

### 1. Einleitung

Piezoelektrische Materialien werden heute in einer Vielzahl von Varianten vorwiegend in polykristalliner Form über die Mixed-Oxide-Route hergestellt. Dieser keramische Herstellungsprozeß bietet ein einfaches und kostengünstiges Verfahren und erlaubt eine große Variabilität in der Formgebung. Anwendungen finden piezoelektrische Bauelemente hauptsächlich als Mikrowellen- und Ultraschallresonatoren, Druck bzw. Klopfensensoren sowie in der Mikropositioniertechnik. Je nach Anwendungsfall müssen die im Vordergrund stehenden Materialkenngrößen optimiert werden. Diese Kenngrößen werden nicht allein durch die chemische Zusammensetzung, sondern auch entscheidend durch das Mikrogefüge bestimmt. Korngröße und Porosität sowie Homogenität sind deshalb bedeutende Merkmale solcher Keramiken [Hel76].

Neben den klassischen über das Mixed-Oxide-Verfahren hergestellten Bulk-Keramiken haben sich in den letzten Jahren, vor allem in den USA, ferroelektrische Dünnschichten im System PZT als Memory-, Sensor- und Aktuormaterial etabliert [Bro92]. Diese entweder durch Abscheidungsverfahren über die Gasphase oder durch naßchemische Verfahren dargestellten Schichten zeichnen sich durch ein vielseitiges Eigenschaftsprofil in Verbindung mit guter Integrationsfähigkeit aus [Sel92 und She92].

Eine völlig neuartige, innovative Materialkonfiguration stellen hingegen ferroelektrische PZT-Fasern mit Durchmessern von einigen 10er bis einigen 100er Mikrometern dar [Hae99, Kit98, Mey98, New97, New91 und Uch98]. Diese Fasern, die bereits nach verschiedenen in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Verfahren dargestellt werden, besitzen neben den materialtypischen Vorteilen der PZT-Keramik aufgrund ihrer geometrischen Abmessungen ein hohes Einsatzpotential als adaptive Funktionselemente für aktuatorische bzw. sensorische Anwendungen in der Verkehrstechnik, des Maschinenbaus und der Medizintechnik [Jan95, Par99, Saf97, Sch97, Sch95 und Spo97].

Als aussichtsreichste Variante zur Herstellung von PZT-Fasern mit geringen Durchmessern als ferroelektrische Komponente in multifunktionalen Kompositen hat sich in den letzten Jahren das Sol-Gel-Verfahren erwiesen [Gla97, Sel92, Wat96 und Yos94]. Ein besonderer Vorteil der Faserherstellung mit Hilfe dieses Verfahren ist die niedrige Sintertemperatur  $< 950\text{ °C}$  im Vergleich zu Herstellungsverfahren über das klassische Naßspinnen oder über die Imprägnierung von Cellulosefasern (Kapitel 3.4.2). Dies wird unter anderem darauf zurückgeführt, daß die sehr kleinen Kristallite, die in den Fasern nach der Pyrolyse entstehen, eine sehr große Kontaktfläche besitzen, die zu einer hohen Verdichtungsrate schon bei niedrigen Temperaturen führt. Weitere Vorteile stellen die bessere Homogenität und die niedrigere Sinteraktivierungsenergie dar, die durch die Partikelgröße verursacht werden [Cha93]. Zusätzlich können über Variationen der Lösungsmittel und der metallorganischen Precusoren einfach und unkompliziert Dotierungen und/oder Substitutionen im System PZT durchgeführt werden.

Hinsichtlich der Verarbeitungstechnologie sind die auf den PZT-Fasern basierenden Funktionsverbundwerkstoffe besonders anspruchsvoll, da es neben den Materialparameter der PZT-Fasern auch auf das verwendete Einbettungsmaterial sowie auf die Menge und die Periodizität der Fasern in den Kompositen ankommt [Bei87, Cha89, Gur85, Kli81, Smi93 und Smi88]. Konzepte für eine Umsetzung und die Auslegung von multifunktionalen Kompositwerkstoffen wurden bereits von verschiedensten Arbeitsgruppen überprüft und sind zur Zeit Gegenstand der Forschung. Während sich in Japan die Aktivitäten hauptsächlich auf Grundlagenforschung im Bereich der

Faserherstellung beschränken [Kit98], werden in den USA und der Bundesrepublik Deutschland bereits erste fertige Faserkomposite in Kleinstserien gefertigt. So werden über ein klassisches oder modifiziertes Naßspinnverfahren hergestellte Fasern in Faserkompositen der Firmen Advanced Ceramatrix Incorporation und CeraNova Corporation bzw. der Firma Smart Materials Corporation verwendet. Dagegen erfolgt die Herstellung der Fasern für die Kompositherstellung am Fraunhofer Institut in Würzburg über die Sol-Gel-Route.

### **1.1 Ziel der Arbeit**

Eine große Bedeutung für die industrielle Anwendung von Funktionsfasern in Keramik/Polymer-Kompositen liegt in der Reproduzierbarkeit der mechanischen und piezo- bzw. ferroelektrischen Eigenschaften [New97]. Da bei PZT-Keramiken das Eigenschaftsprofil maßgeblich von der Zusammensetzung und der Mikrostruktur und damit letztendlich von den Herstellungsparametern abhängt, muß für die Darstellung von Fasern mit maßgeschneiderten Eigenschaften ein genaues Verständnis der Gefüge-Eigenschafts-Zusammenhänge vorhanden sein. Erste Untersuchungen dieser Zusammenhänge wurden bereits von verschiedenen Autoren [Gen94, Kli81, Lub92 und Sav81] an PZT-Fasern mit Durchmessern von 100 bis 500  $\mu\text{m}$  vorgenommen, die über andere Verfahren hergestellt wurden. Die an diesen relativ dicken PZT-Fasern gewonnenen Erkenntnisse lassen sich jedoch nicht auf PZT-Fasern übertragen, die über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden. Ein Grund hierfür ist z.B. das bei diesen Fasern stark erhöhte Oberflächen- zu Volumenverhältnis, das zu einer erhöhten PbO-Verdampfung während der Sinterung und damit zu einer veränderten Zusammensetzung und Mikrostruktur führen kann. Aus diesem Grund ist die Kontrolle des PbO-Gehaltes von entscheidender Bedeutung für die funktionalen Eigenschaften dieser Fasern.

Aufbauend auf diesem zentralen Aspekt eines reproduzierbaren PbO-Haushaltes im System PZT besteht das Ziel der vorliegenden Arbeit darin, undotierte und substituierte PZT-Fasern mit einem optimierten Eigenschaftsprofil über die Sol-Gel-Route herzustellen. Hierfür ist eine Kontrolle der Gefügeausbildung in den Fasern während der Sinterung notwendig. In einem ersten Schritt soll deshalb eine Optimierung des PbO-Haushaltes an undotierten PZT-Fasern durchgeführt werden. Die Variationen des PbO-Haushaltes werden zum einen über die naßchemischen Vorstufen in Form von unterschiedlichen PbO-Überschüssen im Spinnsol vorgenommen. In einem zweiten Schritt erfolgt eine Variation des PbO-Partialdruckes während der Sinterung über PbO-haltige Puffersysteme. Mit den gleichen Puffersystemen werden außerdem PbO-Defizit-Fasern gesintert. Als dritter Einflußparameter wird die Haltezeit variiert, um die Sinterzeit einer Faser mit optimaler Gefügeausbildung zu minimieren. Hierdurch soll der Herstellungsprozeß kostengünstiger gestaltet werden.

An den so präparierten Proben werden Messungen der elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften durchgeführt, die in ein Gefüge-Eigenschaftsprofil der Fasern einfließen. Zusätzlich ist an den zu Faserkompositen verarbeiteten Proben durch elektrische Zyklisierung eine Evaluierung der „Lebensdauer“ sowie der möglichen Ermüdungsmechanismen geplant, mit dem Ziel, praktische Leitlinien im Sinne einer „Lebensdauer vorhersage“ für einen potentiellen Einsatz in einem Faserverbundwerkstoff treffen zu können.

Die an undotierten PZT-Fasern gewonnenen Erkenntnisse werden danach auf PZT/SKN-Fasern übertragen, bei denen eine partielle Substitution von PZT durch einen  $\text{Sr}(\text{K},\text{Nb})\text{O}_3$ -Komplex erfolgt. Hierzu ist zuerst zu untersuchen, inwieweit das Einbringen der Dotierung bzw. Substituierung eine

Veränderung der Sintereigenschaften und des Gefüges verursacht. Anschließend erfolgt in Analogie zu den undotierten PZT-Fasern die Messung der piezo- bzw. ferroelektrischen Eigenschaften. Mit diesem Vergleich wird festgestellt, inwieweit durch die SKN-Substituierung ein weichferroelektrisches Verhalten der PZT/SKN-Fasern erzielt werden kann.