

4. Experimentelle Methoden

4.1 Faserherstellung

Die Herstellung von PZT-Fasern am ISC untergliedert sich prinzipiell in drei Abschnitte, die hier kurz vorgestellt werden sollen: die Synthese der Sol-Gel-Vorstufen, die Grünfaserherstellung sowie die thermische Aufarbeitung der amorphen, organikhaltigen Grünfasern zu polykristallinen, keramischen PZT-Fasern.

4.1.1. Sol-Gel Synthese

Für die Synthese der Sol-Gel-Vorstufen werden folgende Chemikalien eingesetzt:

- Titanethylat (TYZOR ET), DuPont
- Zirkonium-n-propylat (TYZOR NPZ), DuPont
- Zirkoniumethylat, Chempur
- Blei(II)oxid, Alfa Aesar
- Niobethylat, Cerac
- Strontiumacetat, Aldrich
- Kaliumacetat, CALBIOCHEM
- Propionsäure, Aldrich
- Capronsäure, Fluka
- Wasser, vollentsalzt

Bei der Synthese der Sol-Gel-Vorstufen für undotierte PZT-Fasern erfolgt nach der Komplexierung von Zirkonium-n-propylat, bzw. Zirkoniumethylat und Titanethanolat mittels Propionsäure bei Raumtemperatur eine partielle hydrolytische Kondensation durch Wasserzugabe. Nach beendeter Kondensation wird Blei(II)oxid zugesetzt und der Ansatz 3 h bei 120 °C unter Rückfluß erhitzt. Unter Vakuum werden anschließend die flüchtigen Bestandteile entfernt und die Masse auf einen Feststoffgehalt von 62-63 Gew.-% eingeengt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur verbleibt eine feste, spröde Masse, die ein Schmelzintervall aufweist.

Bei der Darstellung der spinnbaren Vorstufen von substituierten PZT/SKN-Fasern wird nach der Komplexierung der Zirkonium- und Titanalkoholate zusätzlich Capronsäure und Niobethylat zugefügt. Strontiumacetat und Kaliumacetat werden anschließend zusammen mit Blei(II)oxid dem Ansatz zugesetzt. Nach dem Einengen besitzen diese Ansätze Feststoffgehalte von 61-62 Gew.-%.

4.1.2. Grünfaserherstellung

Das Verspinnen der PZT-Faseransätze erfolgt an einer Technikumsanlage. Die bei 130-170 °C aufgeschmolzene Spinnmasse wird aus einem Druckbehälter durch eine Düse mit 300 µm Durchmesser mit 10-40 bar Arbeitsdruck extrudiert und von einer rotierenden Wickelrolle

aufgefangen. Durch Variationen der Wickelgeschwindigkeit zwischen 100 und 150 m/min werden die Fasern auf Durchmesser von 50 bis 100 μm verstreckt. Hieraus resultieren nach der Pyrolyse und Sinterung Fasern mit Durchmessern um 30-50 μm . Im Anschluß an das Verspinnen werden die Grünfasern geschnitten und bei Raumtemperatur für 48 h vorgetrocknet. Während dieser ersten Trocknung entweichen als organische Bestandteile Propionsäure bzw. Capronsäure und Ethanol. Da zwischen den einzelnen Fasern nur wenige Kontaktpunkte bestehen, ist in dieser Trockenphase ein einheitliches Schwinden der Einzelfasern möglich. Im Anschluß an diesen ersten Trocknungsschritt erfolgen zwei weitere bei 50 und 110 $^{\circ}\text{C}$ für jeweils 7 Tage.

4.1.3. Pyrolyse und Sinterung

Aufgrund von stark exothermen Reaktionen bei der Oxidation der organischen Bestandteile und einer daraus resultierenden Rißbildung wird die Pyrolyse der PZT-Grünfasern in zwei aufeinanderfolgenden Schritten durchgeführt. Nach einem ersten Pyrolyseschritt bei 300 $^{\circ}\text{C}$ für 12 h unter Stickstoffatmosphäre wird in einem zweiten Schritt bei 600 $^{\circ}\text{C}$ für 12 h unter Normalatmosphäre der teilweise durch die Zersetzung der Organik gebildete Kohlenstoff sowie Reste der Organik vollständig oxidiert. Die bei diesen Oxidationsvorgängen auftretenden exothermen Reaktionen sind im Gegensatz zu denen bei nicht vorpyrolysierten Grünfasern deutlich schwächer ausgeprägt, so daß eine Rißbildung vermieden werden kann [Sch95].

Die Sinterung der pyrolysierten PZT-Fasern wurde in einem Muffelofen Typ M 110 der Firma Heraeus durchgeführt. Um PbO-Verluste während der Sinterung zu vermeiden, erfolgte das Sintern der Fasern auf einer ZrO_2 -Lochfolie in einer geschlossenen Al_2O_3 -Tiegelanordnung. Zur Einstellung eines definierten PbO-Partialdruckes wurden folgende aus der Literatur bekannte Puffersysteme als Pulverbett unterhalb der ZrO_2 -Lochfolie verwendet: $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$ (90/10 Gew.-%), $\text{PbZrO}_3/\text{ZrO}_2$ (92/8 Gew.-%) sowie reines PbZrO_3 (Firma Chempur). Zum Vergleich wurden auch Sinterungen ohne Puffersystem durchgeführt. Bei Standardsinterungen betrug die Aufheizrate 1,25 K/min auf 900 $^{\circ}\text{C}$ mit einer Haltezeit von 5 h. Das Abkühlen erfolgte unregelmäßig im geschlossenen Muffelofen.

Sinterabbruchversuche an undotierten PZT-Fasern wurden bei 900 $^{\circ}\text{C}$ für 5, 10, 15, 30 min und einer Stunde mit einer Aufheizrate von 1,25 K/min bzw. ohne Aufheizrate vorgenommen. An substituierten PZT/SKN-Fasern wurde bei gleicher Aufheizrate und einer Haltezeit von 5 h die Auslagerungstemperatur zwischen 900 und 1100 $^{\circ}\text{C}$ in Schritten von 50 K variiert. Mit Hilfe eines kalibrierten Platin-Rhodium-Platin-Thermoelementes wurden bei allen Sinterungen die Absoluttemperatur und der Temperatur-Zeit-Verlauf kontrolliert.

4.2 Probenpräparation

Zur Untersuchung des Mikrogefüges und Messung der ferroelektrischen Eigenschaften wurden gesinterte Fasern in ein Zweikomponenten-Epoxydharz eingebettet. Verwendet wurden aufgrund der geringen Schwindung, der hohen elektrischen Durchschlagfestigkeit und der mechanischen und thermischen Stabilität die Epoxydharze Epofix[®] der Firma Struers und Araldit[®] 2020 der Firma Ciba-Geigy.

4.2.1. Keramographische Anschliffe

Zur Untersuchung der Porosität, Korngröße, Domänenbildung und für die Mikrosondenanalytik war eine keramographische Präparation der gesinterten Fasern notwendig. Dafür wurden die PZT-Fasern unidirektional in einer rechteckigen Silikonform ausgerichtet und anschließend mit Zweikomponenten-Epoxydharz vergossen. Vorhandene Luftblasen wurden durch Evakuieren der Probe im Vakuumtrockenschrank für ca. 5 min bei 200 mbar entfernt. Das Aushärten erfolgte bei Raumtemperatur für 24 h. Anschließend wurde das mittels einer Halterung senkrecht gestellte Faserstäbchen in einem Formring ($\varnothing = 30$ mm) erneut eingebettet. Die weitere Abfolge der einzelnen Präparationsschritte erfolgte auf halbautomatischen Schleif- und Poliermaschinen (MPS2 R300 Firma Kukel GmbH, Rotopol-2 Firma Struers) und ist in Tabelle 4.2-1 beschrieben.

Tabelle 4.2-1 Keramographische Präparation der gesinterten Faser-Proben

Schleifmittel	Körnung	Schmiermittel	Geschw. [U/min]	Druck [N]	Zeit [min]
Topfscheibe	19 μm in Kunststoff geb.	Wasser	150	-	Bis plan
SiC-Papier	2400 ^{er}	Wasser	150	10	ca. 15
SiC-Papier	4000 ^{er}	Wasser	150	10	ca. 15
Diamant	1 μm	Suspension auf Polifloc-Filz	150	5	20
Diamant	0,25 μm	Suspension auf Polifloc-Filz	150	5	100

Um Korngrenzen und Domänenkonfigurationen im Rasterelektronenmikroskop sichtbar zu machen, mußten die Proben nach der oben aufgeführten Präparation naßchemisch angeätzt werden. Beste Ätzergebnisse erbrachte eine wäßrige Lösung mit 7,5 Gew.-% Salpetersäure und 0,0065 Gew.-% Flußsäure. Die Dauer der Ätzung betrug je nach Fasercharge zwischen 30 und 40 s. Trotz der variierten Ätzparameter eignete sich nur ein Teil der Proben für die Auswertung mittels quantitativer Bildanalyse. Von PbO-Überschuß-Fasern mit $z = +0,06$ bzw. $+0,10$ konnten nur die Proben ausgewertet werden, die mit PbZrO_3 als Puffer gesintert worden waren.

4.2.2. Präparation von 1-3 Faserkompositen

Im Gegensatz zur Präparation der keramographischen Anschliffe mußte bei der Präparation der 1-3 Komposite für Messungen der ferroelektrischen Eigenschaften auf einen hinreichend hohen und konstanten Füllgrad an Fasern (ideal 20-30 Volumen-%) im Komposit geachtet werden. Dazu wurden die Einzelfasern zunächst unidirektional eingeregelt und anschließend in eine Stahl-Gußform eingebracht. Nach Zugabe des im Vakuumtrockenschrank evakuierten Kunstharzes wurde der Fasergehalt durch vorsichtiges Eindrücken eines Stempels erhöht. Um Faserbrüche zu vermeiden, wurde besonders bei Fasern mit nicht optimaler Streckung ein Fasergehalt von maximal 10 Volumen-% eingestellt. Für eine bessere Handhabung der Proben erfolgt nach dem Aushärten ein erneutes Eingießen in eine rechteckige Silikonform.

Das Heraussägen der einzelnen Kompositscheiben wurde mittels einer Fadensäge (Firma Well) mit einer Fadenstärke von 0,3 mm und 40 μm Diamantkörnung durchgeführt. Die Dicke der einzelnen Kompositscheiben lag dabei zwischen 500 und 700 μm . Anschließend wurden die

Kompositscheiben beidseitig nach folgendem Schema per Hand geschliffen: 1. Entfernen von Sägegraten, 80-Grid SiC-Papier; 2. Schleifen mit 500-Grid, 800-Grid, 1200-Grid und 2400-Grid SiC-Papier; 3. Feinschleifen mit 4000-Grid SiC-Papier. Nach dem letzten Präparationsschritt erfolgte eine Kontrolle der Oberfläche mit dem Lichtmikroskop. Proben mit Lufteinschlüssen oder mit Kunstharz verschmierten Oberflächen wurden verworfen.

Vor der Elektrodierung der 1-3 Komposite wurden die Proben zunächst im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser und anschließend mit Ethanol gereinigt. Das Aufbringen der Top- bzw. Grundelektrode (Gold, Schichtdicke ca. 120 nm) erfolgte mit einer DC-Magnetron-Sputteranlage (Firma Balzer SCD 040) mit 30 mA für 5 min. Da die Topelektrode nur die gesamte Fläche mit Faserquerschnitten im Komposit abdecken sollte, wurden nicht zu kontaktierende Randbereiche des Komposites mit Hilfe einer Maske aus Kaptonband abgedeckt. Im Unterschied zur Topelektrode wurde bei der Geometrie der Grundelektrode nur darauf geachtet, daß die Fläche der Grundelektrode vollständig mit dem Bereich der Topelektrode überlappt. Durch einen kleinen nicht kontaktierten Randbereich wurden Funkenüberschläge bei der Polung der Proben vermieden.

4.2.3. Chemische Analytik

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Edukte, PZT-Spinnmassen und gesinterten Fasern wurden verschiedene analytische Verfahren verwendet.

Die Feststoffgehalte der flüssigen Zirkonium-, Titan- und Niobalkoholate sowie die Zusammensetzung aller Edukte wurde mit Hilfe eines Atomemissionsspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES-ICP) der Firma Spectro analysiert. Hierfür wurden flüssige Proben vor der Messung mit einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid aufgenommen und mit destilliertem Wasser verdünnt; feste Proben wurden mit einem Gemisch aus Fluß- und Perchlorsäure aufgeschlossen.

Zusätzlich wurden die Feststoffgehalte der flüssigen Alkoholate gravimetrisch und über Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) (Siemens SRS 3000) bestimmt. Für diese Methoden wurden die Alkoholate in einem ersten Arbeitsschritt mit destilliertem Wasser versetzt und bei 60 °C für 2 h im Trockenschrank erwärmt. Nach vollständiger Fällung der Metallhydroxide wurde der wäßrige Überstand verworfen und die Proben bei 110 °C getrocknet. Über Differenzwägung wurde nach vierstündigem Glühen des Probenpulvers bei 1000 °C der Glühverlust (LOI = „loss of ignition“) bestimmt. Anschließend wurden für RFA-Messungen von den geglühten Probenpulvern Borat-Schmelztabletten mit Spectromelt A12 der Firma MERCK als Fluß- und Verdünnungsmittel hergestellt.

Qualitative Analysen der PZT-Spinnmassen wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalytik durchgeführt. Dazu wurde die Spinnmasse bei Temperaturen zwischen 130 und 150 °C in einer RFA-Schmelztablettenform aufgeschmolzen. Nach dem Erkalten wurden die Proben gegen interne Standards vermessen.

Messungen der chemischen Zusammensetzung von gesinterten Faserproben wurden mittels ICP-AES am ISC und durch das Mikroanalytische Labor Pascher vorgenommen. Das Aufschließen der Proben erfolgte hierbei über die bei den Edukten verwendete Fluß- und Perchlorsäuremischung.

4.2.4. Mikrosondenanalytik

Ortsaufgelöste Profilmessungen der chemischen Zusammensetzung über Einzelfaserquerschnitte wurden an mit Graphit bedampften keramographischen Anschliffen mittels einer Elektronenstrahl-Mikrosonde vom Typ CAMECA SX-50 mit vier wellenlängendispersiven Spektrometern durchgeführt. Die Matrixkorrektur erfolgte mit dem CAMECA-eigenen PAP-Programm. Der relative Fehler für Hauptelemente liegt bei $\pm 1\%$, für Additive mit Oxidgehalten $< 1\text{ Gew.-%}$ bei $\pm 5\%$. Der Strahldurchmesser betrug bei Standardmessungen ca. $1\ \mu\text{m}$, so daß bei den unten angeführten Meßbedingungen ein Probenpunkt von ca. $2\ \mu\text{m}$ analysiert wurde. Bei Proben mit kleinen Korndurchmessern und einer Porosität $> 5\text{ Vol.-%}$ wurde der Strahldurchmesser auf $2\ \mu\text{m}$ aufgeweitet. Messungen und Kalibrierungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einer Strahlstromstärke von 15 nA sowie den in Tabelle 4.2-2 aufgeführten Bedingungen vorgenommen. Als Eichstandards dienten die Geostandards der Firma CAMECA. Testmessungen zur Reproduzierbarkeit erbrachten, daß Verfälschungen der Analysenwerte durch Diffusion oder durch Verdampfen von Blei(II)oxid ausgeschlossen werden können. Die Berechnung der Mikrosondenanalysedaten wurde mit Hilfe des Tabellenkalkulationssystems von FRAMEWORK III (Ashton Tate GmbH) durchgeführt.

Tabelle 4.2-2 Meßparameter der Elektronenstrahl-Mikrosonde CAMECA SX-50

Element	Standard	Meßlinie	Mono-chromator	Meßzeit Peak Untergrund	Untergrund
Pb	PbS	$M_{\alpha 1}$	PET	je 20 s	+500/-500
Zr	ZrO ₂	$L_{\alpha 1}$	TAP	je 20 s	+700/-700
Ti	MnTiO ₃	$K_{\alpha 1}$	PET	je 20 s	+500/-500
Sr	SrCO ₃	$L_{\alpha 1}$	TAP	je 20 s	+500/-500
K	Orthoklas	$K_{\alpha 1}$	PET	je 20 s	+500/-500
Nb	NbF ₃	$L_{\alpha 1}$	PET	je 20 s	+700/-500

4.2.5. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) wurde mit einem Gerät Philips 1710 im $2\theta/\theta$ -Betrieb mit CuK_{α} -Strahlung und Sekundärgraphitmonochromator bei einer Kathodenspannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA durchgeführt. Dabei erfolgten die Messungen zur Phasenanalyse zwischen $2\theta = 10$ bis 80° mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und einer Meßzeit von 2 s . Die Proben wurden dazu gemörsert und mit Ethanol auf einen reflexfrei geschliffenen Saphirkristall aufgeschlämmt. Weitere röntgenographische Untersuchungen zur Bestimmung und Verfeinerung der Gitterparameter wurden am DLR Köln mit einem D-5000 Diffraktometer der Firma Siemens durchgeführt.

Aus den bekannten Strukturdaten und Atompositionen der tetragonalen und rhomboedrigen Phasen wurden Vergleichsdiffraktogramme modelliert, die für die korrekte Indizierung sowie die Entfaltung komplexer Reflexaufspaltungen und –überlagerungen in mehrphasigen Systemen, wie dem vorliegenden PZT und PZT/SKN im Bereich des morphotropen Phasenüberganges, benötigt wurden. Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden die experimentellen Röntgendaten gegen einen internen Silicium-Standard kalibriert. Für die rechnergestützte Strukturverfeinerung nach der

Methode der kleinsten Quadrate benötigte man ein möglichst großes Reflexensemble, dessen experimentelle Intensitätsprofile mit Hilfe einer modifizierten Lorentz-Verteilungsfunktion hinsichtlich Reflexlage, Intensität und Halbwertsbreite entfaltet wurden.

Ausgewertet wurden die Diffraktogramme mittels der Evaluierungssoftware EVA der Firma Siemens. Die Identifizierung der kristallinen Phasen erfolgte anhand der Übereinstimmung mit den entsprechenden JCPDS-Karten (siehe Anhang).

4.2.6. Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse

Eine Meßstation STA 429 der Firma Netzsch wurde für Thermogravimetrie (TG) und differentielle Thermoanalyse (DTA) verwendet. Soweit nicht anders vermerkt, erfolgten die Messungen mit einer Heizrate von 10 K/min unter synthetischer Luft (20 % O₂, 80 % N₂) mit einer Durchflußrate von 1 bzw. 4 l/h. Bei der thermogravimetrischen Untersuchung der verwendeten Puffersysteme wurden Haltezeiten von 5 h verwendet.

4.2.7. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und quantitative Bildanalyse

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von pyrolysierten und gesinterten Fasern wurden an einem Hitachi S-800 mit Feldemissionskathode angefertigt. Die keramographischen Anschliffe und Einzelfasern wurden dazu mit Kohlenstoffleitkleber auf einem Probenträger aus Aluminium befestigt und zur Ableitung von elektrischen Ladungen mit einer DC-Magnetron-Sputteranlage (Firma Balzer SCD 040) mit 30 mA für 20 s mit Gold besputtert. Digitalisiert wurden die Aufnahmen durch das Programm DIPS (Firma point electronic GmbH).

Für qualitative Analysen einzelner Punkte oder Elementverteilungsbilder stand ein im Rasterelektronenmikroskop (REM) integriertes energiedispersives Spektrometer (EDX) der Firma Burlingame zur Verfügung. Je nach Probenart und Meßmethode variierte die Kathodenspannung zwischen 5 und 25 kV. Die Auswertung der EDX-Spektren erfolgte mit Hilfe des Programmes WinEDS der Firma Thomson Scientific Instruments.

Zur Bestimmung des Porenanteils und der Porenverteilung wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einer einheitlichen Aufnahmevergrößerung (2000fach) gewählt, die mittels eines digitalen Bildverarbeitungssystems der Firma Imtronic bearbeitet wurden. Um Fehler bei der Auswertung zu vermeiden, wurden von ein und derselben Probe REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen erstellt. Durch einen Vergleich der Aufnahmen konnte eine Unterscheidung zwischen Poren, die in der Präparatoberfläche liegen und solchen, die unterhalb der Oberfläche liegen, getroffen werden. Für die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurden REM-Aufnahmen von naßchemisch angeätzten Proben (siehe keramographische Präparation) mit 10.000facher Vergrößerung gewählt. Die Auswertung dieser Aufnahmen erfolgte mit Hilfe des oben erwähnten Bildverarbeitungsprogrammes. Aus der ermittelten Sehnenlängenverteilung konnte dann über stereologische Transformation die Korngrößenverteilung in der Probe errechnet werden. Als Modell für die Umrechnung wurde eine Würfelform der Körner zugrunde gelegt, da von der Annahme ausgegangen wurde, daß das zu untersuchende Gefüge einphasig und isometrisch ist sowie polyedrische Kornformen aufweist. Zusätzlich wurde eine Wichtung der Körner nach Anzahl, Oberfläche, Größe und Volumen vorgenommen.

4.2.8. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchungen wurden an einem 300 kV-Transmissionselektronenmikroskop (TEM/STEM) mit Feldemissionskathode Tecnai F30 (Philips) vorgenommen. Die Probenvorbereitung erfolgte zum einen als „Crush“-Präparat durch Mörsern der getrockneten Proben und Aufschlännen mit Ethanol (abs.) auf Kupfer-Untersuchungsnetzchen ohne Kohlenstoffilm, und zum andern als TEM-Querschnittspräparat mit einer Orientierung der Faserachse parallel zur Präparatnormalen. Hierzu wurden einzelne Faserstücke zwischen Supportleisten aus Korund in Epoxydharz G1 (Fa. Gatan) eingegossen und nach dem Aushärten mit einem Kalottenschleifgerät mechanisch vorgedünnt. Durch Ionenbeschuß im streifenden Einfall (PIPS, Firma Gatan) erfolgte die abschließende Dünnung der Präparate auf Elektronentransparenz, wobei der eigentliche Faserbereich durch einen Sektorbetrieb bevorzugt gedünnt wurde. Der Verlauf der Dünnung wurde hierbei mittels CCD-Kamera verfolgt.

Bei der Untersuchung der Präparate wurden versucht, mögliche Artefakteinflüsse, wie z.B. elektronenstrahlinduzierte Schädigung und/oder lokale Probenaufheizung bei fokussierter Sonde durch eine Reduzierung des Strahlstroms und durch die Verwendung von N₂-gekühlten Probenlanzetten auszuschließen.

4.2.9. Mechanische Eigenschaften

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von PZT-Einzelfasern wurde in Anlehnung an die ENV 1007 Teil 4 [ENV94] mit Hilfe einer Universalprüfmaschine (Maximallast 10 N) der Firma ZWICK durchgeführt. Dazu wurden die Einzelfasern mit verschiedenen Polymerlösungen beschichtet. Um eine mechanische Beschädigung der Proben durch direktes Einklemmen in der Prüfmaschine zu vermeiden, wurden einzelne Fasern auf die in der DIN-Norm beschriebenen Papierrahmen aufgeklebt. Aus Gründen der Fasergeometrie konnten allerdings nur Meßrahmen mit einer Meßlänge von 10 mm verwendet werden. Die Papierstege, die parallel zur Faser verlaufen, wurden bei Prüfbeginn durchtrennt. Nach Straffung der Faser mit einer Vorkraft von 1×10^{-4} N und Ermittlung der tatsächlichen Einspannlänge erfolgte die Messung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1,45 mm/min. Der Kraft-Zeit-Verlauf wurde mit Hilfe eines internen Zugprüf-Softwareprogramms aufgezeichnet und nach der Bestimmung des Faserdurchmessers an der Bruchstelle mittels REM in ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm umgerechnet. Insgesamt wurden für jede Probencharge 35 Einzelfasern präpariert und vermessen.

4.2.10. Ferroelektrische Messungen und elektrische Zyklisierung

Für die Bestimmung der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften der präparierten 1-3 Faserkomposite stand ein Meßplatz mit Impedanzanalyser (Hewlett Packard 4194A), 20 kV Hochspannungsgenerator (Treck), Funktionsgenerator (Fluke PM 5138A) und 4-Kanal Oszilloskop (TDS 460) der Firma Tektronix zur Verfügung.

Vor Beginn der Messung wurden die Dicke des Komposits und der Fasergehalt der einzelnen 1-3 Komposite ermittelt. Danach erfolgte die Charakterisierung der Faserkomposite nach dem in Abbildung 4.2-1 dargestellten Schema.

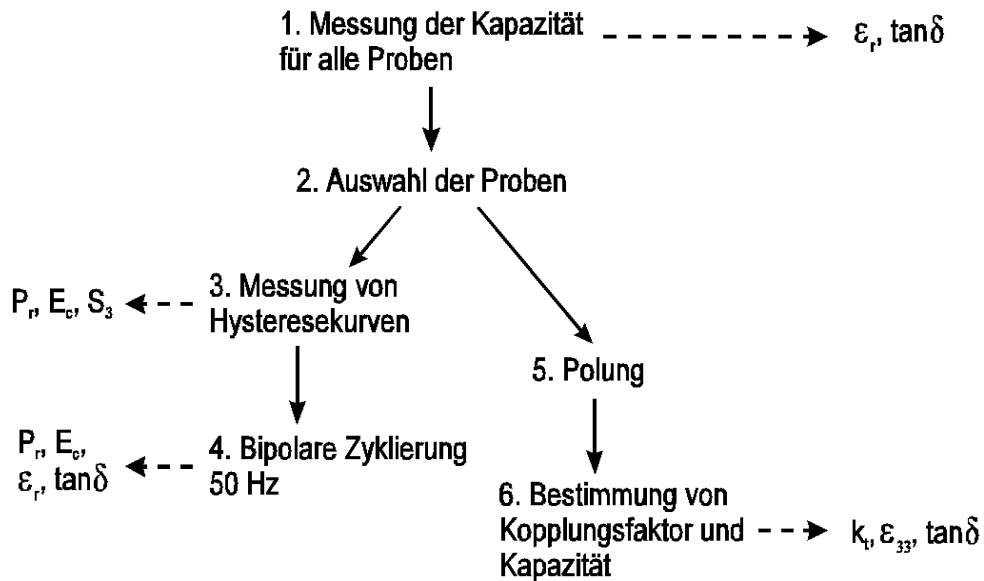


Abbildung 4.2-1: Meßschema zur Charakterisierung von 1-3 Faserkompositen

Für eine aussagekräftige Charakterisierung erfolgte die Messung für eine zu untersuchende Probencharge an mehreren Kompositen. An allen Proben wurde als erstes die Kapazität und der Verlustwinkel $\tan \delta$ für Frequenzen von 1, 10, 100 kHz bzw. 1MHz bei einem Meßpegel von $U = 100 \text{ mV}$ mit einem Impedanzanalyser bestimmt. Sofern nicht anders vermerkt, beziehen sich direkte Angaben der Kapazität bzw. Dielektrizitätskonstante auf die Frequenz von 10 kHz. Bei Faserkompositen mit einem Fasergehalt $> 10 \text{ Volumen-\%}$, bei denen der Einfluß des Polymers vernachlässigt werden konnte, erfolgte die Berechnung der Dielektrizitätskonstante ϵ_r der Faser nach der vereinfachten Formel:

$$\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{Cd}{A_{\text{faser}}}$$

mit der totalen Faserfläche A_{faser} unter der Topelektrode; der Kompositdicke d und der ermittelten Kapazität C . Im Gegensatz dazu wurde für kleine Volumengehalte an Fasern $< 10 \text{ Volumen-\%}$ der Einfluß des Polymers auf die gesamte gemessene Kapazität berücksichtigt. In diesem Fall wurde die vollständige Formel

$$\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{(C - \frac{\epsilon_{\text{poly}} \epsilon_0 A_{\text{poly}}}{d})d}{A_{\text{faser}}}$$

mit der relativen Dielektrizitätskonstante des Zweikomponenten-Kunstharzes ϵ_{poly} (ca. 5 Araldit 2020; ca. 10 Epofix) und der Fläche des Polymers unter der Topelektrode A_{poly} verwendet. Berechnungen der relativen Dielektrizitätskonstante von 1-3 Kompositen mit Volumengehalten zwischen 9 und 10 Vol.-% ergaben Abweichungen von bis zu 10 % bei der Vernachlässigung des Polymeranteils.

Anhand des Produktes $d \cdot C$, das bei einer Frequenz für alle Komposite einer Fasercharge konstant sein sollte, wurde die Auswahl der Proben für die weitere Bearbeitung getroffen. Proben mit mehr als $\pm 10 \text{ \%}$ Abweichung gegenüber dem Mittelwert wurden verworfen.

Hysteresemessungen an unpolarisierten Faserkompositen erfolgten mit einer sinusförmigen Wechselfeldspannung von 50 Hz. Dazu wurden die Proben in eine isolierende Polungsflüssigkeit (FC-40, Firma 3M) eingebracht und mit Hochspannungen von 1 kV ansteigend bis zum Durchbruch der Probe belastet. Von jedem einzelnen Spannungsschritt wurden dabei Hysteresekurven nach 100, 1000, 10.000 und z.T. 20.000 Wechselfeldspannungszyklen mit Hilfe eines Oszilloskopes ausgelesen und die Koerzitivfeldstärke E_c , die remanente und maximale Polarisation P_r und P_{max} ermittelt.

Messungen der Dehnungs-Spannungskurven wurden an einem Mikrodehnungsmeßplatz an der Martin-Luther-Universität in Halle vorgenommen. Für die Messungen wird die elektrodierte Probe zwischen zwei Stößel plazierte, deren Oberseiten zwei einander gegenüberliegende Kondensatorplatten darstellen. Der Kondensator ist Teil eines Hochfrequenzschwingkreises. Kommt es zu einer Änderung der Probendicke ändert sich auch der Abstand der beiden Platten voneinander und damit die Kapazität. Diese führt zur Verschiebung der Frequenz. Mit Hilfe eines Modulationsanalysators kann diese Verschiebung in ein Spannungssignal umgewandelt und aufgenommen werden [Sor95].

Die Polung der 1-3 Faserkomposite erfolgte im Ölbad bei 80 °C für 2 h. Angelegt wurde eine Gleichstromspannung mit einer Polungsfeldstärke von doppelter Koerzitivfeldstärke E_c . Die Bestimmung von ϵ_{33} erfolgte in Analogie zu der von ϵ_r . Für die Berechnung der Kopplungsfaktoren k_t und k_{eff} wurde mit Hilfe des Impedanzanalysers die Werte des Impedanzminimums f_{min} bzw. – maximums f_{max} bestimmt. Hieraus konnte mit folgenden Formeln der Kopplungsfaktor k_t für die Dickenschwingung einer dünnen Platte und der effektive Kopplungsfaktor k_{eff} errechnet werden [IRE61]:

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_{min}}{f_{max}} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_{max} - f_{min}}{f_{max}}\right) \quad k_{eff}^2 = \frac{(f_{max}^2 - f_{min}^2)}{f_{max}^2}$$

Untersuchungen der zyklischen, elektrischen Belastung wurden bipolar bei einer Frequenz von 50 Hz und doppelter Koerzitivfeldstärke durchgeführt. Während der Zyklisierung wurden die Großsignalwerte (E_c , P_r und P_{max}) aus den Hysteresekurven und die entsprechenden Kleinsignalwerte (Dielektrizitätskonstante und k_t) nach 100, 1000, 10.000, 50.000 usw. Wechselfeldspannungszyklen bis zur Ermüdung der Fasern bzw. bis zum Durchbruch des Komposites ausgelesen.

Nach Beendigung der bipolaren Zyklisierung wurde ein Teil der Proben im REM untersucht, ein anderer Teil für 2 Monate bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend erfolgte eine neue Messung der Groß- und Kleinsignaleigenschaften. Um eventuelle Einflüsse, die durch ein partielles Ablösen der Elektroden entstanden sein könnten, auszuschließen, wurden die Elektroden nach der erneuten Messung chemisch abgelöst und durch neu aufgesputterte Elektroden ersetzt. Nachfolgend wurden erneut die Groß- und Kleinsignaleigenschaften dieser 1-3 Faserkomposite ermittelt.