

**Juliane Heiber**

**Einige Möglichkeiten zur Beeinflussung der Struktur  
und der Eigenschaften von PZT-Keramik-Fasern**



# **Einige Möglichkeiten zur Beeinflussung der Struktur und der Eigenschaften von PZT-Keramik- Fasern**

Von Juliane Heiber



Universitätsverlag Ilmenau  
2007

# Impressum

## **Bibliographische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät Maschinenbau als Dissertation vorgelegen

Tag der Einreichung:	30. Mai 2006
1. Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. oec. Dagmar Hülsenberg (TU Ilmenau)
2. Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Alexander Michaelis (IKTS Dresden)
3. Gutachter:	Dr. rer. nat. Frank Clemens (Empa Dübendorf)
Tag der Verteidigung:	14. Februar 2007

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

### **Universitätsverlag Ilmenau**

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

[www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag](http://www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag)

### **Herstellung und Auslieferung**

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

[www.mv-verlag.de](http://www.mv-verlag.de)

ISBN 978-3-939473-19-0

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2007000122

## Kurzzusammenfassung

PZT-Fasern können über verschiedene Verfahren in einem breiten Durchmesserpektrum hergestellt werden (5  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$ ). Während des Sinterprozesses von PZT-Materialien kommt es zum Verdampfen von Bleioxid. Es ist daher zu erwarten, dass bei gleichen Sinterbedingungen der Durchmesser einen Einfluss auf die mikrostrukturellen und dadurch auch auf die elektromechanischen Eigenschaften der Fasern hat.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss des Durchmessers extrudierter Grünfasern im Bereich zwischen 70  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$  und damit des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses auf das Gefüge und die daraus resultierenden ferroelektrischen Eigenschaften keramischer PZT-Fasern untersucht.

In Abhängigkeit vom Durchmesser und den Sinterparametern (Temperatur, Zeit) konnten für Fasern, die in einer PbO-reichen Atmosphäre gesintert wurden, folgende Zusammenhänge gefunden werden: Fasern mit kleineren Abmessungen können bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Haltezeiten dicht gesintert werden und weisen bei höheren Temperaturen und längeren Haltezeiten ein ausgeprägtes Kornwachstum auf. Bei gleichen Sinterbedingungen bestehen dünnere Fasern außerdem aus einem höheren Anteil an rhomboedrischer Phase. Gleichzeitig ändert sich die Phasenzusammensetzung über den Faserdurchmesser. Der Anteil an rhomboedrischer Phase nimmt von außen nach innen ab, der an tetragonalen Phase zu.

Im Hinblick auf den Einfluss der Porosität, der Korngröße und der Phasenzusammensetzung auf die ferroelektrischen Eigenschaften der Fasern konnten die aus der Literatur bekannten Abhängigkeiten bestätigt werden.

Für die technische Umsetzung bedeutet dies, dass beim Sintern in einer PbO-reichen Atmosphäre die Sinterparameter an die jeweiligen Faserdurchmesser angepasst werden müssen, um die optimalen ferroelektrischen Eigenschaften für die jeweiligen Faserabmessungen erzielen zu können.

## Abstract

Because of intensive investigations of many research groups during the last 10 to 15 years, PZT-fibres can be produced in a wide diameter range (5  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$ ) using different techniques. Due to the evaporation of lead oxide during sintering it is expected that for the same sintering conditions the diameter of the produced fibre affects the microstructure and thus the electromechanical properties of the PZT-fibres.

Therefore in the present work mainly the microstructure and the resulting ferroelectric properties are investigated as a function of the fibre diameter (70  $\mu\text{m}$  to 300  $\mu\text{m}$ ) and thus as a function of the surface to volume-ratio.

For extruded fibres with varying fibre diameters and sintered in a PbO-enriched atmosphere at different conditions (temperature and time) the following correlations could be found. Small dimensional fibres can be sintered dense at lower temperatures and shorter dwell times. At higher temperatures and longer dwell times they show a distinctive grain growth. Additionally for the same sintering conditions thin fibres consist of a higher amount of rhombohedral phase indicating a shift to a higher fraction of  $\text{PbZrO}_3$  in the PZT material. Furthermore the phase composition changes across the fibre radius. At the fibre surface a higher amount of rhombohedral phase could be detected.

With regard to the influence of the porosity, the grain size and the phase composition on the ferroelectric properties, correlations with results found in literature could be confirmed.

For the technical implementation this means that for sintering in a PbO-enriched atmosphere the sintering conditions have to be adjusted for each fibre diameter to obtain the optimum ferroelectric properties.

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Dezember 2002 bis November 2005 an der Empa in Dübendorf (Schweiz) in der Abteilung Hochleistungskeramik in Zusammenarbeit mit dem Institut für Glas- und Keramiktechnologie der TU Ilmenau.

Mein besonderer Dank gilt daher Frau Prof. Dr. Dr. D. Hülsenberg, TU Ilmenau, und Herrn Dr. T. Graule, Empa Dübendorf, die es mir ermöglichten, die Arbeit an der Empa durchzuführen. Ihr stets großes Interesse am Fortschritt und Erfolg meiner Arbeit sowie ihr kritisches Hinterfragen haben wesentlich Anteil am Gelingen der Arbeit.

Ein außerordentlicher Dank gilt auch Herrn Dr. F. Clemens, für die fachliche Betreuung und die daraus resultierende Vielzahl an wissenschaftlichen Diskussionen.

Bei den Mitarbeitern der Empa und speziell bei denen der Abteilung Hochleistungskeramik möchte ich mich für die Unterstützung vor allem bei der Durchführung experimenteller Arbeiten bedanken. Stellvertretend seien an dieser Stelle Frau A. de Meuron und Herr Dr. Ch. Soltmann genannt, die mir bei der Probenpräparation und bei der Charakterisierung halfen, sowie Herr Dr. M. Wegmann, der neben aufmunternden Worten stets auch Zeit für fachliche Diskussionen oder Bastelstunden im Labor fand.

Darüber hinaus danke ich Herrn A. Belloli vom Institut für Mechanische Systeme der ETH Zürich und seinen Kollegen für die enge Zusammenarbeit auf dem Gebiet der ferroelektrischen Charakterisierung von PZT-Einzelfasern.

Bei Frau Dr. U. Helbig vom Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese der Universität Würzburg möchte ich mich für die Unterstützung bei der Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme sowie die wertvollen Ratschläge bedanken.

Mein größter Dank gilt aber meinen Eltern und meinen beiden „großen“ Brüdern, die mich moralisch unterstützten und die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>IX</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten Symbole</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen</b> .....	<b>XV</b>
<b>1 Problemstellung, Ziel und Vorgehensweise</b> .....	<b>1</b>
<b>2 PZT-Fasern – aktueller Stand</b> .....	<b>5</b>
2.1 Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> als piezoelektrische Keramik.....	5
2.2 Herstellung von PZT-Fasern.....	8
2.2.1 Sol-Gel-Prozess.....	8
2.2.2 Viscous Suspension Spinning Process (VSSP) .....	9
2.2.3 ALCERU-Verfahren (ALternative CEllulose aus RUDolstadt) .....	10
2.2.4 Extrusion.....	11
2.2.5 Weitere Verfahren .....	12
2.2.6 Vergleich der Verfahren .....	13
2.2.7 Allgemeines zur Extrusion .....	15
2.2.7.1 Prozess.....	15
2.2.7.2 Bindersystem .....	16
2.2.7.3 Faserextrusion .....	18
2.3 Charakterisierung piezoelektrischer Fasern.....	19
2.3.1 Allgemeines .....	19
2.3.2 Bestimmung der Schmetterlingskurven nach Bent .....	22
2.3.3 Bestimmung der Hysteresekurven nach Yoshikawa .....	23
2.3.4 Fasercharakterisierung über 1-3-Komposite.....	24
2.3.5 Vergleich der Verfahren .....	25
2.4 Eigenschaften piezoelektrischer Fasern.....	26
2.5 Faktoren, die die Eigenschaften beeinflussen .....	30
2.5.1 Allgemeines .....	30
2.5.2 Sinteratmosphären .....	30
2.5.3 Faserdurchmesser .....	34

---

2.5.4 Zusammensetzung .....	36
2.5.5 Porosität / Dichte .....	38
2.5.6 Korngröße .....	38
2.6 Anwendung .....	41
<b>3 Experimenteller Teil .....</b>	<b>43</b>
3.1 PZT-Faserherstellung .....	43
3.1.1 Allgemeines .....	43
3.1.2 Aufbereitung der Massen .....	43
3.1.2.1 Ausgangsmaterialien .....	43
3.1.2.2 Aufbereitung der Massen .....	46
3.1.3 Extrusion .....	49
3.1.4 Entbindern und Sintern .....	52
3.2 Fasercharakterisierung .....	54
3.2.1 Vorbemerkung .....	54
3.2.2 Keramografische Anschliffe .....	54
3.2.3 Mikrostruktur .....	55
3.2.3.1 Dichte .....	55
3.2.3.2 Korngröße .....	56
3.2.4 Zusammensetzung .....	57
3.2.4.1 Röntgendiffraktometrie .....	57
3.2.4.2 Mikrosondenuntersuchung .....	58
3.2.5 Ferroelektrische Einzelfasercharakterisierung .....	59
3.2.5.1 Probenpräparation .....	59
3.2.5.2 Bestimmung der freien Dehnung $S(E)$ .....	60
3.2.5.3 Bestimmung der Polarisation $P(E)$ .....	62
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>63</b>
4.1 Extrusion von PZT-Fasern .....	63
4.1.1 Einfluss der Aufbereitungsmethode .....	63
4.1.2 Einfluss des Pulverfüllgrades .....	65
4.2 Einfluss der technologischen Parameter auf die Mikrostruktur gesinterter Fasern .....	71
4.2.1 Vorbemerkung .....	71

---

4.2.2 Einfluss der Aufbereitung des Pulvers .....	71
4.2.2.1 Dichte .....	71
4.2.2.2 Korngröße und Phasenzusammensetzung .....	73
4.2.3 Einfluss des Pulverfüllgrades.....	74
4.2.3.1 Dichte .....	74
4.2.3.2 Korngröße und Phasenzusammensetzung .....	78
4.2.4 Einfluss der Sinterparameter und des Faserdurchmessers.....	82
4.2.4.1 Dichte .....	82
4.2.4.2 Korngröße.....	86
4.2.4.3 Phasenzusammensetzung .....	89
4.2.4.4 Zusammenfassung zur Mikrostruktur .....	98
4.3 Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und ferroelektrischen Eigenschaften.....	99
4.3.1 Bestimmung der Schmetterlingskurven.....	99
4.3.2 Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung .....	104
4.3.2.1 Einfluss der Randzone .....	104
4.3.2.2 Betrachtung der mittleren Phasenzusammensetzung.....	105
4.3.3 Abhängigkeit von der Porosität .....	106
4.3.4 Abhängigkeit von der Korngröße .....	109
4.3.5 Bestimmung der Hysteresekurven.....	110
4.4 Vergleich der hergestellten Fasern mit kommerziellen Fasern .....	112
4.4.1 Mikrostruktur der untersuchten Fasern .....	112
4.4.2 S(E)-Verhalten.....	114
4.4.3 P(E)-Verhalten .....	117
4.4.4 Active Fibre Composites (AFCs) .....	119
<b>5 Zusammenfassung .....</b>	<b>121</b>
<b>6 Ausblick.....</b>	<b>125</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>XVII</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XXIII</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>XXVII</b>



## Verzeichnis der verwendeten Symbole

A	Fläche
$A_{\text{BET}}$	Agglomerationsfaktor
B	Spaltbreite
d, $d_{ij}$	Piezoelektrische Ladungskonstante
$d_{10}$ , $d_{50}$ , $d_{90}$	Partikeldurchmesser
$d_{\text{BET}}$	Primärpartikeldurchmesser kalkuliert aus der BET-Analyse
$d_{\text{D}}$	Durchmesser der Düse
$d_{\text{G}}$	Durchmesser der Grünfasern
$d_{\text{S}}$	Durchmesser der gesinterten Fasern
$d_{\text{Z}}$	Durchmesser des Zylinders
D	Dielektrische Verschiebung
E	Elektrische Feldstärke
$E_{\text{C}}$	Koerzitivfeldstärke
F	Kraft
$F_{\text{krit}}$	kritische Kraft
h	Dicke
k, $k_{ij}$	Kopplungsfaktor
$k_{\text{p}}$	planarer Kopplungsfaktor
K	Steifigkeit
$l_{\text{D}}$	Länge der Düse
$\Delta l/l$	Längenänderung
n	Drehzahl
m	Maß für die Pseudoplastizität
P	Polarisation
$P_1$	Massedruck
$P_2$	Atmosphärendruck
$P_r$	Remanente Polarisation
$P_s$	Sättigungspolarisation
$P_{\text{spon.}}$	Spontane Polarisation
$\Delta P$	Druckabfall
R	Krümmungsradius

$R^2$	Korrelationsfaktor
$s, SS$	Solid
$S, S_i$	Dehnung
$S_{BET}$	Spezifische Oberfläche
$S_{max}$	maximale Dehnung
$S_{2kV/mm}$	Dehnung bei 2 kV/mm
$t$	Schleifdauer
$T$	Temperatur
$T_C$	Curietemperatur
$U$	Elektrische Spannung
$v$	Geschwindigkeit
$v_s$	Stempelgeschwindigkeit
$x$	Anzahl
$x_P$	Porenanteil
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante ( $8,854 \times 10^{-12}$ F/m)
$\epsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante
$\eta$	Viskosität
$\eta_{PE+Sts}$	Viskosität des Bindersystems
$\rho$	Dichte
$\rho_{Luft}$	Dichte von Luft
$\rho_P$	über den Volumenanteil des Pulvers gewichtete Dichte im Grünkörper
$y$	Koordinate
$z$	Koordinate
$\rho_{PZT}$	Dichte des PZT-Pulvers
$\rho_s$	gesinterte Dichte
$\sigma$	Spannung
$\sigma_b$	Biegefestigkeit
$\sigma_z$	Zugfestigkeit
$\phi$	Füllgrad
$\phi_{max}$	maximaler Füllgrad
$\varnothing$	Durchmesser

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AC	Fasern der Firma Advanced Cerametrics Inc.
AF	antiferroelektrische Phase
AFC	Active Fibre Composite
Alceru	Alternative Cellulose aus Rudolstadt
AU	Arbitrary Units
BET	Gasadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller
CN	Fasern der Firma CeraNova Company
DA, DA <sub>geätzt</sub>	im Rahmen der Dissertation entwickelte (geätzte) Fasern
DMA	Dynamisch Mechanisches Analysengerät
ETH Zürich	Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
HT	Hochtemperaturphase
KG	Korngröße
Liq.	Liquid
LT	Tieftemperaturphase
M	morphotrope Phasengrenze
MFC	Macro Fibre Composite
nvor	nicht vorbeschichtet
OF	Oberfläche
PE	Polyethylen
PLZT	Lanthan-modifiziertes Bleizirkonattitanat
PMMA	Polymethylmetacrylat
PMN	Bleimagnesiumniobat
PNbZT	Niobium-dotiertes Bleizirkonattitanat
PNdZT	Neodym-dotiertes Bleizirkonattitanat
PZN	Bleizinkniobat
PZT	Bleizirkonattitanat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAW	Strangaufweitung
SM	Fasern der Firma Smart Materials Corp.
Sts	Stearinsäure
TD	Theoretische Dichte

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
vorb	vorbeschichtet
VSSP	Viscous Suspension Spinning Process
XRD	Röntgendiffraktometrie

# 1 Problemstellung, Ziel und Vorgehensweise

Bleizirkonattitanat (PZT)-Keramiken finden in vielen Gebieten wie zum Beispiel als Gasanzünder, Schwingungssensoren oder Ultraschallwandler Anwendung [HuY00]. Sie zeichnen sich gegenüber anderen elektrokeramischen Materialien durch ihre exzellenten piezoelektrischen Eigenschaften aus und bieten zusätzlich die Möglichkeit, die Eigenschaften durch eine gezielte Dotierung auf die jeweiligen Anwendungen anzupassen [Hel00]. Die hohe Dichte, Steifigkeit und Sprödigkeit sowie die aus der Dichte resultierende große akustische Impedanz begrenzen jedoch die Einsatzmöglichkeiten monolithischer PZT-Keramiken vor allem im Hinblick auf ihre Anwendung in Hydrophonen oder Ultraschallwandlern für die Medizintechnik [Fre96, Saf94]. Deshalb werden so genannte Piezokomposite hergestellt, bei denen piezoelektrische Elemente in Polymeren eingebettet werden. Die Verwendung von PZT-Fasern, vor allem mit Durchmessern deutlich kleiner als 100  $\mu\text{m}$ , bietet neben einer erhöhten Flexibilität mehrere Vorteile. Zum einen ermöglichen diese die Herstellung von Ultraschallwandlern mit höheren Auflösungen [Mey00], zum anderen kann eine strukturkonforme Integration in faserverstärkten Kunststoffen erzielt werden [Sch97], womit das Detektieren von Materialschädigungen bzw. die Dämpfung von Schwingungen möglich wäre. Die Entwicklung neuer, flexibler Kompositstrukturen, so genannter Active Fibre Composites, Ende der 90er Jahre [Hag00] führte zu einer gesteigerten Nachfrage nach PZT-Fasern. Durch intensive Untersuchungen vieler Forschergruppen können heutzutage PZT-Fasern in einem breiten Durchmesserspektrum (5  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$ ) über unterschiedliche Verfahren (Alceru, Extrusion, Sol-Gel, VSSP) hergestellt werden [Hel01, Str99, Sel92, Cas94]. Die in der Literatur veröffentlichten Betrachtungen zu den mikrostrukturellen und elektromechanischen Eigenschaften der Fasern beziehen sich jedoch fast ausschließlich auf Fasern in einem engen Durchmesserbereich (z. B. 20  $\mu\text{m}$  - 50  $\mu\text{m}$  für Sol-Gel-Fasern, 130  $\mu\text{m}$  für extrudierte Fasern, 125  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$  für Alceru-Fasern sowie 250  $\mu\text{m}$  für VSSP-Fasern). Lediglich Gesang et al. [Ges02] untersuchten VSSP-Fasern mit Abmessungen im Bereich zwischen 20  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$ . Allerdings wurde das

piezo- und ferroelektrische Verhalten unabhängig von der Mikrostruktur untersucht. Auch die Vergleichbarkeit der Messungen ist auf Grund unterschiedlicher Fasergehalte im für die Charakterisierung verwendeten 1-3-Komposit nicht gegeben.

Es ist jedoch zu erwarten, dass der Durchmesser einen Einfluss auf das sich ausbildende Gefüge hat. Die Schwierigkeit bei der Darstellung von PZT-Materialien besteht darin, dass reines Bleioxid bei 884 °C schmilzt und dementsprechend einen hohen Partialdampfdruck aufweist. Während des Sinterprozesses bei Temperaturen > 900 °C verdampft somit ein Teil des Bleioxides und führt entweder zur Zersetzung des vorhandenen Bleizirkonattitanats oder zur Bildung von PZT einer nicht gewollten Zusammensetzung. Diese Änderungen in der Zusammensetzung führen zu einer Verschlechterung der piezoelektrischen Eigenschaften. Um die Bleioxidverluste während des Sinterns zu kontrollieren, wird daher versucht, mit Hilfe von Atmosphären-Pulvern einen konstanten Bleioxiddampfdruck bzw. einen reproduzierbaren Bleioxidgehalt in der PZT-Keramik zu erzielen [Atk71, Här69, Hol72, Hol73]. Je kleiner jedoch die Abmessungen der Faser werden und damit je größer das Verhältnis Oberfläche/Volumen wird, desto schwieriger ist die Kontrolle des Bleioxidgehaltes.

Ziel der an der Empa in Dübendorf (Abteilung Hochleistungskeramik) durchgeführten Arbeit ist es daher, Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern herzustellen sowie die Auswirkungen des Durchmessers und damit des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses auf die Mikrostruktur und die daraus resultierenden elektromechanischen Eigenschaften zu ermitteln. Zusätzlich soll eine Messmethode gefunden werden, die es zum einen ermöglicht, die Fasern unter konstanten Bedingungen zu testen, und die zum anderen die Möglichkeit bietet, die Schwankungen der Eigenschaften von Faser zu Faser zu ermitteln. Dieses Verfahren soll gleichzeitig genutzt werden, um die kommerziellen Fasern unter gleichen Bedingungen zu vermessen und mit den im Rahmen der Arbeit entwickelten Fasern zu vergleichen.

Über einen Extrusionsprozess wurden Fasern im Bereich zwischen 70 µm und 300 µm unter Verwendung eines thermoplastischen Bindersystems hergestellt

---

sowie bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten in einer PbO-reichen Atmosphäre gesintert. Die erhaltenen PZT-Fasern wurden anschließend hinsichtlich ihrer Dichte, Korngröße und Phasenzusammensetzungen untersucht. Die Ermittlung der ferroelektrischen Eigenschaften erfolgte an Einzelfasern. Hierfür wurden in Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Strukturtechnologien der ETH Zürich neue Verfahren entwickelt, die es ermöglichen, die freie Dehnung  $S$  sowie die Polarisation  $P$  in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke  $E$  zu bestimmen. Unter den gleichen Bedingungen wurden auch kommerziell erhältliche Fasern charakterisiert. Es wurden Fasern verwendet, die einen Durchmesser im Bereich von  $300\ \mu\text{m}$  aufwiesen und die aus dem gleichen PZT-Pulvertyp (PZT-5A) hergestellt wurden wie die im Rahmen der Arbeit entwickelten Fasern.



## 2 PZT-Fasern – aktueller Stand

### 2.1 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ als piezoelektrische Keramik

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ist wohl die bekannteste piezoelektrische Keramik und wird in der industriellen Fertigung wegen seiner exzellenten, durch Dotierungen auf die jeweilige Anwendung anpassbaren Eigenschaften bevorzugt [Hel00]. Weitere Vorteile dieses Systems gegenüber dem auch als Piezokeramik bekannten Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) sind die höhere Curie- und die damit verbundene höhere Einsatztemperatur sowie die höhere remanente Polarisation [Rus95].

Piezokeramiken zeichnen sich in der Regel durch die gemeinsame kristallografische Grundstruktur des Perowskits ( $\text{ABO}_3$ ) aus. Dabei besetzen im Fall des PZTs die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen die A-Plätze, d. h. die Ecken der kubischen Elementarzelle. Die  $\text{Ti}^{4+}$ - und  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen befinden sich auf den raumzentrierten B-Plätzen und werden oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben, die die Zentren der Flächen (C-Plätze) einnehmen (Abbildung 2.1) [Jaf71].

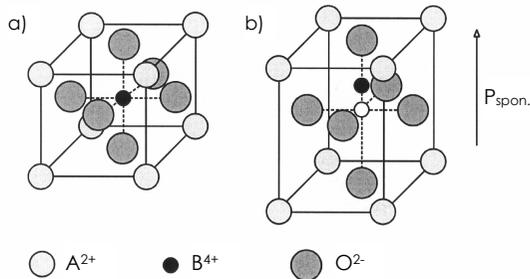


Abbildung 2.1: Perowskitstruktur a) kubisches Gitter (oberhalb der Curietemperatur) und b) tetragonales Gitter (unterhalb der Curietemperatur,  $P_{\text{spon.}}$  ... spontane Polarisation) (aus [Han04])

Oberhalb der Curietemperatur ist die Elementarzelle kubisch und zeigt aufgrund des Symmetriezentrums keine Piezoelektrizität (= paraelektrischer Zustand). Unterhalb der Curietemperatur ist die kubische PZT-Modifikation aus energetischen Gründen nicht stabil [Lin77]. Die Struktur durchläuft eine Phasenumwandlung, bei der sich die Ionen relativ zueinander verschieben. Dabei kommt es zu einer Verschiebung des Ladungsschwerpunktes und somit

zur Bildung eines elektrischen Dipolmomentes (= spontane Polarisation, ferroelektrischer Zustand). Diese spontane Polarisation basiert also auf einer Verzerrung des Gitters, bei der die Elementarzellen die Tendenz haben, in der polaren Richtung zu expandieren [Sch94]. Da die umgebende Matrix die freie Deformation der individuellen Elementarzellen hemmt, entstehen im Kristallit innere mechanische Spannungen. Durch die Bildung von Bereichen mit einheitlicher Orientierung der spontanen Polarisation (= Domänen) werden die Spannungen abgebaut und begrenzen sich auf Randbereiche des Kristallits [Arl90] sowie die direkte Umgebung zwischen zwei benachbarten Domänen (= Domänenwand, [Goo81]). Die Größe der sich bildenden Domänen ist von der Kristallitgröße abhängig [Arl90, Cao96], die Änderung der Polarisationsorientierung von der Kristallstruktur.

Beim Übergang vom para- zum ferroelektrischen Zustand ist die sich ausbildende Kristallstruktur abhängig von der chemischen Zusammensetzung (hauptsächlich vom Zr/Ti-Verhältnis). Das Phasendiagramm des Mischsystems  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  in Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf der Curietemperatur und die Existenzbereiche der einzelnen Kristallstrukturen. Während titanreiche Zusammensetzungen eine tetragonal verzerrte Kristallstruktur aufweisen, entstehen bei zirkonreichen Zusammensetzungen, basierend auf den sich unterscheidenden Ionenradien, rhomboedrisch verzerrte Kristalle [Jaf71]. Reines  $\text{PbZrO}_3$  bildet kurz unterhalb der Curietemperatur zunächst eine tetragonale, antiferroelektrische (AF) Struktur aus, die nach einer Verschiebung der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen in eine orthorhombische, antiferroelektrische Phase umgewandelt wird [Saw51].

Die beiden Komponenten Bleititanat und Bleizirkonat bilden oberhalb der Curietemperatur  $T_c$  eine lückenlose Mischkristallreihe [Lan03]. Für  $T < T_c$  finden Festphasenreaktionen statt. Die bei hohen Temperaturen durchweg kubischen Mischkristalle wandeln sich – zusammensetzungsabhängig – in tetragonale oder rhomboedrische bzw. Mischungen aus beiden (im Bereich der morphotropen Phasengrenze) Mischkristallen um. Beim Einbau des  $\text{Zr}^{4+}$ -Ions in das Kristallgitter des Bleititanats bleibt die tetragonale Kristallstruktur über einen weiten

Zusammensetzungsbereich erhalten [Shi52]. Erst bei größeren Mengen an Zirkonium entsteht die oben erwähnte rhomboedrisch verzerrte Kristallstruktur.

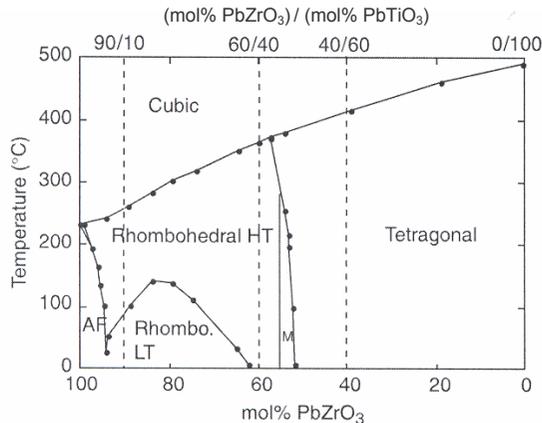


Abbildung 2.2: Phasendiagramm des Systems PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> nach Jaffe et al. [Jaf71] und Noheda et al. [Noh00] (aus [Dam05]). HT – rhomboedrische Hochtemperaturphase, LT – rhomboedrische Tieftemperaturphase, AF – antiferroelektrische Phase, M – morphotrope Phasengrenze

Im Bereich um 0,53 Mol-% PbZrO<sub>3</sub> liegen, unterschiedlichen Autoren zufolge, die tetragonale und die rhomboedrische Phase nebeneinander vor [Ari74, Che93, Mab80, Wer85]. Dieser Zusammensetzungsbereich, dessen Breite von der Homogenität des Materials abhängt und zwischen 1 Mol-% bis 15 Mol-% betragen kann, wird als morphotrope Phasengrenze bezeichnet. Nach Kakegawa et al. [Kak77] sind Fluktuationen in der Verteilung der Zr<sup>4+</sup>- und Ti<sup>4+</sup>-Ionen verantwortlich für die Breite des Koexistenzbereiches, die nach Ari-Gur et al. [Ari75] besonders in PZT-Keramiken, die über die Mischoxidroute hergestellt wurden, auftreten. Für die Koexistenz der tetragonalen und rhomboedrischen Phase können nach Hårdtl et al. [Här73] aber auch innere Spannungen in den Keramiken die Ursache sein, die durch die Verzerrungen der Elementarzellen bei der Phasenumwandlung entstehen und zur Stabilisierung der Phasen führen [Cao92].

Neuere Untersuchungen mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie zeigen zudem, dass neben der rhomboedrischen und der tetragonalen Phase auch eine monokline Tieftemperaturphase nachgewiesen werden kann

[Noh99, Noh00], die nach Guo et al. [Guo00] eine Art Brücke zwischen der rhomboedrischen und der tetragonalen Kristallstruktur darstellt.

## 2.2 Herstellung von PZT-Fasern

### 2.2.1 Sol-Gel-Prozess

In den letzten 10-15 Jahren wurden hauptsächlich vier Verfahren zur Herstellung von PZT-Fasern entwickelt, die im folgenden Kapitel vorgestellt und verglichen werden sollen.

Der Sol-Gel-Prozess ist die derzeit am intensivsten untersuchte Methode zur Herstellung von PZT-Fasern, wodurch eine Vielzahl an Verfahrensvariationen entstanden ist. Nach Helbig et al. [Hel03] lässt sich der Prozess prinzipiell in vier Schritte unterteilen (Abbildung 2.3):

- (1) Synthese des spinnbaren Sols,
- (2) Schmelzspinnen des Sols und Abziehen der Fasern,
- (3) kontrolliertes Trocknen der Grünfasern sowie
- (4) thermisches Zersetzen der organischen Komponenten und Sintern der Fasern.

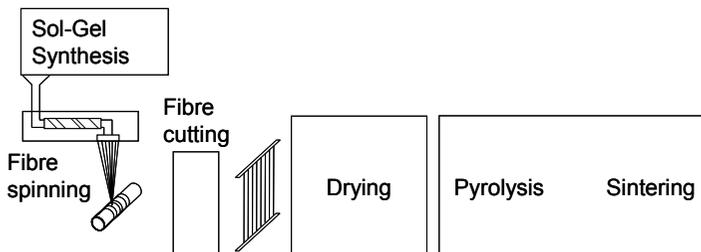


Abbildung 2.3: Schema zur Herstellung von PZT-Fasern über den Sol-Gel-Prozess nach [Hel03]

Im Einzelnen unterscheiden sich die Verfahren hauptsächlich im verwendeten Ausgangsmaterial. In der Regel werden metallorganische Precursoren (wie z. B. Zirkon- und Titanalkoholate sowie Bleiacetat [Gla95, Sel92]) im gewünschten Verhältnis gemischt und hydrolysiert. Das so entstandene Sol ist niedrigviskos.

Durch das Entfernen der flüchtigen Komponente bildet sich ein spinnbares Sol, aus dem über einen Spinnprozess und einen darauf folgenden Verstreckprozess oder über das Eintauchen eines Glasstabes in das Sol und das kontinuierliche Herausziehen [Zho97] Fasern erhalten werden. Die sich durch Kondensationsprozesse verfestigenden Gelfasern werden bis zu acht Tage getrocknet [Hel03], pyrolysiert und in der Regel bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1200 °C in einer bleioxidreichen Atmosphäre [Mey98] gesintert. Nach Kitaoka [Kit98] lassen sich über die Sol-Gel-Route Fasern mit einem Durchmesser im Bereich zwischen 5 und 200 µm herstellen. Prinzipiell werden über diesen Prozess aber eher Fasern mit kleineren Durchmessern erzeugt. Aufgrund des hohen organischen Anteils kommt es zu so starken Schwindungen, dass die entstehenden Spannungen in den Fasern zu einer Herabsetzung der Festigkeit führen.

### **2.2.2 Viscous Suspension Spinning Process (VSSP)**

Ähnlich wie beim Sol-Gel-Prozess können über die VSSP-Methode Fasern mit Durchmessern im oben genannten Bereich hergestellt werden [Ges02]. Im Gegensatz zur Sol-Gel-Route wird beim VSSP bereits synthetisiertes PZT-Pulver verwendet, das in Wasser dispergiert und mit Viskose gemischt wird. Zur Stabilisierung der Dispersion und um eine Koagulation der Viskose zu vermeiden, werden Dispergiermittel und verdünnte Natronlauge zugegeben. Vor dem Extrudieren der Spinnmischung durch eine Spinndüse werden vorhandene Agglomerate und Blasen durch Druckfiltrieren bzw. Anlegen eines Vakuums entfernt. Nach dem Austritt aus der Spinndüse werden die einzelnen Filamente im Spinnbad verfestigt. Das Spinnbad ist eine warme, wässrige Lösung, die Schwefelsäure sowie Salze enthält. Die Schwefelsäure bringt die Viskose zum Koagulieren und wandelt sie in Zellulose um, die Salze dehydratisieren die Fasern und bewirken eine Verbesserung der Faserfestigkeit. Nach dem Spinnbad durchlaufen die Fasern ein weiteres, so genanntes Regenerationsbad, in dem die vollständige Rückumwandlung der Viskose zu Zellulose erfolgt. Der auch als Reinigung bezeichnete Prozessschritt ist notwendig, um eine rückstandlose Verbrennung der Zellulose zu gewährleisten. Gleichzeitig wird die Faser verstreckt, wodurch zum einen der Faserdurchmesser

reduziert wird und sich zum anderen die Zellulosemoleküle ausrichten, was zu einer Erhöhung der Fasergrünfestigkeit führt. In einem dritten Bad wird die Faser gewaschen, d. h. von den noch vorhandenen Säure- und Salzresten befreit. Eine vollständige Reinigung ist Voraussetzung dafür, dass die Grünfasern und später auch die gesinterten Fasern frei von Verunreinigungen sind. Nach dem Trocknen und Aufwickeln der Fasern folgt die thermische Behandlung. Dabei zersetzt sich die Zellulose bei Temperaturen um 550 °C. Das Sintern erfolgt in einer bleioxidreichen Atmosphäre bei Temperaturen > 1200 °C (1285 °C für Pulvertyp PTZ-5H) [Fre96, Fre98]. Abbildung 2.4 zeigt die Prozessschritte beim VSSP-Verfahren schematisch.

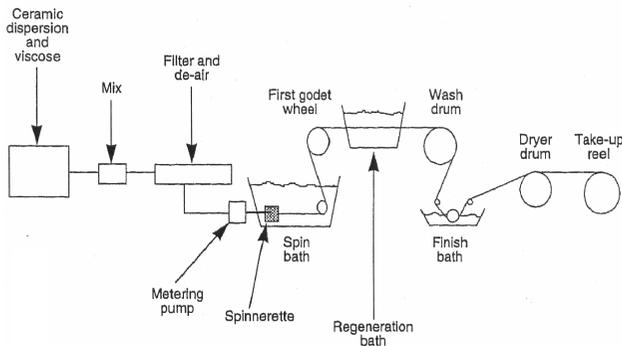


Abbildung 2.4: Verfahrensschema zur Herstellung von PZT-Fasern mit Hilfe des Viscous Suspension Spinning Prozesses (VSSP) [Fre98]

### 2.2.3 ALCERU-Verfahren (ALternative CELLulose aus RUDolstadt)

Das Alceru-Verfahren unterscheidet sich von der VSSP-Methode im verwendeten Trägermaterial. Beim VSSP-Verfahren wird Viskose eingesetzt, die aus Zellulose über einen Aufbereitungsprozess in Natronlauge (NaOH) und Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>) gewonnen wird. Der Alceru-Prozess basiert dagegen auf dem in der Textilindustrie bekannten CS<sub>2</sub>-freien Lyocell-Verfahren, wodurch der Prozess umweltfreundlicher ist und weniger Prozessschritte aufweist [Mei03]. Der Unterschied zum Lyocell-Verfahren besteht in der Aufnahme von PZT-Pulver in die in N-Methylmorpholin-N-Oxid-Monohydrat (NMMNO-MH) gelöste Cellulose. Dabei verliert die Spinnlösung nicht ihr Fadenbildungsvermögen und kann durch eine Spinn Düse extrudiert werden. Nach dem Austritt aus der

Spinnndüse werden die Fasern wie beim VSSP durch ein Fällungsbad geleitet, in dem die Zellulose koaguliert und eine Stabilisierung der Fasern erfolgt. Die Fasern werden auf Spulen aufgewickelt und anschließend in Abhängigkeit vom verwendeten PZT-Pulver bei Temperaturen zwischen 1060 °C und 1130 °C gesintert. Damit lassen sich über diesen Prozess Fasern im Bereich zwischen 30 µm - 1000 µm herstellen [Hel01]. Schematisch ist das Verfahren in Abbildung 2.5 dargestellt.

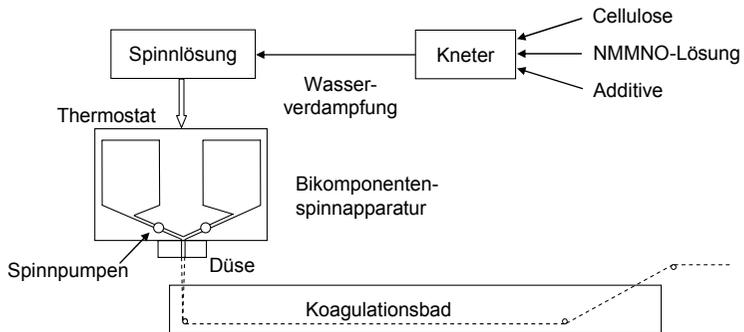


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Alceru-Verfahrens zur Herstellung von PZT-Fasern nach [Hel01]

### 2.2.4 Extrusion

Die Herstellung von PZT-Fasern über den Extrusionsprozess beginnt mit dem Mischen von PZT-Pulver mit einem thermoplastischen Binder (Abbildung 2.6). Dabei wird das Pulver durch das Einbringen höchster Scherkräfte im Binder dispergiert und homogenisiert. Im folgenden Prozessschritt wird die erhaltene Masse in einem Schneckenextruder durch eine Karbid- [Str99] oder Saphirdüse [Weg98] gepresst und eventuell abgezogen. Das zusätzliche Verstrecken der Fasern ermöglicht eine weitere Reduktion und eine genauere Einstellung des Faserdurchmessers. Während des Extrudierens sind die Düsengeometrie, die Extrusionstemperatur, der Extrusionsdruck sowie die Extrusionsgeschwindigkeit bzw. die Abzugskraft entscheidende Prozessparameter. Die erhaltenen Grünfasern werden aufgespult und während der thermischen Behandlung zunächst entbindert und später in einer kontrollierten Bleioxidatmosphäre bei

1100 °C (Pulvertyp: PZT-5A; [Bys00]) gesintert. Über den Extrusionsprozess werden derzeit PZT-Fasern mit Durchmessern im Bereich von 80 µm - 500 µm hergestellt.

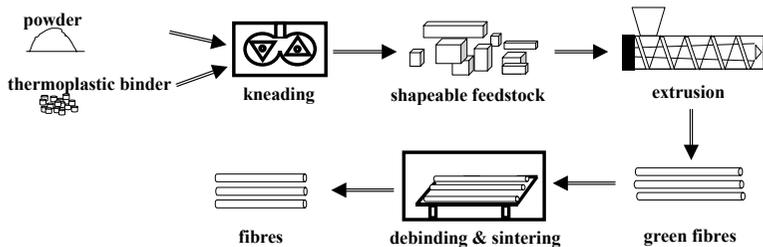


Abbildung 2.6: Schema zu den Prozessschritten bei der Extrusion von Fasern [Cle02b]

### 2.2.5 Weitere Verfahren

Kobayashi et al. [Kob01] kombinierten zur Herstellung von PZT-Fasern die Sol-Gel-Route mit dem Extrusionsprozess. Das Sol wirkt dabei als Binder und wandelt sich während des Sinterprozesses in kristallines PZT um. Der Prozessschritt des Entbinderns entfällt. Über diese Methode wurden bisher Fasern mit Durchmessern um die 300 µm hergestellt [Qiu03a].

Ein Verfahren zur Herstellung dünnster PZT-Fasern (Durchmesser: 500 nm bis einige Mikrometer; [Wan02, Wan03]) ist das Elektrosponnen, bei dem organische Metallprecursoren gemischt und elektrostatisch bei Spannungen von 15 kV auf einem Si-Einkristallwafer abgeschieden werden.

Um Fasern mit einer höheren Stabilität gegenüber einer mechanischen Beanspruchung zu entwickeln, wurden von Kim et al. [Kim05] SiC-Fasern elektrophoretisch mit PZT beschichtet. Mit Hilfe dieses Prozesses wurden Schichten mit einer Dicke von maximal 40 µm erzielt. Trotz des nicht piezoelektrischen SiC-Kerns zeigen, den Autoren zufolge, die mit PZT beschichteten Fasern ähnliche ferroelektrische Eigenschaften wie die PZT-Vollfasern.

Das Zersägen von monolithischen PZT-Wafern ist eine weitere Möglichkeit, PZT-Fasern herzustellen. Der Querschnitt der Fasern ist dadurch in der Regel quadratisch oder rechteckig. Aufgrund der Dimensionen des Diamantsägeblattes sind die Kantenlängen jedoch auf 130 µm begrenzt. Da

diese Technik teuer und zeitaufwändig ist [Fre97], kommt sie nur begrenzt zum Einsatz.

Außerdem wurden PZT-Fasern über einen Relic-Prozess hergestellt, bei dem poröse Kohlenstofffasern als Trägermaterial dienen und in eine Metallionen enthaltende Lösung getaucht werden [Car90].

### 2.2.6 Vergleich der Verfahren

Die ersten vier beschriebenen Verfahren sind die am häufigsten verwendeten Technologien zur Herstellung von PZT-Fasern. Davon sind die VSSP-Methode (Advanced Cerametrics, Inc.), der Alceru-Prozess (Smart Materials Corp.) und die Extrusion (CeraNova Company) bereits kommerzialisiert. In der folgenden Tabelle 2.1 sind die Vor- und Nachteile der einzelnen Prozesse aufgezeigt.

Ein großer Nachteil des Sol-Gel-Prozesses ist der hohe Gehalt an Lösungsmitteln. Dies verursacht während des Trocknens hohe Schwindungen. Um ein gleichmäßiges und rissfreies Schwinden zu gewährleisten, erfolgt das Trocknen daher sehr langsam und kann bis zu acht Tagen dauern [Hel03]. Der hohe Anteil an organischen Komponenten begrenzt zudem den maximal realisierbaren Faserdurchmesser. In der Regel werden Durchmesser bis 100  $\mu\text{m}$  erreicht. Lediglich [Kit98] und [Sel92] stellten Fasern mit größeren Durchmessern her. Die Vorteile des Verfahrens liegen in den geringen Sintertemperaturen (verminderter Bleioxidverlust und damit homogenere Zusammensetzung, [Zho97]), in der großen Vielfalt an möglichen Zusammensetzungen und in der hohen Reinheit und Homogenität der gesinterten Fasern. Trotzdem sind derzeit keine Fasern, die über den Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, kommerziell erhältlich.

Die VSSP-Methode und der Alceru-Prozess unterscheiden sich nur geringfügig. Im Gegensatz zum VSSP ist der Alceru-Prozess umweltfreundlicher und benötigt weniger Prozessschritte. Allerdings erfordern beide Verfahren eine strenge Kontrolle der Prozessbäder, und die Sintertemperaturen liegen deutlich über 1000  $^{\circ}\text{C}$ , was eine strikte Kontrolle der  $\text{PbO}$ -Atmosphäre erfordert.

Tabelle 2.1: Vor- und Nachteile der wichtigsten Verfahren zur Herstellung von PZT-Fasern

	Anteil PZT in der Grünfaser [Masse-%]	Sintertemperatur [°C]	Faser-Ø [µm]	Reinheit	Sonstiges
Sol-Gel	60 [Hel03]	> 700 [Par01]	5 bis 200 [Kit98]	hoch [Wat98]	Variation der Zusammensetzung [Lik02], lange Zeiten für Trocknen [Hel03], Kontrolle der chemischen Reaktionen [HuY00], hohe Kosten der Ausgangsstoffe [Löb02]
VSSP	< 90 [Fre98]	> 1200 [Fre98]	15 bis 240 [Ges02]	geringer [Fre98]	textile Verarbeitung [Fre96], viele Prozessschritte [Mei03], umweltbelastender Prozess [Mei03], strenge Kontrolle der Säurekonzentrationen [Fre98]
Alceru	keine Angaben	> 1200 [Hel01]	30 bis 1000 [Hel01]	hoch [Mei03]	weniger Prozessschritte [Mei03], textile Verarbeitung der Grünfasern [Mei03]
Extrusion	< 92 [Str99]	> 1100 [Bys00]	80 bis 500 [Bys00]	geringer [Str99]	variable Geometrie des Faserquerschnittes [Str99], hohe Produktionsraten [Str99]

Die Extrusion zeichnet sich durch die Variabilität in der Geometrie des Faserquerschnittes [Weg05] sowie durch einen hohen erreichbaren Pulverfüllgrad in der Grünfaser aus. Allerdings konnten bisher nur PZT-Fasern mit Durchmessern größer 80 µm hergestellt werden. Da die Extrusion aber eine vergleichsweise einfache und - unter anderem durch die geringere Anzahl an Prozessschritten - auch eine billigere Technologie ist, wurde dieses Verfahren ausgewählt, um PZT-Fasern herzustellen, und versucht, über die Binderoptimierung den Faserdurchmesser zu reduzieren.

## 2.2.7 Allgemeines zur Extrusion

### 2.2.7.1 Prozess

Da der Extrusionsprozess ausgewählt wurde, um Fasern herzustellen, soll im Folgenden etwas näher auf dieses Verfahren eingegangen werden.

Die Extrusion als Formgebungsprozess ist industriell weit verbreitet und findet hauptsächlich dort Anwendung, wo Produkte mit einer konstanten Querschnittsgeometrie kontinuierlich hergestellt werden sollen. Das Verfahren lässt sich in mehrere Schritte unterteilen. Zunächst müssen die einzelnen Komponenten so gemischt werden, dass eine homogene, extrudierbare Masse (= Feedstock) entsteht. Die Desagglomeration und Dispergierung der Pulverpartikel sowie die Einarbeitung der organischen Hilfsstoffe erfolgt dabei vorgeschaltet in Knetern oder Mischextrudern, die hohe Scherkräfte in die plastischen Massen einbringen. Die Masse wird anschließend in den Trichter oder den Zylinder eines Schnecken- bzw. Kolbenextruders gefüllt. Während der Schneckenextruder die kontinuierliche Formgebung ermöglicht und somit für die Massenproduktion geeignet ist, bietet der Kolbenextruder die Möglichkeit, die Fließgeschwindigkeiten der Massen exakter einzustellen sowie höhere Drücke aufzubringen. Aufgrund der geringeren Kontakte der gesamten Masse mit der Wandung ist im Kolbenextruder außerdem der Abrieb geringer. Gleichzeitig besteht dadurch aber auch die Gefahr, dass der Feedstock im Gegensatz zum Schneckenextruder schlechter durchwärmt wird, d. h., in der Masse sind Temperaturgradienten vorhanden. Beide Extrudertypen bieten die Möglichkeit, unter Vakuum zu arbeiten. Dabei ist beim Schneckenextruder ein effektiveres Entgasen zu erwarten. Tabelle 2.2 fasst die Vor- und Nachteile [Ben93, Sch91] der beiden Extruderarten zusammen.

Durch die Schneckenbewegung oder die axiale Bewegung des Kolbens wird der Feedstock zur Düse mit der gewünschten Geometrie transportiert. Dabei wird er plastisch verformt und verdichtet. Nach der Formgebung verlässt das Material die Düse und kann weiterverarbeitet werden. An den Extrusionsprozess schließen sich in der Regel das Entbindern, zum Entfernen der organischen Anteile, sowie das Sintern, zum Verdichten des Materials, an [Ben93].

Tabelle 2.2: Vor- und Nachteile des Schnecken- und Kolbenextruders

	Schneckenextruder	Kolbenextruder
Vorteile	kontinuierlicher Prozess, stoffliche und thermische Homogenität, effektiveres Entgasen	hohe Drücke, exakt einstellbare Fließgeschwindigkeit, geringer Abrieb
Nachteile	hoher Abrieb	diskontinuierlicher Prozess, stoffliche und thermische Inhomogenität

### 2.2.7.2 Bindersystem

Entscheidend für die Extrusion ist die Zugabe eines in der Regel organischen Bindersystems, das nach Roosen [Roo93] vier prinzipielle Aufgaben besitzt. Zum einen müssen die organischen Hilfsstoffe zu einem optimalen Aufbereitungsergebnis führen. D. h., sie müssen eine Desagglomeration ermöglichen sowie die Reagglomeration verhindern, eine Erhöhung des Feststoffgehaltes im Feedstock begünstigen und die Homogenität der Mischung sowie die Stabilität des Systems gewährleisten. Zum anderen müssen die organischen Komponenten den unplastischen keramischen Pulvern die für die Formgebung notwendige Plastizität verleihen. Eine dritte Aufgabe des Bindersystems ist die Verbesserung der Qualität der Formkörper, wodurch eine reproduzierbare Herstellung von physikalisch und chemisch homogenen Grünkörpern ermöglicht wird. In einem letzten Punkt sollten die organischen Zusätze die Grünfestigkeiten so erhöhen, dass eine Handhabung und Nachbearbeitung der Extrudate möglich wird. Um diese Aufgaben erfüllen zu können, muss das Bindersystem nach Benbow [Ben93] mehreren Anforderungen gerecht werden:

- Damit während der Extrusion keine Separation zwischen Binder und Pulver auftritt, muss eine gute Anbindung zwischen Binder und Pulver vorliegen.
- Die zu extrudierenden Massen sollten strukturviskos sein und eine Fließgrenze besitzen. Dadurch wird die Extrusion erleichtert, und das Extrudat behält nach der Formgebung seine Gestalt.

- Um die späteren Eigenschaften des Materials nicht zu beeinträchtigen, sollte sich die Binderphase vor dem Sinterprozess rückstandslos zersetzen (= Entbindern).
- Im Hinblick auf eine hohe Dichte des Endproduktes sollte der Anteil an Pulver, der vom Bindersystem aufgenommen wird, so hoch wie möglich sein.

Scheying [Sch98] fordert außerdem, dass das Bindersystem arbeitstechnisch ungefährlich, nicht gesundheitsschädlich, nicht umweltgefährdend und billig sein sollte.

Das Bindersystem besteht in der Regel aus mehreren Komponenten, die spezielle Funktionen besitzen, um die Anforderungen zu erreichen. Die Hauptkomponente, der Binder, verleiht der Masse die für die Formgebung geforderte Plastizität. Man unterteilt sie in duroplastische, thermoplastische oder kaltplastische (z. B. auf der Basis von Wasser) Binder, die sich hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit sowie ihres Entbinderungsverhaltens unterscheiden und die Grünfestigkeit bestimmen (Tabelle 2.3, [Cle06]).

Tabelle 2.3: Vor- und Nachteile der verschiedenen Bindersysteme [Cle06]

	Vorteile	Nachteile
kaltplastisch	kurze Enbinderungszeiten, einfache Verarbeitung	Verformung beim Trocknen, hoher Abrieb
thermoplastisch	hohe Grünfestigkeit, geringer Abrieb, Umformung möglich, keine Separation	lange Enbinderungszeiten, Verziehen beim Entbindern
duroplastisch	hohe Grünfestigkeit	lange Enbinderungszeiten, schwierige Verarbeitung

Ein Hauptvorteil des thermoplastischen Binders besteht in dem geringen Abrieb während der Aufbereitung und der Extrusion. Außerdem zeichnen sich thermoplastische Massen dadurch aus, dass bei hohen Extrusionsdrücken, die bei der Herstellung von Fasern mit kleinen Durchmessern 700 bar bis 800 bar erreichen können, keine Phasenseparation zwischen Binder und Pulver auftritt [Cle06].

Einen weiteren Bestandteil des Bindersystems bilden häufig die so genannten Dispergatoren oder Oberflächenadditive, die die Anbindung des Pulvers an die

organische Phase ermöglichen. Sie besitzen in der Regel zwei funktionelle Gruppen, bei denen die eine über Nebervalenzbindungen (über Wasserstoffbrückenbindungen, [Lin94]) oder über Hauptvalenzbindungen (über kovalente Bindungen, [Wol89]) an der Pulveroberfläche gebunden ist und die andere im Binder gelöst wird. Neben dem Binder und dem Oberflächenadditiv können die Systeme zum Beispiel Entbinderungshilfsstoffe, Verflüssiger oder Weichmacher enthalten.

Untersuchungen der Adsorptionsverhältnisse an Pulverpartikeln, die für die Herstellung von Elektrokeramiken verwendet werden ( $\text{BaTiO}_3$ , PZT), zeigten, dass Stearinsäure ein geeignetes Oberflächenadditiv für diese Materialien ist [Ber97, McN98b]. Die Stearinsäure gehört zu den Fettsäuren und besitzt eine polare Carboxylendgruppe ( $-\text{COOH}$ ) und eine unpolare Kohlenwasserstoffendgruppe ( $-\text{CH}_3$ ) [Moo86]. Da die keramische Partikeloberfläche durch die physikalische oder chemische Adsorption von Wassermolekülen polar ist [Ree95], wird die Bindung der Stearinsäure an die Oberfläche der Partikel über die  $\text{COOH}$ -Gruppe erfolgen. Die unpolaren  $\text{CH}_3$ -Gruppen werden dagegen an die Polymermatrix gebunden oder in dieser gelöst.

### 2.2.7.3 Faserextrusion

In der vorliegenden Arbeit sollen Faserdurchmesser über einen Bereich zwischen  $50\ \mu\text{m}$  und  $300\ \mu\text{m}$  erzeugt werden. Dafür eignet sich besonders die Extrusion thermoplastischer Massen. Tabelle 2.4 zeigt einen Überblick von in der Literatur veröffentlichten keramischen Fasern, die über die thermoplastische Extrusion hergestellt wurden.

Tabelle 2.4: Überblick zur thermoplastischen Extrusion von Fasern [Weg02]

Material	Binderkomponenten	Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Referenz
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	„thermoplastischer Polymerblend“	75-1000	[Hal92]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Polyethylenethylacetat	140	[Pop97]
SiC	urheberrechtlich geschützter thermoplastischer Blend	100-200	[Bie97]
$\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, Y-ZrO <sub>2</sub> , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$	Polyethylen + Wachs bzw. Polyolefine + Wachs	50-150	[Weg98]
$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$	urheberrechtlich geschützter thermoplastischer Blend	80-500	[Bys00]
$\text{BaTiO}_3$	Paraffin + Stearinsäure	60-300	[Weg02]
SiC	Polyethylen + Wachs + Additive	150-500	[Cle02a]
$\text{SiO}_2$	Polyethylen + Wachs	500 rechteckig: 275x90	[Hei04, Weg05]

## 2.3 Charakterisierung piezoelektrischer Fasern

### 2.3.1 Allgemeines

Bei der elektromechanischen Charakterisierung von PZT-Keramiken wird zwischen dem Klein- und dem Großsignalverhalten unterschieden. Während das Kleinsignalverhalten die linearen Zusammenhänge bei vorwiegend kleinen elektrischen Feldstärken betrachtet, erfasst das Großsignalverhalten die nichtlinearen Abhängigkeiten zwischen angelegten und gemessenen Größen. Das nichtlineare Verhalten ergibt sich ab einer materialabhängigen elektrischen Feldstärke nach Chen et al. [Che80] und Hall [Hal01] aus der Umorientierung der Domänen bei Einwirkung eines elektrischen Feldes.

Domänen sind Bereiche, in denen die spontane Polarisierung die gleiche Richtung aufweist. Sie entstehen aufgrund von mechanischen Spannungen, die sich bei der Phasenumwandlung ergeben. Durch die Bildung der Domänen wird die freie Enthalpie minimiert [XuY91] und die verbleibenden Spannungsfelder beschränken sich auf die Randbereiche der Körner [Arl90] sowie die direkte Umgebung von Domänenwänden [Goo81]. In polykristallinen Keramiken sind die Domänen statistisch verteilt. Die Bereiche gleicher spontaner Polarisierungen kompensieren sich daher weitgehend, wodurch die

Gesamtpolarisation einer PZT-Keramik im Allgemeinen annähernd Null ist. Beim Anlegen einer elektrischen Feldstärke  $E$  können sich die Domänen in Richtung des Feldes ausrichten und verursachen so das nichtlineare Verhalten. Mit der Änderung der resultierenden Polarisation  $P(E)$  geht auch eine Längenänderung  $S(E)$  des Materials einher. Abbildung 2.7 zeigt die Verläufe der Polarisation  $P$  und der Dehnung  $S$  in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke  $E$ . Dabei entspricht  $S_3$  der Längenänderung parallel zum angelegten elektrischen Feld.

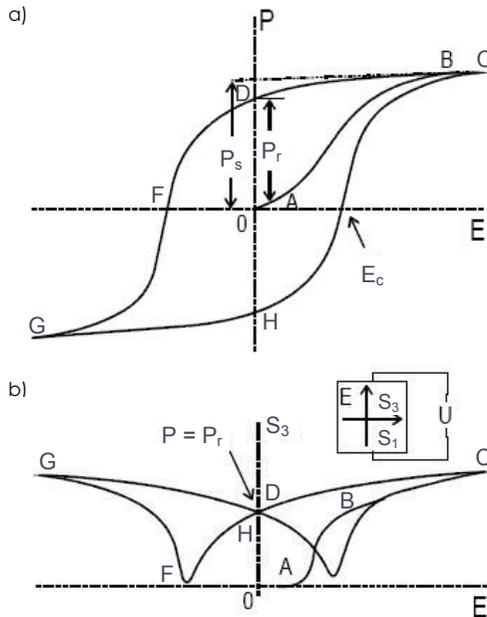


Abbildung 2.7: Charakteristische Kurvenverläufe für ferroelektrische Materialien a) Hysteresekurve – Polarisation  $P$  in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke  $E$  und b) Schmetterlingskurve – Mechanische Deformation in Polarisations- und Feldrichtung ( $S_3$ ) sowie senkrecht dazu ( $S_1$ ) in Abhängigkeit von  $E$  bei einer angelegten Spannung  $U$  (aus [Han03] nach [XuY91])

Wird an nicht polarisierte Piezokeramiken ein elektrisches Feld angelegt, so besteht zunächst ein linearer Zusammenhang zwischen der Polarisation und der elektrischen Feldstärke bzw. zwischen der Dehnung und der elektrischen Feldstärke ( $\overline{0.4}$ , Abbildung 2.7), da das Feld nicht ausreicht, um die Domänen

auszurichten. Ab einer gewissen elektrischen Feldstärke orientieren sich die Domänen, die nicht in der Richtung des angelegten Feldes liegen, in Feldrichtung. Dies führt zu einer schnellen Zunahme der Polarisation und der Dehnung ( $\overline{AB}$ ). Sind alle Domänen ausgerichtet, stellen sich die Sättigungspolarisation  $P_s$  und die maximale Dehnung  $S_{\max}$  ein ( $\overline{BC}$ ). Wird das Feld auf Null reduziert, verbleiben die Domänen in Richtung des vorherigen Feldes orientiert ( $\overline{CD}$ ). Allerdings sind nicht alle Domänen vollständig ausgerichtet, da sie an bestimmte Vorzugsrichtungen in den einzelnen statistisch orientierten Kristalliten gebunden sind [Rus95]. Die resultierende Polarisation ist somit kleiner als der Maximalwert  $P_s$  und wird als remanente Polarisation  $P_r$  bezeichnet. In polykristallinen Materialien erreicht die remanente Polarisation maximal 90 % der Sättigungspolarisation, was in der Verteilung der Polarisationsrichtungen der Domänen sowie in der Hinderung der Domänenbeweglichkeit begründet liegt [Han04]. Beim Anlegen eines Gegenfeldes ist die so genannte Koerzitivfeldstärke  $E_c$  erforderlich, um die Polarisation und die Dehnung in ihren Ursprungszustand zu überführen ( $\overline{DF}$ ). Eine weitere Erhöhung des Feldes in Gegenrichtung verursacht eine Umpolarisierung der Domänen, d. h. eine Ausrichtung in Richtung des Gegenfeldes ( $\overline{FG}$ ). Durch Abschalten ( $\overline{GH}$ ) und Wiederanlegen ( $\overline{HC}$ ) des ursprünglichen Feldes kann die gesamte Hysterese- bzw. Schmetterlingskurve durchlaufen werden [XuY91]. Aus den Schmetterlingskurven können dabei sowohl die Längenänderung in Polarisationsrichtung  $S_3$  als auch senkrecht dazu abgelesen werden ( $S_1$  bzw.  $S_2$ ). Unter der Annahme, dass das Volumen der Probe konstant bleibt, verringern sich - bei einer Ausdehnung in Richtung des Feldes - die Abmessungen in den beiden senkrechten Richtungen um die Hälfte [Rus95].

#### *Weitere wichtige Kenngrößen*

Vereinfacht lässt sich das lineare Kleinsignalverhalten zwischen dem angelegten elektrischen Feld  $E$  und der resultierenden relativen

Längenänderung  $S = \Delta l / l$  mathematisch durch folgende Gleichung (Gleichung (2.1)) beschreiben:

$$S = d \cdot E \quad (2.1).$$

Die Proportionalitätskonstante  $d$  wird dabei als piezoelektrische Ladungskonstante bezeichnet.

Eine weitere wichtige piezoelektrische Kenngröße ist der elektromechanische Kopplungsfaktor  $k$ , der ein Maß für die Umwandlung von elektrischer Energie in mechanische Energie und umgekehrt darstellt.  $k^2$  beschreibt das Verhältnis aus umgewandelter, gespeicherter Energie zu gesamtener, gespeicherter Energie.

In der Regel werden die piezoelektrischen Koeffizienten mit zwei Richtungsindizes versehen. So beschreibt z. B. der piezoelektrische Ladungskoeffizient  $d_{31}$  das lineare Verhalten zwischen dem in Richtung der z-Achse angelegten elektrischen Feld und der senkrecht dazu ermittelten Längenänderung. Die  $d_{33}$ -Konstante verknüpft dagegen das Verhältnis zwischen Feld und Längenänderung entlang der Polungsachse.

Die Methoden zur Bestimmung der ferroelektrischen Eigenschaften piezoelektrischer Fasern lassen sich unterteilen in Methoden, die die charakteristischen Kenngrößen von gesinterten Einzelfasern bzw. an Faser-Polymer-Kompositen messen. In den folgenden Abschnitten werden drei Messverfahren vorgestellt und anschließend verglichen.

### 2.3.2 Bestimmung der Schmetterlingskurven nach Bent

Bent [Ben97] misst an Einzelfasern die freie Dehnung  $S$  quasiparallel zum angelegten elektrischen Feld  $E$  ( $\pm 2$  kV/mm) und bestimmt die Koerzitivfeldstärke  $E_c$ . Den Aufbau der Messung zeigt Abbildung 2.8.

Die verwendeten, nicht polarisierten Fasern sind etwa 20 mm lang und weisen einen Durchmesser von 130  $\mu\text{m}$  auf. Nach dem Aufbringen der Silberelektroden an den Enden der Fasern beträgt die aktive, nicht beschichtete Faserlänge 2 mm – 3 mm. Die beschichteten Faserenden sind mit Hilfe eines leitfähigen Epoxidharzes auf die Oberfläche von Objektträgergläsern geklebt. Ein Ende der aufgeklebten Faser ist fest eingespannt, das andere frei beweglich. Am

beweglichen Ende ist ein Reflektor befestigt, der die Auslenkung der Faser anzeigt. Die elektrische Kontaktierung erfolgt mit Hilfe von Bleidrahnten, die mit kolloidalem Silber an die Faserenden angebracht worden sind. Die gesamte Oberflache der Apparatur ist zur Reibungsreduzierung mit Teflon beschichtet.

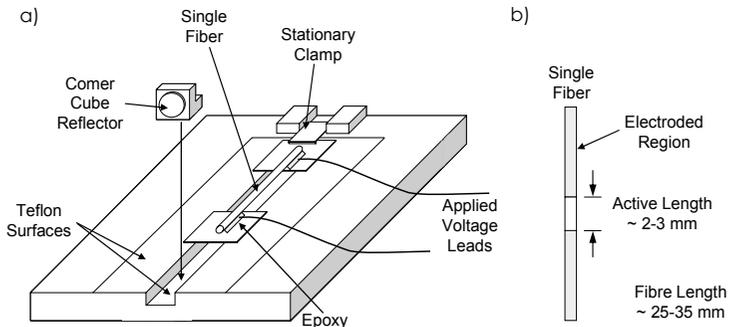


Abbildung 2.8: a) Apparatur für die Ermittlung der freien Dehnung von PZT-Einzelfasern; b) Faserabmessungen für den Test nach [Ben97]

Um einen Durchschlag zu vermeiden, ist das aktive Faserstück in Silikonöl getaucht. Die Messung erfolgt quasistatisch (1 Hz). Mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode wurde gezeigt, dass die Einflüsse des Elektrodenmaterials und der Reibungskräfte vernachlässigbar sind.

### 2.3.3 Bestimmung der Hysteresekurven nach Yoshikawa

Yoshikawa et al. [Yos95] entwickelten ein Messverfahren für die Charakterisierung von piezoelektrischen Einzelfasern, bei dem die Polarisation  $P$  in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke  $E$  bestimmt und die Dielektrizitätskonstante ermittelt wurde. Die gemessenen Fasern hatten einen Durchmesser von  $20\ \mu\text{m}$  bis  $30\ \mu\text{m}$  und eine Länge von  $3\ \text{mm}$  (für die  $P(E)$ -Messung) bzw.  $10\ \text{mm}$  bis  $20\ \text{mm}$  (für die Bestimmung der Kapazität). Zur Elektrodisierung wurde an den Faserenden Silber aufgebracht. Der Messaufbau ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante erfolgt über die Messung der Kapazität bei Raumtemperatur und einer Frequenz von  $10\ \text{kHz}$  mit einem LCR-Meter. Für die  $P(E)$ -Messung bei  $10\ \text{Hz}$  wird ein speziell angefertigtes

automatisches System verwendet, das die elektrische Feldstärke ( $> 3 \text{ kV/mm}$ ) bereitstellt und die Ladung sammelt. Zur Vermeidung eines Durchschlages wird die Anordnung in eine Fluorkohlenwasserstoff-Flüssigkeit getaucht.

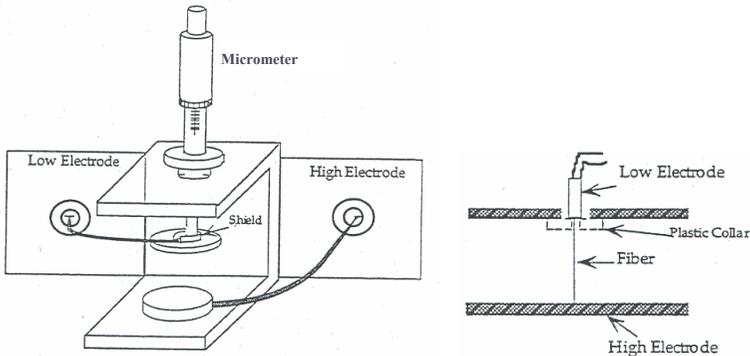


Abbildung 2.9: Apparatur zur Bestimmung der Kapazität und der Polarisation von PZT-Einzelfasern [Mey96]

### 2.3.4 Fasercharakterisierung über 1-3-Komposite

Eine dritte Möglichkeit ist die Bestimmung der Fasereigenschaften über die Messung von 1-3-Kompositen (Abbildung 2.10a). Die ermittelten Compositeigenschaften sind eine Funktion der Fasereigenschaften und ihres Volumenanteils. Über analytische Modelle [Cha89, Smi91] können bei Kenntnis der Eigenschaften des Komposites und der passiven Polymerphase die Fasereigenschaften berechnet werden. Mit Hilfe dieser Messmethode können Aussagen zu dem  $S(E)$ - und  $P(E)$ -Verhalten bei hohen elektrischen Feldstärken sowie zu den piezoelektrischen Kenngrößen (z. B.  $d_{33}$ ), die bei niedrigen elektrischen Feldstärken ermittelt werden, getroffen werden. Nelson et al. [Nel03a] untersuchten Fasern mit einem Durchmesser von  $125 \mu\text{m}$  und  $250 \mu\text{m}$  und einer Länge von  $5 \text{ mm}$ . Die Matrix bildete ein Epoxidharz. Als Elektrodenmaterial diente eine an der Luft trocknende Silberpaste. Die Messapparatur für die Fasercharakterisierung bei hohen Feldstärken ( $\pm 2 \text{ kV/mm}$ ) ist in Abbildung 2.10b gezeigt.

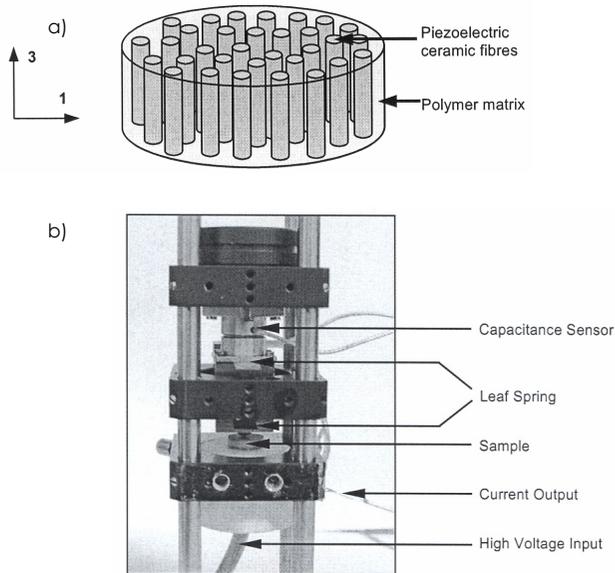


Abbildung 2.10: a) Schema eines 1-3-Komposits zur Bestimmung der Eigenschaften von PZT-Fasern; b) Apparatur für die Ermittlung der Hysterese- und Schmetterlingskurven [Nel03a]

Für die Ermittlung des Großsignalverhaltens wird eine sinusförmige Spannung mit einer Frequenz von 1 Hz angelegt. Der Strom durch die Probe (als Maß für die Polarisation) sowie die Auslenkung werden bestimmt. Die dielektrischen und piezoelektrischen Kenngrößen des Komposites werden über eine Impedanzanalyse bei niedrigen Feldstärken ermittelt. Die angelegte Spannung beträgt 500 mV. In einem Frequenzbereich zwischen 150 kHz und 500 kHz werden die Resonanz- und die Antiresonanzfrequenz bestimmt und daraus die Kenngrößen berechnet.

### 2.3.5 Vergleich der Verfahren

In der folgenden Tabelle 2.5 sind die Vor- und Nachteile der Einzelfasercharakterisierung und die Bestimmung der Fasereigenschaften über 1-3-Komposite gegenübergestellt.

Tabelle 2.5: Vor- und Nachteile unterschiedlicher Messmethoden zur Bestimmung der Eigenschaften piezoelektrischer Fasern

	[Ben97]	[Yos95]	[Nel03a]
Charakterisierung von:	Einzelfasern		Komposit
Kenngrößen	$S(E)$ und $E_c$	$P(E)$ und $\epsilon_r$	$P(E)$ , $S(E)$ , $d_{33}$ , $k$ ,...
Präparationsaufwand	gering		hoch
Handling	schwierig		gut

Da die Bestimmung der Eigenschaften einzelner Fasern schwierig ist und durch die zunehmende Reduzierung des Faserdurchmessers zusätzlich erschwert wird [Nel03a], werden die Fasereigenschaften derzeit vorwiegend über die Messung von 1-3-Kompositen gewonnen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die dielektrischen und piezoelektrischen Kenngrößen im Klein- und auch Großsignalverhalten ermittelt werden können. Allerdings sind die Werte errechnet und stellen einen Durchschnittswert aus einer Vielzahl von Fasern dar.

Da im Hinblick auf die Faserentwicklung die Einflüsse von Änderungen in der Zusammensetzung, des Durchmessers und des Gefüges untersucht werden sollen, ist die Einzelfasercharakterisierung der Messung von 1-3-Kompositen vorzuziehen. Allerdings machen weder Bent noch Yoshikawa et al. Angaben zur Messgenauigkeit ihrer Anordnungen. Deshalb sind am Institut für Mechanische Systeme der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich zwei neue Verfahren zur Bestimmung des  $S(E)$ - und des  $P(E)$ -Verhaltens entwickelt worden. Diese sind in Kapitel 3.2.5 beschrieben. Im Vergleich zur Herstellung der 1-3-Komposite ist der Präparationsaufwand für die Einzelfasercharakterisierung deutlich geringer, das spätere Handling wird durch die Sprödigkeit der Fasern allerdings erschwert.

## 2.4 Eigenschaften piezoelektrischer Fasern

In der Tabelle 2.6 sind die maximale Dehnung  $S_{max}$ , die remanente Polarisation  $P_r$  sowie die Koerziivfeldstärke  $E_c$  für unterschiedlich hergestellte Fasern aufgelistet. Aufgrund der verschiedenen Faserdurchmesser, der variierenden Materialzusammensetzungen und der nicht einheitlichen Messmethoden ist es schwierig, die von den einzelnen Autoren angegebenen Eigenschaften der Fasern zu vergleichen. Lediglich Nelson et al. [Nel03a] untersuchten Fasern vom gleichen Materialtyp (PZT-5A) mehrerer Hersteller mit derselben Messmethode.

Auch diese Daten lassen sich schwer miteinander vergleichen, da die Durchmesser der Fasern variieren. Dass der Durchmesser der Fasern einen Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften haben kann, zeigen die Werte für die über den Alceru-Prozess hergestellten 250  $\mu\text{m}$ - bzw. 125  $\mu\text{m}$ - Fasern. Danach verbessern sich die Eigenschaften (die maximale Dehnung steigt von 3000 ppm auf 3600 ppm bzw. die remanente Polarisation wird von 32  $\text{kV}/\text{cm}^2$  auf 37  $\text{kV}/\text{cm}^2$  erhöht), wenn der Faserdurchmesser verringert wird. Werden die Fasern ausschließlich hinsichtlich der unterschiedlichen Herstellungsmethoden verglichen, dann weisen die extrudierten Fasern gegenüber den Alceru-Fasern ( $\varnothing$  150  $\mu\text{m}$ ) bzw. die über den Alceru-Prozess hergestellten Fasern gegenüber den VSSP-Fasern ( $\varnothing$  250  $\mu\text{m}$ ) geringere Dehnungen sowie niedrigere Sättigungspolarisationen auf. Bent [Ben97] und Nelson et al. charakterisierten Fasern mit dem gleichen Durchmesser und vom gleichen Hersteller. Daraus wird der Einfluss der Charakterisierungsmethode ersichtlich. Während nach der Methode von Nelson Dehnungen bis fast 3000 ppm erreicht wurden, ergaben die Messungen von Bent eine maximale Dehnung von 2200 ppm. Die effektiven 1-3-Kompositdaten sind nicht vergleichbar.

Diese Daten sind u. a. abhängig von dem Volumenanteil der aktiven PZT-Phase in der polymeren Matrix. Wie aus der Tabelle 2.6 ersichtlich wird, unterscheiden sich diese Werte zum Teil deutlich bzw. sind nicht exakt angegeben worden. Prinzipiell schwanken die Ergebnisse für die remanente Polarisation um die 10-15  $\text{kV}/\text{cm}^2$ . Vergleicht man die aus den 1-3-Kompositen kalkulierten remanenten Polarisationen für die aktive PZT-Phase mit den Werten, die aus den Einzelfasermessungen gewonnen wurden, so ergeben sich gute Übereinstimmungen. Die PZT-Fasern weisen demnach remanente Polarisationen im Bereich zwischen 30  $\text{kV}/\text{cm}^2$  und 40  $\text{kV}/\text{cm}^2$  auf.

Die Tabelle 2.6 wird teilweise ergänzt durch Angaben zu den mechanischen Eigenschaften, wie Zug- ( $\sigma_z$ ) und Biegefestigkeit ( $\sigma_b$ ), die an Einzelfasern bestimmt wurden. Auch bei diesen Messungen variieren die angegebenen Werte deutlich. Es wurden Zugfestigkeiten zwischen 50 und 300 MPa bzw. Biegefestigkeiten von 10 MPa bis 230 MPa ermittelt.

Tabelle 2.6a: Überblick zu den Eigenschaften von unterschiedlich hergestellten PZT-Fasern  
 (KG... Korngröße;  $\sigma_z$ ... Zugfestigkeit;  $\sigma_b$ ... Biegefestigkeit; PNdZT... mit Neodymium modifiziertes PZT; PZN... Bleizinkniobat; PMN... Bleimagnesiumniobat; PLZT... mit Lathan modifiziertes PZT; PNBZT... mit Niobium modifiziertes PZT; AFC... Active Fibre Composite)

Verfahren	Material	Methode	$\phi$ [ $\mu\text{m}$ ]	KG [ $\mu\text{m}$ ]	E-Feld [kV/mm]	S [ppm]	$P_f$ [kV/cm <sup>2</sup> ]	$E_c$ [kV/mm]	$\sigma_z$ [MPa]	$\sigma_b$ [MPa]	Quelle
Sol-Gel	PZT	1-3-Komp. (70 Vol.-%)	20-50	1-4	$\pm 6$		9	1,6	200		[Sch97b]
	PZT	1-3-Komp. (20-30 Vol.-%)	30-50	1,5	$\pm 6$ $\pm 8$	1000	14	1,6	82		[Han04]
	PZT	1-3-Komp. (25 Vol.-%)	20	2,1	$\pm 6$		7	2	300		[Wat96]
	PNdZT	1-3-Komp. (50 Vol.-%)		0,5-2,5	2	800					[L5b02]
	PZN-PZT	1-3-Komp. (62 Vol.-%)	25	1,6	$\pm 4$		12				[LiK02]
	PMN-PZT	1-3-Komp.	30	1-2			12,9	0,97		230	[He03]
	PLZT	1-3-Komp. (kalkuliert)	30		$\pm 6$		30	1,0			[Mey00]
	PZT	30 Fasern	72	1,3	$\pm 6$		40	3,4			[Par99]
	PNBZT	Faser	30-70	2-3	$\pm 3$		37	1,9	50		[Mey96]
	PLZT	Faser	30	2,5	$\pm 2$		40	0,8			[Mey98]
PZT			70-100						30-10		[Hu00]

Tabelle 2.6b: Überblick zu den Eigenschaften von unterschiedlich hergestellten PZT-Fasern

Verfahren	Material	Methode	Ø [µm]	KG [µm]	E-Feld [kV/mm]	S [ppm]	P <sub>i</sub> [kV/cm <sup>2</sup> ]	E <sub>0</sub> [kV/mm]	α <sub>r</sub> [MPa]	α <sub>b</sub> [MPa]	Quelle	
VSSP	PZT	1-3 Komp. (30-60 Vol.-%)	20		2	1050	16	1,26			[Ges02]	
			248			1400	16	1,27				
	PZT	1-3-Komp. (kalkuliert)	235		± 2	3950	40	1,04			[Nel03a]	
Alceru	PZT	1-3-Komp. (30-65 Vol.-%)	250		2	1300					[Hel01]	
			125 250		± 2	3550 2950	37 32	1,14 1,10				[Nel03a]
	PZT	1-3-Komp. (55 Vol.-%)	250	2-6	± 3 ± 2	1700	24	0,9			[Giu03]	
Extrusion	PZT	1-3-Komp. (kalkuliert)	130		± 2	2850	25	1,36				[Nel03a]
			80- 250	2	± 2 -1...3	1800	25	1				[Str99]
			130		± 4 -1...3	1500	38	1,6				[Bys00]
	PZT	Faser	130		± 2	2200		1,08			[Ben97]	

Um die Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Fasern mit den kommerziell erhältlichen Fasern vergleichen zu können, ist es daher wichtig, Messungen mit identischen Methoden an den jeweiligen Fasern mit vergleichbaren Abmessungen durchzuführen.

## **2.5 Faktoren, die die Eigenschaften beeinflussen**

### **2.5.1 Allgemeines**

Generell lassen sich diese Einflussparameter in zwei Gruppen unterteilen: die technologischen Parameter und die daraus resultierenden Parameter des Werkstoffgefüges. So zählen die Partikelgröße und die Zusammensetzung des Ausgangspulvers, der Faserdurchmesser nach der Formgebung sowie die Sinter Temperatur, die Haltezeit und auch die Sinteratmosphäre zu den technologischen Einflussparametern. Von diesen Faktoren abhängig sind die Gefügeparameter, wie zum Beispiel die Korngröße, die Dichte und die chemische sowie die kristallographische Zusammensetzung der Fasern nach dem Sintern. Im Hinblick auf die elektromechanischen Eigenschaften beeinflussen sich die Werkstoffkenngrößen gegenseitig. Daher können eindeutige Aussagen zur Abhängigkeit der elektromechanischen Eigenschaften von der Korngröße, der Dichte oder der Zusammensetzung der gesinterten Fasern nur getroffen werden, wenn die jeweiligen anderen Kenngrößen konstant sind. Im folgenden Kapitel sollen die Grundlagen der in dieser Arbeit untersuchten Einflussfaktoren und ihre Auswirkungen auf die Eigenschaften zusammengefasst werden.

### **2.5.2 Sinteratmosphären**

Der Verlust von Bleioxid während des Sinterns ist ein Hauptproblem bei der Herstellung von PZT-Keramiken mit reproduzierbaren physikalischen und mikrostrukturellen Eigenschaften [Gar99]. Bei Sinter Temperaturen oberhalb von 1000 °C zersetzen sich Bleizirkonattitanatverbindungen [Ges78]. Dabei verdampft Bleioxid, und eine zweite Phase, bestehend aus  $ZrO_2$  oder  $ZrTiO_4$ , wird gebildet [Nor67, Här69]. Diese Fluktuation in der Zusammensetzung [Kak95], in deren Folge sich eine  $PbTiO_3$ -reiche PZT-Phase bildet [Fer95, Web65], führt z. B. nach Webster et al. [Web67] zu einem verringerten planaren Kopplungsfaktor

und kann nach Kingon et al. [Kin83a] auch den Verdichtungsprozess beeinflussen. Um die Bleioxidverluste während des Sinterns zu kontrollieren, wird versucht, mit Hilfe von Atmosphärenpulvern einen konstanten Bleioxiddampfdruck bzw. einen reproduzierbaren Bleioxidgehalt in der PZT-Keramik zu erzielen [Atk71, Här69, Hol72, Hol73]. Die Verwendung einer bestimmten Zusammensetzung des so genannten Puffersystems ist dabei abhängig von dessen  $\text{PbO}$ -Partialdruck. Quantitative Messungen zu den  $\text{PbO}$ -Partialdrücken unterschiedlicher Puffersysteme zeigt Abbildung 2.11.

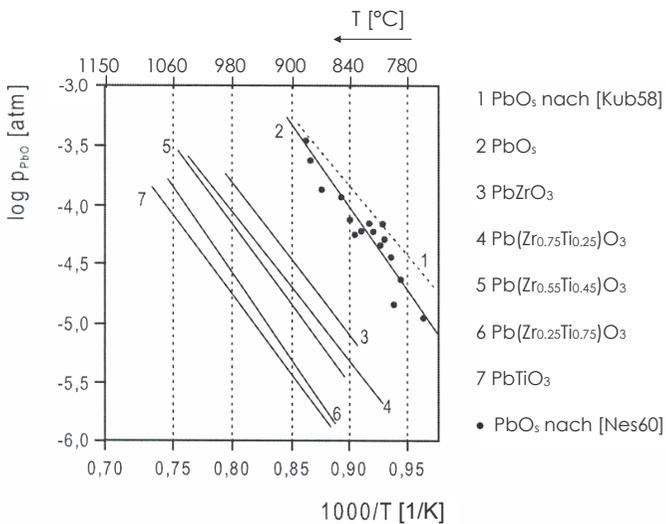


Abbildung 2.11:  $\text{PbO}$ -Partialdrücke nach Hårdtl et al. [Här69] und Nesmeyanov et al. [Nes60]. Ebenfalls dargestellt sind die von Kubaschewski et al. [Kub58] aus thermodynamischen Überlegungen gewonnenen Daten (aus [Han03]).

Aus Abbildung 2.11 ist zu erkennen, dass reines  $\text{PbO}$  die höchsten Werte aufweist, während  $\text{PbTiO}_3$ -Proben die geringsten Dampfdrücke zeigen. Nach Kingon et al. [Kin83a] eignet sich besonders eine Mischung aus  $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$  als Puffer.

Um den Verdichtungsprozess zu erleichtern, wird von einigen Autoren [Gar99, Ham98, Moo93] dem Ausgangspulver (Punkt A in Abbildung 2.12) zusätzlich  $\text{PbO}$  (< 3 Mol-%) zugegeben. Überschüssiges Bleioxid führt im ternären

Phasendiagramm  $\text{PbO-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  zu einer Verschiebung der Ausgangszusammensetzung von Punkt A zu Punkt B. Aufgrund der Tatsache, dass in Perowskitstrukturen keine Leerstellen auf einem B-Platz auftreten können [XuY91], bildet sich während des Sinterns eine hoch  $\text{PbO}$ -haltige Schmelzphase, die etwas  $\text{TiO}_2$  und nur geringe Mengen an  $\text{ZrO}_2$  enthält, und eine feste PZT-Phase mit den Zusammensetzungen C bzw. D [Fus67]. In der PZT-Festphase verschiebt sich somit das Zr/Ti-Verhältnis zugunsten höherer Anteile an Zr. Für das Sintern von PZT-Keramiken ist nach Atkin und Fulrath [Atk71] ein konstantes Zr/Ti-Verhältnis wünschenswert, da sich dadurch eine konstante  $\text{PbO}$ -Aktivität (=  $\text{PbO}$ -Partialdruck oberhalb einer PZT-Keramik zu  $\text{PbO}$ -Partialdruck von reinem  $\text{PbO}$  bei gegebener Temperatur) einstellt. Die endgültige Wahl des Atmosphären-Pulvers ist somit auch von der Zusammensetzung des zu sinternden Materials abhängig.

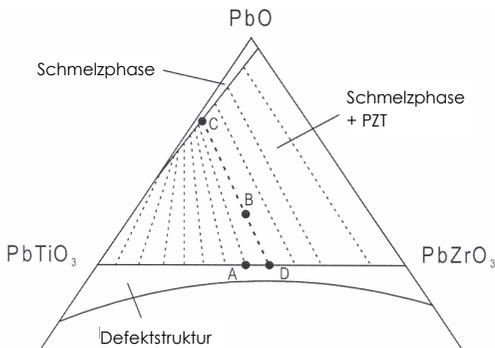


Abbildung 2.12: Ausschnitt aus dem ternären Phasendiagramm  $\text{PbO-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  nach Fushimi et al. [Fus67] und Holman et al. [Hol73] bei  $1200\text{ °C}$  (aus [Han03])

Nach Chiang et al. [Chi81] erleichtert die Ausbildung einer Schmelzphase gleichzeitig die Verdichtung im Anfangsstadium des Sinterprozesses (Abbildung 2.13a). Überschreitet allerdings der Bleioxidanteil 7 Mol-% wird die Verdichtung im Endstadium gehemmt [Kin83b]. Außerdem zeigen die Analysen, dass das Sintern mit  $\text{PbO}$ -Überschuss zu einem Kornwachstum führt [Chi81].

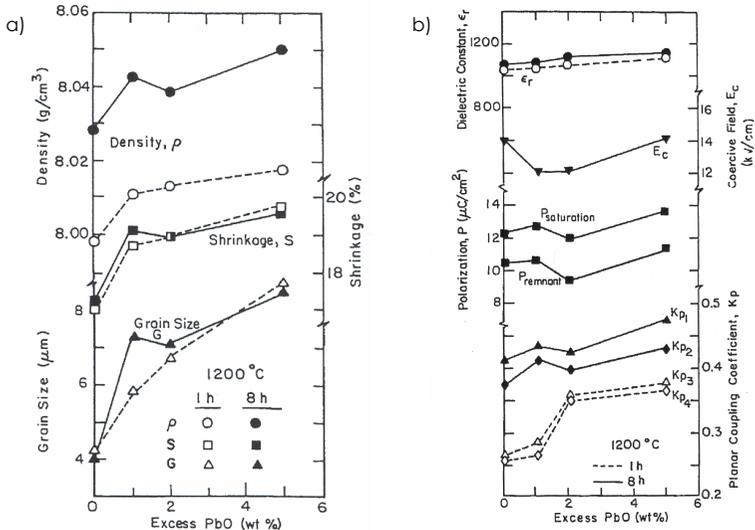


Abbildung 2.13: a) Dichte, Korngrösse und Schwindung sowie b) relative Dielektrizitätskonstante, remanente Polarisation und Sättigungspolarisation sowie Koerzitivfeldstärke und planarer Kopplungsfaktor in Abhängigkeit vom Überschuss an PbO nach Chiang et al. [Chi81]

Während der Einfluss der unterschiedlichen Atmosphären auf die Dichte der PZT-Keramiken relativ ausgiebig untersucht wurde, sind die Auswirkungen auf die elektromechanischen Eigenschaften unter der Berücksichtigung der Mikrostruktur nur unzureichend betrachtet worden. Nach Chiang et al. [Chi81] verbessern sich die dielektrischen (steigende relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ ), die ferroelektrischen (erhöhte remanente Polarisation  $P_r$  und Sättigungspolarisation  $P_s$ ) sowie die piezoelektrischen Eigenschaften (verbessertes Kopplungsfaktor  $k_p$ ) mit zunehmendem Anteil an PbO-Überschuss im Ausgangsmaterial (Abbildung 2.13b). Dabei wird aber nicht geklärt, ob sich die Eigenschaftsverbesserung aus der Wirkung des PbO auf die Zusammensetzung, die Erhöhung der Dichte oder die größeren Körner ergibt.

Bisher getroffene Aussagen basieren ausschließlich auf Ergebnissen aus Untersuchungen von kompakten PZT-Materialien. Aufgrund des großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses von PZT-Fasern sollten Erscheinungen, wie das Abdampfen von Bleioxid, deutlich ausgeprägter sein und eine noch

strengere Kontrolle der Atmosphäre erfordern [Nel02]. Lediglich Hansch et al. [Han04] untersuchten genauer den Einfluss sowohl des PbO-Gehaltes als auch unterschiedlicher Atmosphärenpulver auf die mikrostrukturellen Parameter sowie die dielektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften von PZT-Fasern. Auch bei PZT-Fasern erhöht sich die Dichte, steigt die Korngröße und vergrößert sich die Dielektrizitätszahl mit zunehmendem PbO-Gehalt in der Ausgangsmischung. Die ferroelektrischen Eigenschaften zeigten dagegen keine Abhängigkeit vom Bleioxidanteil. Laut Hansch et al. [Han04] erreichten Fasern mit einem leichten PbO-Überschuss im Ausgangsmaterial, gesintert in einer  $\text{PbZrO}_3 + \text{PbO}$  Atmosphäre, die höchsten Sättigungspolarisationen. Allerdings zeigten diese Fasern auch einen hohen Alterungseffekt. Fasern, die in einer  $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$  Atmosphäre gesintert wurden, besaßen dagegen hohe Sättigungspolarisationen und wiesen eine geringe Alterung auf. Aber auch bei diesen Untersuchungen wurden die Ergebnisse unabhängig von den sich ändernden Strukturparametern, wie Dichte, Korngröße und Zusammensetzung, betrachtet.

### 2.5.3 Faserdurchmesser

Der Faserdurchmesser des Grünkörpers zählt zu den technologischen Parametern. Seine Änderung sollte nur indirekt Einfluss auf die elektromechanischen Eigenschaften nehmen. Dennoch ist der Einfluss des Durchmessers auf die piezoelektrischen Eigenschaften von Mohammadi et al. [Moh03] und Gesang et al. [Ges02] untersucht worden. Beide Ergebnisse widersprechen sich. Während Mohammadi et al. mit abnehmendem Faserdurchmesser eine Erhöhung des piezoelektrischen Kopplungsfaktors registrierten, stellten Gesang et al. eine Verschlechterung der Eigenschaft fest. Beide Autoren untersuchten das piezoelektrische Verhalten unabhängig vom Werkstoffgefüge der Fasern. Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit, den Einfluss des Faserdurchmessers in erster Linie auf das Gefüge und erst mittelbar auf die elektromechanischen Eigenschaften zu betrachten.

Der Einfluss des Durchmessers auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern ist für andere Werkstoffsysteme, wie zum Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sehr intensiv untersucht worden [Coo91]. Demnach steigt die Festigkeit der Fasern mit abnehmendem

Durchmesser, da sich bei gleichem Anteil an Fehlern pro Volumen das untersuchte Volumen verringert (Weakest-Link-Prinzip).

Gleichzeitig führen kleinere radiale Faserabmessungen zu einer Erhöhung des zulässigen Biegeradius. Dietmann [Die88] stellte für die Ermittlung der wirkenden Spannung das in Abbildung 2.14a dargestellte Modell auf.

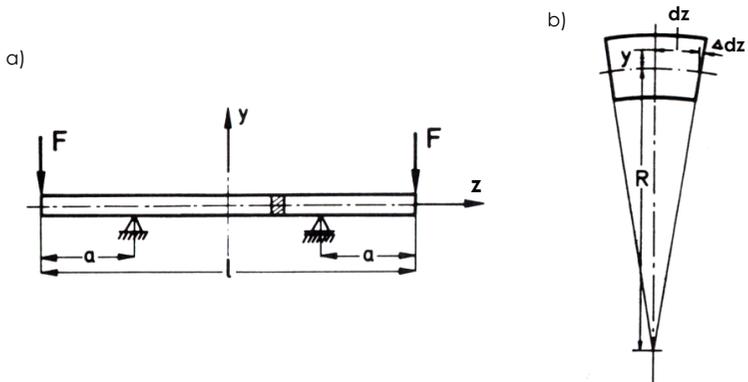


Abbildung 2.14: a) Modell zur Ermittlung der wirkenden Spannung – ein an beiden Enden belasteter Biegebalken; b) Verformung eines Elementes bei der Biegung nach Dietmann [Die88]

Ein an zwei Punkten drehbar gelagerter Balken wird an den Enden durch zwei senkrechte Kräfte belastet. Dadurch wird der Balken gebogen, und sein Querschnitt ändert sich so, dass die der Kraft zugewandte Seite länger (= Zugbeanspruchung, Abbildung 2.14b) und die der Kraft gegenüberliegende Seite kürzer wird (= Druckbeanspruchung). In der neutralen Faser bleibt die Länge  $dz$  konstant. Im Abstand  $y$  von der neutralen Faser ändert diese um den Betrag  $\Delta dz$  ihre Länge. Unter Einbezug des Krümmungsradius  $R$  gilt aufgrund der geometrischen Ähnlichkeiten:

$$\frac{\Delta dz}{dz} = \frac{y}{R} \quad (2.2).$$

Das Verhältnis  $\Delta z/dz$  entspricht der Dehnung der Faser. Unter der Annahme, dass im elastischen Bereich belastet wird (Hooksches Gesetz), ergibt sich folgende Spannungsverteilung:

$$\sigma = \frac{E}{R} \cdot y \quad (2.3).$$

Die Spannung ist damit vom Elastizitätsmodul  $E$ , vom Abstand  $y$  von der neutralen Faser und vom Krümmungsradius  $R$  abhängig. In der neutralen Faser ( $y = 0$ ) ist die Spannung  $\sigma = 0$ , und an den Außenseiten ( $y = \text{Faserradius}$ ) tritt eine maximale Biegebeanspruchung auf. Die Faser bricht, wenn die Biegefestigkeit  $\sigma_B$  des Materials überschritten wird. Bei konstanter Biegefestigkeit können somit umso kleinere Biegeradien erzielt werden, je kleiner der Faserradius ist.

An PZT-Fasern untersuchte Hu [HuY00] die mechanischen Eigenschaften. Demnach steigt die Biegefestigkeit von 10 MPa auf 30 MPa, wenn der Faserdurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  auf 70  $\mu\text{m}$  reduziert wird. Helbig et al. [Hel03] hingegen konnten an ihren PZT-Fasern zwar deutlich höhere Biegefestigkeiten messen, sie registrierten aber auch eine Verringerung der Biegefestigkeit mit abnehmendem Faserdurchmesser (170 MPa und 230 MPa für 16  $\mu\text{m}$ - bzw. 60  $\mu\text{m}$ -Fasern), was mit der in der Veröffentlichung erwähnten unzureichenden Geradheit der Fasern zusammenhängen kann. Mit diesen kleinen Faserdurchmessern wurden außerdem Biegeradien kleiner 2 cm erreicht.

#### 2.5.4 Zusammensetzung

Seit den 50er Jahren ist bekannt, dass kompakte PZT-Keramiken mit Zusammensetzungen im Bereich der morphotropen Phasengrenze besonders gute piezoelektrische Eigenschaften aufweisen [Jaf55]. Die Abhängigkeit der dielektrischen (relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r/\epsilon_0 = \epsilon_r$ ), der ferroelektrischen (remanente Polarisation  $P_r$ ) und der piezoelektrischen Eigenschaften (piezoelektrische Ladungskonstante  $d_{33}$ , radialer Kopplungsfaktor  $k_{33}$ ) vom Anteil an  $\text{PbTiO}_3$  zeigt Abbildung 2.15 [Ber60, Hae64].

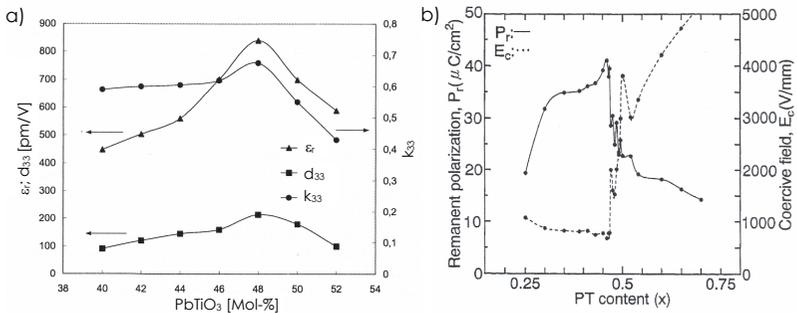


Abbildung 2.15: a) Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , der piezoelektrischen Ladungskonstante  $d_{33}$  und des Kopplungsfaktors  $k_{33}$  ([Ber60], aus [Lan04]) sowie b) der remanenten Polarisation  $P_r$  und der Koerzitivfeldstärke  $E_c$  vom Anteil an  $\text{PbTiO}_3$  [Hae64]

Beide Autoren belegen dabei unabhängig voneinander, dass in einem bestimmten Zusammensetzungsbereich Extremwerte für die physikalischen Kenngrößen auftreten.

Für PZT-Fasern untersuchten lediglich Steinhausen et al. [Ste01] die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften und fanden, dass sich sowohl die Lage der morphotropen Phasengrenze als auch das Maximum der Materialeigenschaften nicht von denen des kompakten Materials unterscheiden.

Die Koexistenz der tetragonalen und rhomboedrischen Phasen gilt als Ursache für diese Eigenschaftsmaxima [Jaf71, Tho82]. Aufgrund der Kristallperiodizität in den einzelnen Körnern entstehen in tetragonalen Kristallstrukturen Domänenbereiche, deren Polarisationsorientierungen um  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  gedreht sein können. In rhomboedrischen Strukturen erfolgt die Polarisation entlang der Raumdiagonalen der Einheitszelle ( $\langle 111 \rangle$ -Richtung), wodurch benachbarte Domänen in einem Winkel von  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  oder  $180^\circ$  angeordnet sein können. Zusammen weisen beide Phasen somit insgesamt 14 Polarisationsrichtungen auf, wodurch die Ausrichtung der Domänen begünstigt wird [Cao93, Hey65, Isu68]. Die Entdeckung der monoklinen Phase [Noh99] und damit die Vermutung der Koexistenz von tetragonaler und monokliner Phase in PZT-Keramiken bei Raumtemperatur [Bou05, Rag02] führte zu neuen Diskussionen über die Ursachen dieser extremen Eigenschaften. Nach Guo et al. [Guo00]

liegen die zusammensetzungsabhängigen Eigenschaftsmaxima in den innerhalb einer kristallografischen Ebene freien Polarisationsrichtungen begründet.

### **2.5.5 Porosität / Dichte**

Die Dichte von PZT-Keramiken wird neben der Sintertemperatur und der Haltezeit, wie oben bereits beschrieben, vom PbO-Überschuss bestimmt.

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der elektromechanischen Eigenschaften von der Porosität von PZT-Keramiken basieren vorwiegend auf dem Wunsch, Hydrophone oder biomedizinische Ultraschallwandler mit besserer akustischer Anpassung an z. B. Flüssigkeiten bzw. Gewebe herzustellen [Saf94, Tre99]. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet von „Functionally Graded Materials“ haben das Interesse an diesen Zusammenhängen zusätzlich erhöht. Dabei wird übereinstimmend von einer Reduzierung der dielektrischen, ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften (Abbildung 2.16) mit steigendem Porenanteil berichtet [LiJ03, Ron01]. Nach Biswas [Bis78] lässt sich die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl vom Porenanteil mit Hilfe der Maxwell-Gleichung auch theoretisch beschreiben.

Für PZT-Fasern zeigten Löbmann et al. [Löb02] und Bystricky [Bys00] den Einfluss der Porosität auf die Eigenschaften. Danach wurden mit zunehmender Porosität ebenfalls eine geringere Dielektrizitätszahl, niedrigere piezoelektrische Ladungskoeffizienten sowie außerdem abnehmende Dehnungen ermittelt.

### **2.5.6 Korngröße**

Die Korngröße im gesinterten Material wird - wie auch die Porosität - hauptsächlich von der Sintertemperatur, der Haltezeit und der Atmosphäre bestimmt [Hsu89, Ran98, Han04]. Zusätzlich üben vor allem die primäre Partikelgröße des Ausgangspulvers [Yam92, Tap94] sowie dessen Zusammensetzung [Löb01, Dur99, Ham98, Sha04] einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der späteren Korngröße aus. Auch andere Sinterprozessparameter, wie zum Beispiel die Aufheizgeschwindigkeit [Bau88, Ryu01] oder die Prozessführung [Kim94, Sun96], können die Korngröße beeinflussen.

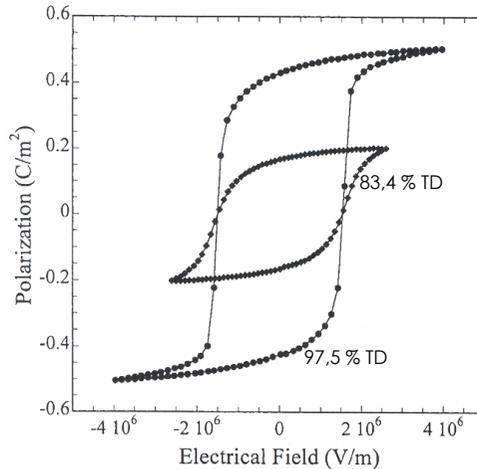


Abbildung 2.16: Hysteresekurven für PZT-Keramiken, die eine Dichte von 97,5 % bzw. von 83,4 % der theoretischen Dichte (TD) aufweisen [LiJ03]

Die Auswirkungen unterschiedlicher Korngrößen auf die dielektrischen, ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften sind von einer Reihe von Autoren untersucht worden.

Im Hinblick auf die dielektrischen Eigenschaften existieren kontroverse Aussagen in der Literatur. Bei abnehmender Korngröße berichten einige Autoren von einer Reduzierung der Dielektrizitätszahl [Mar74, Oka73], andere dagegen von verbesserten dielektrischen Eigenschaften [Hae64, Web68]. Die Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften ist nach Okazaki et al. [Oka73] auf die Ausbildung von Raumladungen zurückzuführen. Dagegen wird die Erhöhung der Dielektrizitätszahl bei fallender Korngröße mit der Bildung sehr kleiner Domänen begründet, was zu enormen inneren Spannungen und damit zu einer Erhöhung der Dielektrizitätszahl führt [Bur75, Ran98, Web68].

Im Hinblick auf die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften drückt sich eine verringerte Korngröße in einer Änderung der Werkstoffkonstanten aus (Abbildung 2.17). D. h., mit abnehmender Korngröße verringern sich die Werte für die remanente Polarisation ( $P_r$ ), die piezoelektrischen Koeffizienten ( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ) sowie die elektromechanischen Kopplungsfaktoren ( $k_p$ ,  $k_{31}$ ), während die Werte

für die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  steigen [Hae64, Kim94, Oka73, Ran98, Web68, Yam92].

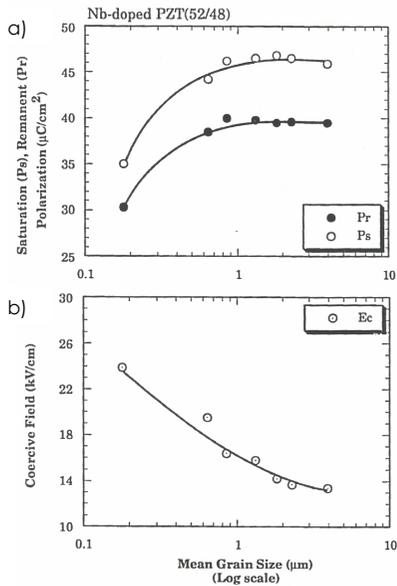


Abbildung 2.17: Abhängigkeit a) der remanenten Polarisation und der Sättigungspolarisation sowie b) der Koerzitivfeldstärke von der Korngröße

Als Ursache für die veränderten Eigenschaften werden in der Literatur verschiedene Gründe angegeben. Nach Kim [Kim94] verschlechtert sich der Kristallinitätsgrad, je feinkörniger das Gefüge ist. Außerdem steigt die Zahl der Domänen pro Volumeneinheit, d. h., die Größe der Domäne verringert sich. Dies führt zu höheren Spannungen in den Körnern und damit zu schlechteren ferro- und piezoelektrischen Kenngrößen. Des Weiteren sollen in kleinen Körnern die Domänenwände geklemmt sein, was zu einer zusätzlichen Minderung der Eigenschaften beiträgt.

An PZT-Fasern sind derzeit keine Untersuchungen bekannt, die sich explizit mit dem Einfluss der Korngröße auf die Eigenschaften beschäftigen. Die Schwierigkeit besteht dabei vermutlich in der Herstellung von PZT-Fasern mit

unterschiedlicher Korngröße bei ansonsten gleichen Gefügeparametern und Zusammensetzungen.

## 2.6 Anwendung

Neben den altbekannten Anwendungen in Ultraschallwandlern und Hydrophonen werden PZT-Fasern heutzutage hauptsächlich für den Einsatz in so genannten Active Fibre Composites (AFC) entwickelt [Nel02].

In Active Fibre Composites sind die PZT-Fasern in der Regel uniaxial ausgerichtet und in eine polymere Matrix eingebettet. Ihre Kontaktierung erfolgt über so genannte Fingerelektroden (Abbildung 2.18). Diese adaptiven Werkstoffsysteme sind nach dem Vorbild der Natur entwickelt worden und sollen sich selbstständig an ihre Umwelt anpassen [Koc00]. Ihre Einsatzmöglichkeiten sind vielfältig. So eignen sie sich, Schwingungen zu dämpfen, Lärm zu reduzieren, Treibstoff zu sparen, thermische Dehnungen zu kompensieren oder Materialschädigungen zu detektieren [Ben00, Ges02, Sch97]. Derzeit werden AFCs bereits in Sportartikeln, wie zum Beispiel in Tennisschlägern, eingesetzt, bei denen die mechanische Energie des Balls in elektrische Energie umgewandelt wird. Die erzeugte elektrische Energie wird wiederum genutzt, um eine mechanische Kraft zu erzeugen, die den Schläger versteift und Vibrationen dämpft [Yos02].

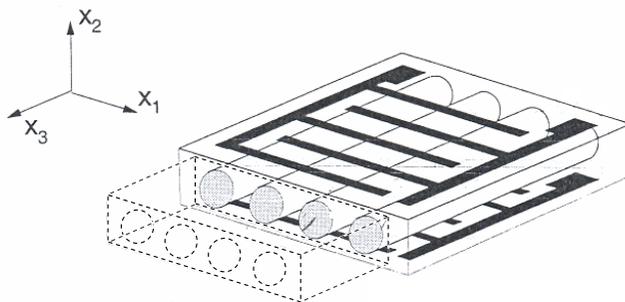


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung eines Active Fibre Composites (AFC) [Ben97]



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 PZT-Faserherstellung

#### 3.1.1 Allgemeines

Die PZT-Faserherstellung über die Extrusion gliedert sich, wie bereits gesagt, in drei Prozessschritte: die Aufbereitung der thermoplastischen Massen (Feedstock), die Extrusion zu Grünfasern sowie das Entbindern und Sintern von keramischen PZT-Fasern (vergleiche Abbildung 2.6, Kapitel 2.2.4). Im folgenden Abschnitt wird das eigene Vorgehen näher vorgestellt.

#### 3.1.2 Aufbereitung der Massen

##### 3.1.2.1 Ausgangsmaterialien

In der Tabelle 3.1 sind die Merkmale des verwendeten Pulvers aufgelistet. Neben den Angaben des Herstellers zu ausgewählten piezoelektrischen Eigenschaften sind auch die selbst gemessenen Kenngrößen, wie die Dichte ( $\rho_{\text{PZT}}$ ), die Partikelgrößenverteilung ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ), die spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ), der aus der spezifischen Oberfläche resultierende mittlere Primärpartikeldurchmesser  $d_{\text{BET}}$  und der Agglomerationsfaktor ( $A_{\text{BET}} = d_{50}/d_{\text{BET}}$ ), berücksichtigt. Da der Hersteller keine Angaben zu der Zusammensetzung des PZT-Pulver macht, sind außerdem die von Tan et al. [Tan02] ermittelten Werte für die Hauptbestandteile angegeben.

Tabelle 3.1: Eigenschaften des verwendeten PZT-Pulvers EC65

Lieferant	EDO Corporation, Salt Lake City, Utah, USA						
piezoelektrische Eigenschaften	Ladungskonstante $d_{33}$ [m/V]			planarer Kopplungsfaktor $k_{\text{p}}$			
	380 x 10 <sup>-12</sup>			0,62			
gemessene Eigenschaften	$\rho_{\text{PZT}}^1$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$d_{10}^2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_{\text{BET}}^3$ [m <sup>2</sup> /g]	$d_{\text{BET}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$A_{\text{BET}}$
	7,95	0,6	0,8	2,0	1,009	0,75	1,1
Zusammensetzung nach [Tan02]	Pb [Masse-%]	Zr [Masse-%]	Ti [Masse-%]		Sr [Masse-%]		
	68,58	14,01	6,79		0,42		

<sup>1</sup>: Heliumpyknometer AccuPyc 1330, Micromeritics, Mönchengladbach, Deutschland

<sup>2</sup>: Particle Size Analyser LS230, Beckmann Coulter, Inc., Fullerton, CA, USA

<sup>3</sup>: Surface Area Analyser Coulter@SA3100™, Beckmann Coulter, Inc., Fullerton, CA, USA

Das Pulver EC65 wird laut TRS Technologies, Inc. [TRS05] dem PZT-Typ 5A zugeordnet, d. h., das EC65 ist ein eher weich dotiertes PZT-Pulver, das sehr gute Großsignaleigenschaften (hohe remanente Polarisation  $P_r$  und hohe Sättigungsdehnung  $S_{max}$  [Nel02]) aufweist. Da die kommerziell erhältlichen Fasern überwiegend auf dem PZT-5A-Typ basieren, wurde das EC65 für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit verwendet. Aus den Messungen von Tan et al. [Tan02] lässt sich schlussfolgern, dass der weiche „Charakter“ des EC65 durch die Dotierung mit Strontium hervorgerufen wird. Neben den angegebenen Hauptbestandteilen sind Aluminium, Kalzium, Natrium, Barium, Magnesium und Kupfer in Spuren (im ppm-Bereich) im Material vorhanden [Tan02]. Abbildung 3.1 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (Typ JSM 6300F, Jeol, Tokio, Japan) des Pulvers.

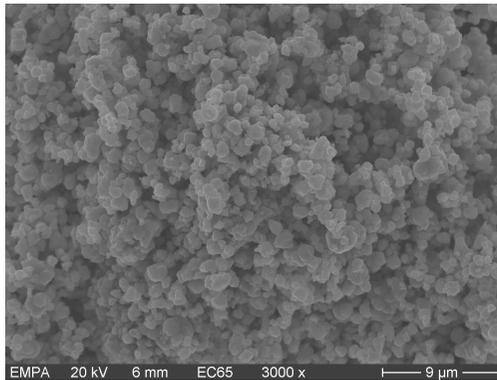


Abbildung 3.1: REM-Aufnahme des verwendeten PZT-Pulvers EC65

Als thermoplastischer Binder wurde ein Polyethylen verwendet, dessen Charakteristika zusammen mit dem untersuchten Oberflächenadditiv Stearinsäure in Tabelle 3.2 dargestellt sind.

Tabelle 3.2: Eigenschaften des verwendeten Binders (Polyethylen) und des Oberflächenadditivs (Stearinsäure)

	Polyethylen	Stearinsäure
Lieferant	Atofina, Düsseldorf, Deutschland	Sigma Aldrich (Fluka), St. Louis, MO, USA
Schmelzpunkt [°C]	108	69-71
Schmelzindex	70	-
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,919	0,845
Zersetzungstemperatur <sup>1</sup> Start [°C] /Ende [°C]	200 / 500	150 / 500

<sup>1</sup>: siehe Abbildung 3.2

Das ausgewählte Polyethylen zeichnet sich im Gegensatz zu dem häufig verwendeten thermoplastischen Paraffinwachs durch eine hohe Grünfestigkeit aus und hat im Vergleich zu anderen Polyethylenen (PE) einen hohen Schmelzindex und damit eine niedrige Viskosität. Basierend auf den Untersuchungen von McNulty et al. [McN98a+b; McN99] wurde Stearinsäure (Sts) als Oberflächenadditiv ausgewählt. Die bei Temperaturen oberhalb von 150 °C beginnende Zersetzung (Abbildung 3.2) begrenzt dabei neben der Verarbeitungstemperatur auch die Auswahlmöglichkeiten für die Verwendung anderer thermoplastischer Polymere als Binder.

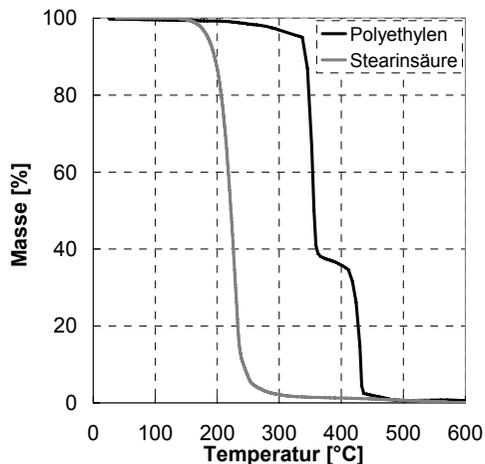


Abbildung 3.2: Masseverlust der Binderkomponenten Polyethylen und Stearinsäure in Abhängigkeit von der Temperatur

### 3.1.2.2 Aufbereitung der Massen

Um Fasern mit kleinen Durchmessern ( $< 100 \mu\text{m}$ ) extrudieren zu können, bedarf es sehr gut dispergierter Pulverpartikel in einer polymeren Matrix. Deshalb wurden zwei Aufbereitungsmethoden (Masseaufbereitung mit nicht mit Sts vorbeschichtetem bzw. mit vorbeschichtetem Pulver) und deren Auswirkungen auf die Extrudierbarkeit und die piezoelektrischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 3.3 zeigt beide Methoden.

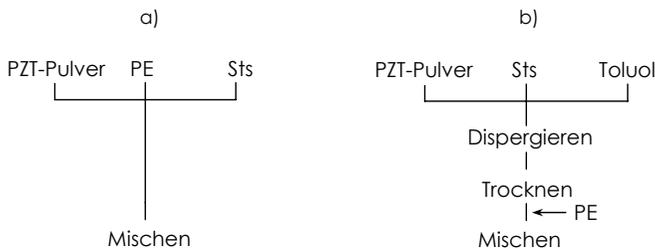


Abbildung 3.3: Methoden zur Aufbereitung der Massen für a) nicht mit Sts vorbeschichtetes Pulver und b) mit Sts vorbeschichtetes Pulver

Die Aufbereitung der Massen, d. h. das Dispergieren und Homogenisieren des Pulvers im Bindersystem, erfolgte in einem Messkneteter vom Typ Rheomix600 der Firma Thermo Electron Corporation, Karlsruhe, Deutschland.

Bei der ersten Aufbereitungsmethode wird zunächst das Polyethylen bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  geschmolzen. Anschließend werden die Stearinsäure und später das PZT-Pulver sukzessive zugegeben. Um vorhandene Pulvernester entfernen zu können, wird die Masse nach 30 Minuten aus dem Kneteter genommen. Nach dem Reinigen des Kneteters und dem erneuten Aufheizen der Masse auf  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt eine Reduzierung der Knettemperatur auf  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , wodurch sich die Viskosität der Masse und damit die eingebrachten Scherkräfte erhöhen. Während des Knetens findet eine Aufzeichnung des Drehmomentes und der Temperatur statt. Nach insgesamt vier Stunden ist ein konstantes Drehmoment erreicht. Da nach Shenoy [She99] die Masse nach Erreichen eines konstanten Drehmomentes ausreichend homogenisiert ist, wurde der Knetprozess nach dieser Zeit beendet.

Abbildung 3.4 zeigt eine typische Knetkurve für die Aufbereitung der Massen, an der der prinzipielle Verlauf des Drehmomentes während des Knetprozesses aufgezeigt werden soll.

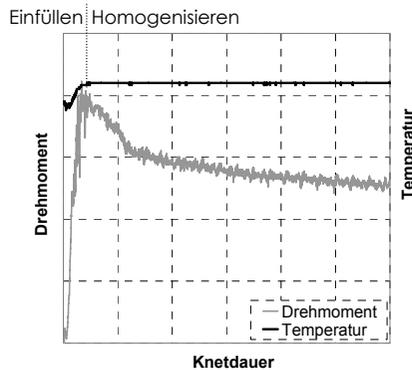


Abbildung 3.4: Typischer Verlauf des Drehmomentes und der Temperatur während des Knetens einer thermoplastischen Masse

Nachdem der Binder vollständig im Messkneiter geschmolzen wurde, wird das keramische Pulver zugegeben. Der Anstieg des Drehmomentes während des Einfüllens resultiert dabei daraus, dass die Pulverpartikel zunächst nicht vollständig mit dem Binder benetzt sind. Gleichzeitig führt die Reibung der Partikel gegeneinander sowie der Partikel mit der Wandung des Kneters auch zu einer Erhöhung der Prozess Temperatur. Nach dem Einfüllen beginnt der Homogenisierungsprozess. Die Pulverpartikel werden desagglomeriert und vollständig im Binder dispergiert. Das Drehmoment sinkt und verläuft nach einer vollständigen Desagglomeration und Benetzung der Partikel mit Binder parallel zur Zeitachse. Ist dieser Zustand erreicht, wird der Knetprozess beendet.

Der Unterschied in der Aufbereitung der Massen nach der zweiten Methode besteht darin, dass das Pulver, bevor es dem Binder zugegeben wird, mit dem Oberflächenadditiv beschichtet wurde. Für die Beschichtung (nach [McN99]) wurde zunächst der entsprechende Anteil an Stearinsäure in 300 ml Toluol gelöst. Anschließend wurden 300 g Pulver im Toluol dispergiert. Die Homogenisierung erfolgte während des 12-stündigen Rollens auf dem Rollenbock. Nach dem Trocknen des Pulvers wurde das mit Stearinsäure

beschichtete EC65 dem geschmolzenen Polyethylen zugegeben. Die folgenden Prozessschritte unterscheiden sich nicht von den oben genannten, so dass nach einer Gesamtknetdauer von vier Stunden die thermoplastische Masse entnommen werden kann.

Eine Zusammenfassung der Parameter, die während des Knetens konstant gehalten wurden, zeigt Tabelle 3.3.

Tabelle 3.3: Parameter für die Aufbereitung der thermoplastischen Massen

Füllgrad der Knetkammer (69 cm <sup>3</sup> max.)	70 Vol.-%
Rotoren	Sigma-Rotoren
Drehzahl	10 U/min
1. Knetabschnitt – Befüllen	
Dauer	30 min
Temperatur	140 °C
2. Knetabschnitt - Homogenisieren	
Dauer	210 min
Temperatur	30 min 140 °C, danach 120 °C

Je nach Aufbereitungsmethode wirken sich geringfügige Unterschiede im Polyethylen/Stearinsäure-Verhältnis auf die Herstellung von Fasern mit kleineren Durchmessern entscheidend aus. Die Zusammensetzungen der jeweils am besten geeigneten thermoplastischen Masse mit einem Pulvergehalt von 58 Vol.-% sind in der Tabelle 3.4 aufgelistet.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der untersuchten Massen mit unterschiedlich aufbereitetem Pulver (Pulvergehalt: 58 Vol.-%)

Bezeichnung	EC65 [Masse-%]	PE [Masse-%]	Sts [Masse-%]	PE/Sts
58nvor_10,5 (nicht vorbeschichtetes Pulver)	92,33	7,01	0,66	10,5:1
58vorb_15 (vorbeschichtetes Pulver)	92,32	7,21	0,48	15:1

Um den Einfluss der Aufbereitungsmethode auf die piezoelektrischen Eigenschaften untersuchen zu können, wurden zusätzlich Massen mit einem Verhältnis von Polyethylen/Stearinsäure von 10,5:1 für vorbeschichtetes Pulver hergestellt (58vorb\_10,5).

Aus der Literatur [Kri02] ist bekannt, dass der Pulverfüllgrad einen entscheidenden Einfluss auf den Sinterprozess hat. Mit steigendem Pulverfüllgrad wird der Sinterprozess erleichtert. Umgekehrt steigt mit höheren Pulveranteilen die Viskosität der Masse [Hei04], wodurch die Gefahr besteht,

dass durch den Abrieb an den Wänden der Knetkammer und an den Rotoren ungewünschte Verunreinigungen ins Material gelangen. Diese Verunreinigungen können nach Strock et al. [Str99] sowohl die Extrudierbarkeit als auch die späteren Fasereigenschaften beeinträchtigen. Um einen Einfluss des Pulverfüllgrades auf die Eigenschaften untersuchen zu können, wurden drei Massen mit 50 Vol.-%, 54 Vol.-% bzw. 58 Vol.-% EC65-Pulver hergestellt. Die Tabelle 3.5 zeigt die jeweiligen Ansätze.

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Massen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten an vorher mit Stearinsäure beschichtetem Pulver

Bezeichnung (Pulverfüllgrad)	EC65 [Masse-%]	PE [Masse-%]	Sts [Masse-%]	PE/Sts
50vorb_15 (50 Vol.-%)	89,69	9,67	0,64	15:1
54vorb_15 (54 Vol.-%)	91,08	8,37	0,55	15:1
58vorb_15 (58 Vol.-%)	92,32	7,21	0,48	15:1

Für die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Eigenschaften vom Pulverfüllgrad wurde das mit Stearinsäure vorbeschichtete EC65-Pulver verwendet. Die Knetversuche wurden, wie oben beschrieben, durchgeführt.

### 3.1.3 Extrusion

Die Extrusion der homogenisierten Massen erfolgte in einem vertikalen Kolbenextruder (RH7 Flowmaster, Malvern Instruments, Worcestershire, Großbritannien), der gleichzeitig die Möglichkeit bietet, rheologische Untersuchungen durchzuführen. Im Gegensatz zum Schneckenextruder gestattet - wie bereits erwähnt - der Kolbenextruder, die für die Faserextrusion notwendigen hohen Drücke aufzubringen. Das Evakuieren des Feedstocks während der Extrusion war mit dem verwendeten Kolbenextruder nicht möglich. In Abbildung 3.5 ist der Aufbau des als Kolbenextruder verwendeten Hochdruckkapillarrheometers RH7 schematisch dargestellt.

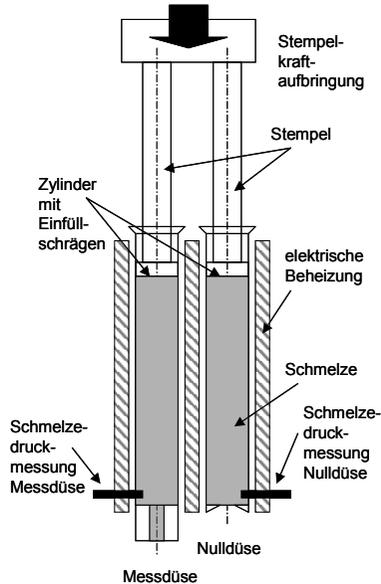


Abbildung 3.5: Schema eines Hochdruckkapillarrheometers [Bos04]

Mit Hilfe des Kolbenextruders wurde an speziellen Faserdüsen parallel zur Faserherstellung die scheinbare Viskosität der aufbereiteten Massen in Abhängigkeit von der scheinbaren Scherrate ermittelt. Die Extrusionstemperatur von 140 °C wird über drei separat ansteuerbare Heizzonen geregelt. Der Nachteil eines Temperaturgradienten in der Masse über den Zylinderdurchmesser (siehe Kapitel 2.2.7) wurde dadurch ausgeglichen, dass vor dem Extrudieren ausreichend lange gewartet wurde, um ein Durchwärmen des Feedstocks zu gewährleisten.

Mittels eines Druckaufnehmers lässt sich der Druck  $P_1$  am Düsen Eintritt messen. Aus dem Druckabfall  $\Delta P$ , der sich aus der Differenz des Massedruckes  $P_1$  und des Atmosphärendrucks  $P_2$  ergibt, der Scherrate  $\dot{\gamma}$  und der Düsengeometrie (Düsendurchmesser  $d_D$  und Länge der Düse  $l_D$ ) kann nach Gleichung (3.1) [Sch95] die Scherviskosität berechnet werden:

$$\eta = \left( \frac{d_D}{2 \cdot l_D} \right) \cdot \frac{\Delta P}{\dot{\gamma}} \quad (3.1).$$

Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  ist wiederum abhängig vom Durchmesser der Düse  $d_D$ , dem Zylinderdurchmesser des Rheometers  $d_Z$  sowie der Stempelgeschwindigkeit  $v_S$  und lässt sich mit folgender Gleichung (3.2) beschreiben:

$$\dot{\gamma} = \frac{4}{d_D^3} \cdot d_Z^2 \cdot v_S \quad (3.2).$$

Für die Berechnung der Scherviskosität wird ein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil der Schmelze in der Kapillare angenommen, das bei gefüllten Polymermischungen in der Regel nicht existiert. Ebenso setzt man voraus, dass keine Druckverluste infolge von Ein- und Auslaufvorgängen der Schmelze und infolge der Kapillargeometrie auftreten. Vernachlässigt man die Änderung im Strömungsprofil (d. h. die Änderungen in der Scherrate) und die Druckverluste (d. h. die Änderungen in der Schubspannung), so wird eine scheinbare Viskosität aus einer scheinbaren Scherrate und einer scheinbaren Schubspannung ermittelt [Han06].

Für die Untersuchungen werden die thermoplastischen Massen in den vorgeheizten Zylinder des Rheometers eingefüllt und nach dem Durchwärmen solange verdichtet, bis die ersten Fasern aus der Düse fließen. Die Messung wird gestartet und die Druckänderungen in Abhängigkeit von der Scherrate und der Versuchsdauer werden aufgezeichnet. Erst nach einer gewissen Einlaufzeit stellt sich in der Düse ein stationäres Strömungsfeld ein. Dieser Zustand ist durch ein entsprechendes Druckgleichgewicht bei der jeweiligen Scherrate gekennzeichnet und muss für die Berechnung der scheinbaren Scherviskosität abgewartet werden.

Für die Untersuchungen der Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate wurden Düsen mit einem Durchmesser von 300  $\mu\text{m}$  verwendet. Alle weiteren Parameter zeigen Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7.

Tabelle 3.6: Parameter für die Faserextrusion bei der Verwendung eines Hochdruckkapillarrheometers

Zylinderdurchmesser $d_z$	22 mm
Extrusionstemperatur	140 °C
Länge der Düse $l_D$	0,26 mm

Tabelle 3.7: Untersuchte Scherraten und korrespondierende Stempelgeschwindigkeiten bei der Extrusion durch Düsen mit unterschiedlichen Durchmessern

Düsendurchmesser $d_D$ [ $\mu\text{m}$ ]	Stempelgeschwindigkeit $v_s$ [mm/min]	Scherrate $\dot{\gamma}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
300	0,105	300
	0,176	500
	0,352	1000
	1,05	3000
150	0,176	4000
100	0,176	13500
70	0,176	39500

Bei der Herstellung von Fasern mit Durchmessern kleiner 300  $\mu\text{m}$  lag der Schwerpunkt auf der Extrudierbarkeit [Hei05]. Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigte sich, dass eine Stempelgeschwindigkeit von 0,176 mm/min im Hinblick auf die Probenentnahme während der kontinuierlichen Faserherstellung am besten geeignet ist. Deshalb wurde nicht die Scherrate, sondern die Stempelgeschwindigkeit konstant gehalten. Gleichzeitig unterstützt die langsame Stempelgeschwindigkeit ein weiteres Ausgleichen des Temperaturgradienten.

Als Maß für die Extrudierbarkeit wurde die Zeit bis zum Verstopfen der Düse definiert. Konnten die Massen länger als 20 min für die entsprechenden Düsendurchmesser-Scherraten-Kombinationen extrudiert werden, galt die Masse für diesen Durchmesser als extrudierbar.

Die Entnahme der für das Sintern benötigten 10 cm langen Faserstücke erfolgte während der kontinuierlichen Faserherstellung.

### 3.1.4 Entbindern und Sintern

Das Entbindern und Sintern der Fasern fand in einem Muffelofen Typ PY12H der Firma Pyrotech Brennofenbau GmbH, Osnabrück, Deutschland statt. Das Programm für das Entbindern wurde an das Ausbrennverhalten des Bindersystems angepasst (Kapitel 3.1.2.1). Die Sinterung schloss direkt an das

Zersetzen des Polymers an. Abbildung 3.6 zeigt schematisch den Temperatur-Zeit-Verlauf während der thermischen Behandlung, der bei allen Sinterungen mit Hilfe eines Platin-Rhodium - Platin-Thermoelementes überwacht wurde.

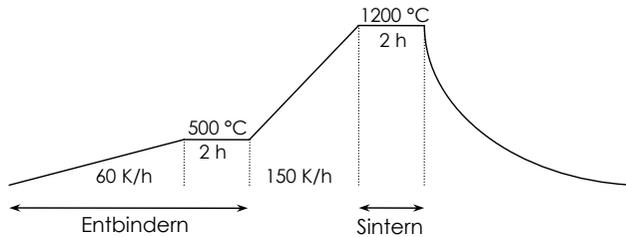


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufes während des Sinterns von PZT-Fasern

Um PbO-Verluste während des Sinterns zu vermeiden, erfolgte die Sinterung in einer PbO-reichen Atmosphäre. Da die Messungen der freien Dehnung an Fasern, die in einer  $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ -Atmosphäre gesintert wurden, kleinere maximale Dehnungen  $S_{\text{max}}$  lieferten, wurde ein reines PbO-Pulver als Atmosphärenpulver für die Einstellung eines entsprechenden PbO-Partialdruckes verwendet.

Die Fasern wurden in einem Aluminiumoxidtiegel auf einer Zirkonoxid-Platte mit V-förmigen Einkerbungen gesintert. Um den direkten Kontakt der Fasern mit dem Atmosphärenpulver zu vermeiden, wurde die Innenseite des Tiegeldeckels mit einer Suspension aus Ethanol und 1 g PbO-Pulver beschichtet. Die Sinteranordnung ist schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt.

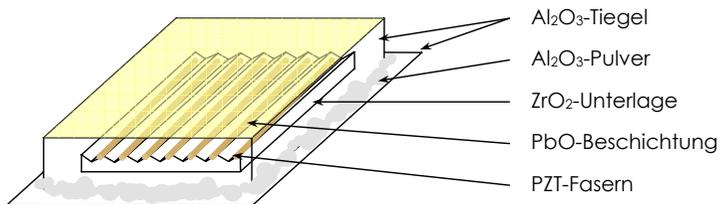


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Sinteranordnung für das Sintern von PZT-Fasern

Die Ränder des Tiegels wurden zusätzlich mit Aluminiumoxidpulver abgedichtet, um ein Austreten des Bleioxids aus dem Tiegel zu verhindern. Damit stand den

Fasern jeweils eine konstante Menge an PbO-Atmosphärenpulver zur Verfügung. Ein gezieltes Einstellen des PbO-Dampfdruckes war nicht möglich, da die Dampfdrücke für die einzelnen Fasertypen mit den variierenden Durchmessern und Pulverfüllgraden in den Grünfasern nicht bekannt waren.

Die folgende Tabelle (Tabelle 3.8) listet die jeweils durchgeführten Sinterversuche auf.

Tabelle 3.8: Sintertemperatur, Haltezeit und untersuchte Gründurchmesser für Fasern, die aus unterschiedlichen Massezusammensetzungen hergestellt wurden

Bezeichnung	1050 °C		1200 °C	
	0 h	2 h	0 h	2 h
58nvor_10,5	-	-	-	300 µm
58vorb_10,5	-	-	-	300 µm
58vorb_15	300 µm	300 µm	300 µm	300 µm
	150 µm	150 µm	150 µm	150 µm
	100 µm	100 µm	100 µm	100 µm
	70 µm	70 µm	70 µm	70 µm
54vorb_15	-	-	-	300 µm
50vorb_15	-	-	-	300 µm

Grünfasern mit variierendem Faserdurchmesser und einem Füllstoffgehalt von 58 Vol.-% wurden bei zwei unterschiedlichen Temperaturen gesintert. Zusätzlich wurde auch der Einfluss der Haltezeit untersucht. Alle anderen Grünfasertypen wurden bei 1200 °C für 2 h gesintert.

## 3.2 Fasercharakterisierung

### 3.2.1 Vorbemerkung

Die gesinterten Fasern wurden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, d. h., hinsichtlich ihrer Porosität und Korngröße, der Phasenzusammensetzung, der chemischen Zusammensetzung über den Faserquerschnitt sowie der ferroelektrischen Eigenschaften untersucht.

### 3.2.2 Keramografische Anschliffe

Für die Bestimmung der Porosität und der Korngröße wurden die gesinterten Fasern horizontal, für die Mikrosondenuntersuchung vertikal in das Dreikomponenten-Epoxidharz Technovit 4000 (Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG, Wehrheim, Deutschland) eingebettet. Bei Raumtemperatur härteten die

Proben innerhalb von einer Stunde aus. Das anschließende Schleifen und Polieren erfolgte auf einer Poliermaschine vom Typ Phoenix 4000 der Firma Bühler GmbH, Düsseldorf, Deutschland. Die entsprechenden Präparationsschritte mit Angaben zu den verwendeten Schleif- und Schmiermitteln sowie der Drehzahl  $n$ , der Anpresskraft  $F$  und der Polierdauer  $t$  sind in der Tabelle 3.9 aufgeführt.

Tabelle 3.9: Keramografische Präparationsschritte für gesinterte Fasern

Schleifmedium	Körnung	Schmiermittel	$n$ [U/min]	$F$ [N]	$t$ [min]
SiC-Papier	600 <sup>er</sup>	Wasser	150	-	bis plan
Diamantsuspension <sup>1</sup> auf Poliertuch <sup>2</sup>	6 $\mu\text{m}$ 3 $\mu\text{m}$	ölbasiert <sup>3</sup>	100	20	30
Diamantsuspension auf Nylontuch <sup>4</sup>	1 $\mu\text{m}$	ölbasiert	100	20	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Suspension <sup>5</sup> auf OP-Chem-Tuch <sup>6</sup>	0,04 $\mu\text{m}$	Wasser	100	15	30

<sup>1</sup>: DP-Suspension, Struers, Ballerup, Dänemark

<sup>2</sup>: Texmet, Bühler GmbH, Düsseldorf, Deutschland

<sup>3</sup>: Lubrikant rot, Struers, Ballerup, Dänemark

<sup>4</sup>: DP-Dur, Struers, Ballerup, Dänemark

<sup>5</sup>: OP-AA Suspension, Struers, Ballerup, Dänemark

<sup>6</sup>: OP-Chem, Struers, Ballerup, Dänemark

### 3.2.3 Mikrostruktur

#### 3.2.3.1 Dichte

Aufgrund der Fasergeometrie gestaltete sich die Bestimmung der Rohdichte mit Hilfe der klassischen Messmethoden schwierig. Bei der Verwendung eines Heliumpyknometers ist ein Mindestvolumen von 1 cm<sup>3</sup> erforderlich, was bei Fasern mit einem Durchmesser von 70  $\mu\text{m}$  eine Gesamtfaserlänge von etwa 260 m erfordern würde und damit die im Rahmen der Arbeit gesinterten Mengen an Fasern weit überträfe. Auch über das archimedische Prinzip ist eine Bestimmung der Dichte nicht möglich. Zum einen war die Bestimmung der Masse der einzelnen Fasern nicht mit einer ausreichend hohen Genauigkeit ( $\pm 0,0005$  g) möglich, zum anderen bilden sich bei einer Messung mehrerer Fasern aufgrund der zwischen den Fasern wirkenden Kräfte Kanäle, in die die Flüssigkeit nicht eindringen kann.

Deshalb wurde an geschliffenen und polierten Proben anhand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (Vega Plus 5136 MM, Tescan, Brno, Tschechische Republik) der Flächenanteil der Poren bestimmt. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogrammes DigitalMicrograph 3.10.0 (Gatan Inc., Pleasanton, USA). Für die untersuchten gesinterten Fasern wurden dabei jeweils identische Flächen ausgewertet.

Einen Anhaltspunkt über den Grad der Verdichtung lieferte auch die Messung der Schwindung der Fasern während der thermischen Behandlung. Hierfür wurden für je drei Fasern die Durchmesser der Grünfasern  $d_G$  und der gesinterten Fasern  $d_s$  an jeweils drei Stellen bestimmt. Die lineare Schwindung errechnet sich nach German [Ger96] aus der Gleichung (3.3):

$$\text{Schwindung} = \left(1 - \frac{d_s}{d_G}\right) \cdot 100 \quad (3.3).$$

### 3.2.3.2 Korngröße

Für die Bestimmung der Korngrößen wurden die geschliffenen und polierten Proben nasschemisch angeätzt. Der nasschemische Ätzprozess nutzt dabei die selektive Löslichkeit der Korngrenzen, die sich durch Verunreinigungen in der Korngrenzzone bzw. durch stark gestörte Strukturbereiche innerhalb der Korngrenzen ergibt [Sch96c]. Die verwendete Ätzlösung besteht aus 5 ml Salzsäure, 95 ml destilliertem Wasser und 5 Tropfen 40-prozentiger Flusssäure [Ham96]. Die Ätzdauer beträgt 5 s bis 20 s.

Je nach der Kombination der technologischen Parameter konnten jedoch nicht bei allen Proben die Korngrenzen sichtbar gemacht werden. Die Korngrößen dieser Proben wurden entweder über einen thermischen Ätzprozess, der bei 1050 °C innerhalb von zwei Minuten in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre durchgeführt wurde, oder anhand der Bruchflächen bestimmt, wenn ein intergranularer Bruch auftrat. Vergleichsmessungen an Fasern, die thermisch und chemisch geätzt werden konnten bzw. deren Bruchflächen zusätzlich auswertbar waren, zeigten keinen Unterschied in der Korngröße. An kommerziellen Fasern der Firma Smart Materials waren alle drei Methoden erfolgreich anwendbar. Auch hier wurden

im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Werte für die Korngrößen ermittelt. Eine Auflistung der für die jeweiligen Faserdimensionen angewandten Ätzmethode zeigt Tabelle 3.10.

Tabelle 3.10: Verwendete Verfahren zur Bestimmung der Korngröße in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser

Ø [µm]	1050 °C		1200 °C	
	0 h	2 h	0 h	2 h
300	thermisch geätzt	thermisch geätzt	thermisch geätzt	thermisch geätzt
	Bruchfläche	Bruchfläche	Bruchfläche	Bruchfläche
150	thermisch geätzt	thermisch geätzt	thermisch geätzt	thermisch geätzt
	Bruchfläche	Bruchfläche	Bruchfläche	
100	chemisch geätzt	chemisch geätzt	chemisch geätzt	chemisch geätzt
	Bruchfläche			
70	chemisch geätzt	chemisch geätzt	chemisch geätzt	chemisch geätzt

Die Auswertung der Korngröße erfolgte anhand von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen mit Hilfe der linearen Intercept-Methode [Chi02].

### 3.2.4 Zusammensetzung

#### 3.2.4.1 Röntgendiffraktometrie

Die röntgenografischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät X'Pert Pro MPD der Firma PANalytical, Almelo, Niederlande und unter Verwendung von CuK<sub>α</sub>-Strahlung (40 mA Filamentstrom, 40 kV Beschleunigungsspannung) durchgeführt. Die Fasern wurden zunächst in Kapillaren gemessen. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in PZT-Materialien (3-4 µm, [Che92]) wurden die Fasern zusätzlich gemörsert und mit Hilfe von Vaseline auf einem Siliziumeinkristall aufgebracht. Die Messprogramme für die jeweilige Messmethode sind in Tabelle 3.11 aufgeführt.

Tabelle 3.11: Parameter für die Bestimmung der Phasenzusammensetzung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie

	Kapillarmessung	gemörserte Faser
Messmethode	Debye-Scherrer	Bragg-Brentano
Winkelbereich $2\theta$	10° bis 120°	5° bis 80°
Schrittweite	0.017°	
Messzeit/Schritt	1000 s	1250 s
Blenden primärseitig	Divergenzblende $\frac{1}{4}^\circ$ ; Antistreustrahlblende $\frac{1}{2}^\circ$	Divergenzblende $\frac{1}{4}^\circ$ ; Antistreustrahlblende $\frac{1}{2}^\circ$
sekundärseitig	Antistreustrahlblende $\frac{1}{4}^\circ$	Antistreustrahlblende $\frac{1}{4}^\circ$

Um Aussagen zur Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung über den Faserdurchmesser zu gewinnen, wurde mit Hilfe des oben genannten nasschemischen Ätzverfahrens Material über den Faserquerschnitt abgetragen. Die Phasenzusammensetzung der geätzten Fasern wurde anschließend erneut in der Debye-Scherrer-Anordnung bestimmt.

#### 3.2.4.2 Mikrosondenuntersuchung

Die Mikrosondenanalyse bietet die Möglichkeit, ortsauflösend die chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Für die Untersuchungen stand das Gerät der Firma Jeol Ltd. (Tokio, Japan) des Types JXA-8800RL zur Verfügung. Die Messungen erfolgten an polierten und mit Graphit beschichteten Faserquerschnitten von Proben, die bei 1200 °C für 2 h gesintert wurden und einen Gründurchmesser von 300  $\mu\text{m}$  bzw. 70  $\mu\text{m}$  aufwiesen. Mit Hilfe der wellenlängendispersiven Röntgenanalyse konnten die Anteile der Hauptelemente quantitativ mit einem Fehler von  $\pm 1\%$  bestimmt werden. Entlang des Faserdurchmessers wurde die chemische Zusammensetzung in 1  $\mu\text{m}$ -Abständen ermittelt. Dafür wurde die Messdauer pro Messschritt auf 15 Sekunden festgelegt. Bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einer Strahlstromstärke von 20 nA wurde die Zusammensetzung über den Faserquerschnitt bestimmt. Die verwendeten Standards sowie die für die Auswertung herangezogenen Messlinien sind in der Tabelle 3.12 zusammengefasst.

Tabelle 3.12: Parameter für die Mikrosondenuntersuchungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung über den Faserquerschnitt

Element	Standard	Messlinie
Pb	PbCrO <sub>4</sub> (SPI Supplies, West Chester, USA)	M <sub>α</sub>
Zr	ZrO <sub>2</sub> (Jeol Ltd., Croissy sur Seine, Frankreich)	L <sub>α</sub>
Ti	SrTiO <sub>3</sub> (Alfa Aesar GmbH und Co KG, Karlsruhe, Deutschland)	K <sub>α</sub>
Sr		L <sub>α</sub>

### 3.2.5 Ferroelektrische Einzelfasercharakterisierung

Um die Streuungen in den ferroelektrischen Eigenschaften von PZT-Einzelfasern zu ermitteln, wurden in Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Strukturtechnologien der ETH Zürich zwei neue Verfahren zur Charakterisierung von PZT-Einzelfasern hinsichtlich der Abhängigkeit der freien Dehnung  $S$  und der Polarisation  $P$  von der angelegten elektrischen Feldstärke  $E$  entwickelt.

#### 3.2.5.1 Probenpräparation

Die Bestimmung der freien Dehnung bzw. der Polarisation in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke erfolgte an Fasern mit einer Länge von etwa 3,5 mm. Abbildung 3.8 zeigt den dafür verwendeten Probenhalter aus PMMA.

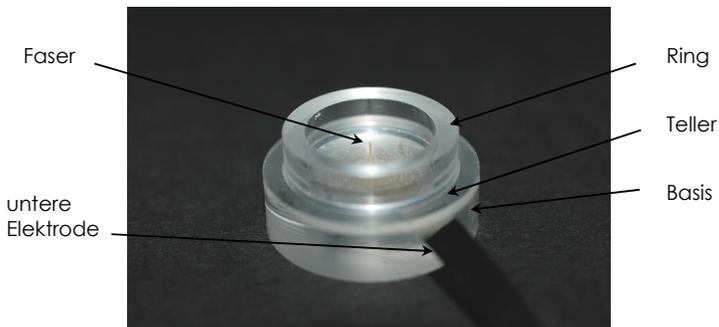


Abbildung 3.8: Probenhalter für die ferroelektrische Charakterisierung von PZT-Einzelfasern

Der Probenhalter besteht aus drei Teilen – einer Basis, einem Teller und einem Ring. Zwischen Basis und Teller befindet sich die untere Elektrode, bestehend aus einem 10  $\mu\text{m}$ -dicken, etwa 3 mm breitem Stahlband. Im Teller ist eine im Durchmesser 300  $\mu\text{m}$  große und 0,8 mm tiefe Bohrung, in der die Faser platziert wird. Zur besseren Kontaktierung mit der unteren Elektrode wird für die

Positionierung der Faser ein leitfähiges Epoxidharz (Electrodag 5915, Acheson Colloids Company, Washington, USA) verwendet, das nach einem Aushärtungsprozess bei erhöhten Temperaturen (80 °C, 2 h) seine maximale Leitfähigkeit besitzt. Um einen guten elektrischen Kontakt zum Messkopf (= obere Elektrode) zu gewährleisten, wird auch der obere Faserquerschnitt mit etwas Silberepoxid benetzt. Insgesamt verkürzt sich dadurch die aktive freie Länge der Faser auf 2,5 mm bis 2,8 mm. Um einen elektrischen Durchschlag der Faser während des Polarisierens und Messens zu verhindern, wurden die Fasern in Silikonöl getaucht. Die Fasern wurden bei Raumtemperatur und Feldstärken von 3,5 kV/mm fünf Minuten polarisiert. Die Messung der freien Dehnung  $S$  in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke  $E$  schloss direkt an die Polarisierung an. Die Hysteresekurven wurden an den bereits polarisierten Proben nach einer ausreichenden Alterung der Proben (mehrere Tage) aufgenommen.

### 3.2.5.2 Bestimmung der freien Dehnung $S(E)$

Die Bestimmung der freien Dehnung erfolgt mit Hilfe des Dynamisch Mechanischen Analysengerätes DMA 7e der Firma Perkin Elmer, Wellesley, USA. In Abbildung 3.9 ist schematisch das Messprinzip dargestellt.

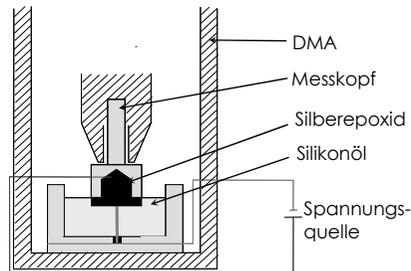


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Messprinzips für die Ermittlung der freien Dehnung an PZT-Einzelfasern

In der Regel wird ein DMA-Gerät für die Bestimmung des rheologischen Verhaltens von Polymeren, Polymerblends oder Kompositmaterialien unter dynamischen Bedingungen eingesetzt. Neben den dynamischen Untersuchungen zur Bestimmung des Verlust- und Speichermoduls, der Nachgiebigkeit oder des Dämpfungsverhaltens können aber zum Beispiel auch

statische Messungen zur Ermittlung des Kriechverhaltens bei konstanter Kraft durchgeführt werden. Diese Möglichkeit der statischen Charakterisierung von Proben wurde genutzt, um die Fasern elektromechanisch zu analysieren. Der Messkopf des DMAs wurde dafür um einen PMMA-Messkopf ergänzt, der es zum einen ermöglicht, einen mechanischen Kontakt zur Probe herzustellen, und der zum anderen die Spannungszuführung gewährleistet. Da die freie Dehnung der Fasern ermittelt werden soll, wurde bei einer konstanten Kraft von  $F = 0 \text{ N}$  gemessen. Mit Hilfe des DMA-Gerätes wird so die durch das Anlegen eines quasistatischen Wechselfeldes hervorgerufene Auslenkung der Fasern bestimmt. Je nach Faserlänge und Fasereigenschaften werden Längenänderungen im Bereich zwischen  $2,5 \mu\text{m}$  bis  $14 \mu\text{m}$  erreicht. Bei einer vom Hersteller angegebenen Messgenauigkeit von  $50 \text{ nm}$  sind somit Messabweichungen durch das DMA-Gerät von maximal  $2\%$  zu erwarten. Die freie Dehnung wurde im Bereich zwischen  $-3 \text{ kV/mm}$  und  $+3 \text{ kV/mm}$  mit einer Frequenz von  $2,778 \text{ MHz}$  ermittelt. Den für diese Untersuchungen verwendeten Messkopf zeigt Abbildung 3.10.

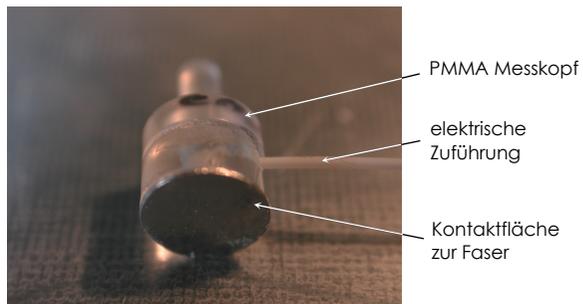


Abbildung 3.10: Für die Untersuchungen verwendeter Messkopf

Im Hinblick auf die Messgenauigkeiten, die durch die Modifizierungen am Messaufbau und das Montieren der Faserstücke im Probenhalter hervorgerufen werden, wurde ein und dieselbe  $300 \mu\text{m}$ -Faser der Firma Smart Materials mehrmals gemessen. Danach ergaben sich für die maximale Dehnung Messwertabweichungen von etwa  $\pm 2\%$ .

### 3.2.5.3 Bestimmung der Polarisation P(E)

Für Fasern mit einem Durchmesser von 300  $\mu\text{m}$  wurde zusätzlich die Polarisation P in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld E bestimmt. Strom und Ladungsverschiebung D ( $D = P + \epsilon E$ ) wurden mit einer am Zentrum für Strukturtechnologien der ETHZ entwickelten Messschaltung gemessen. Der erste von drei Operationsverstärkern wandelt den durch die Faser fließenden Strom in ein Spannungssignal um. Dadurch sind Ströme größer 10 nA mit sehr hoher Genauigkeit messbar. Der zweite Operationsverstärker entkoppelt das Signal, welches vom dritten Operationsverstärker zu einem der Ladungsverschiebung proportionalen Signal integriert wird. Die Aufnahme der Signale aus dem Hochrichter (angelegte elektrische Feldstärke) und aus der Messschaltung (Strom bzw. Ladungsverschiebung) erfolgte über ein Vierkanal-Oszilloskop (TDS5034B der Firma Tektronix, Berkshire, Großbritannien).

Die Fasern wurden bei Raumtemperatur und mit einer Frequenz von 1 Hz vermessen. Das angelegte, elektrische Feld in Form eines Dreieckssignals wurde sukzessive von  $\pm 1 \text{ kV/mm}$  bis auf  $\pm 3 \text{ kV/mm}$  in  $0,5 \text{ kV/mm}$ -Schritten erhöht.

Der Einfluss des Messaufbaus auf die gemessene Ladungsverschiebung (kapazitiver Anteil durch das Silikonöl und die Leitungen, sonstige Verluste) wurde durch Subtraktion einer Referenzmessung an einer äquivalenten Glasfaser kompensiert. Der kapazitive Anteil der PZT-Faser wurde rechnerisch abgezogen. Der ohmsche Anteil erwies sich als vernachlässigbar und wurde deshalb nicht berücksichtigt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Extrusion von PZT-Fasern

#### 4.1.1 Einfluss der Aufbereitungsmethode

Vorangegangene Versuche zeigten, dass die Extrudierbarkeit, d. h. die Zeit bis zum Verstopfen einer 300 µm-Düse, für nicht mit Stearinsäure vorbeschichtetes EC65-Pulver bei einem Polyethylen/Stearinsäure-Verhältnis von 10,5:1 maximal ist [Hei05]. Des Weiteren ergaben die Untersuchungen, dass bei einer Vorbeschichtung des Pulvers mit dem gleichen Anteil an Stearinsäure die Extrudierbarkeit vor allem durch Düsen mit kleineren Durchmessern verbessert wird. In Abhängigkeit von der Aufbereitungsmethode ergeben sich auch bei den rheologischen Untersuchungen Unterschiede. Abbildung 4.1a zeigt die Drehmomente der Massen mit dem nicht vorbeschichteten bzw. mit dem vorbeschichteten EC65-Pulver (Anteil jeweils 58 Vol.-%) während der letzten dreißig Knetminuten.

Bei beiden Massen verläuft das Drehmoment am Ende des Knetprozesses parallel zur Zeitachse, d. h., die Massen sind ausreichend homogenisiert. Für die vorbeschichteten Pulver-Polymer-Gemische liegt das mittlere Drehmoment bei  $(12,4 \pm 0,6)$  Nm und damit etwa 1,5 Nm über dem für die Massen mit nicht vorbeschichtetem Pulver. Dieses Verhalten wird durch die Bestimmung der scheinbaren Scherviskosität in Abhängigkeit von der scheinbaren Scherrate bestätigt (Abbildung 4.1b). Massen, die das mit Stearinsäure vorbeschichtete EC65 enthalten, weisen eine von der Scherrate abhängige höhere scheinbare Scherviskosität auf. Dieser Effekt ist auf eine bessere Desagglomeration der Pulverpartikel während des Beschichtungsprozesses zurückzuführen. Während des Homogenisierens der Toluol-Stearinsäure-Pulver-Dispersion werden die Pulveragglomerate aufgebrochen. Die gleichzeitige Adsorption der Stearinsäure an der Partikeloberfläche verhindert eine Reagglomeration. Damit enthält die Masse einen vergleichsweise höheren Anteil an wirksamer Gesamtpartikeloberfläche, die vom Bindersystem benetzt werden muss.

Dadurch reduziert sich der Anteil an polymerer Phase, der zum Fließen beitragen kann, was zu einem höheren Drehmoment bzw. einer höheren Viskosität führt.

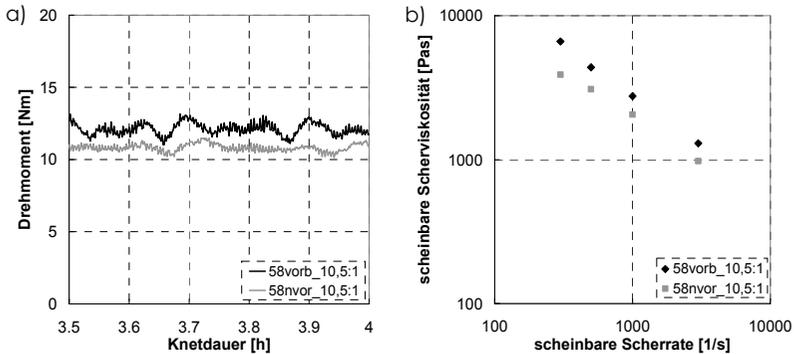


Abbildung 4.1: a) Verlauf des Drehmomentes während der letzten 30 Knetminuten sowie b) Abhängigkeit der scheinbaren Scherviskosität von der scheinbaren Scherrate bei der Extrusion durch 300 µm-Düsen für die beiden Aufbereitungsmethoden der Massen (nicht mit Stearinsäure vorbeschichtetes Pulver bzw. mit Stearinsäure vorbeschichtetes Pulver)

Die oben bereits erwähnte bessere Extrudierbarkeit der Massen, die die vorbeschichteten Pulverpartikel enthalten, stützt die Theorie von der stärkeren Desagglomeration [Hei05]. Abbildung 4.2 zeigt den Druckverlauf während der Extrusion durch eine 150 µm-Düse.

Bei den Massen mit dem nicht vorbeschichteten Pulver verstopfen die Düsen bereits nach einer Minute, noch bevor ein Druckgleichgewicht erreicht ist. Massen, die das mit Stearinsäure vorbeschichtete EC65 enthalten, zeigen dagegen auch nach über 20 min keine Anzeichen von einer Verstopfung der Düse, die durch einen Anstieg des Druckes gekennzeichnet wäre.

Abbildung 4.1b zeigt außerdem, dass sich das EC65/Polyethylen/Stearinsäure-Gemisch strukturviskos verhält, d. h., mit steigender scheinbarer Scherrate sinkt die scheinbare Scherviskosität. Nach Schramm [Sch95] ergibt sich dieses Verhalten aus dem Bestreben der verzweigten und verknäulten Polymerketten, im Ruhezustand einen möglichst ungeordneten Zustand einzunehmen und beizubehalten. Mit zunehmender Scherrate orientieren sich die Polymerketten

in Fließrichtung, wodurch der Fließwiderstand abnimmt und somit die Scherviskosität sinkt.

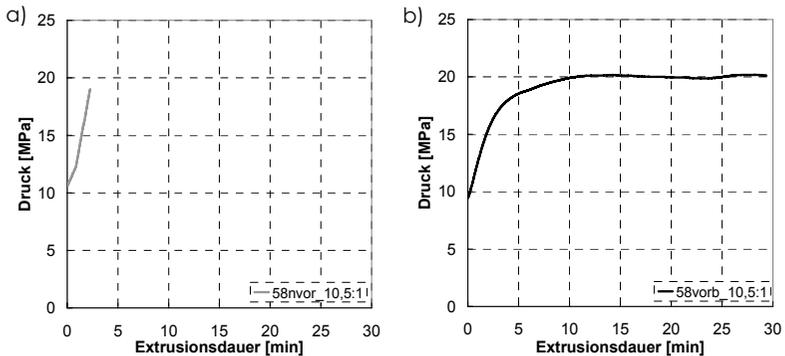


Abbildung 4.2: Druckverlauf am Düseneingang einer 150 µm-Düse während der Extrusion von Massen, die 58 Vol.-% des a) nicht vorbeschichteten bzw. b) des mit Stearinsäure vorbeschichteten Pulvers enthalten (Stempelgeschwindigkeit = 0,176 mm/min)

#### 4.1.2 Einfluss des Pulverfüllgrades

Poren reduzieren die dielektrischen, piezoelektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften von PZT-Materialien [LiJ03]. Dementsprechend ist die Minimierung des Anteils an Poren erstrebenswert. Hohe Pulverfüllgrade im Grünkörper unterstützen den Verdichtungsprozess und reduzieren gleichzeitig die auftretende Schwindung während des Sinterns. Somit sind möglichst hohe Anteile an Pulver in der Grünfaser wünschenswert. Die Auswirkungen auf die verarbeitungstechnischen Eigenschaften werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigten, dass sich die Extrudierbarkeit durch die Vorbeschichtung der Pulver mit Stearinsäure verbessert. Weiterführende Versuche ergaben, dass durch diesen Aufbereitungsprozess geringere Mengen an Stearinsäure benötigt werden, um eine gute Extrudierbarkeit auch durch Düsendurchmesser kleiner 150 µm zu erzielen. Als optimal erwies sich ein Verhältnis von PE/Sts von 15:1. Deshalb wurden die nachfolgenden Untersuchungen bei diesen geringeren Stearinsäureanteilen durchgeführt.

Abbildung 4.3 zeigt die Entwicklung des Drehmomentes und der scheinbaren Scherviskosität in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad.

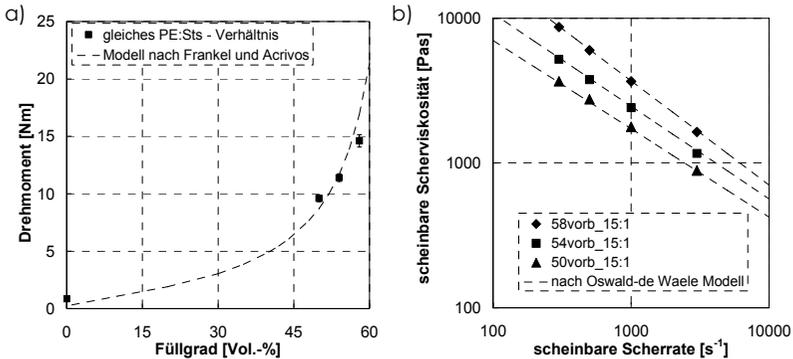


Abbildung 4.3: a) Abhängigkeit des Drehmomentes vom Füllgrad sowie b) der scheinbaren Scherviskosität von der scheinbaren Scherrate und dem Füllstoffgehalt bei der Extrusion durch Düsenöffnungen von 300 µm

Für Massen, die 50 Vol.-%, 54 Vol.-% bzw. 58 Vol.-% EC65-Pulver enthalten, steigt das Drehmoment von  $(9,6 \pm 0,3)$  Nm über  $(11,4 \pm 0,3)$  Nm auf  $(14,6 \pm 0,5)$  Nm an. Ebenso erhöht sich die scheinbare Scherviskosität für zunehmende Pulvergehalte.

Unter der Bedingung, dass das Drehmoment proportional zur Viskosität ist, lässt sich der Anstieg des Drehmomentes für hohe Pulverfüllgrade in guter Näherung nach dem von Frankel und Acrivos [Fra67] aufgestellten Modell für die Viskosität  $\eta$  beschreiben (Gleichung (4.1)).

$$\eta = \frac{9}{8} \eta_{PE+Sts} \frac{(\phi / \phi_{\max})^{1/3}}{1 - (\phi / \phi_{\max})^{1/3}} \quad (4.1).$$

Dabei bezeichnet  $\eta_{PE+Sts}$  die Viskosität (bzw. das Drehmoment) für das Bindersystem,  $\phi$  den Füllgrad und  $\phi_{\max}$  den maximalen Füllgrad. Anhand des Modells konnte ein maximal möglicher Pulverfüllgrad von 69 Vol.-% ermittelt werden. Ist die scheinbare Scherviskosität des Bindersystems bei den gewählten Untersuchungsbedingungen bekannt, ließen sich die gleichen Überlegungen auch auf die scheinbare Scherviskosität übertragen.

Die Erhöhung des Drehmomentes bzw. der Viskosität mit steigendem Pulverfüllgrad wird hauptsächlich durch drei Effekte hervorgerufen. Mit höheren Pulvergehalten reduziert sich der Anteil an Polyethylen. Gleichzeitig steigt der Bedarf an Binder, der zur Benetzung der größeren Gesamtoberfläche benötigt wird. Insgesamt verringert sich dadurch der Anteil an Binder, der zum Fließen der Masse mit höheren Pulverfüllgraden beitragen kann, wodurch das Drehmoment und damit die Viskosität zunehmen. Zusätzlich trägt der vergleichsweise verringerte Anteil an im Polyethylen gelöster Stearinsäure zur Erhöhung der rheologischen Kennwerte bei. Unter der Annahme, dass die Partikeloberfläche (OF) mit einer Monolage an Stearinsäuremolekülen bedeckt ist, nimmt der freie Anteil an Stearinsäure im Polyethylen ab (vergleiche Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Anteil an Stearinsäure, der in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt die Partikeloberfläche mit einer Monolage an Stearinsäuremolekülen bedeckt bzw. der im Polyethylen gelöst werden kann

Bezeichnung	$\phi$ [Vol.-%]	Binderzusammensetzung		Sts an OF [g]	Sts in PE gelöst [g]	PE/(Sts in PE gelöst)
		Sts [g]	PE [g]			
50vorb_15:1	50	1,37	20,70	0,46	0,91	23:1
54vorb_15:1	54	1,26	19,05	0,49	0,80	24:1
58vorb_15:1	58	1,15	17,39	0,53	0,62	28:1

D. h., wird der Pulverfüllgrad  $\phi$  von 50 Vol.-% auf 58 Vol.-% erhöht, verringert sich die im Polyethylen gelöste Menge an Stearinsäure um fast 20 Masse-%. Da Stearinsäure ein Weichmacher für Polyethylen ist, bewirkt ein niedrigerer Anteil an Stearinsäure im Polyethylen, dass das Drehmoment bzw. die Viskosität steigt. Abbildung 4.4 belegt den viskositätsreduzierenden Einfluss der Stearinsäure.

Wird reinem Polyethylen sukzessive Stearinsäure zugegeben, dann sinkt das Drehmoment. Bei einer Erhöhung des Stearinsäuregehaltes auf 6 Masse-% reduziert sich das Drehmoment um etwa 25 %. Die Messungen bestätigen somit, dass der durch den höheren Pulveranteil verursachte geringere Anteil an „freier“ Stearinsäure im Polyethylen zur Erhöhung des Drehmomentes und damit der Viskosität beiträgt. Die der Tabelle 4.1 zugrunde liegenden Berechnungen ergeben einen Anteil an freier Stearinsäure zwischen 3,5 Masse-% und 4,5 Masse-% für Massen, die 58 Vol.-% bzw. 50 Vol.-% Pulver enthalten.

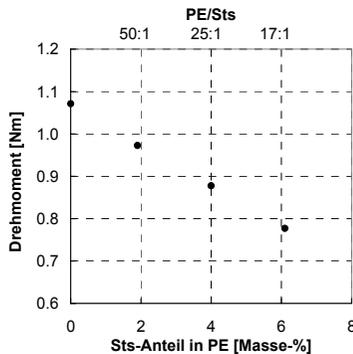


Abbildung 4.4: Abhängigkeit des Drehmomentes vom Anteil an im Polyethylen gelöster Stearinsäure

Abbildung 4.3b bestätigt das strukturviskose Verhalten des EC65/Polyethylen/Stearinsäure-Gemisches. Die Abhängigkeit der Scherviskosität von der Scherrate kann mit Hilfe des Modells von Ostwald und de Waele im Bereich mittlerer bis hoher Scherraten [She99] beschrieben werden (Gleichung (4.2)).

$$\eta = K \dot{\gamma}^{m-1} \quad (4.2).$$

Dabei beschreibt K die Steifigkeit des Polymers. Je höher der Faktor K ist, desto viskoser ist die Polymer-Pulver-Mischung. Der Exponent m beschreibt die Pseudoplastizität der Masse. Je stärker m von eins abweicht, desto strukturviskoser ist das Material. Tabelle 4.2 fasst die nach dem Ostwald-de Waele Modell ermittelten Faktoren zusammen. Außerdem ist der Korrelationsfaktor  $R^2$  angegeben.

Tabelle 4.2: Nach dem Ostwald-de Waele Modell ermittelte Faktoren für die Beschreibung der Scherratenabhängigkeit der scheinbaren Scherviskosität

	K	m	$R^2$
50vorb_15:1	116700	0,39	0,9999
54vorb_15:1	205400	0,36	0,9999
58vorb_15:1	534600	0,28	0,9999

Die rheologischen Untersuchungen zeigen, dass der Betrag der Viskositätserhöhung durch die Erhöhung des Pulverfüllgrades von der scheinbaren Scherrate abhängig ist (vergleiche Abbildung 4.3b). Während bei

einer Steigerung des Anteils an Pulver von 50 Vol.-% auf 58 Vol.-% bei einer scheinbaren Scherrate von  $300 \text{ s}^{-1}$  die Viskosität um etwa 54 % zunimmt, erhöht sich die Viskosität bei einer scheinbaren Scherrate von  $3000 \text{ s}^{-1}$  nur um circa 42 %. Dieses Verhalten wird durch den Exponenten  $m$  im Oswald-de Waele Modell zum Ausdruck gebracht, der die Steigung der Kurven bestimmt. Je höher der Pulveranteil in den Massen ist, umso geringer ist  $m$ , d. h., umso steiler ist der Abfall der scheinbaren Scherviskosität mit zunehmender Scherrate.

Ehrenstein und Drummer [Ehr02] simulierten solche Pulver-Polymer-Gemische, indem sie den Feststoffanteil zu steifen Platten zusammenfassten und im Polymer verteilten (Abbildung 4.5). Damit reduziert sich die Spaltweite, zwischen der das Polymer geschert wird, wodurch die so genannte innere Scherrate steigt. Dieser Anstieg führt zu einer Reduzierung der Viskosität und damit bei hohen Scherraten zu einer Annäherung der Viskositätswerte für die Massen mit unterschiedlichen Pulvergehalten.

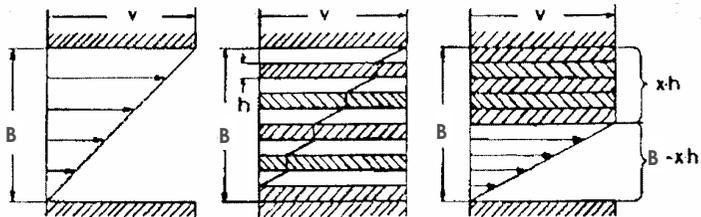


Abbildung 4.5: Modell zur Bestimmung des Einflusses von unplastischen Partikeln in einem Polymer [Ehr02] ( $v$  – Geschwindigkeit, mit der die obere Platte bewegt wird,  $B$  – Spaltbreite,  $h$  – Dicke der steifen Platten und  $x$  – Anzahl der steifen Platten)

Für alle drei Füllgrade wurde die Extrudierbarkeit, d. h., ob nach 20 min die Düse noch nicht verstopft war, bestimmt. Tabelle 4.3 gibt an, bei welchen Düsendurchmessern die Massen extrudierbar sind.

Die Messungen zeigen, dass im gewählten Parameterbereich mit steigendem Pulveranteil die Extrudierbarkeit tendenziell verbessert wird. Ähnliches beobachtete auch Wegmann bei seinen Untersuchungen von Massen, die Bariumtitanatpulver enthalten [Weg02]. Aus seiner Sicht ist die verbesserte Extrudierbarkeit auf den reduzierten Anteil an Binderphase, die zum Fließen der Massen beiträgt, zurückzuführen. Ist ein höherer Anteil an mobiler Binderphase

vorhanden, kann diese aus dem Pulverbett gedrückt werden und somit den Extrusionsprozess stören. Außerdem sollte der geringere Anteil an Binderphase und das damit verbundene höhere Drehmoment bei der Aufbereitung (vergleiche Abbildung 4.3b) zu einer besseren Desagglomeration durch die eingebrachten höheren Scherkräfte führen, wodurch die Wahrscheinlichkeit des Verstopfens der Düse durch große Partikelagglomerate reduziert würde. Mit Hilfe des Modells von Frankel und Acrivos [Fra67] wurde ein theoretischer, maximal möglicher Füllstoffgehalt von etwa 69 Vol.-% ermittelt. Untersuchungen dazu zeigten jedoch, dass Massen mit Pulveranteilen über 60 Vol.-% nur unter der Verwendung anderer Rotoren (Nockenrotoren anstelle der eingesetzten Walzenrotoren) homogenisiert werden konnten.

Tabelle 4.3: Extrudierbarkeit der Massen in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

Düsen-Ø	300 µm	150 µm	100 µm	80 µm	70 µm
50vorb_15:1	+	+	+	-	-
54vorb_15:1	+	+	+	+	-
58vorb_15:1	+	+	+	+	+
Symbole: + extrudierbar (Zeit bis zum Verstopfen $\geq$ 20 min); - nicht extrudierbar (Zeit bis zum Verstopfen $<$ 20 min)					

Ein weiteres interessantes Ergebnis zeigte der Vergleich von Ist- zu Solldurchmesser der Fasern. Die Messungen der Grünfaserdurchmesser ergaben, dass bei der Extrusion der Massen durch die ausgewählten Düsen eine Strangaufweitung SAW auftritt (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Strangaufweitung SAW in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

Pulveranteil [Vol.-%]	50	54	58			
Düsen-Ø $d_b$ [µm]	300	300	300	150	100	70
Grünfaser-Ø $d_G$ [µm]	368±2	354±2	347±2	177±2	117±2	87±2
SAW $(1-d_b/d_G)*100$ [%]	18,5±0,4	15,3±0,5	13,5±0,5	15,3±0,9	14,5±1,3	19,5±2,0

Nach Schramm [Sch95] wird ein Teil der Energie aus dem Massedruck, der am Eingang in die Düse herrscht, zur elastischen Verformung und Reckung der Moleküle in Fließrichtung aufgewendet. Nachdem die Masse die Düse verlassen hat, wird die temporär gespeicherte, elastische Verformungsenergie wieder

freigegeben. Die Masse relaxiert, wodurch der Durchmesser zunimmt (= Strangaufweitung).

Tendenziell nimmt die Strangaufweitung mit steigendem Pulvergehalt ab und mit kleineren Düsendurchmessern zu. In der Masse mit 50 Vol.-% EC65-Pulver ist der Anteil an polymerer Phase und damit der elastisch verformbare Anteil, der zur Strangaufweitung führt, am größten. Nach Knappe et al. [Kna92] nimmt der Dehnanteil der Strangaufweitung u. a. auch mit steigendem Verhältnis von Zylinder- zu Düsendurchmesser zu. Da der Durchmesser des Zylinders konstant ist, weisen folglich die Fasern, die durch die 70 µm-Düse extrudiert wurden, die größte Strangaufweitung auf.

## **4.2 Einfluss der technologischen Parameter auf die Mikrostruktur gesinterter Fasern**

### **4.2.1 Vorbemerkung**

Im folgenden Kapitel soll zunächst der Einfluss der Aufbereitung des Pulvers und des Pulverfüllgrades in den Grünfasern auf die Mikrostruktur der gesinterter Fasern untersucht werden. Dafür wurden die Grünfasern mit einem Durchmesser von 300 µm bei 1200 °C und 2 h in einer mit PbO angereicherten Atmosphäre gesintert.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Sinterparameter und des Faserdurchmessers auf die Mikrostruktur betrachtet. Die dafür verwendeten Grünfasern wurden aus der Masse 58vorb\_15:1 hergestellt. Die Ergebnisse werden im vierten Abschnitt dieses Kapitels (Kapitel 4.2.4) vorgestellt und diskutiert.

### **4.2.2 Einfluss der Aufbereitung des Pulvers**

#### **4.2.2.1 Dichte**

Die Dichte der gesinterter PZT-Fasern wurde, wie in Abschnitt 3.2.3 erläutert, über die Schwindung der Fasern während des Sinterprozesses sowie über Porositätsmessungen an geschliffenen und polierten Faserproben ermittelt. Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Schwindung und Porosität gesinterter Fasern (1200 °C, 2 h), die aus unterschiedlich aufbereitetem Pulver hergestellt wurden

Fasertyp	Schwindung [%]	Porosität [%]
58nvor_10,5:1	12,3 ± 2,5	8,4 ± 1,1
58vorb_10,5:1	16,9 ± 0,8	2,2 ± 0,2

Im Vergleich zum vorher mit Stearinsäure beschichteten Pulver weisen die Fasern, die das nicht vorbeschichtete Pulver enthalten, eine geringere radiale Schwindung auf und besitzen eine höhere Porosität und damit eine geringere Dichte. Fasern, die aus dem vorbeschichteten Pulver hergestellt wurden, erreichen somit etwa 98 % der theoretischen Dichte. Die Abbildung 4.6 zeigt einen repräsentativen Faserquerschnitt für beide Fasertypen und bestätigt die gewonnenen Ergebnisse.

Während die Fasern, die aus dem vorbeschichteten Pulver hergestellt wurden, eine gleichmäßige Verteilung von Poren in der Größenordnung von 1 µm aufweisen, enthalten Fasern aus dem nicht vorbeschichteten Pulver Bereiche mit Poren in unterschiedlichen Größenordnungen. Neben der vergleichbaren Grundporosität gibt es Bereiche mit Poren von 5 µm Größe sowie vereinzelte Poren im Bereich von 15 µm bis maximal 100 µm. Diese mehrmodale Porengrößenverteilung ist ein Ergebnis der Aufbereitungsmethode der thermoplastischen Massen. Nach Kriegesmann [Kri02] behindern Inhomogenitäten im Grünzustand den Verdichtungsprozess. Nach dem Entbinderungsprozess entstehen dadurch Bereiche mit kleinen, so genannten intragranularen Poren sowie Bereiche mit schlecht zu verdichtenden großen intergranularen Poren. Während die intragranularen Poren im Laufe des Sinterprozesses schrumpfen, wachsen die intergranularen Poren, wodurch die mehrmodale Porengrößenverteilung entsteht.

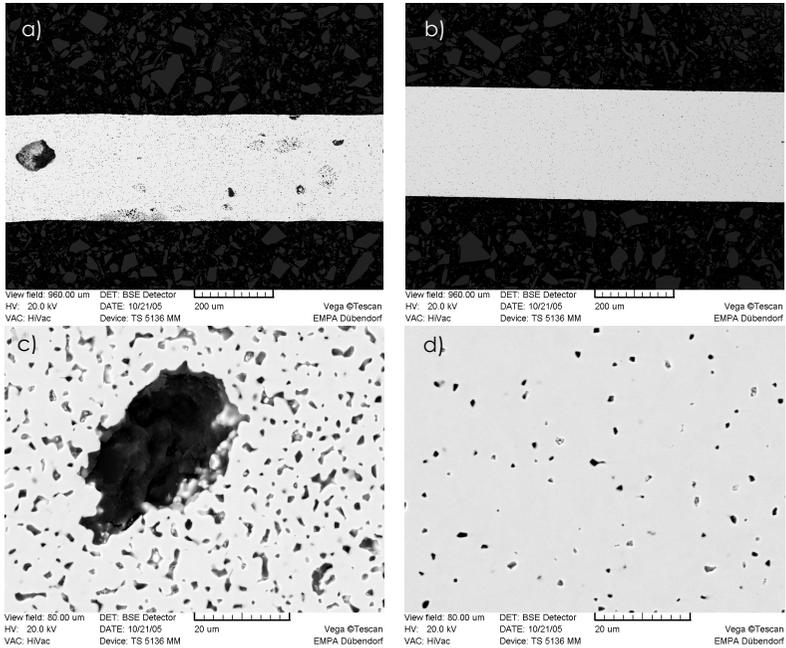


Abbildung 4.6: Querschnitte von gesinterter Fasern, die a) und c) aus dem nicht vorbeschichteten Pulver bzw. b) und d) aus dem mit Stearinsäure vorbeschichteten Pulver hergestellt wurden

#### 4.2.2.2 Korngröße und Phasenzusammensetzung

Im Folgenden wurde der Einfluss der Aufbereitungsmethode auf die Korngröße und die Phasenzusammensetzung untersucht.

Die Korngrößen der Fasern und die aus der Pulverdiffraktometrie gewonnenen Phasenzusammensetzungen sind unabhängig von der Aufbereitungsmethode der Pulver. Tabelle 4.6 enthält die Angaben zur Korngröße, und Abbildung 4.7 zeigt die Röntgendiffraktogramme.

Tabelle 4.6: Korngröße gesinterter Fasern (1200 °C, 2 h), die aus unterschiedlich aufbereitetem Pulver hergestellt wurden

Fasertyp	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]
58nvor_10,5:1	$2,6 \pm 0,8$
58vorb_10,5:1	$2,6 \pm 0,9$

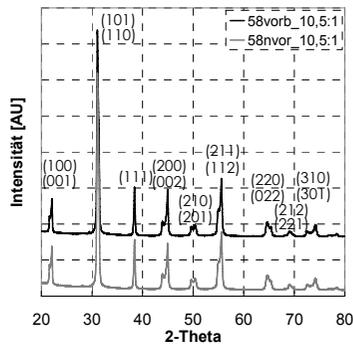


Abbildung 4.7: Röntgenbeugungsdiagramm für gesinterte Fasern (1200 °C, 2 h), die aus unterschiedlich aufbereiteten Massen hergestellt wurden

Beide Fasertypen weisen eine mittlere Korngröße von 2,6  $\mu\text{m}$  auf und unterscheiden sich auch nicht in der Korngrößenverteilung. Ein zu erwartender Einfluss der Porosität auf die Korngröße ist nicht zu erkennen [Sch91]. Demnach wird die Ausbildung der Korngröße in den Fasern mit geringerer Dichte von den Sinterbedingungen bestimmt.

Auch im Hinblick auf die Phasenzusammensetzung unterscheiden sich die beiden Proben nicht. Aufgrund der Überlagerung der (200)/(002)-, (210)/(201)- und (310)/(301)-Reflexe kann von einer Zusammensetzung nahe der morphotropen Phasengrenze ausgegangen werden.

### 4.2.3 Einfluss des Pulverfüllgrades

#### 4.2.3.1 Dichte

Die Schwindungen und Porositäten der gesinterten Fasern, die im Grünzustand 50 Vol.-%, 54 Vol.-% bzw. 58 Vol.-% EC65-Pulver enthalten, sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Tabelle 4.7: Schwindung und Porosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in den Grünfasern

Fasertyp	Schwindung [%]	Porosität [%]	kalkulierte Schwindung [%]
50vorb_15:1	25,2 ± 1,7	2,7 ± 0,9	19,9
54vorb_15:1	21,0 ± 1,2	1,6 ± 0,3	18,1
58vorb_15:1	18,5 ± 0,9	1,8 ± 0,4	16,1

Wie zu erwarten ist, nimmt die Schwindung mit zunehmendem Anteil an Polymerphase in der Grünfaser zu. Die Ergebnisse zeigen, dass die Fasern um fast 7 % stärker schwinden, wenn der Feststoffanteil um 8 Vol.-% reduziert wird. Nach German [Ger96] lässt sich eine isotrope Schwindung aus der über den Volumenanteil des Pulvers gewichteten Dichte  $\rho_P$  im Grünkörper und der gesinteren Dichte  $\rho_S$  berechnen (Gleichung (4.3)).

$$\text{Schwindung} = 1 - \sqrt[3]{\frac{\rho_P}{\rho_S}} \quad (4.3).$$

Die gewichtete Dichte im Grünkörper ergibt sich aus dem Produkt des Füllstoffgehaltes  $\phi$  und der Dichte des Ausgangsmaterials  $\rho_{PZT}$ . Unter Berücksichtigung der sich einstellenden Porosität  $x_P$  wurden die in der Tabelle 4.7 angegebenen maximal möglichen isotropen Schwindungen (= kalkulierte Schwindung) berechnet. Dabei wurde für die Berechnungen angenommen, dass die wahre Dichte der gesinteren Fasern der Dichte des Ausgangsmaterials entspricht (Gleichung (4.4)).

$$\text{Schwindung} = 1 - \sqrt[3]{\frac{\phi \cdot \rho_{PZT}}{(1 - x_P)\rho_{PZT} + x_P \cdot \rho_{Luft}}} \quad (4.4).$$

Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass die Fasern im Vergleich zu den kalkulierten Werten zwischen 2 % bis 5 % stärker schwinden. Diese Unterschiede haben mehrere Ursachen.

Zum einen liegt keine isotrope Schwindung vor. Die Messungen der Änderung der Faserlänge während des Sinterprozesses zeigten, dass die Fasern über die Länge eine geringere Schwindung aufweisen als die in der Tabelle 4.7 angegebene, über den Faserdurchmesser ermittelte Schwindung. Dies könnte damit erklärt werden, dass aufgrund des Kontaktes mit der Sinterunterlage die Fasern aufgrund der Reibung am Schwinden in der Längsrichtung gehindert

werden. Aus der Längenänderung ergibt sich in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad eine tatsächlich gemessene Schwindung, die für die einzelnen Fasern in der Tabelle 4.8 zusammengefasst ist.

Tabelle 4.8: Tatsächlich gemessene Schwindung der Fasern in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad

Fasertyp	Ausgangslänge [mm]	Länge nach Sintern [mm]	Längsschwindung [%]	tatsächliche Schwindung [%]
50vorb_15:1	80 ± 1	67,75 ± 0,25	15,3 ± 1,1	22,0 ± 1,0
54vorb_15:1	80 ± 1	68,25 ± 0,25	14,6 ± 1,1	18,9 ± 0,7
58vorb_15:1	80 ± 1	69,25 ± 0,25	13,4 ± 1,1	16,9 ± 0,8

Zum anderen konnte mit Hilfe des Heliumpyknometers nachgewiesen werden, dass die tatsächliche Gründichte der Masse (Feedstock) nach dem Aufbereitungsprozess unter der theoretisch ermittelten Gründichte liegt (Tabelle 4.9).

Tabelle 4.9: Gemessene und theoretische Gründichte in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad

Fasertyp	gemessene Gründichte [g/cm <sup>3</sup> ]	theoretische Gründichte [g/cm <sup>3</sup> ]
50vorb_15:1	4,26 ± 0,01	4,43
54vorb_15:1	4,45 ± 0,01	4,71
58vorb_15:1	4,77 ± 0,01	4,99

Eine geringere Gründichte kann durch einen geringeren Volumenanteil an PZT-Pulver in den Massen, durch eine geringere Dichte des Polymers oder durch eingeschlossene Luft erklärt werden.

Da die Dichte des PZT-Pulvers während der Aufbereitung unverändert bleibt, müsste ein eventuell geringerer Anteil an PZT-Pulver im Feedstock bzw. in den Grünfasern anhand eines höheren Bindermasseverlustes mit der Hilfe von thermogravimetrischen Untersuchungsmethoden nachgewiesen werden können. Die Messungen zeigen jedoch, dass der Pulveranteil in den aufbereiteten Massen und in den Grünfasern den kalkulierten Werten entspricht (Abbildung 4.8).

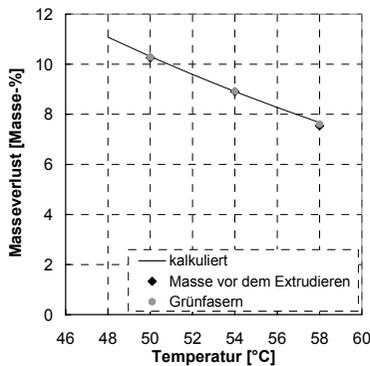


Abbildung 4.8: Masseverlust während des Entbinderns für die aufbereiteten Feedstocks sowie die Grünfasern in Abhängigkeit vom Füllgrad

Zu erwarten ist daher, dass sich im Feedstock in Folge der Aufbereitung ein theoretisch geringerer Volumenanteil an Pulver einstellt. Durch das Einbringen von Scherkräften während des Mischprozesses kann sich zum Beispiel die Dichte des Polymers ändern. Bei einem konstanten Massegehalt an Polyethylen würde eine niedrigere Dichte ein höheres Volumen und damit eine höhere Schwindung bedeuten. Eine größere Schwindung kann aber auch auftreten, wenn aufgrund der fehlenden Evakuierung der Knetkammer und des Zylinders beim Extrudieren Luft in der Masse eingeschlossen wird. Aus den gemessenen Gründichten kann die Dichte des Polymers oder der Anteil an Poren im Grünkörper bestimmt werden. Tabelle 4.10 fasst die Ergebnisse zusammen und zeigt außerdem den kalkulierten Füllstoffgehalt und die aus diesen Ergebnissen zu erwartende Schwindung. Für die Abschätzungen der Schwindungen wurden die Porositäten, die sich in den gesinterten Fasern einstellten (Tabelle 4.7), mit einbezogen.

Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen für die Messungen und den darauf basierenden Kalkulationen lassen sich die deutlich höheren Schwindungen im Vergleich zu den nach German [Ger96] berechneten Schwindungen zum einen auf die Anisotropie im Schwindungsprozess und zum anderen auf die geringere Gründkörperdichte, die wahrscheinlich durch Lufteinschlüsse hervorgerufen wurde, zurückführen.

Tabelle 4.10: Aus der gemessenen Gründichte des Feedstocks kalkulierte Polymerdichte, Grünkörperporosität, Pulverfüllstoffgehalt und zu erwartende Schwindung

Fasertyp	Polymerdichte nach Mischen [g/cm <sup>3</sup> ]	Grüнкörperporosität [%]	kalkulierter Füllstoffgehalt [%]	kalkulierte Schwindung [%]
50vorb_15:1	0,85	3,9	48,1	21,0 ± 0,6
54vorb_15:1	0,81	5,5	51,0	19,7 ± 0,3
58vorb_15:1	0,82	4,5	55,4	17,4 ± 0,4

Tabelle 4.7 beinhaltet außerdem die Werte für die Porosität. Danach zeigen alle Fasern im Rahmen der Messwertschwankungen ähnliche Porositäten. Fasern, die im Grünzustand 50 Vol.-% PZT-Pulver enthielten, besitzen tendenziell eine etwas höhere mittlere Porosität von 2,7 %. Zusätzlich ist aber auch die Abweichung vom mittleren Porenanteil am höchsten, was die Aussage von Barsoum [Bar03] bestätigt, dass höhere Pulverfüllgrade den Verdichtungsprozess vergleichmäßigen.

#### 4.2.3.2 Korngröße und Phasenzusammensetzung

Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse sind in Tabelle 4.11 dargestellt.

Tabelle 4.11: Korngröße gesinterter Fasern in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in den Grünfasern

Fasertyp	Korngröße [µm]
50vorb_15:1	2,0 ± 0,8
54vorb_15:1	2,1 ± 0,7
58vorb_15:1	1,9 ± 0,8

Die Korngröße nach dem Sintern ist unabhängig vom Pulverfüllgrad in der thermoplastischen Masse und beträgt im Mittel etwa 2 µm. Damit wird bei 1200 °C und 2 h das Kornwachstum hauptsächlich von den Sinterparametern bestimmt.

Auch die Phasenzusammensetzungen sind unabhängig vom Pulverfüllgrad der Grünfasern. Um die Phasenzusammensetzung mit dem Ausgangspulver vergleichen zu können, ist in Abbildung 4.9 ein Röntgendiffraktogramm für das Ausgangspulver und beispielhaft eines für die gesinterter Fasern dargestellt.

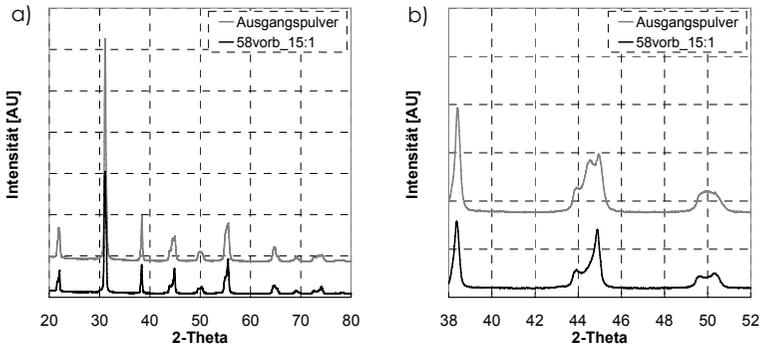


Abbildung 4.9: Röntgenbeugungsdiagramme für das Ausgangspulver sowie die gesinterter Fasern (1200 °C, 2 h) a) über den gesamten Winkelbereich von 20° - 80° und b) zwischen 38° und 52° mit dem (200)/(002)-Reflex im Bereich von 44°

Während beim gesinterter Material der rhomboedrische Reflex im Beugungswinkelbereich zwischen 43° und 46° nur durch eine Schulter angedeutet ist, ist er beim Ausgangspulver deutlich zu erkennen (vergleiche Abbildung 4.9b). Damit kommt es während des Sinterprozesses zu einer Änderung in der Phasenzusammensetzung, die für alle Fasern beobachtet wurde.

In Abbildung 4.10 sind die Bruchflächen der Fasern, die aus Grünfasern mit unterschiedlichen Füllgraden hergestellt wurden, verglichen. Es ist zu erkennen, dass die Körner im Faserinneren bevorzugt interkristallin brechen. Im oberflächennahen Bereich überwiegt dagegen der Anteil an transkristallinen Kornbruchflächen. Dieser Bereich ist umso breiter, je geringer der Pulvergehalt in der Grünfaser ist (Abbildung 4.10).

Für Fasern mit einem Füllgrad von 58 Vol.-% EC65-Pulver in der Grünfaser ist der beeinflusste Bereich etwa 18 µm breit. Dagegen beträgt die Ausdehnung der oberflächennahen Zone für Fasern, die im Grünzustand 50 Vol.-% PZT-Pulver enthalten, etwa 35 µm. Hansch et al. [Han04] registrierten dieses Verhalten im Zusammenhang mit dem Vorhandensein von Bleioxid, das durch die Bildung einer schmelzflüssigen Phase zur Verbesserung des Verdichtungsprozesses beiträgt.

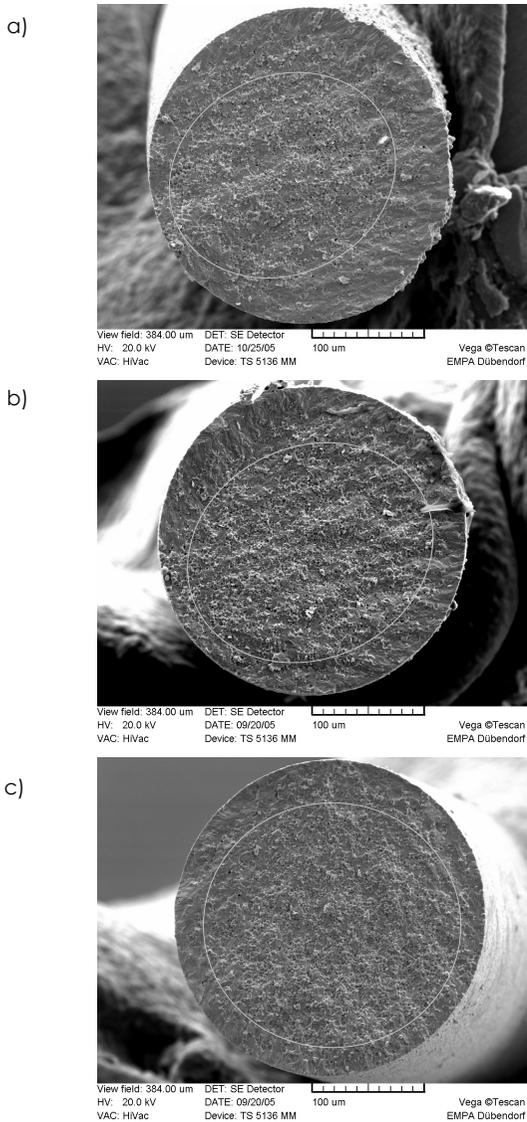


Abbildung 4.10: Bruchfläche von gesinterten Fasern (1200 °C, 2 h) in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt in der Grünfaser a) 50 Vol.-%, b) 54 Vol.-% und c) 58 Vol.-% - die eingezeichneten Kreise trennen die Bereiche, in denen die Proben trans- bzw. interkristallin brechen

Dabei konnte der Autor das Vorhandensein einer bleioxidreichen Schmelzphase nur über TEM-Untersuchungen und nicht über Röntgenbeugungsanalysen nachweisen. Auch hier zeigen die XRD-Profile der Fasern (Abbildung 4.9a) keine Nebenphasen. Dennoch ist anhand der Bruchbilder zu vermuten, dass der Anteil an PbO in den Fasern, die im Grünzustand 50 Vol.-% EC65-Pulver enthalten, höher ist als bei Fasern, die einen Feststoffanteil von 58 Vol.-% in den Grünfasern aufweisen. Der höhere Anteil an PbO in den 50 Vol.-%-Fasern könnte auf die geringere Gründichte nach dem Entbindern zurückzuführen sein, wodurch das PbO leichter ins Faserinnere diffundieren kann. Diese Hypothese würde gleichzeitig auch die annähernd gleich gute Verdichtung bei unterschiedlichen Gründichten erklären. Dass ein Diffusionsprozess aus der umgebenden Atmosphäre in die Fasern stattfindet, bestätigt auch die Ungleichmäßigkeit der Breite der beeinflussten Zone bei ein und derselben Faser. Es ist zu vermuten, dass im Bereich des Kontaktpunktes der Faser mit der Sinterunterlage – also an der Unterseite der Faser - die geringsten Wechselwirkungen mit der PbO-Atmosphäre auftreten.

Die Untersuchungen der Bruchflächen der Fasern, die im Grünzustand 50 Vol.-% Pulver enthielten, zeigen außerdem Inhomogenitäten von Faser zu Faser (Abbildung 4.11).

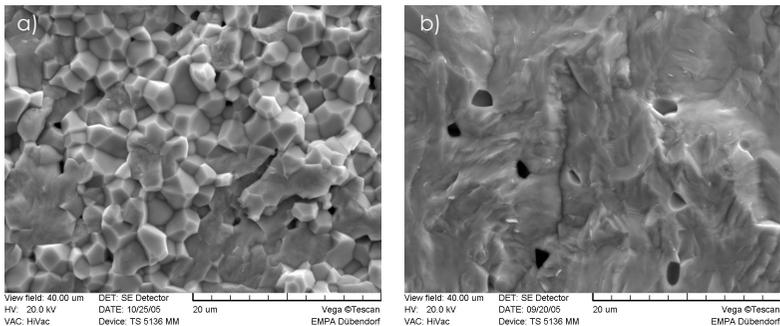


Abbildung 4.11: Bruchfläche in der Mitte zweier 300 µm-Fasern, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden (50 Vol.-% Pulverfüllgrad in den Grünfasern, gesintert bei 1200 °C, 2 h)

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zeigen die Bruchflächen in der Mitte der Fasern. Während die Körner der Faser im linken Bild in der Mitte vorwiegend

interkristallin brechen, zeigt die Faser in der rechten Abbildung über den gesamten Faserquerschnitt keine interkristallinen Brüche der Körner. Gleichzeitig ist der Faserdurchmesser der rechten Faser mit 250  $\mu\text{m}$  etwa 30  $\mu\text{m}$  kleiner als der Faserdurchmesser der linken Faser. Es liegt nahe, dass in diesem Fall  $\text{PbO}$  aus der Sinteratmosphäre bis in das Faserrinnere diffundiert und dort zur Bildung einer durchgängigen Schmelze führen konnte. Die Grenzflächen zwischen den Körnern sind nahezu vollständig verschwunden. Für Fasern mit einem Feststoffanteil von 54 Vol.-% bzw. von 58 Vol.-% in der Grünfaser wurden solche Abweichungen nicht gefunden.

#### 4.2.4 Einfluss der Sinterparameter und des Faserdurchmessers

##### 4.2.4.1 Dichte

Die Grünfasern, die aus der „58vorb\_15:1“-Masse mit unterschiedlichen Durchmessern hergestellt werden konnten, wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen (1200 °C und 1050 °C) in einer  $\text{PbO}$ -Atmosphäre gesintert. Dabei wurde der Sinterversuch entweder direkt nach dem Erreichen der Sintertemperatur oder nach einer zweistündigen Haltezeit beendet (vergleiche Tabelle 3.8). Im vorliegenden Kapitel werden die Auswirkungen der Sintertemperatur, der Sinterzeit und des Faserdurchmessers auf das Gefüge und die Phasenzusammensetzung zusammengefasst und diskutiert.

Abbildung 4.12 zeigt die Schwindung über den Durchmesser sowie die Porosität der Fasern in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser und dem Sinterprogramm.

Die Ergebnisse der Schwindung korrelieren gut mit den ermittelten Werten für die Porosität. Beide Untersuchungen zeigen unabhängig voneinander, dass die Fasern mit kleineren Durchmessern besser verdichten. Am deutlichsten ist dieser Effekt an den Fasern zu erkennen, die bei 1050 °C ohne Haltezeit gesintert wurden. Während die 300  $\mu\text{m}$ -Fasern die geringste Schwindung von  $(14,5 \pm 0,6) \%$  und die höchste Porosität von  $(12,5 \pm 1,1) \%$  aufweisen, sind die 70  $\mu\text{m}$ -Fasern mit einer Porosität von  $(2,3 \pm 1,1) \%$  nahezu dicht. Erst bei der höheren Sintertemperatur von 1200 °C erreichen die 300  $\mu\text{m}$ -Fasern vergleichbare Werte für die Porosität. Bei einer Sintertemperatur von 1200 °C besitzen die Fasern unabhängig vom Durchmesser und der Haltezeit annähernd

die gleiche Porosität und weisen Dichten von größer 98 % auf. Diese höheren Verdichtungsraten der dünnen Fasern bereits bei 1050 °C können auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Zum einen sind die Diffusionswege für Gase, die während des Entbinderns entstehen, in Fasern mit kleineren Abmessungen kürzer. D. h., die entstehenden Gase werden schneller nach außen geführt und nicht in Poren eingeschlossen [Cal90]. Sind hingegen Gase in Poren eingeschlossen worden, behindert dies den Verdichtungsprozess [Kri02].

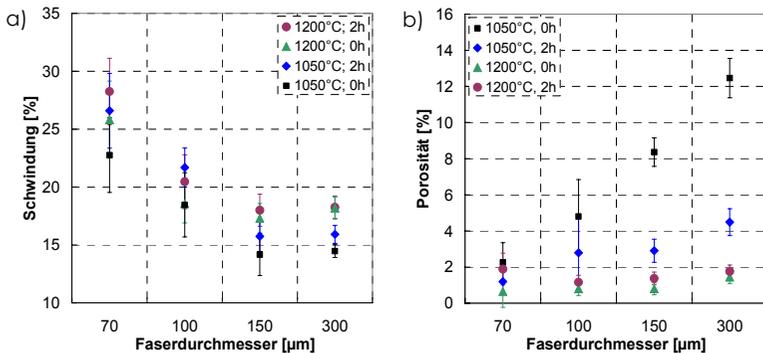


Abbildung 4.12: Abhängigkeit a) der Schwindung und b) der Porosität vom Faserdurchmesser und den Sinterparametern (Temperatur und Haltezeit)

Zum anderen kann die schnellere Verdichtung der dünnen Fasern aber auch durch die verwendete PbO-Atmosphäre hervorgerufen werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch das Verdampfen von Bleioxid während des Sinterns eine PbO-reiche Schmelzphase entsteht, die den Verdichtungsprozess vor allem in der Anfangsphase durch einen Lösungs-Wiederausscheidungs-Mechanismus fördert [Akb95, Ham98, Han03, Kin83a+b]. Für die Ausbildung einer solchen Schmelzphase ist nach Atkin und Fulrath [Atk71] ein PbO-Überschuss von 3,5 Mol-% erforderlich. Während Hammer [Ham96] und Hansch et al. [Hans04] diesen Überschuss über die Zugabe von PbO zum Ausgangsmaterial einstellten, erfolgt in dieser Arbeit die PbO-Regulierung über die Atmosphäre. Damit spielen Diffusionsprozesse eine entscheidende Rolle. Die kleineren Abmessungen und das damit verbundene größere Oberflächen/Volumen-Verhältnis der 70 µm-Fasern begünstigt die Diffusion des

Bleioxid ins Innere der Fasern und damit die Ausbildung der Schmelzphase, die den Verdichtungsprozess fördert.

Nach Hansch [Han03] zeigt sich der Einfluss der bleioxidreichen Phase auch an den Bruchflächen von Fasern. Je höher der Überschuss an PbO in seinen Sol-Gel-Fasern ist, umso häufiger beobachtete er neben einem interkristallinen auch einen transkristallinen Bruch. Die Abbildung 4.13 zeigt die Bruchflächen der Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern, die bei 1200 °C ohne Haltezeit gesintert wurden.

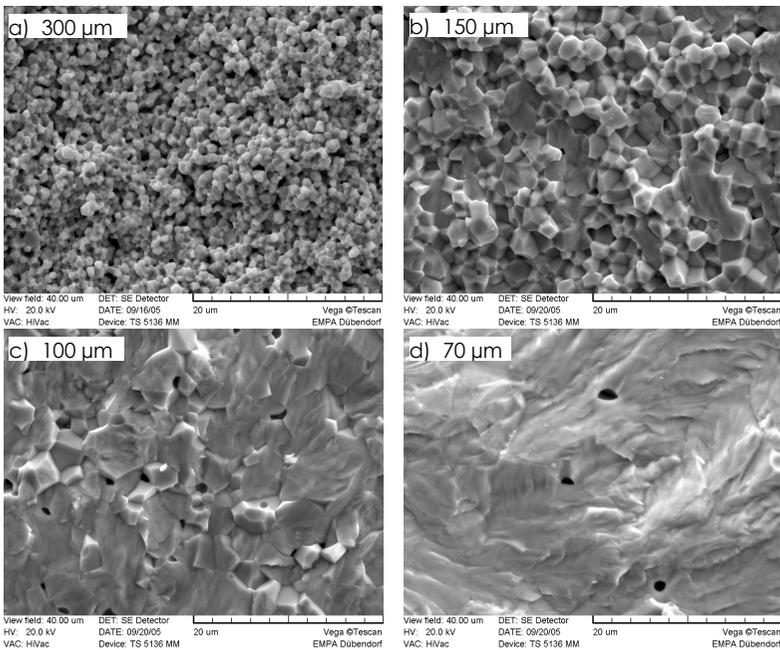


Abbildung 4.13: Bruchflächen in der Fasermittle - gesintert bei 1200 °C ohne Haltezeit – von Fasern mit einem Durchmesser von a) 300 µm, b) 150 µm, c) 100 µm und d) 70 µm

Während die Körner der 70 µm-Faser vollständig transkristallin brechen und einzelne Körner eigentlich nicht mehr detektierbar sind, sinkt der Anteil an transkristallinen Bruchflächen mit steigendem Faserdurchmesser. Dabei sind die transkristallin gebrochenen Körner bei Fasern mit größeren Durchmessern

vorwiegend im Randbereich der Fasern zu finden, was auf die Diffusion des Bleioxides von außen nach innen zurückzuführen ist.

Die Messungen der Schwindungen für Fasern, die bei 1200 °C gesintert wurden, zeigen, dass trotz einer vergleichbaren Porosität von kleiner 2 % die Schwindung über den Durchmesser vom Faserdurchmesser abhängig ist. So zum Beispiel schwinden bei 1200 °C für 2 h gesinterte 70 µm-Fasern um etwa 10 % mehr als die unter den gleichen Bedingungen hergestellten 300 µm-Fasern. Auch wenn die tatsächlichen Schwindungen betrachtet werden, d. h. unter Berücksichtigung der Längsschwindung, dann verringern sich die Abmessungen der 70 µm-Faser im Vergleich zur 300 µm-Faser noch um fast 7 % stärker (Tabelle 4.12).

Tabelle 4.12: Vergleich der Schwindungen für 70 µm- bzw. 300 µm-Fasern, die bei 1200 °C 2 h gesintert wurden

Düsen-Ø [µm]	Schwindung über Durchmesser [%]	tatsächliche Schwindung [%]	kalkulierte Schwindung [%]
300	18,5 ± 0,9	16,9 ± 0,8	17,4 ± 0,4
70	28,2 ± 2,9	23,6 ± 2,1	18,8 ± 0,7

Messungen der Grünfaserdichte zeigten, dass die Grünfaserdichte der 70 µm-Fasern geringer ist als die der 300 µm-Fasern. Da für die Herstellung der gleiche Feedstock verwendet wurde, kann angenommen werden, dass die Porosität in den Grünfasern für die 300 µm- und die 70 µm-Fasern konstant ist. Die geringere Grünfaserdichte kann daher nur auf eine Änderung der Polymerdichte zurückgeführt werden, die aufgrund der während des Herstellungsprozesses auftretenden höheren Scherkräfte hervorgerufen werden kann. In der Tabelle 4.12 sind die sich daraus ergebenden zu erwartenden Schwindungen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass aber auch die geringere Grünfaserdichte nicht die deutlich höheren Schwindungen erklärt.

Für die Kalkulation der Schwindung wurde angenommen, dass sich die Dichte des PZT-Materials während des Herstellungsprozesses nicht ändert. Die bereits vorgestellten röntgenografischen Untersuchungen (Kapitel 4.2.3.2) zeigten jedoch, dass sich die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials von dem der gesinterten Fasern unterscheidet. Solche Änderungen können auch Auswirkungen auf die Dichte der gesinterten Fasern haben und sollen in Kapitel 4.2.4.3 näher betrachtet werden.

Abschließend sind in der Tabelle 4.13 die Durchmesser der gesinterten Fasern in Abhängigkeit von den Sinterparametern zusammengefasst.

Tabelle 4.13: Durchmesser gesinteter Fasern in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser und den Sinterparametern (Sinter Temperatur und Haltezeit)

Düsen-Ø [µm]	Durchmesser [µm] für Fasern gesintert bei			
	1050 °C		1200 °C	
	0 h	2 h	0 h	2 h
300	297 ± 1	292 ± 2	284 ± 3	284 ± 4
150	152 ± 3	149 ± 2	146 ± 2	145 ± 2
100	95 ± 1	92 ± 3	96 ± 1	93 ± 3
70	67 ± 2	64 ± 3	65 ± 3	62 ± 2

Die Tabelle 4.13 zeigt, dass bei der höchsten verwendeten Sinter Temperatur (1200 °C) und der längsten Haltezeit (2 h) die jeweils kleinsten Endabmessungen erzielt werden. Durch die Optimierung der Aufbereitung wurde es möglich, die Massen durch 70 µm-Düsen zu extrudieren. Nach dem Sintern besitzen diese Fasern Durchmesser von etwa 60 µm. Stroock et al. [Str99] und Bystrycky [By00] stellten PZT-Fasern ebenfalls über einen thermoplastischen Extrusionsprozess her. Sie erreichten Durchmesser von größer 80 µm. Damit wurde eine Durchmesserreduzierung von 25 % erzielt.

#### 4.2.4.2 Korngröße

Abbildung 4.14 zeigt die Korngrößen als Funktion der Sinterparameter und des Faserdurchmessers.

Je kleiner der Faserdurchmesser und je höher die Sinter Temperatur sowie die Haltezeit sind, desto größere Körner liegen im Material vor. Somit wurde für die 70 µm-Faser, die bei 1200 °C für 2 h gesintert wurde, eine maximale mittlere Korngröße von (10,4 ± 5,3) µm ermittelt. Bei einer Temperatur von 1050 °C ohne Haltezeit gesinterte 300 µm-Fasern zeigten dagegen die kleinste mittlere Korngröße von (0,7 ± 0,2) µm, was etwa der Primärpartikelgröße des Pulvers entspricht (vergleiche Tabelle 3.1). Das außergewöhnlich hohe Kornwachstum tritt bei Temperaturen von 1200 °C besonders für Fasern mit Durchmessern ≤ 150 µm auf. Diese Fasern zeigen zudem eine enorm breite Korngrößenverteilung. Während Körner bis maximal 25 µm gefunden wurden, wiesen die kleinsten Körner einen Durchmesser von etwa 1,5 µm auf. Nach Kriegesmann [Kri02] beginnt der Kornwachstumsprozess im Zwischenstadium

des Sinterprozesses und wird beschleunigt, wenn fast keine Poren mehr vorhanden sind. Wie die Porositätsmessungen zeigen, ist der Verdichtungsprozess für die Fasern mit Durchmessern  $\leq 150 \mu\text{m}$  bei  $1200^\circ\text{C}$  bereits nahezu abgeschlossen. Das enorme Kornwachstum beruht auf dem Bestreben nach Minimierung der freien Enthalpie. Die Reduzierung der freien Enthalpie erfolgt durch die Verringerung der Grenzflächen zwischen den Körnern. Dabei wachsen die großen Körner auf Kosten der kleinen. Dieser als Ostwald Reifung bekannte Effekt bewirkt die - vor allem bei den kleinen Fasern beobachtete - Kornvergrößerung und Verbreiterung der Korngrößenverteilung [Kin76].

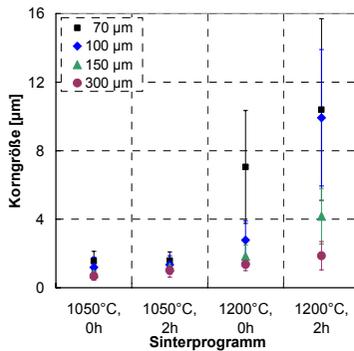


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Korngröße von den Sinterparametern (Temperatur und Haltezeit) und dem Faserdurchmesser

Abbildung 4.15 zeigt die Ätzprofile für die bei  $1200^\circ\text{C}$  für zwei Stunden gesinteren Fasern in Abhängigkeit vom Durchmesser.

Während die  $300 \mu\text{m}$ - und die  $150 \mu\text{m}$ -Fasern thermisch geätzt wurden, sind die beiden Fasern mit den kleinsten Abmessungen chemisch geätzt. Das chemische Ätzen beruht auf einer selektiven Löslichkeit im Korngrenzenbereich, die durch eine sich ausbildende Schmelzphase hervorgerufen werden kann [Sch96]. Da die Fasern mit größeren Durchmessern nicht chemisch geätzt werden konnten, sollte der Anteil an Schmelzphase wesentlich geringer sein. Beim thermischen Ätzen wird in der Regel ausgenutzt, dass sich bei genügend hohen Temperaturen und Einwirkzeiten Korngrenzenfurchen durch die Einstellung der so genannten Dihedralwinkel bilden [Kri02]. Hochauflösende

Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 4.16) zeigen jedoch, dass sich die Korngrenzen nicht gleichmäßig abgerundet ausgebildet haben. In diesem Fall liegt somit eher eine Heißgaskorrosion vor, bei der die Korngrenzen durch die mit Ammoniak angereicherte Atmosphäre angegriffen werden.

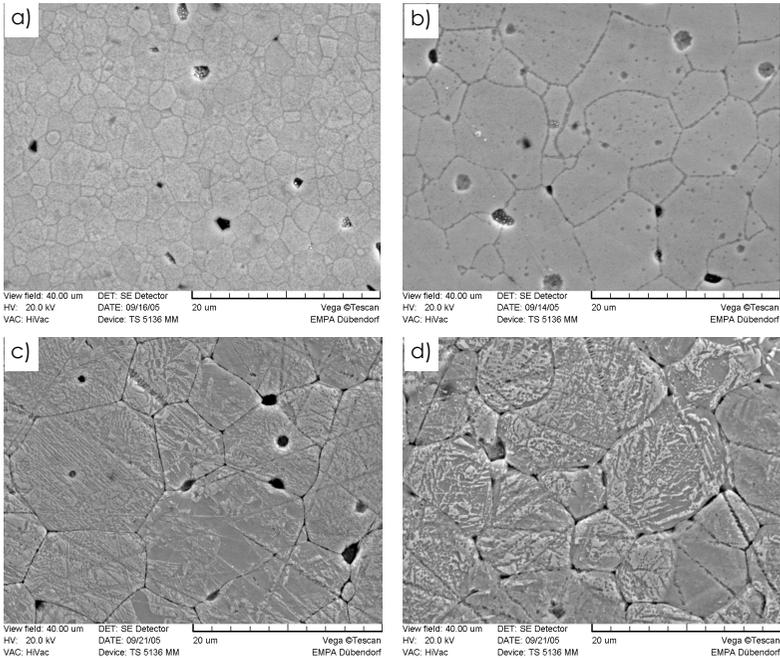


Abbildung 4.15: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von gesinterten (1200 °C, 2 h) und geätzten Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern a) 300  $\mu\text{m}$ , b) 150  $\mu\text{m}$ , c) 100  $\mu\text{m}$  und d) 70  $\mu\text{m}$  - a) und b) sind thermisch, c) und d) chemisch geätzt

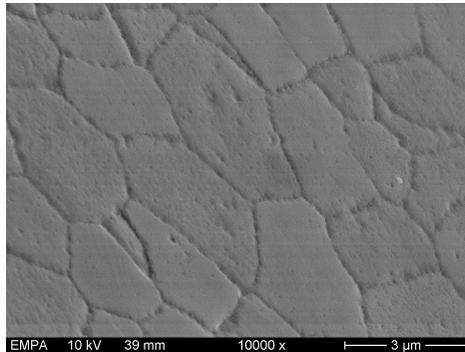


Abbildung 4.16: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer thermisch geätzten 300 µm-Faser (gesintert bei 1200 °C, 2 h)

#### 4.2.4.3 Phasenzusammensetzung

Die Ermittlung der Phasenzusammensetzung erfolgte mit Hilfe von röntgenografischen Methoden. An intakten und gemörserten Fasern wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen (siehe Kapitel 3.2.4).

Die Abbildung 4.17 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme von gemörserten Fasern, die bei 1050 °C für 2 h gesintert wurden.

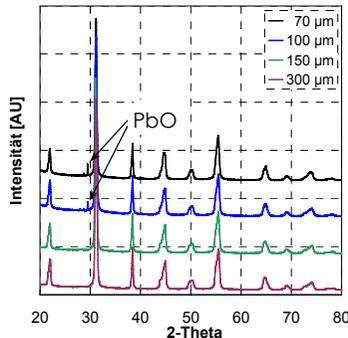


Abbildung 4.17: Röntgenbeugungsdiagramme von gesinterten Fasern (1050 °C, 2 h) in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser

Die Röntgenbeugungsdiagramme für 70 µm- und 100 µm-Fasern in Abbildung 4.17 zeigen, dass neben der Hauptphase (PZT) Bleioxid als Nebenphase vorhanden ist. Überschüssiges Bleioxid konnte in geringeren

Mengen außerdem bei 70  $\mu\text{m}$ -Fasern, die bei 1050 °C bzw. 1200 °C ohne Haltezeit gesintert wurden, sowie bei 100  $\mu\text{m}$ -Fasern, die bis auf 1050 °C ohne Haltezeit erhitzt wurden, ermittelt werden. Aufgrund des hohen  $\text{PbO}$ -Partialdruckes von reinem  $\text{PbO}$  im Vergleich zu PZT (siehe Abbildung 2.11) neigen die Fasern somit dazu, Bleioxid aus der Atmosphäre aufzunehmen. Unter der Annahme, dass sich die  $\text{PbO}$ -Atmosphäre gleichmäßig im Tiegel verteilt, steht den dünneren Fasern - auf ihr Volumen bezogen - ein höherer Anteil an freiem Bleioxid für die Aufnahme zur Verfügung. Gleichzeitig wird die Diffusion von  $\text{PbO}$  aus der Atmosphäre in Fasern mit kleinen Abmessungen und damit hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnissen begünstigt sein. Diese beiden Effekte verursachen, dass verhältnismäßig mehr überschüssiges  $\text{PbO}$  in den Fasern mit kleineren Durchmessern nachgewiesen werden konnte. Nach dem Sintern bei Temperaturen von 1050 °C sind im Tiegel noch Reste vom verwendeten  $\text{PbO}$ -Atmosphärenpulver vorhanden. Wird bei 1200 °C für 2 h gesintert, ist das  $\text{PbO}$  im Tiegel nahezu aufgebraucht. Da kein überschüssiges Bleioxid in den Fasern nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass das  $\text{PbO}$  verloren geht. Zu einem gewissen Anteil scheidet es sich im Ofen an vergleichsweise kühlen Stellen in Form einer gelb-roten Schicht ab. Dennoch muss in den Fasern ausreichend  $\text{PbO}$  vorhanden sein, da keine weiteren Nebenphasen wie z. B.  $\text{ZrO}_2$ , das eine Zersetzung des Materials kennzeichnen würde [Gar99, Web67], nachgewiesen werden konnten. Somit sollte zum einen ausreichend  $\text{PbO}$  vorhanden sein, um die Verluste durch das Abdampfen des Bleioxides in den Fasern auszugleichen, und zum anderen nicht so viel  $\text{PbO}$  zur Verfügung stehen, um überschüssiges Bleioxid in das Material einzulagern. Die Ergebnisse zeigen somit, dass für die jeweiligen Faserdurchmesser bei einer gegebenen  $\text{PbO}$ -Menge im Tiegel die entsprechenden Sinterparameter gefunden werden müssen.

Zur Klassifizierung der Phasenzusammensetzung sind in der Abbildung 4.18 fünf verschiedene (200)/(002)-Reflexe dargestellt. Aufgrund von Abweichungen in den Intensitäten der einzelnen Reflexe war eine quantitative Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme über die Rietveldverfeinerung nur bedingt möglich [Hel05]. Auf der Basis der Auswertung einiger Röntgenbeugungsdiagramme wurde deshalb für die Ermittlung der Einflüsse der

technologischen Parameter auf die Phasenverhältnisse ein qualitatives Bewertungsschema entwickelt, das anhand der in Abbildung 4.18 dargestellten Diffraktogramme erläutert werden soll.

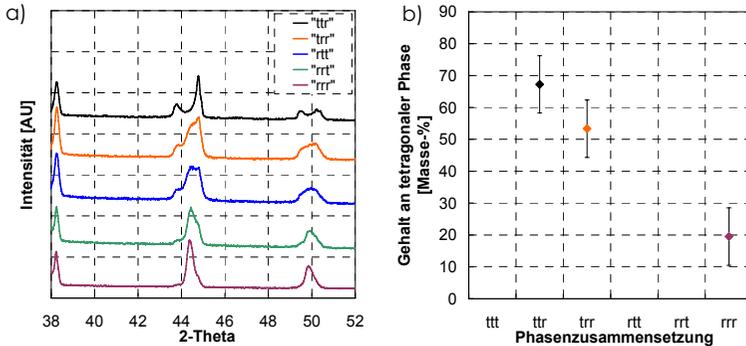
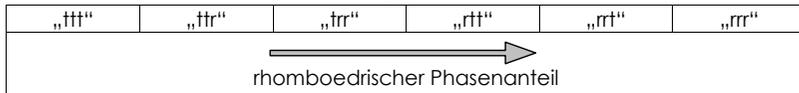


Abbildung 4.18: a) Darstellung des qualitativen Bewertungsschemas anhand der Röntgenbeugungsdiagramme und b) Auswertung des (200)/(002)-Reflexes hinsichtlich des Anteils an tetragonaler Phase für drei der in a) dargestellten Röntgenbeugungsdiagramme (mittels Rietveld-verfeinerung)

Ist eine Aufspaltung des (200)/(002)-Reflexes deutlich erkennbar und sind die Reflexe nahezu vollständig voneinander getrennt, besteht die Faser vorwiegend aus einem tetragonalen Anteil mit einem geringen Gehalt an rhomboedrischer Phase. Diese Reflexform wird im Folgenden als „ttr“ definiert. Ist der Anteil an rhomboedrischer Phase höher und im Diffraktogramm bereits durch eine Schulter am tetragonalen Peak identifizierbar, dann wird diese Phasenzusammensetzung als „trr“ bezeichnet. Übersteigt der rhomboedrische Reflex den tetragonalen Peak bzw. kann aufgrund der Breite des rhomboedrischen Reflexes auf einen höheren rhomboedrischen Anteil geschlossen werden, wird von der „rtt“-Phase gesprochen. Sind dagegen die tetragonalen Reflexe nur noch durch Schultern sichtbar bzw. ist sogar nur der rhomboedrische Reflex deutlich zu erkennen, werden diese Phasen unter der Bezeichnung „rrt“ und „rrr“ zusammengefasst. Somit entspricht die erste Stelle der Buchstabenkombination der Phase, die im Vergleich mit der anderen Phase die höhere Intensität aufweist. Die nachfolgenden Stellen sind gewichtet nach der Intensität der zweiten Phase. Ist die zweite Phase deutlich erkennbar, dann

folgt der entsprechende Buchstabe an zweiter Stelle. Ist die zweite Phase nur an einer Schulter zu erkennen, dann steht der die zweite Phase charakterisierende Buchstabe an dritter Stelle. Ist das Vorhandensein einer zweiten Phase visuell nicht oder nur schwer zu erkennen, dann sind alle drei Stellen mit dem Buchstaben der ersten Phase belegt. Tabelle 4.14 zeigt schematisch das qualitative Bewertungsmodell.

Tabelle 4.14: Qualitatives Bewertungsmodell zur Ermittlung des relativen Anteils an rhomboedrischer und tetragonaler Phase



In der Tabelle 4.15 sind die ermittelten Phasenzusammensetzungen für die unterschiedlichen Sinterparameter und Faserdurchmesser zusammengefasst. Zusätzlich ist das Vorhandensein der PbO-Nebenphase vermerkt.

Tabelle 4.15: Phasenzusammensetzung gesinterter und für die Messung (Bragg-Brentano-Anordnung) gemörselter Fasern in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser und den Sinterparametern (Sintertemperatur und Haltezeit)

Ausgangspulver		trr			
Sinterprogramm		300 µm	150 µm	100 µm	70 µm
1050 °C	0 h	trr	trr	rtt + PbO	rtt + PbO
	2 h	trr	rtt	rtt + PbO	rrt + PbO
1200 °C	0 h	rtt	rtt	rrt	rrr + PbO
	2 h	rtt	rtt	rrt	rrr

Es ist zu erkennen, dass sich der Anteil an rhomboedrischer Phase bei konstanten Sinterbedingungen mit kleiner werdenden Faserabmessungen erhöht. Diese Abhängigkeit vom Faserdurchmesser ist umso deutlicher, je höher die Sintertemperaturen bzw. je länger die Haltezeiten sind. Fasern, die bei 1050 °C für 0 h gesintert wurden, zeigen eine geringere Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung vom Faserdurchmesser. Neben den 300 µm-Fasern, die bei 1050 °C für 0 h oder 2 h gesintert wurden, weisen die bei 1050 °C 0 h hergestellten 150 µm-Fasern die gleiche Phasenzusammensetzung wie das Ausgangspulver auf.

Bei konstantem Faserdurchmesser zeigen vor allem die Phasenzusammensetzungen von dünnen Fasern (Durchmesser 70 µm bzw. 100 µm) eine Abhängigkeit von den Sinterparametern. Der Anteil an

rhomboedrischer Phase steigt für 70 µm-Fasern mit steigender Sintertertemperatur und Haltezeit.

Nach Fushimi und Ikeda kommt es bei einem PbO-Überschuss (Zusammensetzung B, vergleiche Abbildung 2.12) zur Ausbildung einer hoch PbO-haltigen Schmelzphase, die zu geringen Anteilen TiO<sub>2</sub> und in ganz wenigen Mengen ZrO<sub>2</sub> enthält (Punkt C), und einer festen PZT-Phase mit verändertem Zr/Ti-Verhältnis (Punkt D), wobei der Anteil an Zr zunimmt. Im Hinblick auf den Phasenanteil verschiebt sich somit das Verhältnis rhomboedrisch/tetragonal in Richtung des rhomboedrischen Phasenbestandes. Unter der oben getroffenen Annahme, dass bei kleinerem Faserdurchmesser der Gehalt an eindiffundiertem Bleioxid steigt, sollte der Anteil an Zr und damit an rhomboedrischer Phase im PZT zunehmen. Insgesamt bleibt die Summe aus den Anteilen von Zr bzw. Ti im PZT und in der Schmelzphase aber konstant. Somit sollten Mikrosondenuntersuchungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung keine Änderungen des Zr/Ti-Verhältnisses über den Faserquerschnitt zeigen.

Abbildung 4.19 zeigt den Verlauf des Pb<sup>2+</sup>-, Zr<sup>4+</sup>- und Ti<sup>4+</sup>-Anteils über den Faserquerschnitt von 70 µm- und 300 µm-Fasern, die bei 1200 °C zwei Stunden gesintert wurden.

Bei der Ermittlung der lokalen chemischen Zusammensetzung mit Hilfe der Mikrosonde wurde für die Auswertung die Zahl der Ionen des jeweils untersuchten Elementes (Pb, Zr, Ti) pro drei Ionen Sauerstoff bestimmt. Aus den Werten würde sich somit direkt die lokale Stöchiometrie des hergestellten PZT-Materials ergeben.

Die Mikrosondenuntersuchungen zeigen, dass der Anteil an Bleiionen über den Faserquerschnitt zwar konstant ist, aber unabhängig vom Durchmesser der Faser etwas mehr als 1 Pb-Ion pro 3 O<sup>2-</sup> beträgt. Gleichzeitig ist die Summe aus Ti- und Zr-Ionen kleiner eins. Im Hinblick auf die bisher gewonnenen Erkenntnisse kann angenommen werden, dass sich eine PbO-reiche Nebenphase in den Fasern bildet, deren Anteil jedoch unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie liegt. Ausgehend von den Mikrosondenmessungen und unter Berücksichtigung der Perowskitstruktur (ABO<sub>3</sub>) kann der Anteil der

PbO-reichen Nebenphase abgeschätzt werden. In der Tabelle 4.16 sind die ermittelten Werte für die 70  $\mu\text{m}$ - und die 300  $\mu\text{m}$ -Faser zusammengefasst.

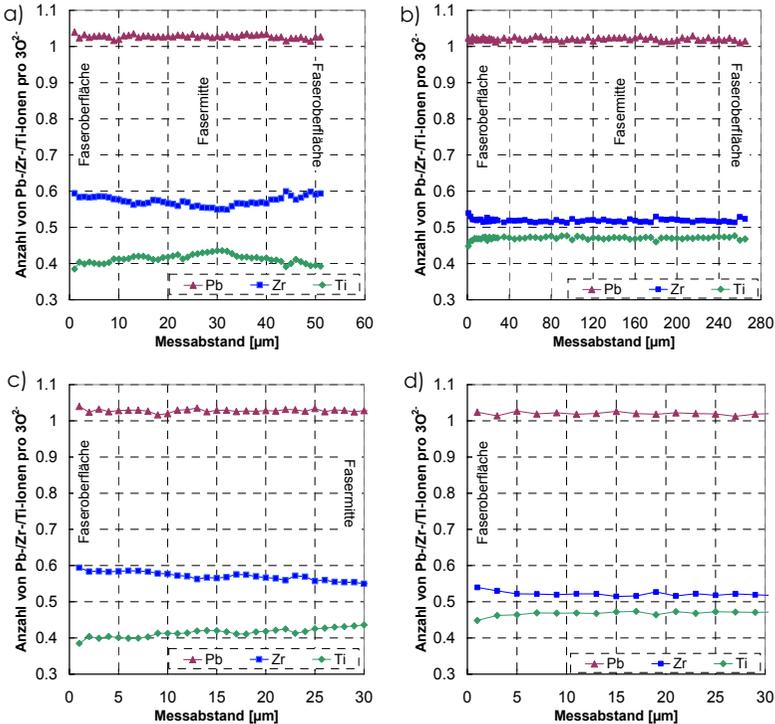


Abbildung 4.19: Verlauf des  $\text{Pb}^{2+}$ -,  $\text{Zr}^{4+}$ - und  $\text{Ti}^{4+}$ -Anteil über den Faserquerschnitt von a), c) 70  $\mu\text{m}$ -Fasern und b), d) 300  $\mu\text{m}$ -Fasern

Tabelle 4.16: Angaben zur Zahl der Pb- bzw. (Zr+Ti)-Ionen pro 3  $\text{O}^{2-}$  sowie zur daraus resultierenden Zusammensetzung der gesinterten Fasern

Düsen-Ø [ $\mu\text{m}$ ]	Pb-Ione pro 3 $\text{O}^{2-}$	(Zr + Ti)-Ione pro 3 $\text{O}^{2-}$	PbO-Überschuss [Mol-%]	mittlere Zusammensetzung <sup>1</sup>
300	1,021	0,989	$3,1 \pm 0,1$	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$
70	1,028	0,986	$4,1 \pm 0,1$	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42})\text{O}_3$

<sup>1</sup>: der PZT-Phase (mit Perovskitstruktur  $\text{ABO}_3$ ), wenn 1A : 1B

Die Untersuchungen zeigen weiter, dass der Anteil an Zr- und Ti-Ionen entlang des Faserdurchmessers variiert und abhängig von den Abmessungen der Fasern ist. Bei 300  $\mu\text{m}$ -Fasern ist das  $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnis nach 15  $\mu\text{m}$  etwa konstant. Die sich einstellende Zusammensetzung ist  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ . Im

Randbereich der Faser ist das  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ -Verhältnis zu geringfügig höheren  $Zr^{4+}$ -Anteilen verschoben. Die auf 15  $\mu m$  Breite bezifferte Zone an der Faseroberfläche entspricht dabei ziemlich genau dem anhand der Bruchflächen ermittelten Bereich, in dem die Körner überwiegend transkristallin brachen (vergleiche Abbildung 4.10c). 70  $\mu m$ -Fasern besitzen auch im Innern kein konstantes  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ -Verhältnis. Vom Rand zur Fasermittle nimmt der Zr-Anteil ab, und der Ti-Gehalt steigt. Während sich an der Faseroberfläche eine Stöchiometrie von  $Pb(Zr_{0,61}Ti_{0,39})O_3$  einstellt, setzt sich das Faserinnere aus  $Pb(Zr_{0,56}Ti_{0,44})O_3$  zusammen. Insgesamt betrachtet, enthalten 70  $\mu m$ -Fasern damit mehr Zirkonium und weniger Titan als 300  $\mu m$ -Fasern. Da die Fasern aber aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt wurden, wäre eine Variation der Anteile entlang des Durchmessers noch denkbar, die Veränderung des Gesamtgehaltes kann aber nur über einen Verlust oder Zugewinn einer Komponente erklärt werden. Zum einen ist vorstellbar, dass die Fasern mit dem Substratmaterial ( $ZrO_2$ ) reagieren und  $Zr^{4+}$  aus der Sinterunterlage in das PZT-Material diffundiert. Da im Rahmen der Röntgenbeugungsuntersuchungen keine  $ZrO_2$ -Nebenphase gefunden wurde, wäre zu erwarten, dass der Anteil entweder unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie liegt oder dass das Zirkonoxid mit dem  $PbO$  aus der Atmosphäre Bleizirkonat bildet, wodurch eine  $PbZrO_3$ -reiche PZT-Festphase entstehen würde. Dies würde jedoch einem Materialzugewinn entsprechen und damit im Widerspruch zu dem bereits beschriebenen, deutlich höheren und bisher nicht geklärten Schwindungsverhalten der 70  $\mu m$ -Fasern stehen. Deshalb ist eher zu vermuten, dass  $Ti^{4+}$  aus der Faser heraus diffundiert und an der Oberfläche verdampft. Abbildung 4.20 zeigt das 2-Phasendiagramm von  $PbO$  und  $TiO_2$ .

Anhand des  $PbO$ - $TiO_2$ -Phasendiagrammes ist zu erkennen, dass  $Ti^{4+}$  bei 1200 °C in der  $PbO$ -Flüssigphase enthalten sein kann, was auch aus der Zusammensetzung von C in Abbildung 2.12 hervorgeht. Aufgrund des somit vorhandenen geringeren Partialdruckes von  $TiO_2$  kann vermutet werden, dass  $TiO_2$  abdampft. Unter der Annahme, dass der Anteil an Titan in der Faser sinkt, und unter der Berücksichtigung des Zugewinns an Bleioxid kann erneut eine theoretische Schwindung berechnet werden, die für die beiden Fasertypen

zusammen mit der tatsächlich gemessenen Schwindung in der Tabelle 4.17 angegeben ist.

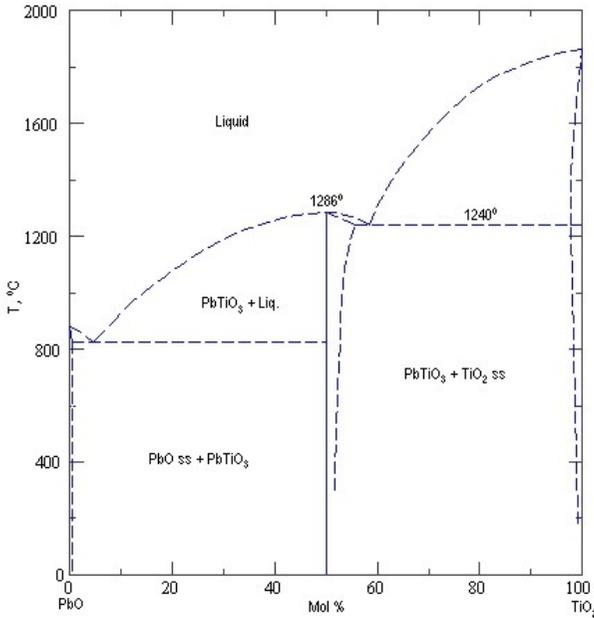


Abbildung 4.20: PbO-TiO<sub>2</sub>-Phasendiagramm nach Holman [Hol73]

Tabelle 4.17: Angaben zur tatsächlich gemessenen Schwindung, der kalkulierten Schwindung und der neu kalkulierten Schwindung unter Berücksichtigung des Ti-Verlustes und des Zugewinns an Bleioxid

Düsen-Ø [µm]	gemessene Schwindung [%]	kalkulierte Schwindung [%]	neu kalkuliert Schwindung [%]
300	16,9 ± 0,8	17,4 ± 0,4	17,1 ± 0,6
70	23,6 ± 2,1	18,8 ± 0,7	21,1 ± 0,8

Mit Hilfe der Ergebnisse, die aus den Mikrosondenuntersuchungen erhalten wurden, lässt sich auch für die 70 µm-Faser eine theoretische Schwindung berechnen, die im Rahmen der Fehlergrenzen die hohen gemessenen Schwindungen beschreiben.

Aus den Messungen und der Tatsache, dass sich die Änderungen in der Zusammensetzung über Diffusionsvorgänge von außen nach innen (für PbO) bzw. von innen nach außen (für TiO<sub>2</sub>) in der Faser ergeben, sind auch

Änderungen in der Phasenzusammensetzung über den Querschnitt zu erwarten. Die Röntgenbeugungsdiagramme der gemörserten Fasern liefern sozusagen eine über das Faservolumen gemittelte Phasenzusammensetzung. Aufgrund der geringen Eindringtiefe von Röntgenstrahlen in PZT (3-4  $\mu\text{m}$ , [Che92]) kann die Phasenzusammensetzung der Faseroberfläche über eine Debye-Scherrer-Anordnung ermittelt werden. Dazu wurden die Fasern in eine Glaskapillare gefüllt und gemessen. Abbildung 4.21a zeigt zum einen die Phasenzusammensetzung der Faseroberfläche einer 300  $\mu\text{m}$ -Faser, die bei 1200  $^{\circ}\text{C}$  für 2 h gesintert wurde. Zum anderen ist die Phasenzusammensetzung 30  $\mu\text{m}$  entfernt von der Faseroberfläche dargestellt. Dafür wurde nach der Messung der Phasenzusammensetzung an der Faseroberfläche die Oberflächenschicht über einen nasschemischen Ätzprozess abgetragen. In Abbildung 4.21b sind die Messstellen schematisch an einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme von der untersuchten Faser dargestellt.

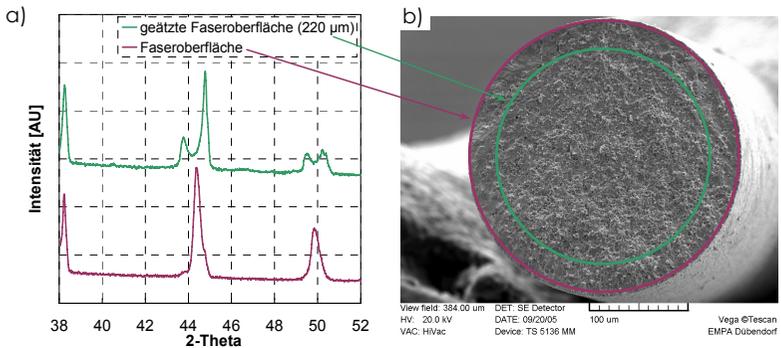


Abbildung 4.21: a) Röntgendiffraktogramm im Bereich zwischen 38° und 52° einer gesinterten 300  $\mu\text{m}$ -Faser (1200  $^{\circ}\text{C}$ , 2 h) in Abhängigkeit von der Position; b) Aufnahme eines Faserquerschnittes zur Veranschaulichung der Messstellen in der Debye-Scherrer-Anordnung

Die Röntgendiffraktogramme bestätigen, dass sich die Phasenzusammensetzung über den Faserquerschnitt ändert. Der (200)/(002)-Reflex der Faseroberfläche ist, wie aufgrund des hohen Zr-Anteils zu erwarten war, vorwiegend vom rhomboedrigen Phasenanteil geprägt. Die Koexistenz einer tetragonalen Phase ist lediglich durch angedeutete Schultern an den Flanken des rhomboedrigen Reflexes zu erkennen. Nach dem Abtragen einer

30 µm dicken Schicht überwiegt die tetragonale Phase, was durch die deutliche Aufspaltung des (200)/(002)-Reflexes belegt wird. Tabelle 4.18 listet für alle Sinterparameter und Faserdurchmesser die mit Hilfe des qualitativen Bewertungsschemas bestimmten Phasenzusammensetzungen an der Faseroberfläche auf.

Tabelle 4.18: Phasenzusammensetzung der Faseroberfläche in Abhängigkeit von dem Faserdurchmesser und den Sinterparametern (Sintertemperatur und Haltezeit), gemessen in der Debye-Scherrer-Anordnung

Sinterprogramm		Düsen-Ø [µm]			
		300 µm	150 µm	100 µm	70 µm
1050 °C	0 h	trr	rtt	rtt	rrt
	2 h	trr	rrt	rrt	rrr
1200 °C	0 h	rtt	rrt	rrr	rrr
	2 h	rrr	rrr	rrr	rrr

Zunächst ist im Vergleich zu Tabelle 4.15 festzustellen, dass an der Oberfläche der Fasern keine Nebenphase – wie zum Beispiel überschüssiges PbO – nachgewiesen werden konnte. Der Trend, der bei der Auswertung der (gemittelten) Röntgenbeugungsdiagramme der gemörserten Fasern gefunden wurde, ist auch an der Oberfläche der Fasern zu beobachten. Mit abnehmendem Faserdurchmesser bzw. mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit steigt der Anteil an rhomboedrischer Phase. Im Vergleich mit den gemörserten Fasern ist dabei der rhomboedrische Phasengehalt an der Faseroberfläche in der Regel höher. Lediglich die 300 µm-Fasern, die bei 1050 °C ohne Haltezeit bzw. die bei 1050 °C oder 1200 °C für 2 h gesintert wurden, weisen so geringe Unterschiede in der Phasenzusammensetzung auf, dass diese mit dem qualitativen Bewertungsschema nicht erfasst werden können.

#### 4.2.4.4 Zusammenfassung zur Mikrostruktur

Die Untersuchungen zeigten, dass die sich einstellende Mikrostruktur sowohl von den Sinterparametern als auch von dem Faserdurchmesser abhängig ist. Je kleiner der Faserdurchmesser ist und je höher die Sintertemperatur und die Haltezeit sind, umso geringere Porengehalte, umso größere Körner und umso höhere Anteile an rhomboedrischer Phase konnten ermittelt werden. Die Ursache ist in der verwendeten Bleioxidatmosphäre zu finden. Nach Hansch

[Han04] ist das Auftreten einer PbO-reichen Schmelzphase entscheidend für die Verdichtung und das Kornwachstum. Da in den vorgestellten Sinterversuchen der PbO-Gehalt nicht über die Rohstoffmischung eingestellt wurde, sondern aus der Atmosphäre aufgenommen wurde, sind Diffusionsvorgänge maßgebend für die Ausbildung der Schmelzphase. Diese Diffusionsvorgänge werden durch kürzere Diffusionswege (wie z. B. in dünnen Fasern), höhere Sintertemperaturen und längere Haltezeiten begünstigt. Nach Fushimi et al. [Fus67] führt die Ausbildung einer PbO-reichen Schmelzphase zu einer Verschiebung des  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ -Verhältnisses in Richtung einer Anreicherung der PZT-Phase mit Zirkonium. Dadurch erhöht sich der Anteil an rhomboedrischer Phase. Eine solche Erhöhung des rhomboedrischen Anteils konnte über den Faserquerschnitt beobachtet werden. Dabei ist der rhomboedrische Phasengehalt an der Faseroberfläche maximal. Allerdings scheint parallel dazu  $Ti^{4+}$  zu diffundieren und als  $TiO_2$  zu verdampfen. Es ist zu vermuten, dass sich eine  $TiO_2$ -haltige eutektische Schmelze entsprechend den Abbildungen 2.12 und 4.20 bildet,  $Ti^{4+}$  entgegen dem  $Pb^{2+}$  diffundiert und an der Oberfläche verdampft, was zu einer Erhöhung des rhomboedrischen Anteils an der Faseroberfläche führt.

## **4.3 Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und ferroelektrischen Eigenschaften**

### **4.3.1 Bestimmung der Schmetterlingskurven**

Anhand der Schmetterlingskurven wurde für jede gemessene Faser die maximale Dehnung  $S_{max}$  sowie die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  bestimmt. Pro Fasertyp wurden fünf Fasern gemessen.

Abbildung 4.22 zeigt exemplarisch Schmetterlingskurven für fünf Fasern, die bei 1200 °C für 2 h gesintert wurden.

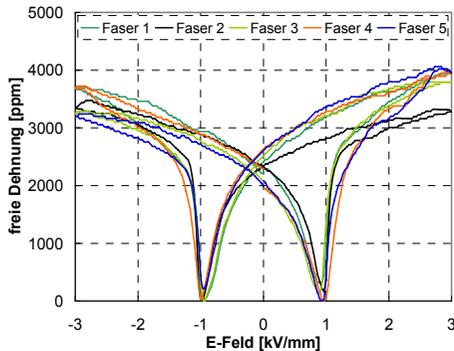


Abbildung 4.22: Schmetterlingskurven für gesinterte 300 µm-Fasern (1200 °C, 2 h)

Die Schmetterlingskurven der dargestellten Fasern wurden quasistatisch bei einer Frequenz von 2,778 MHz aufgenommen. Die direkt vor der Messung bei einer elektrischen Feldstärke von 3,5 kV/mm für 5 min polarisierten Fasern erzielen bei einer Feldstärke von 3 kV/mm maximale Dehnungen  $S_{max}$  von  $(3800 \pm 200)$  ppm. Die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  liegt bei  $(0,9 \pm 0,1)$  kV/mm.

Da die freie Dehnung und auch die Koerzitivfeldstärke von der Mikrostruktur der Fasern abhängen, sind in der Tabelle 4.19 neben den Ergebnissen aus den Messungen des  $S(E)$ -Verhaltens auch die Resultate aus den Untersuchungen zur Porosität, der Korngröße und der Phasenzusammensetzung zusammengefasst.

Die Streuungen der Messwerte für die maximale freie Dehnung und die Koerzitivfeldstärke der Fasern untereinander überschreiten deutlich den durch den Messaufbau gegebenen Fehler. Dabei ist die Streuung in der Regel umso größer, je kleiner der Faserdurchmesser ist. Das Vorhandensein länglicher Poren im Bereich zwischen 10 µm bis 80 µm (vergleiche Abbildung 4.23 für eine 300 µm-Faser) könnte eine Ursache für diese höheren Streuungen sein.



Abbildung 4.23: Röntgentomografische Aufnahme einer 300 µm-Faser, die eine etwa 70 µm x 20 µm große längliche Pore enthält

Tabelle 4.19: Zusammenfassung der Eigenschaften der gesinterten Fasern (Porosität, Korngröße, Phasenanteile, mittlere maximale freie Dehnung  $S_{max}$  und Koerzitivfeldstärke  $E_c$ ) in Abhängigkeit von den Sinterparametern (Sintertemperatur und Haltezeit) sowie dem Faserdurchmesser  $\varnothing$

	$\varnothing$ [ $\mu\text{m}$ ]	Porosität [%]	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Haupt- phase	Neben- phase	$S_{max}$ [ppm]	$E_c$ [kV/mm]
1050 °C; 0 h	70	2,3 ± 1,1	1,6 ± 0,6	rtt	PbO	2600 ± 770	1,0 ± 0,2
	100	4,8 ± 2,0	1,2 ± 0,6	rtt	PbO	2300 ± 530	0,9 ± 0,2
	150	8,4 ± 0,8	0,8 ± 0,2	trr	-	2700 ± 380	1,1 ± 0,1
	300	12,5 ± 1,1	0,7 ± 0,2	trr	-	2100 ± 220	1,0 ± 0,1
1050 °C; 2 h	70	1,2 ± 0,7	1,6 ± 0,5	rtt	PbO	2500 ± 900	0,7 ± 0,2
	100	2,8 ± 2,1	1,3 ± 0,5	rtt	PbO	3300 ± 250	1,0 ± 0,1
	150	2,9 ± 0,6	1,2 ± 0,4	rtt	-	3000 ± 430	1,0 ± 0,2
	300	4,5 ± 0,7	1,0 ± 0,4	trr	-	3100 ± 330	1,0 ± 0,1
1200 °C; 0 h	70	0,7 ± 0,6	7,0 ± 3,3	rr	PbO	2300 ± 1300	0,6 ± 0,2
	100	0,8 ± 0,2	2,8 ± 1,1	rtt	-	3800 ± 730	0,8 ± 0,1
	150	0,8 ± 0,3	1,8 ± 0,7	rtt	-	3500 ± 340	0,9 ± 0,1
	300	1,4 ± 0,3	1,4 ± 0,4	rtt	-	3100 ± 300	0,9 ± 0,1
1200 °C; 2 h	70	1,9 ± 0,9	10,4 ± 5,3	rrr	-	2000 ± 330	0,6 ± 0,1
	100	1,2 ± 0,4	9,9 ± 4,0	rtt	-	2100 ± 310	0,6 ± 0,1
	150	1,4 ± 0,3	4,2 ± 1,6	rtt	-	3700 ± 350	0,7 ± 0,1
	300	1,8 ± 0,4	1,9 ± 0,8	rtt	-	3800 ± 200	0,9 ± 0,1
	Aufgrund der zu hohen Streuung ( $> \pm 500$ ppm) werden die Ergebnisse nicht weiter diskutiert.						
	Ergebnisse im Hinblick auf den Einfluss der Porosität betrachtet.						
	Ergebnisse im Hinblick auf den Einfluss der Korngröße betrachtet.						

Solche länglichen Poren entstehen vermutlich durch eine unzureichende Entlüftung der Massen während des Knetens und werden während der Extrusion in Faserlängsrichtung verstreckt. Da bei Fasern mit kleineren Durchmessern das untersuchte Volumen wesentlich geringer ist, wird eine Pore mit gleichem Volumen einen wesentlich höheren Einfluss auf die maximal erzielbare Dehnung haben. Ein Nachweis dieser Hypothese wäre, wie in Abbildung 4.23 dargestellt, mit Hilfe von tomografischen Aufnahmen möglich, wodurch der Porenanteil und die Porengrößenverteilung der einzelnen Fasern dreidimensional verglichen werden könnten. Da der an der Empa vorhandene Tomograph eine zu geringe Auflösung ( $> 20 \mu\text{m}$ ) erzielt, konnten diese Versuche nicht im Rahmen der Arbeit durchgeführt werden.

Eine weitere Ursache für die höheren Abweichungen liegt in der Schwierigkeit begründet, die Fasern mit kleineren Faserdurchmessern senkrecht im Probenhalter zu fixieren. Die Bohrung für die Faserhalterung, siehe Kapitel 3.2.5,

ist 0,8 mm lang und weist einen Durchmesser von 0,3 mm auf. Während die 300  $\mu\text{m}$ -Fasern (gesinterter Durchmesser 280  $\mu\text{m}$ ) ohne Verkippen in der Bohrung positioniert werden können, entstehen für die 70  $\mu\text{m}$ -Fasern Neigungen bis zu 16°. Die effektiv gemessene Ausdehnung ist dadurch um bis zu 4 % kleiner als die tatsächliche. Außerdem kann es beim Absenken des Messkopfes zu einer Biegung der Faser kommen, was einen zusätzlichen Fehler bedeuten würde.

Die Messung der Ausdehnung der Fasern mit kleineren Durchmessern erfolgt im Empfindlichkeitsbereich des Messgerätes. Um ein Brechen der Fasern mit kleineren Durchmessern während der Messung zu vermeiden, wurden Faserstücke verwendet, deren aktive Länge  $l$  um etwa 1 mm auf 1,8 mm reduziert wurde. Bei gleichen ferroelektrischen Eigenschaften verringert sich dadurch die zu detektierende Ausdehnung um etwa 40 %. Gleichzeitig ist die auf den Messkopf wirkende Faserquerschnittsfläche um mehr als 90 % reduziert. Dies hat Auswirkungen auf die Kraft, die durch die Ausdehnung der Faser auf den Messkopf übertragen wird. Für die Messung der Längenänderung ist eine bestimmte minimale Kraft erforderlich, um eine Positionsänderung des Messkopfes zu erreichen. Wird angenommen, dass die Eigenschaften der Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern konstant sind (z. B. Elastizitätsmodul  $E$ ), dann erfordert somit eine kleinere Faserquerschnittsfläche  $A$  eine höhere Längenänderung  $\Delta l$ , um die kritische Kraft  $F_{\text{krit}}$  zu überwinden (Gleichung (4.5)).

$$F_{\text{krit}} = \frac{\Delta l}{l} \cdot E \cdot A \quad (4.5).$$

Besonders die Schmetterlingskurven der 70  $\mu\text{m}$ -Fasern zeigten eine hohe Streubreite in den Messergebnissen (vergleiche Tabelle 4.19). Für die fünf einzelnen Fasern, die bei 1050 °C für 2 h gesintert wurden, wurden so zum Beispiel maximale freie Dehnungen zwischen 1400 ppm und 4200 ppm ermittelt. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass von diesen bei 1050 °C für 2 h gesinterten Fasern die Fasern mit den größeren freien Dehnungen auch die höheren Koerzitivfeldstärken besitzen. Die Werte für die Koerzitivfeldstärke variierten zwischen 0,9 kV/mm und 0,6 kV/mm. Yamamoto [Yam96] und Kim [Kim94] beobachteten, dass die Koerzitivfeldstärke reduziert wird, wenn der

Anteil an rhomboedrischer Phase steigt bzw. wenn die Korngröße zunimmt. Dagegen ist die Koerzitivfeldstärke unabhängig von der Porosität [LiJ03]. Die Unterschiede in der maximalen freien Dehnung könnten damit nicht ausschließlich auf einen zu hohen Porenanteil oder die unzureichende Ausrichtung der Fasern bei der Probenpräparation zurückzuführen sein. Vergleicht man in der Tabelle 4.19 die Koerzitivfeldstärken unter Berücksichtigung der Phasenzusammensetzungen, dann ist zu erkennen, dass die Fasern mit einem höheren Anteil an rhomboedrischer Phase (rrr bzw. rrt) kleinere Koerzitivfeldstärken ( $\leq 0,7$  kV/mm) zeigen. Damit können die Unterschiede in der freien Dehnung auch auf Unterschiede in der Phasenzusammensetzung der einzelnen, unter den gleichen Bedingungen hergestellten Fasern zurückgeführt werden. Aufgrund dieser Tatsache wurden Fasertypen, die Streuungen in der Dehnung von größer 500 ppm aufweisen, nicht in die Betrachtungen zu den Abhängigkeiten der ferroelektrischen Eigenschaften von der Mikrostruktur mit einbezogen. In der Tabelle 4.19 sind die von den weiteren Untersuchungen ausgeschlossenen Fasergruppen grau schraffiert gekennzeichnet.

Um die Auswirkungen der Porosität, der Korngröße oder der Phasenzusammensetzung auf die ferroelektrischen Eigenschaften untersuchen zu können, müssen die jeweils anderen mikrostrukturellen Eigenschaften konstant sein. Für bestimmte Kombinationen der technologischen Parameter wird diese Bedingung erfüllt. Die ermittelten Verknüpfungen von Sinter Temperatur, Haltezeit und Faserdurchmesser sind in Tabelle 4.19 für die jeweils untersuchte Abhängigkeit in unterschiedlichen Graustufen hinterlegt. Im Hinblick auf die Abhängigkeit der maximalen freien Dehnung von der Porosität können zusätzlich auch die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Fasern mit einfließen, die aus unterschiedlich aufbereitetem Pulver bzw. aus Grünfasern mit variierenden Pulverfüllgraden hergestellt wurden. Wie die Messungen zur Mikrostruktur zeigten, unterscheiden sich diese Fasern lediglich in der Porosität; die Korngrößen und die Phasenzusammensetzungen sind vergleichbar. Im Hinblick auf die Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung konnte keine Kombination von technologischen Parametern gefunden werden, die die Ermittlung der Abhängigkeiten unabhängig von den anderen mikrostrukturellen

Eigenschaften ermöglicht. Der Einfluss der Phasenzusammensetzung kann aber anhand der beschriebenen Unterschiede über den Faserquerschnitt betrachtet werden. Für die Untersuchungen wurden die gesinterten Fasern mit den Fasern verglichen, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, deren Oberflächenschicht aber durch Ätzen entfernt wurde.

### 4.3.2 Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung

#### 4.3.2.1 Einfluss der Randzone

Für die Untersuchungen der Abhängigkeit der freien Dehnung von der Phasenzusammensetzung wurden die bei 1200 °C und 2 h gesinterten Fasern verwendet. Diese Fasern zeigen, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben wurde, deutliche Unterschiede in der Phasenzusammensetzung über den Faserdurchmesser. Während die Faseroberfläche einen hohen Anteil an rhomboedrischer Phase aufweist, ist das Faserinnere vorwiegend tetragonal. Die nach dem Sintern erhaltenen Fasern ( $\varnothing$  280  $\mu\text{m}$ ) und die Fasern ( $\varnothing$  220  $\mu\text{m}$ ), deren Oberfläche über einen Ätzprozess entfernt wurde, wurden ferroelektrisch charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.20 zusammengefasst.

Tabelle 4.20: Einfluss der über den Faserquerschnitt variierenden Phasenzusammensetzung auf die ferroelektrischen Eigenschaften gesinterner 300  $\mu\text{m}$ -Fasern

	Hauptphase an der Faseroberfläche	$S_{\text{max}}$ bei 3 kV/mm [ppm]	$E_{\text{c}}$ [kV/mm]
gesamte Faser ( $\varnothing$ 280 $\mu\text{m}$ )	rrr	3800 $\pm$ 200	0,9 $\pm$ 0,1
geätzte Faser ( $\varnothing$ 220 $\mu\text{m}$ )	ttr	4600 $\pm$ 250	1,0 $\pm$ 0,1

Anhand dieser Ergebnisse ist zu erkennen, dass eine an rhomboedrischer Phase reiche Oberflächenschicht die ferroelektrischen Eigenschaften der Fasern mindert. Während die geätzte Faser mittlere maximale Dehnungen bis 4600 ppm erzielt, liegen die Werte für die unbehandelten Fasern um über 15 % niedriger. Der vergleichsweise höhere Anteil an tetragonaler Phase ist auch an der tendenziell höheren Koerzitivfeldstärke zu erkennen.

## 4.3.2.2 Betrachtung der mittleren Phasenzusammensetzung

Alle in der Tabelle 4.19 aufgelisteten Fasern (bis auf diejenigen, die von den Untersuchungen ausgeschlossen wurden) wurden hinsichtlich der Abhängigkeit der mittleren maximalen freien Dehnung und der Koerzitivfeldstärke von der Phasenzusammensetzung betrachtet (Abbildung 4.24).

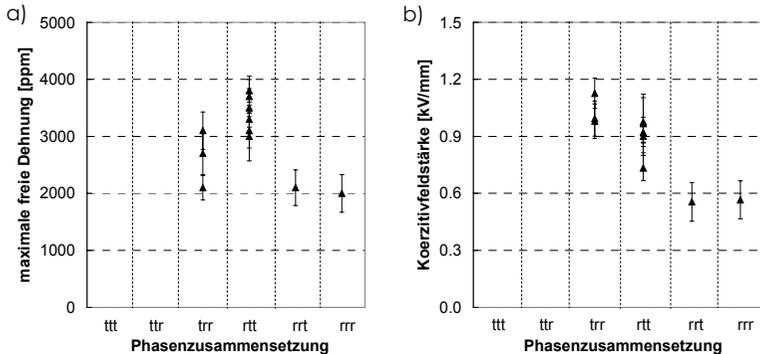


Abbildung 4.24: Abhängigkeit a) der mittleren maximalen freien Dehnung und b) der Koerzitivfeldstärke von der Phasenzusammensetzung

Bei dieser Art der Betrachtungsweise ist jedoch darauf zu achten, dass unterschiedliche Porositäten und Korngrößen die Ergebnisse zusätzlich beeinflussen können. Es ist zu erkennen, dass die Fasern, die - über die gesamte Faser gemittelt - einen hohen Anteil an rhomboedrischer Phase besitzen (rrt und rrr), maximale freie Dehnungen erzielen, die mit 2000 ppm über 40 % unter denen der besten Fasern liegen ( $S_{\max} = 3800$  ppm). Diese Fasern besitzen zudem eine niedrige Porosität und große Körner (vergleiche Tabelle 4.19), was eigentlich die ferroelektrischen Eigenschaften positiv beeinflussen sollte. Somit sind die verminderten Werte für die mittlere maximale Dehnung vorwiegend auf die Phasenzusammensetzung zurückzuführen. Anhand der Abbildung 4.24a ist zu vermuten, dass es aus ferroelektrischer Sicht eine optimale Phasenzusammensetzung bei „trr“ gibt. Allerdings besitzen alle „trr“-Fasern eine hohe Porosität (4,5% - 12,5 %), so dass keine eindeutige Aussage getroffen werden kann, ob diese bei niedrigeren Porositäten noch bessere ferroelektrische Eigenschaften aufweisen würden. Nach Mishra et al. [Mis96] werden in dem Bereich der Phasenzusammensetzungen, die in der

vorliegenden Arbeit als „ttr“, „trr“ und „rtt“ bezeichnet werden und in dem die höchsten freien Dehnungen ermittelt wurden, auch maximale Werte für den planaren Kopplungsfaktor und die Dielektrizitätszahl erreicht.

Abbildung 4.24b zeigt, dass die Koerzitivfeldstärke ebenfalls abhängig von der Phasenzusammensetzung ist. Mit zunehmendem Anteil an rhomboedrischer Phase verringert sich die Koerzitivfeldstärke. Während die Phasenzusammensetzungen mit einem höheren tetragonalen Phasenbestand („ttr“ und „rtt“) eine Koerzitivfeldstärke von etwa 1 kV/mm aufweisen, besitzen die PZT-Fasern mit einem überwiegend rhomboedrischen Phasenanteil („rtt“ und „rrr“) eine Koerzitivfeldstärke um 0,6 kV/mm. Die gleichen Abhängigkeiten wurden auch von Berlincourt [Ber81] und Haertling [Hae64] für Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- bzw. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotierte PZT-Materialien gefunden und mit dem Vorhandensein von acht möglichen Polarisationsrichtungen im Vergleich zu sechs möglichen in der tetragonalen Phase begründet. Allerdings sind auch diese Ergebnisse nur unter Vorbehalt zu sehen, denn die Fasern mit einem hohen rhomboedrischen Anteil besitzen gleichzeitig auch eine hohe Korngröße, die nach Kim [Kim94] zu einer verringerten Koerzitivfeldstärke beitragen kann.

### 4.3.3 Abhängigkeit von der Porosität

Für die Ermittlung der Abhängigkeiten der maximalen Dehnung bzw. der Koerzitivfeldstärke von der Porosität wurden die bei 1050 °C für 0 h gesinterten Fasern mit einem Durchmesser von 150 µm und 300 µm zusammen mit den bei 1050 °C und 2 h hergestellten 300 µm-Fasern betrachtet. Bei einer Korngröße von etwa 1 µm und einem überwiegend tetragonalen Phasenbestand („ttr“) wurden Porositäten im Bereich zwischen 4,5 % und 12,5 % erzielt (Abbildung 4.25). Gleichzeitig sind in der Abbildung 4.25 auch die Werte der Fasern enthalten, die nach der Auswertung der Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung vergleichbare Dehnungen zeigten. D. h., es sind zusätzlich die maximalen freien Dehnungen der „rtt“-Fasern dargestellt.

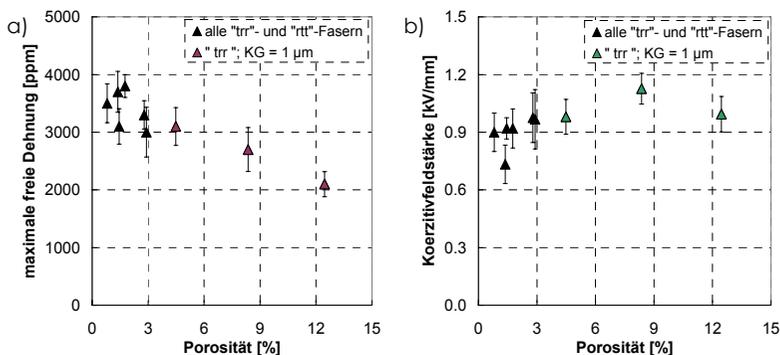


Abbildung 4.25: Abhängigkeit a) der mittleren maximalen freien Dehnung und b) der Koerzitivfeldstärke von der Porosität

Aus den Werten der maximalen freien Dehnung in Abhängigkeit von der Porosität bei konstanter Phasenzusammensetzung und Korngröße (schwarze umrandete violette Dreiecke in Abbildung 4.25a) ist zu erkennen, dass im Bereich von Porositäten größer 5 % die maximale Dehnung tendenziell reduziert wird. Unter 5 % (schwarze gefüllte Dreiecke in Abbildung 4.25a) kann aufgrund der Schwankungen in den Messwerten kein Einfluss der Porosität auf die maximale freie Dehnung ermittelt werden. Die mittlere maximale Dehnung sinkt bei einer Erhöhung der Porosität von 4,5 % auf 12,5 % von 3000 ppm auf 2100 ppm.

Dass Fasern mit höheren Porositäten verringerte Ausdehnungen zeigen, konnte auch durch die Untersuchungen an Fasern, die aus unterschiedlich aufbereitetem Pulver hergestellt wurden, bestätigt werden. Die Fasern, die aufgrund der unzureichenden Homogenisierung („58nvor\_10,5:1-Fasern“) nach dem Sintern einen Porenanteil von über 8 % besitzen (vergleiche Tabelle 4.5), zeigen maximale freie Dehnungen, die 15 % unter denen der nahezu porenfreien Fasern liegen.

Anhand von Abbildung 4.25b ist zu erkennen, dass der Porenanteil im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke hat. Sowohl bei 4,5 % als auch bei 12,5 % liegt die Koerzitivfeldstärke bei 1 kV/mm.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Eigenschaften wie die Dielektrizitätszahl oder die Sättigungspolarisation für kompakte PZT-Materialien mit steigender

Porosität abnehmen, während die Koerzitivfeldstärke unabhängig vom Porenanteil ist [LiJ03, Ron01], was die eigenen Ergebnisse bestätigt. Allerdings erfolgte der Vergleich der Eigenschaften an Proben, deren Porosität deutlich über 10 % liegt. Für Porositäten unter 10 % existieren in der Literatur nur wenige Daten. Bystricky [Bys00] untersuchte die Ausdehnung von Active Fibre Composites, die jeweils Fasern mit Porositäten bis zu 5 % enthalten. Danach zeigen die AFCs reduzierte Ausdehnungen mit zunehmender Porosität. Ähnlich wie bei den vorliegenden Messungen streuen die Werte allerdings so stark, dass nur Tendenzen ermittelt werden konnten.

Bei den Untersuchungen, die im Rahmen der Arbeit durchgeführt wurden, kann im Bereich niedriger Porositäten der Einfluss auf die Eigenschaften ebenfalls nicht eindeutig belegt werden. Auch die Messungen der freien Dehnung an den Fasern mit unterschiedlichen Feststoffgehalten  $\phi$  im Grünzustand zeigen aufgrund der hohen Streubreite keine Abhängigkeit von der Porosität (Tabelle 4.21).

Tabelle 4.21: Zusammenfassung der Eigenschaften der gesinterten Fasern (1200 °C, 2 h) in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in den Grünfasern

	$\phi$ [%]	Porosität [%]	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Haupt- phase	Neben- phase	$S_{\text{max}}$ [ppm]	$E_c$ [kV/mm]
1200 °C; 2 h; $\varnothing$ 300	50	2,7 $\pm$ 0,9	2,0 $\pm$ 0,8	rtt	-	3900 $\pm$ 480	0,9 $\pm$ 0,3
	54	1,6 $\pm$ 0,3	2,1 $\pm$ 0,7	rtt	-	3500 $\pm$ 380	0,9 $\pm$ 0,1
	58	1,8 $\pm$ 0,4	1,9 $\pm$ 0,8	rtt	-	3800 $\pm$ 200	0,9 $\pm$ 0,1

Im Hinblick auf die erzielte mittlere maximale freie Dehnung sind die Ergebnisse unabhängig von der Porosität. Unterschiede zeigen sich in der Streubreite der Messwerte. Grünfasern, die 50 Vol.-% EC65-Pulver enthalten, entwickeln nach dem Sintern Dehnungen, die über 10 % streuen. Da auch die Werte für die Koerzitivfeldstärke sehr stark schwanken, kann dies ein Anzeichen für Zusammensetzungsschwankungen des tetragonalen/rhomboedrischen Phasenbestandes innerhalb der Faser sein (vergleiche Kapitel 4.3.1). Geringere Koerzitivfeldstärken deuten auf einen höheren Anteil an rhomboedrischer Phase hin, der durch das Vorhandensein eines höheren Anteils an PbO hervorgerufen werden kann [Fus67]. Dass die 50 Vol.-% - Fasern keine einheitlichen Eigenschaften besitzen, wurde in Kapitel 4.2.3 bereits anhand der

unterschiedlichen Bruchflächen zweier Fasern gezeigt. Diese Unterschiede wurden auf Inhomogenitäten im Gehalt an PbO zurückgeführt. Die ferroelektrischen Messungen belegen diese Hypothese somit zusätzlich.

Trotz der letzten einschränkenden Bemerkungen zur Sicherheit der Ergebnisse sei nochmals auf Abbildung 4.25a verwiesen, wonach sich höhere Porositäten verschlechternd auf  $S_{\max}$  auswirken.

#### 4.3.4 Abhängigkeit von der Korngröße

Für die Ermittlung der Abhängigkeit des S(E)-Verhaltens von der Korngröße konnten für die „rtt“-Phasenzusammensetzung sechs technologische Parameterkombinationen gefunden werden, die bei einer vergleichbaren Porosität unterschiedliche Korngrößen aufweisen. Bei einer Porosität um 2% unterscheiden sich die Korngrößen für 150  $\mu\text{m}$ - und 300  $\mu\text{m}$ -Fasern, die bei 1200 °C ohne Haltezeit oder innerhalb von 2 h gesintert wurden, sowie für 100  $\mu\text{m}$ - und 150  $\mu\text{m}$ -Fasern, die bei 1050 °C und 2 h hergestellt wurden (in Abbildung 4.26 schwarz umrandete violett bzw. grün gefüllte Dreiecke). Gleichzeitig sind auch die Ergebnisse der Fasern dargestellt, die aufgrund der hohen Porosität nur unter Vorbehalt mit den anderen Fasern verglichen werden können.

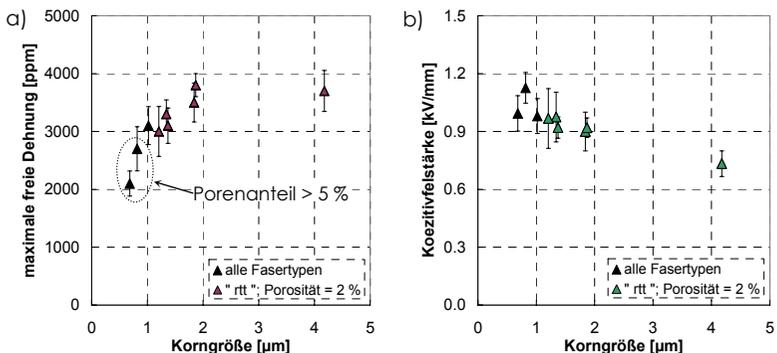


Abbildung 4.26: Abhängigkeit a) der mittleren maximalen freien Dehnung und b) der Koerzitivfeldstärke von der Korngröße

Obwohl nur eine geringe Anzahl von Datenpunkten für die Auswertung zur Verfügung steht, lässt sich die Tendenz erkennen, dass mit steigender Korngröße

die maximale freie Dehnung zunimmt. Diese Tendenz wird durch die zusätzlich betrachteten Messdaten verstärkt. Dabei scheint der Einfluss der Korngröße auf die maximale freie Dehnung um so deutlicher zu sein, je kleiner die Korngröße ist. Diese Aussagen stimmen mit denen von Kim und Hackenberger et al. [Kim94, Hac96, Hac98] überein, die für die piezoelektrische Ladungskonstante und die Dielektrizitätszahl einen ähnlichen Verlauf der untersuchten Eigenschaften in Abhängigkeit von der Korngröße fanden. Allerdings zeigen die Fasern mit den kleinsten Körnern ( $< 1 \mu\text{m}$ ) gleichzeitig auch den höchsten Anteil an Poren. Wie in Kapitel 4.3.3 aufgezeigt wurde, werden die ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften durch einen hohen Porengehalt vermindert. Damit ergeben sich die in Abbildung 4.26a dargestellten geringen Dehnungen nicht allein aus der reduzierten Korngröße.

Wird der Einfluss der Korngröße auf die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  betrachtet, dann ist zu erkennen, dass mit zunehmender Korngröße geringere Koerzitivfeldstärken ermittelt werden. Bei konstanter Phasenzusammensetzung und Dichte ist das  $E_c$ -Feld bei Fasern, die über  $4 \mu\text{m}$  große Körner enthalten, um 30 % reduziert. Ein gleiches Verhalten wurde auch von Okazaki und Nagata [Oka73], Yamamoto [Yam92] und Kim [Kim94] gefunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kleinere Korngrößen geringere Dehnungen und höhere Koerzitivfeldstärken verursachen. Kim [Kim94] führt dies überwiegend auf die steigende Zahl an Domänen pro Volumeneinheit zurück, was zu Spannungen in den Körnern und zu einer Verringerung der Domänenwandbeweglichkeit führt.

#### 4.3.5 Bestimmung der Hysteresekurven

Im Rahmen der Untersuchungen wurde an  $300 \mu\text{m}$ -Fasern die Polarisation in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke bestimmt. Abbildung 4.27 zeigt für die vier verschiedenen Sinterparameterkombinationen den Verlauf der Hysteresekurven, die bei einer Frequenz von 1 Hz und elektrischen Feldstärken zwischen  $-3 \text{ kV/mm}$  und  $+3 \text{ kV/mm}$  aufgenommen wurden.

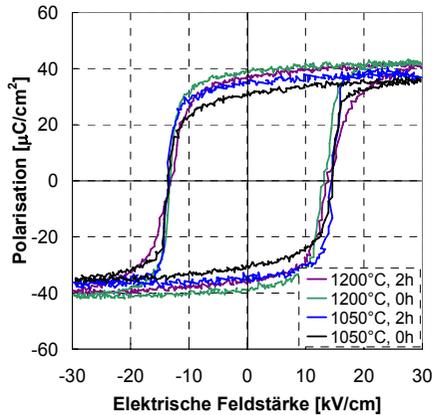


Abbildung 4.27: Hysteresekurven für 300  $\mu\text{m}$ -Fasern in Abhängigkeit von den Sinterparametern (Temperatur und Zeit)

Die an den Einzelfasern gewonnenen Hysteresekurven bestätigen im Wesentlichen die über die Messung der Schmetterlingskurven gewonnenen Aussagen. Anhand der Kurven wurden die Großsignalwerte für die remanente Polarisation  $P_r$ , die Sättigungspolarisation  $P_s$  sowie die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  bestimmt. Die Werte sind in der Tabelle 4.22 gegenübergestellt.

Tabelle 4.22: Aus den Hysteresekurven ermittelte Werte für die remanente Polarisation  $P_r$ , Sättigungspolarisation  $P_s$  sowie Koerzitivfeldstärke  $E_c$  für 300  $\mu\text{m}$ -Fasern, die bei unterschiedlichen Sintertemperaturen und Haltezeiten hergestellt wurden

Sinterparameter	$P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$P_s$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$E_c$ [ $\text{kV}/\text{cm}$ ]
1050 °C; 0 h	$30 \pm 1$	$36 \pm 2$	$15 \pm 1$
1050 °C; 2 h	$35 \pm 1$	$37 \pm 2$	$15 \pm 1$
1200 °C; 0 h	$39 \pm 1$	$42 \pm 1$	$13 \pm 1$
1200 °C; 2 h	$37 \pm 1$	$41 \pm 2$	$14 \pm 1$

Aufgrund der unterschiedlichen Porositäten, Korngrößen und Phasenzusammensetzungen sind die gewonnenen Ergebnisse zur remanenten Polarisation, zur Sättigungspolarisation und zur Koerzitivfeldstärke untereinander allerdings nicht vergleichbar. Da sich die Phasenzusammensetzungen nur geringfügig unterscheiden (siehe Tabelle 4.15), lassen sich die relativ niedrigen Werte für die remanente und die Sättigungspolarisation sowie die leicht höheren Werte für die Koerzitivfeldstärke der Fasern, die bei 1050 °C ohne Haltezeit oder über zwei Stunden gesintert wurden, auf die vergleichsweise

hohe Porosität und die geringe Korngröße (Tabelle 4.19) zurückführen [Kim94]. Die höchsten Werte für das Großsignalverhalten wurden an Fasern gemessen, die entweder ohne Haltezeit oder für 2 h bei 1200 °C gesintert wurden. Diese Fasern zeigten auch im Rahmen der Untersuchungen des S(E)-Verhaltens maximale Dehnungen.

Im Vergleich zu den Messungen des Dehnungsverhaltens der Fasern wurden bei der Ermittlung der Polarisierung in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke für alle Fasern höhere Koerzitivfeldstärken beobachtet. Dieses Verhalten ist auf die unterschiedlichen Messfrequenzen zurückzuführen. Während die maximale Dehnung bei 2,778 mHz quasistatisch bestimmt wurde, wurde die Polarisierung bei 1 Hz ermittelt. Messungen des P(E)-Verhaltens bei niedrigeren Frequenzen bestätigten den beobachteten Trend. Es ist zu vermuten, dass die Trägheit bei den Umlappprozessen zu dieser Verschiebung der Werte für die Koerzitivfeldstärke führt.

## **4.4 Vergleich der hergestellten Fasern mit kommerziellen Fasern**

### **4.4.1 Mikrostruktur der untersuchten Fasern**

Die von Advanced Cerametrics Inc. (AC), CeraNova Company (CN) und Smart Materials Corp. (SM) erhältlichen 300 µm-Fasern wurden hinsichtlich ihrer ferroelektrischen Eigenschaften mit denen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Fasern (DA) verglichen. Alle vier Faserhersteller nutzten als Ausgangsmaterial ein eher weich dotiertes PZT vom Typ PZT-5A. In diesem Abschnitt sollen zunächst die mikrostrukturellen Eigenschaften der Fasern zusammengefasst werden.

In der Tabelle 4.23 sind der Faserdurchmesser, die Porosität, die Korngröße sowie die Phasenzusammensetzung der Fasern und die Phasenzusammensetzung an den Faseroberflächen für alle Fasertypen aufgelistet. Zusätzlich werden in der Tabelle 4.23 die Werte für die geätzten Fasern ( $DA_{\text{geätzt}}$ ) dargestellt, die von den im Rahmen der Arbeit hergestellten Fasern die besten ferroelektrischen Eigenschaften erzielten.

Tabelle 4.23: Vergleich der Mikrostruktur der hergestellten Fasern mit den kommerziellen Fasern

Fasern	Ø [µm]	Porosität [%]	Korngröße [µm]	Hauptphase		Neben- phase
				Oberfläche	Gesamt	
AC	266 ± 13	10,1 ± 1,3	3,8 ± 1,2	ttr	ttr	-
CN	268 ± 3	3,6 ± 0,5	2,1 ± 0,2	ttt	ttr	-
SM	264 ± 5	2,1 ± 0,4	1,8 ± 0,1	trr	trr	-
DA	284 ± 4	1,8 ± 0,4	1,9 ± 0,8	rrr	rtt	-
DA <sub>geätzt</sub>	220 ± 6	1,8 ± 0,4	1,9 ± 0,8	ttr	-	-

Von den untersuchten kommerziellen Fasern besitzen die AC-Fasern mit etwa 10 % die höchste Porosität und mit ca. 4 µm die größten Körner. Mit rund 4 % weisen die CN-Fasern eine etwas höhere Porosität auf als die SM- oder die DA-Fasern (beide etwa 2%). Außerdem haben die CN-, SM- und DA-Fasern vergleichbare Korngrößen (≈ 2 µm). Bei der Phasenzusammensetzung zeigen neben den DA-Fasern die Advanced Cerametics- und die CeraNova-Fasern eine Abhängigkeit des Verhältnisses rhomboedrisch/tetragonal über den Faserdurchmesser. Allerdings bestehen diese Fasern an der Oberfläche aus einem höheren Anteil tetragonaler Phase. Während die CeraNova-Fasern ähnlich wie die geätzten DA-Fasern überwiegend tetragonal sind, besitzen die Advanced Cerametics- und die Smart Materials-Fasern neben den nicht geätzten DA-Fasern den höchsten Anteil an rhomboedrischer Phase. Bei allen vier Fasern konnte anhand der Röntgenbeugungsdiagramme keine Nebenphase gefunden werden.

Dent et al. [Den04] untersuchten ebenfalls die Mikrostruktur kommerzieller Fasern vom PZT-5A-Typ. Es wurden die AC- und die SM-Fasern sowie CN-Fasern, die allerdings einen Durchmesser von 130 µm aufwiesen, betrachtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 4.24 aufgeführt.

Tabelle 4.24: Eigenschaften kommerzieller Fasern, ermittelt von Dent et al. [Den04]

Fasern	Ø [µm]	Porosität [%]	Korngröße [µm]	rhomboe- drischer Anteil [%]	nach Bewertungsschema
AC	251	3	5,9	53	ttr
CN(130)	134	16	2,2	35	ttr
SM	263	4	2,0	52	ttr

Für Fasern von Smart Materials wurden vergleichbare Werte für die Faserdurchmesser, die Porosität, die Korngröße und die Phasenzusammensetzung gefunden. Die Resultate für die Advanced Cerametrics-Fasern weisen z. T. enorme Abweichungen von den eigenen Ergebnissen auf. Die von Dent et al. [Den04] untersuchten AC-Fasern besitzen eine höhere Dichte, was an den kleineren Durchmessern und der geringeren Porosität zu erkennen ist. Im Vergleich zu den in der Arbeit verwendeten Fasern ist der Durchmesser um etwa 6 % kleiner, was auf die reduzierte Porosität zurückzuführen ist. Die gleichzeitig höheren Korngrößen (6  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu 3  $\mu\text{m}$ ) lassen auf einen optimierten Sinterprozess zur Reduzierung der Porosität schließen. Die CN-Fasern mit den verringerten Durchmessern besitzen im Vergleich zu den im Rahmen der Arbeit vermessenen 300  $\mu\text{m}$ -Fasern ähnliche Phasenzusammensetzungen und gleiche Korngrößen. Die Porosität ist allerdings deutlich höher als bei den in der Arbeit verwendeten 300  $\mu\text{m}$ -Fasern.

#### 4.4.2 S(E)-Verhalten

Im Rahmen der Entwicklungen der Messeinrichtung für die Bestimmung der freien Dehnung in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld wurden jeweils zehn kommerzielle Fasern vermessen [Bel07]. In der Tabelle 4.25 und der Abbildung 4.28 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen den Resultaten gegenübergestellt, die für die selbst entwickelten Fasern DA erhalten wurden.

Tabelle 4.25: Vergleich der mittleren maximalen Dehnung  $S_{\text{max}}$  und der Koerzitivfeldstärke  $E_c$  von DA-Fasern mit den kommerziell erhältlichen Fasern

	AC	CN	SM	DA	DA <sub>geätzt</sub>
$S_{\text{max}}$ [ppm]	3600 $\pm$ 400	4000 $\pm$ 500	3700 $\pm$ 300	3800 $\pm$ 200	4600 $\pm$ 300
$E_c$ [kV/mm]	1,0 $\pm$ 0,1	1,4 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,1

Die Untersuchungen zeigen, dass die geätzten DA-Fasern mit 4600 ppm die höchsten freien Dehnungen erzielen. Alle anderen Fasern erreichen vergleichbare gemittelte maximale freie Dehnungen, wobei die CeraNova-Fasern mit 4000 ppm tendenziell die besseren und die Advanced Cerametrics-Fasern mit 3600 ppm tendenziell die schlechteren Eigenschaften aufweisen.

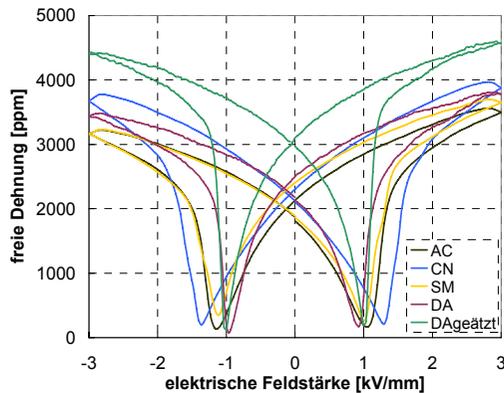


Abbildung 4.28: Vergleich der Schmetterlingskurven der DA-Fasern mit denen der kommerziellen Fasern von Advanced Ceramics (AC), CeraNova (CN) und Smart Materials (SM)

Während die verminderten Eigenschaften der AC-Fasern hauptsächlich auf die hohe Porosität zurückgeführt werden können, liegen die guten Eigenschaften der CN-Fasern vorwiegend in der Phasenzusammensetzung begründet, die, ähnlich wie die geätzten DA-Fasern, überwiegend aus einer tetragonalen Phase bestehen. Die im Vergleich zu den geätzten Fasern aber deutlich geringeren maximalen Dehnungen der CN-Fasern könnten zum einen mit Hilfe der höheren Porosität begründet werden. Zum anderen weist die vergleichsweise hohe Koerzitivfeldstärke darauf hin, dass die CN-Fasern im Vergleich zu den geätzten DA-Fasern einen höheren tetragonalen Phasenanteil besitzen könnten und sich diese Fasern in der Phasenzusammensetzung bereits weiter entfernt von der morphotropen Phasengrenze befinden. Wie aus Tabelle 4.24 ersichtlich, bestimmten Dent et al. [Den04] für CN-Fasern mit einem Durchmesser von 130  $\mu\text{m}$  die Phasenzusammensetzung quantitativ. Danach beträgt der Anteil an tetragonaler Phase 65 %. Da die gezeigten Röntgenbeugungsdiagramme vergleichbar mit denen für die 300  $\mu\text{m}$ -Fasern sind, sollten diese Fasern einen ähnlich hohen tetragonalen Anteil besitzen. Bei diesen Betrachtungen muss allerdings beachtet werden, dass auch Unterschiede in den Dotierungen Verschiebungen in der Koerzitivfeldstärke verursachen können. Leider wurden in der Literatur zu den chemischen

Zusammensetzungen der kommerziellen Fasern keine genauen Angaben gefunden.

Nelson et al. [Nel03a] untersuchten die von Dent et al. [Den04] charakterisierten Fasern hinsichtlich ihres S(E)-Verhaltens im Bereich zwischen  $\pm 2$  kV/mm mit Hilfe von 1-3-Kompositen. Über ein analytisches Modell wurde versucht, die Eigenschaften der Einzelfasern zu ermitteln. In der Tabelle 4.26 sind die Ergebnisse mit den Resultaten aus der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Einzelfasercharakterisierung verglichen. Bei der Einzelfasercharakterisierung wurde als Wert für die freie Dehnung bei 2 kV/mm die Dehnung gewählt, die sich nach dem Durchlaufen der positiven Koerzitivfeldstärke ergibt. Da die Schmetterlingskurven von Nelson et al. [Nel03a] stark unsymmetrisch sind, wurde die Dehnung bestimmt, die sich bei positiver elektrischer Feldstärke (zwischen 0 kV/mm und +2 kV/mm) aus der Differenz der maximalen und der minimalen Dehnung ergibt.

Tabelle 4.26: Vergleich der aus den Schmetterlingskurven über unterschiedliche Methoden (1-3-Komposit, Einzelfasercharakterisierung) ermittelten ferroelektrischen Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Fasern

Fasern	$S_{2kV/mm}$ [ppm]		$E_c$ [kV/mm]	
	1-3-Komposit [Nel03a]	Einzelfaser	1-3-Komposit [Nel03a]	Einzelfaser
AC	3400	$3000 \pm 400$	1,0	$1,0 \pm 0,1$
CN	2400	$3100 \pm 500$	1,4	$1,4 \pm 0,1$
SM	2400	$3100 \pm 300$	1,1	$1,1 \pm 0,1$

Für einen Vergleich der Messmethoden wurden die SM-Fasern ausgewählt, die bei beiden Untersuchungen die gleiche Porosität, Korngröße und Phasenzusammensetzung besaßen (vergleiche Kapitel 4.4.1). Daraus ist zu erkennen, dass sich die Werte für die Dehnung, die über die Messung von 1-3-Kompositen bzw. aus der Einzelfasercharakterisierung gewonnen wurden, stark unterscheiden (2400 ppm bzw. 3100 ppm). Für die Koerzitivfeldstärke wurden identische Ergebnisse erzielt. Die Unterschiede in den Werten für die maximale freie Dehnung können sich daraus ergeben, dass die Fasern durch die Polymermatrix geklemmt werden. Dadurch werden kleinere tatsächliche Dehnungen ermittelt.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache sollten die Dehnungen für die AC- und CN-Fasern höher als die in der Tabelle 4.26 aufgelisteten Werte liegen. Die Ergebnisse zeigen erneut den Einfluss der Porosität. Die dichteren AC-Fasern zeigen trotz des Klemmens höhere Dehnungen als die mit dem DMA gemessenen porösen AC-Fasern. Dagegen erreichen die hoch porösen CN-Fasern - auch unter Berücksichtigung des Fehlers bei der 1-3-Komposit-Messmethode - nicht die freien Dehnungen von 3100 ppm.

#### 4.4.3 P(E)-Verhalten

Neben dem S(E)-Verhalten wurde auch die Polarisation in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke ( $\pm 2$  kV/mm) bestimmt. In der Tabelle 4.27 sind die gewonnenen Ergebnisse für die DA-Fasern und die Resultate für die kommerziell hergestellten Fasern von Advanced Cerametrics, CeraNova und Smart Materials aufgelistet. Abbildung 4.29 zeigt die Hysteresekurven für die jeweiligen Fasertypen.

Tabelle 4.27: Vergleich der remanenten Polarisation  $P_r$ , der Sättigungspolarisation  $P_s$  und der Koerzitivfeldstärke  $E_c$  von DA-Fasern mit den kommerziell erhältlichen Fasern

Fasern	$P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$P_s$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$E_c$ [kV/cm]
AC	$26 \pm 1$	$27 \pm 2$	$13 \pm 1$
CN	$33 \pm 1$	$34 \pm 2$	$15 \pm 1$
SM	$33 \pm 1$	$35 \pm 2$	$13 \pm 1$
DA	$37 \pm 1$	$40 \pm 2$	$13 \pm 1$

Die Messungen der Polarisation in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke bestätigen die über die Schmetterlingskurven gewonnenen Aussagen. CN-, SM- und den DA-Fasern unterscheiden sich nur wenig. Für alle drei Fasertypen liegen die Werte für die remanente Polarisation und die Sättigungspolarisation über  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Die AC-Fasern besitzen deutlich schlechtere ferroelektrische Eigenschaften. Ihre geringeren Werte für  $P_r$  und  $P_s$  ( $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und  $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) können auf die hohe Porosität zurückgeführt werden.

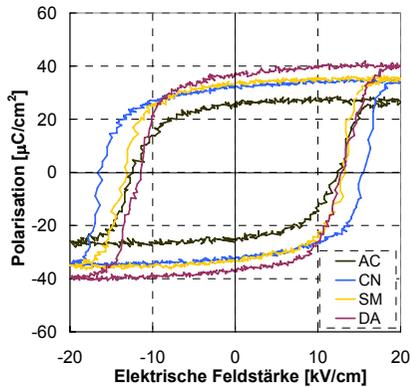


Abbildung 4.29: Vergleich der Hysteresekurven der DA-Faser mit denen der kommerziellen Fasern von Advanced Cerametrics (AC), CeraNova (CN) und Smart Materials (SM)

Die Messungen bestätigen, dass die CeraNova-Fasern mit  $1,5 \text{ kV}/\text{mm}$  die höchste Koerzitivfeldstärke besitzen. Erneut kann auch festgestellt werden, dass die aus der Messung der Hysteresekurve gewonnenen Koerzitivfeldstärken tendenziell höher liegen als die Werte, die über das  $S(E)$ -Verhalten bestimmt wurden und auf die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Messfrequenz zurückzuführen ist.

Für das  $P(E)$ -Verhalten lassen sich in der Literatur für die  $130 \mu\text{m}$ -CeraNova-Fasern Einzelfasercharakterisierungen [Bys00] sowie für die AC-, CN- und SM-Fasern Charakterisierungen über 1-3-Komposite finden [Nel03a]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.28 zusammengefasst. Die über die Einzelfasercharakterisierung im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten wurden für den Vergleich nochmals in die Tabelle 4.28 aufgenommen.

Verglichen mit den von Bystricky [Bys00] präsentierten Daten für  $130 \mu\text{m}$ -Fasern wurden mit der an der ETH Zürich entwickelten Methode vergleichbare Werte für die remanente Polarisation und die Koerzitivfeldstärke von CeraNova-Fasern ermittelt. Die Werte, die von Nelson et al. [Nel03a] für die remanenten Polarisationen berechnet wurden, liegen niedriger. Den Angaben von CeraNova zu Folge besitzen die  $130 \mu\text{m}$ -Fasern eine Porosität  $< 5 \%$ , was vergleichbar mit den im Rahmen der Arbeit untersuchten  $300 \mu\text{m}$ -Fasern ist. Anhand der SM-Fasern ist zu erkennen, dass sowohl die

Einzelfasercharakterisierung als auch die Charakterisierung über den 1-3-Komposit ähnliche Werte liefert. Damit lassen sich die deutlich niedrigeren Werte bei der 1-3-Komposit-Messung der CN-Faser bzw. die wesentlich höhere remanente Polarisation der AC-Fasern in der Arbeit von Nelson et al. [Nel03a] auf die höhere bzw. niedrigere Porosität der entsprechenden Fasern zurückführen (vergleiche Tabelle 4.24).

Tabelle 4.28: Vergleich der aus den Hysteresekurven über unterschiedliche Methoden (1-3-Komposit, Einzelfasercharakterisierung) ermittelten ferroelektrischen Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Fasern

Fasern	Pr [ $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ ]			Ee [kV/cm]		
	1-3-Komposit [Nel03a]	Einzelfaser		1-3-Komposit [Nel03a]	Einzelfaser	
		[By00]	Eigene Messung		[By00]	Eigene Messung
AC	40	-	26 $\pm$ 1	10	-	13 $\pm$ 1
CN	25	36	33 $\pm$ 1	14	15	15 $\pm$ 1
SM	32	-	33 $\pm$ 1	10	-	13 $\pm$ 1

#### 4.4.4 Active Fibre Composites (AFCs)

Für die Charakterisierung einer hohen Anzahl von Fasern eines Typs können auch Active Fibre Composites genutzt werden, die sich derzeit an der Empa in der Entwicklung befinden und als Aktoren und Sensoren eingesetzt werden sollen. Die untersuchten AFCs bestehen prinzipiell aus etwa 70 PZT-Fasern, einer polymeren Matrix und Fingerelektroden für die Kontaktierung. Für die Messung der Ausdehnung des AFCs in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke werden Dehnmessstreifen eingesetzt, die auf dem AFC platziert werden. Abbildung 4.30 zeigt die Dehnungen bei angelegten elektrischen Feldstärken zwischen -1 kV/mm und +3 kV/mm (so genannter „Working Cycle“) für einen AFC, der DA-Fasern enthält, und einen AFC mit Smart Materials-Fasern.

Vor allem im Hinblick auf die Herstellung eines AFC ist es wichtig, dass die Fasern konstante Durchmesser aufweisen. Da die CeraNova-Fasern stark im Durchmesser schwanken und die Fasern von Advanced Cerametrics verminderte Eigenschaften aufweisen, wurden für einen Vergleich nur Smart Materials-Fasern verwendet. Die Messungen zeigen, dass die AFCs, die DA-Fasern enthalten, auch bei anwendungsorientierten Untersuchungen etwas höhere Dehnungen (etwa 6 %) im Vergleich zu AFCs aus Smart Materials-Fasern

erzielen. Da die verwendeten DA-Fasern nicht vorher geätzt wurden, ist davon auszugehen, dass AFCs mit geätzten Fasern eine zusätzlich höhere Dehnung zeigen würden.

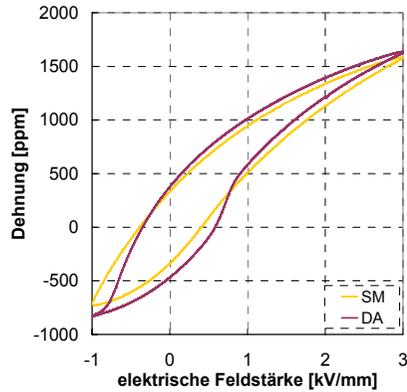


Abbildung 4.30: Working Cycles für Active Fibre Composites, bestehend aus DA-Fasern oder Smart Materials-Fasern

## 5 Zusammenfassung

Die an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt Dübendorf, Schweiz durchgeführte Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung und Charakterisierung von Bleizirkonattitanat-Fasern. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Ermittlung der Einflüsse der technologischen Parameter (Aufbereitungsprozedur, Faserdurchmesser, Sintertemperatur und Haltezeit) auf die Struktur und die Gefügeeigenschaften (Phasenzusammensetzung, Porosität, Korngröße) sowie auf der Evaluierung der erreichten ferroelektrischen Eigenschaften (S(E)- und P(E)-Verhalten). Die Zusammenhänge Struktur/Gefüge und Eigenschaften standen im Mittelpunkt.

Die Herstellung der PZT-Fasern umfasste die Aufbereitung der thermoplastischen Massen, die Extrusion zu Grünfasern mit Durchmessern von 300  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  und 70  $\mu\text{m}$  sowie das Entbindern und Sintern in einer PbO-reichen Atmosphäre zu keramischen PZT-Fasern bei variierenden Sintertemperaturen (1050  $^{\circ}\text{C}$  bzw. 1200  $^{\circ}\text{C}$ ) und Haltezeiten (0 h bzw. 2 h).

Ziel der Untersuchungen zum Extrusionsverhalten war es, Fasern über ein breites Durchmesserspektrum hinweg bis in Bereiche kleiner 100  $\mu\text{m}$  herstellen zu können. Durch die Analysen des Einflusses der Aufbereitungsmethoden war es möglich, homogene thermoplastische Massen zu entwickeln, die sogar durch Düsen mit Durchmessern von 70  $\mu\text{m}$  extrudiert werden konnten. Entscheidend dabei ist, dass das Pulver, bevor es dem Binder (Polyethylen) zugegeben wird, mit dem Oberflächenadditiv (Stearinsäure) beschichtet wurde. Die Untersuchungen zeigten weiter, dass zusätzlich hohe Pulverfüllgrade erforderlich sind, da dadurch während des Mischens höhere Scherkräfte eingebracht werden, die die Desagglomeration und damit die Homogenisierung verbessern. Anhand eines Modells von Franke und Acrivos wurde ein theoretischer maximaler Füllstoffgehalt der Grünfasern von 69 Vol.-% bestimmt. Praktisch konnten jedoch nur Massen mit einem PZT-Pulveranteil von 58 Vol.-% homogen hergestellt werden. Die bessere Desagglomeration und Homogenisierung hochgefüllter Massen mit vorbeschichtetem Pulver ließ sich sowohl anhand der

Extrudierbarkeit als auch anhand der Porenstruktur der gesinterten Fasern belegen.

Die Einflüsse des Durchmessers und der Sinterparameter auf die mikrostrukturellen Eigenschaften, wie Porosität, Korngröße und Phasenzusammensetzung, wurden untersucht. Folgende Zusammenhänge ergaben sich:

- Fasern mit kleineren Abmessungen können aufgrund ihres höheren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses bereits bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Haltezeiten dicht gesintert werden. Sie zeigen bei den gleichen Sinterbedingungen eine höhere Schwindung, eine geringere Porosität und damit eine höhere Dichte.
- Bei höheren Sintertemperaturen und längeren Haltezeiten weisen Fasern mit geringeren Durchmessern ein ausgeprägtes Kornwachstum auf.
- Die sich einstellende Phasenzusammensetzung ist ebenfalls vom Grünfaserdurchmesser abhängig. Dünnere Fasern besitzen bei gleichen Sinterparametern höhere Anteile an rhomboedrischer Phase.
- Gleichzeitig ändert sich die Phasenzusammensetzung über den Faserdurchmesser. An der Faseroberfläche überwiegt der rhomboedrische Anteil, im Faserinnern der tetragonale.
- Dieser zonare Aufbau konnte auch mit Hilfe von Mikrosondenmessungen über den Faserquerschnitt nachgewiesen werden. In Richtung Fasermittelnimmt der Anteil an  $Zr^{4+}$  ab bzw. der Anteil an  $Ti^{4+}$  zu. Der  $Pb^{2+}$ -Anteil bleibt dagegen über den gesamten Durchmesser konstant und ist für dünnere Fasern höher als für Fasern mit größeren Durchmessern.
- Der Bereich der beeinflussten Zone ist umso größer und die Änderungen sind umso ausgeprägter, je kleiner der Faserdurchmesser ist.
- Dies konnte auch am Bruchverhalten der Körner beobachtet werden. Bei gleichen Sinterbedingungen steigt der Anteil an transkristallinen Brüchen, vom Faserrand ausgehend, mit abnehmendem Faserdurchmesser.

Die Ergebnisse zeigen somit, dass die Sinterparameter an den Faserdurchmesser angepasst werden müssen. Der zonare Aufbau bzw. der höhere rhomboedrische Anteil in Fasern mit kleineren Durchmessern ergibt sich vermutlich aus dem Verdampfen von  $\text{TiO}_2$ . Aufgrund des in der Tiegelatmosphäre vorhandenen Bleioxidüberschusses bildet sich in der Faser nach Fushimi und Ikeda [Fus67] eine  $\text{PbO}$ -reiche Schmelzphase und eine feste PZT-Phase mit veränderter Zusammensetzung (siehe Abbildung 2.12). Das  $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnis verschiebt sich in Richtung Zirkonium, wodurch ein höherer Anteil an rhomboedrischer Phase entsteht. Das überschüssige  $\text{Ti}^{4+}$  wird in der Flüssigphase gelöst und scheint daraus zu verdampfen. Je kleiner der Faserdurchmesser ist, umso größer ist der Anteil an hoch  $\text{PbO}$ -haltiger Schmelzphase und damit umso geringer der Anteil an  $\text{Ti}^{4+}$  in der festen PZT-Phase.

In Abhängigkeit von den technologischen Parametern – Sintertemperatur, Haltezeit und Faserdurchmesser – wurden Parameterkombinationen gefunden, die es ermöglichten, die Einflüsse der Phasenzusammensetzung, der Porosität und der Korngröße auf die ferroelektrischen Eigenschaften zu ermitteln. Die folgenden gefundenen Zusammenhänge bestätigen dabei die aus der Literatur bekannten Abhängigkeiten:

- Fasern mit einem vergleichsweise hohen Anteil an tetragonaler Phase („ttr“, „trr“ bzw. „rtt“-Phasenzusammensetzungen) zeigen die besten ferroelektrischen Eigenschaften (maximale freie Dehnung).
- Je geringer die Porosität ist, umso höher sind die maximalen freien Dehnungen. Für die Koerzitivfeldstärke konnte keine Abhängigkeit von der Porosität gefunden werden.
- Je größer die Korngröße ist, desto höher sind auch die maximalen freien Dehnungen und desto geringer ist die Koerzitivfeldstärke.

Mit 4600 ppm konnte bei 300  $\mu\text{m}$ -Fasern, die bei 1200  $^{\circ}\text{C}$  für 2 h gesintert wurden und deren rhomboedrische Oberflächenschicht durch einen Ätzprozess entfernt wurde, die höchste maximale freie Dehnung ermittelt werden. Im Vergleich mit kommerziell erhältlichen Fasern lagen deren Dehnungen über 15 % höher.



## 6 Ausblick

Im Hinblick auf die strukturkonforme Integration piezoelektrischer Fasern in faserverstärkten Kunststoffen [Sch97] ist eine weitere Reduzierung des Faserdurchmessers wünschenswert. Deshalb wurden erste Versuche zum Verstrecken von Fasern direkt nach dem Austreten des Materials aus einer 150  $\mu\text{m}$ -Düse durchgeführt. Die Fasern wurden durch einen auf 180 °C erwärmten Spinnschacht geführt. Das Abziehen erfolgte mit Hilfe einer Rolle, deren Geschwindigkeit das Verjüngungsverhältnis bestimmt [Weg05, Hei05]. Über dieses Verfahren war es möglich, den Durchmesser von 150  $\mu\text{m}$  auf 70  $\mu\text{m}$  zu reduzieren. Bei einer Extrusion durch eine 70  $\mu\text{m}$ -Düse und dem anschließenden Verstreckprozess sollten demnach Faserdurchmesser von kleiner 50  $\mu\text{m}$  erzielt werden können, was den strukturkonformen Einsatz von PZT-Fasern in Faserverbundwerkstoffen ermöglichen würde.

Aus der Arbeit geht hervor, dass aufgrund des hohen PbO-Dampfdruckes die Phasenzusammensetzung über dem Faserdurchmesser variiert bzw. veränderte Phasenzusammensetzungen bei Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern verursacht werden. Die Untersuchungen in einer PbO-Atmosphäre sind derzeit die einzigen Analysen im Hinblick auf die Auswirkungen beim Sintern von Körpern mit unterschiedlichen Oberflächen/Volumen-Verhältnissen. Um eine höhere Konstanz in den Eigenschaften der Fasern erzielen zu können, sollten daher in fortführenden Arbeiten Systeme mit niedrigeren PbO-Dampfdrücken (wie z. B. Mischungen aus  $\text{PbZrO}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ ) und deren Einfluss auf das Sintern von Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern näher betrachtet werden.

Außerdem wurde beobachtet, dass die ferroelektrischen Eigenschaften von Fasern mit Durchmessern  $\leq 100 \mu\text{m}$  stark schwanken. Die beste 70  $\mu\text{m}$ -Faser besaß z. B. eine maximale, freie Dehnung von 5000 ppm und übertraf damit sogar die geätzten 300  $\mu\text{m}$ -Fasern. Andere 70  $\mu\text{m}$ -Fasern erreichten dagegen nur Dehnungen unter 2000 ppm. Als Ursache für diese Schwankungen wird eine Variation der Zusammensetzung über die Faserlänge vermutet. Für eine Stabilisierung der besten Eigenschaften sind daher genauere Untersuchungen der Zusammenhänge erforderlich.

Bisher wurden die mechanischen Eigenschaften der Fasern in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser nur ansatzweise untersucht. Erste Messungen zeigen, dass der Biegeradius für 70  $\mu\text{m}$ -Fasern unter 1 cm liegt, während 300  $\mu\text{m}$ -Fasern bereits bei einem Biegeradius von 2 cm brechen. Um detailliertere Aussagen auch im Hinblick auf den Einfluss des Gefüges treffen zu können, sind umfangreichere Analysen notwendig.

Neben Active Fibre Composites (AFCs) befinden sich auch so genannte Macro-Fibre Composites (MFCs) in der Entwicklung [Wil00, Bry01]. MFCs enthalten im Gegensatz zu AFCs Fasern mit rechteckigem Querschnitt. Aufgrund dieser Geometrie wird ein besserer Kontakt zwischen Elektroden und Fasern möglich und ein höherer Anteil an aktiver Phase im Komposit erreicht. Rechteckige Fasern werden derzeit über das Zersägen von PZT-Wafern hergestellt, was die Abmessungen begrenzt. Der Extrusionsprozess sollte die Möglichkeit bieten, Fasern mit rechteckigem Querschnitt und kleineren Abmessungen zu erzeugen [Weg05].

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Perowskitstruktur a) kubisches Gitter (oberhalb der Curietemperatur) und b) tetragonales Gitter (unterhalb der Curietemperatur, $P_{\text{spont.}}$ ... spontane Polarisation)) (aus [Han04]) .....	5
Abbildung 2.2:	Phasendiagramm des Systems $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ nach Jaffe et al. [Jaf71] und Noheda et al. [Noh00] (aus [Dam05]). HT – rhomboedrische Hochtemperaturphase, LT – rhomboedrische Tieftemperaturphase, AF – antiferroelektrische Phase, M – morphotrope Phasengrenze.....	7
Abbildung 2.3:	Schema zur Herstellung von PZT-Fasern über den Sol-Gel-Prozess nach [Hel03] .....	8
Abbildung 2.4:	Verfahrensschema zur Herstellung von PZT-Fasern mit Hilfe des Viscous Suspension Spinning Prozesses (VSSP) [Fre98] .....	10
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung des Alceru-Verfahrens zur Herstellung von PZT-Fasern nach [Hel01].....	11
Abbildung 2.6:	Schema zu den Prozessschritten bei der Extrusion von Fasern [Cle02b].....	12
Abbildung 2.7:	Charakteristische Kurvenverläufe für ferroelektrische Materialien a) Hysteresekurve – Polarisation $P$ in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke $E$ und b) Schmetterlingskurve – Mechanische Deformation in Polarisations- und Feldrichtung ( $S_3$ ) sowie senkrecht dazu ( $S_1$ ) in Abhängigkeit von $E$ bei einer angelegten Spannung $U$ (aus [Han03] nach [XuY91]) .....	20
Abbildung 2.8:	a) Apparatur für die Ermittlung der freien Dehnung von PZT-Einzelfasern; b) Faserabmessungen für den Test nach [Ben97] .....	23
Abbildung 2.9:	Apparatur zur Bestimmung der Kapazität und der Polarisation von PZT-Einzelfasern [Mey96] .....	24
Abbildung 2.10:	a) Schema eines 1-3-Komposits zur Bestimmung der Eigenschaften von PZT-Fasern; b) Apparatur für die Ermittlung der Hysterese- und Schmetterlingskurven [Nel03a] .....	25
Abbildung 2.11:	$\text{PbO}$ -Partialdrücke nach Hårdtl et al. [Här69] und Nesmeyanov et al. [Nes60]. Ebenfalls dargestellt sind die von Kubaschweski et al. [Kub58] aus thermodynamischen Überlegungen gewonnenen Daten (aus [Han03]).....	31
Abbildung 2.12:	Ausschnitt aus dem ternären Phasendiagramm $\text{PbO-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ nach Fushimi et al. [Fus67] und Holman et al. [Hol73] bei 1200 °C (aus [Han03]) .....	32

Abbildung 2.13:	a) Dichte, Korngröße und Schwindung sowie b) Dielektrizitätskonstante, remanente Polarisation und Sättigungspolarisation sowie Koerzitivfeldstärke und planarer Kopplungsfaktor in Abhängigkeit vom Überschuss an PbO nach Chiang et al. [Chi81] .....33	33
Abbildung 2.14:	a) Modell zur Ermittlung der wirkenden Spannung – ein an beiden Enden belasteter Biegebalken; b) Verformung eines Elementes bei der Biegung nach Dietmann [Die88] .....35	35
Abbildung 2.15:	a) Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ , der piezoelektrischen Ladungskonstante $d_{33}$ und des Kopplungsfaktors $k_{33}$ ([Ber60], aus [Lan04]) sowie b) der remanenten Polarisation $P_r$ und der Koerzitivfeldstärke $E_c$ vom Anteil an $PbTiO_3$ [Hae64] .....37	37
Abbildung 2.16:	Hysteresekurven für PZT-Keramiken, die eine Dichte von 97,5 % bzw. von 83,4 % der theoretischen Dichte (TD) aufweisen [Lij03] .....39	39
Abbildung 2.17:	Abhängigkeit a) der remanenten Polarisation und der Sättigungspolarisation sowie b) der Koerzitivfeldstärke von der Korngröße .....40	40
Abbildung 2.18:	Schematische Darstellung eines Active Fibre Composites (AFC) [Ben97] .....41	41
Abbildung 3.1:	REM-Aufnahme des verwendeten PZT-Pulvers EC65 .....46	46
Abbildung 3.2:	Masseverlust der Binderkomponenten Polyethylen und Stearinsäure in Abhängigkeit von der Temperatur .....47	47
Abbildung 3.3:	Methoden zur Aufbereitung der Massen für a) nicht mit Sts vorbeschichtetes Pulver und b) mit Sts vorbeschichtetes Pulver .....48	48
Abbildung 3.4:	Typischer Verlauf des Drehmomentes und der Temperatur während des Knetens einer thermoplastischen Masse .....49	49
Abbildung 3.5:	Schema eines Hochdruckkapillarrheometers [Bos04] .....52	52
Abbildung 3.6:	Schematische Darstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufes während des Sinterns von PZT-Fasern .....55	55
Abbildung 3.7:	Schematische Darstellung der Sinteranordnung für das Sintern von PZT-Fasern .....55	55
Abbildung 3.8:	Probenhalter für die ferroelektrische Charakterisierung von PZT-Einzelfasern .....61	61
Abbildung 3.9:	Schematische Darstellung des Messprinzips für die Ermittlung der freien Dehnung an PZT-Einzelfasern .....62	62
Abbildung 3.10:	Für die Untersuchungen verwendeter Messkopf.....63	63

Abbildung 4.1:	a) Verlauf des Drehmomentes während der letzten 30 Knetminuten sowie b) Abhängigkeit der scheinbaren Scherviskosität von der scheinbaren Scherrate bei der Extrusion durch 300 µm-Düsen für die beiden Aufbereitungsmethoden der Massen (nicht mit Stearinsäure vorbeschichtetes Pulver bzw. mit Stearinsäure vorbeschichtetes Pulver) .....	66
Abbildung 4.2:	Druckverlauf am Düseneingang einer 150 µm-Düse während der Extrusion von Massen, die 58 Vol.-% des a) nicht vorbeschichteten bzw. b) des mit Stearinsäure vorbeschichteten Pulvers enthalten (Stempelgeschwindigkeit = 0,176 mm/min) .....	67
Abbildung 4.3:	a) Abhängigkeit des Drehmomentes vom Füllgrad sowie b) der scheinbaren Scherviskosität von der scheinbaren Scherrate und dem Füllstoffgehalt bei der Extrusion durch Düsenöffnungen von 300 µm .....	68
Abbildung 4.4:	Abhängigkeit des Drehmomentes vom Anteil an im Polyethylen gelöster Stearinsäure .....	70
Abbildung 4.5:	Modell zur Bestimmung des Einflusses von unplastischen Partikeln in einem Polymer [Ehr02] ( $v$ – Geschwindigkeit, mit der die obere Platte bewegt wird, $S$ – Spaltbreite, $h$ – Dicke der steifen Platten und $x$ – Anzahl der steifen Platten) .....	71
Abbildung 4.6:	Querschnitte von gesinterten Fasern, die a) und c) aus dem nicht vorbeschichteten Pulver bzw. b) und d) aus dem mit Stearinsäure vorbeschichteten Pulver hergestellt wurden .....	75
Abbildung 4.7:	Röntgenbeugungsdiagramm für gesinterte Fasern (1200 °C, 2 h), die aus unterschiedlich aufbereiteten Massen hergestellt wurden .....	76
Abbildung 4.8:	Masseverlust während des Entbinderns für die aufbereiteten Feedstocks sowie die Grünfasern in Abhängigkeit vom Füllgrad .....	79
Abbildung 4.9:	Röntgenbeugungsdiagramme für das Ausgangspulver sowie die gesinterten Fasern (1200 °C, 2 h) a) über den gesamten Winkelbereich von 20° - 80° und b) zwischen 38° und 52° mit dem (200)/(002)-Reflex im Bereich von 44° ...	81
Abbildung 4.10:	Bruchfläche von gesinterten Fasern (1200 °C, 2 h) in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt in der Grünfaser a) 50 Vol.-%, b) 54 Vol.-% und c) 58 Vol.-% - die eingezeichneten Kreise trennen die Bereiche, in denen die Proben trans- bzw. interkristallin brechen .....	82

Abbildung 4.11:	Bruchfläche in der Mitte zweier 300 µm-Fasern, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden (50 Vol.-% Pulverfüllgrad in den Grünfasern, gesintert bei 1200 °C, 2 h) .....	83
Abbildung 4.12:	Abhängigkeit a) der Schwindung und b) der Porosität vom Faserdurchmesser und den Sinterparametern (Temperatur und Haltezeit) .....	85
Abbildung 4.13:	Bruchflächen in der Fasermittte - gesintert bei 1200 °C ohne Haltezeit – von Fasern mit einem Durchmesser von a) 300 µm, b) 150 µm, c) 100 µm und d) 70 µm .....	86
Abbildung 4.14:	Abhängigkeit der Korngröße von den Sinterparametern (Temperatur und Haltezeit) und dem Faserdurchmesser .....	89
Abbildung 4.15:	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von gesinterten (1200 °C, 2 h) und geätzten Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern a) 300 µm, b) 150 µm, c) 100 µm und d) 70 µm - a) und b) sind thermisch, c) und d) chemisch geätzt .....	90
Abbildung 4.16:	Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer thermisch geätzten 300 µm-Faser (gesintert bei 1200 °C, 2 h) .....	91
Abbildung 4.17:	Röntgenbeugungsdiagramme von gesinterten Fasern (1050 °C, 2 h) in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser .....	91
Abbildung 4.18:	a) Darstellung des qualitativen Bewertungsschemas anhand der Röntgenbeugungsdiagramme und b) Auswertung des (200)/(002)-Reflexes hinsichtlich des Anteils an tetragonaler Phase für drei der in a) dargestellten Röntgenbeugungsdiagramme (mittels Rietveldverfeinerung) .....	93
Abbildung 4.19:	Verlauf des Pb <sup>2+</sup> -, Zr <sup>4+</sup> - und Ti <sup>4+</sup> -Anteil über den Faserquerschnitt von a), c) 70 µm-Fasern und b), d) 300 µm-Fasern .....	96
Abbildung 4.20:	PbO-TiO <sub>2</sub> -Phasendiagramm nach Holman [Hol73] .....	98
Abbildung 4.21:	a) Röntgendiffraktogramm im Bereich zwischen 38° und 52° einer gesinterten 300 µm-Faser (1200 °C, 2 h) in Abhängigkeit von der Position; b) Aufnahme eines Faserquerschnittes zur Veranschaulichung der Messstellen in der Debye-Scherrer-Anordnung .....	99
Abbildung 4.22:	Schmetterlingskurven für gesinterte 300 µm-Fasern (1200 °C, 2 h) .....	102
Abbildung 4.23:	Röntgentomografische Aufnahme einer 300 µm-Faser, die eine etwa 70 µm x 20 µm große längliche Pore enthält .....	102
Abbildung 4.24:	Abhängigkeit a) der mittleren maximalen freien Dehnung und b) der Koerzitivfeldstärke von der Phasenzusammensetzung .....	107

---

Abbildung 4.25:	Abhängigkeit a) der mittleren maximalen freien Dehnung und b) der Koerzitivfeldstärke von der Porosität .....	109
Abbildung 4.26:	Abhängigkeit a) der mittleren maximalen freien Dehnung und b) der Koerzitivfeldstärke von der Korngröße .....	111
Abbildung 4.27:	Hysteresekurven für 300 µm-Fasern in Abhängigkeit von den Sinterparametern (Temperatur und Zeit) .....	113
Abbildung 4.28:	Vergleich der Schmetterlingskurven der DA-Fasern mit denen der kommerziellen Fasern von Advanced Cerametrics (AC), CeraNova (CN) und Smart Materials (SM).....	117
Abbildung 4.29:	Vergleich der Hysteresekurven der DA-Faser mit denen der kommerziellen Fasern von Advanced Cerametrics (AC), CeraNova (CN) und Smart Materials (SM) .....	120
Abbildung 4.30:	Working Cycles für Active Fibre Composites, bestehend aus DA-Fasern oder Smart Materials-Fasern .....	122



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Vor- und Nachteile der wichtigsten Verfahren zur Herstellung von PZT-Fasern .....	14
Tabelle 2.2: Vor- und Nachteile des Schnecken- und Kolbenextruders .....	16
Tabelle 2.3: Vor- und Nachteile der verschiedenen Bindersysteme .....	17
Tabelle 2.4: Überblick zur thermoplastischen Extrusion von Fasern.....	19
Tabelle 2.5: Vor- und Nachteile unterschiedlicher Messmethoden zur Bestimmung der Eigenschaften piezoelektrischer Fasern.....	26
Tabelle 2.6: Überblick zu den Eigenschaften von unterschiedlich hergestellten PZT-Fasern.....	28
Tabelle 3.1: Eigenschaften des verwendeten PZT-Pulvers EC65.....	45
Tabelle 3.2: Eigenschaften des verwendeten Binders (Polyethylen) und des Oberflächenadditivs (Stearinsäure) .....	47
Tabelle 3.3: Parameter für die Aufbereitung der thermoplastischen Massen... 50	
Tabelle 3.4: Zusammensetzung der untersuchten Massen mit unterschiedlich aufbereitetem Pulver (Pulvergehalt: 58 Vol.-%)....	50
Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Massen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten an vorher mit Stearinsäure beschichtetem Pulver .....	51
Tabelle 3.6: Parameter für die Faserextrusion bei der Verwendung eines Hochdruckkapillarrheometers.....	54
Tabelle 3.7: Untersuchte Scherraten und korrespondierende Stempelgeschwindigkeiten bei der Extrusion durch Düsen mit unterschiedlichen Durchmessern .....	54
Tabelle 3.8: Sintertemperatur, Haltezeit und untersuchte Gründurchmesser für Fasern, die aus unterschiedlichen Massezusammensetzungen hergestellt wurden.....	56
Tabelle 3.9: Keramografische Präparationsschritte für gesinterte Fasern .....	57
Tabelle 3.10: Verwendete Verfahren zur Bestimmung der Korngröße in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser .....	59
Tabelle 3.11: Parameter für die Bestimmung der Phasenzusammensetzung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie.....	60
Tabelle 3.12: Parameter für die Mikrosondenuntersuchungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung über den Faserquerschnitt .....	61

Tabelle 4.1: Anteil an Stearinsäure, der in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt die Partikeloberfläche mit einer Monolage an Stearinsäuremolekülen bedeckt bzw. der im Polyethylen gelöst werden kann .....	69
Tabelle 4.2: Nach dem Oswald-de Waele Modell ermittelte Faktoren für die Beschreibung der Scherratenabhängigkeit der scheinbaren Scherviskosität.....	70
Tabelle 4.3: Extrudierbarkeit der Massen in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt .....	72
Tabelle 4.4: Strangaufweitung SAW in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt .....	72
Tabelle 4.5: Schwindung und Porosität gesinterter Fasern (1200 °C, 2 h), die aus unterschiedlich aufbereitetem Pulver hergestellt wurden .....	74
Tabelle 4.6: Korngröße gesinterter Fasern (1200 °C, 2 h), die aus unterschiedlich aufbereitetem Pulver hergestellt wurden .....	75
Tabelle 4.7: Schwindung und Porosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in den Grünfasern.....	77
Tabelle 4.8: Tatsächlich gemessene Schwindung der Fasern in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad .....	78
Tabelle 4.9: Gemessene und theoretische Gründichte in Abhängigkeit vom Pulverfüllgrad .....	78
Tabelle 4.10: Aus der gemessenen Gründichte des Feedstocks kalkulierte Polymerdichte, Grünkörperporosität, Pulverfüllstoffgehalt und zu erwartende Schwindung.....	80
Tabelle 4.11: Korngröße gesinterter Fasern in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in den Grünfasern.....	80
Tabelle 4.12: Vergleich der Schwindungen für 70 µm- bzw. 300 µm-Fasern, die bei 1200 °C 2 h gesintert wurden .....	87
Tabelle 4.13: Durchmesser gesinterter Fasern in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser und Sinterparametern (Sintertemperatur und Haltezeit).....	88
Tabelle 4.14: Qualitatives Bewertungsmodell zur Ermittlung des relativen Anteils an rhomboedrischer und tetragonaler Phase.....	94
Tabelle 4.15: Phasenzusammensetzung gesinterter und für die Messung (Bragg-Brentano-Anordnung) gemörselter Fasern in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser und den Sinterparametern (Sintertemperatur und Haltezeit).....	94
Tabelle 4.16: Angaben zur Zahl der Pb- bzw. (Zr+Ti)-Ionen pro 3 O <sup>2-</sup> sowie zur daraus resultierenden Zusammensetzung der gesinterten Fasern.....	96

Tabelle 4.17: Angaben zur tatsächlich gemessenen Schwindung, der kalkulierten Schwindung und der neu kalkulierten Schwindung unter Berücksichtigung des Ti-Verlustes und des Zugewinns an Bleioxid .....	98
Tabelle 4.18: Phasenzusammensetzung der Faseroberfläche in Abhängigkeit von dem Faserdurchmesser und den Sinterparametern (Sintertemperatur und Haltezeit), gemessen in der Debye-Scherrer-Anordnung.....	100
Tabelle 4.19: Zusammenfassung der Eigenschaften der gesinterten Fasern (Porosität, Korngröße, Phasenanteile, mittlere maximale freie Dehnung und Koerzitivfeldstärke) in Abhängigkeit von den Sinterparametern (Sintertemperatur und Haltezeit) sowie dem Faserdurchmesser .....	103
Tabelle 4.20: Einfluss der über den Faserquerschnitt variierenden Phasenzusammensetzung auf die ferroelektrischen Eigenschaften gesinterner 300 µm-Fasern .....	106
Tabelle 4.21: Zusammenfassung der Eigenschaften der gesinterten Fasern (1200 °C, 2 h) in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt in den Grünfasern .....	110
Tabelle 4.22: Aus den Hysteresekurven ermittelte Werte für die remanente Polarisation, Sättigungspolarisation sowie Koerzitivfeldstärke für 300 µm-Fasern, die bei unterschiedlichen Sintertemperaturen und Haltezeiten hergestellt wurden .....	113
Tabelle 4.23: Vergleich der Mikrostruktur der hergestellten Fasern mit den kommerziellen Fasern .....	115
Tabelle 4.24: Eigenschaften kommerzieller Fasern, ermittelt von Dent et al. [Den04] .....	115
Tabelle 4.25: Vergleich der mittleren maximalen Dehnung und der Koerzitivfeldstärke von DA-Fasern mit den kommerziell erhältlichen Fasern .....	116
Tabelle 4.26: Vergleich der aus den Schmetterlingskurven über unterschiedliche Methoden (1-3-Komposit, Einzelfasercharakterisierung) ermittelten ferroelektrischen Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Fasern.....	118
Tabelle 4.27: Vergleich der remanenten Polarisation, der Sättigungspolarisation und der Koerzitivfeldstärke von DA-Fasern mit den kommerziell erhältlichen Fasern.....	119
Tabelle 4.28: Vergleich der aus den Hysteresekurven über unterschiedliche Methoden (1-3-Komposit, Einzelfasercharakterisierung) ermittelten ferroelektrischen Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Fasern .....	121



## Literaturverzeichnis

- [Akb95] M. A. Akbas; M. A. McCoy; W. E. Lee: Microstructural Evolution During Pressureless Sintering of Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics With Excess Lead (II) Oxide. In: Journal of the American Ceramic Society 78 (1995), Nr. 9, S. 2417-2424
- [Ari75] P. Ari-Gur; L. Benguigui: Direct Determination of the Coexistence Region in the Solid Solution  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ . In: Journal of Physics D: Applied Physics 8 (1975), Nr. 15, S. 1856-1862
- [Arl90] G. Arlt: The Influence of Microstructure on the Properties of Ferroelectric Ceramics. In: Ferroelectrics 104 (1990), S. 217-227
- [Atk71] R. B. Atkin; R. M. Fulrath: Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate. In: Journal of the American Ceramic Society 54 (1971), Nr. 5, S. 265-270
- [Bar03] M. W. Barsoum: Fundamentals of Ceramics. Philadelphia: Institut of Physics Publishing Ltd, 2003
- [Bau88] C. E. Baumgartner: Fast Firing and Conventional Sintering of Lead Zirconate Titanate Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 71 (1988), Nr. 7, C350-C353
- [Bel07] A. Belloli; J. Heiber; F. Clemens; P. Ermanni: Novel Characterization Procedure for Single Piezoelectric Ceramic Fibers. In: Journal of Intelligent Material Systems and Structures; geplante Veröffentlichung
- [Ben93] J. Benbow; J. Bridgwater: Paste Flow and Extrusion. Oxford: Oxford University Press Inc., 1993
- [Ben97] A. Bent: Active Fibre Composites for Structural Actuation. Massachusetts: Institute of Technology Massachusetts, 1997

- [Ben00] A. A. Bent; A. E. Pizzochero: Recent Advanced in Active Fibre Composites for Structural Control. In: Smart Structures and Materials 2000: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies, Proceedings of SPIE 3991 (2000), S. 244-254
- [Ber60] D. A. Berlincourt; C. Cmolik; H. Jaffe: Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate. In: Compositions Proceedings of the IRE (1960), S. 220-229
- [Ber81] D. Berlincourt: Piezoelectric Ceramics: Characteristics and Applications. In: Journal of the Acoustical Society of America 70 (1981), Nr. 6, S. 1586-1595
- [Ber97] L. Bergström; K. Shinozaki; H. Tomiyama; N. Mizutani: Colloidal Processing of Very Fine BaTiO<sub>3</sub> Powder - Effect of Particle Interactions on the Suspension Properties, Consolidation, and Sintering Behavior. In: Journal of the American Ceramic Society 80 (1997), Nr. 2, S. 291-300
- [Bie97] J. J. Biernacki; V. Venkateswaran; M. Andrejczak: Scaling Technology for Production of Continuous Ceramic Fiber. In: Ceramic Engineering and Science Proceedings 18 (1997), Nr. 3, S. 73-85
- [Bis78] D. R. Biswas: Electrical Properties of Porous PZT Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 61 (1978), Nr. 9-10, S. 461-462
- [Bos04] M. Bosse; F. Clemens: Ultrahoch gefüllte Thermoplastschmelzen: Erste rheologische Charakterisierungen am Hochdruckkapillarrheometer. In: Jahresbericht der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld (2004), S. 27-37
- [Bou05] A. Bouzid; E. M. Bourim; M. Gabbay; G. Fantozzi: PZT Phase Diagram Determination by Measurement of Elastic Moduli. In: Journal of the European Ceramic Society 25 (2005), Nr. 13, S. 3213-3221
- [Bry01] R. Bryant; A. Jalink; P. Mirick; R. High; B. Little; W. Wilkie; R. Hellbaum: Piezoelectric Macro-Fibre Composite Actuator and Manufacturing Method. World Patent 0133648 (2001)

- 
- [Bur75] A. J. Burggraaf; K. Keizer: Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthanum Substituted  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Ceramics. In: Materials Research Bulletin 10 (1975), Nr. 6, S. 521-528
- [Bys00] P. Bystrycky: Ceramic Piezoelectric Fibers: Correlating Single Fiber Properties with Active Fiber Composite Performance. In: Smart Structures and Materials 2000: Smart Structures and Integrated Systems; Proceedings of SPIE 3985 (2000), S. 552-559
- [Cal90] P. Calvert; M. Cima: Theoretical Models for Binder Burnout. In: Journal of the American Ceramic Society 73 (1990), Nr. 3, S. 575-579
- [Cao92] W. Cao; L. E. Cross: The Ratio of Rhombohedral and Tetragonal Phase on the Morphotropic Phase Boundary in Lead Zirconate Titanate Ceramics. In: Japanese Journal of Applied Physics 31 (1992), S. 1399-1402
- [Cao93] W. Cao; E. L. Cross: Theoretical Model for the Morphotropic Phase Boundary in Lead Zirconate - Lead Titanate Solid Solutions. In: Physical Review B 47 (1993), S. 4825-4830
- [Cao96] W. Cao; C. A. Randall: Grain Size and Domain Size Relations in Bulk Ceramic Ferroelectric Materials. In: Journal of Physics and Chemistry of Solids 57 (1996), Nr. 10, S. 1499-1505
- [Car90] R. J. Card; M. P. O'Toole: Solid Ceramic Fibers via Impregnation of Activated Carbon Fibers. In: Journal of the American Ceramic Society 73 (1990), Nr. 3, S. 665-668
- [Cha89] H. L. W. Chan; J. Unsworth: Simple-Model for Piezoelectric Ceramic/Polymer Composites Used in Ultrasonic Transducer Applications. In: IEEE Transactions on Ultrasonic Ferroelectrics and Frequency Control 36 (1989), Nr. 4, S. 434-441
- [Che80] P. J. Chen; S. T. Montgomery: A Macroscopic Theory for the Existence of the Hysteresis and Butterfly Loops in Ferroelectricity. In: Ferroelectrics 23 (1980), S. 199-208

- [Che92] S. Cheng; I. K. Llyod; M. Kahn: Modification of Surface Texture by Grinding and Polishing Lead Zirconate Titanate Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 75 (1992), Nr. 8, S. 2293-2296
- [Che93] H. Cheng; J. Ma; B. Zhu; Y. Cui: Reaction Mechanisms in the Formation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions under Hydrothermal Conditions. In: Journal of the American Ceramic Society 76 (1993), S. 625-629
- [Chi81] S.-S. Chiang; M. Nishioka; R. M. Fulrath; J. A. Park: Effect of Processing on Microstructure and Properties of PZT Ceramics. In: The American Ceramic Society Bulletin 60 (1981), Nr. 4, S. 484-489
- [Chi02] R. E. Chinn: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures. Materials Park: ASM International, 2002
- [Cle02a] F. Clemens; W. Buchser; T. Graule: Silicon Carbide Fibre Extrusion – Manufacturing and Tensile Strength of Fine Sintered SiC-Fibres. Cimtec, Florenz (Italien), 2002
- [Cle02b] F. Clemens; W. Buchser; T. Graule: Shaping Silicon Carbide Powder into Fibers by Extrusion Process. Konferenzbeitrag: Shaping II. Second International Conference on Shaping of Advanced Ceramics, Gent (Belgien), 2002
- [Cle06] F. Clemens: Thermoplastic Extrusion for Ceramic Bodies. In: Extrusions in Ceramics. Heidelberg: Springer-Verlag, Editor: F. Haendle, geplante Veröffentlichung 2006
- [Coo91] T. F. Cooke: Inorganic Fibres - A Literature Review. In: Journal of the American Ceramic Society 74 (1991), Nr. 12, S. 2959-2978
- [Dam05] D. Damjanovic: Contributions to the Piezoelectric Effect in Ferroelectric Single Crystals and Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 88 (2005), Nr. 10, S. 2663-2676
- [Den04] A. C. Dent; L. J. Nelson; C. R. Bowen; R. Stevens; M. Cain; M. Stewart: Characterisation and Properties of Fine-Scaled PZT-Fibres. In: Journal of the European Ceramic Society 25 (2005), S. 2387-2391

- 
- [Die88] H. Dietmann: Einführung in die Elastizitäts- und Festigkeitslehre. 2., überarbeitete Auflage. Stuttgart: Körner, 1988
- [Dur99] M. D. Durruthy; L. Fuentes; M. Hernandez; H. Camacho: Influence of the Niobium Dopant Concentration on the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$  Ceramics Sintering and Final Properties. In: Journal of Materials Science 34 (1999), S. 2311-2317
- [Ehr02] G. W. Ehrenstein; D. Drummer: Hochgefüllte Kunststoffe mit definierten magnetischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag GmbH & Co.KG, 2002
- [Fer95] J. C. Fernandes; D. A. Hall; M. R. Cockburn; G. N. Greaves: Phase Coexistence in PZT Ceramic Powders. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 97 (1995), S. 137-141
- [Fra67] N. A. Frankel; A. Acrivos: On the Viscosity of a Concentrated Suspension of Solid Spheres. In: Chemical Engineering Science 22 (1967), S. 847-853
- [Fre96] J. D. French; G. E. Weitz; J. E. Luke; R. B. Cass; B. Jadidian; V. Janas; A. Safari: Production of Continuous Piezoelectric Ceramic Fibers for Sensor/Actuator Application. In: IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics 2 (1996), S. 867-870
- [Fre97] J. D. French; G. E. Weitz; J. E. Luke; R. B. Cass; B. Jadidian; P. Bhargava; A. Safari: Production of Continuous Piezoelectric Ceramic Fibers for Smart Materials and Active Control Devices. In: Proceedings of SPIE 3044 (1997), S. 406-412
- [Fre98] J. D. French; R. B. Cass: Developing Innovative Ceramic Fibers. In: American Ceramic Society Bulletin 77 (1998), Nr. 5, S. 61-65
- [Fus67] S. Fushimi; T. Ikeda: Phase Equilibrium in the System  $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . In: Journal of the American Ceramic Society 50 (1967), Nr. 3, S. 129-132
- [Gar99] A. Garg; D. C. Agrawal: Effect of Net  $\text{PbO}$  Content on Mechanical and Electromechanical Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics. In: Materials Science and Engineering, B 56 (1999), S. 46-50

- [Ger96] R. M. German: Sintering Theory and Practice. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1996
- [Ges78] H.-J. Gesemann; R. Gesemann: Analysenverfahren zur Ermittlung des PbO-Gehaltes in PZT-Keramiken. In: Hermsdorfer Technische Mitteilungen 18 (1978), Nr. 50, S. 1600-1601
- [Ges02] T. Gesang; H. Knäbel; U. Maurieschat; A. Hartwig; T. Riesenbeck; H. Schäfer; A. Battermann; J. Perl; A. Gau, A. Schönecker; L. Seffner: A Comparison of Adaptronic Mikrosystems Based on Piezoelectric Fibres for General Use or for the Utilisation in Prepreg FRG. In: Proceedings of SPIE 4698 (2002), S. 325-332
- [Gla95] W. Glaubitt; D. Sporn; R. Jahn: Sol-Gel Processing of PZT Long Fibers. In: Advances in Science and Technology 10 (1995), S. 47-54
- [Goo81] E. K. W. Goo; R. K. Mishra; G. Thomas: Electron Microscopy Study of the Ferroelectric Domains and Domain Wall Structure in  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ . In: Journal of Applied Physics 52 (1981), Nr. 4, S. 2940-2943
- [Guo00] R. Guo; L. E. Cross; S.-E. Park; B. Noheda; D. E. Cox; G. Shirane: Origin of the High Piezoelectric Response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . In: Physical Review Letters 84 (2000), Nr. 23, S. 5423-5426
- [Hac96] W. Hackenberger; N. Kim; C. A. Randall; W. Cao; T. R. Shrout: Processing and Structure-Property Relationships for Fine Grained PZT Ceramics. In: IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics 2 (1996), S. 903-906
- [Hac98] W. Hackenberger; M.-J. Pan; V. Vedula; P. Pertsch; W.-W. Cao; C. Randall; T. Shrout: Effect of Grain Size on Actuator Properties of Piezoelectric Ceramics. In: SPIE 3324 (1998), S. 28-36
- [Hae64] G. H. Haertling: Hot-Pressed Lead Zirconate-Lead Titanate Ceramics Containing Bismuth. In: The American Ceramic Society Bulletin 43 (1964), Nr. 12, S. 875-879

- 
- [Hal92] J. Halloran; J. Hodge; D. Chandler; L.-J. Klemptner; M. Neal; M. Parrish; H. Park; V. Patahre; G. Bakis; D. Eagles: Fabrication and Properties of High-Temperature Superconducting Wire by the Green-Fiber Method. In: Journal of the American Ceramic Society 75 (1992), Nr. 4, S. 903-907
- [Hal01] D. A. Hall: Review: Nonlinearity in Piezoelectric Ceramics. In: Journal of Materials Science 36 (2001), S. 4575-4601
- [Ham96] M. Hammer: Herstellung und Gefüge-Eigenschaftskorrelationen von PZT-Keramik. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Fakultät für Maschinenbau, Dissertationsschrift, 1996
- [Ham98] M. Hammer, M. J. Hoffmann: Sintering Model for Mixed-Oxide-Derived Lead Zirconate Titanate Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 81 (1998), Nr. 12, S. 3277-3284
- [Han03] R. Hansch: Optimierung des PbO-Haushaltes in undotierten und SKN-substituierten PZT-Fasern: Gefüge und Eigenschaften. Würzburg, Bayerische Julius-Maximilians-Universität, Dissertationsschrift, 2003
- [Han04] R. Hansch; S. Seifert; W. Braue; D. Sporn; G. Müller: The Effect of the PbO Content Upon the Microstructure and the Ferroelectric Properties of Undoped Sol-Gel Derived PZT (53/47) Fibers. In: Journal of the European Ceramic Society 24 (2004), S. 2485-2497
- [Han06] H. Hansmann: Grundlagen der Kapillar-Rheometrie: In: [http://www.mb.hs-wismar.de/~hansmann/Downloads/MEng/Werkstoffkunde\\_KST/WK\\_KST\\_9b\\_Kapillar\\_Rheometrie.pdf](http://www.mb.hs-wismar.de/~hansmann/Downloads/MEng/Werkstoffkunde_KST/WK_KST_9b_Kapillar_Rheometrie.pdf), 2006
- [Här69] K. H. Härdtl; H. Rau: PbO Vapour Pressure in the Pb(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> System. In: Solid State Communications 7 (1969), S. 41-45
- [Här73] K. H. Härdtl; D. Hennings: Wechselwirkungen zwischen Gefüge und Gitterstruktur in der ferroelektrischen Mischkristallreihe PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>. In: Science of Ceramics (1973), VII/1-VII/15

- [Hei04] J. Heiber; F. Clemens; T. Graule; D. Hülsenberg: SiO<sub>2</sub> Glass Fibre Fabrication by Thermoplastic Extrusion. In: Glass Science and Technology 77 (2004), Nr. 5, S. 211-216
- [Hei05] J. Heiber; F. Clemens; T. Graule; D. Hülsenberg: Thermoplastic Extrusion to Highly-Loaded Thin Green Fibres Containing Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>. In: Advanced Engineering Materials 7 (2005), Nr. 5, S. 404-408
- [Hel00] G. Helke: Bewegen und Feinpositionieren mit Piezokeramik. Seminar des Verbandes der Keramischen Industrie e.V. (2000), S. 125-142
- [Hel01] G. Helke; D. Vorbach; F.-G. Niemz; L. Seffner; A. Schönecker: Mit dem Lyocell-Verfahren hergestellte piezokeramische Fasern. Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Adaptronic Congress (2001)
- [Hel03] J. Helbig; W. Glaubitt; H. Spaniol; P. Vierhaus; U. Lange; R. Hansch; W. Watzka; D. Sporn: Development and Technology of Doped Sol-Gel Derived Lead Zirconate Titanate Fibers. In: Smart Materials and Structures 12 (2003), S. 987-992
- [Hel05] U. Lange: Fachgespräche zur quantitativen Auswertung der XRD-Analysen mit Hilfe der Rietveldverfeinerung. ISC Würzburg, 10/2005
- [Hey65] W. Heywang; R. Schöfer: Aufbau ferroelektrischer Phasensysteme in Perowskiten. In: Zeitschrift für Angewandte Physik 20 (1965), Nr. 1, S. 10-15
- [Hol72] R. L. Holman; R. M. Fulrath: Intrinsic Nonstoichiometry in Single-Phase Pb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>. In: Journal of the American Ceramic Society 55 (1972), Nr. 4, S. 192-195
- [Hol73] R. L. Holman; R. M. Fulrath: Intrinsic Nonstoichiometry in the Lead Zirconate-Lead Titanate System Determined by Knudsen Effusion. In: Journal of Applied Physics 44 (1973), Nr. 12, S. 5227-5236

- 
- [Hsu89] C.-C. Hsueh; M. L. Mecartney; W. B. Harrison; M. R. B. Hanson; B. G. Koepke: Microstructure and Electrical Properties of Fast-Fired Lead Zirconate-Titanate Ceramics. In: Journal of Materials Science Letter 8 (1989), S. 1209-1216
- [HuY00] Y. Hu: Preparation of Lead Zirconate Titanate Ceramic Fibers by Sol-Gel Method. In: Journal of Sol-Gel Science and Technology 18 (2000), S. 235-247
- [Isu68] V. A. Isupov: Properties of Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Ceramics and Nature of Their Orientational Dielectric Polarization. In: Soviet Physics Solid State 10 (1968), Nr. 4, S. 989-991
- [Jaf55] B. Jaffe; R. S. Roth; S. Marzullo: Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid Solution Series Lead Titanate - Lead Zirconate - Lead Oxide: Tin Oxide and Lead Titanate - Lead Hafnate. In: Journal of Research of the National Bureau of Standards 55 (1955), Nr. 5, S. 239-254
- [Jaf71] B. Jaffe; W. R. Cook; H. Jaffe: Piezoelectric Ceramic. London: Academic Press Inc. (London) Ltd., 1971
- [Kak77] K. Kakegawa; J. Mohri; T. Takahashi; H. Yamamura; S. Shirasaki: A Compositional Fluctuation and Properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>. In: Solid State Communications 24 (1977), S. 769-772
- [Kak95] K. Kakegawa; O. Matsunaga; T. Kato; Y. Sasaki: Compositional Change and Compositional Fluctuation in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Containing Excess PbO. In: Journal of the American Ceramic Society 7 (1995), Nr. 4, S. 1071-1075
- [Kim94] N. Kim: Grain Size Effect on the Dielectric and Piezoelectric Properties in Compositions which are near the Morphotropic Phase Boundary of Lead Zirconate-Titanate Based Ceramics. Pennsylvania, Pennsylvania State University, Dissertationsschrift, 1994
- [Kim05] J.-W. Kim; J. G. Heinrich: Influence of Processing Parameters on Microstructure and Ferroelectric Properties of PZT-Coated SiC Fibers. In: Journal of the European Ceramic Society 25 (2005), Nr. 9, S. 1637-1645

- [Kin76] W. D. Kingery; H. K. Bowen; D. R. Uhlmann: Introduction to Ceramics. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1976
- [Kin83a] A. I. Kingon; J. B. Clark: Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control. In: Journal of the American Ceramic Society 66 (1983), Nr. 4, S. 253-256
- [Kin83b] A. I. Kingon; J. B. Clark: Sintering of PZT Ceramics: II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics. In: Journal of the American Ceramic Society 66 (1983), Nr. 4, S. 256-260
- [Kit98] K. Kitaoka; H. Kozuka; T. Yoko: Preparation of Lead Lanthanum Zirconate Titanate (PLZT, (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>) Fibers by Sol-Gel-Method. In: Journal of the American Ceramic Society 81 (1998), Nr. 5, S.1189-1196
- [Kna92] W. Knappe; A. Lampl; O. Heuel: Kunststoff-Verarbeitung und Werkzeugbau. München; Wien: Carl Hanser Verlag, 1992
- [Kob01] Y. Kobayashi; T. Y. Um; J. Qiu; J. Tani; H. Takahashi: Fabrication of Piezoelectric Ceramic Fibres by Extrusion of PZT Powder and PZT Sol Mixture. In: Proceedings of SPIE 4333 (2001), S. 314-321
- [Koc00] B. Koch: Auf dem Weg zu intelligenten Werkstoffen. In: [www.idw-online.de/pages/de/news26146](http://www.idw-online.de/pages/de/news26146), 2000
- [Kri02] J. Kriegesmann: Sintern von keramischen Werkstoffen. Keramische Werkstoffe. 73. Erg.-Lfg.. 2002
- [Kub58] O. Kubaschewski; E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry. Oxford: Pergamon Press Inc., 1958
- [Lan03] U. Lange: Einfluss der Korngröße auf die morphotrope Phasengrenze in Sol-Gel abgeleiteten Nd-dotierten PZT-Keramiken. Würzburg, Bayerische Maximilians-Universität Würzburg, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Dissertationsschrift, 2003

- 
- [LiJ03] J.-F. Li; K. Takagi; M. Ono; W. Pan; R. E. Watanabe: Fabrication and Evaluation of Porous Piezoelectric Ceramics and Porosity-Graded Piezoelectric Actuators. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), Nr. 7, S. 1094-1098
- [LiK02] K. Li; H. L.-W. Chan; C.-L. Choy: Study of Zinc and Niobium Modified Lead Zirconate Titanate Fiber/Epoxy 1-3 Composite. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 41 (2002), S. 6989-6992
- [Lin77] M. E. Lines; A. M. Glass: *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977
- [Lin94] S. T. Lin; R. M. German: Interaction Between Binder and Powder in Injection Moulding of Alumina. In: *Journal of Materials Science* 29 (1994), Nr. 19, S. 5207-5212
- [Löb02] P. Löbmann; U. Lange; W. Glaubitt; F. Hutter; D. Sporn: Powders, Fibers, Thin Films and Aerogels: Sol-Gel-Derived Piezoelectric Materials. In: *Key Engineering Materials* 224-226 (2002), S. 613-618
- [Mab80] S. A. Mabud: The Morphotropic Phase Boundary in PZT Solid Solutions. In: *Journal of Applied Crystallography* 13 (1980), Nr. 3, S. 211-216
- [Mar74] H. T. Martirena; J. C. Burfoot: Grain-Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 7 (1974), S. 3182-3192
- [McN98a] T. F. McNulty; F. Mohammadi; A. Bandyopadhyay; D. J. Shanefield; S. C. Danforth; A. Safari: Development of a Binder Formulation for Fused Deposition of Ceramics. *Rapid Prototyping Journal* 4 (1998), Nr. 4, S. 144-150
- [McN98b] T. F. McNulty; I. Cornejo; F. Mohammadi; S. C. Danforth; A. Safari: Development of a Binder Formulation for Fused Deposition of Ceramics. In: *Solid Freeform Fabrication Proceedings* (1998), S. 613-620

- [McN99] T. McNulty; D. J. Shanefield; S. C. Danforth; A. Safari: Dispersion of Lead Zirconate Titanate for Fused Deposition of Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 82 (1999), Nr. 7, S. 1757-1760
- [Mei03] F. Meister; D. Vorbach; F. Niemz; T. Schulze; E. Taeger: High-Tech-Cellulose-Funktionspolymere nach dem ALCERU-Verfahren. In: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 34 (2003), S. 262-266
- [Mey96] R. Meyer; S. Yoshikawa; T. Shrout: Sol-Gel Derived PZT Fibers - Development and Limitations. In: Proceedings of SPIE 2716 (1996), S. 69-79
- [Mey98] R. Meyer; S. Yoshikawa; T. Shrout: Lead Zirconate Titanate Fibres Derived from Alkoxide-Based Sol-Gel Technology. In: Journal of the American Ceramic Society 81 (1998), Nr. 4, S. 861-868
- [Mey00] R. J. Meyer; S. Yoshikawa; T. Shrout: Processing and Properties of 15-70 MHz 1-3 PZT Fiber/Polymer Composites. In: Material Research Innovations (2000), Nr. 3, S. 324-331
- [Mis96] S. K. Mishra; D. Pandey: Effect of Phase Coexistence at Morphotropic Phase Boundary on the Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics. In: Applied Physics Letters 69 (1996), Nr. 12, S. 1707-1709
- [Moh03] F. Mohammadi; A. Khan; B. Cass: Power Generation from Piezoelectric Lead Zirconate Titanate Fiber Composites. In: Materials Research Society Symposium Proceedings 736 (2003), S. 263-268
- [Moo86] W. Moore; D. Hummel: Physikalische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter & Co, 1986
- [Moo93] J. H. Moon; H. M. Jang: Effects of Sintering Atmosphere on Densification Behavior and Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 76 (1993), Nr. 2, S. 549-552
- [Nel02] L. J. Nelson: Smart Piezoelectric Fibre Composites. In: Materials Science and Technology 18 (2002), S. 1245-1256

- 
- [Nel03a] L. J. Nelson; C. R. Bowen; R. Stevens; M. Cain; M. Stewart: High Field Behaviour of Piezoelectric Fibre Composites. In: Proceedings of SPIE 5053 (2003), S. 544-555
- [Nel03b] L. J. Nelson; C. R. Bowen; R. Stevens; M. Cain; M. Stewart: Modelling and Measurement of Piezoelectric Fibres and Interdigitated Electrodes for the Optimisation of Piezo-Fibre Composites. In: Proceedings of SPIE 5053 (2003), S. 556-567
- [Nes60] N. Nesmeyanov; L. P. Firsova; E. P. Isakova: The Vapor Pressure of Lead Oxid. In: Russian Journal of Physical Chemistry 34 (1960), S. 573-575
- [Noh99] B. Noheda; D. E. Cox; G. Shirane; J. A. Gonzalo; L. E. Cross; S.-E. Park: Monoclinic Ferroelectric Phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Solid Solution. In: Applied Physics Letters 74 (1999), S. 2059-2061
- [Noh00] B. Noheda; J. A. Gonzalo; L. E. Cross; R. Guo; S.-E. Park, D. E. Cox; G. Shirane: Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transition in a Ferroelectric Perovskite: The Structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ . In: Physical Review B 61 (2000), Nr. 13, S. 8687-8695
- [Nor67] D. A. Northrop: Vaporization of Lead Zirconate-Lead Titanate Materials. In: Journal of the American Ceramic Society 50 (1967), Nr. 9, S. 441-445
- [Oka73] K. Okazaki; K. Nagata: Effects of Grain-Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 56 (1973), Nr. 2, S. 82-86
- [Par01] Y.-I. Park; M. Nagai; M. Miyayama; T. Kudo: Effect of Heating Temperature on Dielectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  [PZT] Fibers. In: Journal of Materials Science 36 (2001), S. 1995-2000
- [Pop97] D. Popovich; J. Lombardi: Fabrication and Mechanical Properties of Polymer Melt Spun Yttrium Aluminium Garnet (YAG) Fibers. In: Ceramic Engineering and Science Proceedings 18 (1997), Nr. 3, S. 65-72

- [Qiu03a] J. Qiu; J. Tani; Y. Kobayashi; T. Y. Um; H. Takahashi: Fabrication of Piezoelectric Ceramic Fibres by Extrusion of  $P(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Powder and  $P(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Sol Mixture. In: Smart Materials and Structures 12 (2003), S. 331-337
- [Qiu03b] J. Qiu; J. Tani; N. Yamada; H. Takahashi: Fabrication of Piezoelectric Fibres with Metal Core. In: Proceedings of SPIE 5053 (2003), S. 475-483
- [Rag02] Ragini; R. Ranjan; S. K. Mishra; D. Pandey: Room Temperature Structure of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  around the Morphotropic Phase Boundary Region: A Rietveld study. In: Journal of Applied Physics 92 (2002), Nr. 6, S. 3266-3274
- [Ran98] C. A. Randall; N. Kim; J.-P. Kucera; W. Cao; T. R. Shrout: Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 81 (1998), Nr. 3, S. 677-688
- [Ree95] J. S. Reed: Ceramics Processing. 2. Auflage. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1995
- [Ron01] E. Roncari; C. Galassi; F. Craciun; C. Capiani; A. Piancastelli: A Micostructural Study of Porous Piezoelectric Ceramics Obtained by Different Methods. In: Journal of the European Ceramic Society 21 (2001), S. 409-417
- [Roo93] A. Roosen: Organische Additive in der keramischen Formgebung. In: Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 8 (1993), S. 5-19
- [Rus95] K. Ruschmeyer: Piezokeramik: Grundlagen, Werkstoffe, Applikationen. Renningen-Malmsheim: expert verlag, 1995
- [Ryu01] J. Ryu; J.-J. Choi; H.-E. Kim: Effect of Heating Rate on the Sintering Behavior and the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 84 (2001), Nr. 4, S. 902-904

- 
- [Saf94] A. Safari: Development of Piezoelectric Composites for Transducers. In: Journal de Physique III France 4 (1994), S. 1129-1149
- [Saw51] E. Sawaguchi; H. Maniwa; S. Hoshino: Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate. In: Physical Review 83 (1951), Nr. 5, S. 1078
- [Sch91] S. J. Schneider: Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses Vol. 4. Ohio: ASM International, 1991
- [Sch94] H. Schaumburg: Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik: Keramik. Stuttgart: B.G. Teubner Verlag, 1994
- [Sch95] G. Schramm: Einführung in Rheologie und Rheometrie. Karlsruhe: Gebrüder Haake GmbH, 1995
- [Sch96a] A. Schönecker; H.-J. Gesemann; L. Seffner: Low-Sintering PZT-Ceramics for Advanced Actuators. In: Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics 1 (1996), S. 263-266
- [Sch96b] A. Schönecker; H.-J. Gesemann; L. Seffner: Low-Sintering PZT-Ceramics for Advanced Actuators. In: <http://www.ikts.fhg.de/business/funktionskeramik/piezotechnik/keramik/isaf96.html>, 1996
- [Sch96c] W. Schatt; H. Worch: Werkstoffwissenschaft. 8., neu bearb. Auflage. Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1996
- [Sch97] H. Scholz; W. Watzka; S. Seifert; W. Glaubitt; D. Sporn; A. Schönecker; L. Seffner: Neue piezoelektrische Verbundwerkstoffe für aktive und passive Anwendungen. In: Werkstoffwoche, International Congress on Advanced Materials, Their Process and Applications (1997), Nr. 9, S. 47-52
- [Sch98] G. Scheying: Herstellung und Entbindern nanostrukturierter keramischer Grünkörper aus monoklinem Zirkonoxid. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Dissertationsschrift, 1998

- [Sel92] U. Selvaraj; A. V. Prasadarao; S. Komarneni; K. Brooks; S. Kurtz: Sol-Gel Processing of  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Fibers. In: Journal of Materials Research 7 (1992), Nr. 4, S. 992-996
- [Sha04] S. R. Shannigrahi; F. E. H. Tay; K. Yao; R. N. P. Choudhary: Effect of Rare Earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) Ion Substitutions on the Microstructural and Electrical Properties of Sol-Gel Grown PZT Ceramics. In: Journal of the European Ceramic Society 24 (2004), S. 163-170
- [She99] A. V. Shenoy: Rheology of Filled Polymer Systems. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999
- [Shi52] G. Shirane; K. Suzuki: Crystal Structure of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ . Journal of the Physical Society Japan 7 (1952), S. 333
- [Smi91] W. A. Smith; B. A. Auld: Modelling 1-3 Composite Piezoelectrics: Thickness-Mode Oscillations. In: IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 38 (1991), Nr. 1, S. 40-47
- [Ste01] R. Steinhausen; T. Hauke; H. Beige; W. Watzka; U. Lange; D. Sporn; S. Gebhardt; A. Schönecker: Properties of Fine Scale Piezoelectric PZT Fibers with Different Zr Content. In: Journal of the European Ceramic Society 21 (2001), S. 1459-1462
- [Str99] H. B. Strock; M. R. Pascucci; M. V. Parish; A. A. Bent; T. R. Shrout: Active PZT Fibers, a Commercial Production Process. Proceedings of SPIE 3675 (1999), S. 22-31
- [Sun96] V. Sundar; N. Kim; C. A. Randall; R. Yimnirun; R. E. Newnham: The Effect of Doping and Grain Size on Electrostriction in  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ . In: Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (1996), S. 935-938
- [Tan02] X. Tan; J. K. Shang: In-Situ Transmission Electron Microscopy Study of Electric-Field-Induced Grain-Boundary Cracking in Lead Zirconate Titanate. In: Philosophical Magazine A 82 (2002), Nr. 8, S. 1463-1478

- 
- [Tap94] C. Tapaonoi; S. Tashiro; H. Igarashi: Piezoelectric Properties of Fine-Grained Lead Zirconate Titanate Ceramics Modified with  $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ . In: Japanese Journal of Applied Physics 33 (1994), Nr. 9b, S. 5336-5340
- [Tho82] H. Thomann; W. Wersing: Principles of Piezoelectric Ceramics for Mechanical Filters. In: Ferroelectrics 40 (1982), S. 189-202
- [Tre99] J. F. Tressler; S. Alkoy; A. Dogan; R. E. Newnham: Functional Composites for Sensors, Actuators and Transducers. In: Composites: Part A 30 (1999), S. 477-482
- [TRS05] In: [www.trstechnologies.com//Materials/piezoceramics.php](http://www.trstechnologies.com//Materials/piezoceramics.php), 2005
- [Wan02] Y. Wang; S. Serrano; J. J. Santiago-Aviles: Electrostatic Synthesis and Characterization of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Micro/Nano-Fibres. In: Materials Research Society Symposium Proceedings 702 (2002), S. 359-364
- [Wan03] Y. Wang; J. J. Santiago-Aviles: FTIR Characterization of PZT Nano Fibres Synthesized from Metallo-Organic Compounds Using Electrospinning. In: Materials Research Society Symposium Proceedings 736 (2003), S. 133-138
- [Wat98] W. Watzka; D. Sporn; A. Schönecker; K. Pannkoke: Verbundwerkstoffe mit integrierten piezoelektrischen keramischen Fasern. In: Werkstoffwoche 98 (1998), Nr. 7, S. 649-654
- [Web65] A. H. Webster; R. C. MacDonald; W. S. Bowman: The System  $\text{PbO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$  at 1100 °C. In: Journal of the Canadian Ceramic Society 34 (1965), S. 97-102
- [Web67] A. H. Webster; T. B. Weston; N. F. H. Bright: Effect of  $\text{PbO}$  Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Titanate Ceramics. In: Journal of the American Ceramic Society 50 (1967), Nr. 9, S. 490-491
- [Web68] A. H. Webster; T. B. Weston: The Grain Size Dependence of the Electromechanical Properties in Lead Zirconate - Titanate Ceramics. In: Journal of the Canadian Ceramic Society 37 (1968), S. 51-54

- [Weg98] M. Wegmann; B. Gut; K. Berroth: Extrusion of Polycrystalline Ceramic Fibers. In: CFI 75 (1998), Nr. 10, S. 35-37
- [Weg02] M. Wegmann: Microextrusion of Barium Titanate for PTCR Applications. Glasgow, University of Strathclyde, Department of Mechanical Engineering, Dissertationsschrift, 2002
- [Weg05] M. Wegmann; J. Heiber; F. Clemens; T. Graule; D. Hülsenberg; K. Schuster: Forming Noncircular Cross-Section SiO<sub>2</sub> Glass Fibers. In: Glass Science and Technologie 78 (2005), Nr. 2, S. 69-75
- [Wer85] W. Wersing; W. Rossner; G. Eckstein; G. Tomandl: The Morphotropic Phase Boundary in PZT Ceramics Prepared by Spray Drying of Salt Solutions and by the Mixed Oxid Method. In: Silicates Industrials 3-4 (1985), S. 41-46
- [Wil00] W. K. Wilkie; R. G. Bryant; J. W. High; R. L. Fox; R. F. Hellbaum, A. Jalink; B. D. Little; P. H. Mirick: Low-Cost Piezocomposite Actuator for Structural Control Applications. In: Proceedings of SPIE 3991 (2000), S. 323-334
- [Wol89] S. Wolfrum; J. Ponfeé: Surface Modification of Powders with Carboxylic Acids. In: Journal of Materials Science Letters 8 (1989), Nr. 6, S. 667-669
- [XuY91] Y. Xu: Ferroelectric Materials and Their Applications. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1991
- [Yam92] T. Yamamoto: Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation. In: Ceramic Bulletin 71 (1992), Nr. 6, S. 978-985
- [Yam96] T. Yamamoto: Ferroelectric Properties of the PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> System. In: Japanese Journal of Applied Physics 35 (1996), S. 5104-5108
- [Yos95] S. Yoshikawa; U. Selvaraj; P. Moses; J. Witham; R. Meyer; T. Shrout: Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> [PZT] Fibers - Fabrication and Measurement Methods. In: Journal of Intelligent Material Systems and Structures 6 (1995), S. 152-158

- [Yos02] J. Yoshida: Piezoelectric Rackets Add Professional Oomph. In: [www.head.com](http://www.head.com), 2002
- [Zho97] Q. F. Zhou; H. L. W. Chan; C. L. Choy: Nanocrystalline Powder and Fibres of Lead Zirconate Titanate Prepared by the Sol-Gel Process. In: *Journal of Materials Processing Technology* 63 (1997), S. 281-285

