

COMPUTERGESTÜTZTES MATERIALDESIGN:  
MIKROSTRUKTUR UND ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN  
VON ZIRKONIUMDIOXID–ALUMINIUMOXID KERAMIKEN

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

vorgelegt von  
**Thomas M. Müller**  
aus Würzburg

Würzburg 2013



Eingereicht am:  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1.Gutachter: Dr. habil. F. Raether  
2.Gutachter: Prof. J. Pflaum  
der Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. J. Geurts  
1.Prüfer: PD Dr. F. Raether  
2.Prüfer: Prof. Dr. J. Pflaum  
3.Prüfer: Prof. Dr. H. Hinrichsen  
im Promotionskolloquium.

Tag des Promotionskolloquiums: 04.03.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

---

## Kurzfassung

Die Mikrostruktur von Zirkonoxid–Aluminiumoxid Keramiken wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und mittels quantitativer Bildanalyse weiter charakterisiert. Die so erhaltenen spezifischen morphologischen Kennwerte wurden mit denen, die an dreidimensionalen Modellstrukturen äquivalent gewonnen wurden, verglichen. Es wurden modifizierte Voronoistrukturen benutzt, um die beteiligten Phasen in repräsentativen Volumenelementen (RVE) auf Voxelbasis zu erzeugen. Poren wurden an den Ecken und Kanten dieser Strukturen nachträglich hinzugefügt.

Nachdem alle relevanten Kennwerte der Modellstrukturen an die realen keramischen Mikrostrukturen angepasst wurden, musste das RVE für die Finite Element Simulationen (FES) geeignet vernetzt werden. Eine einfache Übernahme der Voxelstrukturen in hexaedrische Elemente führt zu sehr langen Rechenzeiten, und die erforderliche Genauigkeit der FES konnte nicht erreicht werden. Deshalb wurde zunächst eine adaptive Oberflächenvernetzung ausgehend von einem *generally classed marching tetrahedra* Algorithmus erzeugt. Dabei wurde besonderer Wert auf die Beibehaltung der zuvor angepassten Kennwerte gelegt. Um die Rechenzeiten zu verkürzen ohne die Genauigkeit der FES zu beeinträchtigen, wurden die Oberflächenvernetzungen dergestalt vereinfacht, dass eine hohe Auflösung an den Ecken und Kanten der Strukturen erhalten blieb, während sie an flachen Korngrenzen stark verringert wurde. Auf Basis dieser Oberflächenvernetzung wurden Volumenvernetzungen, inklusive der Abbildung der Korngrenzen durch Volumenelemente, erzeugt und für die FES benutzt. Dazu wurde ein FE-Modell zur Simulation der Impedanzspektren aufgestellt und validiert.

Um das makroskopische elektrische Verhalten der polykristallinen Keramiken zu simulieren, mussten zunächst die elektrischen Eigenschaften der beteiligten Einzelphasen gemessen werden. Dazu wurde eine Anlage zur Impedanzspektroskopie bis 1000°C aufgebaut und verwendet. Durch weitere Auswertung der experimentellen Daten unter besonderer Berücksichtigung der Korngrenzeffekte wurden die individuellen Phaseneigenschaften erhalten.

Die Zusammensetzung der Mischkeramiken reichte von purem Zirkonoxid (3YSZ) bis zu purem Aluminiumoxid. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten Werten bezüglich der betrachteten elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften erreicht. Die FES wurden verwendet, um die Einflüsse verschiedener mikrostruktureller Parameter, wie Porosität, Korngröße und Komposition, auf das makroskopische Materialverhalten näher zu untersuchen.

---

Stichworte:

Mikrostruktur–Eigenschafts–Korrelationen, Zirkonoxid–Aluminiumoxid Keramiken, Impedanzspektroskopie, Mikrostrukturmodellierung, Voxel, Adaptive Vernetzung, Korngrenzen, Finite Element Simulationen

---

## Abstract

The microstructures of zirconia–alumina ceramics are investigated by scanning electron microscopy (SEM) and further characterised by quantitative image analysis. This leads to specific morphological parameters which are compared with the same parameters derived from three-dimensional model structures generated in voxel-based representative volume elements (RVE). Modified Voronoi clusters are employed to represent alumina and zirconia phases. Pores are added at the grain corners and edges respectively.

After adjusting all the relevant morphological parameters of the model to the real ceramics' microstructure, the RVE has to be meshed for finite element simulations (FES). Hexahedral elements which simply use the voxel structure did not lead to sufficient accuracy of the FES. As a first step, an adapted surface tessellation is generated, using a generally classed marching tetrahedra method. Special care is taken to preserve the topology as well as the individual volumes and interfaces of the model. In terms of processing time and accuracy of the FES it is very important to simplify the initially generated surface mesh in a manner that preserves detailed resolution at corners and along edges, while decimating the number of surface elements in flat regions, i.e. at the grain boundaries. From the surface mesh an adequate tetrahedral volume tessellation, including solid elements representing the grain boundaries, is created, which is used for the FES. Therefore, a FE-model for the simulation of impedance spectra has been established and validated.

To simulate the macroscopic electrical behaviour of polycrystalline ceramics, the electrical properties of the individual constituting phases need to be measured. This is done by impedance spectroscopy up to 1000°C. Further analysis of the experimental data with special respect to the effect of the grain boundaries is carried out to obtain the individual phases' properties.

The sample composition was varied from pure zirconia to pure alumina. A very good agreement between experimental and simulated data was achieved in terms of electrical, thermal and mechanical properties. The FES were employed to scrutinize the effects of systematically varying microstructural properties, such as porosity, grain size and composition, on the macroscopic material behaviour.

---

Keywords:

Microstructure–Property–Relationship, Zirconia–Alumina Ceramics, Impedance Spectroscopy, Microstructure Modelling, Voxel, Adaptive Meshing, Grain Boundaries, Finite Element Simulations

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung . . . . .	3
Abstract . . . . .	4
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>5</b>
<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>1 Experimentelles</b>	<b>11</b>
1.1 Verwendete Keramiken . . . . .	11
1.1.1 Grundlagen keramischer Werkstoffe . . . . .	11
1.1.2 Aluminiumoxid . . . . .	12
1.1.3 Zirkonoxid . . . . .	12
1.1.4 Herstellung der Mischoxide . . . . .	13
1.2 Impedanzspektroskopie (IS) . . . . .	15
1.2.1 Grundlagen . . . . .	15
1.2.2 Probenpräparation . . . . .	22
1.3 Messanlage für temperaturgesteuerte IS . . . . .	24
1.3.1 Hardware . . . . .	24
1.3.2 Software . . . . .	26

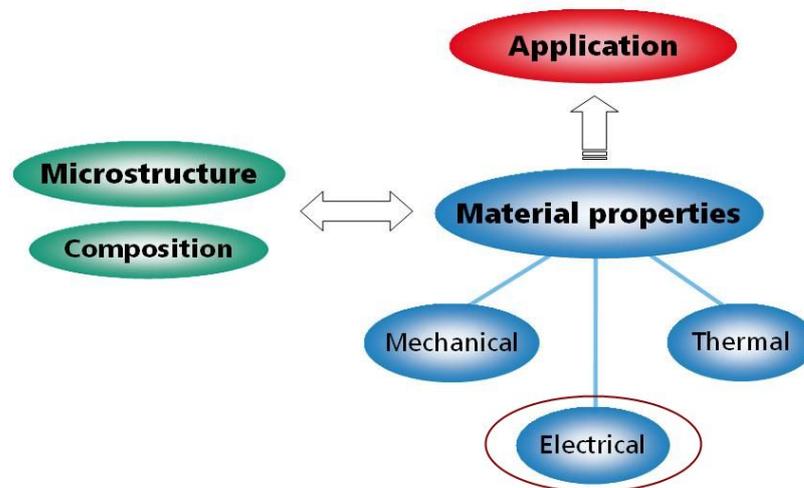
1.3.3	Messunsicherheit . . . . .	30
1.3.4	FE-Simulation der realen Kondensatorgeometrie . . . . .	31
1.3.5	Verifikation . . . . .	34
1.3.6	Technische Daten . . . . .	35
1.4	IS-Messungen am Zirkonoxid-Aluminiumoxid System . . . . .	36
1.4.1	Temperaturabhängige Charakterisierung . . . . .	36
1.4.2	Wirkung der <i>guard</i> -Elektrode . . . . .	38
1.4.3	Aktivierungsenergien der dominanten Transportprozesse . . . . .	40
1.4.4	Variation der Korngrößen für 3YSZ . . . . .	41
1.4.5	Ersatzschaltbilder und Parameteranpassung . . . . .	41
1.5	Mikrostrukturanalyse . . . . .	44
1.5.1	REM Bildgebung . . . . .	44
1.5.2	Sehnenlängenanalyse . . . . .	44
<b>2</b>	<b>Mikrostrukturmodellierung</b>	<b>47</b>
2.1	Überblick . . . . .	47
2.2	Strukturgenerierung . . . . .	48
2.2.1	Strukturgenerator und -analyse . . . . .	48
2.2.2	Voruntersuchungen . . . . .	50
2.2.3	Perkolation . . . . .	52
2.2.4	Anpassung an experimentelle Gefüge . . . . .	57
2.3	Adaptive Oberflächenvernetzung . . . . .	58
2.3.1	Zielsetzung . . . . .	58
2.3.2	Nomenklatur . . . . .	58

2.3.3	Aufarbeitung der Voxelstrukturen . . . . .	58
2.3.4	<i>Multiple Material Marching Tetrahedra</i> - Algorithmus . . . . .	60
2.3.5	Glättung . . . . .	61
2.3.6	Adaptive Netzvereinfachung . . . . .	63
2.3.7	Quantitative Analyse . . . . .	69
2.3.8	Softwarestatistik . . . . .	69
<b>3</b>	<b>FE Simulationskette</b>	<b>73</b>
3.1	Elektrisches FE-Modell . . . . .	73
3.1.1	Elementtyp . . . . .	73
3.1.2	Testmodell und Randbedingungen . . . . .	74
3.1.3	Quantitative Auswertung der Lösungen . . . . .	75
3.1.4	Polykristallrechnung . . . . .	77
3.2	Wärmeleitfähigkeit und elastische Konstanten . . . . .	78
3.3	Volumenvernetzung der keramischen Gefüge-Modelle . . . . .	78
3.3.1	Abbildung der Korngrenzen . . . . .	79
3.4	Materialdaten der Konstituenten . . . . .	83
3.4.1	Dielektrische Eigenschaften . . . . .	84
3.4.2	Restleitfähigkeit . . . . .	85
3.4.3	Normierung der Korngrenzeigenschaften . . . . .	87
3.5	Validierung der Eigenschaftssimulationen . . . . .	89
3.5.1	Streuung der Simulationsergebnisse . . . . .	89
3.5.2	Vergleich mit experimentellen Werten . . . . .	92

<b>4 Designkriterien für Zirkonoxid–Aluminiumoxid Keramiken</b>	<b>95</b>
4.1 Porosität . . . . .	96
4.2 Korngrößen . . . . .	98
4.3 Komposition . . . . .	100
4.3.1 <i>Zirconia Toughened Alumina (ZTA)</i> . . . . .	102
4.3.2 <i>Alumina Toughened Zirconia (ATZ)</i> . . . . .	106
<b>5 Bewertung im Literaturkontext</b>	<b>111</b>
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
<b>Anhang</b>	<b>121</b>
.1 Danksagung . . . . .	121
.2 Lebenslauf . . . . .	122
.3 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge . . . . .	122
.4 Erklärung . . . . .	123
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>

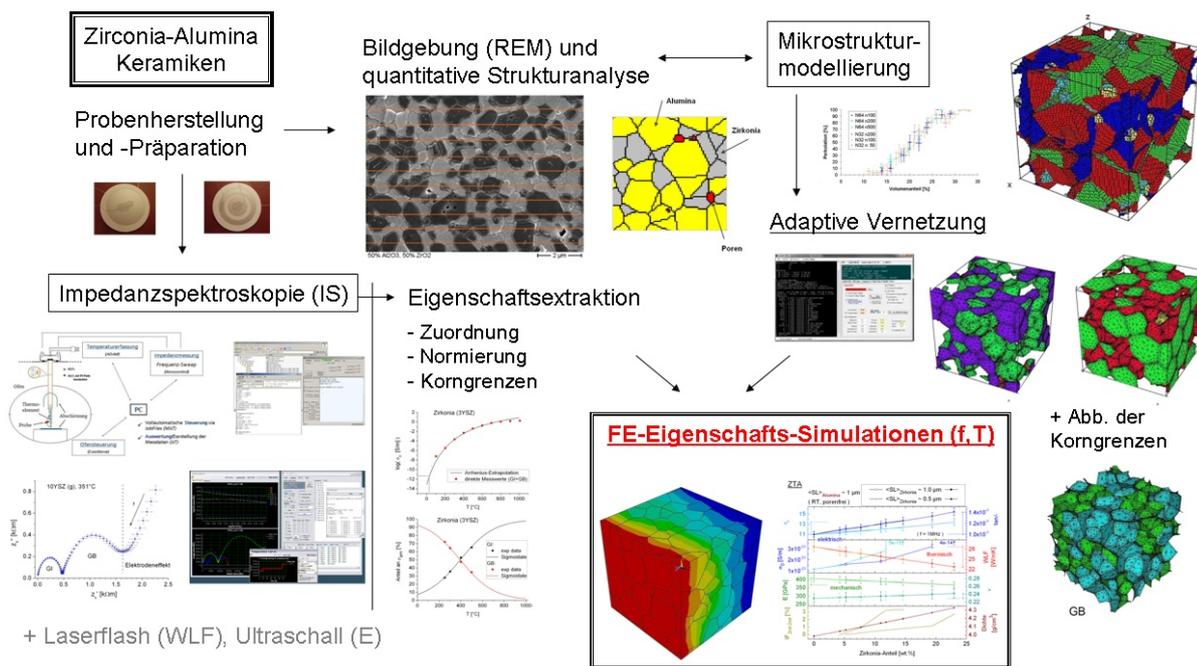
# Einleitung

Technische Keramiken weisen aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften ein breites Einsatzspektrum auf. Im Zuge der Miniaturisierung von Bauteilen, gewünschter Effizienzsteigerungen und dem vermehrten Einsatz multifunktionaler Komponenten steigen jedoch auch die Anforderungen an die verwendeten Werkstoffe. Keramiken bieten interessante Potentiale zur Optimierung ihrer Anwendungseigenschaften. Durch Variation ihrer mikrostrukturellen Beschaffenheit können Eigenschaftsveränderungen gezielt erreicht werden. Zudem ermöglichen Komposite die anwendungsorientierte Einstellung verschiedener Materialeigenschaften. Die Mikrostruktur-Eigenschafts-Korrelationen keramischer Gefüge sind Thema dieser Arbeit (siehe Abb. 1).



**Abbildung 1:** Die anwendungsrelevanten Materialeigenschaften sind abhängig von der Mikrostruktur der Keramiken.

In dieser Arbeit wurde das Aluminiumoxid-Zirkonoxid System untersucht. Aluminiumoxid wird in der Elektronik als Substratmaterial zur elektrischen Isolation und Wärmeableitung eingesetzt. Durch Beigabe von Zirkonoxid kann die Bruchfestigkeit des Funktionswerkstoffs deutlich erhöht, und die erforderliche Dicke der Substrate somit abgesenkt werden. Dadurch wird der Widerstand der Bauteile verringert. Gleichzeitig führt die Anwesenheit des Zirkonoxids jedoch zu weiteren, ungewollten Veränderungen des makroskopischen Materialverhaltens. Nichtlineares Verhalten sowie Einflüsse des Herstellungsprozesses machen die rein experimentelle Bestimmung des optimalen Arbeitspunktes im Sinne einer statistischen Versuchsplanung zu einer kaum zu bewältigenden Herausforderung. Die vorliegende Arbeit verfolgt deshalb den im Folgenden skiz-



**Abbildung 2:** Lösungsansatz zur experimentellen Charakterisierung, computergestützten Modellierung und FE-Simulation der Mikrostruktur-Eigenschafts-Korrelationen.

zierten Lösungsansatz (Illustration in Abb. 2):

Zunächst wurden Modell-Keramiken speziell im Hinblick auf ihre (di-) elektrischen Eigenschaften und Mikrostruktur experimentell charakterisiert. Dazu wurde eine Anlage zur Impedanzspektroskopie bis 1000°C aufgebaut und stereologische Methoden zur quantitativen Analyse von am Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommenen Bildern der realen keramischen Gefüge eingesetzt. Es wurden weiterhin dreidimensionale Modelle dieser Gefüge auf Voxelbasis erstellt und mit den realen Strukturen abgeglichen. Zur verzerrungsfreien Überführung der Voxelmodelle in adaptive Finite-Element (FE)-Modelle wurde eine Schnittstelle implementiert, die es durch Glättung und Vereinfachung einer zunächst erzeugten Oberflächenvernetzung erlaubt, höhere Partikelzahlen in den repräsentativen Volumenelementen mit vertretbarem Rechenaufwand zu betrachten. Dies verbessert die repräsentative Eigenschaft der Mikrostrukturmodelle im Bezug zu den realen keramischen Gefügen und steigert so die Genauigkeit der Simulationsergebnisse. Unter spezieller Berücksichtigung der Korngrenzeffekte konnten die, sich für verschiedene Kompositionen und Mikrostrukturen einstellenden, makroskopischen Materialeigenschaften mit Hilfe der FE-Methode berechnet werden.

Neben der elektrischen Leitfähigkeit, der Permittivität und dem Verlustfaktor wurden auch die Wärmeleitfähigkeit und die elastischen Konstanten simuliert. So wurde ein effizientes, genaues und vielseitig einsetzbares Designsystem geschaffen, welches Vorhersagen über das makroskopische Verhalten keramischer Gefüge erlaubt.

Würzburg, September 2011

# Kapitel 1

## Experimentelles

### 1.1 Verwendete Keramiken

Schon vor ca. 10.000 Jahren erkannte der Mensch, dass sich neben den natürlichen Rohstoffen (Holz, Stein, Knochen, etc.) auch manche Erden durch Formgebung und anschließenden Brand zur Herstellung von Werkzeugen und Alltagsgegenständen eigneten. Damals lag der Hauptvorteil dieser neuen Werkstoffklasse in ihrer guten Formbarkeit (Gefäße etc.) und dem Umstand, dass meist keine seltenen Rohstoffe zu ihrer Herstellung benötigt wurden.

Heute werden (technische) Keramiken äußerst vielseitig eingesetzt und es wird einiger Aufwand betrieben, um ihre Werkstoffeigenschaften dem jeweiligen Anwendungsfeld entsprechend zu optimieren (vgl. z.B. [Be91], [Rae00], [Nic02]). Die vorliegende Arbeit leistet hierzu einen Beitrag am Beispiel einer Mischkeramik, die durch Modifikation ihrer mikrostrukturellen Beschaffenheit ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten bietet.

#### 1.1.1 Grundlagen keramischer Werkstoffe

Unter „Keramik“ wird eine Gruppe anorganischer (vgl. Kunststoffe), nicht-metallischer Werkstoffe verstanden, die sich durch kristalline Anteile von den amorphen Gläsern abhebt. Durch Wärmebehandlung (meist) unterhalb des Schmelzpunktes werden die bereits zuvor in Form gebrachten Ausgangspulver, sog. *Grünkörper*, verdichtet. Man spricht vom *Sintern*. Getrieben durch die hiermit einhergehende Absenkung der Grenzflächenenergien führen Diffusionsprozesse zur allmählichen Vergrößerung einzelner kristalliner Domänen. Dieser thermisch aktivierte Vorgang wird *Kornwachstum* genannt.

Die fertige Keramik besteht aus vielen Kristallen (*Körnern*) in mehr oder weniger homogener Anordnung. Daneben finden sich oft auch Poren und Glasphasen. „Die Art und Menge dieser Phasen, sowie deren Größe, Form, Orientierung und Verteilung wird als *Gefüge* bezeichnet“ [SaSch82]. Zur Charakterisierung dieser Gefüge dienen unter anderem zweidimensionale Schnittbilder, die mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen werden können. Es ist Aufgabe der *Stereologie* die so gewonnenen Informationen auf den dreidimensionalen Raum zu extrapolieren.

In den Abschnitten 1.5 und 2.2.2 dieser Arbeit wird dieses Thema vertieft. Das Gefüge bestimmt die Anwendungseigenschaften einer Keramik maßgeblich. Eine hohe Homogenität führt dabei oft zu Eigenschaftsverbesserungen. Daneben können Verunreinigungen der verwendeten Ausgangsmaterialien einen Einfluss (z.B. auf die elektrische Leitfähigkeit) haben.

Eine umfassende Übersicht zum Thema „Keramik“ (von den Rohstoffen bis zu den Anwendungseigenschaften) findet sich z.B. in [SaSch06], wo für die einzelnen Themengebiete auch weiterführende Literatur angegeben wird. Nachfolgende Übersicht ist [SaSch82] und [SaSch83] entnommen.

### 1.1.2 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) ist nach  $SiO_2$  die am häufigsten eingesetzte technische Oxidkeramik. Dies ist neben ihren günstigen Herstellungskosten durch ihre guten Anwendungseigenschaften begründet. Aluminiumoxid liegt unterhalb des Schmelzpunktes bei  $2050^\circ C$  in der (thermodynamisch stabilen)  $\alpha$ -Modifikation (*Korund*) vor. Der Einkristall wird als *Saphir* bezeichnet. Neben der hohen Mohs-Härte (9) und chemischen Inertheit zeichnet sich Aluminiumoxid vor allem durch die für keramische Materialien vergleichsweise sehr hohe Wärmeleitfähigkeit (ca.  $30 W/(m \cdot K)$  bei  $RT=20^\circ C$ ) sowie die elektrischen Eigenschaften

- geringe (Rest-)Leitfähigkeit  $\sigma_0$  (ca.  $10^{-23} S/m$  bei  $RT$ ) <sup>1</sup>,
- hohe Durchschlagsfestigkeit (ca.  $35 kV/mm$ ),
- niedrige (relative) Permittivität  $\epsilon_r$  (ca. 11) <sup>1</sup> und
- kleiner Verlustfaktor  $\tan\delta$  (ca.  $1 \cdot 10^{-3}$ ) <sup>1</sup>

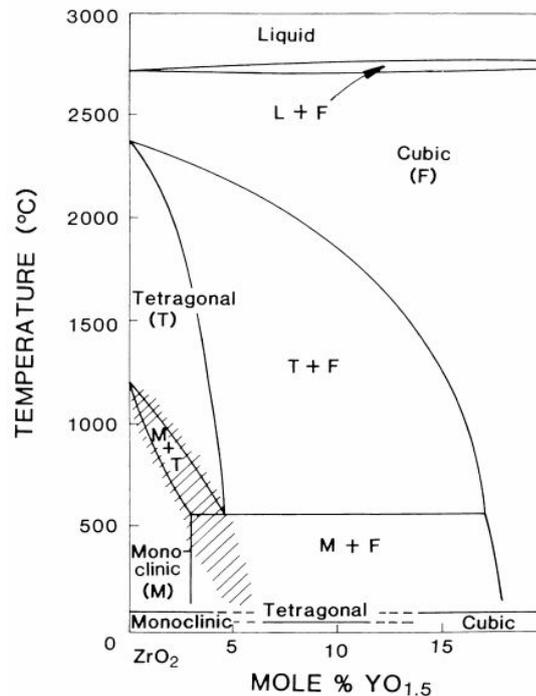
aus. Der feuerfeste Werkstoff zeigt auch bei hohen Temperaturen ein gutes Anwendungsverhalten. Aluminiumoxid findet z.B. als verschleiß- und schneidfester Hochtemperaturwerkstoff im Anlagen- und Maschinenbau, als korrosionsfestes Material in der Chemie und Lebensmitteltechnik oder als elektrischer Isolator und Wärmeleiter in der Mikro-, Leistungs-, Opto-Elektronik und Elektrotechnik Anwendung.

### 1.1.3 Zirkonoxid

Reines Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) kommt in drei Modifikationen vor: unterhalb von  $1170^\circ C$  ist es monoklin, bis  $2370^\circ C$  tetragonal und darüber kubisch. Der Schmelzpunkt liegt bei  $2680^\circ C$ . Wegen der mit der Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Modifikation einhergehenden Volumenänderung von ca. 5% eignet es sich in reiner Form nicht zur Herstellung keramischer Körper, da diese beim Abkühlvorgang nach dem Sintern zerbersten. Durch Zugabe von Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ) können die Modifikationen je nach Anteil (teil-)stabilisiert werden (vgl. Abb. 1.1).

---

<sup>1</sup>ausführliche Untersuchungen in Abschnitt 1.4



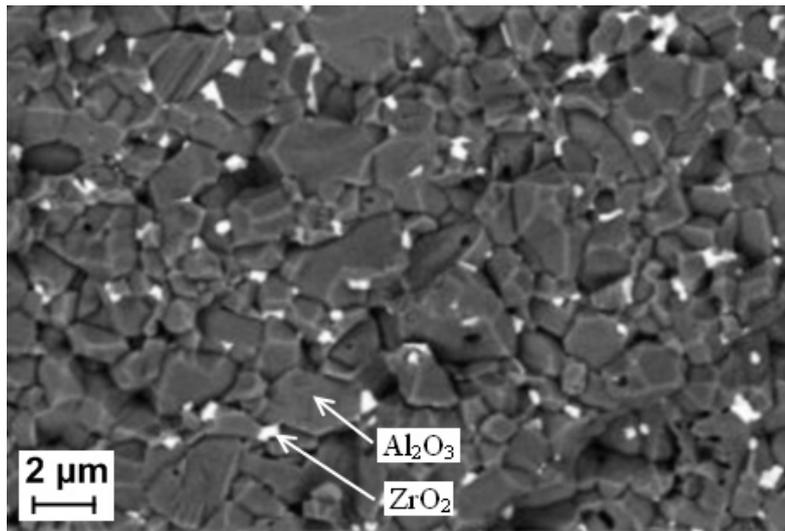
**Abbildung 1.1:** Modifikationen von YSZ in Abhängigkeit der Yttriumoxid-Konzentration und der Temperatur [Gre89].

Man spricht von *Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid* (YSZ). Alternativ werden auch  $CaO$ ,  $MgO$  oder  $Ce_2O_3$  zur Stabilisierung beigegeben.

Mit der hohen Bruchfestigkeit, Risszähigkeit und Mohs-Härte (7) weist das teilstabilisierte Zirkonoxid exzellente mechanische Eigenschaften auf und findet z.B. als Schneidkeramik Einsatz. Die chemische Inertheit und hervorragende tribologische Eigenschaften machen es für die Medizintechnik ebenso interessant wie für die chemische Industrie sowie den Maschinen- und Anlagenbau. Wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit (ca.  $3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ) wird YSZ auch in der Energie- und Triebwerkstechnik als thermisch wie mechanisch hoch belastbarer Werkstoff für Wärmedämmschichten verwendet. Als Funktionswerkstoff wird stabilisiertes Zirkonoxid aufgrund seiner Sauerstoffionenleitfähigkeit in der Umwelt-, Energie- und Automobilindustrie z.B. als Elektrolyt in Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) oder in der Lambdasonde eingesetzt.

#### 1.1.4 Herstellung der Mischoxide

Die mechanischen Eigenschaften von Aluminiumoxid können durch Zugabe von Zirkonoxid weiter verbessert werden ( $\rightarrow$  *za*: Zirkonoxid-Aluminiumoxid), z.B. [Gre89], [Wac09]. Mischphasige Korngrenztypen sorgen hier für ein vermindertes Kornwachstum. Ist diese Zugabe geringer als ca. (10–20)%, so spricht man von *Zirconia Toughened Alumina* (ZTA, vgl. Abb. 1.2). Ein stressinduzierter Transformations-Verstärkungsmechanismus sorgt bei fein verteilten Zirkonoxid-Körnern im Gefüge der ZTA-Keramik für eine deutlich erhöhte Bruchzähigkeit, da die Energiebarriere des Risswachstums durch die Modifikationsänderung der Zirkonoxid-Kristalle unter Spannung lokal



**Abbildung 1.2:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche einer ZTA-Keramik zur Veranschaulichung des Gefüges.

erhöht wird (z.B. [Wan89], [Dyn11]). Gleichzeitig werden aber die Wärmeleitfähigkeit und die elektrischen Isolareigenschaften mit dem Zirkonoxid-Anteil verschlechtert. Die anwendungsorientierte Einstellung der Werkstoffeigenschaften über den Zirkonoxid-Gehalt stellt ein nichtlineares Optimierungsproblem dar, zu dem diese Arbeit einen methodischen Beitrag leistet.

Auf der anderen Seite des Mischungsspektrums (ca. 80% Zirkonoxid) spricht man von *Alumina Toughened Zirconia* (ATZ). Hier sorgen die in gerigem Maße unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Konstituenten für eine Verspannung des Gefüges beim Abkühlen nach dem Sintervorgang, und damit für eine erhöhte mechanische Stabilität der Kompositkeramiken (z.B. [Pab00], [Rae11]).

Es wurden verschiedene Mischkeramiken aus Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) und Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) über die Pulverroute hergestellt. Die Pulvermischungen wurden im Ultraschallbad (pH=11) behandelt und anschließend gefriergetrocknet, um eine möglichst hohe Homogenität und geringe Agglomeration zu erzielen. Die Formgebung erfolgte durch kaltisostatisches Pressen bei 497 MPa für 3 Minuten. Die verwendeten Pulver waren:

- $ZrO_2$ : TZ3 YS S308591P, 3mol% Yttrium ( $Y_2O_3$ ) teilstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ),  $d_{50} = 0.65\mu m^2$ , (Tosoh, Tokyo, Japan)
- $Al_2O_3$ : A16SG,  $d_{50} = 0.70\mu m^2$ , (Alcoa, Pittsburgh, USA)
- tm -  $Al_2O_3$ : Taimicron TM-DAR, hochrein ( $> 99.99\% Al_2O_3$ ),  $d_{50} = 0.10\mu m^3$ , (Taimei Chemicals Co. Ltd., Japan)

Vor dem Sintern wurden die gepressten Grünkörper jeweils langsam innerhalb von fünf Stunden auf  $150^\circ C$  erwärmt, um die Restfeuchtigkeit schonend zu entfernen und so der Rissbildung

<sup>2</sup>Messung via Mie-Streuung, (Mastersizer, Malvern Instruments GmbH, Germany).

<sup>3</sup>Herstellerangabe.

## 1.2. IMPEDANZSPEKTROSKOPIE (IS)

Probenkürzel	wt.% 3YSZ	Heizrate [K/h]	Sintertemperatur [°C]	Haltezeit [h]
al (za0)	0	300	1550	2
za2	2	300	1550	2
za50	50	300	1550	2
za98	98	300	1520	2
zr (za100)	100	300	1520	2
saphir	$Al_2O_3$ Einkristall, Orientierung unbekannt, (Klein & Becker, Germany)			
za75	75	120	1520	2
za21	21	600	1550	64
za25	25	600	1550	64
za29	29	600	1550	64
za33	33	600	1550	64

**Tabelle 1.1:** Probenbezeichnung und Sinterparameter.

vorzubeugen. Tab. 1.1 zeigt die Sinterparameter und gibt einen Überblick über die verwendeten Probenbezeichnungen.

## 1.2 Impedanzspektroskopie (IS)

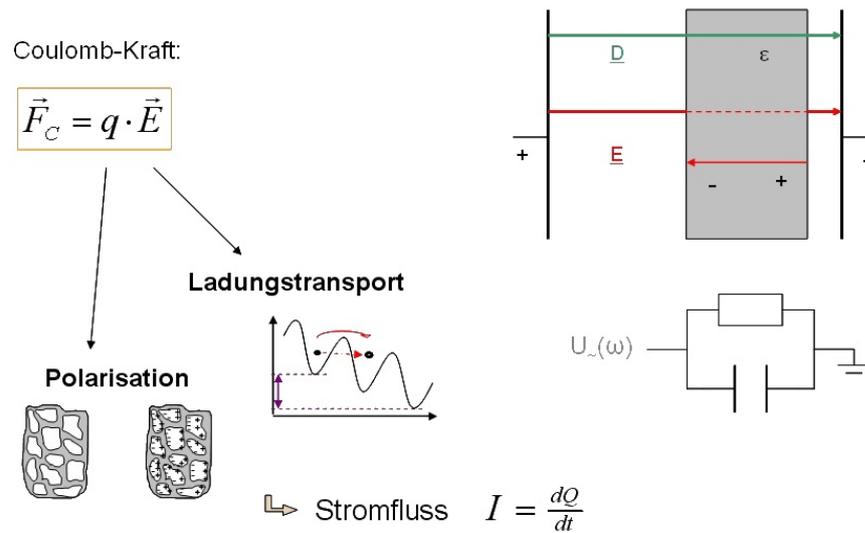
Die Impedanzspektroskopie (IS) ist ein häufig eingesetztes Werkzeug zur elektrischen Charakterisierung verschiedenster Materialien. Häufig wird sie über einen variablen Temperaturbereich eingesetzt. Durch Messungen über einen weiten Frequenzbereich stellt sie eine der wenigen Methoden dar mit denen auch innere Grenzflächen von Materialien zerstörungsfrei untersucht werden können. In dieser Arbeit wird die Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung des Zirkonoxid-Aluminiumoxid Systems verwendet. Zu diesem Zweck wurde eigens eine Messanlage entworfen und aufgebaut. Durch Auswertung der erhaltenen Messwerte wurden die für die Simulation benötigten Eingangsdaten gewonnen. Es wird die in Tab. 1.2 aufgelistete Nomenklatur verwendet.

### 1.2.1 Grundlagen

Bringt man einen Festkörper in ein elektrisches Feld ein, so übt die Coulomb-Kraft eine beschleunigende Wirkung auf alle sich darin befindlichen Ladungsträger aus. Dies kann, wie in Abb. 1.3 dargestellt, je nach Beweglichkeit der jeweiligen Ladungsträger zu zwei unterschiedlichen Effekten führen. Ist eine Migration der Ladungsträger durch den Festkörper möglich, so führt dieser Ladungstransport zu einem Ohm'schen Stromfluss. Sind die Ladungsträger räumlich gebunden, so kommt es stattdessen zu einer relativen Verschiebung von Ladungsschwerpunkten; man spricht von Polarisation. Eine ausführliche Darstellung der nachfolgend zusammengefassten Grundlagen findet sich z.B. in [Ger77], [BS87], [Stö00] und [Mdo05].

$Q$	elektrische Ladung [ $C$ ]
$U$	elektrische Spannung [ $V$ ]
$I$	elektrischer Strom [ $A$ ]
$R$	elektrischer Widerstand [ $\Omega$ ]
$C$	elektrische Kapazität [ $F$ ]
$\vec{j}$	Vektor der elektrischen Stromdichte [ $A/m^2$ ]
$\vec{E}$	Vektor der elektrischen Feldstärke [ $V/m$ ]
$\vec{D}$	Vektor der elektrischen Flussdichte [ $C/m^2$ ]
$T$	absolute Temperatur [ $K$ ]
$f$	Frequenz [ $Hz$ ]
$\omega = 2\pi \cdot f$	Winkelgeschwindigkeit [ $rad/s$ ]
$t$	Zeit [ $s$ ]
$\frac{d}{dt}$	zeitlicher Differentialoperator
$i$	imaginäre Einheit
$x \in \mathbb{C}$	komplexe Zahl: $x'$ = Realteil, $x''$ = Imaginärteil
$A, d$	Probengeometrie: (Elektroden-) Fläche $A$ [ $m^2$ ], Dicke $d$ [ $m$ ]
$\sigma_0 \in \mathbb{R}$	elektrische Restleitfähigkeit [ $S/m$ ]
$\epsilon_r (= \epsilon') \in \mathbb{R}$	Realteil der (relativen) Permittivität
$\tan\delta \in \mathbb{R}$	dielektrischer Verlustfaktor
$\phi$	Phasenverschiebung [ $rad$ ]
$Z \in \mathbb{C}$	Impedanz [ $\Omega$ ]
$z_s \in \mathbb{C}$	spezifische Impedanz [ $\Omega m$ ]
$\sigma \in \mathbb{C}$	spezifische Konduktanz [ $S/m$ ]
$\epsilon \in \mathbb{C}$	(relative) Permittivität
$M \in \mathbb{C}$	Modulus-Funktion
„g“	<i>guarded</i> , d.h. mit <i>Guard</i> -Elektrode gemessen
„ug“	<i>unguarded</i> , d.h. ohne <i>Guard</i> -Elektrode gemessen
EC	Ersatzschaltbild (engl.: <i>equivalent circuit</i> )
GI	Korninneres (engl.: <i>grain interior</i> )
GB	Korngrenze (engl.: <i>grain boundary</i> )
RT	Raumtemperatur

**Tabelle 1.2:** Nomenklatur zur Impedanzspektroskopie.



**Abbildung 1.3:** Wirkung des elektrischen Feldes auf den Festkörper. Es überlagern sich kapazitive Effekte (Polarisation) und Ohm'sches Verhalten (Migration von Ladungsträgern). Beides führt zu einem Stromfluss, welcher im Falle der Polarisation räumlich wie zeitlich begrenzt stattfindet .

### Spezifischer Widerstand und Restleitfähigkeit

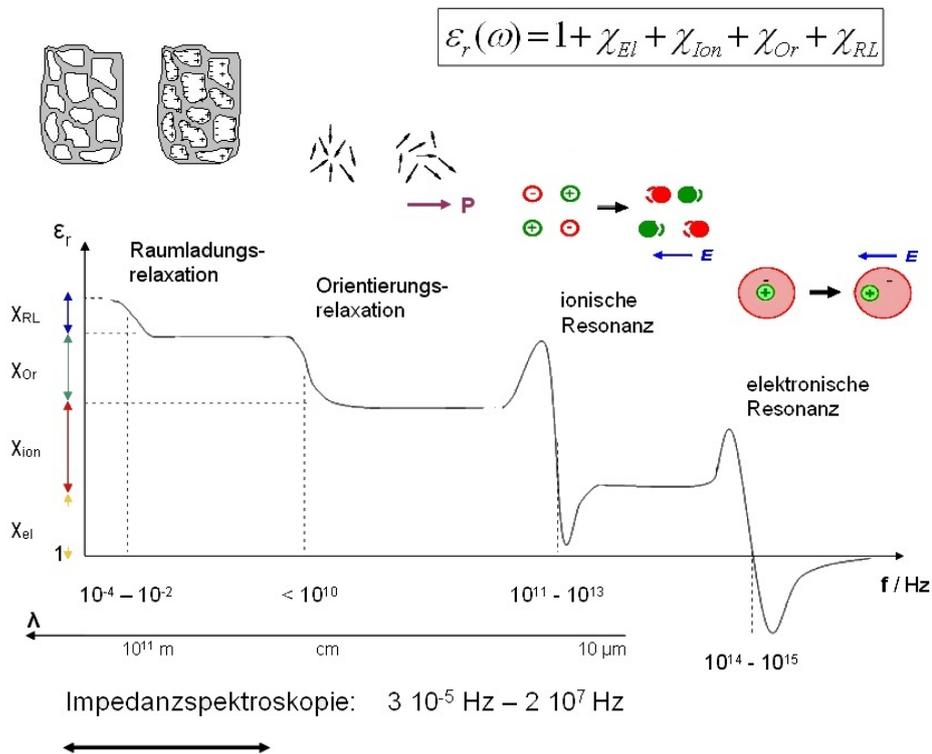
Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_0 \in \mathbb{R}$  im Festkörper kann elektronischer oder ionischer Natur sein (vgl. Abb. 1.5). Sie setzt sich mikroskopisch nach 1.1 aus den Beiträgen der einzelnen beweglichen Ladungsträger zusammen.

$$\sigma_0(T) = \frac{1}{\rho(T)} = \sum_i q_i \cdot n_i(T) \cdot \mu_i(T) \quad (1.1)$$

Dabei ist  $\rho$  der spezifische Widerstand,  $q_i$  die Ladungszahl,  $n_i$  die Anzahldichte und  $\mu_i$  die Beweglichkeit der einzelnen Ladungsträger. Auch ein guter Isolator weist immer eine gewisse Restleitfähigkeit auf. Bei Ionenleitern ist der Leitungsprozess thermisch aktiviert und daher von der Betriebstemperatur des Materials abhängig. Das Arrheniusgesetz

$$\sigma_0(T) = \frac{c}{T} \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B \cdot T}} \quad (1.2)$$

beschreibt diesen Zusammenhang. Dabei ist  $c$  eine Konstante,  $k_B$  die Boltzmannkonstante, und  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin.  $E_a$  ist die Aktivierungsenergie des Transportprozesses.



**Abbildung 1.4:** Polarisationspektrum. Die IS erfasst lediglich Raumladungsrelaxationen, die durch Leitfähigkeitsunterschiede verschiedener Domänen innerhalb eines Materials entstehen. (Hier ist der Realteil der komplexen Permittivität gezeigt.)

### Dielektrische Funktion

Die makroskopische Polarisation  $\vec{P}$ , die sich durch Anlegen eines elektrischen Feldes  $\vec{E}$  innerhalb eines isotropen Materials ausbildet, ist durch die dimensionslose dielektrische Funktion  $\epsilon_r \in \mathbb{R}^{1+}$  gekennzeichnet.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E} \quad (1.3)$$

$\epsilon_0 \approx 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$  ist die Permittivität des Vakuums,  $\chi_e = \epsilon_r - 1$  die elektrische Suszeptibilität, die sich aus den Beiträgen der elektronischen und ionischen Resonanzen sowie der Orientierungs- und der Raumladungsrelaxation zusammensetzt (vgl. Abb. 1.4).

### Messgröße

Unter Anlegen einer elektrischen Wechselspannung (Größenordnung 1 V) wird der daraus resultierende elektrische Stromfluss gemessen (vgl. Abb. 1.7). Gemäß der allgemeinen Form des

Ohm'schen Gesetzes

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (1.4)$$

wird die komplexe Impedanz zu

$$Z := \frac{U_0 \cdot e^{i\omega t}}{I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi)}} = |Z| \cdot e^{-i\phi} \in \mathbb{C} \quad (1.5)$$

definiert. Nach Normierung auf die Geometrie der Probe ergibt sich die spezifische Impedanz<sup>4</sup>

$$z_s(\omega) = Z(\omega) \cdot \frac{A}{d} = z'_s - iz''_s \quad (1.6)$$

für die jeweilige Winkelgeschwindigkeit  $\omega = 2\pi \cdot f$  von  $U_{\sim}(t)$ .

### Darstellungen des Impedanzspektrums

Unter Berücksichtigung des Maxwell'schen Verschiebungsstroms

$$\vec{j} = \frac{d}{dt} \vec{D} = i\omega\epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (1.7)$$

ergibt sich die komplexe (relative) Permittivität

$$\epsilon = \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1.8)$$

durch Vergleich mit Gl. 1.4. Die jeweiligen Kehrwerte

$$\sigma = \frac{1}{z_s} = \sigma' + i\sigma'' \quad (1.9)$$

$$M = \frac{1}{\epsilon} = M' + iM'' \quad (1.10)$$

werden als spezifische Konduktanz oder komplexe Leitfähigkeit (Gl. 1.9), bzw. Modulus-Funktion (Gl. 1.10) bezeichnet.

---

<sup>4</sup>Diese Definition führt zu einem positiven Imaginärteil  $z''$  kapazitiver Systeme (vgl. graphische Darstellungen).

Der makroskopische Verlustfaktor

$$\tan\delta := \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{z'_s}{z''_s} \quad (1.11)$$

kennzeichnet das Verhältnis der Ohm'schen Verluste zum Blindwiderstand bei vorgegebener Frequenz.

Daraus ergeben sich bei einer Messung des Impedanzspektrums schon für eine einzelne Temperatur eine Vielzahl möglicher Darstellungen. Gängig ist zum einen der sogenannte *bode-plot*, bei dem die Real- und/oder Imaginärteile von  $z_s$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon$  oder  $M$  doppellogarithmisch gegen die Messfrequenz aufgetragen werden. Zum anderen kann der sogenannte *nyquist-plot*, der den jeweiligen Imaginärteil gegen den zugehörigen Realteil als Parameterplot der Frequenz zeigt, Aufschluss über die beteiligten Relaxationsprozesse (Gl. 1.12) geben. In [Mdo05] wird betont, dass erst die kombinierte Betrachtung dieser beiden Darstellungsarten zu einer vollständigen Analyse der gemessenen Antwortfunktion führt.

### Dielektrische Polarisation

Wie in Abb. 1.3 angedeutet, besitzt jedes keramische Material eine kapazitive (C) und, durch die endliche Restleitfähigkeit  $\sigma_0 \in \mathbb{R}$ , auch eine resistive Komponente (R). Diesem Zusammenspiel lässt sich eine Relaxationszeit

$$\tau = \frac{1}{2\pi \cdot f_0} = R \cdot C \quad (1.12)$$

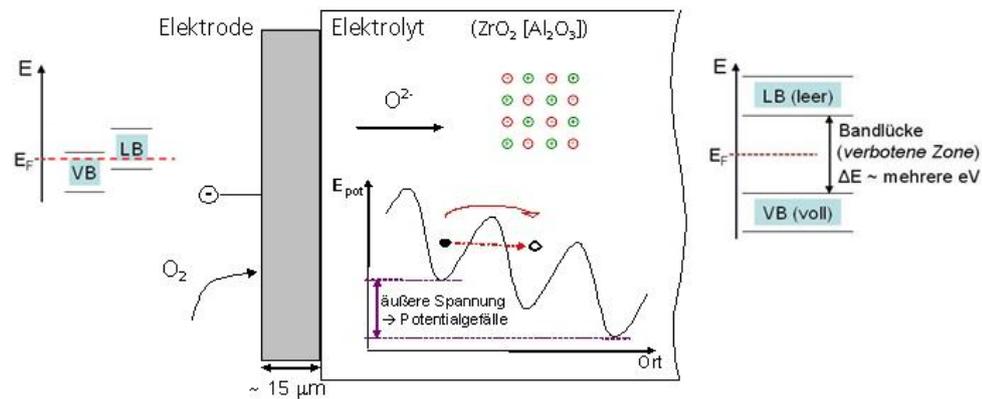
zuordnen.  $f_0$  ist die Resonanzfrequenz des jeweiligen Relaxationsprozesses. In der Realität ist jedoch meist eine Verteilung der Relaxationszeiten unter Beteiligung mehrerer Relaxationsprozesse zu beobachten. Cole und Cole [CoCo41] formulierten den Zusammenhang

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^a} \in \mathbb{C} \quad , \quad (1.13)$$

wobei  $\epsilon_s, \epsilon_\infty \in \mathbb{R}$  die statische bzw. diejenige Polarisation charakterisiert, die sich im betrachteten Frequenzintervall praktisch instantan einstellt (vgl. auch Abb. 1.4). Der Parameter  $a$  steuert hierbei die Breite der (symmetrischen) Verteilung. Für  $a = 1$  ergibt sich die Debye-Relaxation [Deb29], das einfachste Modell zur Beschreibung der dielektrischen Relaxation. Das Modell von Cole und Davidson [CoDa51]

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^a} \in \mathbb{C} \quad (1.14)$$

beschreibt zusätzlich eine Asymmetrie der Verteilung.



**Abbildung 1.5:** Elektrischer Kontakt zwischen den elektronenleitenden Elektroden (Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) überlappen,  $E_F$  ist das Fermi-Niveau.) und dem ionenleitenden Elektrolyten. Zirkoniumdioxid ist ein thermisch aktivierter Sauerstoffionenleiter [Yam99]. Die Restleitfähigkeit im Aluminiumoxid ist im betrachteten Temperaturbereich ebenfalls auf diesen Transportprozess zurückzuführen [Kit74]. Die angelegte äußere Spannung gibt den ionischen Hüpfvorgängen eine Vorzugsrichtung. Es kommt zum makroskopischen Stromfluss innerhalb der Keramiken.

### Elektrodenpolarisation

#### Die Elektrodenreaktion



liefert die zur elektrischen Leitung im Elektrolyt<sup>5</sup> benötigten mobilen Ladungsträger (vgl. Abb. 1.5). Sie vollzieht sich temperaturabhängig mit einer gewissen Geschwindigkeit und wandelt den molekularen Luftsauerstoff ( $O_2$ ) in Sauerstoffionen ( $O^{2-}$ ) um, die im Elektrolyten über Defekte und Fehlstellen wandern können. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Elektrodenreaktion läuft schneller ab als die Produkte der Reaktion ( $O^{2-}$ ) in den Elektrolyten abtransportiert werden. Es kann also genau soviel Sauerstoff umgesetzt werden, wie benötigt.
2. Die Sauerstoffionen fließen schneller ab als die Reaktion sie nachliefern kann und hinterlassen eine positiv geladene Leerstelle bzw. stauen sich im Bereich der Elektrode an.

Je nachdem stauen sich Sauerstoffionen an den Elektroden an und bilden so einen Doppelschichtkondensator. Man spricht von Elektrodenpolarisation. Dies führt zum einen zu einem Anstieg der gemessenen Kapazität und zum anderen zu einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit des zu vermessenden Material-Elektroden-Systems (vgl. auch [Jon78]).

<sup>5</sup> $ZrO_2$  [Yam99], in geringem Maße auch  $Al_2O_3$  [Kit74].

## Ersatzschaltbilder zur quantitativen Auswertung

Bauerle [Bau69] verwendete 1969 erstmals elektrische Ersatzschaltbilder zur Auswertung der gemessenen Impedanzspektren. Mit ihrer Hilfe lassen sich Überlagerungen der im Material-Elektroden-System auftretenden Effekte prinzipiell quantitativ voneinander trennen (vgl. Abb. 1.6). Seitdem wurde diese Praxis intensiv weiterentwickelt und sogar zur Auswertung der Impedanzspektren phänomenologisch angepasste elektrische Bauteile vorgestellt. Ein für diese Arbeit wichtiges *distributed element* ist das sogenannte *constant phase element* (CPE). Seine Impedanz ist zu

$$Z_Q(q_0, a) := q_0 \cdot e^{i\omega \cdot a}, \quad a \in [-1; 1] \quad (1.16)$$

mit den Parametern  $q_0$  und  $a$  definiert. Der Parameter  $a$  steuert die (für alle Frequenzen konstante) Phasenverschiebung des Bauteils von  $-90^\circ$  (induktiv) über  $0^\circ$  (Ohm'sch) bis  $+90^\circ$  (kapazitiv). Das CPE wird zur Charakterisierung von Diffusionsprozessen und/oder bei einer Verteilung der Relaxationszeiten verwendet. Bei der häufig zur gemeinsamen Beschreibung von resistiver und kapazitiver Komponente verwendeten Parallelschaltung eines CPE mit einem Ohm'schen Widerstand (RQ-Glied) ergibt sich die dem RQ-Glied zugehörige Kapazität  $C$  nach [Fle02] zu

$$C = (R^{1-a} \cdot q_0)^{1/a}. \quad (1.17)$$

Abb. 1.6 zeigt das allgemeine Vorgehen zur Auswertung eines IS-Versuchs nach [Mdo05]. Demnach wird zunächst das Material-Elektroden-System im IS-Versuch vermessen. Auf Basis physikalischer Überlegungen wird ein Ersatzschaltbild (engl.: *equivalent circuit* EC) zur mathematischen Beschreibung des Systemverhaltens aufgestellt. An dieses können die gemessenen Spektren per *complex nonlinear least squares fit* (CNLS) angepasst werden. Die Zuordnung der so erhaltenen Werte für die im EC verwendeten elektrischen Bauteile zu den jeweils repräsentierten Systemkomponenten liefert die Charakterisierung des vermessenen Systems. In der Praxis erfordern Überlagerungen der beteiligten Effekte, die Begrenzung des erfassbaren Frequenzfensters und die Uneindeutigkeit der verwendeten Ersatzschaltbilder<sup>6</sup> jedoch eine gründliche Auseinandersetzung mit dem betrachteten System. Eine eindeutige allgemeine Lösung wurde bisher nicht gefunden. Eine weiterführende, detaillierte Diskussion dieser Aspekte findet sich z.B. in [Mdo05].

### 1.2.2 Probenpräparation

Die gesinterten Keramiken werden zunächst mit einer Diamanttrennscheibe in dünne Scheibchen geschnitten und anschließend auf eine Dicke von ca.  $0,3\text{mm}$  planparallel geschliffen. Mittels Siebdruck werden die Elektroden in Form einer Platinpaste (*OS 2 (CL 11-5100)*, frittenfrei, Heraeus, Germany) aufgebracht und bei  $1200^\circ\text{C}$  eingebrannt (vgl. Abb. 1.7). Ein sogenannter *guard-Ring*<sup>7</sup> fängt die Oberflächenströme ab und sorgt so dafür, dass lediglich der Volumenstrom

<sup>6</sup>unterschiedliche ECs können identisches elektrisches Verhalten zeigen.

<sup>7</sup>auch *guard*-Elektrode, vgl. z.B. [Öij04], [Wi92].

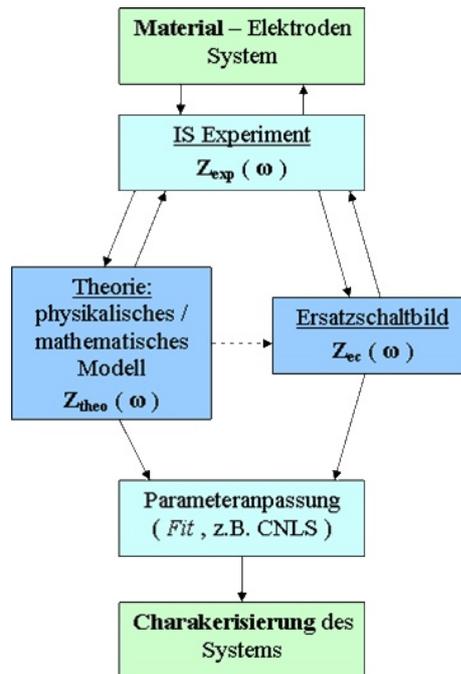


Abbildung 1.6: Schema zur Auswertung eines IS-Versuchs nach [Mdo05].

messtechnisch erfasst wird. Zur Kontaktierung dieses Kondensators werden weiterhin  $100\mu\text{m}$  dicke Platindrähte mit Hilfe einer pinselbaren Platinpaste (*OS 2 (CL 11-5349)*, frittenfrei, Heraeus, Germany) an den Elektroden aufgebracht.

Durch die Wahl zweier unterschiedlich großer Elektroden werden Fehler vermieden, die durch ein nicht exaktes Gegenüberliegen der Elektroden den Verlauf der elektrischen Feldlinien verzerren, und damit die Gültigkeit des geometrischen Normierungsfaktors beeinträchtigen (vgl. [WHBM98], [Har10]). In Abschnitt 1.3.4 wird dieser Aspekt mit Hilfe einer FE-Simulation der verwendeten Kondensatorgeometrie näher untersucht.

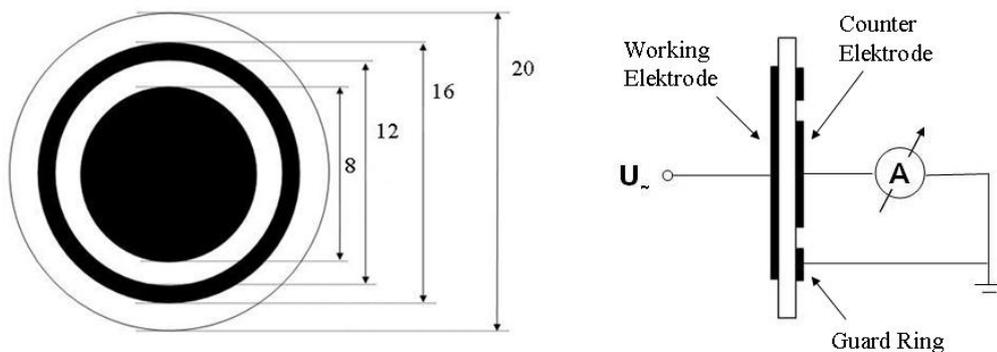
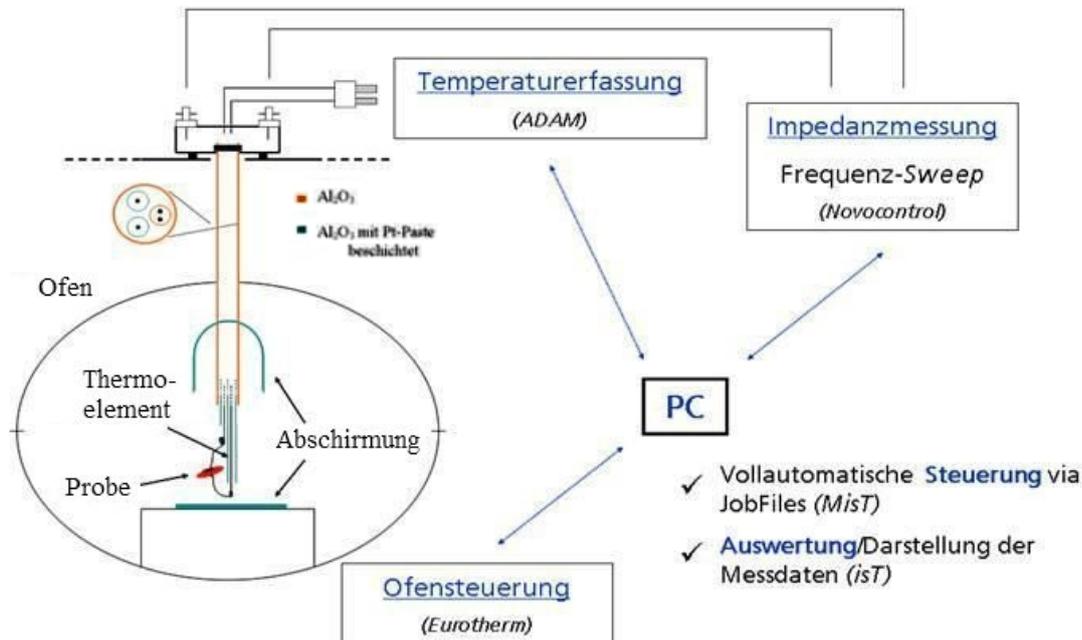


Abbildung 1.7: Siebdruckgeometrie der Elektroden [mm].



**Abbildung 1.8:** Schematischer Messaufbau. Die Probenkammer ist hier im geöffneten Zustand gezeigt. Durch Herablassen des Tiegels wird die Abschirmung aktiv.

### 1.3 Messanlage für temperaturgesteuerte IS

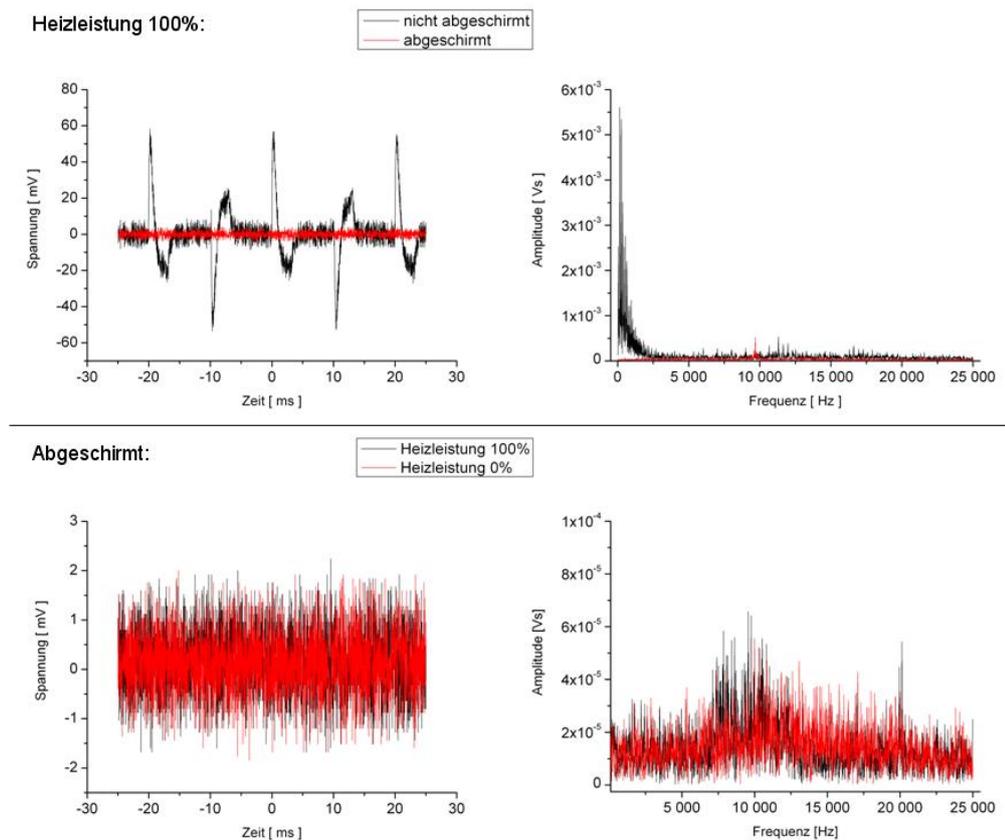
Zur Charakterisierung des elektrischen Verhaltens der ZA-Keramiken über einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $\geq 1000^\circ\text{C}$  wurde der in Abb. 1.8 gezeigte Messaufbau konzipiert und realisiert. Besonderes Augenmerk lag dabei auf den folgenden Punkten:

- elektrische Abschirmung der Probenkammer sowie der Messleitungen
- Probenkontaktierung
- genaue Temperaturerfassung
- Steuerung der Messung via PC

#### 1.3.1 Hardware

##### Abschirmung

Da der verwendete Ofen (Eigenbau, *Kanthal* Heizelement, *Eurotherm* Regler) mit Thyristor-gesteuertem Wechselstrom arbeitet, ist für die Gewährleistung einer unverfälschten Impedanzmessung eine Abschirmung der Probenkammer notwendig. Zur Elimination anderer Störsignale

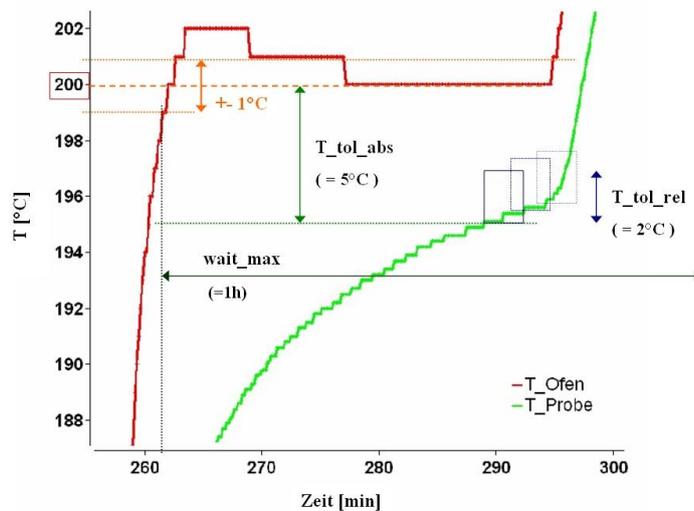


**Abbildung 1.9:** Abschirmwirkung innerhalb der Probenkammer. Oben: Vergleich des aufgenommenen Spannungsverlaufs bei geerdeter und nicht geerdeter Platinummantelung. Unten: Kein Signal innerhalb der abgeschirmten Probenkammer, auch bei voller Heizleistung. Links sind jeweils das gemessene Zeitsignal, rechts die Amplituden seiner Fouriertransformierten zu sehen.

aus der Umgebung ist die Abschirmung ebenfalls empfehlenswert. Die Probenkammer besteht aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel der auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bodenplatte steht. Beide wurden mit einer pinselbaren Platin-Leitpaste beschichtet, so dass bei geschlossener Probenkammer ein Faraday'scher Käfig für eine wirksame Abschirmung gegen die Störstrahlung der Ofenheizung (sowie anderer Strahlungsquellen) sorgt (vgl. Abb. 1.9).

#### Probenkontaktierung

Zur Kontaktierung der elektrodierten Keramiken werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schräubchen (Tectra, Germany) verwendet, um die Messleitungen in der Probenkammer mit den an den Proben angebrachten Drähten elektrisch zu verbinden. So wird ein konstanter (temperaturunabhängiger) elektrischer Kontakt gewährleistet. Diese Art der Verbindung wird ebenfalls für die Kalibrierung der Anlage verwendet, so dass hier sämtliche Zuleitungsimpedanzen erfasst werden.



**Abbildung 1.10:** Exemplarische Darstellung der Abweichungen zwischen Ofen- und Proben-temperatur anhand eines gemessenen Temperaturverlaufs. Die Parameter  $T\_tol\_abs$ ,  $wait\_max$  und  $T\_tol\_rel$  dienen der vollautomatischen Steuerung und werden vom Messprogramm *MisT* verwaltet (siehe Abschnitt 1.3.2).

## Temperaturerfassung

Zur genauen Erfassung der Proben-temperatur wurde ein zusätzliches Typ-K Thermoelement innerhalb der Probenkammer installiert, da durch die Abschirmung, je nach Heizrate und Temperaturbereich, erhebliche Abweichungen zwischen Ofen- und Proben-temperatur zu beobachten sind (vgl. auch Abb. 1.10, Abb. 1.12).

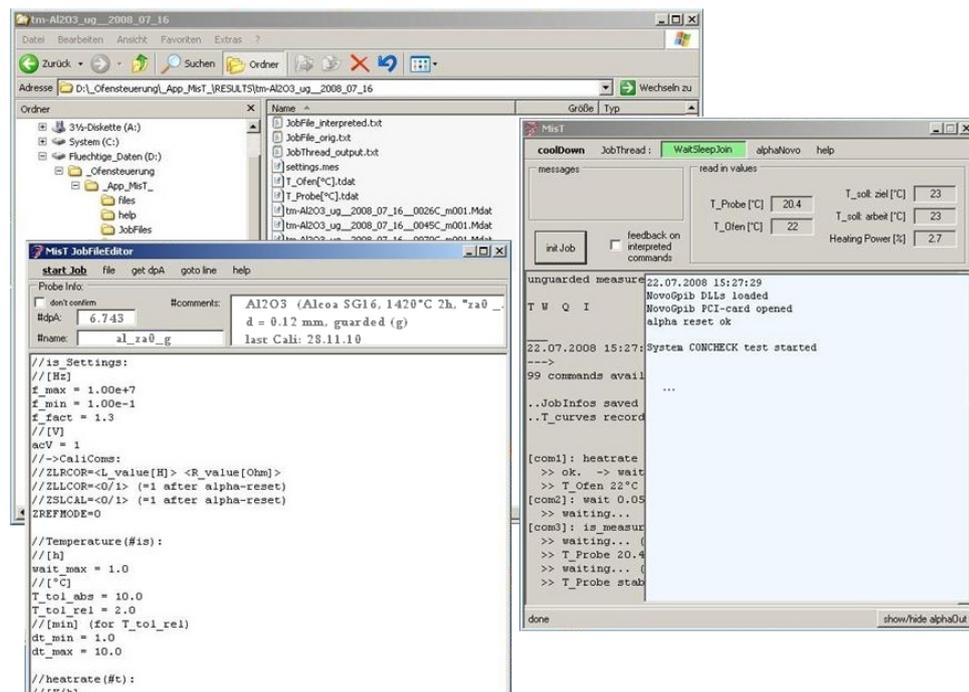
### 1.3.2 Software

#### Steuerungssoftware *MisT*

Die Messanlage wurde mit einer vollautomatischen Steuerung via PC ausgestattet (vgl. Abb. 1.8, Abb. 1.11). Dazu wurden die Ofensteuerung, der Frequenzanalysator (Alpha-A Analyser, Novocontrol Technologies, Germany) sowie die Module zur Erfassung der Proben-temperatur mit einem Messrechner verbunden (vgl. Tab. 1.3). Das eigens entwickelte Programm *MisT* (Measurement of ImpedanceSpectra by Temperature) steuert den kompletten Messvorgang. Es verfügt neben den **Statusanzeigen** von

- \* Proben-temperatur
- \* Ofen-temperatur
- \* Zieltemperatur (Eurotherm)
- \* aktueller Solltemperatur (vgl. Heizrate)
- \* aktueller Heizleistung
- \* Status des Messprozesses

### 1.3. MESSANLAGE FÜR TEMPERATURGESTEUERTE IS



**Abbildung 1.11:** Screenshot der entwickelten Steuerungssoftware. Man sieht die Hauptprogrammoberfläche, den Jobfile-Editor und das automatisch angelegte Verzeichnis mit den Messergebnissen.

über einen integrierten **Jobfile-Editor** zum Laden und Speichern der Jobfiles, Initiieren kommentierter neuer Jobfiles mit Standardeinstellungen, Nachschlagen der Befehlsreferenz (kurze Hilfe), Unterstützung bei der Fehlersuche, Berechnung des geometrischen Normierungsfaktors, Eingabe von Probenkürzel und Kommentaren. Der zugehörige **Jobfile-Interpreter** wandelt diese Textdateien in einen Satz von auszuführenden Befehlen um.

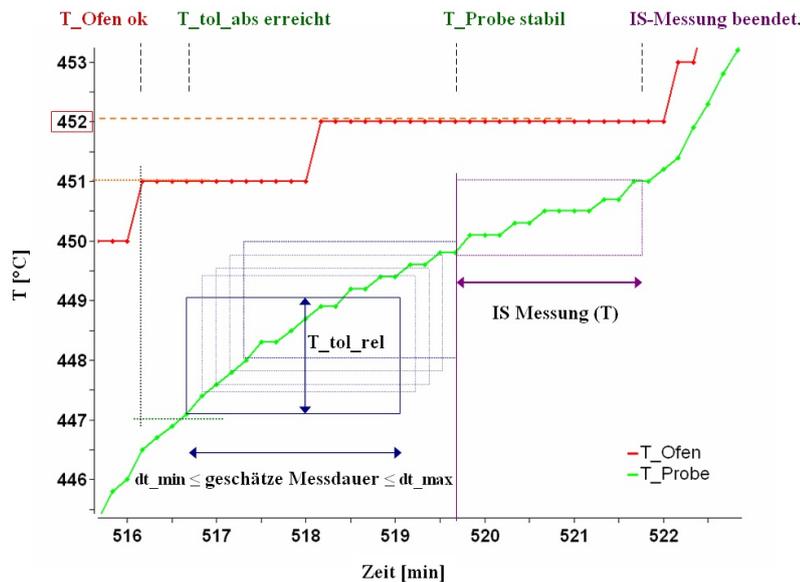
In den Jobfiles werden die **Parameter der Ofensteuerung**

- Heizrate und
- Zieltemperatur (für Frequenzsweep konstant gehalten)

ebenso festgelegt wie die zur **Steuerung der Impedanzmessungen:**

- Frequenzbereich (logarithmisch äquidistant unterteilt via  $f_{max}$ ,  $f_{min}$ ,  $f_{faktor}$ )
- Spannungsamplitude (typischerweise  $1V_{AC}$ )
- Konfiguration des Frequenzanalysators (z.B. interne Referenzmessungen, Korrekturen, etc.).

Des Weiteren werden Steuerparameter festgelegt, die die Toleranzen des Absolutwertes und der Stabilität der Probertemperatur sowie die zugehörigen Wartezeiten regeln (vgl. Abb. 1.10, Abb. 1.12).



**Abbildung 1.12:** Temperaturstabilität innerhalb der Probenkammer. Die Parameter  $T_{tol\_rel}$ ,  $dt_{min}$  und  $dt_{max}$  steuern die zulässige Temperaturschwankung während der, auf Basis der zu vermessenden Frequenzen abgeschätzten, Dauer der Impedanzmessungen, bzw. begrenzen dieses Zeitintervall nach oben und unten hin.

Die von der Software automatisch erstellten Protokolle des Messvorgangs (komplette Ofenfahrt sowie jede einzelne Messung der Impedanzspektren) dienen zum einen der Fortschrittsanzeige des Messablaufs und werden zum anderen als detaillierte Messprotokolle im Ergebnisordner abgespeichert. Hier finden sich nach erfolgter Messung auch Dateien mit den Temperaturinformationen, den eingegebenen Probeninformationen und Kommentaren sowie das verwendete (interpretierte) Jobfile.

Das Programm erlaubt es zudem bedingt in den Ablauf des Messvorgangs *online* einzugreifen und beispielsweise Warteschleifen manuell zu überspringen. Steuerparameter können jetzt jedoch nicht mehr angepasst werden. Die regelmäßig erforderliche Kalibrierung des Frequenzanalysators lässt sich bequem über ein Menü steuern.

#### Auswertesoftware *isT*

Aufgrund der Vielzahl möglicher Darstellungen sowie deren Notwendigkeit zur vollständigen Erfassung aller gemessenen Effekte (s.o.) wurde das Programm *isT* zur Auswertung der mit *MisT* zu verschiedenen Temperaturen gemessenen Impedanzspektren entwickelt. Es erleichtert die notwendige Datenaufbereitung und hilft so Fehler, die bei den wiederkehrend notwendigen Datentransformationen leicht auftreten können, zu vermeiden.

Durch Auswahl des von *MisT* zur Dokumentation der Messung erstellten Ordners werden zunächst alle relevanten Informationen zu den zugehörigen Messvorgängen eingelesen. Der Nutzer

findet danach eine Auflistung der Temperaturen zu denen ein Impedanzspektrum aufgenommen wurde in einer Liste vor und kann nun einzelne oder mehrere Einträge durch Mausklick zur weiteren Betrachtung anwählen. Meist wird eine Auftragung der komplexen Daten über die Messfrequenz gewählt und die Temperatur der Messung als Parameter angegeben. Alternativ kann das Programm aber auch eine Auftragung über die vorhandenen Temperaturen mit den zugehörigen (jetzt auswählbaren) Messfrequenzen als Scharparameter erzeugen (vgl. z.B. Abb. 1.18). Durch wahlweise Anwendung des Normierungsfaktors  $\frac{d}{A}$  können die folgenden Darstellungen

- spezifische Impedanz  $z_s$
- spezifische Konduktanz  $\sigma$
- komplexe Permittivität  $\epsilon$
- Modulus-Funktion  $M$
- Verlustfaktor  $\tan(\delta)$

jeweils (bis auf  $\tan(\delta) \in \mathbb{R}$ ) als

- Absolutwert  $|x|$ ,  $x \in \mathbb{C}$
- Phasenverschiebung  $\Delta\phi_x$
- Realteil  $x'$
- Imaginärteil  $x''$

im Bode- und/oder Nyquist-Diagramm direkt betrachtet, um andere Darstellungen erweitert, über die Programmoberfläche editiert und als Bild abgespeichert werden. Für die graphischen Darstellungen werden die *plotlab*-Bibliotheken [Plo08] benutzt.

Des Weiteren können die Temperaturverläufe der Ofen- wie der Proben- temperatur betrachtet werden (vgl. z.B. Abb. 1.10). Auch eine höher aufgelöste Auftragung der Proben-temperaturen während der Impedanzmessungen kann zur Kontrolle der Ergebnisse herangezogen werden. Zur Kaschierung von, für einzelne Darstellungen zum Teil nicht erwünschten, Datenpunkten steht ein *DataSetEditor* zur Verfügung. So können z.B. für einzelne Phasen der Ofenfahrt (wie Aufheizen, Abkühlen) getrennte Messkurven erstellt werden.

Die Originaldaten aus der Messung werden in *isT* zu keiner Zeit verändert und sind so vor unerwünschten Änderungen geschützt. Die Option, sämtliche ausgewählten Diagrammdaten als formatierten Text auszugeben, ermöglicht eine weitere Aufbereitung der Graphiken mit anderen kommerziell erhältlichen Programmen, wie z.B. *Origin* oder *Excel*. Eine integrierte lineare Regression zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des gefundenen Transportprozesses aus anzugebenden  $\sigma'_0$  Daten rundet den Programmumfang ab.

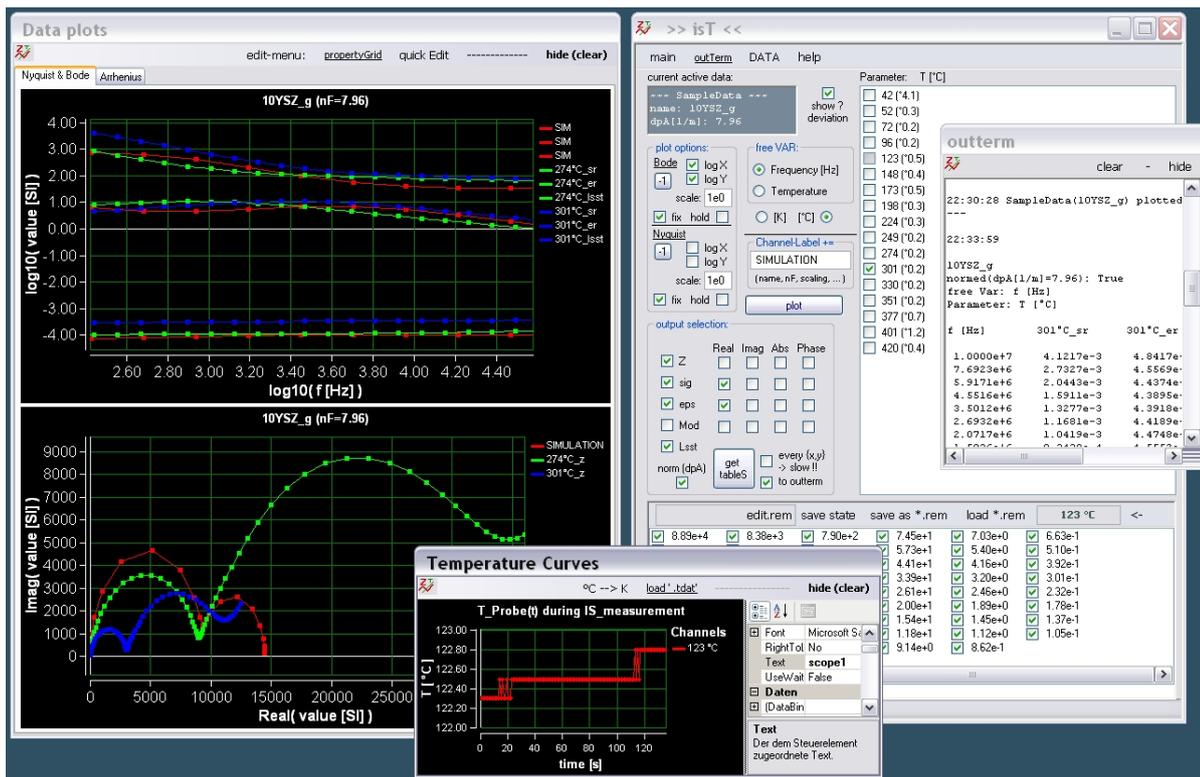
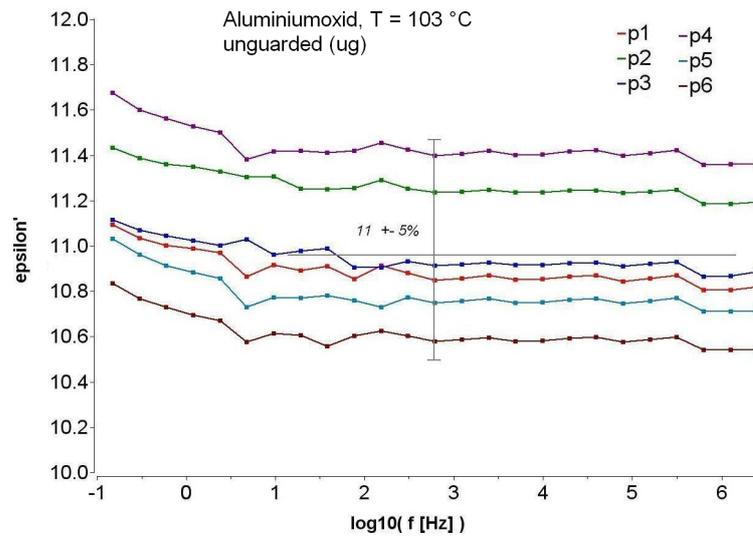


Abbildung 1.13: Exemplarischer Screenshot zur Veranschaulichung des Auswerteprogramms.

### 1.3.3 Messunsicherheit

Im Rahmen der Fehlerbetrachtung zur vorgestellten temperaturgesteuerten Messanlage für Impedanzspektroskopie wurden die folgenden Fehlerquellen berücksichtigt und in [Har10] im Detail diskutiert:

- systematische Einflüsse
  - Zuleitungsimpedanzen des Messaufbaus
  - geometrische Abweichungen zum idealen Plattenkondensator (vgl. Abschnitt 1.3.4)
  - Wahl der Ersatzschaltbilder (siehe Abschnitt 1.4.5)
  - Störstrahlung der Ofenheizung bzw. der Umgebung (vgl. Abschnitt 1.3.1)
- messtechnische Unsicherheiten
  - Toleranzen des Frequenzanalysators auf Basis der Herstellerangaben [Novo05]
  - Temperaturgenauigkeit
  - Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit
  - Fehler der EC-Fitparameter
- Fehlerfortpflanzung



**Abbildung 1.14:** Streuung der Messwerte. Es wurden sechs Proben aus einem  $Al_2O_3$ -Keramiks substrat (710F, CERAMTEC) einzeln präpariert und vermessen.

Es zeigte sich eine gute Wiederholbarkeit der Messungen. Bei Reproduzierbarkeitstests der Probenpräparation kam es zum Teil zu erheblichen systematischen Abweichungen des beobachteten Systemverhaltens, was mittels Eigenschwingungsanalysen<sup>8</sup> durch Mikrorisse innerhalb der Keramiken erklärt werden konnte. Offene und Kurzschlussmessungen bis 1000°C ergaben, dass bei regelmäßiger Kalibrierung des Frequenzanalysators keine Korrekturen der Einflüsse des Messaufbaus erforderlich sind (vgl. [LISe97], [LISd97], [LISc97]).

Zusammenfassend kann der Fehler der gemessenen Werte unter Berücksichtigung der Herstellerangaben zum Frequenzanalysator, der Temperaturerfassung sowie der beobachteten Streuungen (vgl. Abb. 1.14) mit ca. (5–10)% angegeben werden.

### 1.3.4 FE-Simulation der realen Kondensatorgeometrie

Da die idealisierte Formel für den Plattenkondensator

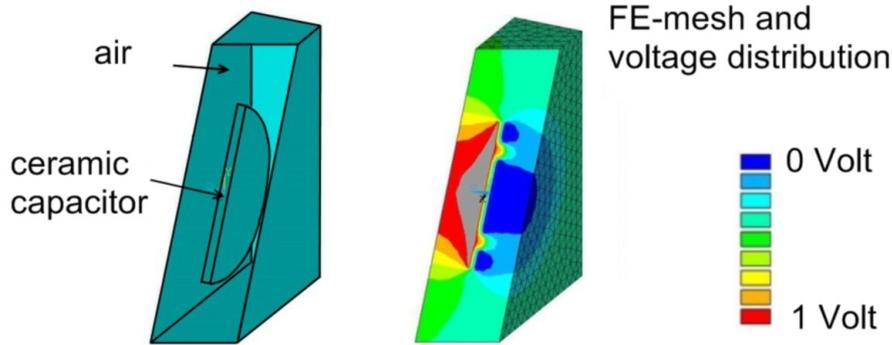
$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (1.18)$$

nur näherungsweise gilt und zudem erhebliche Abweichungen für die in der Literatur vorgeschlagenen Normierungsverfahren unter Berücksichtigung des *guard*-Rings beobachtet wurden<sup>9</sup>, wurde eine FE-Simulation der verwendeten Siebdruckgeometrie mit der Dicke des Dielektrikums als Parameter durchgeführt (vgl. Abb. 1.15). Im FE-Programm *ANSYS*<sup>10</sup> wurde eine statische,

<sup>8</sup>nach [Geu09], [Ew03]

<sup>9</sup>vgl. z.B. [VDE93], [ASTM04], [ASTM05], [Wi92]

<sup>10</sup>vgl. Kapitel 3.



**Abbildung 1.15:** FE-Modell zur Simulation des *wahren* geometrischen Normierungsfaktors. Die Elektrodengeometrie wurde im selben Größenverhältnis wie in Abb. 1.7 gezeigt modelliert. Es wurde der dreidimensionale Kondensator in einem ihn umgebenden Luftraum simuliert.

dreidimensionale Analyse unter Verwendung des Elementtyps *solid123* durchgeführt und nach

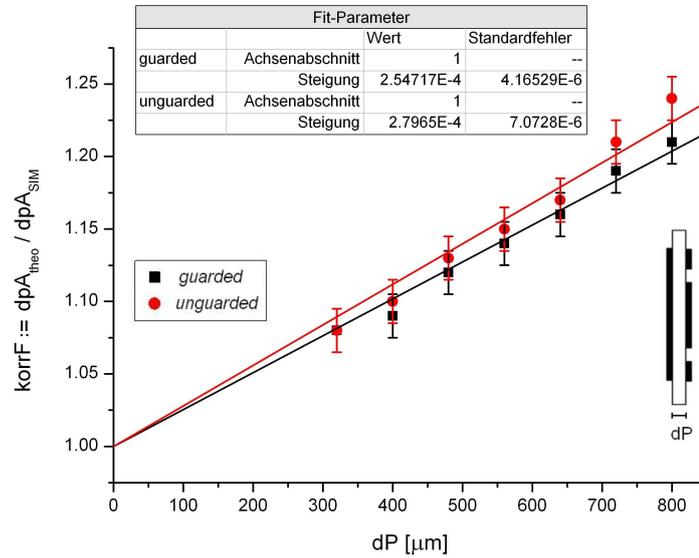
$$C := \frac{Q}{U} \quad (1.19)$$

sowie durch Vergleich mit Gl. 1.18 ausgewertet. Unter Variation der Kondensatordicke ergab sich ein linearer Verlauf des Korrekturfaktors

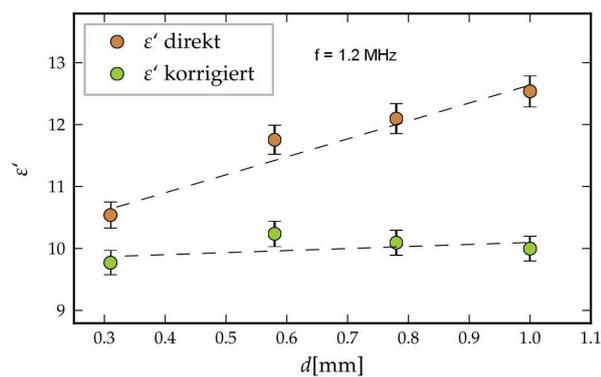
$$korrF := \frac{(d/A)_{theo}}{(d/A)_{SIM}} = \frac{Q(\epsilon_r, A, d) \cdot d}{U \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A} . \quad (1.20)$$

Abb. 1.16 zeigt das Ergebnis der linearen Regression für die beiden Fälle mit und ohne *guard*-Ring. Man sieht, dass die Abweichungen zur Plattenkondensatorformel bei Erdung des *guard*-Rings geringer ausfallen. Es treten weniger Feldverzerrungen im Randbereich der Counterelektrode auf als ohne ihn. Dies spricht zusätzlich für dessen Verwendung.

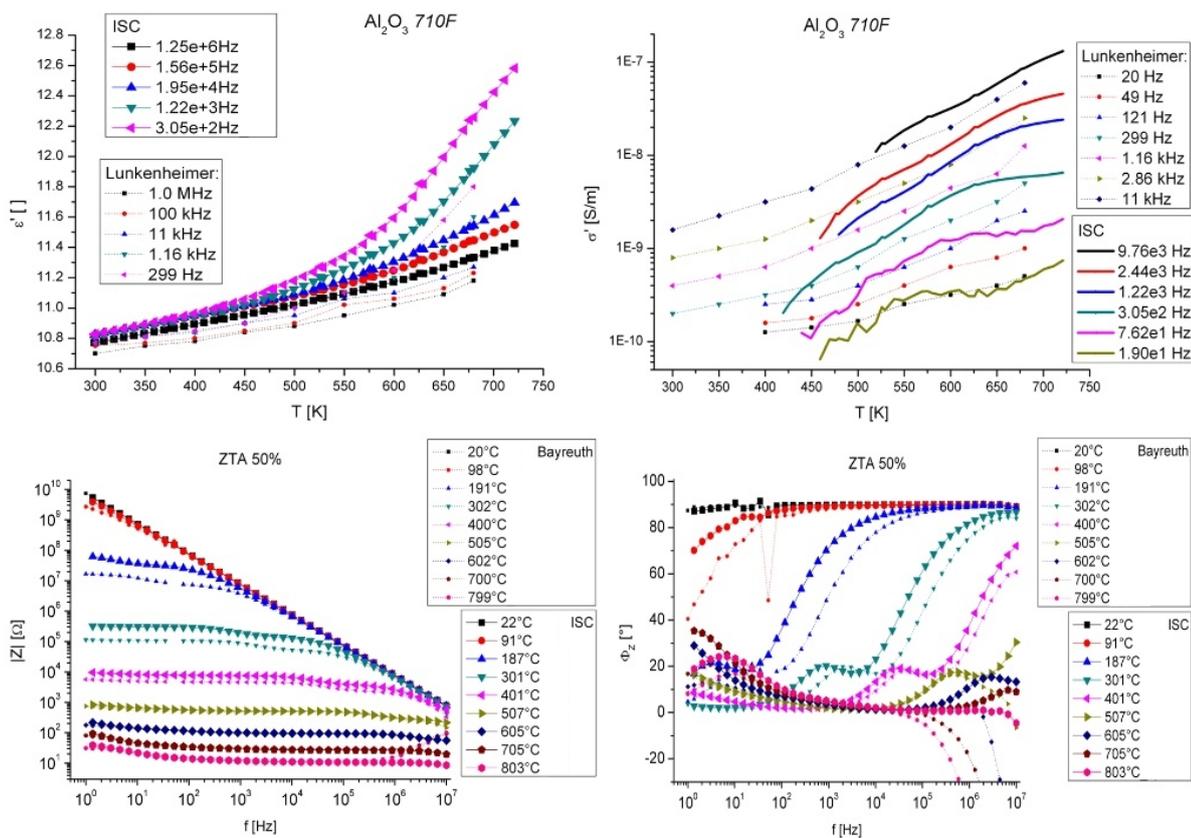
Für Abb. 1.17 wurde dieses Ergebnis angewendet und der geometrische Normierungsfaktor entsprechend korrigiert. Dazu wurden in [Har10] aus einer Aluminiumoxidkeramik mehrere Kondensatoren unterschiedlicher Dicke präpariert und die Messwerte verglichen. Die zunächst ohne Korrektur beobachtete Abhängigkeit der Permittivität von der Probendicke konnte durch Anwendung des Korrekturfaktors (im betrachteten Dickenintervall) nahezu komplett eliminiert werden. (Trotz dieses Erfolges wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigten Werte auf die Korrektur verzichtet.)



**Abbildung 1.16:** Auswertung der FE-Simulationsergebnisse zum *wahren* geometrischen Normierungsfaktor. Die Fehlerbalken ergeben sich nach Konvergenzabschätzungen bezüglich der für die Rechnungen verwendete Netzfeinheit.



**Abbildung 1.17:** Anwendung des durch die FE-Simulation erhaltenen Korrekturfaktors für den geometrischen Normierungsfaktor  $\frac{d}{A}$ . (Exemplarische Darstellung für  $Al_2O_3$  bei Raumtemperatur.)



**Abbildung 1.18:** Vergleichsmessungen zur Validierung der Messanlage. Die mit *ISC* bezeichneten Spektren zeigen die eigenen Messungen. Im Rahmen der, messtechnisch bedingten, geringen Unterschiede bei der Aufnahme der Messpunkte (Temperatur, Messfrequenz) zeigte sich eine zufriedenstellende, im Rahmen des Üblichen liegende Übereinstimmung der Messergebnisse [Moos08].

### 1.3.5 Verifikation

Zur Verifikation der mittels der aufgebauten Messanlage erhaltenen Werte wurden zunächst verschiedene Kombinationen aus elektronischen Bauteilen, vornehmlich RC-Glieder, mit der vorgestellten Methode in der Anlage kontaktiert und vermessen. Es zeigte sich exakt das aus analytischen Rechnungen dieser Schaltungen erwartete Verhalten.

Zudem wurde ein Ringversuch durchgeführt. Dabei wurden Kalibrierungsproben in verschiedenen IS-Messanlagen<sup>11 12 13</sup> bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen und die Ergebnisse verglichen. Im Rahmen der Fehlertoleranzen ergaben auch diese Messungen eine zufriedenstellende Übereinstimmung der erhaltenen Impedanzspektren (beachte auch kleine Abweichungen in den Messfrequenzen und -temperaturen). Für die weitere (quantitative) Fehlerbetrachtung sei hier auf Abschnitt 1.3.3 verwiesen.

<sup>11</sup>Universität Bayreuth, AG Prof. Moos

<sup>12</sup>Universität Augsburg, AG Prof. Lunkenheimer

<sup>13</sup>Hausintern bei Raumtemperatur, hier nicht gezeigt.

## 1.3.6 Technische Daten

Frequenzbereich	3 $\mu Hz$ bis 10 $MHz$
Frequenzanalysator	Novocontrol Alpha-A Analyser mit $ZG_4$ -Interface
Spannung	(0.01 bis 3) $V_{AC}$
Atmosphäre	Luft
$T_{max}$	1350°C
$T_{min}$	Raumtemperatur
Thermoelemente	Typ - K (2x)
Temperaturgenauigkeit	ca. 1°C
Ofen	Stabilität der Proben­temperatur parametrisiert ( $\geq 1^\circ C$ )
Ofenheizung	Eigenbau mit Eurotherm-Regler AC, Thyristor-gesteuert
Schnittstellen	Ofensteuerung: Eurotherm (RS232) Proben­temperaturerfassung: ADAM-Modul (RS232) Impedanzmessung: Novocontrol (GPIB)
Probengeometrie	Elektrodierter Plattenkondensator (Maße < 5cm)
Impedanzbereich	$10^{-2} \Omega \leq  Z  \leq 10^{11} \Omega$ , $100 fF \leq C \leq 1 F$

**Tabelle 1.3:** Technische Daten der konzipierten und aufgebauten Messanlage zur temperaturgesteuerten Impedanzspektroskopie.

## 1.4 IS-Messungen am Zirkonoxid-Aluminiumoxid System

Zur elektrischen Charakterisierung des Materialsystems (za0–za100) wurden Impedanzspektren im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000°C aufgenommen und an die in Abschnitt 1.4.5 vorgestellten Ersatzschaltungen angepasst. Ziel war es, neben der Ermittlung der elektrischen Kenndaten

- Restleitfähigkeit  $\sigma_0$
- Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$
- Verlustfaktor  $\tan\delta$ ,

eine qualitative wie quantitative Zuordnung der Beiträge des Korninneren, der Korngrenzen sowie der Elektroden zur Gesamtimpedanz zu ermitteln (vgl. Abb. 1.21). Diese Werte dienen der Entwicklung des FE-Mikrostrukturmodells sowie als Eingangsdaten für die in Kapitel 3 behandelten FE-Simulationen.

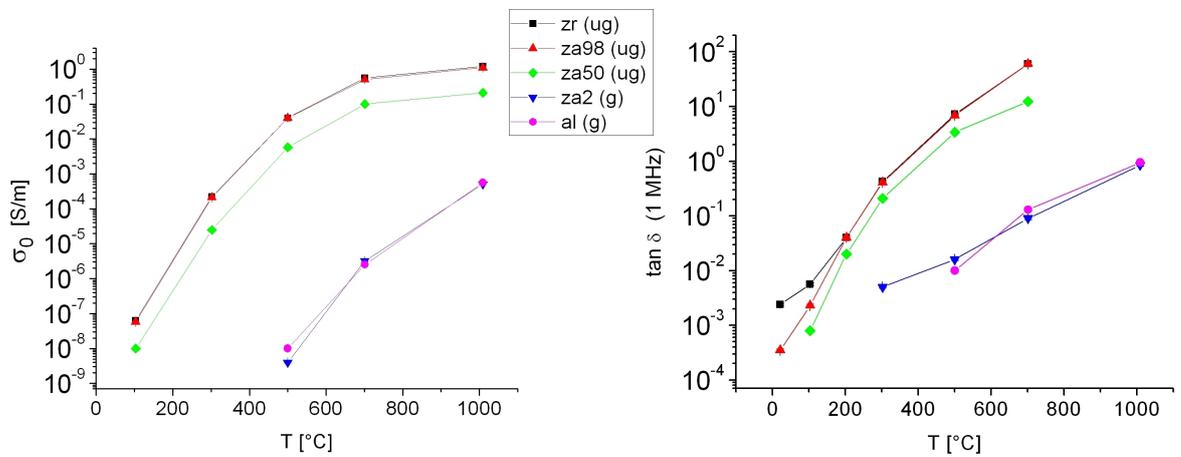
### 1.4.1 Temperaturabhängige Charakterisierung

Abb. 1.19 zeigt die Entwicklung der Restleitfähigkeit und des Verlustfaktors über das vermessene za-System<sup>14</sup>. In Abb. 1.20 ist analog der Realteil der (relativen) dielektrischen Funktion zu sehen. Für diejenigen Proben mit vollständig perkolierter  $ZrO_2$ -Phase ist hier ein deutlicher Anstieg zu höheren Temperaturen hin zu beobachten. Dies wird durch die thermisch aktivierte, bei erhöhter Temperatur nicht mehr vernachlässigbare Restleitfähigkeit, und der damit einhergehenden Anstauung von Ladungsträgern ( $O^{2-}$ ) an den Elektroden erklärt [Jon78] (siehe auch Abschnitt 1.2.1).

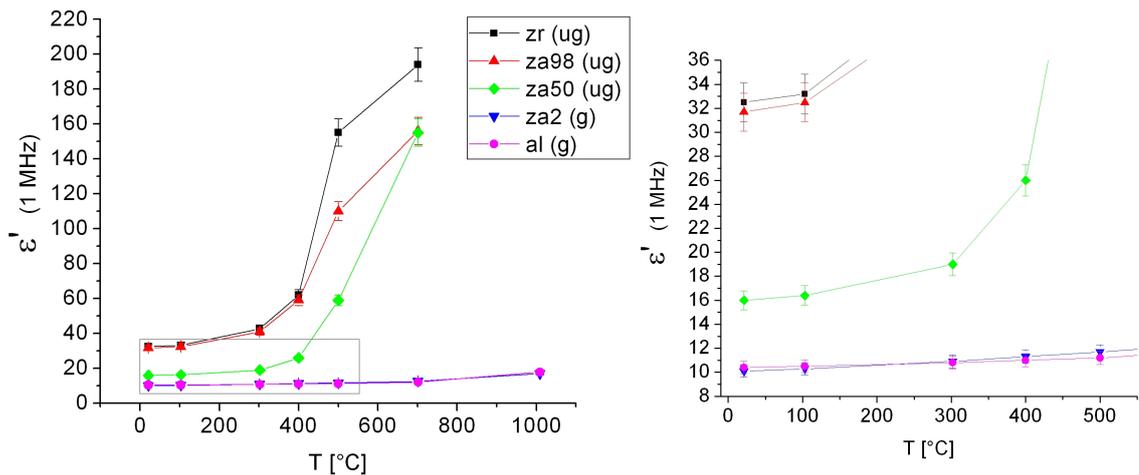
Für die Bestimmung der Restleitfähigkeit wurde die mit diesem Effekt einhergehende Verminderung der gemessenen Gesamtleitfähigkeit berücksichtigt und entsprechend korrigiert (vgl. Abb. 1.21 b). Für die Permittivität war dies im betrachteten Frequenzfenster nicht direkt möglich, weshalb deren Werte stets bei Raumtemperatur abgelesen werden müssen. Wie in Abb. 1.20 für Aluminiumoxid und za2 zu sehen, ist bei entsprechend geringer Restleitfähigkeit für hohe Frequenzen keine signifikante Änderung der Polarisationsmechanismen im Material mit ansteigender Temperatur zu beobachten.

Für za2 konnte bei niedrigen Temperaturen eine Relaxationsstufe beobachtet werden, die dem Vorhandensein beider Materialien in der Keramik zugeschrieben wird (vgl. Abb. 1.21 a). Bei höherem Zirkonoxid-Anteil, bzw. zu höheren Temperaturen hin, wandert dieser Effekt jedoch aus dem erfassten Frequenzfenster bzw. wird von Elektrodeneffekten überdeckt.

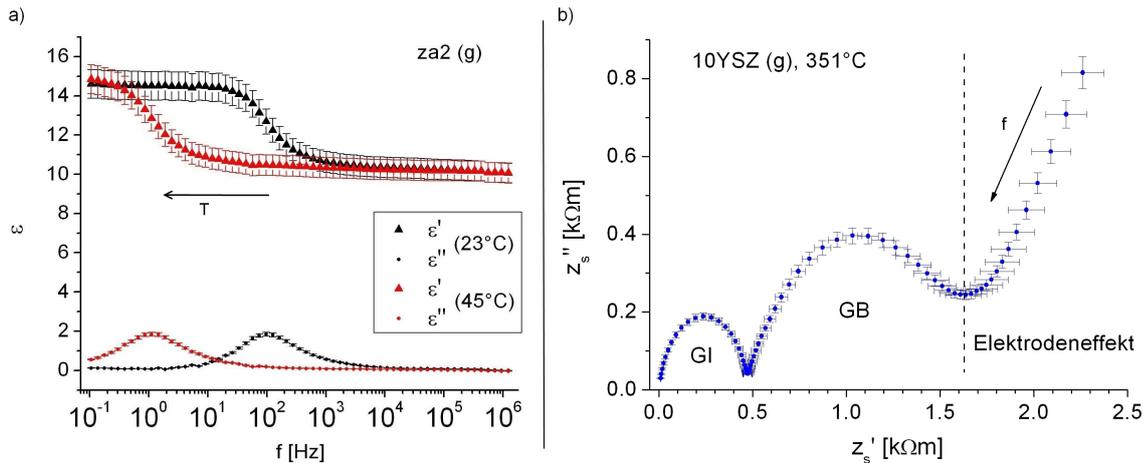
<sup>14</sup> „g“/„ug“: mit/ohne *guard*-Elektrode gemessen.



**Abbildung 1.19:** Temperaturabhängige Charakterisierung des Zirkonoxid-Aluminiumoxid-Systems. Links: Darstellung der korrigierten Restleitfähigkeiten, anhand der Stagnation von  $\sigma'(f, T)$  zu kleinen Frequenzen hin aus den gemessenen Impedanzspektren bestimmt. Rechts: Dielektrischer Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 1 MHz. Bei hohem spezifischem Widerstand dominiert zu hohen Frequenzen hin das kapazitive Verhalten.



**Abbildung 1.20:** Realteil der Permittivität bei 1 MHz nach Messungen am za-System. Rechts ist der links ange deutete Ausschnitt vergrößert dargestellt.



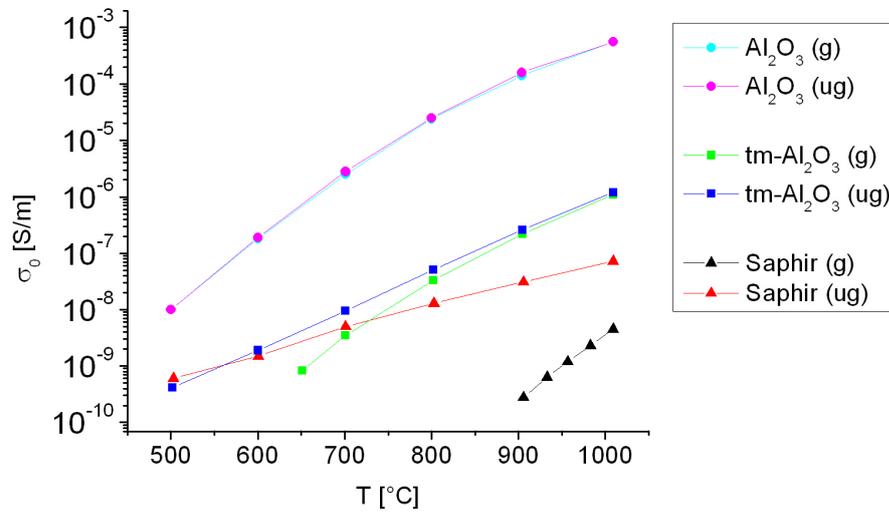
**Abbildung 1.21:** Links: Permittivität der Kompositkeramik mit hohem spezifischem Widerstand in Real- und Imaginärteil. Rechts: Exemplarische Veranschaulichung der korrigierten Elektrodeneffekte und Zuordnung zum Korninneren (GI) bzw. den Korngrenzen (GB) im Nyquist-Diagramm.

### 1.4.2 Wirkung der *guard*-Elektrode

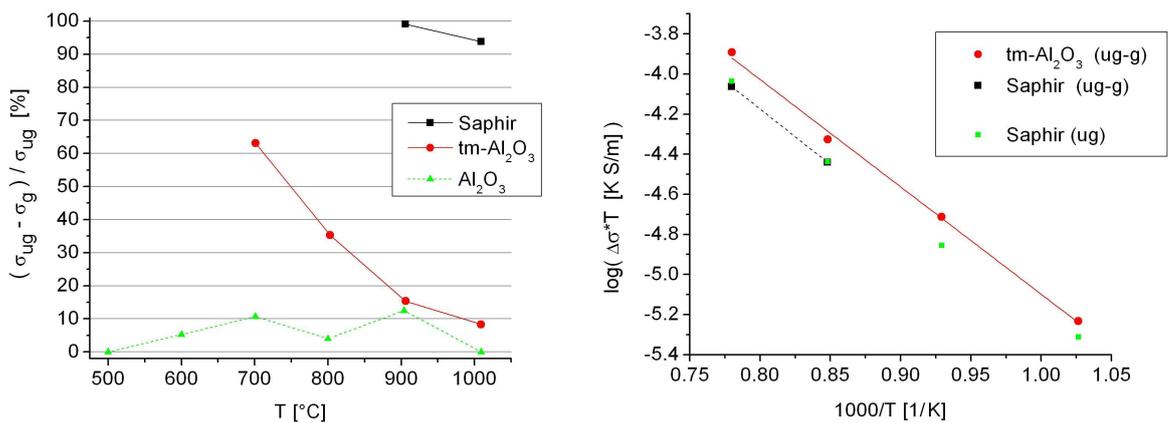
Um die Leitungsmechanismen im polykristallinen Aluminiumoxid besser zu verstehen, wurden auch Messungen am  $Al_2O_3$ -Einkristall (Saphir) sowie an hochreinem  $tm - Al_2O_3$  durchgeführt. Dabei zeigte sich zum einen eine deutlich verringerte Restleitfähigkeit des Einkristalls im Vergleich zu den polykristallinen Keramiken (vgl. Abb. 1.22). Zum anderen machte der von der *guard*-Elektrode blockierte Oberflächenstrom beim Saphir über 90% des gemessenen Gesamtstroms aus (vgl. Abb. 1.23 links).

Für das dem Industriestandard entsprechende Aluminiumoxid wurde keine signifikante Wirkung der *guard*-Elektrode beobachtet. Da sich die im Material verbleibenden Verunreinigungen beim Sintern aus energetischen Gründen bevorzugt an den Korngrenzen anlagern [Rae11], und dadurch hier eine (im Vergleich zum hochreinen  $tm - Al_2O_3$ ) zusätzlich erhöhte Fehlstellenkonzentration vorliegt, erscheint es unter Betrachtung dieser Messergebnisse plausibel, eine erhöhte Beweglichkeit der Sauerstoffionen im Bereich der Korngrenzen anzunehmen. Die Korngrenzen stellen im Aluminiumoxid einen leitfähigen Pfad dar.

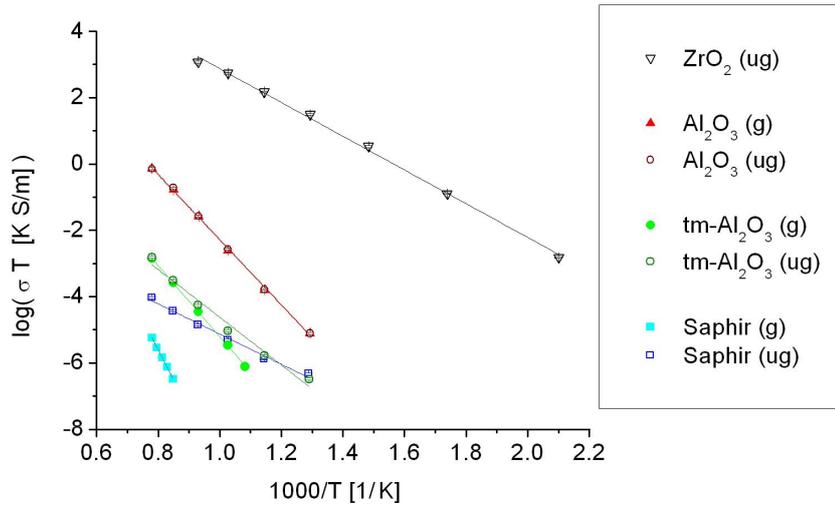
Beim Zirkonoxid (YSZ) zeigen Vergleiche der gemessenen Impedanzspektren mit und ohne *guard*-Elektrode, dass hier ebenfalls kein nennenswerter Stromfluss über die Probenoberfläche stattfindet. Es ist weiterhin bekannt und gut untersucht, dass die Korngrenzen im Zirkonoxid die intrinsische Sauerstoffionen-Leitfähigkeit behindern (vgl. z.B. [Ver82], [Fle02]). Der zusätzliche elektrische Widerstand der Korngrenzen führt im Nyquist-Diagramm zur Ausbildung eines zweiten Relaxationsbogens (Abb. 1.21 rechts).



**Abbildung 1.22:** Restleitfähigkeiten des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ein- und Polykristalls verschiedener Reinheit. Die Wirkung der *guard*-Elektrode zeigt einen klaren Trend (siehe Text).



**Abbildung 1.23:** Wirkung der *guard*-Elektrode. Links: Anteil des von der *guard*-Elektrode geblockten Oberflächenstroms am gemessenen Gesamtstrom. Rechts: Vergleich der Arrhenius-Kurven zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Transportprozesse für die reine Oberflächenleitung.



**Abbildung 1.24:** Arrhenius-plots zur Bestimmung der in Tab. 1.4 aufgelisteten Aktivierungsenergien.

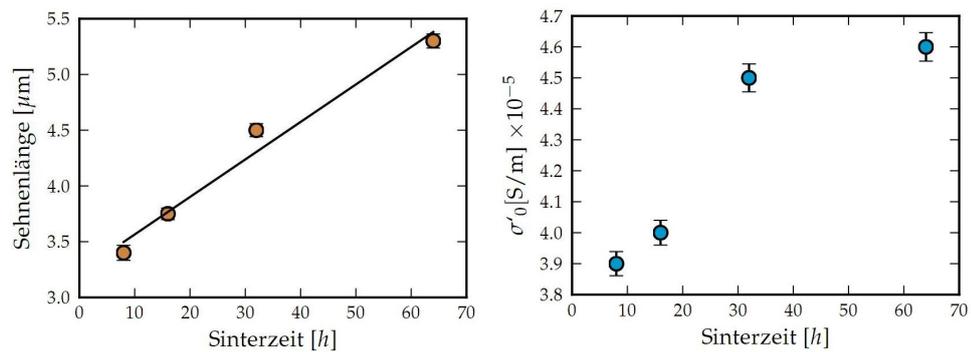
Probenbezeichnung	Aktivierungsenergie [eV]	Temperaturbereich [°C]
<i>Saphir</i> (g)	$3.59 \pm 0.03$	906 - 1009
<i>Saphir</i> (ug)	$0.90 \pm 0.04$	503 - 1009
<i>tm - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> (g)	$2.13 \pm 0.02$	651 - 1009
<i>tm - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> (ug)	$1.43 \pm 0.10$	502 - 1009
<i>tm - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> (ug-g)	$1.06 \pm 0.04$	701 - 1009
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> (g)	$1.95 \pm 0.03$	500 - 1009
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> (ug)	$1.95 \pm 0.03$	500 - 1009
<i>ZrO<sub>2</sub></i> (ug)	$1.01 \pm 0.02$	103 - 1010

**Tabelle 1.4:** Aktivierungsenergien der im betrachteten Temperaturbereich dominanten Transportprozesse für die vermessenen Reinsysteme.

### 1.4.3 Aktivierungsenergien der dominanten Transportprozesse

Um die Aktivierungsenergien der beobachteten Leitungsmechanismen zu ermitteln, wurden die in Abb. 1.24 dargestellten Arrhenius-Kurven nach Gl. 1.2 erstellt, und die zugehörigen Aktivierungsenergien durch lineare Regression ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1.4 zusammengefasst.

Für Saphir und das hochreine *tm - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* sorgt das Blocken des Oberflächenstroms mit Hilfe der *guard*-Elektrode für einen deutlichen Anstieg der bestimmten Aktivierungsenergien. Die Aktivierungsenergie der reinen Oberflächenleitung („ug - g“) für *tm - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* ist mit der am Saphir ohne *guard*-Elektrode beobachteten Aktivierungsenergie vergleichbar (siehe auch Abb. 1.23 rechts).



**Abbildung 1.25:** Variation der Korngrößen über die Sinterzeit und deren Einfluss auf die Restleitfähigkeit (3YSZ, 266°C, aus [Har10]).

#### 1.4.4 Variation der Korngrößen für 3YSZ

Um den Einfluss der Korngrenzen auf die Leitfähigkeit im Zirkoniumdioxid zu untersuchen, wurden in [Har10] Proben von 3 mol% Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (3YSZ) nach dem in Abschnitt 1.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Sinterzeit wurde dabei variiert, um durch verlängertes Kornwachstum einen Anstieg der mittleren Korngrößen zu erzielen [RH09].

Abb. 1.25 zeigt das Resultat der Sehnslängenanalysen (siehe Abschnitt 1.5) und die gemessenen Restleitfähigkeiten der erhaltenen Keramiken. Es ist sowohl der erwartete Anstieg der mittleren Sehnslängen als Maß für die Korngrößen als auch eine Erhöhung der Restleitfähigkeiten zu beobachten. Da mit fortschreitendem Kornwachstum der Beitrag der Korngrenzen stetig abnimmt (vgl. Oberflächen/Volumen-Verhältnis), wird dies als weiterer Beleg dafür gesehen, dass die Korngrenzen im Zirkonoxid Bereiche erhöhten Widerstands für die Ionenleitung bilden. Nach [Ver82] leiten sie um ca. einen Faktor 100 schlechter als das kristalline Korninnere.

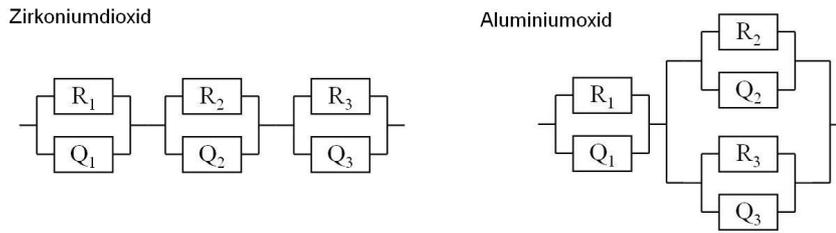
Messungen am Zirkoniumdioxid-Einkristall konnten nach dem beschriebenen Verfahren nicht durchgeführt werden, da die Kristalle beim Einbrennen der Leitpaste (Elektrodierung) aufgrund der Modifikationsänderung bei 1170°C (vgl. Abschnitt 1.1.3) zerbrachen.

#### 1.4.5 Ersatzschaltbilder und Parameteranpassung

Zur quantitativen Auswertung der erhaltenen Spektren wurden in dieser Arbeit die in Abb. 1.26 gezeigten Ersatzschaltbilder aufgestellt. Die Zuordnung der Relaxationsprozesse erfolgt nach [Bau69]<sup>15</sup> von hohen Frequenzen kommend zum Korninneren, den Korngrenzen, und schließlich für kleine Frequenzen zu den Elektrodeneffekten. So wurde  $RQ_1$  jeweils den Elektrodeneffekten,  $RQ_2$  den Korngrenzen und  $RQ_3$  dem Korninneren zugeschrieben (vgl. auch Abb. 1.21).

Für das Zirkonoxid gehen die Korngrenzen als zusätzliches Hindernis für den Ladungstransport ein ( $R_2$ ). Hier können sich Ladungsträger anstauen und so zur Ausbildung einer dielektrischen Doppelschicht führen, was als (nichtideale) kapazitive Komponente ( $Q_2$ ) im Ersatzschaltbild

<sup>15</sup>Pionierarbeit, mittlerweile vielfach bestätigt.



**Abbildung 1.26:** Verwendete Ersatzschaltbilder. Links: Zirkonoxid-Verhalten (vgl. Perkolation der leitfähigen Phase). Rechts: Aluminiumoxid-Verhalten. Die Parameter  $R_1, Q_1$  repräsentieren jeweils die Elektrodeneffekte,  $R_2, Q_2$  die Korngrenzeffekte und  $R_3, Q_3$  das Korninnere.

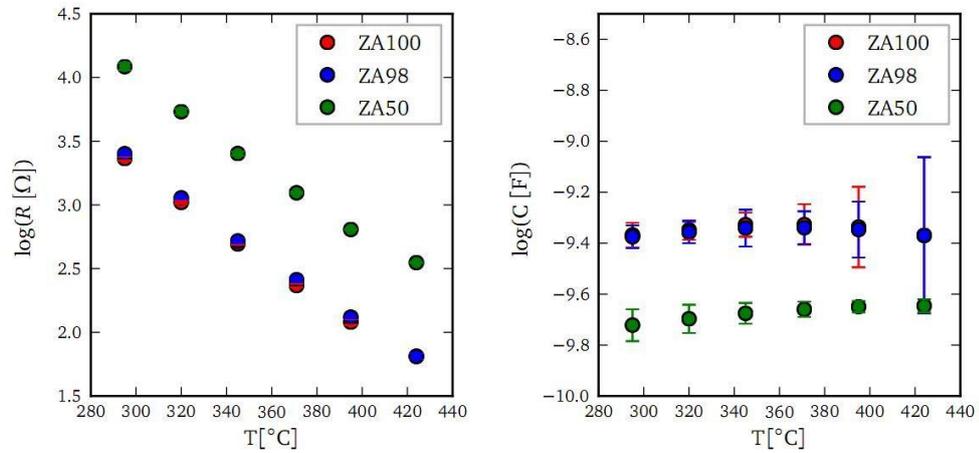
berücksichtigt wird. Für das Aluminiumoxid wurde eine erhöhte Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen (Bereiche höherer Fehlstellenkonzentration im Kristallgitter) gefunden. Dementsprechend ist das RQ-Glied zur Repräsentation der Korngrenzeffekte parallel zu dem des Korninneren geschaltet.

Für die Durchführung der Parameteranpassungen an die gemessenen Spektren wurden diese zunächst mit  $isT$  ausgewählt und aufbereitet und der eigentliche CNLS nach dem Levenberg-Marquadt Verfahren mit Hilfe der von J.R. Macdonald zur freien Verfügung erhältlichen Software LEVMW [Mdo10] durchgeführt. So konnten die jeweiligen resistiven und kapazitiven Beiträge erhalten werden. Es ist zu erwähnen, dass die Parallelschaltung zweier RQ-Glieder zu einem hohen Fehler der hierfür erhaltenen Fitparameter führt, da diese Überlagerung ein nichteindeutiges Ersatzschaltbild darstellt (vgl. auch Abschnitt 1.2.1).

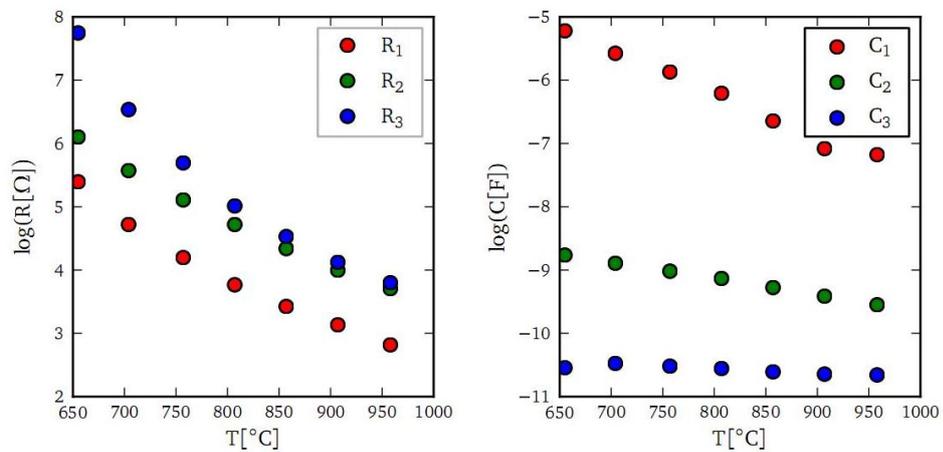
Die Wahl der Ersatzschaltbilder ist durch die in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten Einflüsse der Elektroden bzw. der Korngrenzen sowie durch die beobachtbaren Relaxationsprozesse begründet. Es sei darauf hingewiesen, dass systematische Abweichungen der Modellfunktionen von den gemessenen Impedanzspektren einen Hinweis darauf liefern, dass die verwendeten Modellfunktionen keine optimale Abbildung aller gemessenen Effekte erlauben [Har10]. Wegen ihrer Einfachheit und direkten Interpretierbarkeit wurden sie dennoch verwendet.

Wegen Problemen bei der Reproduzierbarkeit (Mikrorisse, Nachweis über Eigenschwingungsanalyse; [Geu09], [Ew03]) konnten die erhaltenen Impedanzspektren von Proben mit Zirkonoxid-Anteilen  $\geq 50wt.\%$  hier lediglich auf die Beiträge des Korninneren hin untersucht werden (vgl. auch [Har10]). Das vermessene Frequenzfenster beschränkt den Temperaturbereich innerhalb dessen eine sinnvolle Parameteranpassung möglich ist auf ca.  $280^\circ\text{C} - 440^\circ\text{C}$ . Die Spektren wurden vor der Parameteranpassung auf die Probengeometrie normiert.

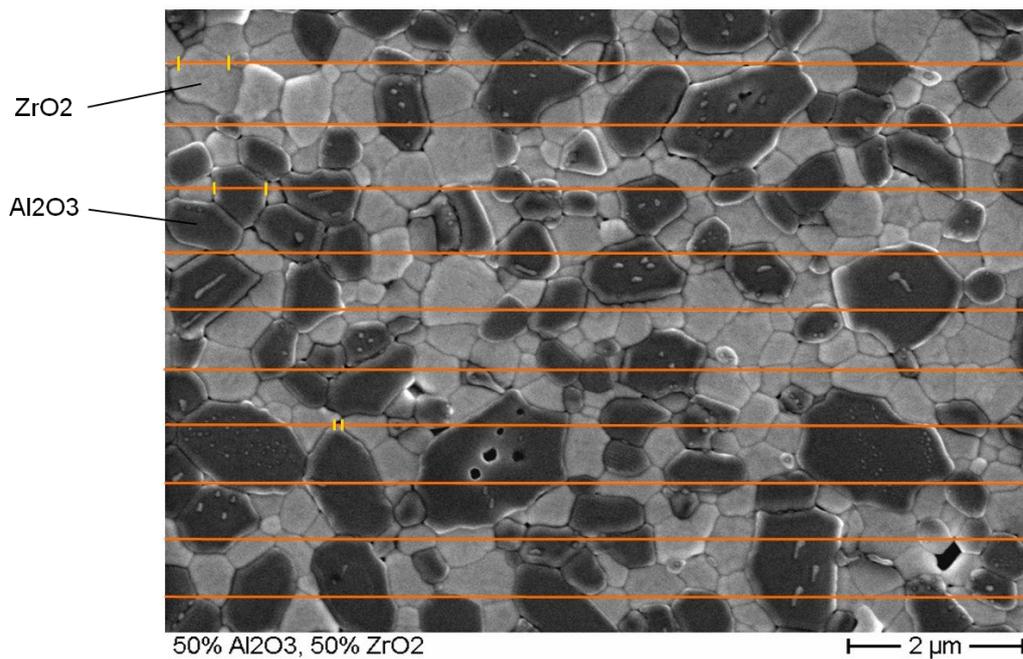
Abb. 1.27 zeigt die mittels CNLS erhaltenen Werte des spezifischen Widerstands und der spezifischen Kapazität des Korninneren für Proben mit Zirkonoxid-dominiertem elektrischem Verhalten. Während die Kapazitätswerte weitgehend unabhängig von der Temperatur sind, ist für die Widerstandswerte die erwartete Abnahme mit steigender Temperatur deutlich erkennbar. In Abb. 1.28 sind die entsprechenden Werte für Aluminiumoxid gezeigt.



**Abbildung 1.27:** Ergebnis der Parameteranpassung für die Impedanzspektren mit Zirkonoxid-dominiertem Verhalten. Es sind die Beiträge des Korninneren  $RQ_3$  gezeigt (aus [Har10]).



**Abbildung 1.28:** Ergebnis der Parameteranpassung für die Impedanzspektren des Aluminiumoxids. Es sind die Beiträge der Elektroden (1), der Korngrenzen (2) sowie des Korninneren (3) gezeigt. Aufgrund der Parallelschaltung der  $RQ_{2,3}$ -Glieder sind die Fehlerangaben der Parameteranpassung sehr hoch und auf ihre Darstellung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet (aus [Har10]).



**Abbildung 1.29:** Exemplarische Einzelaufnahme zur Sehnenlängenanalyse einer za50-Probe. Die Geraden wurden etwa im Abstand der erwarteten mittleren Korngröße gezogen. Die Sehnenlängen  $L_i$  wurden durch Schnitt der Geraden mit den Korngrenzen ermittelt, und die Sehnen entweder  $ZrO_2$  (hell) oder  $Al_2O_3$  (dunkel) zugeordnet.

## 1.5 Mikrostrukturanalyse

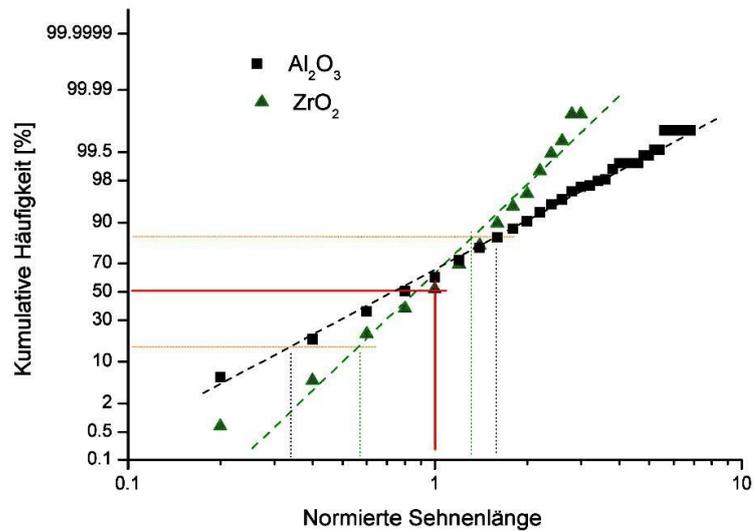
### 1.5.1 REM Bildgebung

Zur Charakterisierung der Mikrostrukturen der Zirkonoxid-Aluminiumoxid-Keramiken wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an ihren Schliefflächen<sup>16</sup> aufgenommen (Zeiss, *Ultra 55*, Germany, 2007). Bei einer Auflösung von  $\leq 100\text{nm}$  kann so die Kornstruktur aufgelöst und analysiert werden. Da der Kristallorientierungscontrast für aneinandergrenzende Körner derselben Phase z.T. keine ausreichend gute optische Abgrenzung dieser Körner liefert, wurden die Korngrenzen durch zusätzliches *thermisches Ätzen* [Pet94] sichtbar gemacht (vgl. Abb. 1.29).

### 1.5.2 Sehnenlängenanalyse

Um aus diesen Bildern quantitative Kennwerte zur Beschreibung der keramischen Mikrostrukturen zu erhalten, wurden mit Unterstützung des Programms *image.c* Sehnenlängenanalysen nach z.B. [Und70], [ExHo86], [OhMü00] durchgeführt. Für eine verlässliche Statistik wurden dazu jeweils ca. 1000 Sehnenabschnitte an möglichst repräsentativ ausgewählten Bildern ausgewertet.

<sup>16</sup>klassisches Schleifen und Polieren [Pet94] sowie *CrossSectionPolishing* (CSP) mittels Argonionenstrahl [Shi04].



**Abbildung 1.30:** Graphischer Test auf logarithmische Normalverteilung der gemessenen Sehnenlängen. Die Datenpunkte bilden eine Gerade durch den Punkt (1, 0.5). Die asymmetrische Standardabweichung ist angedeutet.

Es wurde eine logarithmische Normalverteilung der gemessenen Sehnenlängen gefunden (vgl. Abb. 1.30) wie sie vielen natürlichen Prozessen zugeordnet werden kann [Law03], [Bron01]. Neben den mittleren Sehnenlängen und deren Streuung wurden weiterhin die in Tab. 1.5 aufgeführten Kenndaten ermittelt.

$$S_V = \frac{2 \cdot P}{L} \quad (1.21)$$

kennzeichnet das Oberflächen/Volumen-Verhältnis.  $P$  ist die Anzahl der Unterteilungen pro Linie der Länge  $L$ , wobei die Randbereiche der REM-Bilder nicht berücksichtigt wurden. Die Phasenvolumenanteile  $V_p$  wurden nach

$$V_p = \frac{\sum_i L_i^p}{L_{ges}} \quad (1.22)$$

ermittelt, die Grenzflächenanteile durch einfaches Zählen.

Tab. 1.5 liefert einen Überblick über die erhaltenen Kenndaten. Da die Wertebereiche der verschiedenen Kenndaten stark schwanken wurde aus Gründen der Übersicht eine tabellarische Darstellung der graphischen vorgezogen. Die effektiven Dicken der Korngrenzen (inklusive Raumladungsschichten) wurden zu ca. (5–10) nm abgeschätzt<sup>17</sup>.

<sup>17</sup>vgl. indirekte Abschätzung für YSZ-Keramiken zu 5.4 nm in [Ver82]; siehe auch Abschnitt 3.4.3.

Probenkürzel	za0 (al)	za2	za50	za98	za100 (zr)
Volumenanteile [%]:					
<i>Alumina</i>	97.18	96.63	58.90	2.91	na
<i>Zirconia</i>	na	1.55	40.02	96.95	99.82
<i>Restporosität</i>	2.82	1.82	1.09	0.14	0.18
Oberfläche/Volumen:					
$S_V [\mu\text{m}^{-1}]$	2.47	1.98	4.63	5.22	5.95
Sehnenlängen [ $\mu\text{m}$ ]:					
<i>Alumina</i>	0.887 $\pm 0.718$	1.099 $\pm 0.731$	0.553 $\pm 0.347$	0.461 $\pm 0.201$	na
<i>Zirconia</i>	na	0.313 $\pm 0.143$	0.328 $\pm 0.158$	0.389 $\pm 0.178$	0.348 $\pm 0.160$
<i>Poren</i>	0.177 $\pm 0.088$	0.323 $\pm 0.339$	0.164 $\pm 0.128$	0.157 $\pm 0.084$	0.174 $\pm 0.116$
Grenzflächenanteile [%]:					
<i>Alumina – Zirconia</i>	na	7.6	61.2	2.0	na
<i>Alumina – Alumina</i>	93.3	84.5	18.0	10.2	na
<i>Zirconia – Zirconia</i>	na	0.2	19.8	87.4	99.4
<i>Alumina – Poren</i>	6.7	7.8	0.8	0.0	na
<i>Zirconia – Poren</i>	na	0.0	0.3	0.4	0.6

**Tabelle 1.5:** Ergebnisse der Sehnenlängenanalyse am betrachteten Zirkonoxid-Aluminiumoxid-System. Die Angaben zur Sehnenlänge SL entsprechen dem Mittelwert  $\pm$  der Streuung der Einzelwerte. Die Fehler der Mittelwerte sind kleiner als  $0.05\mu\text{m}$ .

Das Heranziehen zweidimensionaler Bildinformationen zur Charakterisierung der dreidimensionalen Mikrostrukturen ist eine gebräuchliche und viel diskutierte Näherung (vgl. z.B. [OhMü00]). Abschnitt 2.2.2 widmet sich diesem Zusammenhang und der damit verbundenen Aussagekraft der gewonnenen Kennwerte im Detail.

## Kapitel 2

# Mikrostrukturmodellierung

### 2.1 Überblick

Im folgenden Kapitel wird die angewandte Methodik zur realistischen Abbildung keramischer Mikrostrukturen in Computermodellen vorgestellt. Dabei steht die dreidimensionale Modellierung der Strukturen anhand eines (räumlich diskreten) Voxel- (von engl. *volumetric pixel*) Modells an erster Stelle der Verarbeitungskette. Dies ist nötig, da moderne Verfahren der direkten dreidimensionalen Bildgebung (Computertomographie (CT), Magnetresonanztomographie (MRT)) die realen keramischen Gefüge nicht mit der benötigten Auflösung ( $< 0,1\mu m$ ) abbilden. Zudem würde die hohe Kernladungszahl des Zirkoniums ( ${}_{91,2}^{40}Zr$ ) das Eindringen der Röntgen-Photonen in die Strukturen bei einer CT behindern. Außerdem können mit Hilfe der Modellierung gezielte Modifikationen an den keramischen Mikrostrukturmodellen durchgeführt und, wie im Folgenden skizziert, auf ihren Einfluss auf das makroskopische Materialverhalten hin untersucht werden.

Durch computergestützte Mikrostrukturmodellierung und Abgleich der mittels Sehnenlängenanalysen an den realen sowie an den Modellstrukturen anhand von Schnittbildern gewonnenen Kennwerte (vgl. Abschnitt 1.5) können dennoch realistische dreidimensionale Abbildungen der keramischen Gefüge erstellt werden. Am Computermodell kann weiterhin die Aussagekraft der Sehnenlängenanalyse an zweidimensionalen Schnittbildern über die tatsächlich vorliegenden dreidimensionalen Strukturen untersucht werden. Abschnitt 2.2.2 widmet sich dieser Thematik.

Im weiteren Verlauf wird das so abgegliche Voxel-Modell in eine Oberflächenvernetzung „übersetzt“. Dies dient als Zwischenstufe zum FE-Modell. In dieser Darstellung können die durch die diskrete Abbildung artifiziiell induzierten stufigen Grenzflächen geglättet und das Datenvolumen durch Netzvereinfachung reduziert werden. Beides sind nötige Schritte, um ein akkurates und dennoch mit der Rechenkapazität einzelner moderner Computer zu bewältigendes FE-Modell zu generieren.

Auf Basis der adaptiven Oberflächenvernetzung wird schließlich ein Volumennetz generiert, welches zusammen mit den gemessenen Einzelphaseneigenschaften das FE-Modell zur Berechnung des makroskopischen Materialverhaltens bildet.

So können einzelne mikrostrukturelle Merkmale wie Komposition, Homogenität und Partikelgröße der (Hybrid-) Keramiken mit Anwendungseigenschaften verknüpft werden. Dabei werden neben den elektrischen Kenngrößen Permittivität, dielektrischer Verlustfaktor und Restleitfähigkeit, auf denen der Fokus dieser Arbeit liegt, auch die Wärmeleitfähigkeit sowie der E-Modul simuliert werden. Zusammen decken sie wichtige Charakteristiken für die Anwendbarkeit eines keramischen Materials für spezifische Applikationen ab.

## 2.2 Strukturgenerierung

### 2.2.1 Strukturgenerator und -analyse

Für die hier vorgestellte Erzeugung und anschließende Charakterisierung der Modellstrukturen wurde die von Dr. F. Raether 2009-2011 entwickelte *inhouse*-Software *Geoval* benutzt [GV11].

Ein Würfel der Kantenlänge  $L$  bildet das sog. repräsentative Volumenelement (*RVE*). In diesem Raumgebiet wird eine Anzahl  $n$  an Voronoi-Zentren (vgl. z.B. [TOO83]) mit anfänglich zufälliger Verteilung eingefügt. Durch Zuweisung eines Radius  $r$  kann durch virtuelle Idealisierung der Objekte als Kugeln eine regelmäßiger (realistischere) Anordnung der Partikel durch sog. *hard sphere repulsion* erreicht werden sofern die Eingangsgrößen  $L$ ,  $n$  und  $r$  in einem plausiblen Verhältnis zueinander stehen. Folgende einfache Abschätzung lieferte hierfür ein gutes Ergebnis:

$$V_{ges} = L^3 = n \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 . \quad (2.1)$$

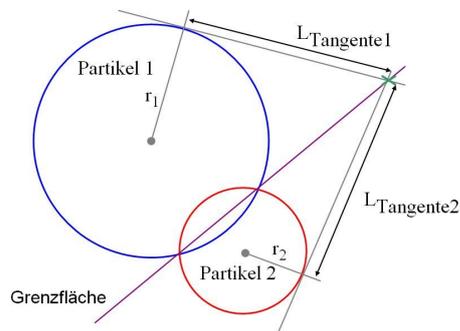
Unter Diskretisierung des RVE nach  $L = N \cdot l$  ( $N$ : Kantenauflösung,  $l$ : Kantenlänge eines Voxels) werden die einzelnen Voxel mit Hilfe der *radical plane* - Technik ([Gel82], Abb. 2.1) auf Basis der Partikelzentren und der zugehörigen Radien unter periodischer Fortsetzung<sup>1</sup> mit Partikelnummern gefüllt. Diese Einträge (*NUM*) beinhalten Information

$$NUM = Mat \cdot 1e5 + Part \quad (2.2)$$

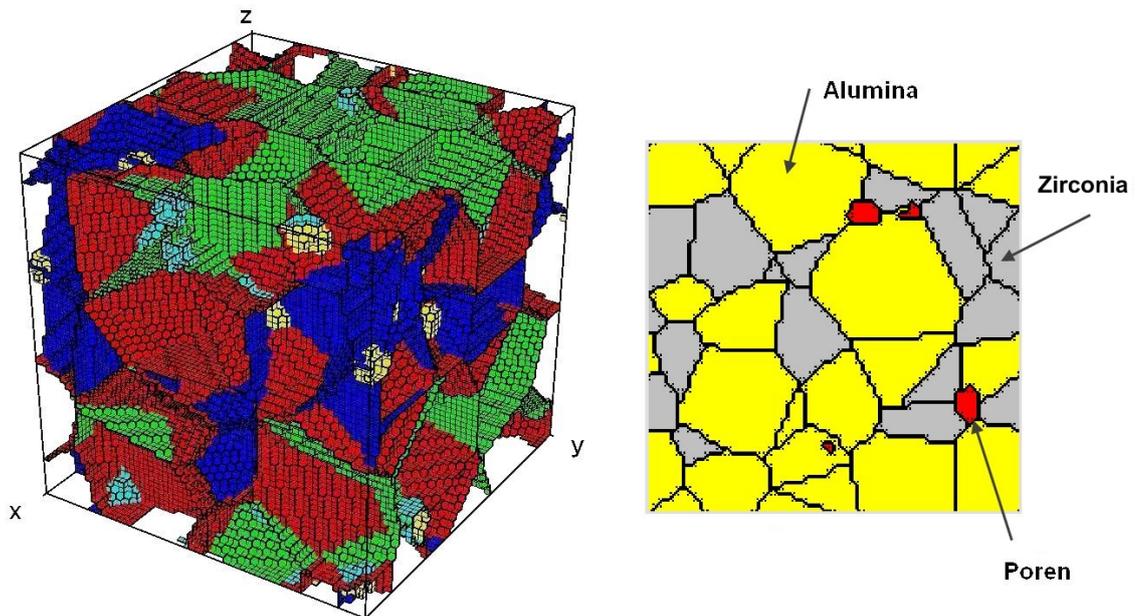
über die Material- (*Mat*) und die Partikelzugehörigkeit (*Part*). Die periodische Fortsetzung verhindert eine Verzerrung der Struktur durch Randeffekte.

In die so erzeugten dichten Gefüge können nun weitere Phasen (Poren) auf Voxelbasis gezielt an den Partikelgrenzen (Voronoi-Flächen, -Kanten oder -Ecken) eingefügt und weiter modifiziert werden. Diese *Voxeloperationen* können umso feiner abgestimmt werden je höher die Auflösung  $N$  des RVE ist (vgl. Abb. 2.2).

<sup>1</sup>Periodische Fortsetzung nach [Gus00].



**Abbildung 2.1:** Schema der *radical plane* - Technik zur Erzeugung von Voronoi-artiger Strukturen mit unterschiedlichen Partikelgrößen. Das Bild veranschaulicht die eingangs bezüglich der Verteilung der Partikel erwähnte Wichtigkeit von plausiblen Proportionen ( $L$ ,  $n$ ,  $r$ ). Bei ungünstig gewählten Radien  $r$  kann die Partikelgröße nicht wie gewünscht gesteuert werden.



**Abbildung 2.2:** Links: Dreidimensionale Darstellung der Voxelstrukturen (za50 mit  $N=64$  und periodischer Fortsetzung). Die Farben markieren unterschiedliche Grenzflächentypen. Rechts: Sehnenlängenanalyse mittels zweidimensionaler Schnitte durch die Struktur.

$RVE$	Repräsentatives Volumen-Element
$N$	Kantenauflösung ( $\hat{=} N^3$ Voxel pro RVE)
$l$	Voxellänge
$L = N \cdot l$	Kantenlänge des RVE
$V_{ges} = L^3$	Gesamtvolumen des RVE
$n$	Anzahl der eingefügten Objekte
$r$	Radius der Voronoi-Objekte
$\langle SL \rangle$	mittlere Sehnenlänge in $\mu m$
$\langle KG \rangle$	mittlere Korngröße (Volumen) in $\mu m^3$

**Tabelle 2.1:** Nomenklatur und Parameter der Strukturgeneration

Zur quantitativen Charakterisierung der Strukturen steht neben den Statistiken zusammenhängender (3D) Regionen (Volumina, Anisotropie, etc.) insbesondere eine Sehnenlängenanalyse anhand zweidimensionaler Schnitte durch die Strukturen zur Verfügung (vgl. Abschnitt 1.5). So können die Strukturen mit den realen keramischen Mikrostrukturen anhand der erhaltenen Kennwerte (vgl. Tab. 1.5) verglichen werden.

### 2.2.2 Voruntersuchungen

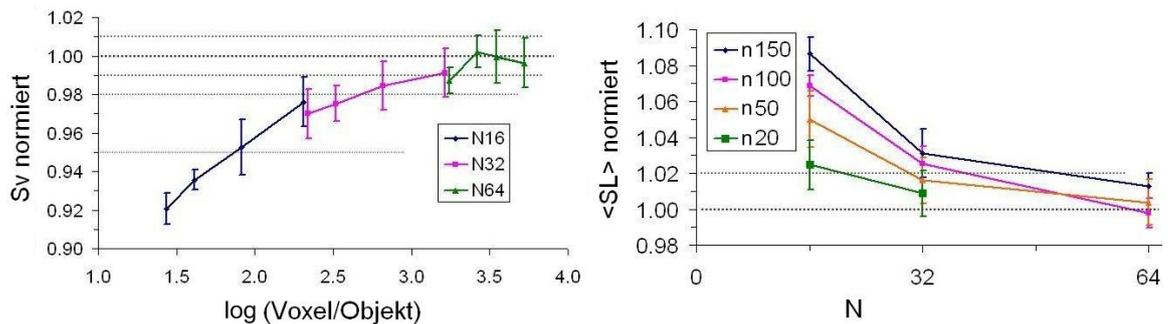
Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit allgemeinen Fragestellungen bezüglich der oben beschriebenen Strukturgenerierung. Dazu wurden zunächst einphasige, dichte Voronoistrukturen herangezogen.

#### Auflösung des RVE

Welche (Kanten-) Auflösung  $N$  (entspricht  $N^3$  Voxel) wird benötigt, um die Objekte akkurat abzubilden? Je höher die Auflösung, desto genauer auch das Modell. Aber die Datenmenge, und damit der Verarbeitungsaufwand, steigen dabei überproportional an. Deshalb wird im Folgenden untersucht, wie das Ergebnis der Sehnenlängenanalyse von der Auflösung des RVE (Voxel pro Objekt) abhängt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die erhaltenen Werte nach

$$V_{ges} = (N \cdot l)^3 = L^3 = n \cdot \langle KG \rangle \quad (2.3)$$

und Vergleich mit Gl. 2.4 und Gl. 2.5 auf ihre jeweiligen Abhängigkeiten normiert. Pro Datenpunkt wurden jeweils zehn unter gleichen Bedingungen erzeugte Strukturen ausgewertet und gemittelt. Es ergibt sich, dass im Mittel ca. 500 bis 1000 Voxel/Objekt benötigt werden, um eine Genauigkeit der SLA von ca. (2–1)% zu erzielen (vgl. Abb. 2.3). Für dichte einphasige Gefüge können daher Prinzipuntersuchungen mit begrenzter Partikelzahl schon für eine recht grobe Auflösung von  $N=32$  mit akzeptabler Genauigkeit durchgeführt werden.



**Abbildung 2.3:** Abhängigkeit der normierten Kennwerte von der auf die Partikelanzahl ( $n$ ) bezogene Auflösung des RVE. Die Signifikanzniveaus bei 1%, 2% und 5% sind angedeutet.

### 2D-Bilder und 3D-Strukturen

In den Modellstrukturen ist sowohl die dreidimensionale als auch die mittels zweidimensionaler Sehnenlängenanalyse gewonnene Information zugänglich. Eine wichtige Fragestellung ist in diesem Kontext der Zusammenhang zwischen mittlerer Sehnenlänge  $\langle SL \rangle$  und der zugehörigen mittleren Korngröße  $\langle KG \rangle$  (hier: Volumen). Für Abb. 2.4 wurden zu diesem Zweck porenfreie Voronoistrukturen generiert und analysiert. Dabei wurden sowohl die Anzahl der Partikel  $n$  als auch die Auflösung  $N$  und die Voxellänge  $l$  variiert, um eine möglichst gute Mittelung über alle systematischen Fehler zu erhalten. Dabei wurde nach dem Ergebnis des vorangegangenen Abschnitts auf eine Mindestauflösung von im Mittel 1000 Voxel pro Objekt geachtet. Pro Datenpunkt wurden jeweils fünf unter gleichen Bedingungen erzeugte Strukturen ausgewertet und gemittelt. Durch Parameteranpassung an eine kubische Funktion ergab sich

$$\langle KG \rangle [\mu m^3] = (2.386 \pm 0.034) \cdot (\langle SL \rangle [\mu m])^3. \quad (2.4)$$

Für die Abhängigkeit des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses ergibt sich erwartungsgemäß

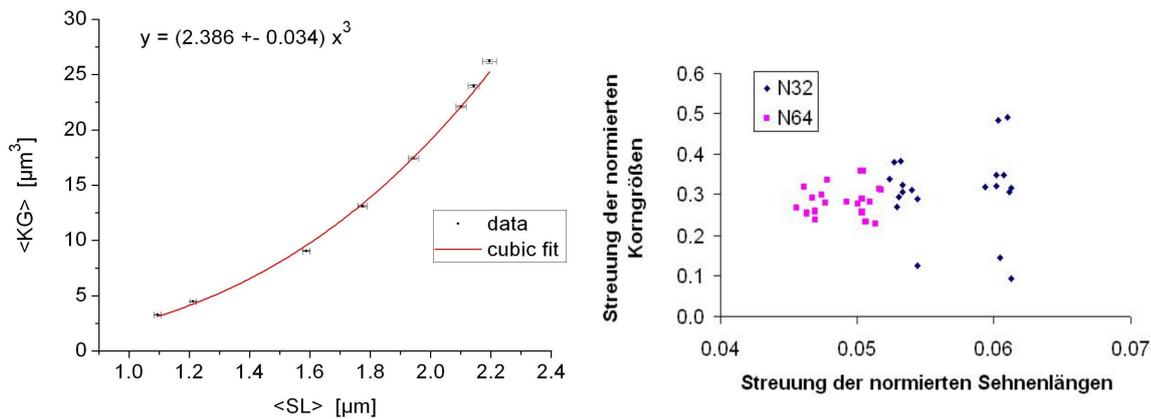
$$S_V = (2.0002 \pm 0.0001) \cdot \langle SL \rangle^{-1} \quad (2.5)$$

(vgl. Gl. 1.21), wobei  $S_V$  hier den aus der Sehnenlängenanalyse erhaltenen Wert darstellt. Durch das „stufige“ Verhalten ist in der Voxel-Repräsentation die Oberfläche zwar systematisch erhöht, die Sehnenlängenanalyse gleicht diesen Umstand aber wirksam aus (vgl. auch Abschnitt 2.3.7).

Durch Vergleich von 2.3 und 2.4 ergibt sich der Zusammenhang

$$N \cdot l = \sqrt[3]{n \cdot 2.386} \cdot \langle SL \rangle, \quad (2.6)$$

der unter anderem für die Generierung realistischer Strukturen (vgl. Abschnitt 2.2.4) benutzt



**Abbildung 2.4:** Links: Durch Computerexperimente erhaltener Zusammenhang zwischen mittlerer Korngröße (Volumen) und mittlerer Sehnenlänge. Rechts: Streuung der normierten Kennwerte. Die Toleranzen der Mittelwerte sinken bei zunehmender Partikelzahl  $n$  (hier nicht dargestellt) erwartungsgemäß. Da pro Partikel mehrere Sehnen gezogen werden, ist die Toleranz der Sehnenlängen deutlich kleiner als die der Korngrößen.

wurde. Idealisiert man die Objekte als Kugeln gleichen Volumens, so ergibt sich der Äquivalentdurchmesser

$$D = 1.658 \cdot \langle SL \rangle, \quad (2.7)$$

was dem in [Men69] angegebenen Wert von 1.56 recht nahe kommt.

Die Vermutung, eine erhöhte Streuung der gemessenen Sehnenlängen wäre auf eine größere Streuung der Korngrößen zurückzuführen, konnte anhand dieser Daten nicht bestätigt werden (vgl. Abb. 2.4 rechts). Lediglich die Kurtosis der erhaltenen Korngrößen scheint hier anzusteigen. Dieser Effekt geht aber wahrscheinlich auf die unterschiedlichen verwendeten Auflösungen zurück.

### 2.2.3 Perkolation

Durch die Ausbildung eines leitfähigen Pfades hat die Perkolation der Zirkonoxid-Phase einen entscheidenden Einfluss auf die elektrische Restleitfähigkeit von za-Keramiken. In der Literatur wurde das Phänomen Perkolation vielfältig untersucht. Dieses mathematische Problem kann in geschlossener Form nur für spezielle Idealisierungen der Partikelformen (in 2D und 3D) gelöst werden. Oft finden hier auch numerische Ansätze Anwendung. Nach [For99], [MPe03], [Cal06] wurde die Perkolationsschwelle der Mischkeramiken etwa im Bereich von 14vol.% bis 25vol.% erwartet.

In dieser Arbeit wurde erneut auf diese Fragestellung eingegangen, indem mit Hilfe des Strukturgenerators Computerexperimente durchgeführt wurden. Dabei wurde zudem der Einfluss der Partikelgrößenverteilungen auf das Perkulationsverhalten untersucht. Der angegebene Grad der

Perkolation wird anhand der Konnektivität der Voxel über ihre Flächen, Ecken und Kanten jeweils in x-, y- und z-Richtung bestimmt und in Prozent angegeben<sup>2</sup>.

### Vorüberlegungen zur Parameterwahl

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erläutert, ist es wichtig zueinander passende Parameterwerte für die Strukturgenerierung zu verwenden. Für die nun zweiphasigen (dichten) Gefüge wird Gl. 2.1 zu

$$V_{ges} = (N \cdot l)^3 = \frac{4\pi}{3}(n_1 \cdot r_1^3 + n_2 \cdot r_2^3) \quad , \quad \text{mit } n = n_1 + n_2 \quad (2.8)$$

erweitert. Durch die Angabe des gewünschten Volumenanteils  $v_2$  sowie des Radienverhältnisses  $r_2/r_1$  können die benötigten Parameter  $n_{1/2}$  und  $r_{1/2}$  so passend für gegebenes  $N$ ,  $l$  und  $n$  abgeschätzt werden. Das Radienverhältnis  $r_2/r_1$  steuert hierbei die relativen Partikelgrößen (vgl. Abb. 2.1) und damit das Sehnenlängenverhältnis  $\langle SL_2 \rangle / \langle SL_1 \rangle$ . Die Auflösung  $N$  und die Partikelzahl  $n$  sind dabei durch den Rechenaufwand bzw. die erforderliche Genauigkeit der Abbildung einzelner Partikel (Voxel/Objekt) begrenzt.

### Vergleichsproben

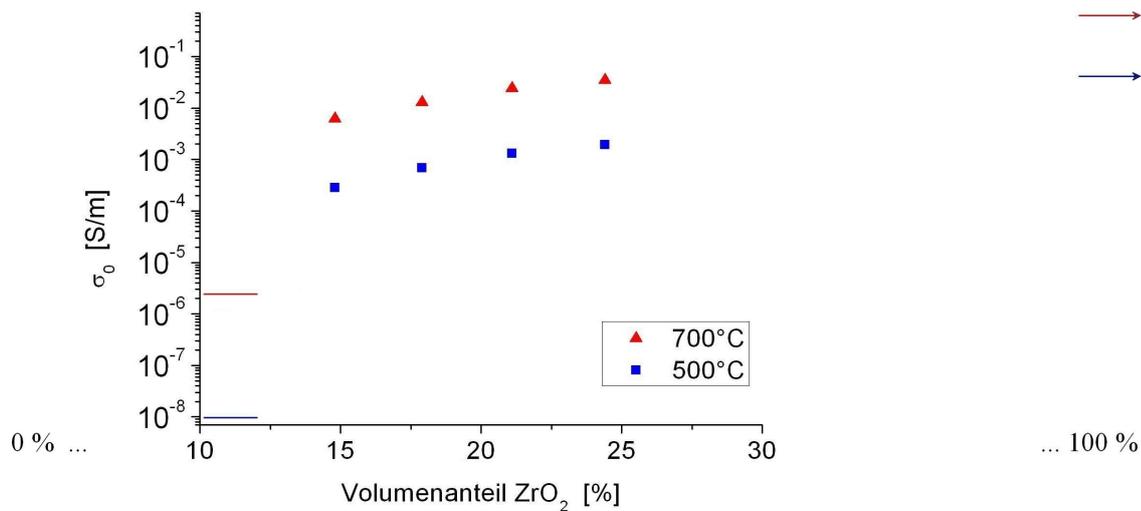
Um die Befunde der Computereperimente zu überprüfen, wurden Proben mit einem  $ZrO_2$ -Volumenanteil von 15% bis 24% (Dieses Intervall entspricht den sich zum Teil unterscheidenden Literaturangaben) hergestellt und elektrisch vermessen. Die Sinterzeit wurde auf 64 Stunden erhöht (vgl. Tab. 1.1) um Effekte der Korngrenzen durch längeres Kornwachstum zu verringern und so den Unterschied in den elektrischen Restleitfähigkeiten beider Phasen weiter zu vergrößern. Der Grad der Perkolation kann so indirekt näherungsweise über die Restleitfähigkeit beobachtet werden (vgl. Abb. 2.5). Der einfache Zusammenhang

$$VA_1 + VA_2 = 1 = mA_1 + mA_2 = \frac{\rho_1 \cdot VA_1}{\rho_1 \cdot VA_1 + \rho_2 \cdot VA_2} + \frac{\rho_2 \cdot VA_2}{\rho_1 \cdot VA_1 + \rho_2 \cdot VA_2} \quad (2.9)$$

dient der für die Herstellung der Pulvermischungen benötigten Umrechnung von Massenanteilen ( $mA$ ) in Volumenanteile ( $VA$ ). Dabei wurden die theoretischen Dichten von  $\rho_{\text{Aluminiumoxid}} = 3,986 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho_{\text{Zirkonoxid}} = 6,081 \text{ g/cm}^3$  verwendet.

---

<sup>2</sup>Angabe zum Perkolationsgrad des RVE. Eventuelle Einflüsse durch *upscaling* des RVE zum makroskopischen, polykristallinen Material (vgl. Abschnitt 3.1.4) sind hier nicht berücksichtigt.

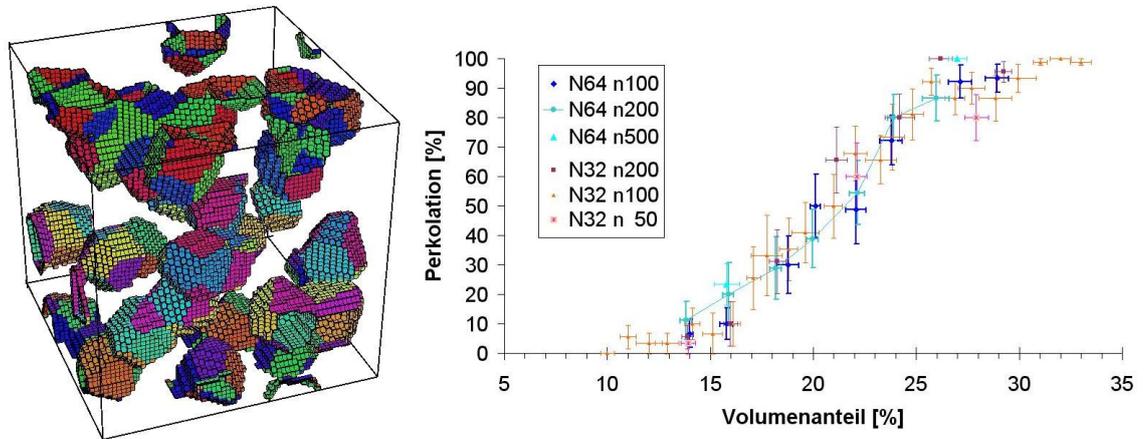


**Abbildung 2.5:** Messungen der Restleitfähigkeiten um die Perkolationschwelle (Literaturangaben). Die Niveaus der Reinmaterialien (kürzere Sinterzeit!) sind zum Vergleich angedeutet. Alle Proben scheinen bereits eine perkolierende leitfähige Zirkonoxid-Phase aufzuweisen. Der weitere Anstieg der Restleitfähigkeit erklärt sich durch das Mischungsverhältnis.

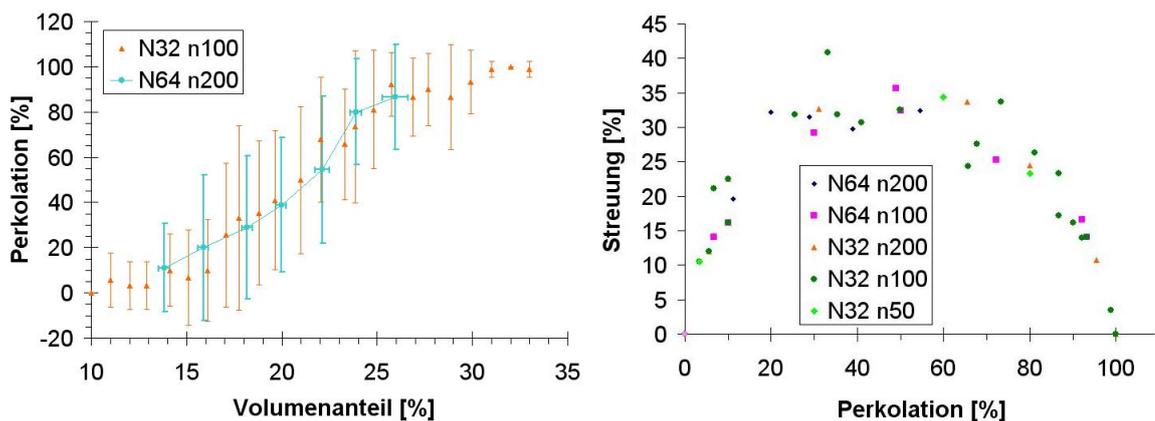
### Ergebnisse der Computorexperimente

Zunächst wurde das Perkulationsverhalten für (im Mittel) gleich große Partikel untersucht. Durch Variation der Auflösung  $N$  sowie der Gesamtanzahl  $n$  sollten eventuelle Abhängigkeiten von diesen Parametern betrachtet werden. Innerhalb der zugänglichen entsprechenden Parameterintervalle konnten jedoch keine echten Trends ausgemacht werden (vgl. Abb. 2.6, Abb. 2.7). Die Perkulationsschwelle erstreckt sich demnach über Volumenanteile von ca. 15% bis ca. 30% und ist damit im Vergleich zu den einzelnen Literaturangaben recht breit. Dabei ist innerhalb dieses Intervalls eine starke Streuung der Perkulationsgrade zu beobachten. Diese ist wohl, zumindest zum Teil, auf die begrenzte Modellgröße sowie die Voxeldiskretisierung zurück zu führen. Da reale Systeme zwar eine ungleich erhöhte Partikelzahl (und damit verminderte Streuung) aufweisen, aber dennoch aufgrund des Herstellungsprozesses gewissen statistischen Schwankungen unterworfen sind, scheinen die erhaltenen Ergebnisse durchaus plausibel.

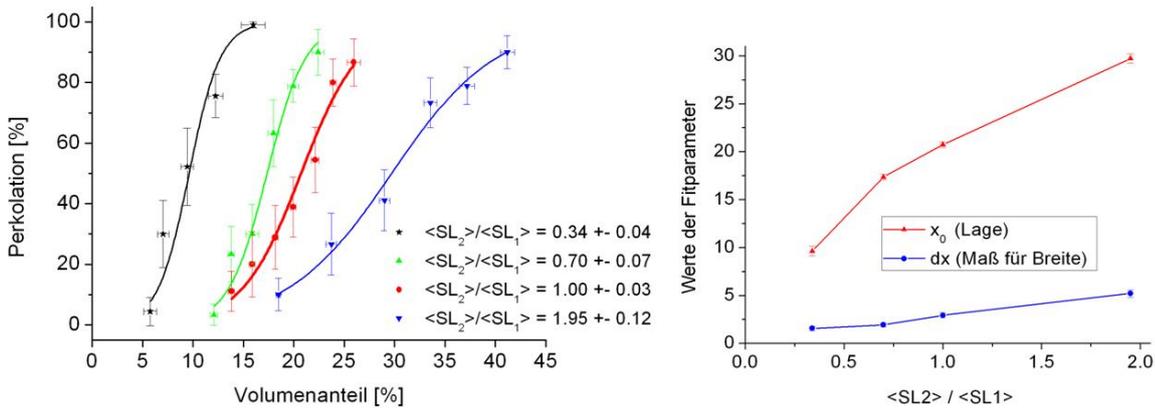
Die Vergleichsproben sollten die Perkulationsschwelle sowohl nach den oben genannten Literaturangaben als auch nach den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen erfasst haben (von nicht perkolierter bis vollständig perkolierter Zirkonoxidphase). Bei Vergleich mit den Restleitfähigkeitsmessungen (Abb. 2.5) fällt jedoch auf, dass alle Vergleichsproben bereits eine Perkulation der leitfähigen Zirkonoxidphase aufweisen. Da die in Abschnitt 1.5 analysierten keramischen Mikrostrukturen im Mittel größere Aluminiumoxid-Körner als Zirkiumdioxid-Körner aufwiesen, wurde auch am Computermodell die Partikelgrößenverteilung variiert, um die gefundene Diskrepanz aufzuklären.



**Abbildung 2.6:** Perkolationschwelle für  $r_2 = r_1$ . Die Fehler entsprechen der Standardabweichung des Volumenanteils und dem Fehler des Perkolationsmittelwertes. Links ist exemplarisch die reine Zirkonoxid-Phase einer zum Teil perkolierten Struktur gezeigt. (Die Farben entsprechen Grenztypen zwischen den Partikeln).



**Abbildung 2.7:** Starke Streuung der Perkolationsgrade. Links: Darstellung anhand der Standardabweichung. Rechts: Die Streuung ist in der Mitte der Perkolationschwelle am größten.



**Abbildung 2.8:** Einfluss der Partikelgrößenverteilungen auf das Perkolationsverhalten. Hier anhand des virtuell gemessenen Sehnenlängenverhältnisses beobachtet.

### Variation der Partikelgrößenverteilungen

Abb. 2.8 zeigt die gefundene deutliche Abhängigkeit der Perkolationschwelle von der Partikelgrößenverteilung. Das Verhältnis der mittleren Sehnenlängen dient dabei als (nichtlineares) Maß für die Partikelgrößenverhältnisse. Aus den Datenpunkten wurden mit Hilfe des Programms *Origin 8.1G* durch nichtlineare Regression die Parameter  $x_0$  und  $dx$  der sigmoidalen (Boltzmann) Funktion

$$y(x) = \frac{100\%}{1 + e^{\frac{x-x_0}{dx}}} \quad (2.10)$$

ermittelt.  $x_0$  steuert hierbei die zentrale Lage und  $dx$  die Breite der Perkolationschwelle.

Es ergab sich zum einen eine Verschiebung des Perkolationsverhaltens dergestalt, dass kleinere Partikel in einer Matrix größerer Partikel schon bei geringeren Volumenanteilen eine perkolierende Phase bilden. Somit erklärt sich der weiter oben vorgestellte experimentelle Befund, da für die za-Keramiken ein Sehnenlängenverhältnis von  $\langle SL_{zr} \rangle / \langle SL_{al} \rangle \approx 0.4$  beobachtet wurde. Des Weiteren nimmt die Breite der Perkolationschwelle ab, je kleiner die Partikel der zu perkolierenden Phase (relativ) werden. Die relative Breite  $\frac{dx}{x_0}$  zeigt dabei keinen klaren Trend, und ihre Werte streuen von 0,11 bis 0,17.

## 2.2. STRUKTURGENERIERUNG

	Voxel-Modell		Poren		Alumina		Zirkonia		Sv [1/ $\mu$ m]	Grenzflächenanteile [%]				
	Auflösung N	Partikel- anzahl (Voronoi)	Vol.%	<SL> [ $\mu$ m] Std.Abw.	Vol.%	<SL> [ $\mu$ m] Std.Abw.	Vol.%	<SL> [ $\mu$ m] Std.Abw.		al-al	zr-zr	al-zr	al-p	zr-p
<b>za 0 (al)</b>														
experimentell			2,82	0,177 +- 0,088	97,18	0,887 +- 0,718			2,47	93,3			6,7	
Voxel-Modell	64	50	2,52	0,237 +- 0,124	97,48	0,895 +- 0,382			2,39	82,2			17,8	
<b>za 2</b>														
experimentell			1,82	0,323 +- 0,339	96,63	1,099 +- 0,731	1,55	0,313 +- 0,143	1,98	84,5	0,2	7,6	7,8	0,0
Voxel-Modell	64	50	2,14	0,352 +- 0,165	96,47	1,102 +- 0,510	1,39	0,356 +- 0,187	1,95	81,1	0,6	5,9	11,5	1,0
<b>za 50</b>														
experimentell			1,09	0,164 +- 0,128	58,90	0,553 +- 0,347	40,02	0,328 +- 0,158	4,63	18,0	19,8	61,2	0,8	0,3
Voxel-Modell 1	64	100	1,02	0,188 +- 0,080	58,40	0,540 +- 0,236	40,59	0,341 +- 0,148	4,65	20,1	23,8	51,4	1,3	3,3
Voxel-Modell 2	64	100	0,99	0,176 +- 0,096	58,57	0,549 +- 0,230	40,44	0,338 +- 0,154	4,64	20,4	25,5	49,2	1,9	3,0
-> FE-Modell			1,02		59,18		39,33							
Voxel-Modell 3	64	50	1,10	0,149 +- 0,082	60,16	0,562 +- 0,234	38,75	0,332 +- 0,163	4,62	19,9	23,8	49,9	2,8	3,5
<b>za 98</b>														
experimentell			0,14	0,157 +- 0,084	2,91	0,461 +- 0,201	96,95	0,389 +- 0,178	5,22	10,2	87,4	2,0	0,0	0,4
Voxel-Modell	64	200	0,53	0,156 +- 0,083	2,71	0,470 +- 0,207	96,76	0,395 +- 0,184	5,08	0,0	92,8	4,5	0,0	2,7
<b>za 100 (zr)</b>														
experimentell			0,18	0,174 +- 0,116			99,82	0,348 +- 0,160	5,95		99,4			0,6
Voxel-Modell	64	40	0,44	0,122 +- 0,055			99,56	0,354 +- 0,161	5,70		97,5			2,5
<b>za 75</b>														
Interpolation			0,60	0,160	31,40	0,500	68,00	0,360						
experimentell														
Voxel-Modell	64	100	0,50	0,211 +- 0,080	30,06	0,503 +- 0,222	69,44	0,351 +- 0,177	5,20	6,2	58,9	33,1	0,5	1,3

Abbildung 2.9: Abgleich der Kennwerte der Gefügemodelle per Sehnenlängenanalyse.

### 2.2.4 Anpassung an experimentelle Gefüge

Durch Abgleich der mittels Sehnenlängenanalyse erhaltenen Kennwerte sollten unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte möglichst realitätsgetreue Strukturmodelle der in Tab. 1.5 quantitativ charakterisierten za-Keramiken erstellt werden. Hierfür wurden Auflösungen  $N=32/64/128$  und Partikelzahlen  $n \approx 100$  verwendet. Neben den Voronoi-Partikeln zur Abbildung der keramischen Kornstrukturen (vgl. Abb. 2.3) wurden hierzu auch Poren auf Voxelbasis modelliert.

Bei einer Auflösung  $N=32$  konnten zwar die (im Vergleich zu den Poren recht großen) Voronoi-Partikel recht gut abgebildet werden; die Voxeloperationen zum Einfügen der Poren ließen sich jedoch nicht fein genug abstimmen. Für  $N=128$  erschwerten zum Teil erhebliche Rechenzeiten (unter anderem für die in Abschnitt 2.3 behandelte Adaption der Oberflächenvernetzung) und resultierende Datenmengen an der Grenze des vom FE-Programm Leistbaren die Verarbeitung der Strukturen. Als Kompromiss wurde für den weiteren Verlauf dieser Arbeit eine Auflösung  $N=64$  gewählt. So konnten sowohl die Feinheit der Modellierung der Poren als auch die Rechenzeiten und die Modellgröße in einem akzeptablen Rahmen gehalten werden. Abb. 2.9 gibt einen Überblick über die erhaltenen Kennwerte. Insgesamt weichen die Modellstrukturen in ihren Kennwerten um weniger als ca. 3% von den realen keramischen Gefügen ab. Die Abbildung der Korngrenzen mit Volumenelementen nimmt in der gezeigten Beispielstruktur (za50, Modell 2) einen Volumenanteil von 0,47% des RVEs ein.

## 2.3 Adaptive Oberflächenvernetzung

### 2.3.1 Zielsetzung

Um die dreidimensionalen Mikrostrukturmodelle des vorangegangenen Abschnitts mittels der FEM behandeln zu können, muss eine geeignete Vernetzung dieser Strukturen erfolgen. Der Begriff *Vernetzung* beschreibt die vollständige Unterteilung einer unter Umständen komplizierten Geometrie in viele (kleine) Elemente einfacher Geometrie, die in ihrer Gesamtheit die ursprüngliche Struktur abbilden. Dabei werden runde und gekrümmte Formen approximativ dargestellt. Gängig, da am einfachsten, sind unter anderem Dreiecke zur Beschreibung von Oberflächen und Tetraeder um Volumina abzubilden.

In dieser Arbeit wird zunächst die entsprechende Oberflächenvernetzung des Voxelmodells mit Hilfe eines *Multiple Material Marching Tetrahedra* - Algorithmus erstellt. In dieser Darstellung können die zum Teil noch stufigen Grenzflächen geglättet und das Datenvolumen durch adaptive Netzvereinfachung drastisch reduziert werden. Dabei wird besonderer Wert auf die Erhaltung der Topologie sowie der angepassten Kennwerte gelegt. Die so erhaltene Repräsentation der keramischen Mikrostrukturmodelle dient im weiteren Verlauf zur Eingabe der Modelle in das FE-Programm, wo für die einzelnen Teilvolumina die benötigten grenzflächenkonformen Volumenvernetzungen erstellt werden können. In [Moo09] findet sich ein Überblick zum Stand der Technik bezüglich der Generierung, der Glättung und der Vereinfachung von Oberflächenvernetzungen, die aus voxelartigen Strukturen entstehen.

### 2.3.2 Nomenklatur

Um Mehrdeutigkeiten bei den verschiedenen auftretenden Flächen, Kanten und Ecken zu vermeiden, findet sich in Tab. 2.2 eine Beschreibung der in diesem Abschnitt verwendeten Bezeichnungen.

### 2.3.3 Aufarbeitung der Voxelstrukturen

Da sich in der Voxeldarstellung der erzeugten Strukturen zum Teil unerwünschte Konstellationen im Sinne der weiteren Verarbeitung zum FE-Modell ergeben, ist eine weitere Aufbereitung der Strukturen vor der Erzeugung des Oberflächennetzes nötig. Die dazu im Folgenden beschriebenen Schritte sind vor dem Abgleichen der Kennwerte auszuführen, da sich zum Teil erhebliche Auswirkungen auf diese zeigen (vgl. Abschnitt 2.2.4).

MT	(multiple material) <i>Marching Tetrahedra</i>
Ausgangsnetz	Oberflächenvernetzung, wie sie von dem modifizierten MT-Algorithmus erzeugt wird.
Knotenpunkt	kp, Punkt im $\mathbb{R}^3$ . Die Knotenpunkte bilden das Grundgerüst der Vernetzungen.
Netzkante	Verbindung zweier Knotenpunkte
Netzfläche	Durch aufeinanderfolgende Verbindungen von Knotenpunkten definierte Trennfläche (hier Dreiecke). Sie bilden in ihrer Gesamtheit das Oberflächennetz.
$fA, l_{min}, l_{med}, l_{max}$	Fläche sowie minimale, mittlere und maximale Kantenlänge der Dreiecke
Volumenelement	Durch Abfolge von Knotenpunkten definierte Teilvolumina (hier Tetraeder). Sie bilden in ihrer Gesamtheit das Volumennetz und füllen das adaptierte Oberflächennetz als Approximation der Eingangsstruktur im FE-Modell.
Voronoi-Flächen	Zweidimensionales Gebiet des Aufeinandertreffens von genau zwei Voronoi-Partikeln. Idealerweise eben.
Voronoi-Kanten	Linie des Aufeinandertreffens von genau drei Partikeln. Idealerweise auf der (existierenden) Schnittgerade der drei angrenzenden Voronoi-Flächen.
Voronoi-Ecken	Punkt des Aufeinandertreffens von genau vier Partikeln. Idealerweise der Schnittpunkt der vier angrenzenden Voronoi-Kanten.

**Tabelle 2.2:** Nomenklatur zur Strukturvernetzung.

### Aufhebung der periodischen Fortsetzung

Da im FE-Modell zusammenhängende Teilvolumina zur Repräsentation der Gesamtstruktur benötigt werden, muss die zur Erzeugung der Strukturen verwendete periodische Fortsetzung des RVE aufgehoben werden. Dazu wurde ein (durch Merkverfahren schneller) *split-regions* – Algorithmus entwickelt, der jedem zusammenhängenden Teilvolumen unter Beibehaltung der Materialnummer eine eindeutige Partikelnummer zuweist (vgl. 2.2). Dazu werden Nachbarschaften rekursiv geprüft.

### Einzelne Voxel

Durch die diskrete Darstellung der Strukturen kann es passieren, dass einzelne Voxel im Raumgebiet anderer Partikel „übrig“ bleiben oder aus ansonsten glatten Begrenzungen herausragen. Diese haben kaum Auswirkungen auf die Gesamtdarstellung der Partikel und werden deshalb als unerwünschte *Artefakte* eliminiert. Auch die nach Aufhebung der periodischen Fortsetzung eventuell entstehenden relativ kleinen Regionen am Rand des RVE werden mit einem gewissen Grenzwert den umliegenden Partikeln zugeordnet. Diese Stellen führen ansonsten, bei kleinem Einfluss auf die Gesamtstruktur, zu einem deutlich erhöhten Rechenaufwand.

### 2.3.4 *Multiple Material Marching Tetrahedra* - Algorithmus

#### Grundlagen

Um aus der Voxeldarstellung eine Oberflächenvernetzung zu erhalten wurde zunächst das in [Nie97] beschriebene Verfahren (*generally classed marching tetrahedra*) implementiert. Trotz des Vorhandenseins einer Vorzugsrichtung wurde es wegen seiner Einfachheit anderen Verfahren wie z.B. dem *multiple material marching cubes* - Algorithmus ([Wu03], [He97]) vorgezogen. Es ergibt sich die neue Darstellung der Eingangsstrukturen als Oberflächennetz mit folgenden Eigenschaften:

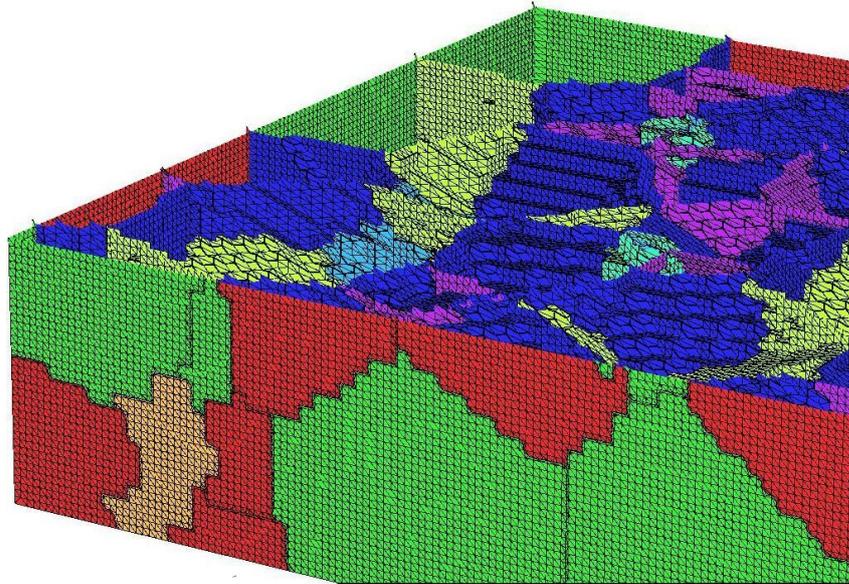
- Alle zusammenhängenden Regionen (Teilvolumina) werden durch eine geschlossene Oberfläche begrenzt.
- Es werden ausschließlich Dreiecke zur Repräsentation der Oberfläche verwendet.
- Die Grenzflächen zwischen den Regionen werden so erzeugt, dass benachbarte Regionen durch die selbe Oberfläche voneinander getrennt werden (Grenzflächenkonformität).
- Die maximale Anzahl der Regionen im Modell ist nicht limitiert.
- Die neue Repräsentation der Struktur erfolgt über Knotenpunkte ( $\in \mathbb{R}^3$ ) und Dreiecksflächen, die über die Referenzierung ihrer drei Knotenpunkte definiert sind.

Für die effiziente Weiterverarbeitung dieses ursprünglichen Datensatzes werden bei Bedarf auch die Netzkanten sowie zusätzliche Informationen über angrenzende Regionen, Nachbarschaften und Zugehörigkeiten ermittelt (vgl. z.B. [Moo07]).

#### Modifikationen

Zur Erzeugung von Oberflächenelementen die den Rand des RVE abschließen wird das Voxelmodell für die Anwendung des MT-Algorithmus mit einer virtuellen Hülle, einer weiteren Lage Voxel mit  $NUM = -1$ , umgeben. Die am Rand des RVE durch den MT-Algorithmus erzeugten Einkerbungen entlang der Voronoi-Kanten sowie die durch die Vorzugsrichtung zum Teil leicht verschobenen Kantenpunkte des RVE werden als Ergänzung zum MT-Algorithmus durch Projektion der entsprechenden Knotenpunkte auf den Rand des RVE-Würfels korrigiert. Das RVE weist so glatte Außenflächen auf und es gilt  $V_{ges} = L^3$ . Abb. 2.10 zeigt exemplarisch ein so erzeugtes Ausgangsnetz.

Alternativ wurde während der Anfertigung dieser Arbeit eine sehr einfache Methode zur initialen Vernetzung anhand der Voxelgrenzflächen getestet. Dabei werden die Grenzflächen zwischen zwei Voxeln direkt durch zwei Dreiecke getrennt, falls sich deren Einträge unterscheiden (ähnlich zu Abb. 2.2 links). Das so erzeugte Ausgangsnetz hat zwar den Vorteil, weit weniger Elemente zu erzeugen (ca. 1/4), jedoch den Nachteil, dass sich beim Glätten schnell unzulässige Überschneidungen ergeben. Zudem sind hier Voronoi-Ecken denkbar, an denen mehr als vier Partikel



**Abbildung 2.10:** Ausgangsnetz des Modells einer za50-Keramik ( $N=64$ ). Das RVE wurde von oben „aufgeschnitten“, um Einsicht auf die innenliegenden Grenzflächen zu haben. Durch Heranzoomen eines Ausschnitts ist die große Anzahl der Netzflächen besser zu erkennen.

aufeinander treffen. Diese bilden Artefakte des Voxelmodells die in der Realität so nicht vorkommen und durch die Vorzugsrichtung des MT-Algorithmus beseitigt werden.

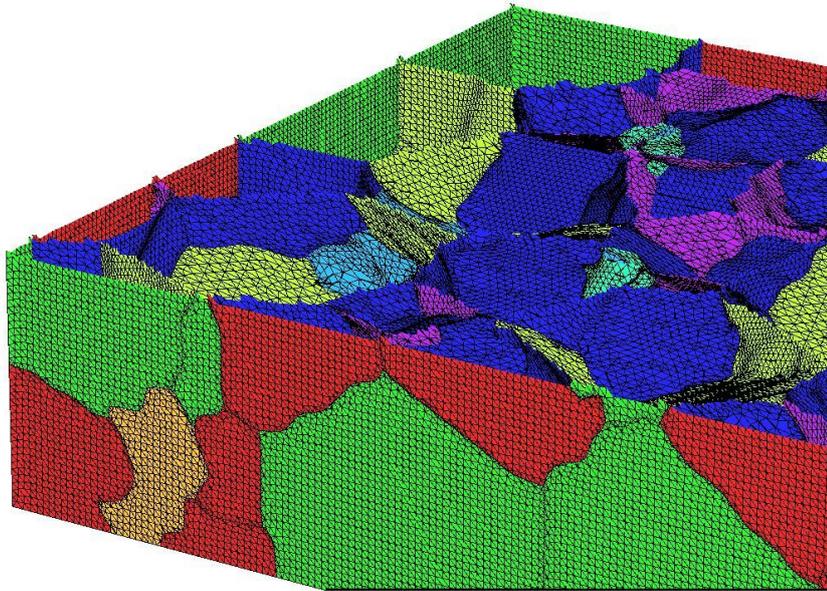
### 2.3.5 Glättung

#### Grundlagen

Um das stufige Verhalten des aus der Voxelrepräsentation erzeugten Oberflächennetzes zu eliminieren und so glatte Oberflächen zu erhalten, wurde die volumenerhaltende Methode von [Tau95] mit der Zusatzbedingung aus [Moo09] verwendet. Demnach wird für jeden Knotenpunkte ein Verschiebungsvektor auf Basis all derer Nachbarn ermittelt welche mindestens alle Regionsnummern des betreffenden Knotenpunkts besitzen (vgl. Voronoi-Kanten). Der zweistufige iterative Glättungsalgorithmus gleicht die Volumenänderung, die durch Verschiebung der Knotenpunkte entsteht durch einen zweiten repulsiven Schritt in jeder Iteration aus. Die Grundidee ähnelt dabei einem Frequenzfilter.

#### Beobachtungen und Modifikationen

In dieser Arbeit wurden die Verschiebungsvektoren der Knotenpunkte am Rand des RVE (Flächen, Kanten, Ecken) auf eben diesen Rand projiziert, um die Würfelform des RVE zu erhalten.



**Abbildung 2.11:** Geglättetes Oberflächennetz (vgl. Abb. 2.10).

Nach Anwendung des Glättungsalgorithmus müssen die Netzflächen auf etwaige (unzulässige) Überschneidungen geprüft (vgl. Abschnitt 2.3.6) und gegebenenfalls verworfen oder weiter bearbeitet werden. Zudem sorgen zu kleine Flächeninhalte (relativ) der Netzflächen, bzw. dafür verantwortliche scharfe Winkel, für Probleme bei der späteren Volumenvernetzung der Strukturen.

Deshalb wurde hier ein Zusatz implementiert, nach dem Knotenpunkte, die mindestens einen Nachbarn besitzen, der näher als eine anzugebende Distanz ist, nicht weiter verschoben werden. Dadurch wird zwar der Fortschritt der Glättung in Teilbereichen der Strukturen behindert, die beschriebenen problematischen Konstellationen konnten jedoch weitgehend vermieden werden. Andere Versuche die möglichen Probleme zu vermeiden, wie z.B. eine Verschiebung der Knotenpunkte von nahen Nachbarn weg oder das „Ignorieren“ naher Nachbarn, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Immer wieder kam es zu Überschneidungen von Netzflächen, oder der Erfolg der Glättung wurde erheblich beeinträchtigt, zum Teil wurden sogar scharfe „Spitzen“ erzeugt.

Die eigene Implementierung erlaubt zudem die separate Glättung von Voronoi-Flächen und -Kanten. So können beispielsweise die Voronoi-Flächen weiter geglättet werden, während die Voronoi-Kanten zur Vermeidung der oben beschriebenen möglichen Probleme fixiert bleiben.

Versuche der individuellen Gewichtung der Differenzvektoren zu den Nachbarknotenpunkten (wie in [Tau95] vorgeschlagen) brachten keine sichtbare Verbesserung des Glättungserfolges gegenüber der verwendeten gleichmäßigen Gewichtung. Der Glättungsalgorithmus muss vor dem im nächsten Abschnitt beschriebenen Vereinfachungsalgorithmus angewendet werden, da er bei stark unterschiedlich langen Netzkanten nicht den gewünschten Erfolg bringt.

### 2.3.6 Adaptive Netzvereinfachung

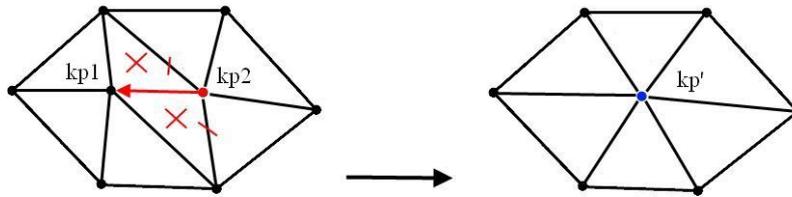
Der für eine akkurate und effektive FE-Rechnung benötigte Grad der Netzfeinheit variiert stark mit den strukturellen Gegebenheiten. Im Falle des Modells einer  $z\alpha$ -Keramik sollen Bereiche des Aufeinandertreffens mehrerer Partikel (Körner), also besonders die Voronoi-Ecken und -Kanten, mit großer Feinheit (hoher Auflösung) vernetzt werden, während die Voronoi-Flächen und die ebenen Randflächen des RVE mit einer geringeren Anzahldichte von Elementen dargestellt werden können ohne (a) die Geometrie zu verfälschen und (b) die Genauigkeit der FE-Rechnung zu beeinträchtigen. Bei der Volumenvernetzung einer solchen adaptiven Oberflächenvernetzung kann weiterhin eine Vergrößerung der Tetraeder (Volumenelemente) ins Partikelinnere erfolgen. Auf diese Weise lässt sich der Rechenaufwand für eine FE-Rechnung erheblich reduzieren, was dazu führt, dass größere repräsentative Volumenelemente mit einer höheren Anzahl von Partikeln gerechnet werden können.

#### Grundlagen

Um die Anzahl der zur Darstellung der Strukturen benötigten Netzflächen zu reduzieren, wurde in dieser Arbeit ein Verfahren ähnlich wie in [Moo09] implementiert. Die Grundidee basiert auf der Entfernung von Netzkanten und ist in Abb. 2.12 dargestellt. Die Position des neuen Knotenpunktes  $kp'$  wird dabei mit Hilfe einer quadratischen Fehlermetrik nach [Gar97] bestimmt. Demnach ergeben sich die „Kosten“ einer Netzkantenkontraktion als die Summe der quadratischen Abstände des neuen Knotenpunktes zu den an den ursprünglichen Knotenpunkten angrenzenden Netzflächen. Die elegante Fehlermetrik erlaubt die Bestimmung der optimalen Position (Minimierung der Kosten) durch Invertierung einer  $4 \times 4$ -Matrix als lineares Problem. In Bereichen hoher Krümmung ergeben sich so höhere Kosten und die Auflösung bleibt hier erhalten. In Bereichen geringer Krümmung sind die Kosten entsprechend gering und die Auflösung kann ohne große Fehler verringert, d.h. die Netzkante kontrahiert werden.

So kann ein sogenannter *Heap* gebildet werden, indem für alle Netzkanten die optimale neue Knotenpunkt-Position sowie die zugehörigen Kosten ermittelt werden. Der Heap wird anschließend nach aufsteigenden Kosten sortiert, sodass diejenigen Netzkantenkontraktionen, die die geringste Verfälschung der Struktur zur Folge haben, zuerst bearbeitet werden. Ein Parameterwert steuert die maximal akzeptablen Kosten.

Bevor eine Netzkantenkontraktion tatsächlich ausgeführt wird, muss durch eine Reihe von Tests sichergestellt sein, dass durch die sich daraus ergebenden Änderungen die Topologie der abgebildeten Struktur nicht verfälscht wird. Dazu werden diese Änderungen zunächst lokal berechnet, ohne sie auf das Gesamtmodell anzuwenden. Erst wenn alle im Folgenden beschriebenen Tests bestanden wurden darf die Kontraktion ausgeführt, und die lokalen Änderungen übernommen werden. Die optimalen neuen Positionen und die Kosten (sowie einige Behelfsdatensätze) aller so manipulierten Elemente müssen bei akzeptierter lokaler Netzvereinfachung direkt aktualisiert werden.



**Abbildung 2.12:** Schema der Netzkettenkontraktion zur Vereinfachung der Oberflächenvernetzung. Die beiden Knotenpunkte der zu entfernenden Netzketten werden zu einem neuen Knotenpunkt zusammengefasst ( $kp_1, kp_2 \rightarrow kp'$ ) indem alle Verbindungen von  $kp_2$  an  $kp_1$  angefügt werden, und alle dadurch redundanten Netzflächen und -Kanten gelöscht werden. Üblicherweise wird das Modell so pro Netzkettenkontraktion um drei Netzketten, zwei Netzflächen und einen Knotenpunkt dezimiert.

Folgende Tests sorgen für die topologische Korrektheit der Oberflächenvernetzung:

1. Die Regionsnummern der beiden Knotenpunkte der betreffenden Netzketten müssen übereinstimmen. Andernfalls muss der eine mindestens alle Regionsnummern des anderen Knotenpunktes besitzen.
2. Besitzt eine Netzketten je einen Knotenpunkte mit genau zwei und einen mit mehr als zwei Regionsnummern, so darf sie nicht kontrahiert werden, da ansonsten komplette Regionen durch wiederholte Vereinfachung entfernt werden könnten.
3. Netzflächen dürfen sich nicht über sich selbst falten. Ein Parameterwert  $\geq 0$  bildet hier die untere Grenze für akzeptable Werte des Skalarprodukts der Oberflächennormalen der betreffenden Netzfläche vor und nach der Kontraktion.
4. Nach einer Kontraktion muss jede Netzketten genau zwei Netzflächen jeder angrenzenden Regionsnummer besitzen.
5. Die Euler-Pointcaré Charakteristik  $X = [Knotenpunkte] - [Netzketten] + [Netzflächen]$  ( $[ ] = \text{Anzahl}$ ) muss erhalten bleiben. Zudem müssen alle Knotenpunkte mindestens drei Netzketten, und alle Netzketten genau zwei Knotenpunkte besitzen.
6. Jeder Knotenpunkt „besetzt“ ein eigenes Raumgebiet. So wird erreicht, dass alle Elemente eine Ausdehnung  $\geq 0$  besitzen (*Raumgebietstest*).
7. Netzflächen dürfen sich nicht schneiden (*Überschneidungstest*).

Zusätzlich wird die Qualität der entstehenden Dreiecke durch das in [Shew02] vorgestellte (skaleninvariante) Qualitätsmaß

$$fQ := \frac{fA}{l_{min} \cdot l_{med} \cdot (l_{min} + 4 \cdot r_{in})^{2/3}} \quad (2.11)$$

auf ein vom Nutzer zu setzendes Mindestmaß begrenzt.  $r_{in}$  ist der Radius des Inkreises. Kontraktionen die einen geringeren Wert von  $fQ$  für mindestens eine Netzfläche zur Folge haben werden abgelehnt.

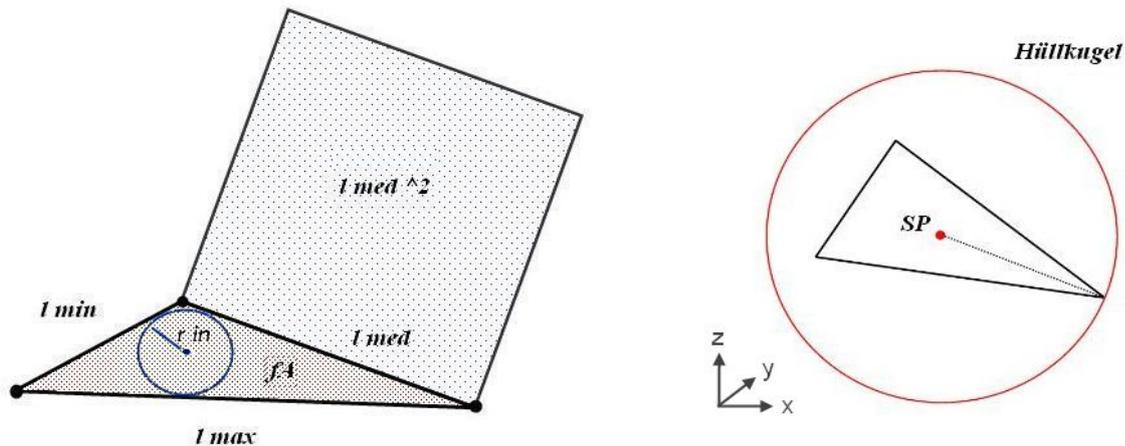
Durch Veränderung ihrer lokalen Umgebungen kommt es vor, dass zuvor bereits abgelehnte Netzkanten bei wiederholtem Versuch zur Kontraktion zugelassen werden. Deshalb muss für einen maximalen Erfolg des Vereinfachungsalgorithmus der *Heap* mehrfach durchlaufen, d.h. verbleibende Netzkanten wiederholt zur Kontraktion vorgesehen werden.

#### Modifikationen

Um die Qualität und die Auflösung der entstehenden Oberflächenvernetzung im Hinblick auf die spätere Volumenvernetzung sowie die FE-Rechnung besser zu kontrollieren, wurde in dieser Arbeit eine Reihe weiterer Tests eingeführt:

- i) Die Begrenzung der Netzflächen-Fläche durch die vom Nutzer zu setzenden Parameter  $fA_{min}$  und  $fA_{max}$  verhindert die Bildung zu kleiner/großer Dreiecke.
- ii) Eine untere Grenze für  $l_{min}/l_{med}$  verhindert die Bildung langer, schmaler Dreiecke (vgl. auch Abb. 2.13 links).
- iii) Eine obere Grenze für  $l_{med}^2/fA$  verhindert die Bildung flacher Dreiecke.
- iv) Die maximal zulässige Anzahl von Netzkanten pro Knotenpunkt sorgt für ein optisch „schöneres“ Netz. Eine Regel für die Erstellung FE-geeigneter Vernetzungen besagt, dass die Überprüfung mit dem Auge einen guten Kontrollmechanismus darstellt [MüGr01].
- v) Neue Netzkanten dürfen maximal um einen gewissen Faktor länger sein als die kürzeste an einem der beiden Knotenpunkte angrenzende Netzkante.
- vi) Die maximal zulässigen Längen der Netzkanten mit drei bzw. vier angrenzenden Regionen steuern die Netzfeinheit an den Voronoi-Ecken und entlang der Voronoi-Kanten.

Um die (idealerweise ebenen) Voronoi-Flächen während der Netzvereinfachung zusätzlich zu glätten, erfolgt die Bestimmung der neuen Knotenpunkt-Positionen alternativ zum oben beschriebenen Verfahren als Schwerpunkt aller Nachbarknotenpunkte. Diese Option kann dabei selektiv an Voronoi-Flächen und/oder -Kanten angewandt werden. Für die im Allgemeinen nicht ebenen Poren ( $NUM = 0$ )-Oberflächen wird zum Erhalt der Geometrie weiterhin der Punkt minimaler Kosten verwendet.



**Abbildung 2.13:** Veranschaulichung der für die zusätzlich eingeführten Tests verwendeten Konstruktionen am Dreieck. Hier in der von der Netzfläche aufgespannten Ebene (im  $\mathbb{R}^3$ ) gezeigt. Es wird eine dreidimensionale Vektorgeometrie verwendet. Links: Inkreis und betrachtete Flächen. Rechts: Die *Hüllkugel* hat den Schwerpunkt der drei Knotenpunkte der Netzfläche als Mittelpunkt und umfasst alle Punkte des Dreiecks. Sie wird für alle Netzflächen ermittelt und im Arbeitsspeicher des Vernetzungsprogramms verwaltet.

#### Hilfskonstrukt für geometrische Tests

Die meisten der bislang vorgestellten Tests nutzen direkte Nachbarschaftsbeziehungen im Oberflächennetz, um so kurze und wenige Programmschleifen wie möglich zu durchlaufen. Beim *Überschneidungs-* sowie beim *Raumgebietstest* ist dies jedoch nicht mehr ausreichend, da andere, topologisch nicht direkt benachbarte Elemente im selben Raumgebiet vorkommen können. Da das wiederholte Durchsuchen aller Elemente jedoch schnell zu sehr langen Rechenzeiten führt, wird zur Vorauswahl aller jeweils in Betracht kommenden Elemente ein *Grid*, ähnlich dem Voxelmodell, über die Struktur „gelegt“. Die Einträge sind wiederum Listen, die die Indizes der im Raumgebiet jedes *Grid-Voxels* liegenden Knotenpunkte beinhalten. Zudem werden jeweils die Indizes derjenigen Netzflächen gespeichert, deren Schwerpunkt (= *Hüllkugelmittelpunkt*, vgl. Abb. 2.13 rechts) innerhalb der einzelnen *Grid-Voxel* liegt. Die Auflösung dieses *Grids* wird automatisch über die initiale Anzahl der Netzflächen gesteuert, um eine möglichst effiziente geometrische Vorauswahl für die im Folgenden beschriebenen Tests zu gestatten.

Zur Beschleunigung des *Überschneidungstests* kann unter Zuhilfenahme dieser Hilfsdatenstruktur eine direkte Vorauswahl der tatsächlich auf Überschneidung mit einer Netzfläche zu prüfenden anderen Netzflächen getroffen werden. Dabei wird ausgenutzt, dass die *Hüllkugeln* sich schneidender Dreiecke eine nichtleere Schnittmenge besitzen müssen. Der maximal vorhandene *Hüllkugelradius* (global) bestimmt zusammen mit dem der betrachteten Netzfläche den näher zu prüfenden Abschnitt des *Grids* ( $x_{i_{von..bis}}$ ,  $y_{i_{von..bis}}$ ,  $z_{i_{von..bis}}$ ), und muss, ebenso wie die *Hüllkugeln* sich ändernder Netzflächen etc., ständig aktualisiert werden. Der eigentliche Test auf Überschneidung zweier Dreiecke in 3D wurde nach dem in [Mö97] vorgestellten, schnellen

Verfahren implementiert. Die numerischen Toleranzen der Computergeometrie (Rechnung mit doppelter Fließkommagenauigkeit) wurden dabei für die Behandlung mikrometerskaliger Strukturen geeignet eingestellt.

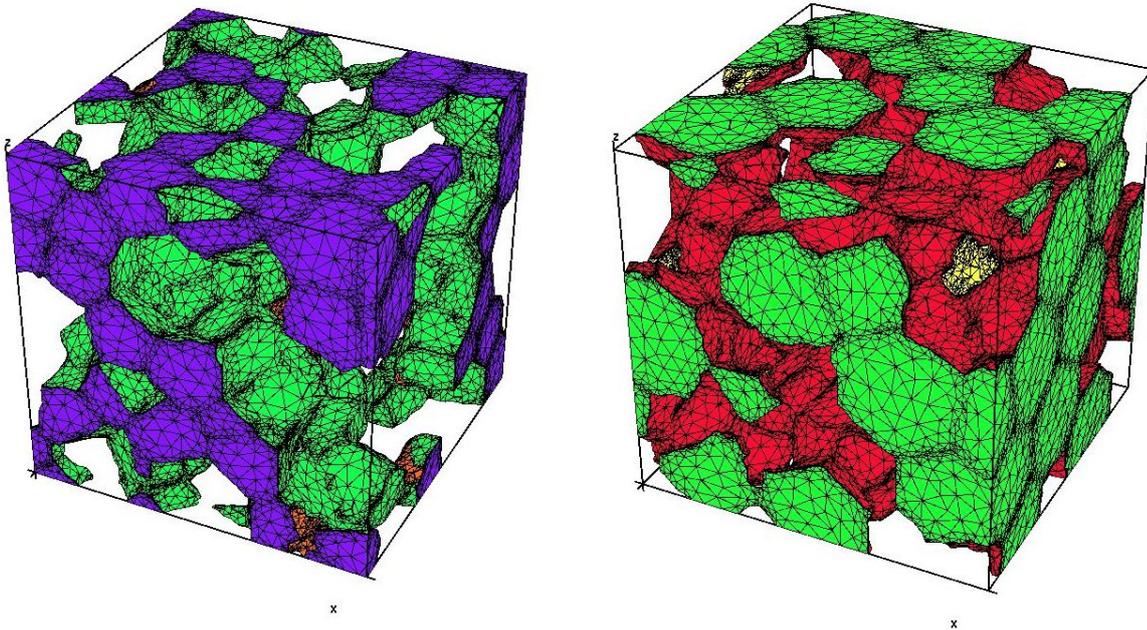
Beim ***Raumgebietstest*** wird der Abstand des neuen Knotenpunktes zu anderen Knotenpunkten, Netzkanten und -flächen sowie der Abstand sich ändernder Netzkanten und -flächen zu anderen Knotenpunkten der Oberflächenvernetzung geprüft. Unterschreitet dieser Wert ein dynamisches Mindestmaß, so führt dies zur Ablehnung der aktuellen Netzkantenkontraktion. Der erforderliche Mindestabstand wird dabei als ein vom Nutzer zu setzender Prozentteil

- der maximalen Kantenlänge der angrenzenden Netzkanten (Knotenpunkt - Knotenpunkt),
- der Kantenlänge (Knotenpunkt - Netzkante),
- des *Hüllkugelradius* (Knotenpunkt - Netzfläche)

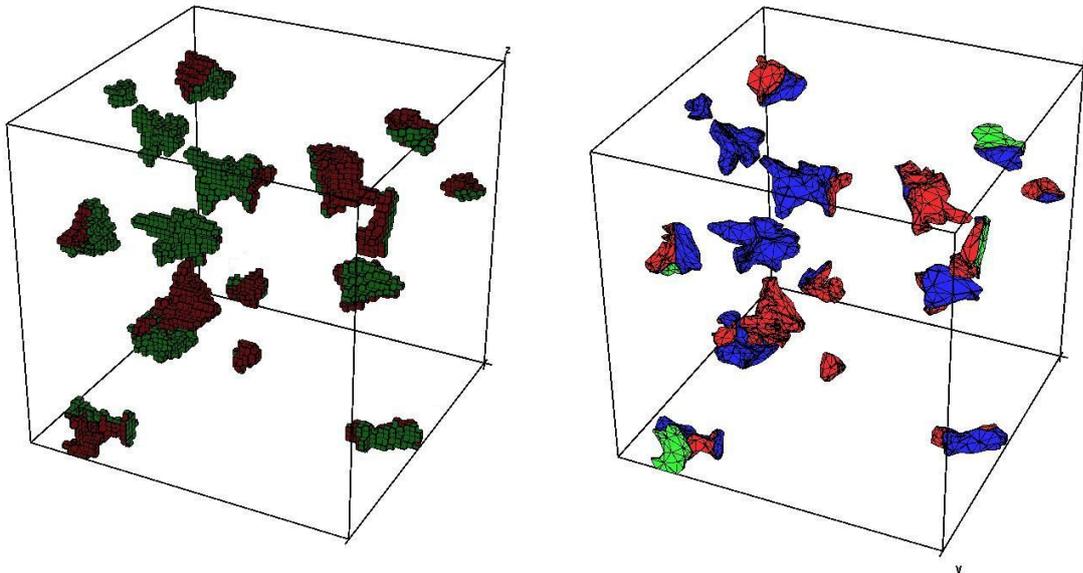
bestimmt. Die Vorauswahl der jeweils in Betracht zu ziehenden Elemente erfolgt ähnlich wie beim *Überschneidungstest*.

Durch die Entwicklung und Anwendung der *Grid*-Hilfsstruktur konnten die erforderlichen geometrischen Tests erheblich beschleunigt werden. So dauerte der Test auf Überschneidungen für das komplette Modell (vgl. nach Glättung) bei ca. 2.000.000 Netzflächen 6,5 Minuten, mit dem Programm *Tetgen* [Si09] dagegen 44 Minuten.

In Abb. 2.14 ist die fertige adaptive Oberflächenvernetzung des Modells einer za50-Keramik zu sehen. Das beschriebene Verfahren liefert optisch gute Vernetzungen, die den genannten Kriterien genügen. Da die Vernetzung der Porenphase aufgrund der, relativ zu den keramischen Körnern (Voronoi), geringen Partikelgrößen und den unregelmäßigen Formen am kritischsten zu bewerten ist, stellt Abb. 2.15 deren Voxeldarstellung der adaptierten Oberflächenvernetzung gegenüber.



**Abbildung 2.14:** Vereinfachtes Oberflächennetz des (Voxel-) Modells einer za50-Keramik. Um den Vernetzungserfolg auch im Inneren der Struktur erkennen zu können, sind die Phasen einzeln dargestellt. Links: Zirkonoxid-Phase. Rechts: Aluminiumoxid-Phase.



**Abbildung 2.15:** Entwicklung der Porenphase vom Voxelmodell (links) zur adaptierten Oberflächenvernetzung (rechts).

### 2.3.7 Quantitative Analyse

Zur quantitativen Analyse und Überprüfung der entstehenden Oberflächenvernetzungen bietet das eigene Vernetzungsprogramm *VoxSM* folgende Funktionen:

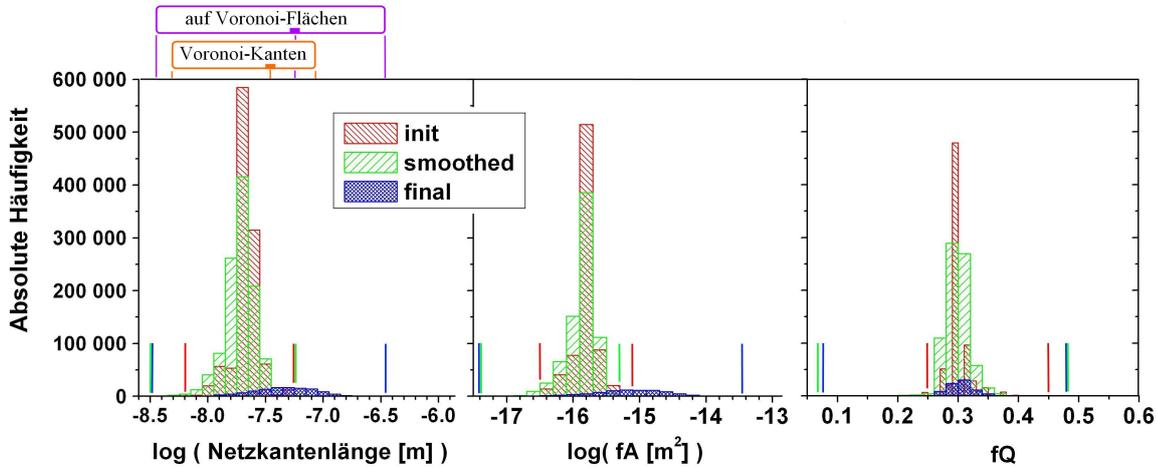
- Oberflächeninhalt der einzelnen Partikel (als Summe der zugehörigen Netzflächen-Flächen).
- Volumeninhalt der Partikel. (Mit *Tetgen* [Si09] wird eine tetrahedrale Volumenvernetzung erstellt. Diese kann eingelesen, und die Partikelvolumina als Summen der zugehörigen Tetraedervolumina berechnet werden.)
- Statistik der Netzflächen. Fläche  $f_A$  und Qualitätsmaß  $f_Q$  (vgl. Gl. 2.11) werden je als Minimal-, Maximal- und als Mittelwert angegeben; bei Bedarf werden alle Werte zur weiteren Aufarbeitung in eine Textdatei geschrieben (vgl. Abb. 2.16).
- Statistik der Netzkantenlängen. Ebenso als Minimal-, Maximal- und Mittelwert und detaillierte Textdatei. Zusätzlich wird die Zahl der jeweils angrenzenden Regionen erfasst (zwei: Voronoi-Fläche, oder drei: Voronoi-Kante), und es werden zwei getrennte Statistiken ausgegeben (vgl. Abb. 2.16). Diese Angaben dienen für einige Tests als Richtwerte zur Findung geeigneter Parameterwerte.

Mit diesen Analyse-Funktionen kann die Qualität der Netzelemente ebenso überwacht werden (vgl. Abb. 2.16) wie die Beibehaltung von Form und Größe der Partikel im keramischen Gefügemodell (vgl. Abb. 2.17). Der letztendliche Erfolg der durchgeführten Strukturvernetzung zeigt sich dann bei der Volumenvernetzung im FE-Modell, welche speziellen Qualitätsansprüchen genügen muss, um eine akkurate Berechnung zu erlauben. Dies wird in Abschnitt 3.3 behandelt.

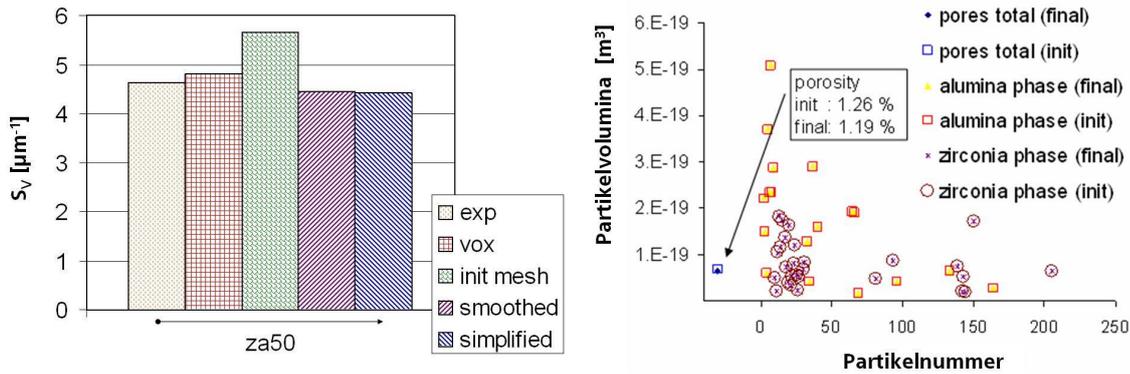
### 2.3.8 Softwarestatistik

Zur Erzeugung der adaptiven Oberflächenvernetzungen aus Voxel-Strukturmodellen, wie in diesem Kapitel beschrieben, wurde das Programm *VoxSM* mit MS VC++2008 auf Basis des MS .NET-Framework (v3.5) entwickelt. Der Quelltext umfasst ca. 12.400 Zeilen kommentierten Programmcodes. Davon entfallen 3.900 auf die Programmoberfläche (GUI: *Graphical User Interface*, vgl. Abb. 2.18), die eine komfortable Bedienung des Programms erlaubt (unter anderem Eingabe der Testparameter, automatische Protokollierung, *Thread*-Kontrolle, Fortschrittsanzeigen, etc.). Die Implementierung der benötigten Funktionalitäten erfolgte objektorientiert in *Klassen*, mit deren Hilfe die internen Datenstrukturen manipuliert werden.

Zur Darstellung der dreidimensionalen Strukturmodelle wurde das frei erhältliche Programm *Tetview* [Si04] eingebunden. Mit dem ebenfalls frei erhältlichen Programm *Tetgen* [Si09] kann eine tetrahedrale Volumenvernetzung der Strukturen erstellt und analysiert werden.



**Abbildung 2.16:** Statistik der Netzflächen und -kanten während der Verarbeitung der Oberflächenvernetzung. Das Ausgangsnetz hat einen diskreten Charakter, da die Dreiecke vom modifizierten MT-Algorithmus per Fallunterscheidung erzeugt wurden. Nach dem Glätten findet sich eine gleichmäßige Verteilung innerhalb der angedeuteten Intervallgrenzen. Die Unterschiede der Netzkettenlängen entlang der Voronoi-Kanten und der Voronoi-Flächen sind als Intervalle mit Mittelwert gezeigt (links oben). In der Darstellung der absoluten Häufigkeiten ist zudem die drastische Abnahme der Netzflächen-Anzahl durch den Vereinfachungsalgorithmus gut zu erkennen.



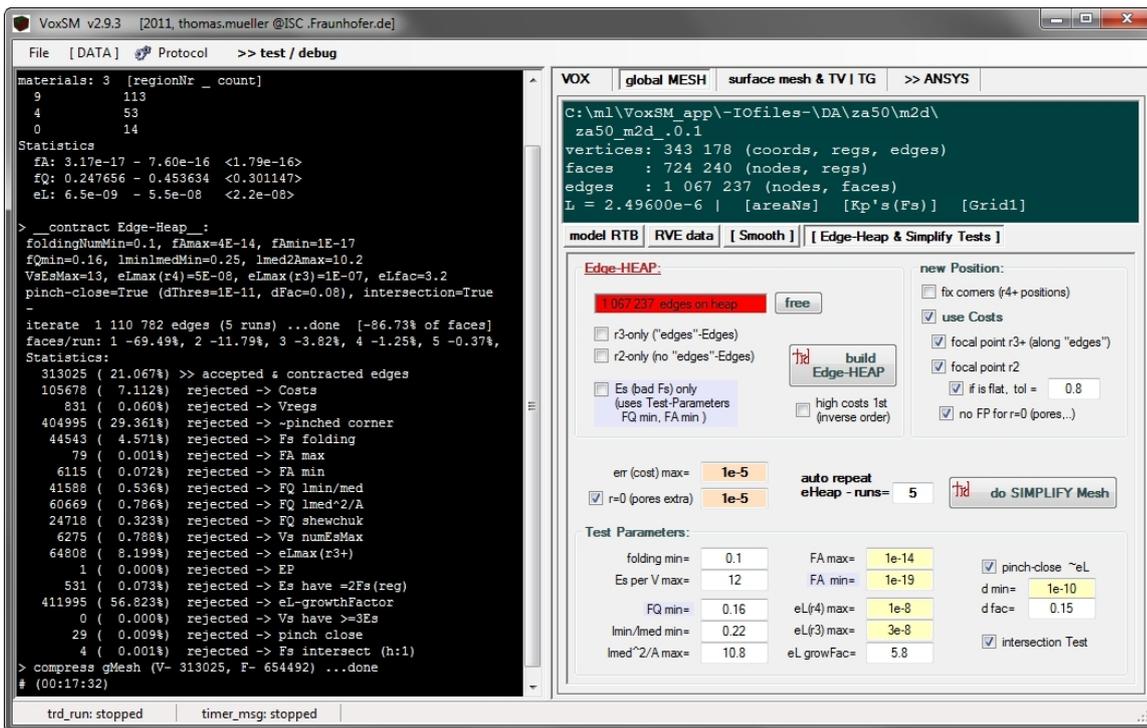
**Abbildung 2.17:** Links: Entwicklung der (angepassten) Kennwerte anhand des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses. Der Anstieg für das Ausgangsnetz ist wegen der zunächst stufigen Grenzflächen plausibel. Es wird weiterhin deutlich, dass die Sehnenlängenanalyse am Voxelmodell diesen Umstand gut ausgleicht. Rechts: Die einzelnen Partikelvolumina bleiben während der Adaption der Oberflächenvernetzung (ebenso wie die hier nicht gezeigten Partikeloberflächen) erhalten.

Folgendes Ablaufdiagramm skizziert den typischen Verlauf einer Strukturvernetzung:

- Start Protokollierung.
- Einlesen der Voxelstrukturen und Aufhebung der periodischen Fortsetzung.
- Erzeugung des Ausgangsnetzes.
- Glättung mit Angabe der Parameterwerte; anschließender Test auf Überschneidungen.
- Vereinfachung:
  - Protokollierung aller Einstellungen.
  - Berechnung des Netzkanten-*Heaps*.
  - Netzkantenkontraktion:
    - \* Berechnung der temporären lokalen Änderungen.
    - \* Durchführung der Tests.
    - \* Bei Bestehen aller Tests Übernahme der lokalen Änderungen und Aktualisierung der sich dadurch ändernden Daten.
  - Kompression des Speicherbedarfs der neuen Datenstrukturen.
  - Protokollierung der Teststatistik sowie der von einzelnen Programmschleifen-Abschnitten benötigten Rechenzeiten.
- Überprüfung und Analyse der Oberflächenvernetzung.
- Erzeugung von Quellcode für das FE-Programm (siehe Abschnitt 3.3).
- Protokoll Ende.

Um den Algorithmus zur Netzvereinfachung, welcher die meiste Rechenzeit beansprucht (s.u.), zu beschleunigen, wurde unter anderem die Reihenfolge der Tests angepasst. Es werden die Tests, die zum einen „schnell“ sind und zum anderen häufig zur Ablehnung der Netzkantenkontraktionen führen, zuerst ausgeführt. Zudem können einige Tests schon nach zum Teil berechneten temporären lokalen Änderungen ausgeführt werden. Durch Optimierung der Testreihenfolge konnte in Teststrukturen ein Geschwindigkeitszuwachs von bis zu 100% (halbe Verarbeitungszeit) erzielt werden.

Das Ausgangsnetz der Beispielstruktur einer za50-Keramik (N=64, 196 Regionen) besitzt 356.289 Knotenpunkte, 754.674 Netzflächen und 1.110.782 Netzkanten. Das Vernetzungsprogramm belegt für dessen Bearbeitung ca. 500 MByte des Arbeitsspeichers. Die Rechenzeiten auf einem 1,66 GHz Intel Centrino Windows-XP PC mit 2,5 GB RAM betragen:



**Abbildung 2.18:** Screenshot der *VoxSM*-Programmoberfläche. Links ist das Protokollfenster zu sehen, in dem via einer *Messenger*-Klasseninstanz sämtliche Vorgänge *online* dokumentiert werden. Dieser Text wird zusammen mit den Strukturen abgespeichert. Rechts ist der Reiter zur Bearbeitung des Oberflächennetzes mit der allg. Statusanzeige (türkis) und den Bedienelementen des Vereinfachungsalgorithmus (grau) ausgewählt.

- Erstellung des Ausgangsnetzes: 0:08 min
- Glättung: 1:50 min
- Globaler Test auf Überschneidungen: 2:55 min
- Netzvereinfachung: 33:12 min

Nach der Vereinfachung blieben noch 34.787 Knotenpunkte, 81.148 Netzflächen und 115.754 Netzkanten übrig. Das entspricht einer Reduzierung der zur Darstellung der Struktur benötigten Netzflächen um 89,2%. Die Verarbeitungsgeschwindigkeit des Vereinfachungsalgorithmus betrug somit im Mittel ca. 338 Netzflächen/Sekunde. Dabei beanspruchen die aufwendigen geometrischen Tests trotz Anwendung der Hilfsstruktur ca. 85% der Gesamtverarbeitungszeit. Sie können deshalb optional abgeschaltet werden, was aber wiederum eine aufwendige Nachkontrolle der entstehenden Vernetzungen erfordert. Durch Lockerung der Einstellungen ist eine weitere Vereinfachung der adaptiven Vernetzungen möglich.

# Kapitel 3

## FE Simulationskette

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Generierung der Mikrostrukturmodelle auf Voxelbasis, deren mögliche Anpassung an reale keramische Gefüge mittels Sehnenlängenanalyse sowie die Überführung dieser dreidimensionalen Modelle in eine adaptive Oberflächenvernetzung behandelt. Die für die FE-Eigenschaftssimulationen benötigten weiteren Schritte (Volumenvernetzung und Abbildung der Korngrenzen; Materialdaten, Randbedingungen und Auswertung der FE-Rechnungen) werden im Folgenden vorgestellt.

### 3.1 Elektrisches FE-Modell

Für die grundlegenden Ideen und Prinzipien der Finiten-Element-Methode sei hier z.B. auf [MaGu06] oder [MüGr01] verwiesen. Auch der Wikipedia-Artikel [wFEM11] liefert eine gute erste Übersicht.

#### 3.1.1 Elementtyp

Die FE-Rechnungen wurden mit dem Programm *ANSYS*<sup>®</sup> (ANSYS Inc., Version 9.0) durchgeführt. Der verwendete Elementtyp war „solid231“. Mit diesem lassen sich verlustbehaftete Dielektrika mit den (rein reellen) Materialeigenschaften

- \*  $\rho = 1/\sigma_0$

- \*  $\epsilon_r$

- \*  $\tan(\delta)$

in einer quasistatischen harmonischen elektrischen Analyse beschreiben. Dabei muss die Wellenlänge der elektromagnetischen Wellen im Vergleich zu den betrachteten Strukturen sehr groß

sein, so dass sich innerhalb der Strukturen ein räumlich nahezu konstantes Feld mit oszillierender Amplitude einstellt. Der Freiheitsgrad (vgl. Randbedingungen) ist die elektrische Spannung. Der Formulierung des elektrischen Skalarpotentials folgend errechnet sich der resultierende (komplexe) Stromfluss nach:

$$\vec{j} = \hat{\sigma} \cdot \vec{E} = \hat{\sigma}_0 \cdot \vec{E} + \frac{d}{dt} \vec{D} = (\hat{\sigma}_0 + i\omega\epsilon_0 \cdot \hat{\epsilon}) \cdot \vec{E} \quad (3.1)$$

mit

$$\hat{\sigma}_0 = \begin{pmatrix} 1/\rho(x) & & \\ & 1/\rho(y) & \\ & & 1/\rho(z) \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{3 \times 3} \quad (3.2)$$

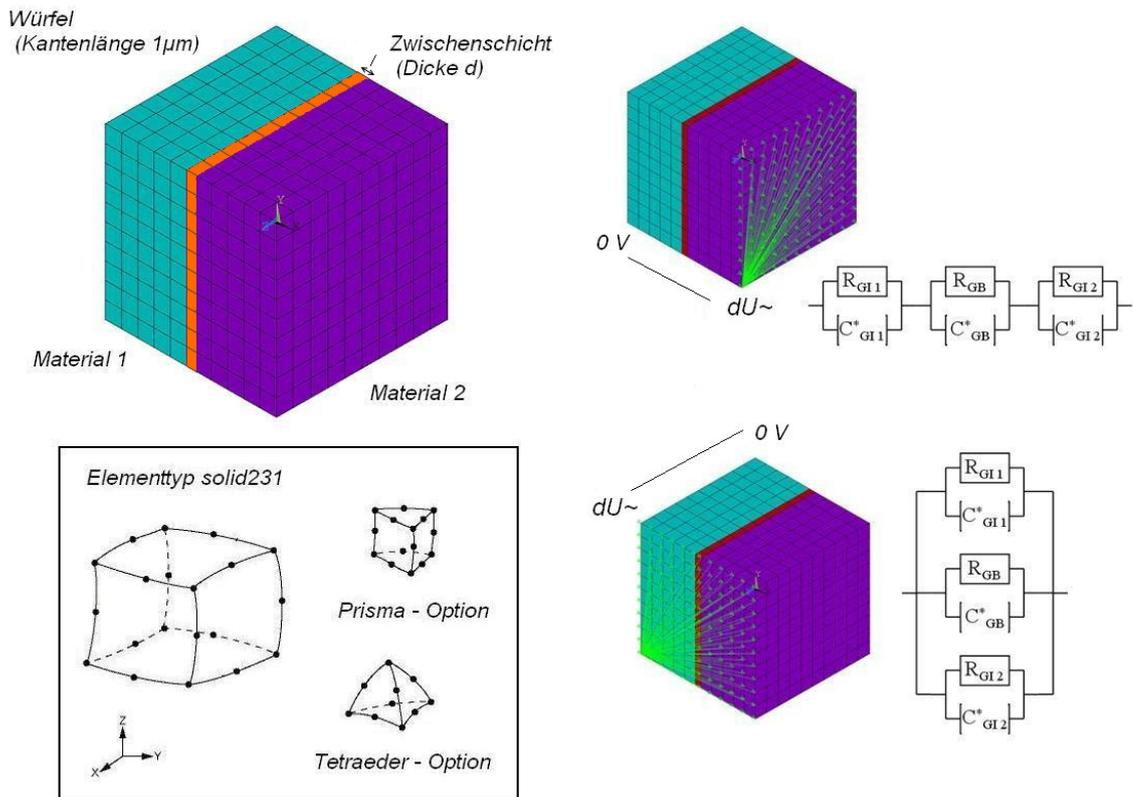
und

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_r(x) & & \\ & \epsilon_r(y) & \\ & & \epsilon_r(z) \end{pmatrix} \cdot (1 - i \tan(\delta)) \in \mathbb{C}^{3 \times 3} \quad (3.3)$$

(vgl. auch Gl. 1.7).

### 3.1.2 Testmodell und Randbedingungen

Zur Überprüfung des Verhaltens des Elementtyps wurde ein sehr einfaches Testmodell aufgestellt (vgl. Abb. 3.1). Es besteht aus einem Würfel der Kantenlänge  $L = 1\mu m$  (vgl. Maßstab der keramischen Mikrostrukturen), der durch eine Zwischenschicht der Dicke  $d$  mittig in drei (zwei für  $d = 0$ ) Teilvolumina unterteilt ist. Diesen lassen sich separat die jeweiligen Materialeigenschaften zuweisen. Als Randbedingungen zur Lösung des Differentialgleichungssystems (FEM) werden die Freiheitsgrade der Element-Knotenpunkte an zwei gegenüberliegenden Seiten des Würfels je gekoppelt und eine Potentialdifferenz  $dU$  angelegt. Dabei sind hier zwei Fälle zu unterscheiden: Die Zwischenschicht steht (i) senkrecht oder (ii) parallel zu den Feldlinien. Dementsprechend lassen sich für diese beiden Fälle, unter Berücksichtigung der Geometrie ( $L$ ,  $d$ ) und der jeweiligen Materialeigenschaften, elektrische Ersatzschaltbilder aufstellen (vgl. Abb. 3.1 rechts), die es erlauben, das Antwortverhalten des Testmodells auf harmonische Anregung analytisch zu beschreiben und so die Ergebnisse der FE-Rechnungen zu überprüfen.



**Abbildung 3.1:** Einfaches Testmodell (links oben) sowie Geometrie und Element-Knotenpunkte des verwendeten Elementtyps (links unten). Rechts sind die Randbedingungen angedeutet und die sich daraus jeweils ergebenden analytischen Beschreibungen in Form von Ersatzschaltbildern gezeigt.

Die charakteristischen Werte der idealisierten elektrischen Bauteile ergeben sich nach Gl. 1.6 und, analog zu Gl. 1.18 unter Berücksichtigung der dielektrischen Verluste, nach

$$C^* = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot (1 - i \tan(\delta)) \cdot \frac{\text{Fläche}}{\text{Abstand}} \in \mathbb{C}, \quad (3.4)$$

und somit die Impedanz des verlustbehafteten Kondensators zu

$$Z_{C^*} = \frac{1}{i\omega \cdot C^*}. \quad (3.5)$$

#### 3.1.3 Quantitative Auswertung der Lösungen

Die Auswertung der vom FE-Programm berechneten Lösung (je Frequenz) kann auf zwei Arten erfolgen:

1.) Eine einfache Möglichkeit besteht in der Summation des Stromflusses  $I_{\sim}$  ( $\in \mathbb{C}$ ) durch all diejenigen Element-Knotenpunkte, die zuvor zum Anlegen der Randbedingungen in ihrem Freiheitsgrad (Spannung) gekoppelt wurden und so eine Art Elektrode darstellen. Die (spezifische) Impedanz des Modells ergibt sich dann direkt zu:

$$z_s(f) = \frac{dU(f)}{I_{\sim}} \cdot \frac{L^2}{L} . \quad (3.6)$$

Diese Art der Ermittlung des Gesamtstromflusses bei vorgegebener Spannung hat den Vorteil, dass die Werte direkt und schnell ausgelesen werden können. Nachteilig ist dagegen die fehlende Erfassung von Feld- und Stromkomponenten die sich senkrecht zur Richtung der angelegten Potentialdifferenz ausbilden können. Zudem wäre es denkbar, dass das so bestimmte Systemverhalten durch etwaige Oberflächen-/Randeffekte dominiert wird, und dies zu Abweichungen von den Werten im Inneren der Strukturen führt.

2.) Eine aufwendigere Methode zur Charakterisierung des sich ergebenden Impedanzverhaltens besteht in der Volumenmittelung aller Elementdaten:

$$\langle X \rangle_V = \frac{\sum_e V_e \cdot X_e}{\sum_e V_e} . \quad (3.7)$$

Dabei steht  $X$  für die Komponenten der Stromdichten sowie der elektrischen Feldstärken, jeweils in x-, y- und z-Richtung. Die Auswertung erfolgt nacheinander und getrennt für Real- und Imaginärteil. Somit ergeben sich hier  $2 \times 3 \times 2 = 12$  Schleifen über alle Elemente des Strukturmodells, was einen deutlich erhöhten Rechenaufwand gegenüber der unter 1.) vorgestellten Methode darstellt.

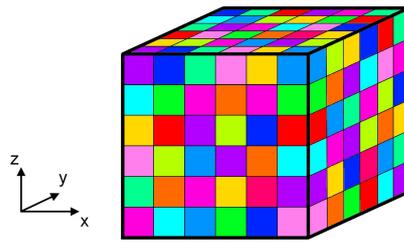
Um den komplexen Leitfähigkeitstensor  $\hat{\sigma} \in \mathbb{C}^{3 \times 3}$  vollständig zu bestimmen, werden zudem für jede betrachtete Frequenz die jeweiligen Lösungen unter Anlegen der Randbedingungen in x-, y- und z-Richtung benötigt. 3.1 wird damit zu

$$\hat{j} = \hat{\sigma} \cdot \hat{E} \quad , \text{ mit } \hat{j}, \hat{\sigma}, \hat{E} \in \mathbb{C}^{3 \times 3} . \quad (3.8)$$

Zur Lösung dieses (aufgrund der physikalisch bedingten Symmetrie des Eigenschaftstensors überbestimmten) Gleichungssystems sowie der anschließenden Diagonalisierung (Eigenwerte und Hauptachsentransformation<sup>1</sup>) des erhaltenen Leitfähigkeitstensors  $\hat{\sigma}$  im Komplexen wurde das Softwarepaket SCILAB<sup>2</sup> verwendet. Ein eigens entwickeltes Skript liest die von ANSYS berechneten und ausgewerteten Daten für jede Frequenz und Richtung der Randbedingungen ein und erzeugt eine Ausgabedatei. Diese beinhaltet neben detaillierten Informationen zu jeder Lösung (Frequenz) zudem eine Reinterpretation der Ergebnisse als resistive sowie als kapazitive Komponente in ANSYS-Syntax und kann somit direkt als Quellcode für die im Folgenden behandelte *Polykristallrechnung* verwendet werden.

<sup>1</sup>Die numerisch stabilere Singulärwertzerlegung liefert rein reelle Diagonalelemente. Eine Trennung von Real- und Imaginärteil ist aufgrund von Multiplikationsoperationen unzulässig.

<sup>2</sup>Scilab Version 5.0.1, freier „MATLAB-Clone“



**Abbildung 3.2:** Schema des Polykristall-FE-Modells. Die Farben deuten die unterschiedlichen, zufälligen Orientierungen der lokalen Koordinatensysteme an.

Bleibt zu erwähnen, dass die Rechnungen am Testmodell stets das erwartete Verhalten (auf dessen Darstellungen hier verzichtet wird) zeigten. Es wurden die Fälle

- einphasiges (homogenes) Material
- zweiphasiges Modell (keine Mittelschicht; seriell & parallel)
- dreiphasiges Modell (seriell & parallel)

betrachtet. Dabei wurde besonders das Verhalten unter extremen bzw. extrem unterschiedlichen Einzelphaseneigenschaften (bis ca. zehn Größenordnungen) untersucht. Die Dicke der Mittelschicht konnte (bei nur einer Lage an Elementen!) bis mindestens 0,01 ‰ der Kantenlänge  $L$  herabgesetzt werden.

Die Ersatzschaltbilder wurden mit einem weiteren Scilab-Skript berechnet und werden zur weiteren Auswertung, ebenso wie die Simulationsergebnisse, in einem *isT*-kompatiblen Format ausgegeben (vgl. Abschnitt 1.3.2).

#### 3.1.4 Polykristallrechnung

Da die Größe des RVE's (Partikelzahl) stark durch den Rechenaufwand beschränkt ist zeigt dieses unter Umständen (abweichend vom abzubildenden Gefüge) kein isotropes Verhalten. Dies äußert sich dann in entsprechend unterschiedlichen Eigenwerten des Eigenschaftstensors. Zur „korrekten“ Mittelung dieser Werte wird ein weiteres, einfaches FE-Modell benutzt (vgl. Abb. 3.2). Der Einheitswürfel wird dazu in typischerweise ca. 500 bis 4000 Teilwürfel zerlegt, denen die im vorherigen Schritt ermittelten (anisotropen) Materialeigenschaften zugewiesen werden. Die Mittelung wird durch eine gleichverteilt zufällige Drehung der lokalen Koordinatensysteme erreicht. Das Polykristallmodell muss anschließend, wie oben beschrieben, (in einer Raumrichtung) gerechnet und ausgewertet werden, um schließlich die isotropen makroskopischen Materialeigenschaften der zugrunde liegenden Gefügemodelle zu erhalten.

### 3.2 Wärmeleitfähigkeit und elastische Konstanten

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der elektrischen Charakterisierung von za-Keramiken im Wechselspiel zwischen Simulation und Experiment. Da daneben aber die Wärmeleitfähigkeit (WLF  $\lambda$ ) sowie die elastischen Konstanten (ELCs; hier: Elastizitäts-Modul  $E$  [GPa] und Poissonzahl  $\nu$ ) wesentliche Anwendungsmerkmale keramischer Materialien darstellen, wurden die erzeugten za-Gefügemodelle zudem für die FE-Simulation dieser Eigenschaften benutzt. Das Vorgehen hierbei ist ähnlich wie für den elektrischen Fall (keine Dispersion, rein reell) und in [Rae05] ausführlich beschrieben. Für die benötigten Materialdaten der einzelnen Phasen wurden in Anlehnung an [Iug07], [Iug06] und [Rae00] die in Tab. 3.1 aufgelisteten Werte verwendet. Der Wärmeübergangskoeffizient ( $WüK$ ) beschreibt dabei die lokale Verminderung der freien Phononenweglänge, und damit der Wärmeleitfähigkeit, durch zusätzliche Phononenstreuung an den Korngrenzen.

	Aluminiumoxid	Zirkonoxid	Poren
$WLF_{GI}$ [W/mK]	34 <sup>1</sup>	3.3 <sup>2</sup>	0.026 <sup>3</sup>
$WüK_{GB}$ [W/m <sup>2</sup> K]	1.1e8 <sup>4</sup>	2.2e8 <sup>5</sup>	-
$E$ – Modul [GPa]	406 <sup>6</sup>	220 <sup>7</sup>	0
$Poisson$ – Zahl	0.23 <sup>8</sup>	0.30 <sup>7</sup>	0

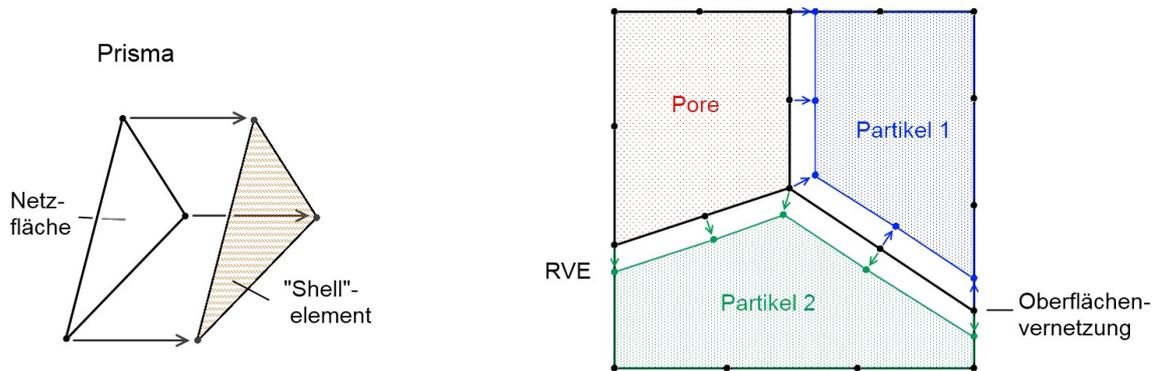
**Tabelle 3.1:** Für die Simulationen verwendete Materialdaten bei Raumtemperatur. <sup>1</sup>: Einkristall- bzw. *bulk*-Werte\* nach [Cur05], [Git70], [Mun97], [CaLe98], [Ber52], [Smi03], [Smi04], [Gon00], [Bar03]. <sup>2</sup>: Einkristall(tetragonal)- bzw. 3YSZ-*bulk*-Werte nach [Has87], [Sch01], [Nic02], [Bis00], [Gre89]. <sup>3</sup>: [Smi03]. <sup>4</sup>: ungefähre Wert nach [Smi03], [Smi04]. <sup>5</sup>: ungefähre Wert nach [Yan02]. <sup>6</sup>: [Mun97], [As01], [Knu62]. <sup>7</sup>: [Gre89]. <sup>8</sup>: [Mun97], [As01]. (\*: *bulk*-Werte für dicht gesinterte Keramiken mit Korngrößen überhalb des Bereichs, in dem der Korngrenzwiderstand einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat.)

### 3.3 Volumenvernetzung der keramischen Gefüge-Modelle

Die adaptive Oberflächenvernetzung der Modellstrukturen (vgl. Abschnitt 2.3) dient als Ausgangspunkt zur Erzeugung des finalen FE-Modells. Letzteres wird durch direkte Erzeugung der Elemente generiert, so dass kein zugrunde liegendes geometrisches Modell benötigt wird (vgl. z.B. CAD-Modelle). Das Vernetzungsprogramm *VoxSM* gibt den vom FE-Programm lesbaren Quelltext kommentiert und, für mehr Übersicht, in mehrere Dateien gegliedert aus.

Pro Partikel (Regionsnummer) werden alle zugehörigen Netzflächen in Dreieckselemente vom Typ „Shell157“ umgewandelt. Im einfachsten Fall können die Knotenpunkte hierbei direkt übernommen werden. Nachdem so alle Regionen durch eine (eigene) geschlossene *Hülle* aus Shell-Elementen repräsentiert sind, erfolgt die tetrahedrale Volumenvernetzung unter Zuweisung der entsprechenden Materialnummern (vgl. Gl. 2.2) im FE-Programm. Die Shell-Elemente können anschließend zur Reduzierung der Modellgröße wieder gelöscht werden.

Die Korngrenzen erfordern aufgrund von im Allgemeinen vom Korninneren abweichenden Ei-



**Abbildung 3.3:** Schema der Korngrenzphasen-Erzeugung. Pro Partikel (außer Poren) werden alle Netzflächen (Dreiecke) durch Kopieren und Verschieben ihrer Knotenpunkte nach innen kopiert (rechts) und die entstehenden Zwischenräume durch „Prismen“ (links) ausgefüllt.

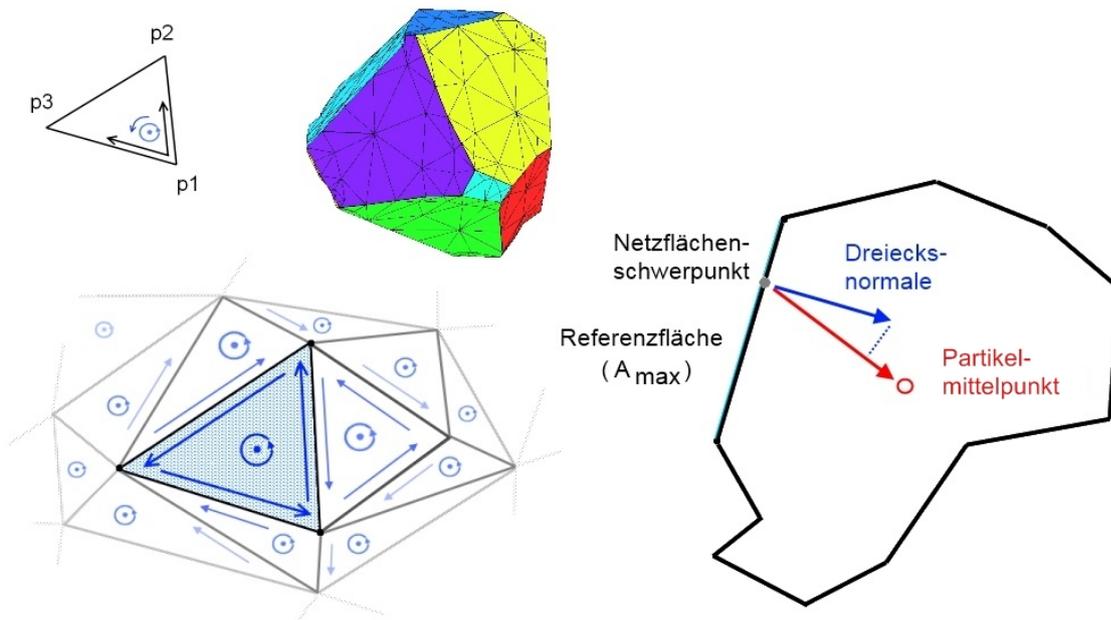
genschaften (die das makroskopische Materialverhalten zum Teil dominieren können) eine gesonderte Repräsentation im FE-Modell. Für statische Rechnungen (vgl. WLF) ist dies über zusätzlich zwischen den Regionen erzeugte, sogenannte „Contact-Target“-Paare möglich. Diese Flächenelemente (kein Volumen!) werden vor der Volumenvernetzung auf den Shell-Elementen angelagert und setzen einen eigenen Satz an Knotenpunkten für jedes Partikel voraus. Dadurch wird die Erzeugung formaler Kopien der Knotenpunkte (am selben Ort) sowie deren entsprechend angepasste Referenzierung nötig. Geometrisch müssen hierfür jedoch keine Änderungen vorgenommen werden.

Im Falle der harmonischen elektrischen Behandlung der Gefüge tragen die Korngrenzen sowohl resistiv als auch kapazitiv wesentlich zum Materialverhalten bei. Hier wird eine dreidimensionale (Raum einnehmende) Abbildung der Korngrenzen erforderlich.

#### 3.3.1 Abbildung der Korngrenzen

Die Grundidee zur Einführung einer soliden Korngrenzschicht an den Partikeloberflächen (und damit zwischen den Partikeln) ist in Abb. 3.3 skizziert. Dabei werden die Partikel einzeln betrachtet und nacheinander jeder für sich mit einer inneren „Hülle“ versehen. An den Korngrenzen zwischen den Partikeln ergibt sich so eine zweilagige Schicht von Elementen, denen gesonderte (Korngrenz-) Eigenschaften zugewiesen werden können. Diese *GB-Elemente* sind geometrisch idealerweise durch Prismen mit den Netzflächen als Grundfläche beschrieben. Am Rande des RVEs werden wegen der periodischen Fortsetzung der Strukturen keine GB-Elemente erzeugt. Der dabei gemachte Fehler, falls hier zufällig tatsächlich Partikeloberflächen verlaufen, nimmt mit steigender Partikelzahl augenscheinlich schnell ab.

Wie in Abb. 3.3 weiterhin zu erkennen, wird ein geometrisch korrekter *Offset* der Partikeloberflächenvernetzung (*Offset-Netz*; z.B. [PBFJ05]) durch Verschieben der referenzierten Knotenpunkte erreicht. Richtung und Betrag dieses Verschiebungsvektors den Anforderungen entsprechend zu bestimmen ist Thema dieses Abschnitts.



**Abbildung 3.4:** Einheitliche Orientierung der Netzflächennormalen ins Partikelinnere. Ausgehend von einer Referenzfläche (rechts) werden die betreffenden Normalen durch Vergleich der Referenzierungsreihenfolge ausgerichtet.

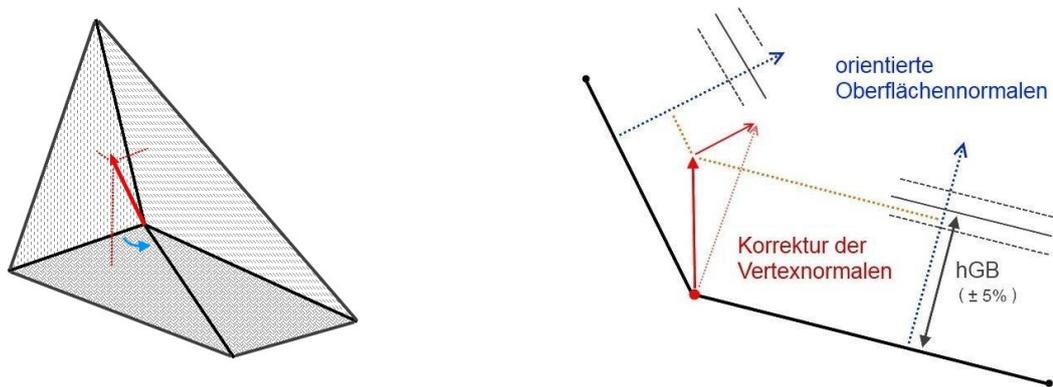
### Orientierung der Netzflächennormalen

Eine Voraussetzung für die Generierung der Offset-Netze ist die Information, wo sich das Innere des betreffenden Partikels aus Sicht des zu verschiebenden Knotenpunktes befindet. Sind die Normalen der den Partikel begrenzenden Netzflächen „nach innen“ ausgerichtet, so können diese zur Bestimmung eines geeigneten Verschiebungsvektors (*Vertex-Normale*, s.u.) benutzt werden.

In Abb. 3.4 ist dargestellt, wie die einheitliche Orientierung der Netzflächennormalen ins Partikelinnere erreicht wird: Zunächst wird der Partikelmittelpunkt durch Mittelung der Knotenpunktkoordinaten bestimmt und die „größte“ Netzfläche (die mit dem größten Flächeninhalt) als Referenzfläche ausgewählt. Für diese ist (bei den hier verwendeten Strukturen) praktisch sichergestellt, dass die Projektion der gesuchten, nach innen zeigenden Normalen auf den Differenzvektor vom Netzflächenschwerpunkt (vgl. Abb. 2.13) zum Partikelmittelpunkt größer als Null ist. Durch Vergleich der Referenzierungsreihenfolgen gemeinsamer Knotenpunkte erhalten die Normalen der angrenzenden Netzflächen dieselbe Orientierung. Dieses Vorgehen wird so lange wiederholt, bis die Normalen aller betreffenden Netzflächen (jeweils pro Partikel) ausgerichtet sind (vgl. z.B. auch [Sto08]).

### Vertex-Normalen

Die hier bislang als *Verschiebungsvektor der Knotenpunkte* bezeichnete Vertex-Normale (*Vertex* = engl. Knotenpunkt) wird in der Literatur auf viele verschiedene Arten konstruiert. Eine „korrekte“ und damit eindeutige Bestimmung existiert nicht [Wag04]. Vielmehr richten sich die



**Abbildung 3.5:** Links: Anfängliche Konstruktion der Vertexnormalen als gewichtete Mittelung über die Normalen der angrenzenden Netzflächen. Rechts: Iterative Korrektur der Vertexnormalen.

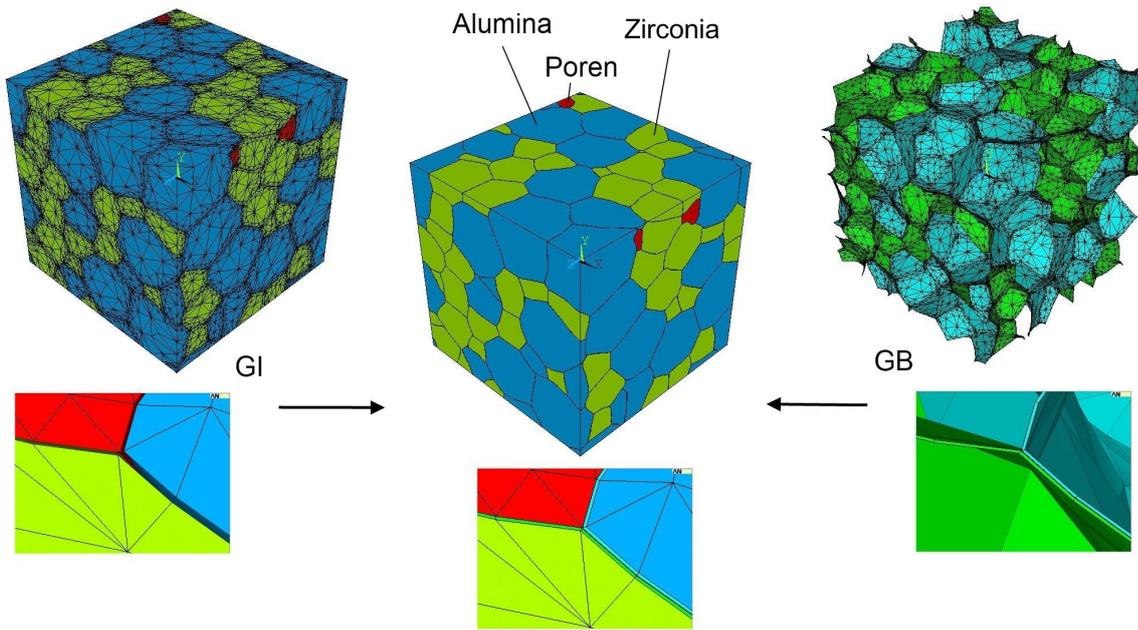
unterschiedlichen vorgestellten Anpassungen in ihrer Konstruktion nach den jeweiligen Anforderungen - häufig in der Computergraphik, wo sie für Schattierungen eingesetzt werden. Zumeist werden die Vertex-Normalen als gewichtete Mittelung über die Normalen der angrenzenden Netzflächen bestimmt (so auch hier).

Unter verschiedenen Verfahren zur Gewichtung der einzelnen, gerichteten Netzflächennormalen (einheitlich, Fläche, inverse Fläche; vgl. [Max99]) wurden die Öffnungswinkel der angrenzenden Netzflächen im betreffenden Knotenpunkt (Vertex) verwendet [ThWü98]. Der entstehende Vektor muss, für die geometrisch korrekte Verschiebung der Oberflächenvernetzung ins Partikelinnere, bei Projektion auf die gerichteten Normalen aller angrenzenden Netzflächen einen Wert größer Null aufweisen. Zusätzlich darf es nicht zu einer Faltung der Netzflächen beim Verschieben kommen (vgl. Definition der GB-Elemente). Um diesen Kriterien zu genügen, und zusätzlich eine möglichst homogene Dicke der Korngrenzschicht zu erreichen, werden in dieser Arbeit die Vertex-Normalen in Bezug auf alle angrenzenden Netzflächen kontrolliert und gegebenenfalls iterativ korrigiert (vgl. Abb. 3.5). Bei Gelingen wird eine Statistik über die tatsächlichen Dicken der Korngrenzschicht ausgegeben, andernfalls wird die FE-Code-Generierung (unter Angabe des Fehlers) abgebrochen.

Anmerkung: Die entstehenden (sehr flachen) GB-Elemente weichen zum Teil erheblich von der Form eines idealen Prismas ab; dennoch wird diese Bezeichnung in Anlehnung an die Grundform des Elementtyps (vgl. Abb. 3.1 links unten) verwendet.

#### FE-Vernetzung des RVEs

In Abb. 3.6 ist die Zusammenführung der tetrahedralen Vernetzungen des Korninneren (GI, von engl. *grain-interior*) mit den vom Vernetzungsprogramm *VoxSM* erstellten prismatischen (soliden) Korngrenzvernetzungen (GB, von engl. *grain-boundary*), wieder am Beispiel des Modells einer za50-Keramik, dargestellt. Die Farben entsprechen den unterschiedlichen Materialien, denen nun gesondert die Einzelphaseneigenschaften zugewiesen werden können.



**Abbildung 3.6:** Zusammenführung der Korninnerenvernetzungen (GI, links) mit den (soliden) Korngrenzvernetzungen (GB, rechts). Wegen der geringen Dicke der Korngrenzschichten ist jeweils ein vergrößertes Ausschnitt des Aufeinandertreffens aller drei Phasen des za50-Gefüges gezeigt. Mittig ist das fertige FE-Modell zu sehen.

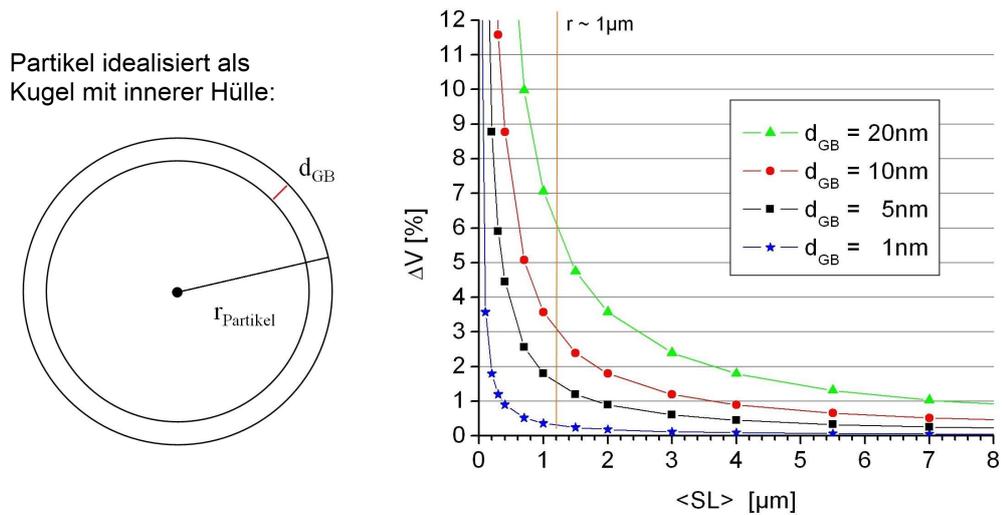
Es ist zu erwähnen, dass die Abbildung der Korngrenzen aufgrund der im vorherigen Abschnitt besprochenen Anforderungen an die Vertex-Normalen dünner ist als in den realen Gefügen ( $\leq 1nm$ ). Diesem Umstand wird mit der entsprechenden Skalierung der Einzelphaseneigenschaften Rechnung getragen (vgl. auch sehr dünne Zwischenschicht im Testmodell). Abschnitt 3.4.3 widmet sich dieser Thematik im Detail.

#### Fehler in den Partikelvolumina

Da die Kennwerte der Strukturmodelle zuvor angepasst/erfasst wurden (Voxel), und auch während der Adaption der Oberflächenvernetzung großer Wert darauf gelegt wurde diese nicht zu verfälschen, wird der Fehler in den Partikelvolumina, der durch die Einführung einer soliden Korngrenzschicht gemacht wird, anhand einer einfachen Abschätzung quantifiziert (vgl. Abb. 3.7). Dazu werden die Partikel als Kugeln idealisiert. Das relative Hüllvolumen, um das das Partikel schrumpft, ergibt sich nach Umformung zu

$$\Delta V[\%] = \frac{V_{H\ddot{u}lle}}{V_{ges}} = 1 - \left(1 - \frac{dGB}{r}\right)^3, \quad (3.9)$$

und kann mit dem früheren Ergebnis aus Gl. 2.7 direkt auf die mittlere Sehnenlänge umgerechnet werden:



**Abbildung 3.7:** Abschätzung zur Verringerung der Partikelvolumina durch die Einführung einer soliden Korngrenzphase.

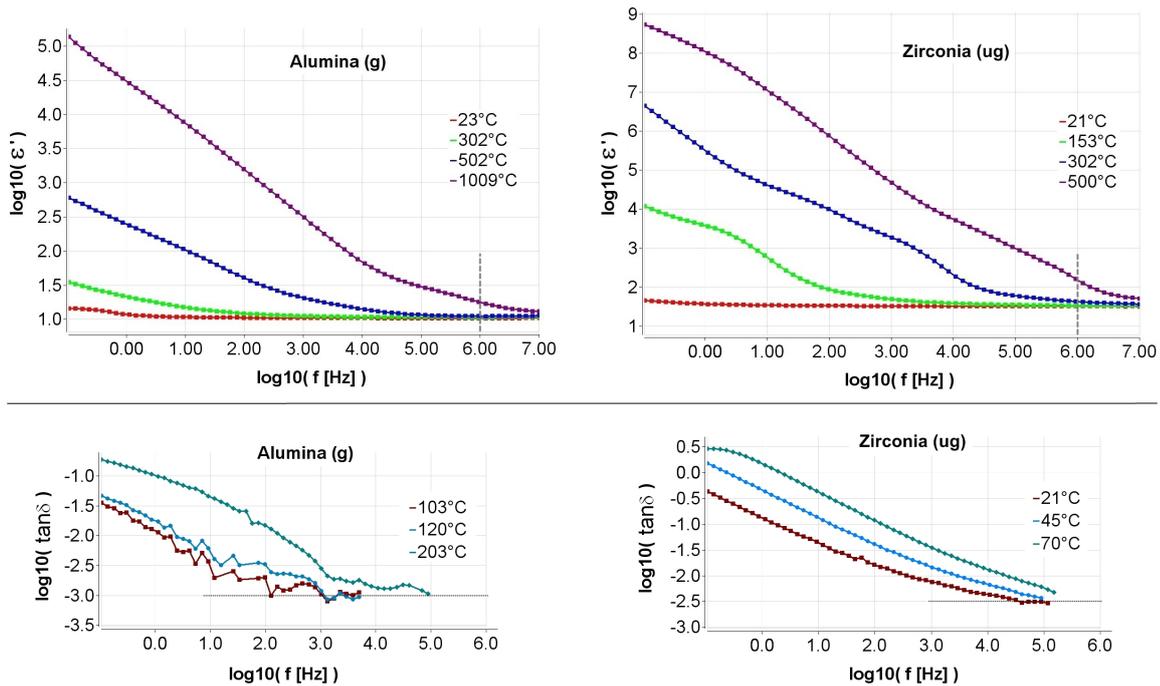
$$\Delta V[\%] = 1 - \left(1 - \frac{d_{\text{GB}}}{1.658/2 \cdot \langle SL \rangle}\right)^3 . \quad (3.10)$$

Die hier betrachteten Zirkonoxid- und Aluminiumoxid-Partikel (Poren erhalten keine Korngrenzschicht) weisen mittlere Sehnenlängen von ca.  $0,3 \mu\text{m}$  bis  $1,4 \mu\text{m}$  auf (vgl. Tab. 1.5). Die effektiven Dicken der elektrischen Doppelschichten an den Korngrenzen liegen im Bereich von etwa  $5 \text{ nm}$  bis  $10 \text{ nm}$ <sup>3</sup>. Im FE-Modell würde die nachträgliche Einführung von Korngrenzschichten dieser Dimension nach Abb. 3.7 zum Teil zu merklichen Fehlern ( $> (5 - 10)\%$ ) führen. Der Umstand, dass kleinere Partikel stärker betroffen sind, sorgt zudem für eine zusätzliche Verzerrung der Verhältnisse. Da aber, wie oben bereits erwähnt, die Abbildung der Korngrenzen im FE-Modell dünner als  $1 \text{ nm}$  ist, kann dieser Fehler im Weiteren vernachlässigt werden.

### 3.4 Materialdaten der Konstituenten

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie die Materialeigenschaften der Reinsysteme, speziell die Trennung von Korngrenzen und Korninnerem, aus den gemessenen Impedanzspektren erhalten werden. Dieser nochmalige experimentelle Einschub wurde zum besseren Verständnis bewusst an dieser Stelle platziert. Zudem werden für die Normierung der Korngrenzeigenschaften Modellgrößen benötigt, die erst im vorangegangenen Abschnitt (3.3) eingeführt wurden.

<sup>3</sup>Die geometrischen Dicken der Korngrenzen sind mit einigen wenigen Atomlagen deutlich kleiner [Rae11].



**Abbildung 3.8:** Temperaturabhängiger spektraler Verlauf der dielektrischen Eigenschaften der Reinsysteme: Aluminiumoxid (links) und Zirkonoxid (rechts). Oben: Realteil der relativen Permittivität. Der Ablesepunkt bei 1 MHz ist angedeutet. Unten: Effektiv gemessener Verlustfaktor.

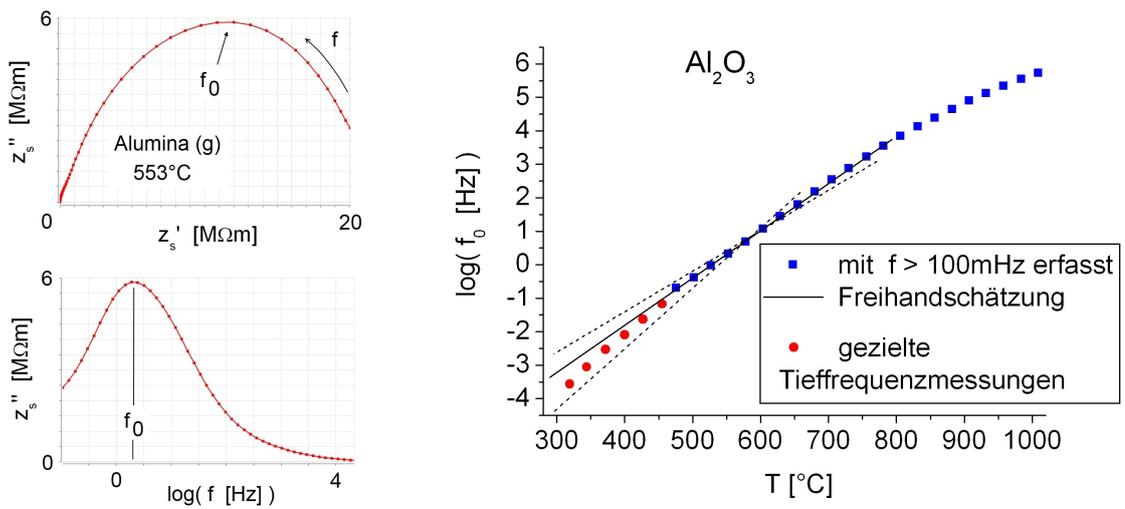
### 3.4.1 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften  $\epsilon_r$  und  $\tan\delta$  können bei niedrigen Temperaturen<sup>4</sup> ( $\geq RT$ ) und hoher Frequenz (ca. 1 MHz) für das *bulk*-Material direkt abgelesen werden (vgl. Abb. 3.8). Die an den Proben gemessenen Impedanzen weisen hier, speziell für das Aluminiumoxid, sehr hohe Werte an der Grenze des vom Frequenzanalysators Leistbaren auf (vgl. Tab. 1.3) und erschweren somit die exakte Bestimmung der Ohm'schen Anteile ( $\phi_Z \rightarrow 90^\circ$ ). Es wird angenommen, dass sich für die rein dielektrischen Eigenschaften keine signifikanten Änderungen mit steigender Temperatur ergeben (vgl. auch Abb. 1.20 für das nur in sehr geringem Maße leitfähige Aluminiumoxid). Den Korngrenzen werden in der Literatur in Ermangelung genauerer Daten häufig dieselben Polarisations- und Verlustmechanismen zugesprochen (vgl. z.B. [Ver82], [Fle02]). Es wurden die folgenden Werte ermittelt:

	$Al_2O_3$	$ZrO_2$
$\epsilon_r$	11	33
$\tan\delta$	1e-3	3e-3

**Tabelle 3.2:** Dielektrische Eigenschaften der Reinsysteme. Sie werden sowohl dem Korninneren als auch den Korngrenzen unabhängig von der Temperatur zugesprochen.

<sup>4</sup>Hier sind die Restleitfähigkeiten ausreichend gering, so dass es nicht zur Elektrodenpolarisation (vgl. Abschnitt 1.2.1) kommt.



**Abbildung 3.9:** Graphische Bestimmung (links) und Temperaturverlauf (rechts) der Resonanzfrequenz  $f_0$ . Die Daten wurden zur Abschätzung des für die indirekte Messung der Restleitfähigkeit zur jeweiligen Temperatur zu erfassenden Frequenzintervalls benutzt.

Den Poren werden die Werte  $\epsilon_r = 1$  und  $\tan\delta = 0$  zugewiesen.

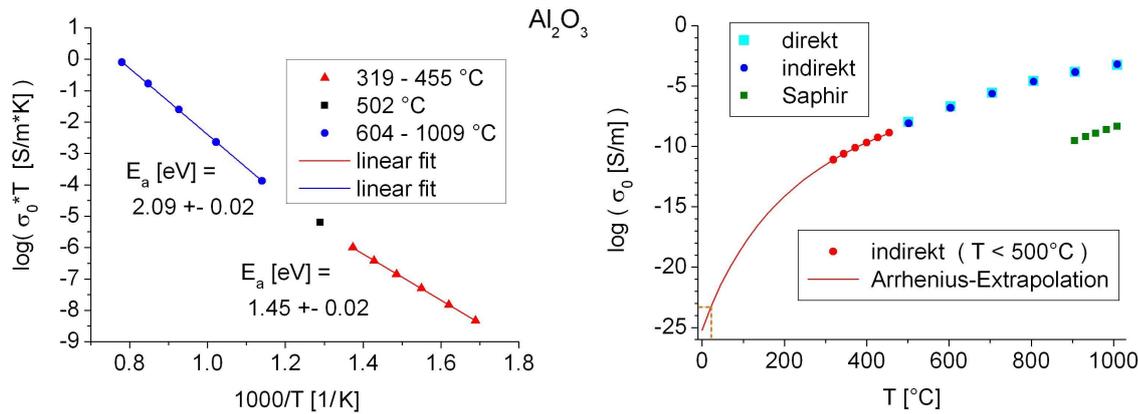
### 3.4.2 Restleitfähigkeit

Da die Restleitfähigkeiten der Keramiken bei Raumtemperatur nicht direkt erfasst werden konnten (vgl. Tab. 1.3), und speziell für das Aluminiumoxid hier auch keine ausreichend genauen Literaturdaten existieren, wird eine Extrapolation der (linear) angepassten Arrhenius-Kurven vorgenommen, um diese Werte dennoch abschätzen zu können. Es sei hier nochmals betont, dass Verunreinigungen der Materialien einen enormen Einfluss auf die Restleitfähigkeit haben (vgl. Abb. 1.22; z.B. [Wa95]), weshalb es im Folgenden nicht um Nachkommastellen, sondern vielmehr um die relativen Größenordnungen der jeweiligen Wertebereiche gehen soll.

Im Falle des Aluminiumoxids konnte die Restleitfähigkeit erst ab ca.  $500^\circ\text{C}$  direkt bestimmt werden. Um die Genauigkeit der Extrapolation zu erhöhen wurde in dieser Arbeit Gl. 1.12 dazu benutzt, die Restleitfähigkeit indirekt nach

$$\sigma_0^{\sim}(T) = 2\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon'(f_0(T), T) \cdot f_0(T) \quad (3.11)$$

zu bestimmen. Dazu wurde zunächst die erwartete Lage der Resonanzfrequenz  $f_0(T)$  graphisch abgeschätzt (vgl. Abb. 3.9), um die wegen der hohen Periodendauern zum Teil sehr lange dauernden Tieffrequenzmessungen gezielt durchführen zu können. Nach erfolgter Messung wurde  $f_0$  anhand des Maximums in  $z''(f)$  bestimmt und  $\epsilon'(f_0)$  an dieser Stelle direkt abgelesen. Die Methode hat den Vorteil, mit Frequenzen deutlich oberhalb des für eine direkte Bestimmung erforderlichen Bereichs auszukommen, wodurch die Messdauer erheblich gesenkt werden konnte.



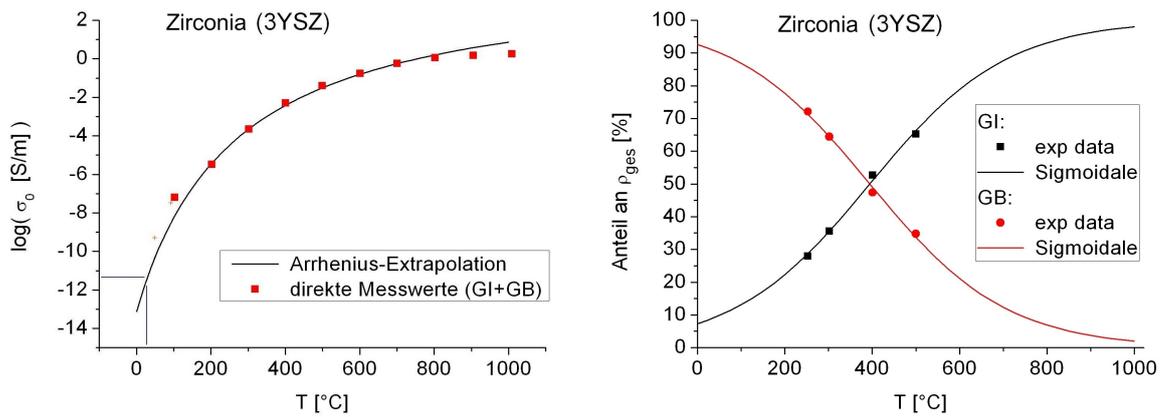
**Abbildung 3.10:** Restleitfähigkeit im Aluminiumoxid. Links: Arrhenius-plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergien. Rechts: Gegenüberstellung der mit der direkten und der indirekten Messmethode erhaltenen Werte und Extrapolation in den Raumtemperaturbereich.

Für die indirekte Messung der Restleitfähigkeit des Aluminiumoxids wurden Messungen mit  $f \geq 4 \cdot 10^{-5} \text{ Hz}$  durchgeführt. Für Temperaturen  $T < 319^\circ\text{C}$  sorgten schon Temperaturschwankungen von  $(1-2)^\circ\text{C}$  während des langen Messvorgangs in Folge der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Restleitfähigkeit für Verzerrungen der gemessenen Bögen, und machten somit ein korrektes Ablesen der erforderlichen Werte unmöglich.

In Abb. 3.10 sind zum einen die indirekt erhaltenen Werte den direkt gemessenen gegenüber gestellt ( $T \geq 500^\circ\text{C}$ ). Erwartungsgemäß ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung, was die Verwendung der indirekten Methode für niedrigere Temperaturen rechtfertigt. Weiterhin zeigte sich in der Arrhenius-Darstellung der erhaltenen Daten, dass die Aktivierungsenergien der dominanten Transportmechanismen im Aluminiumoxid ober- bzw. unterhalb von  $500^\circ\text{C}$  unterschiedliche Werte aufweisen ( $T=319^\circ\text{C}-455^\circ\text{C}$ :  $E_a = 1.45 \pm 0.02$ ,  $T=604^\circ\text{C}-1009^\circ\text{C}$ :  $E_a = 2.09 \pm 0.02$ ). Mit dem Ergebnis für  $T < 500^\circ\text{C}$  wurden die Werte der Restleitfähigkeit bis in den Raumtemperaturbereich extrapoliert. Die Leitfähigkeit im Aluminiumoxid wird auf Basis der bisherigen Beobachtungen komplett den Korngrenzen zugesprochen und dem Korninneren eine um fünf Größenordnungen geringere Leitfähigkeit zugewiesen (vgl. auch Abschnitt 1.4.2).

Für das Zirkonoxid (YSZ) zeigen sowohl die eigenen Messungen als auch zahlreiche Literaturbefunde, dass die effektiven Restleitfähigkeitswerte der Korngrenzen in derselben Größenordnung wie die des Korninneren liegen (vgl. Abschnitt 1.4.2). Zunächst wurde die, hier bis  $T \geq 100^\circ\text{C}$  direkt messbare, Gesamtleitfähigkeit (analog zum Aluminiumoxid) in den Raumtemperaturbereich extrapoliert. Zur Trennung der Anteile des Korninneren und der Korngrenzen wurden diese, soweit im erfassten Frequenzfenster komplett beobachtbar, quantifiziert, und mit Hilfe der sigmoidalen Funktion aus Gl. 2.10 ihrerseits extrapoliert. Abb. 3.11 zeigt die Ergebnisse.

Den Poren wird jeweils eine um vier Größenordnungen geringere Leitfähigkeit als dem Aluminiumoxid-Korninneren zugewiesen.



**Abbildung 3.11:** Restleitfähigkeit im Zirkonoxid. Links: Gesamtleitfähigkeit und Extrapolation in den Raumtemperaturbereich. Rechts: Temperaturabhängige Aufspaltung der spezifischen Widerstandswerte in Anteile der Korngrenzen und des Korninneren.

### 3.4.3 Normierung der Korngrenzeigenschaften

Da die Korngrenzen im Einheitswürfel (vgl. Normierung der IS-Messwerte auf Probengeometrie  $\frac{d}{A}$ ) immernoch eine Geometrie aufweisen, die stark vom homogenen Material abweicht, muss durch weitere Normierung der den Korngrenzen zugewiesenen Impedanzen sichergestellt werden, dass die im FE-Modell verwendeten spezifischen Materialdaten die experimentell beobachteten, makroskopischen Effekte hervorrufen.

Es wird die folgende Nomenklatur verwendet:

GI	engl.: <i>grain interior</i> , Korninneres
GB	engl.: <i>grain boundary</i> , Korngrenze
$\sigma_0$	experimentelle (Gesamt-) Restleitfähigkeit
$\rho_{ges} = \frac{1}{\sigma_0}$	spezifischer Gesamtwiderstand
$\rho_{GB}^{eff}$	nach Normierung auf die Probengeometrie erhaltener effektiver spezifischer Widerstand der Korngrenzen
$\rho_{GI}, \rho_{GB}$	(echter) spezifischer Widerstand des Korninneren bzw. der Korngrenzen
$a_{GI}, a_{GB}$	dimensionslose Anteilfaktoren, $\in [0; 1]$
dGB	tatsächliche Dicke der Korngrenzen im experimentellen Gefüge
hGB	mittlere Dicke der Abbildung der Korngrenzschicht pro Partikel im FE-Modell

T [°C]	$\rho_{GI}^{al}$	$\rho_{GB}^{eff}(al) \approx \rho_{ges}^{al}$	$\rho_{ges}^{zr}$	$\rho_{GI}^{zr}$	$\rho_{GB}^{eff}(zr)$
20	1.0e28	1.0e23	2.0e11	2.0e10	1.8e11
250	5.0e17	5.0e12	3.3e04	9.3e03	2.4e04
500	1.0e13	1.0e08	2.5e01	1.6e01	8.8
750	1.0e10	1.0e05	1.1	9.6e-1	9.5e-2
1000	1.8e08	1.8e03	5.6e-1	5.4e-1	1.1e-2

**Tabelle 3.3:** Experimentelle Werte der (effektiven) spezifischen Widerstände. Die Angaben sind in  $[\Omega/m]$ .

Für das Zirkonoxid gilt

$$\rho_{GI} = a_{GI} \cdot \rho_{ges} \quad (3.12)$$

$$\rho_{GB}^{eff} = a_{GB} \cdot \rho_{ges} \quad (3.13)$$

nach Abb. 3.11. Beim Aluminiumoxid ist  $\rho_{GB}^{eff} \approx \rho_{ges}$  nach Abb. 3.10 bestimmt. Es ergeben sich die in Tab. 3.3 aufgelisteten Werte.

Unter Berücksichtigung der mikrostrukturellen Geometrie erfolgt eine weitere Normierung

$$\rho_{GB}^{al} = \rho_{GB}^{eff}(al) \cdot \frac{dGB}{\langle SL \rangle} \quad (3.14)$$

$$\rho_{GB}^{zr} = \rho_{GB}^{eff}(zr) \cdot \frac{\langle SL \rangle}{dGB} \quad (3.15)$$

nach [Ver82], um die jeweils korrekte Größenordnung der Materialdaten der Korngrenzen zu erhalten. Da, wie oben bereits erwähnt, die Abbildung der Korngrenzen im FE-Modell nicht die tatsächlichen Dicken der Korngrenzen aufweist, muss eine finale Korrektur nach

$$\epsilon_{GB}^{FE} = \epsilon_r \cdot \frac{2hGB}{dGB} \quad (3.16)$$

und

$$\rho_{GB}^{FE}(al) = \rho_{GB}^{al} \cdot \frac{2hGB}{dGB} = \rho_{GB}^{eff}(al) \cdot \frac{2hGB}{\langle SL \rangle} \quad (3.17)$$

$$\rho_{GB}^{FE}(zr) = \rho_{GB}^{zr} \cdot \frac{dGB}{2hGB} = \rho_{GB}^{eff}(zr) \cdot \frac{\langle SL \rangle}{2hGB} \quad (3.18)$$

erfolgen. Es werden die mittleren Sehnenlängen aus Tab. 1.5 und der Wert<sup>5</sup>  $dGB = 8nm$  verwendet.  $hGB$  ist durch die Abbildung der Gefüge im FE-Modell gegeben.

<sup>5</sup>ungefährer effektiver Wert der elektrischen Doppelschicht; vgl. z.B. auch [Dil07], [Hwa99], [Ver82].

## 3.5 Validierung der Eigenschaftssimulationen

Im Folgenden wird die Aussagekraft und die Validität der beschriebenen FE-Eigenschaftssimulationen untersucht. Dazu werden zum einen systematische Abhängigkeiten geprüft, um die Toleranzen der Simulationsergebnisse zu quantifizieren. Zum anderen liefern Vergleiche mit unabhängig an realen Gefügen gemessenen Werten Hinweise auf die Güte der in dieser Arbeit implementierten Methodik.

Abb. 3.12 zeigt exemplarisch die vom FE-Programm berechneten Lösungen anhand der elektrischen Potentialverteilung und der resultierenden elektrischen Gesamtstromdichte. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Stromfluss den besser leitenden Zirkonoxid-Pfaden erwartungsgemäß folgt. Durch quantitative Auswertung (siehe Abschnitt 3.1.3) der zu jeder Frequenz berechneten Lösungen (vgl. Rechenaufwand) wird das simulierte Impedanzspektrum erhalten. Die Restleitfähigkeit wird daraus anhand des  $\sigma'$ -Wertes für ausreichend tiefe Frequenzen (bis 1e-22Hz!<sup>6</sup>) bestimmt. Dabei wird ihre Konvergenz mittels der Phasenverschiebung  $\phi_z$  kontrolliert.

### 3.5.1 Streuung der Simulationsergebnisse

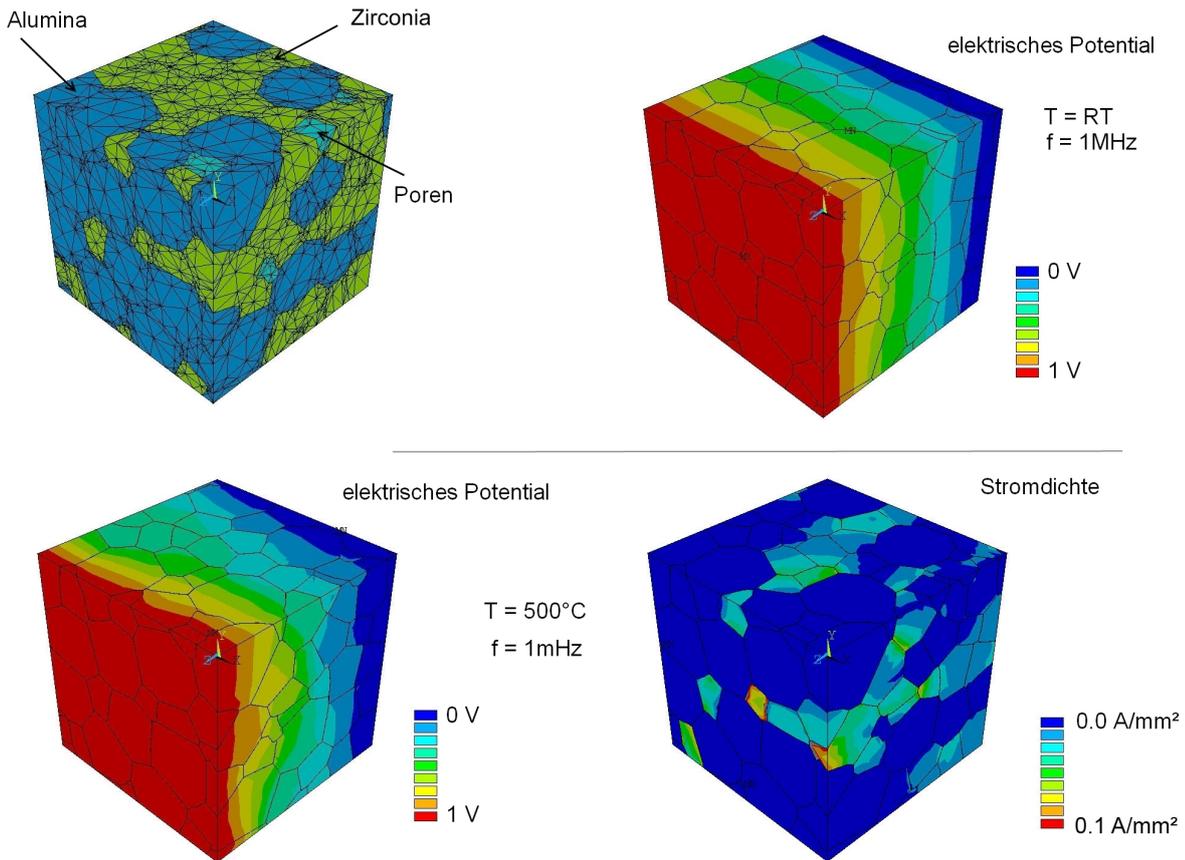
Wie bereits in Abschnitt 3.1.4 kurz angesprochen, ist die Partikelzahl in den Gefügemodellen durch den Rechenaufwand begrenzt. Dieser entsteht sowohl bei der Strukturgenerierung und -vernetzung, aber vor allem bei der für alle Frequenzen des Impedanzspektrums erforderlichen Lösung der partiellen Differentialgleichungssysteme im FE-Programm. Diese Einschränkung lässt erwarten, dass die resultierenden Eigenschaften für mehrere RVEs mit (mittels der virtuellen Sehnenlängenanalyse) abgeglichenen Kennwerten eine gewisse systematische Streuung aufweisen.

In Abb. 3.13 sind die Simulationsergebnisse für drei unterschiedliche RVEs einer za50-Keramik mit Restporosität gegenübergestellt. Die angepassten Kennwerte der Gefügemodelle weisen eine Streuung von ca. (2–3)% auf (vgl. Tabelle in Abb. 2.9). Es sind jeweils die Ergebnisse der direkten Auswertung und der Polykristallrechnung in allen drei Raumrichtungen zugrunde gelegt. Man erkennt die erwartete Abhängigkeit von der Partikelzahl im RVE deutlich. Für die beiden Modelle mit je 100 Voronoi-Partikeln (keramischen Körnern) zeigt sich neben der guten Übereinstimmung der Mittelwerte (Abweichungen <6%) auch eine deutlich verminderte Streuung gegenüber dem Modell mit halber Partikelzahl. Weiterhin scheint der Grad der (Oberflächen-) Netzvereinfachung keinen signifikanten Einfluss auf die Simulationsergebnisse zu haben, was die Verwendung stark vereinfachter, und damit besser handhabbarer Strukturvernetzungen rechtfertigt.

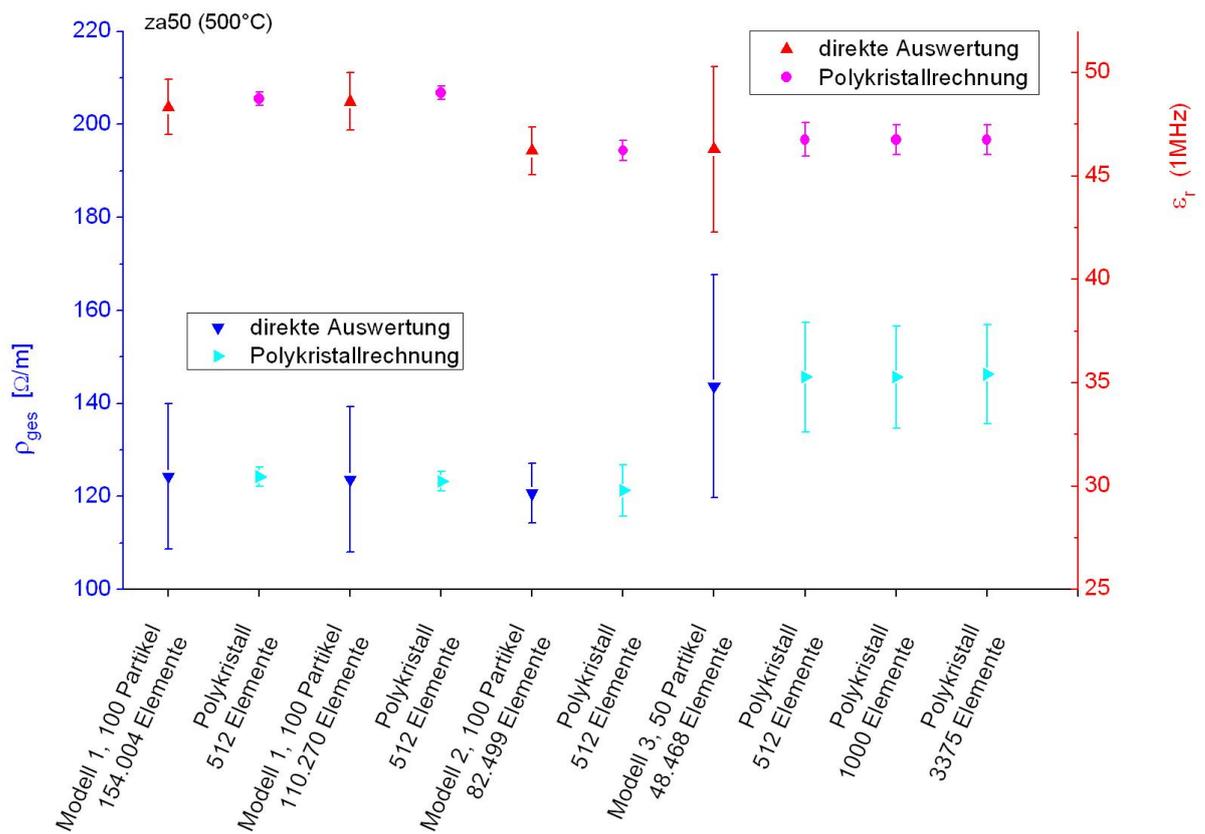
Insgesamt kann die Standardabweichung der hier betrachteten Simulationsergebnisse mit ca. (5–10)% angegeben werden. Dabei kann die Genauigkeit einerseits durch die Verwendung größerer Partikelzahlen und andererseits durch die (deutlich aufwendigere) Polykristallrechnung gesteigert werden. Es fällt auf, dass der Wert der spezifischen Gesamtimpedanz tendenziell stärker streut als der der dielektrischen Funktion. Dies wird auf eine erhöhte Abhängigkeit von perkolierten Pfaden sowie Lage und Verlauf der Korngrenzen im RVE zurückgeführt.

---

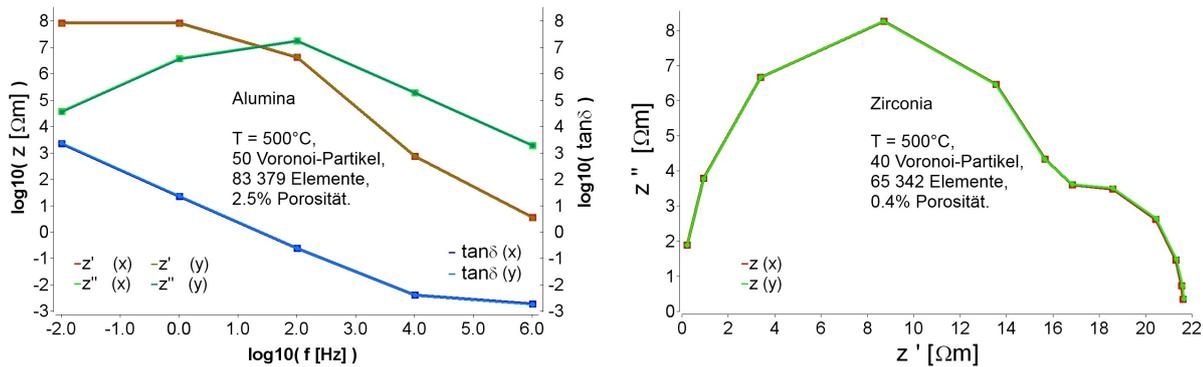
<sup>6</sup>entspricht über 300 000 Mrd. Jahre! Solche Betrachtungen können offensichtlich nur rechnerisch angestellt werden.



**Abbildung 3.12:** Exemplarische qualitative Darstellung der (skalierten) FE-Lösungen anhand des angepassten za50-Modells (links oben: 48.156 GI-Tetraeder + 34.343 GB-“Prismen“ = 82.499 Elemente). Für tiefe Frequenzen (unten) zeigt sich bei erhöhter Temperatur asymptotisch Gleichstromverhalten, und die Restleitfähigkeit kann direkt ermittelt werden.



**Abbildung 3.13:** Streuung der Simulationsergebnisse für die in Tab. 1.5 charakterisierte za50-Keramik. Es wurden die Partikelzahl im Voxelmodell sowie der Vereinfachungsgrad der Vernetzungen für verschiedene Repräsentanten des za50-Gefügemodells variiert.



**Abbildung 3.14:** Simulierte Impedanzspektren der Reinsysteme zur Veranschaulichung ihrer Streuung. Die Gefügemodelle wurden je in x- und y-Richtung gerechnet. Auf die Polykristallrechnung kann hier aufgrund der sehr geringen Abweichungen verzichtet werden.

Für die Reinsysteme (mit Restporosität) sind hingegen schon bei relativ geringer Partikelzahl ( $\leq 50$ ) kaum Streuungen der Simulationsergebnisse beobachtbar. Die (relative) Einfachheit der einphasigen Voronoi-Strukturen sorgt hier augenscheinlich für eine gute Reproduzierbarkeit. Abb. 3.14 zeigt die simulierte Impedanzspektren für die Modelle einer Aluminiumoxid- und einer Zirkonoxid-Keramik. Wegen der starken Unterschiede in ihrem elektrischen Verhalten wurden zwei unterschiedliche Formen der Darstellung gewählt.

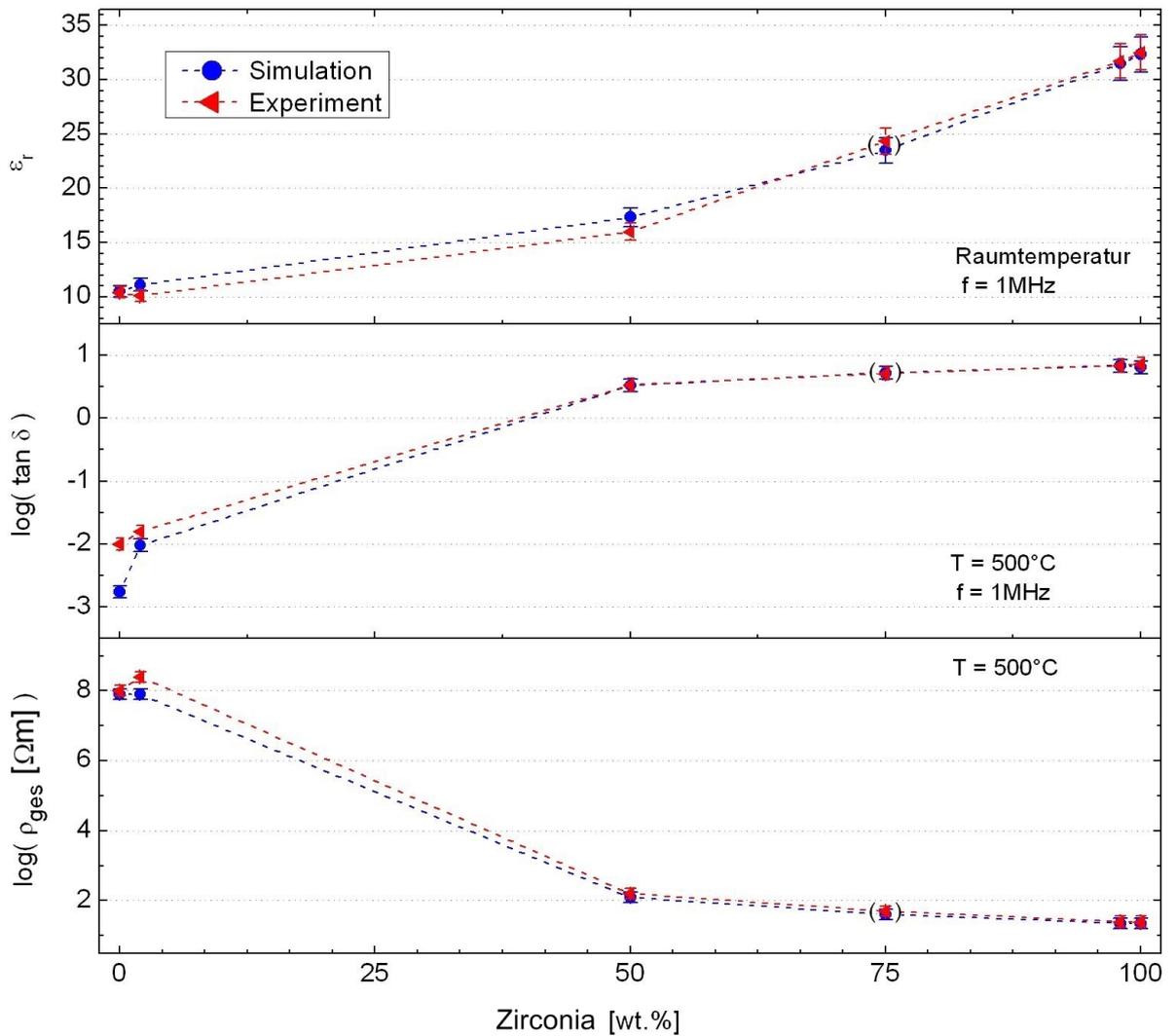
### 3.5.2 Vergleich mit experimentellen Werten

In Abb. 3.15 sind die Simulationsergebnisse für die angepassten Gefügemodelle und die experimentellen Messwerte<sup>7</sup> an den realen Gefügen gegenüber gestellt. Aus (bereits angesprochenen) messtechnischen Gründen wurden die Restleitfähigkeit sowie der (effektive<sup>8</sup>) Verlustfaktor bei 500°C, und die Permittivität bei Raumtemperatur bestimmt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Lediglich der Verlustfaktor für pures Aluminiumoxid weicht bei erhöhter Temperatur deutlich von dem gemessenen Wert ab. Es wird vermutet, dass im Modell nicht abgebildete Inhomogenitäten der Korngrenzen (*partially blocking* GBs, etc.) sowie eine, ebenfalls nicht abgebildete, Temperaturabhängigkeit der Korngrenzeigenschaften dabei eine Rolle spielen. Die angepassten spezifischen Kennwerte des za75-Gefüges wurden anhand einer graphischen Interpolation der in Abb. 2.9 angegebenen Kennwerte abgeschätzt, weshalb die Ergebnisse der zugehörigen Eigenschaftssimulationen eingeklammert erscheinen. Der gemessene Anstieg des spezifischen Gesamtwiderstandes für die za2-Keramik wurde nicht erwartet und ist im Modell nicht abgebildet. Die Abweichung übersteigt jedoch nur knapp die Fehlergrenzen.

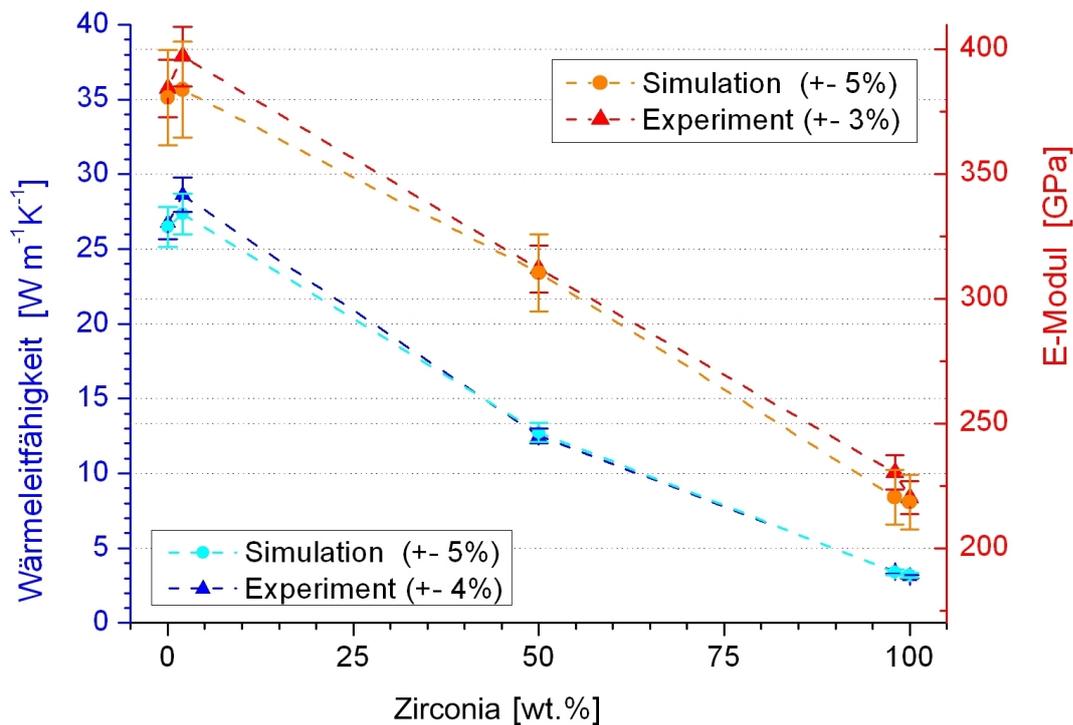
Abb. 3.16 vergleicht die Simulationsergebnisse dieser Arbeit mit Messungen, die in [PHD07] am selben za-System durchgeführt wurden. Es ist sowohl für die Wärmeleitfähigkeit als auch für den E-Modul durchgängig eine sehr gute Übereinstimmung zu sehen. Der auch hier zunächst

<sup>7</sup>Messung in dieser Arbeit, vgl. Abschnitt 1.4.

<sup>8</sup>Gl. 1.11, vgl. rein dielektrischer Verlustfaktor (Gl. 3.1/3.3).



**Abbildung 3.15:** Vergleich der Simulationsergebnisse der elektrischen Rechnung mit den experimentell erhaltenen Daten. Unter den mit 5% angegebenen Toleranzen ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen.



**Abbildung 3.16:** Vergleich von Simulation und Experiment bei Raumtemperatur. Sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch der E-Modul werden mit hoher Genauigkeit abgebildet.

unerwartete Anstieg beider Kurven für die za2-Keramik kann mit Hilfe der Ergebnisse des folgenden Kapitels für den E-Modul durch eine insgesamt verringerte Restporosität und für die Wärmeleitfähigkeit durch erhöhte mittlere Korngrößen des Aluminiumoxids erklärt werden. Die Fehlerangaben richten sich hier nach [PHD07] sowie den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts.

Insgesamt liefern die FE-Rechnungen mit den angepassten dreidimensionalen Strukturmodellen, bzw. deren adaptiven Vernetzungen, verlässliche Aussagen über das elektrische, thermische und mechanische Verhalten der Mischkeramiken. Die Unsicherheit der berechneten Materialeigenschaften hängt neben der im vorangegangenen Abschnitt behandelten Systematik bezüglich der Abbildung der Gefüge im Strukturmodell entscheidend von der Genauigkeit der verwendeten Eingangsdaten für die Eigenschaften der reinen Phasen und der Korngrenzen ab.

## Kapitel 4

# Designkriterien für Zirkonoxid–Aluminiumoxid Keramiken

Wie bereits eingangs angesprochen, hängen die Anwendungseigenschaften keramischer Funktionswerkstoffe von der Phasenzusammensetzung und den Gefügeeigenschaften ab. Letztere lassen sich zum Teil durch den Herstellungsprozess gezielt beeinflussen. So können Eigenschaftsverbesserungen für spezifische Anwendungsfelder erreicht werden. Da der Anspruch an den Werkstoff zunehmend multifunktional ist, stoßen rein experimentelle Optimierungsansätze im Sinne einer statistischen Versuchsplanung jedoch schnell an ihre Grenzen; es seien der zum Teil erhebliche präparative Aufwand sowie die oftmals fehlenden Möglichkeiten zur gezielten Variation einzelner Gefügeparameter genannt. Nichtlineares Verhalten (z.B. Perkolation in *high-contrast* Materialien) erschweren die Bestimmung des optimalen Arbeitspunktes zusätzlich.

Mit der vorgestellten Methodik zur Simulation der Mikrostruktur-Eigenschafts Beziehungen eröffnen sich die folgenden Möglichkeiten:

- realistische, dreidimensionale Modellierung keramischer Gefüge,
- hohe Anzahl der beteiligten Phasen,
- quantitative Analyse der Gefügemodelle (in 2D und 3D),
- gezielte Variation einzelner Strukturparameter,
- verzerrungsfreie Übersetzung in adaptive FE-Modelle,
- Abbildung der Korngrenzen,
- Berechnungen unter elektrischer, mechanischer und thermischer Belastung,

- quantitative und qualitative Interpretation der Lösungen,
- hohe Genauigkeit (95%-Niveau, steigerbar)<sup>1</sup>,
- Einsicht in strukturinternes Systemverhalten (lokale Feldstärken, Potentialverteilungen, innere Spannungen, Wärmefluss, etc.).

Das folgende Kapitel nutzt diese Möglichkeiten zur detaillierten Analyse der Mikrostruktur-Eigenschafts Korrelationen am Beispiel des Zirkonoxid-Aluminiumoxid Systems. Da es sich hierbei um äußerst gebräuchliche technische Keramiken handelt, existiert eine Vielzahl an wissenschaftlichen Arbeiten zu diesem Thema<sup>2</sup> und viele der erhaltenen Ergebnisse wurden bereits zuvor (vornehmlich experimentell) gefunden. Dennoch können zum einen das Potential der in dieser Arbeit implementierten Mikrostruktur-Eigenschafts Simulationen demonstriert, und zum anderen die gefundenen Abhängigkeiten einheitlich quantifiziert werden.

## 4.1 Porosität

Die Porosität hat einen entscheidenden Einfluss auf das makroskopische Verhalten fertig gesintertter keramischer Materialien. Häufig wird bei deren Herstellung einiger Aufwand betrieben um sie auf ein Mindestmaß zu begrenzen, bzw. sie sogar komplett zu eliminieren (z.B. optisch transparente Keramiken). Dazu zählen neben der Wahl geeigneter Ausgangspulver (Partikelgröße, Reinheit) auch spezielle Formgebungsverfahren für die Grünkörper sowie angepasste Temperaturprogramme während der Sinterung (vgl. z.B. [Chi97], [Nov01]).

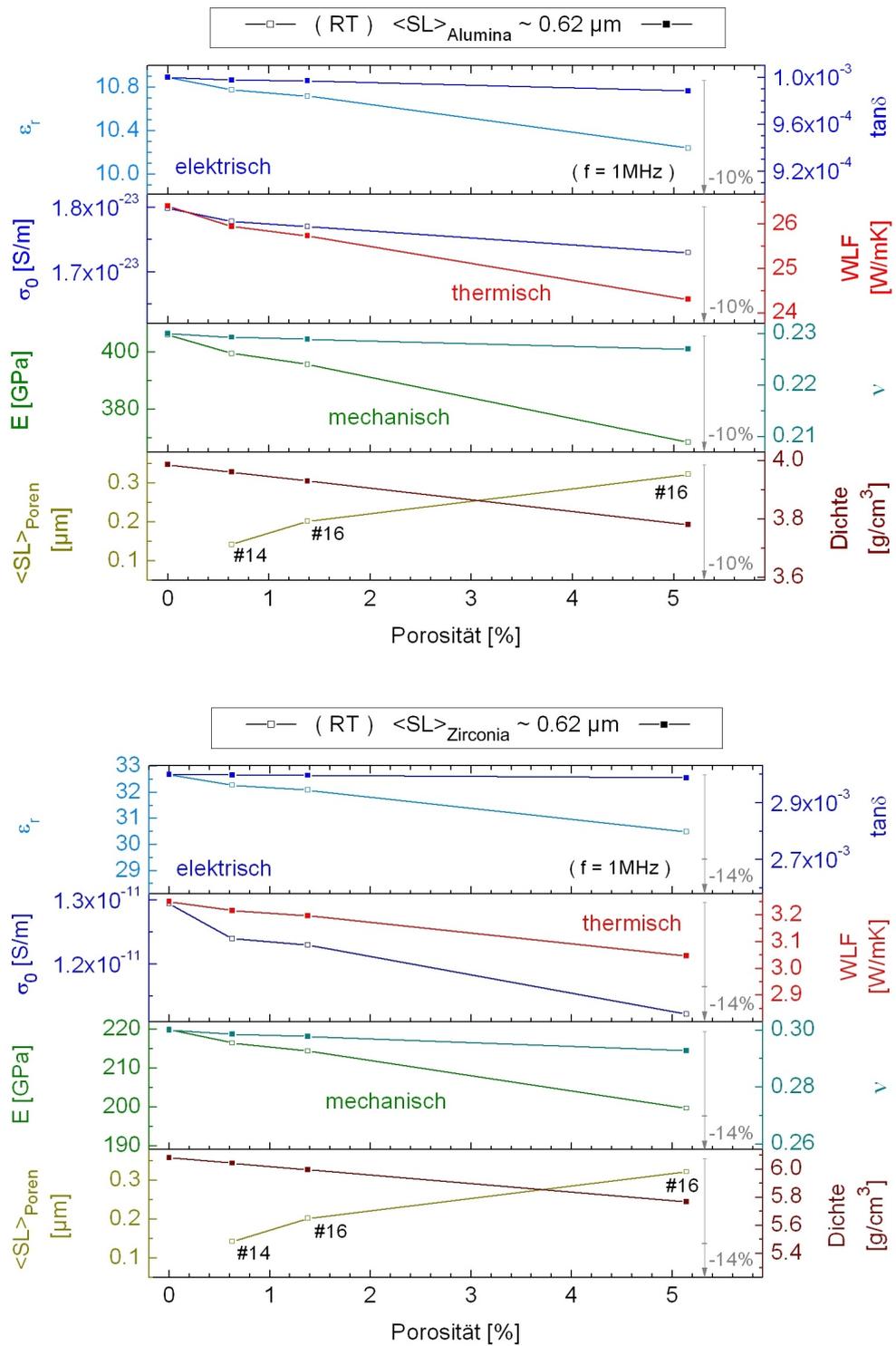
Im Folgenden wird der Einfluss der (Rest-) Porosität auf das makroskopische Verhalten der Reinsysteme ( $Al_2O_3$ , 3YSZ) bei Raumtemperatur und geschlossenen Poren untersucht. Dazu wird jeweils das selbe (dichte) Voronoi-Gefüge ( $N=64$ ,  $n=50$ ) benutzt und mit unterschiedlichen Graden an Porosität versehen. So können eventuelle statistische Einflüsse vermieden werden. Auf die Angabe der Standardabweichungen wird deshalb verzichtet. Die mittlere Sehnenlänge der Körner wird in Anlehnung an die ermittelten experimentellen Werte mit ca.  $0.62\mu m$  auf einen typischen mittleren Wert gesetzt.

Abb. 4.1 zeigt die Ergebnisse. Es ist zu beachten, dass alle Achsen (links und rechts) gleichermaßen auf den jeweiligen Wertebereich skaliert sind, um eine direkte Vergleichbarkeit des Einflusses der Porosität zu gewährleisten. Es zeigen sich ähnliche Abhängigkeiten für das Aluminiumoxid und das Zirkonoxid (3YSZ). Kleine Abweichungen können auf die unterschiedlichen Materialeigenschaften der jeweiligen Konstituenten zurück geführt werden. Starke Unterschiede sind nur für die elektrische Restleitfähigkeit zu beobachten. Hier zeigt das Zirkonoxid, bei dem sich die Korngrenzen (anders als beim Aluminiumoxid) für den Stromtransport hinderlich auswirken, eine deutlich erhöhte Abhängigkeit gegenüber dem Aluminiumoxid. Möglicherweise stellen die inneren Porenoberflächen im Aluminiumoxid, ähnlich der Probenoberfläche (vgl. Oberflächenstrom, *guard*-Ring), Bereiche erhöhter Ladungsträgerbeweglichkeit dar.

<sup>1</sup>abhängig von der Verfügbarkeit der Eingangsmaterialdaten, speziell für die Korngrenzen.

<sup>2</sup>z.B. [Wan89], [Lin97], [For99], [Pab00], [Lyb05]

#### 4.1. POROSITÄT



**Abbildung 4.1:** Einfluss der Porosität bei Raumtemperatur. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Achsen einheitlich skaliert (oben: Aluminiumoxid, 90%–101% der Ausgangswerte; unten: Zirkonoxid, 86%–101% der Ausgangswerte). An den Datenpunkten für die mittlere Sehnenlänge ist die Anzahl der jeweils in das Modell eingefügten Poren angegeben.

Für die Anwendung des Zirkonoxids als Hochtemperatur-Sauerstoffionenleiter ist nach den Ergebnissen dieses Abschnitts ein möglichst dichtes (porenfreies) Gefüge ebenso erstrebenswert wie für die Anwendung des Aluminiumoxids als Wärmeleiter.

## 4.2 Korngrößen

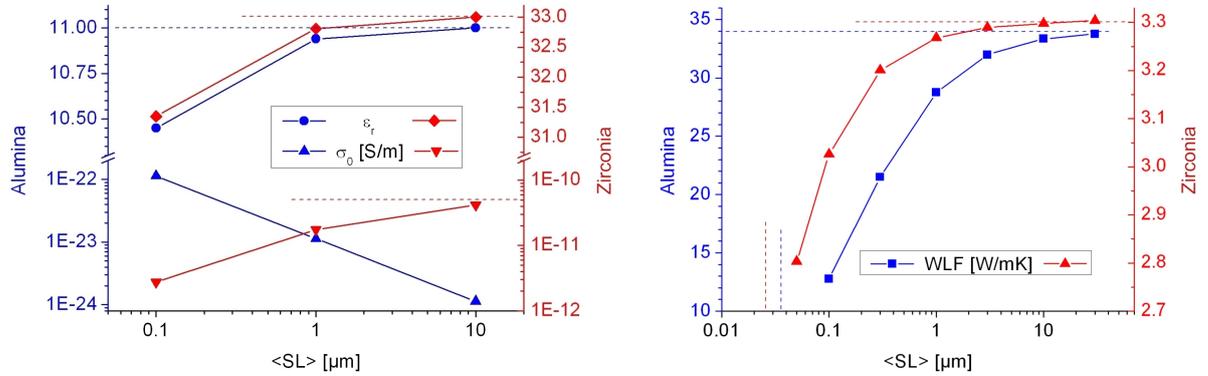
Es ist bekannt, dass sich mit der Korngröße auch die Anwendungseigenschaften keramischer Werkstoffe verändern (z.B. [Wac09], [Yan10]). Um diesen Einfluss mit Hilfe der Modellrechnungen zu quantifizieren wird, wie bereits für die Porosität, das selbe (dichte) Voronoi-Gefüge ( $N=64$ ,  $n=20$ ; vgl. auch Abschnitt 3.5.1) benutzt und jeweils entsprechend skaliert. Die Korngrenzen gehen für die elektrischen Eigenschaften als resistive wie kapazitive Komponente und für die Wärmeleitfähigkeit in Form eines Wärmeübergangskoeffizienten in die Simulationen ein. Abb. 4.2 zeigt die Ergebnisse. Als Maß für die mittlere Korngröße wurde die (in REM-Schnittbildern direkt beobachtbare) mittlere Sehnenlänge gewählt (vgl. auch Gl. 2.4).

Die geringe Abnahme der Permittivität für verringerte mittlere Sehnenlängen (ca. 5% für zwei Größenordnungen) erklärt sich mit dem, für kleinere Korngrößen erhöhten, Volumenanteil der Korngrenzen (vgl. Gl. 3.16 und Abb. 3.7). Dadurch verringert sich das bei 1 MHz polarisierbare Volumen innerhalb des Materials. Die elektrischen Restleitfähigkeiten zeigen erwartungsgemäß gegenläufige Trends: mit steigender Korngröße sinkt das Oberflächen/Volumen-Verhältnis  $S_V$ , und für das Zirkonoxid wird bei  $\langle SL \rangle \geq 10\mu m$  annähernd der Einkristallwert erreicht. Die Restleitfähigkeit des Aluminiumoxids verringert sich im betrachteten Bereich linear mit  $S_V$ . Für den (effektiven) Verlustfaktor bei 1 MHz wurde (im Rahmen der numerischen Genauigkeit) keine Abhängigkeit gefunden. Dies wird mit der Zugehörigkeit der bei dieser Frequenz beobachteten Effekte zum (von der Korngröße unabhängigen) Korninneren, sowie sich gegenseitig aufhebenden Einflüssen des Volumenanteils der Korngrenzen auf Real- und Imaginärteil der Permittivität erklärt.

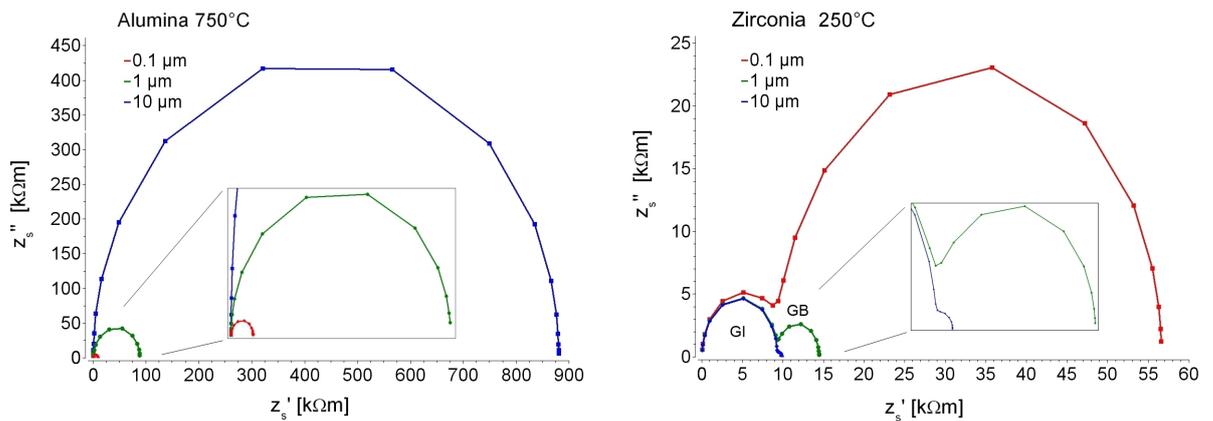
Die Wärmeleitfähigkeiten zeigen infolge der Wärmeübergangskoeffizienten (WüK) für beide Systeme ein qualitativ der elektrischen Restleitfähigkeit im Zirkonoxid ähnliches Verhalten. Wegen des geringeren WüK erreicht das Zirkonoxid den Einkristallwert früher ( $\langle SL \rangle \geq 1\mu m$ ) als das Aluminiumoxid ( $\langle SL \rangle \geq 10\mu m$ ), und letzteres zeigt eine insgesamt stärker ausgeprägte Abhängigkeit. Es ist zu erwähnen, dass die mittleren freien Weglängen der Phononen<sup>3</sup> die Gültigkeit des verwendeten Modells begrenzen. Durch eine weitere Reduzierung der Korngrößen würden ihre Werte, und damit auch die Wärmeleitfähigkeiten der Konstituenten, durch zusätzliche Streuung an den Korngrenzen vermindert. Somit könnte für diesen Bereich nur die Abschätzung einer oberen Grenze angegeben werden.

Abb. 4.3 zeigt den Einfluss der mittleren Sehnenlängen auf den spektralen Verlauf der Impedanzen der Reinsysteme. Für das Zirkonoxid ist die Trennung der Beiträge von Korninnerem und Korngrenzen gut zu erkennen. Für das Aluminiumoxid überlappen diese; es zeigt sich ein Relaxationsbogen, der die Polarisation des *bulk*-Materials und die el. Leitung entlang der Korngrenzen widerspiegelt.

<sup>3</sup>ca. 35nm f. Aluminiumoxid [Keb02], ca. 25nm f. YSZ [Soy00]; beide Abschätzungen gehen auf ein von Debye entwickeltes Modell zurück [Deb29] und beziehen sich auf den Einkristall.



**Abbildung 4.2:** Einfluss der mittleren Sehnenlänge der Reinsysteme bei Raumtemperatur. Links: Permittivität und Restleitfähigkeit. Die Einkristallwerte sind gestrichelt dargestellt. Rechts: Wärmeleitfähigkeit. Die Einkristallwerte sowie die mittleren freien Weglängen der Phononen sind gestrichelt dargestellt.



**Abbildung 4.3:** Einfluss der mittleren Sehnenlänge (siehe Legende) auf die simulierten Impedanzspektren der (dichten) Reinsysteme. Die Temperaturen sind jeweils so gewählt, dass die beteiligten Relaxationen (Bögen) im Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 MHz komplett abgebildet werden.

Um den Einfluss der Homogenität auf die Impedanzspektren der Reinsysteme zu untersuchen, wurden Simulationen an Modellgefügen mit unterschiedlich breiten Korngrößenverteilungen durchgeführt. Es zeigte sich jedoch (bei gleichem Oberflächen/Volumen-Verhältnis<sup>4</sup>) identisches spektrales Verhalten. Dieses Ergebnis wird hier auf den Umstand zurück geführt, dass die geometrischen Unterschiede zwischen den Korngrenzen und den Körnern selbst weit größer sind, als sie es im RVE modellierbar zwischen den einzelnen Körner ( $\pm 113\%$  Standardabweichung der Kornvolumina) sein können. Somit würden etwaige Effekte durch die Effekte an den Korngrenzen überdeckt.

Für die Anwendung von Zirkonoxid als hochtemperaturbeständiges Material zur Wärmedämmung sind nach Abb. 4.2 geringe Korngrößen erstrebenswert. In der Literatur setzt sich dieser Trend sogar in den nanokristallinen Bereich fort<sup>5</sup>. Die Beigabe von Aluminiumoxid in geringer Konzentration hemmt das Kornwachstum während dem Sintern und kann sich hier demnach unter Umständen als hilfreich erweisen (vgl. auch Abschnitt 4.3.2). Für die Anwendung von Zirkonoxid als Sauerstoffionenleiter sind nach Abb. 4.2 hingegen grobkörnige Gefüge ebenso erstrebenswert wie für die Anwendung des Aluminiumoxids als elektrischer Isolator und/oder als Wärmeleiter. Dieser Trend kann jedoch in der Praxis nicht beliebig fortgeführt werden da sich die mechanische Stabilität der Keramiken oberhalb einer Korngröße von einigen  $10\mu\text{m}$  drastisch verschlechtert (und für die Sinterung zudem erheblich mehr Energie benötigt wird) [Rae11].

### 4.3 Komposition

Im Folgenden wird untersucht wie sich das Mischungsverhältnis der Hybridkeramiken auf die betrachteten Materialeigenschaften auswirkt. Dazu wurden porenfreie Voxelmodelle ( $N=64$ ,  $n\approx 80$ ) verwendet<sup>6</sup>. Es lassen sich neben der quantitativen Angabe der errechneten Werte auch qualitative Aussagen über das strukturinterne Systemverhalten ableiten (lokale Feldstärken, Potentialverteilungen, Stromdichten, etc.; vgl. Abb. 3.12 und Abb. 4.7, s.u.).

Das Zirkonoxid-Aluminiumoxid System findet sowohl auf der  $ZrO_2$ -reichen als auch auf der  $Al_2O_3$ -reichen Seite des Mischungsspektrums in verschiedenen Anwendungsfeldern Einsatz (siehe Abschnitt 1.1.4): ZTA-Keramiken mit hohem Aluminiumoxidanteil werden unter anderem als elektrisches Substratmaterial und Wärmeleiter eingesetzt, ATZ-Keramiken mit hohem Zirkonoxidanteil als Festelektrolyt und hochtemperaturbeständige thermische Barrierschicht. Es wurden Mischgefüge mit Volumenanteilen der jeweiligen sekundären Phase bis knapp 20% modelliert. Die Gleichmäßigkeit der Verteilung der sekundären Phase im Gefüge der Primärmatrix kann durch kombinierte Betrachtung des Volumenanteils, der mittleren Sehnenlängen und des Grenzflächenanteils  $IF_{2nd-2nd}$  beurteilt werden; diese Größen sind jeweils angegeben.

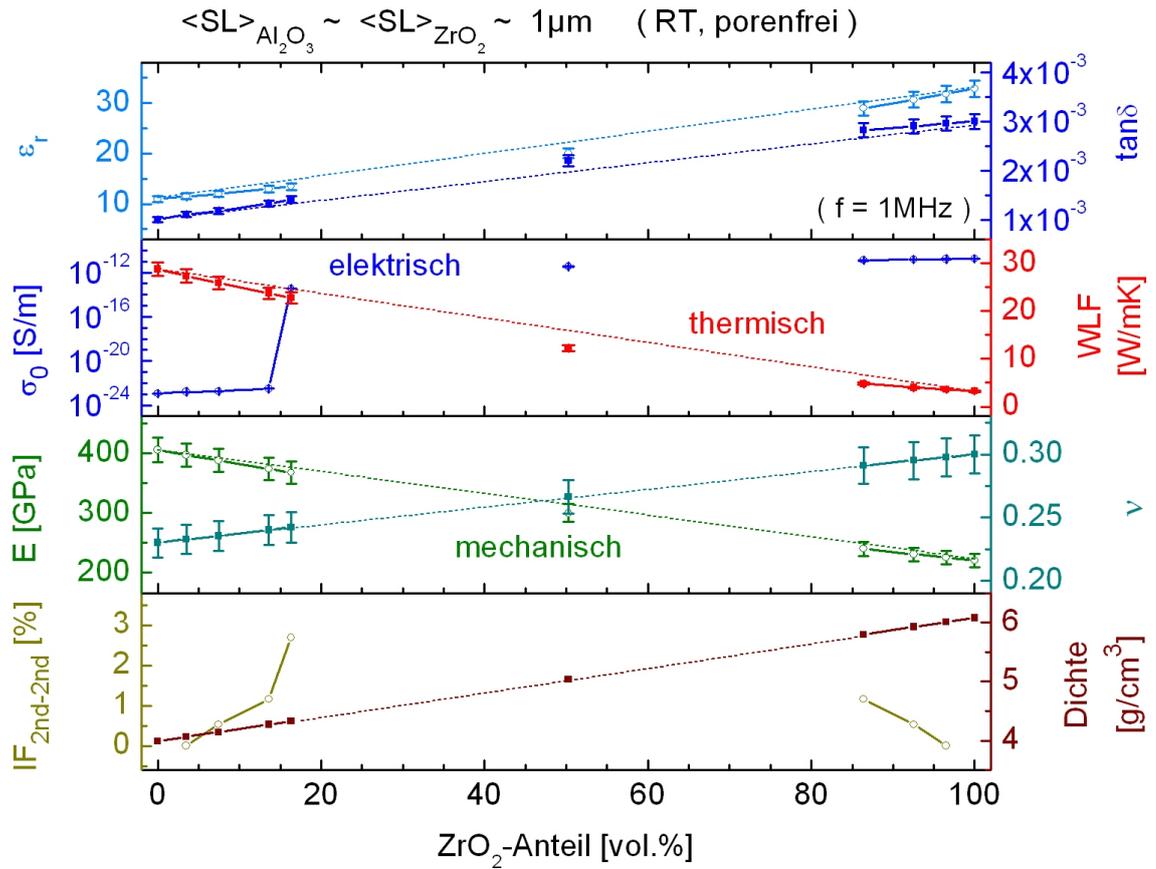
Abb. 4.4 zeigt einen Überblick über das simulierte Systemverhalten. Aus Gründen der Symmetrie wurde der Volumenanteil über die Abszisse aufgetragen<sup>7</sup>. Diese Darstellung erlaubt zudem den

<sup>4</sup>und damit gleichen mittleren Sehnenlängen (vgl. Gl. 2.5).

<sup>5</sup>vgl. z.B. [Soy00], [Nic02], [Cla03], [ClaLe03].

<sup>6</sup>Die zusätzliche Modellierung der Poren erhöht den Rechenaufwand deutlich. Der Einfluss der Porosität wurde in Abschnitt 4.1 behandelt.

<sup>7</sup>Spätere Angaben zeigen wegen der Relevanz für den Herstellungsprozess stattdessen den Massenanteil.



**Abbildung 4.4:** Übersicht des simulierten Zirkonoxid-Aluminiumoxid Systems und Vergleich mit einfacher *rule-of-mixture* (gestrichelte Linien). Es sind deutliche systematische Abweichungen zu erkennen.

direkten Vergleich der erhaltenen Abhängigkeiten mit der einfachen *rule of mixture* [HS63]:

$$Wert_{ges} = \sum_i Wert_i \cdot Volumenanteil_i \quad . \quad (4.1)$$

Vor allem für die Leitfähigkeiten ergeben sich starke Abweichungen, was das erwartete nichtlineare Verhalten und damit die Notwendigkeit einer detaillierten, realistischen Modellierung bestätigt. In den Randbereichen ergibt sich für die elastischen Eigenschaften eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen<sup>8</sup>. Die elektrischen Eigenschaften weichen ebenso wie die Wärmeleitfähigkeit bereits über die Fehlergrenzen hinaus von der einfachen Abschätzung ab (vgl. auch Abb. 3.15 und Abb. 3.16). Es ist erneut zu erwähnen, dass es sich bei den Voronoifügen um vergleichsweise einfache geometrische Strukturen handelt. Berechnungen komplexerer Strukturen (unregelmäßige Partikelformen, Anisotropie, etc.) lassen noch weitaus größere Diskrepanzen erwarten. Der Kontrast in den Materialeigenschaften der beteiligten Phasen scheint in diesem Kontext ebenfalls eine Rolle zu spielen (vgl.  $\sigma_0$ ).

<sup>8</sup>vgl. für mechanische Rechnung keine Berücksichtigung der Korngrenzen im FE-Modell.

### 4.3.1 *Zirconia Toughened Alumina (ZTA)*

Für ZTA-Keramiken ist prinzipiell ein möglichst hoher Zirkonoxidgehalt wünschenswert, da dadurch die mechanische Stabilität des Werkstoffs verbessert wird. Dabei muss für die Anwendung als elektrischer Isolator die Perkolation der (für erhöhte Temperaturen elektrisch leitfähigen) Zirkonoxidphase unbedingt vermieden werden. Die Ergebnisse aus Abschnitt 2.2.3 zeigen, dass kleinere (fein verteilte) Partikel früher perkolieren. Andererseits begünstigt die feinere Verteilung den Transformations-Verstärkungsmechanismus (siehe Abschnitt 1.1.4).

Zur detaillierten Charakterisierung der ZTA-Keramiken wurden unterschiedliche Kompositgefüge bis an die Perkolationsschwelle der sekundären Phase (Zirkonoxid) modelliert. Dabei wurde neben dem Volumen- bzw. Massenverhältnis auch das Sehnängenverhältnis

$$slv := \frac{\langle SL \rangle_{\text{sekundäre Phase}}}{\langle SL \rangle_{\text{primäre Phase}}} \quad (4.2)$$

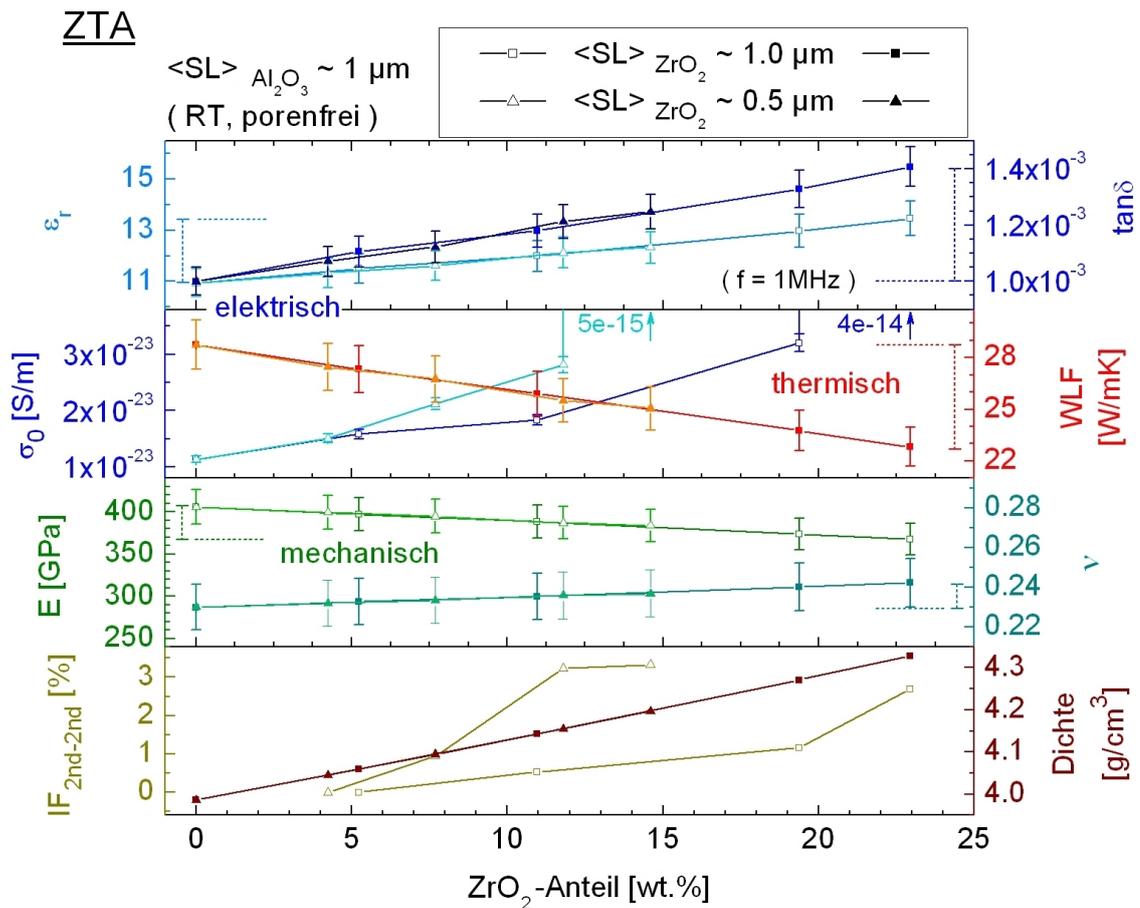
variiert. Es wurden zunächst die Werte  $slv = 1$  und  $slv = 0.5$  verwendet. („In verschiedenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass große Körner in einer feinkörnigen Matrix festigkeitsmindernd wirken“ [SaSch83]).

Abb. 4.5 zeigt die erhaltenen Ergebnisse bei Raumtemperatur. Die durchlaufenen Wertebereiche sind jeweils an den Achsen angedeutet. Es ist zu erkennen, dass das verringerte Sehnängenverhältnis, mit Ausnahme der gemäß Abschnitt 2.2.3 erwarteten früher einsetzenden Perkolation der leitfähigen Phase, keinen signifikanten Einfluss auf die errechneten Werte hat. Der Grenzflächenanteil  $IF_{2nd-2nd}$  steigt erwartungsgemäß früher an. Bei der Generierung der Strukturen wurde in Anlehnung an die experimentellen Gefüge besonderer Wert auf die gleichmäßige Verteilung der sekundären Phase im Gefüge der Primärmatrix gelegt. Diese wurde sowohl anhand der angegebenen Kennwerte als auch visuell qualitativ<sup>9</sup> kontrolliert. Die durchgängig geringen Werte von  $IF_{2nd-2nd}$  (<4%) bestätigen den Erfolg dieser Anstrengungen. Insgesamt sind die eingangs angesprochenen Eigenschaftverschlechterungen durch die Zirkonoxidbeigabe (vgl. Abschnitt 1.1.4) gut erkennbar und konnten mit Hilfe der Mikrostruktur-Eigenschafts-Simulationen einheitlich quantifiziert werden. Der Suchraum nach dem jeweils optimalen Gefüge ist somit teilweise durch die Simulationen abgedeckt, und Anwender können mit Priorität auf Basis dieser Daten das jeweils optimale Gefüge identifizieren.

Für die beiden Gefügemodelle kurz vor Eintreten der Zirkonoxid-Perkolation wurde analog zu Abschnitt 4.2 eine Skalierung vorgenommen. So konnte auch für die Kompositkeramiken der Einfluss der mittleren Sehnängen quantifiziert werden. Abb. 4.6 zeigt die Ergebnisse. Es sind qualitativ die bereits zuvor diskutierten Abhängigkeiten ersichtlich: sowohl für eine gute Wärmeleitfähigkeit als auch für gute Isolatoreigenschaften sind für ZTA-Keramiken möglichst große Körner erstrebenswert.

---

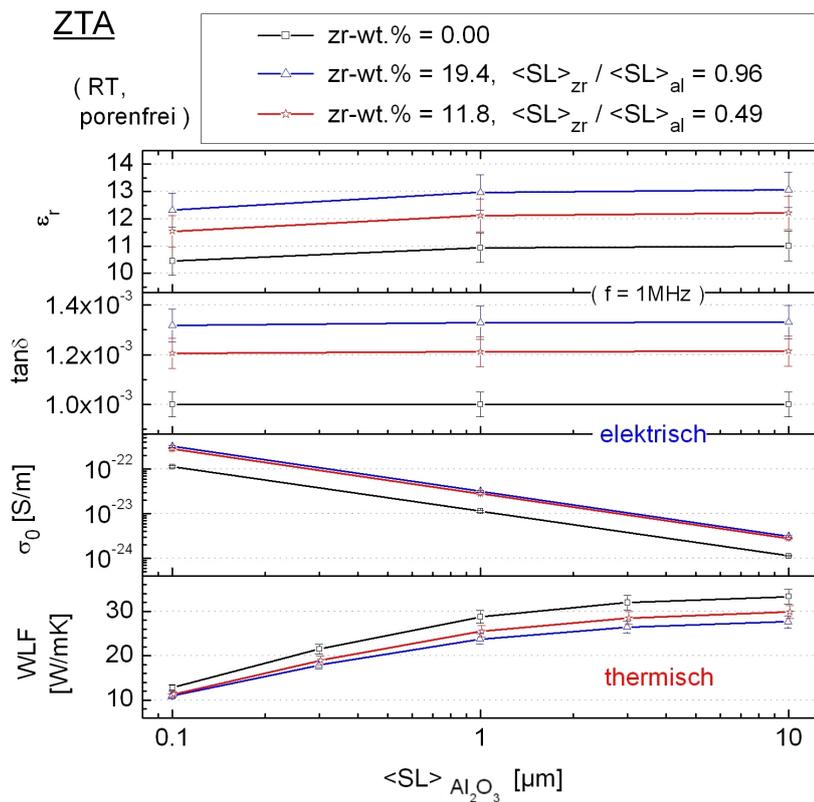
<sup>9</sup>hier nicht gezeigt.



**Abbildung 4.5:** Ergebnisse der Simulationsrechnungen für porenfreie ZTA-Gefüge bei Raumtemperatur. Die für eine 33%-ige Perkolation (vgl. Abschnitt 2.2.3) erhaltenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit (durch Pfeile angedeutet) liegen weit außerhalb des dargestellten Wertebereichs und sind deshalb angegeben.

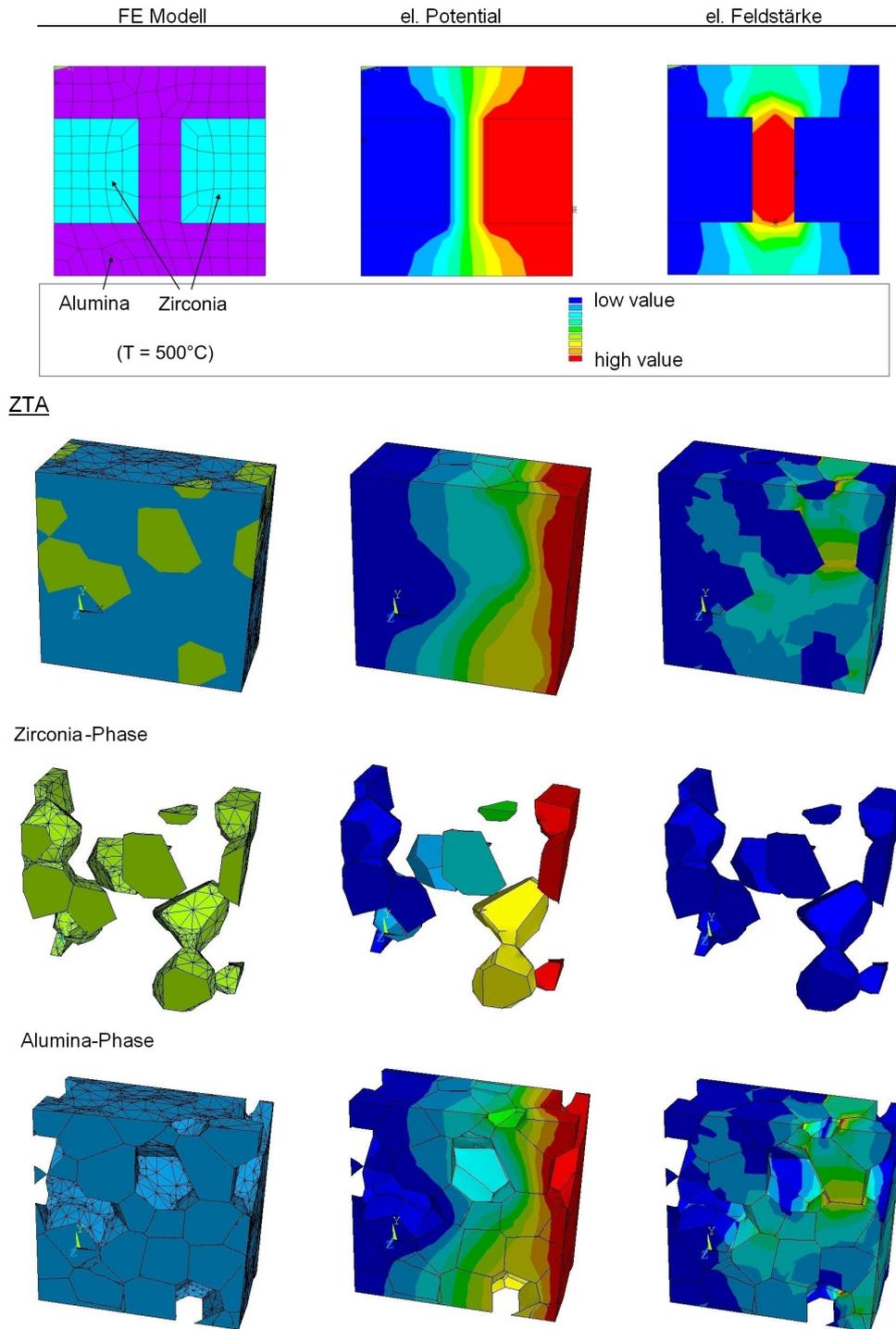
Ein weiteres wichtiges Auswahlkriterium für Isolatorwerkstoffe ist ihre Durchschlagfestigkeit (typischerweise in  $[\text{kV}/\text{mm}]$  angegeben). Sie beschreibt bis zu welchen elektrischen Feldstärken Materialien beansprucht werden können bevor es zum elektrischen Durchbruch kommt. Dabei spielen Poren und andere Inhomogenitäten eine Rolle. Mit Hilfe der Simulationsergebnisse kann eine qualitative Bewertung verschiedener Konstellationen (Mischungsverhältnis, Partikelgrößen und -verteilungen, etc.) vorgenommen werden. In [Iug06] und [Rae05] sind ähnliche Ansätze für sich ausbildende mechanische Spannungen in den Gefügen und für den Wärmetransport vorgestellt.

Für die ZTA-Keramiken ist davon auszugehen, dass Kompositkeramiken mit hohem Zirkonoxidanteil (kurz vor der Perkolation) verminderte Durchschlagfestigkeiten aufweisen, da der Potentialabfall über perkolierte Pfade des leitfähigen Zirkonoxids relativ gering ist. An kurzen Unterbrechungen dieser Pfade erfolgt somit ein großer Spannungsabfall, was hohe lokale Feldstärken zur Folge hat. In Abb. 4.7 (oben) ist diese Annahme anhand eines einfachen (2D) FE-Modells veranschaulicht und bestätigt. Da sich Konnektivitäten in 3D aber wesentlich kom-



**Abbildung 4.6:** Einfluss der mittleren Korngröße für verschiedene ZTA-Kompositionen. Das Ergebnis für Aluminiumoxid aus Abb. 4.2 ist zum direkten Vergleich mit angegeben.

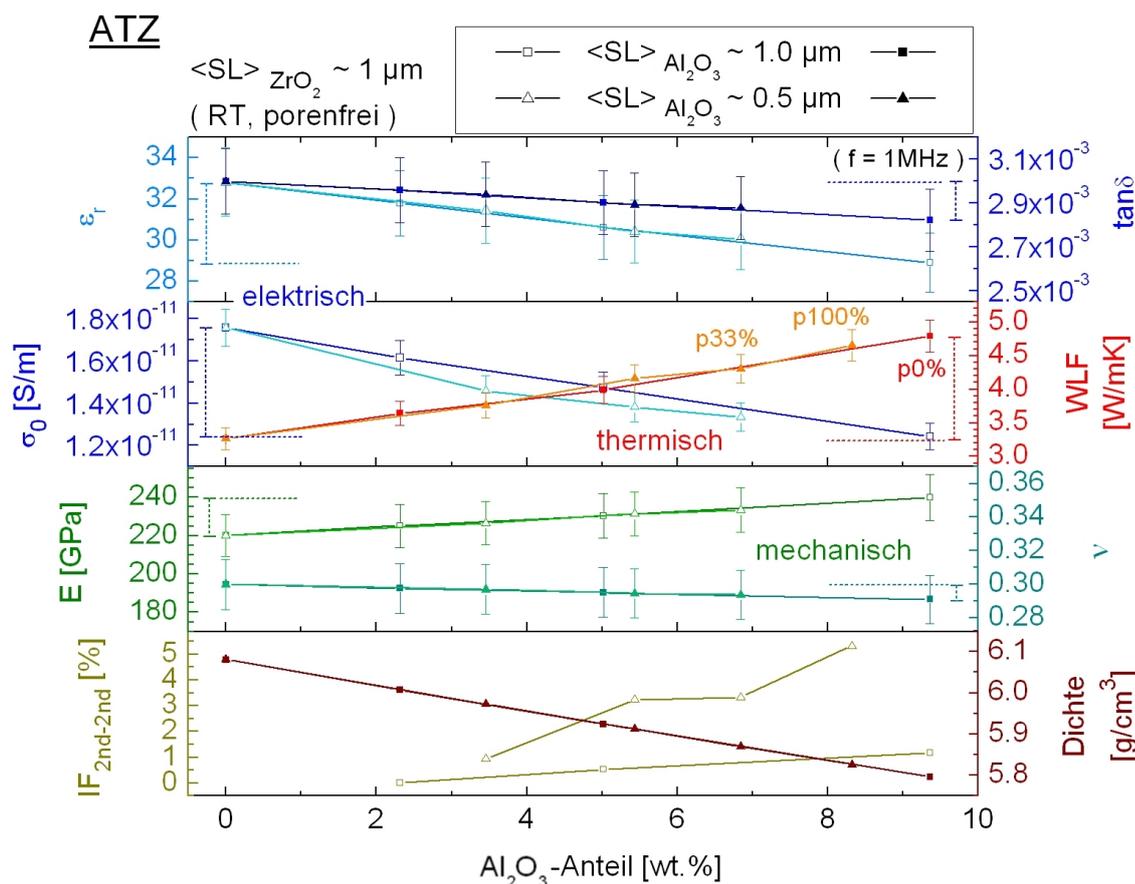
plizierter gestalten, wurden die FE-Lösungen der ZTA-Modellgefüge zur näheren Betrachtung der Potential- und Feldstärkeverteilungen herangezogen. Diese sind in Abb. 4.7 für  $f = 0$  Hz und  $T = 500^\circ C$  gezeigt. Man erkennt die Feldspitzen deutlich, die durch die oben beschriebenen Konstellationen zustande kommen. An diesen Stellen des Gefüges ist demnach mit dem Einsetzen des elektrischen Durchbruchs zu rechnen. Zur Verbesserung der Durchschlagfestigkeit von ZTA-Keramiken sollten also Zirkonoxidanteile deutlich unterhalb der jeweiligen Perkolationschwelle verwendet werden. Auch eine gleichmäßige Verteilung der sekundären Phase beugt der Ausbildung teilperkolerierter leitfähiger Pfade vor.



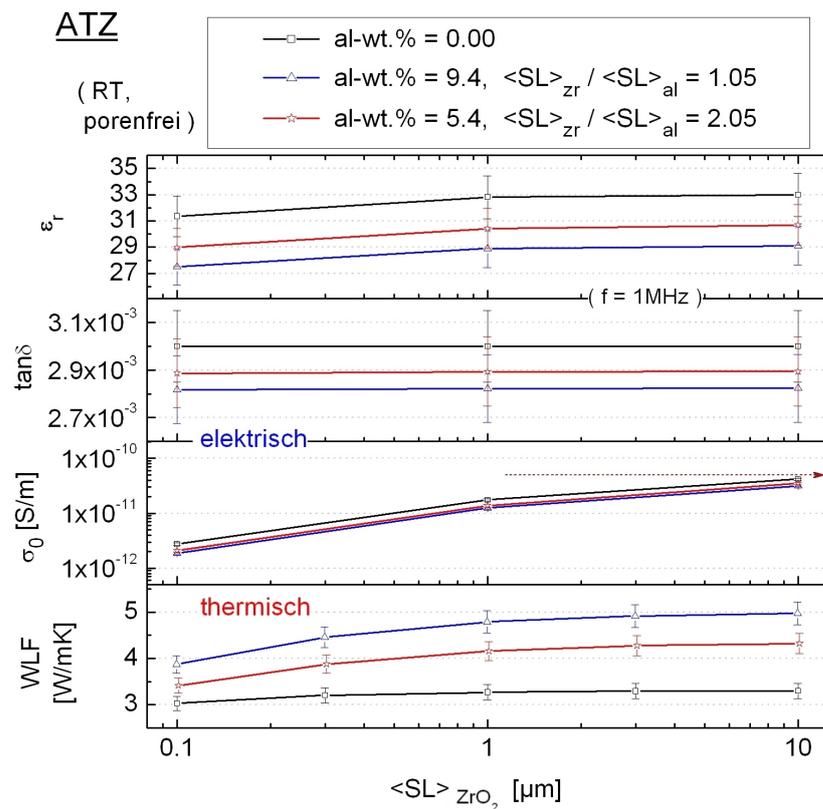
**Abbildung 4.7:** Qualitative Auswertung der FE-Lösungen. Oben: Prinzipmodell in 2D ( $\sigma_0^{zr} = 10^{10} \cdot \sigma_0^{al}$ ). Unten: ZTA-Modellgefüge (zr-wt.% = 19.4, slv = 1,  $\langle SL \rangle = 1 \mu m$ ). Es sind jeweils das FE-Modell (links) sowie die (statischen) FE-Lösungen anhand des elektrischen Potentials (Mitte) und der elektrischen Feldstärke (rechts) gezeigt. Das RVE wurde zur besseren Darstellung der diskutierten Effekte an einer geeigneten Stelle aufgeschnitten.

4.3.2 Alumina Toughened Zirconia (ATZ)

Analog zum vorangegangenen Abschnitt wurden ebenfalls Simulationen für ATZ-Keramiken durchgeführt. Dazu konnten die fertigen Gefügemodelle der ZTA-Keramiken unter Vertauschung der Materialnummern verwendet werden. Durch die unterschiedlichen Dichten ergeben sich dabei bei gleichen Volumenanteilen unterschiedliche Massenanteile (vgl. auch Abb. 4.4). Die in den Abb. 4.8 und Abb. 4.9 gezeigten Ergebnisse für ATZ-Keramiken ähneln qualitativ denen des vorangegangenen Abschnitts. Bemerkenswert ist jedoch der praktisch nicht vorhandene Einfluss der Perkolation, diesmal des thermisch leitfähigeren Aluminiumoxids. Dieser Befund wird auf den, verglichen mit den elektrischen Restleitfähigkeiten, geringen Materialkontrast der Konstituenten bezüglich der Wärmeleitfähigkeit (vgl. Tab. 3.1) zurück geführt. Für die Anwendung als Elektrolyt sind nach Abb. 4.9 grobkörnige ATZ-Gefüge vorteilhaft, für thermische Barrierschichten hingegen möglichst feinkörnige. Die Veränderungen der Materialeigenschaften bei  $Al_2O_3$ -Zugabe bzw. bei Skalierung der Korngrößen wurden quantifiziert.



**Abbildung 4.8:** Ergebnisse der Simulationsrechnungen für porenfreie ATZ-Gefüge bei Raumtemperatur. Die „p..%“-Angaben kennzeichnen den jeweiligen Grad der Perkolation (vgl. Abschnitt 2.2.3).

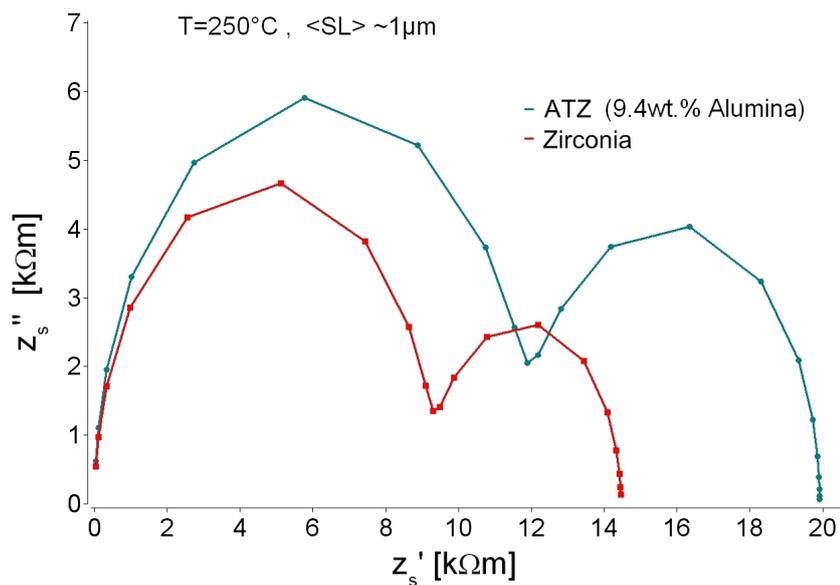


**Abbildung 4.9:** Einfluss der mittleren Korngröße für verschiedene ATZ-Kompositionen. Das Ergebnis für Zirkonoxid (3YSZ) aus Abb. 4.2 ist zum direkten Vergleich mit angegeben.

Als Hochtemperatur-Sauerstoffionenleiter findet Zirkonoxid bei Temperaturen von über  $500^\circ\text{C}$  Einsatz. Der Werkstoff wird in diesem Kontext nicht mehr als Dielektrikum, sondern als elektrischer Leiter beschrieben. Das wesentliche (elektrische) Anwendungsmerkmal ist die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_0$ <sup>10</sup>. In Abb. 4.10 ist der Effekt der Aluminiumoxid-Beigabe auf die simulierten Impedanzspektren zu sehen. Es wird sowohl der GI- als auch der GB-Widerstand in etwa gleichem Maße erhöht. Dies wird auf die veränderte (eingeschränkte) Geometrie der leitfähigen Phase zurückgeführt. Direkt ist keine Relaxation zu beobachten, die dem Aluminiumoxid zuzuschreiben wäre; das Zirkonoxid dominiert das elektrische Verhalten der ATZ-Keramiken.

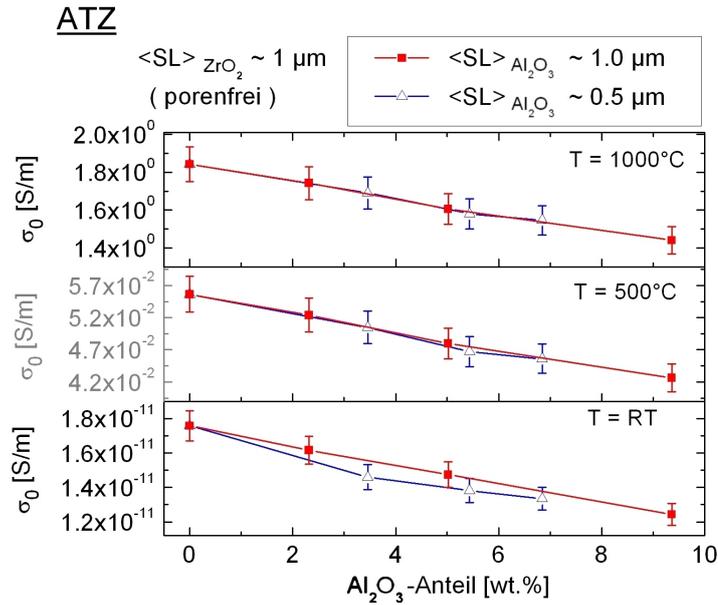
Abb. 4.11 zeigt die Entwicklung der elektrischen (Rest-) Leitfähigkeit unter  $Al_2O_3$ -Zugabe bei Raumtemperatur,  $500^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$ . Die gefundene relative Abhängigkeit ist für alle Temperaturen in etwa konstant. Weiterhin zeigt sich auch hier kein signifikanter Einfluss der feinkörnigeren Verteilung der sekundären Phase. In Abb. 4.12 ist der Einfluss der mittleren Korngröße auf die elektrische (Rest-) Leitfähigkeit bei Raumtemperatur,  $500^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  gezeigt. Man erkennt eine deutliche Abnahme der Abhängigkeit mit steigender Temperatur. Dieser Befund erklärt sich mit dem, für erhöhte Temperaturen abnehmenden, Korngrenz Widerstand im Zirkonoxid (vgl. Abb. 3.11).

<sup>10</sup>Anmerkung: Die Wärmeleitfähigkeit von Zirkonoxid zeigt nach [SaSch83], [Cla03] sowie [Sch01] nahezu keine Temperaturabhängigkeit ( $T \in [RT; 1000^\circ\text{C}]$ ).

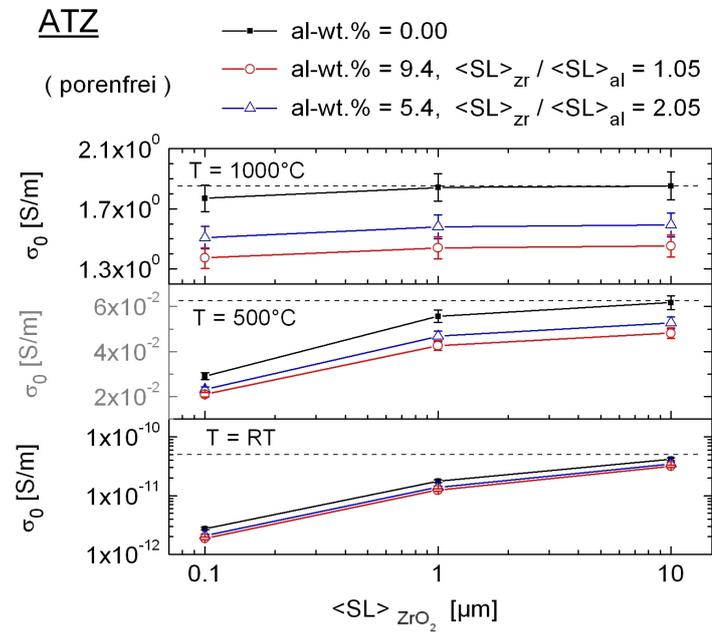


**Abbildung 4.10:** ATZ: Einfluss der Aluminiumoxid-Zugabe auf das simulierte Impedanzspektrum. Die Temperatur wurde so gewählt, dass beide Relaxationsbögen (GI, GB) im Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 MHz komplett abgebildet werden. Es ist erwartungsgemäß das dominante elektrische Verhalten des Zirkonoxids zu erkennen.

Betrachtet man die mit der Temperatur durchlaufenen Größenordnungen der elektrischen Leitfähigkeit, so spielt die Korngröße der Zirkonoxid- und ATZ-Keramiken für hohe Temperaturen ebenso wie die  $Al_2O_3$ -Beigabe eine eher untergeordnete Rolle. Es ist zu vermuten, dass unterschiedliche, sich an den Korngrenzen ablagernde Verunreinigungen eine mindestens ebenso große Rolle in diesem Kontext spielen (z.B. [Wa95]). Man beachte auch den enormen Einfluss der Arbeitstemperatur auf die erhaltenen elektrischen (Rest-) Leitfähigkeiten: dieser nimmt zwar mit zunehmender Temperatur ab, aber selbst bei 1000°C machen sich beim Zirkonoxid Schwankungen von einigen 10 K ähnlich bemerkbar wie die hier betrachteten Gefügeparameter. Zu Optimierungszwecken für streng definierte Arbeitspunkte können die Ergebnisse dennoch herangezogen werden.



**Abbildung 4.11:** Hochtemperatur-Restleitfähigkeit verschiedener ATZ-Gefüge in Abhängigkeit der Komposition. Gefüge mit feinkörnigerer Verteilung der Aluminiumoxid-Phase zeigen im Rahmen der Fehlertoleranzen identisches Verhalten.



**Abbildung 4.12:** Hochtemperatur-Restleitfähigkeit ausgewählter ATZ-Gefüge unter Einfluss der mittleren Korngröße. Das Zirkonoxid-Verhalten ist zum direkten Vergleich mit angegeben, der Einkristallwert ist angedeutet. Man beachte die logarithmische Skalierung der y-Achse bei Raumtemperatur.



## Kapitel 5

# Bewertung im Literaturkontext

In der Literatur findet sich eine Vielzahl an Modellen, die sich den Mikrostruktur-Eigenschaftskorrelationen auf unterschiedliche Weise widmen<sup>1</sup>. Die einfachsten beschreiben den Zusammenhang von Gefügeparametern (oft Volumenanteile) mit den resultierenden Eigenschaftswerten mittels einer oder mehrerer, mehr oder weniger einfacher Gleichung(en) (z.B. [Cal96], [Wak02], [MPe03], [Yan10]). Andere verwenden elektrische Ersatzschaltbilder [Bau69], [Mai86] und/oder -Netzwerke [Dot98] zur Beschreibung der beobachteten Relaxationsprozesse (vgl. Korngrenzen) meist einphasiger Gefüge. In [BoLi81] wurde ein Ersatzschaltbild für Zweiphasen-Komposite vorgestellt dessen Parameter die Einzelphaseneigenschaften nach dem Maxwell-Wagner *effective medium* Modell verknüpfen. Die Gültigkeit ist jedoch auf kleine Volumenanteile (< 20%) beschränkt. In [Fle04] wurde gezeigt, dass einfache Ersatzschaltbilder nicht ausreichen, um z.B. Effekte, die durch Inhomogenitäten der Korngrenzen hervorgerufen werden, abzubilden.

Unter Verwendung der FEM wurden unter anderem Einheitszellen zur Beschreibung von Matrixkompositen für verschiedenste Partikelformen und -konstellationen untersucht [Cal06], [Kidb05], [Rae05], [Bou10]. Ähnlich arbeitet das sogenannte *brick layer* Modell, welches speziell die elektrischen Beiträge der Korngrenzen einphasiger Keramiken berücksichtigt [Kida05], [Hwa99] (vgl. auch Testmodell, Abschnitt 3.1.2). Hier können auch Inhomogenitäten z.B. der Korngrenzen in zwei- und dreidimensionalen Verschachtelungen von Würfeln (*bricks*) modelliert werden [Fle99], [Fle04].

Die einfachsten Ansätze zur Beschreibung realistischer keramischer Mikrostrukturen verwenden zweidimensionale Voronoistrukturen [Fle02], [Yan10]. Mit diesen kann das dreidimensionale Phänomen der Konnektivität einzelner Komponenten aber nicht ausreichend genau abgebildet werden. In [Dez06] wurden elektrische Netzwerke nach dem Schema dreidimensionaler Voronoistrukturen aufgestellt und mit dem 3D *brick layer* Modell verglichen. Komplexere Modelle zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens (unter Berücksichtigung der Korngrenzen) sind dem Autor gegenwärtig nicht bekannt.

---

<sup>1</sup>In [Mao10] findet sich ein *review* verschiedener Ansätze zur Mikrostruktur-Eigenschafts-Simulation (*ab-initio/molecular dynamics*, Thermodynamik der Phasen, geometrische Simulation der Mikrostruktur).

Für den besser untersuchten Sektor der thermo-mechanischen Simulationen wurden bereits aufwändige dreidimensionale Gefügemodelle publiziert. Die Ansätze reichen von zufällig initiierten Verteilungen einer hohen Anzahl unterschiedlich geformter Partikel in Matrixkompositen [Yu08], [Fri11], über Gefügemodelle, die, ähnlich wie in dieser Arbeit, mittels zweidimensionaler Schnittbilder mit ihren realen Vorbildern verglichen werden [StP08], [Iug07], [GroB08], bis hin zu komplett rekonstruierten Mikrostrukturen [Cha06], [GroA08]. Letztere werden mittels in Serie aufgenommener Schnittbilder<sup>2</sup> der abzubildenden Gefüge durch spezielle Rekonstruktionsalgorithmen gewonnen und zunächst als Voxelmodelle dargestellt (z.B. [Bha07]). Sie haben den Vorteil keine vereinfachenden Annahmen über die realen Partikelformen und (Größen-) Verteilungen machen zu müssen. Jedoch ist hier auch kein Variationsspielraum einzelner Gefügeparameter gegeben.

Es existieren unterschiedliche Ansätze zur Überführung der gebräuchlichen Voxelmodelle (Beschreibung der Mikrostrukturen, vgl. z.B. [Vel09]<sup>3</sup>) in rechenbare FE-Modelle. Die direkte Konversion der einzelnen Voxel in kubische Elemente ist zwar einfach und schnell, führt aber im FE-Programm zu sehr hohem Rechenaufwand, wenn größere Partikelzahlen mit entsprechender Auflösung betrachtet werden sollen (z.B. [Ber10], [BeWi10]). Zudem werden Grenzflächen hier stufig dargestellt, was zu einer Verzerrung der realen Verhältnisse führt. Andere Ansätze erzeugen Knotenpunkte zwischen benachbarten Voxeln unterschiedlicher Partikelzugehörigkeit und vernetzen die so entstandene Punktwolke direkt mit tetrahedralen Elementen [Bha07]. In der Computergraphik müssen volumetrische Modelle (Voxel) für die Darstellung unter oftmals schnell wechselnden Perspektiven effizient in Oberflächenvernetzungen umgewandelt werden. Eine besondere Herausforderung stellen hierbei Bereiche des Aufeinandertreffens mehrerer (>2) Regionen dar. Es sei hier z.B. auf [Mey08], [Bol07], [Bol09], [Zha09] verwiesen. Aus den in Abschnitt 2.1 genannten Gründen wurde in dieser Arbeit die Zwischenstufe der Oberflächenvernetzung benutzt, um die Voxelmodelle in den Anforderungen entsprechende FE-Modelle zu überführen. In dieser Darstellung war es zudem möglich solide Korngrenzschichten einzuführen (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Nach dem gegenwärtigem Kenntnisstand des Autors existieren keine anderen Mikrostrukturmodelle mit denen dreidimensionale, realistische und quantitativ analysierbare Gefügemodelle unter Beteiligung mehrerer Phasen systematisch variiert und in adaptive FE-Modelle unter Berücksichtigung der Korngrenzen überführt werden können. In [Cha06] und [Tew10] wird betont, dass realistische dreidimensionale Modelle unverzichtbar sind, um genaue Aussagen zu den Mikrostruktur-Eigenschafts-Beziehungen machen zu können. Trotzdem werden aufgrund des hohen Aufwands dieser Methoden häufig einfachere Modelle benutzt.

Obwohl dieser Abschnitt keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, sondern eher einen Überblick der verschiedenen aktuellen Ansätze zeigt, sollen einige Programme und Programmbibliotheken (zum Teil frei erhältlich) die in diesem Kontext Verwendung finden kurz erwähnt werden:

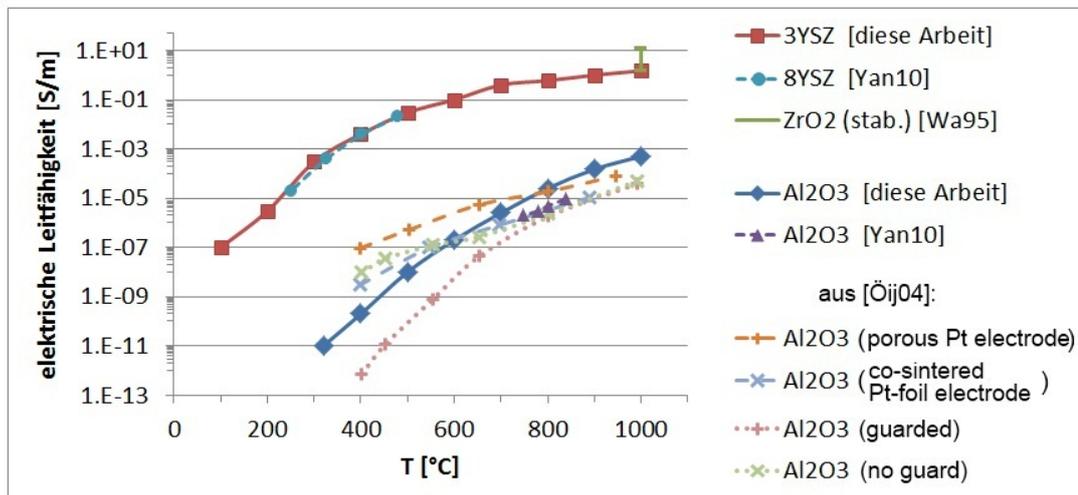
Mikrostruktur-Eigenschafts-Simulation	Vernetzungsalgorithmen
<i>DIGIMAT</i> [Dig11]	<i>CGAL</i> [CGAL11]
<i>GeoDict</i> [Geo11]	<i>QHULL</i> [QH11]
<i>Materials Studio</i> [Mat11]	<i>Tetgen</i> [Si09]

<sup>2</sup>definierte Abtragung dünner Schichten mittels *Focused Ion Beam* (FIB).

<sup>3</sup>siehe auch Software *GeoDict* [WiZe06].

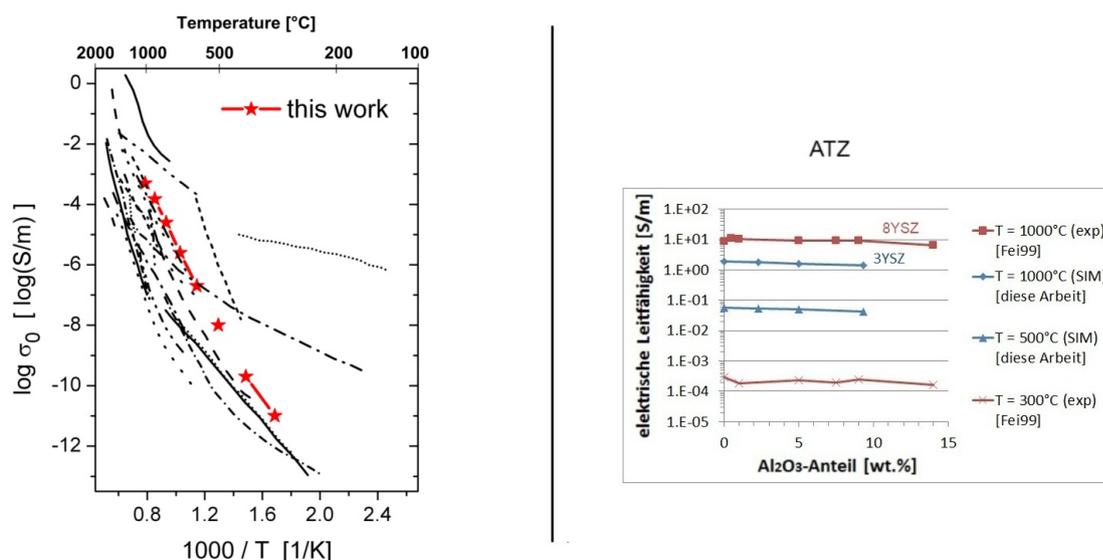
Die akkurate Repräsentation der Mikrostrukturen ist eine Voraussetzung für Modellrechnungen mit hoher Genauigkeit. Daneben entscheidet aber vor allem die Kenntnis der zugrunde gelegten Materialdaten, hier speziell auch die Trennung von Korninnerem- und Korngrenzeffekten, über die Genauigkeit der Eigenschaftssimulationen. Nachfolgend werden die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse der (elektrischen) Charakterisierung des Zirkonoxid–Aluminiumoxid Systems, sofern nicht schon geschehen, im Literaturkontext verglichen. Dazu werden sowohl die simulierten als auch die experimentellen Befunde herangezogen, deren sehr gute Übereinstimmung bereits in Abschnitt 3.5 gezeigt wurde.

Die temperaturabhängigen Restleitfähigkeiten der Reinsysteme ( $Al_2O_3$ ,  $YSZ$ ) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in [Wa95] und [Yan10] gemessenen Werten (siehe Abb. 5.1 und Abb. 5.2 links). Es ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund der Vielzahl an Einflüssen<sup>4</sup> die Vergleichbarkeit der in unterschiedlichen Arbeiten erhaltenen Ergebnisse nur bedingt gegeben ist (vgl. z.B. auch [Lyb05]). Dennoch können die Wertebereiche von unter ähnlichen Bedingungen gewonnenen Größen gegenübergestellt werden. Für die Entwicklung der simulierten Restleitfähigkeitswerte von ATZ–Keramiken bei erhöhter Temperatur wurde eine gute Übereinstimmung mit den in [Fei99] gemessenen Werten gefunden (siehe Abb. 5.2 rechts). In experimentellen Arbeiten wurde zudem eine Abnahme des Korngrenzwiderstandes im ATZ bei geringer Beigabe von Aluminiumoxid beobachtet und auf sich hier zusätzlich anlagernde Verunreinigungen ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) zurück geführt (z.B. [Yuz99]). Jedoch wurde auch über gegenteilige Effekte berichtet (vgl. [Lyb05]). Solche Effekte sind in den Modellrechnungen nicht berücksichtigt. Bei ausreichender Kenntnis könnten sie jedoch über die Einzelphaseneigenschaften Eingang in die Simulationen finden. (Anmerkung: YSZ zeigt sowohl nach molekulardynamischen Rechnungen [Yam99] als auch nach experimentellen Befunden [Yuz99] ein Maximum der ionischen Leitfähigkeit bei ca. 8 mol.% Yttrium-Beigabe. Aus diesem Grund wird für Leitfähigkeitsuntersuchungen oft 8YSZ anstatt des in dieser Arbeit betrachteten 3YSZ verwendet.)



**Abbildung 5.1:** Literaturvergleich der elektrischen Leitfähigkeiten von Zirkonoxid und Aluminiumoxid.

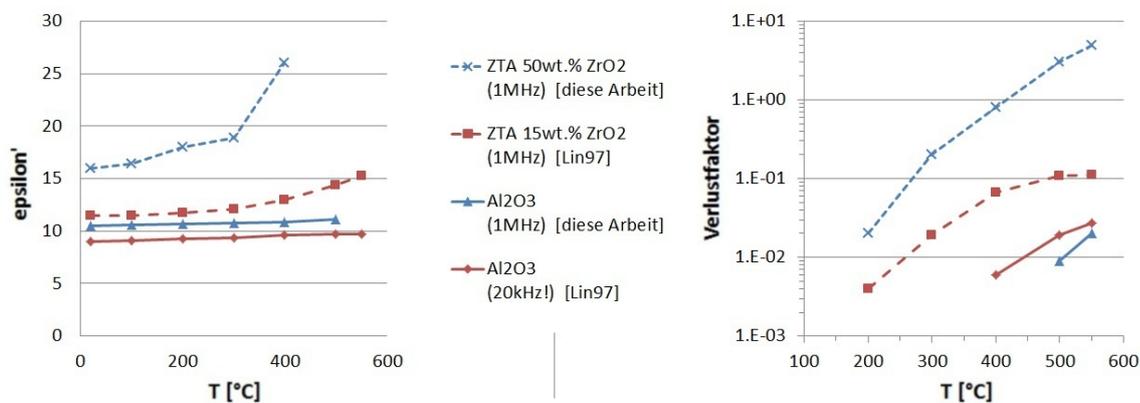
<sup>4</sup>z.B. Ausgangspulver, Verunreinigungen, Formgebungsverfahren, Sinterprozess, Stabilisierungsgrad (YSZ), Partikelgrößen, Porosität, Versuchsbedingungen (Temperatur, Frequenz), etc..



**Abbildung 5.2:** Literaturvergleich. Links: In dieser Arbeit erhaltene elektrische Leitfähigkeit von Aluminiumoxid im Vergleich mit Literaturdaten aus [Wa95] (die Verweise zu den Originalmessungen finden sich in [Bau74]). Rechts: Entwicklung der Restleitfähigkeit von ATZ-Keramiken unter Aluminiumoxid-Beigabe bei erhöhten Temperaturen.

Die in dieser Arbeit gefundenen Aktivierungsenergien der Transportprozesse stimmen im Rahmen der üblichen Abweichungen (vgl. [Wa95]) mit den in [Fei99] und [Yan10] angegebenen Werten überein. Des Weiteren wird in [Öij04] die in Abb. 3.10 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie im Aluminiumoxid bestätigt. Tab. 5.1 vergleicht die jeweiligen Werte im Detail.

Die Werte der dielektrischen Eigenschaften (Permittivität und Verlustfaktor) im Aluminiumoxid liegen, ebenso wie deren qualitative Entwicklung unter Zirkonoxid-Zugabe, in guter Übereinstimmung mit den in [Lin97] gezeigten Werten (vgl. Abb. 5.3; Erhöhung des Verlustfaktors sowie der Temperaturabhängigkeit der Permittivität unter  $ZrO_2$ -Zugabe).



**Abbildung 5.3:** Temperaturabhängige Entwicklung der dielektrischen Eigenschaften für ZTA-Keramiken im Literaturvergleich.

Material	Quelle	Temperaturbereich [°C]	Ea [eV]
8YSZ	[Fei99]	300–400	0.7
		800–900	1.2
8YSZ	[Yan10]	250–480	1.07
3YSZ	diese Arbeit	103–1010	1.01
$Al_2O_3$	[Yan10]	750–840	1.68
$Al_2O_3$	[Öij04]	400–650	0.9
		650–1000	2.0
$Al_2O_3$	diese Arbeit	500–1009	1.95
		319–455	1.45
		604–1009	2.09

**Tabelle 5.1:** Gegenüberstellung der in unterschiedlichen Arbeiten impedanzspektroskopisch erhaltenen Aktivierungsenergien von Aluminiumoxid und stabilisiertem Zirkonoxid.

Weiterhin zeigt die simulierte Restleitfähigkeit im YSZ die selbe Abhängigkeit von der mittleren Korngröße wie sie in [Bad87] experimentell gefunden wurde (Verringerung des Korngrenzbeitrags zur Gesamtimpedanz mit ansteigender Korngröße; siehe Abb. 4.3). Auch der Befund, dass die Korngröße der Aluminiumoxid-Partikel im ATZ keinen signifikanten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der Mischkeramiken hat, wurde in [Yuz99] experimentell beobachtet (und konnte in dieser Arbeit auf weitere Größen ausgeweitet werden).

Die in Abschnitt 1.5 gefundene logarithmische Normalverteilung der gemessenen Sehnenlängen wurde auch in [GroA08] nach 3D Rekonstruktion (mittels serieller Schnittbilder) von realen keramischen Gefügen gefunden.

Insgesamt zeigen diese Vergleiche, dass sowohl die zugrunde gelegten Messwerte als auch die mit Hilfe der Simulationskette erhaltenen Materialdaten ein glaubwürdiges Gerüst bilden. Die beschriebenen Mikrostruktur–Eigenschafts–Simulationen bieten damit eine wertvolle Hilfestellung bei der Auswahl des optimalen keramischen Gefüges für spezifische Anwendungen.



## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich mit dem Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur keramischer Komposite und den daraus resultierenden makroskopischen Anwendungseigenschaften am Beispiel des Zirkonoxid–Aluminiumoxid Systems. Dazu wurden sowohl experimentelle Ansätze verfolgt, als auch numerische Methoden zur Simulation dieses Zusammenhangs mit Hilfe dreidimensionaler Gefügemodelle entwickelt und verwendet. Der Schwerpunkt lag dabei auf der elektrischen Charakterisierung der Keramiken anhand ihrer Impedanzspektren. Daneben konnte die implementierte Simulationskette benutzt werden, um das elastische Verhalten und die Wärmeleitfähigkeit der modellierten Kompositkeramiken mit hoher Genauigkeit abzubilden. Insbesondere war es mit Hilfe der Mikrostruktur–Eigenschafts–Simulationen möglich, die Abhängigkeiten der betrachteten Größen von einzelnen Gefügeparametern zu untersuchen. Dies ist experimentell eine große Herausforderung, da hier gezielte Änderungen einzelner Gefügeparameter meist auch andere, unerwünschte Änderungen nach sich ziehen.

Eine Besonderheit der in dieser Arbeit vorgestellten Implementierung ist die räumliche Abbildung der Korngrenzen im FE-Modell. Dadurch konnte deren entscheidender Einfluss auf das makroskopische Materialverhalten in realistischen dreidimensionalen Mikrostrukturmodellen berücksichtigt und untersucht werden. Dem Autor sind gegenwärtig keine anderen Ansätze bekannt die dies ermöglichen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde zunächst das untersuchte Materialsystem vorgestellt und die benötigten physikalischen Grundlagen kurz zusammengefasst. Für die elektrischen Messungen der als Kondensatoren präparierten Keramiken wurde eine Messanlage zur temperaturgesteuerten Impedanzspektroskopie bis 1000°C konzipiert und aufgebaut. Ein eigens entwickeltes Softwarepaket ermöglicht neben der vollautomatischen Steuerung der Messungen via PC zudem umfangreiche Auswertungen und direkte graphische Darstellungen der während des Messvorgangs erfassten Daten. Durch Fehlerbetrachtung und Vergleichsmessungen wurde die Messmethode verifiziert.

Die in Abschnitt 1.3.4 behandelte FE–Simulation der realen Kondensatorgeometrie ermöglichte die Quantifizierung der Abweichungen vom idealen Plattenkondensator. Die Methode ließe sich auch auf andere Probengeometrien anwenden, wodurch die exakte Messung schlecht prä-

parierbarer Materialien erleichtert werden könnte. Dazu müsste gegebenenfalls auch untersucht werden wie sich Messfrequenz und Impedanz auf die sich einstellenden Feldverteilungen bei Probenkörpern komplexerer Geometrie auswirken.

In Abschnitt 1.4 sind die Ergebnisse der temperatur- und frequenzabhängigen elektrischen Charakterisierung des Zirkonoxid–Aluminiumoxid Systems beschrieben. Es wurden speziell auch die Reinsysteme im Hinblick auf die Einflüsse der Korngrenzen untersucht. So konnten die für eine akkurate Beschreibung des elektrischen Verhaltens der Keramiken benötigten Mechanismen identifiziert und die Modellentwicklung vorangetrieben werden.

Die quantitative Beschreibung der realen keramischen Gefüge findet sich in Abschnitt 1.5. Durch Sehnenlängenanalyse der REM–Aufnahmen zweidimensionaler Schlißflächen wurden unter Benutzung stereologischer Methoden spezifische Kennwerte gewonnen. Diese wurden zum Abgleich der am Computer erzeugten Gefügemodelle benutzt.

Der zweite Teil dieser Arbeit widmet sich der dreidimensionalen Mikrostrukturmodellierung. Die keramischen Gefügemodelle wurden zunächst auf Voxelbasis erzeugt. In dieser Darstellung konnten sie mittels dreidimensionaler Analysen ausführlich charakterisiert und die Ergebnisse den Werten, die anhand von virtuellen zweidimensionalen Sehnenlängenanalysen erhalten wurden, gegenübergestellt werden. Das Perkolationsverhalten der Voronoistrukturen wurde unter Variation des Korngrößenverhältnisses untersucht. Zur späteren Validierung der Simulationsrechnungen wurden Modelle erzeugt, die in den spezifischen Kennwerten eine sehr gute Übereinstimmung mit ihren realen Vorbildern zeigen.

Abschnitt 2.3 beschreibt die in dieser Arbeit implementierte Methodik zur adaptiven Oberflächenvernetzung der voxelbasierten Gefügemodelle. In dieser Darstellung konnten die Grenzflächen geglättet und die Anzahl der zur Beschreibung der Strukturen nötigen Elemente drastisch reduziert werden. Dabei wurden die Partikelecken und -kanten der Strukturen mit einer höheren Auflösung vernetzt als die Grenzflächen. Zudem wurde darauf geachtet die Topologie sowie die zuvor angepassten Kennwerte nicht zu verfälschen. Durch Weiterentwicklung und spezifische Anpassung bestehender Algorithmen konnten hier starke Verbesserungen der Qualität der entstehenden Vernetzungen erzielt werden. Weiterhin konnte die Verarbeitungsgeschwindigkeit der sehr rechenintensiven Netzvereinfachung signifikant erhöht werden.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden die FE-Rechnungen und die damit verbundenen Auswerterroutinen vorgestellt. Insbesondere wurde gezeigt wie die solide Abbildung der Korngrenzen auf Basis der Oberflächenvernetzung erreicht werden konnte. Die den Simulationen zugrunde liegenden Materialdaten wurden aus den Messungen an den Reinsystemen gewonnen. Hier wurde ein Weg vorgestellt, um den Zeitaufwand bei der Messung der Restleitfähigkeiten hochohmiger Proben durch gezielte Wahl der notwendigerweise tiefen Frequenzen drastisch zu reduzieren. So konnte die erforderliche Mindesttemperatur zur Bestimmung der Restleitfähigkeit des Aluminiumoxids mittels der IS von vormals 500°C auf ca. 320°C reduziert werden.

Die Ergebnisse der Mikrostruktur–Eigenschafts–Simulationen wurden in Abschnitt 3.5 vorgestellt. Hier wurden zudem Untersuchungen zur Streuung der erhaltenen Materialdaten aufgrund der eingeschränkten Größe des RVE durchgeführt. Zur Validierung der Eigenschaftssimulationen wurden die simulierten Werte der angepassten Gefügemodelle mit den experimentell erhaltenen Messwerten verglichen. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung.

---

Im vierten und letzten Kapitel dieser Arbeit wurde die vorgestellte Methodik zur Mikrostruktur-Eigenschafts-Simulation benutzt, um das Verhalten des Zirkonoxid-Aluminiumoxid System unter gezielter Variation einzelner Gefügeparameter zu quantifizieren. Dabei wurden neben der elektrischen Restleitfähigkeit, der Permittivität und dem Verlustfaktor auch die Wärmeleitfähigkeit sowie die elastischen Konstanten der modellierten keramischen Gefüge ermittelt. Es wurden Einflüsse der Porosität, der Korngröße, der Komposition und der Temperatur untersucht. Dieser umfangreiche Datensatz hilft dem Anwender beim Design des optimalen keramischen Gefüges für spezifische Applikationen.

In Abschnitt 5 wurde abschließend ein Vergleich der Mikrostrukturmodellierung sowie der erhaltenen Werte mit dem aktuellen Literaturkontext präsentiert.

Bleibt zu erwähnen, dass speziell die in dieser Arbeit implementierten Vernetzungsalgorithmen auch für andere, komplexere Mikrostrukturen verwendet werden können. Es wurden bereits Gefügemodelle von  $AlN$ ,  $SiC$  und  $Si_3N_4$ -Keramiken erfolgreich vernetzt. Auch anisotrope Partikeleigenschaften (z.B. Faserwerkstoffe) können in den Eigenschaftssimulationen berücksichtigt werden. Bei Kenntnis der Einzelphaseneigenschaften kann die elektrische Simulationsrechnung auf den GHz-Bereich erweitert werden. Zum Teil treten jedoch Probleme bei der Abbildung der Korngrenzen und der Volumenvernetzung der adaptiven Oberflächenvernetzung auf. Diese werden zum Teil auf ungünstige, nicht der Realität entsprechende Voxelkonstellationen zurückgeführt. Hier sind weitere Untersuchung nötig um diese problematischen Konstellationen eindeutig und automatisch zu identifizieren und zu eliminieren. Weiterhin ist angedacht den Glättungsalgorithmus dergestalt zu verfeinern, dass die Dihedralwinkel an den Dreiphasengrenzen gezielt eingestellt werden können.

Abschließend soll noch einmal betont werden, dass Modellrechnungen experimentelles Arbeiten nie ganz ersetzen können. Sie dienen vielmehr dazu, ein tieferes Verständnis der beobachteten Effekte und Zusammenhänge zu entwickeln, und eignen sich (nach Validierung) zur quantitativen Vorhersage des erwarteten Materialverhaltens. In diesem Punkt konnte mit den in dieser Arbeit vorgestellten Mikrostruktur-Eigenschafts-Simulationen ein sehr hohes Maß an Genauigkeit erzielt werden.



# Anhang

## .1 Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herr Dr. habil. Friedrich Raether für die Betreuung dieser Arbeit bedanken. Besonders seine stete Diskussionsbereitschaft verdient meinen ausdrücklichen Dank.

Herrn Prof. Dr. Sextl danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Fraunhofer Institut für Silikatforschung ISC angefertigt haben zu dürfen.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. Jürgen Meinhardt für die Betreuung der experimentellen Arbeiten, und der Bayerischen Forschungsstiftung dafür, dass mir im Rahmen des *FOROXID*-Projektes der Einstieg in diese Arbeit ermöglicht wurde. Frau Diana Biskupski von der AG Prof. Moos Uni Bayreuth danke ich für die Zeit und die Geduld, mit der sie mir den Einstieg in die Praxis der Impedanzspektroskopie erleichtert hat.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Maria Iuga-Römer für ihre ständige freundliche Hilfsbereitschaft, und Herrn Andreas Hardock, der mich im Rahmen seiner Diplomarbeit tatkräftig bei den experimentellen Arbeiten unterstützt hat.

Des Weiteren danke ich: Karin Fischer, Anton Sarwanidi, Torsten Staab, Hans Schömig, Herrn Olmer, Herrn Virsik, Uta Graupner, Manfred Römer, Nadja Keidel und allen anderen, die mich während der letzten Jahre unterstützt und beraten haben, und die ich hoffe hier nicht vergessen zu haben. Auch den Mitarbeitern des Lehrstuhls für chemische Technologie der Materialsynthese LCTM der Uni Würzburg, besonders Frau Midtbö, gilt mein Dank.

Meinen Mannschaftskameraden des ISC-Fußballteams und den anderen Musikern der Weihnachtsband danke ich für die willkommene Abwechslung. Fürs Korrekturlesen danke ich allen, die sich die Zeit genommen und die Mühe gemacht haben, ganz herzlich.

Meiner Freundin, meinen Schwestern und meinen Eltern danke ich für alles ganz besonders.

## .2 Lebenslauf

Name: Thomas Martin Müller  
 Geburtstag: 11.11.1981  
 Geburtsort: Würzburg (D)

### schulische und universitäre Ausbildung:

---

1988 – 1992	Walther-Volksschule (Grundschule) in Würzburg
1992 – 2001	Röntgen Gymnasium Würzburg (RGW)
Okt. 2001 – Feb. 2007	Studium der Physik an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg Diplomarbeit: „Wälzlagerdiagnose mit Methoden der Statistischen Physik“
Aug. 2007 – Juli 2012	Promotion am Fraunhofer Institut für Silikatforschung ISC Würzburg
Feb. 2011 – Juli 2012	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Silikatforschung ISC Würzburg
Sept. 2012 – heute	Anstellung als Entwicklungsingenieur in Wiesbaden

## .3 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

- T.M. Müller, F. Raether, *3D modelling of ceramic composites and simulation of their electrical, thermal and elastic properties*, Computational Materials Science, eingereicht am 17. Feb. 2013.
- T.M. Müller, J. Meinhardt, F. Raether, *Impedance spectroscopy on ceramic materials at high temperatures, considering stray fields and electromagnetic noise*, Review of Scientific Instruments, eingereicht am 09. Juli 2012, akzeptiert am 07. Januar 2013, online erschienen am 30. Januar 2013.
- T.M. Müller, M. Iuga, J. Meinhardt, F. Raether, *Modeling of the Microstructure of Sintered Ceramics for Finite Element Simulations of Their Electrical Properties*, oral presentation, 5th internat. Conference on Multiscale Materials Modeling MMM2010, Freiburg, Germany, Okt. 2010.
- Müller T., Iuga M., Raether F., Staab T., *Measurement and Simulation of the Electrical Properties of Sintered Ceramics*, Poster, 11th internat. Conference and Exhibition of the European Ceramic Society ECERS, Krakau, Poland, Juni 2009.

## .4 Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation „Computergestütztes Materialdesign: Mikrostruktur und elektrische Eigenschaften von Zirkoniumdioxid-Aluminiumoxid Keramiken“ selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angeführten Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat. Ich habe früher, außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden, keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg,

---

(Thomas M. Müller)

Diese Arbeit wurde am Fraunhofer Institut für Silikatforschung ISC in Würzburg angefertigt.

Die vorliegende schriftliche Fassung wurde unter Verwendung von *TeXnicCenter 1.0* mit  $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$  erstellt.



# Literaturverzeichnis

- [As01] A. Asmani, C. Kermel, A. Leriche, M Ourak, *Influence of porosity on Young's Modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics*, J. of the Europ. Ceram. Society 21: 1081-1086, 2001
- [ASTM04] D 150-98 (reapproved 2004), *Standard Test Methods for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulation*, ASTM International, US
- [ASTM05] D 257-99 (reapproved 2005), *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*, ASTM International, US
- [Bad87] S.P.S. Badwal, J. Drennan, *Yttria-zirconia: effect of microstructure on conductivity*, J. of Mat. Sci. 22:3231-3239, 1987
- [Bau69] J.E. Bauerle, *Study of solid elektrolyte polarization by a complex admittance method*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30(12): S.2657-2670, 1969
- [Bau74] A.A. Bauer, J.L. Bates, *An evaluation of electrical insulators for fusion reactors*, Batelle Mem. Inst. Rept. BMI-1930: 23, 1974
- [Bar03] R. Barea, M. Belmonte, M.I. Osendi and P. Miranzo, *Thermal conductivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC platelet composites*, J Eur Ceram Soc 23: p. 1773-1778, 2003
- [Be91] P.F. Becher, *Microstructural Design of Toughened Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc, 74(2):255-269, 1991
- [Ber52] R. Berman, *The Thermal Conductivity of some Polycrystalline Solids at Low Temperatures*, Proc. Phys. Soc. (London) A65, 1029, 1952
- [Ber10] F. Bernard, S. Kamali-Bernard, *Performance simulation and quantitative analysis of cement-based materials subjected to leaching*, Computational Materials Science 50:218-226, 2010
- [BeWi10] J. Becker, A. Wiegmann, *Numerical Determination of Effective Material Properties of Porous Media*, 5th Int. Conference MMM2010, proceedings Microstructure Modeling:365-368, 2010
- [Bha07] Y. Bhandari et al., *3D polycrystalline microstructures reconstruction from FIB generated serial sections fpr FE analysis*, Computational Materials Science 41:222-235, 2007

- [Bis00] J.F. Bisson, D. Fournier, *Thermal Conductivity of Yttria–Zirconia Single Crystals, Determined with Spatially Resolved Infrared Thermography*, J. Am. Ceram. Soc., 83 [8] 1993–98, 2000
- [Bol07] D. Boltcheva, D. Bechmann, S. They, *Discrete Delaunay: Boundary extraction from voxel objects*, 3D Digital Imaging and Modeling, International Conference on, pp. 209-216, Sixth International Conference on 3-D Digital Imaging and Modeling (3DIM 2007), 2007
- [Bol09] D. Boltcheva, M. Yvinec, J.-D. Boissonnat, *Feature preserving Delaunay mesh generation from 3D multi-material images*, Eurographics Symposium on Geometry Processing 28(5), 2009
- [BoLi81] N. Bonanos, E. Lilley, *Conductivity Relaxations in single crystals of sodium chloride containing suzuki phase precipitates*, J. Phys. Chem. Solids 42(10):943-952, 1981
- [Bou10] M. Bouhlef, M. Jamei, C. Geindreau, *Microstructural effects on the overall poro-elastic properties of saturated porous media*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18, 045009, 2010
- [Bron01] I.N. Bronstein, *Taschenbuch der Mathematik*, 5. überarb. u. erw. Aufl., Harri Deutsch, 2001
- [BS87] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II: Elektrizität und Magnetismus*, 7.Aufl., Walter de Gruyter, Berlin New York, 1987
- [Cal96] J.P. Calame et al., *A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries*, J. Appl. Physics 80(7):3992-4000, 1996
- [Cal06] J.P. Calame, *Finite difference simulations of permittivity and electric field statistics in ceramic-polymer composites for capacitor applications*, J. Appl. Phys. 99, 2006
- [CaLe98] D.G. Cahill, S.-M. Lee, T. I. Selinder, *Thermal conductivity of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wear-resistant coatings*, Journal of Applied Physics Vol. 83, Number 11, 1998
- [CGAL11] Programmbibliothek *CGAL*, URL: <http://www.cgal.org/>, (abgerufen: 26.05.2011)
- [Cha06] N. Chawla, R.S. Sidhu, V.V. Garnesh, *Three-dimensional visualization and microstructure-based modeling of deformation in particle-reinforced composites*, Acta Materialia 54:1541-1548, 2006
- [Chi97] Y.-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, Wiley, 1997
- [Cla03] D.R. Clarke, *Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings*, Surf. Coat. Technol. 2003, 163–164:67–74, 2003
- [ClaLe03] D.R. Clarke and C.G. Levi, *Materials design for the next generation thermal barrier coatings*, Annu. Rev. Mater. Res.(33):383–417, 2003
- [CoCo41] K.S. Cole, R.H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating current characteristics*, J. Chem. Phys., 9(4): S.341-351, 1941

- [CoDa51] R.H. Cole, D.W. Davidson, *Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycerol, and n-propanol*, J. Chem. Phys. 19:1484-1490, 1951
- [Cur05] J.A. Curran, T.W. Clyne, *The thermal conductivity of plasma electrolyte oxide coatings on aluminium and magnesium* [J]. Surface and Coatings Technology 199(2/3): 177-183, 2005
- [Deb29] P. Debye, *Polar Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, p.94, 1929
- [Del09] M. Delporte, *A phenomenological approach to the prediction of materials behaviours during co sintering*, PhD Thesis, Julius-Maximilians Universität Würzburg, 2009
- [Dez06] G. Dezanneau et al., *Grain-boundary resistivity versus grain size distribution in three-dimensional polycrystals*, Applied Physics Letters 88, 141920, 2006
- [Dig11] Software *DIGIMAT*, URL: <http://www.e-xstream.com/en/digimat/>, (abgerufen: 26.05.2011)
- [Dil07] S.J. Dillon, M.P. Harmer, *Multiple grain boundary transitions in ceramics: A case study of alumina*, Acta Materialia 55:5247–5254, 2007
- [Dot98] G. Dotelli, R. Volpe, I. Natali-Sora, C.M. Mari, *Impedance spectra simulation of yttria-stabilised zirconia/alumina composites*, Solid State Ionics 113-115:325-331, 1998
- [Dyn11] URL: <http://www.dynacer.com/ZTA.htm> (abgerufen: 13. Januar 2011)
- [Ew03] D.J. Ewins, *Modal Testing: Theory, Practice and Application*, Baldock: Research Studies Press, 2. Auflage, 2003
- [ExHo86] H. Exner, H. Hougardy, *Einführung in die quantitative Gefügeanalyse*, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1986
- [Fei99] A.J. Feighery, J.T.S. Irvine, *Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilised zirconia*, Solid State Ionics 121(1-4):209-216, June 1999
- [Fle99] J. Fleig, J. Maier, *Finite-Element Calculations on the Impedance of Electroceramics with Highly Resistive Grain Boundaries: I, Laterally Onhomogeneous Grain Boundaries*, J. A. Ceram. Soc. 82(12):3485-3493, 1999
- [Fle02] J. Fleig, *The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data*, Solid State Ionics, 150(1-2): S.181-193, 2002
- [Fle04] J. Fleig, *Impedance Spectroscopy in Solids: The Limits of Serial Equivalent Circuit Models*, J. of Electroceramics 13:637-644, 2004
- [For99] C.A Fortulan, D.P.F. Souza, *Microstructural evolution of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite its correlation with electrical conductivity*, Mat. Res., 2:205–210, 1999
- [Fri11] F. Fritzen, T. Böhlke, *Periodic three-dimensional mesh generation for particle reinforced composites with application to metal matrix composites*, Int. J. of Solids and Structures 48:706-718, 2011

- [Gar97] M. Garland, P. Heckbert, *Surface simplification using quadratic error metrics*, SIGGRAPH 97 conference proceedings, Annual conference series, ACM SIGGRAPH, Addison-Wesley, Reading, 1997
- [Gel82] B.J. Gellatly, J.L. Finney, *Characterisation of models of multicomponent amorphous metals: The radical alternative to the Voronoi polyhedron*, Journal of Non-Crystalline Solids 50(3):313-329, 1982
- [Geo11] Software *GeoDict*, URL: <http://www.geodict.com/>, (abgerufen: 26.05.2011)
- [Ger77] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 1977
- [Geu09] Ph. Geulen, *In-Situ Modalanalyse bei der Entbinderung von Keramiken*, Diplomarbeit, Fachhochschule Würzburg-Schweinfurt, 2009
- [Git70] W. H. Gitzen, *Alumina as a Ceramic Material*, American Ceramic Society, Columbus , OH , 1970
- [Gon00] E.J. Gonzalez, G. White, and L. Wei, *Effects of Microstructural Evolution on the Thermal Conductivity of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared from Nanosize gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder*, Journal of Materials Research, 2000
- [Gre89] D.J. Green, R.H. Hannink, M.V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics*, CRC Press, Inc. 1989
- [GroA08] M. Groeber, S. Ghosh, M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, *A framework for automated analysis and simulation of 3D polycrystalline microstructures. Part 1: Statistical characterization*, Acta Materialia 56:1257-1273, 2008
- [GroB08] M. Groeber, S. Ghosh, M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, *A framework for automated analysis and simulation of 3D polycrystalline microstructures. Part 2: Synthetic structure generation*, Acta Materialia 56:1274-1287, 2008
- [Gus00] A.A. Gusev, P.J. Hine, I.M. Ward, *Fiber packing and elastic properties of of a transversely random unidirectional glass/epoxy composite*, Compos. Sci. Technol., 60: 535-541, 2000
- [GV11] F. Raether, Programm *geoval*, Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg, Germany, 2009-2011
- [Har10] A. Hardock, *Impedanzspektroskopie an Zirkoniumdioxid-Aluminiumoxid-Keramiken*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians Universität Würzburg, 2010
- [Has87] D.P.H. Hasselman, L.F. Johnson, L.D. Bentsen, R. Syed, H.L. Lee, and M.V. Swain, *Thermal Diffusivity and Conductivity of Dense Polycrystalline ZrO<sub>2</sub> Ceramics: A Survey*, Am. Ceram. Soc. Bull., 66 [5] 799–806, 1987.
- [He97] H-C. Hege, M. Seebaß, D. Stalling, M. Zöckler, *A generalized marching cubes algorithm based on non-binary classifications*, Technical report SC-97-05, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik (ZIB), 1997

- [HS63] Z. Hashin, 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
- [Hwa99] J.-H. Hwang, D.S. Mclachlan, T.O. Mason, *Brick Layer Model Analysis of Nanoscale-to-Microscale Cerium Dioxide*, J. of Electroceramics 3(1):7-16, 1999
- [Iug06] M. Iuga, F. Raether, *Simulation of the thermoelastic properties of sintered ceramics*, Advances in Science and Technology Vol. 45: 89-94, 2006
- [Iug07] M. Iuga, F. Raether, *FEM simulations of microstructure effects on thermoelastic properties of sintered ceramics*, Journal of the European Ceramic Society (27): 511-516, 2007
- [Jon78] A.K. Jonscher, *Low-frequency dispersion in carrier-dominated dielectrics*, Phil Mag. B38:587-601, 1978
- [Keb02] P. Keblinski, S.R. Phillpot, U.S. Choi, J.A. Eastman, *Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids)*, Int. J. Heat Mass Transf. 45:855-863, 2002
- [Kida05] N.J. Kidner et al., *Impedance/Dielectric Spectroscopy of Electroceramics - Part 1: Evaluation of Composite Models for Polycrystalline Ceramics*, J. of Electroceramics 14:283-291, 2005
- [Kidb05] N.J. Kidner et al., *Impedance/Dielectric Spectroscopy of Electroceramics - Part 2: Grain Shape Effects and Local Properties of Polycrystalline Ceramics*, J. of Electroceramics 14:293-301, 2005
- [Kit74] K. Kitazawa, R.L. Coble, *Electrical conduction in single-crystal and polycrystalline  $Al_2O_3$  at high temperatures*, J. Am. Ceram. Soc. 57:245, 1974
- [Knu62] F. P. Knudsen, *Effect of Porosity on Young's Modulus of Alumina*, Journal of The American Ceramic Society - Discussions and Notes 45(2): 94-95, 1962
- [Law03] J.F. Lawless, *Statistical models and methods for lifetime data*, 2nd ed., Wiley, 2003
- [Lin97] G. Link, R. Heidinger, *Dielectric property measurements of  $ZrO_2$ -strengthened  $Al_2O_3$* , J. Appl. Phys. 81:3257, 1997
- [LISc97] G. Hsieh, T.O. Mason, E.J. Garboczi, L.R. Pederson, *Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part III. Effect of reference electrode geometry/position*, Solid State Ionics 96:153-172, 1997
- [LISd97] J.-H. Hwang, K.S. Kirkpatrick, T.O. Mason, E.J. Garboczi, *Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part IV. electrode contact effects*, Solid State Ionics 98:93-104, 1997
- [LISe97] D.D. Edwards, J.-H. Hwang, S.J. Ford, T.O. Mason, *Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part V. Apparatus contributions and corrections*, Solid State Ionics 99:85-93, 1997
- [Lyb05] D. Lybye, Y.-L. Liu, *A study of complex effects of alumina addition on conductivity of stabilised zirconia*, J. Eur. Ceram. Soc., 26:599-604, 2006

- [MaGu06] E. Madenci, I. Guven, *The Finite Element Method and Applications in Engineering Using ANSYS*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2006
- [Mai86] J. Maier, *On the Conductivity of Polycrystalline Materials*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90:26-33, 1986
- [Mao10] Yuxiong Mao, *Computer Simulations of Realistic three-dimensional Microstructures*, PHD-thesis, Georgia Institute of Technology, USA, Mai 2010
- [Mat11] Software *Materials Studio*, URL: <http://accelrys.com/products/materials-studio/index.html>, (abgerufen: 26.05.2011)
- [Max99] N. Max, *Weights for Computing Vertex Normals from Facet Normals*, Journal of Graphics Tools, 4(2):1-6, 1999
- [Mdo05] J. Ross Macdonald, E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., New Jersey, Wiley, 2005, (0-471-64749-7)
- [Mdo10] J.R. Macdonald, *LEVM: a complex nonlinear least squares fitting program*, URL: <http://www.jrossmacdonald.com/levminfo.html>, 2010
- [Men69] M. I. Mendelson, *Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 52(8), 1969
- [Mey08] M. Meyer et al., *Particle-based Sampling and Meshing of Surfaces in Multimaterial Volumes*, IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics 14(6), 2008
- [Moo07] R. H. Moore, PhD Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, 2007
- [Moo09] R. H. Moore, G.S. Rohrer, S. Saigal, *Reconstruction and simplification of high-quality multiple-region models from planar sections*, Engineering with Computers (25), 2009, S.221-235
- [Moos08] Prof. Moos, Universität Bayreuth, pers. Mitteilung, 2008
- [Mö97] T. Möller, *A fast triangle-triangle intersection test*, Journal of Graphics Tools, v.2 n.2, p.25-30, 1997
- [MPe03] J.-C. M'Peko, D.L. Spavieri Jr., C.L. da Silva, C.A. Fortulan, D.P.F. de Souza, M.F. de Souza, *Electrical properties of zirconia-alumina composites*, Solid State Ionics 156:59-69, 2003
- [Mun97] R. G. Munro, *Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina*, J. Am. Ceram. Soc. 80, 1919-1928, 1997.
- [MüGr01] G. Müller, C. Groth, *FEM für Praktiker - Band1: Grundlagen*, 6.Aufl., Renningen, expert, 2001, (3-8169-1857-3)
- [Nic02] J. R. Nicholls, K. J. Lawson, A. Johnstone and D. S. Rickerby, *Methods To Reduce The Thermal Conductivity Of EB-PVD TBC's*, Surface and Coatings Technology, Volumes 151-152: Pages 383-391, 2002
- [Nie97] G.M. Nielson, R. Franke, *Computing the separating surface for segmented data*, Proceedings of the 8th conference on visualization '97, Phoenix, AZ

- [Nov01] R. Novakovic, B. Korthaus, *Advanced Ceramics for Use in Highly Oxidizing and Corrosive Environments*, Trans Tech Publications Ltd, Zürich, Switzerland, 2001
- [Novo05] Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Alpha-A high resolution dielectric, conductivity, impedance and gain phase modular measurement system, 2005
- [OhMü00] J. Ohser, F. Mücklich, *Statistical Analysis of Microstructures in Materials Science*, Wiley, 2000
- [Öij04] J. Öijerholm, *Ionic transport of  $\alpha$ -alumina below 1000°C: An in-situ impedance spectroscopy study*, Licentiate thesis, Royal Institute of Technology Stockholm, Schweden, 2004
- [Pab00] W. Pabst, J. Havrda, E. Gregorova, B. Krcmova, *Alumina toughened zirconia made by room temperature extrusion of ceramic pastes*, *Ceramics-Silikaty* 44(2):41-47, 2000
- [PBFJ05] S. D. Porumbescu, B. Budge, L. Feng, K. I. Joy, *Shell Maps*, *ACM Transactions on Graphics*, 24(3):626–633, Proceedings of SIGGRAPH 2005
- [Pet94] G. Petzow, *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen*, 6. vollst. überarb. Aufl., Berlin Stuttgart, Borntraeger, 1994
- [PHD07] M. Iuga, *Ab initio and finite element simulations of material properties in multiphase ceramics*, Phd thesis, Bayrische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2007
- [Plo08] Mitov Software, *plotlab* (version 3.1 for VC++/CLI MS.NET), URL: <http://www.mitov.com/html/plotlab.html> (abgerufen: Mai 2008)
- [QH11] C.B. Barber, D.P. Dobkin, H.T. Huhdanpaa, *The Quickhull algorithm for convex hulls*, *ACM Transactions on Mathematical Software*, 22(4):469-483, Dec 1996, URL: <http://www.qhull.org>, (abgerufen: 26.05.2011)
- [Rae00] F. Raether, J. Meinhardt, A. Klimera, J. Ruska, *Microstructure design and heat flow in thin ZTA substrates for the electronics industry*, Material week 2000, Munich, Germany, Symp. A Materials Development for Microelectronic devices, <http://www.materialsweek.org>, 2000
- [Rae05] F. Raether, M. Iuga, *Effect of particle shape and arrangement on thermoelastic properties of porous ceramics*, *J. of the European Ceramic Society* (26), S.2653-2667, 2005
- [Rae11] Dr. habil. F. Raether, Fraunhofer ISC, Germany, persönliche Mitteilung, 2011
- [RH09] F. Raether, P. Schulze Horn, *Investigation of sintering mechanisms of alumina using kinetic field and master sintering diagrams*, *J. Europ. Ceram. Soc.* 29(11):2225-2234, 2009
- [SaSch82] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, 6. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg New York, 1982
- [SaSch83] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik, Teil 2: Keramische Werkstoffe*, 6. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1983

- [SaSch06] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, 7. völlig neu bearb. u. erw. Edition, Springer, Berlin, 2006
- [Sch01] K. W. Schlichting, N. P. Padture, P. G. Klemens, *Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia*, Journal of Materials Science 36: 3003–3010, 2001
- [Shew02] J. Shewchuk, *What is a good linear element? Interpolation, conditioning and quality measures*, Eleventh international meshing roundtable Sandia National Laboratories, Ithaca, NY, S.115-126, 2002
- [Shi04] M. Shibata, *Cross Section Specimen Preparation Device Using Argon Ion Beam for SEM - Cross Section Polisher (CP) SM-09010-*, JEOL News 39(1): 28-31, 2004
- [Si04] Hang Si, *emphTetview: A Tetrahedral Mesh and Piecewise Linear Complex Viewer (programm v1.0)*, June 2004, URL: <http://tetgen.berlios.de/tetview.html> (abgerufen: 2009)
- [Si09] Hang Si, *Tetgen (programm v1.4.3)*, si@wias-berlin.de: Mohrenstr. 39, 10117 Berlin, 2009, URL: <http://tetgen.berlios.de> (abgerufen: 2010)
- [Smi03] D.S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle and T. Tonnessen, *Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories*, J. Am. Ceram. Soc. 86: pp. 105–111, 2003
- [Smi04] D.S. Smith, S. Grandjean, J. Absi, S. Kadiebu and S. Fayette, *Grain-boundary thermal resistance in polycrystalline oxides: alumina, tin oxide, and magnesia*, High Temp. High Press. 35/36: pp. 93–99, 2003/2004
- [Soy00] G. Soyez, J.A. Eastman, L.J. Thompson, G.-R. Bai, P.M. Baldo, A.W. McCormick, R.J. DiMelfi, A.A. Elmustafa, M.F. Tambwe, D.S. Stone, *Grain-size-dependent thermal conductivity of nanocrystalline yttrium-stabilized zirconia films grown by metal-organic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 77(8):1155, 2000.
- [Sto08] M. Storsjö, *Efficient Triangle Reordering for Improved Vertex Cache Utilisation in Realtime Rendering*, Master's Thesis, Department of Information Technologies, Faculty of Technology, Åbo Akademi University, 2008
- [Stö00] H. Stöcker, *Taschenbuch der Physik*, 4. korr. Aufl., Harri Deutsch, 2000
- [StP08] L. St-Pierre et al., *3D simulations of microstructure and comparison with experimental microstructure coming from O.I.M. analysis*, Int. J. of Plasticity 24:1516-1532, 2008
- [Tau95] G. Taubin, *A signal processing approach to fair surface design*, Computer graphics proceedings, 1995, S.351-358
- [Tew10] A. Tewari et al., *Vectorized 3D microstructure for finite element simulations*, Materials Characterization 61:1211-1220, 2010
- [ThWü98] G. Thürmer, C. Wüthrich, *Computing Vertex Normals from Polygonal Facets*, Journal of Graphics Tools, (3)1:43-46, 1998

- [TOO83] M. Tanemura, T. Ogawa, N. Ogita, *A new algorithm for three-dimensional voronoi tessellation*, Journal of Computational Physics 51(2):191-207, 1983
- [Und70] E.E. Underwood, *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley, 1970
- [VDE93] Deutsche Norm, IEC 93:1980, German version HD 429 S1:1983, *Prüfverfahren für Elektroisolierstoffe: Spezifischer Durchgangswiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen*, VDE Verlag GmbH, 1993
- [Vel09] A. Velichko, A. Wiegmann, F. Mücklich, *Estimation of the effective conductivities of complex cast iron microstructures using FIB-tomographic analysis*, Acta Materialia 57:5023–5035, 2009
- [Ver82] M. J. Verkerk, B. J. Middelhuis, A. J. Burggraaf, *Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  ceramics*, Solid State Ionics 6: S.159–170, 1982.
- [Wac09] J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson, *Mechanical properties of ceramics*, Wiley, 2009
- [Wag04] M. Wagner (mwagner@digipen.edu), *Generating Vertex Normals*, URL: <http://www.emeyex.com/site/tuts/VertexNormals.pdf> (abgerufen: 02.03.2011)
- [Wak02] K. Wakino, *Improved Mixing Rule on Permittivity*, IEEE international symposium on applications of ferroelectrics 13:83-86, Nara , Japan , 2002
- [Wan89] J. Wang, R. Stevens, *Review: Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics*, Journal of Materials Science 24:3421-3440, 1989
- [Wa95] C.C. Wang, S.A. Akbar, W. Chen, V.D. Patton, *Review: Electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides*, J. of Mat. Science 30:1627-1641, 1995
- [wFEM11] Seite *Finite-Elemente-Methode*. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 27. Februar 2011, 01:17 UTC. URL:<http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Finite-Elemente-Methode&oldid=85812761> (abgerufen: 2. März 2011, 09:22 UTC)
- [WHBM98] J. Winkler, P.V. Hendriksen, N. Bonanos, M. Mogensen, *Geometric requirements of solid electrolyte cells with a reference electrode*, J. of the Electrochem. Soc. 145(4): 1184-1192, 1998
- [Wi92] F.G. Will, K.H. Janora, *Minimization of Parasitic Currents in High-Temperature Conductivity Measurements on High-Resistivity Insulators*, J. A. Ceram. Soc. 75(10):2795-2802, 1992
- [WiZe06] A. Wiegmann, A. Zemitis, *EJ-HEAT: a fast explicit jump harmonic averaging solver for the effective heat conductivity of composite materials*, Fraunhofer ITWM 94, 2006
- [Wu03] Z. Wu, J. M. Sullivan Jr, *Multiple material marching cubes algorithm*, Int. J. Numer. Methods Eng., 58(2): S.189-207, 2003

- 
- [Yam99] Y. Yamamura, S. Kawasaki, H. Sakai, *Molecular dynamics analysis of ionic conduction mechanism in yttria-stabilized zirconia*, Solid State Ionics 126:181–189, 1999
- [Yan02] Ho-Soon Yang, G.-R. Bai, L.J. Thompson, J.A. Eastman, *Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttrium-stabilized zirconia*, Acta Materialia 50: 2309–2317, 2002
- [Yan10] F. Yan, X. Zhao, P. Xiao, *Electrical properties of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites and YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface studied by impedance spectroscopy and finite element modeling*, Solid State Ionics 181:783-789, 2010
- [Yu08] Y. Yu, J. Cui, F. Han, *An effective computer generation method for the composites with random distribution of large number of heterogeneous grains*, Composites Science and Technology 68:2543-2550, 2008
- [Yuz99] A. Yuzaki, A. Kishimoto, *Effects of alumina dispersion on ionic conduction of toughened zirconia base composite*, Solid State Ionics 116:47-51, 1999
- [Zha09] Y. Zhang, T. J. R. Hughes, and C. L. Bajaj, *An automatic 3D mesh generation method for domains with multiple materials*, Comput. Methods Appl. Mech. Engrg., vol. 199, no. 5–8, pp.405–415, 2009