

Festigkeitssteigerung von Aluminiumnitrid-Keramiken

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

vorgelegt
von
Andreas Klimera
aus
Myslowitz / Polen

Eingereicht am: 10.10.2006
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Müller
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Neder
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. G. Müller
2. Prüfer: Prof. Dr. R. Neder
3. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. W. Krenkel
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 23.01.08

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Mechanismen zur Steigerung der Festigkeit von Aluminiumnitrid-Keramik.

Es wurden drei Ansätze der Festigkeitssteigerung befolgt: Dispersionsverfestigung und Gefügeverfeinerung, Entwicklung von Randschichtspannungen infolge der Phasenumwandlung ZrN/ZrO_2 und eine Modifizierung der Sinterkurve mit dem Ziel, eine homogene Verteilung der Sekundärphase zu erreichen.

Die Festigkeitssteigerung mit Hilfe der Dispersionsverfestigung und Gefügeverfeinerung führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Die Korngröße konnte bis zu 30% verfeinert werden, was jedoch keine Erhöhung der Festigkeit mit sich brachte.

Durch eine Wärmebehandlung ZrN-haltiger AlN-Keramik bei 600°C kam es zur Oxidation von ZrN. Dies führte zu der Umwandlung von ZrN in ZrO_2 im oberflächennahen Bereich, die mit einer Volumenzunahme verbunden war. Auf diese Weise wurden in der Keramik Randschichtspannungen erzeugt, die zu einer Steigerung der Festigkeit um 28% im Vergleich zur Standardprobe führten.

Im AlN-Gefüge wurden Bereiche beobachtet, die einen hohen Anteil an Sekundärphase aufwiesen sowie Bereiche, die sekundärphasenfrei waren. Diese Segregation ist von der Benetzung des AlN durch Sekundärphase während der Sinterung abhängig. Die Benetzung wird durch den Dihedralwinkel beschrieben. Bei Dihedralwinkeln oberhalb 60° wird die Sinterung instabil und es kommt zu einer Segregation der Sekundärphase.

Der Verlauf der AlN-Sinterung konnte erstmalig in situ beobachtet werden. Die Sinterschwindung wurde mit Hilfe der optischen Dilatometrie, die Wärmeleitfähigkeit mittels Laser-Flash-Methode gemessen. Auf der Grundlage von In-Situ-Messungen konnte die Benetzung von AlN durch die Sekundärphase während der Sinterung verstanden werden. Der Dihedralwinkel fällt mit steigender Temperatur und steigt während einer Haltezeit. Durch die Modifikation der Sinterkurve konnte ein Gefüge mit gleichmäßig und homogen verteilter Sekundärphase hergestellt werden. Dies führte zur Steigerung der Festigkeit um 29% im Vergleich zu einer Standardprobe.

Abstract

In this work the mechanisms of the increase of the strength in Aluminium nitride-ceramic were investigated.

Three approaches for the enhancement of the strength were made: dispersion strengthening and refinement of the microstructure, the development of compressive stresses in the surface region as a result of the phase transition of ZrN to ZrO₂ and a modification of the sintering curve with the aim to achieve a homogeneous distribution of the secondary phase.

The increase in strength with the aid of dispersion strengthening and microstructure refinement did not lead to the desired results. The particle size could be decreased by 30%, but no increase of the strength is observed.

By thermal treatment of ZrN-containing AlN-ceramic at 600 °C the oxidation of ZrN was observed in the surface near regions. The transformation into ZrO₂ led to an increase in volume. In this way, compressive stresses were generated near the surface, which lead to an increase in flexural strength by 28% in comparison to the standard AlN specimen.

Within the AlN microstructure, certain regions containing a higher amount of the secondary phase, as well as regions, being free of the secondary phase could be observed. This segregation depends on the wetting of the AlN by the secondary phase during the sintering process. The wetting is described by the dihedral angle. With a dihedral angle above 60°, the sintering becomes instable and the segregation of the secondary phase occurs.

For the first time the sintering process could be observed in situ. The sintering shrinkage was determined by optical dilatometry, the thermal conductivity by the laser-flash-method. Based on these in-situ measurements, the wetting of AlN by the secondary phase could be explained. The dihedral angle declines with increasing temperature and rises during the hold time.

By modification of the sintering curve, a microstructure with homogeneously dispersed secondary phase could be obtained. This led to an increase in strength of 29% in comparison to the standard AlN specimen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	5
1 Einleitung	7
2 Grundlagen	9
2.1 Steigerung der Festigkeit keramischer Werkstoffe	9
2.2 Aluminiumnitrid: Struktur und Eigenschaften	15
2.2.1 Struktur und chemische Stabilität	15
2.2.2 Eigenschaften von AlN	16
2.3 Polykristalline AlN-Keramik: Herstellung und Eigenschaften	19
2.3.1 AlN-Pulverherstellung	19
2.3.2 Sintern von AlN	20
2.3.3 Biegebruchfestigkeit polykristalliner Aluminiumnitrid-Keramik	25
3 Apparatives und Methodik	27
3.1 Röntgendiffraktometrie	27
3.2 Qualitative röntgenographische Phasenanalyse	27
3.3 Elektronenmikroskopie	28
3.4 Dichtemessung	28
3.5 Temperaturleitfähigkeitsmessung und optische Dilatometrie	29
3.6 Gasanalyse an der TOM-Anlage	30
3.7 Messung der Biegebruchfestigkeit	31
3.8 Sinteranlagen	33
3.9 Temperaturkalibrierung der Sinteranlagen	34
3.10 Herstellung der AlN-Pulvermischungen	35
3.11 Grünkörperherstellung	36
3.12 AlN-Sinterung	36
4 Dotierungsversuche mit Dispersionsphasen	38
4.1 Simulationsrechnungen	38

4.2 Ergebnisse und Diskussion	41
5 Steigerung der Festigkeit von AlN durch das Erzeugen von Randschichtspannungen	48
5.1 Thermodynamische Stabilität von AlN und ZrN	48
5.2 Oxidation von ZrN	48
5.3 Abschätzung der Spannungen im Aluminiumnitrid-Gefüge infolge der ZrN-ZrO ₂ - Umwandlung	52
5.4 Diskussion	55
6 Entmischungsvorgänge	60
7 Zusammenfassung	71
8 Literaturverzeichnis	74
9 Anhang	83

1 Einleitung

Die Verwendung von Aluminiumnitridkeramik ist aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sowohl in der Elektronikindustrie als auch in vielen anderen technischen Bereichen von großem Interesse.

Gute dielektrische Eigenschaften, vor allem jedoch hohe Wärmeleitfähigkeit, welche um ein Vielfaches die von Al_2O_3 übersteigt, und ein Wärmeausdehnungskoeffizient, der dem von Silizium sehr ähnlich ist, so dass Wärmespannungen im Verbund von Si mit AlN vermieden werden, tragen zur technologischen Bedeutung der AlN-Keramik bei. Aluminiumnitrid wird als Wärmesenke in der Leistungselektronik, bei hochintegrierten Aufbautechniken der Mikroelektronik wie Multi-chipmodulen, die eine starke Wärmeentwicklung aufweisen sowie bei Spezialanwendungen in Kühl- und Heizelementen eingesetzt. Durch die immer größere Leistungsdichte in elektronischen Bauteilen wird immer mehr Wärme produziert. Diese Wärme muss schnell abgeführt werden, so dass die Trägermaterialien eine hohe Wärmeleitfähigkeit / einen niedrigen Wärmewiderstand aufweisen müssen.

Der Wärmewiderstand von Aluminiumnitrid-Bauteilen könnte noch weiter reduziert werden, wenn deren Dicke verringert würde. Dazu müsste allerdings die Festigkeit der Keramiken von ca. 300-400 MPa auf Werte über 500 MPa erhöht werden.

Kommerziell erhältliche, hochwertige AlN-Keramik besitzt eine Raumtemperatur - Wärmeleitfähigkeit von ca. 180 W/mK. Die theoretisch erreichbare Wärmeleitfähigkeit von AlN beträgt hingegen nach Slack [SLA 1973] 320 W/mK. Der wichtigste Faktor, der zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit von AlN-Keramik beiträgt, ist ihr Gehalt an Verunreinigungen, wie Fremdatomen und damit verbundenen Leerstellen im Kristallgitter, weiterhin Poren, Risse, Korngrenzen und Sekundärphasen. Insbesondere der Einbau von Sauerstoff in das AlN-Gitter verringert die Wärmeleitfähigkeit von AlN-Keramik drastisch.

Die AlN-Keramik wird mit Hilfe drucklosen Sinterns in Stickstoff-Atmosphäre hergestellt. Das drucklose Sintern von reinem AlN-Pulver führt zu niedriger Wärmeleitfähigkeit und unzureichender Dichte der Keramik. Eine hinreichende Verdichtung von reinem Aluminiumnitrid kann lediglich mit Hilfe von Heißpressen erreicht werden. Aus diesem Grunde wird das AlN-Pulver mit geeigneten Sinteradditiven versetzt, welche zur Bildung einer flüssigen Phase beitragen. Beim drucklosen Flüssigphasensintern der AlN-Keramik hat sich die Dotierung mit Calcium- und vor

allem Yttriumoxid als Standardverfahren weitgehend durchgesetzt. Der Sinterprozess von Aluminiumnitridkeramik verläuft üblicherweise bei Temperaturen von ca. 1800°C.

Die Wärmeleitfähigkeit der Aluminiumnitridkeramik kann gesteigert werden, indem die Hauptverunreinigung Sauerstoff aus dem Gitter des Aluminiumnitrids und aus dem Gefüge der Keramik entfernt wird. Dies geschieht, wenn die Keramik lange Zeit bei hohen Sintertemperaturen (>1800°C) in einem Graphitofen gehalten wird. Bei den hohen Temperaturen kommt es im Zuge einer carbothermischen Reduktion der oxidischen Sekundärphase zu einer "Reinigung" der Keramik, was eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit auf 230 W/mK bewirkt. Diese Erhöhung geht jedoch mit Kornwachstum des Aluminiumnitrids einher, was die Festigkeit der Keramik von üblicherweise 350 MPa auf ca. 250 MPa verringert [BEY 98]. Darin ist auch die Schwierigkeit begründet, die Festigkeit von Aluminiumnitrid zu steigern.

Kurze Sinterzeiten, die eine feinkörnige Keramik ergeben, bzw. Dotierung mit Hartstoffen, um Feinkornverfestigung oder Dispersionsverfestigung zu erreichen, sollten die Festigkeit der Keramik erhöhen. Gleichzeitig würden diese Maßnahmen die Wärmeleitfähigkeit des Aluminiumnitrids verringern, da zum einen die Sekundärphase im Gefüge verbleibt, zum anderen das Gefüge durch zusätzliche Additive inhomogener wird. Eine lange Haltezeit bei hoher Temperatur würde die Wärmeleitfähigkeit wiederum steigern, jedoch durch das dabei einsetzende Kornwachstum wird die Festigkeit verringert.

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Mechanismen zur Festigkeitssteigerung von Aluminiumnitrid-Keramik.

Neben der Feinkorn- oder Dispersionsverfestigung, die mit Hilfe geeigneter Additive durchgeführt werden, sollten andere Arten der Festigkeitssteigerung eingesetzt werden. Es handelt sich hier zum einen um eine Umwandlungsverstärkung auf der Basis von Zr-Verbindungen, welche durch das Erzeugen von Randschichtspannungen die Festigkeit steigert, zum anderen um eine geeignete Führung des Sinterprozesses, so dass ein festes AlN-Gefüge mit homogen verteilter Sekundärphase entsteht.

2 Grundlagen

2.1 Steigerung der Festigkeit keramischer Werkstoffe

Die Festigkeit einer Keramik ist von der Güte ihres Gefüges abhängig. Gefügefehler (Poren, Risse etc.) verringern die Festigkeit drastisch. Die Größe der Gefügefehler ist hierbei von entscheidender Bedeutung (vgl. Abb. 1). Gefügefehler, die im Bereich von 10-20 µm und höher liegen, müssen vermieden werden, da sie bruchauslösend wirken [ALD 88]. Es ist daher wichtig, während der gesamten Herstellungskette einer Keramik darauf zu achten, dass keine Fehler eingebracht werden. In der Tabelle 1 wurden nach Aldinger die typischen Fehler aufgeführt, welche in unterschiedlichen Stadien des Herstellungsprozesses auftreten können [ALD 88].

Tabelle 1: Typische Fehler verschiedener Fertigungsstadien nach Aldinger [ALD 88]

Pulver	Granulat
<ul style="list-style-type: none"> • Ungeeignete Teilchengrößenverteilung • Ungeeignete mittlere Teilchengröße • Uneinheitliche Teilchenform • Nicht-gleichachsige Teilchenform • Versatzenschwankungen • Unkontrollierte Verunreinigungen • Fremdteilchen • Übergröße Teilchen • Harte Agglomerate 	<ul style="list-style-type: none"> • Ungeeignete Teilchengrößenverteilung • Harte Agglomerate • Hohle Agglomerate • Bereiche verschiedener Dichte in Agglomeraten • Poren in Agglomeraten • Ungeeignete Viskosität • Ungenügende Verteilung der inerten Phase • Inhomogenität in der Verteilung der Additive • Instabile Suspensionen (Sedimentation, Ausflocken) • Niedriger Inertphasengehalt • Organische Einschlüsse
Grünkörper	Sinterteil
<ul style="list-style-type: none"> • Risse • Hohlräume • Porennester • Ungenügende Gründichte • Dichteinhomogenitäten • Ungleichmäßigkeit der Sinterzusätze • Ungleichmäßige Verteilung des Binders • Segregationen (Inertphase, kleine Partikel usw.) • Unvollständige Binderentfernung • Organische Einschlüsse • Schmutz • Teilchenformbedingte Textur 	<ul style="list-style-type: none"> • Risse • Mikroporen und Makroporen • Porennester und Hohlräume • Teilchenrand – Tangentialrisse • Ungeeignete Korngrößenverteilung • Kornvergrößerung • Riesenkornwachstum • Unregelmäßig große Körner • Zonen unterschiedlicher Korngröße • Ungeeignete Korngrenzphasenverteilung • Sekundärphasen (freies Si, C usw.) • Einschlüsse • Oberflächenrauigkeit

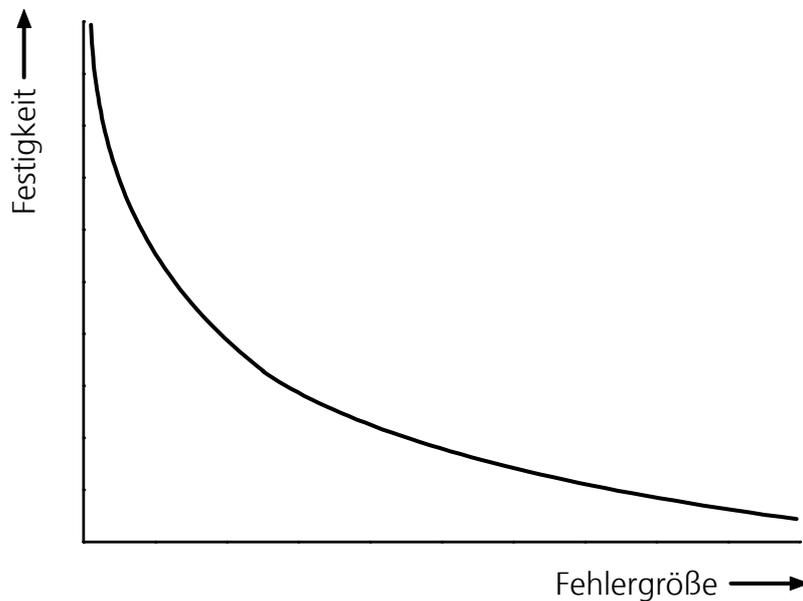


Abb. 1: Zusammenhang zwischen der Fehlergröße und der Festigkeit nach Tietz [TIE 94].

Um eine Festigkeitssteigerung bei einer Keramik zu bewirken, muss auf Fehlerminimierung und Ausbildung eines homogenen Gefüges während der Grünaufbereitung und der Sinterung geachtet werden. Hierbei sind alle Unregelmäßigkeiten im Gefüge wie Porennester bzw. Anhäufungen von Sekundärphasen zu vermeiden.

Zusätzliche Möglichkeiten der Festigkeitssteigerung infolge der Feinkornverfestigung, Dispersionsverfestigung bzw. des Erzeugens von Randschichtspannungen in der Oberfläche sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Feinkornverfestigung

Die Feinkornverfestigung kann durch Optimierung des Sinterprozesses bzw. durch geeignete Additive erreicht werden.

Optimierung der Sinterung: Die Prozessparameter wie Temperatur, Haltezeit, Aufheizrate und Atmosphäre sollen so eingestellt werden, dass ein feinkörniges, homogenes und dichtes Gefüge entsteht [NII 91]. Hierbei sollten möglichst niedrige Sintertemperaturen und kurze Haltezeiten gewählt werden.

Geeignete Additive sollen das Kornwachstum der Hauptphase behindern, die Korngrenzbewegung mechanisch aufhalten oder durch Anlagerung an Korngrenzen und daraus resultierende Veränderung ihrer chemischen Eigenschaften die Diffusionskinetik verändern. Im Falle von AlN

werden hierzu z.B. Hartstoffe wie TiC und TiN gerechnet, welche keinen aktiven Einfluss auf die Verdichtung der AlN-Keramik haben [REE 91], bzw. die Zugabe von kleinen Mengen Silizium [KOM 96] (vgl. Abschnitt 2.3.3).

Dispersionsphase mit einem größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die Matrix

Bei der Dispersionsverfestigung kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen der Risspitze bzw. Rissfront und dem Eigenspannungsfeld um die eingebrachten dispersen Teilchen. Hier können die Risse abgelenkt, gekrümmt, verzweigt oder überbrückt werden. Die Rissablenkung durch ein Dispersionsteilchen mit einem größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die Matrix ist in der Abbildung 2 gezeigt [WEI 84].

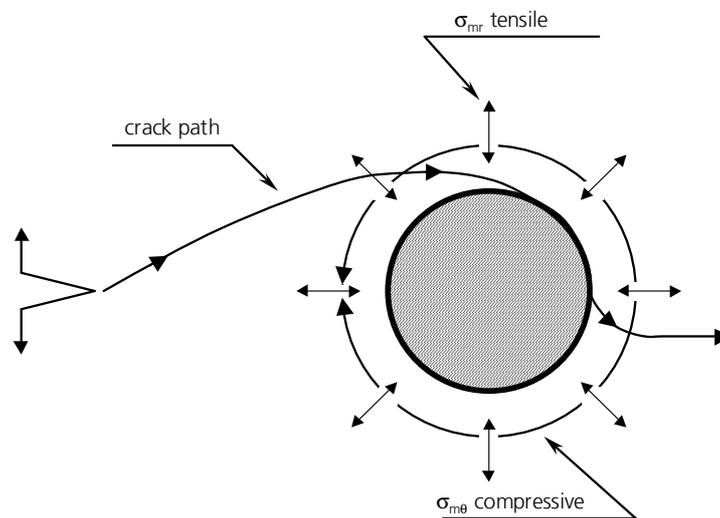


Abb. 2: Die Rissablenkung durch ein Dispersionsteilchen mit einem größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die Matrix [WEI 84].

Dispersionsphase mit einem kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die Matrix

Niihara berichtet von Al₂O₃/SiC-„Nanokompositen“, deren Festigkeit im Vergleich zu einer undotierten Al₂O₃-Keramik von 350 MPa auf Werte über 1 GPa gesteigert werden und die Bruchzähigkeit um 40% erhöht werden konnte [NII 91]. Hierbei handelt es sich um eine Al₂O₃-Matrix mit Korngrößen im Mikrometerbereich mit 5 Vol% SiC-Dispersionsphase im Submikrometerbereich. Eine Festigkeitserhöhung im gleichen System von 560 MPa (Al₂O₃ undotiert) auf 760 MPa (Al₂O₃/5 Vol% SiC) wird auch von Zhao et al. beobachtet [ZHA 93]. Der Mechanismus der Festigkeitssteigerung in „Nanokompositen“ wird immer noch diskutiert [STE 97, FER 02]. Eine plausible Erklärung hierfür liefert das Eigenspannungsmodell, das unter anderen von Levin et al., Pezzotti et

al., Kovalev et al. und Ferroni & Pezzotti beschrieben wird [LEV 95, PEZ 99, KOV 00, FER 02]. Nichtkubische Kristalle weisen eine Anisotropie der Wärmeausdehnung auf [KLE 90]. Infolge der anisotropen Wärmeausdehnung kommt es in polykristallinen keramischen Körpern im Zuge der Abkühlung zum Aufbau von thermisch induzierten Zugspannungen und daraus resultierender Mikrorissbildung. Die Mikrorissbildung findet an Korngrenzen, insbesondere in Korntrippelpunkten statt (vgl. Abb. 3a) und führt zum intergranularen Bruch der Keramik [EVA 78, SWA 94]. Werden Dispersionsphasenpartikel mit einem kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten in die Matrixphase transgranular eingebaut, so stehen sie unter Druckspannung und erzeugen ein Druckspannungsfeld auf die Korngrenzen (thermal expansion mismatch, vgl. Abb. 3b) [FER 02].

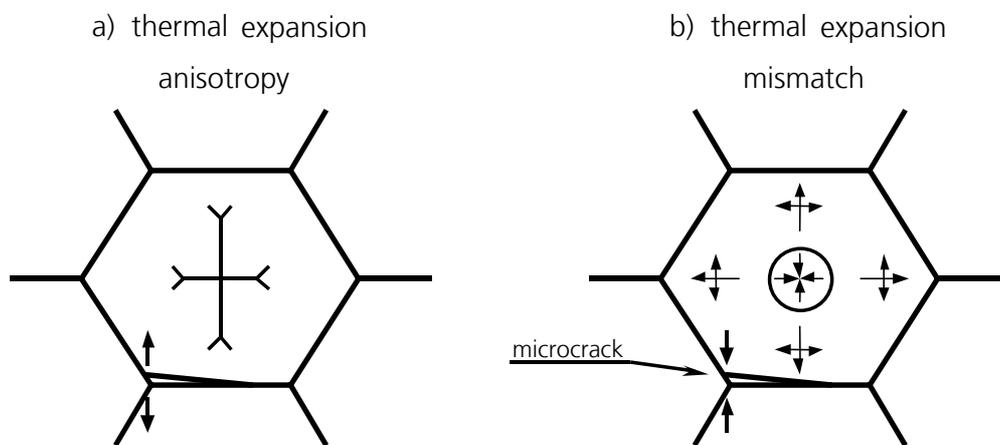


Abb. 3: Schematische Darstellung der Spannungen an Korngrenzen aufgrund von (a)-Anisotropie des Wärmeausdehnungskoeffizienten in einer monolithischen Al_2O_3 -Keramik und (b)-des Ungleichgewichts der Wärmeausdehnung in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Keramik mit transgranular eingebauter Nano-Dispersionsphase, nach [FER 02].

Infolge der Druckeigenstressungen kommt es zur Korngrenzverfestigung, die zu einer vollständigen Änderung des Bruchmodus führt. Anstelle des bei einer undotierten Al_2O_3 -Keramik vorherrschenden intergranularen Bruchs (90%) wird bei der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -Keramik transgranularer Bruch beobachtet (85%) [FER 02]. Um die gewünschte Korngrenzverfestigung zu erreichen, sollten submikrometergroße Dispersionsphaseteilchen transgranular eingebaut werden. Im Falle intergranular vorliegender Teilchen wird der intergranularer Bruch begünstigt.

Außer dem in der Literatur umfassend beschriebenen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -System lassen sich in den Arbeiten von Niihara und vor allem im Übersichtsartikel von Sternitzke weitere Materialsysteme (Nanokomposite) finden, welche eine Festigkeitssteigerung aufweisen. Hierbei handelt es sich um MgO/SiC , Mullit/ SiC , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$, $\text{MoSi}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{B}_4\text{C}/\text{TiB}_2$ und SiALON/SiC [NII 91, STE 97].

Steigerung der Festigkeit durch Erzeugen von Randschichtspannungen in der Oberfläche

Sind die in der Werkstoffoberfläche vorliegenden Eigenspannungen der äußeren Beanspruchung entgegengerichtet, wird das Festigkeitsverhalten positiv beeinflusst. Durch gezieltes Erzeugen von Druckeigenspannungen in der Werkstoffoberfläche wird der Widerstand gegen Rissausbreitung erhöht und der Einfluss von Oberflächenfehlern verringert [SAL 68, SCH 96].

Bei metallischen Werkstoffen kann das Einbringen von Druckspannungen in die Oberflächenschicht durch Kaltverfestigung (Kaltwalzen, Kugelstrahlen) oder chemisch-thermische Behandlung (Einsatzhärten, Nitrieren) realisiert werden [SCH 96].

Auf analoge Weise kann man die Festigkeit von Gläsern und Glaskeramiken erhöhen.

Glas kann hierbei thermisch und chemisch verfestigt werden. Beim thermischen Verfestigen werden nach Erwärmen unterhalb der Transformationstemperatur mittels rascher Abkühlung (Anblasen von kalter Luft oder Andrücken von Metallplatten) Druckeigenspannungen an der Oberfläche und Zugspannungen im Inneren erzeugt. Beim chemischen Verfestigen von Gläsern werden unterhalb der Einfriertemperatur kleinere Alkaliionen innerhalb der Glasoberfläche (z.B. Na) durch größere (z.B. K) ersetzt, was zum Aufbau von Druckeigenspannungen in der Oberflächenschicht führt [SCH 96].

Bei Glaskeramiken kann das Erzeugen von Druckeigenspannungen ebenfalls durch Ionenaustauschreaktionen und Mischkristallbildung der kristallinen Bestandteile an der Oberfläche realisiert werden [STR 86].

Wird die Oberfläche von keramischen Körpern unter Druckspannung gesetzt, erreicht man ebenfalls eine Festigkeitserhöhung [SAL 68, SCH 96].

Das Erzeugen von Druckspannungen kann bei Keramiken durch das Aufbringen von Glasuren, deren Wärmedehnung kleiner als die des Scherbens ist, erreicht werden [SKA 66, SAL 68].

Druckeigenspannungen, die infolge der Mischkristallbildung in der Oberflächenschicht eines keramischen Körpers erzeugt werden, können ebenfalls die Festigkeit erhöhen. Die Mischkristalle sollten hierbei einen kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten im Vergleich zum Inneren des Scherbens aufweisen [SAL 68, SCH 96]. Kirchner et al. beschreiben eine Festigkeitserhöhung an Spinell- und Al_2O_3 -Keramiken um bis zu 35% infolge der oberflächennahen Mischkristallbildung mit Cr_2O_3 [KIR 67].

Eine weitere Methode des Erzeugens von Druckeigenspannungen in der Oberflächenschicht einer Keramik ist der Aufbau von Randschichtspannungen aufgrund von chemischen Gradienten.

Green berichtet von der Temperung einer Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Keramik [GRE 83]. Durch einen Temperprozess wird der Yttriumgehalt im oberflächennahen Bereich reduziert. Dies führt zur verstärkten Bildung der monoklinen anstelle der vor der Temperung vorhandenen tetragonalen Zirkoniumoxid-Phase in der Oberflächenschicht. Die Neubildung von monoklinen ZrO_2 ist mit einer Zunahme im molaren Volumen verbunden. Dies führt zum Aufbau oberflächennaher Druckeigenspannungen, die zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften beitragen. Lange berichtet von Festigkeitssteigerungen um 25% durch Oxidation einer Si_3N_4/ZrO_2 -Keramik, die unter Stickstoff gesintert wird [LAN 80]. Durch die Stickstoffatmosphäre wird bei der Sinterung ein Teil des ZrO_2 zu Nitridoxiden umgewandelt. Durch anschließende Oxidation oberhalb von $500^\circ C$ kommt es zum Aufbau von Druckspannungen in der Oberfläche infolge der Zunahme im molaren Volumen (4 bis 5%) durch Rückumwandlung von Nitridoxiden zu monoklinen ZrO_2 . Lerch beschreibt die Verdoppelung der Bruchzähigkeit bei Al_2O_3 /Nitridoxid-Keramik, die unter Stickstoff gesintert und anschließend bei Temperaturen $> 600^\circ C$ oxidiert wird [LER 97]. Hierbei kommt es ebenfalls zum Aufbau von Druckspannungen in der Oberfläche infolge der Volumenzunahme durch Reoxidation von Nitridoxiden zu monoklinen ZrO_2 .

2.2 Aluminiumnitrid: Struktur und Eigenschaften

2.2.1 Struktur und chemische Stabilität

Aluminiumnitrid kristallisiert in der Wurtzit-Struktur, in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3mc$, Nr. 186 der Internationalen Tabellen für Kristallographie [HAH 87]. Die Al-Atome bilden eine dichte Kugelpackung auf einem hexagonalen Gitter, die N-Atome besetzen die Hälfte der tetraedrischen Lücken dieses Gitters (vgl. Abb. 4). Die Gitterkonstanten betragen a : 3.1114 Å und c : 4.9792 Å [COR 89a]. Die Röntgendichte von AlN liegt bei 3.26 g/cm³ [Powder Diffraction File 25-1133, JCPDS 87]. Aluminium und Stickstoff sind überwiegend kovalent gebunden, der Anteil der ionischen Bindung beträgt 45 % [COR 89a].

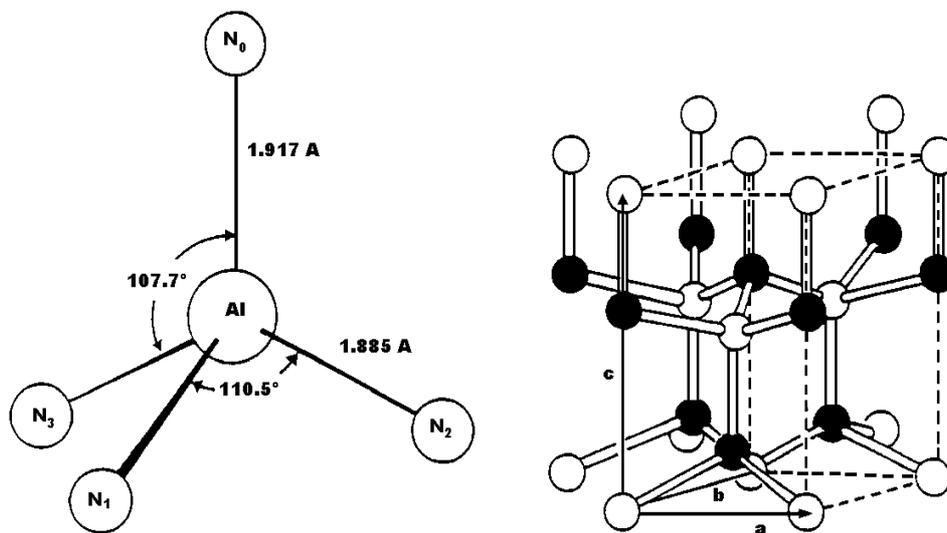


Abb. 4: Kristallstruktur von Aluminiumnitrid [MAR 89].

Die Oxidation von Aluminiumnitrid an Luft beginnt bei ca. 800°C und verläuft bis ca. 1000°C relativ langsam. Oberhalb 1000°C kommt es zu einer beschleunigten Oxidation von AlN, die bei 1200°C zu einer völligen Umsetzung von AlN in α -Al₂O₃ führt [ABI 86]. Im Vakuum ist AlN bis ca. 1750°C, unter Schutzgas (N₂) bis ca. 2000°C stabil. Eine starke Zersetzung im Vakuum beginnt bei ca. 2400°C [REN 59].

Aluminiumnitrid ist gegen die meisten Mineralsäuren gut, jedoch gegen Laugen nur in geringem Maße beständig [REN 59].

2.2.2 Eigenschaften von AlN

In dielektrischen Materialien, die eine niedrige Atommasse, hohe Bindungsenergien und eine einfache Struktur mit geringer Anharmonizität besitzen, ist eine hohe intrinsische Wärmeleitfähigkeit zu erwarten. Diese Forderungen sind bei Adamantinen, den Verbindungen mit einer diamantähnlichen Struktur wie Diamant, kubischem BN, SiC, BeO und AlN erfüllt [SLA 73].

Die Wärme wird in dielektrischen Körpern mit Hilfe von elastischen Wellen übertragen, die sich durch das Kristallgitter bewegen. Diese werden ähnlich den elektromagnetischen Wellen, als Quasiteilchen beschrieben, die im Falle von Gitterschwingungen als Phononen bezeichnet werden [KIT93, KIT 93a].

Alle Phononenstreuzentren wie Fremdatome und damit verbundene Leerstellen im Kristallgitter, Poren, Risse, Korngrenzen und Sekundärphasen, vermindern die Wärmeleitfähigkeit von AlN.

Die theoretische Wärmeleitfähigkeit für AlN beträgt 320 W/mK [SLA 73]. Der bis heute höchste, an einem Einkristall parallel zur c-Achse gemessene Wert des Wärmeflusses beträgt 285 W/mK [SLA 87].

AlN ist ein typischer dielektrischer Isolatorwerkstoff mit einem spezifischen elektrischen Widerstand (RT) von $>10^{13} \Omega\text{cm}$. Die Dielektrizitätskonstante (RT, bei 1 MHz) beträgt 8.9 [MAR 89].

Die Biegefestigkeit von AlN beträgt 280-350 MPa, das E-Modul 300-310 GPa und die Härte nach Mohs ca. 8. Der mittlere lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (25-400°C) beträgt $4.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und liegt nahe dem von Silizium ($3.4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), was eine große Bedeutung für den Einsatz von AlN-Keramik in der Elektronikindustrie besitzt [MAR 89].

Die Hauptverunreinigung des Aluminiumnitrids wird durch den Einbau von Sauerstoff bewirkt. Bei geringen Konzentrationen wird Sauerstoff durch Lösung von Al_2O_3 statistisch in das AlN-Gitter eingebaut. Eine AlN-Einheit wird in dieser Reaktion durch $\text{Al}_{0.67}\text{O}$ ersetzt. Infolge dieser Austauschreaktion entsteht im Al-Untergitter eine Leerstelle (\square) für jeweils drei eingebaute Sauerstoffatome [SLA 87]. Formal erfolgt die Austauschreaktion nach dem Schema:



$$e = \Delta n/n_0$$

Δn : Konzentration der substituierten Stickstoffatome

n_0 : Konzentration der Stickstoffatome im AlN ($n_0 = 4.97 \cdot 10^{22}$ N-Atome pro cm^3)

Durch den Einbau von Sauerstoff kommt es zu einer Kontraktion des AlN-Gitters. Die Al-O-Bindungslänge ist geringfügig kürzer als die Al-N-Bindungslänge [SLA 73]. Die durch O-

Substitution erzeugten Leerstellen wirken als Phononenstreuungszentren. Daher kommt es bei zunehmendem Sauerstoffeinbau zu einer Verminderung der Wärmeleitfähigkeit des Aluminiumnitrids.

Zwischen dem Einbau von Sauerstoff in das AlN-Gitter und dem thermischen Widerstand (der reziproken Wärmeleitfähigkeit) besteht ein linearer Zusammenhang [SLA 73], der durch mehrere Arbeiten vielfach bestätigt wurde (vgl. Abb. 5).

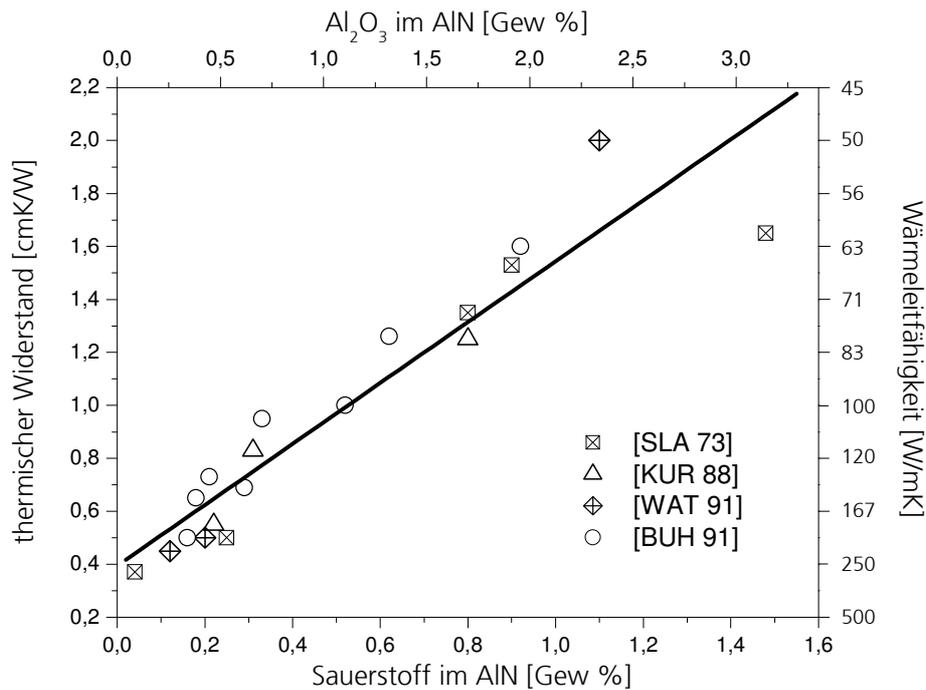


Abb. 5: Einfluss des Sauerstoffeinbaus auf die Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumnitrid.

Die Grenzlöslichkeit von Sauerstoff in Form von Al_2O_3 bei statistischem Einbau in das AlN-Gitter beträgt bei 1800°C ca. 0.6 Gew% [THO 91]. Bei höheren Sauerstoffgehalten bilden sich ab einer Temperatur von ca. 1900°C Aluminiumnitridoxide [COR 89, YOU 90, KIM 96].

Kohlenstoff ist ein weiteres Fremdatom, welches in das AlN-Gitter eingebaut werden kann. Niedrige Kohlenstoffgehalte erhöhen die Wärmeleitfähigkeit von AlN, da Kohlenstoff den Anteil von oberflächen- und gittergebundenem Sauerstoff während der Sinterung carbothermisch reduziert. Kohlenstoffgehalte von mehr als 1 Gew% führen jedoch zu niedrigeren Dichten der Keramik, die technisch nicht akzeptabel sind [KUR 88].

Kationische Verunreinigungen wie Mg, Fe und Si können ebenfalls in das AlN-Gitter eingebaut werden. Den größten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit von AlN besitzt Silizium. Bei niedrigen Gehalten an Si-Verunreinigungen wird Silizium, ähnlich dem Sauerstoff, in das AlN-Gitter einge-

baut. Die resultierenden Leerstellen tragen wiederum zur Phononenstreuung bei und vermindern die Wärmeleitfähigkeit von AlN (vgl. Abb. 6). Bei Si-Gehalten von >2 Gew% kommt es zur Bildung von AlN-Polytypen und SiAlONen. Darüber hinaus kann die AlN-Keramik bei hohen Si-Gehalten nicht dicht gesintert werden [YAG 88; BAR 93].

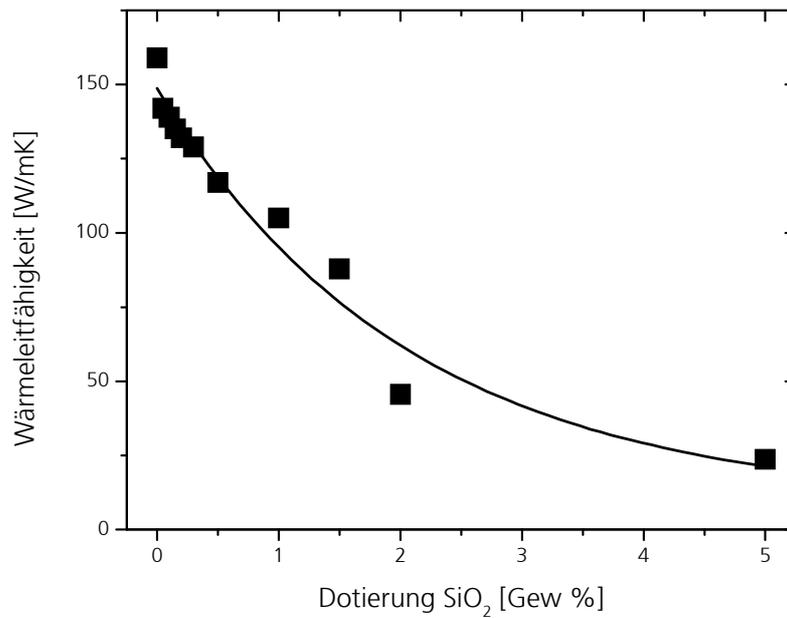


Abb. 6: Verringerung der Wärmeleitfähigkeit von AlN infolge der Dotierung mit Si [BAR 93].

2.3 Polykristalline AlN-Keramik: Herstellung und Eigenschaften

2.3.1 AlN-Pulverherstellung

Bei der kommerziellen Herstellung von AlN-Pulvern werden hauptsächlich zwei Syntheseverfahren angewendet [MAR 89]:

- Die Direktnitridierung:

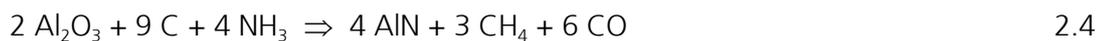
Bei dieser Syntheseart werden metallisches Aluminium- bzw. Aluminiumoxidpulver bei Temperaturen $>900^{\circ}\text{C}$ mit N_2 oder NH_3 zu AlN umgesetzt [YAM 87, HOT 87, BEL 88, WEI 94]. Die Umsetzungsreaktionen sind:



Nachteile des Verfahrens sind zum einen Verunreinigungen des AlN, die durch nicht vollständig umgesetztes Aluminium entstehen, und weiterhin der daraus resultierende relativ hohe Sauerstoffgehalt von 1.5 - 2 Gew%.

- Die carbothermische Reaktion:

Bei diesem Verfahren erfolgt die Umsetzung von Aluminiumoxid zu AlN unter NH_3 - oder N_2 -Atmosphäre mit Kohlenstoff im Überschuss bei einer Temperatur größer $>1600^{\circ}\text{C}$ [KUR 84, YAM 87, BAC 89, BAI 94, JUN 97, PAT 99]. Die Umsetzungsreaktionen sind:



Es resultiert ein Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von 0.5 - 1 Gew%. Der hohe Sauerstoffgehalt wird auch in dieser Reaktion durch nicht vollständig umgesetztes Al_2O_3 verursacht.

Darüber hinaus sind noch weitere AlN-Syntheseverfahren bekannt:

- Die Umsetzung von Al-Halogeniden mit NH_3 bei Temperaturen $> 600^\circ\text{C}$ [KIM 88, NIC 89, RIE 91]:



- Organometallische Verfahren [HAS 91, KIM 92].
- Pyrolytische Syntheseverfahren [SEI 89].

All diese Verfahren führen zu AlN-Pulvern mit einer sehr hohen Reinheit, werden jedoch aus Kostengründen bislang nicht großtechnisch genutzt.

AlN-Pulver weisen eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf. Die Oberfläche der AlN-Körner ist infolge dieser Neigung mit Aluminiumhydroxiden kontaminiert. Sie entstehen an Luft durch Reaktion des AlN mit der Luftfeuchtigkeit [ABI 86, MET 95]:



Diese Hydrolyseempfindlichkeit kann, insbesondere bei AlN-Pulvern mit hoher spezifischer Oberfläche, zu einer hohen, unerwünschten Sauerstoffverunreinigung im Ausgangspulver führen

2.3.2 Sintern von AlN

Das drucklose Sintern von reinem AlN-Pulver führt zum einen zu einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit, zum anderen zu einer niedrigen, technisch nicht verwertbaren Dichte der Keramik [JAC 97]. Eine hinreichende Verdichtung von reinem AlN kann lediglich mit Hilfe von Heißpressen erreicht werden [KUR 84].

Dichte, polykristalline AlN-Keramiken werden mit Hilfe des Flüssigphasensinterns hergestellt. Hierbei wird das AlN-Pulver mit schmelzbildenden Sinteradditiven dotiert. Als Additive werden hauptsächlich Oxide aber auch Carbide und Fluoride der Seltenen Erden und der Erdalkalielemente verwendet [VIR 89, MAR 89, REE 91, WAT 96, JAC 97].

Die Sinteradditive sollen mit dem im AlN-Pulver stets in Form von Al_2O_3 vorhandenen und oberflächengebundenen Sauerstoff eine Schmelze bilden. AlN wird in dieser Schmelze erst gelöst

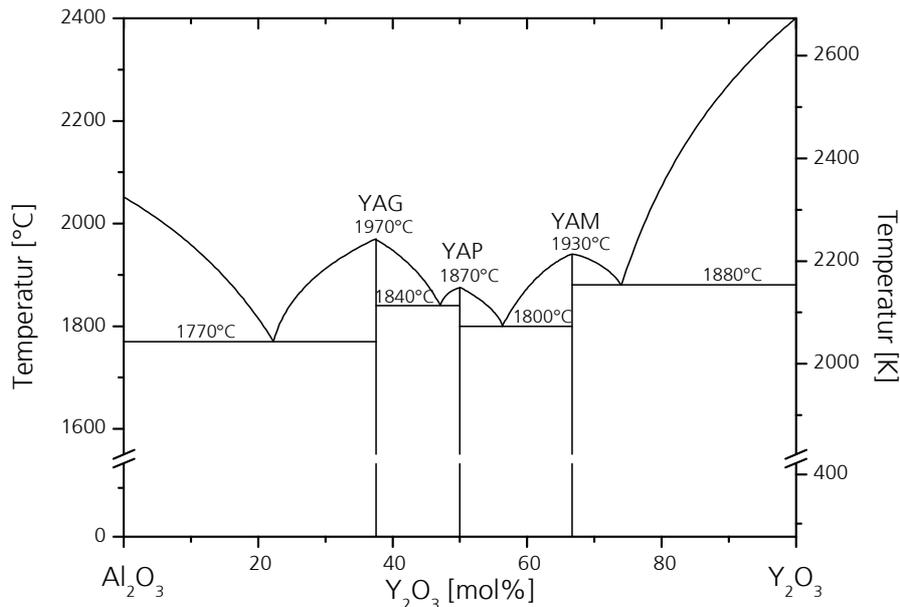
und dann wieder ausgeschieden, was die erwünschte Verdichtung ermöglicht. Außerdem sollen in der sich bildenden Schmelze Verunreinigungen, wie der hauptsächlich im AlN-Gitter gelöste Sauerstoff, aber auch kationische Verunreinigungen wie Si oder Fe, gebunden werden. Die Verminderung der Verunreinigungsdichte führt zu einer Steigerung der Wärmeleitfähigkeit der AlN-Keramiken [VIR 89].

In der Praxis haben bei der Herstellung polykristalliner AlN-Keramiken CaO und Y_2O_3 als Sinteradditive die größte Bedeutung erlangt. Beide Oxide führen während der Sinterung zur Bildung einer Ca- bzw. Y-Aluminatschmelzphase. Bei der Verwendung von CaO als Sinterhilfsmittel sind niedrigere Prozesstemperaturen erforderlich als bei der Zugabe von Y_2O_3 . Im System CaO- Al_2O_3 tritt die erste Schmelze schon bei $1365^\circ C$ auf [HAL 90], im System Y_2O_3 - Al_2O_3 hingegen erst bei ca. $1750^\circ C$ [ABE 74]. Der Vorteil bei Zugabe von Y_2O_3 als Sinteradditiv liegt in der höheren erreichbaren Wärmeleitfähigkeit der AlN-Keramik. Y_2O_3 hat eine höhere chemische Affinität zu Aluminiumoxid als CaO, weshalb Al_2O_3 stärker gebunden und so das Eindiffundieren von Sauerstoff in die AlN-Körner vermindert wird [VIR 89].

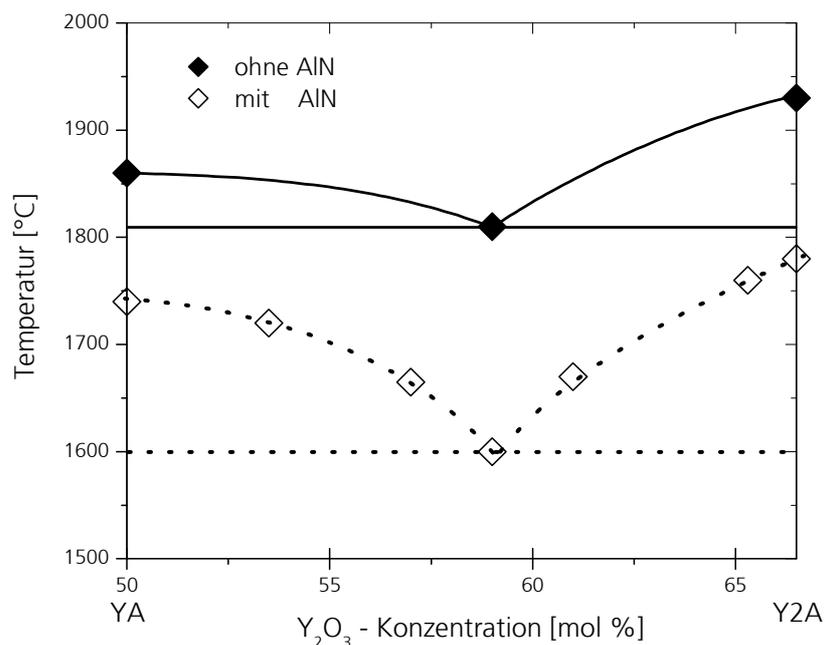
AlN: Sintern mit Y_2O_3

Dotiert man AlN mit Yttriumoxid, so bildet sich bei der Sinterung aus Y_2O_3 und dem stets im AlN vorhandenen Al_2O_3 eine yttriumreiche Schmelze. Aus dieser Schmelze kristallisieren während des Abkühlprozesses verschiedene Yttrium-Aluminatphasen [TOP 69, NOG 75, ABE 74]. Diese Sekundärphasen sind die drei binären Verbindungen des Systems Al_2O_3 - Y_2O_3 (vgl. Abb. 4):

- $Y_3Al_5O_{12}$, im Folgenden Y3A5 abgekürzt, kristallisiert in der Granatstruktur (auch als YAG bezeichnet),
- $YAlO_3$, im Folgenden YA abgekürzt, kristallisiert in einer verzerrten Perowskitstruktur (auch als YAP bezeichnet),
- $Y_4Al_2O_9$, im Folgenden Y2A abgekürzt, kristallisiert in einer monoklinen Kristallstruktur, Raumgruppe P 21/c (Nr. 14 der Internationalen Tabellen für Kristallographie, [HAH 87], auch als YAM bezeichnet).


 Abb. 7: Das System Al_2O_3 - Y_2O_3 nach Abell et al. [ABE 74].

Die Schmelztemperaturen der Yttrium-Aluminatphasen (vgl. Abb. 7 und Tabelle 2) in einem reinen Al_2O_3 - Y_2O_3 -System zeigen relativ hohe Werte. Während der Sinterung von AlN-Keramiken sind derartig hohe Temperaturen nicht notwendig, um eine vollständige Verdichtung zu erreichen. Im Allgemeinen sind hierbei Sintertemperaturen von 1750-1800 $^\circ\text{C}$ ausreichend [BUH 91, MIT 95]. Die Erklärung hierfür ist die Löslichkeit von AlN in der Yttrium-Aluminatschmelze. Im Teilsystem YAlO_3 - $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (vgl. Abb. 8) führt diese, bei einem Anteil von 12,5 mol% an gelöstem AlN, zu einer Schmelzpunkterniedrigung um 210 $^\circ\text{C}$ [MÜL 98].


 Abb. 8: Teilsystem YAlO_3 - $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ohne AlN (durchgezogene Linie) und mit Überschuss an AlN (gepunktete Linie) nach Müller et al. [MÜL 98].

Die Wärmeleitfähigkeitswerte der Yttrium-Aluminatphasen sind deutlich geringer als die des Aluminiumnitrids. Die Dichten weisen hingegen höhere Werte auf (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Wärmeleitfähigkeit, Röntgen-Dichte und Schmelztemperatur von AlN, Yttrium-Aluminatphasen und Yttriumoxid.

	AlN	Y3A5	YA	Y2A	Y ₂ O ₃
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	320 ^{1*}	7,4 ^{2*}	4,3 ^{2*}	2,5 ^{2*}	13 ^{2*}
Röntgen-Dichte ^{3*} [g/cm ³]	3,26	4,55	5,35	4,52	5,031
Schmelztemperatur ^{4*} [°C]	2400 ^{5*}	1970	1870	1930	2400

1* theor. Wert für reines AlN [SLA 73]

2* [JAC 97]

3* Powder Diffraction File: AlN (25-1133), Y₃A₅ (33-0040), YA (33-0041), Y₂A (34-0386), Y₂O₃ (41-1105)

4* [ABE 74]

5* Zersetzungstemperatur [REN 59]

Die Wärmeleitfähigkeit von Y₂O₃-dotierten AlN-Keramiken erreicht ein Maximum bei 3.0 - 4.5 Gew % Additivzugabe (vgl. Abb. 9) [BAR 94, BEY 98].

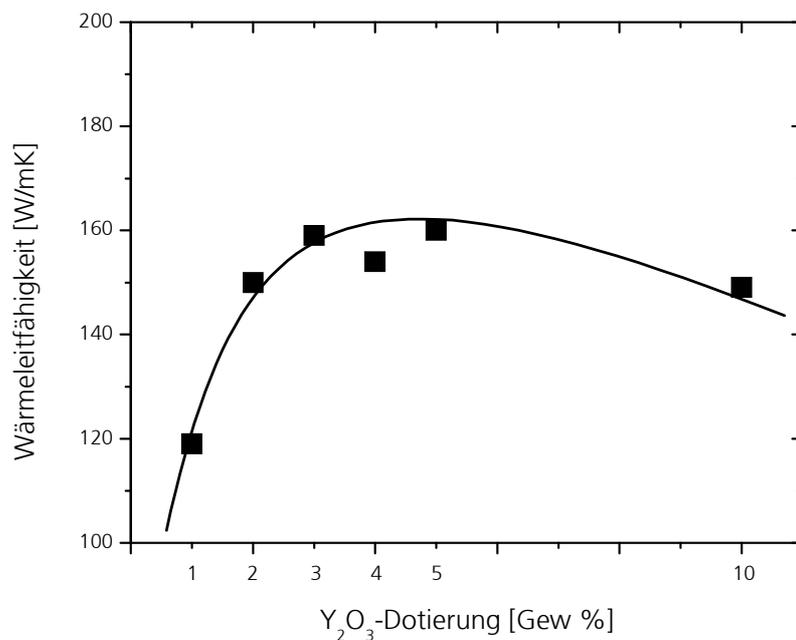


Abb. 9: Einfluss der Y₂O₃-Additivmenge auf die Wärmeleitfähigkeit [BAR 94].

Sintern im Graphitofen

Bei der Sinterung von mit Yttriumoxid dotiertem Aluminiumnitrid in einem Graphitofen kommt es zur carbothermischen Reduktion der oxidischen Sekundärphase.

Die durch die Ofenatmosphäre in einem graphitbeheizten Ofen mit Stickstoff als Schutzgas bedingte Reduktion findet an der Oberfläche der Sinterkörper statt. Mit Hilfe von Kohlenstoff (2.8) [Yagi et al, 1990, BUH 91, ICH 95], bzw. Cyan-Verbindungen (2.9) [BEY 98] werden Al_2O_3 und Y_2O_3 zu AlN und YN reduziert:

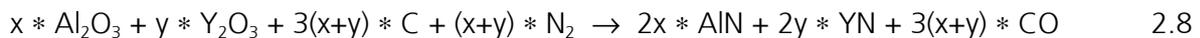


Abbildung 10 zeigt ein Ellingham-Diagramm des Systems Al-Y-O-C-N. Bei einer Sintertemperatur von 1800°C wird Aluminiumoxid leichter reduziert als Yttriumoxid. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der chemischen Zusammensetzung von Yttrium-Aluminaten. Im Verlauf der carbothermischen Reduktion entsteht eine zunehmend Y_2O_3 -reichere Sekundärphase.

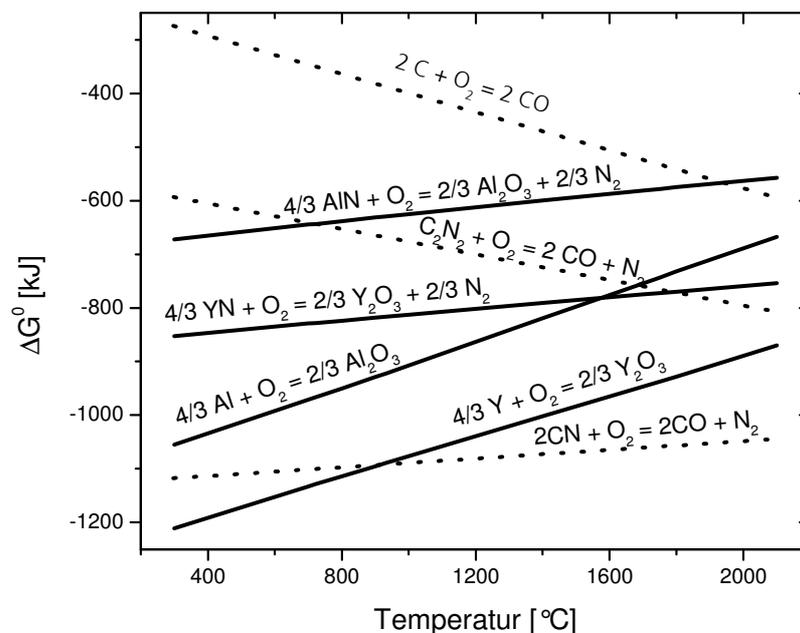


Abb. 10: Ellingham-Diagramm des Systems Al-Y-O-C-N.

2.3.3 Biegebruchfestigkeit polykristalliner Aluminiumnitrid-Keramik

Die Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von AlN mit Hilfe der carbothermischen Reduktion der Sekundärphase ist mit einem Kornwachstum der AlN-Phase verbunden. Mit zunehmender Korngröße und abnehmenden Sekundärphasenanteil nimmt die Festigkeit der AlN-Keramik ab [HIR 98]. Die Biegebruchfestigkeit wird üblicherweise von ca. 350 MPa auf ca. 250 MPa vermindert [BEY 98], so dass ein Kompromiss zwischen den Wärmeleitungs- und Festigkeitseigenschaften erzielt werden muss.

Bislang wurden zwei unterschiedliche Konzepte des Mikrostrukturdesigns zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eines keramischen Werkstoffs entwickelt:

- Gefügeverfeinerung (Feinkornverfestigung),
- Einlagerungsverstärkte Keramik durch den Einbau einer hochfesten zweiten Phase

Tabelle 3: Literaturquellen, welche die Herstellung von AlN mit hoher Wärmeleitfähigkeit und guten mechanischen Eigenschaften mittels drucklosen Sinterns beschreiben.

Nr.	Zusammensetzung	Temperatur/ Haltezeit [°C / h]	Wärmeleit- fähigkeit [W/mK]	Biegefestig- keit [MPa]	Literatur
1	4% Y ₂ O ₃ + 25% TiN + AlN	1900 / 1	107	268 * ²	BUR 97
2	2% Y ₂ O ₃ + 5% TiN + AlN	1700 / 0.5	112	322* ²	BUR 97
3	3% Y ₂ O ₃ + 0.3% TiO ₂ + AlN	1800 / 2	180	485 * ¹	KAS 94
4	1% Y ₂ O ₃ + 1% CaC ₂ + 0.2% C + AlN	2000 / 20	260	400 * ^{oA}	ISH 90
5	1.5% Y ₂ O ₃ + 0.1% Ca ₃ P ₂ + AlN	1900 / 5	190	500 * ^{oA}	ISH 91
6	3 % Y ₂ O ₃ + AlN	1700 / 1 1800 / 2	200	440 * ¹	TAK 90
7	3% Y ₂ O ₃ + 0.5% ZrO ₂ + 0.2%Al ₂ O ₃ + AlN	1800 / 2	135	540 * ^{oA}	KAS 88
8	1÷10% Y ₂ O ₃ + 0.01÷0.2% Si + 0.1÷0.5 % MeO + AlN	1650÷1900 / 2÷10	> 150	> 490 * ¹	KOM 96

*1 - Drei-Punkt-Methode

*2 - Vier-Punkt-Methode

*oA - ohne Angaben

In der Tabelle 3 wurden die im Rahmen der Literaturrecherche gefundenen Literaturquellen zusammengefasst, welche die Herstellung von AlN mit hoher Wärmeleitfähigkeit und guten mechanischen Eigenschaften mittels drucklosen Sinterns beschreiben. Die Fälle 1-3 behandeln die Dispersionsverfestigung, die Feinkornverfestigung wird in Fällen 4-6 realisiert. Ein kombinierter Ansatz der beiden Verfestigungsmechanismen wird in Fällen 7 und 8 verfolgt. Die im Fall 8 beschriebene Si-Zugabe soll das Kornwachstum der AlN-Phase hemmen. Hierbei ist die Si-Dotiermenge von entscheidender Bedeutung, da eine zu hohe Si-Dotierung die Wärmeleitfähigkeit drastisch senkt (vgl. Abschnitt 2.2.2). Infolge der Dotierung des AlN mit 10 Gew% SiC wird die Wärmeleitfähigkeit auf ca. 60 W/mK vermindert [LAN 91].

3 Apparatives und Methodik

3.1 Röntgendiffraktometrie

Für die Bestimmung des kristallinen Phasenbestandes von Sinterkörpern wurden zwei Diffraktometer verwendet:

Röntgendiffraktometer der Firma Philips, Typ Vertikal-Goniometer PW 1050 mit automatischem Divergenzspalt und Graphitsekundärmonochromator. Das Diffraktometer ist nach der θ - 2θ -Bragg-Brentano-Geometrie aufgebaut und mit einer Cu-Röhre als Strahlungsquelle (Aufnahmebedingungen: Röhrenspannung 45 kV, Röhrenstrom 30 mA) ausgestattet. Die Steuerung erfolgt über die ADM - Mess- und Auswertesoftware (Wassermann) mit integrierter JCPDS-Datenbank.

Röntgendiffraktometer der Firma Bruker AXS, Typ D 5005 mit Parallelstrahloptik (Göbelspiegel), Sollerblenden an der Primär- und Sekundärseite und Sekundärmonochromatoren (Graphit, LiF). Dieses Diffraktometer kann nach der θ - θ - und der θ - 2θ -Bragg-Brentano-Geometrie oder im streifenden Einfall für Reflektometrie betrieben werden und ist mit einer Cu-Röhre als Strahlungsquelle (Aufnahmebedingungen: Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom 40 mA) ausgestattet. Die Steuerung erfolgt über die DiffracPlus- Mess- und Auswertesoftware (Bruker AXS).

Die Messungen wurden im step-scan-Modus mit einer Schrittweite von $0,02^\circ 2\theta$ durchgeführt. Die Messzeit pro Winkelschritt lag je nach Anforderungen an das Signal-Untergrund-Verhältnis zwischen 2 und 8 Sekunden.

3.2 Qualitative röntgenographische Phasenanalyse

Die röntgenographische Phasenanalyse erfolgte mit Hilfe der Software DiffracPlus (AXS). Die Identifizierung der vorliegenden Phasen der gesinterten AlN-Keramiken erfolgte mit Hilfe der folgenden Powder Diffraction Files [JCPDS, 1987]:

• AlN:	25-1133	• Y ₃ A ₅ :	33-0040	• YA:	33-0041
• Y ₂ A:	34-0368	• ZrN:	35-0753	• ZrO ₂ :	37-1484
• ZrO:	20-0684	• ZrC:	35-0784	• TiN:	38-1420
• W:	04-0806	• W ₂ C:	35-0776		

3.3 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an Bruchflächen und Anschliffen der gesinterten Aluminiumnitridkeramiken erfolgten mit Hilfe eines Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops der Firma Hitachi, Typ S 800. Die Auflösung dieses Mikroskops beträgt 2 nm bei 25 kV und 15 nm bei 1 kV. Das Rasterelektronenmikroskop ist mit einem EDX-Spektrometer der Firma Kevex ausgestattet. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurden die untersuchten Proben mit Gold besputtert.

An den REM-Aufnahmen der Bruchflächen der AlN-Keramik wurde die Bestimmung der Korngröße durchgeführt. Die mittlere, lineare AlN-Korngröße wurde durch eine Längenmessung von Körnern entlang einer festgelegten Richtung abgeschätzt. Es wurden jeweils 400 Körner pro Probe ausgezählt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen an ZrN/ZrO₂-haltigen Aluminiumnitridkeramiken erfolgten mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops der Firma Philips, Typ CM12. Aus dem oberflächennahen Bereich der AlN-Proben wurden plan-view-Präparate mit Hilfe einer Ionnendünnungsanlage der Firma Gatan, Typ Duomill Model 600, elektronentransparent gedünnt.

3.4 Dichtemessung

Die Dichtemessungen an gesinterten AlN-Keramiken wurden nach zwei Methoden ausgeführt:

Dichtebestimmung nach der Auftriebsmethode mit einer Analysenwaage, Typ Sartorius AC 211 S: Diese Methode wurde bei den dichtgesinterten AlN-Keramiken angewendet.

Dichtebestimmung mit einem Pyknometer der Firma Micromeritics, Typ GeoPyc 1360: Diese Methode wurde bei AlN-Keramiken angewendet, die eine offene Porosität von >8% (Dichte >3.0 g/cm³ bei einer theoretischen AlN-Dichte von 3.26 g/cm³) aufwiesen.

3.5 Temperaturleitfähigkeitsmessung und optische Dilatometrie

Die Temperaturleitfähigkeitsmessung wurde mit Hilfe der Thermo-Optischen-Messanlage (TOM, Eigenbau Fraunhofer ISC) durchgeführt. Die TOM-Anlage erlaubt eine In-Situ-Messung der Temperaturleitfähigkeit in einem Graphitofen (Maximaltemperatur 2000°C), einem MoSi₂-Ofen (Maximaltemperatur 1650°C) und darüber hinaus an einem Raumtemperatur-Messplatz. Die Messung der Temperaturleitfähigkeit erfolgt nach dem Laser-Flash-Prinzip [RAE 98, HOF 97].

Weiterhin wird an dieser Anlage die In-Situ-Messung der Sinterschwindung mit Hilfe optischer Dilatometrie an beiden Ofen-Messplätzen realisiert. Der Vorteil der optischen Dilatometrie ist die berührungslose Messung der zu untersuchenden Proben [RAE 98, HOF 97].

Die Messungen der Temperaturleitfähigkeit von gesinterten AlN-Keramiken wurden am Raumtemperatur-Messplatz durchgeführt. Aus den gemessenen TLF-Werten der AlN-Proben wurde mit Hilfe der Formel (3.1):

$$\lambda = \alpha * c_p * \rho \quad 3.1$$

mit:

- λ : Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
- α : Temperaturleitfähigkeit [mm²/s]
- c_p : spezifische Wärmekapazität [J/kgK]
- ρ : Dichte [g/cm³]

die Raumtemperatur-Wärmeleitfähigkeit (RT-WLF) berechnet. Für die spezifische Wärmekapazität wurde ein konstanter Wert von 738 [J/kgK] verwendet [RAE 98a].

Darüber hinaus wurden im Graphit-Ofen der TOM-Anlage Sinterversuche an Aluminiumnitrid-Proben bis 1800°C durchgeführt. Während der Versuche wurden die Temperaturleitfähigkeit und die lineare Sinterschwindung als Funktion der Temperatur simultan erfasst.

3.6 Gasanalyse an der TOM-Anlage

Zur quantitativen Bestimmung der während der Sinterung im Graphitofen der TOM-Anlage stabilen Gasspezies (CN und CO) wurde ein Gasanalyse-Messgerät aufgebaut. Die Sensortypen und Messbereiche sind in der Tabelle 4 zusammengefasst. Der ZrO_2 -Sensor wurde mit dem Gedanken installiert, etwaige Sauerstoffeinbrüche infolge von Leckstellen zu detektieren, da im Normalfall mit dem Vorhandensein von Sauerstoff während einer Sinterung im Graphitofen nicht zu rechnen ist.

Tabelle 4: Sensortypen des Gasanalyse-Messgeräts.

Gas	Sensortyp	Messbereich [ppm]
O_2	ZrO_2	0 - 1000
HCN	elektrochemisch	0-30
CO	elektrochemisch	0-1000

Die Sinterung im Graphitofen der TOM-Anlage erfolgt im Stickstoff-Durchfluss mit einer Durchflussrate von 2 l/min. Das Gasanalyse-Messgerät wird an das Abgasrohr des Ofens angeschlossen (vgl. Abb. 11). Da die CO- und CN-Sensoren in regelmäßigen Abständen mit Hilfe befeuchteter Luft regeneriert werden müssen, wird der Abgasstrom wechselweise durch den CO- bzw. CN-Sensor geleitet. Während die Messung mit einem Sensor erfolgt, wird der sich nicht im Betrieb befindende Sensor mittels befeuchteter Luft regeneriert. Das Umschalten zwischen Abgasstrom und Luft geschieht mit Hilfe einer Ventilautomatik. Die Messdauer pro Sensor beträgt jeweils 5 Minuten. Der Sauerstoffsensor befindet sich während der Messung im Dauerbetrieb.

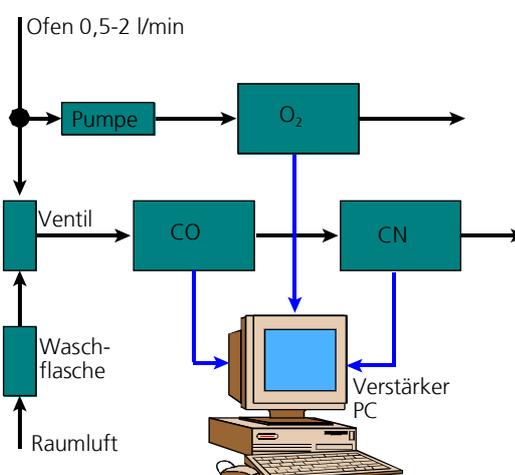


Abb. 11: Prinzipieller Aufbau des Gasanalyse-Messgeräts.

3.7 Messung der Biegebruchfestigkeit

4-Punkt-Biegebruchversuch

Die Messung der 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit wurde in Anlehnung an DIN – EN 843-1 bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Untersuchung erfolgte mit der Hilfe des Prüfgeräts der Firma UTS Testsysteme, Typ UTS 100.

Die Proben für die Messung der Biegebruchfestigkeit wurden aus AlN-Sinterkörpern mit Hilfe einer Säge der Firma Struers, Typ Accutom 5, mit einer Diamanttrennscheibe herausgesägt. Die Probenabmessungen betragen: Länge >25 mm, Höhe: 2,0 mm und Breite 2,5 mm. Die zugbelastete Probenseite wurde geschliffen und poliert. Die Probenlängskanten wurden nicht geplast bzw. gebrochen.

Bei dieser Prüfanordnung betrug der Abstand der Mittelpunkte der Auflagerrollen 20 mm, der Abstand der Mittelpunkte der Belastungsrollen 10 mm. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min. Die Zunahme der Prüfkraft ermöglichte einen Bruch der Probe innerhalb von 5 – 10 Sekunden.

Abbildung 12 zeigt die Belastungsanordnung im 3- und 4-Punkt-Biegebruchversuch. Die Erhöhung der Prüfkraft bewirkt eine Biegemomentsteigerung bis zum Bruch. Der Bruch im 4-Punkt-Versuch wird im maximal belasteten Bereich innerhalb der beiden Lastrollen erwartet und im 3-Punkt-Versuch unterhalb der Lastrolle.

Wegen des größeren belasteten Probenvolumens beim 4-Punkt-Versuch wird dieser bei der Messung der Biegebruchfestigkeit dem 3-Punkt-Versuch vorgezogen. Bei der Messung eines größeren Probenvolumens liegt die Wahrscheinlichkeit des Vorliegens kritischer Gefügefehler höher. Aus diesem Grunde liegen die Festigkeitswerte des 4-Punkt-Versuchs niedriger als die des 3-Punkt-Versuch [WAC 96].

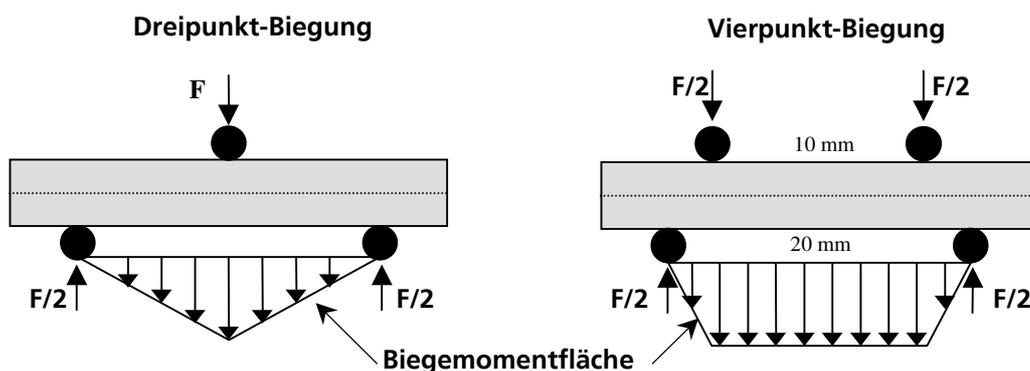


Abb. 12: Prinzipieller Aufbau eines 3- und 4-Punkt-Biegebruchversuchs.

Die 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit σ_{4B} wird mit Hilfe der Formel 3.2 berechnet:

$$\sigma_{4B} = \frac{3 * F_m * d}{b * h^2} \quad 3.2$$

mit:

F_m : Höchstlast beim Brucheintritt in N

d: Abstand zwischen den Mittelpunkten der Auflager- und Belastungsrollen in mm

b: Probenbreite in mm, Mittelwert aus drei Messungen

h: Probenhöhe in mm, Mittelwert aus drei Messungen

“ball-on-ring” – Methode

Die Präparation der Proben für den 4-Punkt-Biegeversuch ist mit einem relativ hohen Arbeitsaufwand behaftet. Die Sinterkörper müssen eine Mindestlänge von ≥ 25 mm aufweisen, was eine Modifizierung der Grünkörperherstellung verlangt (vgl. Abschnitt 3.11). Weiterhin müssen sie in einem arbeitsintensiven Vorgang in quaderförmige Biegebruchproben mit den Abmessungen $\geq 25 \times 2,5 \times 2$ mm³ zersägt werden und anschließend geschliffen und poliert werden.

Aus den oben genannten Gründen wurde nach einer Prüfmethode gesucht, bei der sich die zylindrischen Standardproben (vgl. Abschnitt 3.11), deren Herstellung weniger arbeitsaufwendig ist, verwenden ließen. Die Standardproben weisen nach der Sinterung folgende Abmessungen auf: Länge ca. 24 mm, Durchmesser ca. 11mm.

Daraufhin wurde auf der Grundlage der “ball-on-ring“-Methode ein Prüfwerkzeug angefertigt (vgl. Abb. 13), mit dem an den aus den Standardproben planparallel herausgesägten und geschliffenen scheibchenförmigen Proben mit weniger Arbeitsaufwand die Biegebruchfestigkeit bestimmt wird.

Der Vorteil der “ball-on-ring“-Methode gegenüber einem herkömmlichen 3- oder 4-Punkt-Biegebruchtestverfahren besteht darin, dass bei diesem Test die Kanteneffekte der Proben, die sich beim 3- oder 4-Punkttest negativ auswirken, eine stark untergeordnete Rolle spielen [WIT 89].

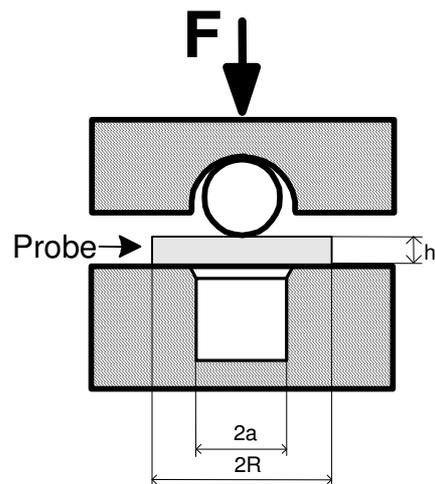


Abb. 13: "ball-on-ring"-Methode. Aufbau des Prüfwerkzeugs.

Die "ball-on-ring"-Biegebruchfestigkeit σ_{bor} wird mit Hilfe der Formel 3.3 berechnet [DEN 93]:

$$\sigma_{bor} = \frac{3F(1+\nu)}{4\pi h^2} \left[1 + 2 \ln \left(\frac{a}{b} \right) + \frac{(1-\nu)a^2}{(1+\nu)R^2} \right] + \left[1 - \left(\frac{b^2}{2a^2} \right) \right] \quad 3.3$$

mit:

Kraft:	F	in N
Poissonzahl:	ν	0,24
unterer Ring:	2a	7,7 mm
Probenhöhe:	h	ca. 0,5 mm
Probendurchmesser:	2R	ca. 11 mm
Belasteter Bereich	b	h/3

3.8 Sinteranlagen

Für die Sinterung der Aluminiumnitrid-Grünproben wurden drei Sinteranlagen verwendet:

Fraunhofer-ISC-Sinteranlage I: Drucksinterofen der Firma KCE, Typ FPW 100/150-2200-50. Die Sinteranlage erlaubt Prozesstemperaturen bis zu 2200°C unter einem maximalen Schutzgas-

druck von 50 bar. Das Aufheizen erfolgt mit Hilfe von Graphit-Widerstands-Heizelementen. Als Wärmeisolationmaterial zwischen Graphit-Heizelementen und wassergekühltem Druckkessel dient Graphitfilz. Der Kesselraum kann mittels einer Vakuum-Drehschieberpumpe (Leybold, Tri-vac S 16 B) bis zu einem Druck von 0,1 mbar evakuiert werden. Die Programmsteuerung erfolgt mit Hilfe eines Eurotherm-Programmreglers mit integriertem PID-Regler, Typ 802. Die Temperaturerfassung erfolgt über ein Zweifarben-Quotienten-Pyrometer der Firma Ircon, Typ Modline R 1100-2500.

Fraunhofer-ISC-Sinteranlage II: Graphitofen der TOM-Anlage der Firma Gero. Die Sinteranlage erlaubt Prozesstemperaturen bis zu 2000°C. Die Sinterung erfolgt unter Schutzgas-Durchfluss. Das Aufheizen erfolgt mit Hilfe von Graphit-Widerstands-Heizelementen. Als Wärmeisolationmaterial zwischen Graphit-Heizelementen und wassergekühltem Druckkessel dient Graphitfilz und Graphitfolie. Der Kesselraum kann mittels einer Vakuum-Drehschieberpumpe (Leybold, Tri-vac) bis zu einem Druck von 0,05 mbar evakuiert werden. Die Programmsteuerung erfolgt mit Hilfe einer am Fraunhofer ISC selbstentwickelten Software. Die Temperaturerfassung erfolgt über ein Pyrometer der Firma Maurer KTR 1485.

Sinteranlage der Firma ANCeram: Sinterofen der Firma KCE, Typ FSW 500/700-2200. Die Sinteranlage erlaubt Prozesstemperaturen bis zu 2200°C. Die Sinterung erfolgt unter Schutzgas-Durchfluss von 80 l/h. Das Aufheizen erfolgt mit Hilfe von Graphit-Widerstands-Heizelementen. Als Wärmeisolationmaterial zwischen Graphit-Heizelementen und wassergekühltem Druckkessel dient Graphitfilz. Die Programmsteuerung erfolgt mit Hilfe eines Stange-Programmreglers, Typ SE 404. Die Temperaturerfassung erfolgt über ein W 3% - Re / W 25% - Re Thermoelement.

3.9 Temperaturkalibrierung der Sinteranlagen

Die Temperaturkalibrierung der Fraunhofer-ISC-Sinteranlagen (KCE-Ofen und Graphitofen der TOM-Anlage) erfolgte mit Hilfe von Temperaturkontrollringen und Platinschmelzversuchen (ein Beispiel der Kalibrierung ist in der Abb. A1 im Anhang zu sehen).

Die PTCR-Temperaturkontrollringe (Philips-Temperature-Control-Rings, Philips) sind in einem Temperaturbereich zwischen 1450°C und 1750°C verwendbar [PHI 97]. Die Überprüfung ihrer Phasenzusammensetzung mit röntgenographischen Methoden (XRD) zeigte, dass sie aus reinem Al₂O₃ bestehen. Bei jeder Sintertemperatur kommt es zu einer definierten Schwindung der Rin-

ge. Der Durchmesser des Rings kann dann mittels einer Vergleichstabelle einer definierten Temperatur zugeordnet werden.

Die Versuche wurden in einem mit BN-Suspension beschichteten Graphittiegel unter 2 bar Stickstoffdrucks durchgeführt. Die Heizrate betrug ca. 25-30 K/min (manuelles Aufheizen) bis 1150°C, 2 K/min bis zum Erreichen der Maximaltemperatur. Die Haltephase betrug 1 Stunde und die Kühlrate 2 K/min bis 1400°C, anschließend ca. 25-30 K/min (Abkühlen mittels Leistungsabschaltung).

Die Platinschmelzversuche wurden durchgeführt, um die Kalibrierung mit den PTCR-Temperaturkontrollringen durch eine weitere, unabhängige Messmethode zu verifizieren. Am bekannten Platinschmelzpunkt von 1769°C [REN 79] sollte die entsprechende, gerätespezifische eingestellte Platin-Schmelztemperatur ermittelt werden.

Die Versuche wurden in einem Graphittiegel unter 2 bar Argondrucks durchgeführt. Die Heizrate betrug ca. 25-30 K/min (manuelles Aufheizen) bis 1150°C, 24 K/min bis zum einen Wert 100 vor der Maximaltemperatur und 2K/min während der letzten 100°C. Die Haltephase betrug 6 Minuten und die Kühlrate ca. 25-30 K/min (Abkühlen mittels Leistungsabschaltung). Für die Schmelzversuche wurde ein zu einem Zylinder gerolltes Platinblech mit den Abmessungen 2 mm Durchmesser und 2 mm Höhe (Heraeus, Reinheit 99,99%) verwendet. Als Schmelztemperatur wurde die Temperatur definiert, bei der der Pt-Zylinder angeschmolzen wurde aber noch nicht zerfloss.

3.10 Herstellung der AlN-Pulvermischungen

Für die Sinterversuche wurde TSF- und TSH-Pulver der Firma Tokuyama Soda verwendet. Angaben zur Pulverreinheit und -beschaffenheit befinden sich im Anhang (vgl. Tabelle A1).

Die Trocknung des AlN-Pulvers und der jeweiligen Sinteradditive erfolgte bei 250°C in einem Vakuumtrockenschrank (Heraeus, Typ VT 5042 EK) über ca. 12 Stunden. Die Abkühlung erfolgte in einem Exsikkator. Anschließend wurden die Pulver unter Zugabe von Polyamid-Mahlkugeln und 0,5 % des Dispergiermittels N-Butylamin in eine Weithals-PET-Flasche eingefüllt und in einem Taumelmischer der Firma Willy A. Bachofen, Typ Turbula T10B, ca. 12 Stunden gemahlen. Nach der Homogenisierung wurden die Mahl­kugeln über ein 2,5 mm Sieb abgetrennt und das Gemenge durch Absieben mit einem 100 µm Sieb desagglomeriert.

3.11 Grünkörperherstellung

Für die Sinterversuche an Aluminiumnitridkeramiken wurden zwei Grünkörperarten hergestellt, die sich durch ihre Probengeometrie unterscheiden:

Standardproben, die für die Messung der Biegebruchfestigkeit mit Hilfe der "ball-on-ring"-Methode verwendet wurden: Die Pulver wurden in zylindrische Silikonformen eingefüllt, mittels eines Stempels manuell vorverdichtet und in einem Latexschlauch unter Verwendung einer Wasserstrahlpumpe luftdicht eingeschlossen. Der Pressvorgang erfolgte in einer kaltisostatischen Presse der Firma Paul Weber, Typ KIP 500, bei 250 MPa. Der Durchmesser der zylindrischen Grünkörper betrug ca. 12,5 mm, die Höhe ca. 28 mm. Die Gründichte betrug ca. 60 % der theoretischen Dichte von AlN ($3,26 \text{ g/cm}^3$).

Proben, die für die Messung der Biegebruchfestigkeit mit Hilfe des 4-Punkt-Biegebruchversuchs verwendet wurden: Eine genau definierte Menge AlN-Pulvers wurde in ein Stahl-Presswerkzeug mit quadratischem Querschnitt ($60 \times 60 \text{ mm}^2$) eingefüllt und in einer uniaxialen Presse der Firma J. Wickert & Söhne bei einem Druck von 20 MPa gepresst. Nach diesem Vorgang wurden die vorverdichteten Proben in eine Silikonform ($60 \times 60 \times 30 \text{ mm}^3$) eingebettet, in einem Latexschlauch mittels einer Wasserstrahlpumpe luftdicht eingeschlossen und in einer kaltisostatischen Presse der Firma Paul Weber, Typ KIP 500, bei 250 MPa gepresst. Anschließend wurden die verdichteten Proben in Quader mit den Abmessungen $20 \times 25 \times 36 \text{ mm}^3$ zersägt. Die Gründichte betrug ca. 60 % der theoretischen Dichte von AlN ($3,26 \text{ g/cm}^3$).

3.12 AlN-Sinterung

Das Sintern der AlN-Grünproben in der KCE-Sinteranlage des ISC erfolgte in einem mit BN-Suspension beschichteten Graphit-Tiegel unter einem Druck von 2 bar N_2 -Schutzgases.

Der durch Graphitheizelemente, -auskleidung und -tiegel stark reduzierende Einfluss der Ofenatmosphäre sollte durch die BN-Beschichtung abgeschwächt werden. Eine reduzierende Atmosphäre führt zur Reduktion der Schmelzphase [BUH 91; ICH 95]. Die BN-Suspension wurde am ISC Würzburg hergestellt. Die Mischungsverhältnisse betragen 100 g BN-Pulver (Sintec) und 400 g Isopropylalkohol (Fluka).

Aus Vergleichbarkeitsgründen wurden größere Mengen der AlN-Keramiken in der industriellen KCE-Sinteranlage der Firma ANCeram gesintert. Hierbei wurden die Proben mit Hilfe von Sinterhilfsmitteln (BN-Platten) abgeschirmt. Die Sinterung erfolgte unter Stickstoffdurchfluss.

Zur Ermittlung der linearen Sinterschwindung und der Gewichtsveränderung wurde bei allen AlN-Proben vor und nach dem Sintern die Länge mit einer digitalen Schieblehre, Typ Tesa Digital-Cal, und das Gewicht mit einer Analysenwaage der Firma Sartorius, Typ AC 211 S, bestimmt.

4 Dotierungsversuche mit Dispersionsphasen

Ziel der Dotierungsversuche mit Dispersionsphasen war die Verfeinerung des AlN-Gefüges und somit die Steigerung der Biegebruchfestigkeit der Keramik. Als mögliche Dispersionsphasen wurden vor allem Phasen der Übergangsmetalle verwendet.

4.1 Simulationsrechnungen

Thermodynamisch stabile Dispersionsphasen:

Mit Hilfe des Programms GTT Chemsage 4.0 wurden Phasen der Übergangsmetalle ermittelt, die bei einer Sintertemperatur von 1800°C in Anwesenheit von AlN thermodynamisch stabil sind (vgl. Abb. 14).

Be											B	C
Mg											Al	Si
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Cd	Ag	In	Sn
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

Oxid	Nitrid	Metall
------	--------	--------

thermodynamischen Daten nicht vorhanden

Abb. 14: Thermodynamisch stabile Phasen der Übergangsmetalle bei einer Sintertemperatur von 1800°C in Anwesenheit von AlN.

Als mögliche Dispersionsphasen eignen sich die Nitride und Metalle der Übergangsmetalle. Die Oxidphasen sind hierfür ungeeignet, da sie in die flüssige Phase, die selbst aus Oxiden besteht (Al_2O_3 und Y_2O_3) übergehen würden.

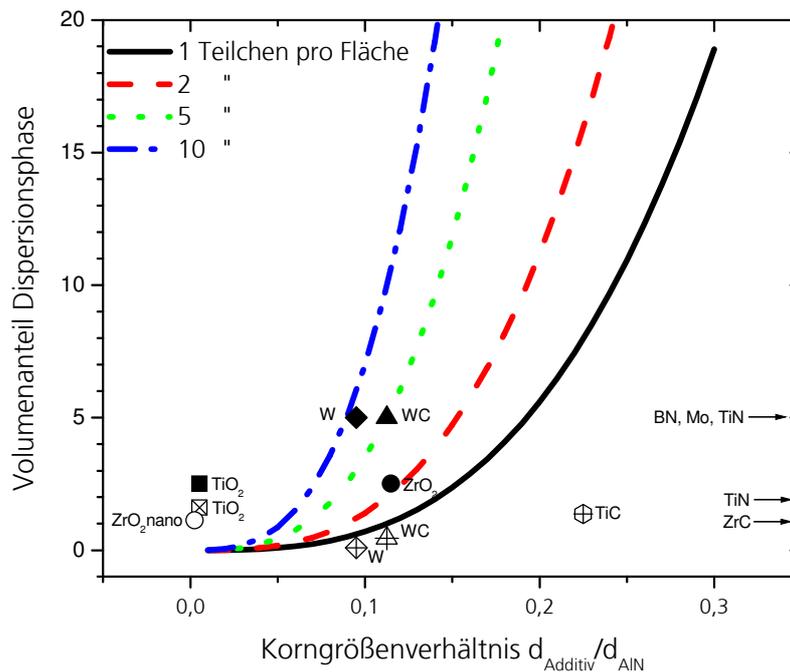
Dotierungsmenge der Dispersionsphase:


Abb. 15: Belegung der AlN-Kornflächen mit Dispersionsphasenpartikeln in Abhängigkeit des Korngößenverhältnisses Additiv/AlN (offene Punkte: Sinterserie I, schwarze Punkte: Sinterserie II).

Ein AlN-Korn besitzt in der gesinterten Keramik durchschnittlich 14 Kornflächen (Tetraidecaeder). Abbildung 15 zeigt die Menge der Dispersionsphase, die zugesetzt werden sollte, um jede Kornfläche eines jeden AlN-Kornes mit 1, 2, 5 oder 10 Teilchen in Abhängigkeit von Korngößenverhältnis Additiv/AlN zu belegen [RAE 01]. Aus dieser Abschätzung folgt die Verwendung von Dispersionsphasenteilchen mit einer möglichst kleinen mittleren Korngröße.

In das Diagramm wurden die bei den Dotierungsversuchen tatsächlich zugesetzten Mengen an Dispersionsphasen eingetragen (vgl. Abschnitt 4.2). Als mittlere AlN-Korngröße wurde ein Wert von $4,0 \mu\text{m}$ angenommen. Bei der ersten Sinterserie wird bei nanoskaligen Pulvern ZrO_2 und TiO_2 eine mittlere Kornflächenbelegung von >10 Partikeln pro Fläche erreicht. Bei W und WC ergibt sich eine Kornflächenbelegung von ca. 1 Partikel pro Fläche. Bei den größeren Pulvern TiN, TiC und ZrC wird diese nicht erreicht. Bei der zweiten Sinterserie wird wiederum bei nanoskaligem TiO_2 -Pulver eine Kornflächenbelegung von >10 Partikeln pro Fläche erreicht, bei W von <10 , bei WC von 5 und bei ZrO_2 (mittlere Korngröße $1 \mu\text{m}$) von ca. 2. Bei den größeren Additiven BN, Mo und TiN ergibt sich eine Kornflächenbelegung von <1 Partikel pro Fläche.

Einfluss der Additive auf Wärmeleitfähigkeit:

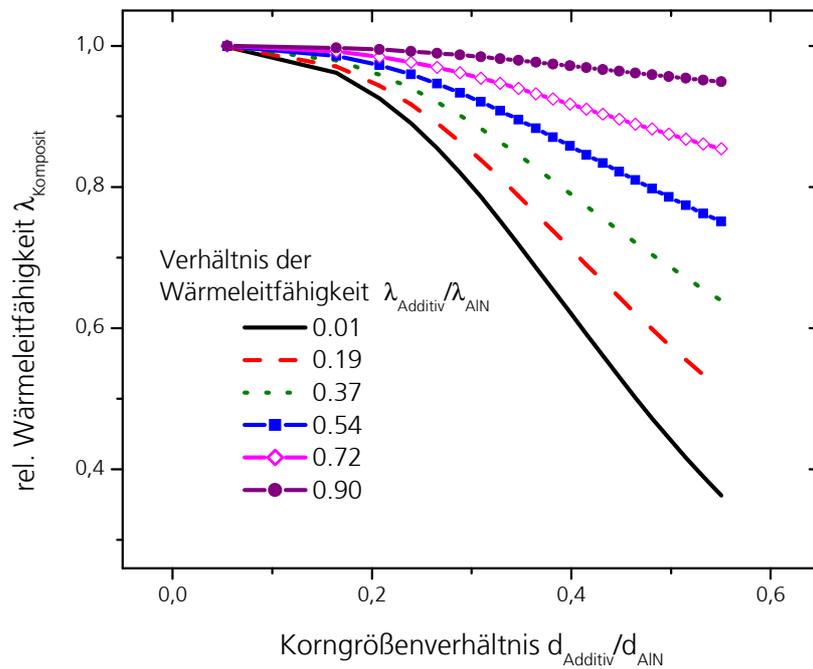


Abb. 16: Einfluss der Dotierung auf die Gesamtwärmeleitfähigkeit des Komposites in Abhängigkeit von Wärmeleitfähigkeits- und Korngrößenverhältnis Additiv/AlN bei einer mittleren Belegung der AlN-Kornrenzflächen mit einem Additivpartikel pro Grenzfläche [RAE 01].

In Abbildung 16 wird die Auswirkung der Dotierung von AlN mit Dispersionsphase auf die Gesamtwärmeleitfähigkeit eines Komposites in Abhängigkeit des Wärmeleitfähigkeits- und Korngrößenverhältnisses Additiv/AlN aufgezeigt [RAE 01]. Aus dieser Abschätzung folgt die Verwendung von Dispersionsphasenteilchen mit einer kleinen mittleren Korngröße und einer hohen Wärmeleitfähigkeit.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Für die Dotierungsversuche mit Dispersionsphase wurde ein AlN-Pulver der Firma Tokuyama Soda grade F (TSF) verwendet (vgl. Tabelle A1). Dieses Pulver wurde mit Sinteradditiv Y_2O_3 der Firma HC Starck, Grade C versetzt. In der Tabelle A2 im Anhang wurden die weiteren für Dotierungsversuche verwendeten Pulver zusammengefasst.

Erste Sinterserie

Bei der ersten Sinterserie wurde die Y_2O_3 -Additivmenge mit dem Ziel der Sinterung in der Nähe des Eutektikums des YA-Y2A-Zweiphasengebietes eingestellt. Dies erlaubt die Verdichtung der Aluminiumnitridkeramik bei relativ niedrigen Sintertemperaturen und das Erreichen hoher Wärmeleitfähigkeitswerte (vgl. Abschnitt 2.3.2). Bei metallischen, nitridischen und carbidischen Additiven betrug die Y_2O_3 -Einwaage 4,5 Gew% Y_2O_3 . Bei Versätzen, die mit oxidischen Zusätzen dotiert wurden (TiO_2 , ZrO_2 und SiO_2) und höhere Gesamtsauerstoffgehalte aufwiesen, wurde die Y_2O_3 -Menge hinsichtlich der Sinterung im YA-Y2A-Gebiet entsprechend angepasst.

Der Zusatz von 0,1 Gew% Si (entsprechend 0,214 Gew% SiO_2 bzw. 0,167 Gew% Si_3N_4) sollte der Korngrößenverfeinerung der Aluminiumnitrid-Keramik dienen.

Die Einwaage der Dispersionsphasenzusätze betrug 0,5 - 3 Gew%. Bei der ersten Sinterserie wurde das nanoskalige ZrO_2 -Pulver der Firma Nanogate verwendet.

Die Ergebnisse der ersten Sinterserie der Dotierungsversuche mit Dispersionsphase sind im Anhang, in Tabelle A3 und Abb. 17 zusammengefasst. Die Sinterung wurde bei der Firma ANCeram in einer KCE-Sinteranlage durchgeführt. Das Ziel dieser Maßnahme war, eine große Menge Proben aus Gründen der Vergleichbarkeit in einem Sintervorgang herzustellen.

Die Proben wurden mit einem Standard-Programm unter normalen Produktionsbedingungen der Firma ANCeram gesintert. Das Standard-Sinterprogramm wies eine langsame Heiz- und Kühlrate auf, die Haltezeit bei Maximaltemperatur von ca. 1830°C betrug 0,5 Stunden.

Gefüge:

Die Verfeinerung des Aluminiumnitridgefüges konnte mit Hilfe der Dotierung mit Dispersionsphase erreicht werden. Die meisten dotierten Ansätze wiesen eine kleinere mittlere Korngröße als undotiertes AlN auf (vgl. Abb.17).

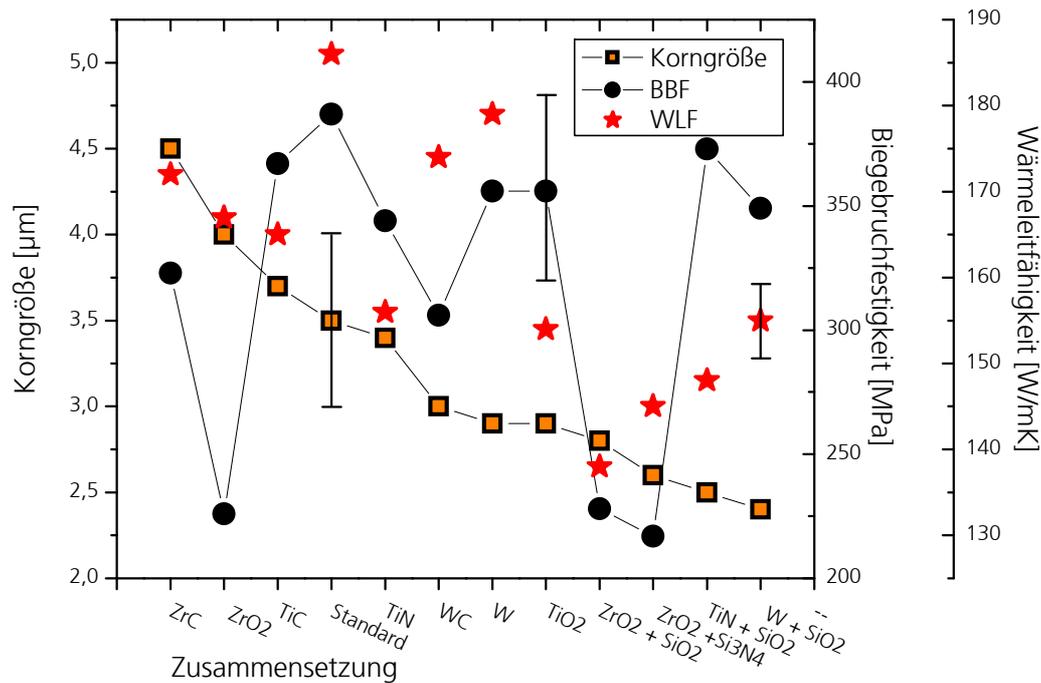


Abb. 17: Korngröße, Biegebruchfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit der mit Dispersionsphase dotierten Proben.

Hierbei bewirken relativ grobkörnige Additive (TiN, TiN und ZrC) ein gröberes, feinkörnige hingegen (W, WC und TiO₂) ein feineres Gefüge im Vergleich zu undotierten Aluminiumnitrid.

Eine Ausnahme stellt ZrO₂ dar: Trotz einer mittleren Korngröße des Zirkondioxids von 10 nm weist diese Probe ein relativ grobes Gefüge auf. Dies könnte zum einen durch eine mögliche Agglomeration, zum anderen durch eine zu geringe Korngröße (ZrO₂ wurde im Zuge des Sinterprozesses durch die wachsenden AlN-Korngrenzen überfahren) der Zirkondioxidpartikeln erklärt werden.

Alle Proben, die mit 0.1 Gew% Si dotiert wurden, wiesen die kleinsten mittleren Korngrößen auf. Die Verfeinerung des Gefüges im Vergleich zum undotierten Aluminiumnitrid (mittlere Korngröße 3.5 µm) betrug je nach Probe 20 - 30 %.

Wärmeleitfähigkeit:

Die Zugabe von 0,1% Si vermindert die Wärmeleitfähigkeit des Aluminiumnitrids um ca. 17 - 25%. Diese Verringerung der WLF konnte bei allen mit Si dotierten Proben beobachtet werden. Hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit sind Wolfram und Carbide (WC, ZrC und TiC) die aussichtsreichsten Additive. Die WLF wurde im Vergleich zum undotierten Aluminiumnitrid um 4 – 7 % vermindert (TiC: 12 %).

Die Zugabe von TiO₂, TiN und ZrO₂ vermindert die Wärmeleitfähigkeit um 10 – 17 %. Bei der Verwendung von TiO₂ und TiN gibt es keine Unterschiede bezüglich der Wärmeleitfähigkeit.

Generell bewirkt die Dotierung von Aluminiumnitrid mit Dispersionsphase eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit. Die höchsten Werte innerhalb der dotierten Versätze weisen die Proben auf, die mit den hochwärmeleitenden Additiven W (129 W/mK) und WC (121 W/mK) dotiert wurden (vgl. Tabelle A3 und Abb. 17).

Biegebruchfestigkeit:

Die Messung der Biegebruchfestigkeit erfolgte mit Hilfe des 4-Punkt-Biegebruchversuchs. Es wurden jeweils 12 Proben pro Versatz geprüft. Die Verfeinerung des Gefüges führte nicht zu einer Steigerung der Biegebruchfestigkeit. Es zeigte sich, dass die undotierte AlN-Standardprobe den höchsten Festigkeitswert aufwies (vgl. Tabelle A3 und Abb. 17).

Röntgenographische Phasenanalyse:

Mit Hilfe der röntgenographischer Phasenanalyse konnte gezeigt werden, dass die Sinterung der Aluminiumnitridkeramiken, wie beabsichtigt, im Zweiphasengebiet YA-Y2A der Sekundärphase stattgefunden hat (vgl. Tabelle A4). Lediglich die Probe 1.6, die mit 3 Gew% TiN dotiert wurde, wies YA als einzige Sekundärphasenart auf.

Bei der Dotierung der AlN-Proben mit Wolfram und Wolframcarbide (WC) kam es zur Bildung einer unvollständigen 2:1 Wolframcarbide-Phase. Die Zusammensetzung dieser Phase liegt vermutlich zwischen W₂C bzw. W₆C_{2,54}, da die gemessenen Peaks sich stets zwischen den aus der JCPDS-Datenbank bekannten Peakpositionen der beiden Phasen befanden. Bei der Probe 1.4, die mit 2 Gew% WC dotiert wurde, konnte zusätzlich eine kleine Menge Wolfram beobachtet werden.

Proben, die mit Titanoxid, Titannitrid und Titancarbid dotiert wurden, wiesen nach der Sinterung eine Titannitridphase auf, welche vermutlich kleine Mengen Kohlenstoff beinhaltet. Die gemessenen Peaks lagen stets zwischen den aus der JCPDS-Datenbank bekannten Peakpositionen der Phasen TiN und $\text{TiN}_{0,7}\text{C}_{0,3}$.

Bei der Dotierung der AlN-Proben mit Zirkoniumoxid und Zirkoniumcarbid kam es zur Bildung einer unvollständigen Zirkoniumnitridphase. Es handelt sich hierbei um eine kubische Phase mit Kochsalzstruktur, die in der Literatur als $\text{Zr}(\text{C},\text{N},\text{O})$ beschrieben wird [LER 96, LER 97].

Bei der Dotierung des Aluminiumnitrids mit Siliziumoxid und Siliziumnitrid wurde keine Phasen-neubildung beobachtet.

Zweite Sinterserie

Bei der zweiten Sinterserie wurde die Y_2O_3 -Additivmenge wiederum mit dem Ziel der Sinterung in der Nähe des Eutektikums des YA-Y2A-Zweiphasengebietes eingestellt.

Die Einwaage der Dispersionsphasenzusätze betrug aus Gründen der Vergleichbarkeit jeweils 5 Vol%. Eine Ausnahme stellten die oxidischen Additive TiO_2 und ZrO_2 dar. Um die Sinterung im YA-Y2A-Gebiet durchführen zu können, wäre aufgrund des hohen Gesamtsauerstoffgehaltes bei einer Zugabe von 5 Vol% des Titan- und Zirkoniumoxids eine zu hohe Menge des Sinteradditivs Y_2O_3 notwendig. Aus diesem Grunde wurde die Einwaage der oxidischen Additive auf 2,5 Vol% reduziert. Bei der zweiten Sinterserie wurde das ZrO_2 -Pulver der Firma Cezus Chimie verwendet.

Die Ergebnisse der zweiten Sinterserie sind im Anhang, in Tabelle A5 und in Abb. 18 zusammengefasst. Die Sinterung wurde analog zur ersten Sinterserie bei der Firma ANCeram in einer KCE-Sinteranlage durchgeführt. Hierbei beträgt die Korngröße der Standardprobe 2.1 $4,4 \mu\text{m}$ und ist höher als die Korngröße der vergleichbaren Standardprobe 1.1 ($3,5 \mu\text{m}$) mit der gleichen Zusammensetzung (vgl. Tabellen A3 und A5). Die Erklärung hierfür ist vermutlich eine höhere Brenntemperatur bei dieser Sinterung bei der Firma ANCeram.

Gefüge:

Die meisten Proben der zweiten Sinterserie zeigen eine kleinere mittlere Korngröße als die undotierte Aluminiumnitridprobe (Vgl. Abb. 18). Lediglich die Proben, die mit Zirkoniumoxid und Bor-nitrid dotiert wurden, zeigen eine gegenläufige Entwicklung. Hierbei bewirken wiederum relativ grobkörnige Additive (TiN und Mo) ein gröberes, feinkörnige hingegen (W , WC und TiO_2) ein feineres Gefüge im Vergleich zu undotierten Aluminiumnitrid. Beispiel eines AlN-Gefüges mit Dispersionsphase (5,0 Vol% W) ist in Abb. 19 zu sehen.

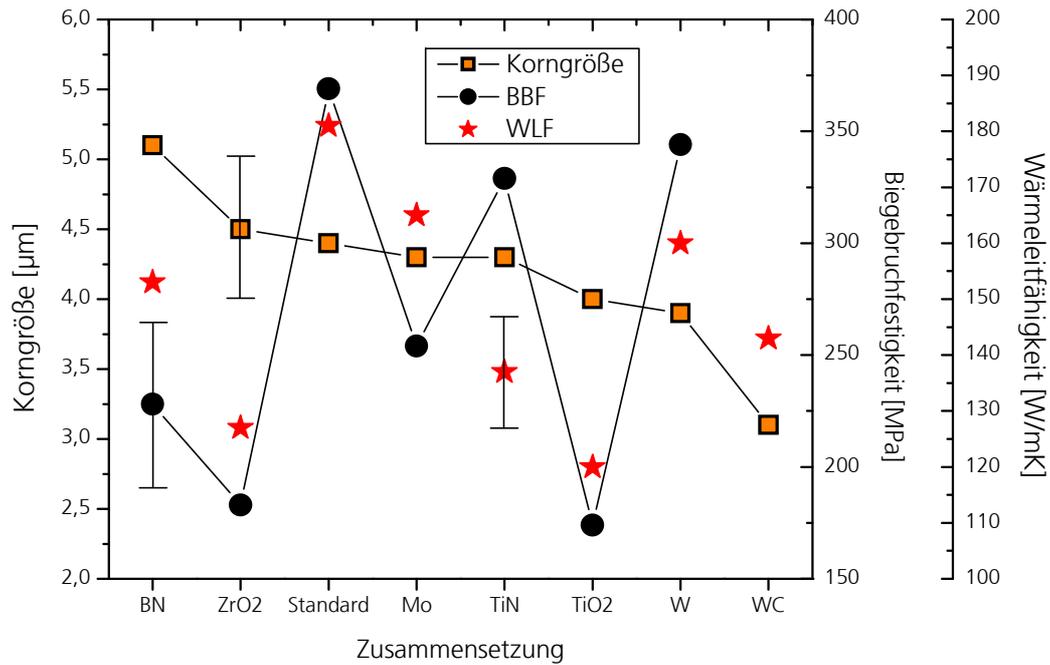


Abb. 18: Korngröße, Biegebruchfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit der mit 5 Vol% Dispersionsphase dotierten Proben.

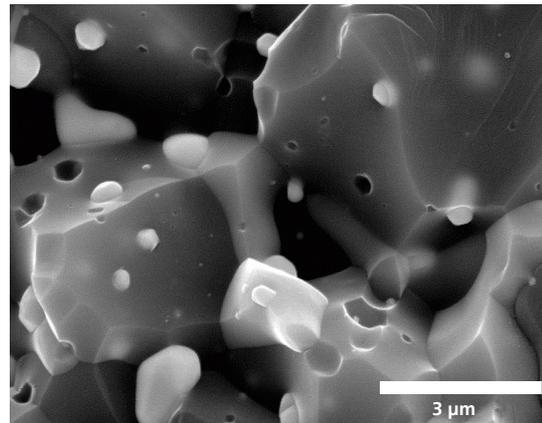
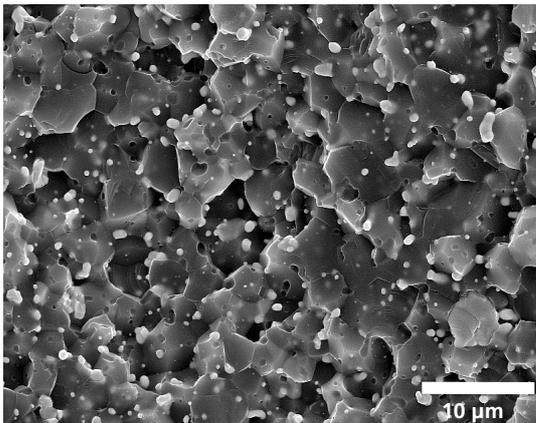


Abb. 19: REM-Aufnahme der Probe AlN + 4,5 Gew% Y₂O₃ + 5,0 Vol% W.

Wärmeleitfähigkeit:

Alle Proben, die mit Dispersionsphasen dotiert wurden, zeigen niedrigere Werte der Wärmeleitfähigkeit als die undotierte Aluminiumnitridprobe (vgl. Tabelle A5 und Abb. 18). Bei hochwärmeleitenden Additiven (Mo, W, WC und BN) beträgt die Verminderung der WLF 9 – 20%, bei niedrigleitenden (TiN, TiO₂ und ZrO₂) 24 – 34%.

Generell bewirkt die relativ hohe Dotierungsmenge der Dispersionsphasenzusätze (5 Vol%) eine starke Verminderung der Wärmeleitfähigkeit. Insbesondere die Proben, die mit oxidischen Zusätzen (2,5 Vol% TiO₂ und ZrO₂) und gleichzeitig mit hohen Mengen an Sinteradditiv Y₂O₃ (mit

dem Ziel der Sinterung im YA-Y2A-Zweiphasengebiet, vgl. Tabelle A5) dotiert wurden, weisen den höchsten Abfall der WLF auf. Die im Vergleich zu einer undotierten Aluminiumnitridprobe erhöhten Gehalte an Zweitphasen (Sekundärphase und Dispersionsphase) wirken als Gefügefehler, welche eine Verminderung der Wärmeleitfähigkeit bewirken (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Aufgrund der hohen Gehalte an zugesetzten Dispersionsphasen wurde bei allen dotierten Proben die spezifische Wärmekapazität (c_p) bestimmt, deren Wert zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit notwendig ist (vgl. Abschnitt 3.5, Formel 3.1).

Biegebruchfestigkeit:

Die Messung der Biegebruchfestigkeit erfolgte mit Hilfe des 4-Punkt-Biegebruchversuchs. Es wurden jeweils 12 Proben pro Versatz geprüft. Die Verfeinerung des Gefüges führte nicht zu einer Steigerung der Biegebruchfestigkeit. Es zeigte sich, dass die undotierte AlN-Standardprobe die höchsten Festigkeitswerte aufwies (vgl. Tabelle A5 und Abb. 18).

Röntgenographische Phasenanalyse:

Die Sinterung des mit Dispersionsphasen dotierten Aluminiumnitrids konnte nicht bei allen Proben im YA-Y2A-Zweiphasengebiet durchgeführt werden (vgl. Tabelle A6). Proben, die mit Molybdän, Wolfram oder Titanitrid dotiert wurden, wiesen eine Y3A5–YA–Sekundärphasenzusammensetzung auf. Eine Erklärung hierfür liegt vermutlich in einer Sauerstoffkontamination der Dispersionsphasenpulver, welche, kombiniert mit einer relativ hohen Menge an Zusätzen, die Verschiebung zur sauerstoffreicheren Zusammensetzung der Yttriumaluminat bewirkt (vgl. Abschnitt 2.3.2). Probe 2.5 hingegen, die mit Wolframcarbid dotiert wurde, wies Y2A als einzige Yttriumaluminatphase auf.

Bei der Dotierung mit Bornitrid kam es zu keiner Phasenneubildung. BN bleibt nach der Sinterung als Phase erhalten. Probe 2.3, die mit Molybdän dotiert wurde, wies nach der Sinterung sowohl Molybdän als auch Molybdäncarbid auf.

Nach der Dotierung des Aluminiumnitrids mit Wolfram kam es während der Sinterung zur Bildung von Wolframcarbid (W_2C). Darüber hinaus blieb metallisches Wolfram erhalten. Probe 2.5, die mit Wolframcarbid (WC) dotiert wurde, wies nach der Sinterung zwei Wolframcarbidphasen auf: WC und W_2C .

Die Phasenentwicklung bei der Dotierung mit Titanitrid, Titanoxid und Zirkoniumoxid war analog der ersten Sinterserie. Bei Verwendung von Titanphasen kam es zur Bildung von TiN bzw.

TiN_{0,7}C_{0,3}. Probe 2.8, die mit Zirkoniumoxid dotiert wurde, wies wiederum eine unvollständige, kubische Zirkoniumnitridphase Phase mit Kochsalzstruktur Zr(C,N,O) auf.

Berechnung der kritischen Fehlergrößen

Das Gefüge konnte in beiden Sinterserien verfeinert werden. Die mittlere Korngröße wurde um bis zu 30% vermindert. Weder die Verfeinerung des Gefüges noch die Dispersionverfestigung führten jedoch nicht zu einer Festigkeitssteigerung der AlN-Keramik.

$$\sigma_B = K_{Ic} / (Y \times \sqrt{c}) \quad 4.1$$

mit: σ_B : Biegebruchfestigkeit
 K_{Ic} : kritischer Spannungsintensitätsfaktor
 Y: Geometriefaktor
 c: kritische Fehlergröße

Mit der Formel 4.1 nach Wahi & Ilchner [WAH 80] wurden die kritischen Fehlergrößen im Gefüge für die undotierte AlN-Standardprobe berechnet. Nach Burkhardt wurde für den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} von undotiertem AlN ein Wert von 3.4 MPa \sqrt{m} und für den Geometriefaktor ein Wert von 1,26 angenommen [BUR 97]. Es zeigte sich, dass die kritischen Fehlergrößen für die beiden Sinterserien im Bereich 48 – 53 μm liegen, d.h. eine Größenordnung höher als die Korngrößen der undotierten AlN-Keramik (3,5 – 4,4 μm).

Es wurde beobachtet, dass im Gefüge der AlN-Keramik sowohl sekundärphasenfreien Bereiche als auch Anreicherungen an Sekundärphase anzutreffen sind (vgl. Abb. 38).

Diese Bereiche mit hohen Anreicherungen an Sekundärphasen besitzen die entsprechende Größe (mehrere zehn μm), welche mit den berechneten kritischen Fehlergrößen korreliert. Darüber hinaus zeichnen sich Bereiche mit einer hohen Konzentration an Sekundärphase durch höhere Zugspannung im Gefüge aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen AlN und Yttrium-Aluminaten aus (vgl. Abschnitt 5.3). Die Entmischung in sekundärphasenfreien und sekundärphasenreichen Bereiche scheint für die niedrige Festigkeit der dotierten Aluminiumnitrid-Proben verantwortlich zu sein.

5 Steigerung der Festigkeit von AlN durch das Erzeugen von Randschichtspannungen

Durch Oxidation der Dispersionsphase Zirkoniumnitrid zu Zirkoniumoxid innerhalb der Aluminiumnitridkeramik soll deren Festigkeit gesteigert werden. Die Festigkeitssteigerung erfolgt durch das Erzeugen von Randschichtspannungen aufgrund von chemischen Gradienten.

5.1 Thermodynamische Stabilität von AlN und ZrN

Die Abbildung 20 zeigt das Ellingham-Diagramm des Systems Al-Zr-N-O im Temperaturbereich RT-2000°C. Während des Aufheizens von Raumtemperatur nach 1200°C ist Aluminiumnitrid in Anwesenheit von Sauerstoff stabiler als Zirkoniumnitrid. In diesem Temperaturbereich wird ZrN leichter zu ZrO_2 oxidiert als AlN zu Al_2O_3 .

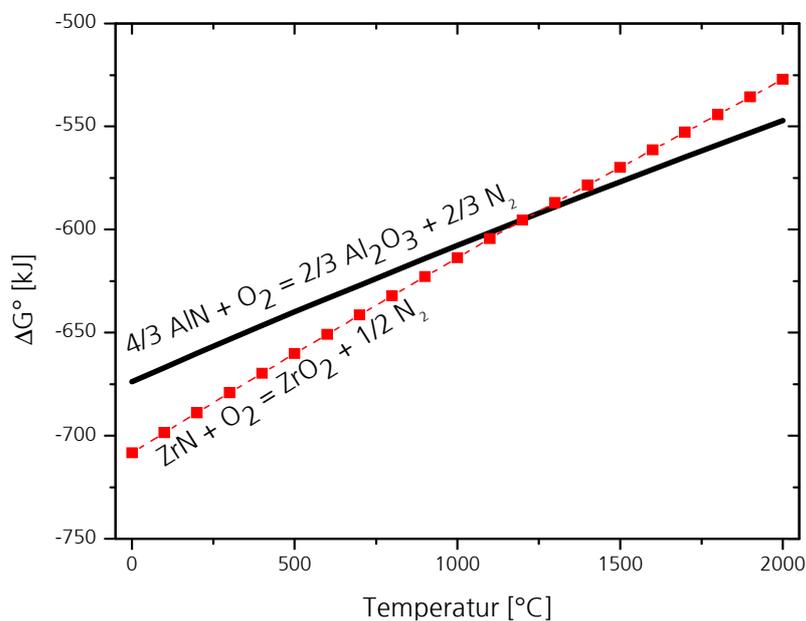


Abb. 20: Ellingham-Diagramm des Systems Al-Zr-N-O.

5.2 Oxidation von ZrN

Die Oxidationsversuche wurden an Probe 2.8, die mit 2,5 Vol% Zirkoniumoxid dotiert wurde, durchgeführt. Diese Probe wies nach der Sinterung eine unvollständige Zirkoniumnitrid-Phase mit Kochsalzstruktur auf, die als $Zr(C,N,O)$ identifiziert wurde (vgl. Abschnitt 4.2).

Die Oxidationsversuche wurden anhand zweier unterschiedlicher Zeit-Temperatur-Profile durchgeführt.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden die Proben mit einer Heizrate von 5 K/min auf die jeweilige Oxidationstemperatur gebracht, bei der sie 15 Stunden getempert wurden (vgl. Abb. 21 und 22).

Bei der zweiten Versuchsreihe wurden die Proben mit einer Heizrate von 25 K/min auf die jeweilige Oxidationstemperatur geheizt, bei der sie 30 Minuten gehalten wurden (vgl. Abb. 23 und 24).

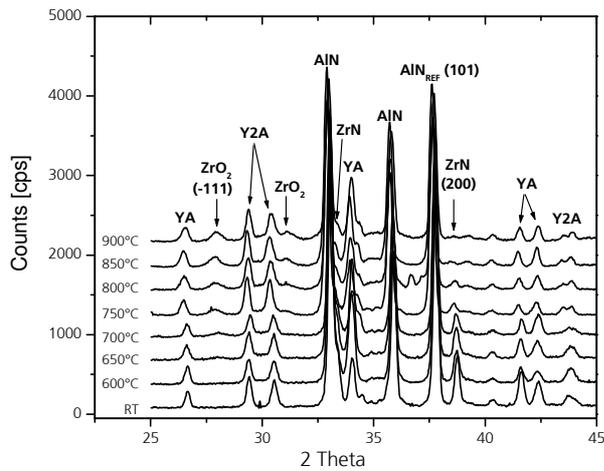


Abb. 21: XRD-Untersuchung der Oxidation ZrN-ZrO₂ (Heizrate: 5 K/min, Haltezeit: 15h).

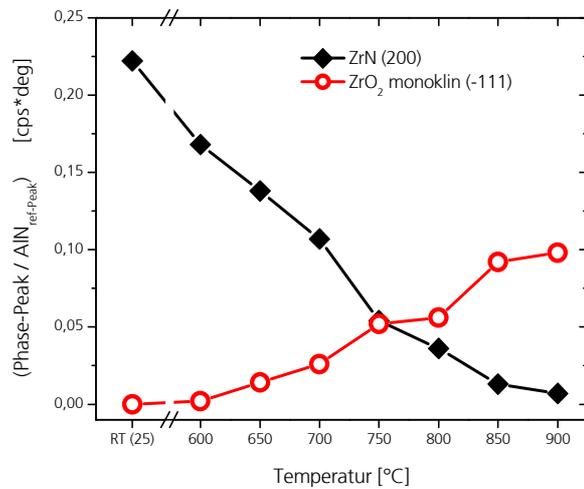


Abb. 22: Oxidation von ZrN und Bildung von ZrO₂ (Heizrate: 5 K/min, Haltezeit: 15h).

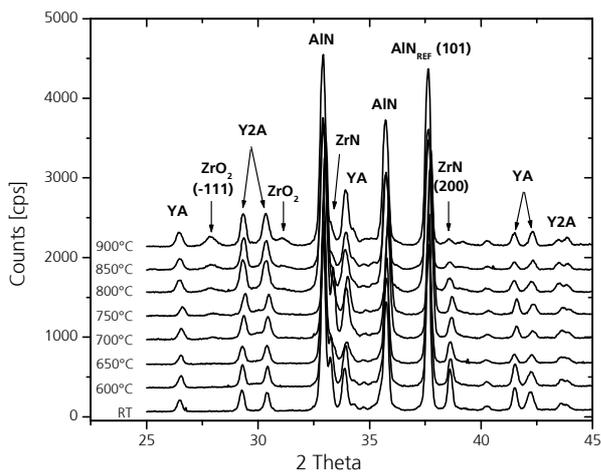


Abb. 23: XRD-Untersuchung der Oxidation ZrN-ZrO₂ (Heizrate: 25 K/min, Haltezeit: 0,5h).

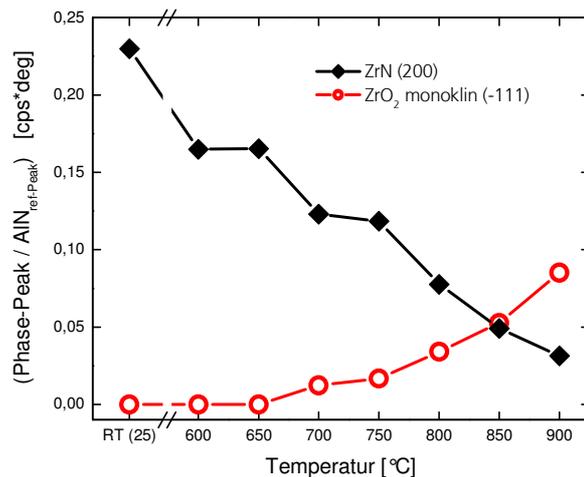


Abb. 24: Oxidation von ZrN und Bildung von ZrO₂ (Heizrate: 25 K/min, Haltezeit: 0,5h).

Die Auswertung der ZrN-ZrO₂-Umwandlung bei beiden Versuchsreihen erfolgte mit Hilfe der röntgenographischen Phasenanalyse (vgl. Abb. 21 und 23). Die integralen Intensitäten der (200)-ZrN- und (-111)-ZrO₂-Reflexe wurden auf den (101)-AlN-Reflex normiert (vgl. Abb. 22 und 24).

Es zeigte sich, dass die ZrN-ZrO₂-Umwandlung bei einer Temperatur von 600°C stattfand. Obwohl bei dieser Temperatur mit Hilfe von XRD kein Zirkoniumoxid nachgewiesen werden konnte, wurde der Gehalt an Zirkoniumnitrid bei beiden Versuchsreihen kleiner. Mit zunehmender Behandlungstemperatur nahmen die Anteile der Zirkoniumnitrid-Phase kontinuierlich ab, die Menge des monoklinen Zirkoniumoxids nahm hingegen stetig zu.

Die AlN-Keramiken, die im Temperaturbereich 600°C bis 750°C 30 Minuten getempert wurden, blieben als Bulk-Proben erhalten. Die Proben, die 15 Stunden oxidiert wurden, waren im Temperaturbereich 600°C bis 700°C stabil. Bei einer Temperatur von 800°C (30 Minuten Temperdauer) beziehungsweise 750°C (15 Stunden Temperdauer) kam es zu Rissbildung in den Proben und bei höheren Temperaturen zur vollständigen Zerstörung der Keramiken. Die lange Temperzeit von 15 Stunden führt zur einer früheren und vollständigeren ZrN-ZrO₂-Umwandlung.

Die vorausgegangenen XRD-Untersuchungen an oxidierten Bulk-Proben, die bei niedrigeren Temperaturen zwischen 600°C bis 700°C, respektive 750°C behandelt und durch die Reoxidation von ZrO₂ nicht zerstört wurden, zeigten, dass die ZrN-ZrO₂-Umwandlung an der Oberfläche stattfand. Mit Hilfe eines Tiefenprofils sollte die Tiefenabhängigkeit der Umwandlung bestimmt werden.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte analog zu den vorausgegangenen Versuchen mit Hilfe der röntgenographischen Phasenanalyse (vgl. Abb. 25 und 27). Die integralen Intensitäten der (200)-ZrN- und (-111)-ZrO₂-Reflexe wurden wiederum auf den (101)-AlN-Reflex normiert (vgl. Abb. 26 und 28).

Die Versuche wurden bei 750°C und 800°C durchgeführt. Bei diesen Temperaturen ist die Neubildung von Zirkoniumoxid so weit fortgeschritten, dass sie sich röntgenographisch gut nachweisen lässt. Zwei zirkoniumnitridhaltige AlN-Proben (Probe 2.8) wurden mit 25 K/min auf die jeweilige Behandlungstemperatur geheizt, bei der sie 30 Minuten oxidiert wurden. Die bei 800°C getemperte AlN-Keramik wies, wie bereits beobachtet, Rissbildung auf. Diese Probe, um sie röntgenographisch zu untersuchen, wurde mit Hilfe von Epoxydharz stabilisiert. Als Referenzprobe diente eine nicht wärmebehandelte AlN-Probe 2.8.

Bei den oxidierten Proben wurde zuerst die Oberfläche untersucht. Für die Erstellung eines Tiefenprofils wurde die Oberfläche in zwei Schritten um jeweils 50 µm durch Abschleifen abgetragen. Diese neu entstandenen Oberflächen wurden mit Hilfe von XRD untersucht.

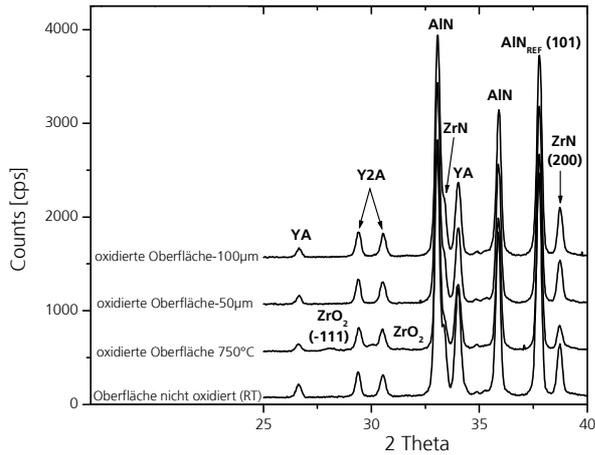


Abb. 25: XRD-Untersuchung der AlN(ZrO₂)-Probe, die bei 750°C oxidiert wurde.

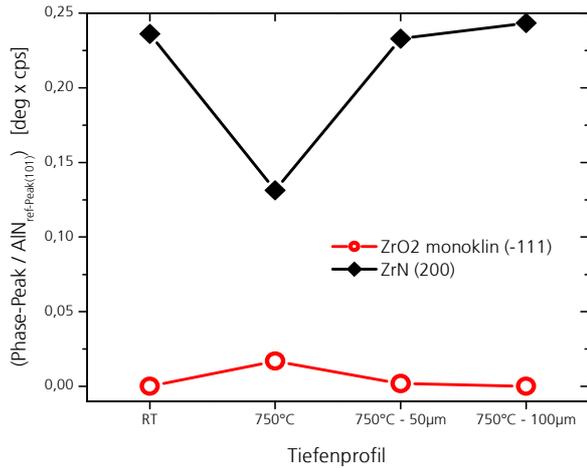


Abb. 26: Tiefenprofil der AlN(ZrO₂)-Probe, die bei 750°C oxidiert wurde.

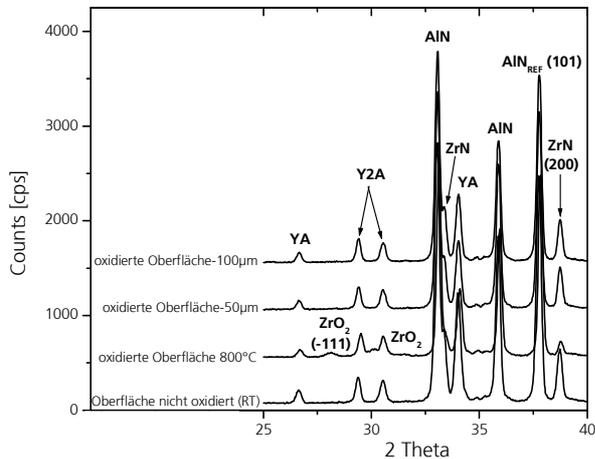


Abb. 27: XRD-Untersuchung der AlN(ZrO₂)-Probe, die bei 800°C oxidiert wurde.

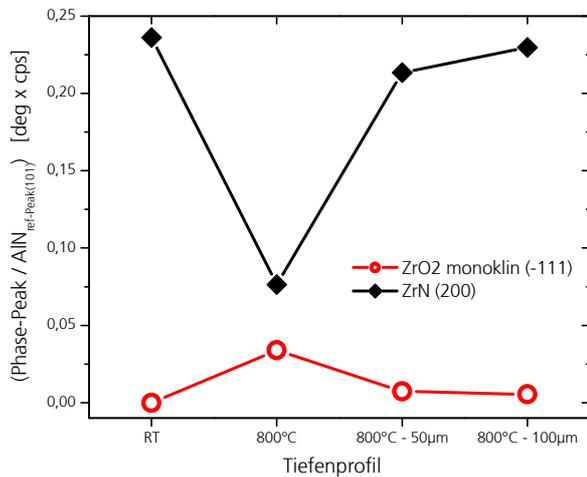


Abb. 28: Tiefenprofil der AlN(ZrO₂)-Probe, die bei 800°C oxidiert wurde.

Hierbei zeigte sich, dass bei einer Behandlungstemperatur von 800°C eine größere ZrN-ZrO₂-Umwandlung bewirkt wurde als bei 750°C (vgl. Abb. 26 und 28). Für beide Proben gilt, dass die Umwandlung im oberflächennahen Bereich stattfindet. Bereits in einer Tiefe von 50 µm zeigten die oxidierten Proben beinahe die gleichen Phasengehalte an ZrN und ZrO₂ auf, die eine nicht wärmebehandelte AlN-Referenzprobe an der Oberfläche aufwies. In einer Tiefe von 100 µm wurden keine Unterschiede zu einer nicht oxidierten Oberfläche beobachtet.

Um den Einfluss der Oxidationsdauer auf die Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen, wurden zwei undotierte Aluminiumnitridproben mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Zeit-Temperatur-Profilen getempert.

Die erste Probe wurde mit einer schnellen Heizrate von 25 K/min auf die Temperatur von 850°C geheizt und 30 Minuten getempert, die zweite Probe wurde mit einer langsameren Heizrate von 5 K/min auf die Temperatur von 600°C geheizt und 15 Stunden getempert. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in der Tabelle 5 zusammengefasst:

Tabelle 5: Einfluss der Oxidationsdauer auf die Wärmeleitfähigkeit.

Probe	Dichte	WLF	C_p
	[g/cm ³]	[W/mK]	[J/gK]
AlN + 4.5% Y ₂ O ₃ , nicht oxidiert	3,328	181 ± 19	0,738
AlN + 4.5% Y ₂ O ₃ , oxidiert bei 850°C / 30min	3,323	182 ± 13	0,723
AlN + 4.5% Y ₂ O ₃ , oxidiert bei 600°C / 15h	3,326	163 ± 15	0,715

Im Vergleich zu einer nicht getemperten Aluminiumnitridprobe zeigt sich, dass eine kurze Oxidationsdauer bei einer höheren Temperatur keinen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat. Eine lange Oxidationsdauer von 15 Stunden, trotz einer niedrigeren Behandlungstemperatur von 600°C, bewirkt hingegen eine Verminderung der Wärmeleitfähigkeit um 10%. Dieses Ergebnis legt für die nachfolgenden Oxidationsversuche schnelle Heizraten und kurze Behandlungszeiten nahe.

5.3 Abschätzung der Spannungen im Aluminiumnitrid-Gefüge infolge der ZrN-ZrO₂-Umwandlung

Infolge der Oxidation von Zirkoniumnitrid zu Zirkoniumoxid kommt es zur Vergrößerung des Elementarzellenvolumens um 47% (ZrN: 95,92 Å³; ZrO₂: 140,7 Å³). Das Molgewicht wird um 17% vergrößert (ZrN: 105,22; ZrO₂: 123,22). Aufgrund der durch die Oxidation bewirkten Volumenzunahme werden im oberflächennahen Bereich Druckspannungen erzeugt.

Diese Druckspannungen können zur Steigerung der Festigkeit der AlN-Keramik genutzt werden. Hierbei müssen die Druckspannungen größer sein als die Zugspannungen, welche infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem AlN und der Sekundärphase bei der Abkühlung aufgebaut werden.

Aufgrund fehlender Literaturdaten bezüglich der Wärmeausdehnungskoeffizienten der Yttrium-Aluminate für die spätere Berechnung der Spannungen im AlN-Gefüge wurden alle drei im Al₂O₃-Y₂O₃-System möglichen Sekundärphasen synthetisiert und charakterisiert.

Aluminiumoxid und Yttriumoxid wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt, und kaltisostatisch gepresst. Die zylindrischen Grünkörper (12 mm Durchmesser, 25 mm Höhe) wurden

bei 1650°C drei Stunden gesintert. Es bildeten sich die gewünschten reinen Phasen, was röntgenographisch nachgewiesen werden konnte (vgl. Abb. A2, A3 und A3).

Die Aluminiumnitridprobe wurde bei 1900°C zehn Stunden gesintert. Mit Hilfe der bei dieser hohen Sintertemperatur auftretenden carbothermischen Reduktion der Sekundärphase [BUH 91; ICH 95; BEY 98] war es möglich, eine nahezu reine, sekundärphasenfreie AlN-Probe zu erhalten. Die Charakterisierung der gesinterten Proben umfasste die Dichtebestimmung, Messung von Wärmekapazität (c_p) und Wärmeleitfähigkeit (WLF) und Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten (α) (vgl. Abb. 29 und Tabelle 6).

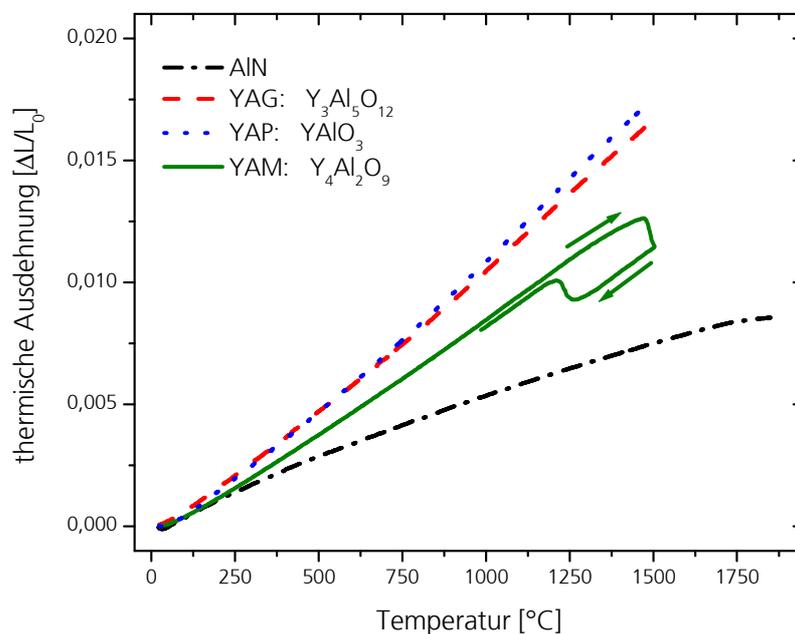


Abb. 29: Thermische Ausdehnung der Yttrium-Aluminate und des Aluminiumnitrids.

Tabelle 6: Charakterisierung der Yttrium-Aluminate und des Aluminiumnitrids.

Probe	Dichte	C_p	WLF	WAK (α)	E-Modul
	[g/cm ³]	[J/gK]	[W/mK]	[x 10 ⁻⁶]	[GPa]
YAG	4,521 (99,4% theor. Dichte von 4,55)	0,582 (*)	10,2 (*)	11,22 (1)(*)	280 (3)
YAP	5,219 (97,6% theor. Dichte von 5,35)	0,548 (*)	10,7 (*)	11,85 (1)(*)	280 (4)
YAM	4,466 (98,8% theor. Dichte von 4,52)	0,506 (*)	3,3 (*)	8,87 (2)(*)	200 (3)
AlN	3,26	0,738 (*)	220 (*)	4,63 (*) ⁽⁶⁾	350 (5)

(*) - ISC-Messung

(1) - WAK(α): RT bis 1500°C

(2) - WAK(α): RT bis 1400°C

(3) - Hillig, 1993

(4) - MolTech; <http://www.mt-berlin.com/>

(5) - Dissertation Buhr, 1992

(6) - WAK(α): RT bis 1850°C

$$\sigma_Z = \frac{(\alpha_M - \alpha_P) \times (r/R)^3 \times \Delta T}{\left[\frac{1 + \nu_M}{2E_M} + \frac{1 - 2\nu_P}{E_P} \right]} \quad \begin{array}{l} \sigma_Z: \text{Zugspannung infolge unterschiedlicher WAK}(\alpha) \\ \sigma_V: \text{Druckspannung infolge der ZrN/ZrO}_2\text{-Umwandlung} \\ \alpha_{MP}: \text{WAK Matrix/Phase} \\ T: \text{Temperatur} \end{array} \quad (5.1)$$

$$\sigma_V = \frac{(r/R)^3 \times (\Delta V/3)}{\left[\frac{1 + \nu_M}{2E_M} + \frac{1 - 2\nu_P}{E_P} \right]} \quad \begin{array}{l} E_{MP}: \text{E-Modul Matrix/Phase} \\ \nu_{MP}: \text{Poissonzahl Matrix/Phase} \\ r: \text{Partikelradius} \\ R: \text{Entfernung zw. Partikelmittelpunkten} \end{array} \quad (5.2)$$

Mit Hilfe der Formel 5.1 und 5.2 nach Wei & Becher [WEI 84] konnten die Zugeigenspannungen, welche infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem AlN und der Sekundärphase bei der Abkühlung aufgebaut werden und die Druckspannungen, welche im AlN-Gefüge aufgrund der ZrN/ZrO₂-Umwandlung entstehen, abgeschätzt werden. Hierbei wurde angenommen, dass der Anteil der Sekundärphase 5 Vol% beträgt. Es zeigte sich, dass eine Dotierung von mindestens 0,5 Vol% ZrO₂ gebraucht wird, um mit Hilfe der Druckspannungen den Einfluss der Zugspannungen zu egalisieren (vgl. Abb. 30).

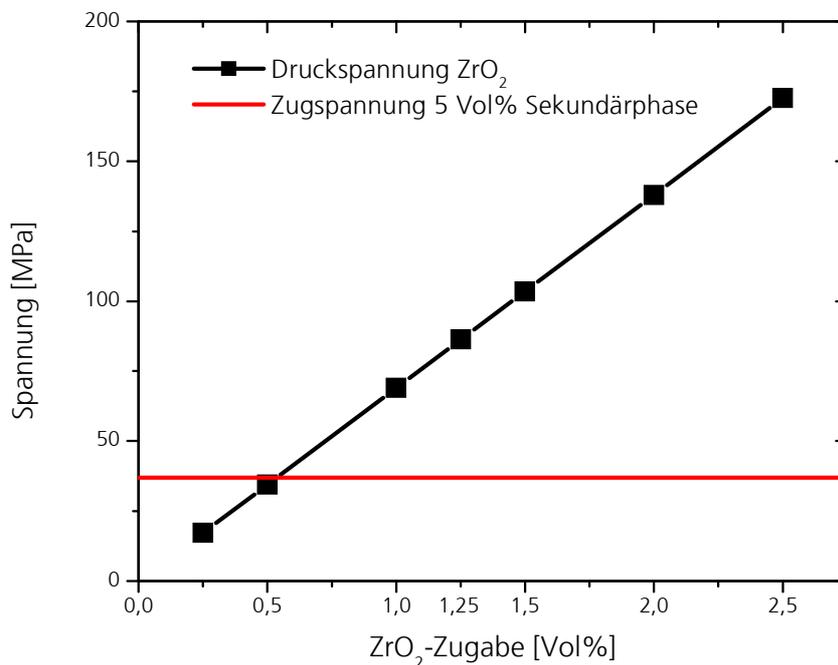


Abb. 30: Abschätzung der Spannungen im Aluminiumnitrid-Gefüge infolge der ZrN-ZrO₂-Umwandlung.

5.4 Diskussion

Für die Versuche wurde das AlN-Pulver der Firma Tokuyama Soda, Grade H (TSH) verwendet. Die AlN-Proben wurden als Sinteradditiv mit Yttriumoxid der Firma HC Starck, Grade C dotiert. Da ZrN-Pulver in entsprechender Qualität nicht kommerziell erhältlich war, wurden die AlN-Keramiken zuerst mit Zirkoniumoxidpulver der Firma Cezus Chimie (vgl. Tabelle A2) dotiert. Während der AlN-Sinterung wandelte sich das in der Probe befindliche ZrO_2 in ZrN um.

Die Dotierungsmenge des Yttriumoxids betrug bei allen AlN-Proben 4,5 Gew%. Die Sinterung des Aluminiumnitrids sollte im YA-Y2A-Zweiphasengebiet der Sekundärphase durchgeführt werden (vgl. Abschnitt 2.3.2).

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden bei den vorausgegangenen Versuchen mit Dispersionsphasen die erhöhten Sauerstoffgehalte der AlN-Proben infolge der Dotierung mit oxidischen Zusätzen durch eine gesteigerte Menge an Yttriumoxid ausgeglichen. Es zeigte sich jedoch, dass die daraus resultierenden, hohen Gehalte an Sekundärphase die Festigkeit und die Wärmeleitfähigkeit der AlN-Keramik signifikant erniedrigen (vgl. Abschnitt 5.3).

Bei den folgenden Versuchen wurde den mit Zirkoniumoxid dotierten AlN-Proben glasartiger Kohlenstoff der Firma HTW (Sigradur®G, Partikelgröße $\sim 1\mu\text{m}$) zugesetzt. Kohlenstoff fungierte hierbei als Reduktionsmittel. Die Reduktion der durch ZrO_2 -Zusatz erhöhten Sauerstoffgehalte der AlN-Proben mit Hilfe von Kohlenstoff ermöglichte die Sinterung im YA-Y2A-Zweiphasengebiet der Sekundärphase.

Die Einwaage des Zirkoniumoxids betrug 0,5, 1,25 und 2,0 Vol%.

Die Sinterung wurde, analog den Versuchen mit Dispersionsphasen, bei der Firma ANCeram in einer KCE-Sinteranlage durchgeführt. Hierbei wurden zylindrische Standardproben mit einem Durchmesser von 12,5 mm und einer Höhe von 28 mm verarbeitet.

Die Ergebnisse der Dotierungsversuche mit Zirkoniumoxid sind in Tabelle 7 zusammengefasst:

Tabelle 7: Ergebnisse der Dotierungsversuche mit Zirkoniumoxid.

Nr:	Versatz	Sinter- schwindigkeit	Dichte	RT-WLF	BBF
		[%]	[g/cm ³]	[W/mK]	[MPa]
3.1	4,5 % Y_2O_3	13,8	3,317	195 ± 16	392 ± 21
3.2	4,5 % Y_2O_3 + 0,23 % C_{GK} + 0,5 Vol% ZrO_2	14,3	3,325	172 ± 15	411 ± 38
3.3	4,5 % Y_2O_3 + 0,57 % C_{GK} + 1,25 Vol% ZrO_2	14,6	3,347	174 ± 14	424 ± 31
3.4	4,5 % Y_2O_3 + 0,91 % C_{GK} + 2,0 Vol% ZrO_2	15,0	3,355	172 ± 10	451 ± 33

Die Messung der Biegebruchfestigkeit erfolgte mit Hilfe der ball-on-ring-Methode. Gemessen wurden jeweils 18 Proben pro Versatz. Im Vergleich zu einer undotierten Probe wiesen alle mit ZrO_2 dotierten Aluminiumnitridproben höhere Werte der Biegebruchfestigkeit auf. Diese Steigerung war umso größer, je höher die Zirkoniumoxid-Dotierungsmenge war. Bei dem Zusatz von 2,0 Vol% ZrO_2 betrug sie 15 %.

Im Vergleich zu einer undotierten Aluminiumnitridprobe wurde die Wärmeleitfähigkeit bei allen Proben infolge der Dotierung mit Zirkoniumoxid um ca. 12% vermindert.

Die röntgenographische Phasenanalyse zeigte, dass die Sinterung im YA-Y2A-Zweiphasengebiet der Sekundärphase stattfand. Weiterhin kam es zur Bildung der unvollständigen Zirkoniumnitrid-Phase mit Kochsalzstruktur, die bereits als $Zr(C,N,O)$ identifiziert wurde (vgl. Absatz 4.2).

Die mit Zirkoniumoxid dotierten AlN-Proben wurden bei jeweils 600°C, 650°C, 700°C und 750°C oxidiert. Die Heizrate betrug 25 K/min, die Haltezeit bei der jeweiligen Temperatur 30 Minuten. Die Ergebnisse der Oxidationsversuche sind in der Abbildung 31 und in der Tabelle 8 zusammengefasst:

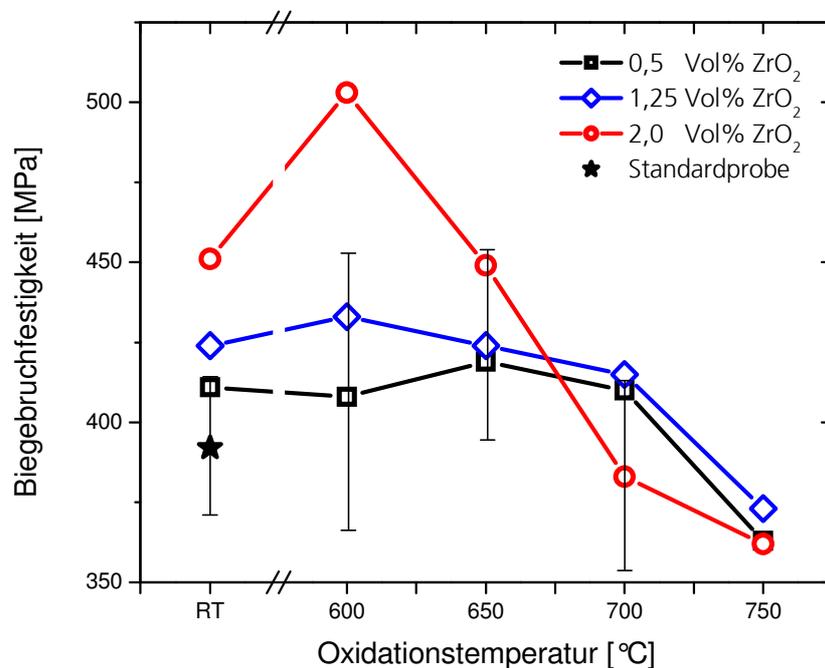


Abb. 31: Biegebruchfestigkeit der oxidierten AlN(ZrO_2)-Keramiken.

Tabelle 8: Biegebruchfestigkeit der oxidierten AlN(ZrO₂)-Keramiken.

Nr:	Versatz	BBF [MPa]				
		RT	600°C	650°C	700°C	750°C
3.2ox	0,5 Vol% ZrO ₂	411 ± 38 ₍₁₇₎	408 ± 48 ₍₁₁₎	419 ± 45 ₍₁₇₎	410 ± 45 ₍₈₎	363 ± 38 ₍₈₎
3.3ox	1,25 Vol% ZrO ₂	424 ± 31 ₍₁₇₎	433 ± 28 ₍₁₁₎	424 ± 27 ₍₁₇₎	415 ± 46 ₍₈₎	373 ± 24 ₍₈₎
3.4ox	2,0 Vol% ZrO ₂	451 ± 33 ₍₁₈₎	503 ± 31 ₍₁₂₎	449 ± 39 ₍₁₇₎	383 ± 25 ₍₇₎	362 ± 24 ₍₈₎

(*): Die Zahl in Klammern gibt die Anzahl der gemessenen Proben an

- Proben, die mit 0,5 Vol% beziehungsweise 1,25 Vol% Zirkoniumoxid dotiert wurden, zeigten nach 30 Minuten der Oxidation der AlN-Keramik bei 600°C keine nennenswerte Steigerung der Biegebruchfestigkeit. Im Vergleich zu einer nicht oxidierten AlN(ZrO₂)-Keramik hingegen wies die Probe 3.4ox, die mit 2,0 Vol% ZrO₂ dotiert wurde, nach 30 Minuten bei 600°C eine Steigerung der Festigkeit um 12% auf. Die Steigerung gegenüber einer nicht dotierten Standardprobe (vgl. Tabelle 7) betrug 28%.
- Im Vergleich zu nicht oxidierten Keramiken wurde nach der Behandlung bei 650°C/30 Minuten keine Festigkeitszunahme der oxidierten Proben festgestellt.
- Relativ zu nicht oxidierten Proben kam es nach der Oxidation bei 700°C/30 Minuten bei allen AlN-Keramiken zu einem Abfall der Festigkeit. Dieser war bei der Probe 3.4ox, die mit 2,0 Vol% ZrO₂ dotiert wurde, mit 15% am höchsten.
- Nach der Behandlung bei 750°C/30 Minuten setzte sich bei allen oxidierten Proben die Verringerung der Festigkeit weiterhin fort. Die Festigkeitserniedrigung kann mit der Schwächung des Gefüges infolge der fortschreitenden ZrN-ZrO₂-Umwandlung und der damit verbundenen Volumenzunahme der Dispersionsphasenpartikel erklärt werden. Ein weiterer Oxidationsversuch wurde mit Probe 3.4 (2 Vol% ZrO₂) bei 800°C/30 Minuten durchgeführt. Nach der Temperaturbehandlung war die Probe aufgrund der Volumenzunahme durch Rissbildung zerstört.

Obwohl bei einer Temperung der zirkoniumnitridhaltigen AlN-Probe bei 600°C/30min kein Zirkoniumoxid röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, kam es zu Verminderung des Zirkoniumnitrid-Gehaltes (vgl. Abschnitt 5.2). Die Probe AlN+2 Vol% ZrO₂ wurde vor und nach der Oxidation mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops untersucht. Es zeigte sich, dass es eindeutig zur Bildung von ZrO₂ kam (vgl. Abb. 32 und 33).

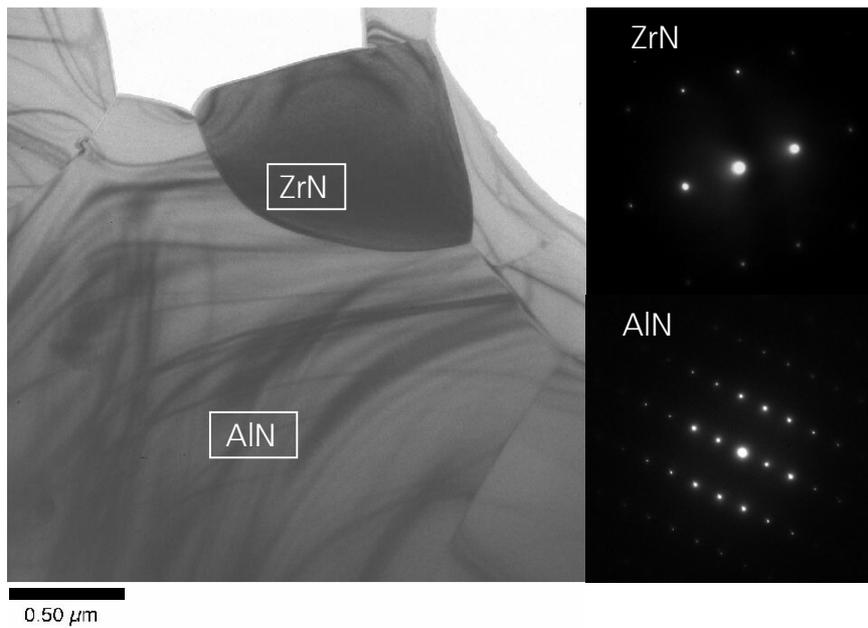


Abb. 32 TEM-Untersuchung der Probe AlN+2 Vol% ZrO₂ vor der Oxidation bei 600°C/30 Minuten.

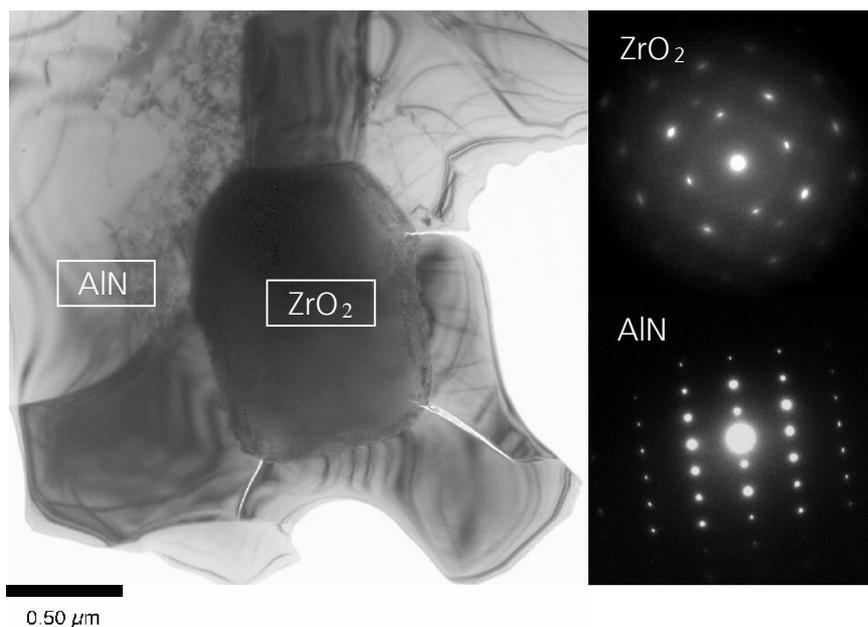


Abb. 33: TEM-Untersuchung der Probe AlN+2 Vol% ZrO₂ nach der Oxidation bei 600°C/30 Minuten.

Infolge der ZrN-ZrO₂-Umwandlung und damit verbundenen Volumenzunahme der Dispersionsphase kommt es zum Aufbau der Druckspannungen in den Randschichten der AlN-Keramik. Abbildung 34 zeigt eine polierte, nicht oxidierte Oberfläche der Probe 3.4, die mit 2 Vol% Zirkoniumoxid dotiert wurde. In diesem Bild sind helle Zirkoniumnitridpartikel mit einem viereckigen Querschnitt und meist abgerundeten Kanten zu erkennen. In Abbildung 35, die eine polierte und anschließend bei 600°C/30 Minuten oxidierte Oberfläche der Probe 3.4 zeigt, beobachtet man die zu Zirkoniumoxid umgewandelten ZrN-Körner. Die Partikel wurden durch die Umwandlung zerstört und ragen aus der polierten Oberfläche heraus.

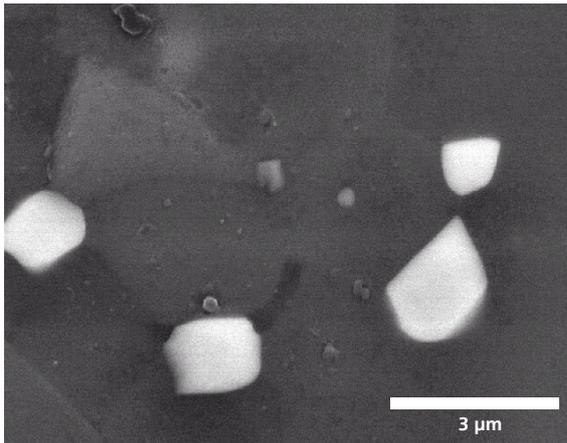


Abb. 34: REM-Aufnahme von AlN+2 Vol% ZrO₂. Polierte Oberfläche, nicht oxidiert.

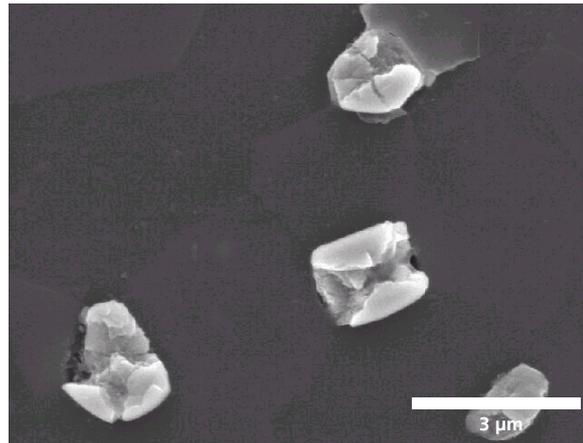


Abb. 35: REM-Aufnahme von AlN+2 Vol% ZrO₂. Polierte Oberfläche, oxidiert bei 600°C/30 min.

In den Abbildungen 36 und 37 ist die polierte und anschließend bei 600°C/30 Minuten oxidierte Oberfläche der Probe 3.4 zu sehen. Die Volumenexpansion bei der ZrN-ZrO₂-Umwandlung von Partikeln, die sich in unmittelbarer Nähe der Anschliffoberfläche befinden, führt zu Rissen in den umliegenden AlN-Körnern.

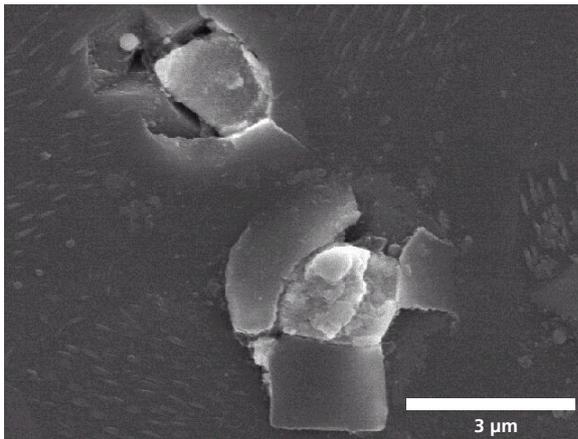


Abb. 36: REM-Aufnahme von AlN+2 Vol% ZrO₂. Polierte Oberfläche, oxidiert bei 600°C/30 min.

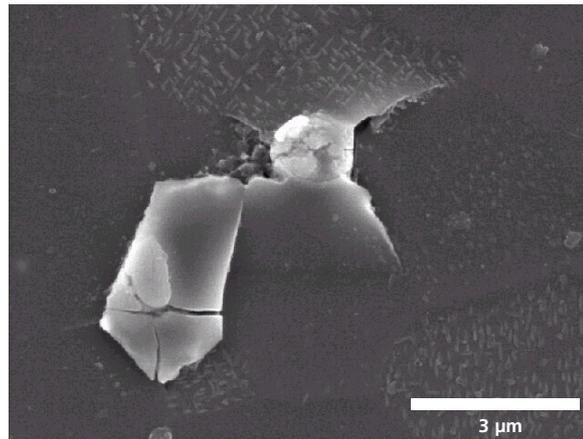


Abb. 37: REM-Aufnahme von AlN+2 Vol% ZrO₂. Polierte Oberfläche, oxidiert bei 600°C/30 min.

Im Vergleich zu nicht wärmebehandelten Proben kam es durch die Oxidation der AlN-Keramiken bei 600°C zu einer Verminderung der Wärmeleitfähigkeit um 5-8% (vgl. Tabelle 9):

Tabelle 9: Wärmeleitfähigkeiterniedrigung infolge der Oxidation der AlN-Keramiken.

Nr:	Versatz	Dichte - RT	Dichte - OX	WLF - RT	WLF - OX
		[g/cm ³]	[g/cm ³]	[W/mK]	[W/mK]
3.2ox	4,5 % Y ₂ O ₃ + 0,23 % C _{GK} + 0,5 Vol% ZrO ₂	3,325	3,338	172 ± 15	164 ± 6
3.3ox	4,5 % Y ₂ O ₃ + 0,57 % C _{GK} + 1,25 Vol% ZrO ₂	3,347	3,339	174 ± 14	160 ± 6
3.4ox	4,5 % Y ₂ O ₃ + 0,91 % C _{GK} + 2,0 Vol% ZrO ₂	3,355	3,373	172 ± 10	161 ± 7

6 Entmischungsvorgänge

Bei vorhergehenden Untersuchungen wurde oftmals beobachtet, dass es im AlN-Gefüge zu einer inhomogenen Verteilung der Sekundärphase kam. Es gab Bereiche, in denen die Sekundärphase sehr häufig auftrat, die AlN-Körner nahezu umhüllte, und Bereiche die gänzlich frei von Yttrium-Aluminaten waren (vgl. Abb. 38 a und b). Die sekundärphasenreichen Bereiche sind häufig als Nester zu sehen (vgl. Abb. 38 c). Diese Anreicherung der Sekundärphase an bestimmten Stellen im Gefüge findet bereits bei niedrigeren Temperaturen statt. In der Abbildung 38 d ist eine Anreicherung der Yttrium-Aluminate in einer offenporigen Probe eines Sinterabbruchversuches zu sehen, die bis 1700°C geheizt und dann rasch abgekühlt wurde.

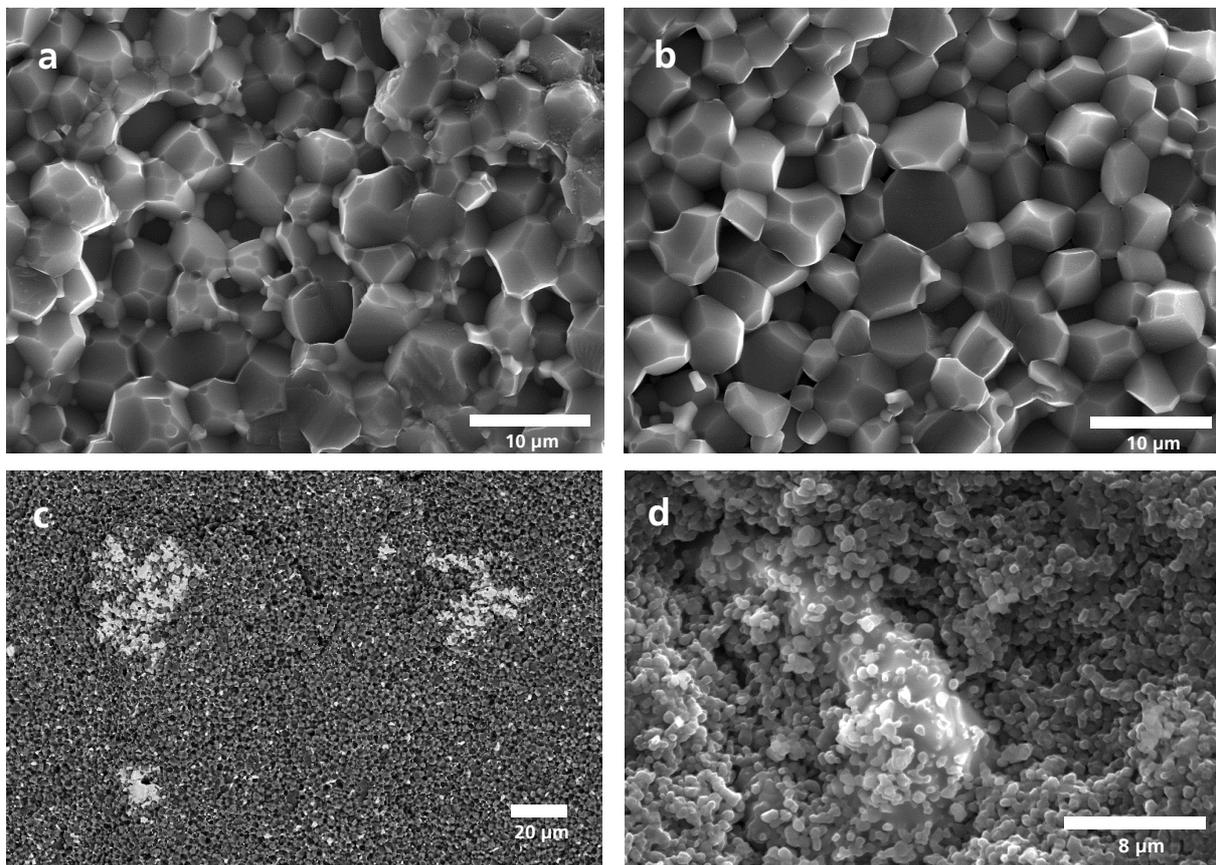


Abb. 38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von AlN mit 4,5 Gew.% Y₂O₃/1800°C mit (a) und ohne Sekundärphase (b), Probe AlN mit 4,5 Gew.% Y₂O₃/1850°C mit Sekundärphasennestern (c) und Probe AlN mit 3 Gew.% Y₂O₃/1700°C mit Sekundärphasenanreicherung (d).

Die Sekundärphase bildet im Gefüge dreidimensionale, zusammenhängende Käfigstrukturen. Die Sekundärphase ist hierbei an den Ecken und entlang der Kanten der AlN-Körner verteilt. Mit

Hilfe einer 5% Natronlauge konnte die AlN-Hauptphase herausgelöst werden. Übrig blieb die gegen Natronlauge resistente oxidische Sekundärphase (vgl. Abb. 39)

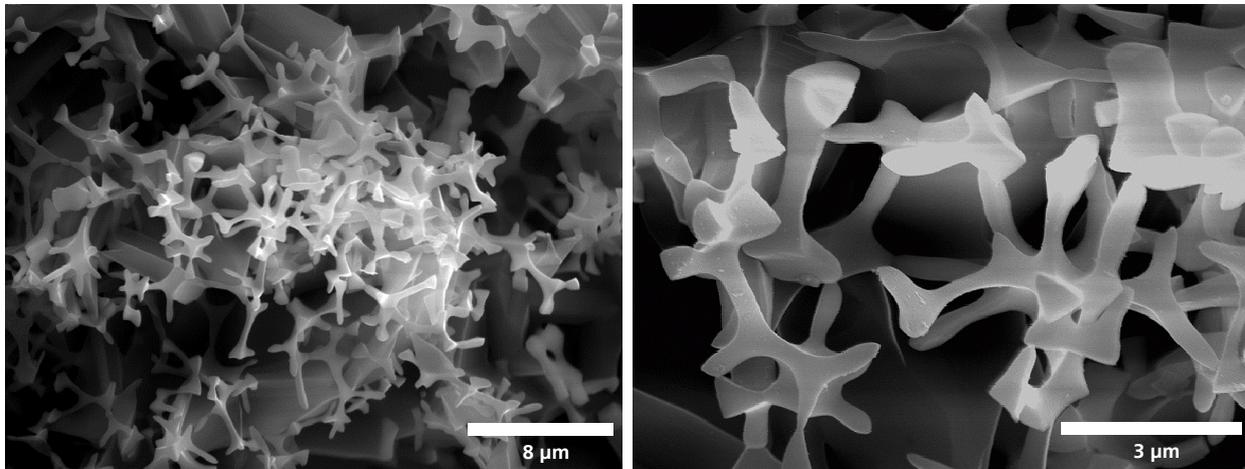


Abb. 39: REM-Aufnahmen von Sekundärphasennestern nach Herauslösen der AlN-Hauptphase.

Weiterhin wurde beobachtet, dass der Bruchspiegel den Anreicherungen der Sekundärphase folgt (vgl. Abb. 40). Diese Anreicherungen sind als Gefügefehler zu sehen. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von AlN und Sekundärphase kommt es zur Entwicklung von Zugspannungen im umgebenden AlN-Gefüge (vgl. Abschnitt 5.3), welche die Festigkeit der Keramik verringern.

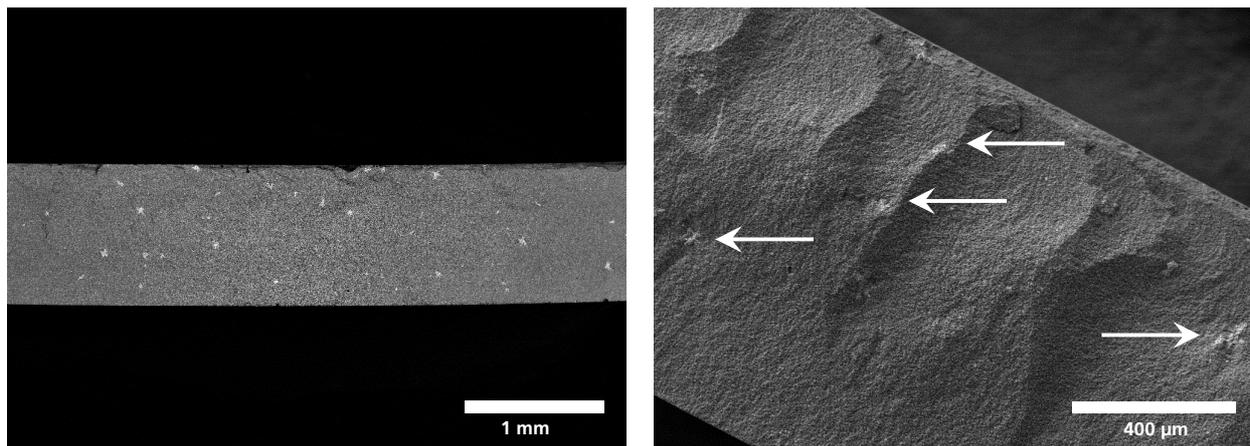


Abb. 40: REM-Aufnahme von Bruchflächen einer AlN Probe mit Anreicherungen an Sekundärphase (helle Stellen).

Die Art, wie die Sekundärphase im Gefüge vorliegt, kann durch den Dihedralwinkel beschrieben werden. Der Dihedralwinkel beschreibt die Benetzung der Hauptphase durch eine Flüssigphase bzw. Gasphase (vgl. Abb. 41).

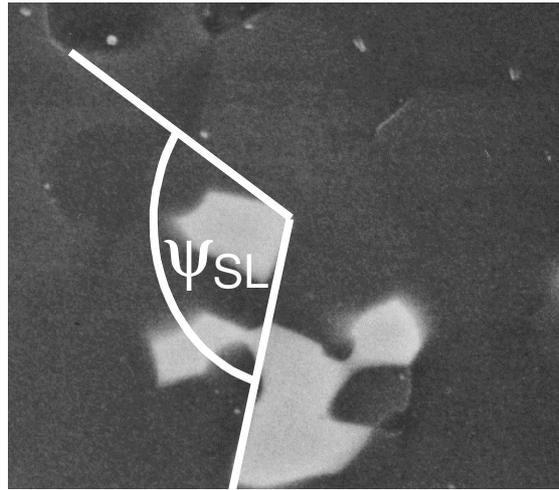
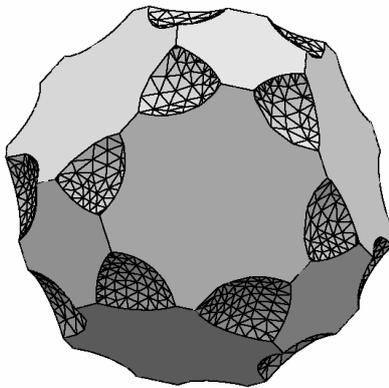


Abb. 41: Dihedralwinkel zwischen der Haupt- und Nebenphase.

In Abbildung 42 ist die Simulation unterschiedlicher Dihedralwinkel zu sehen. Auf der Grundlage eines Tetrakaidecaeders (Vierzehnflächlers) und unter der Annahme von 5 Vol% Flüssigphase wurden die Fälle einer Benetzung bei 75° und 120° simuliert (0° bedeutet eine vollständige, 180° keine Benetzung).

120°



75°

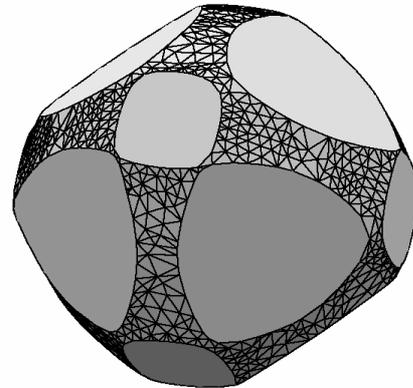


Abb. 42: Simulation des Dihedralwinkels zwischen der Haupt und der Flüssigphase mit Software Surface Evolver, Flüssigphasenvolumen 5 % [RAE 01].

Mit Hilfe der Simulation der Grenzflächenenergie der AlN-Körner konnte gezeigt werden, dass bei Dihedralwinkeln $>60^\circ$ die Sinterung instabil verlaufen wird (vgl. Abb. 43). Die Kurven oberhalb von 60° sind konvex gekrümmt. Das System ist bestrebt, seine Grenzflächenenergie zu minimieren, was zu einer Entmischung zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase (Poren) führt. Es entstehen Bereiche mit Anreicherungen der Sekundärphase neben Bereichen, die sekundärphasenfrei sind.

Beispielhaft zeigt der Pfeil in der Abbildung 43 die bei der Entmischung zu den Punkten 1 und 2 mögliche Energieabsenkung. Punkt 1 stellt hier einen sekundärphasenfreien Bereich dar, Punkt 2 eine Anreicherung an Sekundärphase.

Damit diese Entmischung in sekundärphasenfreie und sekundärphasenreiche Bereiche während einer Sinterung vermieden wird, muss der Dihedralwinkel niedrig ($<60^\circ$) gehalten werden.

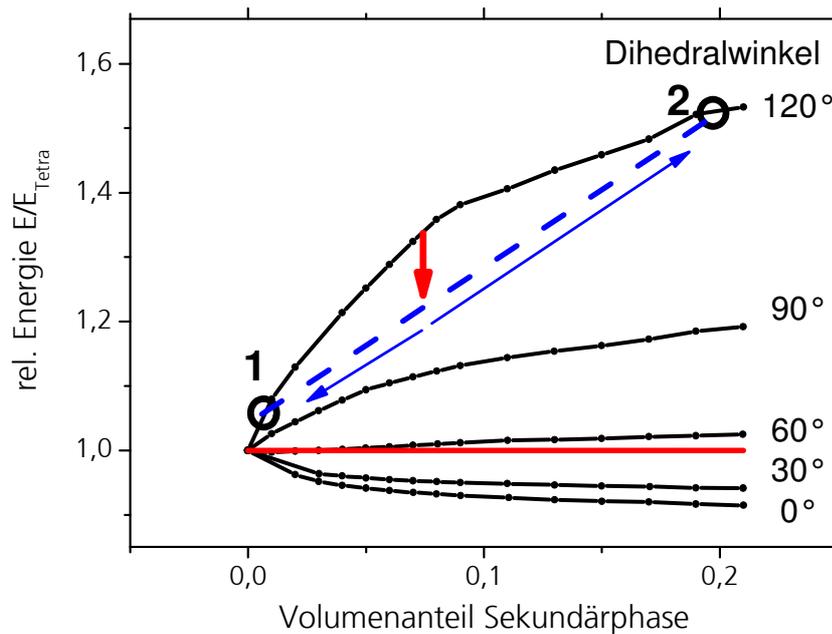


Abb. 43: Simulation der Grenzflächenenergie in Abhängigkeit der Dihedralwinkel und der Porosität [RAE 01].

AlN-Proben mit 3 Gew% Y_2O_3 wurden bei unterschiedlichen Heizraten mit Hilfe der thermooptischen Anlage TOM-II untersucht [KLI 06]. Hierbei wurden simultan die Sinterschwindung mittels der optischen Dilatometrie und die Temperaturleitfähigkeit mittels der Laser-Flash-Methode gemessen. Die Heizraten betragen 2, 5, 10 und 20 K/min, die Haltezeit bei Maximaltemperatur von 1800°C betrug 2 Stunden. Die untersuchten Proben hatten ein Durchmesser von 11 mm und eine Höhe von 1,5 mm. Anfänglich gab es Schwierigkeiten mit Dichtsintern der Proben infolge der stark reduzierenden (CO und CN, vgl. Abschnitt 2.3.2) Ofenatmosphäre. Das Dichtsintern der AlN-Proben gelang erst, nachdem ein mit Molybdänblech ausgekleideter Graphittiegel eingesetzt und die Ofenatmosphäre mit Hilfe eines selbst gebauten Gasanalysegerätes kontrolliert wurde (vgl. Abschnitt 3.6 und Abb. A5).

Die Ergebnisse der In-Situ-Untersuchungen sind in Abbildung 44 zu sehen. Die gemessenen Werte der Sinterschwindung wurden mit einer am Fraunhofer ISC entwickelten Software "Sin-

ser“ in die relativen Dichten umgerechnet [RAE 01]. Aus den mit Hilfe der Laser-Flash-Methode gemessenen Werten der Temperaturleitfähigkeit wurde die Wärmeleitfähigkeit berechnet (vgl. Abschnitt 3.5). In der Abbildung 44 wurde jeweils die relative Dichte und relative Wärmeleitfähigkeit dargestellt. Die Dichte- und Wärmeleitfähigkeitswerte wurden mit den Messdaten skaliert, die bei jeweils gleicher Temperatur an einer dichten AlN-Probe gemessen wurden. Die Schwindung der AlN-Keramik beginnt bei 1350°C. Bei 1580°C ist in den Kurven ein Knick zu sehen. Die relative Dichte beträgt an diesem Punkt je nach Heizrate 67-71%. Dieser Knick korreliert mit der Schmelztemperatur der Yttrium-Aluminate der Sekundärphase (vgl. Abschnitt 2.3.2). Die volle Dichte wird nach eine Stunde Haltezeit erreicht. Der Verlauf der Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit von AlN ist dem der Dichte sehr ähnlich.

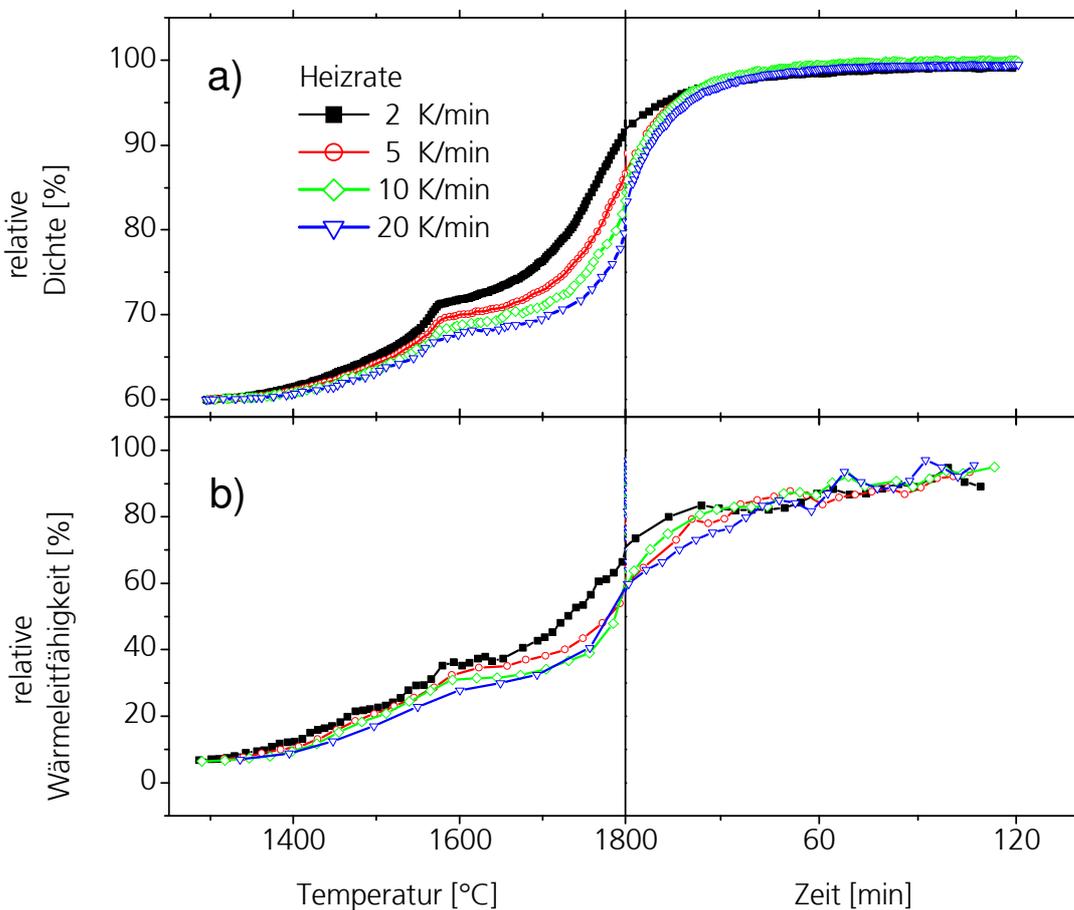


Abb. 44: In-Situ-Untersuchungen an AlN-Proben mit 3 Gew% Y_2O_3 : Entwicklung der relativen Dichte (a) und der Wärmeleitfähigkeit (b) während der Sinterung.

Aufgrund der In-Situ-Messung der Temperaturleitfähigkeit und der daraus berechneten Wärmeleitfähigkeit konnte nachgewiesen werden, dass der Dihedralwinkel mit der Sinterdauer ansteigt, das heißt, die Benetzung des AlN durch die Flüssigphase schlechter wird.

Bei der Sinterung einer Grünprobe steigt während der Haltephase bei 1800°C die Wärmeleitfähigkeit an, obwohl die Dichte bereits 100% erreicht hat (vgl. Abb. 45). Dies kann durch besseren Kontakt zwischen den AlN-Körnern erklärt werden (die Schmelzphase zieht sich aus den Korngrenzflächen zurück), was einen höheren Dihedralwinkel voraussetzt.

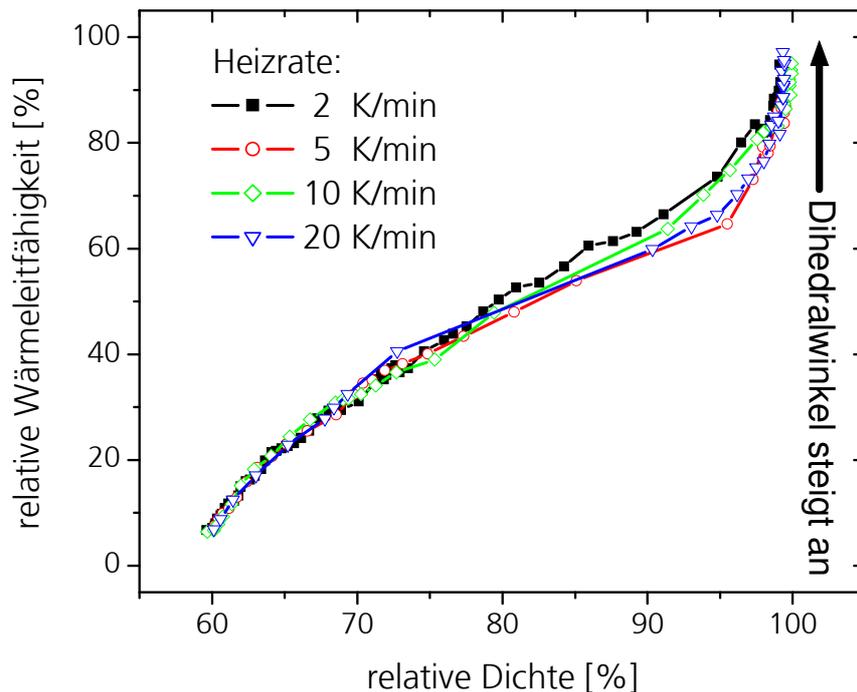


Abb. 45: Relative Dichte gegen relative Wärmeleitfähigkeit:
Der Dihedralwinkel steigt mit der Sinterdauer an.

Auf der Grundlage der In-Situ-Messung der Temperaturleitfähigkeit und der daraus berechneten Wärmeleitfähigkeit konnte weiterhin gezeigt werden, dass der Dihedralwinkel mit steigender Temperatur niedriger wird, das heißt, die Benetzung des AlN durch die Flüssigphase besser wird. An einer bereits gesinterten AlN-Probe mit 4,5 Gew% Y_2O_3 wurde bei 1600, 1800 und 1850°C die Temperaturleitfähigkeit gemessen und die Wärmeleitfähigkeit berechnet.

Es zeigte sich, dass mit steigender Temperatur die Wärmeleitfähigkeit sinkt (vgl. Abb. 46). Je höher die Temperatur ansteigt desto mehr sinkt die Wärmeleitfähigkeit (bei 1850°C beträgt sie lediglich 82% des 1600°C-Wertes). Der thermophysikalische Effekt eines Absinkens der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur durch erhöhte Phononenstreuung wurde in Abb. 46 durch Skalierung der Messwerte mit den Wärmeleitfähigkeitsdaten, die bei jeweils gleicher Temperatur an einer sekundärphasenfreien AlN-Probe gemessen wurden, eliminiert.

Das Absinken der Wärmeleitfähigkeit kann durch einen schlechteren Kontakt zwischen den AlN-Körnern erklärt werden. Dieser schlechtere Kontakt wird durch bessere Benetzung der AlN-Körner mit der Flüssigphase hervorgerufen, was auf einen niedrigeren Dihedralwinkel schließen lässt.

Bei sinkender Temperatur steigt die Wärmeleitfähigkeit wieder (vgl. Abb. 46). Die Benetzung der AlN-Körner durch Flüssigphase wird somit schlechter. Dies bedeutet, dass der Dihedralwinkel mit fallender Temperatur steigt.

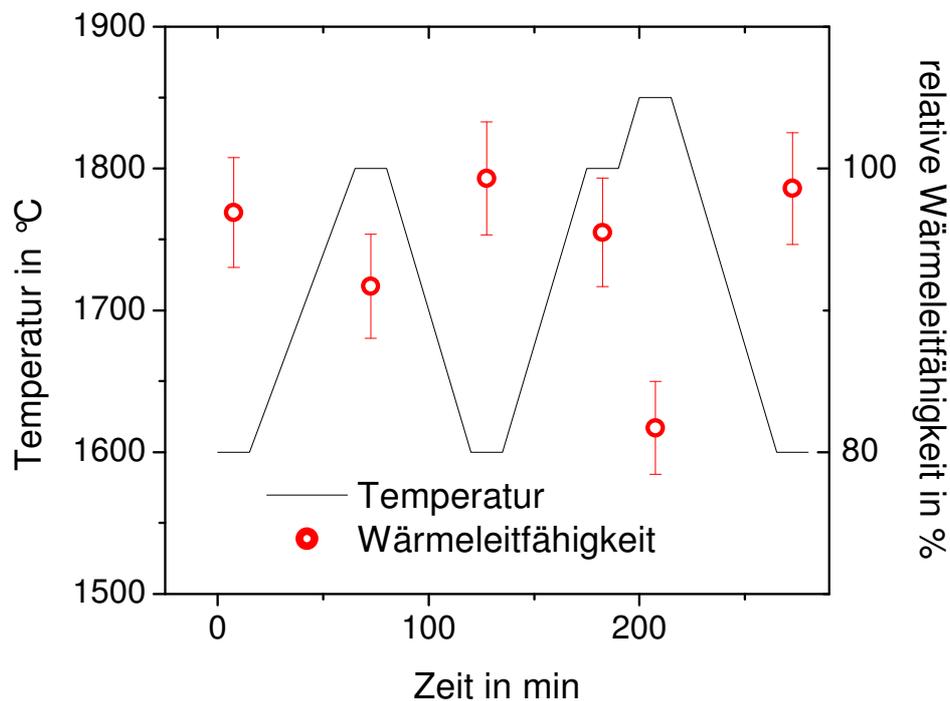


Abb. 46: In-Situ-Messung der Wärmeleitfähigkeit von AlN bei unterschiedlichen Temperaturen.

Im Diagramm 47 ist modellhaft die Entwicklung des Dihedralwinkels beim Vergleich zweier Fälle dargestellt: einer Sinterung bei hoher Temperatur mit kurzer Haltezeit und einer Sinterung bei niedriger Temperatur mit langer Haltezeit.

Fall I: Während der kürzeren Sinterung (hohe Temperatur mit kurzer Haltezeit) sinkt zuerst der Dihedralwinkel mit steigender Temperatur. Bei Maximaltemperatur hat man mit einer guten Benetzung der Keramik (mit niedrigen Dihedralwinkeln) zu tun.

Nach Erreichen der Haltezeit (Punkt 1 im Diagramm) beginnt der Dihedralwinkel wieder zu steigen. Dieses Ansteigen hält während der gesamten Haltezeit an. Da es sich um eine kurze

Haltezeit handelt, steigt der Dihedralwinkel nur leicht an (Punkt 2), so dass ein Wert von 60° nicht überschritten wird und es zu keiner Entmischung kommt.

Bei Abkühlung kommt es zum weiteren Ansteigen des Dihedralwinkels (Punkt 3). Das Ansteigen des Dihedralwinkels während der Abkühlphase kann durch die Abkühlgeschwindigkeit gesteuert werden. Durch hohe Kühlraten kann das Ansteigen des Dihedralwinkels während der Abkühlzeit minimiert werden. Sobald 1600°C erreicht werden (vgl. Abb. 8) erstarrt die Sekundärphase im Eutektikum des Zweiphasengebietes $\text{YAlO}_3\text{-Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (bei nicht eutektischer Zusammensetzung erstarrt sie bei höheren Temperaturen) und die Sekundärphasenverteilung wird eingefroren.

Fall II: Während der längeren Sinterung ist der Dihedralwinkel bei Beginn der Haltezeit höher (Punkt 4). Da es sich hier um eine lange Haltezeit handelt, steigt der Dihedralwinkel stetig an und überschreitet am Punkt 5 den Wert von 60° . Ab hier kommt es zu einer Entmischung der Sekundärphase. Der Dihedralwinkel steigt weiter bis zum Ende der Haltezeit (Punkt 6). Bei Abkühlung kommt es zum weiteren Ansteigen des Dihedralwinkels.

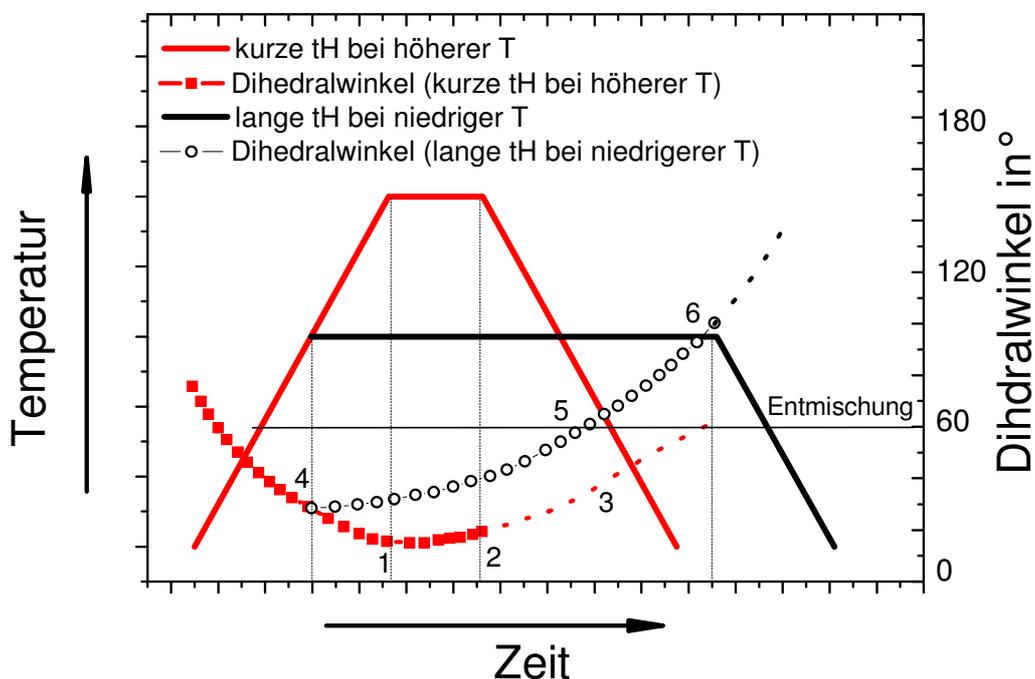


Abb. 47: Qualitative Entwicklung des Dihedralwinkels bei einer Sinterung bei hoher Temperatur (T) mit kurzer Haltezeit (tH) und einer Sinterung bei niedriger Temperatur mit langer Haltezeit

Auf der Grundlage obiger Erkenntnisse über die Entwicklung des Dihedralwinkels bezüglich der Sinter Temperatur und Sinterdauer wurde ein optimiertes Sinterprogramm aufgestellt, mit dem Ziel, die Entmischung zu vermeiden:

- Die Sinterung soll bei einer hohen Temperatur stattfinden. Auf diese Weise werden niedrige Dihedralwinkel erreicht.
- Die Haltezeit muss kurz gehalten werden, damit keine Zunahme des Dihedralwinkels auf Werte $<60^\circ$ stattfindet, die in einer Segregation der Schmelzphase resultiert.
- Während der Abkühlphase kommt es ebenfalls zur Zunahme des Dihedralwinkels, was auch zu einer Segregation der Schmelzphase führen kann. Die Abkühlung sollte hier rasch erfolgen, solange die Mobilität der Schmelzphase hoch ist.

Für die Versuche wurde das AlN-Pulver der Firma Tokuyama Soda, Grade H (TSH) verwendet. Die AlN-Proben wurden mit Sinteradditiv Yttriumoxid der Firma HC Starck, Grade C dotiert. Die optimierte Sinterung wurde in einer KCE-Sinteranlage des Fraunhofer ISC durchgeführt. Es wurden zylindrische Standardproben mit einem Durchmesser von 12,5 mm und einer Höhe von 28 mm gesintert. Die Messung der Biegebruchfestigkeit erfolgte mit Hilfe der ball-on-ring-Methode.

Die Ergebnisse der optimierten Sinterung sind in der Tabelle 10 und den Abbildungen 48 und 49 zusammengefasst. Die Entmischung der Sekundärphase konnte vermieden werden. Es resultierte ein AlN-Gefüge mit homogen verteilter Sekundärphase. Durch Vermeidung der Entmischung wurde die Festigkeit im Vergleich zu einem nicht optimierten Gefüge um 29% gesteigert. Die Wärmeleitfähigkeit nahm durch die optimierte Sinterung ab. Die Abnahme ist hier auf die verkürzte Haltezeit bei Maximaltemperatur zurückzuführen.

Tabelle 10: Vergleich der normalen mit der bezüglich der Entmischung der Sekundärphase optimierten Sinterung.

	Biegefestigkeit [MPa]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
Normale Sinterung* ₍₁₈₎	392 ± 21	195
Optimierte Sinterung ₍₁₄₎	505 ± 31	168

* Probe 3.1 der ZrN-ZrO₂-Sinterserie, (*): Die Zahl in Klammern gibt die Anzahl der gemessenen Proben an

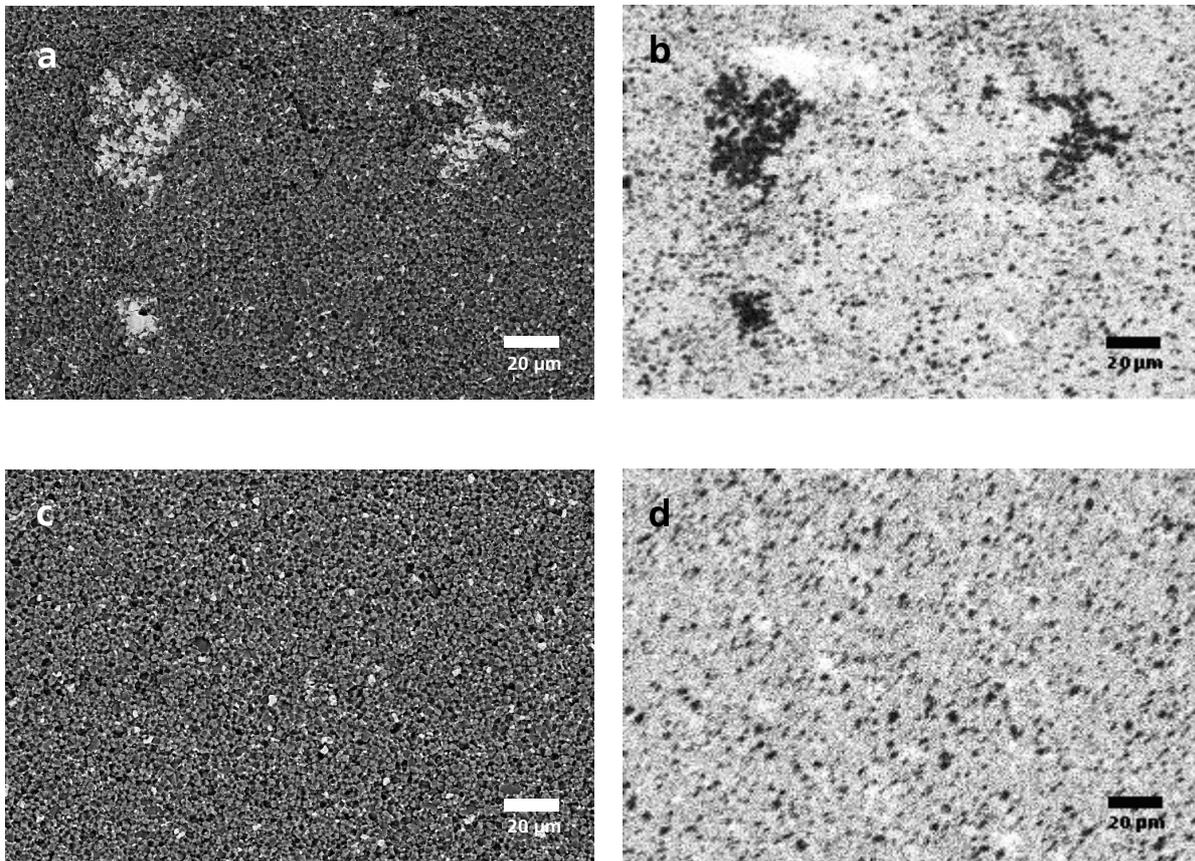


Abb. 48: Probe mit Sekundärphasenentmischung (a) mit dazugehörigem Yttrium-Elementenmapping (b) und optimierte Probe ohne Entmischung (c) mit dazugehörigem Yttrium-Elementenmapping (d).

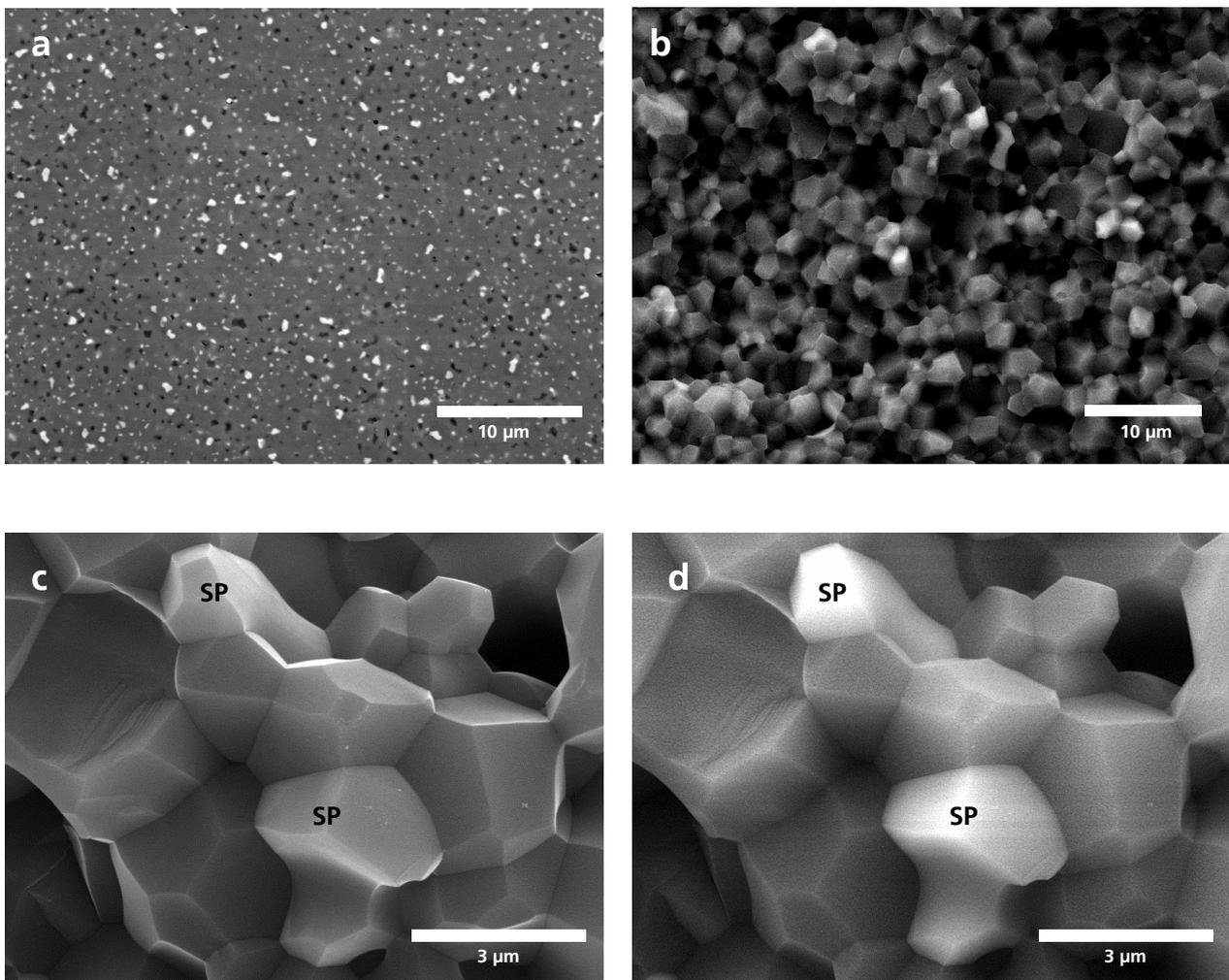


Abb. 49: Optimierte Sinterung: Anschliff (a) und Bruchbild (b) einer AlN-Probe mit homogen verteilter, heller Sekundärphase. SE (c) und RE (d) Bilder der Sekundärphasenkörner (SP).

7 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Mechanismen zur Festigkeitssteigerung von Aluminiumnitrid-Keramik.

Es wurden drei Ansätze zur Festigkeitssteigerung verfolgt:

- Dispersionsverfestigung und Gefügeverfeinerung,
- Entwicklung von Randschichtspannungen infolge der Phasenumwandlung ZrN/ZrO_2
- Modifizierung der Sinterkurve mit dem Ziel, eine homogene Verteilung der Sekundärphase zu erreichen

Die Dispersionsverfestigung und Gefügeverfeinerung führten nicht zu einer Festigkeitssteigerung der AlN-Keramik. Das Gefüge konnte zwar verfeinert werden, die mittlere AlN-Korngröße wurde um 30% verringert, dies brachte jedoch keine Erhöhung der Festigkeit mit sich (vgl. Abb. 17 und 18). Die berechneten kritischen Fehlergrößen liegen eine Größenordnung über der Korngröße: im Bereich von $>50 \mu\text{m}$.

Bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde beobachtet, dass es im AlN-Gefüge neben Stellen mit hohem Anteil an Sekundärphase Stellen gibt, welche gänzlich sekundärphasenfrei sind. Die Anreicherungen an Sekundärphase besitzen die entsprechende Größe (mehrere zehn μm), die mit den berechneten kritischen Fehlergrößen korreliert. Weiterhin sind in den Bereichen mit einer hohen Konzentration an Sekundärphase höhere Zugspannungen im Gefüge aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen AlN und Yttriumaluminaten zu erwarten. Diese Entmischung in Bereiche, welche frei von bzw. reich an Sekundärphase sind, ist für die niedrige Festigkeit des Aluminiumnitrids verantwortlich. Es wurde beobachtet, dass der Bruchspiegel den Anreicherungen der Sekundärphase folgt (vgl. Abb. 41).

Auf der Grundlage von In-Situ-Messungen konnte das Verhalten der Benetzung von AlN durch die Sekundärphase während der Sinterung verstanden werden. Hierbei konnte der Verlauf der AlN-Sinterung erstmalig in situ beobachtet und sowohl die Sinterschwindung mit Hilfe der optischen Dilatometrie als auch die Wärmeleitfähigkeit mittels Laser-Flash-Methode gemessen werden.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass bei steigender Temperatur der Dihedralwinkel sinkt, während der Haltezeit und bei fallender Temperatur hingegen steigt. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann durch geeignete Führung des Sinterprozesses erreicht werden, dass der Di-

hedralwinkel während der Sinterung niedrig bleibt ($<60^\circ$), so dass es zu keiner Entmischung der Sekundärphase kommt.

Die modifizierte Sinterung soll bei hoher Temperatur stattfinden (sinkender, niedriger Dihedralwinkel). Die Haltezeit soll möglichst kurz und die Abkühlung auf eine Temperatur in die Nähe der Erstarrungstemperatur der Sekundärphase (1600-1700°C) möglichst rasch sein (kein übermäßiges Ansteigen des Dihedralwinkels).

Unter Beibehaltung dieser Bedingungen wurde eine modifizierte AlN-Sinterung durchgeführt. Dabei ist es gelungen, die Entmischung der Sekundärphase zu vermeiden und ein gleichmäßiges und homogenes Gefüge herzustellen. Die Festigkeit der so gesinterten AlN-Keramik wurde im Vergleich zu einer Standardprobe um 29% auf 505 MPa gesteigert. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Keramik betrug 168 W/mK.

Die Korngrenzflächen zwischen AlN und Sekundärphase stehen unter Zugspannungen, die durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der Sekundärphase und des Aluminiumnitrids während der Abkühlung erzeugt werden. Diese unter Zugspannung stehenden Korngrenzflächen stellen Schwachstellen im Gefüge dar und tragen zur Verminderung der Festigkeit bei.

Durch Erzeugung von Druckspannungen, die im oberflächennahen Bereich der Keramik eingebracht werden, können die Zugspannungen egalisiert werden. Die Entwicklung von Randschichtspannungen aufgrund von chemischen Gradienten führt zu einer Erhöhung der Festigkeit (vgl. Absatz 2.1). Bei einer ZrN-haltigen Aluminiumnitridkeramik kommt es bei einer Umwandlung von ZrN zu ZrO_2 durch die Vergrößerung des Elementarzellenvolumens der zirkoniumhaltigen Phasen zur Entwicklung von Randschichtspannungen. Diese Umwandlung wird durch eine Wärmebehandlung der Proben hervorgerufen. Die ZrN-haltige Aluminiumnitridkeramik wird hier an Luft getempert.

Die ZrO_2 -ZrN Umwandlung findet bereits bei Temperaturen von 600°C statt. Mit steigender Temperatur wandelt sich eine immer größere Menge an ZrN in ZrO_2 um. Dies führt bei einer Behandlungstemperatur von 800°C zur Zerstörung der Proben durch einsetzende Rissbildung. Die Umwandlung findet größtenteils im oberflächennahen Bereich statt. In einer Tiefe von 100 μm wird bei den oxidierten Proben kein ZrO_2 als Umwandlungsprodukt röntgenographisch nachgewiesen.

Im Falle einer Keramik, welche ursprünglich mit 2 Vol% ZrO_2 dotiert und bei 600°C 30 Minuten getempert wurde, bewirkte die ZrO_2 -ZrN Umwandlungsverstärkung eine Steigerung der Festigkeit im Vergleich zu einer Standardprobe um 28% auf 503 MPa, unter Beibehaltung einer relativ hohen Wärmeleitfähigkeit von 161 W/mK (vgl. Abb. 32 und Tabelle 12).

Die Festigkeitssteigerung mit Hilfe von Dispersionsverfestigung und Gefügeverfeinerung führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Mit Hilfe der beiden anderen Ansätze, der Entwicklung von Randschichtspannungen infolge der Phasenumwandlung ZrN/ZrO_2 und der Modifizierung der Sinterung mit dem Ziel, eine Entmischung zu vermeiden und eine homogene Verteilung der Sekundärphase zu erreichen, konnte die Festigkeit um ca. 30% im Vergleich zu einer Standardprobe gesteigert werden.

8 Literaturverzeichnis

- ABE 74 Abell J. S., Harris I. R., Cockayne B. and Lent B.: An Investigation of Phase Stability in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ System, *J. Mat. Sci.*, **9** (1974), S. 527-537
- ABI 86 Abid A., Bensalem R. and Sealy B. J.: The Thermal Stability of AlN, *J. Mat. Sci.* **21** (1986), S. 1301-1304
- ALD 88 Aldinger F.: Technische Keramik – eine Herausforderung, *Keram. Zeitschrift* **40** (1988), S. 312-318
- BAC 89 Bachelard R. and Joubert P.: Aluminium Nitride by Carbothermal Nitridation, *Mat. Sci. Engineering*, **A109** (1989) S. 247-251
- BAI 94 Baik Y., Shanker K., McDermid J. R. and Drew R. A. L.: Carbothermal Synthesis of Aluminium Nitride Powder Using Sucrose, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994), S. 2165-2172
- BAR 93 Baranda P. S., Knudsen K. A. and Ruh E.: Effect of Silica on the thermal Conductivity of Aluminum Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993), S. 1761-1771
- BAR 94 Baranda P. S., Knudsen K. A. and Ruh E.: Effect of Yttria on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994), S. 1846-1850
- BEL 88 Belau A. und Müller G.: Nitridierung von Al-Pulvern nahe an der Schmelztemperatur des Metalls, *cfi/Ber. DKG* **65** (1988), S. 122-124
- BEY 98 Beyer S., Brunner D., Gottschalk T., Jaenicke-Röbler K., Leitner G., Raether F., Ruska J. und Thimm A.: Kosten- und Qualitätsoptimierung bei der Sinterung von AlN-Keramik, Beitrag zur Werkstoffwoche "Materialica 1998", München, 1998
- BUH 91 Buhr H., Müller G., Wiggers H., Aldinger F., Foley P. and Roosen A.: Phase Composition, Oxygen Content, and Thermal Conductivity of $\text{AlN}(\text{Y}_2\text{O}_3)$ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991), S. 718-723

- BUH 92 Buhr. H.: Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit von drucklos gesinterten AlN(Y₂O₃)-Keramiken, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1992
- BUR 97 Burkhardt S., Riedel R. and Müller G.: Processing and Properties of AlN Matrix Composite Ceramics Containing Dispersed Hard Materials, J.Europ. Ceram. Soc., **17** (1997), S. 3-12
- COR 89 Corbin N. D.: Aluminum Oxynitride Spinel: A Review, J. Europ. Ceram. Soc., **5** (1989), S. 143-154
- COR 89a Cormack A. N.: Intrinsic Disorder in Aluminum Nitride, J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), S. 1730-1732
- DEN 93 Denry I. L. and Rosenstiel S. F.: Flexural Strength and Fracture Toughness of Dicor Glass-ceramic after Embedment Modification, J. Dent. Res., **72** (1993), S. 572-576
- EN 95 Europäische Norm EN 843-1:1995, Monolithische Keramik, Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur, Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit, Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin 1995
- EVA 78 Evans A. G.: Microfracture from Thermal Expansion Anisotropy – I. Single Phase Systems, Acta Metall. **26** (1978), S. 1845-1853
- FER 02 Ferroni L. P. and Pezzotti G.: Evidence for Bulk Residual Stress Strengthening in Al₂O₃/SiC Nanocomposites, J. Am. Ceram. Soc., **85** (2002), S. 2033-2038
- GAS 95 Gaskell D. R.: Introduction to the Thermodynamics of Materials, 3rd edition; Taylor & Francis, Bristol, (1995)
- GRE 83 Green D. J.: A Technique for Introducing Surface Compression into Zirconia Ceramic, J. Am. Ceram. Soc., **66** (1983), S. C178-C179
- GTT 98 GTT ChemSage: Chemsage Handbook, Version 4.0, Gesellschaft für technische Thermochemie und -physik mbH (1998)

- HAH 87 Hahn T. (Editor): International Tables for Crystallography, Vol A: Space Group Symmetry, Sec. Edition, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1987
- HAL 90 Hallsted B.: Assessment of the CaO-Al₂O₃ System, J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), S. 15-23
- HAS 91 Hashimoto N., Sawada Y., Bando T. and Yoden H.: Preparation of Aluminum Nitride Powder from Aluminum Polynuclear Complexes, J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), S. 1282-1286
- HIR 98 Hiruta K., Hirotsuru H., Terasaki R. and Nakajima Y.: Influence of Powder Characteristics on Flexural Strength of Aluminum Nitride Ceramics, wird veröffentlicht in Proceedings of the Int. Symp. on AlN Ceramics. Tokio (1998)
- HOF 97 Hofmann R.: Entwicklung einer Thermo-Optischen-Messanlage (TOM) zur in-situ Charakterisierung von Sintermaterialien, Dissertation, Würzburg 1997
- HOT 97 Hotta N., Kimura I., Tsukuno A., Saito N. and Matsuo S.: Synthesis of AlN by Nitridation of Al Particles Floating in N₂ Gas, J. Ceram. Jpn. Intern. Ed., **95** (1987), S. 246-248
- ICH 95 Ichinose N.: Review: Effect of Carbon-Reducing Atmosphere on the Properties of Aluminum Nitride (AlN), Mat. Chem. Phys. **42** (1995), S. 176-180
- ISH 90 Ishikawa K.: Manufacture of Aluminum Nitride Ceramics with High Thermal Conductivity, JP Patent 02129073 (1990)
- ISH 91 Ishikawa K.: Aluminum Nitride Ceramics with High Thermal Conductivity, JP Patent 03028173 (1991)
- JAC 97 Jackson B. T., Virkar A. V., More K. L., Dinwiddle Jr R. B. and Cutler R. A.: High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics: The Effect of Thermodynamics, Kinetic, and Microstructural Factors, J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997), S. 1421-1435
- JCPDS 87 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards): Powder Diffraction Files, Alphabetical Index, Inorganic Phases, Swarthmore 1987

- JUN 97 Jung W. S. and Ahn S. K.: Monitoring the Conversion of α -Alumina to AlN under a Flow of Nitrogen by Al-27 MAS NMR Spectroscopy, *J. Mat. Sci. Letters*, **16** (1997), S. 1573-1575
- KAS 88 Kasori M., Shinozaki K., Horiguchi A., Ueno F. and Tsuge A.: Aluminum Nitride Sinter of High Density and High Thermal Conductivity, JP Patent 63017262 (1988)
- KAS 94 Kasori M., Ueno F. and Tsuge A.: Effects of Transition-Metal Addition on the Properties of AlN, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994), S. 1991-2000
- KIM 92 Kim K.-H., Ho C.-H., Doerr H., Deshpandey C. and Bunshah R. F.: Ultrafine Aluminium Nitride Powder Produced by Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition of Trimethylaluminium, *J. Mat. Sci.*, **27** (1992), S. 2580-2588
- KIM 96 Kim N. H., Fun Q. D., Komeya K. and Meguro T.: Phase Reaction and Sintering Behaviour in the Pseudoternary System AlN-Y₂O₃-Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996), S. 2645-2651
- KIM 88 Kimura I., Hotta N., Nukui H. and Seito N.: Synthesis of Fine AlN Powder by Vapour-Phase Reaction, *J. Mat. Sci. Letters* **7** (1988), S. 66-68
- KIR 67 Kirchner H.P., Gruver R.M. and Walker R.E.: Chemically Strengthened, Leached Alumina and Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (1967), S. 167-173
- KIT 93 Kittel C. und Krömer H.: Physik der Wärme, 4 Aufl., R. Oldenburg Verlag, München 1993
- KIT 93a Kittel C.: Einführung in die Festkörperphysik, 10 Aufl., R. Oldenburg Verlag, München 1993
- KLE 90 Kleber W., Bautsch H.-J. und Bohm J.: Einführung in die Kristallographie, 17 Aufl., Verlag Technik, Berlin 1990
- KLI 06 Klimera A., Raether F. and Ruska J.: Improving strength by controlling segregation in liquid phase sintered aluminum nitride ceramics, IX Conference and Exhibition of the Europ. Ceram. Soci., Portoroz, Slovenia, wird gedruckt in *J. Europ. Ceram. Soc.* 2006

- KOM 96 Komatsu M. and Shirai T.: Aluminum Nitride Sintered Body and Method for Manufacturing the Same, US Patent 5,508,240 (1996)
- KOV 00 Kovalev S., Ohji T., Yamaguchi Y. and Sakai M.: Grain Boundary Strength in Non-Cubic Ceramic Polycrystals with misfitting intragranular inclusions (Nanocomposites), J. Mat. Sci., 35 (2000), S.1405-1412
- KUR 84 Kuramoto N., Taniguchi H.: Transparent AlN Ceramics, J. Mat. Sci. Letters, **3** (1984), S. 471-474
- KUR 88 Kurokawa Y., Utsumi K. and Takamizawa H.: Development and Microstructural Characterisation of High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988), S. 588-594
- LAN 91 Landon M. and Thevenot F.: Thermal Conductivity of SiC-AlN Ceramic Materials, J. Europ. Ceram Soc., **8** (1991), S.271-277
- LAN 80 Lange F.F.: Compressive Surface Stresses Developed in Ceramics by an Oxidation-Induced Phase Change, J. Am. Ceram. Soc., **63** (1980), S. 38-40
- LER 96 Lerch M. and Wrba J.: Formation of rock salt-type Zr(N,O,C) phases by carbothermal nitridation of zirconia, J. Mat. Sci. Lett., **15** (1996), S. 378-380
- LER 97 Lerch M.: Neue Anionendefizit-Materialien auf der Basis von ZrO₂: Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von ternären und quaternären Nitridoxiden des Zirconiums, Habilitationsschrift, Würzburg 1997
- LEV 95 Levin I., Kaplan W. D., Brandon D. G. and Layous A. A.: Effect of SiC Submicrometer Particle Size and Content on Fracture Toughness of Alumina-SiC "Nanocomposites", J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995), S. 254-256
- MAR 89 Marchant D. D. and Nemecek T. E.: Aluminum Nitride: Preparation, Processing and Properties, in: Advances in Ceramic, Vol. **26**, Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 1989

- MET 95 Metselaar R., Reenis R., Chen M., Gorter H. and Hintzen H. T.: Surface Characterisation of Chemically Treated Aluminium Nitride Powders, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **15** (1995), S. 1079-1085
- MIT 95 Mitra S., Dutta G. and Dutta I.: Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Properties of Dense AlN Sintered with Y₂O₃ Additions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995), S. 2335-2344
- MÜL 98 Müller G., Raether F. and Jacobsen L.: Improvement of AlN Ceramics by In Situ Measuring Techniques, CIMTEC '98, 9th International Conf. On Modern Materials & Technologies, Florenz, Italy 1998
- NIC 89 Nickel K. G., Riedel R. and Petzow G.: Thermodynamic and Experimental Study of High Purity Aluminum Nitride Formation from Aluminum Chloride by Chemical Vapor Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989), S. 1804-1810
- NII 91 Niihara K.: New Design Concept of Structural Ceramics – Ceramic Nanocomposites, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** (1991), S. 945-952
- NOG 75 Noguchi T. and Mizuno M.: System Al₂O₃-Y₂O₃, Fig. 4370, in: Levin E. M. and McMurdie H. F.: Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement (Fig. 4150-4999), Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 1975
- PAT 99 Pathak L. C., Ray A. K., Das S., Sivaramakrishnan C. S. and Ramachandrarao P.: Carbothermal Synthesis of Nanocrystalline Aluminum Nitride Powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999), S. 257-266
- PEZ 99 Pezzotti G., Sergio V., Sbaizero O., Muraki N., Meriani S. and Nishida T.: Strengthening Contribution Arising from Residual Stresses in Al₂O₃/ZrO₂ Composites: a Piezo-Spectroscopy Investigation, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19** (1999), S. 247-253
- PHI 97 Philips Components: PTCR-Philips-Temperaturkontrollringe, Philips Electronics, (1997)
- RAE 98 Raether F., Hoffmann G., Müller G. and Sölter H. J.: A Novel Thermo-Optical Measuring System for the In-Situ Study of Sintering Processes, *J. Therm. Analysis*, **53** (1998), S. 717-735

- RAE 98a Raether F. and Müller G.: Novel Characterisation of Process and Product for AlN Ceramics and Correlations with Thermal Conductivity, Intern. Symp. of Aluminium Nitride Ceramics, Tokyo (1998)
- RAE 01 Private Mitteilung
- REE 91 Reetz T. und Haase I.: Oxide als Sinterhilfsmittel für Aluminiumnitridkeramik, Z. Silikattechnik, **42** (1991), S. 298-304
- REN 79 Renner H.: Platinmetalle und -Verbindungen, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band **18**, S. 697-728, 4 Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1979)
- REN 59 Renner T.: Herstellung der Nitride von Bor, Aluminium, Gallium und Indium nach dem Aufwachsverfahren, Zeit. Anorg. Allg. Chemie, **298** (1959), S. 22-33
- RIE 91 Riedel R. and Gaudl K. U.: Formation and Characterisation of Amorphous Aluminum Nitride Powder and Transparent Aluminum Nitride Film by Chemical Vapor Deposition, J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), S. 1331-1334
- SAL 68 Salmang H. und Scholze H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, 5 Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg 1968
- SKA 66 Skarbye H.: Influence of Glaze on Strength of High Tension Porcelain;, X International Ceramic Congress, Stockholm 1966, S.167-188
- SEI 89 Seibold M. and Rüssel C.: Thermal Conversion of Preceramic Polyiminoalane Precursors to Aluminum Nitride: Characterisation of Pyrolysis Products, J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989), S. 1503-1505
- SCH 96 Schatt W. und Worch H.: Werkstoffwissenschaft, 8 Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart 1996
- SLA 73 Slack G. A.: Non-metallic Crystals with High Thermal Conductivity, J. Phys. Chem. Solids, **34** (1973), S. 321-335

- SLA 87 Slack G. A., Tanzilli R. A., Pohl R. O. and Vandersande J. W.: The Intrinsic Thermal Conductivity of AlN, *J. Phys. Chem. Solids*, **48** (1987), S. 641-647
- STE 97 Sternitzke M.: Review: Structural Ceramic Nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** (1997), S. 1061-1082
- STR 86 Strnad Z.: *Glass-Ceramic Materials*, Glass Science and Technology 8, Elsevier, Amsterdam 1986
- SWA 94 Swain M. (Editor): *Materials Science and Technology. Volume 11: Structure and Properties of Ceramics*, VCH, Weinheim 1994
- TAK 90 Takada N., Komatsu M., Katsube S. and Kajima S.: Manufacture of Ishikawa K.: Manufacture of Aluminum Nitride Ceramics having High Thermal Conductivity, JP Patent 02307871 (1990)
- THO 91 Thomas A. & Müller G.: Determination of the Concentration of Oxygen Dissolved in the AlN Lattice by Hot Gas Extraction from AlN Ceramics, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **8** (1991), S. 11-19
- TOP 69 Toporov N. A., Bondar I. A., Galakhov F. Y., Nikogosyan and Vinogradova N. V.: System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, Fig. 2344, in: Levin E. M., Robbins C. R. and McMurdie H. F.: *Phase Diagrams for Ceramists*, 1969 Supplement (Fig. 2067-4149), Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 1969
- VIR 89 Virkar A. V., Jackson T. B. and Cutler R. A.: Thermodynamic and Kinetic effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989), S. 2031-2042
- WAC 96 Wachtman, J.B.: *Mechanical Properties of Ceramics*, John Wiley & Sons, New York 1996
- WAH 80 Wahi R.P., Ilschner B.: Fracture Behaviour of Composites based on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, *J. Mat. Sci.*, **15** (1980), S. 875-885

- WAT 91 Watari K., Kawamoto M. and Ishizaki K.: Sintering Chemical Reactions to Increase Thermal Conductivity of Aluminium Nitride, *J. Mat. Sci.*, **26** (1991), S. 4727-4732
- WAT 96 Watari K., Valecillos M. C., Brito M. E., Toriyama M. and Kanzaki S.: Densification and Thermal Conductivity of AlN Doped with Y_2O_3 , CaO and Li_2O , *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996), S. 3103-3108
- WEI 84 Wei G. C., Becher P. F.: Improvements in Mechanical Properties In SiC by the Addition of TiC Particles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984), S. 571-574
- WEI 94 Weimer A. W., Cochran G. A., Eismann G. A., Henley J. P., Hook B. D., Mills L. K., Guiton T. A., Knudsen A. K., Nicholas N. R., Volmering J. E. and Moore W. G.: Rapid Process for Manufacturing Aluminum Nitride Powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994), S. 3-18
- WIT 89 With G. de, Wagemans H.H.M: Ball-on-Ring Test Revisited, , *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989), S. 1538-1541
- YAG 88 Yagi T., Shinozaki K., Ishizawa N., Mizutani N. and Kato M.: Effect of Silicon Dioxide on the Thermal Diffusivity of Aluminum Nitride Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988), S. C334-C338
- YAM 87 Yamada K.: Powders for High Technology Ceramics, *cfi/Ber. DKG*, **64** (1987), S. 250-255
- YOU 90 Youngman R. A. and Harris J. H.: Luminescence Studies of Oxygen-Related Defects in Aluminum Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990), S. 3238-3246
- ZHA 93 Zhao J., Stearns L. C., Harmer M. P., Chan H. M., Miller G. A. and Cook R. F.: Mechanical Behavior of Alumina - Silicon Carbide "Nanocomposites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993), S. 503-510

9 Anhang

Abkürzungen

Å	-	Angström, 1×10^{-10} m
b	-	Probenbreite in mm
BBF	-	Biegebruchfestigkeit
c	-	kritische Fehlergröße bei Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic}
c_p	-	spezifische Wärmekapazität in J/(kgK)
d	-	Abstand zwischen den Mittelpunkten der Auflage- und Belastungsrollen in mm
E	-	E-Modul
F	-	Höchstlast beim Brucheintritt in N
G^0	-	freie Enthalpie
h	-	Probenhöhe in mm
JCPDS	-	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K_{Ic}	-	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
ν	-	Poissonzahl
$P6_3mc$	-	kristallographische Raumgruppe
ρ	-	Dichte in g/cm^3
r	-	Radius in mm
RE	-	rückgestreute Elektronen (bei REM-Aufnahmen)
REM	-	Rasterelektronenmikroskop
RT	-	Raumtemperatur
RT-WLF	-	Raumtemperatur-Wärmeleitfähigkeit
SE	-	Sekundärelektronen (bei REM-Aufnahmen)
σ_B	-	Biegebruchfestigkeit
σ_z	-	Zugspannung infolge unterschiedlicher WAK(α)
σ_v	-	Druckspannung infolge der ZrN/ZrO ₂ -Umwandlung
TEM	-	Transmissionselektronenmikroskop
TLF (α)	-	Temperaturleitfähigkeit in mm^2/s
TOM	-	Thermo-Optische-Messanlage
WAK(α)	-	Wärmeausdehnungskoeffizient
WLF (λ)	-	Wärmeleitfähigkeit in W/(mK)
XRD	-	x-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie
Y	-	Geometriefaktor bei Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic}

Tabelle A1: Verwendete AlN-Pulver, Angaben des Herstellers

	Tokuyama Soda Grade H	Tokuyama Soda Grade F
Korngröße in μm	0,6	0,6
spez. Oberfläche (BET)	2,61	3,41
O in %	0,85	0,84
C in ppm	240	390
Ca in ppm	240	3
Si in ppm	33	<9
Fe in ppm	10	<10

Tabelle A2: Verwendete Pulver

Pulver	Grade	Korngröße*	Hersteller	WAK	WLF
		[μm]		[$\text{K}^{-1} \times 10^{-6}$]	[W/mK]
AlN	F	0,4	Tokuyama Soda	4,63 ⁽³⁾	320 ⁽²⁾
AlN	H	0,6	Tokuyama Soda	4,63 ⁽³⁾	320 ⁽²⁾
Y ₂ O ₃	C	0,9	HC Starck	k.A.	13 ⁽⁴⁾
W	HC 40	0,38	HC Starck	7,6 ⁽¹⁾	129 ⁽¹⁾
WC	DS 40	0,45	HC Starck	5,2-7,3 ⁽¹⁾	121 ⁽¹⁾
TiO ₂	P 25	0,021	Degussa	8,5 ⁽⁵⁾	11 ⁽⁵⁾
TiN	XF	2,0	HC Starck	9,4 ⁽¹⁾	29 ⁽¹⁾
TiC	HV 90	0,9	HC Starck	7,74 ⁽¹⁾	21 ⁽¹⁾
ZrO ₂	—	0,01	Nanogate	8,5-10 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾
ZrO ₂	—	0,46	Cezus Chimie	8,5-10 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾
ZrC	B	3,0	HC Starck	6,73 ⁽¹⁾	21 ⁽¹⁾
Mo	—	2	GoodFellow	5,9 *	147 *
SiO ₂	Aerosil OX 50	0,04	Degussa	k. A.	k. A.
Si ₃ N ₄	M-11	0,6	HC Starck	3,2 ⁽¹⁾	30-40 ⁽¹⁾
BN	A-BN-01	k. A.	Sintec	4,1 ⁽¹⁾	50 ⁽¹⁾
C	Sigradur®G	1	HTW	2,6 *	6,3 *

* - Angaben der Hersteller

⁽¹⁾- Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry⁽²⁾- theor. Wert für reines AlN [SLA 73]⁽³⁾- ISC-Messung⁽⁴⁾- [JAC 97]⁽⁵⁾- CRC, Handbook of Chemistry and Physics

Tabelle A3: Ergebnisse der Dotierungsversuche mit Dispersionsphase der ersten Sinterserie.

Nr.	Zusammensetzung	Sinter-	Dichte	RT-WLF	Korngröße	BBF ^(*)
		schwindung				
		[%]	[g/cm ³]	[W/mK]	[μ m]	[MPa]
1.1	4,5 % Y ₂ O ₃	15,0	3,339	186 ± 9	3,5 ± 0,5	387 ± 30
1.2	4,5 % Y ₂ O ₃ + 0.5 % W	14,6	3,333	179 ± 9	2,9 ± 0,5	356 ± 46
1.3	5,2 % Y ₂ O ₃ + 0.5 % W + 0,214 % SiO ₂	15,2	3,346	155 ± 12	2,4 ± 0,5	349 ± 33
1.4	4,5 % Y ₂ O ₃ + 2 % WC	14,4	3,280	174 ± 6	2,95 ± 0,5	306 ± 62
1.5	9,6 % Y ₂ O ₃ + 2 % TiO ₂	15,4	3,431	154 ± 12	2,9 ± 0,5	356 ± 30
1.6	4,5 % Y ₂ O ₃ + 3 % TiN	15,2	3,385	156 ± 9	3,4 ± 0,5	344 ± 51
1.7	5,2 % Y ₂ O ₃ + 3 % TiN + 0,214 % SiO ₂	14,8	3,376	148 ± 6	2,5 ± 0,5	373 ± 23
1.8	4,5 % Y ₂ O ₃ + 2 % TiC	15,2	3,361	165 ± 12	3,7 ± 0,5	367 ± 44
1.9	7,8 % Y ₂ O ₃ + 2 % ZrO ₂	14,6	3,395	167 ± 12	4,0 ± 0,5	226 ± 17
1.10	8,5 % Y ₂ O ₃ + 2 % ZrO ₂ + 0,214 % SiO ₂	14,6	3,420	138 ± 6	2,8 ± 0,5	228 ± 35
1.11	7,8 % Y ₂ O ₃ + 2 % ZrO ₂ + 0,167 % Si ₃ N ₄	14,7	3,413	145 ± 3	2,6 ± 0,5	217 ± 22
1.12	4,5 % Y ₂ O ₃ + 2 % ZrC	14,6	3,361	172 ± 9	4,5 ± 0,5	323 ± 56

(*) - gemessen wurden jeweils 12 Proben pro Versatz

Tabelle A4: Röntgenographische Phasenanalyse der Dotierungsversuche mit Dispersionsphase. Ergebnisse der ersten Sinterserie.

Nr.	Zusammensetzung	YA	Y2A	weitere Phasen
1.1	4,5 % Y ₂ O ₃	++	+	—
1.2	4,5 % Y ₂ O ₃ + 0.5 % W	++	++	W ₂ C - W ₆ C _{2,54}
1.3	5,2 % Y ₂ O ₃ + 0.5 % W + 0,214 % SiO ₂	++	++	W ₂ C - W ₆ C _{2,54}
1.4	4,5 % Y ₂ O ₃ + 2 % WC	+	++	W; W ₂ C - W ₆ C _{2,54}
1.5	9,6 % Y ₂ O ₃ + 2 % TiO ₂	++	++	TiN - TiN _{0,7} C _{0,3}
1.6	4,5 % Y ₂ O ₃ + 3 % TiN	++	—	TiN - TiN _{0,7} C _{0,3}
1.7	5,2 % Y ₂ O ₃ + 3 % TiN + 0,214 % SiO ₂	++	+	TiN - TiN _{0,7} C _{0,3}
1.8	4,5 % Y ₂ O ₃ + 2 % TiC	++	++	TiN - TiN _{0,7} C _{0,3}
1.9	7,8 % Y ₂ O ₃ + 2 % ZrO ₂	++	++	"ZrN" - Zr(C,N,O)
1.10	8,5 % Y ₂ O ₃ + 2 % ZrO ₂ + 0,214 % SiO ₂	++	++	"ZrN" - Zr(C,N,O)
1.11	7,8 % Y ₂ O ₃ + 2 % ZrO ₂ + 0,167 % Si ₃ N ₄	++	++	"ZrN" - Zr(C,N,O)
1.12	4,5 % Y ₂ O ₃ + 2 % ZrC	++	++	"ZrN" - Zr(C,N,O)

Tabelle A5: Ergebnisse der Dotierungsversuche mit Dispersionsphase der zweiten Sinterserie.

Nr.	Zusammensetzung	Sinter-	Dichte	RT-WLF	c_p	Korngröße	BBF
		schwindung					
		[%]	[g/cm ³]	[W/mK]	[J/gK]	[μ m]	[MPa]
2.1	4,5 Gew% Y ₂ O ₃	15,2	3,328	181 ± 19	0,738	4,4 ± 0,5	369 ± 39
2.2	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% BN	13,6	3,183	153 ± 10	0,706	5,1 ± 0,5	228 ± 18
2.3	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% Mo	14,0	3,647	165 ± 11	0,649	4,3 ± 0,5	254 ± 68
2.4	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% W	14,0	4,113	160 ± 10	0,574	3,9 ± 0,5	344 ± 57
2.5	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% WC	13,7	3,817	143 ± 10	0,605	3,1 ± 0,5	—
2.6	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% TiN	15,2	3,430	137 ± 5	0,706	4,3 ± 0,5	329 ± 16
2.7	12,6 Gew% Y ₂ O ₃ + 2,5 Vol% TiO ₂	14,3	3,473	120 ± 7	0,699	4,0 ± 0,5	174 ± 34
2.8	11,7 Gew% Y ₂ O ₃ + 2,5 Vol% ZrO ₂	14,8	3,525	127 ± 8	0,690	4,5 ± 0,5	193 ± 27

Tabelle A6: Röntgenographische Phasenanalyse der Dotierungsversuche mit Dispersionsphase, Ergebnisse der zweiten Sinterserie.

Nr.	Probe	YA	Y2A	weitere Phasen
2.1	4,5 Gew% Y ₂ O ₃	++	++	—
2.2	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% BN	++	++	BN
2.3	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% Mo	++	—	Mo - Mo ₂ C - Y3A5
2.4	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% W	+	—	W - W ₂ C - Y3A5
2.5	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% WC	—	++	W ₂ C - WC
2.6	4,5 Gew% Y ₂ O ₃ + 5 Vol% TiN	++	—	TiN - Y3A5
2.7	12,6 Gew% Y ₂ O ₃ + 2,5 Vol% TiO ₂	++	++	TiN - TiN _{0,7} C _{0,3}
2.8	11,7 Gew% Y ₂ O ₃ + 2,5 Vol% ZrO ₂	++	++	"ZrN" - Zr(C,N,O)

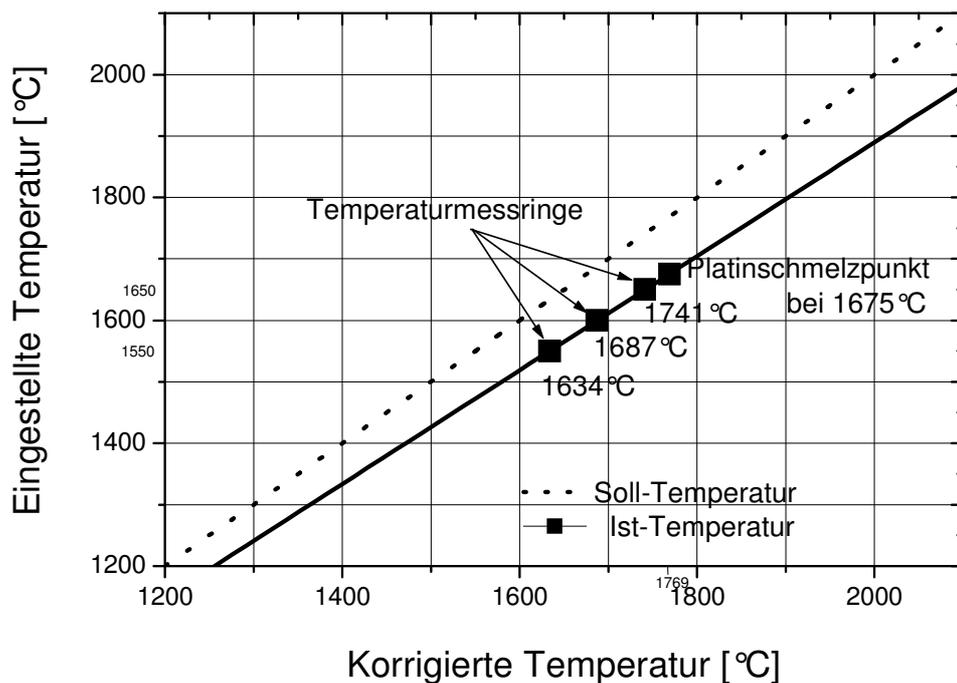


Abb. A1: Temperaturkalibrierung der KCE-Sinteranlage

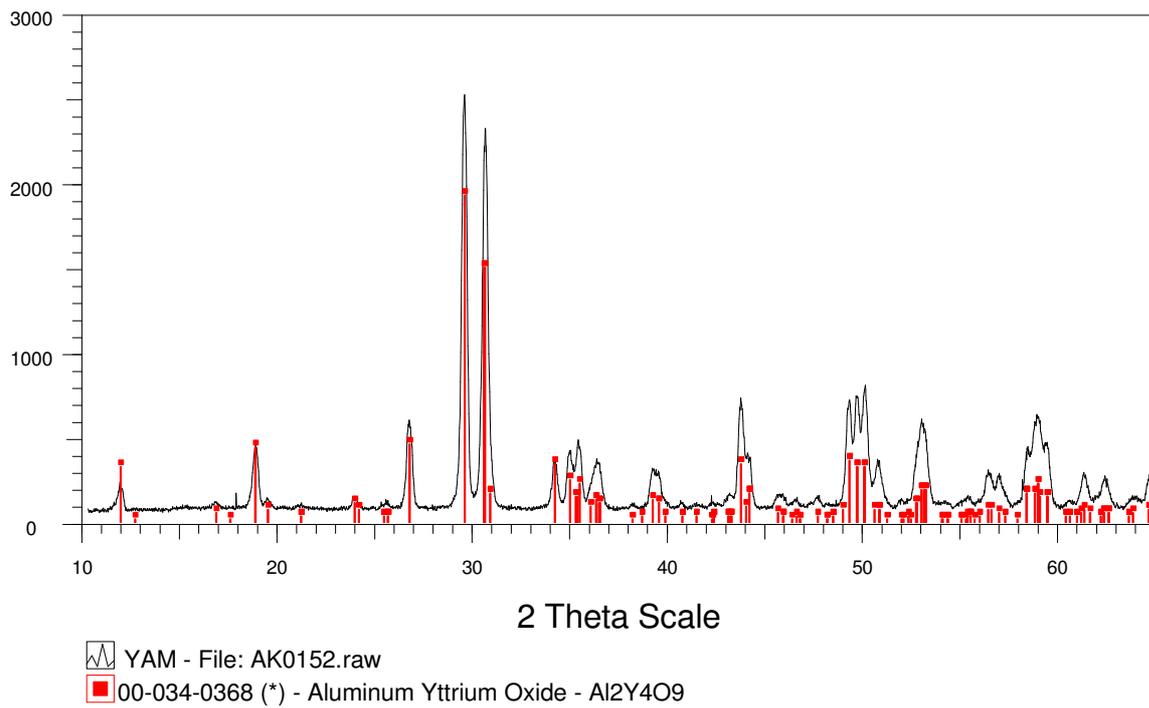


Abb. A2: XRD-Messung der Phasenzusammensetzung der YAM (Y2A)-Probe. Es bildete sich ausschließlich die YAM-Phase, es wurden keine Nebenphasen detektiert.

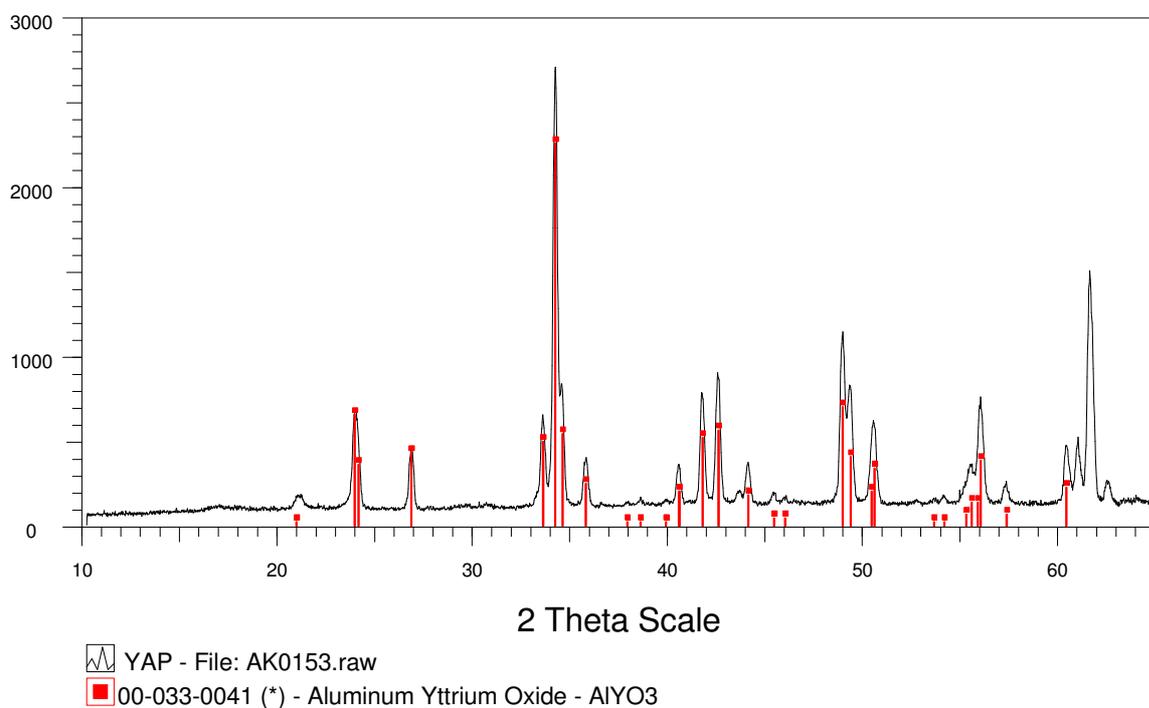


Abb. A3: XRD-Messung der Phasenzusammensetzung der YAP (YA)-Probe. Es bildete sich ausschließlich die YAP-Phase, es wurden keine Nebenphasen detektiert.

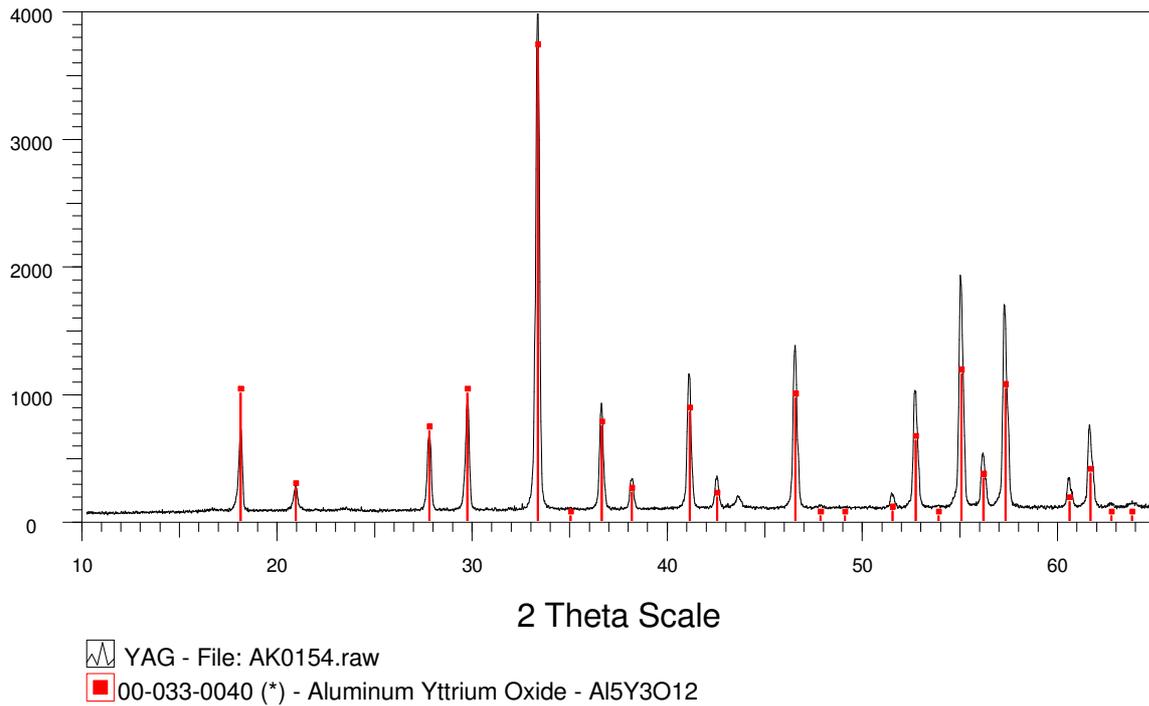


Abb. A4: XRD-Messung der Phasenzusammensetzung der YAG (Y3A5)-Phase. Es bildete sich ausschließlich die YAG-Phase, es wurden keine Nebenphasen detektiert.

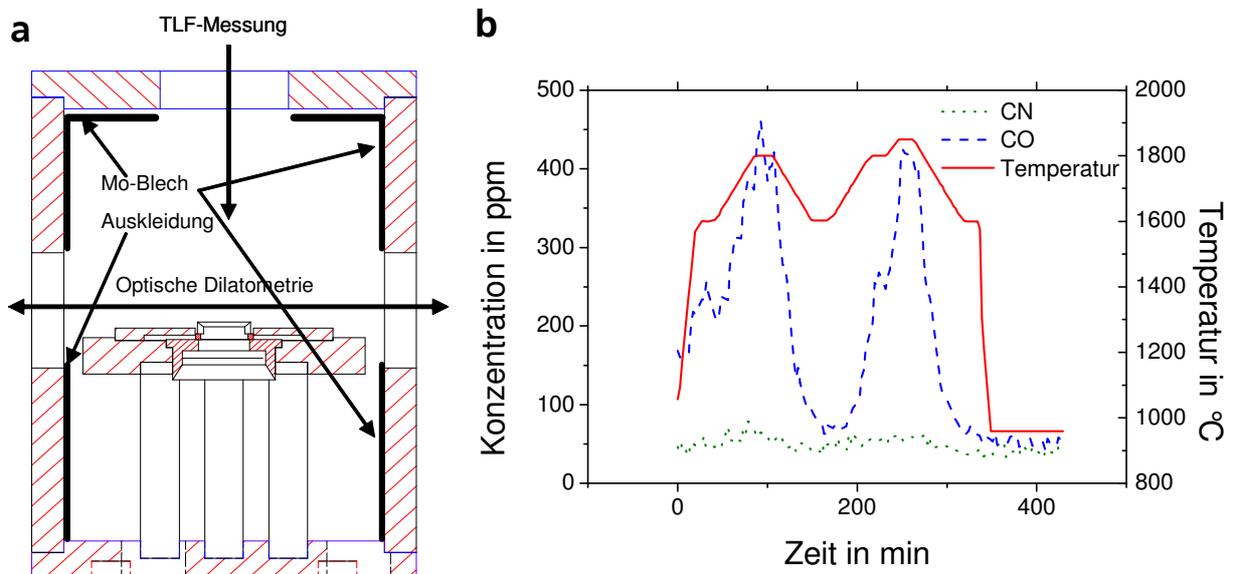


Abb. A5: Graphittiegel mit Bohrungen für Lasereintritt und Schattenwurf-dilatometrie und mit innerer Mo-Blech-Auskleidung für In-Situ-Messungen der Sinterschwindung und Temperaturleitfähigkeit an AlN-Proben an der Thermo-Optischen-Messanlage (a) und ein Beispiel der Messung der reduzierenden Gas-spezies CO und CN (b)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Andreas Klimera
Geburtsdatum	19.10.1969
Geburtsort	Myslowitz / Polen
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung

09.1976 – 06.1984	Grundschule in Myslowitz / Polen
09.1984 – 05.1989	Technikum in Kattowitz / Polen
05. 1989	Abitur und Abschluss als Techniker der Mess- und Regeltechnik
10.1989	Ausreise in die Bundesrepublik Deutschland
05.1990 - 10.1990	Deutsch - Intensivsprachkurs bei GfBA in Fürth
09.1991 - 02.1993	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife am Sonderlehrgang im Bayernkolleg in Schweinfurt

Studium

WS 1993/94	Beginn des Mineralogiestudiums an der Universität Würzburg
07.1998 – 03.1999	Diplomarbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg über Einfluss von Sinteradditiven bei AlN-Sinterung
15.03. 1999	Abschluss: Diplommineraloge, Univ.

Berufstätigkeit

01.04.1999-31.12.2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Silicatchemie, Universität Würzburg
01.01.2001-31.09.2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Silicatfor- schung, Würzburg im Rahmen des DFG-Projektes „Untersuchung der Sintermechanismen von Keramik im Mikrowellenfeld mit In-Situ- Messverfahren und Simulationsrechnungen“. Mitarbeit am Projekt „HOMAS“ (Hochfeste hochwärmeleitende metallisierte AlN-Keramiken für die Leistungselektronik)
seit 01.10.2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Projektleiter im Kompetenzfeld Sinteroptimierung des Geschäftsfeldes "Glas und Keramik – Bauteile und Prozesse" am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation „Festigkeitssteigerung von Aluminiumnitrid-Keramiken“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder 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, den 10.10.2006

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A. Klimera'. The signature is written in a cursive style with a large initial 'A'.

(Andreas Klimera)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. G. Müller und Dr. F. Raether für die Vergabe des interessanten Themas und für die freundliche und engagierte Betreuung, die ich während der Arbeit erfahren habe.

Herrn Dr. F. Raether bin ich zudem für zahlreiche Literaturhinweise und für die ständige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft dankbar, sowie für die anregenden Vorschläge und die kritische Durchsicht der Arbeit.

Für die kritischen Diskussionen, zahlreichen Ratschläge und die Hilfe bei der Durchführung der In-Situ-Messungen an AlN möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Dipl. Ing. (FH) S. Beyer bedanken.

Danken will ich Herrn Dipl. Phys. M. Römer für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, Herrn Dipl. Phys. W. Storch für die Einführung und die Hilfe bei der Durchführung der Festigkeitsuntersuchungen, Frau N. Keidel, Herrn H. Schömig und Herrn B. Schmidt für die rasche Präparation der AlN-Proben und -Anschliffe, sowie eine Vielzahl weiterer unterstützender Arbeiten.

Frau Karin Fischer möchte ich für die Korrektur der Arbeit herzlich danken.

Ich möchte weiterhin Herrn Dr. D. Brunner und Herrn Dr. B. Mussler von der Firma ANCeram für die Sinterungen der AlN-Proben und ihre Unterstützung danken. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. A. Thimm und Dr. J. Ruska von der Firma CeramTec für die Bereitstellung von Proben und ihre Anregungen.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Freunden und Bekannten: Frau Dr. K. Drüppel, Herrn Dr. S. Brand, Herrn Dr. R. Hansch, Frau Dipl. Phys. M. Iuga, Herrn Dipl. Ing. J. Baber und Herrn Dipl. Phys. P. Schulze Horn für ihre fachliche und außerfachliche Unterstützung während dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Partnerin Anke Dutschke für ihre ständige Unterstützung, Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt für die Durchführung der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen.