

6. Diskussion und Zusammenfassung

Im Ergebnisteil wurde die Abhängigkeit der Gefügeentwicklung und der physikalischen Eigenschaften von den gewählten Sinterparametern beschrieben. Die vorgestellten Ergebnisse sollen nun diskutiert und mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen verglichen werden.

6.1 Grünfasern und Pyrolyse

6.1.1. Faserdurchmesser

Der Faserdurchmesser undotierter PZT-Fasern ist über die Spinnviskosität mit dem PbO-Gehalt verknüpft; die angestrebten geringen Faserdurchmesser $< 50 \mu\text{m}$ können für PbO-Gehalte mit $z \geq +0,02$ realisiert werden. Bei dotierten/substituierten Fasern wirken sich die Dotierungs- bzw. Substitutionselemente aber auch die in diesem Systemen zusätzlich verwendete Capronsäure aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes günstig auf die Verspinnbarkeit und damit auf den angestrebten Faserdurchmesser aus. Zusätzlich ist hierdurch auch eine bessere Reproduzierbarkeit der Faserdurchmesser gewährleistet.

6.1.2. Phasenbestand nach der Pyrolyse

Im Gegensatz zu den von anderen Autoren bei der Pyrolyse von Sol-Gel-PZT-Dünnschichten [Bud85, Car91, Cho97, Kwo93 und Mal93] und PLZT-Fasern [Kit98] ermittelten Ergebnissen konnten bei den hier durchgeführten Untersuchungen - unabhängig von den Dotierungen bzw. Substitutionen der Fasern - keine Pyrochlorphase gefunden werden.

Für das Fehlen einer solchen Pyrochlorphase können wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben verschiedene Gründe angeführt werden. Zum einen wurde die Pyrolyse der Fasern in zwei Stufen mit langsamer Aufheizrate durchgeführt, so daß nach Carim und Mitarbeitern [Car91] durch diese Prozeßführung das Auftreten einer Pyrochlorphase vermieden werden kann. Zum anderen kann aber auch die hohe Endtemperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer vollständigen Umsetzung der Edukte zur Perowskitphase geführt haben. Hierfür sprechen die von Polli und Mitarbeitern [Pol00] sowie Malic und Mitarbeitern [Mal99] gemachten Befunde, die bei Temperaturen von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ die alleinige Existenz der Perowskitphase und das Fehlen einer pyrochlorartigen Nebenphase bestätigen. Analoge Ergebnisse wurde auch von Cho [Cho97] sowie Reaney und Mitarbeitern [Rea99] vorgestellt. Eine weitere in der Literatur diskutierte Möglichkeit, wodurch die Bildung einer Pyrochlorphase unterdrückt werden kann, ist durch die Wahl geeigneter Edukte gegeben, die zu einer Herabsetzung der Bildungstemperatur der PZT-Phase führen können [Mal93]. Inwieweit die für die Sol-Gel-Synthese der Fasern verwendeten Edukte eine solche niedrigere Bildungstemperatur begünstigen wurde im Verlauf der hier vorgestellten Arbeiten nicht untersucht.

6.1.3. Gefügeausbildung

Bei allen untersuchten Fasern wurde unabhängig vom PbO-Gehalt eine einheitliche Gefügeausbildung mit einem porösen Kern und einem dichten Faserrand beobachtet. Vermutlich kann dieser Effekt auf lokale reduzierende Bedingungen während der Pyrolyse zurückgeführt

werden. Das z.T. zu $\text{Pb}^{\pm 0}$ reduzierte Pb^{+2} diffundiert aufgrund seines wesentlich höheren Dampfdruckes an die Faseroberfläche, wo es durch den höheren Sauerstoffpartialdruck erneut zu Pb^{+2} in Form von PbO reoxidiert wird. Durch diesen Effekt erfolgt ein Materialtransport, der zu einem dichten Randbereich führt. Das mit diesem Mechanismus verbundene Konzentrationsgefälle von Blei vom Faserrand zum Faserkern ist abhängig vom Faserdurchmesser.

Bei Grünfasern mit einem Faserdurchmesser $< 50 \mu\text{m}$ ist dieser Effekt gar nicht ausgebildet oder so gering, daß er innerhalb der Fehlergrenzen der durchgeführten WDX-Messungen liegt.

Bei Grünfasern mit wesentlich größeren Durchmessern ist dieser Effekt deutlich sichtbar, da hier ein größeres Faservolumen mit reduzierenden Bedingungen als Quelle für elementares Blei zu Verfügung steht. Dies verursacht, wie im Falle von undotierten PZT-Fasern mit PbO -Defizit, eine nachweisbare Anreicherung von Blei im Faserrand. Zusätzlich kann sich bei diesen Proben in die Ofenatmosphäre verdampftes Blei beim Abkühlen auf den Fasern in Form der beobachteten PbO -Kristallrasen abscheiden.

6.2 Gefügeuntersuchungen an gesinterten undotierten und SKN-substituierten PZT-Fasern

Meist wird das Sinterverhalten von Mixed-Oxide-Keramiken durch Dilatometermessungen untersucht [Ham96 und Rah95]. Aufgrund der geringen Faserdimensionen und der notwendigen Einhausung zur Kontrolle des PbO -Partialdruckes sind derartige Messungen an PZT-Fasern nicht durchführbar. Aussagen über das Sinterverhalten von PZT-Fasern können deshalb nur indirekt anhand ihres Phasenbestandes, des ausgebildeten Gefüges sowie mit Hilfe von Sinterabbruchversuchen gemacht werden.

6.2.1. Undotierte PZT-Fasern

6.2.1.1. PbO -Variationen im Spinnsol

Die bei PZT-Fasern mit $z \leq +0,02$ beobachtete hohe Restporosität ist im Verbund mit den nur leicht ausgebildeten Sinterhälsen ein eindeutiges Indiz für eine Verdichtung durch einen diffusionskontrollierten Festphasenmechanismus. Vergleichbare Gefügeausbildungen an Mixed Oxide-Keramiken sind bei Kingon und Mitarbeiter [Kin83a+b] sowie Atkin und Fulrath [Atk71] und Prisedskii und Mitarbeiter [Pri76] beschrieben und wurden ebenfalls als Verdichtung durch einen Diffusionsmechanismus analog eines einfachen Sintermodells von Coble [Cob61a+b] interpretiert.

Im Gegensatz dazu kann die geringe Restporosität < 1 Volumen-% und die deutliche Zunahme der mittleren Korngröße bei PbO -Überschuß-Fasern mit $z > +0,02$ als Hinweis auf einen Flüssigphasen-Sintermechanismus angesehen werden. Gestützt wird diese Annahme durch die Sinterabbruchversuche an PbO -Überschuß-Fasern, die bereits nach 15 min. Sinterzeit eine komplett dichtgesinterte Faser erbrachten. Analoge Beobachtungen an Mixed-Oxide-Keramiken sind in der Literatur häufig beschrieben; sie werden als Verdichtung durch eine Flüssigphase interpretiert [Akb95, Chu78, Ham98, Jam78, Kin83a+b, Sno74 und Sno73]. Atkin und Fulrath [Atk71] geben einen PbO -Überschuß von $z = +0,035$ als Schwellenwert an, ab dem das Auftreten einer Flüssigphase in PZT-Keramiken beobachtet werden kann. Dies stimmt mit den an undotierten PbO -Überschuß-Fasern gemachten Befunden überein, bei denen Proben mit $z = +0,02$ keine, aber Proben mit $z = +0,06$ deutliche Hinweise auf eine PbO -Flüssigphase liefern.

Die bis zu 500 nm großen inter- und intrakristallinen Poren in den PZT-Fasern sind nach Guha und Mitarbeitern [Guh88] typisch für ein Zusammenwachsen mehrerer kleiner Poren durch die Gegenwart einer Flüssigphase in PZT-Keramiken. Treibende Kraft für das Zusammenwachsen ist die schnelle Migration der Korngrenzen, die durch eine Flüssigphase ermöglicht wird.

Weiterhin spricht die mittels TEM in PbO-Überschuß-Proben nachgewiesene amorphe Sekundärphase für ein Flüssigphasensintern. Vermutlich entsteht der amorphe Sekundärphasenfilm durch geringe Anteile einer zu Beginn der Sinterung gebildeten PbO-reichen Flüssigphase. In dieser werden durch Lösung und Wiederausscheidung diejenigen Ionen angereichert, die aufgrund ihres Ionenradius weniger gut in die Perowskitstruktur eingebaut werden können, oder die eine höhere Löslichkeit in der Flüssigphase aufweisen. Durch Verdampfen des überschüssigen PbO aus dieser Flüssigphase bleibt nach der Sinterung eine stark an PbO verarmte Restschmelze im Bereich der Korngrenzen und Korntripelpunkte erhalten. In ihrer Zusammensetzung ähnelt sie einem Bleisilikatglas mit hohen Anteilen an Silizium und Aluminium und geringeren Gehalten von Kalzium und Kalium. Überschüssiges, bei hohen Temperaturen in dieser Phase gelöstes PbO, kristallisiert beim Unterschreiten der Liquiduskurve in Form der mittels HTEM beobachteten PbO-Kristallite aus. Da der Bildungsmechanismus dieser Fremdphasen nur bei Proben mit PbO-Überschuß durch die Bildung einer Flüssigphase auftreten kann, wurde bei PbO-Defizit- keine Anreicherungen der Fremdionen auf den Korngrenzen beobachtet.

Die amorphe Struktur der Korngrenzfilme läßt sich zum einen aus dem hohen Anteil an Silizium, das als potentieller Glasbildner wirkt [Akb95 und Goo81], erklären, zum anderen kann aber auch eine mechanische Hinderung des Kristallisationsvorganges durch die Geometrie der Korngrenzen und Korntripelpunkte gegeben sein [Fer98 und Goo81]. Aufgrund der Menge der Verunreinigungen in den metallorganischen Edukten und einer angenommenen Dichte von $2,9 \text{ g/cm}^3$ für ein Bleisilikatglas ergibt sich ein theoretischer Gehalt dieser Sekundärphase von ca. 0,5 bis 1 Volumen-% in den Fasern. Dies stimmt im Rahmen einer Abschätzung mit dem an TEM-Präparaten beobachteten Volumengehalten der amorphen Sekundärphase überein.

6.2.1.2. Puffervariationen

Die an reinen Puffersystemen gemessenen PbO-Freisetzungsraten spiegeln sich direkt in den Gefügen der Fasern wieder, die mit den unterschiedlichen Puffersystemen gesintert worden waren. Während Fasern mit $z \geq +0,06$ unabhängig vom Puffersystem ein dichtes Gefüge aufwiesen, konnte bei Fasern mit $z \leq +0,02$ eine deutliche Abhängigkeit des Gefüges vom Puffersystem festgestellt werden: Eine Verdichtung des Gefüges konnte nur mit $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$ als Puffersystem beobachtet werden.

6.2.2. Substituierte PZT/SKN-Fasern

Wie bei den undotierten Fasern können bei den SKN-substituierten Fasern die zwischen einzelnen Körnern ausgebildeten Sinterhalse auf einen diffusionskontrollierten Festphasensintermechanismus zurückgeführt werden [Cob61a+b und Kin83a+b]. Die geringe maximale Korngröße in allen Proben resultiert offensichtlich aus der in der Literatur beschriebenen Wirkung der substituierenden Elemente als Kornwachstumshemmer [Atk71, Ham98, Roß85, Wen94 und Yos94]. Nach diesem Modell wird die Hemmung des Kornwachstums und damit der Korngrenzmobilität durch eine Anreicherung der Dotierungs-, bzw. Substitutionsionen im Bereich der Korngrenzen verursacht [Atk71]. Ein eindeutiger Nachweis einer solchen Anreicherung von Strontium, Kalium und/oder

Niob konnte jedoch im Verlauf der Arbeiten auch mittels TEM-Untersuchungen nicht gefunden werden.

Eine weitere Erklärung für die geringe Verdichtung und die kleinen Korngrößen ist im Fehlen einer PbO-Flüssigphase zu suchen. Im Gegensatz zu undotierten Fasern mit $z > +0,02$, bei denen die sehr schnelle Verdichtung nach bereits 15 min. bei 900 °C für das Auftreten einer Flüssigphase spricht, scheint durch die Zugabe des SKN-Komplexes die Bildung dieser PbO-Flüssigphase unterdrückt oder zu höheren Temperaturen verschoben zu sein, so daß allein eine Verdichtung durch Festphasensinterung erfolgen kann. Die Tatsache, daß auch bei einem starken PbO-Überschuß keine Verdichtung der Keramik bei 900 °C beobachtet werden konnte, bestätigt diese Vermutung.

Eine vollständige Verdichtung der PZT/SKN-Fasern kann dagegen nur durch eine Erhöhung der Sintertemperatur auf $T > 950$ °C erreicht werden. Bei dieser Temperatur reicht schon ein geringer PbO-Überschuß von $z = +0,04$ zur Ausbildung einer Flüssigphase und zur vollständigen Verdichtung der Probe aus. Hierfür spricht auch die mit steigender Sintertemperatur beobachtete deutlich zunehmende Ostwald-Reifung der einzelnen Körner in beiden Probenchargen.

6.2.3. Vorstellung eines Sintermodells

Wie die Sinterexperimente an undotierten PZT-Fasern gezeigt haben, kann eine Grobjustage des PbO-Haushaltes durch den PbO-Gehalt im Spinnsol vorgenommen werden. Zusätzlich zur Grobjustage kann in einem weiteren Schritt durch ein geeignetes Puffersystem eine Feinjustage des PbO-Gehaltes erreicht werden. Durch die Kombination von optimiertem PbO-Gehalt im Spinnsol und dem darauf abgestimmten Puffersystem kann letztlich die Sinterzeit von undotierten PZT-Fasern stark reduziert werden.

Entscheidend für die Verdichtung und für das Kornwachstum ist nach der Umorientierung von Partikeln im initialem Stadium der Sinterung das Auftreten einer PbO-reichen Flüssigphase. PbO-Verluste durch Verdampfen bzw. die Nachlieferung von PbO aus dem PZT-Körnern oder einem Puffersystem bestimmen die Sinterkinetik.

Generell erfolgt der Materialtransport für die Verdichtung des Gefüges über drei unterschiedliche Wege, die auch bei der Sinterung von Bulk-Keramiken diskutiert werden [Akb95, Atk71, Cob61a+b, Ham98, Jam78, Kin83a+b, Pri76 und Sno74]:

I. Flüssigphasensintern

II. Festphasensintern

III. Verdampfen und Kondensation von PbO

Durch Kombination dieser drei Mechanismen mit der Möglichkeit durch Grob- und Feinjustage den PbO-Haushalt während der Sinterung zu kontrollieren, kann das Gefüge von PZT-Fasern nach der Prinzipskizze (Abbildung 6.2-1) gezielt eingestellt werden.

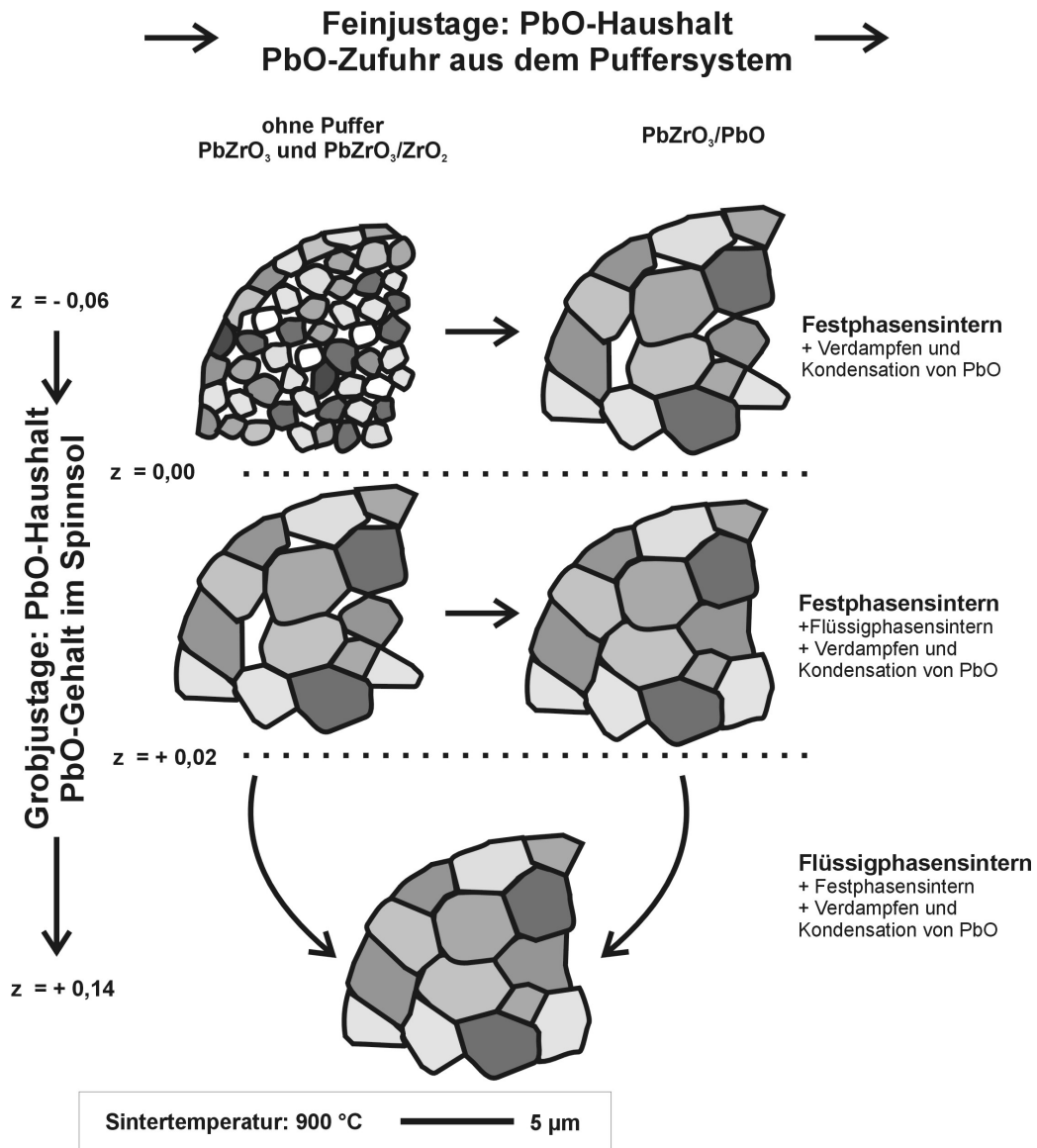


Abbildung 6.2-1: Prinzipskizze zur Kontrolle der Gefügeausbildung in PZT-Fasern durch Grob- und Feinjustage des PbO-Haushaltes während der Sinterung.

Hauptverantwortlich für eine schnelle Verdichtung von PZT-Fasern ist eine PbO-reiche Flüssigphase, die PZT-Material aus dem Bereich der Korngrenzen in den Porenraum liefert (Mechanismus I). Der Transport findet hierbei über einen Lösungs-Wiederausscheidungs-Mechanismus statt. Dabei ist die Konzentration der Flüssigphase vor allem von dem in der Faser vorgelegten PbO-Überschuß abhängig. Wahrscheinlich besteht diese Phase hauptsächlich aus Bleioxid mit geringen Anteilen von TiO₂, entsprechend der eutektischen Zusammensetzung bei 838 °C im binären Phasendiagramm nach Moon [Moo67]. Eine weitere Erniedrigung der Schmelztemperatur kann aber auch durch die in dem amorphen Sekundärphasenfilm analysierten Verunreinigungen wie z.B. Silizium eintreten, da dieses System eine eutektische Zusammensetzung auf der PbO-reichen Seite des binären Phasendiagrammes PbO-SiO₂ [Sma74] besitzt. Bei zu geringen Gehalten an PbO-reicher Flüssigphase wird dieser Transport nicht mehr oder nur noch untergeordnet stattfinden. Geschwindigkeitsbestimmend kann dann zum einen die Lösung von PZT-Material, zum anderen aber auch die Migration der Flüssigphase durch das Netzwerk aus PZT-Körnern sein [Kin83a, Pri76 und Roß85].

Durch Festkörperdiffusion von Sauerstoffleerstellen aus dem Bereich der Poren hin zu den Korngrenzen erfolgt eine wesentlich langsamere Verdichtung der Keramik (Mechanismus II). Geschwindigkeitsbestimmend für die Verdichtung scheint in diesem Fall wie in der Literatur beschrieben [Atk. 76, Kin83a+b und Pri76] die Diffusion von Sauerstoffleerstellen durch das PZT-Gitter zu sein, die sich aus der Anreicherung von PbO im Bereich der Sinterhalse ergibt (Kapitel 3.1.4). Gleichzeitig führt das Verdampfen von PbO im Bereich der Sinterhalse zu einem Konzentrationsabfall, der durch Nachlieferung von PbO aus dem Kristall ausgeglichen wird.

Eine Umverteilung von PbO kann auch über das Verdampfen von PbO an der Oberfläche von PZT-Partikeln, bevorzugt in konvexen Bereichen, oder aber durch Zufuhr aus dem Puffersystem geschehen. Die Verdampfung aus der Faser oder dem Puffer setzt ab Temperaturen von ca. 650 °C ein und nimmt mit Erreichen des Schmelzpunktes von PbO bei 884 °C stark zu. Sie kommt zum Erliegen bzw. nimmt sehr stark ab, wenn kein freies PbO mehr in den Proben und/oder Puffersystem vorhanden ist.

Für eine Optimierung des Gefüges und damit der physikalischen Eigenschaften ergeben sich aus dem Sintermodell folgende Ansätze:

1. PbO-Überschuß

Eine vollständige und schnelle Verdichtung des Gefüges von undotierten PZT-Fasern bei einer Sintertemperatur von 900 °C kann nur durch den beschriebenen Lösungs-Wiederausscheidungs-Mechanismus erreicht werden. Hierfür ist die Ausbildung einer aktiven PbO-reichen Flüssigphase notwendig, die sich in Übereinstimmung mit Literaturdaten erst bei einem PbO-Überschuß von $z = +0,035$ ausbildet. Da durch Verdampfen von Blei die für die Aufrechterhaltung der Flüssigphase notwendige Bleikonzentration schnell abnehmen kann, ist für eine komplette Verdichtung des Fasergefüges ein wesentlich höherer PbO-Überschuß notwendig.

2. schnelle Aufheizrate

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß ein zu hoher PbO-Überschuß auch zu unerwünschten Nebeneffekten wie z.B. einer bimodalen Korngrößenverteilung durch Ostwald-Reifung einzelner Körner führen kann. Erste Anzeichen eines solchen Effektes wurden bei der Untersuchung von gesinterten PZT-Überschuß-Fasern mit $z = +0,14$ beobachtet. Zur Vermeidung solcher Nebeneffekte sollte deshalb ein möglichst geringer PbO-Überschuß mit einer sehr schnellen Aufheizrate kombiniert werden. Das schnelle Aufheizen der Fasern minimiert in diesem Fall die Bleiverluste bevor sich die zur Gefügeverdichtung notwendige aktive Flüssigphase ausbildet.

3. PbO-Partialdruck im Sinterkasten

Nach der anfänglich schnellen Verdichtung durch den Lösungs-Wiederausscheidungsmechanismus erfolgt im weiteren Verlauf der Sinterung durch PbO-Verluste aus der aktiven Phase und der Einhausung ein Übergang zu den Sintermechanismen II und III. Da diese Mechanismen für das Einstellen einer homogenen Zusammensetzung über den gesamten Querschnitt der Fasern verantwortlich sind, besitzt vor allem die Umverteilung von PbO zwischen den Fasern und dem verwendeten Puffersystem eine zentrale Bedeutung. Eventuelle Bleiverluste aus der Sinterkastenatmosphäre, die zu einem unterstöchiometrischen PbO-Gehalt in den PZT-Fasern führen, können durch die Umverteilung von PbO aus dem Puffer kompensiert werden. Hierbei muß dann gewährleistet sein, daß während der gesamten weiteren Sinterung der Bleidampfdruck in dem

Puffersystem stets höher ist, als der der PZT-Fasern. Ein zu hoher Bleidampfdruck kann aber auch zu negativen Begleiterscheinungen führen, wie z.B. das Zusammensintern der Fasern bei Verwendung des $\text{PbZrO}_3/\text{PbO}$ Puffers gezeigt hat.

6.3 Betrachtung der funktionalen Eigenschaften

6.3.1. Mechanische Eigenschaften

Im Verlauf der Arbeit gelang es, mit Hilfe von Einzelfasermessungen erste Aussagen über die Zugfestigkeit von gesinterten PZT-Fasern zu erhalten. Sie liegen mit 82 MPa für gestreckte, unbeschichtete Fasern im Bereich von Meßwerten (ca. 75 MPa), die auch für PZT-Bulk-Keramiken bekannt sind [Helke priv. Mit.]. Deutlich höhere Werte von 125 MPa weisen mit PVA beschichtete Fasern auf. Zusätzlich zu diesen höheren Zugfestigkeiten verringert sich auch die Streuung der Meßwerte. Die gegenüber Bulk-Keramiken erhöhte Zugfestigkeit kann vermutlich auf die sinkende Wahrscheinlichkeit von Gefügefehlern zurückgeführt werden, welche durch die mit sinkenden Faserdurchmesser einhergehende Volumenabnahme pro Faserlängeneinheit verursacht wird.

Trotz einer optimierten Meßanordnung gemäß der DIN-Norm [ENV94] versagen viele Fasern aufgrund von Scherbelastungen und Spannungsüberhöhungen während der Messung. Die gemessenen Werte entsprechen damit nicht den theoretisch erreichbaren Maximalwerten, sondern geringeren, aber miteinander vergleichbaren Meßwerten. Diese stellen eine untere Grenze für die tatsächliche Zugfestigkeit der Fasern dar und liegen zwischen der Scher- und der Zugfestigkeit. Aufgrund dieser Problematik konnte eine exakte Korrelation zwischen PbO-Gehalt und den mechanischen Eigenschaften nicht erhalten werden.

Das im Rahmen der mechanischen Charakterisierung untersuchte Bruchverhalten der Fasern bestätigt die Befunde aus den Gefügeuntersuchung, so konnte der Übergang vom fein- zum grobkörnigen Gefüge anhand der Veränderung des Bruchmechanismus von inter- zu transkristallinem Bruch bestätigt werden.

6.3.1.1. Kleinsignaleigenschaften

Es zeigte sich, daß die dielektrischen Kleinsignaleigenschaften, insbesondere die Dielektrizitätskonstante, eindeutig mit der Porosität korrelieren; mit abnehmender Porosität nimmt die Dielektrizitätskonstante von 600 auf Werte um 1000 zu. Eine ähnliche Tendenz wurde häufig bei Mixed-Oxide-Keramiken festgestellt [Gar99, Oka82 und Yam92]. Als Erklärung werden verschiedenste Gründe angeführt. So können aufgrund verschiedener Leitfähigkeiten innere elektrische Felder im Grenzbereich PZT/Pore oder PZT/Korngrenzfilm aufgebaut werden, d.h. eine hohe Porosität kann zu einem starken internen elektrischen Feld führen, das wiederum die Dielektrizitätskonstante deutlich erniedrigt [Oka82 und Yam92]. Ein anderer Erklärungsversuch für den Einfluß der Porosität ist die Herabsetzung der effektiven Dielektrizitätskonstante durch das Vorhandensein von luft- oder polymergefüllten Poren, deren DK nahe 1 ist. Welcher der beiden Effekte bei den PZT-Fasern überwiegt, konnte im Rahmen der durchgeführten Messungen nicht eindeutig geklärt werden. Aufgrund der mit abnehmender Porosität beobachteten Zunahme der Dielektrizitätskonstante kann jedoch davon ausgegangen werden, daß der Einfluß der zusammengesetzten Dielektrizitätskonstante überwiegt.

Eine Bestätigung für diese Annahme kann darin gesehen werden, daß die Korngröße keinen eindeutigen Einfluß auf die Kleinsignal-Dielektrizitätskonstante hat. Die z.B. nach Arlt [Arl87] zu erwartende Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit steigenden Korngrößen ist offensichtlich in den PZT-Fasern so gering, daß sie den gegenläufigen Einfluß der Porosität auf die Dielektrizitätskonstante nicht kompensieren kann. Dies allerdings widerspricht der von Okazaki und Mitarbeiter [Oka73] gemachten Annahme, die von einer Dominanz des Einflusses der Korngröße gegenüber der Porosität ausgeht.

Bei den substituierten PZT/SKN-Fasern ergibt sich hingegen ein klareres Bild: Dadurch, daß eine meßbare Porosität nur bei einer Sintertemperaturen von ≤ 900 °C festgestellt werden konnte, kann die beobachtete Zunahme der Kleinsignal-Dielektrizitätskonstante von 600 auf 1000 eindeutig auf die Zunahme der Korngröße um 50 % auf 4-5 μm zurückgeführt werden.

Messungen des planaren Kopplungskoeffizienten k_t erbrachten Werte um 40 %; sie sind somit vergleichbar mit denen, die an Bulk-Keramiken festgestellt wurden [Jaf71 und Xu91]. Bemerkenswert ist jedoch die leichte Erniedrigung des k_t -Wertes bei Kompositen mit dichtgesinterten Fasern. Vermutlich entstehen durch das dichtgesinterte Gefüge mechanische Spannungen, die sich negativ auf den k_t -Wert auswirken.

6.3.1.2. Großsignaleigenschaften

Undotierte PZT-Fasern zeigen in ihren Großsignaleigenschaften keine Abhängigkeit von der Gefügeausbildung; bei allen Hysteresemessungen wurden erste nichtlineare Anteile in den Strom-Spannungskurven ab 2 kV/mm festgestellt, die maximale Polarisierung und die Koerzitivfeldstärken entsprechen mit 36 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und 2,1 V/ μm den üblichen Werten für undotiertes PZT. Die eingeschnürten Hysteresekurven, die grundsätzlich für geringe Zyklenzahlen ermittelt wurden und mit zunehmender Zyklierung verschwinden, können offensichtlich als typische „Entalterung“ der Proben interpretiert werden. Vergleichbare Beobachtungen wurden von Randall und Mitarbeitern [Ran98] sowie Wersing [Wer74] an undotierten PZT-Bulkmaterial gemacht. Als Ursache für diese Alterung werden innere elektrische Felder diskutiert, die während der Zyklierung wieder abgebaut werden; denkbar ist auch, daß sich Domänenstrukturen an Defektstrukturen stabilisieren und aus diesen energetisch begünstigten Positionen erst durch Zyklierung sowie eventuell durch die damit einhergehende Erwärmung losgerüttelt werden können. Der starke Abfall der Polarisationswerte und der Kleinsignal-Dielektrizitätskonstante bei hohen Zyklenzahlen ist bei den hier untersuchten PZT-Faser-Kompositen definitiv nicht - wie z.T. in der Literatur beschrieben [Arl93, Car75 und Was90] – auf eine Ermüdung des PZT-Materials zurückzuführen; offensichtlich sind für dieses Verhalten in der Literatur viel diskutierte Interface-Effekte an der Grenzfläche Elektrode-Komposit verantwortlich [Car75, Fra70, Jia94, Sal72, Tay67 und Was90].

Die Großsignaleigenschaften der PZT/SKN-Fasern belegen, daß durch die Einführung des SKN-Komplexes ein eindeutig weichferroelektrisches Verhalten der Fasern erreicht werden konnte: erste nichtlineare Anteile treten schon bei Feldstärken von 1 kV/mm auf und der Anstieg der Polarisierung mit zunehmendem elektrischen Feld verläuft sehr steil. Das Verhältnis von maximaler zu remanenter Polarisierung ist klein, was als charakteristisch für modifiziertes PZT angesehen werden kann [Jaf71 und Xu 91].

6.4 Ausblick

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Evaluierung der Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen von PZT-Fasern in Abhängigkeit vom vorgegebenen PbO-Gehalt und vom Puffersystem.

Für weiterführende Untersuchungen müssen Sinterexperimente an PZT/SKN-Fasern durchgeführt werden, bei denen der PbO-Gehalt im Spinnsol und die Haltezeiten variiert werden. Dies ist deswegen notwendig, weil die an undotierten PZT-Fasern ermittelten Sinterparameter nicht direkt auf die substituierten Fasern angewendet werden können.

Insbesondere für die Anwendung der PZT/SKN-Fasern als Sensor- oder Aktuatormaterial in Verbundwerkstoffen ist eine Untersuchung und sukzessive Optimierung des Komposit-Elektrode-Interfaces zwingend notwendig; nur mit einem optimierten Elektrodensystem können zuverlässige Aussagen über Lebensdauer und Belastungsgrenzen der Verbundwerkstoffe gewonnen werden.