

Kurze Zusammenfassung der vorliegenden Dissertationsschrift

Ziel der vorliegenden Arbeit war eine Optimierung des Mikrogefüges und der funktionalen Eigenschaften von undotierten und substituierten Bleizirkonat-Bleititanat-Fasern (PZT), die über die Sol-Gel-Route hergestellt worden waren. Die Kontrolle der Gefügeausbildung und der damit zusammenhängenden funktionalen Eigenschaften in den Fasern erfolgte über drei Wege: (1) über eine Optimierung des PbO-Gehaltes im Spinnsol, (2) über eine Anpassung der bei der Sinterung eingesetzten PbO-haltigen Puffersysteme sowie (3) über Variationen der Sinterzeit. Durch eine geeignete Kombination all dieser Präparationsparameter gelang es, phasenreine PZT-Fasern mit einem vollständig verdichteten Mikrogefüge und guten di- und ferroelektrischen Eigenschaften herzustellen.

Sinterexperimente an undotierten PZT-Fasern zeigten, daß eine Grobjustage des PbO-Haushaltes durch einen PbO-Überschuß im Spinnsol für ein vollständig verdichtetes Mikrogefüge notwendig ist. Ergänzend dazu ist die Feinjustage des PbO-Haushaltes durch ein geeignetes Puffersystem während der Sinterung ein effektives Werkzeug zur gezielten Einstellung des Mikrogefüges. Mit Hilfe dieser Sinteroptimierung konnte beispielsweise die Sinterzeit für dichtgesinterte Fasern von 5 h auf 15 min erniedrigt werden. Dies führt zu einem kostengünstigeren und damit wirtschaftlicheren Herstellungsprozeß.

Röntgenographische Phasenanalysen mittels XRD zeigten, daß alle PbO-Überschuß-Fasern nach der Sinterung aus phasenreinem Bleizirkonat-Bleititanat mit einem Zr/Ti-Verhältnis im Bereich der morphotropen Phasengrenze bestanden. In PbO-Überschuß-Fasern konnte jedoch mittels TEM-EDX-Untersuchungen eine amorphe Sekundärphase mit stellenweise kristallinen PbO-Einschlüssen im Bereich von Korntripelpunkten nachgewiesen werden. Das Auftreten dieser Sekundärphase und die sehr schnelle Verdichtung unterstützen den im System Bleizirkonat-Bleititanat ohnehin naheliegenden Schluß, daß die Verdichtung der PbO-Überschuß-Fasern vorwiegend über einen Flüssigphasensintermechanismus erfolgt. Dagegen resultiert die Verdichtung in PbO-Defizit-Fasern durch einen Festphasensintermechanismus.

Die mechanischen Eigenschaften der PZT-Fasern konnten durch eine Vereinzelung der Fasern aus dem Faserbündel vor der thermischen Prozeßführung sowie durch eine Beschlichtung deutlich verbessert werden. So konnte an optimierten Fasern Zugfestigkeiten im Bereich von 125 MPa gemessen werden.

Die dielektrischen Eigenschaften von undotierten PZT-Fasern sind mit denen von Mixed-Oxide-Keramiken vergleichbar. Nicht verdichtete PZT-Fasern mit Korngrößen von ca. 1 μm zeigten relative Dielektrizitätskonstanten um 600, wohingegen dichtgesinterte Fasern mit Korngrößen von bis zu 4 μm relative Dielektrizitätskonstanten von ca. 1000 bis 1200 aufwiesen. Die Großsignaleigenschaften waren relativ unabhängig vom Fasergefüge, typische Werte lagen für die Koerzitivfeldstärken bei 2,1 V/ μm und für die maximale Polarisierung bei 36 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; die remanente Polarisierung lag bei 22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Großsignaldehnungen betragen ca. 0,1 % bei Feldstärken von 6 kV/mm.

Zyklisierungsexperimente an undotierten PZT-Fasern zeigten, daß bis ca. 10^4 Zyklen eine Art „Entalterung“ auftritt, die mit der von undotierten PZT-Bulkmaterialien vergleichbar ist. Die Ermüdung der PZT-Fasern ab 10^5 Zyklen, kann hingegen eindeutig auf einen Interface-Effekt an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Komposit zurückgeführt werden.

In einem weiteren Schritt wurden die an den undotierten PZT-Fasern gewonnenen Erkenntnisse auf PZT/SKN-Fasern übertragen, bei denen eine partielle Substitution durch Strontium, Kalium und Niob vorgenommen wurde. Hier konnte gezeigt werden, daß die zusätzlich eingebrachten Substitutionselemente als Kornwachstumshemmer wirken. Eine vollständige Verdichtung des Gefüges kann bei diesen Fasern im Gegensatz zu den undotierten PZT-Fasern nicht durch einen PbO-Überschuß, sondern nur durch eine Erhöhung der Sintertemperatur erreicht werden. Bei Temperaturen von 950 °C reicht dann allerdings bereits ein geringer PbO-Überschuß von $z = +0,04$ für eine vollständige Verdichtung der Faser aus. In Analogie zu den undotierten PZT-Fasern wird auch hier die Gefügeverdichtung von einem Flüssigphasensintermechanismus dominiert.

Erste Untersuchungen der Großsignaleigenschaften der PZT/SKN-Fasern sind charakteristisch für ein weichferroelektrisches Verhalten. In den Kleinsignaleigenschaften zeigen die substituierten PZT/SKN-Fasern eine deutliche Abhängigkeit von der Korngröße: Mit einer Zunahme der Korngröße um 50% auf 4–5 µm konnte ein Anstieg der Dielektrizitätskonstante von 600 auf 1000 korreliert werden. Messungen des Dickenkopplungsfaktors ergab Werte um 40%; sie sind somit vergleichbar mit denen, die an Bulk-Keramiken festgestellt wurden.