Eigenschaften) von Keramiken ist aufgrund der zahlreichen erforderlichen Experimente zeitaufwändig und kostenintensiv. Simulationen hingegen können die Korrelation von Mikrostruktur und makroskopischen Eigenschaften nutzen, um die Eigenschaften von beliebigen Gefügekompositionen zu berechnen. In bisherigen Simulationen wurden meist stark vereinfachte Modelle herangezogen, welche die Mikrostruktur einer Keramik nur sehr grob widerspiegeln und deshalb keine zuverlässigen Ergebnisse liefern.

In der vorliegenden Arbeit wird die Mikrostruktur-Eigenschafts-Korrelation der drei wichtigsten Nicht-Oxid-Keramiken untersucht. Dies sind Aluminiumnitrid (AlN), Siliciumnitrid (Si_3N_4) und Siliciumcarbid (SiC). Diese drei Keramiktypen vertreten die häufigsten Mikrostrukturtypen, welche bei Nicht-Oxid-Keramiken auftreten können. Zu jedem Keramiktyp liegen zwei verschiedene Proben vor.

Alle drei untersuchten Keramiktypen sind zweiphasig. Die Hauptphase von AlN und Si_3N_4 besteht aus keramischen Körnern, die Nebenphase erstarrt während der Sinterung aus den zugesetzten Sinteradditiven. Die Restporosität von AlN und Si_3N_4 wird als vernachlässigbar angesehen und in den Simulationen nicht berücksichtigt. Bei den SiC-Proben handelt es sich um Keramiken mit bimodaler Korngrößenverteilung. Durch Infiltration mit flüssigem Silicium wurden die Hohlräume zwischen den Körnern aufgefüllt, um porenfreie SiSiC-Proben zu erhalten.

Anhand von Simulationen werden zunächst reale Mikrostrukturen in Anlehnung an vorliegende Vergleichsproben nachgebildet. Diese Modelle werden durch Abgleich mit rasterelektronenmikroskopischen 2D-Aufnahmen der Proben verifiziert. An den Modellen werden mit der Methode der Finite-Element-Simulation makroskopische Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, Elastizitätsmodul und Poisson-Zahl) der Keramiken simuliert und mit experimentellen Messungen an den vorliegenden Proben abgeglichen.

Der Vergleich der Mikrostruktur von den computergenerierten Gefügen und den vorliegenden Proben zeigt in der Mustererkennung durch das menschliche Auge und quantitativ in den Gefügeparametern eine gute Übereinstimmung. Für die makroskopischen Eigenschaften wird auf der Basis einer ausführlichen Literaturrecherche zu den Materialparametern der beteiligten Phasen eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell gemessenen und den simulierten Eigenschaften erreicht. Evtl. auftretende Abweichungen zwischen Experiment und Simulation können damit erklärt werden, dass die Proben Verunreinigungen enthalten, da aus der Literatur bekannt ist, dass Verunreinigungen eine Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit bewirken.

Nachdem die Gültigkeit der Modelle verifiziert ist, wird der Einfluss von charakteristischen Mikrostrukturparametern und Phaseneigenschaften auf die Wärmeleitfähigkeit, den Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl der Keramiken untersucht. Hierzu werden die Mikrostrukturparameter von AlN und Si₃N₄ gezielt um die Parameter der vorliegenden Vergleichsproben variiert. Bei beiden Keramiktypen werden die Volumenanteile der beteiligten Phasen sowie die mittlere Sehnenlänge der keramischen Körner verändert. Bei den AlN-Keramiken wird zusätzlich der Dihedralwinkel variiert, welcher Auskunft über den Benetzungsgrad der Flüssigphase gibt; bei den Si₃N₄-Keramiken ist das Achsenverhältnis der langgezogenen Si₃N₄-Körner von Interesse und wird deshalb ebenfalls variiert. Es zeigt sich, dass die Aufteilung der Teilvolumina zwischen den zwei Phasen den größten Einfluss auf die Eigenschaften der Keramik hat, während die übrigen Mikrostrukturparameter nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Um die Qualität der Simulationen zu überprüfen, wird die Simulationsreihe an AlN mit unterschiedlicher Aufteilung der Volumina zwischen den beiden Phasen in Relation zu etablierten Modellen aus der Literatur (Mischungsregel und Modell nach Ondracek) gesetzt. Alle Simulationsergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit und den Elastizitätsmodul liegen innerhalb der jeweils oberen und unteren Grenze beider Modelle. Es konnte also eine Verbesserung gegenüber den etablierten Modellen erzielt werden.

An allen drei Keramiktypen wird der Einfluss der Materialeigenschaften der Haupt- und Nebenphase auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramik untersucht. Hierfür werden die Wärmeleitfähigkeit, der Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl der Phasen getrennt voneinander über einen größeren Bereich variiert. Es stellt sich heraus, dass es vom Keramiktyp und dem Volumenanteil der Nebenphase abhängt, wie stark der Einfluss einer Komponenteneigenschaft auf die Eigenschaft der Keramik ist.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wird der Einfluss von Mikrostrukturparametern und Phaseneigenschaften berechnet. Auf der Grundlage dieser Simulationen können die Architektur des Gefüges simuliert und die Eigenschaften von Keramiken für individuelle Anwendungen berechnet werden. Dies ist die Basis für die Produktion von maßgeschneiderten Keramiken. Zudem können mit den validierten Mikrostrukturmodellen die Eigenschaften von unbekanntem Mischphasen ermittelt werden, was experimentell oft nicht möglich ist.

Schlagwörter:

AlN, SiC, Si₃N₄, Mikrostrukturmodellierung, Finite-Element-Simulation, Wärmeleitfähigkeit, Elastizitätsmodul, inverse Simulation

Abstract

Experimental improvement of macroscopic properties (e. g. thermal or mechanical properties) of ceramics require countless experiments and are therefore costly in terms of time and money. However, simulations use the correlation of microstructure and macroscopic properties to calculate properties of any microstructure. Until now, simulations usually use oversimplified models, which only roughly reproduce a ceramics' microstructure and therefore do not give reasonable results.

In the paper on hand, the microstructure-property-correlation of the three most important non-oxide-ceramics (AlN, Si₃N₄, SiC) is analysed. These three types of ceramic represent the most important types of microstructures, which exist for non-oxidic ceramics. For each type of ceramic, two different samples are examined.

All three ceramic types used are two-phase-ceramics. The primary phase of AlN and Si₃N₄ is built of the ceramic grains and the secondary phase solidifies from the added sinter additives. The remaining porosity of AlN and Si₃N₄ is regarded to be negligible and is therefore not considered in the simulations. The SiC-samples are ceramics with a bimodal grain size distribution. The spaces in between the grains are filled by infiltration with liquid silicon to get Si-SiC-samples free of pores.

At first, by employing simulations, microstructures are generated, which are close to the samples' microstructures. These models are verified by comparing them with two-dimensional scanning electron micrographs. Macroscopic properties (thermal conductivity, Young's modulus, Poisson's Ratio) of the ceramics are calculated by finite element simulations and then compared to experimental measurements on the samples.

Analyzing the microstructures of the computer-generated models and the samples shows good agreement in the pattern matching as well as quantitatively in the microstructures parameters. Also for the macroscopic properties good comparison between measured and simulated properties was reached, based on an elaborate literature research on material parameters of all phases involved. Occurring discrepancies between experiment and simulations are assumed to be due to impurities in the sample. From literature it is known that impurities lead to a decline in thermal conductivity.

As the models are validated, the influence of characteristic microstructure parameters and material properties of the phases on the thermal conductivity, Young's modulus and Poisson's ratio of ceramics are analysed. Therefore some microstructure parameters of the models of AlN and Si₃N₄ are deviated from the parameters of the samples. For both ceramic types the volume fractions of both phases and the average chord length of the grains are varied. At the AlN models, the dihedral angle is varied as well, which provides information about the wetting behaviour of the secondary phase;

at the Si_3N_4 models, the aspect ratio of the elongated Si_3N_4 grains are of importance and hence analysed. It turns out that the volume fractions of the phases have the most significant influence on the ceramics' properties, whereas the other microstructure parameters are less important.

To check the quality of the simulations, the simulation data of AlN with different volume fractions is compared to established models from literature („rule of mixture“ and model according to Ondracek). All results from the simulations are within the upper and lower bounds of both models. In comparison with these models, an improvement was achieved.

For all three ceramic types, the influence of the material properties of the main and the secondary phase on the ceramics' properties is investigated. Therefore, the phases' thermal conductivity, Young's modulus and Poisson's ratio are separately from each other varied over a large range. It turns out that the influence of a component's property on the property of the ceramic depends on the ceramic type and the volume fraction of the secondary phase.

On models of all three ceramic types, the influence of the components' material properties on the macroscopic properties of the ceramic is analysed. Based on these simulations, the architecture of microstructures can be simulated and properties of random ceramics for individual purposes can be calculated. By this, it is possible to produce customised ceramics. Additionally, with the validated microstructure models, the properties of unknown mixed phases can be calculated, which is usually not possible in experiments.

Keywords:

AlN, SiC, Si_3N_4 , microstructure modelling, finite element simulation, thermal conductivity, Young's modulus, inverse modelling

Inhalt

Zusammenfassung	i
Abstract	iii
Inhalt	v
Abbildungsverzeichnis	xvi
Tabellenverzeichnis	xvii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	9
2.1 Mikrostrukturanalyse	10
2.2 Mikrostrukturmodellierung	18
2.3 Gefügevernetzung	20
2.4 Finite-Elemente-Simulation von makroskopischen Eigenschaften	20
2.5 Daten für Simulationen	23
2.6 Experimentelle Messmethoden	25
3 Methodik	29
3.1 Probenanalyse	29
3.2 Gefügenerierung	38
3.3 Wahl der Simulationsparameter	49
3.4 Parametervariationen	58
3.5 Konvergenzverhalten	61
3.6 Fehlerbetrachtung	68
4 Ergebnisse und Diskussion	73
4.1 AlN-Strukturen	73
4.2 Si ₃ N ₄ -Strukturen	93

4.3 SiC-Strukturen	108
5 Bewertung und Ausblick	117
A Abkürzungen, Formeln und Definitionen	127
A.1 Keramiken, Additive	127
A.2 Probenbezeichnungen	127
A.3 Abkürzungen	128
A.4 Formeln	128
Literaturverzeichnis	131

Abbildungsverzeichnis

2.1	Artefaktfreie Probenpräparation durch „cross section polishing“	11
2.2	zweidimensionaler Schnitt durch ein exemplarisch skizziertes Partikel zur graphischen Veranschaulichung folgender Parameter: Volumina V (a), Oberfläche S (b), Sehnenlänge SL (c) und minimaler bzw. maximaler Durchmesser $D_{min/max}$ (d).	14
2.3	Von links nach rechts: dreidimensionale Struktur, Flächen-, Linear- und Punktanalyse eines zweidimensionalen Schnitts durch diese Struktur. . .	14
2.4	Beispiele für die Eulerzahl χ an einem einzelnen Partikel: a) Nicht zusammenhängende Struktur ($\chi = 2$), b) einfach zusammenhängende Struktur ($\chi = 1$), c) einfach zusammenhängende Struktur mit Einschluss ($\chi = 0$). <i>Nach Ohser [Ohs04]</i>	16
2.5	Skizze zur Herleitung der stereologischen Gleichungen am Beispiel eines Volumenelements der Kantenlänge L mit exemplarisch acht Körnern. Die gewählte Schnittebene schneidet drei dieser Körner. Die gesamte Schnittfläche durch das Volumenelement ist A , eine minimale Verschiebung der Schnittebene um dx spannt das Volumen dV auf. Der Flächenanteil, den das i -te Korn auf A einnimmt ist A^i , das zugehörige Volumenelement dV^i . <i>Nach Exner [Exn88]</i>	18
2.6	Schritte der Strukturmodellierung am Beispiel von zwei Kugeln: a) Gefügeerzeugung auf Voxel-Basis, b) Vernetzung des Gefüges, c) Berechnung der Wärmeleitfähigkeit und d) Simulation der elastischen Eigenschaften, e) Polykristallrechnung mit mind. 10^3 unterschiedlich orientierten RVEs. Nähere Erläuterungen der einzelnen Schritte: siehe Abschnitt 2.2. . . .	19
2.7	Exemplarische Darstellung der Schritte von der Oberflächenvernetzung einer Voxel-Struktur (a) über die Glättung (b) und Vereinfachung (c) hin zum volumenvernetzten Gefüge (d) am Beispiel von zwei Kugeln. . .	21
2.8	Schematisch dargestelltes Laser-Flash-Verfahren zur Messung von Wärmeleitfähigkeiten.	27

2.9	Schematischer Aufbau zur Messung von Elastizitätsmoduln mit Hilfe von Ultraschall.	27
3.1	Bildanalyse am Beispiel einer Si_3N_4 -Mikrostruktur: a) Ausschnitt aus einem REM-Bild, b) binarisierter Bildausschnitt, c) Sehnenlängenanalyse am binarisierten Ausschnitt des REM-Bilds.	32
3.2	Verschiedene Möglichkeiten, wie sich die Nebenphase (blau) in AlN-Strukturen zwischen den Körnern (gelb) ausbreiten kann: Schmal, zwischen die Körner hineingezogen (a), rund und kompakt (c) oder eine Zwischenstufe aus beiden Extremen (b).	35
3.3	Vermessung einiger Dihedralwinkel an der REM-Aufnahme einer AlN-Probe zur Charakterisierung von deren Nebenphase.	35
3.4	Blick in Poren einer vergleichbaren Si_3N_4 -Probe mit Restporosität zeigt das typische nadelförmige Wachstum der Körner und die Prismen mit hexagonaler Grundfläche.	36
3.5	Bimodale Korngrößenverteilung der vorliegenden SiC-Proben, erkennbar am Maßstabsvergleich der REM-Aufnahmen beider Fraktionen.	37
3.6	Zur Strukturgenerierung werden zunächst Partikel im RVE an zufällig ausgewählten Positionen platziert (a), anschließend im Blick auf ihre nächsten Nachbarn umverteilt (b) und schließlich in Körner der entsprechenden Form (hier: langgezogene Prismen für Si_3N_4) transformiert (c).	38
3.7	REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer plasmageätzten Si_3N_4 -Keramik: Jedes Si_3N_4 -Korn ist in eine dünne Schicht der Nebenphase eingebettet. Einige Stegbreiten wurden ausgemessen, um die Schichtdicke abschätzen zu können.	42
3.8	Si_3N_4 -Gefüge zerlegt in seine einzelnen Phasen: a) vollständige Mikrostruktur, b) Si_3N_4 -Körner, c) Nebenphase, d) grain-boundary-Phase (in (a) nicht zu erkennen).	43
3.9	Simulationskette einer AlN-Keramik am Beispiel einer AlN-TP-Struktur: Von der REM-Aufnahme (a) über die Binarisierung (b) und Strukturzeugung (c+d) bis hin zur Vernetzung der Mikrostruktur (e) und der Berechnung der thermischen (f) und mechanischen (g) Eigenschaften eines RVEs. Zuletzt folgt die Polykristallrechnung (h).	45

- 3.10 Simulationskette einer Si_3N_4 -Keramik an einer Si_3N_4 -YA-Beispielstruktur: Von der REM-Aufnahme (a) über die Binarisierung (b) und Strukturzeugung (c+d) bis hin zur Vernetzung der Mikrostruktur (e) und der Berechnung der thermischen (f) und mechanischen (g) Eigenschaften eines RVEs und schließlich der Polykristallrechnung (h). 46
- 3.11 Simulationskette einer SiC-Keramik am Beispiel der großen Korngrößenfraktion einer SiC-1-Struktur: Von der REM-Aufnahme (a) über die Binarisierung (b) und Strukturzeugung (c+d) bis hin zur Vernetzung der Mikrostruktur (e) und der Berechnung der thermischen (f) und mechanischen (g) Eigenschaften eines RVEs und schließlich der Polykristallrechnung (h). 47
- 3.12 Die Simulationskette einer SiC-Keramik am Beispiel der kleinen Korngrößenfraktion einer SiC-1-Struktur: Von der REM-Aufnahme (a) über die Binarisierung (b) und Strukturzeugung (c+d) bis hin zur Vernetzung der Mikrostruktur (e) und der Berechnung der thermischen (f) und mechanischen (g) Eigenschaften eines RVEs und schließlich der Polykristallrechnung (h). 48
- 3.13 Jeweils identische Mikrostruktur von AlN-TP (hier ohne Nebenphase) mit unterschiedlicher Auflösung des RVEs: Bei konstanter RVE-Kantenlänge von $24,32\ \mu\text{m}$ wurde lediglich die Auflösung „Voxel-Zahl x Voxel-Größe“ geändert. 63
- 3.14 Oberflächenvernetztes AlN-Gefüge zu verschiedenen Stadien der Vereinfachung. Angegeben ist jeweils die Anzahl der Vereinfachungsschritte sowie die Anzahl der Knotenpunkte, welche das Netz beschreiben. . . . 65
- 3.15 Konvergenzverhalten der makroskopischen Eigenschaften am Beispiel einer AlN-Mikrostruktur in Abhängigkeit vom Vereinfachungsgrad des Oberflächennetzes. E-Modul (oben) und Wärmeleitfähigkeit (unten) eines exemplarisch ausgewählten Gefüges in Abhängigkeit von der Anzahl der Knotenpunkte des Oberflächennetzes sowie der Blick auf den Rechenaufwand (gestrichelte Linie: Linearer Anstieg der Rechenzeit mit der Anzahl der Knotenpunkte des Oberflächennetzes zur Führung des Auges). 66
- 3.16 Ab ca. 20 RVEs Kantenlänge des Polykristalls: Kubischer Anstieg der Rechenzeit von E-Modul und Wärmeleitfähigkeit mit der Anzahl der Würfel pro Kantenlänge. 67

3.17	Direkter Vergleich zwischen der benötigten Rechenzeit und dem Konvergenzverhalten der makroskopischen Eigenschaften von AlN (oben) und Si ₃ N ₄ (unten) in Bezug auf die Kantenlänge des Polykristalls. Vertikale gestrichelte Linie: ausgewählte Kantenlänge für alle weiteren Berechnungen zum entsprechenden Keramiktyp.	69
3.18	Konvergenzverhalten der makroskopischen Eigenschaften von SiC in Bezug auf die Kantenlänge des Polykristalls im direkten Vergleich mit der benötigten Rechenzeit. Oben: Konvergenzverhalten für die kleine Korngrößenfraktion; unten: große Korngrößenfraktion (= vollständige Keramik). Vertikale gestrichelte Linie: ausgewählte Kantenlänge für alle weiteren Berechnungen, identisch für beide Korngrößenfraktionen. . . .	70
4.1	Die mittlere Sehnenlänge $\langle SL \rangle$ und die Volumina stimmen für beide AlN-Proben (trockengepresstes AlN-TP und foliengegossenes AlN-FG) mit denen der modellierten Gefüge überein. Die Dihedralwinkel liegen in den Simulationen jeweils höher als bei den Proben.	74
4.2	Gegenüberstellung zwischen den Simulationsergebnissen zur Wärmeleitfähigkeit und zum E-Modul und den entsprechenden experimentellen Messungen beider AlN-Proben.	75
4.3	Variation der Wärmeleitfähigkeit der AlN-Körner (Hauptphase) für drei verschiedene, innerhalb einer Simulationsreihe jeweils konstante Wärmeleitfähigkeiten der Nebenphase (3,04 W/(m · K), 4,9 W/(m · K) und 19 W/(m · K)) zeigt eine lineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Keramik. Orange gestrichelte Linie: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit der Probe AlN-TP.	77
4.4	Variation der Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase einer AlN-Keramik für zwei verschiedene, innerhalb einer Simulationsreihe jeweils konstante Wärmeleitfähigkeiten der Hauptphase (220 und 320 W/(m · K)). Die Linie dient zur Führung des Auges.	78

- 4.5 Variation des Hauptphasen-E-Moduls von AlN bei konstanter Nebenphase (oben) und Variation des Nebenphasen-E-Moduls bei konstanter Hauptphase (unten). Die Simulationsreihen wurden für verschiedene konstante Nebenphasenparameter durchgeführt (E-Modul oder Poisson-Zahl), die Parameter der Hauptphase (unten) blieben jeweils konstant (Hauptphasenparameter: siehe Text). Dargestellt sind der E-Modul und die Poisson-Zahl der Keramik in Abhängigkeit des veränderten Parameters. Blaue gestrichelte Linie (oben): experimentell gemessener E-Modul der Probe AlN-TP. 79
- 4.6 Variation des E-Moduls von Haupt- und Nebenphase in gleichem Maße: 100 % entsprechen jeweils den aus der Literatur festgelegten Simulationsparametern. Die Parameter für Haupt- und Nebenphase wurden relativ dazu verändert. Blaue gestrichelte Linie: gemessener E-Modul der Probe AlN-TP. 80
- 4.7 Variation der Poisson-Zahl der Hauptphase (oben) und der Nebenphase (unten) einer AlN-Keramik. Oben: die Poisson-Zahl zeigt einen linearen Anstieg von 0,19 auf 0,30 und wurde zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet; gestrichelte vertikale Linien markieren die für die jeweils andere Phase gewählte Poisson-Zahl. 82
- 4.8 Makroskopische Eigenschaften eines AlN-Gefüges mit unterschiedlichem Volumenverhältnis zwischen Haupt- und Nebenphase. Die Linien zur Führung des Auges (durchgezogen) weichen bei der Wärmeleitfähigkeit und dem E-Modul vom linearen Zusammenhang (gestrichelte Linien) teils stark zu schlechteren Eigenschaften ab. Lediglich die Poisson-Zahl weist einen linearen Zusammenhang auf. 84
- 4.9 Makroskopische Eigenschaften einer AlN-Keramik zeigen bei einem Nebenphasenanteil von 5 und 10 % kaum einen Einfluss auf die Form der Nebenphasenansammlungen (schmal, rund) oder die Stellen der Mikrostruktur, an welcher sie eingefügt wurde (Ecken, Kanten, Flächen). Eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit macht sich nur bemerkbar, wenn die Nebenphase alle Körner vollständig benetzt (realisiert mit grain-boundaries). Die Indizierung der Simulationspunkte gibt an, welche Form die Nebenphase hat und an wie viel Prozent der Ecken, Kanten oder Flächen diese eingefügt wurde. 85

4.10	Gefüge zu Abbildung 4.9: Schnitte durch eine exemplarisch ausgewählte Voxel-Struktur, in die unterschiedliche Mengen der Nebenphase (5 und 10 %) in verschiedenen Formen und an unterschiedlichen Stellen eingefügt wurden.	87
4.11	Makroskopische Eigenschaften einer AlN-Struktur (oben: E-Modul; unten: Wärmeleitfähigkeit) mit unterschiedlichen Volumina der Haupt- und Nebenphase im Vergleich zu bekannten Modellen aus der Literatur (gestrichelte Linien).	89
4.12	AlN-Keramiken mit unterschiedlichen Volumenanteilen von Hauptphase (AlN-Körner, gelb) und Nebenphase (blau); abgebildet mit einem Querschnitt durch die jeweils zugehörige Voxel-Struktur (angegebener Zahlenwert: Volumenanteil der Hauptphase).	90
4.13	AlN-Keramiken mit unterschiedlichen Volumenanteilen der Haupt- und Nebenphase. Für eine bessere Übersicht sind hier nur die Hauptphase der Mikrostrukturen und Schnitte durch die jeweils zugehörige Voxel-Struktur abgebildet.	91
4.14	AlN-Keramiken mit unterschiedlichen Volumenanteilen der Haupt- und Nebenphase. Für einen besseren Überblick sind hier nur die Nebenphase der Gefüge und Schnitte durch die jeweils zugehörige Voxel-Struktur abgebildet.	92
4.15	Der Vergleich der Strukturparameter beider Si_3N_4 -Proben mit den modellierten Mikrostrukturen zeigt für die mittlere Sehnenlänge $\langle SL \rangle$, die Volumina und das Aspektverhältnis der Si_3N_4 -Körner sehr gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen (Si_3N_4 -YA: Additive Y_2O_3 und Al_2O_3 ; Si_3N_4 -YSM: Additive Y_2O_3 , SiO_2 und MgO).	93
4.16	Gegenüberstellung zwischen den berechneten makroskopischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit und E-Modul) beider Si_3N_4 -Proben und den jeweils experimentell gemessenen Eigenschaften.	95
4.17	Einfluss der Nebenphasen-Wärmeleitfähigkeit auf die makroskopische Wärmeleitfähigkeit einer Si_3N_4 -Keramik am Beispiel einer modellierten Si_3N_4 -Mikrostruktur; orange gestrichelte Linie: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit der Proben Si_3N_4 -YSM und Si_3N_4 -YA (Vergrößerung) zur Interpolation der zugehörigen Nebenphasenwärmeleitfähigkeit; blaue Linie: Logarithmischer Fit zur Führung des Auges.	96

- 4.18 Wärmeleitfähigkeit von Si_3N_4 -Keramiken mit Verunreinigungen in den Körnern: Die richtungsabhängige Wärmeleitfähigkeit der Si_3N_4 -Körner (Hauptphase) wurde unter Berücksichtigung der Anisotropie auf die Literaturwerte normiert und prozentual variiert, um den Einfluss von Aluminium-Dotierungen auf die Wärmeleitfähigkeit der vollständigen Keramik zu quantifizieren. Orange gestrichelte Linien: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeiten von Si_3N_4 -YA (20,4 W/(m·K)) und Si_3N_4 -YSM (77,7 W/(m·K)). 97
- 4.19 Lineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit einer Si_3N_4 -Keramik unter der Annahme, dass die Si_3N_4 -Körner isotrope Eigenschaften besitzen. Orange gestrichelte Linien: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit von Si_3N_4 -YSM zur Interpolation der Wärmeleitfähigkeit von als isotrop angenommenen Si_3N_4 -Körnern. 98
- 4.20 E-Modul einer Si_3N_4 -YA Keramik in Abhängigkeit vom E-Modul der Nebenphase bei konstanter Poisson-Zahl und konstanten Eigenschaften der Hauptphase; der Fit zeigt eine Abhängigkeit 2. Ordnung. Die gestrichelte blaue Linie markiert den experimentell gemessenen E-Modul der Probe Si_3N_4 -YA bei 300,9 GPa. 99
- 4.21 E-Modul und Poisson-Zahl einer Si_3N_4 -YA-Keramik bei verschiedenen Hauptphasen-E-Moduln: Der E-Modul der Raumrichtungen wurde relativ zum E-Modul aus Literaturquellen variiert und darauf normiert, während die Poisson-Zahl konstant blieb. Die Rechnungen wurden für zwei verschiedene Nebenphaseneigenschaften durchgeführt; die Fitkurven zeigen eine Abhängigkeit von E-Modul und Poisson-Zahl nach einer Gleichung 2. Ordnung und dienen zur Führung des Auges. Die gestrichelten blauen Linien markieren die experimentell gemessenen E-Moduln der Proben (Si_3N_4 -YA bei 300,9 GPa und Si_3N_4 -YSM bei 300,0 GPa). 101
- 4.22 E-Modul einer Si_3N_4 -Probe unter der Annahme, dass die Si_3N_4 -Körner isotrope Eigenschaften besitzen; der Fit dient zur Führung des Auges. Gestrichelte blaue Linie: experimentell gemessener E-Modul der Probe Si_3N_4 -YA. 102
- 4.23 E-Modul einer Si_3N_4 -Keramik in Abhängigkeit von der Nebenphasen-Poisson-Zahl für zwei verschiedene Nebenphasen-E-Moduln. Der Fit zeigt eine leichte Abnahme des E-Moduls um etwa 2% mit steigender Poisson-Zahl. 103

- 4.24 E-Modul und Poisson-Zahl einer Si_3N_4 -Keramik in Abhängigkeit von der Poisson-Zahl der Si_3N_4 -Körner unter der Annahme, dass die Si_3N_4 -Körner (Hauptphase) eine richtungsunabhängige Poisson-Zahl besitzen (die Linien dienen zur Führung für das Auge). 104
- 4.25 Si_3N_4 -Strukturen mit unterschiedlichen Hauptphasen-Volumina: Wärmeleitfähigkeit und E-Modul der Keramik nehmen mit dem Volumenanteil der Hauptphase deutlich zu. Die vertikale, gestrichelte Linie steht bei 82,0 % für den Volumenanteil der Hauptphase von Probe Si_3N_4 -YA (Fehlerbalken wurden für eine bessere Übersicht nur exemplarisch an einem Punkt angegeben und wurden in Anlehnung an Abbildung 4.16 abgeschätzt). 105
- 4.26 Wärmeleitfähigkeit, E-Modul und Poisson-Zahl einer Si_3N_4 -YSM-Probe mit unterschiedlichen Korngrößen (mittlere Sehnenlänge $\langle SL \rangle$, oben) und Kornformen (Aspektverhältnis, unten). Lediglich die Wärmeleitfähigkeit zeigt einen leichten Trend in Abhängigkeit der Kornform. Die Fehlerbalken wurden in Anlehnung an Abbildung 4.16 abgeschätzt. . . . 106
- 4.27 Die Gefügeparameter beider SiC-Proben stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen der modellierten Mikrostrukturen für die mittlere Sehnenlänge $\langle SL \rangle$ und die Volumina beider Korngrößenfraktionen überein. 108
- 4.28 Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten makroskopischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit und E-Modul) beider betrachteten SiC-Proben. 109
- 4.29 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von SiC für verschiedene Reinheitsgrade des Siliciums, welches zum Infiltrieren von SiC-Proben verwendet wird. Obere Datenreihe: Simulationsergebnisse der Keramik (große Körner); untere Datenreihe: Zwischenergebnisse aus der Berechnung der kleinen Korngrößenfraktion; vertikale gestrichelte Linie: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit des Siliciums, welches für die vorliegenden Proben verwendet wurde. Beiden Simulationsreihen wurde zur Führung des Auges eine Gleichung 2. Ordnung angefitet. 111

- 4.30 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von SiC-2 für verschiedene Reinheitsgrade der SiC-Körner. Obere Datenreihe: Simulationsergebnisse der Keramik (große Körner); untere Datenreihe: Zwischenergebnisse aus der Berechnung der kleinen Korngrößenfraktion; die durchgezogenen Linien sind Gleichungen zweiter Ordnung und dienen zur Führung des Auges. Zusätzlich ist die für die übrigen Simulationen eingesetzte Wärmeleitfähigkeit der SiC-Körner (vertikale, schwarz gestrichelte Linie) sowie die experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit der Probe SiC-2 (orange gestrichelte Linien) markiert. 113
- 4.31 Einfluss des E-Moduls der SiC-Körner (oben) und des Siliciums (unten) auf E-Modul und Poisson-Zahl einer SiC-Keramik. Simulationsreihen große Körner: Daten der vollständigen Keramik; kleine Korngrößenfraktion: Zwischenergebnisse nach deren Simulation. Vertikale, schwarze gestrichelte Linie: für die übrigen Simulationen eingesetzter E-Modul des SiC (oben) bzw. Si (unten); blau gestrichelte Linien: experimentell gemessener E-Modul von SiC-2. Alle Fitkurven wurden nach einer Gleichung 2. Ordnung angenähert und dienen zur Führung des Auges. . . 114
- 4.32 E-Modul und Poisson-Zahl von SiC-2 in Abhängigkeit von der Poisson-Zahl der SiC-Körner (oben) und des Siliciums (unten). Dargestellt sind jeweils das Zwischenergebnis nach der Simulation der kleinen Korngrößenfraktion und die Simulationsergebnisse der vollständigen Kermaik. Alle Linien dienen zur Führung des Auges. Anmerkungen zur Poisson-Zahl in Abhängigkeit von der Hauptphasen-Poisson-Zahl (oben) finden sich im Text. 116
- 5.1 Der Weg von einer keramischen Probe zur maßgeschneiderten Keramik mit einstellbaren makroskopischen Eigenschaften, wie z.B. Wärmeleitfähigkeit oder E-Modul. 118
- 5.2 Gefügenerierung auf der Basis von AlN-, Si₃N₄- und SiC-Proben: a) REM-Bilder zur Mikrostrukturanalyse, b) Erzeugung eines voxelbasierten dreidimensionalen Gefüges, c) Volumenvernetzung des Gefüges zur Berechnung der makroskopischen Eigenschaften. 120
- 5.3 Ergebnisse der Mikrostruktureigenschaftssimulationen zu Wärmeleitfähigkeit (oben) und E-Modul (unten) der untersuchten AlN-, Si₃N₄- und SiC-Proben. Die Wärmeleitfähigkeitswerte sind bei Simulationen typischerweise größer als bei experimentellen Werten, da diese in der Praxis durch Verunreinigungen reduziert werden. 121

Tabellen

2.1	Stereologische Gleichungen: Übersicht über die Zusammenhänge der Gefügeparameter von der Punkt- (0D) bis zur Gefügeanalyse (3D). Nähere Erläuterungen zu den Gefügeparametern finden sich im Text (Abschnitt 2.1.3). <i>Nach Ohser [Ohs00]</i>	17
3.1	Charakteristische Parameter der Mikrostrukturen aller Proben, ermittelt aus der Bildanalyse an REM-Aufnahmen der vorliegenden Proben. Die Proben sind AlN-TP (Trockenpressen), AlN-FG (Folienguss), Si ₃ N ₄ -YA (Additive Y ₂ O ₃ und Al ₂ O ₃), Si ₃ N ₄ -YSM (Additive Y ₂ O ₃ , SiO ₂ und MgO), SiC-1 und SiC-2 (unterschiedliche Mengen Kohlenstoff). SiC-groß/klein steht für die große bzw. kleine Korngrößenfraktion der SiC-Proben (siehe Abschnitt 3.1.5).	31
3.2	Gemessene makroskopische Eigenschaften aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben inkl. Messunsicherheiten.	33
3.3	Eingangsparameter für die Simulationen der makroskopischen Eigenschaften nach Abschnitt 2.5 (^a obere / untere Grenze nach der Mischungsregel; ^b aus experimentellen Messungen (ggf. nach der Mischungsregel) bestimmt; ^c z-Richtung / x- und y-Richtung).	59

Kapitel 1

Einleitung

Keramik

Keramik spielt in der Geschichte der Menschheit schon sehr lange eine wichtige Rolle. Wie archäologische Forschungen belegen, werden bereits seit über 10.000 Jahren Ziegelsteine gebrannt und seit ca. 8.000 Jahren werden in unserer Region Nutzgefäße aus Keramik produziert. Dieser und die folgenden Absätze beziehen sich (soweit nicht anders angegeben) auf [Ver03].

Im Mittelalter erkannte man die Einsatzmöglichkeiten von Kermiken in der Chemie: Sie wurden als säurefeste Gefäße oder in der Glas- und Metallschmelze eingesetzt. Mit der Verwendung als Isolator in der Elektroindustrie eröffneten sich im 19. Jahrhundert völlig neue Verwendungsmöglichkeiten. Im Laufe des 20. Jahrhunderts kamen zahlreiche weitere Anwendungsgebiete hinzu.

Heute unterscheidet man zunächst zwischen Grob- und Feinkeramik. Die Einordnung erfolgt anhand der Korngrößen. Zur Grobkeramik zählen z. B. Ziegelsteine oder Feuerfestwerkstoffe. Von Feinkeramik spricht man bei Körnern mit einer Korngröße von weniger als $\sim 100 \mu\text{m}$. In diese Kategorie fallen neben den Werkstoffen, welche im allgemeinen Sprachgebrauch unter „Porzellan“ zusammengefasst werden, u. a. auch die „Technische Keramik“, um die es im Rahmen der vorliegenden Arbeit gehen wird.

Aluminiumnitrid (AlN), Siliciumnitrid (Si_3N_4) und Siliciumcarbid (SiC) sind die drei technologisch wichtigsten Vertreter der Nicht-Oxid-Keramiken [Ver03, Ric90]. AlN wird z. B. als Substrat in der Hochleistungselektronik eingesetzt, da es einerseits ein elektrischer Isolator ist und andererseits eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Dies ermöglicht das schnelle Ableiten von Hitze bei Wärmeentwicklung [Jac97]. Si_3N_4 hat eine hohe Beständigkeit bei mechanischen Belastungen und gegen chemische Einflüsse. Deshalb ist Si_3N_4 beispielsweise besonders gut für Maschinenbauteile mit sehr hohen mechanischen Belastungen geeignet, wenn eine hohe Zuverlässigkeit der Bauteile ge-

fordert wird. Es eignet sich als Material für Dichtringe in chemischen Pumpen und kommt u. a. in Kugellagern von Windrädern in Offshore-Windparks zum Einsatz, um die Haltbarkeit der Bauteile zu verlängern und dadurch den Wartungsbedarf zu reduzieren [Wan00]. SiC hat das Alleinstellungsmerkmal, auch bei sehr hohen Temperaturen noch mechanisch stabil zu sein. Wenn das SiC – wie im vorliegenden Fall – mit Silicium infiltriert wurde (SiSiC), ist die Einsatztemperatur jedoch auf ca. 1.400 °C begrenzt. SiSiC kann in diesem Temperaturbereich sowohl in oxydischer Atmosphäre, als auch unter Schutzgas als Sinterhilfsmittel eingesetzt werden und eignet sich deshalb hervorragend als Regalsystem in den Öfen, die zur Sinterung oxydischer Werkstoffe eingesetzt werden [Ric90].

Mikrostrukturmodellierung - Historischer Abriss

Da bei Nicht-Oxid-Keramiken für den Sinterprozess Temperaturen im Bereich von 1600 °C bis 2100 °C erforderlich sind [Ric90], ist deren Herstellung aufgrund des hohen Energiebedarfs sehr kostenintensiv. Deshalb ist es wichtig, die Entwicklung von optimierten Keramiken in Bezug auf die makroskopischen Eigenschaften mit Computersimulationen zu unterstützen.

Die hier ausgewählten Keramiken AlN, Si₃N₄ und SiC sind die wichtigsten Vertreter der Nicht-Oxid-Keramiken und repräsentieren gleichzeitig die wichtigsten Mikrostrukturtypen, die Nicht-Oxid-Keramiken haben können. Alle ausgewählten Keramiken sind mehrphasig, weshalb es nicht trivial ist, Eigenschaften wie die Wärmeleitfähigkeit oder den Elastizitätsmodul an beliebigen Gefügekompositionen zu berechnen.

Die ersten Versuche, Eigenschaften von mehrphasigen Gefügen zu berechnen, stammen aus der Zeit der industriellen Revolution (Ende 19. / Anfang 20. Jahrhundert), als vermehrt Stähle als Konstruktionsmaterial eingesetzt wurden. Voigt und Reuss betrachteten um die Jahrhundertwende Mischkörper auf der Basis von kleinen Kristallen, die sich homogen durchmischen und stellen eine Mischungsregel zur Berechnung von elastischen Konstanten in Kompositen auf [Voi89, Reu29].

Auf der Grundlage von Voigt und Reuss wurden weitere Modelle entwickelt, die sich mit den Eigenschaften von Mischmaterialien beschäftigen. Bruggeman betrachtete in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts Mischkörper, die sich aus isotropen Substanzen zusammensetzen, als quasi-isotrop. Er verwendete erstmals geometrische Formen zur Berechnung des Elastizitätsmoduls. Die von ihm gesetzten Grenzen der Eigenschaften von zweiphasigen Materialien berechnete er im einen Extremfall durch eine lamellenartige Anordnung einer kristallinen Phase, eingebettet in die zweite Phase und im anderen Extremfall durch kugelförmige Partikel, die wiederum in die zweite Phase eingebettet

sind. Er gab an, dass reale Gefüge aus polyedrischen Körnern bestehen können und deren Eigenschaften zwischen den Grenzen von Lamellen- oder Kugelgefügen liegen müssen. Eine experimentelle Überprüfung der Berechnungen war zu dieser Zeit jedoch technisch noch nicht möglich. [Bru37]

Mit der Weiterentwicklung der Lichtmikroskopie konnten neue Erkenntnisse über die Mikrostruktur von Mischkörpern gewonnen werden. Dies steigerte jedoch auch den Anspruch bei der Berechnung der Materialeigenschaften von Mischkörpern und verbesserte zugleich die Möglichkeiten, die Geometrie der Mikrostruktur in die Berechnungen einfließen zu lassen.

Ein Modell, das noch heute zur Anwendung kommt, ist der in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts veröffentlichte Ansatz von Hashin und Shtrikman [Has63]. Mit einem Variationsansatz berechneten sie den Elastizitätsmodul von mehrphasigen Gefügen, die sie als „quasi-isotrop“ und „quasi-homogen“ bezeichneten. In die Berechnungen ließen sie Energiebetrachtungen einfließen. Sie betrachteten schichtweise isotrope Mischkörper (z. B. mit geordneten Fasern) und isotrope Mischkörper mit zufällig arrangierten sphärischen Partikeln und belegten ihre Berechnungen experimentell. In den 80er Jahren wurde dieser Ansatz zunächst von Talbot und Willis [Tal85] und später von Castañeda [Cn91] überarbeitet und verallgemeinert.

In den 70er und 80er Jahren des 20. Jahrhunderts beschäftigte sich Ondracek mit den effektiven thermischen und elastischen Eigenschaften von Einlagerungsgefügen. In seinem „Grenzwertkonzept“ stellte er Berechnungen verschiedener Ordnungen an, die für unterschiedlich isotrope Gefüge jeweils eine untere und obere Grenze angeben, zwischen denen die effektiven Eigenschaften eines Mischkörpers liegen. In diese Berechnungen gehen jeweils die Materialeigenschaften und die Volumenanteile der einzelnen Phasen ein. Die Grenzen 1. Ordnung entsprechen einer einfachen Mischungsregel, die lediglich die Eigenschaften der Phasen mit den jeweiligen Volumenanteilen wichtet. Weitere Informationen über die Anordnung der Phasen werden hier nicht berücksichtigt. Bei den Grenzen 2. Ordnung wird im Modell einbezogen, dass es sich um ein isotropes Material handelt. Die Grenzen lassen sich deshalb enger fassen als zuvor. Die Grenzen 3. Ordnung gehen schließlich von einer Matrixstruktur aus, in der Partikel der einen Phasen in eine kontinuierliche Matrix der anderen Phase eingebettet sind. Ondracek kommt zur Erkenntnis, dass das Grenzwertkonzept zwar gut zur Optimierung von Materialien in Hinblick auf deren Eigenschaften geeignet ist, jedoch einen sehr großen Bereich an möglichen effektiven Materialeigenschaften aufspannt. Deshalb entwickelte er zusätzlich ein „Modellkonzept“, welches einige geometrische Formen (Scheibe, Kugel und Stab) und deren Orientierung im Feld (in Feldrichtung, quer zum Feld oder statis-

tisch orientiert) berücksichtigt. Er führte Mikrostrukturanalysen an Proben durch und ließ die Ergebnisse in die Berechnung der makroskopischen Eigenschaften der Proben einfließen. Anschließend verglich er seine Simulationsergebnisse mit experimentellen Messungen. [Ond78, Ond86]

Mikrostrukturmodellierung - Aktuelle Forschungen

Aktuell beschäftigen sich weltweit zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Modellierung von Mikrostrukturen und der Simulation von makroskopischen Eigenschaften. Da eine Aufzählung aller Arbeitsgruppen den Rahmen sprengen würde, seien hier nur die Arbeitsgruppen vorgestellt, die sich mit der realitätsnahen Modellierung von keramischen Mikrostrukturen und der Simulation von mechanischen und thermischen Eigenschaften beschäftigen.

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts schätzt T. Zohdi (heute: University of California, Berkeley, USA) die elastischen Eigenschaften von inhomogenen Materialien ab, indem er deren effektiven Eigenschaften berechnet. Als Grenzen nennt er im einen Extrem ein vollständig homogenes Material und im anderen Extrem ein Material, das von Störungen durchzogen ist. Die von ihm postulierten Grenzen sind dabei unabhängig von der Art der Inhomogenitäten und der Intensität der äußeren Belastung [Zoh00]. In der Verfeinerung seines Modells simuliert Zohdi die Zerstörung von (auf mikroskopischer Ebene) heterogenen Materialien aufgrund von mechanischer Belastung. Dazu berechnet er die Bruchfestigkeit eines eindimensionalen Balkens und modelliert dreidimensionale Gefüge. Für sein Modell bettet er gleichförmige Kugeln in ein Matrixmaterial ein. An diesen Gefügen definiert er zweidimensionale Schnitte, um die mechanische Spannungsverteilung in Abhängigkeit der Anzahl der Kugeln zu simulieren [Zoh01]. Bei seinen Simulationen beschränkt sich Zohdi auf einfache Modelle, die stark von realen Gefügen abweichen und führt die Eigenschafts-Simulationen an zweidimensionalen Schnitten, statt am dreidimensionalen Gefüge durch.

K. Chawla (University of Alabama, Birmingham, USA) beschäftigt sich in seiner Arbeitsgruppe zur gleichen Zeit mit der Vernetzung von realen Mikrostrukturen. Sein Beispielmateriale ist ein Metall-Matrix-Komposit aus SiC-Körnern, die in Aluminium eingebettet sind. Er fertigt an einer Probe schichtweise Aufnahmen der Mikrostruktur an und digitalisiert die Objekte. Da er bei dieser Vorgehensweise an die exakte Mikrostruktur einer Probe gebunden ist, erzeugt er zusätzlich vereinfachte Modelle, bei denen die Partikel durch Kugeln oder Ellipsoide angenähert sind. In dieser stark vereinfachten Modellvorstellung können die realen Mikrostrukturen jedoch nur grob abgebildet werden. Zum Vergleich zwischen den realen Gefügen und den Modellen

berechnet er an allen Mikrostrukturen die Verformung unter Last und vergleicht die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Proben mit den entsprechenden Simulationsdaten der vereinfachten Mikrostrukturen. [Cha06]

Ein aktuelles Forschungsthema in der Arbeitsgruppe um D. Smith (Université de Limoges, Frankreich) ist in den letzten Jahren die experimentelle Untersuchung von porösen Materialien, die durch Simulationen ergänzt wird. Bei der Gefügemodellierung beschäftigen sie sich vorwiegend mit porösen Keramiken (Voronoi-Struktur) und Biomaterialien (Schüttung aus unregelmäßig geformten Partikeln). Zur Modellierung von porösen Keramiken werden kugelförmige Poren in ein RVE eingebracht und zufällig verteilt. Die Arbeitsgruppe geht neben der Verteilung der Poren auch dem Einfluss der Poren-Konzentration auf den Grund [Gra06, NA07]. Bei der Simulation von Biomaterialien werden zunächst die Partikel der Biomasse analysiert und möglichst realitätsnah modelliert. Im Fokus steht die Wärmeleitung einer zufälligen Schüttung des Materials. Zur Simulation der Schüttung werden die modellierten Partikel von oben zufällig in ein virtuelles Behältnis gefüllt und daraus ein repräsentatives Volumenelement (RVE) ausgeschnitten. Anhand dieser Modelle wird mit Monte-Carlo-Simulationen die wahrscheinlichste effektive Wärmeleitfähigkeit des Materials abgeschätzt. Die Modelle zur Simulation der Biomaterialien gehen entsprechend der realen Situation von dichten Schüttungen aus und geben die Beschaffenheit der Proben gut wieder [Pen12, Pen13].

Seit einigen Jahren beschäftigt sich die Arbeitsgruppe um T. Böhlke (KIT, Karlsruhe, Deutschland) mit der dreidimensionalen Modellierung keramischer Mikrostrukturen. Da die Ansätze in verschiedene Richtungen gehen, seien nur die genannt, die für die vorliegende Arbeit relevant sind. F. Fritzen fokussierte sich in seiner Dissertation auf die Simulation von polykristallinen Materialien. Dies realisierte er am Beispiel von metallkeramischen Verbundwerkstoffen mit Voronoi-Strukturen [Fri11b, Fri11a] und bei porösen Materialien in Form von geometrischen Objekten, die in eine Matrix eingebettet sind [Fri13]. Sein Fokus lag auf der Erzeugung von homogenen Gefügen und der Optimierung der dazu eingesetzten Algorithmen. Unabhängig davon entwickelte J. Wippler im Rahmen seiner Dissertation einen Algorithmus zur Erzeugung von Si_3N_4 -Gefügen [Wip12] und führte daran Simulationen zur Bruchzähigkeit durch [Wip13]. Daraus stellte er einen Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und dem Bruchverhalten von Si_3N_4 auf [Wip11]. Bei den Arbeiten dieser Forschungsgruppe steht stets der mathematische Aspekt im Vordergrund, innerhalb eines repräsentativen Volumenelements homogene Gefüge zu erzeugen. Auf diese Weise ist es ihnen gelungen, Mikrostrukturen zu erzeugen, die sehr nahe an realen Gefügen sind. Die mathematische Sichtweise berücksichtigt allerdings nur das Gefüge der gesinterten Keramik und geht

nur im Falle des Si_3N_4 auf die Entstehung des Gefüges ein.

Mikrostrukturmodellierung - Entwicklungen am Fraunhofer ISC

Der Ansatz, der am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) im Zentrum Hochtemperatur-Leichtbau verfolgt wird, legt großen Wert auf die realitätsnahe Abbildung von keramischen Mikrostrukturen. Im Gegensatz zu den oben vorgestellten Arbeitsgruppen wird dabei die Entstehung der Mikrostruktur berücksichtigt und es besteht die Möglichkeit, in den Entstehungsprozess der Mikrostrukturen einzugreifen. Durch diese Vorgehensweise können mögliche Veränderungen im Herstellungsprozess von Keramiken simuliert werden, wie z. B. die Formgebung oder die Einflüsse durch die Wahl des Sinterprogramms.

Zunächst wurden Keramiken durch einfache Modelle abgebildet [Rae06]. Hierzu wurden einerseits regelmäßige geometrische Formen in einer periodischen Anordnung verwendet und andererseits Modelle aus statistisch angeordneten Kugeln gebildet. Da diese Modelle die reale Mikrostruktur jedoch stark vereinfachen, wurden bald aufwändigere Modelle entwickelt [Iug06, Iug07]. Mit der Modellierung von Voronoi-Gefügen konnte als erste Keramik die Mikrostruktur von zirkonoxidverstärktem Aluminiumoxid (ZTA) simuliert werden. Die makroskopischen Eigenschaften der Modelle wurden stets mit „ANSYS“ berechnet.

Um reale Gefüge mit unregelmäßigen, zufällig verteilten Partikeln simulieren und in den Entstehungsprozess der Gefüge eingreifen zu können, wurde ab 2009 der voxelbasierte, objektorientierte Strukturgenerator „GeoVal“ entwickelt [Rae12]. Zur Nachbildung der keramischen Körner stehen verschiedene regelmäßige geometrische Formen zur Verfügung (u. a. Kugeln, Prismen und Polyeder), die – wenn es für die jeweilige Keramik erforderlich ist – durch die zufällige Positionierung von Schnittebenen zu unregelmäßigen Partikeln reduziert werden können. Zusätzlich wird die Verteilung der Partikel berücksichtigt, was die Modellierung von unterschiedlich homogenen Gefügen ermöglicht.

Als Verbindung zwischen dem voxelbasierten „GeoVal“ und dem Simulationsprogramm „ANSYS“ wurde ein Software-Tool namens „VoxSM“ entwickelt, welches die voxelbasierten Mikrostrukturen in oberflächenvernetzte Gefüge umwandelt und für „ANSYS“ aufbereitet [Mül14a]. Auf diesem Weg konnten kürzlich erfolgreich ZTA-Gefüge in Anlehnung an vorliegende Vergleichsproben modelliert werden. An diesen Gefügen wurden elektrische, thermische und mechanische Eigenschaften berechnet und anhand von experimentellen Messungen validiert [Mül14b]. Da technisch auch andere Keramiken von Interesse sind, wurden die Mikrostruktur-Eigenschafts-Simulationen

nun dementsprechend ausgebaut.

Bei den oben aufgeführten Simulationen waren die Materialeigenschaften aller beteiligten Phasen bekannt. Inverse Simulationen erlauben es jedoch, die Eigenschaften einer unbekannt Phase abzuschätzen. Dafür wird die Mikrostruktur-Eigenschaftskorrelation der Keramiken genutzt. Es werden realistische Mikrostruktur-Modelle eines Materials benötigt, von dem experimentelle Messungen der thermischen oder elastischen Eigenschaften vorliegen. Durch inverse Simulationen werden daraus die Materialeigenschaften der unbekannt Phase abgeschätzt, über die bislang nur wenig Informationen vorhanden waren. [MS00]

Überblick über die vorliegende Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Nicht-Oxid-Keramiken AlN, Si₃N₄ und SiC untersucht. Zunächst werden an Vergleichsproben makroskopische Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit und Elastizitätsmodul) experimentell bestimmt und anhand von 2D-Schnitten durch das Gefüge, die mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen wurden, die Mikrostruktur der Proben analysiert.

Aus den Daten der Bildanalyse werden die Gefüge mit dem Strukturgenerator „GeoVal“ modelliert und mit „VoxSM“ vernetzt. An diesen Modellen werden mit der kommerziell verfügbaren Software „ANSYS“ die Wärmeleitfähigkeit (WLF), der Elastizitätsmodul (E-Modul) und die Poisson-Zahl der Gefüge durch Finite-Element-Simulationen berechnet. Diese Daten werden mit den experimentell gewonnenen Messwerten verglichen und auf diese Weise die Modelle validiert und die Qualität der Simulationen überprüft.

Auf Basis der validierten Modelle wird der Einfluss von Mikrostrukturparametern auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramiken untersucht, indem einige charakteristische Parameter des Gefüges variiert werden. Zudem wird der Einfluss der Materialeigenschaften der beteiligten Phasen auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramik berechnet.

Die durchgeführten Simulationen legen die Korrelation zwischen der Mikrostruktur und den makroskopischen Eigenschaften der Probe dar. Aufgrund dieser Korrelation wird ein kritischer Blick auf die Materialdaten geworfen, welche in der Literatur verfügbar sind. Durch inverse Simulationen werden mit den angefertigten Modellen die Materialeigenschaften der Nebenphasen abgeschätzt, die experimentell nicht gemessen werden können und zu denen in der Literatur keine Werte vorhanden sind.

Kapitel 2

Grundlagen

Um die Eigenschaften von Keramiken besser zu verstehen und gezielt steuern zu können, hilft es, ein 3D-Modell der Keramik zu erstellen. An diesem Modell werden die Eigenschaften der Keramik und die Auswirkungen von Veränderungen einzelner Gefügeparameter auf die Eigenschaften der Keramik simuliert. Die Erforschung des Zusammenhangs zwischen der Mikrostruktur einer Keramik und deren Eigenschaften ermöglicht ein zielgerichtetes Modellieren von Keramiken definierter Eigenschaften. Dies spart zahlreiche zeit-, kosten- und energieaufwändige Experimente.

Eine direkte 3D-Aufnahme und Digitalisierung von keramischen Mikrostrukturen ist nach dem aktuellen Stand der Technik mit den verfügbaren Methoden nicht möglich, da die Mikrostrukturen der hier untersuchten Proben jeweils Substrukturen im Nanometer-Bereich aufweisen. Zwar sind kommerziell verfügbare Geräte mittlerweile in der Lage Details im Nanometer-Bereich dreidimensional aufzunehmen, jedoch erlaubt der aktuelle Stand der Technik noch keine automatisierte Binarisierung der Aufnahmen – also die computergestützte Zuordnung der Substrukturen zur einen oder anderen Phase. Eine direkte Auswertung und Weiterverarbeitung der dreidimensional aufgenommenen Strukturen ist deshalb nicht möglich.

Um reale Keramiken zu modellieren ist es deshalb zunächst nötig, die Mikrostruktur verschiedener Beispielproben zu analysieren und exemplarische Gefüge computergestützt in 3D zu modellieren. Mittels dieser Modelle ist es möglich, makroskopische Eigenschaften der Gefüge zu berechnen. Zur Verifikation der Simulationen werden die Berechnungen mit den experimentell gemessenen makroskopischen Eigenschaften der Beispielproben verglichen. In der hier vorliegenden Arbeit werden die elastischen und thermischen Eigenschaften der drei technologisch wichtigsten Nicht-Oxid-Keramiken (AlN, Si₃N₄, SiC) näher betrachtet.

Folgende Schritte wurden zur Abbildung der keramischen Mikrostrukturen und der

Simulation ihrer Materialeigenschaften angewandt:

- artefaktfreie Abbildung der Mikrostruktur der vorliegenden Beispielproben,
- Binarisierung der Aufnahmen,
- Gefügeanalyse der Mikrostruktur,
- Modellierung von keramischen Gefügen auf Voxel-Basis,
- Oberflächen- und Volumenvernetzung der erzeugten Gefüge,
- Finite-Element-Simulation der Materialeigenschaften an den vernetzten Gefügen,
- experimentelle Messung der Materialeigenschaften der Beispielproben,
- Validierung der Simulationen durch Vergleich der berechneten Eigenschaften mit den experimentell gewonnenen Daten.

Die einzelnen Schritte werden in den Abschnitten 2.1 bis 2.6 beschrieben. Teilweise wird auf das vereinfachte Beispiel von zwei Kugeln zurückgegriffen, um dem Leser den Überblick über die Methode zu erleichtern.

2.1 Mikrostrukturanalyse

Um Gefüge nahe an der Mikrostruktur von vorliegenden Proben modellieren zu können, benötigt man zunächst Informationen über die Gefügeparameter der jeweiligen Mikrostruktur. Unter Verwendung der stereologischen Zusammenhänge genügt es, ein Gefüge in 2D abzubilden, um daraus die erforderlichen Parameter zur Beschreibung einer Mikrostruktur zu ermitteln.

Zur optischen Darstellung der Proben wurde die Methode der **R**asterelektronen-**M**ikroskopie (REM) gewählt. Zur Bildanalyse sind artefaktfreie Querschnitte der Mikrostruktur erforderlich, welche digitalisiert werden können. Bilder von ausreichender Qualität können aufgrund der unterschiedlich harten Phasen einer Keramik oft nur an CSP-Schnitten (**C**ross **S**ection **P**olishing) aufgenommen werden, welche an allen Proben mit Hilfe eines Argon-Ionen-Strahls durchgeführt wurden. An diesen Schnitten wurden REM-Aufnahmen angefertigt, aus welchen die benötigten Parameter zur Charakterisierung der Mikrostruktur gewonnen wurden. Jedes Bild zeigt im Durchschnitt etwa 100 Körner.

2.1.1 Artefaktfreie Probenpräparation

Die vorliegenden keramischen Proben weisen eine sehr komplexe Mikrostruktur auf, die sich aus unterschiedlich harten Komponenten zusammensetzt. Um REM-Bilder von guter Qualität zu erhalten, werden diese an CSP-Schnitten aufgenommen. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, wird bei dieser Präparations-Methode ein Argon-Ionen-Strahl im rechten Winkel auf die Probenoberfläche gesandt. Eine Blende schützt die Probe partiell vor dem auftreffenden Ionen-Strahl. Vom unbedeckten und somit ungeschützten Bereich der Oberfläche wird Material abgetragen, und es entsteht eine glatte Schnittfläche. [Rey01, Wir09]

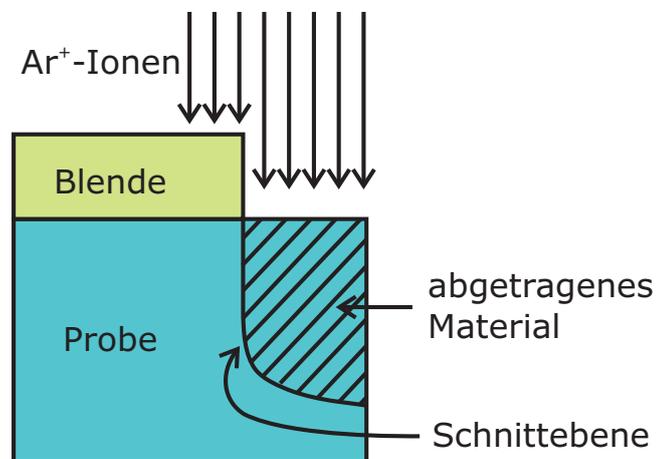


Abb. 2.1: Artefaktfreie Probenpräparation durch „cross section polishing“.

2.1.2 Bildgebung mittels Rasterelektronenmikroskopie

In der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert, und der Strahl rastert die Probe Punkt für Punkt ab. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf Materie kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen: Die auftreffenden Elektronen lösen Elektronen aus den inneren Schalen der Atome heraus: Die sogenannten Sekundärelektronen dienen primär der Bildgebung und geben die Topographie der Probe wieder. Dies hat zur Folge, dass die Elektronen von höheren Schalen nachrücken, um diese Lücke zu schließen. Bei jedem Übergang von einer energetisch höheren in eine energetisch niedrigere Schale wird ein Photon frei, dessen Energie der Energiedifferenz der beteiligten Schalen entspricht. Die emittierten Photonen ergeben für jedes Element ein anderes, charakteristisches Röntgenspektrum. Dieses Spektrum macht sich die **Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)** zunutze. In dieser Methode werden die emittierten Photonen und deren Energien registriert.

Im REM befinden sich verschiedene Detektoren, die jeweils eine Art der Strahlung detektieren. Für die vorliegenden Proben wurden zwei Detektoren verwendet: Der eine registriert den Sekundärelektronenstrahl, also die Elektronen, die aus der Probe herausgelöst werden. Der andere zeichnet die von der Probe zurückgestreuten Elektronen des Elektronenstrahls auf.

Um die Mikrostruktur (das Gefüge) der Si_3N_4 -Proben klar abbilden zu können, ist es zusätzlich erforderlich, die CSP-Schnitte mit einem Plasma zu ätzen. Bei dieser Nachbearbeitung werden die primären Körner stärker angeätzt, während die Nebenphase resistenter gegen das Plasma ist. Bei den beiden anderen Keramik-Typen ist dieser Schritt nicht erforderlich, da deren Mikrostruktur auch ohne Nachbehandlung gut zu erkennen ist.

2.1.3 Bildanalyseverfahren

Das gesamte Kapitel 2.1.3 orientiert sich an den Büchern zur Mikrostrukturanalyse von Exner/Hougardy [Exn88] und Ohser/Mücklich [Ohs00] sowie den Buchkapiteln von Ohser zur quantitativen Gefügeanalyse [Ohs04] und von Velichko/Mücklich zur Mikrostrukturtomographie [Vel09].

Definitionen

Bei einer Keramik handelt es sich um ein komplexes dreidimensionales Gefüge, das meist aus verschiedenen Phasen besteht. Je nach Keramik gibt es eine oder mehrere Hauptphasen, welche die Körner oder Partikel darstellen. Daneben gibt es – insbesondere nach Flüssigphasensinterung – meist noch eine Nebenphase, die den Raum zwischen den Partikeln ausfüllt. Manche Keramiken enthalten außerdem Poren, die in den Partikeln, in der Nebenphase oder an Phasen- und Korngrenzen eingeschlossen sein können.

Aus welchen Phasen sich eine Keramik zusammensetzt, hängt von den Ausgangsprodukten und dem Sintervorgang ab. Es gibt mehrphasige Keramiken, z. B. zirkonoxidverstärktes Aluminiumoxid (ZTA), bei denen sowohl Aluminiumoxid- (Al_2O_3) als auch Zirkonoxidkörner (ZrO_2) als konvexe Körner vorkommen, die das komplette Volumen füllen – sogenannte Durchdringungsgefüge – und es gibt mehrphasige Keramiken, bei denen sich während der Sinterung durch die Anwesenheit von Sinteradditiven eine Nebenphase bildet, die glasartig oder kristallin erstarrt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben gehören zur zweiten Gruppe, bei der es nur eine Hauptphase gibt.

Bei AlN hat die Nebenphase typischerweise – wie auch bei den vorliegenden Proben

– eine feste Zusammensetzung aus Al_2O_3 und Yttriumoxid (Y_2O_3), welche von den Sinterbedingungen abhängt. Die Nebenphase sammelt sich je nach Oberflächenenergie der Körner an den Flächen zwischen zwei aneinander angrenzenden Körnern, in den Zwischenräumen, in denen mindestens drei Körner aneinandergrenzen, oder an Ecken, an denen mindestens vier Körner aneinander stoßen.

Im Fall unserer Si_3N_4 -Proben besteht die Nebenphase – je nach Probe – aus einer definierten Mischung von Al_2O_3 , Y_2O_3 , Siliciumdioxid (SiO_2) und Magnesiumoxid (MgO). Die jeweils eingesetzten Additive schmelzen während des Flüssigphasensinterns auf und fördern die Bildung einer Schicht, die sich um die Körner der Hauptphase legt. Zudem reichert sich die Nebenphase in den Hohlräumen zwischen den Körnern an.

Poröse einphasige Keramiken, wie z. B. SiC, erreichen beim Sintern oft nur eine Dichte, die weit von der theoretischen Dichte entfernt ist, und besitzen dementsprechend eine hohe Porosität. Die Zwischenräume werden nicht ausgefüllt und bilden ein Netz aus Poren. Um auch in diesem Fall eine dichte Keramik zu bekommen, kann man SiC-Grünproben mit flüssigem Silicium infiltrieren – wie auch bei den hier verwendeten Proben geschehen –, und es entsteht sog. SiSiC (**S**ilicium-**i**nfiltriertes SiC).

Um eine keramische Mikrostruktur analysieren zu können, muss je nach gesuchter Größe unterschiedlich hoher Aufwand betrieben werden. Parameter, die für die eindeutige Charakterisierung einer Struktur wichtig sind, sind unter anderen folgende:

- Volumina V der beteiligten Phasen,
- Oberfläche S der Partikel,
- minimaler und maximaler Durchmesser $D_{min/max}$ der Partikel sowie deren Verhältnis zueinander (Aspektverhältnis) als Maß für die Partikelform,
- mittlere Sehnenlänge $\langle SL \rangle$ der Körner einer Phase bzw. der Nebenphase,
- Verhältnis aus Oberfläche und Volumen S_V , auch spezifische Oberfläche genannt,
- Integral über die mittlere (M) und absolute (K) Krümmung der Partikeloberflächen als Maß für die Zerklüftung der Mikrostruktur.

Zur Veranschaulichung sind einige dieser Parameter in Abbildung 2.2 spezifiziert.

Während man das gesamte Gefüge betrachten muss, um beispielsweise Informationen über die absolute Krümmung der Partikel zu erhalten, genügt es zur Bestimmung der Volumenanteile unterschiedlicher Phasen schon, ein Netz über einen zweidimensionalen Schnitt zu legen und zu zählen, wie viele Knotenpunkte des Netzes welcher

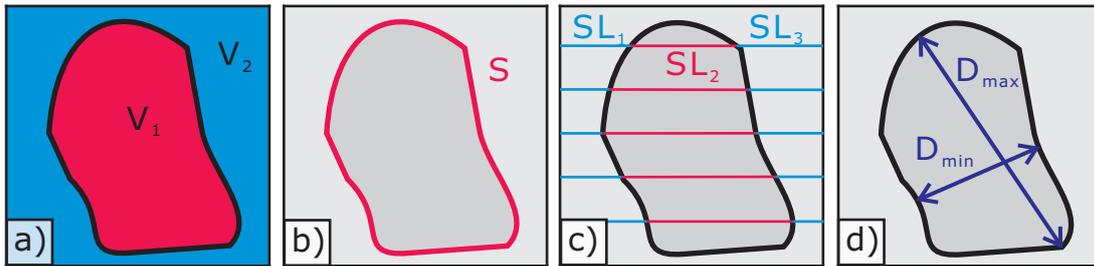


Abb. 2.2: zweiseitiger Schnitt durch ein exemplarisch skizziertes Partikel zur graphischen Veranschaulichung folgender Parameter: Volumina V (a), Oberfläche S (b), Sehnenlänge SL (c) und minimaler bzw. maximaler Durchmesser $D_{min/max}$ (d).

Phase angehören. Hierbei handelt es sich um die einfachste Form der Analyse: die Punktanalyse.

Für alle null- bis zweidimensionalen Analysen werden Schnittbilder durch das Gefüge benötigt, während für eine dreidimensionale Analyse eine Betrachtung der gesamten Mikrostruktur erforderlich ist. Die im Folgenden beschriebenen Analyseverfahren von der Direktaufnahme einer dreidimensionalen Struktur über die Flächen- und Linear- bis hin zur linearen Punktanalyse sind in Abbildung 2.3 skizziert.

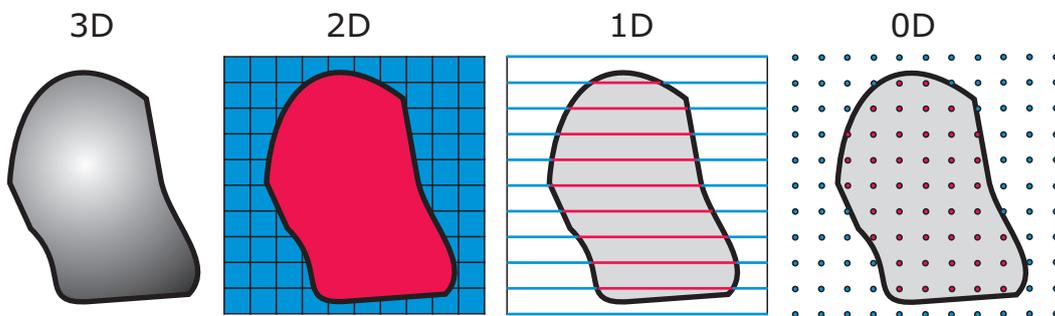


Abb. 2.3: Von links nach rechts: dreidimensionale Struktur, Flächen-, Linear- und Punktanalyse eines zweidimensionalen Schnitts durch diese Struktur.

Die Punktanalyse wurde bereits um 1930 entwickelt und kommt bis heute z. B. in der Medizin zum Einsatz. Jedoch kann man aus dieser simplen Methode lediglich die Information erhalten, wie viele Knotenpunkte relativ zur Gesamtzahl aller Knoten jeder Phase angehören. Ausgedrückt wird dies durch den Term P_P , also die Anzahl der Punkte P einer Phase relativ zur Gesamtzahl aller Punkte (tiefgestelltes P). Dies ist ein Maß dafür, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein beliebiger Punkt innerhalb der Probe einer bestimmten Phase zuzuordnen ist. Aus der Punktzählmethode lässt sich somit abschätzen, wie sich die Volumenanteile der einzelnen Phasen auf das Gesamtvolumen

aufteilen. Diese Methode ist trotz oder gerade aufgrund ihrer Einfachheit noch heute eine beliebte Methode zur schnellen Bildauswertung in der quantitativen Materialanalyse. [Ohs00]

Da die Bildauswertung mittlerweile nicht mehr manuell durchgeführt werden muss sondern computergestützt möglich ist, können nun auch aufwändigere Verfahren angewandt werden. Mit jeder Dimension, die man bei der Bildanalyse berücksichtigt, steigt der Informationsgehalt über das Gefüge. Nimmt man eine Dimension hinzu (eindimensionale Bildanalyse) und legt Linien in das Schnittbild eines Gefüges, steigen bereits die Möglichkeiten der Informationsgewinnung: Für eine Linearanalyse haben die Linien etwa den Abstand der erwarteten mittleren Korngröße und verlaufen parallel zueinander. Im eindimensionalen Fall wird der Anteil der Linien pro Phase bestimmt. Ausgedrückt wird dies durch den Term L_L , der die Länge der Linien einer Phase (L) relativ zur Gesamtlänge aller Linien (tiefgestelltes L). Dieser Ausdruck ist wiederum ein Maß für die Volumenanteile der einzelnen Phasen. Die Länge der Linien gibt über die Größe der Partikel und die Verteilung der Nebenphase Auskunft. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird für die Länge der Linien der Begriff „Sehnenlänge“ verwendet und „Sehnenlängenanalyse“ für die Linearanalyse.

Aus der Anzahl der Schnittpunkte der Linien mit Partikelgrenzen kann man zusätzlich Informationen über das Verhältnis zwischen den Partikeloberflächen und -volumina gewinnen. Dieses Verhältnis wird durch P_L ausgedrückt, also durch die Anzahl der Schnittpunkte relativ zur Länge der Linien. Hierbei ist zu beachten, dass nur die Anzahl der Schnittpunkte gezählt wird und dieser Parameter unabhängig davon ist, welche Phasen ein Schnittpunkt voneinander trennt. Gleichzeitig ist diese Größe auch ein Maß für die spezifische Oberfläche S_V , also das Verhältnis der Oberfläche relativ zum Volumen. Um S_V direkt messen zu können, müsste man die dreidimensionale Struktur betrachten.

Bei mehrphasigen Systemen ist außerdem relevant, wie sich die Grenzflächen auf die verschiedenen möglichen Phasengrenzen verteilen. Bei zwei Phasen kann es Kontaktbereiche geben, an denen zwei Partikel der Phase 1 oder Phase 2 aneinandergrenzen und solche, bei denen Phase 1 an Phase 2 grenzt. Dies gibt – z. B. bei einer Keramik, die nur eine Sorte an Körnern hat und deren Zwischenräume mit einer Nebenphase ausgefüllt sind –, Auskunft darüber, ob die Partikel durchgehend aneinandergrenzen oder ob die Struktur sehr verzweigt ist und die Körner einzeln in die Nebenphase eingebettet sind.

In der Betrachtung eines Schnittes durch eine beliebige Struktur kann man neben der direkten Analyse der Flächenanteile jeder Phase zusätzlich Informationen darüber erhalten, wie stark eine beliebige Struktur in sich zusammenhängt. Dies wird durch die

Eulerzahl χ ausgedrückt, in deren Berechnung eingeht, ob eine Struktur zusammenhängend ist und wie viele Poren sie enthält. Die Eulerzahl eines Objekts i ist [Ohs04]

$$\chi_i = 1 - n \quad (2.1)$$

mit der Anzahl n der eingeschlossenen Poren. In der zweidimensionalen Bildanalyse wird von der Summe der Objekte einer gewissen Fläche die Anzahl der enthaltenen Poren abgezogen, um die spezifische Eulerzahl zu erhalten. Dieses Schema ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Von der spezifischen Eulerzahl eines Gefüges kann man auf deren mittlere Krümmung schließen.

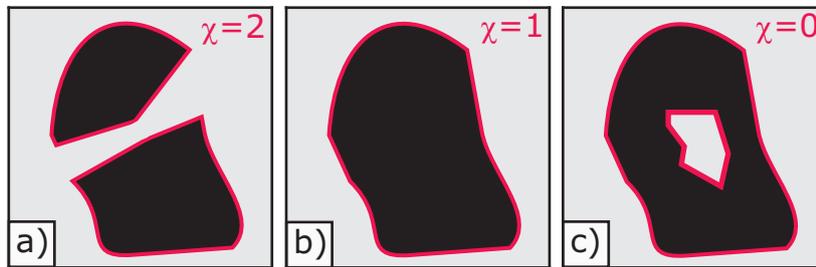


Abb. 2.4: Beispiele für die Eulerzahl χ an einem einzelnen Partikel: a) Nicht zusammenhängende Struktur ($\chi = 2$), b) einfach zusammenhängende Struktur ($\chi = 1$), c) einfach zusammenhängende Struktur mit Einschluss ($\chi = 0$). Nach Ohser [Ohs04].

Um die totale Krümmung der Oberfläche einer Struktur zu bekommen, benötigt man eine dreidimensionale Darstellung. Ein Verfahren zur direkten dreidimensionalen Bildaufnahme ist die Computertomographie. Auf die Information der totalen Krümmung wurde für die hier vorliegende Arbeit verzichtet, weshalb das Verfahren an dieser Stelle nicht näher beschrieben wird.

Mathematische Verknüpfung zwischen den Analysemethoden

Die Verknüpfungen zwischen den Parametern einer Punktanalyse über eine Linien- und Flächenanalyse bis hin zu genauen Informationen über eine dreidimensionale Struktur werden in den sog. „Stereologischen Gleichungen“ ausgedrückt, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind.

Die Herleitung sämtlicher Umrechnungen lassen sich in diversen Lehrbüchern, z. B. bei Exner [Exn88] nachvollziehen. An dieser Stelle sei nur exemplarisch die Rechnung zur Gleichung $V_V = A_A$ dargestellt, die sich ebenfalls an Exner orientiert. Die verwendeten Größen sind in Abbildung 2.5 definiert.

Tab. 2.1: Stereologische Gleichungen: Übersicht über die Zusammenhänge der Gefügeparameter von der Punkt- (0D) bis zur Gefügeanalyse (3D). Nähere Erläuterungen zu den Gefügeparametern finden sich im Text (Abschnitt 2.1.3). *Nach Ohser [Ohs00].*

3D	2D	1D	0D
V_V	=	A_A	=
		=	L_L
			=
			P_P
$S_V = \frac{4}{\pi} L_A = 2P_L$			
$M_V = 2\pi\chi_A$			
K_V			

Als exemplarisches Gefüge wird ein Volumenelement der Kantenlänge L gewählt. Somit lässt sich das Volumen V auch über eine Seitenfläche A ausdrücken:

$$V = A \cdot L = L^3 . \quad (2.2)$$

Das Volumen der Körner wird mit V' bezeichnet, und deren Volumenanteil am Gesamtvolumen ergibt sich aus dem Quotienten V'/V .

Eine beliebige Schnittebene wird parallel zur y-z-Ebene eingefügt. Durch eine minimale Verschiebung dieses Schnittes entlang der x-Achse um dx wird das Volumen dV aufgespannt, für das gilt:

$$dV = A dx . \quad (2.3)$$

Diese Gleichung gilt analog für die Volumina V^i der Schnittflächen A^i durch die Körner. Durch Integration von Gleichung 2.3 erhält man das Gesamtvolumen der Körner:

$$V' = \int_0^L A dx . \quad (2.4)$$

Auch den mittleren Flächenanteil der Körner pro Schnitt \bar{A} kann man auf diese Art berechnen und erhält mit Gleichung 2.2 folgenden Zusammenhang:

$$\bar{A} = \frac{V'}{L} = \frac{1}{L} \int_0^L A dx . \quad (2.5)$$

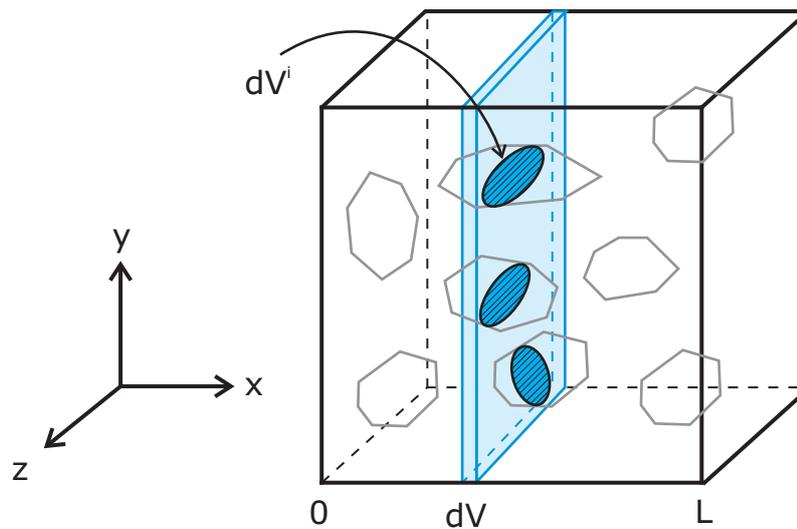


Abb. 2.5: Skizze zur Herleitung der stereologischen Gleichungen am Beispiel eines Volumenelements der Kantenlänge L mit exemplarisch acht Körnern. Die gewählte Schnittfläche schneidet drei dieser Körner. Die gesamte Schnittfläche durch das Volumenelement ist A , eine minimale Verschiebung der Schnittfläche um dx spannt das Volumen dV auf. Der Flächenanteil, den das i -te Korn auf A einnimmt ist A^i , das zugehörige Volumenelement dV^i . Nach Exner [Exn88].

Geht man zum relativen Volumenanteil der Körner V'/V zurück und setzt die Gleichungen 2.2, 2.4 und 2.5 ein, erhält man schließlich einen direkten Zusammenhang zwischen dem relativen Volumenanteil und dem relativen Flächenanteil einer Phase des Gefüges:

$$\frac{V'}{V} = \frac{\int_0^L A dx}{L^3} = \frac{\bar{A} \cdot L}{L^3} = \frac{\bar{A}}{A}. \quad (2.6)$$

In der Kurzschreibweise ist das

$$V_V = A_A. \quad (2.7)$$

2.2 Mikrostrukturmodellierung

Bei der Mikrostrukturmodellierung war das Ziel, realistische Mikrostrukturen zu erzeugen, welche quantitativ und in der Mustererkennung durch das menschliche Auge ähnlich zu realen Keramiken sind. Dies erfordert eine komplexe Abfolge an Einzelschritten. Um einen Überblick über die hier angewendete Methodik zu geben, wird der Weg von einem leeren Volumenelement bis hin zur volumenvernetzten Mikrostruktur, an der makroskopische Eigenschaften simuliert werden können, exemplarisch an einem einfachen Gefüge dargestellt, welches lediglich aus zwei aneinander angrenzenden Kugeln

besteht (siehe Abbildung 2.6).

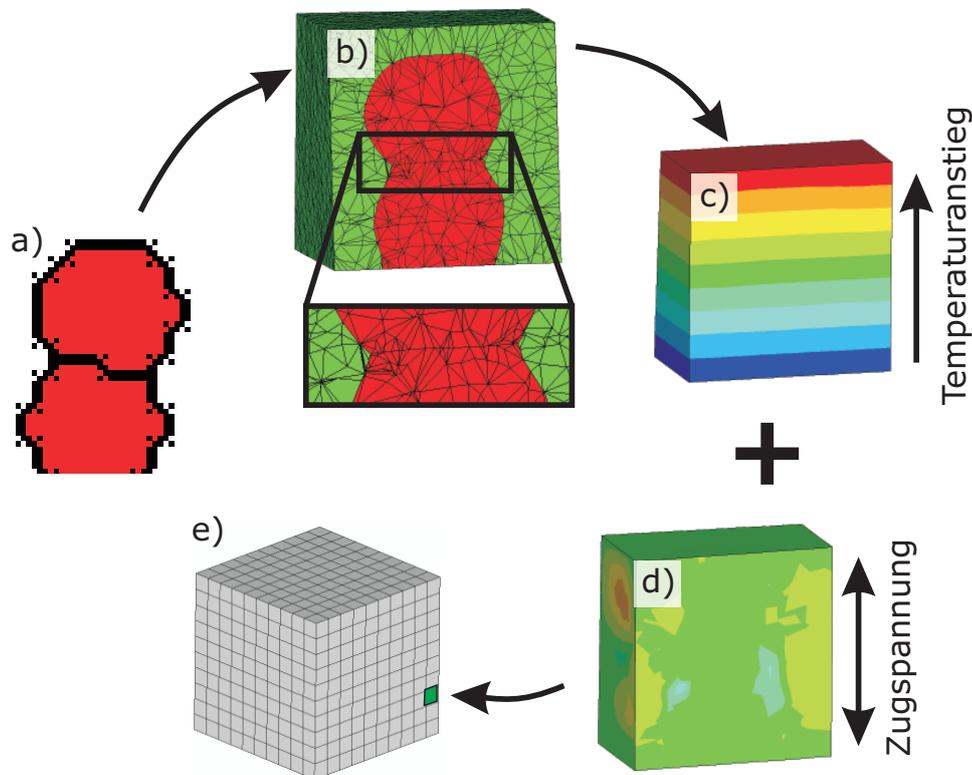


Abb. 2.6: Schritte der Strukturmodellierung am Beispiel von zwei Kugeln: a) Gefügeerzeugung auf Voxel-Basis, b) Vernetzung des Gefüges, c) Berechnung der Wärmeleitfähigkeit und d) Simulation der elastischen Eigenschaften, e) Polykristallrechnung mit mind. 10^3 unterschiedlich orientierten RVEs. Nähere Erläuterungen der einzelnen Schritte: siehe Abschnitt 2.2.

Zur Generierung von Mikrostrukturen wird das am Fraunhofer ISC entwickelte Software-Tool „GeoVal“ [Rae12] verwendet. Diese Software arbeitet auf Voxel-Basis. Da keramische Mikrostrukturen sehr komplex sind, beschränken sich die Simulationen auf ein repräsentatives Volumenelement (RVE) mit etwa 30 - 50 Körnern bei einer RVE-Größe von 64^3 Voxeln. Die Auflösung der Voxel-Struktur beeinflusst in wesentlichem Maße die Rechenzeit während den einzelnen Schritten der Gefügeerzeugung.

Ziel der Strukturmodellierung in „GeoVal“ ist es, Mikrostrukturen zu erzeugen, welche quantitativ und in der Mustererkennung möglichst nahe an den Vorgaben der vorliegenden realen Proben sind. Deshalb wird die Qualität der Gefüge in jedem Schritt der Modellierung sowohl mit dem Auge, als auch durch Gefügeanalyse anhand der Mikrostruktur-Parameter überprüft.

2.3 Gefügevernetzung

Mit Hilfe des im Rahmen einer Dissertation [Mül14a] am Fraunhofer ISC entwickelten Software-Tools „VoxSM“ wird eine Oberflächenvernetzung der Partikel bzw. der gesamten Mikrostruktur durchgeführt.

Zunächst wird ein Netz aus regelmäßigen Dreiecken um alle Oberflächen innerhalb des RVEs gelegt. Das Netz wird durch seine Knotenpunkte beschrieben, die in einer Datei notiert werden. Da dieses Netz die exakte Voxel-Struktur nachzeichnet, wird die Struktur zunächst aus sehr fein vernetzten Elementen gebildet, wie in Abbildung 2.7 a zu sehen ist.

Um der realen Mikrostruktur näher zu kommen, wird die Struktur anschließend geglättet (Abbildung 2.7 b): In 100 Wiederholungen werden scharfe Kanten unter Beibehaltung der Volumina bereinigt, indem die Körner abwechselnd leicht vergrößert und zur Wahrung der Volumina wieder zusammengezogen werden. Auf diese Art entstehen aus den voxelbedingt stufigen und kantigen Partikeln realitätsnahe abgerundete Körner.

Das geglättete Netz der Mikrostruktur wird bei einer Strukturauflösung von 64^3 Voxeln durch etwa 300.000 Knotenpunkten beschrieben. Das Volumen dieser Struktur zu vernetzen, würde die Modellberechnung unnötig verlangsamen, weshalb das Oberflächennetz stark vereinfacht wird. Um die Charakteristika der Mikrostruktur beizubehalten, wird das Netz an glatten Oberflächen zu deutlich größeren Oberflächenelementen zusammengefasst, während es an markanten Punkten, wie z. B. dem Kontaktbereich zwischen zwei aneinandergrenzenden Körnern, feiner bleibt (siehe Abbildung 2.7 c). So wird das Oberflächennetz auf etwa 10.000–50.000 Knotenpunkte reduziert.

Im letzten Schritt der Gefügemodellierung, der Volumenvernetzung, wird das komplette Volumen des RVEs in „ANSYS“ mit Prismen oder Tetraedern vernetzt (Abbildung 2.7 d).

2.4 Finite-Elemente-Simulation von makroskopischen Eigenschaften

Die Volumenvernetzung des gesamten Raumvolumens und die Berechnung der elastischen und thermischen Gefügeeigenschaften wurde mit dem kommerziell verfügbaren CAE-Programm „ANSYS“ durchgeführt. Das Programm wird zur computergestützten Berechnung (**C**omputer-**A**ided **E**ngineering) von Materialeigenschaften mit Hilfe eines Finite-Elemente-Modells des jeweils zu untersuchenden Materials oder Bauteils

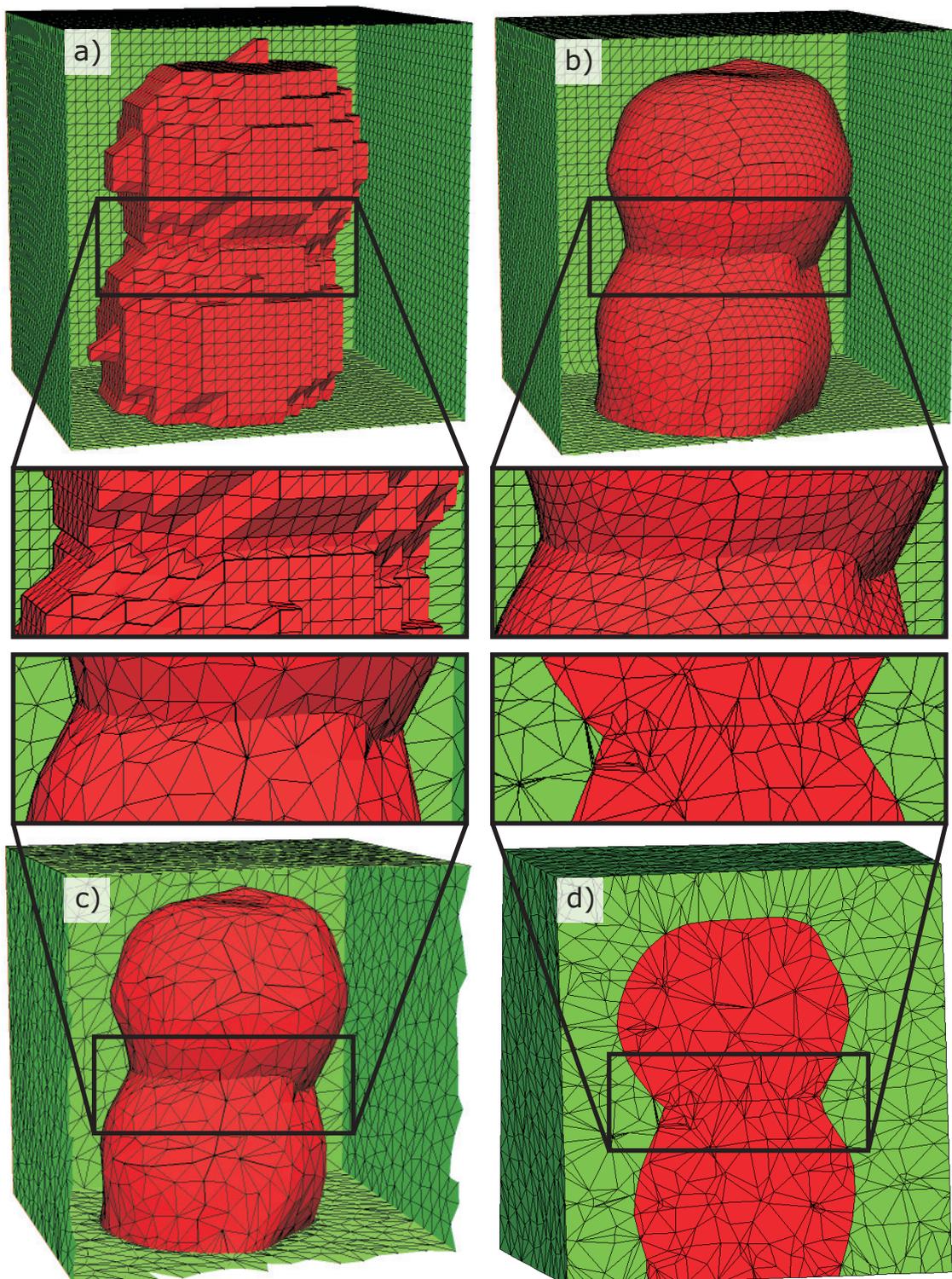


Abb. 2.7: Exemplarische Darstellung der Schritte von der Oberflächenvernetzung einer Voxel-Struktur (a) über die Glättung (b) und Vereinfachung (c) hin zum volumenvernetzten Gefüge (d) am Beispiel von zwei Kugeln.

herangezogen.

2.4.1 Wärmeleitfähigkeit

Da die betrachteten Materialien Isolatoren sind, findet Wärmetransport in der realen Keramik über Phononenleitung statt. Wärmeenergie wird sowohl durch die Körner als auch durch die Nebenphase transportiert. Nachdem sich die Wärmeleitfähigkeiten der Materialien meist deutlich unterscheiden, muss die Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Phasen berücksichtigt werden. Für Einkristalle ist die Wärmeleitfähigkeit am höchsten, während Verunreinigungen und Störungen im Kristallgitter die Wärmeleitfähigkeit bedeutend reduzieren können [Sla73]. Im Modell muss zudem gewährleistet sein, dass der Wärmeübergang zwischen den Phasen und aneinandergrenzenden Körnern – wie auch in realen Proben – möglich ist.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit einer Mikrostruktur werden im Modell an den zwei gegenüberliegende Flächen eines RVEs unterschiedliche Temperaturen definiert und der Wärmefluss durch die Probe simuliert, indem der Wärmetransport im vernetzten RVE zwischen den Knotenpunkten berechnet wird. Die Kenntnis über die Wärmeleitfähigkeiten der beteiligten Phasen ist hierfür erforderlich. „ANSYS“ berechnet unter Berücksichtigung der Eigenschaften beider Phasen für jede der drei Raumrichtungen die Wärmeleitfähigkeit des RVEs. Dies ist in Abbildung 2.6 c dargestellt.

2.4.2 Elastizitätsmodul und Poisson-Zahl

Zur Simulation von mechanischen Eigenschaften wird an zwei gegenüberliegende Flächen des RVE eine uniaxiale Zugspannung angelegt. Die übrigen Flächen werden währenddessen durch Randbedingungen fixiert. An einer der verschobenen Oberflächen berechnet „ANSYS“ zunächst die auftretenden Spannungen und daraus den Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl eines Einkristalls. In einem weiteren Simulationsschritt wird eine Scherdehnung an das RVE angelegt und aus den auftretenden Scherkräften der Schermodul berechnet. Diese Rechnungen werden für alle drei Raumrichtungen des RVE durchgeführt und daraus die jeweils auftretenden Zugspannungen und Spannungskonzentrationen berechnet. Hieraus ergibt sich die Steifigkeitsmatrix. Mit dem am Fraunhofer ISC entwickelten Software-Tool „CRYSTAL“ werden abschließend aus der Steifigkeitsmatrix der E-Modul und die Poisson-Zahl des Gefüges bestimmt. Als Eingangsparameter für diese Berechnungen werden die E-Moduln und Poisson-Zahlen aller beteiligten Phasen benötigt (siehe Abbildung 2.6 d). [Rae06]

2.4.3 Polykristallrechnung

Die errechneten makroskopischen Eigenschaften des RVEs können aufgrund von Inhomogenitäten in der erzeugten Mikrostruktur je nach Raumrichtung noch deutlich voneinander abweichen. Auch ist es möglich, dass verschiedene RVEs mit vergleichbaren Gefügen unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Deshalb wird zunächst mit „CRYSTAL“ der Steifigkeitstensor und die Wärmeleitfähigkeitsmatrix berechnet, um ein homogenes Gefüge zu simulieren.

Abschließend wird durch Vervielfachen des RVEs ein größeres Gefüge erzeugt, welches im Folgenden als „Polykristall“ bezeichnet wird. Ein Polykristall besteht z. B. aus 10^3 identischen RVEs, denen die Materialeigenschaften, die zuvor mit „CRYSTAL“ berechnet wurden, zugeordnet werden. Die Eigenschaften jedes RVEs sind im Polykristall statistisch orientiert (siehe Abbildung 2.6 e). Auf diese Art kann der Polykristall als homogen angenommen werden, ebenso dessen Eigenschaften.

Nach der Polykristallrechnung liegen die Simulationsdaten für verschiedene RVEs mit ähnlichen Gefügen im Idealfall nahe beieinander. Welche Anzahl an RVEs nötig ist, um einen homogenen Polykristall zu erzeugen, hängt von der Mikrostruktur des RVEs ab und wird deshalb für jeden Keramiktyp gesondert festgelegt.

2.5 Daten für Simulationen

Um die makroskopischen Eigenschaften eines mehrphasigen Gefüges zu berechnen, benötigt man die Materialkennwerte der einzelnen Phasen, aus denen sich das Gefüge zusammensetzt. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurden die Wärmeleitfähigkeit, der Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl benötigt.

Für viele keramische Materialien sind diese Werte aus der Literatur bekannt. Die Nebenphasen setzen sich jedoch in den hier verwendeten Keramiken meist aus verschiedenen Additiven zusammen und verschmelzen während der Sinterung miteinander. Die Materialkennwerte der während der Sinterung ausgebildeten Nebenphase hängen von vielen Bedingungen (u. a. Sinterprogramm, Ofenatmosphäre) ab. Da es für diese unbekannt, neu ausgebildeten Phasen keine Literaturwerte gibt, wurden zunächst die Eigenschaften der Sinteradditive herangezogen, um die Eigenschaften der Nebenphasen aus deren jeweiligen Bestandteilen abzuschätzen.

Die folgenden Abschnitte stellen einen Auszug der verschiedenen verfügbaren Literaturwerten dar und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die hier genannten Literaturdaten werden herangezogen, um daraus Simulationsparameter auszuwählen. Bei einer Mittelung über mehrere Literaturwerte wurde die Standardabweichung als

Unsicherheit der Literaturquellen angenommen. Teilweise kann auf die Ergebnisse von Messungen zurückgegriffen werden, welche am Fraunhofer ISC durchgeführt wurden. Diese wurden mit den Literaturwerten abgeglichen und ebenfalls bei der Auswahl der Simulationsparameter berücksichtigt.

2.5.1 Umrechnung von Literaturwerten

In dieser Arbeit werden ausschließlich die Einheiten *Gigapascal* [GPa] für Elastizitätsmoduln und *Watt pro Meter und Kelvin* [W/(m · K)] für Wärmeleitfähigkeiten verwendet. Besonders in älteren Quellen kommen jedoch für den Elastizitätsmodul auch die Einheiten *Pounds per Square Inch* [psi] und *Kilopond pro Quadratcentimeter* [kp/cm²] zum Einsatz. Diese werden wie folgt umgerechnet: [Kuc01]

$$1 \text{ psi} = 6,89 \text{ kPa} , \quad (2.8)$$

$$1 \frac{\text{kp}}{\text{cm}^2} = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Pa} . \quad (2.9)$$

Die Wärmeleitfähigkeit ist in älteren Quellen gelegentlich in den Einheiten *Kilokalorien pro Sekunde, Zentimeter und Grad* [kcal/(s cm grd)] oder *Kilokalorien pro Stunde, Meter und Grad* [kcal/(h m grd)] angegeben. Diese lassen sich nach den Gleichungen 2.10 und 2.11 umrechnen: [Kuc01]

$$1 \frac{\text{cal}}{\text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{grd}} = 418,68 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} , \quad (2.10)$$

$$1 \frac{\text{kcal}}{\text{h} \cdot \text{m} \cdot \text{grd}} = 1,163 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} . \quad (2.11)$$

Außerdem wurden folgende Zusammenhänge für die Umrechnung zwischen Elastizitätsmodul (E), Poisson-Zahl (ν), Kompressionsmodul (K) und Schermodul (G) verwendet: [Kuc01, Mes04]

$$E = 2G(1 + \nu) , \quad (2.12)$$

$$E = 3K(1 - 2\nu) . \quad (2.13)$$

2.5.2 Mischungsregel

Da für die Nebenphasen meist keine oder nur wenige Materialeigenschaften bekannt sind, werden diese nach der Mischungsregel („rule of mixture“) abgeschätzt: Die Eigenschaften einer Mischphase können jedoch nicht exakt berechnet werden, sondern liegen in einem Bereich zwischen der allgemeinen und der inversen Mischungsregel. Die obere Grenze dieses Bereichs (allgemeine Mischungsregel) ist gegeben durch

$$a = a_1 v_1 + a_2 v_2 , \quad (2.14)$$

die untere Grenze (inverse Mischungsregel) durch

$$\frac{1}{a} = \frac{v_1}{a_1} + \frac{v_2}{a_2} . \quad (2.15)$$

Die allgemeine Mischungsregel entspricht in einem geschichteten Gefüge den Eigenschaften parallel zur Schichtung, die inverse Mischungsregel entspricht den Eigenschaften quer zur Schichtorientierung. Bei realen Gefügen liegen die tatsächlichen Eigenschaften zwischen diesen beiden Grenzen. Die Simulationen werden für beide Grenzen durchgeführt und anschließend über die Ergebnisse gemittelt. Im Folgenden wird bei dieser Vorgehensweise verallgemeinernd von der „Mischungsregel“ gesprochen. [Fly69, Ond86, Sal07]

Des Weiteren ist zu bedenken, dass sich während der Sinterung aus den Sinteradditiven eine neue Phase bildet, deren Eigenschaften und Zusammensetzung von den Sinterbedingungen abhängen. Dies wird in den Simulationen nicht berücksichtigt, stattdessen werden die Eigenschaften entsprechend denen der Ausgangsmaterialien und -zusammensetzungen abgeschätzt.

2.6 Experimentelle Messmethoden

Für die Bestimmung der makroskopischen Eigenschaften wurden verschiedene Messmethoden herangezogen:

- Alle Probendichten wurde nach dem Archimedes-Prinzip entsprechend der Norm DIN EN 933-1 bestimmt [DIN95];
- Wärmeleitfähigkeiten wurden mit der Laser-Flash-Methode gemessen;
- die Elastizitätsmoduln wurden gemäß DIN EN 843-2 mit Ultraschallmessungen bestimmt [DIN06];
- die für die Berechnung der Elastizitätsmoduln benötigten Probendicken wurden mit einer Schieblehre gemessen.

Alle Messungen, die in Abschnitt 2.6 beschrieben werden, wurden von Mitarbeitern des Fraunhofer ISC durchgeführt.

2.6.1 Dichtebestimmung nach Archimedes

Um die Dichte und offene Porosität von Proben unabhängig von deren Form und bei unbekannter Skelettdichte bestimmen zu können, wurde das Prinzip des Archimedes

angewandt. Archimedes entdeckte, dass die Auftriebskraft eines Körpers in einem flüssigen Medium gleich der Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit ist [Mes04].

Bei der verwendeten Archimedes-Waage wird als flüssiges Medium Wasser eingesetzt. Aus der Masse des verdrängten Wassers lässt sich mithilfe der Wasserdichte dessen Volumen bestimmen. Da das Volumen des verdrängten Wassers gleich dem Volumen der Probe ist, lässt sich nun mithilfe der Masse der trockenen Probe deren Dichte einschließlich der geschlossenen Porosität berechnen. Außerdem ergibt sich aus den Wägedaten die offene Porosität. Bei dicht gesinterten Proben ohne Porosität gilt unter dieser Annahme

$$V_{Probe} = V_{H_2O,verdraengt} = \frac{m_{Probe,tr} - m_{Probe,H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (2.16)$$

und daraus folgender Zusammenhang: [Kuc01]

$$\rho_{Probe,tr} = \frac{m_{Probe,tr}}{V_{Probe}} = \frac{m_{Probe,tr} \cdot \rho_{H_2O}}{m_{Probe,tr} - m_{Probe,H_2O}}, \quad (2.17)$$

wobei $m_{Probe,tr}$ als Masse der trockenen Probe direkt gewogen werden kann, V_{Probe} (das Volumen der Probe) gleich $V_{H_2O,verdraengt}$ (dem Volumen des verdrängten Wassers) ist und mit der Masse der Probe in Wasser, m_{Probe,H_2O} , sowie der Dichte des Wassers ρ_{H_2O} , die z. B. nach der Tabelle „standard density of water“ des *Handbook of Chemistry and Physics* [Hay13, vgl. S. 6–7 und 6–8 der Online-Ausgabe] die tatsächliche Dichte der Probe bestimmt werden kann. Bei porösen Proben sind weitere Berechnungen erforderlich, da die Probe zusätzlich mit Wasser infiltriert werden muss. Deshalb kann bei diesen Proben die Masse der Probe in Wasser nicht direkt bestimmt werden, sondern zunächst lediglich die Dichte der Probe inkl. Poren. Daraus wird anschließend die Reindichte bestimmt.

2.6.2 Laser-Flash-Methode

Die Wärmeleitfähigkeiten der Proben wurden mit einer Laser-Flash-Anlage am Fraunhofer ISC gemessen. Abbildung 2.8 zeigt stark vereinfacht das Prinzip des Laser-Flash-Verfahrens, bei dem ein Laserpuls die Oberfläche der Probe erwärmt und mit einem Pyrometer der Temperaturanstieg an der Rückseite der Probe gemessen wird. Auf diese Weise wird der Wärmefluss durch die Probe aufgezeichnet. Aus dem Temperatur-Zeit-Profil wird die Temperaturleitfähigkeit α der Probe bestimmt. Mit Gleichung 2.18 und der Kenntnis von Probendichte ρ und Wärmekapazität c_p des Materials wird daraus die Wärmeleitfähigkeit λ berechnet: [Rae98, Sal07]

$$\lambda = \alpha \rho c_p. \quad (2.18)$$

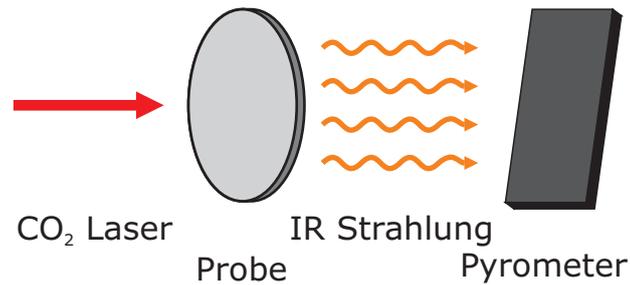


Abb. 2.8: Schematisch dargestelltes Laser-Flash-Verfahren zur Messung von Wärmeleitfähigkeiten.

2.6.3 Ultraschallmessung der Elastizitätsmoduln

Die Elastizitätsmoduln wurden mit Ultraschall gemäß DIN EN 843-2 gemessen [DIN06]. Bei diesem Verfahren wird ein Ultraschallsignal an der Probenoberfläche in die Probe eingekoppelt. Ein Teil des Signals wird an der Rückseite der Probe reflektiert und läuft zurück zur Oberseite der Probe. Dort wird über den Ultraschallkopf das einlaufende Signal detektiert und am Oszilloskop als Signal erster Ordnung aufgezeichnet. Ein Teil des Signals wird jedoch an der Probenoberseite reflektiert, läuft erneut durch die Probe zu deren Rückseite und zurück zur Oberseite. Signalteile, welche die Probe mehrmals durchlaufen haben, bilden Signale höherer Ordnung. Dieses Schema ist in Abbildung 2.9 skizziert.

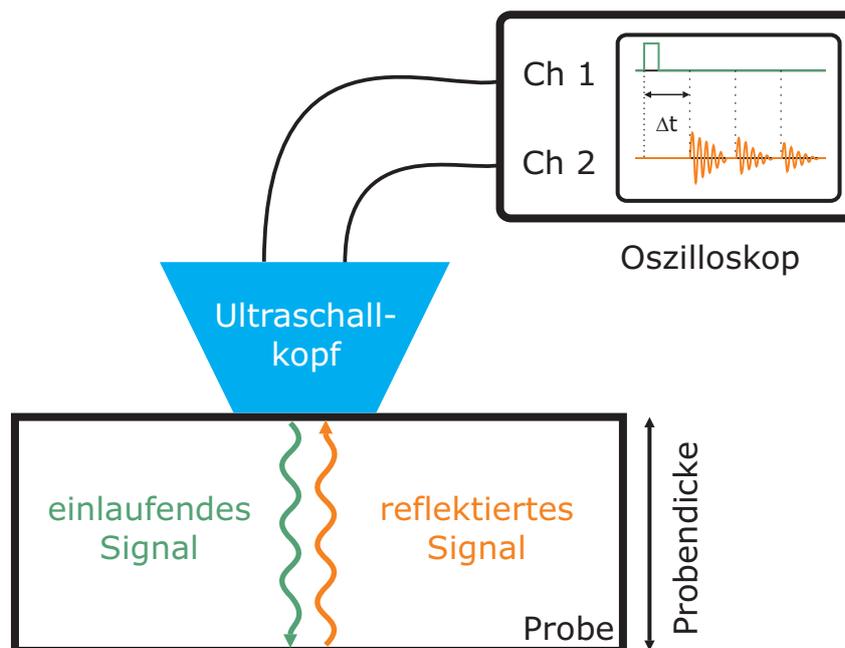


Abb. 2.9: Schematischer Aufbau zur Messung von Elastizitätsmoduln mit Hilfe von Ultraschall.

Aus den Laufzeitunterschieden der Signale und der Probendicke kann zunächst die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Longitudinalwelle c_l und daraus mit der Poisson-Zahl ν des Probenmaterials und der Probendichte ρ nach Gleichung 2.19 der Elastizitätsmodul E der Probe bestimmt werden: [Ber54]

$$E = \frac{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}{1 - \nu} \cdot \rho \cdot c_l^2. \quad (2.19)$$

Aus den Laufzeiten pro Probendurchquerung für die Signale unterschiedlicher Ordnung wird eine mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit berechnet, die für Gleichung 2.19 benötigt wird, um den E-Modul zu berechnen.

Kapitel 3

Methodik

Für die experimentellen Arbeiten wurden je zwei verschiedene Proben der Keramiktypen AlN, Si₃N₄ und SiC verwendet, die zunächst materialographisch charakterisiert wurden. Dies bildete die Basis zur Modellierung von Mikrostrukturen, welche in den wesentlichen Größen, die eine Mikrostruktur beschreiben, mit den Parametern der vorliegenden Proben übereinstimmen.

3.1 Probenanalyse

3.1.1 Verwendete Proben

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben lagen in unterschiedlichen Formen vor: Si₃N₄ und eine AlN-Probe waren durch Folienguss hergestellte Substrate mit einer Dicke von 0,7–0,8 mm, während von den SiC-Proben und einer weiteren AlN-Probe Zylinder zur Verfügung standen, von denen zur Messung der Eigenschaften jeweils Scheiben mit einer Dicke von 1,5 mm (AlN) oder 2,3 mm (SiC) abgesägt wurden. Die beiden Proben eines Keramiktyps unterschieden sich jeweils in einem wesentlichen Punkt voneinander. Nach diesem Unterscheidungsmerkmal richtet sich im Folgenden auch die Probenbezeichnung.

Im Fall von AlN liegt der namensgebende Unterschied zwischen den Proben in der Formgebung: Eine AlN-Keramik wurde durch **Trockenpressen** (AlN-TP), die andere durch **Foliengießen** (AlN-FG) hergestellt. Beide Proben unterscheiden sich zudem in der Zusammensetzung der Nebenphase, welche während der Flüssigphasensinterung durch die erforderliche Zusetzung der Sinteradditive entsteht. Beiden Proben wurden als oxydische Sinteradditive Al₂O₃ und Y₂O₃ zugesetzt, jedoch in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Die exakte Zusammensetzung der Nebenphase nach der Sin-

terung kann Abschnitt 3.3.3 entnommen werden.

Die beiden Si_3N_4 -Proben wurden im Foliengussverfahren hergestellt und unterscheiden sich lediglich in der Zusammensetzung der oxydischen Sinteradditive: Der Probe Si_3N_4 -YA wurde Y_2O_3 und Al_2O_3 zugesetzt, der Probe Si_3N_4 -YSM die Additive Y_2O_3 , SiO_2 und MgO (nähere Angaben: siehe [mik11]).

Für AlN und Si_3N_4 wird angenommen, dass die Proben eine Dichte von nahezu 100 % besitzen und die Restporosität keinen signifikanten Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften hat. Die Porosität wird deshalb auch in den Simulationen nicht berücksichtigt.

Bei beiden SiC -Proben handelt es sich um siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid (SiSiC). Die Probenkörper wurden während der Sinterung mit flüssigem Silicium infiltriert und können deshalb ebenfalls als dicht angenommen werden. Während der Infiltration reagiert das Silicium mit freiem Kohlenstoff zu SiC . Die beiden vorliegenden Proben unterscheiden sich in ihrer Kohlenstoff-Konzentration und werden im Folgenden mit SiC-1 und SiC-2 bezeichnet.

3.1.2 Analyse der Mikrostrukturen der Proben

Von jeder Probe wurde ein CSP-Schnitt angefertigt, um eine artefaktfreie Abbildung der Mikrostruktur zu bekommen. An mindestens zehn verschiedenen Stellen dieses Schnittes wurden REM-Bilder aufgenommen. Diese Vorgehensweise soll garantieren, dass die REM-Bilder repräsentativ sind und die gesamte Vielfalt der Mikrostruktur der Probe widerspiegeln.

Jedes dieser Bilder wurde binarisiert und zu einer Flächen- und Sehnenlängenanalyse herangezogen, wie es am Ausschnitt eines Beispielbildes einer Si_3N_4 -Keramik in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Die REM-Aufnahmen, welche zur Bildanalyse herangezogen wurden, enthielten je nach Keramiktyp etwa 50–150 Körner. Aus allen Analysen einer Probe wurden jeweils die Mittelwerte der wichtigen Parameter berechnet. Als Unsicherheiten ist jeweils der mittlere Fehler des Mittelwertes angegeben. Diese Größen wurden stellvertretend zur Charakterisierung der Mikrostruktur verwendet und sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1: Charakteristische Parameter der Mikrostrukturen aller Proben, ermittelt aus der Bildanalyse an REM-Aufnahmen der vorliegenden Proben. Die Proben sind AlN-TP (Trockenpressen), AlN-FG (Folienguss), Si₃N₄-YA (Additive Y₂O₃ und Al₂O₃), Si₃N₄-YSM (Additive Y₂O₃, SiO₂ und MgO), SiC-1 und SiC-2 (unterschiedliche Mengen Kohlenstoff). SiC-groß/klein steht für die große bzw. kleine Korngrößenfraktion der SiC-Proben (siehe Abschnitt 3.1.5).

	Hauptphase (Körner)		Nebenphase		Verhältnis Oberfläche/Volumen S _V [1/μm]
	Sehnenlänge [μm]	Volumen [%]	Sehnenlänge [μm]	Volumen [%]	
AlN-TP	4.69 ± 0.11	93.8 ± 0.8	0.66 ± 0.04	6.2 ± 0.8	0.75 ± 0.02
AlN-FG	3.40 ± 0.06	93.9 ± 0.4	0.58 ± 0.02	6.1 ± 0.4	1.05 ± 0.02
Si ₃ N ₄ -YA	0.811 ± 0.026	82.0 ± 1.1	0.186 ± 0.009	18.0 ± 1.1	3.80 ± 0.11
Si ₃ N ₄ -YSM	0.899 ± 0.044	82.2 ± 0.9	0.202 ± 0.009	17.8 ± 0.9	3.46 ± 0.16
SiC-1 groß	34.6 ± 0.9	38.5 ± 1.3	51.1 ± 2.1	61.5 ± 1.3	0.0423 ± 0.0011
SiC-1 klein	1.78 ± 0.05	72.5 ± 0.7	0.67 ± 0.03	27.5 ± 0.7	1.58 ± 0.05
SiC-2 groß	33.1 ± 0.9	42.6 ± 1.2	42.4 ± 1.2	57.4 ± 1.2	0.0493 ± 0.0013
SiC-2 klein	2.33 ± 0.07	61.4 ± 1.3	1.46 ± 0.07	38.6 ± 1.3	1.01 ± 0.02

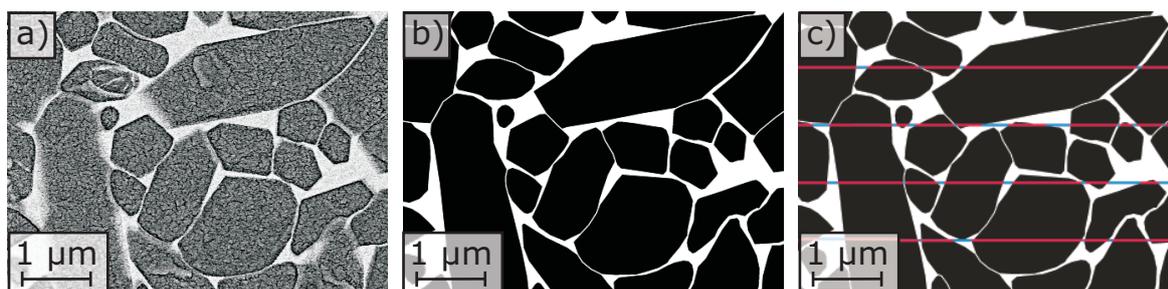


Abb. 3.1: Bildanalyse am Beispiel einer Si_3N_4 -Mikrostruktur: a) Ausschnitt aus einem REM-Bild, b) binarisierter Bildausschnitt, c) Sehnenlängenanalyse am binarisierten Ausschnitt des REM-Bilds.

3.1.3 Verwendete stereologische Gleichungen zur Bildanalyse

Zur Analyse der vorliegenden Proben wurden einige der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Möglichkeiten zur eindeutigen Beschreibung eines definierten Gefüges ausgewählt. Pro Probe wurden an zehn verschiedenen REM-Bildern eine Sehnenlängen- und eine Flächenanalyse durchgeführt. In der Sehnenlängenanalyse wurden die mittleren Sehnenlängen und die spezifischen Volumenanteile ermittelt. Aus der Flächenanalyse wurden zudem die spezifische Oberfläche und das Verhältnis zwischen dem maximalen und minimalen Durchmesser der Partikel berechnet. Welche dieser Größen direkt ermittelt und welche unter Zuhilfenahme der stereologischen Gleichungen berechnet wurden, wird in den folgenden Abschnitten kurz erläutert.

Mittlere Sehnenlänge Für die mittlere Sehnenlänge einer Phase werden in der Sehnenlängenanalyse die Linienabschnitte jeder Phase gemessen und der Mittelwert aus allen Sehnenlängen gebildet. Die Standardabweichung aller Sehnenlängen ist bei der Charakterisierung eines Gefüges von Bedeutung, da sie Auskunft darüber gibt, wie gleichmäßig die Körner geformt sind. Die mittlere Sehnenlänge darf nicht mit der Korngröße verwechselt werden, da die Sehnenlängen eines Kornes durch den zweidimensionalen Schnitt in der Regel kleiner ausfallen als die mittlere Korngröße.

Spezifische Volumenanteile Auch die spezifischen Volumenanteile werden direkt aus der Sehnenlängenanalyse gewonnen: Mit der stereologischen Gleichung $V_V = L_L$ aus Tabelle 2.1 werden die Volumenanteile einer Phase berechnet, indem der Anteil der Sehnen einer Phase an der Gesamtlänge aller Sehnen ermittelt wird.

Spezifische Oberfläche Da in der Sehnenlängenanalyse neben der Vermessung der Sehnen auch deren Anzahl registriert wird, kann mit dem Zusammenhang $S_V = 2 \cdot P_L$ aus Tabelle 2.1 die spezifische Oberfläche berechnet werden, wobei hier P der Anzahl aller Sehnen entspricht und L der Gesamtlänge aller gezeichneten Sehnen.

Aspektverhältnis Das Aspektverhältnis berechnet sich aus dem Verhältnis des maximalen zum minimalen Durchmesser und ist ein Maß für die Form der Partikel. Es ist also besonders dann wichtig, wenn überwiegend länglich geformte Partikel vorliegen, wie z. B. beim Si_3N_4 . In der Flächenanalyse wird für jedes Korn das Verhältnis aus dem minimalen und maximalen Durchmesser gebildet („axial ratio“) und über alle analysierten Körner gemittelt. Um daraus die mittlere Ausdehnung der Körner zu erhalten, wird der Kehrwert dieses Achsenverhältnisses gebildet. Ein Wert nahe Eins steht für runde Partikel, ein stark von Eins abweichender Wert deutet auf langgestreckte Partikel hin.

3.1.4 Makroskopische Eigenschaften der Proben

Zur weiteren Charakterisierung der vorliegenden Materialien wurde an allen Proben die Wärmeleitfähigkeit und der Elastizitätsmodul (E-Modul) nach den in Abschnitt 2.6 beschriebenen Verfahren experimentell bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tab. 3.2: Gemessene makroskopische Eigenschaften aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben inkl. Messunsicherheiten.

	Elastizitätsmodul [GPa]	Wärmeleitfähigkeit [W/(m · K)]
AlN-TP	317.1 ± 4.4	185.6 ± 2.3
AlN-FG	325.2 ± 10.7	174.5 ± 2.2
Si_3N_4 -YA	300.9 ± 7.8	20.4 ± 0.2
Si_3N_4 -YSM	300.0 ± 9.2	77.7 ± 0.8
SiC-1	382.7 ± 3.7	191.7 ± 4.2
SiC-2	363.1 ± 3.5	190.8 ± 0.9

Bei den AlN- und SiC-Keramiken sind bei der Wärmeleitfähigkeit und dem E-Modul zwischen den Proben eines Keramiktyps jeweils nur geringe Unterschiede im Bereich von bis zu 6 % zu verzeichnen. Um sichere Aussagen zu treffen, ob diese Unterschiede tatsächlich von der Probenbeschaffenheit abhängen oder ob hier Strukturparameter hineinspielen, wären weitere Vergleichsproben erforderlich.

Auch bei den Si_3N_4 -Proben sind die Elastizitätsmoduln mit einer Abweichung von nur 0,3 % nahezu identisch. Allerdings unterscheiden sich die Wärmeleitfähigkeiten von Si_3N_4 -YA und Si_3N_4 -YSM deutlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl Sauerstoff als auch Aluminium dazu neigen, in die aus Si_3N_4 -Körnern bestehende Hauptphase hinein zu diffundieren. Dabei ersetzen Sauerstoffatome den Stickstoff, und Aluminiumatome nehmen die Gitterplätze von Silicium ein. Dies stört die Gitterstruktur und behindert die Phononenleitung. Somit trägt beides dazu bei, die Wärmeleitfähigkeit von Si_3N_4 zu reduzieren [Wat06].

Sauerstoff ist in beiden Si_3N_4 -Proben durch die Sinteradditive vorhanden. Bei der Probe Si_3N_4 -YA ist durch das Additiv Al_2O_3 zusätzlich Aluminium vorhanden, das während des Sinterprozesses in die Körner hinein diffundieren kann. Die deutlich reduzierte Wärmeleitfähigkeit von Si_3N_4 -YA gegenüber der von Si_3N_4 -YSM zeigt, dass bereits geringe Störungen im Kristallgitter durch die Anwesenheit von Aluminium-Atomen die Wärmeleitfähigkeit der Keramik deutlich herabsetzen können. Um diese von Watari aufgestellte Theorie experimentell zu belegen, wurden an der Probe Si_3N_4 -YA EDX-Aufnahmen der Mikrostruktur angefertigt, mit denen eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass in jedem Si_3N_4 -Korn Spuren von Aluminium enthalten sind [mik11].

3.1.5 Gefügebesonderheiten

Jede Keramik hat eine eigene charakteristische Mikrostruktur. Deshalb werden an dieser Stelle zunächst die Besonderheiten der jeweiligen Strukturen hervorgehoben, bevor näher auf die Strukturmodellierung eingegangen wird.

AlN-Keramiken

Die AlN-Körner wachsen während der Sinterung gleichmäßig in alle Richtungen, was im Modell mit einer raumfüllenden Voronoi-Struktur beschrieben werden kann [Iug06]. Die Nebenphase benetzt während der Flüssigphasensinterung die Körner. Während des Kornwachstums sammelt sich die Nebenphase an den Korngrenzflächen zwischen zwei benachbarten Körnern, an Kanten, welche von mindestens drei aneinandergrenzenden Körnern gebildet werden, oder in Ecken, in denen sich mindestens vier verschiedene Körner treffen. Beeinflusst wird die Ausbildung der Mikrostruktur während der Sinterung durch die wirkenden Kapillarkräfte in Verbindung mit den Grenzflächenspannungen. In den Simulationen wird dies realisiert, indem die Nebenphase lokalisiert an Ecken, Kanten oder Korngrenzflächen eingefügt wird. [Jac97]

Welche Variante der Agglomeration die Nebenphase bevorzugt, ist zunächst im

REM-Bild nicht ersichtlich. Jedoch lässt sich dies durch Messung des Dihedralwinkels abschätzen. Der Dihedralwinkel ist im vorliegenden Fall der Winkel, den im 2D-Schnitt zwei aneinandergrenzende Körner, welche die Nebenphase abgrenzen, miteinander aufspannen. Er gibt Aufschluss darüber, welche Form die Ansammlungen der Nebenphase bevorzugen, also ob sich eher runde, kompakte Ansammlungen ausbilden, oder ob sich die Nebenphase an den Kanten oder Flächen entlang zwischen die Körner zieht (schematische Darstellung in Abbildung 3.2). In Abbildung 3.3 sind exemplarisch einige Dihedralwinkel vermessen.

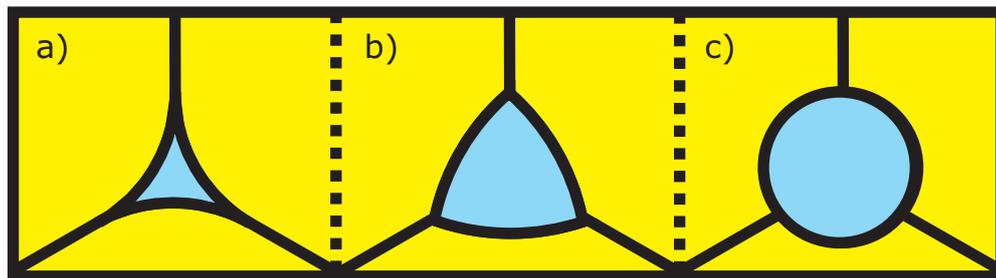


Abb. 3.2: Verschiedene Möglichkeiten, wie sich die Nebenphase (blau) in AlN-Strukturen zwischen den Körnern (gelb) ausbreiten kann: Schmal, zwischen die Körner hineingezogen (a), rund und kompakt (c) oder eine Zwischenstufe aus beiden Extremen (b).

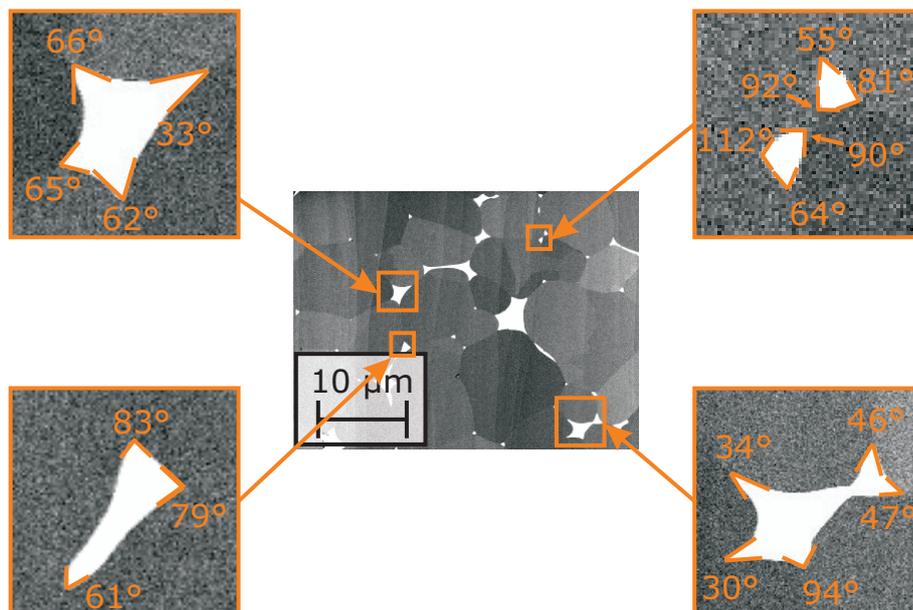


Abb. 3.3: Vermessung einiger Dihedralwinkel an der REM-Aufnahme einer AlN-Probe zur Charakterisierung von deren Nebenphase.

Für beide AlN-Proben wurden aus mehreren verschiedenen REM-Aufnahmen zu-

fällig Ausschnitte gewählt, an denen pro Probe ca. 40 unterschiedliche Dihedralwinkel ausgemessen wurden. AlN-TP hat einen mittleren Dihedralwinkel inkl. mittlerer Abweichung von $(79 \pm 5)^\circ$ bei einem Nebenphasenanteil von 6,2%, bei AlN-FG beträgt der Winkel $(94 \pm 3)^\circ$ bei einem Nebenphasenanteil von 6,1%. Aus *German: Sintering theory and practice* [Ger96, vgl. Abb. 6.35] geht hervor, dass sich die Nebenphase bei dieser Konstellationen aus Dihedralwinkel und Volumenanteil bevorzugt an den Ecken sammelt, an denen mindestens vier Körner aneinandergrenzen. Von dort zieht sie sich nur teilweise zwischen die Kanten, an welchen drei Körner aneinandergrenzen, oder zwischen Korngrenzflächen. Die Sekundärphase bildet beim gegebenen Nebenphasenanteil keine durchgängige Schicht an den Korngrenzflächen der Hauptphase.

Si₃N₄-Keramiken

Si₃N₄ kann in zwei verschiedenen Modifikationen vorliegen: hexagonales kristallines α - oder β -Si₃N₄ [Har57]. Beide Modifikationen unterscheiden sich lediglich in ihrer Stapelfolge. Der Grünkörper setzt sich aus einer Mischung von α - und β -Si₃N₄ zusammen, während der Sinterung wandelt sich α -Si₃N₄ jedoch vollständig in β -Si₃N₄ um [Wat06, Zhu05]. β -Si₃N₄ wächst bevorzugt in z -Richtung und formt während des Kornwachstums Prismen mit hexagonaler Grundfläche aus [Wan98, Kit00], die anisotrope, richtungsabhängige Materialeigenschaften besitzen [Li99, Sal07]. Ein Blick in Poren einer vergleichbaren, jedoch porösen, Probe zeigt auf dem REM-Bild 3.4 das typische Stängelwachstum.

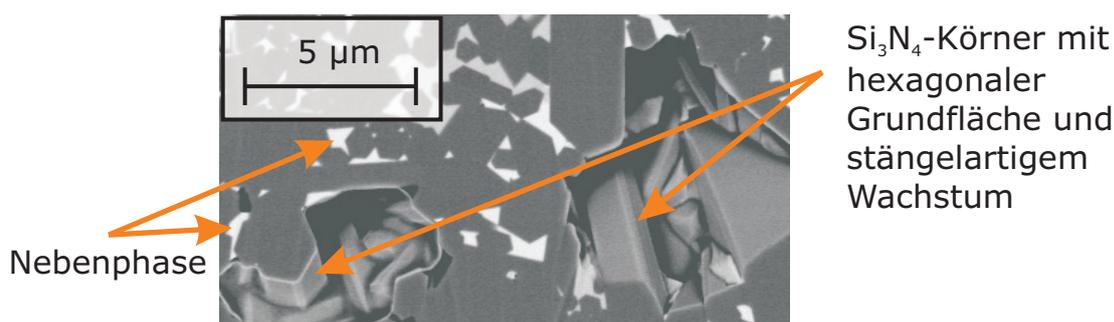


Abb. 3.4: Blick in Poren einer vergleichbaren Si₃N₄-Probe mit Restporosität zeigt das typische nadelförmige Wachstum der Körner und die Prismen mit hexagonaler Grundfläche.

Sowohl bei der Wärmeleitfähigkeit als auch beim E-Modul hat die Anisotropie der Gefügeeigenschaften bedeutenden Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramik. Dies in den Simulationen zu berücksichtigen, erfordert einen erhöhten Aufwand gegenüber den anderen Keramiktypen.

SiC-Keramiken

Bei den vorliegenden SiC-Keramiken handelt es sich um Keramiken mit einer bimodalen Korngrößenverteilung, die dazu dient, ein dichteres Gefüge zu erhalten. Etwa 40 % des Volumens sind von einer SiC-Fraktion mit einem mittleren Durchmesser von etwa $34\ \mu\text{m}$ ausgefüllt. Die Zwischenräume sind – je nach Probe – zu 60–70 % mit einer Fraktion von SiC-Körnern eines Durchmessers von ca. $2\ \mu\text{m}$ durchzogen. Die Proben wurden porenfrei mit metallischem Silicium infiltriert, was bei der Betrachtung von REM-Aufnahmen der kleinen Korngrößenfraktion sichtbar wird. Abbildung 3.5 zeigt einen direkten Größenvergleich zwischen den beiden SiC-Fractionen.

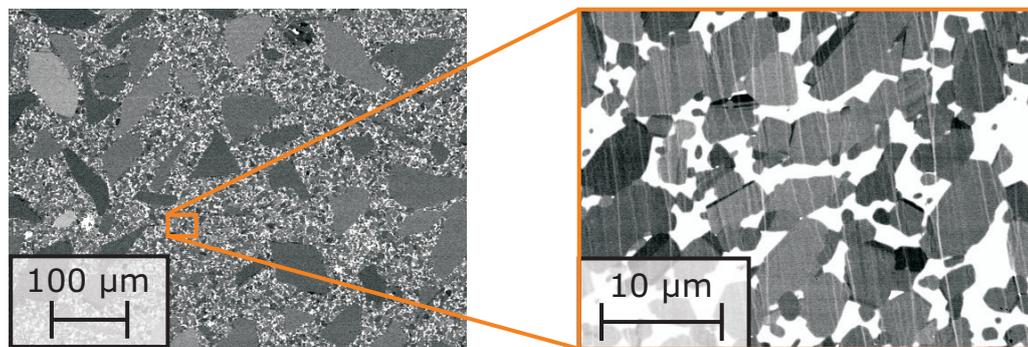


Abb. 3.5: Bimodale Korngrößenverteilung der vorliegenden SiC-Proben, erkennbar am Maßstabsvergleich der REM-Aufnahmen beider Fraktionen.

Die großen Körner mit einer mittleren Sehnenlänge von $33\text{--}35\ \mu\text{m}$ sind etwa um einen Faktor 15–20 größer als die kleine Korngrößenfraktion, die lediglich eine mittlere Sehnenlänge von $1,8\text{--}2,3\ \mu\text{m}$ aufweist. Außerdem fällt auf, dass die großen Körner in diesem Maßstab kantig erscheinen, während die kleinen Körner nach der Infiltration im vergrößerten Maßstab abgerundet vorliegen.

Da die Modellierung des gesamten Gefüges in einer Mikrostruktur zu filigran wäre und einen zu hohen Rechenaufwand mit sich zöge, wurde das Gefüge in zwei Schritten simuliert: Zunächst wurde die Mikrostruktur der kleinen Fraktion mit den Körnern, die in eine Silicium-Schmelze gebettet sind, erzeugt und deren Eigenschaften simuliert. Diese Werte dienten dann als Ausgangspunkt für die Nebenphase, welche die großen SiC-Partikel umgibt. Beide Simulationsschritte wurden unabhängig voneinander durchgeführt.

3.2 Gefügenerierung

3.2.1 Mikrostrukturmodellierung

Bei allen Keramiktypen werden zunächst kugelförmige Partikel mit endlicher Ausdehnung zufällig im RVE platziert. Dabei kommt es häufig zum Überlapp zwischen benachbarten Partikeln. Um diesen Überlapp zu minimieren, werden die Partikel anschließend mit Blick auf ihre nächsten Nachbarn umverteilt. Im nächsten Schritt werden die kugelförmigen Partikel in Körner umgewandelt, welche in ihrer Form zur jeweiligen Keramik passen.

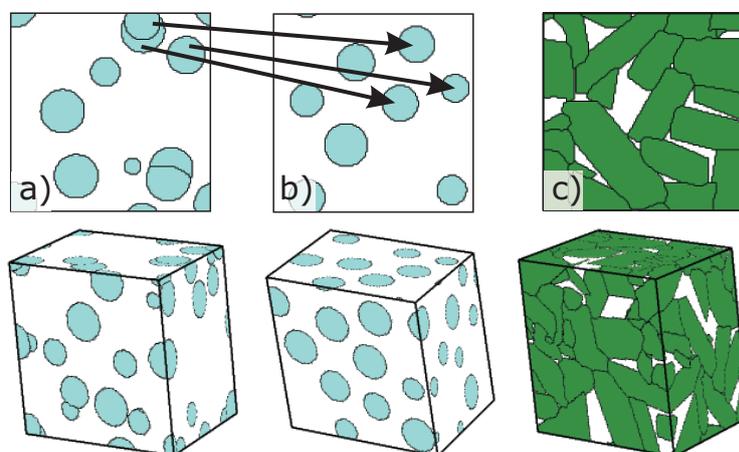


Abb. 3.6: Zur Strukturgenerierung werden zunächst Partikel im RVE an zufällig ausgewählten Positionen platziert (a), anschließend im Blick auf ihre nächsten Nachbarn umverteilt (b) und schließlich in Körner der entsprechenden Form (hier: langgezogene Prismen für Si_3N_4) transformiert (c).

Nach der Umwandlung von kugelförmigen Partikeln in die passenden Kornformen sind weitere Schritte erforderlich, bevor die generierte Mikrostruktur vergleichbar mit den Gefügeparametern der keramischen Proben ist. Bei großem Überlapp zwischen den Körnern werden diese individuell gedreht, um den Überlapp zu minimieren. Hierbei kann festgelegt werden, ob der Rest-Überlapp einer Phase zugeteilt, oder ob er zwischen den beteiligten Partikeln aufgeteilt werden soll. Ferner ist es möglich, Volumina der Phasen zu ändern, indem alle Partikel gleichmäßig aufgeblasen oder geschrumpft werden. Alle bisherigen Schritte werden auf Objektebene durchgeführt, d. h. jedes Korn wird als Objekt behandelt.

Weitere Strukturmodifizierungen werden auf Voxel-Ebene durchgeführt. Hierbei können einzelne Voxel einer anderen Phase zugeordnet werden, wenn dies im Blick auf die umgebenden Voxel sinnvoll erscheint. Auf dieser Ebene ist es möglich, die Verteilung

lung der Nebenphase zu steuern, indem nachträglich an Flächen, Kanten oder Ecken zwischen mehreren Körnern eine Nebenphase eingeführt wird. Wenn durch diese Modifikation die Struktur unnatürlich rau geworden ist, wird sie anschließend geglättet. Durch die Voxel-Operationen entstehen jedoch oft Artefakte, welche bei der weiteren Vernetzung der Struktur zu Problemen führen können. Einzelne hervorstehende Voxel und kleine Voxel-Gruppen (einige hundert Voxel groß) müssen deshalb bei allen Strukturen entfernt werden. Hervorstehende Voxel werden identifiziert, indem die Anzahl der benachbarten Voxel der jeweils anderen Phase ermittelt wird. Bei mindestens fünf Nachbarn der anderen Phase kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein Artefakt handelt.

Um einen Überblick über die einzelnen Schritte der Mikrostrukturmodellierung zu erhalten, befindet sich am Ende dieses Abschnitts (3.2) zu jedem vorkommenden Strukturtyp eine Übersicht aller Schritte vom REM-Bild über das vernetzte Gefüge bis hin zur Berechnung der makroskopischen Eigenschaften. Diese Abbildungen tragen die Nummern 3.9–3.12 und befinden sich auf den Seiten 45–48.

AlN-Keramiken

AlN-Körner wachsen während der Sinterung zusammen und füllen das Volumen während des Kornwachstums gleichmäßig aus. Für die Binarisierung der REM-Aufnahmen war es jedoch erforderlich, jedes Korn einzeln durch Hilfslinien abzugrenzen. Dies führt in der Sehnenlängenanalyse zu Fehlern, da die Linien in die mittlere Sehnenlänge der Nebenphase eingehen, während die berechneten Sehnenlängen der Körner um diese Linienbreite zu gering ausfallen. Deshalb wurden nachträglich die mittleren Sehnenlängen beider Phasen um den Einfluss der Hilfslinien korrigiert: Bei der Kornphase wurde die Linienbreite direkt zur mittleren Sehnenlänge addiert; bei der Nebenphase wurden alle gemessenen Sehnenlängen, welche den Hilfslinien zugeordnet wurden, aus der Berechnung der mittleren Sehnenlänge der Nebenphase ausgeschlossen. Bei allen hier angegebenen Werten wurde diese Korrektur bereits durchgeführt.

Der Querschnitt der Mikrostruktur zeigt eine geringe Streuung der Korngrößen. Dieses für AlN typische Gefüge wird am Besten mit einer Voronoi-Struktur wiedergegeben, welche im Strukturgenerator zunächst das komplette Volumen des RVE ausfüllt. In Voxel-Operationen wird die Nebenphase nachträglich eingefügt: An Ecken, an welchen mindestens vier Körner aneinandergrenzen, werden einzelne Voxel der Nebenphase zugeordnet. Entsprechend des gewünschten Volumenanteils der Phasen wird anschließend die Nebenphase etwas erweitert und dabei die angrenzenden Körnern benetzt. Bei dieser Operation ist es wichtig, die Grundstruktur möglichst originalgetreu zu erhalten.

Anschließend werden die erzeugte Struktur geglättet und evtl. auftretende Artefakte entfernt.

Si₃N₄-Keramiken

Wie schon in Abbildung 3.4 zu erkennen ist, zeigen Si₃N₄-Keramiken während der Sinterung ein stangenartiges Kornwachstum, welches zu langgezogenen Prismen mit hexagonaler Grundfläche führt. Deshalb werden in der Simulation die zunächst kugelförmigen Partikel in hexagonale Prismen umgewandelt. Durch die Umwandlung von kugelförmigen Partikeln in langgezogene Körner überlappen viele Körner miteinander, was eine Drehung der Partikel erfordert, um diesen Überlapp zu reduzieren. Erst danach wird das Volumen der Kornphase angepasst, da sich je nach Maß der Überschneidung die Volumina durch die Rotation der Partikel bedeutend ändern können.

SiC-Keramiken

Die Körner der SiC-Keramiken liegen, wie schon in Abbildung 3.5 zu sehen, in den untersuchten Proben in zwei verschiedenen Formen vor: Es gibt eine Fraktion kleiner abgerundeter Körner und eine Fraktion großer, im gewählten Maßstab kantig erscheinender Körner. Aufgrund des Größenunterschieds der beiden Fraktionen werden diese getrennt voneinander modelliert und berechnet. Um die kleinen Körner realitätsnah abzubilden, wurden Ikosaeder gewählt, für die großen Körner Prismen mit dreieckiger Grundfläche. Da die großen Körner sehr unregelmäßig geformt sind, wurden bei diesen Gefügen alle Prismen durch zwei zufällig gewählte Schnittebenen reduziert. Nur der Kern des jeweiligen Prismas wurde zur weiteren Gefügemodellierung herangezogen.

Bei einer näheren Betrachtung der REM-Bilder fällt auf, dass die kleinen Körner dazu tendieren zu agglomerieren, während die großen Körner recht gleichmäßig verteilt sind. Dieser Beobachtung wurde Rechnung getragen, indem die kleinen Partikel nach deren zufälliger Platzierung im RVE nur wenig umverteilt wurden, während die großen Partikel mit Blick auf deren jeweils nächste Nachbarn umverteilt wurden.

3.2.2 Strukturvernetzung

Bei einer Mikrostruktur, welche mit 64^3 Voxeln Kantenlänge erzeugt wurde, wird das Oberflächennetz durch typischerweise mehr als 300.000 Knotenpunkte beschrieben, während bei einer Struktur mit 128^3 Voxeln bereits mehr als eine Million Knotenpunkte erforderlich sind. Diese Anzahl gilt es im nächsten Schritt zu reduzieren, ohne die Mikrostruktur selbst zu stark zu verändern, da eine Volumenvernetzung zu diesem

Zeitpunkt die vorhandene Rechenkapazität bei Weitem überschreiten würde. Ein zu feines Netz kann außerdem zu numerischen Artefakten führen.

Um trotz der Vereinfachung des Oberflächennetzes möglichst viele Details der Mikrostruktur zu erhalten, werden zunächst die Oberflächen der Körner stark vergrößert. Hierzu werden aneinandergrenzende Knotenpunkte zusammengezogen und das Oberflächennetz lokal aus deutlich größeren Dreiecken gebildet. Dies reduziert die Knotenpunkte des Modells bereits auf etwa 100.000. Erst im Anschluss daran werden auch Kanten zwischen aneinandergrenzenden Objekten vereinfacht, wobei hier ein geringerer Vereinfachungsgrad gewählt wird. So kommt man in mehreren Schritten – je nach Strukturbesonderheiten – auf etwa 20.000 bis 40.000 Knoten innerhalb eines RVEs.

Bei jedem Vereinfachungsschritt prüft ein Algorithmus, ob direkt aneinandergrenzende Dreiecke des Oberflächennetzes vereint werden können, indem zwei benachbarte Knotenpunkte miteinander verschmolzen werden. Dies wird jedoch nicht beliebig erlaubt, um die Mikrostruktur trotz Vereinfachungen möglichst originalgetreu abzubilden. Deshalb sind einige Parameter vorgegeben, welche die Regeln bestimmen, nach denen Vereinfachungen ausgeführt werden dürfen. Der Wert der Parameter hängt individuell von der jeweiligen Struktur ab. Einige wichtige Parameter werden im Folgenden kurz erläutert: Z. B. werden die maximale Größe und das maximale Wachstum einer Dreiecksfläche pro Vereinfachungsschritt berücksichtigt. Dabei wird die Qualität der Dreiecksflächen überprüft, indem das zulässige Verhältnis der einzelnen Kantenlängen zueinander eine zu starke Verzerrung des Netzes verhindern soll. Es ist zudem nicht zulässig, dass Knotenpunkte, welche nicht über gemeinsame Kanten miteinander verbunden sind, zu nahe beieinanderliegen, da dies ebenfalls zu Problemen bei der Volumenvernetzung führen würde. Eine ausführliche Beschreibung der Regeln und Parameter zur Netzvereinfachung findet sich in bei T. Müller [Mül14a].

Nun wird auch der feinen Mikrostruktur von Si_3N_4 Rechnung getragen: In der Voxel-Struktur kann die Nebenphase, die jedes Korn umschließt, aufgrund der geringen Auflösung nicht berücksichtigt werden. Diese wird in Form einer sog. *grain-boundary-Phase* (GB-Phase) eingebunden. Zur Einführung der GB-Phase werden die Knotenpunkte zwischen zwei Körnern dupliziert und alle Korngrenzen minimal ins Korninnere hinein verschoben. Da während dieses Prozesses sowohl die Struktur als auch die Volumina erhalten bleiben sollen, ist die Stärke dieser Schicht stark limitiert. Im Fall der hier erzeugten Si_3N_4 -Strukturen beträgt die Schichtdicke h_{GB} lediglich $0,1 \text{ nm}$. Wie anhand der eingefügten Maßstäbe in einer REM-Aufnahme einer plasmageätzten Si_3N_4 -Struktur sehr gut zu erkennen ist, beträgt die Dicke dieser soliden Korngrenzphase in der Realität jedoch einige 10 nm (Abbildung 3.7). Für eine Abschätzung der middle-

ren Stegbreite d_{GB} werden nur die schmalere Stege berücksichtigt, da die breiteren Zwischenräume bereits in der Voxel-Struktur enthalten sind. Im Folgenden wird eine mittlere Stegbreite von etwa 20 nm angenommen. Abbildung 3.8 zeigt exemplarisch ein Si_3N_4 -Gefüge, zerlegt in seine einzelnen Phasen. Abschließend wird das komplette Volumen des RVEs einer oberflächenvernetzten Mikrostruktur vernetzt.

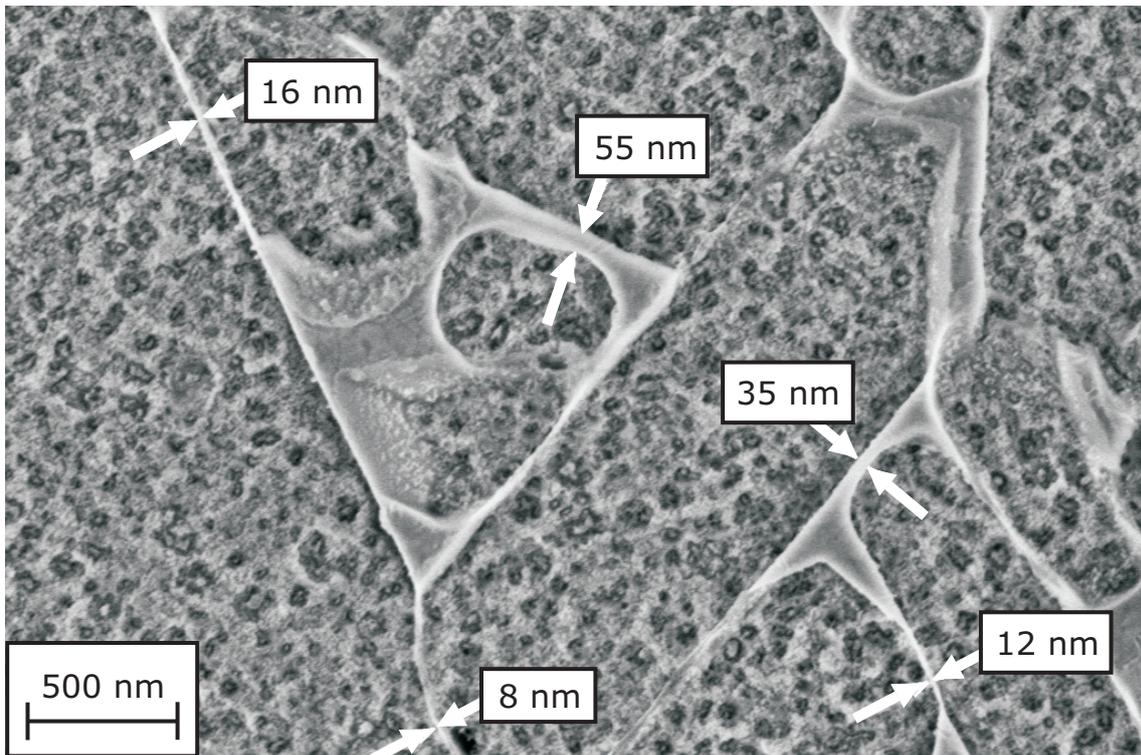


Abb. 3.7: REM-Aufnahme der Mikrostruktur einer plasmageätzten Si_3N_4 -Keramik: Jedes Si_3N_4 -Korn ist in eine dünne Schicht der Nebenphase eingebettet. Einige Stegbreiten wurden ausgemessen, um die Schichtdicke abschätzen zu können.

Um die Diskrepanz zwischen Stegbreite und GB-Phase auszugleichen, wurde ein Skalierungsfaktor sc eingeführt, welcher der GB-Schicht die Eigenschaften der realen Schicht zuordnet [Mül14a]:

$$sc = \frac{2h_{GB}}{d_{GB}}. \quad (3.1)$$

In die Berechnung gehen die mittleren Stegbreite der realen Strukturen sowie die Dicke der GB-Schicht ein. Für alle hier durchgeführten Si_3N_4 -Simulationen wurde ein Skalierungsfaktor von 0,01 verwendet.

3.2.3 Simulation makroskopischer Eigenschaften

An den volumenvernetzten Mikrostrukturen können deren makroskopische Eigenschaften simuliert werden. Hierfür ist es zunächst erforderlich, die thermischen und elasti-

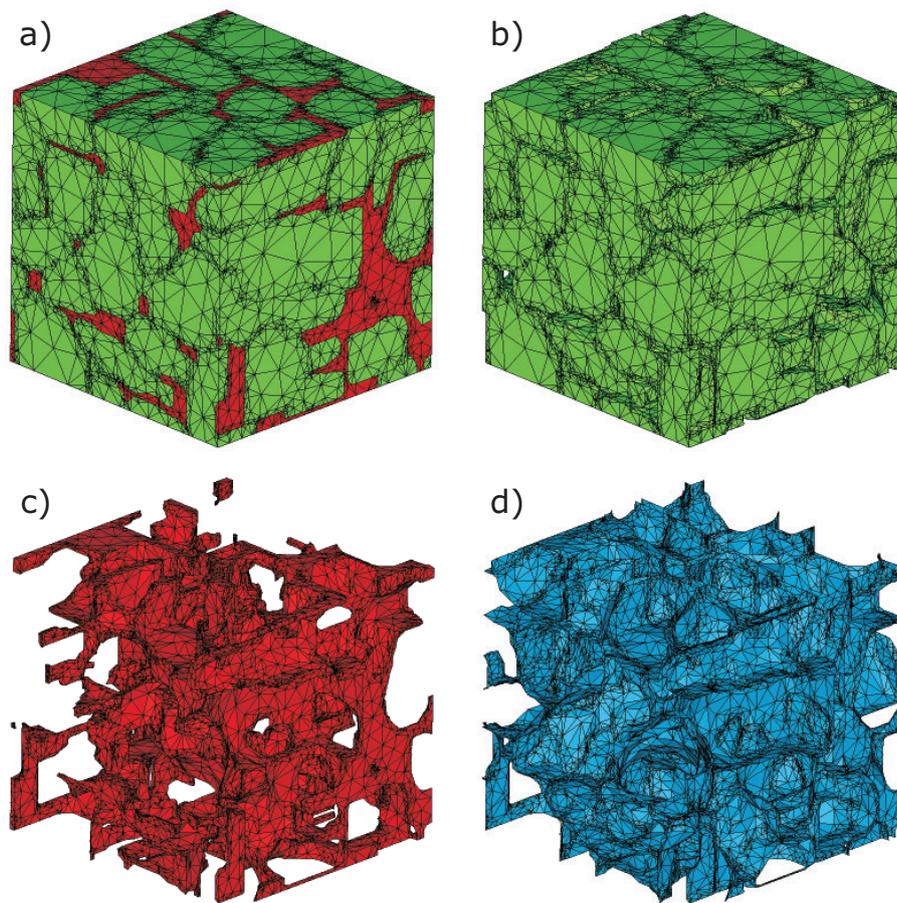


Abb. 3.8: Si_3N_4 -Gefüge zerlegt in seine einzelnen Phasen: a) vollständige Mikrostruktur, b) Si_3N_4 -Körner, c) Nebenphase, d) grain-boundary-Phase (in (a) nicht zu erkennen).

schen Eigenschaften aller beteiligten Phasen zu kennen. Dazu werden sowohl Literaturwerte als auch Messungen einiger Phasen herangezogen (siehe Abschnitt 3.3).

Eine Besonderheit bei Si_3N_4 -Keramiken ist die bereits erwähnte Richtungsabhängigkeit der Korneigenschaften. Innerhalb der entsprechenden Mikrostrukturen wird deshalb zunächst für jedes einzelne Si_3N_4 -Korn ein zufällig orientiertes lokales Koordinatensystem angelegt, welches die Ausrichtung des Kornes ermittelt. Innerhalb dieses lokalen Koordinatensystems werden die Eigenschaften jedem Korn entsprechend der Ausrichtung seiner Achsen zugeordnet.

Bei allen Mikrostrukturen werden mit „ANSYS“ die makroskopischen Eigenschaften der Modelle berechnet und mit „CRYSTAL“ für die drei Raumrichtungen des RVEs ausgelesen. Wenn die Eigenschaften nahe beieinanderliegen, kann das Gefüge innerhalb eines RVEs als homogen angenommen werden. Aufgrund der langgezogenen Si_3N_4 -Körner weichen die Eigenschaften der drei Raumrichtungen in diesem Fall jedoch teilweise deutlich voneinander ab.

Um evtl. auftretende Inhomogenitäten der RVEs auszugleichen, wurde an allen er-

zeugten Gefügen zuletzt die Polykristallrechnung durchgeführt. Für diese dienten die Ergebnisse der vorherigen Simulation am einzelnen RVE als Ausgangsbasis: Jedes RVE im Polykristall wird als Würfel mit homogenen Eigenschaften betrachtet und ihm werden entsprechend seiner Drehung die jeweiligen Eigenschaften der Raumrichtungen zugeordnet. Daraus ergeben sich die isotropen Eigenschaften eines als homogen angenommenen Gefüges.

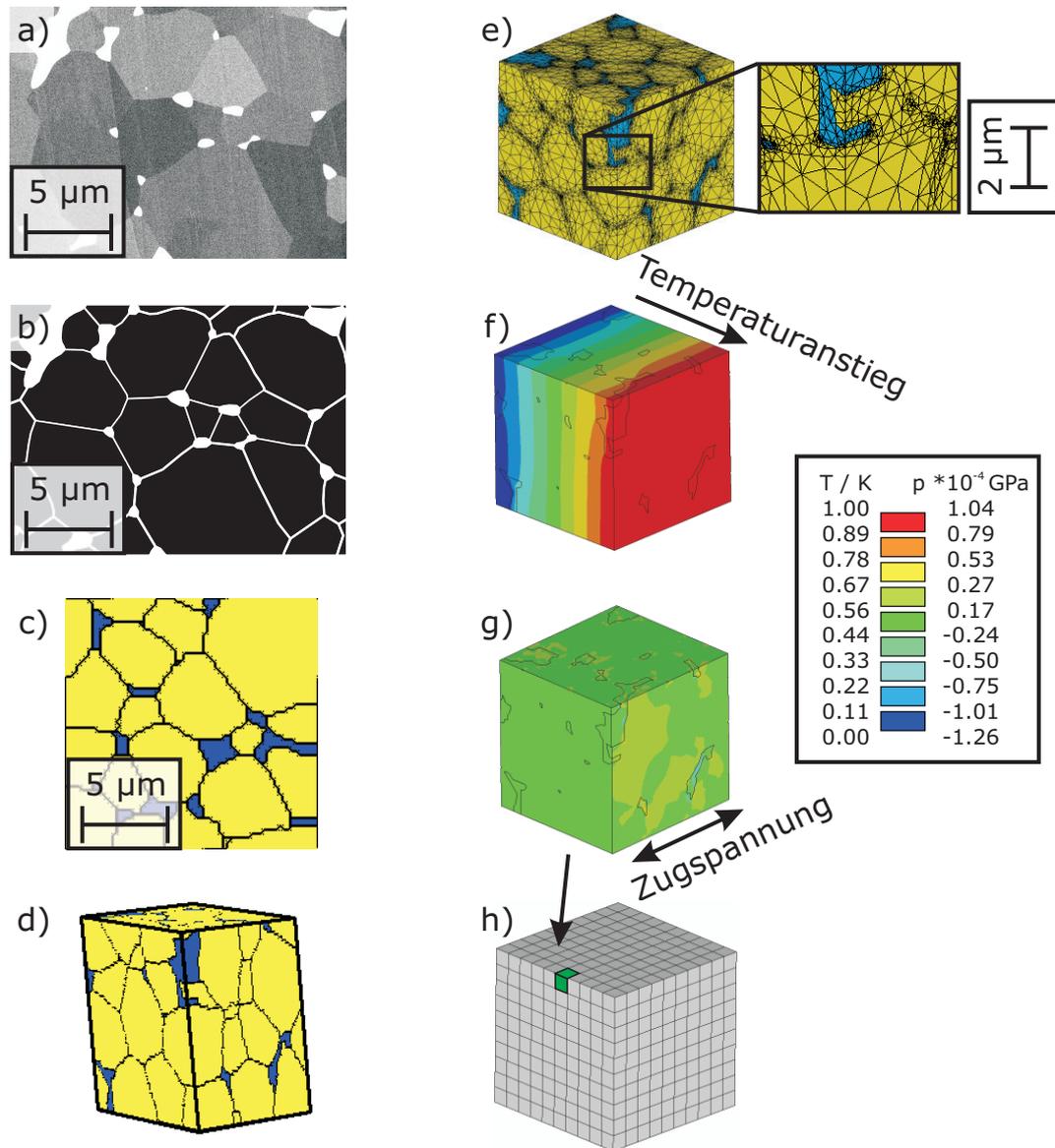


Abb. 3.9: Simulationskette einer AlN-Keramik am Beispiel einer AlN-TP-Struktur: Von der REM-Aufnahme (a) über die Binarisierung (b) und Strukturzeugung (c+d) bis hin zur Vernetzung der Mikrostruktur (e) und der Berechnung der thermischen (f) und mechanischen (g) Eigenschaften eines RVEs. Zuletzt folgt die Polykristallrechnung (h).

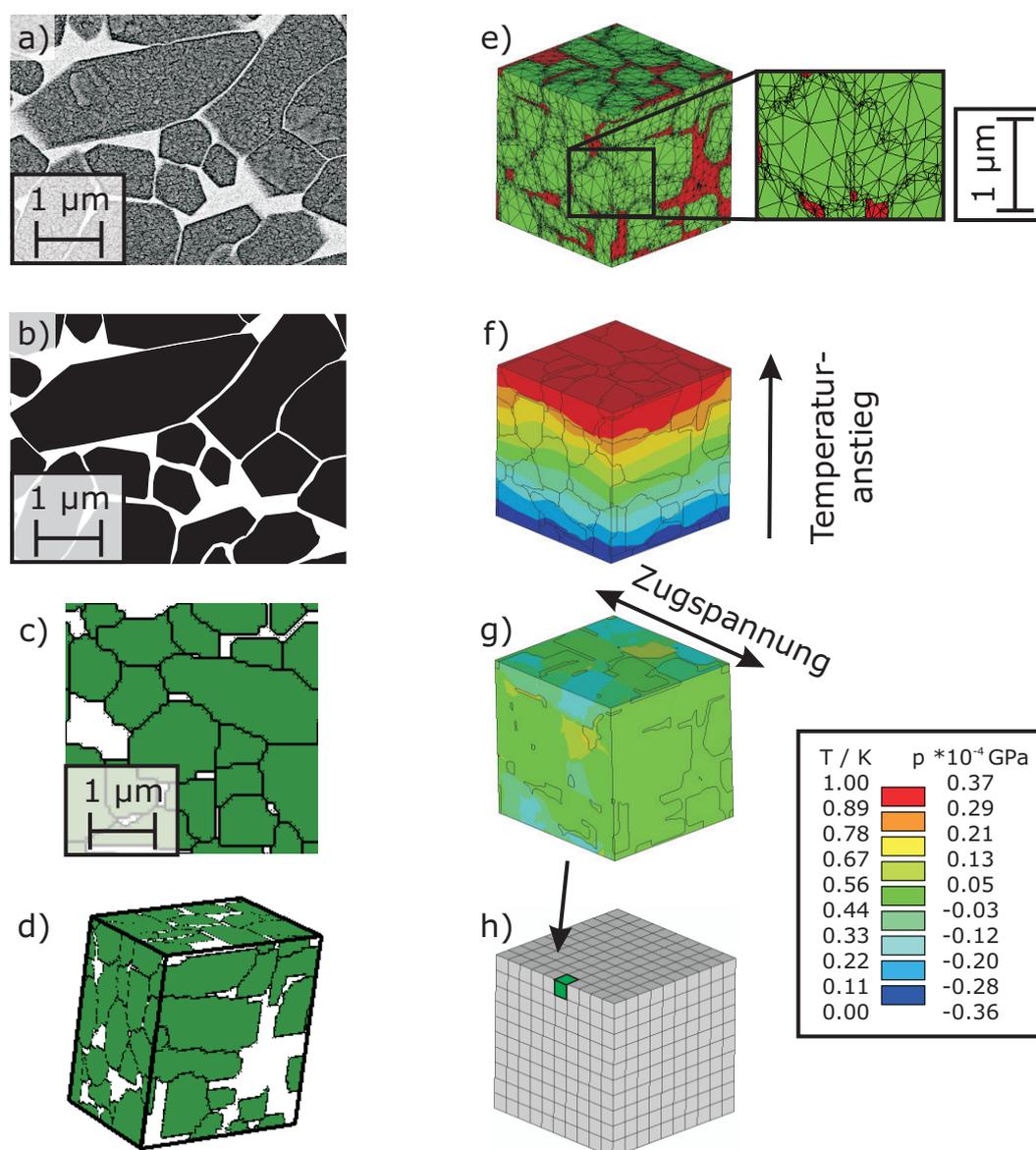


Abb. 3.10: Simulationskette einer Si_3N_4 -Keramik an einer Si_3N_4 -YA-Beispielstruktur: Von der REM-Aufnahme (a) über die Binarisierung (b) und Strukturzeugung (c+d) bis hin zur Vernetzung der Mikrostruktur (e) und der Berechnung der thermischen (f) und mechanischen (g) Eigenschaften eines RVEs und schließlich der Polykristallrechnung (h).

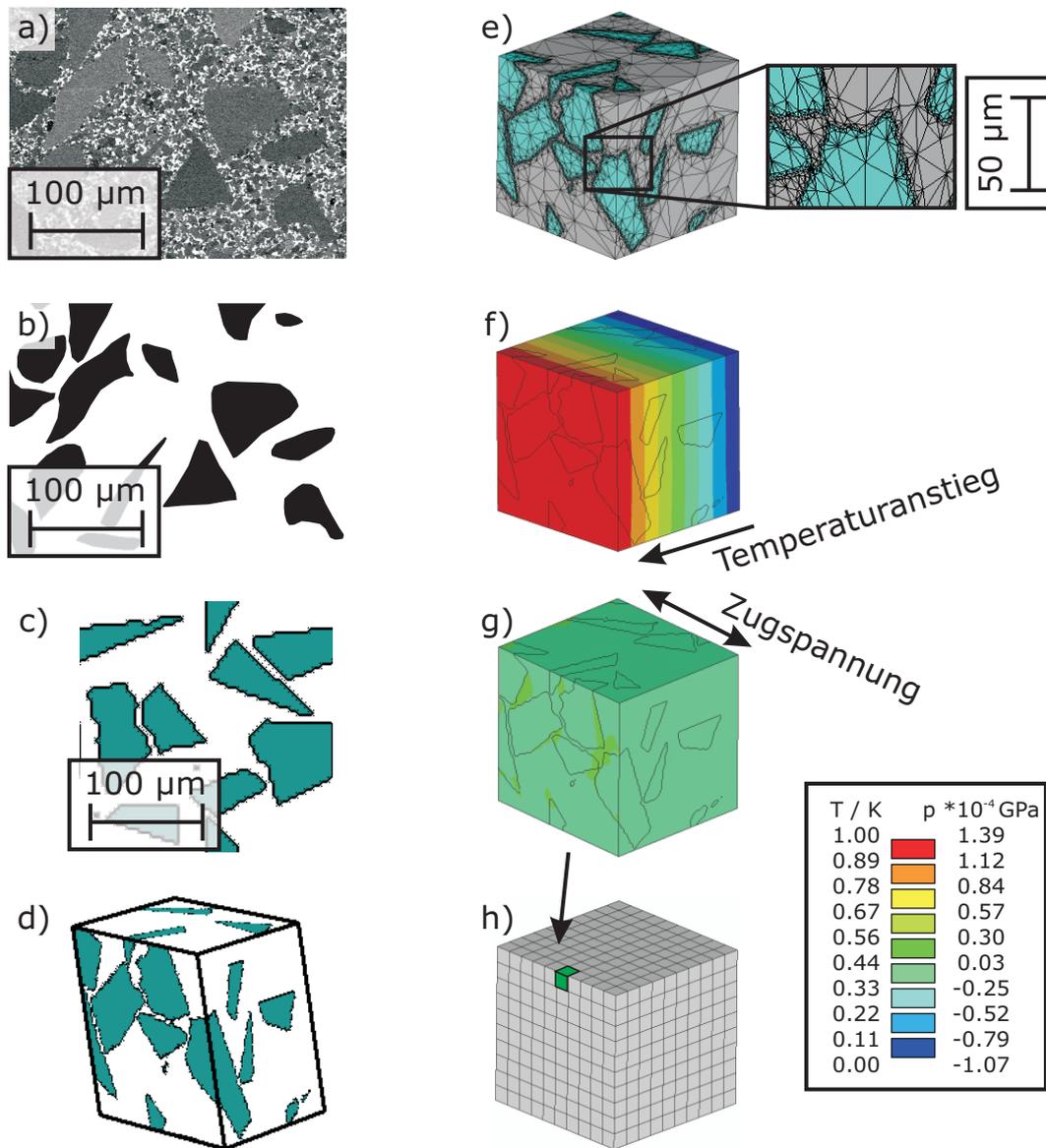


Abb. 3.11: Simulationskette einer SiC-Keramik am Beispiel der großen Korngrößenfraktion einer SiC-1-Struktur: Von der REM-Aufnahme (a) über die Binarisierung (b) und Strukturierung (c+d) bis hin zur Vernetzung der Mikrostruktur (e) und der Berechnung der thermischen (f) und mechanischen (g) Eigenschaften eines RVEs und schließlich der Polykristallrechnung (h).

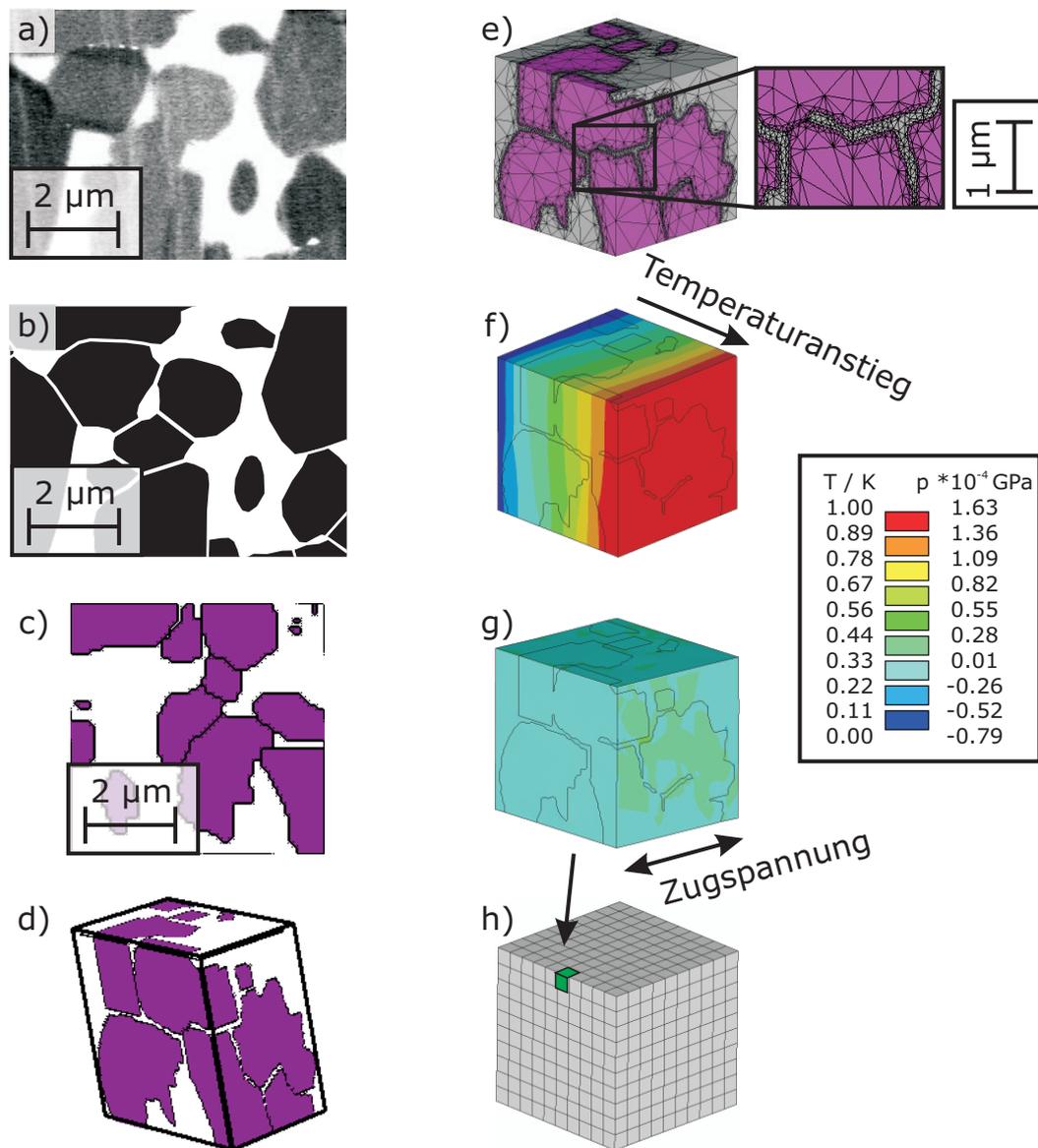


Abb. 3.12: Die Simulationskette einer SiC-Keramik am Beispiel der kleinen Korngrößenfraktion einer SiC-1-Struktur: Von der REM-Aufnahme (a) über die Binarisierung (b) und Strukturzeugung (c+d) bis hin zur Vernetzung der Mikrostruktur (e) und der Berechnung der thermischen (f) und mechanischen (g) Eigenschaften eines RVEs und schließlich der Polykristallrechnung (h).

3.3 Wahl der Simulationsparameter

Um sich in diesem Kapitel leichter zurechtzufinden, seien zunächst alle Hauptpunkte aufgelistet:

- Literaturwerte zu den Hauptphasen (AlN, Si₃N₄, SiC);
- Literaturwerte zu den Nebenphasenbestandteilen (Y₂O₃, Al₂O₃, MgO, SiO₂, Si);
- Berechnung der Nebenphaseneigenschaften in AlN und Si₃N₄;
- Tabellarische Übersicht über die ausgewählten Simulationsparameter.

Die für die Simulationen ausgewählten Parameter sind neben der tabellarischen Übersicht am Ende dieses Abschnitts an der jeweiligen Stelle im Text hervorgehoben.

3.3.1 Literaturwerte Hauptphasen

Aluminiumnitrid

Elastizitätsmodul Angaben zum Elastizitätsmodul von kristallinem AlN variieren in der Literatur zwischen 308 GPa und 350 GPa. Das untere Ende dieser Spanne ist mit 308–315 GPa bei Bruls [Bru01a] zu finden. Der Wert 320 GPa wird gleich mehrfach als theoretisch erreichbarer Wert für einen Einkristall angegeben [Boe02, Bru01b, Kim09, Med05]. Auch 343 GPa wird in der Literatur mehrfach genannt [Pam76, Jún04, Jún05]. Der Maximalwert von 350 GPa (bzw. 315–350 GPa) ist bei Salmang und Scholze [Sal07, Sch83] zu finden. Der Mittelwert über diese Literaturdaten ergibt **(330 ± 15) GPa**, welcher für die Simulationen eingesetzt wird.

Poisson-Zahl Für die Poisson-Zahl waren nur wenige Literaturdaten verfügbar. Alle finden sich in der Spanne von 0,179–0,245 wieder [Bru01a, Ger86, Yon02]. Der Maximalwert von **0,245** wird zwar in mehreren Quellen genannt, jedoch berufen sich alle Arbeitsgruppen auf Boch [Boc82]. Dieser Wert wird für die Simulationen ausgewählt.

Wärmeleitfähigkeit Literaturangaben zur Wärmeleitfähigkeit von AlN variieren über einen sehr weiten Bereich von 140–320 W/(m·K). Diese große Spanne kommt daher, dass die Reinheit des Kristalls eine sehr große Rolle spielt. De Renzo gibt mit 140 W/(m·K) die niedrigste Wärmeleitfähigkeit an [De 87]. Júnior und Salmang geben für polykristallines AlN Spannen von 170 bzw. 180–220 W/(m·K) an [Jún04, Jún05, Sal07]. Slack gibt sowohl einen experimentell erreichten Wert von 285 W/(m·K) für

einen Einkristall an, als auch nach einer Korrektur, die den Restsauerstoffgehalt berücksichtigt, den theoretisch erreichbaren Wert von $319 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Sla87]. Dieser Wert wird von Júnior für einen Einkristall bestätigt [Jún04, Jún05]. Auch eine ältere Literaturquelle von Slack sagt bereits $320 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ für einen reinen Einkristall voraus [Sla73]. Messungen von polykristallinem AlN am Fraunhofer ISC von 2006 ergaben einen Wert von $(220 \pm 9) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Kli06, mik11]. Die Simulationen werden deshalb sowohl mit **$220 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$** als auch mit **$320 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$** durchgeführt, um die gesamte Bandbreite abzudecken.

Siliciumnitrid

Wie die Literaturrecherche zeigt, hängen bei Si_3N_4 die Materialeigenschaften von verschiedenen Parametern ab: Ein wichtiger Faktor ist das Herstellungsverfahren, und es macht einen bedeutenden Unterschied, ob ein Einkristall oder ein Polykristall vorliegt. Außerdem haben die Arbeitsgruppen um Hay und Watari untersucht, inwiefern die Kristallorientierung eine Rolle spielt. Diese Gruppen haben experimentell belegt, dass bei den länglich geformten $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Körnern die Materialeigenschaften richtungsabhängig sind. Diese Richtungsabhängigkeit wurde in den Simulationen berücksichtigt, weshalb die hierfür verfügbaren Werte vorrangig verwendet werden.

Elastizitätsmodul Die Arbeitsgruppe um Hay hat die Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ gemessen und in **z-Richtung 540 GPa** bzw. in **x- und y-Richtung 280 GPa** erhalten [Hay98, Wat06]. Literaturquellen, die beim Elastizitätsmodul nicht nach Kristallorientierung unterschieden, gaben folgende Werte an: 220 GPa [Dav79, Sch83], 276 GPa [Jún05], 295 GPa [Sal07, Sch82], 260–330 GPa [Sal07], 310 GPa [Dav79], 311 GPa [Int92], 380 GPa [Pam76] und schließlich für einen Einkristall 385 GPa [Pet82]. Die meisten dieser Werte befinden sich innerhalb der Spanne, die richtungsabhängig von Hay gemessen wurde. Da keine Angaben zur Genauigkeit der Literaturwerte gemacht wurden, wird in Anlehnung an die Streuung der Literaturwerte von AlN eine Unsicherheit von 5 % angenommen. Dies entspricht einem Fehler von $\pm 27 \text{ GPa}$ in z-Richtung und $\pm 14 \text{ GPa}$ in x- und y-Richtung.

Poisson-Zahl Hay gibt die Poisson-Zahl in der **zx-Ebene** mit **0,25** und in **xy-Ebene** mit **0,35** an [Hay98], was auch für die Simulationen verwendet wird. Weitere richtungsunabhängige Literaturwerte sind 0,267 [Bru01b], 0,27 [Dav79] und 0,29 [Sal07, Sch83]. Diese bewegen sich alle innerhalb der von Hay angegebenen Spanne.

Wärmeleitfähigkeit Die Literaturquellen zur Wärmeleitfähigkeit von Si_3N_4 weisen hohe Schwankungen auf, was darauf hindeutet, dass die Beschaffenheit der Probe und die Messbedingungen Einfluss darauf haben. Einige verfügbare richtungsunabhängige Literaturwerte sind: $12 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Sch83], $15 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Int92], $15\text{--}17 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Dav79], $19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Pet82], $9\text{--}30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Jún05], $25\text{--}36 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Sal07] und schließlich sogar mehr als $100 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Bru01b]. Die Arbeitsgruppen um Hay und Watari bestimmten die Wärmeleitfähigkeit von Si_3N_4 -Kristallen richtungsabhängig zu **$180 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ in z-Richtung** und **$69 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ in x- und y-Richtung** [Hay98, Wat06], was deshalb für die Simulationen herangezogen wird. Die Unsicherheit wird wiederum mit 5 % angenommen ($\pm 9 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ bzw. $\pm 4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$).

Siliciumcarbid

Elastizitätsmodul Die Literaturwerte von Elastizitätsmoduln für SiC streuen über einen sehr großen Bereich: 400 GPa [Cha02, Int92, Sal07] machen den Anfang, dicht gefolgt von 410 GPa [Dav79] und 425 GPa [Hil93]. Dann kommen 448 GPa [Sha72] und 460 GPa [Jún04, Jún05]. 480 GPa wird ebenfalls mehrfach genannt [Sal07, Sch82, Sch83]. Weitere Werte sind 549 GPa [Pam76] und für einen Einkristall 700 GPa [Pet82]. Die Mittelung über alle Werte ergibt $(472 \pm 96) \text{ GPa}$. Bei den Simulationen wird der Wert **470 GPa** eingesetzt.

Poisson-Zahl Alle Angaben zur Poisson-Zahl bewegen sich in derselben Größenordnung: Sie reichen von $0,17$ [Sal07, Sch82] über $0,19$ [Cha02, Sha72] und $0,20$ [Sha72] bis hin zu $0,24$ [Dav79]. Der Mittelwert daraus beträgt **$(0,19 \pm 0,01)$** und wurde deshalb für die Simulationen ausgewählt.

Wärmeleitfähigkeit Auch die Wärmeleitfähigkeit von SiC ist offensichtlich sehr stark abhängig von Verunreinigungen in der Probe. In der Literatur finden sich Werte im Bereich von $43\text{--}490 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$: Angefangen bei $43\text{--}145 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Sal07] über $59 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Sch83], $84 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Dav79], $110\text{--}125 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Int92], $150 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Jún04, Jún05], $270 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Wat03] bis hin zur Wärmeleitfähigkeit für Einkristalle von $350 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Pet82] und $490 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Sla87, Wat03]. Bei Watari ist **$270 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$** als höchster experimentell erreichter Wert angegeben. Da dieser Wert etwa in der Mitte der oben aufgeführten Spanne liegt und keine weiteren Informationen zum Reinheitsgrad des in den Proben verarbeiteten Siliciumcarbids vorhanden sind, wird dieser Wert für die Simulationen herangezogen. Da die Literaturwerte eine sehr große Breite aufzeigen, wird von einem Fehler von 10 % ausgegangen. Das entspricht

einer Unsicherheit von $\pm 27 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

3.3.2 Literaturwerte Komponenten der Nebenphasen

Während der Flüssigphasensinterung bilden sich aus den zugesetzten Sinteradditiven neue Phasen. Bei vielen Keramiken sind weder die genaue Zusammensetzung der Nebenphase, noch deren Materialeigenschaften bekannt. Experimentell ist eine separate Herstellung der Nebenphase unabhängig von der Hauptphase nicht möglich, da sich die Nebenphase in der Flüssigphasensinterung aus einer Umfällung aller beteiligten Komponenten bildet. Deshalb werden die Eigenschaften der Nebenphase im Folgenden vereinfacht aus den Eigenschaften der Sinteradditive abgeschätzt.

Für die Additive, aus welchen die Nebenphase von AlN und Si_3N_4 während der Flüssigphasensinterung gebildet wird, werden als Unsicherheit die obere und untere Grenze der einzelnen Bestandteile nach der Mischungsregel herangezogen. Aus diesem Grund sind bei den folgenden Literaturdaten keine Unsicherheiten angegeben, sondern erst im nächsten Abschnitt bei der Berechnung der Nebenphasenparameter.

Yttriumoxid

Elastizitätsmodul Alle Literaturwerte zum Elastizitätsmodul von Y_2O_3 liegen in einem sehr engen Bereich von 157–180 GPa. Der niedrigste Wert wird von Manning mit 157 GPa angegeben [Man69] und fällt damit etwas aus der Reihe, die übrigen Literaturwerte liegen sehr nahe beieinander: 169–175 GPa [DB95], 171 GPa [Ond78], 171,5 GPa [Suz98], 174,4 GPa [Agu00, De 87], 175 GPa [Sal07], 176 GPa [Alb10], 177 GPa [Han00], 179,8 GPa [Yeh09] und 180 GPa [Sch83]. Der Mittelwert aus allen hier aufgeführten Literaturwerten beträgt **173 GPa** und wird in dieser Form für die weiteren Berechnungen verwendet.

Poisson-Zahl Auch die Poisson-Zahlen liegen sehr nahe beieinander: Der niedrigste Wert findet sich bei Manning und Ondracek mit 0,28 [Man69, Ond78], gefolgt von 0,299 [Yeh09] und 0,300 [Alb10, Han00]. Den höchsten Wert veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Desmason-Brut mit 0,304 und 0,305 [DB95]. Der Mittelwert von 0,295 wird für die weiteren Berechnungen zu **0,30** gerundet.

Wärmeleitfähigkeit Es sind kaum Literaturwerte verfügbar, welche die Wärmeleitfähigkeit einer Y_2O_3 -Nebenphase wiedergeben. Da die Wärmeleitfähigkeit temperaturabhängig ist, beinhaltet die Literaturrecherche zudem nur solche Quellen, die sich auf Messungen bei Raumtemperatur beziehen: 14 $\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Sch83], 14,2 $\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

[Yan07] und $15,94 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Mun11]. Daraus ergibt sich eine mittlere Wärmeleitfähigkeit von **$14,7 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$** .

Aluminiumoxid

Elastizitätsmodul Al_2O_3 ist ein recht gut erforschtes Material mit vielen verfügbaren Kennwerten. Dennoch umfassen die Literaturwerte des Elastizitätsmoduls einen Bereich von 297–490 GPa. Den niedrigsten Wert gibt Wachtman mit 297,2 GPa an [Wac09], gefolgt von 360 GPa [Tie94], 365,4–379,2 GPa [Kin60], 372,7 GPa [Hau67], 374,6 GPa [Rys60], 380 GPa [Agu00, Ric94] und 385,3–398,5 GPa [Sog66]. Jenseits von 400 GPa folgen noch 344,7–408,9 GPa [Hay13], 400 GPa [Dav79], 410 GPa [Sch82] und 435 GPa [Nov01]. Der mit 490 GPa deutlich davon abweichende Wert [De 87] wurde zur Bildung des Mittelwertes von **380 GPa** nicht herangezogen.

Poisson-Zahl Für die Poisson-Zahl liegen die angegebenen Werte näher beieinander, jedoch werden oft nur Spannen angegeben. Für den Einkristall werden teilweise richtungsabhängige Werte genannt. Die einzelnen Werte sind 0,223–0,233 [Sog66], 0,23 [Sal07, Wac09], 0,21–0,27 [Hay13] und 0,27–0,30 [Nov01]. Hier wird der Mittelwert von **0,24** verwendet.

Wärmeleitfähigkeit Die Wärmeleitfähigkeit hängt wiederum stark ab von der Beschaffenheit der Probe. Deshalb werden aus der sehr großen Spanne an verfügbaren Literaturwerten einige Werte ausgewählt und aus dieser Auswahl der Mittelwert gebildet. Die hierfür herangezogenen Werte sind $25 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Sch83], $27,1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [De 87], $30,16 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Hau67] und $30,2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Rys60]. Nicht in den Mittelwert eingeflossen sind $8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Dav79], $43,1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Hay13] und $100\text{--}400 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Nov01]. Der Wert, der für die weiteren Berechnungen verwendet wird, ist **$28,5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$** .

Magnesiumoxid

Elastizitätsmodul Die Literaturwerte für den Elastizitätsmodul von MgO zeigen, dass dieser stark von der Dichte der Proben abhängt. Proben mit einer Porosität im Bereich von 5–11 % haben einen deutlich reduzierten Elastizitätsmodul von 205–210 GPa [Hau67, Kin60, Ric94]. Auch im *Handbook of Chemistry and Physics* ist eine große Spanne zu finden, die von 210 bis 250 GPa reicht [Hay13]. Diese Literaturwerte werden deshalb zur Berechnung des Mittelwertes nicht herangezogen.

Werte für dicht gesintertes MgO bewegen sich im Bereich von 270–310 GPa: Yeheskel gibt einen experimentellen Wert von 270 GPa sowie einen theoretischen Wert von

307,5 GPa an [Yeh05]. Weitere Werte sind 305 GPa [Chu63, Dav79], 306,0 GPa [Hau67], 308,7 GPa bzw. 309,7 GPa für zwei verschiedene Proben bei Soga [Sog66] und 310 GPa [Sch82]. Daraus ergibt sich ein Mittelwert von **303 GPa**.

Poisson-Zahl Fast alle Poisson-Zahlen liegen im schmalen Bereich von 0,163–0,186 sehr nahe beieinander. Die einzelnen Werte aus der Literatur sind 0,163 [Hay13], 0,17 [Sch82], 0,178 [Yeh05], 0,179–0,183 [Isa89], 0,18 [Dav79] und 0,186 [Sog66]. Lediglich Ondracek gibt mit 0,21 einen höheren Wert an [Ond78]. Der Mittelwert beträgt sowohl mit als auch ohne den nach oben abweichenden Wert von Ondracek **0,18**.

Wärmeleitfähigkeit Die Wärmeleitfähigkeit von MgO ist in den verschiedenen Quellen jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben (0 °C, Raumtemperatur oder 100 °C). Für diese Temperaturspanne ist eine klare Abhängigkeit zwischen Temperatur und Wärmeleitfähigkeit erkennbar: Mit steigender Temperatur nimmt die Wärmeleitfähigkeit schon in diesem kleinen Temperaturbereich signifikant ab. Deshalb werden zur Berechnung des Mittelwertes nur Werte bei 0 °C und Raumtemperatur herangezogen und die Werte bei 100 °C vernachlässigt. Für 0 °C beträgt die Wärmeleitfähigkeit 41,8 W/(m · K) [Rys60], bei Raumtemperatur 41,0 W/(m · K) [Yuk78] bzw. 40,546 W/(m · K) [Hay13]. Daraus ergibt sich der Mittelwert von **41,1 W/(m · K)**.

Bei einer Temperatur von 100 °C sind Wärmeleitfähigkeiten von 37,62 W/(m · K) [Kin60] über 35,96 W/(m · K) [Hau67] und 35 W/(m · K) [Sch83] bis 27,17 W/(m · K) [Rys60] zu finden.

Siliciumdioxid

Um die passenden Simulationsparameter für SiO₂ auszuwählen, muss man zwischen den vielfältigen Modifikationen, in denen SiO₂ vorliegen kann, unterscheiden und daraus die passende Modifikation auswählen. In der Nebenphase der verwendeten Keramiken liegt SiO₂ als amorphes Quarzglas vor.

Elastizitätsmodul Die Literaturwerte für den Elastizitätsmodul von Quarzglas zeigen eine sehr geringe Streuung von 69–74 GPa. Den niedrigsten Wert findet man bei Richerson mit 69 GPa [Ric94], dicht gefolgt von 70 GPa [Fan99]. Nahe beieinander liegen 72,3 GPa [Mah07], 72,4 GPa [Kin60] und 73 GPa [Suz98]. Im *Handbook of Chemistry and Physics* wird die Spanne 72,76–74,15 angegeben [Hay13]. Hieraus ergibt sich ein Mittelwert von **72 GPa**.

Poisson-Zahl Die Poisson-Zahl für amorphes SiO_2 liegt im Bereich 0,14–0,18. Die einzelnen Werte sind 0,14 [Sal07], 0,15 [Fan99], 0,17 [Mah07] und 0,166–0,177 [Hay13]. Für die Berechnung der Nebenphasen mit Beteiligung von SiO_2 wird der Mittelwert von **0,16** verwendet.

Wärmeleitfähigkeit Die Wärmeleitfähigkeit von amorphem SiO_2 liegt entsprechend der Literaturquellen im Bereich von 1,3–2,1 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ und ist damit deutlich geringer als bei den übrigen Sinteradditiven. Die Werte hängen wiederum von der Probenqualität ab. Die Arbeitsgruppe um Hu erreichte experimentell lediglich 1,26 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [Hu00], im *Handbook of Chemistry and Physics* wird für Quarzglas bei Raumtemperatur 1,375 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ angegeben [Hay13]. Der Wert 1,4 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ findet sich an mehreren Literaturstellen [Coq11, Kad94, Mil13]. Die Arbeitsgruppe um Coquil sagt durch molekulardynamische Berechnungen einen maximal erreichbaren Wert von 2,1 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ für dichtes amorphes Quarzglas voraus [Coq11]. Für die Simulationen wurde der Mittelwert hieraus verwendet: **1,5 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$** .

Silicium

Silicium kann als Einkristall oder in amorpher Form vorliegen. Beim Einkristall spielt die Kristallorientierung eine wichtige Rolle für die Festlegung der Materialeigenschaften. In einigen Literaturquellen sind die Materialeigenschaften deshalb in Abhängigkeit von der Kristallorientierung angegeben, oft sind jedoch keine näheren Angaben darüber verfügbar, wie die Eigenschaften bestimmt wurden. Bei amorphem Silicium geht man davon aus, dass die Eigenschaften isotrop sind und dass keine Vorzugsrichtung vorliegt.

Beide vorliegenden SiC-Proben wurden mit flüssigem Silicium infiltriert, um dichte Proben zu bekommen. Die Hohlräume zwischen den SiC-Körnern wurden vollständig mit Silicium ausgefüllt. EDX-Aufnahmen der infiltrierten Proben zeigen in der Nebenphase Spuren von FeSi_2 [mik11]. Dies deutet darauf hin, dass das Silicium-Pulver, welches für die Infiltration der SiC-Proben verwendet wurde, Spuren von Eisen (Fe) enthält.

Besonders die Wärmeleitfähigkeit von Silicium ist stark von der Art und Konzentration der Verunreinigungen abhängig. Um dies zu berücksichtigen, wurden aktuell die Wärmeleitfähigkeit und der Elastizitätsmodul des verwendeten Siliciums am Fraunhofer ISC gemessen und diese Werte für die Simulationen verwendet. Für diese Messungen wurde Silicium aus der gleichen Charge verwendet, aus der auch das Silicium zum Infiltrieren der Proben entnommen wurde.

Elastizitätsmodul Die Literaturdaten für den Elastizitätsmodul von Silicium bewegen sich im Bereich 88–190 GPa. Der niedrigste Wert ist mit 88 GPa bei Pampuch [Pam76] zu finden, auch Gan weicht mit 127 GPa deutlich nach unten ab [Gan96]. Je nach Krsitallrichtung gibt Hopcroft Werte von 130–169 GPa [Hop10] an. Ferner finden sich in der Literatur die Werte 160 GPa [Hes96], 161 GPa [Guc88], 165 GPa [Dol96] und 169 GPa [Sha97], die alle sehr nahe beieinanderliegen. Weitere Werte sind 178 GPa [Int92] und 190 GPa [Pet82]. Der aktuell am Fraunhofer ISC gemessene Wert von **(164 ± 2) GPa** fügt sich gut in diese Liste der Literaturwerte ein und wird deshalb unverändert für die Simulationen verwendet.

Poisson-Zahl Wenig anfangen kann man mit der Spanne von 0,048–0,403, die Wortman als Poisson-Zahl für Silicium angibt [Wor65], obwohl sie sicher den passenden Wert enthält. Deutlich exakter sind hingegen die Angaben von Hop, die aufgeschlüsselt nach Kristallrichtungen 0,064/0,28/0,36 und für orthotropes Silicium 0,28 angeben [Hop10]. In der Literatur finden sich zudem Angaben, die deutlich näher zusammenliegen: 0,22 [Dol96, Sha97], 0,226 [Guc88], 0,27 [Hes96] und 0,278 [Gan96]. Aus diesen unterschiedlichen Angaben wurde für die Simulationen die Poisson-Zahl **0,22** ausgewählt. Als Unsicherheit wird die Standardabweichung über die letzten vier genannten Literaturwerte in Höhe von $\pm 0,03$ angenommen.

Wärmeleitfähigkeit Wie bereits erwähnt, hängt die Wärmeleitfähigkeit von Silicium stark von den Verunreinigungen ab, die bei Silicium herstellungsbedingt immer in gewissem Maße enthalten sind. Lediglich hochreine Silicium-Wafer können als frei von Verunreinigungen angenommen werden. Für Silicium-Einkristalle finden sich die höchsten Wärmeleitfähigkeiten mit 156 W/(m · K) [Gla63, Int92, Sla87] und 157 W/(m · K) [Pet82]. Weitere Arbeitsgruppen veröffentlichten ähnlich hohe Werte mit 148 W/(m · K) [Hay13], 145 W/(m · K) [May67] und 142,2 [Sha63]. Eine Arbeitsgruppe beschäftigte sich explizit mit unreinem Silicium und fand als Wärmeleitfähigkeit 84 W/(m · K) [Koe11, Gla63]. Dass letzterer Wert realistisch ist, zeigen die aktuellen Messungen am Fraunhofer ISC, bei denen für das vorliegende Silicium eine Wärmeleitfähigkeit von **(75 ± 10) W/(m · K)** ermittelt wurde. Dieser gemessene Wert bildet die Basis für die Simulationen.

3.3.3 Abgeschätzte Eigenschaften der Nebenphasen

Nebenphasen von Aluminiumnitrid

Bei AlN ist bekannt, dass sich die Nebenphasen aus festen Mischphasen der Additive Y_2O_3 und Al_2O_3 zusammensetzt. Für einige Mischphasen, die sich bilden können, existieren geläufige Abkürzungen, wobei $Y=Y_2O_3$ und $A=Al_2O_3$: $YAM=Y_2A$, $YAP=YA$ und $YAG=Y_3A_5$.

Die Nebenphase der Probe AlN-TP setzt sich nach der Sinterung im Verhältnis 7,0:3,0 aus YAM und YAP zusammen, während die der Probe AlN-FG im Verhältnis 2,1:9,5 aus YAG und YAP besteht. Zur Bedeutung der Probenamen: siehe Kapitel 3.1.1.

Zunächst werden die Eigenschaften von YAM , YAP und YAG nach den Gleichungen 2.14 und 2.15 abgeschätzt und anschließend daraus nach dem gleichen Prinzip die Eigenschaften der Nebenphasen. Für **AlN-TP** ergibt sich für die untere bzw. obere Grenze ein E-Modul von **220 bzw. 250 GPa** mit einer Unsicherheit von ± 20 GPa; für **AlN-FG** ergibt sich **240 bzw. 280 GPa** mit einer Unsicherheit von ± 30 GPa. Die Poisson-Zahl liegt nach der oberen und unteren Grenze bei beiden Proben sehr nahe beieinander und wird deshalb mit einer Unsicherheit von $\pm 0,1$ festgelegt. Sie beträgt **(0,28 \pm 0,1) für AlN-TP** und **(0,27 \pm 0,1) für AlN-FG**. Die Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase beträgt nach der unteren und oberen Grenze **18 bzw. (20 \pm 1) W/(m \cdot K) für AlN-TP** und **20 bzw. (22 \pm 1) W/(m \cdot K) für AlN-FG**.

Zusätzlich liegen für die drei Verbindungen YAG , YAP und YAM Wärmeleitfähigkeitsmessungen vor, die 2006 am Fraunhofer ISC durchgeführt wurden. Diese sind $(10,2 \pm 0,4)$ W/(m \cdot K) für die Zusammensetzung von YAG , $(10,7 \pm 0,4)$ W/(m \cdot K) für YAP und $(3,3 \pm 0,1)$ W/(m \cdot K) für YAM [Kli06, mik11]. Auch hieraus werden die Eigenschaften der Nebenphasen ermittelt und betragen **(4,9 \pm 0,2) W/(m \cdot K) für AlN-TP** bzw. **(10,6 \pm 0,6) W/(m \cdot K) für AlN-FG**.

Bei beiden Proben liegen die Wärmeleitfähigkeiten der Mischphasen deutlich unter den aus Literaturwerten abgeschätzten Werten. Da diese beiden Methoden nicht miteinander vergleichbar sind, wurden Simulationen nach beiden Verfahren durchgeführt. Die aus der Literatur und den Experimenten ausgewählten Simulationsparameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Nebenphasen von Siliciumnitrid

Die Nebenphase der Probe Si_3N_4 -YA enthält Y_2O_3 und Al_2O_3 , die Nebenphase der Probe Si_3N_4 -YSM Y_2O_3 , SiO_2 und MgO . Die Eigenschaften der Nebenphasen werden

entsprechend der Zusammensetzung der Grünproben nach den Gleichungen 2.14 und 2.15 abgeschätzt und sind wiederum in Tabelle 3.3 aufgeführt. Nähere Angaben über die Zusammensetzung der Nebenphase finden sich in [mik11].

Nach der Mischungsregel ergibt sich für **Si₃N₄-YA** für den E-Modul **240 bzw. 280 GPa** mit einer Unsicherheit von ± 30 GPa. Die Poisson-Zahl beträgt **(0,27 \pm 0,01)** und die Wärmeleitfähigkeit ist **19 bzw. 22 W/(m · K)** mit einer Unsicherheit von ± 2 W/(m · K).

Bei der Probe **Si₃N₄-YSM** errechnet sich der E-Modul nach der unteren bzw. oberen Grenze zu **100 bzw. 180 GPa** mit einer Unsicherheit von ± 60 GPa, die Poisson-Zahl zu **(0,21 \pm 0,01)** und die Wärmeleitfähigkeit ist 2,7 bzw. 19 W/(m · K). Die große Spanne kommt hier vom SiO₂, das ein deutlich geringeres Wärmeleitvermögen hat als die übrigen beiden Sinteradditive. Unter Berücksichtigung beider Grenzen ergibt sich eine Unsicherheit von ± 12 W/(m · K); wenn man davon ausgeht, dass die obere Grenze die realistischeren Eigenschaften ergibt, wird die Annahme getroffen, dass die Unsicherheit im gleichen Bereich liegt wie bei der Probe Si₃N₄-YA, und es ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von **(19 \pm 2) W/(m · K)**.

3.3.4 Auswahl der Simulationsparameter

Aus den vorangehend zusammengetragenen Literaturwerten werden jeweils Mittelwerte gebildet und daraus die Eingangsparameter für alle Simulationen ausgewählt. Wenn für die Nebenphasen keine Literaturwerte verfügbar sind, werden aus den einzelnen Bestandteilen die obere und untere Grenze ermittelt. Die Simulationen werden für beide Extremfälle durchgeführt, anschließend wird daraus der Mittelwert berechnet. Hieraus ergeben sich die in Tabelle 3.3 zusammengestellten Eingangsparameter für die Simulationen.

3.4 Parametervariationen

Um die Auswirkung von veränderten Materialeigenschaften auf die makroskopischen Eigenschaften einer Keramik zu untersuchen, wurden die Materialparameter der jeweils beteiligten Phasen einer Keramik in den Simulationen variiert. Hierfür blieben jeweils die Eigenschaften einer Phase konstant, während bei der anderen Phase die Wärmeleitfähigkeit, der E-Modul oder die Poisson-Zahl variiert wurde. Die Spanne der für die Simulationen verwendeten Materialeigenschaften wurde deutlich größer gewählt als in der Natur denkbar, da eine größere Spanne die vorhandenen Trends deutlicher aufzeigt.

Tab. 3.3: Eingangparameter für die Simulationen der makroskopischen Eigenschaften nach Abschnitt 2.5 (^a obere / untere Grenze nach der Mischungsregel; ^b aus experimentellen Messungen (ggf. nach der Mischungsregel) bestimmt; ^c z-Richtung / x- und y-Richtung).

Probe	Hauptphase			Nebenphase		
	E-Modul [GPa]	Poisson	WLF [W/(m · K)]	E-Modul [GPa]	Poisson	WLF [W/(m · K)]
AlN-TP	330	0,245	220 ^b /320	250/220 ^a	0,28	20/18 ^a ; 4.9 ^b
AlN-FG				280/240 ^a		0,27
Si ₃ N ₄ -YA	540/280 ^c	0,25/0,35 ^c	180/69 ^c	280/240 ^a	0,27	22/19 ^a
Si ₃ N ₄ -YSM				180/100 ^a		0,21
SiC	470	0,19	270	164 ^b	0,22	75 ^b

Zusätzlich wurden am Beispiel jeweils eines AlN- und eines Si₃N₄-Gefüges verschiedene Strukturparameter verändert, um deren Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramik zu untersuchen. Hier wurde je nach Keramiktyp die mittlere Sehnenlänge (Korngröße), die Volumenverteilung zwischen den Phasen, die Kornform oder die Form und Anordnung der Nebenphase beeinflusst.

3.4.1 AlN-Keramiken

Um den Einfluss der Wärmeleitfähigkeit von Haupt- und Nebenphase auf die Wärmeleitfähigkeit von AlN-Keramiken zu untersuchen, wurde bei den AlN-Keramiken am Beispiel einer AlN-TP-Mikrostruktur sowohl die Wärmeleitfähigkeit der Haupt- als auch der Nebenphase variiert. Parameter wurden jeweils nur für eine der zwei Phasen verändert, während die der anderen konstant blieben. Für zwei verschiedene Hauptphasenwärmeleitfähigkeiten wurden Simulationsreihen zur Wärmeleitfähigkeit der Keramik in Abhängigkeit von der Nebenphasenwärmeleitung durchgeführt. Simulationen der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von den Hauptphaseneigenschaften wurden in drei Simulationsreihen für unterschiedliche Nebenphasenwärmeleitfähigkeiten durchgeführt.

Während die Wahl der unterschiedlichen Simulationsparameter der Hauptphase dazu dienen, die Literaturwerte besser einordnen zu können, ist die Wahl verschiedener Simulationsparameter für die Nebenphase von großem Interesse, da diese Parameter in realen Gefügen durch die Zusammensetzung der Sinteradditive verhältnismäßig einfach beeinflusst werden können. Diese Vorgehensweise erlaubt zudem einen kritischen Blick

auf das breite Spektrum an verfügbaren Literaturwerten.

Der E-Modul und die Poisson-Zahl beider Phasen wurden in gleicher Weise verändert wie die Wärmeleitfähigkeit. Bei der Variation des E-Moduls einer Phase blieben die Poisson-Zahlen beider Phasen konstant und umgekehrt. Für die E-Moduln wurde eine weitere Variation durchgeführt: Die E-Moduln der Haupt- und Nebenphase wurden prozentual geändert. Als 100 % wurden die jeweils ausgewählten Literaturwerte angenommen (siehe Tabelle 3.3). Davon ausgehend wurden beide E-Moduln prozentual in gleichem Maße schrittweise von 50 % bis 120 % geändert.

An einem AlN-TP-Gefüge wurde exemplarisch der Einfluss von Form und Volumenanteil der Nebenphase untersucht. Hierfür wurden in eine exemplarisch ausgewählte Mikrostruktur unterschiedliche Mengen der Nebenphase eingefügt. Des Weiteren wurde untersucht, ob es einen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramik hat, wo sich die Nebenphase sammelt (an Ecken, Kanten oder Korngrenzflächen) und ob sie eher rundlich an einer Stelle agglomeriert oder dazu tendiert, die Oberfläche der angrenzenden Körner zu benetzen.

3.4.2 Si_3N_4 -Keramiken

Variationen der Materialeigenschaften wurden exemplarisch an einer Mikrostruktur zu Si_3N_4 -YA durchgeführt. Um die Besonderheit von Si_3N_4 -Keramiken aufzugreifen, wurde bei der Variation der thermischen und mechanischen Eigenschaften den richtungsabhängigen Materialeigenschaften Rechnung getragen: Die Eigenschaften der Hauptphase (Wärmeleitfähigkeit, E-Modul und Poisson-Zahl) wurden prozentual in xy- und z-Richtung verändert. Die Literaturwerte aus Tabelle 3.3 wurden als Basis genommen und als 100 % definiert. Die Wärmeleitfähigkeit wurde über einen Bereich von 10-150 % variiert, E-Modul und Poisson-Zahl von 20–150 %. Außerdem wurden alle drei untersuchten Eigenschaften der Nebenphase bei konstanter Hauptphase variiert.

Unter der Annahme, dass Si_3N_4 -Körner isotrope Eigenschaften besitzen könnten, wurden in weiteren Simulationsreihen Wärmeleitfähigkeit, E-Modul und Poisson-Zahl der Hauptphase für alle Raumrichtungen gleichgesetzt und jeweils bei konstanter Nebenphase über einem breiten Bereich variiert.

Der Einfluss von Strukturparametern wurde am Beispiel beider Si_3N_4 Proben untersucht. In Anlehnung an die Probe Si_3N_4 -YA wurden insgesamt 24 verschiedene Gefüge erzeugt und in Anlehnung an Si_3N_4 -YSM weitere 13 voneinander unabhängige Gefüge. Alle Mikrostrukturen unterschieden sich bewusst in der mittleren Sehnenlänge, den Volumenanteilen oder der Kornform deutlich voneinander. Zur Variation der Volumina wurden die Gefüge von Si_3N_4 -YA herangezogen, für die Korngröße und -form die

Gefüge des Si_3N_4 -YSM. Die jeweils anderen Parameter orientierten sich nahe an den Ergebnissen der Bildanalyse. Um qualitativ nahe an den realen Mikrostrukturen zu bleiben, wurden die charakteristischen Parameter jeweils nur leicht um den entsprechenden Wert variiert, der aus der Bildanalyse der Proben gewonnen wurde.

3.4.3 SiC-Keramiken

Die Simulation von SiC-Keramiken mit bimodaler Korngrößenverteilung ist aufgrund der zweistufigen Simulation deutlich aufwändiger als die der anderen Keramiktypen, da zunächst die Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, E-Modul und Poisson-Zahl) eines Gefüges der kleinen Korngrößenfraktion berechnet werden und erst mit diesem Zwischenergebnis die makroskopischen Eigenschaften der vollständigen Keramik ermittelt werden können. Deshalb wurde hier jeweils eine Mikrostruktur der kleinen und eine der großen Korngrößenfraktion ausgewählt, an welchen alle Berechnungen durchgeführt wurden.

Als „Hauptphase“ ist bei allen Simulationen zum SiC jeweils das reine SiC-Korn zu betrachten, dessen Eigenschaften unabhängig von der Korngröße sind (große oder kleine Korngrößenfraktion) und als „Nebenphase“ wird das reine Silicium bezeichnet. Das jeweilige Simulationsergebnis der kleinen Korngrößenfraktion dient als Zwischenergebnis bei der Berechnung der Eigenschaften der Gesamtstruktur und wird als Eigenschaft der als homogen angenommenen Zweitphase bei den Mikrostruktursimulationen der großen Korngrößenfraktion eingesetzt.

Variiert wurden jeweils Wärmeleitfähigkeit, E-Modul und Poisson-Zahl der Haupt- oder Nebenphase, während die Eigenschaften der jeweils andere Phase konstant blieben. Zur Berechnung der Keramikeigenschaften wurde das jeweils passende Zwischenergebnis des entsprechenden Variationsschrittes verwendet.

3.5 Konvergenzverhalten

Bei Simulationen ist stets der Aufwand im Verhältnis zum Nutzen zu betrachten. Numerische Berechnungen können auf Kosten der Rechenzeit so lange verfeinert werden, bis man an die Grenzen der Rechenkapazität gelangt. Die benötigte Rechenzeit nimmt jedoch im Vergleich zur Verbesserung des Ergebnisses überproportional stark zu.

Um ein angemessenes Verhältnis von Aufwand und Nutzen zu finden, wurde zu den verschiedenen Simulationsschritten ein Mittelweg gesucht. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für jeden einzelnen Simulationsschritt die Genauigkeit bzw. Auflösung festgelegt. Die Ergebnisse daraus werden im Folgenden dargestellt.

Da es in diesem Abschnitt lediglich um den Rechenaufwand in Bezug zur Ergebnisqualität geht, wurden alle Simulationen an einer Struktur mit jeweils identischen Simulationsparametern durchgeführt. Teilweise wurden gemittelte Werte aus den oberen und unteren Grenzen nach Tabelle 3.3 verwendet; teilweise wurde direkt die obere oder untere Grenze eingesetzt. Welche Werte jeweils ausgewählt wurden, spielt an dieser Stelle keine Rolle, weshalb hier auf langwierige Ausführungen verzichtet wird.

3.5.1 Strukturerzeugung

Die erreichbare Qualität eines Modells in der voxelbasierten Strukturerzeugung mit „GeoVal“ hängt von der gewählten Auflösung des RVEs ab. Die Auflösung eines RVEs wird von der Anzahl der Voxel n auf einer Kantenlänge $L(RVE)$ des RVEs und der Kantenlänge $l(Voxel)$ eines Voxels festgelegt. Die Kantenlänge des RVEs berechnet sich dementsprechend:

$$L(RVE) = n \cdot l(Voxel) . \quad (3.2)$$

Je feiner die Voxel-Struktur gewählt wird, desto detaillierter kann die Mikrostruktur eines realen Gefüges abgebildet werden. Bei der Wahl einer geeigneten Auflösung ist jedoch zu beachten, dass Details der Mikrostruktur (z. B. nachträglich eingefügte Nebenphase) minimal die Größe von ganzen Voxeln einnehmen können. Bei zu grob gewählter Auflösung ist es deshalb nicht möglich, geringe Mengen der Nebenphase einzufügen. Abbildung 3.13 zeigt ein und dieselbe modellierte AlN-Mikrostruktur in unterschiedlichen Auflösungen. Da die Auflösung nur in dem Stadium geändert werden kann, in dem die Körner als Objekte im RVE vorliegen, wurde eine AlN-TP-Struktur vor dem Einfügen der Nebenphase gewählt.

Obwohl die Struktur mit zunehmender Auflösung mehr Details abbilden kann, muss bei der Wahl der RVE-Auflösung berücksichtigt werden, dass mit der Anzahl der Voxel auf der Kantenlänge die Gesamtzahl der Voxel im RVE im Kubik zunimmt und direkt proportional dazu der Rechenaufwand steigt.

Ab einer Kantenlänge von 64 Voxeln zeigt die Mikrostrukturanalyse der Gefüge eine Reproduzierbarkeit der Parameter (mittlere Sehnenlänge, Volumina) innerhalb von 2 %, während vorher noch größere Abweichungen zu beobachten sind. In Abbildung 3.13 sind ab einer RVE-Größe von 64^3 Voxeln die meisten Details sehr gut zu erkennen, und ein Einfügen der Nebenphase im Bereich von 5 Vol.-% ist gut möglich. Ab 128^3 Voxeln steigt die Rechenzeit für jeden einzelnen Schritt, der zur Erzeugung eines Gefüges erforderlich ist, deutlich an. Daher wurde für die meisten Strukturmodellierungen eine RVE-Größe von 64^3 Voxeln gewählt, welche ein gutes Gleichgewicht

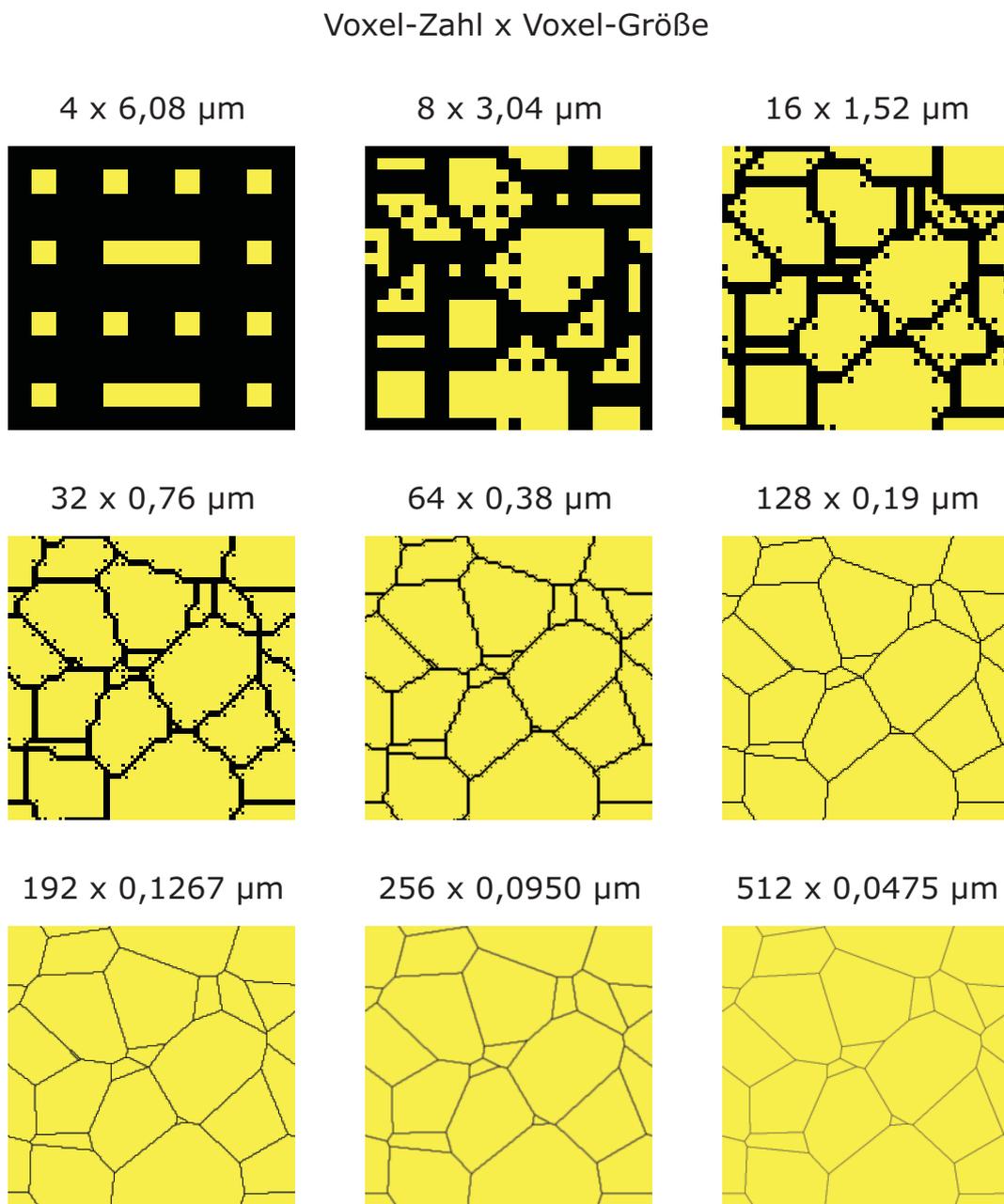


Abb. 3.13: Jeweils identische Mikrostruktur von AlN-TP (hier ohne Nebenphase) mit unterschiedlicher Auflösung des RVEs: Bei konstanter RVE-Kantenlänge von $24,32 \mu\text{m}$ wurde lediglich die Auflösung „Voxel-Zahl x Voxel-Größe“ geändert.

von Strukturqualität und Rechenaufwand darstellt.

3.5.2 Strukturvernetzung

Das Oberflächennetz eines Gefüges, das mit einer RVE-Größe von 64^3 Voxeln erzeugt wurde, wird nach der Glättung typischerweise von über 300.000 Knotenpunkten beschrieben. Mit jedem Vereinfachungsschritt wird die Anzahl der Knotenpunkte reduziert. Um sicherzustellen, dass durch die Vereinfachungen weder die Mikrostruktur noch das Simulationsergebnis verfälscht werden, wurden am Beispiel einer AlN-TP-Mikrostruktur Berechnungen mit unterschiedlicher Netzfeinheit durchgeführt. Abbildung 3.14 zeigt die Mikrostruktur zu den durchgeführten Vereinfachungsschritten.

Zur Quantifizierung der Strukturqualität wurden die Wärmeleitfähigkeit, der E-Modul und die Poisson-Zahl berechnet. Um ein Gleichgewicht zwischen Aufwand und Nutzen zu finden, wurde jeweils die Zeit gestoppt, die zum Berechnen der makroskopischen Eigenschaften nötig war. Es ist jedoch zu beachten, dass dieses Maß von der Rechnerarchitektur abhängt und deshalb nicht als Absolutwert betrachtet werden darf.

Abbildung 3.15 zeigt die Eigenschaften der Mikrostruktur sowie die benötigte Rechenzeit für fünf verschiedene Vereinfachungsschritte bei einer ansonsten identischen Mikrostruktur. Direkt nach der Glättung lassen sich bei fast 315.000 Knotenpunkten die makroskopischen Eigenschaften nicht bestimmen, da es aufgrund der Datenmenge zu Programm- und Speicherfehlern kommt. Die Graphik enthält somit nur Datenpunkte der Strukturen, an denen mindestens eine Vereinfachung durchgeführt wurde. Die einzelnen Strukturen bauen insofern aufeinander auf, als von Datenpunkt zu Datenpunkt jeweils eine weitere Vereinfachung angewendet wurde, statt jeweils von der Ausgangsstruktur neu zu beginnen.

Bei der geringen Anzahl an Datenpunkten ist es nicht möglich, die Abhängigkeit zwischen der Anzahl der Knotenpunkte und der Rechenzeit in einer Formel zu erfassen. Es ist jedoch zu beobachten, dass mit größerer Netzfeinheit ein starker Anstieg der Rechenzeit zu verzeichnen ist. Auf das Ergebnis der simulierten Eigenschaften hat dies allerdings nur einen geringen Einfluss: Bei der Wärmeleitfähigkeit ist der Unterschied zwischen dem ersten Vereinfachungsschritt (knapp 100.000 Knotenpunkte) und der fünften Vereinfachung (ca. 15.000 Knoten) am größten und nimmt in diesem Bereich um etwa 1% ab. Beim E-Modul und der Poisson-Zahl beträgt diese Abnahme jeweils weniger als 0,03% und wird deshalb als vernachlässigbar angesehen.

Die Netzfeinheit spielt im relevanten Bereich also nur eine untergeordnete Rolle. Unsicherheiten, welche durch die Netzvereinfachung entstehen, werden deshalb im Folgenden vernachlässigt.

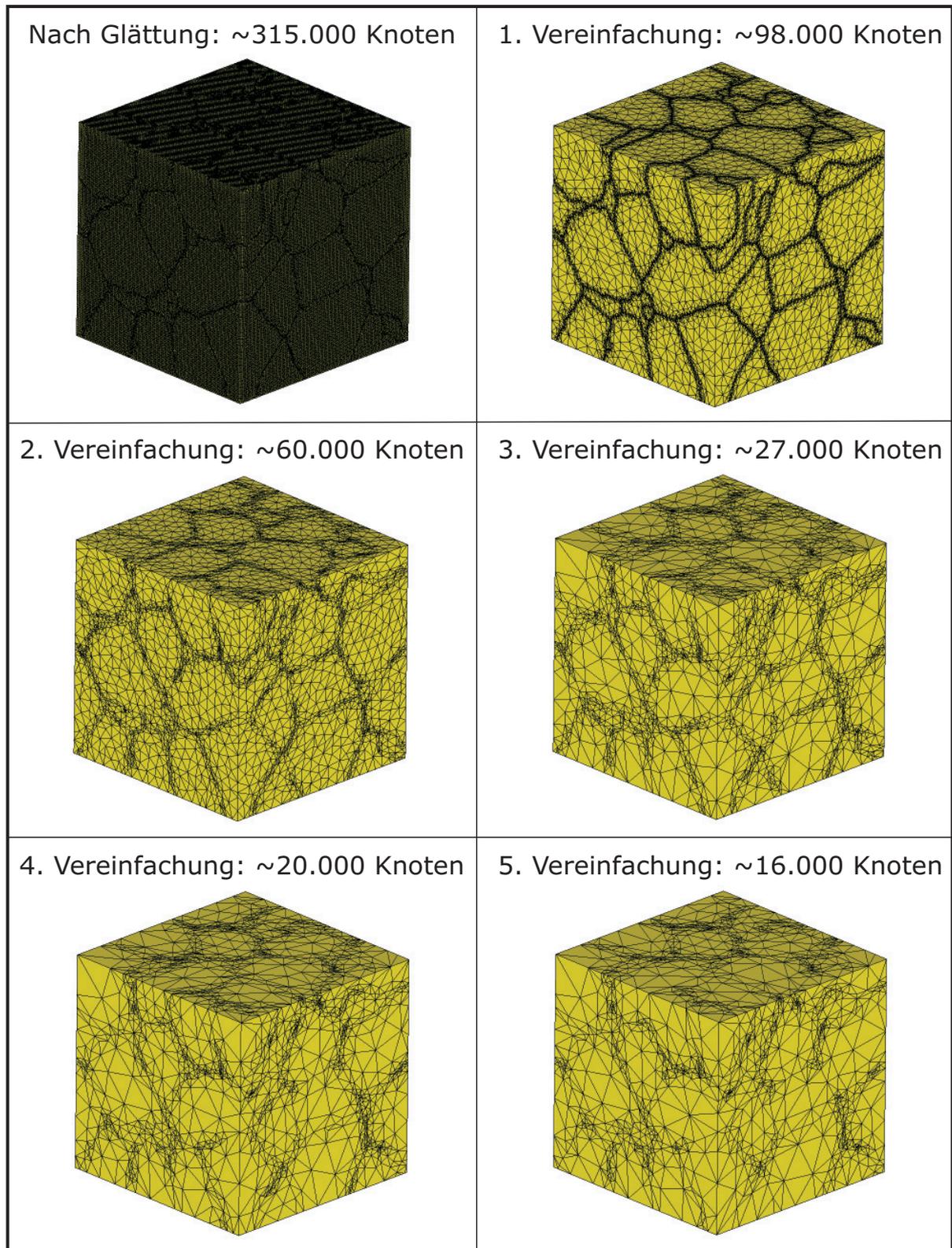


Abb. 3.14: Oberflächenvernetztes AIN-Gefüge zu verschiedenen Stadien der Vereinfachung. Angegeben ist jeweils die Anzahl der Vereinfachungsschritte sowie die Anzahl der Knotenpunkte, welche das Netz beschreiben.

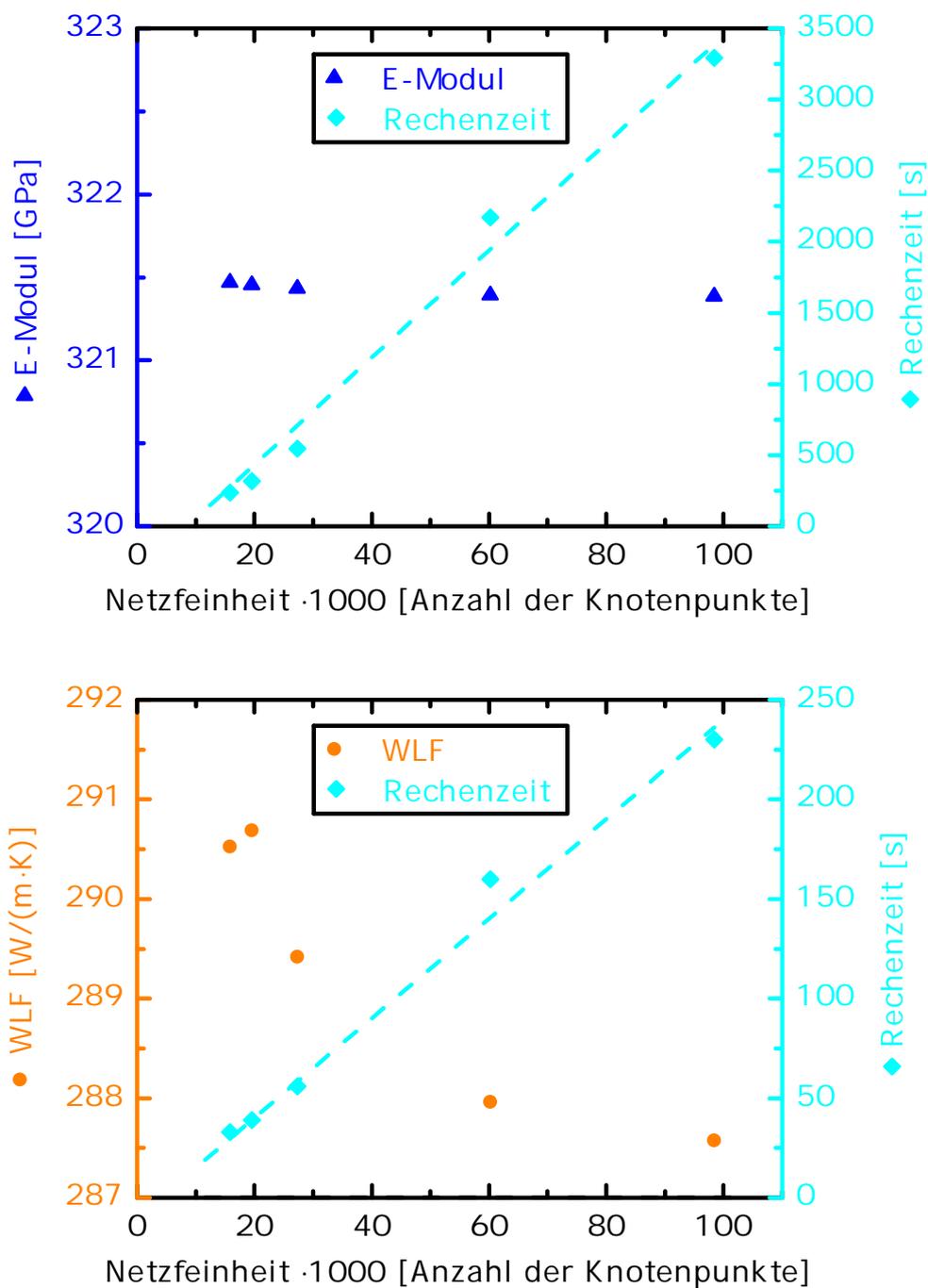


Abb. 3.15: Konvergenzverhalten der makroskopischen Eigenschaften am Beispiel einer AlN-Mikrostruktur in Abhängigkeit vom Vereinfachungsgrad des Oberflächennetzes. E-Modul (oben) und Wärmeleitfähigkeit (unten) eines exemplarisch ausgewählten Gefüges in Abhängigkeit von der Anzahl der Knotenpunkte des Oberflächennetzes sowie der Blick auf den Rechenaufwand (gestrichelte Linie: Linearer Anstieg der Rechenzeit mit der Anzahl der Knotenpunkte des Oberflächennetzes zur Führung des Auges).

3.5.3 Polykristallrechnung

Der letzte Schritt bei der Berechnung makroskopischer Eigenschaften isotroper Keramiken ist die Polykristallrechnung. Da die einzelnen RVEs, aus denen sich der sog. Polykristall zusammensetzt, als homogen angenommen werden, ist der Aufwand für diese Rechnung lediglich von der Anzahl der RVEs in einem Polykristall abhängig und nicht von der modellierten Mikrostruktur der Keramik. Dies ist im Graphen 3.16 gut zu erkennen, der die Rechenzeiten der makroskopischen Eigenschaften für alle hier verwendeten Gefügetypen darstellt. Rechenzeiten für den E-Modul liegen höher als die für die Wärmeleitfähigkeit, da zur Berechnung des E-Moduls und der Poisson-Zahl durch das Anlegen von Zug- und Scherkräften mehrere Berechnungsschritte erforderlich sind. Ab einer Kantenlänge von ca. 20 RVEs steigt die Rechenzeit erwartungsgemäß kubisch mit der Kantenlänge an.

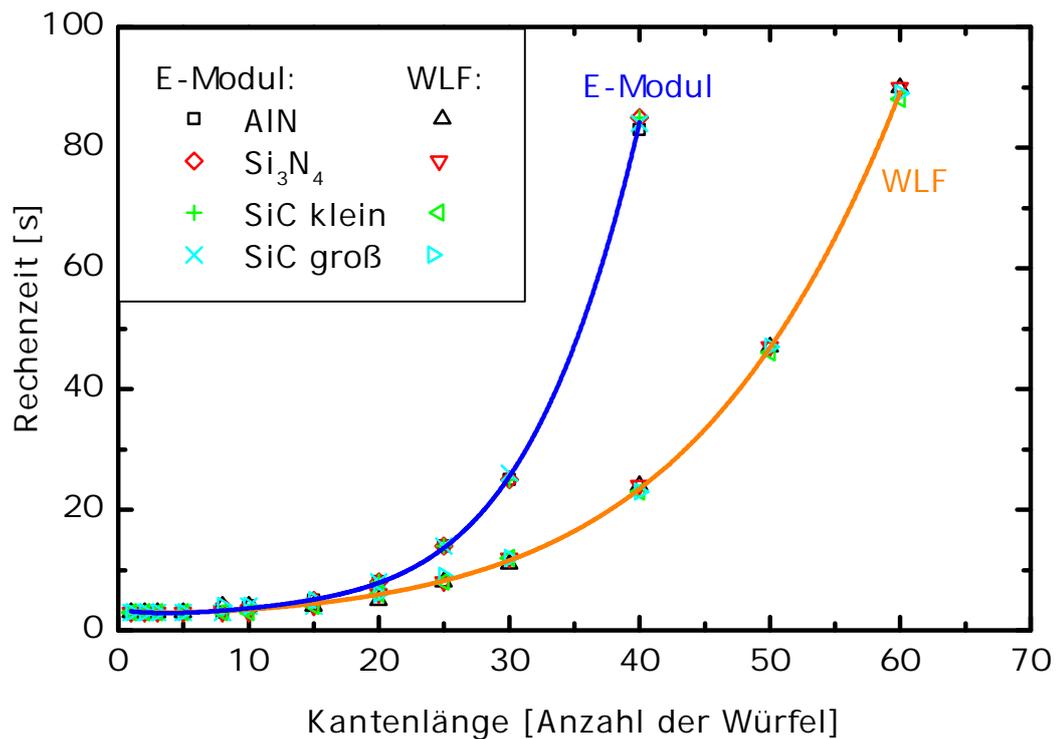


Abb. 3.16: Ab ca. 20 RVEs Kantenlänge des Polykristalls: Kubischer Anstieg der Rechenzeit von E-Modul und Wärmeleitfähigkeit mit der Anzahl der Würfel pro Kantenlänge.

Um aus dieser Versuchsreihe eine angemessene Kantenlänge für die Polykristallrechnung zu ermitteln, wurde die Konvergenz der berechneten makroskopischen Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Kantenlänge untersucht und in direkten Zusammenhang mit der Rechenzeit gestellt. Beim Konvergenzverhalten zeigten sich Unter-

schiede für die verschiedenen vorliegenden Keramikttypen, was damit zusammenhängt, dass die RVEs jedes Keramikttyps in unterschiedlichem Maße anisotrop waren. Deshalb wurde individuell für jeden Keramikttyp die passende Kantenlänge ausgewählt.

Die Abbildungen 3.17 und 3.18 zeigen die Konvergenz von Wärmeleitfähigkeit und E-Modul für alle drei Keramikttypen in Abhängigkeit von der Kantenlänge. Zum direkten Vergleich sind an der oberen x-Achse jeweils die benötigten Rechenzeiten für beide Eigenschaften markiert. Außerdem ist in jeder Graphik diejenige Kantenlänge des Polykristalls eingezeichnet, welche letztendlich für alle Simulationen dieses Keramikttyps verwendet wurde.

Für alle drei Keramikttypen stellte sich heraus, dass bei zu geringen Kantenlängen (1–3 RVEs) Inhomogenitäten der RVEs die Eigenschaften dominieren. Ab etwa 5 RVEs Kantenlänge ist eine klare Tendenz zu einem Grenzwert hin erkennbar, der darauf hindeutet, dass der Polykristall als homogen angenommen werden kann. Für alle weiteren Berechnungen der AlN-Strukturen wurde ein Polykristall der Größe 15^3 RVEs ausgewählt, die Simulationen an Si_3N_4 -Strukturen wurden mit einem Polykristall der Größe 20^3 RVEs durchgeführt, und für die SiC-Strukturen weichen die makroskopischen Eigenschaften bereits bei einer Größe von 10^3 RVEs nur noch geringfügig vom Grenzwert ab. Im Falle des SiC wurde die Konvergenz bei den Simulationen der kleinen und großen Korngrößenfraktion überprüft, wobei die gewählte Kantenlänge des Polykristalls in beiden Fällen als angemessen erschien.

3.6 Fehlerbetrachtung

Bei der Mikrostruktur-Eigenschafts-Simulation kommt es zu statistischen und systematischen Fehlern, die bei der Bewertung der Simulationsergebnisse von Bedeutung sind.

Zur Ermittlung der statistischen Fehler wurden in Anlehnung an jede Probe jeweils fünf voneinander unabhängige Mikrostrukturen erzeugt, welche in den wesentlichen Parametern mit denen aus den Bildanalysen übereinstimmen. Die charakteristischen Parameter der Mikrostruktur jeder Probe wurden jeweils über alle fünf Gefüge gemittelt und daraus deren Standardabweichung und der mittlere Fehler des Mittelwertes berechnet. Letzterer wurde als statistischer Fehler der Mikrostrukturparameter herangezogen.

An jeder modellierten Mikrostruktur wurden die makroskopischen Eigenschaften und anschließend aus den jeweils zusammengehörigen Gefügen die mittlere Wärmeleitfähigkeit, der E-Modul und die Poisson-Zahl berechnet. Der mittlere Fehler des

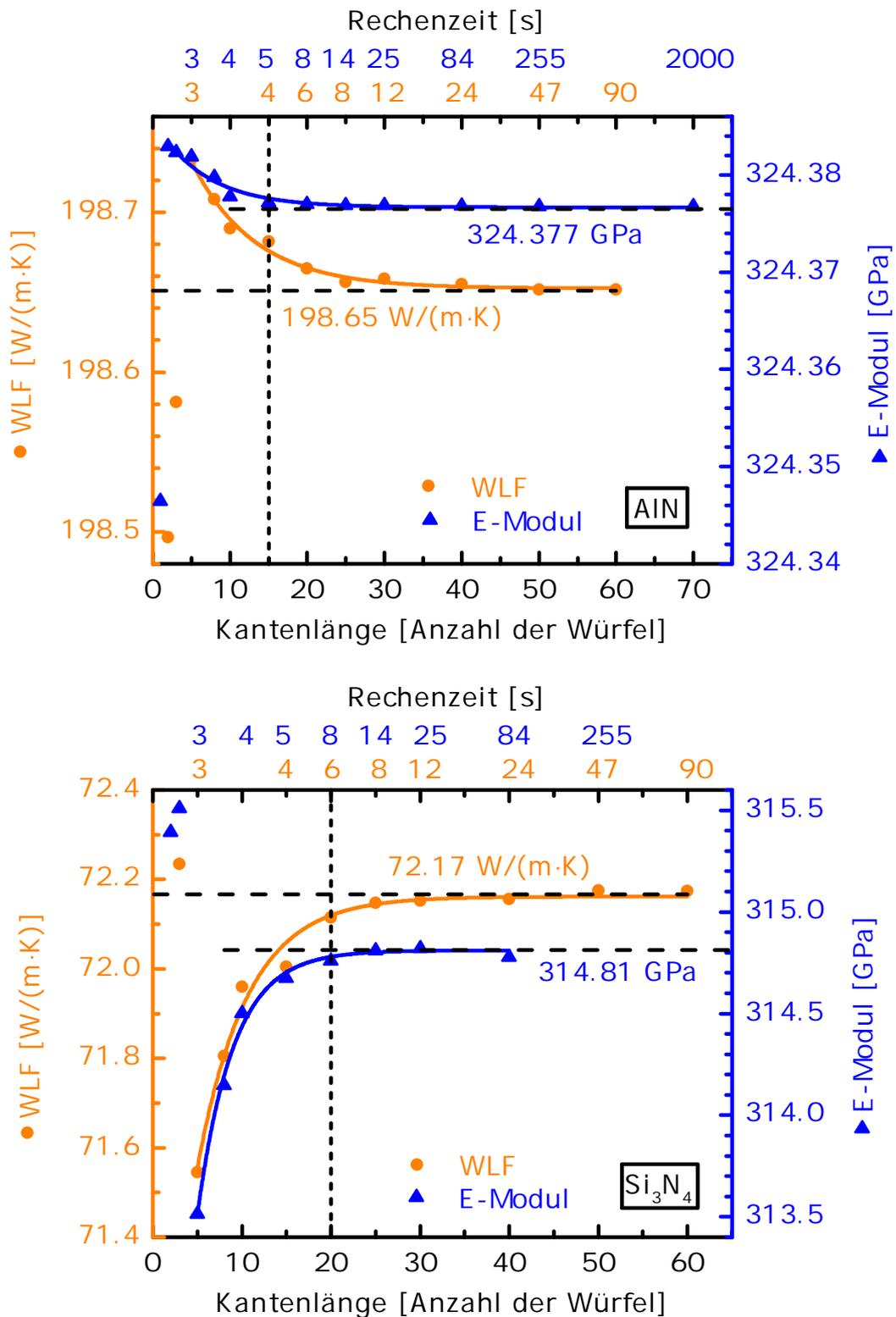


Abb. 3.17: Direkter Vergleich zwischen der benötigten Rechenzeit und dem Konvergenzverhalten der makroskopischen Eigenschaften von AlN (oben) und Si₃N₄ (unten) in Bezug auf die Kantenlänge des Polykristalls. Vertikale gestrichelte Linie: ausgewählte Kantenlänge für alle weiteren Berechnungen zum entsprechenden Keramikttyp.

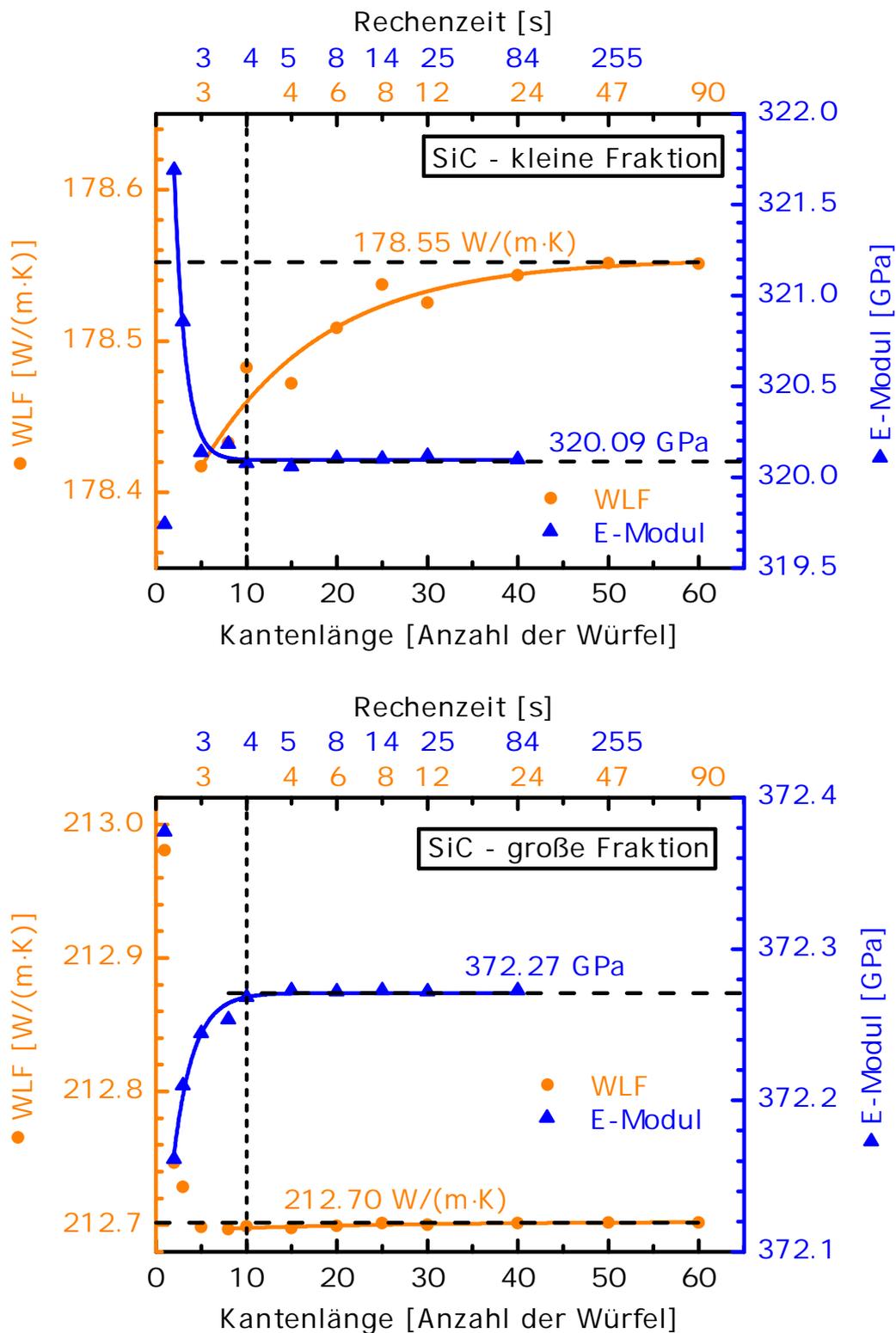


Abb. 3.18: Konvergenzverhalten der makroskopischen Eigenschaften von SiC in Bezug auf die Kantenlänge des Polykristalls im direkten Vergleich mit der benötigten Rechenzeit. Oben: Konvergenzverhalten für die kleine Korngrößenfraktion; unten: große Korngrößenfraktion (= vollständige Keramik). Vertikale gestrichelte Linie: ausgewählte Kantenlänge für alle weiteren Berechnungen, identisch für beide Korngrößenfraktionen.

Mittelwertes wurde wiederum als statistischer Fehler der Simulation herangezogen.

Zusätzlich zum statistischen Fehler haben die Simulationen der makroskopischen Eigenschaften einen systematischen Fehler, der sich aus den Unsicherheiten der Simulationsparameter ergibt: Aufgrund der Literaturrecherche (siehe Abschnitt 3.3) kann für jede Materialeigenschaft (Wärmeleitfähigkeit, E-Modul und Poisson-Zahl) nur ein Intervall angegeben werden, in welchem sich die Parameter bewegen.

Um den systematischen Fehler der Simulationen abschätzen zu können, wurden die Simulationsreihen mit variierenden Materialparametern herangezogen, welche zu jedem Keramiktyp und jedem Simulationsparameter durchgeführt wurden (siehe Kapitel 4). An den Ausgleichsgeraden oder Fitkurven wurde jeweils der E-Modul oder die Wärmeleitfähigkeit der Keramik zur unteren und oberen Grenze des Fehlerintervalls einer Materialeigenschaft abgelesen und daraus der statistische Fehler des jeweiligen Parameters ermittelt.

Da die Materialeigenschaften für die Haupt- und Nebenphase unabhängig voneinander fehlerbehaftet sind, ergibt sich für beide Phasen ein systematischer Fehler. Der statistische (Δ_{stat}) und die systematischen Fehler von Haupt- und Nebenphase ($\Delta_{syst,HP/NP}$) addieren sich quadratisch nach Gleichung 3.3 zum Gesamtfehler Δ_{ges} [Pap91]:

$$\Delta_{ges} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta_i)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot [(\Delta_{syst,HP})^2 + (\Delta_{syst,NP})^2 + (\Delta_{stat})^2]}. \quad (3.3)$$

Alle drei Fehler liegen jeweils in der gleichen Größenordnung und werden in Gleichung 3.3 gleichermaßen gewichtet.

Um den systematischen und statistischen Fehler einer Messgröße x anzugeben, wird üblicherweise die Schreibweise ($x \pm \Delta_{syst} \pm \Delta_{stat}$) verwendet. Wenn die oberen und unteren Fehlergrenzen voneinander abweichen, ist eine weitere Aufspaltung möglich. Auf diese Schreibweise wird hier jedoch verzichtet und stattdessen für alle Simulationen der Gesamtfehler nach Gleichung 3.3 angegeben. Wenn im Folgenden an einem Graphen Werte durch Ablesen ermittelt werden, sind durch die Fehlerbalken der Simulationsergebnisse bereits die systematischen und der statistische Fehler berücksichtigt.

Bei allen Proben wurde beobachtet, dass der statistische Fehler der Poisson-Zahl vernachlässigbar gering ausfällt. Wie die Simulationen mit variierender Poisson-Zahl zeigen, wirkt sich diese kaum auf die E-Moduln der Keramiken aus. Deshalb wird auch der systematische Fehler als vernachlässigbar betrachtet.

Bei Simulationsreihen mit variierenden Materialeigenschaften sind keine Fehler angegeben. In diesen Fällen wurden alle Simulationen innerhalb einer Reihe an einer

identischen Mikrostruktur durchgeführt. Hier wird angenommen, dass sich die Fehler auf numerische Fehler von „ANSYS“ beschränken, die im vorliegenden Fall vernachlässigbar gering ausfallen.

In Simulationsreihen zur Ermittlung des Einflusses von Strukturparametern waren verschiedene, voneinander unabhängige, Mikrostrukturen involviert, weshalb keine exakte Fehlerrechnung möglich ist. Die Unsicherheit der Simulation wurde anhand der Fehler abgeschätzt, die sich nach Gleichung 3.3 für den jeweiligen Keramiktyp ergaben.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Durch einen direkten Vergleich der vorliegenden Proben mit den Ergebnissen der Mikrostruktur-Eigenschafts-Simulationen wirft dieses Kapitel einen Blick auf die Qualität der Simulationen: Die Mikrostrukturparameter der computergenerierten Gefüge werden direkt mit den Ergebnissen der Bildanalyse der vorliegenden Proben verglichen, die Simulationsergebnisse der Wärmeleitfähigkeiten und E-Moduln mit den experimentell an den Vergleichsproben gemessenen Werten.

Dieses Kapitel enthält zudem Simulationsreihen, die den Einfluss von Mikrostruktur- und Materialparametern auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramiken untersuchen. In diesen Simulationen wurden die Parameter über einen größeren Bereich variiert als in den Keramiken realisierbar, um den Einfluss des jeweiligen Parameters auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramik besser hervorzuheben.

4.1 AlN-Strukturen

4.1.1 Vergleich von Simulation und Experiment

Zu jeder AlN-Probe wurden fünf voneinander unabhängige Mikrostrukturen erzeugt, welche in den mittleren Sehnenlängen und Volumina ähnlich zu den vorliegenden Proben sind. Außerdem wurden die Dihedralwinkel der erzeugten Mikrostrukturen mit denen, welche an den REM-Bildern gemessen wurden, verglichen. In einer voxelbasierten Struktur fällt der Dihedralwinkel aufgrund der limitierten Auflösung jedoch tendenziell größer aus. Abbildung 4.1 zeigt für beide AlN-Proben eine Gegenüberstellung der Probenparameter mit den Parametern der modellierten Mikrostrukturen.

Wie zu erkennen ist, stimmen die mittleren Sehnenlängen der Hauptphase und die Volumenanteile bei beiden Proben sehr gut miteinander überein. Die Dihedralwinkel

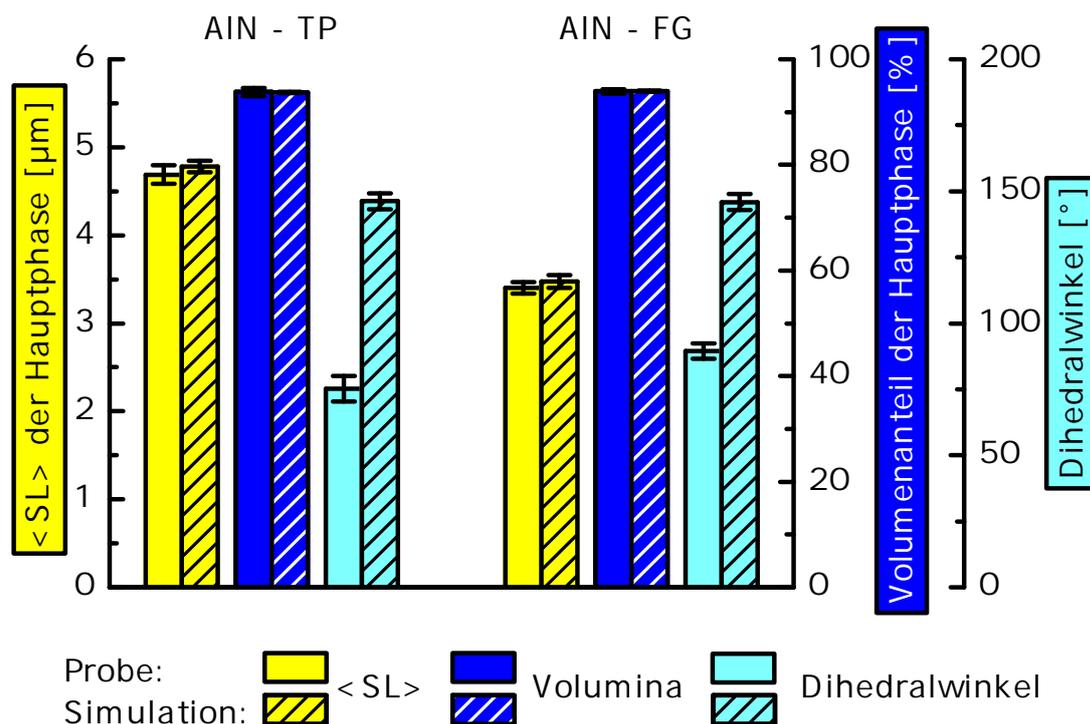


Abb. 4.1: Die mittlere Sehnenlänge $\langle SL \rangle$ und die Volumina stimmen für beide AIN-Proben (trockengepresstes AIN-TP und foliengegossenes AIN-FG) mit denen der modellierten Gefüge überein. Die Dihedralwinkel liegen in den Simulationen jeweils höher als bei den Proben.

zeigen eine verhältnismäßig große Abweichung, die sich jedoch in der begrenzten Auflösung des Strukturgenerators begründet.

Abbildung 4.2 zeigt eine direkte Gegenüberstellung der experimentell gemessenen Werte mit den Simulationsergebnissen von Wärmeleitfähigkeit und E-Modul. Alle eingesetzten Simulationsparameter sind Tabelle 3.3 entnommen. Für beide Proben wurde die Poisson-Zahl 0,25 eingesetzt. Für die Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase wurde der experimentell gemessene Wert herangezogen. Für den E-Modul der Nebenphase wurden alle Simulationen jeweils für zwei Werte durchgeführt: den oberen und unteren Wert nach der Mischungsregel. Anschließend wurde über die jeweils zusammengehörigen Ergebnisse gemittelt.

Beim E-Modul stimmen Simulation und Experiment im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Die Wärmeleitfähigkeit ist in der Simulation um 7% (AIN-TP) bzw. 15% (AIN-FG) höher als im Experiment. Dies deutet darauf hin, dass die Proben leichte Verunreinigungen aufweisen, welche in der Simulation nicht berücksichtigt wurden. Ob der Grad der Verunreinigung am Herstellungsverfahren der Proben liegt, kann anhand

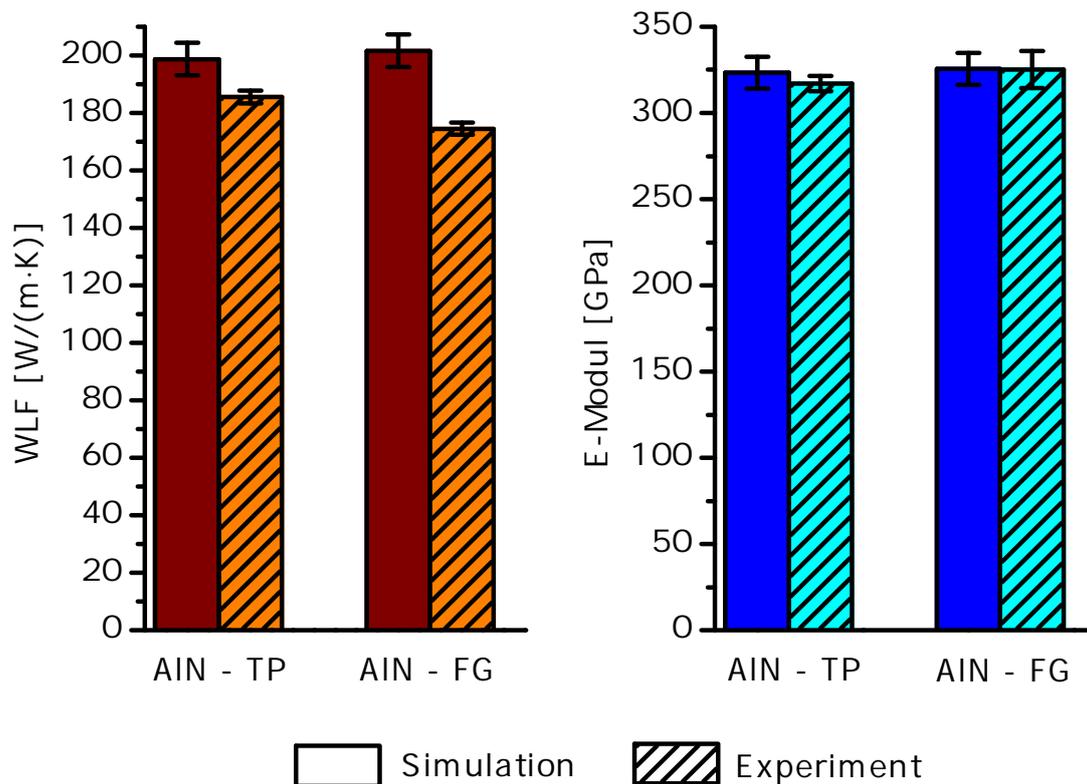


Abb. 4.2: Gegenüberstellung zwischen den Simulationsergebnissen zur Wärmeleitfähigkeit und zum E-Modul und den entsprechenden experimentellen Messungen beider AlN-Proben.

von zwei Stichproben jedoch nicht bestimmt werden. Ebenso wurden keine Untersuchungen angestellt, um welche Art von Verunreinigungen es sich hierbei handelt. Es ist jedoch aus der Literatur bekannt, dass die Wärmeleitfähigkeit von AlN besonders anfällig für Sauerstoffverunreinigungen ist [Sla73]. Da alle Sinteradditive Sauerstoff enthalten, ist nach dem Sintervorgang Restsauerstoff in der AlN-Keramik gelöst. Deshalb liegen im Experiment niedrigere Werte vor als in der Simulation.

4.1.2 Einfluss der Eigenschaften der Komponenten

Wärmeleitfähigkeit von Haupt- und Nebenphase

Die Wärmeleitfähigkeit der Hauptphase (HP) wurde exemplarisch bei einer Mikrostruktur der Probe AlN-TP für verschiedene Nebenphasen ($3,04 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $4,9 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ und $19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) jeweils im Bereich von $140\text{--}320 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ variiert, wobei der obere Grenzwert ($320 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) der theoretisch erreichbaren Wärmeleitfähigkeit für reines AlN entspricht. Außerdem wurde die Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase (NP) bei ver-

schiedenen Reinheitsgraden der Hauptphase (WLF: 220 und 320 W/(m · K)) im Bereich von 0,1–320 W/(m · K) schrittweise verändert. Der für reale Keramiken interessante Bereich ist 5–25 W/(m · K) (vgl. Abschnitt 3.3).

Abbildung 4.3 zeigt das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit der Keramik in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit der Hauptphase für drei verschiedene Nebenphasen. Da die Hauptphase mit einem Phasenanteil von 94 % die Mikrostruktur dominiert, verhält sich die Wärmeleitfähigkeit der Keramik linear zur Wärmeleitfähigkeit der Hauptphase. Auffällig ist, dass für eine bessere Wärmeleitung in der Nebenphase (19 W/(m · K)) die Eigenschaften der Keramik zwar leicht verbessert sind, diese Änderung jedoch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Bei einem so geringen Nebenphasenanteil wie bei den vorliegenden Proben spielt die Auswahl der Sinteradditive also anscheinend nur eine untergeordnete Rolle. Damit entsprechen auch die berechneten Eigenschaften der Keramik den Erwartungen für Einlagerungsgefüge, bei denen die Nebenphase die Körner vollständig benetzt. Wenn die Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase über einen größeren Bereich variiert wird, während die der Hauptphase konstant bleibt, ändert sich die Wärmeleitfähigkeit der Keramik kaum.

Abbildung 4.4 greift dies durch die Variation der Hauptphase auf. Im Extremfall, bei dem die Nebenphase die gleiche Wärmeleitfähigkeit wie die Hauptphase hat, besitzt auch die Keramik diese Wärmeleitfähigkeit. Im entgegengesetzten Extremfall bildet die Nebenphase eine Wärmebarriere mit vernachlässigbarem Leitvermögen. Die Wärmeleitfähigkeit der Keramik wird dadurch um 10 % gegenüber dem theoretisch erreichbaren Maximalwert herabgesetzt. Im Bereich zwischen diesen Extremfällen steigt die Wärmeleitfähigkeit für kleine Werte der Nebenphase zunächst etwas schneller an und flacht dann in Richtung des Maximalwerts langsam ab. Das Verhalten im kompletten Spektrum der eingesetzten Wärmeleitfähigkeiten lässt sich zur Führung des Auges mit einer Gleichung 2. Ordnung anfitzen.

Bei der vorliegenden AlN-Keramik zeigt sich, dass die Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase nur eine geringe Bedeutung auf die Wärmeleitung in der Keramik hat. Stattdessen wird diese vor allem durch die Reinheit der AlN-Phase bestimmt. Durch Interpolation kann angenommen werden, dass die Hauptphase der Probe AlN-TP tatsächlich eine Wärmeleitfähigkeit von ca. (204 ± 8) W/(m · K) besitzt (in Abbildung 4.3 eingezeichnet). Aus derselben Grafik lässt sich aufgrund des geringen Einflusses der Nebenphase und der fast identischen Volumenverteilungen beider Proben auch die Wärmeleitfähigkeit von AlN-FG von ca. (192 ± 8) W/(m · K) abschätzen. Die Fehlergrenzen werden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz graphisch ermittelt.

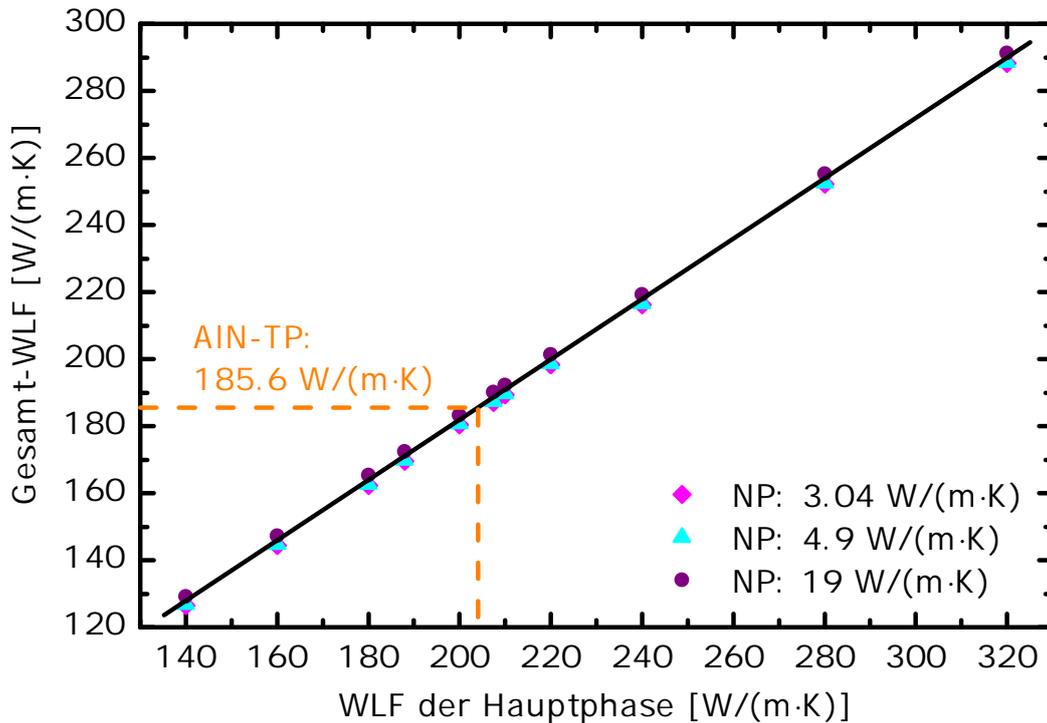


Abb. 4.3: Variation der Wärmeleitfähigkeit der AlN-Körner (Hauptphase) für drei verschiedene, innerhalb einer Simulationsreihe jeweils konstante Wärmeleitfähigkeiten der Nebenphase (3,04 W/(m·K), 4,9 W/(m·K) und 19 W/(m·K)) zeigt eine lineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Keramik. Orange gestrichelte Linie: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit der Probe AlN-TP.

E-Modul von Haupt- und Nebenphase

Für verschiedene Eingangswerte des E-Moduls der Nebenphase (220, 224 und 240 GPa) wurde der E-Modul der Hauptphase schrittweise von 220–400 GPa variiert. Die Poisson-Zahl beider Phasen wurde dabei konstant gehalten. Alle Simulationen mit einer Nebenphase von 224 GPa wurden mit der Nebenphasen-Poisson-Zahl 0,22 durchgeführt, während für die Simulationen mit 220 GPa und 240 GPa die Poisson-Zahl 0,28 eingesetzt wurde. Deshalb sind die Simulationsergebnisse der Reihe mit 224 GPa mit Vorsicht zu betrachten und wurden auch in der Legende der Graphen durch Klammern markiert. Für die Hauptphase wurde in allen drei Fällen in Anlehnung an Tabelle 3.3 die Poisson-Zahl 0,24 gewählt. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Wie schon bei der Wärmeleitfähigkeit macht sich auch hier der hohe Volumenanteil der Hauptphase darin bemerkbar, dass bei konstanten Simulationsparametern der Nebenphase ein linearer Zusammenhang zwischen dem E-Modul der Keramik und dem

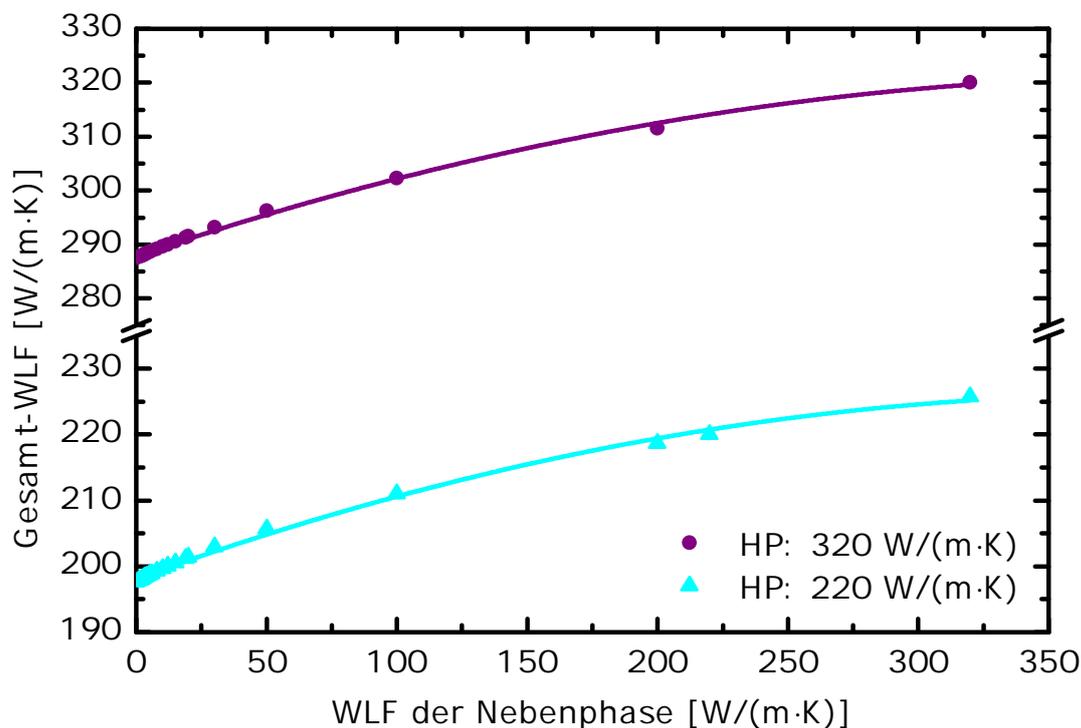


Abb. 4.4: Variation der Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase einer AlN-Keramik für zwei verschiedene, innerhalb einer Simulationsreihe jeweils konstante Wärmeleitfähigkeiten der Hauptphase (220 und 320 W/(m·K)). Die Linie dient zur Führung des Auges.

der AlN-Körner (Hauptphase) besteht. Es zeigt sich kein signifikanter Unterschied, ob für die Nebenphase 220, 224 oder 240 GPa eingesetzt wird. Auch auf die Poisson-Zahl der Keramik hat dies nur im Promille-Bereich Auswirkungen, weshalb dies als vernachlässigbar angesehen werden kann.

Durch Interpolation ergibt sich entsprechend des experimentell gemessenen E-Moduls der Probe AlN-TP ein E-Modul der Hauptphase von (325 ± 15) GPa. Der E-Modul der Probe AlN-FG für die AlN-Körner wurde am selben Graphen abgelesen und beträgt (334 ± 22) GPa, wobei die Fehlergrenzen wiederum graphisch ermittelt wurden. Diese Werte bestätigen die aus Literaturquellen gezogene Annahme, dass AlN-Körner ein E-Modul von (330 ± 15) GPa besitzen.

Bei einer Änderung des E-Moduls der Nebenphase bleibt die Poisson-Zahl wiederum nahezu konstant. Auch eine Steigerung des Nebenphasen-E-Moduls von 180 auf 300 GPa (um 67%) bewirkt nur einen Anstieg des Gesamt-E-Moduls um 3% von 318 auf 328 GPa. Der Zusammenhang kann zur Führung des Auges wiederum mit einer Gleichung 2. Ordnung angenähert werden.

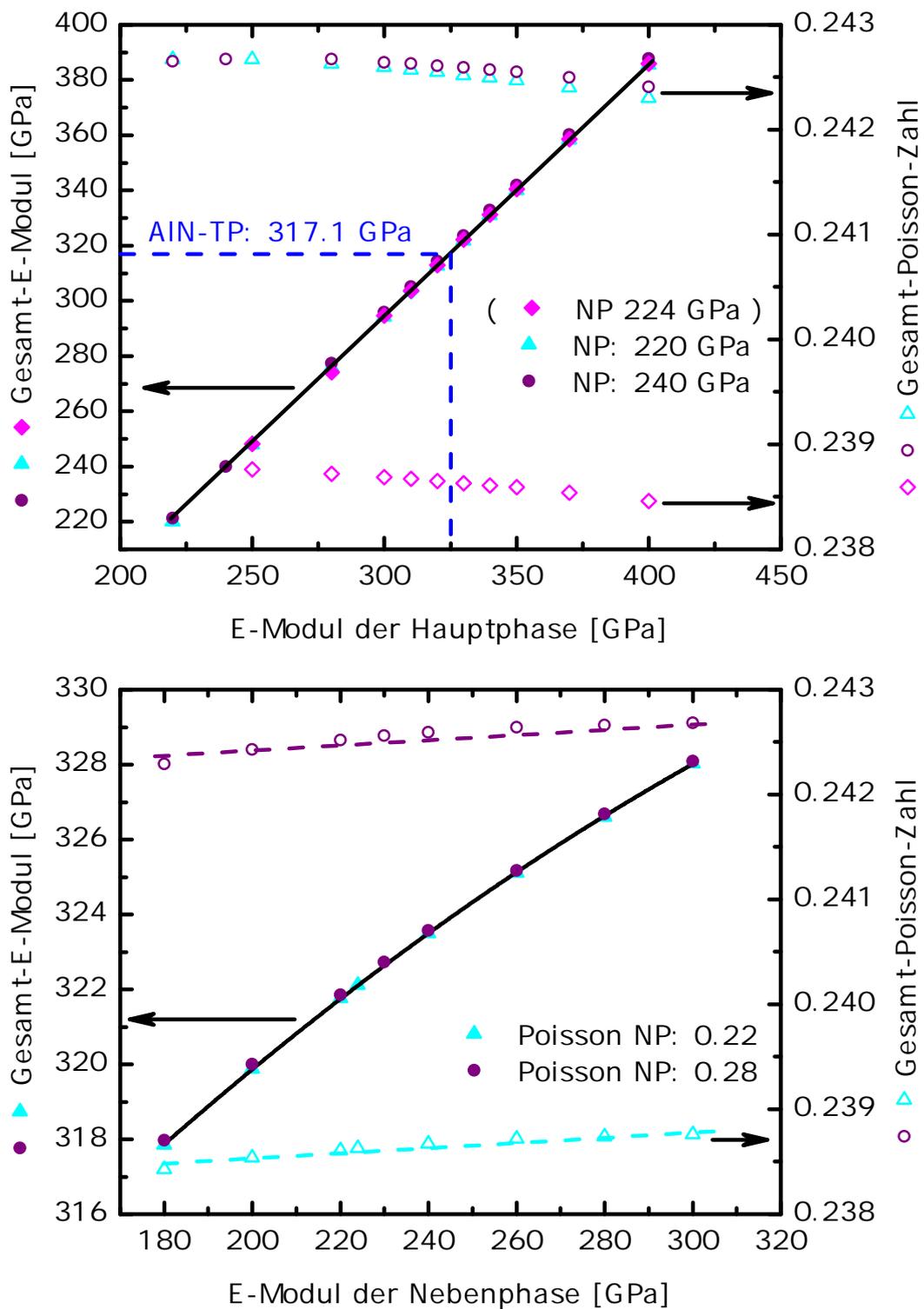


Abb. 4.5: Variation des Hauptphasen-E-Moduls von AlN bei konstanter Nebenphase (oben) und Variation des Nebenphasen-E-Moduls bei konstanter Hauptphase (unten). Die Simulationsreihen wurden für verschiedene konstante Nebenphasenparameter durchgeführt (E-Modul oder Poisson-Zahl), die Parameter der Hauptphase (unten) blieben jeweils konstant (Hauptphasenparameter: siehe Text). Dargestellt sind der E-Modul und die Poisson-Zahl der Keramik in Abhängigkeit des veränderten Parameters. Blaue gestrichelte Linie (oben): experimentell gemessener E-Modul der Probe AlN-TP.

Da beide Phasen herstellungsbedingt einen geringeren E-Modul besitzen könnten, als die Literatur annehmen lässt, wurden in weiteren Simulationsreihen ausgehend von den ursprünglichen Simulationsparametern des E-Moduls der Haupt- und Nebenphase in gleichem Maße relativ zum Ausgangswert verändert (siehe Abbildung 4.6). Die Spanne wurde von 50 % (HP: 165 GPa, NP: 115 GPa) bis 120 % (HP: 396 GPa, NP: 276 GPa) gewählt.

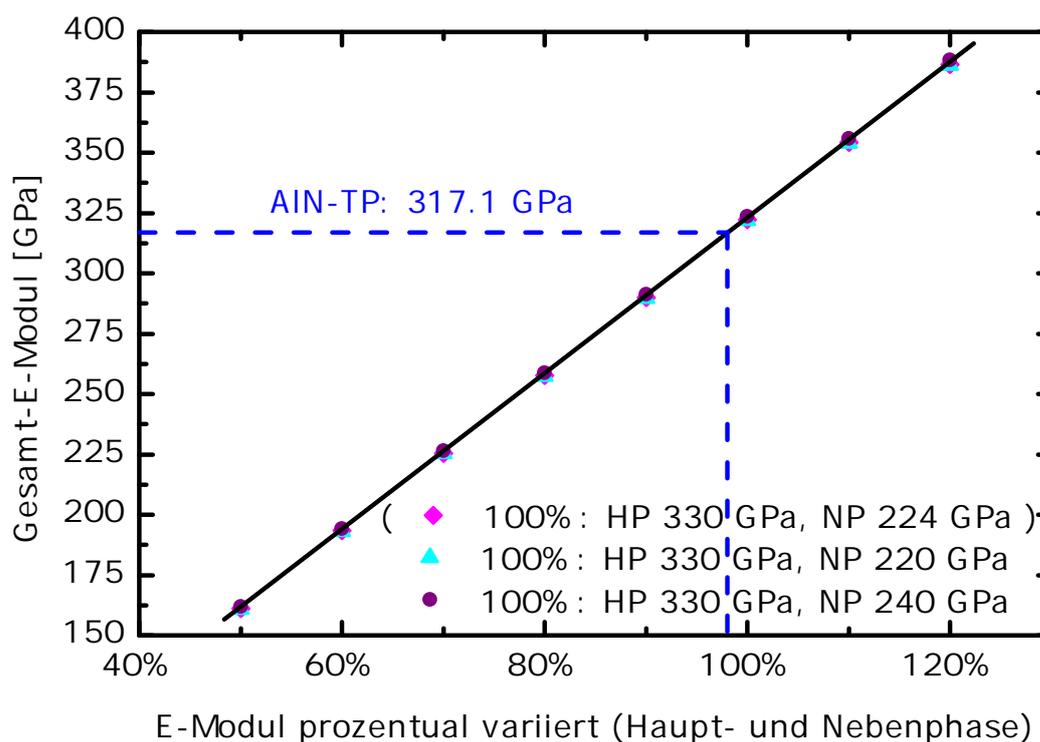


Abb. 4.6: Variation des E-Moduls von Haupt- und Nebenphase in gleichem Maße: 100 % entsprechen jeweils den aus der Literatur festgelegten Simulationsparametern. Die Parameter für Haupt- und Nebenphase wurden relativ dazu verändert. Blaue gestrichelte Linie: gemessener E-Modul der Probe AIN-TP.

Auch in dieser Simulationsreihe dominiert die Hauptphase aufgrund ihres hohen Volumenanteils von 94 % die Eigenschaften der Keramik deutlich, da es sich um ein Einlagerungsgefüge handelt. Es besteht ein linearer Zusammenhang. Die Simulationsergebnisse für alle drei ausgewählten Nebenphasen sind nahezu identisch. In der Grafik wurde der experimentell gemessene Wert der Probe markiert. Durch Interpolation erhält man Eigenschaften in Höhe von 98 % des Originalwertes. Beim E-Modul der Hauptphase entsprechen 98 % einem Wert von 323 GPa. Dies lässt sich mit der vorherigen Simulation vereinbaren, bei der lediglich der E-Modul der Hauptphase variiert

wurde und bestätigt, dass die Nebenphase beim gegebenen Volumenanteil keine signifikante Rolle spielt.

Poisson-Zahl von Haupt- und Nebenphase

Um den Einfluss von Unsicherheiten der Literaturwerte für die Poisson-Zahlen abzuschätzen, wurde der Einfluss der Poisson-Zahl von Haupt- und Nebenphase auf den E-Modul und die Poisson-Zahl der Keramik untersucht. Bei konstanter Nebenphase wurde die Hauptphasen-Poisson-Zahl zwischen 0,18 und 0,30 variiert und bei konstanter Hauptphase die Nebenphasen-Poisson-Zahl zwischen 0,10 und 0,34 (siehe Abbildung 4.7). Die E-Moduln beider Phasen waren bei diesen Simulationen konstant.

Bei der Variation der Poisson-Zahl der Hauptphase zwischen 0,18 und 0,30 fand sich für die Poisson-Zahl der Keramik erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang zum variierten Parameter, weshalb diese nicht extra eingezeichnet ist (Abbildung 4.7, oben). Der E-Modul weist nur kleine Schwankungen auf: den niedrigsten Wert besitzt er dort, wo jeweils die Poisson-Zahlen beider Phasen nahezu identisch sind, da in diesem Fall die geringsten Spannungen auftreten. Schwankungen des E-Moduls bewegen sich jedoch im Promille-Bereich und verschwinden somit in den Fehlerbalken der Simulationsergebnisse, die zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet wurden.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch, wenn die Poisson-Zahl der Nebenphase bei konstanter Hauptphasen-Poisson-Zahl variiert wird (Abbildung 4.7, unten). Auch hier zeigt sich, wie schon zuvor bei der Wärmeleitfähigkeit und dem E-Modul, dass eine Veränderung des jeweiligen Parameters der Nebenphase keinen linearen Zusammenhang aufweist, sondern leicht von der Geraden abweicht und stattdessen mit einer Gleichung 2. Ordnung gefittet werden kann. Auch hier macht sich der geringe Einfluss der Nebenphase bemerkbar: Bei einem Anstieg von 0,10 auf 0,30 (also einer Verdreifachung des Simulationsparameters) steigt die Poisson-Zahl der Keramik nur um lediglich 5% von 0,233 auf 0,244, während sich die Schwankung im E-Modul wiederum im Promille-Bereich bewegt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Wahl der Poisson-Zahl auf die Simulationen keinen signifikanten Einfluss hat. Es ist in diesem Fall also nicht weiter von Bedeutung, dass in der Literatur kaum verlässliche Angaben zur Poisson-Zahl der Materialien verfügbar sind.

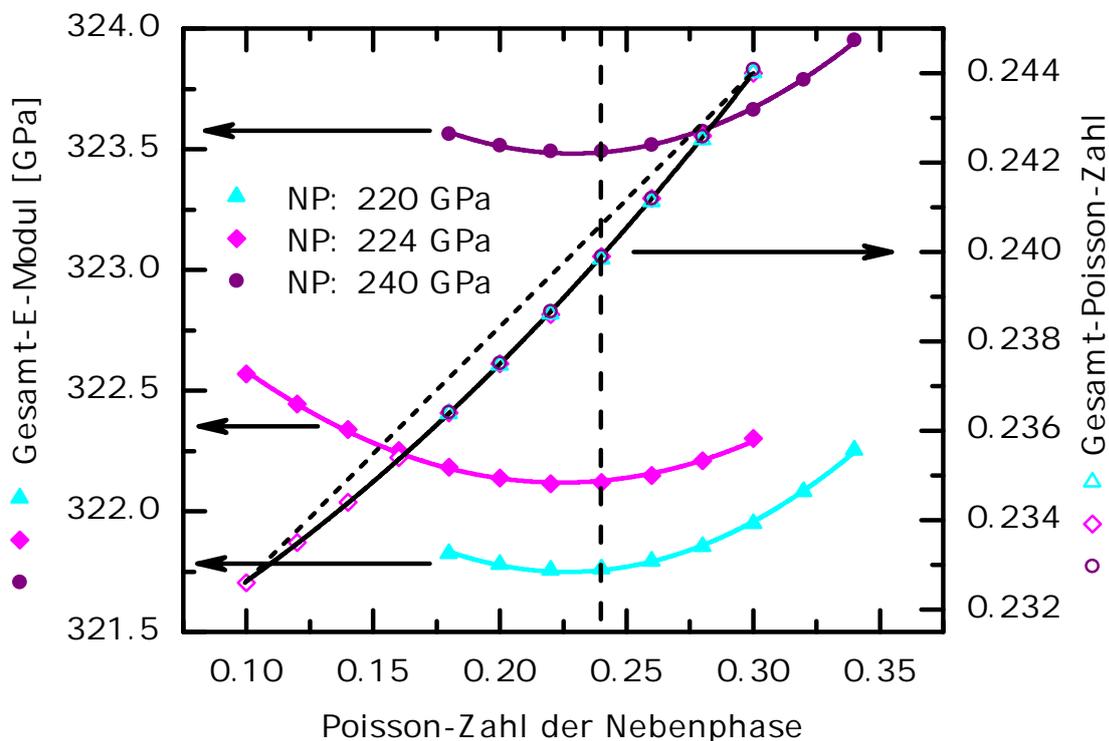
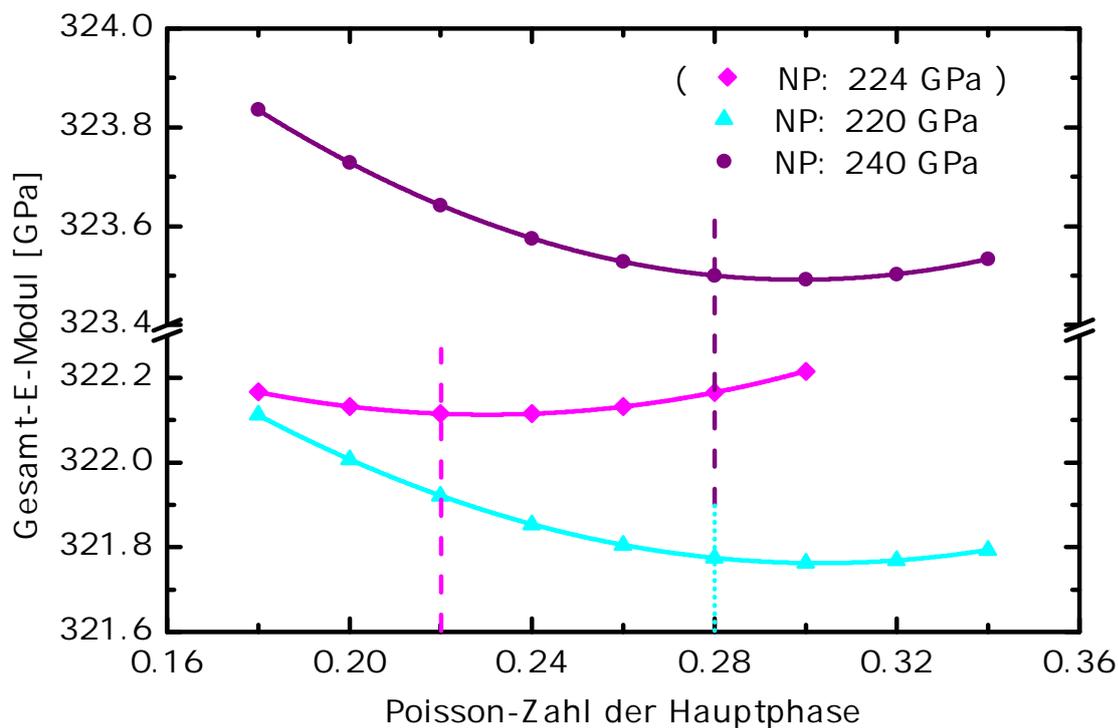


Abb. 4.7: Variation der Poisson-Zahl der Hauptphase (oben) und der Nebenphase (unten) einer AlN-Keramik. Oben: die Poisson-Zahl zeigt einen linearen Anstieg von 0,19 auf 0,30 und wurde zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet; gestrichelte vertikale Linien markieren die für die jeweils andere Phase gewählte Poisson-Zahl.

4.1.3 Einfluss der Mikrostrukturparameter

Verschiedene Volumenanteile der beteiligten Phasen

Aus einem exemplarisch ausgewählten AlN-TP-Gefüge wurden Mikrostrukturen mit unterschiedlichem Nebenphasengehalt erzeugt. Der Volumenanteil der Hauptphase lag zwischen 94 % (vgl. AlN-TP, AlN-FG) und 28 %. Elf Gefüge mit unterschiedlichen Volumenanteilen wurden hierfür erzeugt, deren Mikrostrukturen analog zueinander modelliert wurden: Die verwendete Voronoi-Struktur war in allen Fällen identisch. In diese wurden zunächst an allen Ecken, an denen mindestens vier Körner aneinandergrenzen, einige Voxel der Nebenphase zugeordnet. Dann wurden diese Voxel-Gruppen in unterschiedlichem Maße ausgedehnt, wobei angenommen wurde, dass die Nebenphase dazu tendiert, die Kontaktflächen zwischen den AlN-Körnern zu benetzen. Anschließend wurden alle Oberflächen in einem Durchgang geglättet und Artefakte in Form von kleinen Voxel-Gruppen beider Phasen, unsauberen Kontaktflächen oder einzelnen hervorstehenden Voxeln (fünf Flächen mit Kontakt zur andere Phase) bereinigt.

Einige dieser Gefüge sind in Abbildungen 4.12 bis 4.14 am Ende des aktuellen Abschnittes dargestellt (Seite 90–92). Um die Zunahme des Nebenphasenanteils besser visualisieren zu können, wurden sechs Strukturen mit unterschiedlichen Volumenverteilungen ausgewählt und daraus drei Übersichtsgraphiken erstellt: Die erste zeigt die sechs Mikrostrukturen komplett, die zweite nur deren Hauptphase und die dritte ausschließlich die Nebenphase. Zusätzlich ist in der Abbildung jeweils ein passender Schnitt durch die Voxel-Struktur dargestellt, um die Veränderung der Mikrostruktur besser verfolgen zu können. Alle Schnitte durch die Voxel-Struktur wurden durch dieselben Ebene gelegt.

Abbildung 4.8 zeigt für die oben beschriebenen Gefüge den Zusammenhang zwischen dem Volumenanteil der Hauptphase und den makroskopischen Eigenschaften der Keramik. Zusätzlich sind die Eigenschaften der reinen Phasen bei „0 %“ bzw. „100 %“ eingezeichnet, da die Simulationsparameter der beteiligten Phasen die Grenzen der theoretisch erreichbaren Eigenschaften darstellen. Abweichend von den vorherigen Simulationen wurde als Wärmeleitfähigkeit für die Nebenphase $19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ und für den E-Modul der Nebenphase 220 GPa eingesetzt.

Die Poisson-Zahl steigt linear mit dem Volumenanteil der Nebenphase. Der E-Modul zeigt eine geringe Abweichung zu niedrigeren Werten, weicht aber nur in geringem Maße von der linearen Verbindung der Simulationsparameter ab (gestrichelte Linie). Bei der Wärmeleitfähigkeit ist eine größere Abweichung vom linearen Zusammenhang zu beobachten. Wie stark die Eigenschaften vom linearen Zusammenhang abweichen,

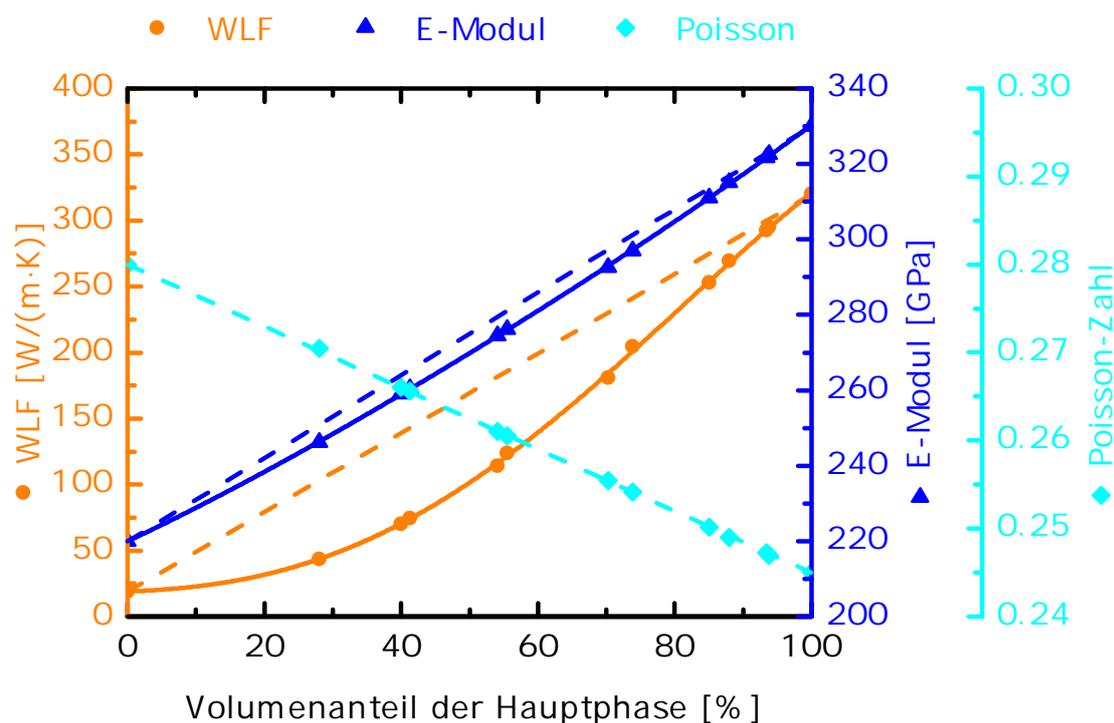


Abb. 4.8: Makroskopische Eigenschaften eines AlN-Gefüges mit unterschiedlichem Volumenverhältnis zwischen Haupt- und Nebenphase. Die Linien zur Führung des Auges (durchgezogen) weichen bei der Wärmeleitfähigkeit und dem E-Modul vom linearen Zusammenhang (gestrichelte Linien) teils stark zu schlechteren Eigenschaften ab. Lediglich die Poisson-Zahl weist einen linearen Zusammenhang auf.

hängt davon ab, wie groß der Unterschied zwischen den jeweiligen Eigenschaften der Haupt- und Nebenphase ist.

Die starke Abweichung der simulierten Wärmeleitfähigkeiten von einem linearen Zusammenhang ist damit zu begründen, dass aufgrund der großen Differenz in den Eigenschaften der beteiligten Phasen bereits geringe Mengen der Nebenphase einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit der Keramik haben. Der Kurvenverlauf deutet darauf hin, dass bereits ab ca. 20% Nebenphasenanteil viele Bereiche der Nebenphase miteinander verbunden sind und das Einlagerungs- in ein Durchdringungsgefüge umgewandelt wird. Dadurch haben einige AlN-Körner keinen direkten Kontakt mehr, was zu einem enormen Wärmewiderstand der Nebenphase führt. Belegen lässt sich diese Annahme anhand der voxelbasierten Mikrostrukturen: bereits beim Gefüge mit ca. 85% Hauptphasenanteil ist die Nebenphase vollständig miteinander verbunden und wirkt sich negativ auf die Wärmeleitfähigkeit der Keramik aus.

Unterschiedliche Formen und Positionen der Nebenphase

Abbildung 4.9 zeigt die Wärmeleitfähigkeit einer AlN-Keramik, bei der die Nebenphase in unterschiedlichen Formen und an verschiedenen Stellen der Voronoi-Struktur positioniert ist. In realen Keramiken ist die Form und Platzierung der Nebenphase von den Grenzflächenspannungen der beteiligten Phasen abhängig und kann durch die Wahl des Sinterprogramms beeinflusst werden [Kli06]. Die Grenzflächenspannungen entscheiden darüber, ob sich während der Sinterung ein Durchdringungs- oder ein Einlagerungsgefüge ausbildet. Ein Maß für die Form und Platzierung der Nebenphase ist die Größe des Dihedralwinkels (vgl. German [Ger96]).

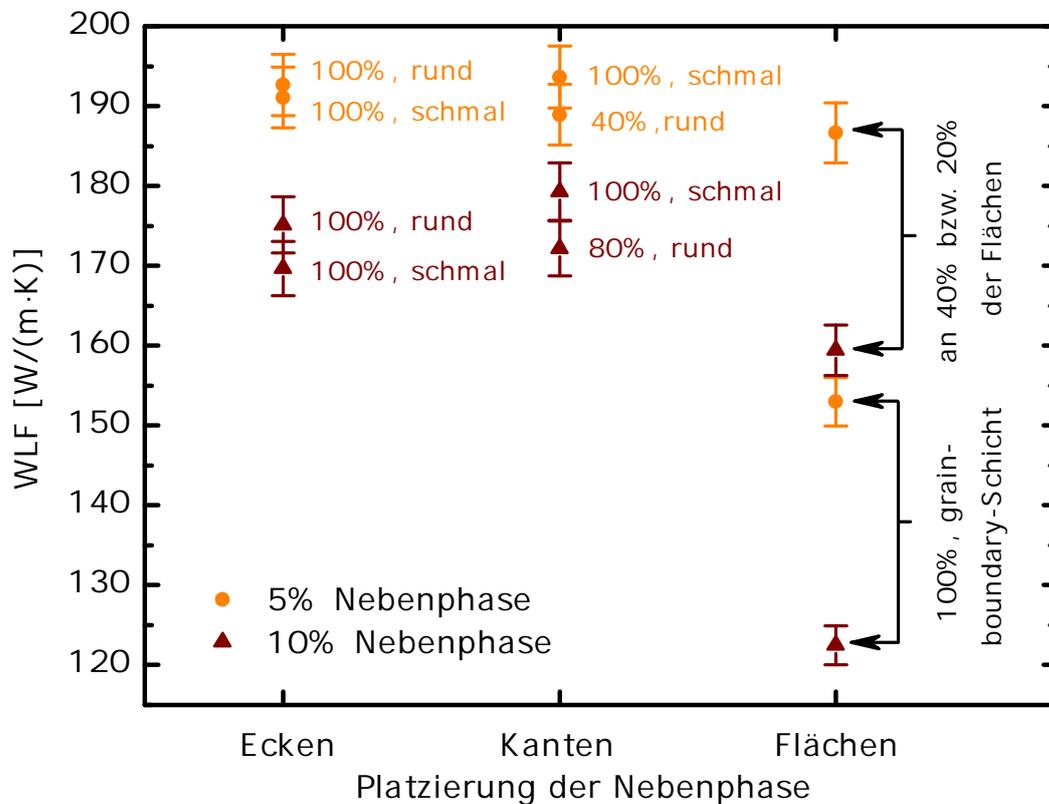


Abb. 4.9: Makroskopische Eigenschaften einer AlN-Keramik zeigen bei einem Nebenphasenanteil von 5 und 10 % kaum einen Einfluss auf die Form der Nebenphasensammlungen (schmal, rund) oder die Stellen der Mikrostruktur, an welcher sie eingefügt wurde (Ecken, Kanten, Flächen). Eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit macht sich nur bemerkbar, wenn die Nebenphase alle Körner vollständig benetzt (realisiert mit grain-boundaries). Die Indizierung der Simulationenpunkte gibt an, welche Form die Nebenphase hat und an wie viel Prozent der Ecken, Kanten oder Flächen diese eingefügt wurde.

In der Abbildung wird unterschieden, ob sich die Nebenphase an Ecken oder Kanten sammelt und ob die Strukturen eher rund sind oder dazu tendieren, sich zwischen die

Korngrenzflächen hineinzuziehen (vgl. Abbildung 3.2). Alle Varianten wurden auf der Basis einer Voxel-Struktur erzeugt, in welche die Nebenphase in unterschiedlichem Maße und verschiedenen Formen eingefügt wurde. Um auf Voxel-Basis die gewünschten Volumenanteile zu erreichen, wurde die Nebenphase – je nach Struktur – an unterschiedlichen vielen Ecken, Kanten oder Flächen eingefügt (jeweils am Datenpunkt indiziert durch die Prozent-Zahl). Aus der Betrachtung von zueinander ähnlichen Strukturen wurde eine Unsicherheit der Simulationen von 2% abgeschätzt. Zur besseren Vorstellung dient Abbildung 4.10, die Schnitte durch die Voxel-Strukturen einiger der für Abbildung 4.9 berechneten Gefüge zeigt.

Wie sehr gut zu erkennen ist, macht es für die Eigenschaften der Keramik kaum einen Unterschied, wo sich die Nebenphase sammelt. Auch deren Form spielt bei einem Durchdringungsgefüge bei einem Nebenphasenanteil von 5–10% keine bedeutende Rolle. Im Falle eines Einlagerungsgefüges macht sich der Anteil der Nebenphase jedoch bereits bei diesem geringen Anteil bemerkbar machen. Um dies zu simulieren wurde in die Mikrostruktur eine grain-boundary-Schicht eingefügt, die alle Körner der Mikrostruktur umgibt (vgl. Si_3N_4). Diese Schicht nimmt 5 bzw. 10% des Gesamtvolumens des RVEs ein. Beim Einlagerungsgefüge ist – wie erwartet – eine deutliche Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Nebenphasenanteils zu beobachten.

Da es sich bei den vorliegenden Proben um Durchdringungsgefüge handelt wird angenommen, dass die Eigenschaften der AlN-Keramik im Wesentlichen durch den Volumenanteil der Nebenphase bestimmt wird und deren Form oder Verteilung bei dem gegebenen Volumenanteil von ca. 6% keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Keramik nimmt.

Simulationen im Vergleich zu Modellen aus der Literatur

Um die Qualität der Simulationen besser einordnen zu können, wurden die Simulationsergebnisse mit Modellen verglichen, die aus der Literatur bekannt sind. Die einfachste Berechnung der Eigenschaften von mehrphasigen Gefügen ist die Mischungsregel (siehe Abschnitt 2.5.2), welche für eine grobe Abschätzung der Eigenschaften der eingesetzten Nebenphasen bereits angewendet wurde [Fly69, Ond86, Sal07]. Dieses Modell beschreibt die Eigenschaften der Keramik nur sehr vage, da es von homogenen Mischungen der einzelnen Phasen ausgeht. Mehrphasige Keramiken besitzen jedoch ein komplexes Gefüge aus Körnern einer Phase, die in ein Matrix- oder Füllmaterial einer anderen Phase eingebettet sind oder sie bestehen aus mehreren Phasen, die sich gegenseitig durchdringen.

Ein Modell, welches die Inhomogenitäten von Keramiken besser beschreibt, sind die

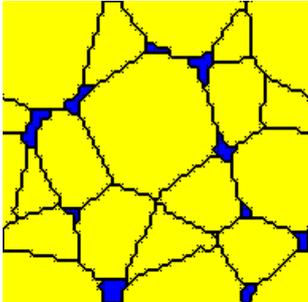
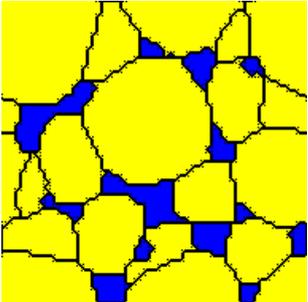
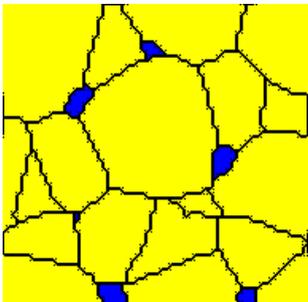
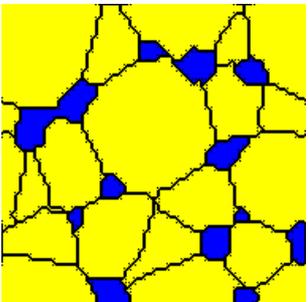
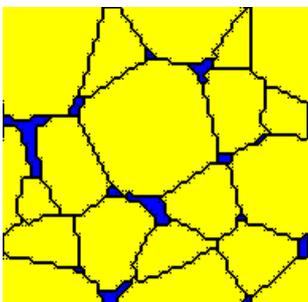
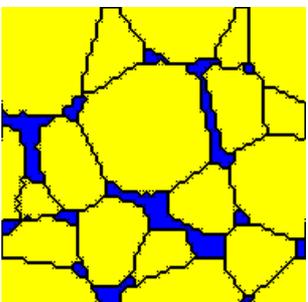
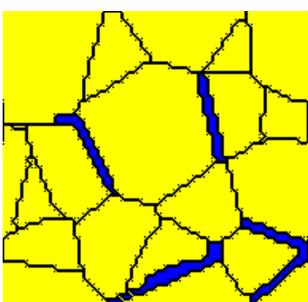
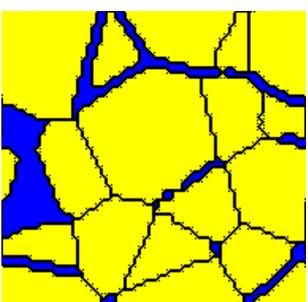
	5% Nebenphase	10% Nebenphase
Form: schmal an 100% der Ecken		
Form: rund an 100% der Ecken		
Form: schmal an 100% der Kanten		
an 100% der Flächen		

Abb. 4.10: Gefüge zu Abbildung 4.9: Schnitte durch eine exemplarisch ausgewählte Voxel-Struktur, in die unterschiedliche Mengen der Nebenphase (5 und 10 %) in verschiedenen Formen und an unterschiedlichen Stellen eingefügt wurden.

Modelle von Ondracek [Ond86]. Die Simulationsergebnisse wurden mit Ondraceks Modell 2. Ordnung verglichen, welches von einem zweiphasigen, isotropen Gefüge ausgeht.

Für diese beiden Modelle wurden der E-Modul und die Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Phasen von Probe AlN-TP in Abhängigkeit der Volumenverteilungen zwischen Haupt- und Nebenphase berechnet. Abbildung 4.11 vereint in einem Graphen diese beiden Modelle mit den Simulationsergebnissen zum E-Modul (oberer Graph) und zur Wärmeleitfähigkeit (unterer Graph) an den Mikrostrukturen mit verschiedenen Nebenphasenanteilen (siehe S. 83 ff, vgl. Abbildung 4.9).

An den Modellen ist sehr schön zu sehen, dass die oberen und die unteren Grenzen stärker voneinander abweichen, je unterschiedlicher die Eigenschaften der Haupt- und Nebenphase sind. Während der E-Modul der Nebenphase 67% des Hauptphasen-E-Moduls beträgt, sind es bei der Wärmeleitfähigkeit nur 6%.

Beim E-Modul lieden im Modell von Ondracek die obere und untere Grenze der Keramik-Eigenschaften sehr nahe beieinander. Dass die Simulationsergebnisse innerhalb der Grenzen des engen Modells von Ondracek liegen, beweist die hohe Qualität der durchgeführten Simulationen.

In den Modellen zur Wärmeleitfähigkeit spalten auch bei Ondracek die obere und untere Grenze deutlich auf. Die Simulationsergebnisse liegen bei geringen Volumenanteilen der Hauptphase nahe an der unteren Grenze nach Ondracek und zeigen ab ca. 40% einen steilen Anstieg in Richtung der oberen Grenze. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei geringen Volumenanteilen der Hauptphase die Nebenphase die einzelnen AlN-Körner voneinander separiert und so die Eigenschaften der Keramik dominiert. Bei höheren Volumenanteilen der Hauptphase bestimmt diese die Eigenschaften der Keramik, da zwischen allen Körnern ein direkter Kontakt besteht und die Nebenphase nur eine untergeordnete Rolle in Bezug auf die Eigenschaften der Keramik spielt.

Die Poisson-Zahl der Nebenphase beträgt 114% der Hauptphasen-Poisson-Zahl. Nachdem die Poisson-Zahlen beider Phasen und somit auch alle Modellkurven hierfür recht nahe beieinander liegen, ist bei dieser Materialeigenschaft kaum eine Aufspaltung zwischen der oberen und unteren Grenze zu beobachten. Alle Simulationsergebnisse liegen innerhalb der berechneten Modelle. Auf eine separate graphische Abbildung wird deshalb verzichtet.

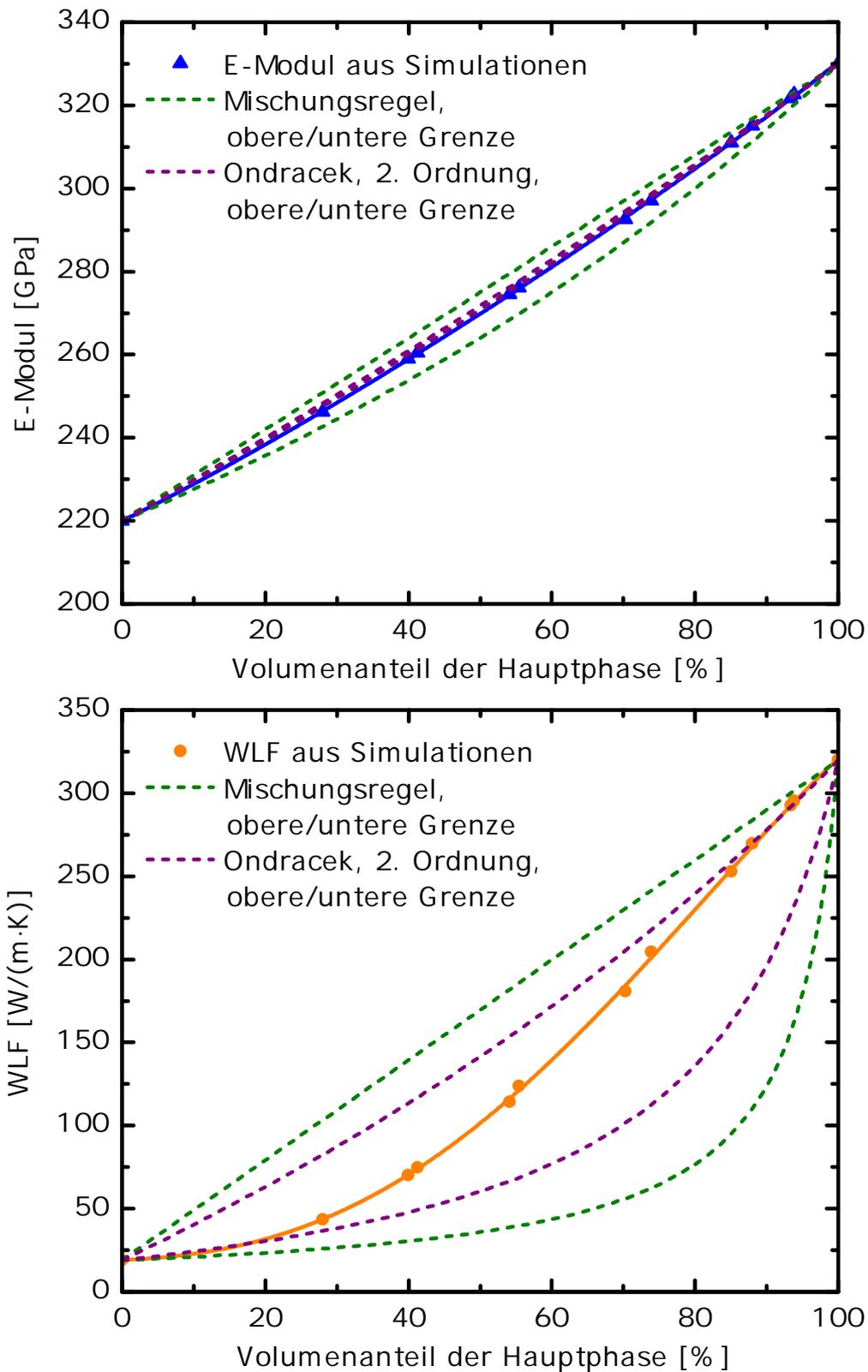


Abb. 4.11: Makroskopische Eigenschaften einer AlN-Struktur (oben: E-Modul; unten: Wärmeleitfähigkeit) mit unterschiedlichen Volumina der Haupt- und Nebenphase im Vergleich zu bekannten Modellen aus der Literatur (gestrichelte Linien).

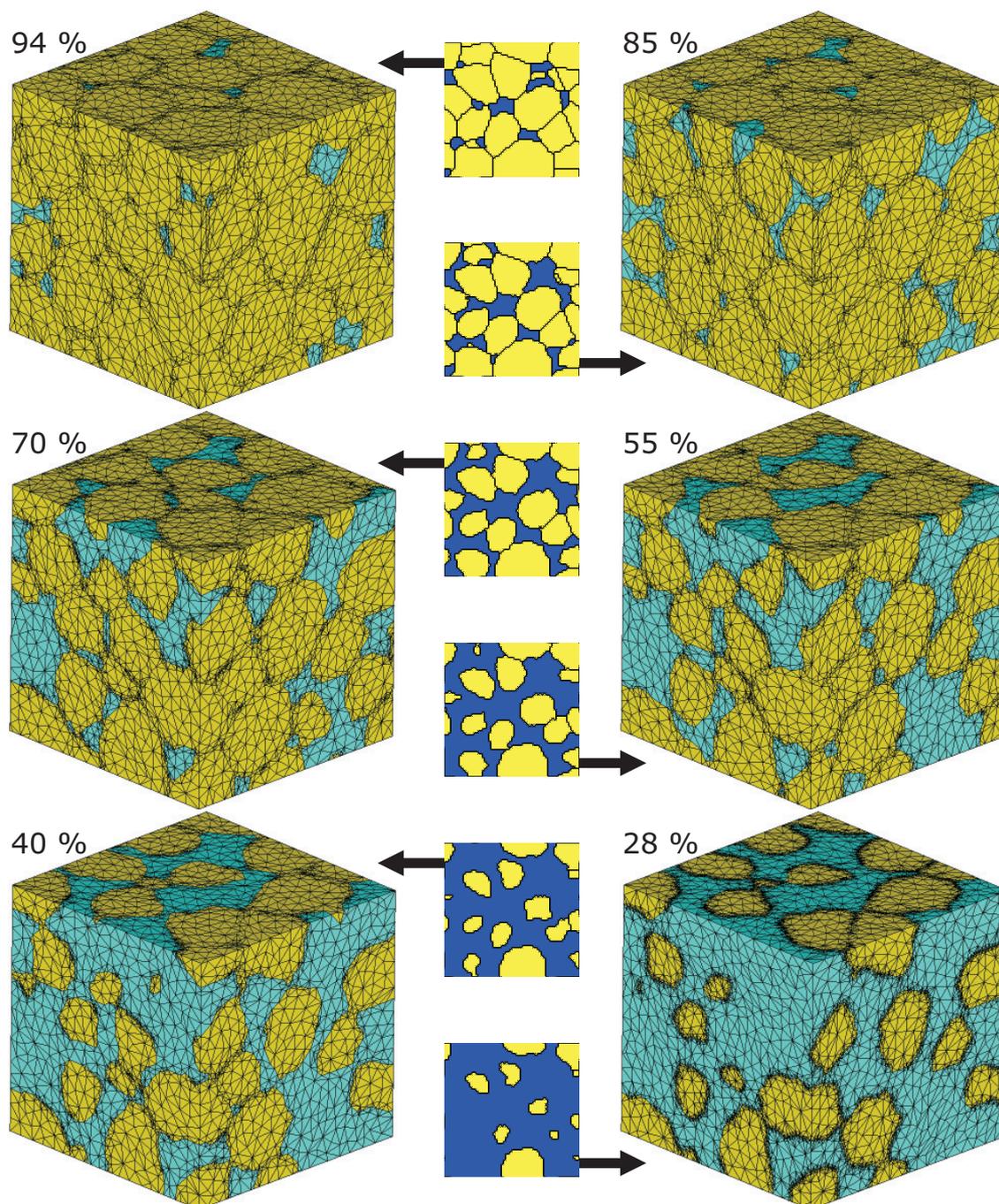


Abb. 4.12: AlN-Keramiken mit unterschiedlichen Volumenanteilen von Hauptphase (AlN-Körner, gelb) und Nebenphase (blau); abgebildet mit einem Querschnitt durch die jeweils zugehörige Voxel-Struktur (angegebener Zahlenwert: Volumenanteil der Hauptphase).

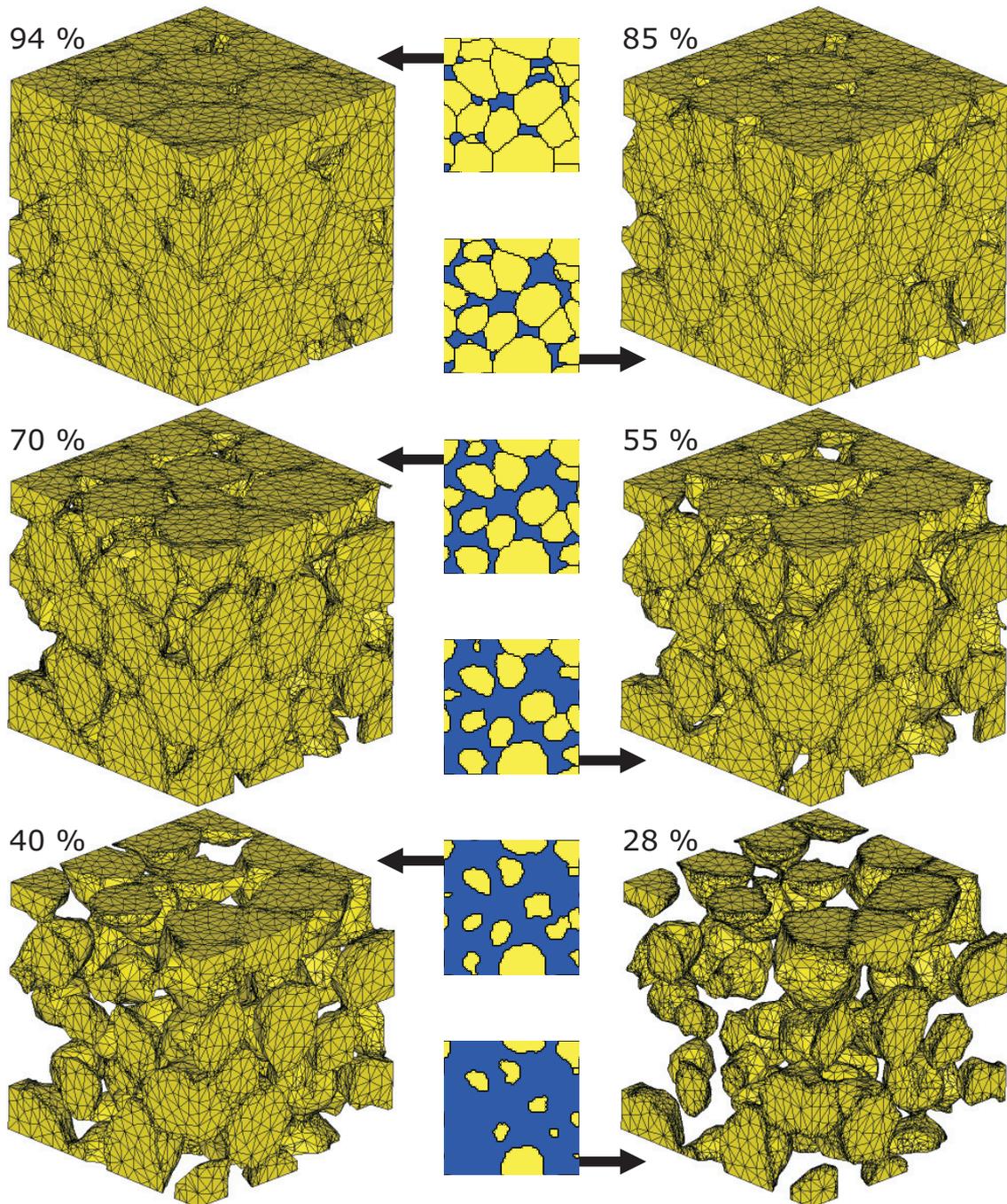


Abb. 4.13: AlN-Keramiken mit unterschiedlichen Volumenanteilen der Haupt- und Nebenphase. Für eine bessere Übersicht sind hier nur die Hauptphase der Mikrostrukturen und Schnitte durch die jeweils zugehörige Voxel-Struktur abgebildet.

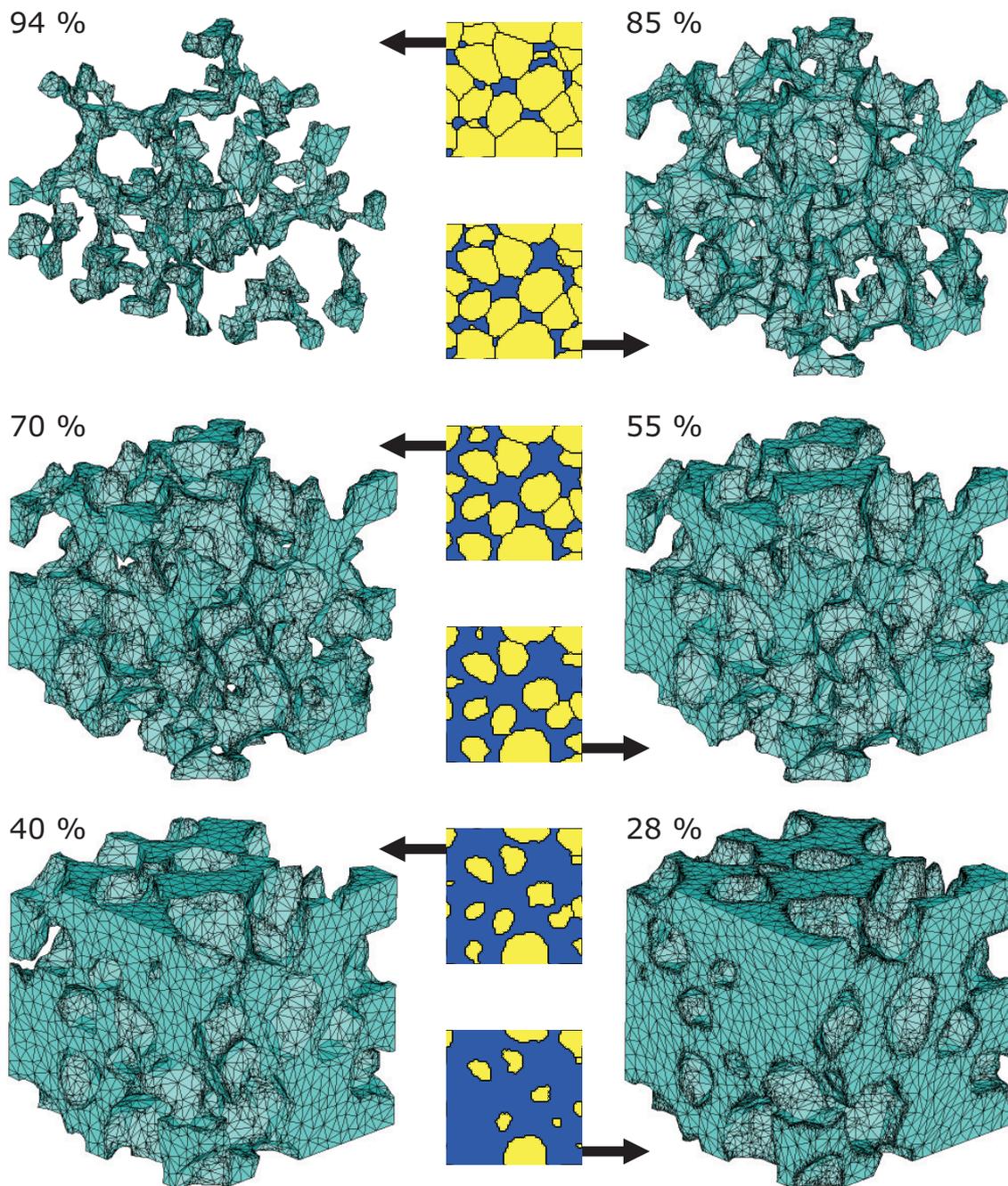


Abb. 4.14: AlN-Keramiken mit unterschiedlichen Volumenanteilen der Haupt- und Nebenphase. Für einen besseren Überblick sind hier nur die Nebenphase der Gefüge und Schnitte durch die jeweils zugehörige Voxel-Struktur abgebildet.

4.2 Si₃N₄-Strukturen

4.2.1 Vergleich von Simulation und Experiment

Neben der mittleren Sehnenlänge der Si₃N₄-Körner und den Volumina der beteiligten Phasen ist bei Si₃N₄-Keramiken auch das Aspektverhältnis der Körner, also das Verhältnis aus maximalem und minimalem Korndurchmesser von Interesse. Abbildung 4.15 zeigt, dass es in der hier vorgestellten Mikrostrukturmodellierung gelungen ist, dieses Verhältnis neben der mittleren Sehnenlänge und den Volumina nahe an den Ergebnissen der Bildanalyse der vorliegenden Proben zu reproduzieren.

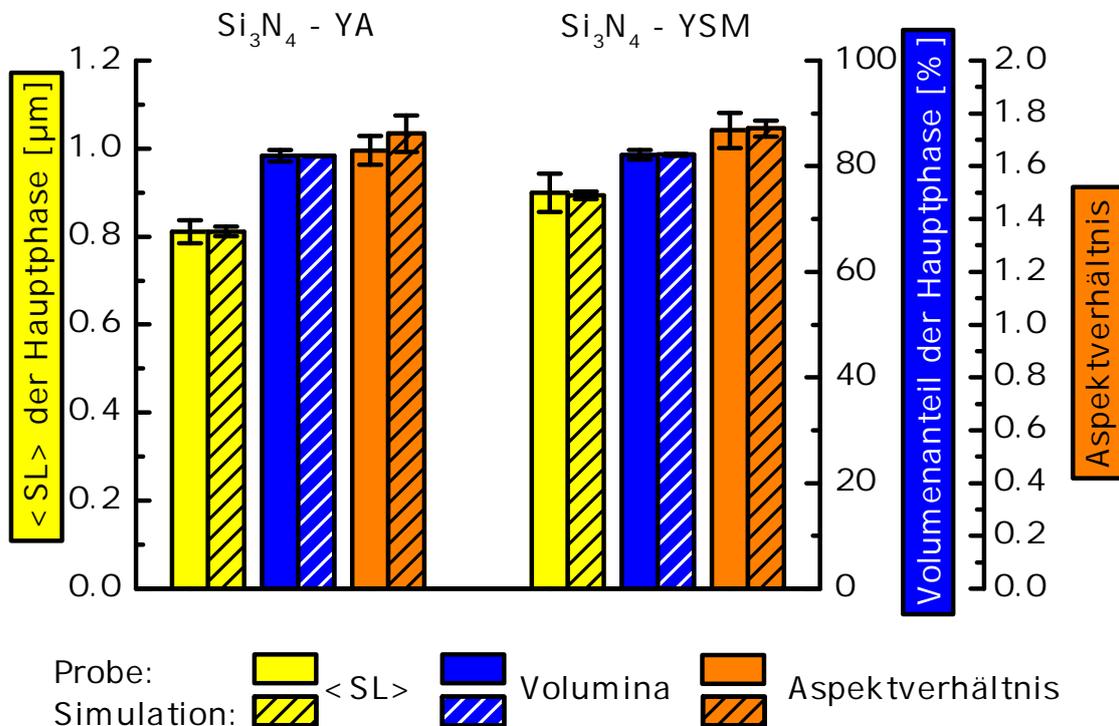


Abb. 4.15: Der Vergleich der Strukturparameter beider Si₃N₄-Proben mit den modellierten Mikrostrukturen zeigt für die mittlere Sehnenlänge $\langle SL \rangle$, die Volumina und das Aspektverhältnis der Si₃N₄-Körner sehr gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen (Si₃N₄-YA: Additive Y₂O₃ und Al₂O₃; Si₃N₄-YSM: Additive Y₂O₃, SiO₂ und MgO).

Die Simulationsparameter für die Berechnung der makroskopischen Eigenschaften sind Tabelle 3.3 entnommen. Bei der Wärmeleitfähigkeit und dem E-Modul ergibt sich aufgrund der Mischungsregel für die Eigenschaften der Nebenphase eine sehr große Spanne zwischen der unteren und oberen Grenze. Die untere und obere Grenze der Simulationsparameter liegt für den E-Modul der Nebenphase von Si₃N₄-YSM bei 100

bzw. 180 GPa und für Si_3N_4 -YA bei 240 bzw. 280 GPa. Bei der Wärmeleitfähigkeit ist diese Spanne, relativ betrachtet, deutlich größer (Si_3N_4 -YSM: 19 und 22 W/(m · K); Si_3N_4 -YA: 2,7 und 19 W/(m · K)).

Zunächst wurden alle Simulationen für beide Grenzwerte berechnet und anschließend der Mittelwert über die Ergebnisse der beiden zusammengehörenden Simulationspaare gebildet. Die Mittelung ergibt aufgrund der Differenz zwischen oberer und unterer Grenze bei Si_3N_4 -YSM eine sehr große Unsicherheit von 6 % beim E-Modul und 9 % bei der Wärmeleitfähigkeit. Die errechneten makroskopischen Eigenschaften weichen von den experimentellen Messwerten deutlich zu niedrigeren Werten hin ab. Zudem fällt auf, dass die Unsicherheit in der Simulation der Probe Si_3N_4 -YSM deutlich größer ausfällt als bei Si_3N_4 -YA. Deshalb wird angenommen, dass die Eigenschaften der Nebenphase, die sich während der Sinterung von Si_3N_4 -YSM bildet, näher an den Eigenschaften von Y_2O_3 und MgO liegen, als an denen von SiO_2 . Zur Abschätzung der Nebenphasen-Eigenschaften aus Literaturwerten wurden jedoch alle drei Sinteradditive berücksichtigt, da die Zusammensetzung des Grünkörpers herangezogen wurde.

Erste Simulationen zeigen, dass der Einfluss des SiO_2 bei der Abschätzung der Nebenphaseneigenschaften offensichtlich überbewertet wurde. Es ist anzunehmen, dass die tatsächlichen Eigenschaften der Nebenphase deutlich näher an der oberen Grenze liegen als an der unteren. Deshalb wurden bei den folgenden Si_3N_4 -YSM-Simulationen lediglich die Ergebnisse aus den Berechnungen mit den oberen Grenzwerten berücksichtigt. Abbildung 4.16 zeigt für die Probe Si_3N_4 -YSM nur die Simulationsergebnisse der oberen Grenze, bei der Probe Si_3N_4 -YA wurde über die Ergebnisse aus den Simulationen von beiden Grenzen gemittelt. Da keine experimentellen Vergleichswerte vorliegen, wurde in der Abbildung auf die Darstellung der Poisson-Zahl verzichtet, welche bei beiden Proben 0,37 beträgt.

Der E-Modul zeigt im Rahmen der Fehlergrenzen für beide Si_3N_4 -Proben eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Die Abweichung beträgt bei beiden Proben ca. 3 %. Die errechnete Wärmeleitfähigkeit von Si_3N_4 -YSM weicht um knapp 10 % vom Experiment ab, während bei der Probe Si_3N_4 -YA eine enorme Diskrepanz zwischen Simulation und Messung zu finden ist. Der Unterschied bei Si_3N_4 -YA ist jedoch darauf zurückzuführen, dass bei der Simulation ein etwaiger Aluminium-Gehalt in den Si_3N_4 -Körnern (siehe Abschnitt 3.1.4) nicht berücksichtigt wurde.

Die weiteren Simulationen zum Einfluss der Parametereigenschaften wurden anhand einer Beispiel-Struktur durchgeführt, welche in Anlehnung an die Probe Si_3N_4 -YA generiert wurde. Da die Volumenanteile der Haupt- und Nebenphase bei beiden Proben nahezu identisch sind und diese den größten Einfluss auf die makroskopischen Eigen-

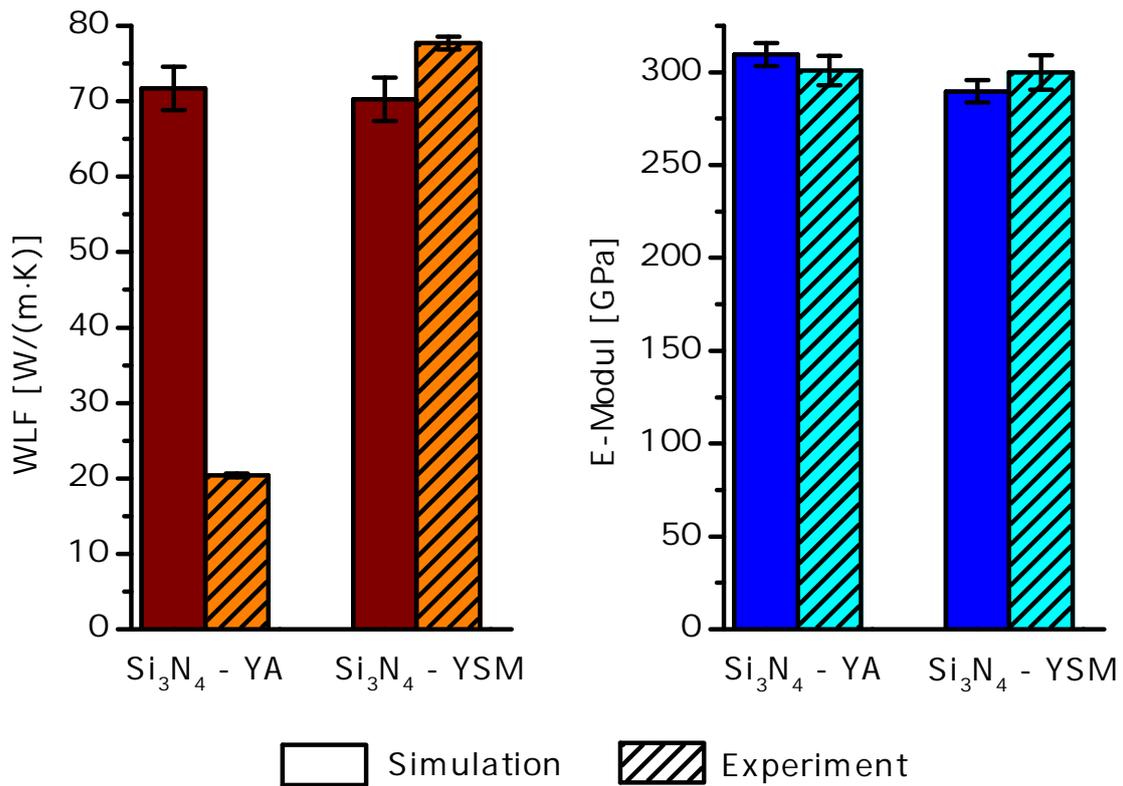


Abb. 4.16: Gegenüberstellung zwischen den berechneten makroskopischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit und E-Modul) beider Si₃N₄-Proben und den jeweils experimentell gemessenen Eigenschaften.

schaften der Keramik haben, werden aus den Simulationen – wie schon bei den AlN-Gefügen – Rückschlüsse auf beide Proben gezogen.

4.2.2 Einfluss der Materialeigenschaften

Wärmeleitfähigkeit von Haupt- und Nebenphase

Die Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase von Si₃N₄ hängt von der Zusammensetzung der Additive ab und kann durch eine gezielte Auswahl in einem gewissen Bereich eingestellt werden. Die Nebenphase hat bei Si₃N₄ einen deutlich größeren Einfluss als bei AlN, da hier jedes einzelne Korn von Nebenphase umgeben ist. Um den Einfluss der Nebenphaseneigenschaften auf die Eigenschaften einer Keramik zu untersuchen, wurde die Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase zwischen 0,2 und 40 W/(m·K) schrittweise verändert (siehe Abbildung 4.17). Dies schließt den Wertebereich ein, den die Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase in der Praxis annehmen kann (vgl. Abschnitt 3.3.2).

Die Wärmeleitfähigkeit der Keramik steigt bei konstanter Wärmeleitfähigkeit der

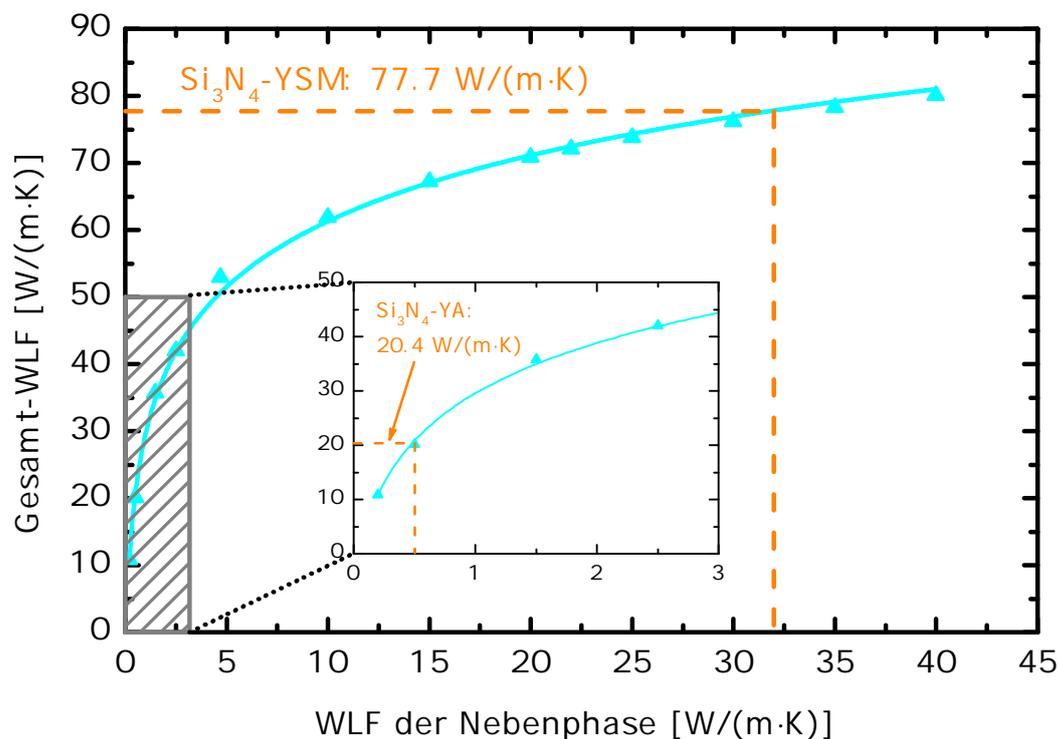


Abb. 4.17: Einfluss der Nebenphasen-Wärmeleitfähigkeit auf die makroskopische Wärmeleitfähigkeit einer Si_3N_4 -Keramik am Beispiel einer modellierten Si_3N_4 -Mikrostruktur; orange gestrichelte Linie: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit der Proben Si_3N_4 -YSM und Si_3N_4 -YA (Vergrößerung) zur Interpolation der zugehörigen Nebenphasenwärmeleitfähigkeit; blaue Linie: Logarithmischer Fit zur Führung des Auges.

Si_3N_4 -Körner (Hauptphase) mit der Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase zunächst steil an, flacht dann jedoch für höhere Nebenphasen-Wärmeleitfähigkeiten langsam ab. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe Si_3N_4 -YSM entspricht einer Nebenphasenwärmeleitfähigkeit von $(32 \pm 9) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ und liegt im Rahmen der Fehlergrenzen nur geringfügig über der Wärmeleitfähigkeit von $19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, die aus den Literaturdaten für die Nebenphase abgeschätzt wurde. Dies bestätigt die Annahme, dass der Einfluss von SiO_2 auf die Nebenphaseneigenschaften überbewertet wurde.

Die Wärmeleitfähigkeit der Probe Si_3N_4 -YA würde einer Nebenphasenwärmeleitfähigkeit von $(0,5 \pm 0,1) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ entsprechen (siehe vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 4.17). Da dieser Wert außerhalb der Literaturdaten aus Abschnitt 3.3.2 liegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Hauptursache für die niedrige Wärmeleitfähigkeit dieser Probe nicht in den Eigenschaften der Nebenphase zu suchen ist, sondern bei den Si_3N_4 -Körnern liegen muss.

In einer weiteren Simulationsreihe wurde angenommen, dass die Wärmeleitfähigkeit der Si₃N₄-Körner durch die Diffusion von Aluminiumatomen in das Kristallgitter der Körner deren anisotrope Eigenschaften in alle Raumrichtungen in gleichem Maße reduziert. Um den Einfluss des Aluminiums zu quantifizieren, wurden die richtungsabhängigen Wärmeleitfähigkeiten der Hauptphase prozentual verändert. Das Resultat ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Berechnungen wurden für eine Nebenphase mit der Wärmeleitfähigkeit 20 W/(m·K) durchgeführt.

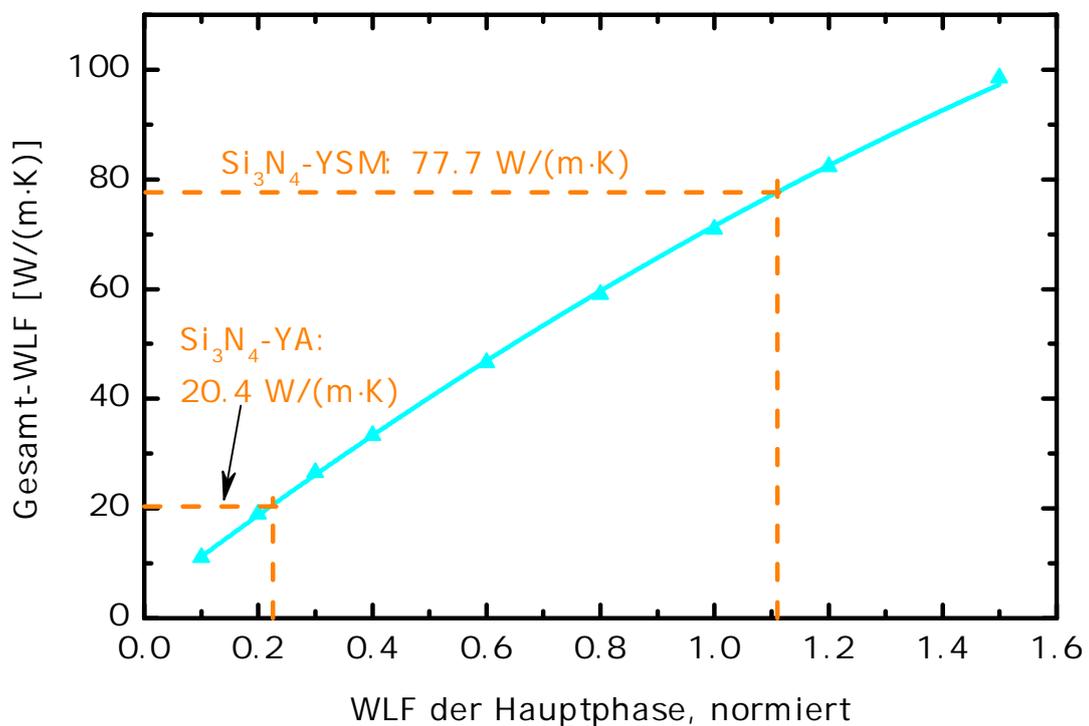


Abb. 4.18: Wärmeleitfähigkeit von Si₃N₄-Keramiken mit Verunreinigungen in den Körnern: Die richtungsabhängige Wärmeleitfähigkeit der Si₃N₄-Körner (Hauptphase) wurde unter Berücksichtigung der Anisotropie auf die Literaturwerte normiert und prozentual variiert, um den Einfluss von Aluminium-Dotierungen auf die Wärmeleitfähigkeit der vollständigen Keramik zu quantifizieren. Orange gestrichelte Linien: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeiten von Si₃N₄-YA (20,4 W/(m·K)) und Si₃N₄-YSM (77,7 W/(m·K)).

Die niedrige experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit von Si₃N₄-YA wird erreicht, wenn die Wärmeleitfähigkeit der Si₃N₄-Körner auf $(22 \pm 2)\%$ des Literaturwertes reduziert wird. Dies entspricht einer Wärmeleitfähigkeit von $(39,6 \pm 3,6)$ W/(m·K) in z-Richtung und $(15,2 \pm 1,4)$ W/(m·K) in x- und y-Richtung. Für die Probe Si₃N₄-YSM wird die experimentelle Wärmeleitfähigkeit bei $(111 \pm 8)\%$ erreicht. Dies ent-

spricht $(200 \pm 14) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ in z-Richtung und $(77 \pm 5) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ in x- und y-Richtung und liegt knapp über den Simulationen mit Literaturwerten als Simulationsparameter.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Anisotropie der Si_3N_4 -Körner näher untersucht: Die Si_3N_4 -Körner wurden als isotrop betrachtet und für alle Raumrichtungen identische Eigenschaften angenommen. Die Wärmeleitfähigkeit der Hauptphase wurde von 69 bis $180 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ variiert, also innerhalb des Bereichs, den die richtungsabhängigen Eigenschaften aufspannen. Die Simulationen wurden für eine konstante Nebenphasenwärmeleitfähigkeit von $20 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ durchgeführt (siehe Abbildung 4.19).

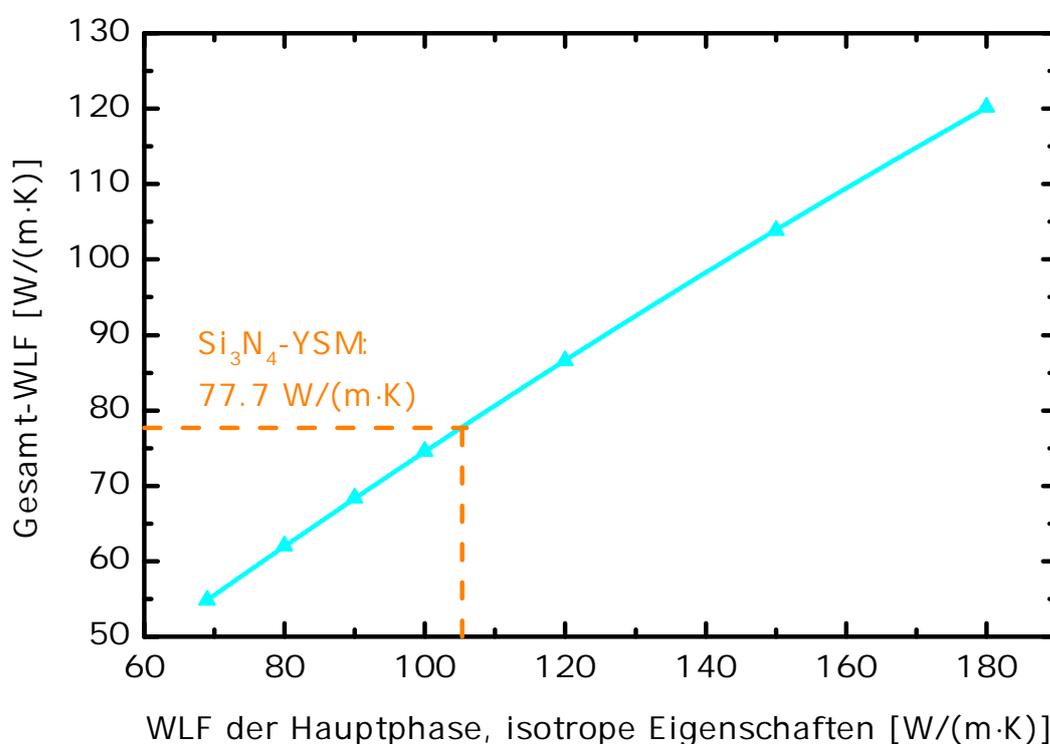


Abb. 4.19: Lineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit einer Si_3N_4 -Keramik unter der Annahme, dass die Si_3N_4 -Körner isotrope Eigenschaften besitzen. Orange gestrichelte Linien: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit von Si_3N_4 -YSM zur Interpolation der Wärmeleitfähigkeit von als isotrop angenommenen Si_3N_4 -Körnern.

Innerhalb der ausgewählten Spanne an Wärmeleitfähigkeiten der Si_3N_4 -Körner beträgt die niedrigste Wärmeleitfähigkeit $55 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ und liegt deutlich über dem experimentellen Messwert von Si_3N_4 -YA, für den in dieser Abbildung keine entsprechende Wärmeleitfähigkeit von „isotropen“ Körnern ermittelt werden kann. Unter der Annahme, dass die Körner der vorliegenden Probe Si_3N_4 -YSM isotrope Eigenschaften besitzen, beträgt die Wärmeleitfähigkeit der Hauptphase $(105 \pm 6) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Die Unsicher-

heit der Interpolation wurde graphisch unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung bestimmt.

E-Modul von Haupt- und Nebenphase

Der E-Modul der Nebenphase wurde am exemplarisch ausgewählten Si₃N₄-Gefüge zwischen 120 und 350 GPa schrittweise verändert. Alle Simulationen wurden für jeweils zwei Poisson-Zahlen der Nebenphase (0,20 und 0,27) durchgeführt. An den Eigenschaften der Hauptphase wurde bei diesen Simulationen nichts verändert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

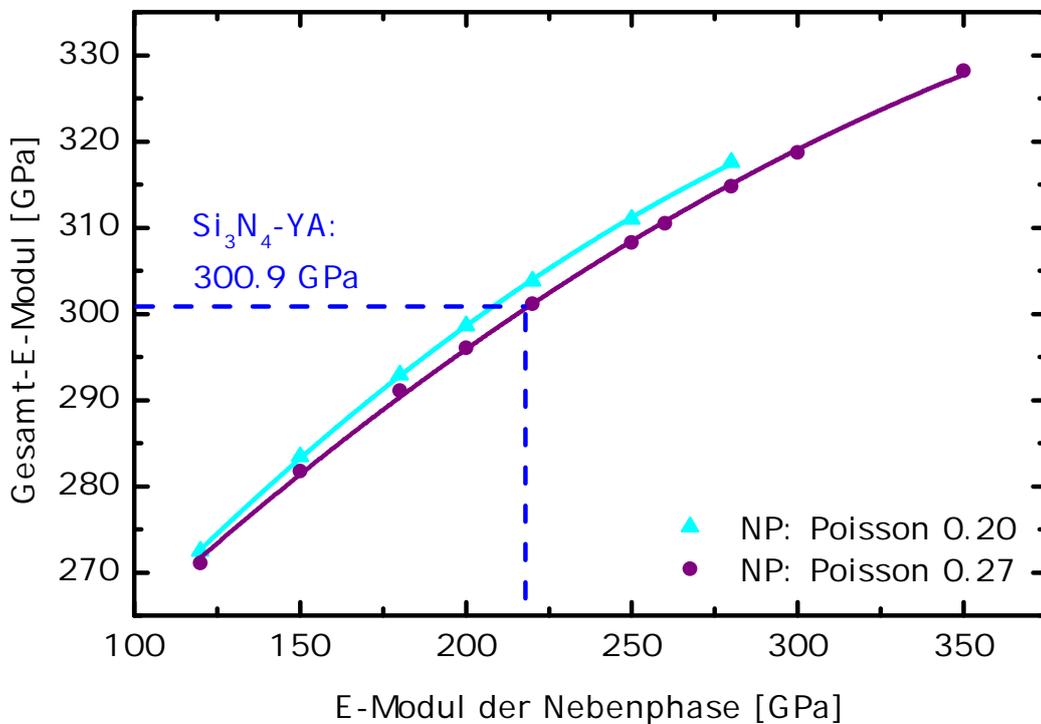


Abb. 4.20: E-Modul einer Si₃N₄-YA Keramik in Abhängigkeit vom E-Modul der Nebenphase bei konstanter Poisson-Zahl und konstanten Eigenschaften der Hauptphase; der Fit zeigt eine Abhängigkeit 2. Ordnung. Die gestrichelte blaue Linie markiert den experimentell gemessenen E-Modul der Probe Si₃N₄-YA bei 300,9 GPa.

Die Simulationsdaten lassen sich mit einer Gleichung 2. Ordnung fitten. Da die Nebenphase der Probe Si₃N₄-YA eine Poisson-Zahl von 0,27 hat, wurde der E-Modul der Nebenphase an der entsprechenden Datenreihe abgelesen. Der experimentell gemessene E-Modul der Probe Si₃N₄-YA entspricht einem Nebenphase-E-Modul von (218 ± 60) GPa. Im Falle des Si₃N₄-YSM liegt die Poisson-Zahl der Nebenphase mit

0,21 nahe an der Datenreihe für die Poisson-Zahl 0,20, weshalb der entsprechende experimentelle Wert an dieser Kurve abgelesen wurde. Für diese Probe ergibt sich zum experimentell gemessenen E-Modul ein E-Modul der Nebenphase von (205 ± 61) GPa. Beide durch Interpolation erlangten Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen miteinander überein. Um die Abbildung übersichtlich zu halten und da die experimentellen Werte der E-Moduln beider Proben sehr nahe beieinander liegen, wurde nur der experimentell gemessene E-Modul von Si_3N_4 -YA eingezeichnet.

Der E-Modul von Si_3N_4 -Körnern wurde nur in zwei Literaturquellen richtungsabhängig gemessen, zu deren Zuverlässigkeit keine Angaben verfügbar sind. Deshalb wurden Simulationen durchgeführt, die den E-Modul aller Raumrichtungen im gleichen Maße relativ zu den Literaturwerten variierten. Die Simulationen gingen von 20 % (HP: 108 bzw. 56 GPa) bis 150 % (HP: 810 bzw. 420 GPa) (siehe Abbildung 4.21). Die 100 % entsprechen den Werten von Watari [Wat06].

Der E-Modul und die Poisson-Zahl hängen in 2. Ordnung vom E-Modul der Si_3N_4 -Körner ab. Der experimentell gemessene E-Modul von Si_3N_4 -YA entspricht einem Hauptphasen-E-Modul von (90 ± 16) %, das von Si_3N_4 -YSM (100 ± 15) %. Beide Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Literaturdaten überein.

In Literaturquellen ist der E-Modul von Si_3N_4 -Körnern oft richtungsunabhängig angegeben. Deshalb wurden Simulationen mit richtungsunabhängigem E-Modul der Si_3N_4 -Körner durchgeführt. Der E-Modul wurde zwischen 260 und 650 GPa schrittweise variiert, was die richtungsabhängigen Parameter aus der Literatur einschließt. Die Poisson-Zahl wurde richtungsunabhängig mit 0,30 festgesetzt, da dies die Mitte zwischen den richtungsabhängigen Poisson-Zahlen darstellt. Die Simulationsreihe zum Si_3N_4 -YA wurde entsprechend der Literaturwerte mit einer Nebenphase von 260 GPa und einer Poisson-Zahl von 0,27 durchgeführt, während für Si_3N_4 -YSM die Ergebnisse der vorherigen Simulationsreihe berücksichtigt wurden und eine Nebenphase mit 200 GPa und der Poisson-Zahl 0,20 ausgewählt wurde. Die entsprechenden Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

Der experimentell bestimmte E-Modul von Si_3N_4 -YA entspricht einem E-Modul der Si_3N_4 -Körner von (342 ± 43) GPa, das der Si_3N_4 -YSM-Körner beträgt (378 ± 51) GPa (gestrichelte Linie in Abbildung 4.22). Beide Ergebnisse stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen miteinander überein. Die Interpolation des E-Moduls wurde jeweils an der Simulationsreihe durchgeführt, welche mit der Nebenphase der jeweiligen Probe berechnet wurde.

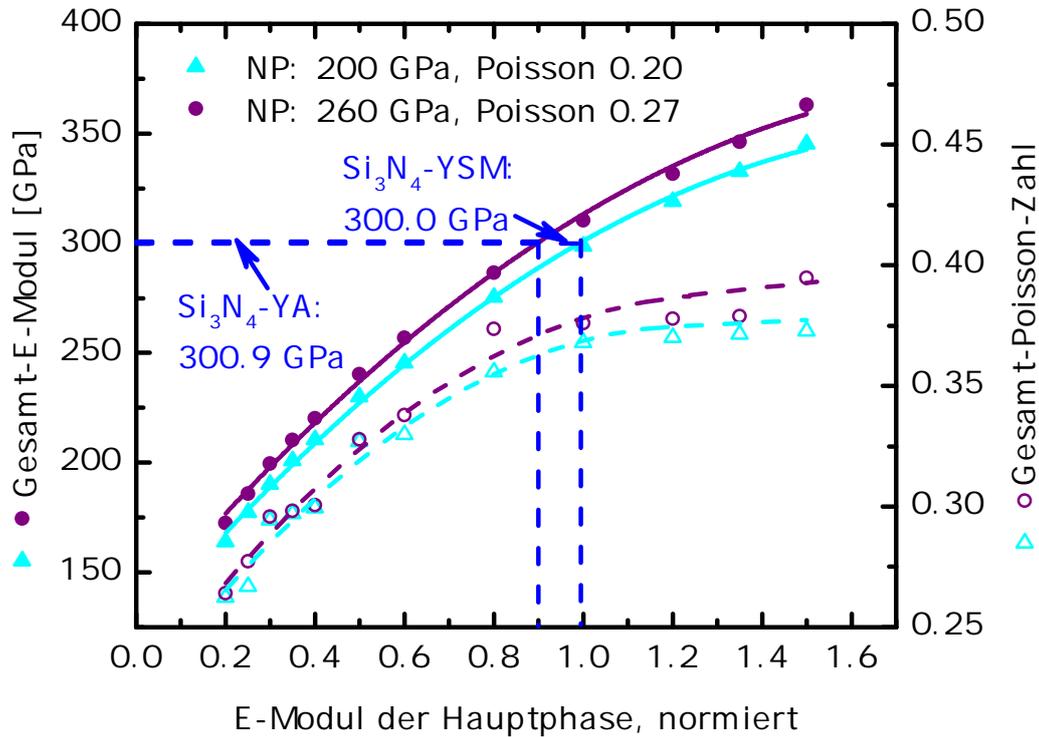


Abb. 4.21: E-Modul und Poisson-Zahl einer Si₃N₄-YA-Keramik bei verschiedenen Hauptphasen-E-Moduln: Der E-Modul der Raumrichtungen wurde relativ zum E-Modul aus Literaturquellen variiert und darauf normiert, während die Poisson-Zahl konstant blieb. Die Rechnungen wurden für zwei verschiedene Nebenphaseneigenschaften durchgeführt; die Fitkurven zeigen eine Abhängigkeit von E-Modul und Poisson-Zahl nach einer Gleichung 2. Ordnung und dienen zur Führung des Auges. Die gestrichelten blauen Linien markieren die experimentell gemessenen E-Moduln der Proben (Si₃N₄-YA bei 300,9 GPa und Si₃N₄-YSM bei 300,0 GPa).

Poisson-Zahl von Haupt- und Nebenphase

Da in der Literatur nur unzureichende Angaben zu Poisson-Zahlen der verwendeten Materialien zu finden sind, wurde zunächst die Poisson-Zahl der Nebenphase über den Bereich von 0,10 bis 0,40 schrittweise variiert. Die Simulationen wurden für zwei verschiedene Nebenphasen-E-Moduln durchgeführt: 200 und 260 GPa. Die Eigenschaften der Hauptphase blieben konstant und sind Tabelle 3.3 entnommen. In Abbildung 4.23 zeigt sich mit steigender Nebenphasen-Poisson-Zahl eine leichte Abnahme des E-Moduls um ca. 3% über den gesamten Bereich. Die Poisson-Zahl der Keramik bleibt davon unbeeinflusst konstant und ist deshalb nicht in die Graphik eingezeichnet. Die Nebenphasen-Poisson-Zahl hat also keinen nennenswerten Einfluss auf den

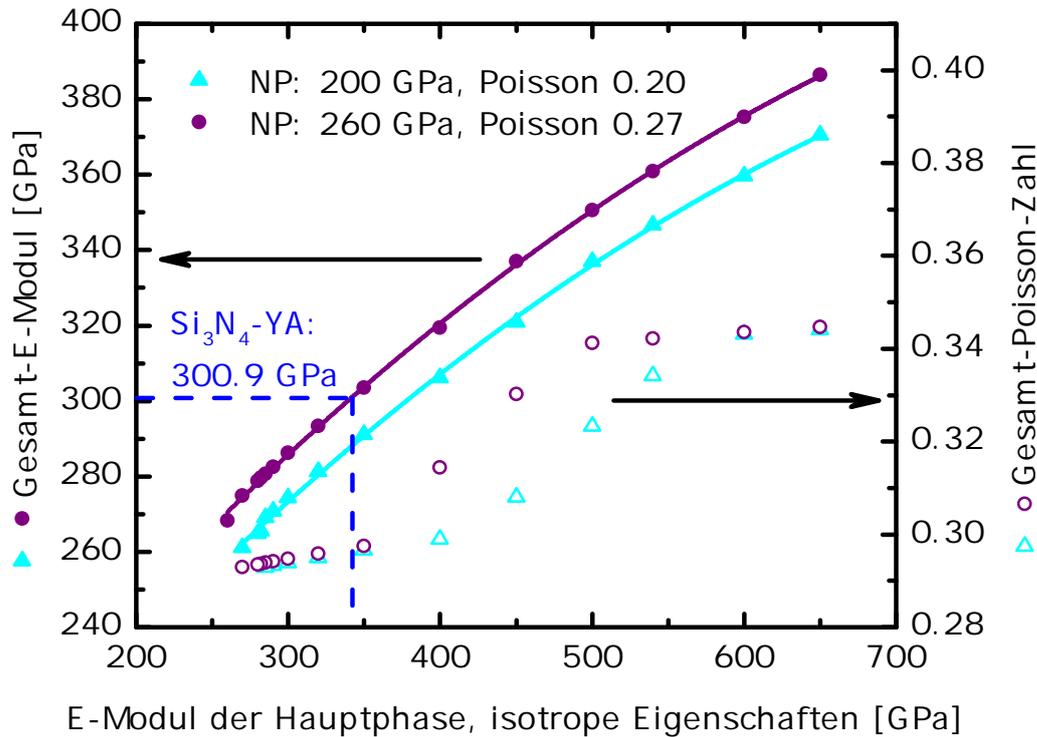


Abb. 4.22: E-Modul einer Si₃N₄-Probe unter der Annahme, dass die Si₃N₄-Körner isotrope Eigenschaften besitzen; der Fit dient zur Führung des Auges. Gestrichelte blaue Linie: experimentell gemessener E-Modul der Probe Si₃N₄-YA.

E-Modul der Keramik.

Eine prozentuale Veränderung der richtungsabhängigen Poisson-Zahlen der Hauptphase zeigt einen quadratischen Anstieg des E-Moduls der Keramik mit zunehmender Poisson-Zahl (ohne Abbildung). Die Poisson-Zahl wurde von 20 % schrittweise auf 120 % erhöht. Für Si₃N₄-YA steigt der E-Modul in diesem Bereich von 287 auf 320 GPa an ($\cong 11\%$), für Si₃N₄-YSM von 274 auf 308 GPa ($\cong 12\%$). In der experimentell erreichbaren Spanne spielt eine prozentuale Veränderung der Poisson-Zahl jedoch keine Rolle für den E-Modul der Keramik.

Bedeutender ist die Annahme, dass die Poisson-Zahl der Hauptphase isotrop sein könnte. Deshalb wurde die Poisson-Zahl zwischen 0,25 (Literaturwert der Poisson-Zahl in z-Richtung) und 0,35 (Literaturwert in x- und y-Richtung) variiert. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Für die beiden vorangehend verwendeten Nebenphasenparameter wurden der E-Modul und die Poisson-Zahl der Keramik berechnet, wobei für den E-Modul der Hauptphase die anisotropen Literaturwerte eingesetzt wurden. Die Ergebnisse der E-Moduln und Poisson-Zahlen wurden mit einer

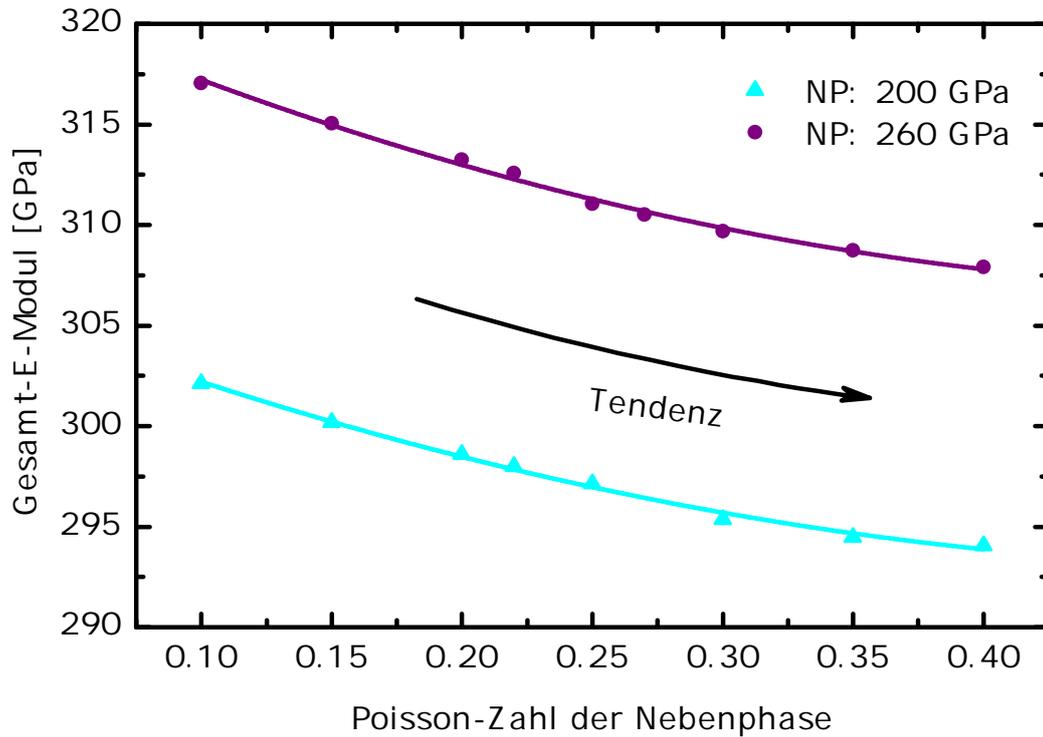


Abb. 4.23: E-Modul einer Si₃N₄-Keramik in Abhängigkeit von der Nebenphasen-Poisson-Zahl für zwei verschiedene Nebenphasen-E-Moduln. Der Fit zeigt eine leichte Abnahme des E-Moduls um etwa 2 % mit steigender Poisson-Zahl.

Gleichung 3. Ordnung gefittet. Mit einem Anstieg der Poisson-Zahl der Hauptphase von 0,25 auf 0,35 steigt der E-Modul um 4,5 % an. Der Anstieg bei der Poisson-Zahl der Keramik um 30 bis 35 % begründet sich darin, dass die Poisson-Zahl der Hauptphase, die vom niedrigsten zum höchsten Simulationswert um 40 % ansteigt, die Poisson-Zahl der Keramik bestimmt.

4.2.3 Einfluss der Mikrostrukturparameter

Abhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften von den Volumina der Phasen

Zunächst wurde die Abhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften vom Volumenverhältnis zwischen den beteiligten Phasen untersucht. In Anlehnung an die Probe Si₃N₄-YA wurden 24 Strukturen mit unterschiedlichen Volumenanteilen der Hauptphase zwischen 67 und 86 % erzeugt. Die Dicke der grain-boundary-Phase wurde nicht verändert. Auch die übrigen Parameter blieben bei dieser Serie von Gefügen im Rah-

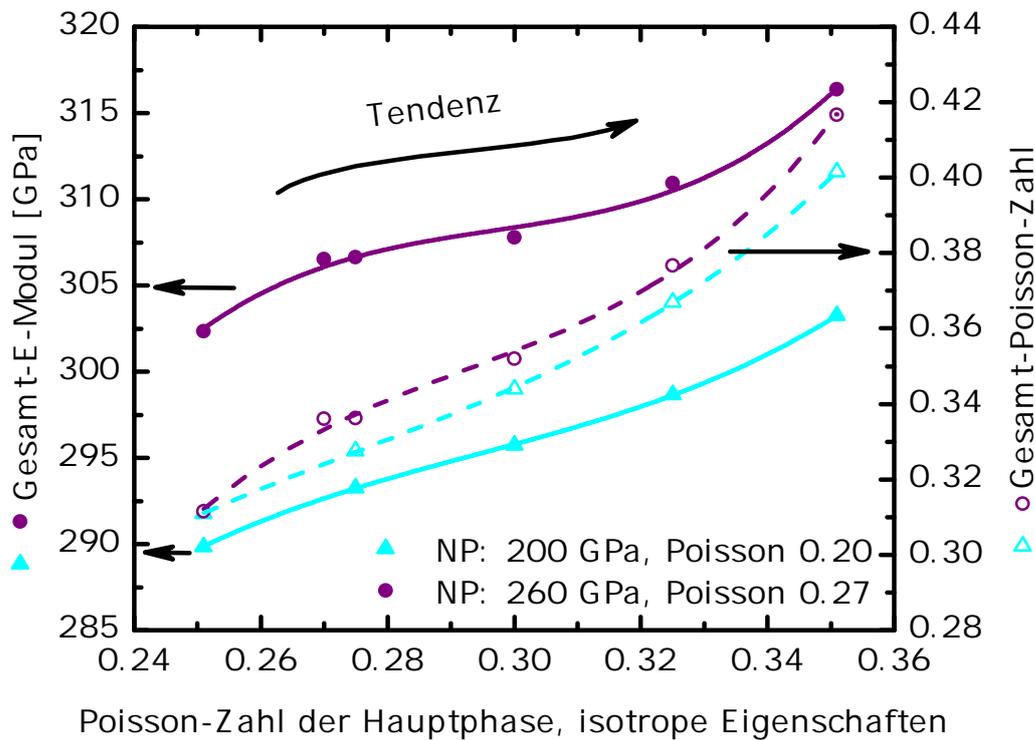


Abb. 4.24: E-Modul und Poisson-Zahl einer Si_3N_4 -Keramik in Abhängigkeit von der Poisson-Zahl der Si_3N_4 -Körner unter der Annahme, dass die Si_3N_4 -Körner (Hauptphase) eine richtungsunabhängige Poisson-Zahl besitzen (die Linien dienen zur Führung für das Auge).

men der Möglichkeiten konstant und wurden in Anlehnung an die Probe Si_3N_4 -YA gewählt. Neben den Simulationsergebnissen für die Wärmeleitfähigkeit, den E-Modul und die Poisson-Zahl ist in Abbildung 4.25 zur besseren Orientierung der tatsächliche Volumenanteil in Probe Si_3N_4 -YA von 82,0 % durch eine vertikale, gestrichelte Linie markiert.

Bei der Wärmeleitfähigkeit und dem E-Modul ist ein deutlicher Anstieg mit zunehmendem Volumenanteil der Hauptphase zu verzeichnen: Der E-Modul nimmt über diese Spanne an Volumina um knapp 5 % zu, die Wärmeleitfähigkeit steigt im gleichen Bereich sogar um ca. 29 %. Dass die Wärmeleitfähigkeit und der E-Modul mit dem Volumenanteil der Hauptphase ansteigen, entspricht also den Erwartungen. Auch die Poisson-Zahl steigt leicht an: Bei niedrigen Anteilen der Hauptphase beträgt die Poisson-Zahl 0,36 und ab einem Phasenanteil von mehr als 72 % ergeben die Simulationen einen konstanten Wert von 0,38 (nicht in der Abbildung eingezeichnet).

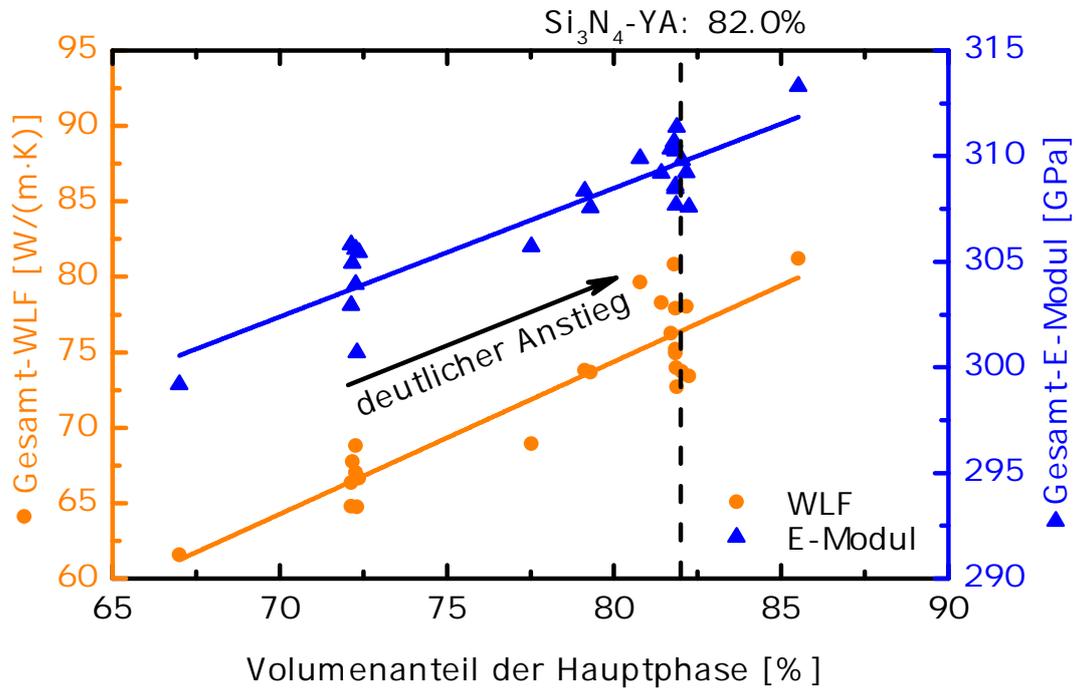


Abb. 4.25: Si₃N₄-Strukturen mit unterschiedlichen Hauptphasen-Volumina: Wärmeleitfähigkeit und E-Modul der Keramik nehmen mit dem Volumenanteil der Hauptphase deutlich zu. Die vertikale, gestrichelte Linie steht bei 82,0 % für den Volumenanteil der Hauptphase von Probe Si₃N₄-YA (Fehlerbalken wurden für eine bessere Übersicht nur exemplarisch an einem Punkt angegeben und wurden in Anlehnung an Abbildung 4.16 abgeschätzt).

Abhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften von Korngröße und -form

Der Einfluss von Kornform und -größe wurde am Beispiel von Mikrostrukturen zur Probe Si₃N₄-YSM untersucht. Es wurden 13 verschiedene Gefüge mit mittleren Sehnenlängen zwischen 0,87 und 0,97 μm erzeugt (Si₃N₄-YSM: 0,90 μm). Die Aspektverhältnisse der Körner dieser Strukturen variierten zwischen 1,39 und 2,15 (Si₃N₄-YSM: 1,72). Die Volumina blieben bei allen Strukturen in etwa identisch bei 80,6 bis 82,8 % Hauptphasenanteil (Si₃N₄-YSM: 82,2 %). Die Analysedaten der Probe zur mittleren Sehnenlänge und zum Aspektverhältnis der Körner sind im jeweiligen Graphen in Abbildung 4.26 zur besseren Orientierung durch vertikale, gestrichelte Linien markiert.

Weder für die Kornform noch für die Korngröße zeigt sich eine starke Abhängigkeit. Die Simulationsergebnisse weisen eine starke Streuung auf, die sich im Rahmen der Fehlergrenzen bewegt. Lediglich die Wärmeleitfähigkeit zeigt in Abhängigkeit des

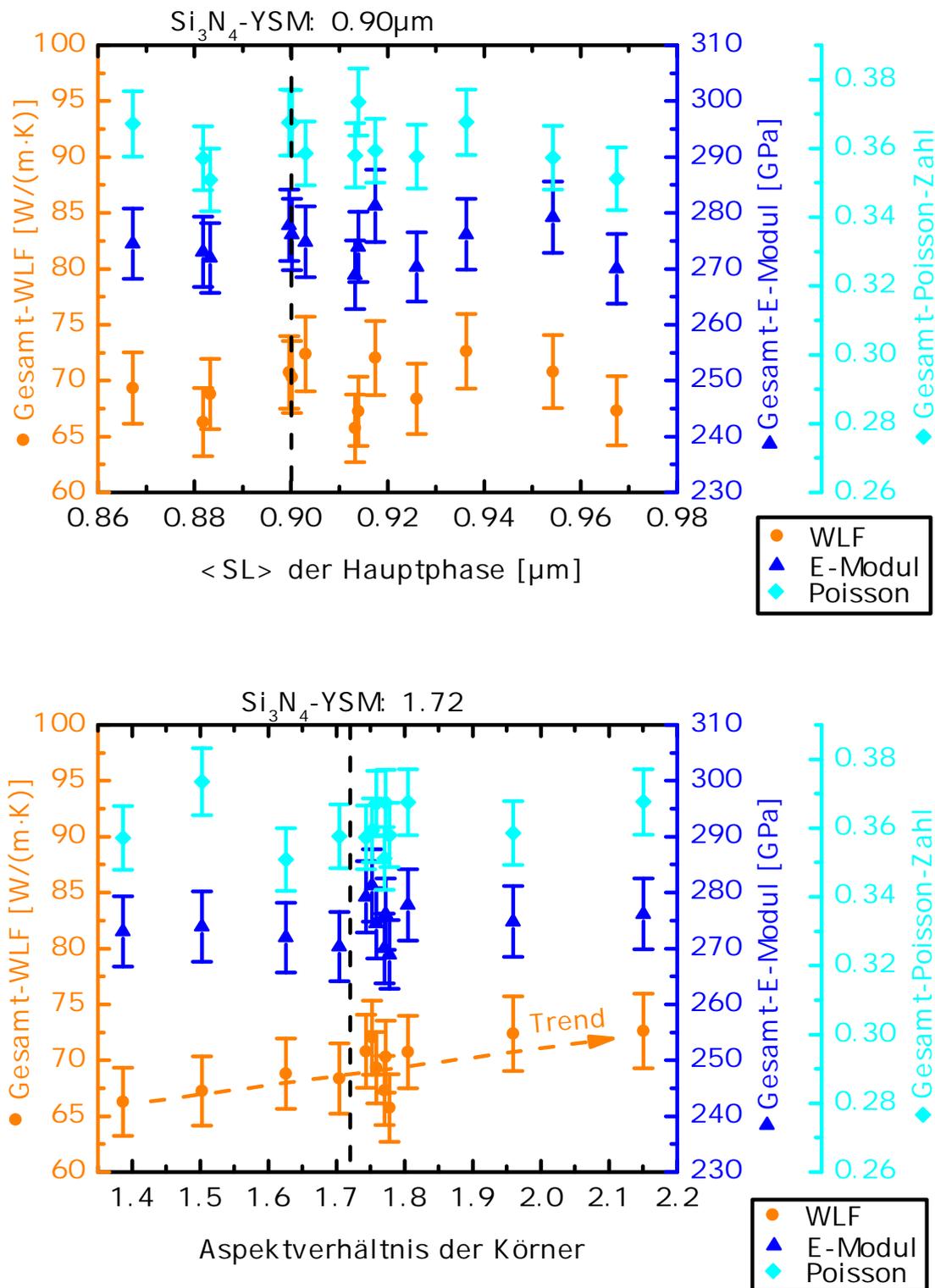


Abb. 4.26: Wärmeleitfähigkeit, E-Modul und Poisson-Zahl einer Si_3N_4 -YSM-Probe mit unterschiedlichen Korngrößen (mittlere Sehnenlänge $\langle SL \rangle$, oben) und Kornformen (Aspektverhältnis, unten). Lediglich die Wärmeleitfähigkeit zeigt einen leichten Trend in Abhängigkeit der Kornform. Die Fehlerbalken wurden in Anlehnung an Abbildung 4.16 abgeschätzt.

Achsenverhältnisses zwischen 66 und 73 W/(m·K) eine leicht steigende Tendenz. Dies entspricht aufgrund der anisotropen Eigenschaften von Si₃N₄ den Erwartungen. Im dargestellten Bereich beträgt der Anstieg 9,5 %. Der E-Modul schwankt mit zunehmender mittlerer Sehnenlänge und wachsendem Achsenverhältnis zwischen 269 und 281 GPa und die Poisson-Zahl zwischen 0,350 und 0,374. Die Schwankungen bewegen sich im Bereich von ± 2,2 % beim E-Modul und ± 3,4 % bei der Poisson-Zahl und fallen deutlich geringer aus als der Einfluss der Volumenabhängigkeit.

Da sich die Gefüge trotz der abgeänderten Parameter nahe an der Mikrostruktur der Probe orientieren, war eine Variation der einzelnen Gefügeparameter über einen größeren Bereich nicht möglich. Um auszuschließen, dass größere Variationen der Parameter Einfluss auf die Eigenschaften haben, wurden zwei der 13 Gefüge gezielt mit abweichender Kornform erzeugt: Ein Gefüge setzte sich aus angeschnittenen Kugelsegmenten zusammen (Aspektverhältnis 1,39), das andere aus angeschnittenen Ellipsen (Aspektverhältnis 1,50). Die Ergebnisse weichen nicht von denen der übrigen Gefüge ab und liegen ebenfalls innerhalb der Streubereiche.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Strukturveränderungen bei allen Parametern einen größeren Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit haben als auf den E-Modul. Dies ist auf den Kontrast zwischen den Eigenschaften der Haupt- und Nebenphase zurückzuführen, der bei der Wärmeleitfähigkeit deutlich höher ist als beim E-Modul. Die Volumina der Phasen legen die Eigenschaften fest, während die Kornform und -größe kaum einen Einfluss auf die Eigenschaften der Si₃N₄-Keramik haben. Der Einfluss auf die Poisson-Zahl ist nicht von Bedeutung.

4.3 SiC-Strukturen

4.3.1 Vergleich von Simulation und Experiment

Da bei der Erzeugung der SiC-Mikrostrukturen aufgrund der bimodalen Korngrößenverteilung die beiden Korngrößenfraktionen getrennt voneinander modelliert wurden, zeigt Abbildung 4.27 zu den zwei Proben für beide Korngrößenfraktionen einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der Bildanalyse und den Mikrostrukturparametern der erzeugten Modelle. Zu beachten ist in der Abbildung die Achsenunterbrechung bei den Sehnenlängen der großen Körner, die erforderlich ist, um beide Korngrößenfraktionen in einem Graphen darzustellen, da die Körner der großen Fraktion etwa 15–20 mal so groß sind wie die der kleinen Fraktion. Bei beiden Fraktionen und beiden Proben stimmen die mittleren Sehnenlängen und die Volumina beider Phasen im Rahmen der Fehlergrenzen miteinander überein.

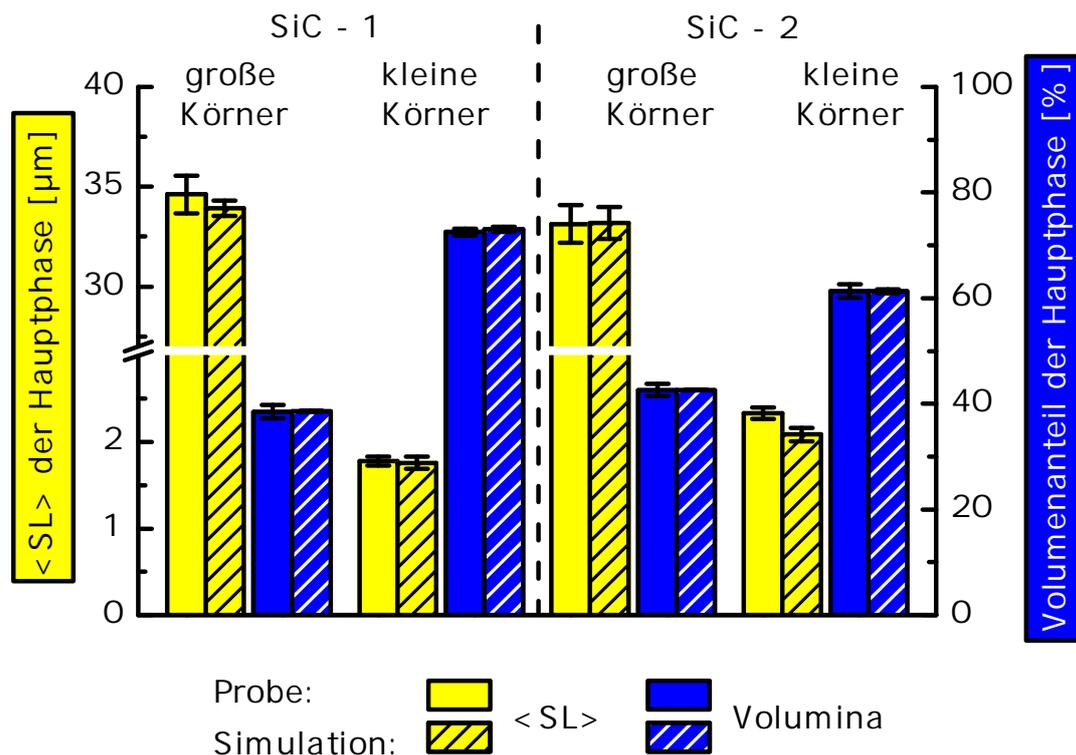


Abb. 4.27: Die Gefügeparameter beider SiC-Proben stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen der modellierten Mikrostrukturen für die mittlere Sehnenlänge $\langle SL \rangle$ und die Volumina beider Korngrößenfraktionen überein.

Zum Vergleich der simulierten mit den experimentellen makroskopischen Eigenschaften wurden die Ergebnisse nach der Simulation der großen Korngrößenfraktion herange-

zogen. Als Zwischenergebnisse wurden zunächst die Eigenschaften der Mikrostrukturen der kleinen Korngrößenfraktion benötigt. Daraus wurde der Mittelwert inkl. dessen mittleren Fehlers gebildet. Diese Werte wurden für die Nebenphase der Gefüge der großen Korngrößenfraktion (also der ganzen Keramik) eingesetzt. Die Unsicherheit in den Simulationen wurde durch das Einsetzen des minimalen bzw. maximalen Werts der Simulationen der kleinen Fraktion (Mittelwert \pm Fehler des Mittelwertes) bestimmt. Abbildung 4.28 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für die Wärmeleitfähigkeit und den E-Modul der vollständigen Keramik im Vergleich zu den entsprechenden experimentell gemessenen Werten.

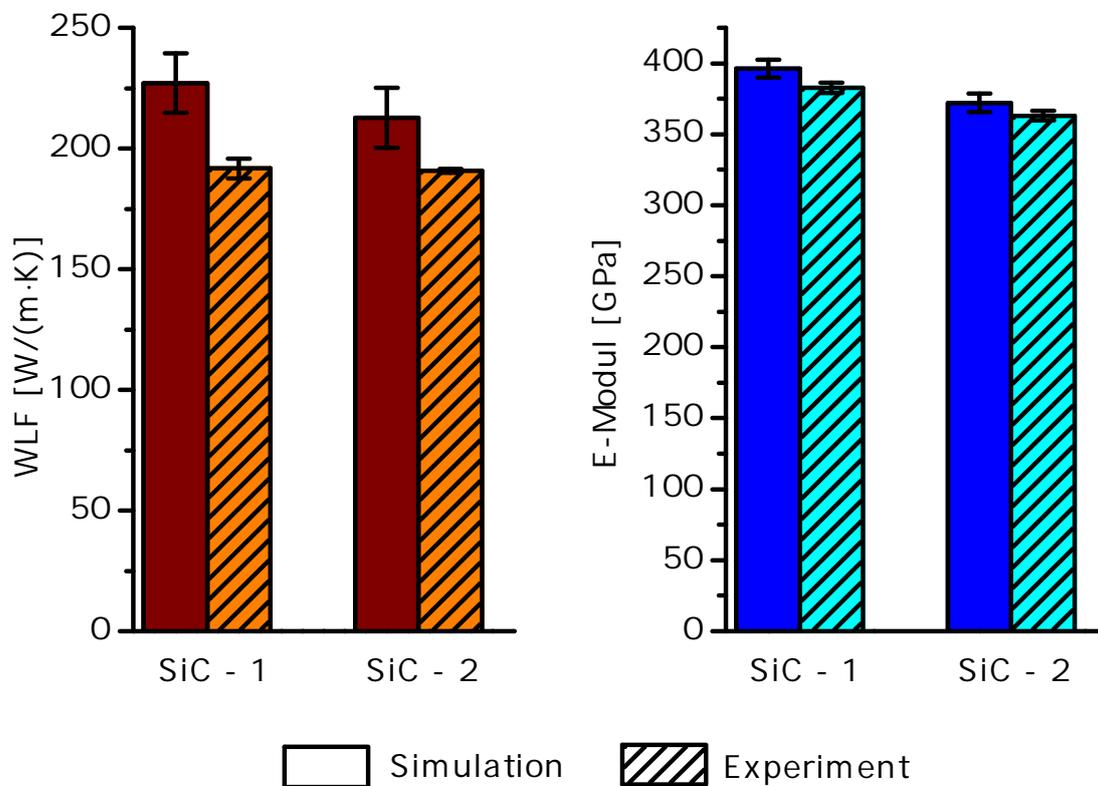


Abb. 4.28: Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten makroskopischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit und E-Modul) beider betrachteten SiC-Proben.

Die Simulationsparameter wurden Tabelle 3.3 entnommen. Da es sich bei den Daten für Silicium um experimentell bestimmte Eigenschaften des Materials handelt, welches für die Infiltration der vorliegenden Proben verwendet wurde, sind die Verunreinigung des Siliciums bereits berücksichtigt. Als Simulationsparameter der SiC-Körner dienten Literaturwerte. Die berechnete Wärmeleitfähigkeit liegt bei beiden Proben höher als im Experiment: Bei der Probe SiC-1 um 18,4% und bei SiC-2 um 11,5%. Der E-Modul liegt bei den Simulationen von SiC-1 um 3,5% höher bzw. bei Probe SiC-2 um

2,5 %, was sich aber im Rahmen der Fehlergrenzen bewegt. Die errechnete Poisson-Zahl beträgt bei beiden Proben 0,20 und ist jeweils auf 0,1 ‰ genau. Der Fehler der Poisson-Zahl ist also vernachlässigbar gering.

Die Ursache für die erhöhte Wärmeleitfähigkeit der Simulationen gegenüber dem Experiment ist in den Simulationsparametern zu suchen: Zwar wurden für Silicium, welches zum Infiltrieren der Proben verwendet wurde, experimentell gemessene Werte für die Wärmeleitfähigkeit und den E-Modul eingesetzt, für die SiC-Körner wurden jedoch Literaturwerte herangezogen. Es kann aber angenommen werden, dass die SiC-Körner eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweisen als in der Literatur postuliert. Diese Annahme geht auf Watari zurück [Wat03].

4.3.2 Einfluss der Komponenten-Eigenschaften

Zur Probe SiC-2 wurde ein Gefüge jeder Korngrößenfraktion exemplarisch ausgewählt, um den Einfluss der Komponenten-Eigenschaften auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramik zu untersuchen. Die Probe SiC-2 wurde ausgewählt, da sie kommerziell verfügbar ist.

Nachdem die beiden SiC-Proben in ihren Volumenaufteilungen zwischen den Phasen sehr unterschiedlich sind und die Simulationen von AlN und Si₃N₄ ergaben, dass die Volumina der beteiligten Phasen den größten Einfluss auf die Eigenschaften der Keramik haben, wurden Interpolationen an den Ergebnisgraphen nur für die experimentell gemessenen Werte der Probe SiC-2 durchgeführt.

Wärmeleitfähigkeit von Haupt- und Nebenphase

Die bisherigen Simulationen zeigen, dass sowohl das Silicium als auch die SiC-Körner Verunreinigungen enthalten, welche die Wärmeleitfähigkeit herabsetzen. Mit entsprechendem technischem und finanziellem Aufwand können jedoch hochreines Silicium hergestellt oder Si-Einkristalle mit einer Minimalzahl an Defekten produziert werden (z. B. erforderlich für Silicium-Wafer). Deshalb wurden Simulationen mit verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten beider Phasen durchgeführt. Die Simulationsparameter wurden entsprechend der in der Literatur verfügbaren Spanne ausgewählt. Auf diese Weise wurden der Einfluss von Verunreinigungen auf die Wärmeleitfähigkeit von SiC untersucht und die theoretisch erreichbare Wärmeleitfähigkeit der vorliegenden Keramiken bei hochreinen Ausgangsstoffen berechnet.

Zunächst wurde die Wärmeleitfähigkeit von Silicium zwischen 40 und 160 W/(m · K) variiert. 160 W/(m · K) liegt im Bereich der höchsten verfügbaren Literaturwerte. Ab-

Abbildung 4.29 zeigt die Simulationsergebnisse der großen und kleinen Korngrößenfraktion. Die Markierung bei $75 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (vertikale, gestrichelte Linie) entspricht dem für die Simulationen eingesetzten Wert für die Wärmeleitfähigkeit von Silicium. Die Ergebnisse der großen Korngrößenfraktion (obere Datenreihe) stellen die Eigenschaften der SiC-Keramik mit bimodaler Korngrößenverteilung dar, während es sich bei der kleinen Korngrößenfraktion (untere Datenreihe) um Zwischenergebnisse handelt.

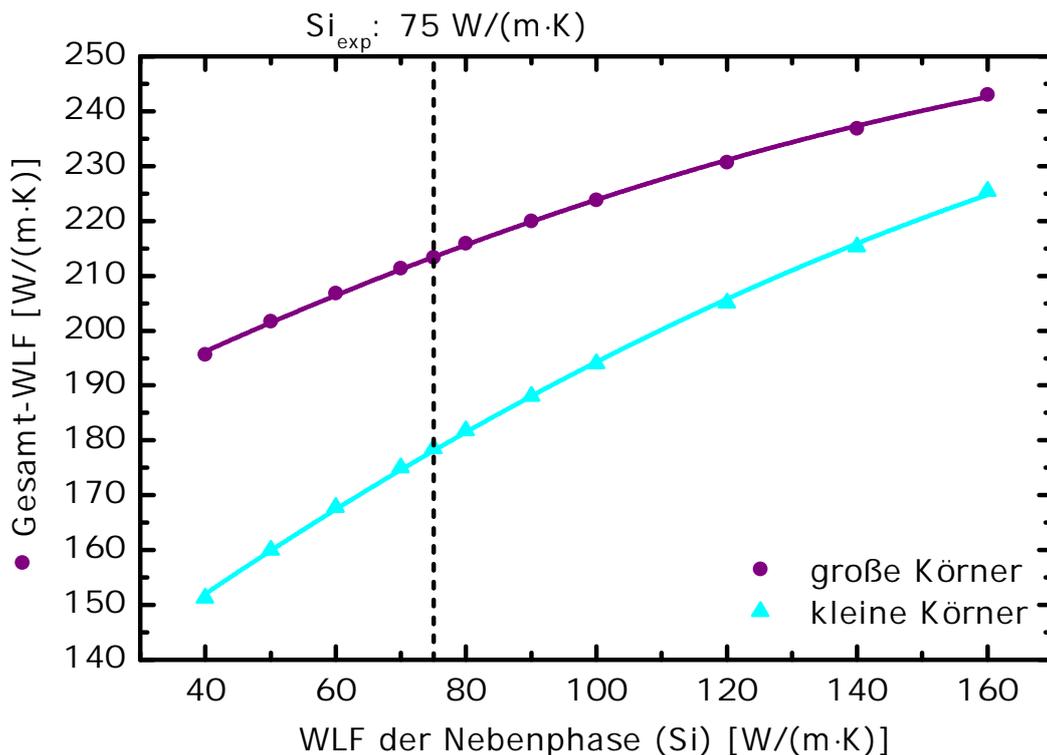


Abb. 4.29: Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von SiC für verschiedene Reinheitsgrade des Siliciums, welches zum Infiltrieren von SiC-Proben verwendet wird. Obere Datenreihe: Simulationsergebnisse der Keramik (große Körner); untere Datenreihe: Zwischenergebnisse aus der Berechnung der kleinen Korngrößenfraktion; vertikale gestrichelte Linie: experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit des Siliciums, welches für die vorliegenden Proben verwendet wurde. Beiden Simulationsreihen wurde zur Führung des Auges eine Gleichung 2. Ordnung angefitet.

Der experimentell gemessene Wert der Probe SiC-2 ($190,8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) kann durch ein Herabsetzen der Wärmeleitfähigkeit von Silicium auf bis zu $40 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ nicht erreicht werden. Dies bestätigt die These, dass für den Unterschied zwischen Simulation und Experiment die Wärmeleitfähigkeit der SiC-Körner verantwortlich ist. Mit einer Wärmeleitfähigkeit von $160 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ für Silicium, was in etwa den Literaturwerten

für reines Silicium entspricht, wird eine Wärmeleitfähigkeit von $(243 \pm 14) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ erreicht. Das bedeutet, dass die Wärmeleitfähigkeit der Keramik gegenüber der Simulation mit unreinem Silicium (Si: $75 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) durch die Verwendung von hochreinem Silicium (Si: $160 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) um 14,3 % gesteigert werden könnte.

Um die Verunreinigung der SiC-Körner in der vorliegenden Probe zu quantifizieren, wurde die Wärmeleitfähigkeit der SiC-Körner im Bereich von 40 bis $520 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ schrittweise variiert. Dies entspricht in etwa der Spanne der verfügbaren Literaturwerte für SiC. Abbildung 4.30 zeigt die Simulationsergebnisse bei konstanter Wärmeleitfähigkeit des Siliciums von $75 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ und die Zwischenergebnisse nach der Berechnung der kleinen Korngrößenfraktion. Eingezeichnet ist zusätzlich der Wert, welcher aus den Literaturwerten für die übrigen Simulationen als Wärmeleitfähigkeit der SiC-Körner ausgewählt wurde (vertikale, schwarz gestrichelte Linie bei $270 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$).

Für eine Wärmeleitfähigkeit des Siliciums von $75 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ergibt sich aus Abbildung 4.30 durch Interpolation zur Wärmeleitfähigkeit von SiC-2 ($190,8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) eine Wärmeleitfähigkeit der SiC-Körner von $(237 \pm 18) \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Diese liegt 12,2 % unter der aus Literaturwerten abgeschätzten Wärmeleitfähigkeit von SiC.

E-Modul von Haupt- und Nebenphase

Der E-Modul der SiC-Keramiken liegt bei den Berechnungen etwa 3 % über den experimentellen Werten. Um den Einfluss des E-Moduls von Silicium und SiC auf den E-Modul der Keramik zu untersuchen und noch bessere Simulationsparameter für weitere Berechnungen zu erhalten, wurde der E-Modul der SiC-Körner zwischen 300 und 600 GPa variiert, der von Silicium zwischen 80 und 220 GPa. Der E-Modul der jeweils anderen Phase wurde nicht verändert. Abbildung 4.31 zeigt die Ergebnisse beider Simulationsreihen.

Der E-Modul der Keramik kann mit einer Gleichung 2. Ordnung angefitet werden und zeigt den Zusammenhang mit dem E-Modul der Hauptphase (SiC) (oberer Graph). Der experimentell gemessene E-Modul der Probe entspricht einem E-Modul der SiC-Körner von $(450 \pm 17) \text{ GPa}$, liegt also 4,3 % unter dem Literaturwert aus Tabelle 3.3. Der E-Modul der Keramik in Abhängigkeit des E-Moduls der Nebenphase (Si) lässt sich ebenfalls mit einer Gleichung 2. Ordnung annähern. Der experimentell gemessene E-Modul der Probe SiC-2 entspricht einem E-Modul des Siliciums von $(140 \pm 19) \text{ GPa}$, was 14,6 % unter dem Wert liegt, welcher experimentell als E-Modul des Siliciums bestimmt wurde. Da zum Silicium experimentelle Messwerte vorliegen ist anzunehmen, dass die Herabsetzung des E-Moduls gegenüber den Berechnungen in den SiC-Körnern zu suchen ist.

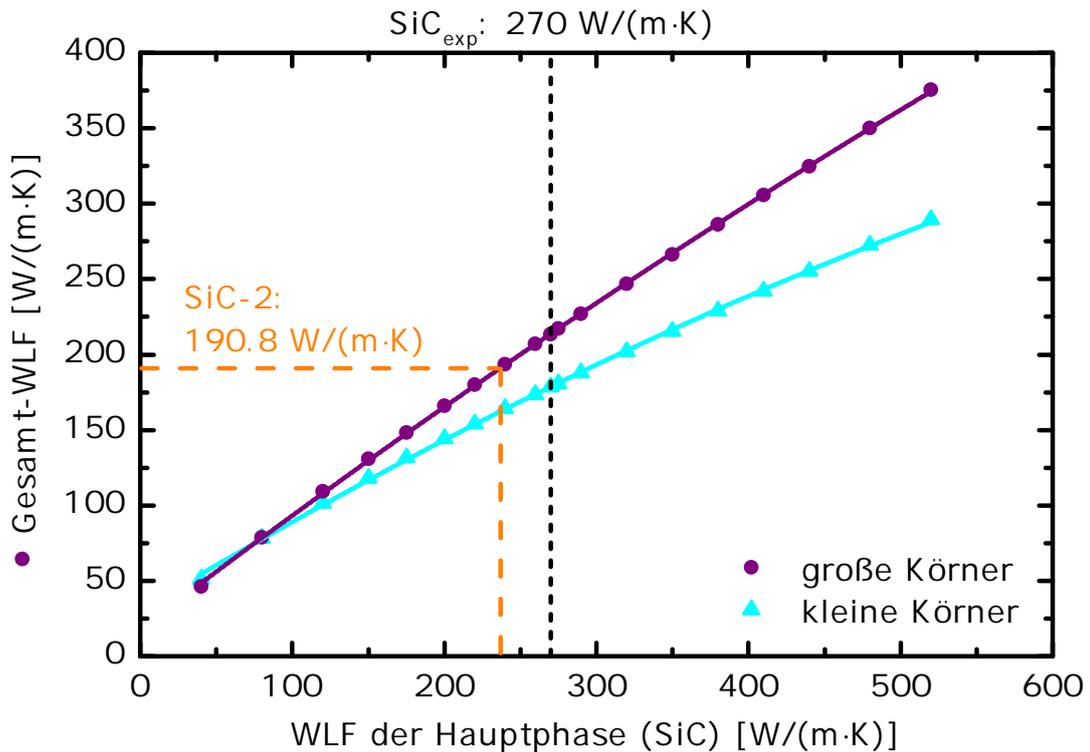


Abb. 4.30: Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von SiC-2 für verschiedene Reinheitsgrade der SiC-Körner. Obere Datenreihe: Simulationsergebnisse der Keramik (große Körner); untere Datenreihe: Zwischenergebnisse aus der Berechnung der kleinen Korngrößenfraktion; die durchgezogenen Linien sind Gleichungen zweiter Ordnung und dienen zur Führung des Auges. Zusätzlich ist die für die übrigen Simulationen eingesetzte Wärmeleitfähigkeit der SiC-Körner (vertikale, schwarz gestrichelte Linie) sowie die experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit der Probe SiC-2 (orange gestrichelte Linien) markiert.

Aus den Graphen kann entnommen werden, dass der E-Modul der SiC-Körner einen größeren Einfluss auf den E-Modul der Keramik hat, als der E-Modul des Siliciums. Dies entspricht mit Blick auf die Volumenverhältnisse den Erwartungen, da SiC-2 22,2% Silicium enthält und SiC-1 16,9%.

Neben dem E-Modul wurde jeweils auch die Poisson-Zahl berechnet. Die Eingangsdaten der Poisson-Zahl blieben bei allen Simulationen beider Phasen konstant. Bei den Zwischenergebnissen nach der Berechnung der kleinen Korngrößenfraktion zeigt sich eine Abhängigkeit analog zum E-Modul. Bei den Simulationsergebnissen der vollständigen Keramik bleibt die Poisson-Zahl nahezu konstant und zeigt nur eine leichte Abhängigkeit.

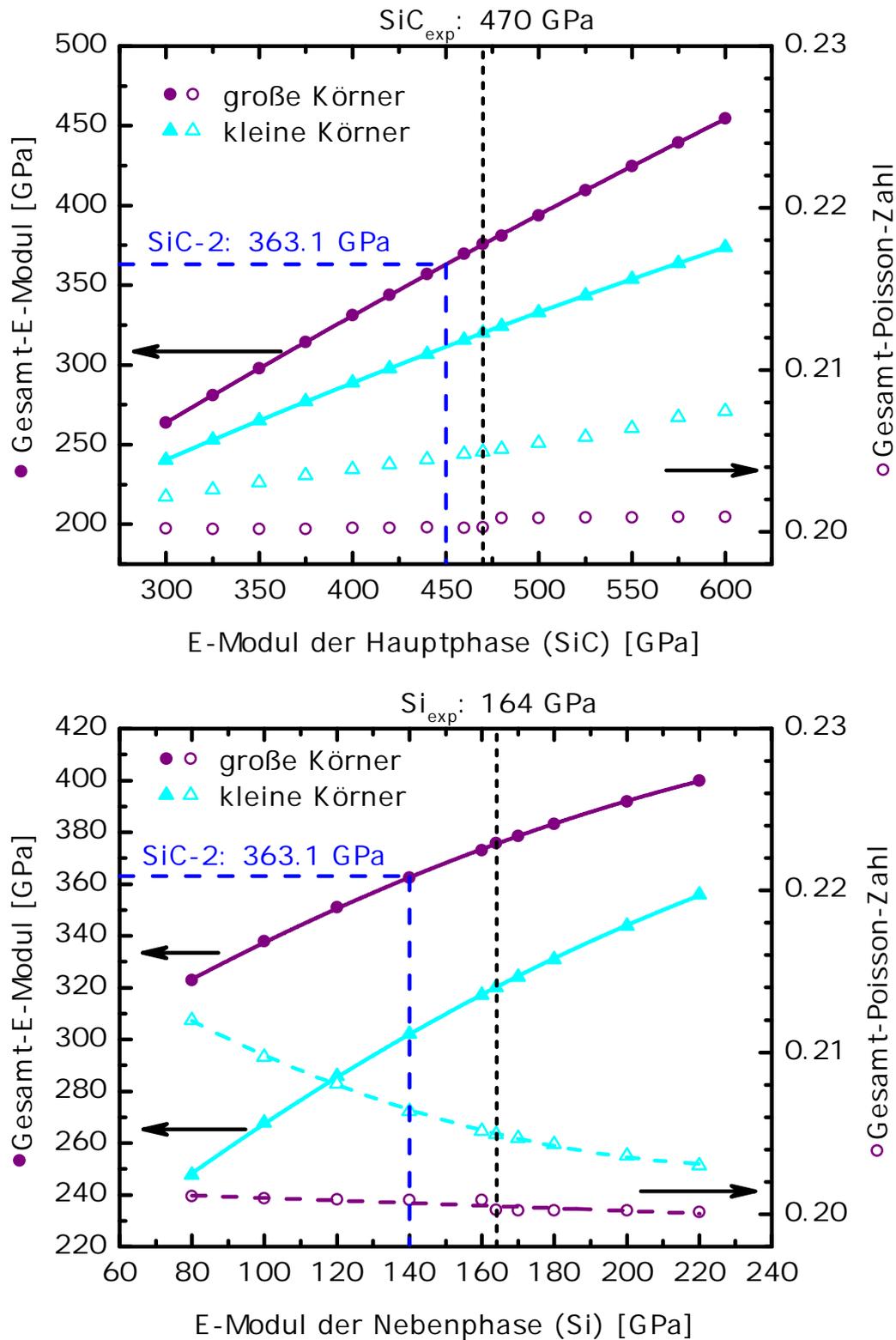


Abb. 4.31: Einfluss des E-Moduls der SiC-Körner (oben) und des Siliciums (unten) auf E-Modul und Poisson-Zahl einer SiC-Keramik. Simulationsreihen große Körner: Daten der vollständigen Keramik; kleine Korngrößenfraktion: Zwischenergebnisse nach deren Simulation. Vertikale, schwarze gestrichelte Linie: für die übrigen Simulationen eingesetzter E-Modul des SiC (oben) bzw. Si (unten); blau gestrichelte Linien: experimentell gemessener E-Modul von SiC-2. Alle Fitkurven wurden nach einer Gleichung 2. Ordnung angenähert und dienen zur Führung des Auges.

Poisson-Zahl von Haupt- und Nebenphase

Da für die Poisson-Zahlen von Silicium und SiC nur unzureichend Literaturwerte verfügbar sind, wurde der Einfluss von verschiedenen Poisson-Zahlen – und somit die Relevanz von vertrauenswürdigen Literaturwerten – von beiden Materialien auf den E-Modul der Keramik untersucht. Die Poisson-Zahlen wurden zwischen 0,10 und 0,30 variiert, während jeweils die Poisson-Zahl einer Phase und beider E-Moduln konstant blieben (siehe Abbildung 4.32). Die große Spanne des Simulationsbereichs stellt sicher, dass die tatsächlichen Poisson-Zahlen beider Phasen darin enthalten sind. Um die Graphen übersichtlicher zu gestalten, wurde beim berechneten E-Modul eine Achsenunterbrechung zwischen dem Zwischenergebnis der kleinen Korngrößenfraktion und dem Gesamtergebnis der Keramik eingefügt.

Wie im oberen Graphen zu erkennen ist, verursacht eine Änderung der Poisson-Zahl von SiC nur kleine Schwankungen des E-Moduls der Keramik. Alle berechneten Werte stimmen im Rahmen der Fehlerbalken überein und liegen in einem Band von $\pm 0,7\%$ um deren Mittelwert. Die Poisson-Zahl steigt in diesem Bereich stufenweise von 0,14 auf 0,27 an.

Auch bei einer Variation der Poisson-Zahl von Silicium ändert sich der E-Modul der Keramik nur wenig. Bei kleinen Poisson-Zahlen ($< 0,15$) liegen der berechnete E-Modul und die Poisson-Zahl etwas niedriger als bei größeren Poisson-Zahlen. Im Bereich von Nebenphasen-Poisson-Zahlen zwischen 0,15 und 0,30 ist eine leicht fallende Tendenz erkennbar, die jedoch die Keramik kaum beeinflusst: Die Poisson-Zahl der Keramik ist nahezu konstant, und auch der E-Modul nimmt in diesem Bereich nur langsam ab und sinkt im Bereich der Poisson-Zahlen von 0,15 bis 0,30 nur um 0,2% ab. Alle E-Moduln lassen sich jedoch im Rahmen der Fehlergrenzen miteinander vereinen.

Es ist zu beobachten, dass – wie schon beim AlN und Si₃N₄ – die Wahl der Poisson-Zahl kaum Einfluss auf den E-Modul der Keramik hat. Somit stellt die unzureichende Verfügbarkeit an vertrauenswürdigen Literaturquellen keinen Mangel dar.

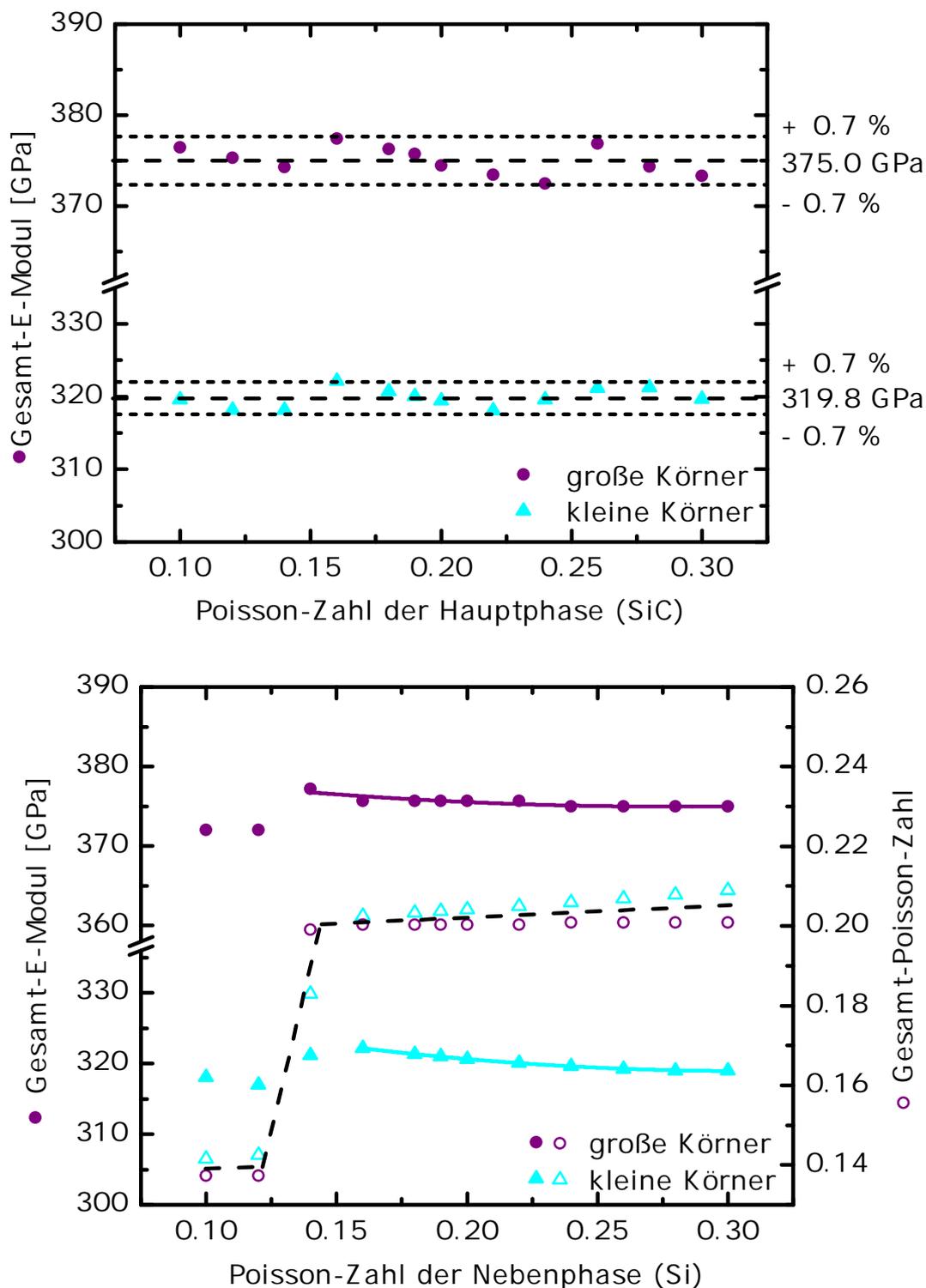


Abb. 4.32: E-Modul und Poisson-Zahl von SiC-2 in Abhängigkeit von der Poisson-Zahl der SiC-Körner (oben) und des Siliciums (unten). Dargestellt sind jeweils das Zwischenergebnis nach der Simulation der kleinen Korngrößenfraktion und die Simulationsergebnisse der vollständigen Kermaik. Alle Linien dienen zur Führung des Auges. Anmerkungen zur Poisson-Zahl in Abhängigkeit von der Hauptphasen-Poisson-Zahl (oben) finden sich im Text.

Kapitel 5

Bewertung und Ausblick

Schema zur Vorgehensweise bei Simulationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Schema erarbeitet, das den Weg von einer Probe bis zur Simulation ihrer makroskopischen Eigenschaften aufzeigt (siehe Abbildung 5.1). Ausgehend von einer vorgegebenen Probe wird nach der Analyse der Mikrostrukturparameter computergestützt ein Gefüge modelliert, welches der keramischen Mikrostruktur weitestgehend ähnelt. Falls das Modell in den Gefügeparametern und der Mustererkennung mit den Ergebnissen der Mikrostrukturanalyse der REM-Bilder der jeweiligen Probe übereinstimmt, werden am Modell die makroskopischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, E-Modul und Poisson-Zahl) berechnet. Wenn auch hier eine Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen an den Proben besteht, gelten die Simulationen als verifiziert.

An den validierten Modellen kann der Einfluss von Parametern der Mikrostruktur und von Materialeigenschaften der beteiligten Phasen auf die makroskopischen Eigenschaften von Keramiken untersucht werden. Zudem können durch inverse Simulationen die Eigenschaften von bislang unbekanntem beteiligten Phasen berechnet werden.

Mit der hier untersuchten Korrelation können maßgeschneiderte Proben nach den Anforderungen der jeweiligen Anwendung produziert werden. Dies spart in der Praxis zahlreiche zeitaufwändige und kostspielige Experimente.

Qualität der Simulationen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die drei wichtigsten Nicht-Oxid-Keramiktypen (AlN, Si₃N₄, SiC) Mikrostrukturen modelliert. Wie in Abbildung 5.2 zusammengefasst ist, stimmen diese sowohl quantitativ (in den einzelnen Mikrostrukturparametern) als auch qualitativ (in der Mustererkennung durch das menschliche Auge) mit

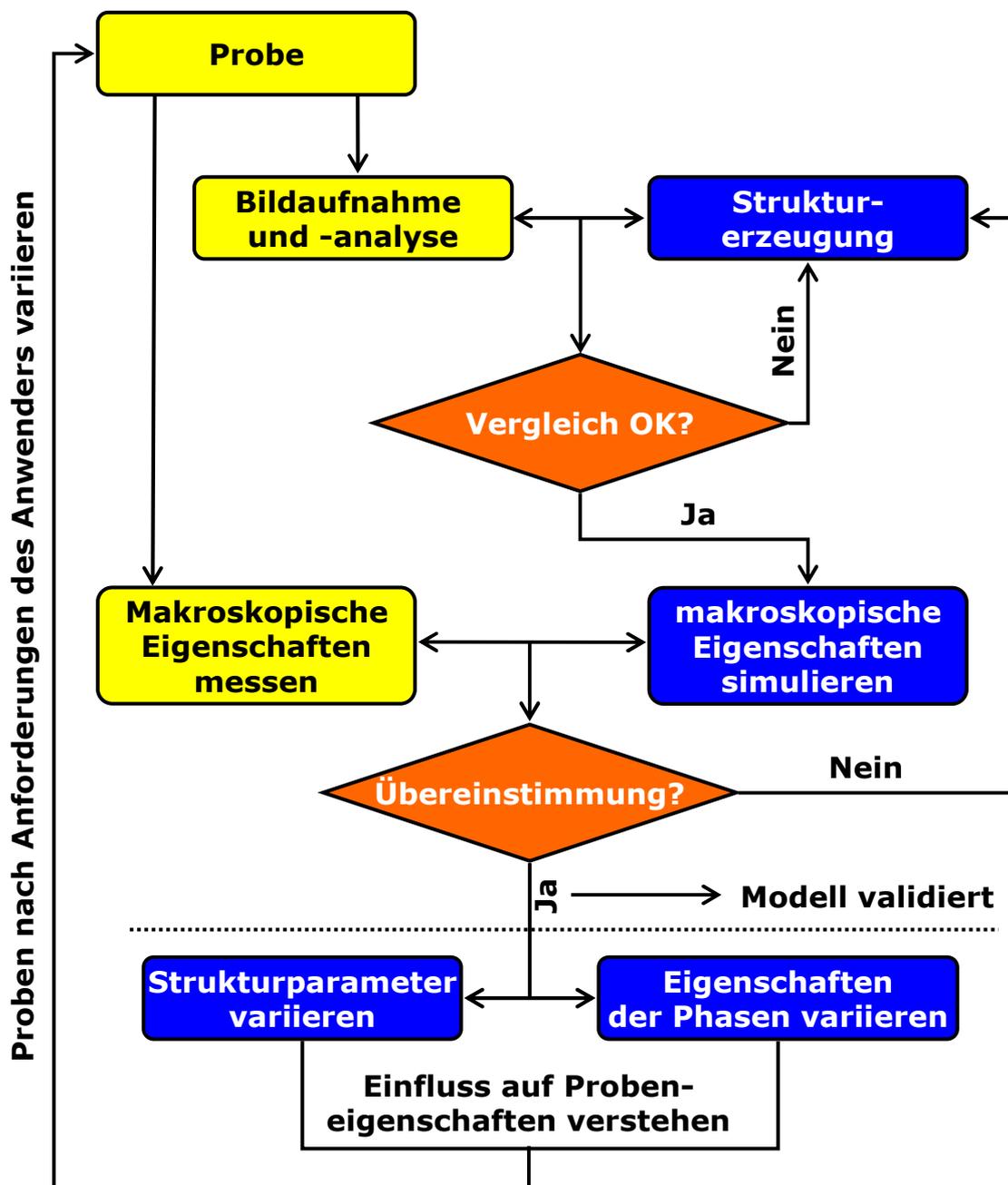


Abb. 5.1: Der Weg von einer keramischen Probe zur maßgeschneiderten Keramik mit einstellbaren makroskopischen Eigenschaften, wie z. B. Wärmeleitfähigkeit oder E-Modul.

den jeweiligen Vergleichsproben überein. An allen drei grundlegend verschiedenen Mikrostrukturtypen wurden erfolgreich die Wärmeleitfähigkeit und der E-Modul berechnet. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 5.3 im Direktvergleich mit den jeweiligen experimentellen Messwerten dargestellt.

Die berechneten E-Moduln stimmen für fast alle vorliegenden Proben im Rahmen der Fehlergrenzen mit den experimentellen Werten überein und liegen – je nach Probe – bis zu 2,5% über dem Experiment. Probe SiC-1 zeigt in den Simulation ca. 3,5% höhere Werte als das Experiment, was aber nur eine geringe Abweichung darstellt. Die große Abweichung von 8,4% bei der Probe Si₃N₄-YSM kommt dadurch zustande, dass die Eigenschaften der Nebenphase nur unzureichend abgeschätzt werden konnten.

Bei den Simulationen der Wärmeleitfähigkeit zeigt sich, wie wichtig es ist, Rohmaterialien mit möglichst wenig Verunreinigungen zu haben, um gute Werte zu erzielen. Allerdings können nicht nur durch die Rohstoffe, sondern auch durch die Präparation Verunreinigungen in die Keramik gelangen. Hinzu kommt, dass durch Interdiffusion während der Sinterung z. B. Sauerstoff aus den Sinteradditiven in die Körner der Hauptphase gelangen kann. Dies erschwert eine zuverlässige Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Simulationen, da Literaturwerte für Materialparameter die individuell auftretenden Verunreinigungen schwer berücksichtigen können. Besonders Sauerstoff spielt bei der Wärmeleitfähigkeit der Nitrid-Keramiken eine wichtige Rolle.

Die Ergebnisse der Simulationen zur Wärmeleitfähigkeit liegen beim AlN 7,1% (AlN-TP) bzw. 15,5% (AlN-FG) zu hoch und im Falle des SiC 11,5% (SiC-2) bzw. 18,4% (SiC-1). Beim Si₃N₄-YSM liegen die Simulationsergebnisse 11,3% unterhalb der Experimentalwerte, während beim Si₃N₄-YA das Aluminium, welches während der Sinterung offensichtlich in die Si₃N₄-Körner diffundiert, die Wärmeleitfähigkeit der Hauptphase auf knapp 27% des erwarteten Wertes herabsetzt. Die Abweichung bei Si₃N₄-YSM deutet darauf hin, dass die Simulationsparameter der Nebenphase ungünstig gewählt wurden. Um in den Simulationen für Si₃N₄-YA den Aluminiumgehalt zu berücksichtigen, sind zahlreiche aufwändige Experimente nötig. Dieser Ansatz wird am Fraunhofer ISC aktuell im Rahmen der Dissertation von Natalie Henning verfolgt.

Auch wenn es schwierig ist, zuverlässige Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit von nichtoxydischen Keramiken anzustellen, zeigen die durchgeführten Simulationen, dass eine Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von Keramiken möglich ist, wenn es gelingt, die auftretenden Verunreinigungen zu reduzieren. Wie im Falle des SiC kann die Verlässlichkeit der Simulationen zudem durch direkte Messungen der Eigenschaften der beteiligten Phasen erhöht werden.

Die Variationen der Gefügeparameter bei AlN und Si₃N₄ zeigen, dass die Volumen-

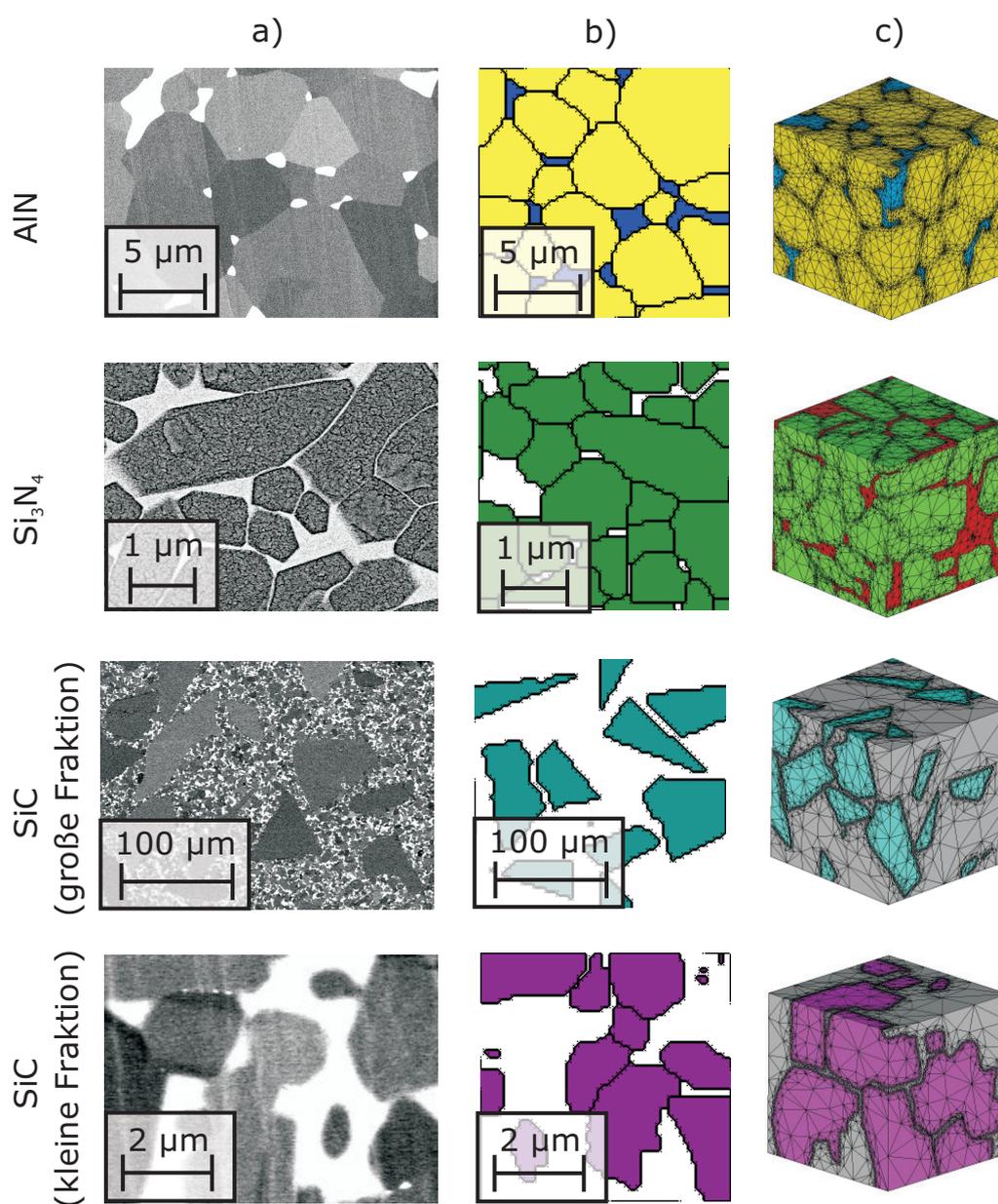


Abb. 5.2: Gefügenerierung auf der Basis von AlN-, Si₃N₄- und SiC-Proben: a) REM-Bilder zur Mikrostrukturanalyse, b) Erzeugung eines voxelbasierten dreidimensionalen Gefüges, c) Volumenvernetzung des Gefüges zur Berechnung der makroskopischen Eigenschaften.

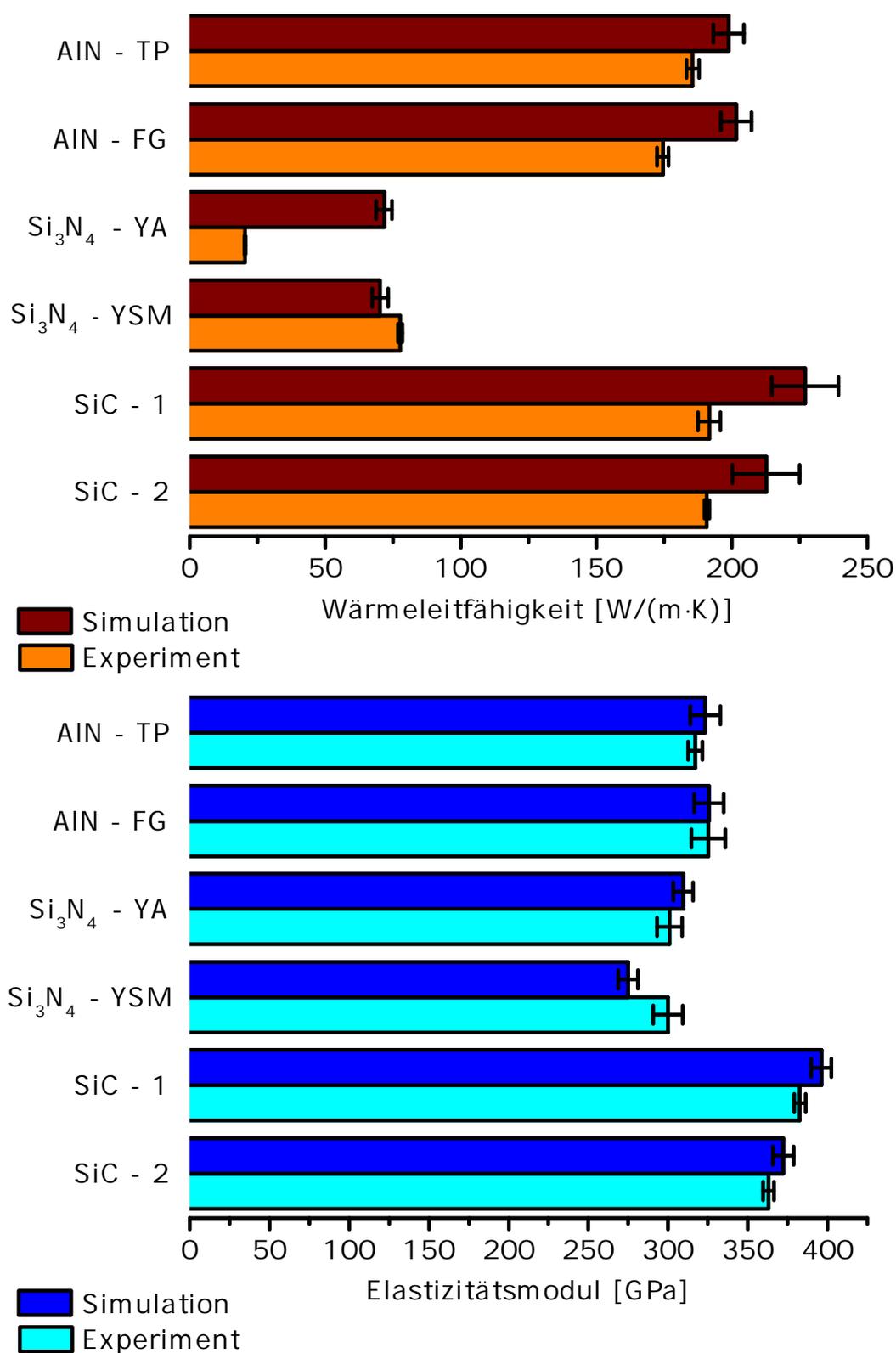


Abb. 5.3: Ergebnisse der Mikrostruktureigenschaftssimulationen zu Wärmeleitfähigkeit (oben) und E-Modul (unten) der untersuchten AlN-, Si₃N₄- und SiC-Proben. Die Wärmeleitfähigkeitswerte sind bei Simulationen typischerweise größer als bei experimentellen Werten, da diese in der Praxis durch Verunreinigungen reduziert werden.

anteile der Phasen den größten Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften einer Keramik haben. Andere Strukturparameter spielen lediglich eine untergeordnete Rolle. Es wird angenommen, dass sich SiC ähnlich verhält, da die Simulationsdaten von SiC-1 jeweils über denen von SiC-2 liegen und dies zu den Volumenanteilen der SiC-Körner von 83 % (SiC-1) bzw. 78 % (SiC-2) passt.

Beim AlN zeigte sich aufgrund des hohen Volumenanteils der Hauptphase mit ca. 94 %, dass die Eigenschaften der Nebenphase weder beim E-Modul oder der Poisson-Zahl noch bei der Wärmeleitfähigkeit eine signifikante Rolle spielen. Hier legt die Hauptphase die Eigenschaften der Keramik fest.

Bei allen Simulationen mit variierenden Materialeigenschaften fiel auf, dass die Poisson-Zahl den geringsten Einfluss auf die Eigenschaften einer Keramik hat. Eine Änderung in der Wärmeleitfähigkeit oder beim E-Modul ruft jeweils eine deutlich größere Änderung der makroskopischen Eigenschaften der Keramik hervor. Wie deutlich der Einfluss von Materialeigenschaften der Haupt- oder Nebenphase ist, hängt zudem vom Verhältnis der Volumina beider Phasen zueinander ab.

Einordnung der Vergleichswerte aus der Literatur

Die vielfältigen durchgeführten Simulationen an den drei Keramiktypen AlN, Si₃N₄ und SiC erlauben eine Einordnung der Simulationsergebnisse in Bezug auf die Materialeigenschaften, welche aus der Literatur bekannt sind.

Für AlN-Körner wurde durch Mittelung aus den verfügbaren Literaturquellen ein E-Modul von (330 ± 15) GPa berechnet. Dieser Wert wurde anhand der durchgeführten Simulationen belegt. Auch zur experimentell gemessenen Wärmeleitfähigkeit der AlN-Körner von (220 ± 9) W/(m · K), welche auch in der Literatur zu finden ist, liefern die Simulationen vergleichbare Werte.

Aufgrund des geringen Nebenphasenanteils von nur 6 % hat weder der E-Modul noch die Wärmeleitfähigkeit der Nebenphase signifikanten Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften der Keramik. Wenn man davon ausgeht, dass der E-Modul der Nebenphase in AlN-Keramiken im Extremfall zwischen 180 und 300 GPa liegen könnte, ergeben die Simulationen des E-Moduls der Keramik in diesem Bereich eine Steigerung um etwa 3 %. Eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von 0,1 W/(m · K) auf 30 W/(m · K) entspricht laut Simulationen einer Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit der AlN-Keramik um ca. 2 %. Die Eigenschaften der Nebenphase können aufgrund ihres geringen Einflusses nicht in Bezug zu den Literaturwerten eingeordnet werden.

Die Simulationen der Eigenschaften von Si₃N₄-Körnern lassen sich gut mit den wenigen verfügbaren Literaturdaten zum E-Modul vereinbaren, in welchen die Eigenschaf-

ten in Abhängigkeit von der Raumrichtungen bestimmt wurden. Auch die Wärmeleitfähigkeit von Si_3N_4 -YSM weicht nur geringfügig von diesen ab. Die Simulationen berücksichtigen jedoch nicht den Einfluss von Aluminium-Dotierungen auf die Wärmeleitfähigkeit der Körner. Um diesen Einfluss zu quantifizieren, wären weitere Experimente erforderlich.

Zur Abschätzung der Nebenphaseneigenschaften von Si_3N_4 -YA aus Literaturwerten kann keine Aussage getroffen werden, da das Aluminium in den Si_3N_4 -Körnern die Wärmeleitfähigkeit zu stark beeinträchtigt. Bei der Nebenphase von Si_3N_4 -YSM wurde der Einfluss von SiO_2 zunächst überbewertet. Ohne Berücksichtigung von SiO_2 ergibt sich durch inverse Simulation ein Wert, der nahe an den Werten liegt, die aus Literaturwerten gewonnen wurden. Der invers bestimmte E-Modul der Nebenphase von Si_3N_4 -YA ist im Rahmen der Fehlergrenzen mit der Literatur vereinbar, ebenso der E-Modul der Nebenphase von Si_3N_4 -YSM, jedoch wiederum ohne Berücksichtigung von SiO_2 . Dies deutet darauf hin, dass die während der Sinterung ausgebildete Phase bessere Materialeigenschaften besitzt, als zunächst aus der Literatur abgeschätzt wurde.

Die Eigenschaften der SiC-Körner liegen in den Simulationen um 4 % (E-Modul) bzw. 12 % (Wärmeleitfähigkeit) niedriger als in der Literatur. Dies deutet darauf hin, dass Verunreinigungen in den SiC-Körnern enthalten sind, welche bisher nicht berücksichtigt wurden. Die experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit und der E-Modul von Silicium stimmen mit solchen Literaturwerten überein, die Materialverunreinigungen berücksichtigen. Die Literaturdaten für reines Silicium liegen erwartungsgemäß deutlich höher. Da es gerade bei SiC und Silicium wesentliche Unterschiede in der Herstellung gibt, ist es wichtig, die Simulationsparameter angepasst an die jeweilige Probe auszuwählen. Für zuverlässige Simulationen der makroskopischen Eigenschaften einer Mikrostruktur müssen die Eigenschaften der verwendeten Rohmaterialien bekannt sein, sofern das Ziel der Simulationen nicht darin besteht, theoretisch erreichbare makroskopische Eigenschaften abzuschätzen.

Bei allen Keramiktypen wurde festgestellt, dass die Poisson-Zahl nur einen geringen Einfluss auf den E-Modul von Keramiken hat. Somit stellen die Simulationen keinen großen Anspruch an deren Qualität und Glaubwürdigkeit bei der Auswahl einer passenden Poisson-Zahlen.

Anwendungsmöglichkeiten

Aufgrund der Mikrostruktur-Eigenschaftskorrelation ist es mit Hilfe von Simulationen möglich, auf der Basis von validierten Modellen die Eigenschaften von vergleichbaren, jedoch in einzelnen Parametern abweichenden, Gefügen vorherzusagen. Zum einen

kann der Einfluss von Strukturparametern simuliert werden, zum anderen der Einfluss der Eigenschaften der beteiligten Phasen. Beide Variationsmöglichkeiten hängen zusammen: Die Wahl der Sinteradditive bestimmt die Eigenschaften der Keramik und die Ausbildung der Strukturparameter während der Sinterung, da die Additive z. B. für das Kornwachstum oder die Ausbildung von Sinterhälsen verantwortlich sind. Beide Parameter können also im Experiment nicht beliebig unabhängig voneinander betrachtet werden, während es in der Simulation möglich war, die Einflüsse getrennt voneinander zu untersuchen.

Die Kombination von Simulationen und Mikrostrukturanalysen erlaubt es, Rückschlüsse auf den Einfluss des Wechsels einzelner Parameter auf die makroskopischen Eigenschaften einer Keramik zu ziehen. Es ist also möglich zu simulieren, wie eine Probe aussehen muss, bzw. welche Sinteradditive benötigt werden, um bestimmte Eigenschaften zu erhalten. Die Berechnungen ersetzen zahlreiche zeitaufwändige und kostspielige Experimente und reduzieren den experimentellen Aufwand auf ein Minimum.

Eine weitere wichtige Anwendung sind inverse Simulationen, die auf der Basis der validierten Modelle durchgeführt werden können: Bei bekannter Mikrostruktur können über experimentell gemessene makroskopische Eigenschaften einer Probe die Eigenschaften der einzelnen Phasen berechnet werden. Auf diese Weise wäre es auch möglich, durch inverse Simulationen die Eigenschaften der Mischphasen, die sich während dem Sinterprozess bilden, zu berechnen. Die Ausbildung der Mischphase und deren Zusammensetzung ist von allen zugegebenen Komponenten und den Sinterbedingungen abhängig. Eine experimentelle Bestimmung der Eigenschaften ist deshalb meist nicht möglich, da viele Nebenphasen nicht isoliert hergestellt werden können.

Weiterführende Forschungen

Im Rahmen weiterer Forschungen könnte es von Interesse sein, den Einfluss von Verunreinigungen wie Sauerstoff beim AlN und SiC oder den Einfluss von Aluminium auf die Wärmeleitfähigkeit von Si₃N₄ näher zu quantifizieren. Hierfür wäre es erforderlich, Proben mit unterschiedlichem, aber bekanntem Gehalt an Verunreinigungen herzustellen und daran die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Verunreinigungsgrad zu bestimmen. Die bisher durchgeführten Simulationen entsprechen – je nach Wahl der Simulationsparameter – der Extrapolation von experimentellen Ergebnissen auf den Idealzustand von Materialien ohne jegliche Verunreinigung. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass es anhand der Simulationen möglich wäre, den Grad der Verunreinigungen abzuschätzen. Auf diese Weise ließe sich eine Korrelation zwischen dem Grad der Verunreinigung und der Herabsetzung der makroskopischen Eigenschaften der Probe und

der beteiligten Phasen aufstellen.

Im Hinblick auf die Erstellung von Mikrostruktur-Modellen wäre es zudem von Interesse, den Prozess der Gefügenerierung zu automatisieren. Nach dem aktuellen Stand der Technik ist es erforderlich, von Schritt zu Schritt die Qualität des Gefüges zu überprüfen und dementsprechend die weiteren Schritte durchzuführen. Auf der Basis von Erfahrungswerten könnte dieser Prozess stark verkürzt und dadurch mit geringem personellen Zeitaufwand Modelle erzeugt werden, um zuverlässige Simulationen zu erhalten.

Bisher wurden die Simulationen im Hinblick auf Wärmeleitfähigkeit, E-Modul und Poisson-Zahl durchgeführt. Die Simulationen könnten jedoch auch auf andere thermische oder mechanische Eigenschaften ausgeweitet werden. Die Berechnung von thermischen Spannungen wäre z. B. für die Praxis von Interesse. Das Auftreten von thermischen Spannungen, die während des Abkühlprozesses durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Phasen entstehen, können experimentell nicht nachgewiesen werden. Im Modell wäre es möglich, das Auftreten von thermischen Spannungen zu berechnen und Spannungsspitzen in der Mikrostruktur zu lokalisieren.

Fazit

Die vorliegenden Simulationen haben am Beispiel von AlN, Si₃N₄ und SiC gezeigt, dass es möglich ist, eine Mikrostruktur-Eigenschafts-Korrelation aufzustellen. Die verwendeten Keramiktypen waren in ihrer Kornform, den Volumenanteilen der einzelnen Phasen und deren Eigenschaften sehr verschieden und repräsentieren die wichtigsten Mikrostrukturtypen von Nicht-Oxid-Keramiken. Auf der Basis der bisher durchgeführten Simulationen können in Zukunft auch andere Keramiktypen berechnet werden.

Anhang A

Abkürzungen, Formeln und Definitionen

A.1 Keramiken, Additive

AlN	Aluminiumnitrid
Si ₃ N ₄	Siliciumnitrid
SiC	Siliciumcarbid
Y ₂ O ₃	Yttriumoxid
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
MgO	Magnesiumoxid
SiO ₂	Siliciumdioxid
Si	Silicium

A.2 Probenbezeichnungen

AlN-TP	AlN, Trockengepresst
AlN-FG	AlN, Foliengegossen
Si ₃ N ₄ -YA	Si ₃ N ₄ mit den Additiven Y ₂ O ₃ und Al ₂ O ₃
Si ₃ N ₄ -YSM	Si ₃ N ₄ mit den Additiven Y ₂ O ₃ und SiO ₂ und MgO
SiC-1, SiC-2	SiC mit unterschiedlichen Mengen an freiem Kohlenstoff

A.3 Abkürzungen

WLF	Wärmeleitfähigkeit
E-Modul	Elastizitätsmodul
REM	Rasterelektronenmikroskopie
CSP	Cross Section Polishing (artefaktfreie Probenpräparation)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
RVE	Repräsentatives Volumenelement
HP, NP	Haupt- bzw. Nebenphase einer Keramik

A.4 Formeln

Messung der Probeneigenschaften:

V_{Probe}	Volumen der Probe
$V_{H_2O,verdraengt}$	durch die Probe verdrängtes Wasser
$m_{Probe,tr}$	Masse der trockenen Probe
m_{Probe,H_2O}	Masse der Probe in Wasser
ρ_{H_2O}	Dichte des Wassers

λ	Wärmeleitfähigkeit
α	Temperaturleitfähigkeit
ρ	Probendichte
c_p	Wärmekapazität der Probe

E	Elastizitätsmodul
ν	Poisson-Zahl
c_l	Longitudinalgeschwindigkeit
G	Schermodul
K	Kompressionsmodul

a	Eigenschaft des Materials
a_i	Eigenschaft der Komponente i
v_i	Volumenanteil der Komponente i

Sehnenlängenanalyse:

V	Volumen
S	Oberfläche
SL	Sehnenlänge
$\langle SL \rangle$	mittlere Sehnenlänge
A	Fläche
P	Punkt
S_V	Oberfläche/Volumen
M	mittlere Krümmung
K	absolute Krümmung
D	Durchmesser
χ	Euler-Zahl

Strukturmodellierung und -simulation:

GB-Phase	Grain-Boundary-Phase
h_{GB}	Schichtdicke der GB-Phase im Modell
d_{GB}	Schichtdicke der Korngrenzphase in der Probe
sc	Skalierungsfaktor

Literatur

- [Agu00] E.A. Aguilar und R.A.L. Drew. Melt extraction processing of structural Y_2O_3 - Al_2O_3 fibers. *Journal of the European Ceramic Society* **20**(8): 1091–1098 (2000).
- [Alb10] I.C. Albayrak, S. Basu, A. Sakulich, O. Yeheskel, und M.W. Barsoum. Elastic and Mechanical Properties of Polycrystalline Transparent Yttria as Determined by Indentation Techniques. *Journal of the American Ceramic Society* **93**(7): 2028–2034 (2010).
- [Ber54] L. Bergmann. *Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik*. 6. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1954.
- [Boc82] P. Boch, J.C. Glandus, Jand J., J.P. Lecompte, und J. Mexmain. Sintering, oxidation and mechanical properties of hot pressed aluminium nitride. *Ceramics International* **8**(1): 34–40 (1982).
- [Boe02] F. Boey, A.I.Y. Tok, Y.C. Lam, und S.Y. Chew. On the effects of secondary phase on thermal conductivity of AlN ceramic substrates using a microstructural modeling approach. *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* **335**(1–2): 281–289 (2002).
- [Bru37] D.A.G Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen: III. Die elastischen Konstanten der quasiisotropen Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik* **5**(29): 160–178 (1937).
- [Bru01a] R.J. Bruls, H.T. Hintzen, G. de With, und R. Metselaar. The temperature dependence of the Young's modulus of $MgSiN_2$, AlN and Si_3N_4 . *Journal of the European Ceramic Society* **21**(3): 263–268 (2001).
- [Bru01b] R.J. Bruls, H.T. Hintzen, G. de With, R. Metselaar, und J.C. van Miltenburg. The temperature dependence of the Gruneisen parameters of $MgSiN_2$, AlN

- and β -Si₃N₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**(4): 783–792 (2001).
- [Cha02] N. Chawla, B.V. Patel, M. Koopman, K.K. Chawla, R. Saha, B.R. Patterson, E.R. Fuller, und S.A. Langer. Microstructure-based simulation of thermo-mechanical behavior of composite materials by object-oriented finite element analysis. *Materials Characterization* **49**(5): 395–407 (2002).
- [Cha06] N. Chawla und K.K. Chawla. Microstructure-based modeling of the deformation behavior of particle reinforced metal matrix composites. *Journal of Materials Science* **41**(3): 913–925 (2006).
- [Chu63] D.-H. Chung. Elastic moduli of single crystal and polycrystalline MgO. *Philosophical Magazine* **8**(89): 833–841 (1963).
- [Cn91] P.P. Castañeda. The effective mechanical properties of nonlinear isotropic composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **39**(1): 45–71 (1991).
- [Coq11] T. Coquil, J. Fang, und L. Pilon. Molecular dynamics study of the thermal conductivity of amorphous nanoporous silica. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **54**(21–22): 4540–4548 (2011).
- [Dav79] R.W. Davidge. *Mechanical Behaviour of Ceramics*, Band 1. Cambridge University Press, Cambridge 1979.
- [DB95] M. Desmaison-Brut, J. Montintin, F. Valin, und M. Boncoeur. Influence of Processing Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Yttrium Oxides. *Journal of the American Ceramic Society* **78**(3): 716–722 (1995).
- [De 87] D.J. De Renzo (Hrsg.). *Ceramic Raw Materials*, Band 1. Noyes Data Corporation, New York 1987.
- [DIN95] DIN EN 933-1. Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse – Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität, 1995.
- [DIN06] DIN EN 843-2. Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl, 2006.

- [Dol96] J. Dolbow und M. Gosz. Effect of out-of-plane properties of a polyimide film on the stress fields in microelectronic structures. *Mechanics of Materials* **23**(4): 311–321 (1996).
- [Exn88] H. Exner und H. Hougardy. *Quantitative Image Analysis of Microstructures*. DGM Informationsgesellschaft 1988.
- [Fan99] W. Fang. Determination of the elastic modulus of thin film materials using self-deformed micromachined cantilevers. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **9**(3): 230 (1999).
- [Fly69] D.R. Flynn. Thermal Conductivity of Ceramics. In J.B. (Jr.) Wachtmann (Hrsg.), *Mechanical and Thermal Properties of Ceramics* 1969. Proceedings of a Symposium held at Gaithersburg, Maryland, April 1–2, 1968.
- [Fri11a] F. Fritzen. *Microstructural modeling and computational homogenization of the physically linear and nonlinear constitutive behavior of micro-heterogeneous materials*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Mechanik, Bereich Kontinuumsmechanik, 2011.
- [Fri11b] F. Fritzen und T. Böhlke. Periodic three-dimensional mesh generation for particle reinforced composites with application to metal matrix composites. *International Journal of Solids and Structures* **48**(5): 706–718 (2011).
- [Fri13] F. Fritzen, S. Forest, D. Kondo, und T. Böhlke. Computational homogenization of porous materials of Green type. *Computational Mechanics* **52**(1): 121–134 (2013).
- [Gan96] L. Gan, B. Ben-Nissan, und A. Ben-David. Modelling and finite element analysis of ultra-microhardness indentation of thin films. *Thin Solid Films* **290–291**: 362–366 (1996). Papers presented at the 23rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.
- [Ger86] D. Gerlich, S.L. Dole, und G.A. Slack. Elastic properties of aluminum nitride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **47**(5): 437–441 (1986).
- [Ger96] R.M. German. *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons, New York 1996.
- [Gla63] C.J. Glassbrenner und G.A. Slack. Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3 °K to the Melting Point. *Physical Review* **134**(4A) (1963).

- [Gra06] S. Grandjean, J. Absi, und D.S. Smith. Numerical calculations of the thermal conductivity of porous ceramics based on micrographs. *Journal of the European Ceramic Society* **26**(13): 2669–2676 (2006).
- [Guc88] H. Guckel, D.W. Burns, H.A.C. Tilmans, D.W. DeRoo, und C.R. Rutigliano. Mechanical properties of fine grained polysilicon – the repeatability issue. In *Technical Digest IEEE Solid-State Sensor and Actuator Workshop – Solsen* 1988.
- [Han00] B.Q. Han und D.C. Dunand. Microstructure and mechanical properties of magnesium containing high volume fractions of yttria dispersoids. *Materials Science and Engineering: A* **277**(1–2): 297–304 (2000).
- [Har57] D. Hardie und K.H. Jack. Crystal Structures of Silicon Nitride. *Nature* **180**: 332–333 (1957).
- [Has63] Z. Hashin und S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **11**(2): 127–140 (1963).
- [Hau67] H. Hausen (Hrsg.). *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, Band 4: Wärmetechnik. 6 Auflage, Springer Verlag, Berlin 1967.
- [Hay98] J.C. Hay, E.Y. Sun, G.M. Pharr, P.F. Becher, und K.B. Alexander. Elastic Anisotropy of β -Silicon Nitride Whiskers. *J. A. Ceram. Soc.* **81**(10): 2661 (1998).
- [Hay13] W.M. Haynes (Hrsg.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 93. Auflage Online 2012–2013.
- [Hes96] P. Hess. Laser diagnostics of mechanical and elastic properties of silicon and carbon films. *Applied Surface Science* **106**: 429–437 (1996). Proceedings of the Second International Conference on Photo-Excited Processes and Applications.
- [Hil93] W.B. Hillig. Synthesis and property attainment in ceramic matrix composites. In N. S. Stoloff, D. J. Duquette, und A. F. Giamei (Hrsg.), *Critical Issues in the development of high temperature structural materials*, Seiten 119–135, Minerals, Metals & Materials Soc, 420 Commonwealth DR, Warrendale, PA

- 15086 1993. Conference on Critical Issues in the Development of High Temperature Structural Materials, KONA, HI, MAR 07-14, 1993.
- [Hop10] M.A. Hopcroft, W.D. Nix, und T.W. Kenny. What is the Young's Modulus of Silicon? *Journal of Microelectromechanical Systems* **19**(2): 229–238 (2010).
- [Hu00] C. Hu, M. Morgen, P.S. Ho, A. Jain, W.N. Gill, J.L. Plawsky, und P.C. Wayner. Thermal conductivity study of porous low-k dielectric materials. *Applied Physics Letters* **77**(1): 145–147 (2000).
- [Int92] ASM International (Hrsg.). *ASM Handbook*, Band 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. The Materials Information Company 1992.
- [Isa89] D.G. Isaak, O.L. Anderson, und T. Goto. Measured Elastic-Moduli of Single-Crystal MgO up to 1800 K. *Physics and Chemistry of Minerals* **16**(7): 704–713 (1989).
- [Iug06] M. Iuga und F. Raether. Simulation of the thermoelastic properties of sintered ceramics. *Advances in Science and Technology* **45**: 89–94 (2006).
- [Iug07] M. Iuga und F. Raether. FEM simulations of microstructure effects on thermoelastic properties of sintered ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **27**(2–3): 511–516 (2007). Refereed Reports IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society.
- [Jac97] T.B. Jackson, A.V. Virkar, K.L. More, R.B. Dinwiddie, und R.A. Cutler. High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamic, Kinetic, and Microstructural Factors. *Journal of the American Ceramic Society* **80**(6): 1421–1435 (1997).
- [Jún04] A.F. Júnior und D.J. Shanafield. Thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride (AlN) ceramics. *Cerâmica* **50**: 247–253 (2004).
- [Jún05] A.F. Júnior und D.J. Shanafield. The use of yttrium (III) isopropoxide to improve thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride (AlN) ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **16**: 139–144 (2005).
- [Kad94] O.W. Kading, H. Skurk, und K.E. Goodson. Thermal Conduction in Metallized Silicoon-Dioxide Layers on Silicon. *Applied Physics Letters* **65**(13): 1629–1631 (1994).

- [Kim09] K.H. Kim, J.S. Park, J.P. Ahn, J.H. Chae, B.H. Lee, und K.B. Shim. Effects of Y_2O_3 additions on the densification and thermal conductivity of spark plasma sintering AlN ceramics. *Journal of Ceramic Processing Research* **10**: 109–112 (2009).
- [Kin60] W.D. Kingery. *Introduction to Ceramic*. John Wiley & Sons, Inc., New York 1960.
- [Kit00] M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama, und S. Kanzaki. Comment on „Morphology of Silicon Nitride Grown from a Liquid Phase“. *Journal of the American Ceramic Society* **83**(3): 675–676 (2000).
- [Kli06] A. Klimera. *Festigkeitssteigerung von Aluminum-Nitrid Keramiken*. Dissertation, Universität Würzburg, 2006.
- [Koe11] J. Koenigsberger und J. Weiss. Über die thermoelektrischen Effekte (Thermokräfte, Thomsonwärme) und die Wärmeleitung in einigen Elementen und Verbindungen und über die experimentelle Prüfung der Elektronentheorien. *Annalen der Physik* **340**(6): 1–46 (1911).
- [Kuc01] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. München, Wien 2001.
- [Li99] B. Li, L. Pottier, J.P. Roger, D. Fournier, K. Watari, und K. Hirao. Measuring the anisotropic thermal diffusivity of silicon nitride grains by thermoreflectance microscopy. In The American Institute of Physics (Hrsg.), *Photoacoustic and Photothermal Phenomena: 10th International Conference*. Scudieri, F. and Bertolotti, M. 1999.
- [Mah07] H. Mahfuz, M.M. Hasan, V.K. Rangari, und S. Jeelani. Reinforcement of nylon-6 filaments with SiO_2 nanoparticles and comparison of Young’s modulus with theoretical bounds. *Macromolecular Materials and Engineering* **292**(4): 437–444 (2007).
- [Man69] W.R. Manning und O. Hunter. Elastic Properties of Polycrystalline Yttrium Oxide, Holmium Oxide, and Erbium Oxide: High-Temperature Measurements. *Journal of the American Ceramic Society* **52**(9): 492–496 (1969).
- [May67] P.D. Maycock. Thermal conductivity of Silicon, Germanium, III-V compounds and III-V alloys. *Solid-State Electronics* **10**: 161–168 (1967).

- [Med05] M. Medraj, Y. Baik, W.T. Thompson, und R.A.L. Drew. Understanding AlN sintering through computational thermodynamics combined with experimental investigation. *Journal of Materials Processing Technology* **161**(3): 415–422 (2005).
- [Mes04] D. Meschede (Hrsg.). *Gerthsen Physik*. 22. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2004.
- [mik11] *Projekt: Herstellung großformatiger Bauteile aus Nichtoxidkeramik durch Einsatz optimierter Formgebungsverfahren und Mikrostruktur-Eigenschaftssimulation (MIKFORM)*, 2011. Förderprogramm „Neue Werkstoffe in Bayern“, 1.8.2007–31.6.2011.
- [Mil13] C. Mille und R.W. Corkery. A structural and thermal conductivity study of highly porous, hierarchical polyhedral nanofoam shells made by condensing silica in microemulsion films on the surface of emulsified oil drops. *Journal of Materials Chemistry A* **1**(5): 1849–1859 (2013).
- [Mül14a] T.M. Müller. *Computergestütztes Materialdesign: Mikrostruktur und elektrische Eigenschaften von Zirkoniumdioxid-Aluminiumoxid Keramiken*. Dissertation, Universität Würzburg, eingereicht, 2014.
- [Mül14b] T.M. Müller und F. Raether. 3D modelling of ceramic composites and simulation of their electrical, thermal and elastic properties. *Computational Materials Science* **81**: 205–211 (2014).
- [MS00] D.J. Murray-Smith. The inverse simulation approach: a focused review of methods and applications. *Mathematics and Computers in Simulation* **53**(4–6): 239–247 (2000).
- [Mun11] J.H. Mun, A. Jouini, A. Novoselov, A. Yoshikawa, und T. Fukuda. Crystal growth and thermal conductivity of an Tm^{3+} -doped Y_2O_3 for IR eye-safe laser. *Journal of Ceramic Processing Research* **12**(2): 169–172 (2011).
- [NA07] B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, und D.S. Smith. Preparation and thermal conductivity characterisation of highly porous ceramics: Comparison between experimental results, analytical calculations and numerical simulations. *Journal of the European Ceramic Society* **27**: 1345–1350 (2007). Refereed Reports, IX Conference & Exhibition of the European Ceramic Society.

- [Nov01] R. Novakovic und B. Korthaus. *Advanced Ceramics for Use in Highly Oxidizing and Corrosive Environments*. 1. Auflage, Trans Tech Publications Ltd. 2001.
- [Ohs00] J. Ohser und F. Mücklich. *Statistical Analysis of Microstructure in Materials Science*. John Wiley & Sons, Chichester 2000.
- [Ohs04] J. Ohser. Quantitative Gefügeanalyse. In H. Schumann (Hrsg.), *Metallografie*, Seiten 250–284. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004.
- [Ond78] G. Ondracek. *Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe*. 1978.
- [Ond86] G. Ondracek. Microstructure-thermomechanical-property correlations of two-phase and porous materials. *Materials Chemistry and Physics* **15**(3–4): 281–313 (1986). A Special Double Issue Containing Papers presented at the International Workshop on the Properties of Ceramics and their Measurements.
- [Pam76] R. Pampuch. *Ceramic Materials: An introduction to their properties*. Amsterdam 1976.
- [Pap91] L. Papula. *Mathematik für Ingenieure 2*, Band 6. Auflage. Braunschweig 1991.
- [Pen12] F. Pennec, A. Alzina, N. Tessier-Doyen, B. Naitali, und D.S. Smith. Thermal conductivity calculation of bio-aggregates based materials using finite and discrete element methods. *Journal of Physics: Conference Series* **395**(1): 012015 (2012).
- [Pen13] F. Pennec, A. Alzina, B. Nait-Ali, N. Tessier-Doyen, und D.S. Smith. Probabilistic thermal conductivity analysis of dense stabilized zirconia ceramics. *Computational Materials Science* **67**(0): 207–215 (2013).
- [Pet82] K.E. Petersen. Silicon as a mechanical material. *Proceedings of the IEEE* **70**(5): 420–457 (1982).
- [Rae98] F. Raether, R. Hofmann, G. Müller, und H.J. Sölter. A Novel Thermo-Optical Measuring System for the in situ Study of Sintering Processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **53**(3): 717–735 (1998).
- [Rae06] F. Raether und M. Iuga. Effect of particle shape and arrangement on thermoelastic properties of porous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **26**(13): 2653–2667 (2006).

- [Rae12] F. Raether. Inhouse-tool „GeoVal“, Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC, Würzburg, Germany, 2009–2012.
- [Reu29] A. Reuss. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* **9**(1): 49–58 (1929).
- [Rey01] S. Reyntjens und R. Puers. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **11**: 287–300 (2001).
- [Ric90] R.W. Rice. Ceramic processing: An overview. *AIChE J.* **36**(4): 481–510 (1990).
- [Ric94] D.W. Richerson. *Modern Ceramic Engineering*. 2. Auflage, Marcel Dekker, Basel 1994.
- [Rys60] E. Ryshkewitch. *Oxide Ceramics*, Band Physical Chemistry and Technology. 1. Auflage, New York, London 1960.
- [Sal07] H. Salmang und H. Scholze. *Keramik*. 7. Auflage, Springer Berlin/Heidelberg/New York 2007.
- [Sch82] H. Scholze und H. Salmang. *Keramik Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, Band 1. 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1982.
- [Sch83] H. Scholze und H. Salmang. *Keramik Teil 2: Keramische Werkstoffe*, Band 2. 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- [Sha63] H.R. Shanks, P.D. Maycock, P.H. Sidles, und G.C. Danielson. Thermal Conductivity of Silicon from 300 to 1400 °K. *Physical Review* **130**(5) (1963).
- [Sha72] P.T.B. Shaffer und C.K. Jun. The elastic modulus of dense polycrystalline silicon carbide. *Materials Research Bulletin* **7**(1): 63–69 (1972).
- [Sha97] W.N. Sharpe, B. Yuan, R. Vaidyanathan, und R.L. Edwards. Measurements of Young’s modulus, Poisson’s ratio, and tensile strength of polysilicon. In *MEMS 97, Proceedings – IEEE the tenth annual international workshop on micro electro mechanical systems: An investigation of micro structures, sensors, actuators, machines and robots*, Proceedings: IEEE micro electro mechanical systems workshop, Seiten 424–429. IEEE Robot & Automat Soc; ASME Dynam Syst & Control Div; ASME Micromachine Ctr, IEEE 1997. IEEE

- 10th Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, NAGOYA, JAPAN, JAN 26-30, 1997.
- [Sla73] G.A. Slack. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **34**(2): 321–335 (1973).
- [Sla87] G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, und J.W. Vandersande. The intrinsic thermal conductivity of AlN. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **48**(7): 641–647 (1987).
- [Sog66] N. Soga und O.L. Anderson. High-Temperature Elastic Properties of Polycrystalline MgO and Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society* **49**(7): 355–359 (1966).
- [Suz98] Y. Suzuki, P.E.D. Morgan, und K. Niihara. Improvement in mechanical properties of powder-processed MoSi₂ by the addition of Sc₂O₃ and Y₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society* **81**(12): 3141–3149 (1998).
- [Tal85] D.R.S. Talbot und J.R. Willis. Variational Principles for Inhomogeneous Non-linear Media. *IMA Journal of Applied Mathematics* **35**(1): 39–54 (1985).
- [Tie94] H.-D. Tietz (Hrsg.). *Technische Keramik*, Band Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung. VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1994.
- [Vel09] A. Velichko und F. Mücklich. Microstructure Tomography – An Essential Tool to Understand 3D Microstructures and Degradation Effects. In R. Haug (Hrsg.), *Advances in Solid State Physics*, Band 48 of *Advances in Solid State Physics*, Seiten 331–342. Springer Berlin/Heidelberg, 2009.
- [Ver03] Verband der Keramischen Industrie e.V. (Hrsg.). *Brevier Technische Keramik*. Fahner Verlag 2003.
- [Voi89] W. Voigt. Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annalen der Physik* **274**(12): 573–587 (1889).
- [Wac09] J.B. Wachtman, W.R. Cannon, und M. J. Matthewson. *Mechanical Properties of Ceramics*. Wiley 2009.
- [Wan98] L.-L. Wang, T.-Y.g Tien, und I.-W. Chen. Morphology of Silicon Nitride Grown from a Liquid Phase. *Journal of the American Ceramic Society* **81**(10): 2677–2686 (1998).

- [Wan00] L. Wang, R.W. Snidle, und L. Gu. Rolling contact silicon nitride bearing technology: a review of recent research. *Wear* **246**(1–2): 159–173 (2000).
- [Wat03] K. Watari, H. Nakano, K. Sato, K. Urabe, K. Ishizaki, S.X. Cao, und K. Mori. Effect of grain boundaries on thermal conductivity of silicon carbide ceramic at 5 to 1300 K. *Journal of the American Ceramic Society* **86**(10): 1812–1814 (2003).
- [Wat06] K. Watari, K. Hirao, M. Brito, M. Toriyama, und K. Ishizaki. Factors to Enhance Thermal Conductivity of Si₃N₄ Ceramics (Review). *AZojomo (ISSN 1833-122X)* **2** (2006).
- [Wip11] J. Wippler. *Micromechanical Finite Element Simulations of Crack Propagation in Silicon Nitride*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Mechanik, Bereich Kontinuumsmechanik, 2011.
- [Wip12] J. Wippler und T. Böhlke. An algorithm for the generation of silicon nitride structures. *Journal of the European Ceramic Society* **32**(3): 589–602 (2012).
- [Wip13] J. Wippler, T. Fett, T. Böhlke, und M.J. Hoffmann. A micromechanically motivated finite element approach to the fracture toughness of silicon nitride. *Journal of the European Ceramic Society* **33**(10): 1729–1736 (2013).
- [Wir09] R. Wirth. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology* **261**: 217–229 (2009).
- [Wor65] J.J. Wortman und R.A. Evans. Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio in Silicon and Germanium. *Journal of Applied Physics* **36**(1): 153–156 (1965).
- [Yan07] H.-S. Yang, J.W. Kim, G.H. Park, C.S. Kim, K. Kyhm, S.R. Kim, K.C. Kim, und K.S. Hong. Interfacial effect on thermal conductivity of Y₂O₃ thin films deposited on Al₂O₃. *Thermochimica Acta* **455**: 50–54 (2007). 6th Symposium of the Korean-Society-of-Thermophysical-Properties, Seoul, SOUTH KOREA, APR 27-28, 2006.
- [Yeh05] O. Yeheskel, R. Chaim, Z.J. Shen, und M. Nygren. Elastic moduli of grain boundaries in nanocrystalline MgO ceramics. *Journal of Materials Research* **20**(3): 719–725 (2005).

- [Yeh09] O. Yeheskel, M. Shokhat, S. Salhov, und O. Tevet. Effect of Initial Particle and Agglomerate Size on the Elastic Moduli of Porous Yttria (Y_2O_3). *Journal of the American Ceramic Society* **92**(8): 1655–1662 (2009).
- [Yon02] I. Yonenaga, T. Shima, und M.H.F. Sluiter. Nano-Indentation Hardness and Elastic Moduli of Bulk Single-Crystal AlN. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1* **41**(7A): 4620–4621 (2002).
- [Yuk78] H. Yukutake und M. Shimada. Thermal conductivity of NaCl, MgO, coesite and stishovite up to 40 kbar. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **17**(3): 193–200 (1978).
- [Zhu05] S. Zhu, S. Ding, H. Xi, und R. Wang. Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding. *Materials Letters* **59**(5): 595–597 (2005).
- [Zoh00] T. Zohdi. Overall Solution-Difference Bounds on the Effects of Material Inhomogeneities. *Journal of elasticity and the physical science of solids* **58**(3): 249–255 (2000).
- [Zoh01] T.I. Zohdi und P. Wriggers. A model for simulating the deterioration of structural-scale material responses of microheterogeneous solids. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **190**: 2803–2823 (2001).

Danksagungen

Zum Abschluss möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

HERRN PROF. DR. GERHARD SEXTL

... danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in Kooperation zwischen dem Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese und dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung durchzuführen,

HERRN PD DR. FRIEDRICH RAETHER

... für die zahlreichen Gespräche, kritischen Diskussionen, die wissenschaftliche Beratung sowie die finanzielle Unterstützung während der Abschlussphase meiner Dissertation,

HERRN PD DR. TORSTEN STAAB

... der durch seine fachliche Betreuung und seinen immerwährenden Optimismus die ein oder andere Herausforderung zu bewältigen half,

JENS BABER, HANS SCHÖMIG und PHILIPP DÖPPMANN

... für die experimentellen Messungen der Proben: Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten, der E-Moduln sowie der Probendichten,

MANFRED RÖMER

... für die Anfertigung der exzellenten REM-Bilder, ohne die eine Mikrostrukturanalyse der Proben nicht möglich gewesen wäre,

DR. MARIA IUGA-RÖMER und DR. THOMAS MÜLLER

... für die Hilfe beim Einstieg in die verschiedenen Teilbereiche der FE-Simulation und dafür, dass sie mir besonders in den Anfängen meiner Simulationskarriere immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Auch meine Kollegen aus dem ZENTRUM FÜR HOCHTEMPERATUR-LEICHTBAU des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung sollen an dieser Stelle nicht vergessen werden. Besonders DR. VERONIKA SCHMITT, NATALIE HENNING, MICHAEL GRADMANN und JENS BABER möchte ich danken, die mit einem offenen Ohr stets für Abwechslung und Aufmunterung im Forschungsalltag gesorgt haben.

Zu guter Letzt danke ich NICOLAS BROCKMANN von ganzem Herzen.