

Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Eigenschaften kokesinterter PZT- Multilayeraktoren mit Ag-Pd Elektroden

*Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften*

*bei der Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie
genehmigte Dissertation*

von

Dipl.-Wi.-Ing. Moritz Oldenkotte

Tag der mündlichen Prüfung: 08.10.2013

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. H. Ehrenberg

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Betreuung von Herrn Professor M.J. Hoffmann und Dr. Thilo Bernard. Insbesondere als externer Doktorand danke ich Herrn Professor Hoffmann herzlich für seine Betreuung sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen. Mein besonderer Dank gilt Dr. Thilo Bernard, der mich mit seiner Erfahrung und konstruktiven Anregungen auch über den akademischen Aspekt hinaus als Mentor unterstützt hat. Herrn Professor H. Ehrenberg danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. Thomas Merbecks und Herrn Berthold Ficker für das Ermöglichen dieser Arbeit und allen Kollegen der Aktorfertigung in Bamberg für die Unterstützung bei deren Durchführung. Weiterhin möchte ich Dr. Kristin Schönau für ihre vielseitige Unterstützung, insbesondere im Form der röntgenographischen Charakterisierung, und Dr. Hans Kungl für die hilfreichen Diskussionen danken.

Meiner Familie danke ich für die stetige und bedingungslose Unterstützung in allen Belangen. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	4
2.1 Piezoelektrizität und Ferroelektrizität.....	4
2.2 Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)	6
2.2.1 Kristallstruktur, morphotrope Phasengrenze und Domänenmodell	6
2.2.2 Dehnungsmechanismen	10
2.2.3 Einfluss der chemischen Zusammensetzung	11
2.2.4 Einfluss der PbO-Stöchiometrie.....	14
2.2.5 Einfluss von Korngröße und Gefüge	16
2.3 Sintern von PZT	17
2.3.1 Festphasensintern	18
2.3.2 Flüssigphasensintern	19
2.3.3 Sintertheorie für PbO-stöchiometrisches und überstöchiometrisches PZT	20
2.3.4 Atmosphärenkontrolle beim Sinterprozess.....	22
2.4 Multilayeraktoren	23
2.5 Wechselwirkungen zwischen Silber und PZT.....	24
3 Experimentelle Vorgehensweise.....	29
3.1 Probenbeschreibung	29
3.2 Sinterung mit Atmosphärenvariation.....	34
3.3 Charakterisierung	36
3.3.1 Masseverlust	36
3.3.2 Dichte und Porosität.....	36
3.3.3 Schwindung	38
3.3.4 Sinterverzug	38
3.3.5 Gefügeanalyse.....	39
3.3.6 Röntgendiffraktion	40
3.3.7 Bruchmechanische Untersuchungen.....	41
3.3.8 Dielektrische und piezoelektrische Charakterisierung	43
4 Ergebnisse	46
4.1 Aktoren und Leerlamine	47
4.1.1 Masseverlust	47
4.1.2 Dichte	51

4.1.3	Schwindung	52
4.1.4	Sinterverzug	55
4.1.5	Gefügeanalyse	57
4.1.6	Röntgendiffraktion	63
4.1.7	Bruchmechanische Untersuchungen.....	65
4.1.8	Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften	69
4.2	Modellproben	74
5	Diskussion	78
5.1	Gefügeentwicklung	78
5.1.1	Masseverlust und PbO-Stöchiometrie.....	78
5.1.2	Wechselwirkungen Elektrode und Keramik.....	83
5.1.3	Silbermigration und dessen Einfluss auf das Gefüge.....	86
5.1.4	Verdichtungs- und Schwindungsverhalten.....	93
5.1.5	Sinterverzug	97
5.2	Bruchmechanik	101
5.3	Elektrische Charakterisierung.....	102
5.3.1	Kleinsignalverhalten	102
5.3.2	Großsignalverhalten	106
6	Zusammenfassung	110
Anhang.....		114
Anhang A: Phasendiagramm Bleizirkonat-Bleititanat		114
Anhang B: Phasendiagramm Ag-Pd.....		115
Anhang C: Phasendiagramm PbO-Ag		116
Anhang D: Kröger-Vink Beschreibung der SKN Dotierung.....		117
Literaturverzeichnis		118

1 Einleitung

Blei-Zirkonat-Titanat gehört heute zu den wichtigsten piezoelektrischen Materialien. Vor allem aufgrund der Möglichkeit, seine piezoelektrischen Eigenschaften durch chemische Modifikationen einzustellen, findet es breite Verwendung als Sensor- und Aktormaterial (1). Seit einigen Jahren stellt der Einsatz von PZT-Multilayeraktoren als Stellweggeber in Einspritzventilen für die Direkteinspritzung eine der Hauptanwendungen dar. Die jährliche Produktion beläuft sich auf 10^8 Stück, wobei sich die Materialkombination von Multilayeraktoren aus PZT mit Ag-Pd Elektroden fast ausschließlich durchgesetzt hat (2). Der Vorteil von Injektoren mit Piezotechnologie (siehe Abbildung 1-1) gegenüber der herkömmlichen Magnetventiltechnik ist die kürzere Schaltzeit zwischen Ansteuer- und Einspritzbeginn. Dies ermöglicht kleinere Einspritzmengen in kürzeren Zeitabständen und somit Freiheitsgrade, die es erlauben, ein Optimum des Verbrennungsprozesses im Kompromiss zwischen Emissionen, Geräusch und Verbrauch zu erzielen (3).



Abbildung 1-1: CR13 Diesel Injektor der Robert Bosch GmbH mit Piezotechnologie

Abbildung 1-2 zeigt einen Multilayer-Piezoaktor der Robert Bosch GmbH, wie er in Dieseleinspritzventilen der neuesten Generation Verwendung findet.



Abbildung 1-2: Piezoaktor Diesel der Robert Bosch GmbH

Der Rohstoff für PZT-Keramiken, das PZT-Pulver, wird zumeist über die sogenannte Mischoxidroute aus ZrO_2 , TiO_2 und PbO Pulvern durch einen Kalzinationsprozess hergestellt. Beim späteren Sinterprozess weist PZT eine Besonderheit auf. Infolge des relativ niedrigen Schmelzpunktes von unter $900^\circ C$ kommt es zum Aufschmelzen und zu einer Verflüchtigung von PbO während des

Sinterprozesses. Dies führt gegebenenfalls zur Änderung der PbO-Stöchiometrie und damit zur Zusammensetzung der Keramik. In der Literatur wird häufig auf die Relevanz der Kontrolle der PbO-Stöchiometrie beim Sintern von PZT hingewiesen. Frühere Methoden zur Kontrolle des abdampfenden PbOs, wie beispielsweise Sinterung im gepufferten Pulverbett (4), sind bei den heutigen kommerziellen, niedrigsinternden PZT-Keramiken nicht mehr notwendig und sind auch großtechnisch kaum umsetzbar. Dennoch ist ein gewisser PbO-Verlust bei der Sinterung und damit ein Einfluss auf die Eigenschaften der Keramik unvermeidlich. PZT weist beim Sintern demnach die Besonderheit auf, dass trotz sogenannter „Sinterung an Luft“ die Atmosphärenkontrolle im Sinterofen relevant ist. Dies macht für die Serienfertigung ein erweitertes Verständnis der Kontrolle der Sinteratmosphäre in Großseriensinteröfen, in denen hohe Stückzahlen gleichzeitig gesintert werden, notwendig (2). Für die Darstellung derartiger Fertigungsvolumen finden großtechnische Anlagen Verwendung, deren Prozessbedingungen nur sehr eingeschränkt mit Laboranlagen vergleichbar sind. Die großen Volumina der Brennräume sowie der Besatz von mehreren Tausend Aktoren führen dazu, dass in Abhängigkeit der Strömungsverhältnisse und Besatzdichte im Sinterofen das beim Sinterprozess von PZT ausdampfende PbO inhomogene atmosphärische Bedingungen schafft. Diese nehmen entscheidenden Einfluss auf die Gefügeentwicklung und die elektromechanischen Eigenschaften der Aktoren. Bisherige Untersuchungen zum Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die Eigenschaften konzentrierten sich zumeist auf die Charakterisierung von punktuellen Zusammensetzungen, die über eine Variation der Einwaage generiert wurden.

Der Einfluss von Sinteradditiven und Dotierungen auf die Eigenschaften von PZT wurde wissenschaftlich vielseitig untersucht. Gleichmaßen sind die Wechselwirkungen zwischen PZT-Keramik und den bei Multilayeraktoren häufig verwendeten Ag-Pd Elektroden – insbesondere des Silbers (5)(6) – ausführlich betrachtet worden. Die Berücksichtigung des Einflusses der Elektroden auf die Eigenschaften der Keramik ist für das Verständnis der elektromechanischen Eigenschaften von Multilayeraktoren unerlässlich.

In bisherigen Untersuchungen wurde der Einfluss der PbO-Stöchiometrie punktuell und getrennt von dem Einfluss des Silbers aus den Elektroden betrachtet. In der Praxis der Großserienherstellung gehen deren Auswirkungen jedoch fließend ineinander über. Zudem lag der Fokus meist auf der Charakterisierung der Gefügeentwicklung, und es wurde insbesondere beim Einfluss des Silbers nur teilweise auf die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften eingegangen. Die Übertragung der bisherigen Erkenntnisse zum Einfluss von PbO-Stöchiometrie und Silber aus der Elektrode auf PZT-Multilayeraktoren ist somit nur bedingt möglich.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Eigenschaften von PZT-Multilayeraktoren zu bestimmen. Die Sinteratmosphäre ist im Gegensatz zu anderen relevanten

Sinterparameter wie Heizrate, Top-temperatur und Haltezeit keine gezielt variierbare Stellgröße, sondern eine empirische Störgröße, die in dieser Arbeit experimentell untersucht wird. Hierbei wird beabsichtigt, neben der Gefügeentwicklung auch auf die sich einstellenden elektromechanischen Eigenschaften, vor allem den Nutzhub der Aktoren, einzugehen. Die Gefügeentwicklung nimmt, insbesondere über die Schwindung und den Sinterverzug, Einfluss auf die Geometrie und damit die Qualität des Produktes und kann zu Problemen bei Herstellungs- und Handlingsprozessen führen. Ein Großteil der Streuung der sich einstellenden elektromechanischen Eigenschaften von Serienaktoren kann empirisch auf die Inhomogenität beim Sinterprozess zurückgeführt werden. Ziel ist es daher, ein erweitertes Sintermodell für die Großserienfertigung kokesinterter PZT-Multilayeraktoren mit Ag-Pd Elektroden zu erarbeiten. Dabei sollen durch verbesserte Prozessbeherrschung potentielle Hebel identifiziert werden, die eine Verbesserung der Produktqualität und eine Erhöhung der Gutasbringer der Fertigung ermöglichen.

Um den Einfluss von PbO-Stöchiometrie und Silber aus der Elektrode abgrenzen zu können, werden Proben mit und ohne Innenelektrode parallel prozessiert und vergleichend charakterisiert. Die Sinteratmosphäre wird dabei stark variiert, um eine möglichst breite Bandbreite an Sintermasseverlust und damit PbO-Stöchiometrie zu erreichen. Zudem wird der Einfluss des Silbers anhand von vereinfachten Modellproben mit einzelnen Innenelektroden dargestellt. Die Versuchsreihe umfasst eine Grundgesamtheit von mehreren hundert Proben, um auch geringe Effekte signifikant nachweisen zu können.

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die bestehenden Grundlagen zu den wichtigsten Eigenschaften des Materials PZT und dessen Herstellung gegeben. Zu Beginn werden die Begriffe Piezoelektrizität und Ferroelektrizität erläutert. Die chemische Zusammensetzung von PZT wird beschrieben und neben der Kristallstruktur von PZT wird auch auf das quasibinäre Phasendiagramm $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ und die Auswirkungen der Phasenzusammensetzungen eingegangen. Ebenso werden die in der Literatur ausgeführten Auswirkungen von Dotierungen sowie der Einfluss von PbO-Stöchiometrie und Korngröße beschrieben. Weiterhin wird aufbauend auf den klassischen Modellen zum drucklosen Sintern – dem Festphasen- und dem Flüssigphasensintern – die bekannte Sintertheorie zu PZT dargestellt. Der Aufbau und die Herstellung von Vielschichtaktoren werden skizziert und Wechselwirkungen zwischen den Komponenten beschrieben.

2.1 Piezoelektrizität und Ferroelektrizität

Der 1880 von Pierre Curie entdeckte piezoelektrische Effekt beschreibt die Änderung der elektrischen Polarisation an Festkörpern, wenn diese elastisch verformt werden, und damit das Auftreten einer elektrischen Spannung. Abbildung 2-1 zeigt anschaulich die Umwandlung einer mechanischen Kraft in eine messbare elektrische Spannung sowie deren reziproke Betrachtung, den sogenannten indirekten piezoelektrischen Effekt.

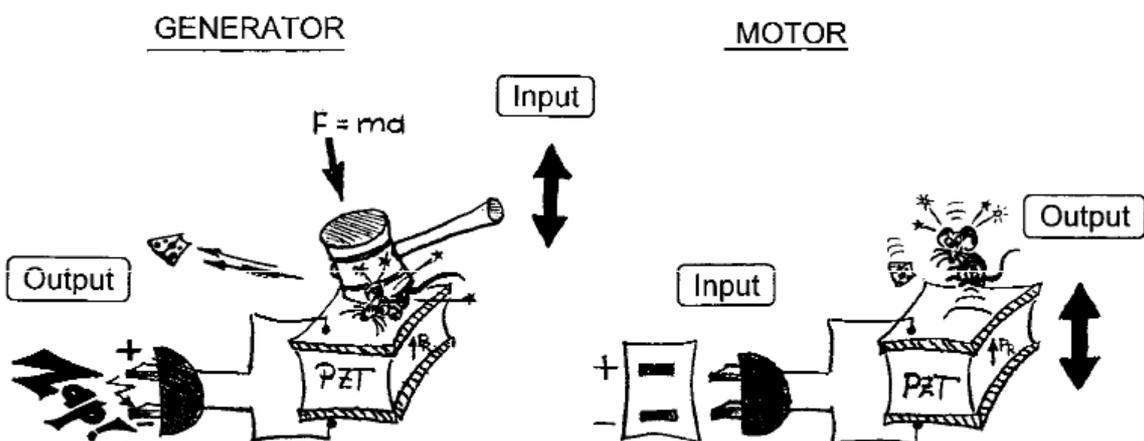


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung von direktem (Generator) und indirektem (Motor) piezoelektrischen Effekt (7)

Herkömmliche Festkörper zeigen beim Anlegen einer mechanischen Spannung T eine proportionale Verformung S , beschrieben durch den Elastizitätsmodul E . Des Weiteren beschreibt das Produkt aus der materialspezifischen Dielektrizitätszahl ϵ und dem elektrischen Feld E unabhängig davon die dielektrische Verschiebung, auch elektrische Flussdichte D eines dielektrischen Materials. Der piezoelektrische Effekt beschreibt die zusätzlich zur Verformung auftretende Ladungsverschiebung

bei Anlegen einer mechanischen Spannung an einen Körper. Die Ladungsverschiebung ist proportional zur angelegten mechanischen Spannung und richtungsabhängig, sie zeigt einen Vorzeichenwechsel für Druck- und Zugspannung. Die dielektrische Verschiebung ist folglich abhängig von der mechanischen Spannung und wird über den sogenannten piezoelektrischen Koeffizienten d beschrieben. Dieser Effekt tritt, mit einer Ausnahme (der kubischen Klasse 432) bei allen Kristallen ohne Symmetriezentrum auf.

$$D_i = d_{i\beta} T_\beta + \varepsilon_{ik}^T E_k \quad 2.1$$

D_i - dielektrische Verschiebung

$d_{i\beta}$ - piezoelektrischer Koeffizient

T_β - mechanische Spannung

ε_{ik}^T - Dielektrizitätszahl bei konstanter mechanischer Spannung T

E_k - elektrisches Feld

Die Ladungsverschiebung lässt sich durch Dipole in den Elementarzellen eines Kristalls begründen, die durch unterschiedliche positive und negative Ladungsschwerpunkte hervorgerufen werden. Im Ruhezustand gleichen sich die Dipole durch ihre zufällige Ausrichtung aus, und es kann kein einheitliches Dipolmoment im Kristall gemessen werden. Unter mechanischer Beanspruchung bildet sich eine Vorzugsrichtung aus, und der Kristall als Ganzes bekommt dadurch einen Dipolcharakter und zeigt Oberflächenladungen an gegenüberliegenden Seiten. Diese durch den inneren Dipol entstehende äußere Ladung wird als Polarisation bezeichnet.

Umgekehrt zeigen solche Kristalle beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine proportionale mechanische Verformung, den oben beschriebenen indirekten piezoelektrische Effekt.

$$S_\alpha = s_{\alpha\beta}^E T_\beta + d_{k\alpha} E_k \quad 2.2$$

S_α - mechanische Verformung

$s_{\alpha\beta}^E$ - Elastizitätsmodul bei konstantem elektrischen Feld E

T_β - mechanische Spannung

$d_{k\alpha}$ - piezoelektrischer Koeffizient

E_k - elektrisches Feld

Der piezoelektrische Koeffizient d ist richtungsabhängig in Bezug auf die Richtung des elektrischen Feldes und der mechanischen Verformung. Von besonderem Interesse in dieser Arbeit über Multilayeraktoren ist der d_{33} . In diesem Fall sind Feldrichtung sowie Verformungsrichtung identisch und orthogonal zu den Elektroden. Bei konstanter mechanischer Belastung vereinfacht sich die Formel dann wie folgt.

$$S_{33} = d_{33}E_{33} \quad 2.3$$

Neben dem piezoelektrischen Effekt weisen einige der Materialien auch pyroelektrische Eigenschaften auf, welche eine Zunahme der Polarisierung beziehungsweise Ladungsverschiebung infolge von Temperaturveränderung verursachen. Grundvoraussetzung hierfür ist, neben einem fehlenden Symmetriezentrum, das Vorhandensein einer zusätzlichen polaren Achse.

Ferroelektrizität beschreibt die Reversibilität der Vorzugsrichtung des Dipols durch Anlegen eines elektrischen Feldes mit einer Feldstärke größer als die dadurch definierte Koerzitivfeldstärke. Dieser Effekt tritt nur in pyroelektrischen Kristallklassen auf, da polarisierbare Kristalle notwendig sind. Die Umkehrbarkeit der Vorzugsrichtung des Dipolcharakters setzt eine überwindbare Energieschwelle zwischen verschiedenen Zuständen voraus. Dies bedeutet, dass ein paraelektrischer Zustand nur wenig instabiler sein muss. Durch Temperaturerhöhung wird die energetische Stabilität des Systems geschwächt und bei Überschreiten der Curie-Temperatur analog zum Magnetismus, ein paraelektrischer Zustand erreicht. Die Polarisierung von Ferroelektrika ist allgemein durch ein Hystereseverhalten gekennzeichnet. Das bedeutet, sie hängt von der elektrischen Vorbehandlung des Materials ab. Die Ferroelektrizität von PZT ist eine wichtige Materialeigenschaft und stellt die Grundlage für dessen technischen Einsatz und kommerzielle Nutzbarkeit dar. Die gewünschten Eigenschaften können der Keramik richtungsabhängig eingeprägt werden.

2.2 Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)

Eine ausführliche Darstellung über PZT und alle gängigen piezo- und ferroelektrischen Keramiken, deren Chemismus sowie deren Eigenschaften ist zum Beispiel bei Jaffe (8) oder Moulson (9) zu finden. Härtling (7) gibt einen umfassenden Überblick über die historische Entwicklung von ferroelektrischen Keramiken und deren Anwendungen.

2.2.1 Kristallstruktur, morphotrope Phasengrenze und Domänenmodell

Kristallstruktur

PZT kristallisiert in der Perowskitstruktur ABO_3 . Der perowskitische Aufbau einer PZT-Elementarzelle mit Pb Atomen auf den A-Plätzen und Zr/Ti Atomen auf den B-Plätzen ist in Abbildung 2-2 zu sehen. Im paraelektrischen Zustand oberhalb der Curie-Temperatur besitzt das Material eine kubische Struktur. Beim Unterschreiten der Curie-Temperatur kommt es zu einer spontanen Verzerrung der

Elementarzelle, welche eine Dipolbildung und Umwandlung in eine ferroelektrische Phase zur Folge hat. Das Zr/Ti Atom wird dabei aus seiner raumzentrierten Lage verschoben, um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen. Die Kristallstruktur wandelt sich dabei je nach Zr/Ti Gehalt in eine tetragonale oder rhomboedrische Modifikation um.

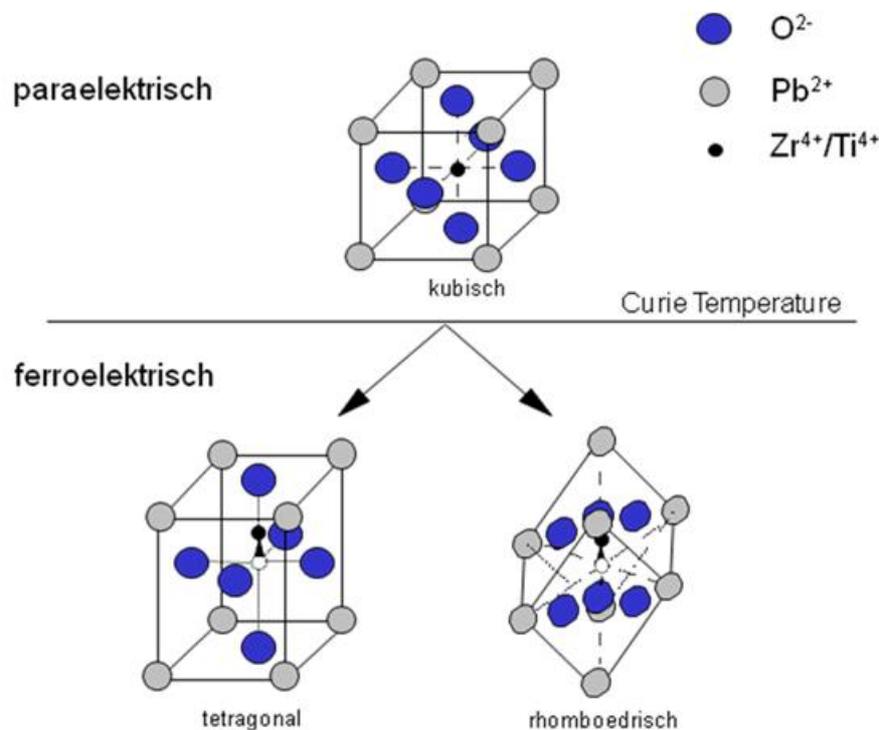


Abbildung 2-2: Reorientierung einer tetragonalen Elementarzelle (extrinsisch)

Morphotrope Phasengrenze

Im polaren Zustand ($T < T_c$) wird die dominierende Kristallstruktur von PZT-Keramiken von dem Zr/Ti-Verhältnis bestimmt (siehe Abbildung 2-3). Die morphotrope Phasengrenze (MPB) beschreibt den Phasenübergang von der rhomboedrischen Struktur auf der zirkonreichen Seite zur tetragonalen Struktur auf der titanreichen Seite. Dabei handelt es sich um keine scharfe Grenze, sondern einen Koexistenzbereich beider Phasen über einen Konzentrationsbereich von etwa 2-5 mol-%. Die Dehnung einer gepolten Keramik ist abhängig von der Zr/Ti Zusammensetzung und maximal nahe der MPB, leicht auf tetragonaler Seite, für reines PZT bei einer molaren Zusammensetzung $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ wie 0,53/0,47. Durch die Koexistenz beider Phasen in diesem Bereich kommt es zu einer höheren Anzahl an möglichen Ausrichtungen der Domänenwände. Dies führt zu einer erhöhten Anzahl an Domänenprozessen und zu einer Vergrößerung der Dehnung. Die MPB verläuft beinahe temperaturunabhängig. Dadurch werden die elektromechanischen Eigenschaften einer Keramik mit einer Zr/Ti Zusammensetzung im morphotropen Bereich über einen breiten Temperaturbereich beibehalten.

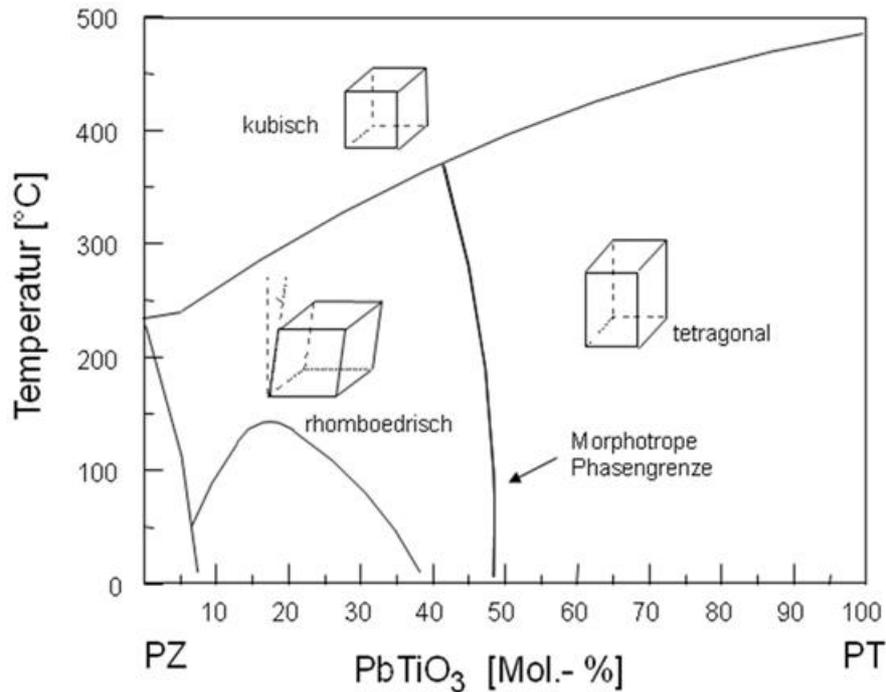


Abbildung 2-3: Quasibinäres Phasendiagramm des Systems $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (nach Jaffe(8))

Domänenmodell

Innerhalb der Körner kommt es zur Ausbildung von getrennten Bereichen gleicher Vorzugsrichtung, sogenannten Domänen. Die einheitliche Ausrichtung aller Elementarzellen in einem Korn wird durch den Einfluss anders ausgerichteter Nachbarkörner vermieden. Die inneren Spannungen im Korn können nur durch Fragmentierung des Korns in Domänen abgebaut werden. Vorgegeben durch die Geometrie ihrer Elementarzellen richten sich die Domänenwände in tetragonalen Bereichen mit 90° oder 180° , in rhomboedrischen mit 180° , 109° oder 71° zueinander aus. Insgesamt ist die Ausrichtung der Domänen statistisch verteilt und die Dipolmomente der Domänen kompensieren sich gegenseitig, so dass die Eigenschaften der ferroelektrischen Keramik vorerst isotrop sind.

Dem Ferroelektrikum wird erst durch Polarisieren in einem elektrischen Feld mit einer Feldstärke größer als die Koerzitivfeldstärke eine remanente Vorzugsrichtung eingeprägt. Die Domänen richten sich im Rahmen der Domänenwandbeweglichkeit entlang der elektrischen Feldlinien aus und bleiben teilweise auch nach Abschalten des elektrischen Feldes in Polarisationsrichtung ausgerichtet. Die ferroelektrische Keramik zeigt eine remanente Polarisation. Der Einfluss von Richtung und Betrag des elektrischen Feldes auf die Polarisation wird durch die in Abbildung 2-4 dargestellte Hystereseschleife dargestellt.

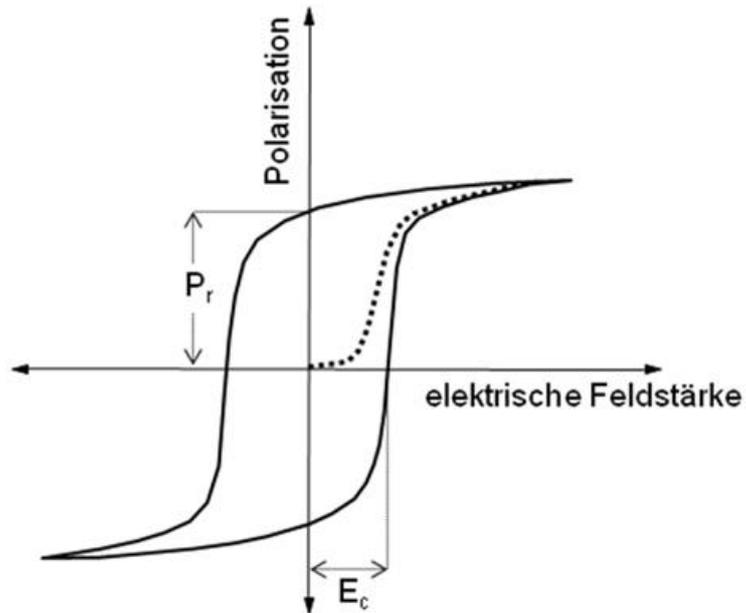


Abbildung 2-4: Ferroelektrische Hysterese

P_r - Remanente Polarisation

E_c - Koerzitivfeldstärke

Die remanente Polarisation geht mit einer remanenten Dehnung der ferroelektrischen Keramik einher. Die ausgerichteten Domänen sorgen für eine bleibende Verformung, wie sie in Abbildung 2-5 dargestellt ist.

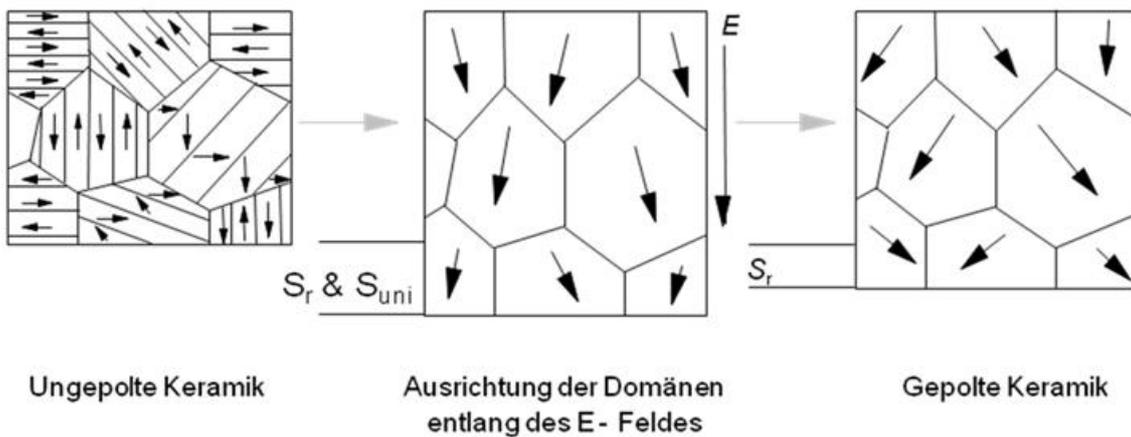


Abbildung 2-5: Domänenverhalten bei remanenter Polarisation und Dehnung (schematisch)

S_r - remanente Dehnung

S_{uni} - spontane, unipolare Dehnung

2.2.2 Dehnungsmechanismen

Das remanente und spontane Dehnungsverhalten einer PZT-Keramik in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke wird durch die in Abbildung 2-6 dargestellte, für ferroelektrische Materialien typische, Schmetterlingskurve beschrieben.

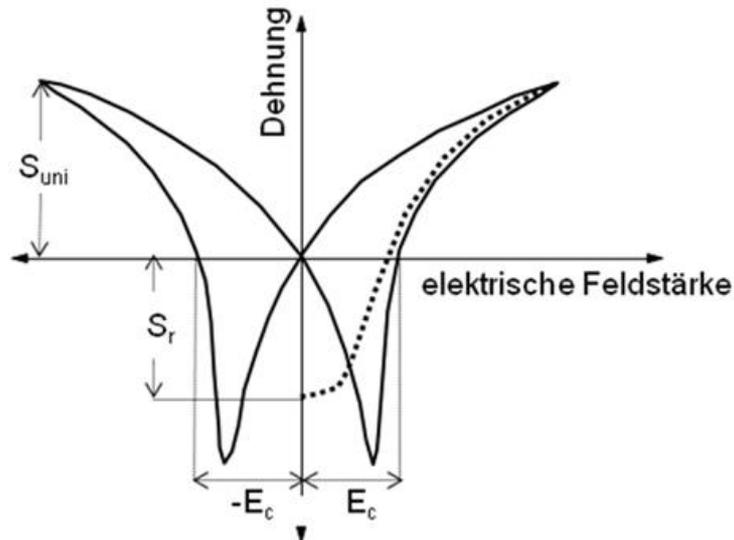


Abbildung 2-6: Dehnung in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke

Intrinsischer Dehnungsanteil

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an eine polarisierte PZT-Keramik kommt es zu zwei sich überlagernden Effekten. Der inverse piezoelektrische Effekt sorgt für eine Dehnung der polarisierten Elementarzelle in Feldrichtung proportional zur elektrischen Feldstärke und eine messbare, unipolare Verlängerung der Keramik (siehe Abbildung 2-7).

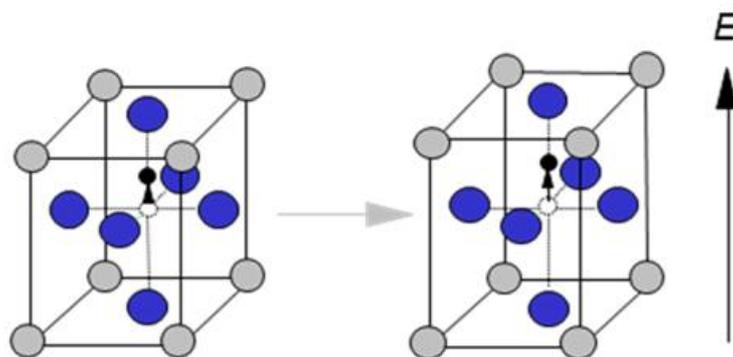


Abbildung 2-7: Inverser piezoelektrischer Effekt an einer Elementarzelle (intrinsisch)

Extrinsischer Dehnungsanteil

Parallel zu dieser intrinsischen Deformation kommt es zu einem extrinsischen Effekt durch Domänenprozesse und Reorientierung der Domänen (siehe Abbildung 2-8). Wenn sich

Domänenwände unter Einfluss eines elektrischen Feldes reorientieren, kommt es zu einer messbaren makroskopischen Dehnung der PZT-Keramik, falls die Domänenwände vorher keine 180° Orientierung zueinander hatten. Ein wichtiger Faktor dabei ist die Domänenwandbeweglichkeit, die maßgeblichen Einfluss auf das Ausmaß der Reorientierungsvorgänge der Domänen und die Dehnung der Keramik hat.

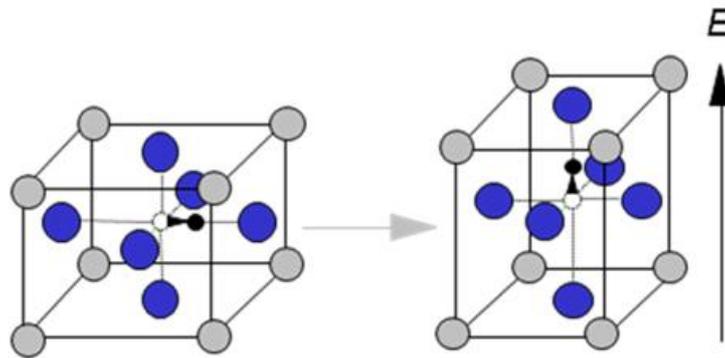


Abbildung 2-8: Reorientierung einer tetragonalen Elementarzelle (extrinsisch)

2.2.3 Einfluss der chemischen Zusammensetzung

Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die elektromechanischen Eigenschaften

Neben dem Zr/Ti Verhältnis kann auch über den gezielten Einbau von Additiven in das Perowskitgitter Einfluss auf die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften von PZT-Keramiken genommen werden. Dabei wird zwischen Substitution und Dotierung unterschieden.

Im Falle einer Substitution wird ein Kation des Perowskitgitters (Pb^{2+} , Ti^{4+} oder Zr^{4+}) durch ein gleichwertiges Fremdion mit ähnlichem Ionenradius ersetzt. Das neue Kation besetzt dabei die Position des ausgetauschten Ions. Durch Substitution, beziehungsweise isovalenter Dotierung, werden keine weiteren Defekte in der Gitterstruktur gebildet. In der Regel wird bei PZT-Keramiken das Pb^{2+} -Ion durch Ionen der Erdalkalimetalle, wie z.B. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} oder Ba^{2+} ersetzt (10). Im Falle von Substitution treten meist erst bei hohem Additivgehalt Auswirkungen auf die elektromechanischen Eigenschaften der Keramik auf. Zusätzlich zu diesen Veränderungen kann bei Substitution mit Erdalkalitionen eine Zunahme der Dichte beim Sintern beobachtet werden. Diese kann auf die Wirkung der Ionen als Flussmittel zur Flüssigphasensinterung beim Sinterprozess zurückgeführt werden.

Im Unterschied zur Substitution werden bei einer Dotierung die Ionen partiell durch Fremdionen mit anderer Valenzladung ersetzt. Man unterscheidet zwischen Dotierungen mit Kationen höherer Valenz (Donatoren) und niedrigerer Valenz (Akzeptoren) sowie zwischen den A-Plätzen und B-Plätzen der ABO_3 -Elementarzelle.

Übliche Donatordotierungen sind 3- oder 5-wertige Kationen, die entsprechend ihrer Ionenradien auf A- oder B-Plätzen eingebaut werden können. Typische Beispiele sind Nd^{3+} , La^{3+} , Sb^{3+} oder Bi^{3+} Dotierungen anstelle von Pb^{2+} auf den A-Plätzen, Nb^{5+} auf den B-Plätzen (4)(11). Derartige PZT-Keramiken zeigen sogenannte „weiche“ piezo- und ferroelektrische Eigenschaften, wie zum Beispiel erhöhte Dielektrizitätskonstanten oder geringere Koerzitivfeldstärken (siehe Abbildung 2-9).

Dieses „weiche“ Verhalten kann auf die Bildung von Pb-Leerstellen beim Einbau der Fremdionen in das Perowskitgitter erklärt werden. Die Pb-Leerstellenbildung hängt vom Ionenradius des Dotierungselementes ab. Im Falle von großen Ionenradien wie La^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+} werden die A-Plätze des Perowskitgitters anstelle von Pb^{2+} mit Fremdionen besetzt und somit zusätzliche positive Ladungen in der Perowskitstruktur erzeugt. Diese werden durch Bildung entsprechender Anteile an Pb-Leerstellen kompensiert, um die Elektroneutralität des Gitters zu gewährleisten. Im Falle kleiner Ionenradien wie Nb^{5+} , Sb^{5+} und W^{6+} werden die Ionen der B-Plätze des Perowskitgitters ausgetauscht, was analoge Folgen auf die Defektstruktur hat. Die Pb-Leerstellen verursachen neben einer leichteren Diffusion von Atomen durch die Gitterstruktur eine Unterdrückung der Bildung von Sauerstoffleerstellen und erhöhen somit die Beweglichkeit von Domänen. Dies führt schon bei kleineren elektrischen Feldstärken zu hohen Polarisierungen und die Koerzitivfeldstärke wird aufgrund der leichter auszurichtenden Domänen herabgesetzt. Darüber hinaus sind weichdotierte PZT-Keramiken weniger anfällig für Ermüdungs- und Alterungseffekte.

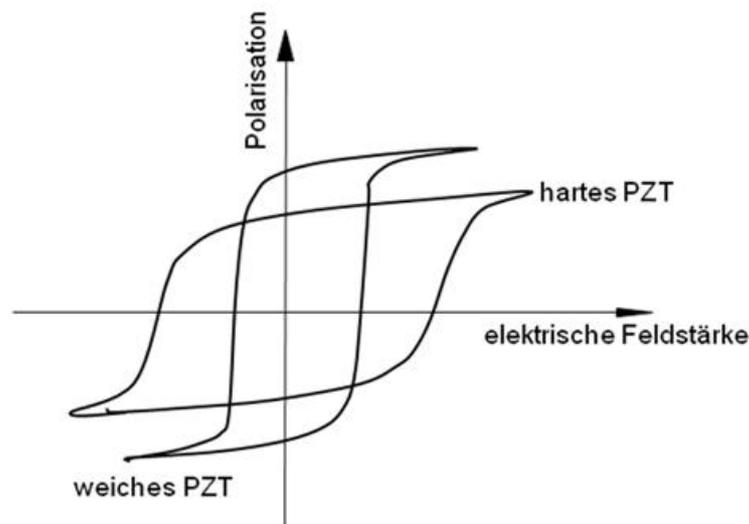


Abbildung 2-9: Hystereseschleifen von hartem und weichem PZT

Im Gegensatz zur Dotierung mit höherwertigen Ionen führen Dotierungen mit niederwertigen Ionen (Akzeptoren) zur Bildung von „harten“ PZT-Keramiken. Diese sind durch eine erhöhte Anzahl an Sauerstoffleerstellen gekennzeichnet, die sich aufgrund des Einbaus der Akzeptordotierungen in die Perowskitstruktur bilden. Typische Additive sind in diesem Fall Alkaliionen, die auf A-Plätzen, und

beispielsweise Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} und Al^{3+} , die auf B-Plätzen in der Perowskitstruktur eingebaut werden. Die Sauerstoffleerstellen stellen mit den Akzeptorionen einen Defektdipol dar, der sich von den ferroelektrischen Dipolen der benachbarten Elementarzelle unterscheidet. Es findet eine Reorientierung des Dipols durch einen Platzwechsel der Sauerstoffleerstelle statt, weswegen diese Defektdipole eine große Beweglichkeit in der Perowskitstruktur besitzen. Diese Beweglichkeit der Dipole ermöglicht den Aufbau eines inneren Feldes, das die Gleichgewichtslage der Domänen stabilisiert und damit deren Beweglichkeit einschränkt. Der Aufbau dieses inneren Feldes ist thermisch aktiviert und erfolgt umso schneller, je höher die Temperatur ist. Makroskopisch ergeben sich hieraus eine messbare Zunahme der Koerzitivfeldstärke und eine Abnahme der dielektrischen Eigenschaften.

Meist werden verschiedene Dotierungsarten gleichzeitig verwendet. Diese werden Kodotierungen genannt und dienen dazu, die Eigenschaften der Keramik wunschgemäß zu beeinflussen. Die Möglichkeit der gezielten Einstellung der gewünschten Eigenschaften ist einer der Hauptgründe für die vielseitige Verwendung von PZT.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Gefüge

Zusätzlich zu den direkten Auswirkungen der Additive auf das piezo- und ferroelektrische Verhalten wirken Dotierungen mit Fremdionen durch ihren Einfluss auch auf das Gefüge der PZT-Keramiken. So beobachteten Atkin und Fulrath (4) durch Dotierung mit Nb^{5+} und Al^{3+} eine Abnahme der Korngröße in PZT-Keramiken mit zunehmendem Additivgehalt. Sie erklären die Hemmung des Kornwachstums über eine Anreicherung von Fremdionen im Bereich der Korngrenzen. Während des Kornwachstums müssen diese an den Korngrenzen angereicherten Ionen mitbewegt werden, wodurch die Korngrenzmobilität herabgesetzt wird. Hammer und Hoffmann (12) wiesen an La^{3+} -dotierter PZT-Keramik ebenfalls abnehmende Korngröße mit zunehmendem Additivgehalt nach. Sie zeigten jedoch, dass sich kein Lanthan an der Korngrenze anreichert, welches das Kornwachstum hemmt, sondern wiesen die Ausbildung eines zunehmenden Kern-Rand Gradienten an Titan und Lanthan innerhalb der PZT-Körner nach. Dieser führt zu einer Anreicherung von Zirkon am Kornrand und damit zu schlechter verdichtenden, zirkonreichen Zr/Ti Zusammensetzung (60/40), welche das Kornwachstum hemmt.

Darüber hinaus kann ein Einfluss von Additiven auf die Verdichtungsrate der Keramiken während der Sinterung beobachtet werden (4). Undotierte Proben zeigen höhere Verdichtungsrate als dotierte Proben mit gleicher Korngröße. Für eine Erklärung können zwei verschiedene Effekte herangezogen werden. Zum einen können die durch die Additive erzeugten Leerstellen aufgrund ihrer Bindung an die Fremdionen im Gitter sich nicht frei durch den Kristall bewegen und wegen der Schottky-Gleichung auch die Konzentration ungebundener Defekte verringern und damit die

Diffusion reduzieren. Zum anderen kann eine mögliche Defektkonzentration an der Korngrenze zu einem Gradienten führen, welcher der Leerstellendiffusion von den Poren zur Korngrenze entgegenwirkt. Dadurch könnte eine ausreichende Korngrenzendiffusion als dominanter Verdichtungsmechanismus unterbunden werden.

2.2.4 Einfluss der PbO-Stöchiometrie

Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die Probenerstellung, den PbO-Gehalt und dessen Auswirkung, basierend auf verschiedenen Veröffentlichungen zum Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die PZT-Keramik.

Autor	Material	Sinterung	PbO Ausgangs-stöchiometrie	Einfluss auf Gefüge	Einfluss auf elektromech. Eigenschaften
Megrice, Troccaz (13)	$Pb_{0,92+x}Sr_{0,08}(Zr_{0,515}Ti_{0,455}Nb_{0,02}Mn_{0,01})O_{3+x}$	1240°C, 3h, MgO-PZT Pulverbett	0 bis +12mol-% in 2 mol-% Schritten	-	$\tan\delta$, ϵ_r , d_{33} Optimum bei 6 mol-% (+/- 0 mol-% nach Sintern)
Garg, Agrawal (14)	$Pb_{1+x}(Zr_{0,535}Ti_{0,465})O_{3+x}$	1220°C, 2h, mit/ohne $PZrO_3$ + PbO Pulverbett	0, +0,5 und +1 Gew.-%	ρ nimmt mit x zu, σ_f und K_{1C} nahe +/- 0 mol-% nach Sintern minimal	ϵ_r nimmt mit x zu, d_{33} zwischen +0,5 und +1 mol-% nach Sintern maximal
Miclea et al. (15)	$Pb_x(Mn_{0,017}Sb_{0,03}Zr_{0,48}Ti_{0,47})O_3$	1280-1340°C, 4h, Pb $(Zr_{0,5}Ti_{0,5})O_3$ Pulverbett	-4 bis +4 mol-% in 1 mol-% Schritten	ρ bei +2 mol-% maximal	S_r , T_C , ϵ_r , k_p und d_{33} bei +2 mol-% maximal

Tabelle 2-1: Übersicht zum Einfluss von PbO auf PZT

Megrice und Troccaz (13) untersuchten den Einfluss der PbO Ausgangsstöchiometrie und des Sintermasseverlustes auf die elektromechanischen Eigenschaften von morphotropem donatordotiertem PZT. Ausgehend von einer initialen PbO-Überstöchiometrie zwischen 0 und 12 mol-% wiesen die gesinterten Proben trotz Sinterung im Pulverbett eine endgültige PbO-Stöchiometrie zwischen -4 und + 4 mol-% auf. Die Proben mit einer PbO Eingangsstöchiometrie zwischen +4 und + 8 mol-% wiesen nach Sinterung annähernd PbO-Stöchiometrie auf. Diese Proben zeigten auch optimale piezo- und ferroelektrische Eigenschaften.

Garg und Agrawal (14) führten Untersuchungen an undotierten, morphotropen PZT-Keramiken mit einer Spannweite der PbO-Stöchiometrie von -1,7 bis +1,8 mol-% durch. Die Proben wurden durch Variation der PbO Einwaage (immer stöchiometrisch oder überstöchiometrisch) und Variation der Sinteratmosphäre (Luft/Pulverbett) erstellt. Die Autoren wiesen eine zunehmende Dichte mit steigendem PbO Gehalt nach dem Sintern nach. Diese zeigt einen Einfluss sowohl auf die mechanischen, als auch die elektromechanischen Eigenschaften der PZT-Keramik. Die Dielektrizitätskonstante nimmt mit zunehmendem PbO-Gehalt deutlich zu. Die Autoren erklären dies mit der abnehmenden Porosität der Proben. Der d_{33} zeigt deutlich weniger Einfluss der PbO-Stöchiometrie und auch Porosität. Er hat sein Maximum im Bereich knapp unter +1 mol-% PbO-Überstöchiometrie nach dem Sintern. Die deutliche Abnahme des d_{33} hin zur PbO-Unterstöchiometrie wird mit der Bildung einer ZrO_2 Phase erklärt. Sowohl die Festigkeit, als auch die Bruchzähigkeit der Proben nehmen nahe dem stöchiometrischen Bereich nach dem Sintern ihr Minimum an. Dies wird über eine Änderung des Bruchmodus von transgranular zu intragranular bei Abwesenheit einer amorphen Zweitphase begründet, die sowohl im über- (PbO), als auch unterstöchiometrischen Bereich (ZrO_2) gegeben ist.

Im Gegensatz zu andern Autoren berücksichtigen Miclea et al. (15) den Sintermasseverlust nicht. Sie wiesen an hartdotiertem PZT nach, dass dieses bei einer Sintertemperatur von 1340°C und einer PbO-Überstöchiometrie von +2 mol-% PbO die maximale Dichte nach dem Sintern aufweist. Bei diesem Parametersatz wird der PbO Verlust durch Verdampfung durch die Überstöchiometrie in der Ausgangszusammensetzung kompensiert. Die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften (S_r , T_C , ϵ_r , k_p , d_{33}) folgen der Dichte und weisen bei dieser Zusammensetzung ebenfalls maximale Werte auf. Die Verschlechterung der elektromechanischen Kennwerte bei höherer- oder niedrigerer PbO-Ausgangsstöchiometrie wird mit der Bildung einer Fremdphase erklärt. Im Falle einer noch stärkeren Überstöchiometrie wurden PbO-Phasen nachgewiesen, im Falle einer Unterstöchiometrie Pyrochlorphasen.

Neben den elektromechanischen Eigenschaften wird auch die Gefügestruktur von der PbO-Stöchiometrie stark beeinflusst. Hammer und Hoffmann (12) untersuchten das Sinterverhalten von stöchiometrischem und 3 mol-% PbO überstöchiometrischem PZT. Sie wiesen an beiden Sorten Proben amorphe PbO-reiche Korngrenzenphase an Tripelpunkten nach, unabhängig von der PbO Stöchiometrie. An planaren Korngrenzen zeigten jedoch nur Proben mit PbO Überschuss einen amorphen Korngrenzenfilm von 1-4 nm. Nur wenige Korngrenzen der stöchiometrischen Proben wiesen ebenfalls eine dünne amorphe Schicht von 1-2 nm auf. Die Bildung von geringen Mengen an Flüssigphase in stöchiometrischen Proben wird durch die Störung der Kristallstruktur in der Randzone des Kornes erklärt, die durch einen Ti-Ionen Gradienten von den Randzonen in den Kernbereich des

Korns hervorgerufen wird. Hammer und Hoffmann erklären die verschiedenen erreichbaren totalen Dichten von stöchiometrischen und überstöchiometrischen Proben durch die schon geringere Grunddichte von PbO-reichen Proben. Agglomeration und eine breitere multimodale Korngrößenverteilung führen zu einer inhomogeneren Mikrostruktur des Gefüges nach dem Sintern. Darüber hinaus können bei den überstöchiometrischen Proben, die durch Ausbildung einer Flüssigphase aus PbO schneller verdichten, einzelne thermodynamisch stabile Poren erhalten bleiben. Kingon und Clark (16) stellten an überstöchiometrischen Proben ebenfalls einen Dichteverlust fest, jedoch erst bei mehr als 7 mol-% PbO Überschuss. Erklärt wurde dies durch die in diesen Proben auftretenden intra- und intergranularen Poren, die durch Zusammenwachsen von mehreren, kleineren Einzelporen entstehen. Nach Kingery und Francois (17) sind diese Poren ein typischer Hinweis für eine Verdichtung durch eine Flüssigphase.

2.2.5 Einfluss von Korngröße und Gefüge

Randall (18) fasst die unterschiedlichen Veröffentlichungen zum Einfluss der Korngröße auf die elektromechanischen Eigenschaften von PZT übersichtlich zusammen. Allerdings weisen die Ergebnisse keine Konsistenz auf. Die Variation der Korngröße zeigt in verschiedenen Veröffentlichungen einen uneinheitlichen Einfluss auf die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften. Die Vergleichbarkeit der verschiedenen Veröffentlichungen ist jedoch unter dem Vorbehalt unterschiedlicher Probenpräparation und dem unterschiedlich reinen, gegebenenfalls zusätzlich dotierten, Probenmaterial zu betrachten.

Die Domänenkonfiguration im Gefüge zeigt hingegen einen nachweislichen Einfluss auf die elektromechanischen Eigenschaften von PZT. Durch die Wechselwirkung von mechanischen Klemmspannungen einzelner Körner im Gefüge mit unterschiedlichen Domänenwandenergien in Abhängigkeit von Korngrößen, Poren oder Korngrenzfilmen kann sich eine bestimmte, thermodynamisch stabile Domänenkonfiguration einstellen. Diese liefert dann je nach Art der Ausbildung unterschiedliche Beiträge zu den piezo- und dielektrischen Eigenschaften (19) (20) (18). So führt beispielsweise feinkörniges Gefüge zu einer Einschränkung der theoretisch zugelassenen Orientierungsmöglichkeiten der Domänen (18), woraus eine Abnahme der Sättigungspolarisation und remanenten Polarisation sowie der Dielektrizitätskonstanten und des elektromechanischen Kopplungsfaktors resultieren kann. Gleichzeitig kann mit der Abnahme der Korngröße eine Zunahme der Koerzitivfeldstärke bei Hysteresemessungen beobachtet werden.

2.3 Sintern von PZT

Das Herstellungsverfahren beeinflusst die Eigenschaften von piezoelektrischen Keramiken erheblich. Die initiale Materialzusammensetzung ist prinzipiell einfach zu kontrollieren, jedoch nehmen die weiteren Details des Herstellprozesses Einfluss auf deren Charakteristik. Diese Abhängigkeit ist besonders im System Blei-Zirkonat-Titanat zu beobachten. Aus diesem Grund wurde dem Herstellprozess von PZT seit der Entdeckung seiner piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften zu Beginn der 50er Jahre große Bedeutung zugemessen (7). An dieser Stelle wird verstärkt auf den Sinterprozess eingegangen. Die Vorprozesse werden dabei weitgehend außer Acht gelassen, da sie nicht im Fokus der Zielsetzung dieser Arbeit sind. PZT wird üblicherweise über die sogenannte Mischoxidroute hergestellt. Dabei werden die Oxide PbO , TiO_2 und ZrO_2 , sowie gegebenenfalls die Oxide entsprechender Dotierungen, zunächst durch Aufmahlen zerkleinert und homogenisiert, und anschließend bei 750°C bis 850°C zu Blei-Zirkonat-Titanat kalziniert. Dabei entsteht über verschiedene Zwischenschritte der PZT-Mischkristall.

In den folgenden Abschnitten wird auf die Grundlagen des Festphasensinterns und Flüssigphasensinterns eingegangen. Eine ausführliche Beschreibung des Sinterprozesses von Keramik ist bei Salmang und Scholze (21) zu finden. Des Weiteren wird ein Sintermodell für PZT beschrieben und die Relevanz der Atmosphärenkontrolle beim Sinterprozess erläutert.

Als Sintern bezeichnet man die Wärmebehandlung, bei der durch chemischen Stofftransport eine Schwindung einer anfänglichen Partikelpackung auftritt. Dies wird vor allem durch Auffüllen des Porenraums hervorgerufen. Die treibende Kraft des Sintervorgangs ist vor allem die Reduzierung der freien Oberflächenenergie, um damit einen Zustand geringer freier Enthalpie einzunehmen. Die Materialtransportmechanismen zeigen eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Für oxidische Stoffe liegt die Sintertemperatur T_{sint} erfahrungsgemäß bei etwa 0,7 bis 0,8 T_s . Entsprechend der jeweilig dominierenden Materialtransportmechanismen lässt sich der Sinterverlauf in ein Früh-, Zwischen- und Endstadium einteilen. Ausgehend von einer Porosität des Grünkörpers von etwa 30-40 Vol.-% erfolgt im Anfangsstadium eine Schwindung von bis zu 5%, im Zwischenstadium der größte Teil der Schwindung und im Endstadium ein Übergang von offener zu geschlossener Porosität, welche bei etwa 5 - 10 Vol.-% Gesamtrestporosität eintritt.

2.3.1 Festphasensintern

Festphasensintern beschreibt den Sinterprozess bei dem auch bei Erreichen der maximalen Sintertertemperatur keine Schmelzphase auftritt.

Anfangsstadium

Im Anfangsstadium kommt es zunächst zur Sinterhalsbildung zwischen jeweils zwei Partikeln und einem Wachstum dieses Sinterhalses, welche durch einen Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus hervorgerufen werden kann. Der Dampfdruckgradient zwischen konvexen und konkaven Oberflächen führt zum Stofftransport in den Halsbereich. Die Mittelpunkte der Partikel nähern sich durch diesen Mechanismus jedoch nicht einander an und das Gesamtvolumen bleibt konstant. Die stärker vorherrschenden Diffusionsprozesse sorgen dagegen zum Teil auch für eine Zentrumsannäherung und somit eine Schwindung. Die Leerstellenquelle im konkaven Halsbereich führt zu einer Diffusion der Leerstellen zu deren Senken und einem Materialtransport in Gegenrichtung. Die verschiedenen Diffusionsmechanismen sind in Abbildung 2-10 beschrieben.

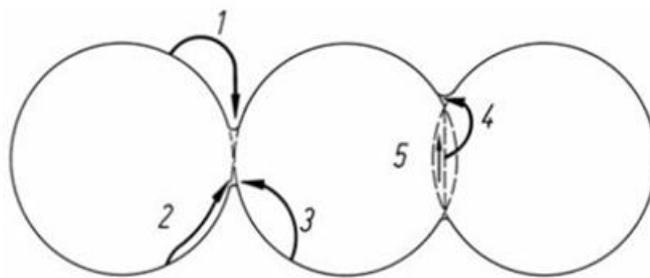


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der Materialtransportmechanismen des Festphasensinterns (21)

1. Verdampfung-Kondensation
2. Oberflächendiffusion
3. Volumendiffusion, von Oberfläche ausgehend
4. Volumendiffusion, von Korngrenzen ausgehend (Schwindung)
5. Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze (Schwindung)

Verunreinigungen in Form von Additiven können den Sinterprozess durch Bildung zusätzlicher Leerstellen beeinflussen. Insgesamt führen die Materialtransportprozesse der Anfangsphase kaum zu einer Schwindung der Keramik, jedoch zu einem starken Verlust an Triebkraft für das Sintern.

Zwischenstadium

In der Zwischenphase tritt die Hauptschwindung auf und die kettenförmige Koordination der Teilchen geht über in ein Gefüge aus noch erkennbaren Körnern, welche von einem Netz aus kanalförmigen Poren durchzogen ist. In dieser Phase kommt es neben dem Wachstum der Körner auch zu einer Vermehrung der Kornkontakte, Polygonalisierung der Körner und zum Schwinden, wie auch Verschwinden der Poren. Die dominierenden Materialtransportmechanismen sind Korngrenzendiffusion und Volumendiffusion.

Endstadium

Die Endphase beginnt mit dem Übergang von offener zu geschlossener Porosität und die Schwindung klingt ab. Die restlichen Antriebskräfte sind recht gering und es dominieren die Prozesse des Kornwachstums, des Porenschwunds und auch des Porenwachstums. Die Anzahl der Körner nimmt langsam ab, angetrieben durch die Reduktion der energetisch ungünstigen Korngrenzfläche.

2.3.2 Flüssigphasensintern

Flüssigphasensintern ist durch das ungewollte oder gezielte Auftreten einer flüssigen Phase während des Sintervorgangs gekennzeichnet. Grundsätzlich eignen sich eutektische und peritektische Systeme. Vor Erreichen des Schmelzpunktes findet ein herkömmlicher Festphasensinterprozess statt. Bei höheren Temperaturen geht die niedrigschmelzende Komponente temporär oder permanent in den flüssigen Phasenzustand über. Die Schwindung beginnt unmittelbar mit der Flüssigphasenbildung und läuft sehr schnell ab. Bei Auftreten der flüssigen Phase kommt es zu Halswachstum zwischen Körnern durch viskoses Fließen und es bilden sich Menisken aus.

Anfangsstadium

Das Anfangsstadium des Flüssigphasensinterns ist durch die Teilchenumlagerung geprägt, die den Hauptteil der gesamten Schwindung ausmacht. Wichtige Faktoren sind die Kapillarkräfte und der Gehalt an flüssiger Phase, welche die Beweglichkeit der Teilchen und die Schwindung durch Einregelung des Abstands der Teilchenmittelpunkte ermöglicht. Die Teilchen besitzen noch ihre ursprüngliche Form und sind nur lokal dichter gepackt.

Zwischenstadium

Das Zwischenstadium des Flüssigphasensinterns ist gekennzeichnet durch diffusionsgesteuerte Prozesse wie Lösung und Wiederausscheidung sowie Formangleichung. Der Mechanismus der Lösung und Wiederausscheidung entspricht rein formal der Verdampfung und Kondensation des Festphasensinterns, Voraussetzung ist jedoch eine Löslichkeit des Festkörpers in der Flüssigphase. Die Anzahl der Körner verringert sich bei gleichzeitigem Kornwachstum, wobei nach dem Prinzip der Ostwald-Reifung große Körner auf Kosten kleinerer Körner wachsen. Wenn der Volumenanteil der Schmelze zu gering ist, kommt es zur Abflachung der Kontaktstellen zwischen den Körnern. Der Einfluss der Nachbarkörner resultiert in einer Formangleichung und die Kornformen werden rundlicher bis schließlich ein Gefüge aus polygonalen Körnern entsteht.

Endstadium

Im Endstadium des Flüssigphasensinterns finden vor allem Poreneliminierung und Kornwachstum statt. Von großer Wichtigkeit sind die Benetzungsverhältnisse, die von der Temperatur und dem damit verbundenen Löslichkeitsverhalten abhängen. In Fall eines geringen Schmelzeanteils oder

mangelnder Benetzung kann es zu direktem Kornkontakt kommen und folglich zu korngrenzendiffusionsgesteuertem Festphasensintern. Wegen der auftretenden Gefügeform aus starren Teilchenbrücken spricht man von Skelettsintern.

2.3.3 Sintertheorie für PbO-stöchiometrisches und überstöchiometrisches PZT

Abgesehen von den Auswirkungen auf die Stöchiometrie der gesinterten Keramik und die hieraus resultierenden piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften nimmt der PbO-Haushalt auch entscheidenden Einfluss auf das Sinterverhalten. Eine Vielzahl von Autoren führte Versuche an undotierten und dotierten Keramiken mit und ohne PbO-Überschuss durch, um die im System PZT auftretenden Sintermechanismen zu durchleuchten. Sie alle hatten das Ziel mit möglichst tiefen Sintertemperaturen ein homogenes und dichtes Gefüge zu realisieren, um die PbO-Verluste während der Sinterung zu minimieren.

Atkin und Fulrath (4) führten erste Versuche zum Sinterverhalten in Abhängigkeit vom PbO-Gehalt durch. Sie interpretierten ihre Ergebnisse nach dem Sintermodell von Coble (22)(23), das eine Verdichtung der Keramik über die Festkörperdiffusion von Leerstellen im Gitter beschreibt, die sich von Poren hin zu den Korngrenzen bewegen. Die Sauerstoffleerstellen bilden dabei die langsamste Spezies und bestimmen daher die Verdichtungsgeschwindigkeit. Atkin und Fulrath gelangen zudem zu der Erkenntnis, dass ein PbO-Defizit in der Keramik keinen Einfluss auf die Verdichtung ausübt.

Kingon und Clark (16) führten Sinterversuche an PZT-Keramiken mit einem PbO-Überschuss und einem PbO-Defizit durch. Sie stellten analog zu Atkin und Fulrath fest, dass bei einem PbO-Defizit die Verdichtung über einen Festphasenmechanismus stattfindet, welcher durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoffleerstellen limitiert wird. Allerdings wiesen sie abweichend von früheren Veröffentlichungen nach, dass Proben mit einer erhöhten Sauerstoffleerstellenkonzentration, gemessen an der Ausgangsstöchiometrie, eine schnellere Verdichtung aufweisen. Darüber hinaus wurde ab einem PbO-Überschuss von 3,5 mol-% das Auftreten einer Flüssigphase beobachtet, die zu einer schnelleren Verdichtung der Keramik führte. Dabei zeigte sich ein umso schnelleres Verdichtungsverhalten, je größer der PbO-Überschuss in der Ausgangszusammensetzung war. Snow (24)(25) bestätigte für PZT-Keramiken mit PbO-Überstöchiometrie dasselbe Sinterverhalten.

Kingon und Clark wiesen mittels Sinterabbruchversuche ebenfalls nach, dass bei Sinterung von Proben mit PbO-Überschuss im anfänglichen Sinterstadium nicht nur Partikelumordnungsmechanismen, sondern auch ein Lösungs-Wiederausscheidungsmechanismus zur sehr schnellen Verdichtung beiträgt. Dieser steht mit den theoretischen Betrachtungen und

experimentellen Untersuchungen von Kingery (26) (27) zum Sintermechanismus bei Vorhandensein einer flüssigen Phase im initialen Sinterstadium im Einklang.

Neuere Arbeiten von Hammer und Hoffmann (12) bestätigen die Ausbildung der Flüssigphase bei PbO-Überstöchiometrie in der Keramik, die nicht nur über einen Verdampfungs-Kondensationsmechanismus, sondern auch durch einen Schmelz-/Ausscheidungsmechanismus zur schnelleren Verdichtung beitragen. Im Verlauf der Sinterung geht immer mehr PbO durch Verdampfung verloren, so dass im zweiten Sinterstadium die weitere Verdichtung nur noch über die diffusionskontrollierten Festphasenmechanismen erfolgt, wie sie auch bei stöchiometrischer Keramik auftritt.

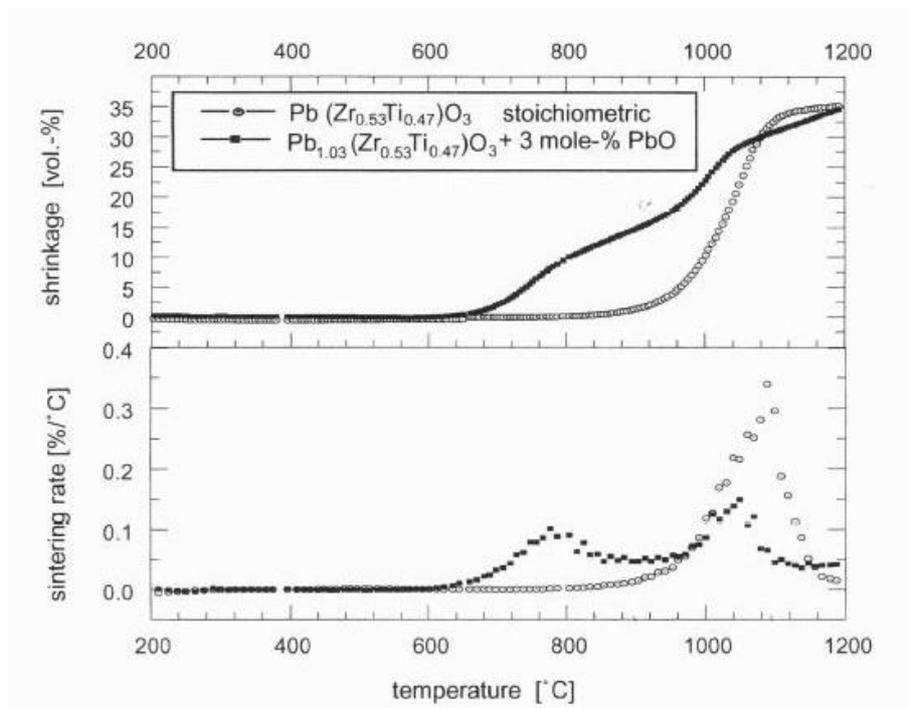
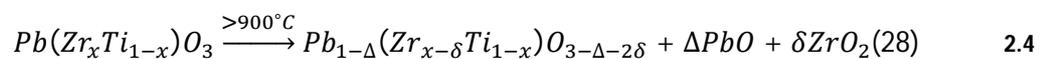


Abbildung 2-11: Sinterverhalten von stöchiometrischem und überstöchiometrischem PZT 53/47 (12)

Abbildung 2-11 zeigt das Verdichtungsverhalten von stöchiometrischer und 3 mol-% überstöchiometrischer PZT-Keramik. Die charakteristischen Sinterpeaks für diffusionskontrollierte Festphasensinterprozesse im Temperaturbereich $>1000^{\circ}\text{C}$ treten bei beiden Probenarten auf, jedoch zeigt nur die Probe mit PbO-Überstöchiometrie einen weiteren Sinterpeak bei tieferen Temperaturen von circa 780°C . Dieser wird durch die Bildung einer PbO-reichen Flüssigphase und der damit verbundenen schnelleren Verdichtung hervorgerufen.

2.3.4 Atmosphärenkontrolle beim Sinterprozess

PZT weist eine Besonderheit beim Sinterprozess auf. Typische Literaturwerte für die Sinterung von PZT bewegen sich im Bereich zwischen 1100°C und 1300°C. Jedoch beginnt schon ab 900°C die Zersetzung der während der Kalzination erzeugten PZT-Mischkristalle, wie in Formel 2.4 beschrieben. Das freigesetzte PbO kann aufgrund seines Schmelzpunktes von 884°C und des damit verbundenen PbO-Partialdruckes aus der Probe verdampfen. Die daraus resultierende Keramik bildet dann ein PbO-Defizit aus, welches einen negativen Einfluss auf die elektromechanischen Eigenschaften nimmt. Dieser lässt sich zum einen über eine Anreicherung von PbTiO₃ nach Formel 2.4, und damit einer Änderung des Zr/Ti Verhältnisses, beziehungsweise Entfernung von der MPB, zum anderen über eine Änderung der Defektstruktur der PZT-Keramik infolge einer Erhöhung der Anzahl der Leerstellen, erklären.



Vor der Entwicklung niedrigsinternder PZT-Keramiken, die Kosinterprozesse mit Ag-Pd Elektroden mit einem wirtschaftlich akzeptablen Palladium-Gehalt ermöglichten, wurde PZT in der Regel im Temperaturbereich oberhalb 1200°C gesintert. Die Standard Pulveraufbereitung der 60er Jahre und später basierte auf der Aufmahlung von Rohstoffen mit einer Partikelgröße von mehreren µm in Kugelmøhlen und hatte auch PZT-Pulver in ähnlicher Partikelgröße zur Folge. Um eine ausreichende Verdichtung der Keramik zu gewährleisten, mussten derart hohe Sintertemperaturen gefahren werden (29). In diesem Temperaturbereich ist eine Regulierung des Bleihaushaltes unumgänglich. Hierfür stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen kann über einen PbO-Überschuss in der Ausgangsstöchiometrie der PbO-Verlust während der Sinterung kompensiert werden. Zum anderen kann durch die Verwendung eines Puffersystems ein definierter PbO-Partialdruck in der Sinterkapsel eingestellt werden, der dem PbO-Verlust entgegenwirkt.

Grundlegende Erkenntnisse über den Einfluss des PbO-Partialdruckes während der Sinterung von PZT wurden durch die Arbeiten von Atkin und Fulrath (4), Holman und Fulrath (30) und Kingon und Clark (31)(16) gewonnen. Auf Basis dieser Arbeiten wurden ausgefeilte, gepufferte Systeme entwickelt, beispielsweise aus einer Mischung von PbZrO₃ und ZrO₂ Pulver (4), die über einen breiten Bereich an PbO-Zusammensetzung der Keramik stabile PbO-Aktivität und damit einen für die Sinterung günstigen PbO-Partialdruck sicherstellen. In diesem Zusammenhang zeigt sich, dass die Kontrolle der Sinteratmosphäre ein entscheidender Faktor für die erfolgreiche Herstellung von PZT-Keramik darstellt.

Durch den technologischen Fortschritt der Pulveraufbereitung, insbesondere die Hochenergiemahlung, wurden PZT-Pulver im sub-µm Bereich oder leicht darüber Standard und die

Kalziniertemperaturen konnten gesenkt werden. Dies ermöglichte zusammen mit dem Vorhandensein einer flüssigen Phase beim Sintern die kosteneffiziente Herstellung von Multilayeraktoren über Kosinterprozesse. Zum einen konnten aufgrund niedriger Sinterer der PZT-Keramiken Ag-Pd Elektroden mit einem wirtschaftlich akzeptablem Palladiumgehalt von 30 % verwendet werden, zum anderen konnte auf die aufwendige Sinterung im Pulverbett verzichtet werden.

2.4 Multilayeraktoren

Unter Vielschichtaktoren, beziehungsweise Multilayeraktoren, versteht man in Anlehnung an die entsprechenden Aktoren ein Bauteil, das aus einer wechselnden Folge von zumeist unter 100 μm dünnen Keramiksichten mit dazwischenliegenden Elektroden besteht. Vielschichtaktoren werden entweder durch einen Stapelprozess von gesinterten, polierten und mit Elektroden versehenen Keramiksichten oder durch cofiring/Kosintern, also dem gleichzeitigen Sintern von Keramik und Elektrode, hergestellt. Der kosteneffiziente Kosinterprozess wird bei der Herstellung von Vielschichtkondensatoren seit Langem erfolgreich angewandt und ermöglicht außerdem dünnere Schichtdicken als beim zeitaufwendigen manuellen Herstellen von Vielschichtaktoren (2). Auf diese Art und Weise hergestellte Stapelaktoren, sogenannte Stacks, sind ideal geeignet für die Übertragung von großen Kräften bei relativ kleinen Dehnungen (32). In Abbildung 2-12 ist der schematische Aufbau eines Vielschichtaktors dargestellt.

Vorteil der Vielschichtbauweise von Aktoren ist eine Reduzierung der Betriebsspannung, um entsprechende Auslenkungen, beziehungsweise den sogenannten Nutzhub, zu erreichen. Die hierzu notwendigen Feldstärken von etwa 1-2 kV/mm können bei Vielschichtaktoren wegen der geringen Schichtdicke der Keramik durch niedrige Ansteuerspannungen erreicht werden. Weitere Vorteile sind die einfache Bauform und die direkte Erzeugung von Kraft und Weg sowie die schnelle Auslenkung (32).

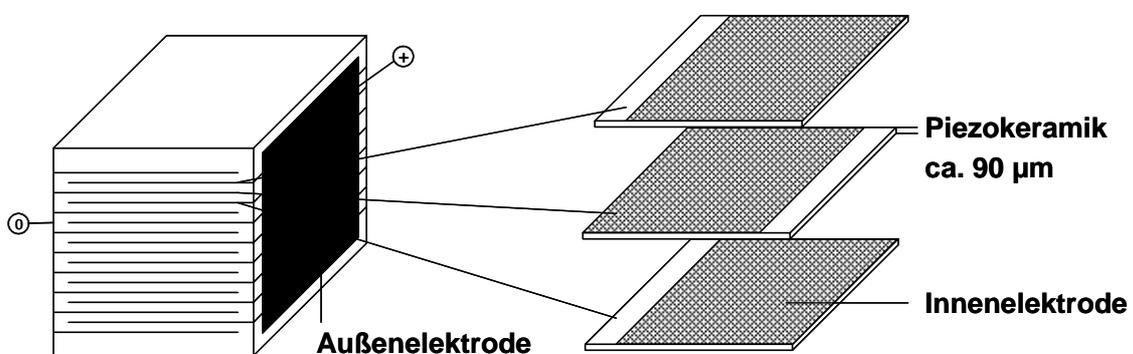


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung eines Vielschichtaktors in Stapel-Bauweise, nach (32)

Bei unter Luftatmosphäre gesinterten Vielschichtaktoren findet hochlegiertes Silber als Elektrodenmaterial Verwendung. Die Legierungszusammensetzung hat großen Einfluss auf die maximal mögliche Sintertemperatur und variiert zwischen 700°C bei reinem Silber und bis zu 1120°C bei einer 70/30 Ag-Pd Legierung, welche sich weitgehend für kommerzielle Anwendungen durchgesetzt hat (siehe Anhang B: Phasendiagramm Ag-Pd). Die Kosten für die Metallisierung der Vielschichtaktoren sind ein entscheidender Faktor bei der Herstellung von Piezoaktoren. Der Marktpreis von Palladium ist dabei die bestimmende Komponente (2). Die Elektroden werden im Siebdruckverfahren aufgebracht. Die Siebdruckpaste besteht aus feinem Metallpulver, organischem Binder und Lösungsmitteln.

Ein erster piezoelektrischer Multilayeraktor wurde schon 1983 als Antrieb für einen Nadeldrucker kreiert, allerdings mit einer komplexen niedrigsinternden Keramik und einer Curie-Temperatur von 150°C (33). Dabei wurde die bekannte Fertigungstechnologie für keramische Vielschichtkondensatoren genutzt. Der erste Multilayeraktor mit Ag-Pd Innenelektroden, geringer Dotierung und einer Curie-Temperatur von über 320°C, der auch in einem Einspritz-Injektor funktioniert, wurde nicht vor Ende der neunziger Jahre präsentiert (34).

2.5 Wechselwirkungen zwischen Silber und PZT

Fischer (5) untersuchte in seiner Arbeit den Einfluss von Silber aus Ag-Pd Elektroden auf 1-4 mol-% lanthandotiertes PZT an Modellproben, um die Vorgänge, die beim Kosintern ablaufen, besser zu verstehen. Dabei ging er insbesondere auf die unterschiedlichen Transportmechanismen und den Einbau des Silbers im Gefüge ein. Fischer wies eine Löslichkeitsgrenze von 0,6 mol-% Silber in PZT nach, unabhängig von der Defektchemie. Er zeigte außerdem, dass der Einbau von Silber Einfluss auf die Defektstruktur und damit die Mikrostruktur ausübt, welche in Folge auch die elektromechanischen Eigenschaften der Keramik beeinflusst. Die Vorgänge beim Kosintern können in verschiedene Phasen aufgeteilt werden. Ab 750°C liegt Ag_2O an der Elektrode vor und damit ist die Möglichkeit des Einbaus von Silber-Ionen im Perowskitgitter gegeben. Zwischen 750°C und 900°C setzt die Migration von Silber in die Keramik ein, die hauptsächlich über Volumendiffusion erfolgt. Diese führt zu Kornwachstum nahe der Elektroden, welches durch eine veränderte Defektchemie verursacht wird. Zwischen 900°C und 950°C kommt es an der Grenzfläche zwischen Keramik und Elektrode zur Ausbildung einer PbPdO_2 -Phase und die Elektrode beginnt an Palladium zu verarmen. Gleichzeitig setzt jedoch ein Abdampfen von Silber ein, das zu einem deutlichen Verlust an Silber in der Elektrode führt und diese sogar porös werden lässt. Bei noch höheren Temperaturen steigt der Dampfdruck über der Elektrode stark an, die Verarmung an Silber wird jedoch durch ein thermodynamisches Gleichgewicht gestoppt. Es kann weiterhin Silber in die Keramik vordringen, welches jedoch in den Poren und an den Korngrenzen verbleibt, sofern die maximale Ag-Löslichkeit

erreicht ist. Bei Sinterung im Pulverbett beobachtete Fischer einen beschleunigten Einbau von Silber aus der Atmosphäre in die Kristallstruktur. Er vermutet, dass die Oxidation des Silbers durch PbO verursacht wird. Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass das eindiffundierte Silber im Ionengitter auf Pb-Plätzen eingebaut wird. Dadurch werden jedoch keine Sauerstoffleerstellen geschaffen, sondern die Anzahl der vorhandenen Bleileerstellen reduziert. Diese Änderung der Defektstöchiometrie nimmt nicht nur Einfluss auf das Kornwachstum, es ändert damit auch die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften. Aufgrund der verringerten Domänenwandbeweglichkeit nimmt die Koerzitivfeldstärke zu.

Laurent (6) untersuchte die auftretenden Wechselwirkungen zwischen stöchiometrischer und 2 mol-% PbO-überstöchiometrischer PZT-Keramik und Ag-Pd Elektroden beim Kosintern. Sie verwendete dabei ein kommerzielles PZT-System mit Strontium-, Kalium- und Niob-Dotierung (SKN). Dabei wurden insbesondere die Auswirkungen der Verdichtungsmechanismen der Keramik, der PbO Stöchiometrie und der Elektrodenzusammensetzung auf die Silberdiffusion und den Silbereinbau betrachtet. Dabei wurde gezeigt, dass die Diffusion von Silber aus der Elektrode in SKN-dotiertes PZT über zwei parallel ablaufende Diffusionsmechanismen erfolgt. Zum einen gelangt abgedampftes Silber durch Gasphasendiffusion über die offene Porosität in die Keramik. Zum anderen kann Silber auch über Festkörperdiffusion von der Elektrode in die Keramik eindringen. Diese kann weiter unterschieden werden in Korngrenzendiffusion von metallischem Silber und Silberionen sowie Volumendiffusion von Silberionen. Nur Letztere können in das Ionengitter der Perowskitstruktur eingebaut werden und nehmen Einfluss auf die Mikrostruktur des Gefüges und damit die elektromechanischen Eigenschaften der Keramik. Laurent konnte über röntgenographische Phasenanalyse weiter nachweisen, dass Silber nur in Gegenwart von Palladium und PbO oxidiert. Mit zunehmendem Silbergehalt in der Keramik lässt sich eine Änderung der Korngröße beobachten. Der Einbau von Silberionen in die Perowskitstruktur ändert die Defektchemie der Keramik und führt zur Verringerung der Pb Leerstellenkonzentration. Dies ermöglicht ein stärkeres Kornwachstum während des Sinterprozesses.

Die beiden Diffusionsmechanismen werden stark von der Gefügeentwicklung der Keramik beeinflusst, die wiederum von der PbO Stöchiometrie abhängig ist. Dadurch kommt es zur Ausbildung unterschiedlicher Silbergehaltsprofile in Abhängigkeit der PbO Stöchiometrie.

Stöchiometrisches SKN-PZT zeigt einen späteren Porenabschluss als überstöchiometrisches Material, was den Silbertransport über die Gasphase begünstigt. Die Keramik zeigt eine deutliche Vergrößerung des Gefüges in Abhängigkeit vom Silbergehalt, welche durch den Einbau der Ag-Ionen in die PZT-Körner hervorgerufen wird. Insgesamt werden in stöchiometrischen SKN-PZT Proben

relativ hohe Silbergehalte von bis zu 0,5 mol-% gemessen, jedoch mit einem abnehmenden Silbergehaltsgradienten bei zunehmendem Elektrodenabstand (siehe Abbildung 2-13).

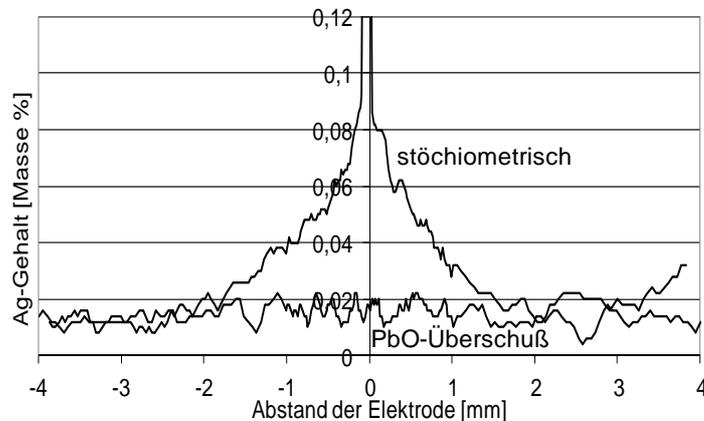


Abbildung 2-13: Ag-Gehalt der Keramik in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand (6)

SKN-PZT-Keramik mit PbO-Überschuss zeigt wegen der flüssigen Phase während des Sinterprozesses einen früheren Porenabschluss. Dadurch wird der Silbertransport über die Gasphase deutlich reduziert. Darüber hinaus führt die Diffusion von PbO aus der Keramik an die Grenzfläche der Elektrode zur Bildung von blei- und palladiumhaltigen Phasen. Insbesondere die Oxidphase PbPdO_2 konnte in bisherigen Untersuchungen nachgewiesen werden (6). Sie führt zu einer besseren Haftung zwischen Elektrode und Keramik, wirkt jedoch auch als Silberdiffusionsbarriere. Insgesamt wurden jedoch in überstöchiometrischen Proben nur eine geringe Silber-Konzentrationen von maximal 0,075 mol-% als gleichmäßig verteilt gemessen, die vor allem auf Gasphasentransport vor Porenabschluss zurückgeführt wurde (siehe Abbildung 2-13).

Laurent wies für SKN-dotiertes PZT eine Ag-Löslichkeitsgrenze von circa 1 mol-% nach. Diese hängt jedoch nicht von der PbO-Stöchiometrie, sondern von der Konzentration der Ionen der Akzeptordotierungen auf den A-Plätzen ab. Bei 2 mol-% SKN-dotiertem PZT sind bereits 0,25 mol-% der A-Plätze von Kaliumionen besetzt, was eine weitergehende Silberdotierung im Vergleich zu anders dotierten PZT-Zusammensetzungen verhindert.

Je nach PbO Stöchiometrie kommt es durch die Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Keramik zu einer Änderung der Elektrodenzusammensetzung (siehe Abbildung 2-14). Bei stöchiometrischem PZT kommt es wegen der Silberdiffusion in die Keramik zu einer Anreicherung an Palladium in der Elektrode und folglich zu einer Erhöhung der Schmelztemperatur derselben (siehe Anhang B: Phasendiagramm Ag-Pd). Wesentlich problematischer ist jedoch die Senkung der Schmelztemperatur der Elektroden bei überstöchiometrischem PZT, welche durch die Bildung der PbPdO_2 -Zwischenschicht und die daraus folgende Palladiumverarmung in der Elektrode verursacht

wird. Dies kann zu einer stärkeren Abdampfung der Elektroden führen und dadurch die elektromechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Im ungünstigsten Fall kommt es zur Überschreitung der Schmelztemperatur der Elektrode beim Kosintern und damit zur Zerstörung des Aktors.

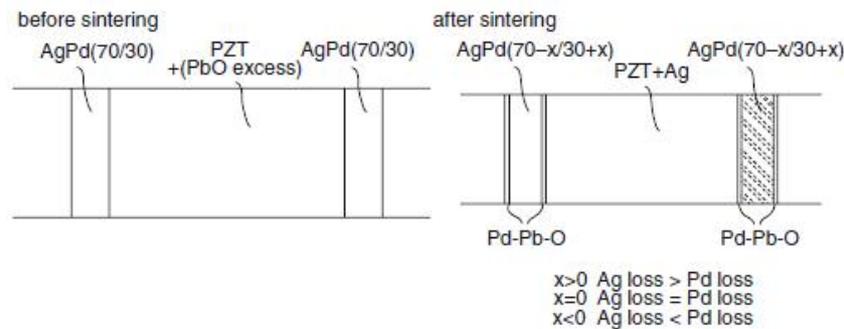


Abbildung 2-14: Schematische Reaktion von Ag-Pd Innenelektroden und PZT-Keramik beim Kosintern von Multilayeraktoren (35)

Eine exemplarische Mikrosondenanalyse über den Silber- und Palladiumgehalt eines gesinterten Multilayeraktors ist in Abbildung 2-15 dargestellt. Die Silberanreicherung in der Keramik ist dabei sehr gleichmäßig verteilt.

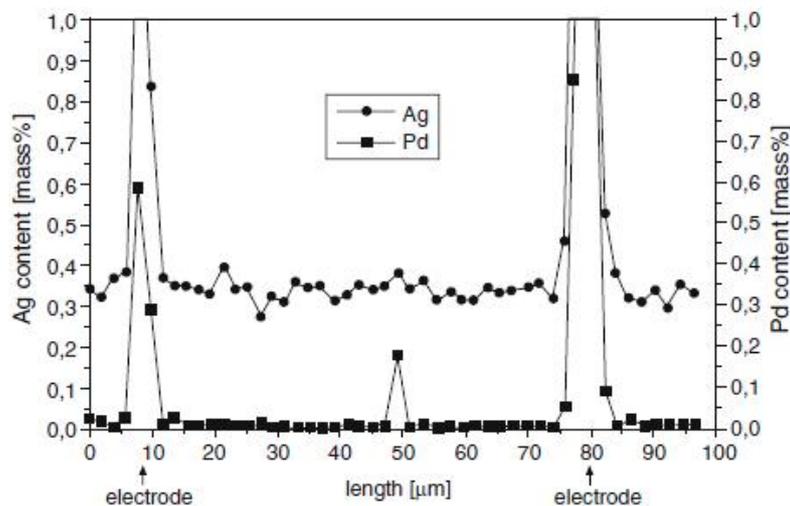


Abbildung 2-15: Mikrosondenanalyse von Ag und Pd in einem gesinterten Multilayeraktor (35)

Donnelly et al. (36) führten ebenfalls Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen Ag-Pd Elektroden und überstöchiometrischem SKN-PZT durch, jedoch mit Fokus auf Pulvermischungen. Sie wiesen über Röntgendiffraktion und REM die Bildung einer $PbPdO_2$ -Phase im Temperaturbereich von 400°C bis 700°C nach, postulieren jedoch einen Zerfall der Phase bei höheren Temperaturen. Die Autoren konnten darüber hinaus stärkere Reflexe für $PbPdO_2$ bei höherem Palladiumgehalt der Elektrode nach (70/30 statt 80/20) belegen. Sie konnten über Sinterversuche unter

Stickstoffatmosphäre zeigen, dass die Bildung dieser Phase nur mit Sauerstoff möglich ist, nämlich durch anfängliche Oxidation bei Anwesenheit von Palladium.

3 Experimentelle Vorgehensweise

Die Versuchsplanung umfasst Proben mit und ohne Ag-Pd Innenelektroden, um den Einfluss von PbO-Stöchiometrie und Silber aus der Elektrode voneinander abgrenzen zu können. Die Proben wurden aus diesem Grund parallel prozessiert und vergleichend charakterisiert. In diesem Kapitel werden die verwendeten Rohstoffe und Geometrien beschrieben und die Herstellung der Proben wird erläutert. Dabei wird insbesondere auf den Sinterprozess eingegangen, bei dem Sinteratmosphäre stark variiert wurde, um eine möglichst große Bandbreite an Sintermasseverlust und damit PbO-Stöchiometrie zu erreichen. Zuletzt werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

3.1 Probenbeschreibung

Probengeometrie und Rohstoffe

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Arten von Proben untersucht, die in Abbildung 3-1 dargestellt sind. Zum einen wurden Aktoren und Leerlamine mit identischer Außengeometrie zum Vergleich herangezogen, zum anderen zusätzliche Modellproben mit einer einzelnen Innenelektrode betrachtet. Das Ziel bei der Auswahl dieser Proben ist es, einen möglichst vergleichenden Ansatz zwischen reiner PZT-Keramik und dem Vielschichtbauteil Aktor zu wählen, um den Einfluss der Sinteratmosphäre auf Keramik und Elektrode möglichst getrennt charakterisieren zu können. Die zusätzliche Modellprobe mit einzelner Innenelektrode ermöglicht den Einfluss der Elektrode auf die Keramik an einem vereinfachten Modell darzustellen. An den Modellproben wurden im Vergleich zu den beiden anderen Probentypen jedoch nur einige wenige, ausgewählte Charakterisierungen vorgenommen. Alle Proben haben als Grünling dieselbe Außengeometrie von circa 9 x 9 x 43 mm und wurden in Blocktechnik aus über 400 Lagen Keramikfolie hergestellt, daher auch die Bezeichnung Stack.

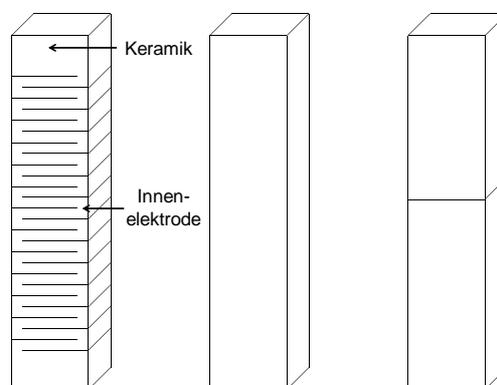
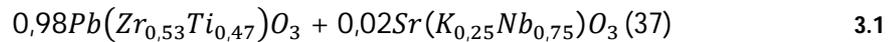


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der drei Probentypen

Bei der verwendeten Keramikfolie handelt es sich um ein kommerzielles Produkt. Die Stöchiometrie der PZT-Keramik ist folgendermaßen definiert.

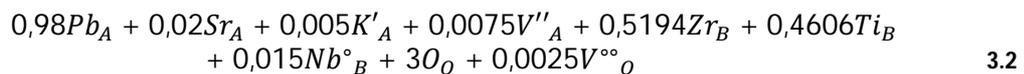


Mit einem molaren Zr/Ti Verhältnis von 53/47 liegt das PZT-Material im Bereich der morphotropen Phasengrenze. Unter der Annahme der isovalenten Sr^{2+} Dotierung auf den A-Plätzen, akzeptordotierenden K^+ Ionen auf den A^{2+} Plätzen und donatordotierenden Nb^{5+} Ionen auf den B^{4+} Plätzen handelt es sich durch die überwiegende Donatordotierung um ein weiches PZT. Im Weiteren besteht die Folie aus organischem Binder, welcher deren Verarbeitung und damit die Formgebung der Proben erst ermöglicht.

Die Innenelektroden der Aktoren bestehen aus einer Silber-Palladium Legierung mit einem Palladiumgehalt von 30 Gew.-%, was einem Atomverhältnis von Ag/Pd wie 69,7/30,3 entspricht. Die Paste aus der nach dem Kosinterprozess die Elektrode hervorgeht enthält als weitere Bestandteile noch organische Binder sowie Lösungsmittel.

Materialzusammensetzung in Kröger-Vink-Notation

Das Material besteht zu 98 mol-% aus $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ und 2 mol-% aus $Sr(K_{0,25}Nb_{0,75})O_3$. Es wurde über das konventionelle Mischoxid-Verfahren hergestellt. Bei diesem Verfahren werden alle Ausgangskomponenten in Form von Oxiden oder Karbonaten in einem Schritt gemischt und anschließend kalziniert. Der Werkstoff hat die Zusammensetzung



Nach der Leerstellen-Rekombination ergibt sich die in Tabelle 3-1 angegebene Stöchiometrie.

Platz	Berechnung	Summe	Umrechnung auf einen B-Platz Anteil von 1
A	0,98+0,02+0,005+0,005	1,01	1,015
B	0,5194+0,4606+0,15	0,995	1,000
O	3	3	3,015

Tabelle 3-1: Stöchiometrieberechnung ohne Berücksichtigung des Hf-Anteils im ZrO_2

Der Mischkristall hat insgesamt 1,015 A-Plätze auf 1 B-Platz, was einem PbO-Überschuss in der Einwaage von 1,5 mol-% entspricht. Dies gilt unter der Annahme, dass sich Pb- und O-Leerstellen gegenseitig kompensieren.

In der Literatur wird erläutert, dass Zirkonoxid nie als reines Zirkonoxid vorhanden ist, sondern dass es immer einen bestimmten Hafnium-Gehalt beinhaltet, welcher je nach Zirkon-Reinheitsgrad zwischen 1 und 5 Gew.-% beträgt (38). In diesem Fall wird von einer Konzentration von 2 Gew.-% Hafnium ausgegangen. Die Molmasse von Hafniumoxid ist mit 210,489 g/mol deutlich höher als die von Zirkonoxid mit 123,223 g/mol. Deshalb werden durch die Einwaage von 123,223 g Hafnium-dotiertes ZrO_2 statt 1 mol 4-wertige Kationen nur 0,98 mol Zr^{4+} und $(123,223 \cdot 0,02 / 210,489) = 0,0117$ Hf^{4+} eingewogen, was ein Defizit an B-Platz Kationen zur Folge hat.

Bei dieser Zusammensetzung werden 0,53 mol Hafnium-dotiertes ZrO_2 eingewogen, was tatsächlich $(0,53 \cdot 0,9917) = 0,5256$ mol (Zr^{4+} , Hf^{4+})-Ionen entspricht. Daraus resultiert, dass $(0,53 - 0,5256) = 0,004$ B-Plätze und 0,0088 O-Plätze im Endeffekt fehlen. Aus der Berechnung, die in Tabelle 3-2 aufgeführt ist, ergibt sich, dass der Mischkristall insgesamt 1,02 A-Plätze bezogen auf einen 1 B-Platz hat. Dies entspricht einem PbO-Überschuss in der Einwaage von 2 mol-%.

Platz	Berechnung	Summe	Umrechnung auf einen B-Platz Anteil von 1
A	$0,98+0,02+0,005+0,005$	1,0100	1,020
B	$0,5194+0,4606+0,15-0,0044$	0,9906	1,000
O	$3-0,0088$	2,9912	3,020

Tabelle 3-2: Stöchiometrieberechnung mit Berücksichtigung des Hf-Anteils im ZrO_2

Der 2 mol-%ige PbO-Überschuss ermöglicht zum einen durch Bildung einer Flüssigphase das Sintern bei niedrigeren Temperaturen, zum anderen verhindert er weitgehend Unterstöchiometrie des Pb-Haushalts aufgrund der Volatilität des PbO beim Sintern.

Probenherstellung

In Abbildung 3-2 ist die Prozesskette der Probenherstellung für die Aktor- und Leerlaminatstacks schematisch dargestellt. Die Backendprozesse entfallen für die Herstellung der Leerlaminatstacks. Um etwaige Einflüsse durch verschiedene Konzentrationen an Verunreinigungen im Rohstoff auszuschließen, wurden alle Proben aus derselben Rohstoffcharge hergestellt. Für jeden Probentyp wurde ein kompletter Block aus quadratischen Folienstücken gestapelt, aus dem sich später mehrere hundert Proben gewinnen lassen. Diese wurden zuerst zur thermischen Relaxation getempert, gegebenenfalls mit definiertem Innenelektrodenmuster bedruckt, erneut getrocknet und am Ende zu einem Block aus über 400 Folien gestapelt. Jeder Stapel wurde im Vakuum durch Wärmebehandlung und uniaxiales Pressen zu einem festen Block laminiert. Nach einer Abkühlphase erfolgte die

Vereinzelung der laminierten Blöcke in einzelne Stacks. Als nächster Schritt bei der Herstellung der Proben folgte der Binderausbrand, um vor dem Sintern die organischen Bestandteile der Lamine auszutreiben. Dies geschah unter Luftatmosphäre mit sehr geringen Heizraten, die es dem Binder ermöglichen, durch die entstehende offene Porosität auszugasen. Es wird davon ausgegangen, dass der daraus resultierende poröse Formkörper, der auch Braunling genannt wird, gegenüber dem Grünling keine Unterschiede in seinen geometrischen Abmessungen aufweist. Da er jedoch eine vergleichsweise geringere Festigkeit besaß, wurden alle geometrischen Vermessungen am Grünling durchgeführt. Auf den darauf folgenden Sinter- beziehungsweise Kosinterprozess wird in Kapitel 3.2 detailliert eingegangen.

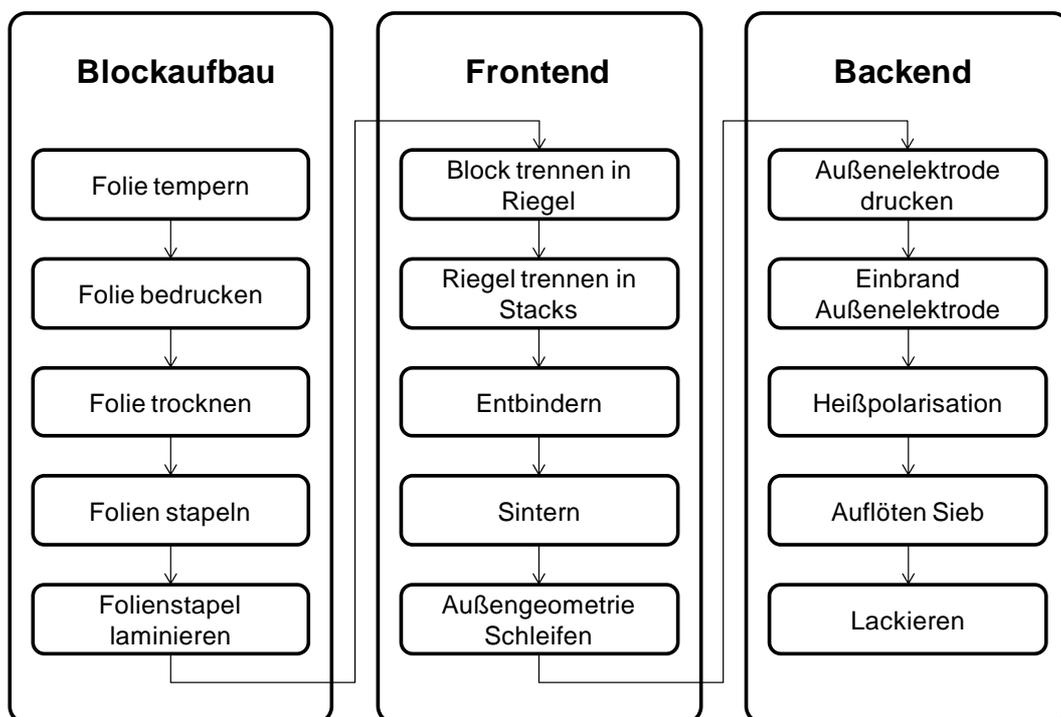


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Prozesskette

Die Aktorstacks wurden nach dem Sinterprozess wie folgt für die elektrische Charakterisierung prozessiert. Zuerst wurden die Stacks auf ihre endgültige Geometrie für den späteren Verbau geschliffen. Dabei wurden mit galvanisch gebundenen Diamantschleifscheiben alle Flächen bearbeitet und ein Schleifaufmaß von circa 0,5 mm abgetragen, so dass Einflüsse der Sinterhaut auf die Eigenschaften der Proben auszuschließen sind. Die gesinterten Lamine erhielten dabei ihr endgültiges Querschnittsmaß. Danach erfolgte das Aufbringen der Ag-Pd-Außenelektroden durch Siebdruck mit anschließendem Einbrand. Diese dienen zur jeweiligen positiven beziehungsweise negativen elektrischen Kontaktierung aller Innenelektroden des Stacks. Für den Polarisierungsprozess wurden die Proben zunächst auf Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur erhitzt und anschließend mit definierter elektrischer Feldstärke von 0,4 kV/mm kontaktiert. Schließlich wurden

sie im angesteuertem Zustand geregelt abgekühlt. Mit dem Polarisationsprozess ändert sich die Bezeichnung der Probe von Aktorstack zu Aktor, da ab diesem Zeitpunkt dessen Funktionalität prinzipiell gegeben ist. Zur Gewährleistung der dauerhaften Kontaktierung aller Innenelektroden bei Auftritt von Rissen wurde zusätzlich zur Außenelektrode ein Sieb aufgelötet. Im letzten Prozessschritt wurden die noch offen liegenden Flächen des Aktors, an denen Innenelektroden an der Oberfläche zu Tage treten, lackiert, um dort den elektrischen Isolationswiderstand zu erhöhen. Abbildung 3-3 zeigt einen fertig prozessierten Aktor vor der elektrischen Charakterisierung sowie eine Skizze mit Begriffsdefinitionen zum Aktor.



Abbildung 3-3: Fertig prozessierter Aktor und Skizze mit Begriffsdefinitionen am Aktor

Die Leerlaminatstacks wurden nach dem Sinterprozess für die elektrische Charakterisierung wie folgt prozessiert. Zu Beginn wurden aus den quaderförmigen Leerlaminaten runde Zylinder mit 7 mm Durchmesser geschliffen (siehe Abbildung 3-4 rechts). Hierzu wurde dieselbe Schleifanlage mit einer Diamantschleifscheibe wie bei den Aktoren eingesetzt. Aus der Mitte des Zylinders wurden auf einer Dicing Saw DAD-3350 (DISCO Corporation, Tokyo, Japan) je sechs Proben mit 1 mm Dicke geschnitten. Dabei kam ebenfalls ein Diamanttrennblatt mit der Stärke 0,4 mm, in diesem Fall mit Messingbindung, zur Anwendung. Die Oberflächen der entstandenen Tablettenproben wurden manuell mit Schleifmitteln der Körnungen 1000 und 4000 nachbearbeitet. Vor Aufbringung der Elektroden wurden die Tablettenproben in Ethanol gereinigt und bei 550°C für vier Stunden spannungsarm geglüht. Die Elektroden bestehen aus Gold und wurden durch Sputtern aufgebracht. Um eine ausreichende Isolationszone zwischen den Elektroden auf beiden Seiten der Tablettenprobe zu gewährleisten, wurden für den Sputterprozess Schablonen für die Tablettenproben angefertigt. Diese stellen einen gleichmäßigen und ausreichenden Abstand zur Kante der Probenoberfläche sowie ein ideales Überlappen der feldgenerierenden Elektroden sicher. In Abbildung 3-4 ist linkerhand eine Tablettenproben mit Gold-Elektrode zu sehen.

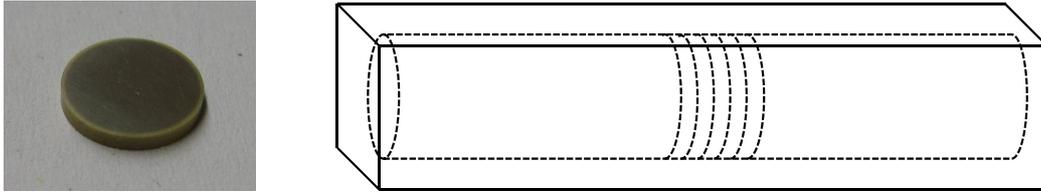


Abbildung 3-4: Tablettenprobe mit Elektrode und schematische Darstellung der Probenpräparation aus Leerlaminat

Die Polarisation der Tablettenproben fand bei Raumtemperatur statt. Zur Vermeidung von Überschlügen wurden die Tablettenproben in Silikonöl polarisiert. Die Ansteuerparameter betragen 4 kV/mm Feldstärke für 300s. Vor der weiteren elektrischen Charakterisierung wurden die Proben mindestens 24 Stunden gealtert. Zur Abgrenzung der tablettenförmigen Proben für die elektrische Charakterisierung von den quaderförmigen Leerlaminatstacks werden diese im Weiteren „Leerlaminatproben“ genannt.

3.2 Sinterung mit Atmosphärenvariation

Das Ziel des Sinterversuchs war eine möglichst starke Variation der Sinteratmosphäre zu erreichen, auch mit extremen Versuchspunkten, um die potentiellen Auswirkungen möglichst eindeutig erkennen zu können. Die Sinterung der Proben wurde in einem Drehherdofen bei 1030°C an Luftatmosphäre durchgeführt. Die Sinteratmosphäre wurde dabei zum einen durch die Besatzdichte der Stacks, also das pro Stack verfügbare Volumen, zum anderen durch die stehende beziehungsweise bewegte Ofenatmosphäre variiert. Durch Vorversuche wurden geeignete Parametervariationen von Besatzdichte, Sintertemperatur und Haltezeit erprobt, um den gewünschten Wertebereich an Sintermasseverlust zu erreichen. Um einen Einfluss der Öfen und Besatzmaterialien, wie beispielsweise Kapseln oder Haltegitter, auszuschließen, wurden diese gezielt mit PbO-vorverunreinigt, bis eine stabile PbO-Sättigung vorlag. Tabelle 3-3 gibt einen Überblick zu den Besatzvariationen des Sinterprozesses.

Die gekapselte Sinterung stellt mit stehender Atmosphäre und dem mit Abstand geringsten verfügbaren Volumen an Sinteratmosphäre pro Stack eine der beiden Randlagen des Versuchsfeldes dar. Die Kapseln waren, anders als im Bild (siehe Tabelle 3-3) ersichtlich, während des Sinterprozesses mit einem Deckel verschlossen. Bei allen anderen Besatzvariationen kommt es durch den kontinuierlichen Atmosphärenwechsel im Brennraum und durch die Relativbewegung der Proben im Ofen auf dem Drehherd zu bewegter Atmosphäre im Sinterbesatz. Weiterhin nimmt die Anzahl der direkt benachbarten Stacks bei den Besatzdichten Vollbesatz, Schachbrettbesatz und Solitär immer mehr ab, wobei gleichzeitig das zur Verfügung stehende Volumen pro Stack zunimmt.

Die Sinterung der Proben wurde in zwei Ofenläufen durchgeführt. Der erste Ofenlauf umfasste die Randlagen des Versuchspunktes – gekapselte und offene Sinterung der Stacks – bei der das gesamte

Ofenvolumen zur Verfügung stehen musste. Der zweite Ofenlauf umfasst die beiden anderen Besatzvarianten Vollbesatz und Schachbrett, mit deutlich geringerem verfügbarem Ofenvolumen pro Stack, wie Tabelle 3-3 zu entnehmen ist. Während des Sinterprozesses werden die Proben durch keramische Gitter aus Al_2O_3 mechanisch stabilisiert und vor dem Umkippen geschützt. Diese Gitter wurden von Al_2O_3 Distanzhülsen getragen, welche drei Positionen im Besatz anstelle eines Stacks belegen. Die Kapsel und alle weiteren Sinterhilfsmittel bestanden aus Al_2O_3 , das in Vorversuchen gezielt mit PbO aus der Sinteratmosphäre in einen stabilen Zustand vorverunreinigt wurde. Die lange Haltezeit von sieben Stunden wurde gewählt, um ausreichend Zeit für die Auswirkungen der Atmosphärenvariation sicherzustellen. Von jeder Besatzvariation wurden mindestens 50 Proben erstellt.

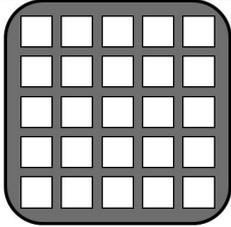
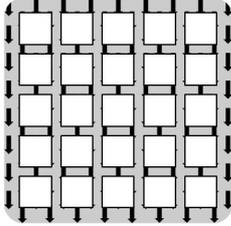
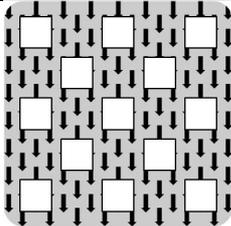
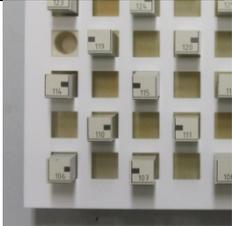
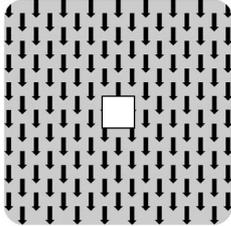
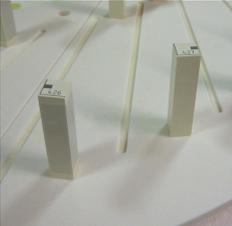
Besatztyp	Verfügbares Ofenvolumen pro Stack	Atmosphäre	Im Besatz direkt benachbarte Stacks	Schematische Darstellung	Foto
Kapsel	15 cm^3	stehend	3-8		
Vollbesatz	$\sim 100 \text{ cm}^3$	bewegt	3-8		
Schachbrett	$\sim 100 \text{ cm}^3$	bewegt	1-4		
Solitär	$> 4000 \text{ cm}^3 / \infty$	bewegt	0		

Tabelle 3-3: Besatzvariationen Sintern

3.3 Charakterisierung

Mit Ausnahme der Anlage zur elektrischen Charakterisierung der Leerlaminatproben und den Anlagen der extern durchgeführten Messungen, wie Heliumpyknometrie und Quecksilberporosimetrie, befanden sich alle verwendeten Messgeräte in einer Prüfmittelüberwachung. Die Messgerätefähigkeit der Anlagen ist nachgewiesen. Der Nachweis der Fähigkeit und die Überwachung der Stabilität von Messprozessen sollen sicherstellen, dass eine Messeinrichtung am Einsatzort ein Qualitätsmerkmal mit hinreichend geringer systematischer Messabweichung und Messwertstreuung (jeweils bezogen auf die Merkmalstoleranz) messen kann (39).

3.3.1 Masseverlust

Absolutwertbestimmung

Massebestimmungen an Aktor- und Leerlaminatstacks wurden auf Waagen der Modelle Sartorius LA 220S sowie LA 620S (Sartorius, Göttingen) mit einer Genauigkeit von 1 mg durchgeführt. Die Masseverluste werden prinzipiell in Gewichtsprozent angegeben und wurden wie folgt ermittelt.

$$\Delta m_{sint} [\text{gew}\%] = \frac{m_{braun} - m_{gesintert}}{m_{braun}} * 100 \quad 3.3$$

Thermogravimetrie

Darüber hinaus wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) an ausgestanzten Leerlaminaten durchgeführt. Aufgrund der anlagenseitig beschränkten Probenmenge war es nicht möglich Lamine aus mehreren Schichten zu untersuchen. Für die Untersuchungen wurde eine STA 449 Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb) verwendet. Es wurden sieben runde Folienproben mit einem Durchmesser von 5 mm, in Summe circa 80 mg in einem PbO-gesättigten Tiegel aus Al₂O₃ untersucht. Eine Variation der Sinteratmosphäre war in diesem Fall aufgrund des Anlagenaufbaus nicht möglich. Das Temperaturprofil bestand aus einer Aufheizphase mit 5 K/min, einer Haltezeit von zwei Stunden bei 1030° C und einer Abkühlphase mit 10 K/min.

3.3.2 Dichte und Porosität

Dichtemessung Grünlinge und gesinterte Proben

Die absolute Dichte von Proben im Grünzustand sowie von gesinterten Proben wurde auf denselben Waagen nach dem Archimedes-Prinzip ermittelt. Dafür wurde zunächst die Trockenmasse m_{tr} und anschließend die scheinbare Masse der Probe unter Wasser m_{H_2O} bestimmt. Zur Berechnung der relativen Dichte ρ_{rel} wurde mit einem Heliumpyknometer (AccuPyc 1330, Micromeritics Ltd, Norcross, USA) die theoretische Dichte ρ_{theo} bestimmt. Hierzu wurden jeweils eine Aktorprobe und eine Leerlaminatprobe zu Pulver zermahlen und vermessen. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte des

Wassers ρ_{H_2O} wurde vernachlässigt. Die absolute und relative Dichte wurden nach Gleichungen 3.4 und 3.5 berechnet.

$$\rho_{abs} \left[\frac{g}{cm^3} \right] = \frac{m_{tr}}{(m_{tr} - m_{H_2O})} * \rho_{H_2O} \quad 3.4$$

$$\rho_{rel} [\%] = \frac{m_{tr}}{(m_{tr} - m_{H_2O})} * \rho_{theo} \quad 3.5$$

Dichtemessung Braunlinge

Für Proben im Braunlingszustand wurde die Dichte nach dem Immersionsverfahren gemäß EN 623-2 (40) bestimmt. Hierfür erfolgte zunächst eine Trocknung der Versuchsteile. Abweichend von der Norm wurde jedoch eine Trocknungstemperatur von 250 °C eingestellt und für 20 Stunden gehalten. Nach Entnahme aus dem Trockenschrank erfolgte die Abkühlung in einem geschlossenen Exsikkator. Die Ermittlung der Trockenmasse der Proben wurde unmittelbar nach der Entnahme aus dem Exsikkator durchgeführt. Anschließend erfolgte eine Evakuierung im luftdicht verschlossenen Exsikkator bis zu einem Druck von circa 23 mbar. Nachdem sich dieser Druck konstant eingestellt hatte, wurde er für mindestens 30 Minuten aufrecht erhalten. Danach wurde die Immersionsflüssigkeit, in diesem Fall Wasser, unter Vakuum zugetropft. Unter diesem Druck siedet Wasser und sorgt somit für eine vollständige Infiltration der Poren. Der tiefe Druck wurde weitere 30 Minuten aufrecht erhalten und anschließend durch Belüften langsam bis auf Umgebungsdruck erhöht. Um vollständige Penetration zu gewährleisten wurden die Proben noch weitere 30 Minuten unter Wasser gehalten. Anschließend erfolgte eine Bestimmung der scheinbaren Masse unter Wasser. Im Anschluss wurde die jeweilige Probe oberflächlich mit einem saugfähigen Tuch abgetrocknet und an Luft gewogen. Dadurch konnte eine Masse der flüssigkeitsgesättigten Probe m_f bestimmt werden, mit der nach Gleichung 3.6 die relative Dichte errechnet wurde. Es handelt sich dabei um eine Rohdichte. Als Dichte der Immersionsflüssigkeit ρ_L wurde 1 g/cm³ angenommen.

$$\rho_{abs} \left[\frac{g}{cm^3} \right] = \frac{m_{tr}}{(m_f - m_{H_2O})} * \rho_L \quad 3.6$$

Porosität

Die Porosität einer exemplarischen, gesinterten Aktorprobe wurde mittels Quecksilber-Porosimetrie (Pascal 140/440, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) bestimmt. Dabei wurden elektrodenfreie Keramikstücke aus dem Kopf- und Fußbereich des Aktors präpariert, um eine Verfälschung der Messwerte durch Amalgambildung zu vermeiden.

3.3.3 Schwindung

Absolutwertbestimmung

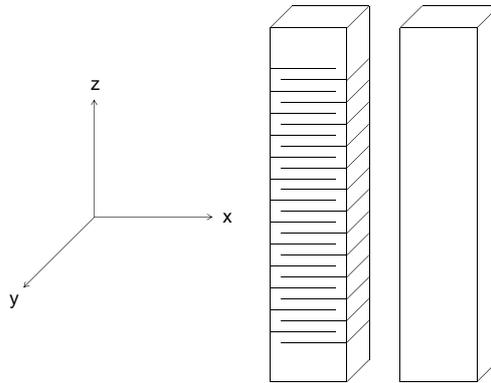


Abbildung 3-5: Skizze von Aktor- und Leerlaminatstack mit Angabe der Raumrichtungen

Die Bestimmung der Schwindung erfolgte durch geometrische Vermessung vor und nach dem Sinterlauf mittels digitaler Messtaster (Dr. Johannes Heidenhain GmbH, Traunreut) mit einer Genauigkeit von 10 µm. Um eine Verfälschung der Messung durch Ausbrüche oder Abplatzer an den Braunlingen zu vermeiden, wurden die Messungen im Grünzustand und nach dem Sintern durchgeführt. Die Schwindung wurde in jeder Raumrichtung nach Formel 3.7 berechnet. Dabei steht *i* für die jeweilige Raumrichtung. Abbildung 3-5 stellt das Koordinatensystem dar, in dem die Proben vermessen wurden.

$$\Delta l_i [\%] = \frac{l_{i \text{ grün}} - l_{i \text{ gesintert}}}{l_{i \text{ grün}}} * 100 \quad 3.7$$

Dilatometrie

Die Schwindung wurde zusätzlich mittels Dilatometrie (Dil402, Netzsch Gerätebauch GmbH, Selb, Germany) über den gesamten Sinterprozess hinweg bestimmt. Auf Grund der Probenkammergeometrie mussten kleinere Probengrößen gewählt werden. Im Zuge dessen wurden zylinderförmige Lamine, Leerlamine und bedruckte Lamine, mit einem Durchmesser von 8,5 mm und einer Länge von 7,7 mm aufgebaut. Das verwendete Sinterprofil umfasste eine Aufheizrate von 5 K/min bei einer Maximaltemperatur von 1100 °C ohne Haltezeit.

3.3.4 Sinterverzug

Der Sinterverzug der Stacks, den man vereinfacht auch als Verkrümmung der Stacks bezeichnen kann, wurde mit den gleichen digitalen Messtastern (Dr. Johannes Heidenhain GmbH, Traunreut) bestimmt. Eine schematische Skizze zum Messverfahren ist in Abbildung 3-6 zu finden. Es wurde die maximale Geometrieabweichung vom idealen Quader auf mittlerer Stackhöhe in x- und y-Achsenrichtung (Raumachsen analog Schwindungsmessung) ermittelt. Dafür wurden die Stacks auf eine plane Fläche aufgelegt, die Länge l_1 bestimmt, der Stack um 180° gedreht und erneut die Länge

l_2 bestimmt. Aus der Differenz der beiden Messwerte ergibt sich ein Einzelwert über die Stackverkrümmung. Die Krümmungsrichtung definiert sich über das Vorzeichen des Krümmungswertes.

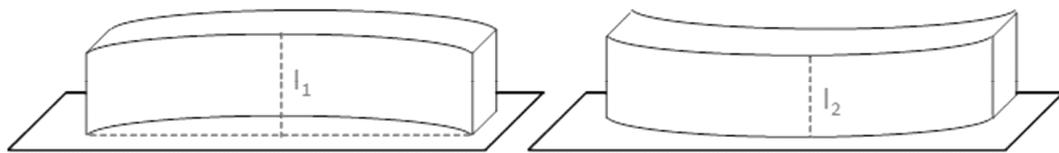


Abbildung 3-6: Skizze zur Vermessung des Sinterverzugs

3.3.5 Gefügeanalyse

Korngrößenbestimmung

Die Korngröße wurde mit einem System ermittelt, das als „Quantitative Gefüge Analyse“ (QGA) bezeichnet wird. Es wurde vom Steinbeis-Transfer-Zentrum Aalen in Zusammenarbeit mit der Robert Bosch GmbH entwickelt. Die keramographische Präparation umfasst einen mehrstufigen Schleif- und Polierprozess, bei dem circa die Hälfte des Aktors abgetragen wird (siehe Abbildung 3-7). Dabei fanden das Präparationsgerät TegraSystem sowie ein Probenbeweger TegraForce 5 (beide Struers A.S., Struer, Dänemark) Verwendung. Im Anschluss an die Präparation werden die Proben mit verdünnter Flußsäure (HF) angeätzt, um die Korngrenzen sichtbar zu machen.

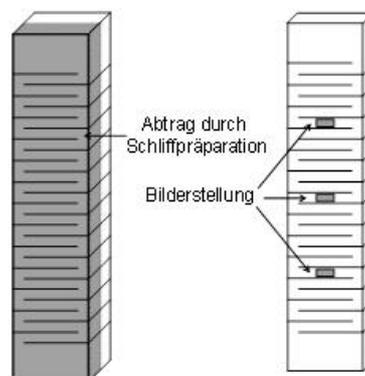


Abbildung 3-7: Skizze zur Schliifpräparation und Bilderstellung der Gefügeanalyse

Die Bilderstellung erfolgte an einem Auflichtmikroskop Axio Imager M1 (Carl Zeiss AG, Oberkochen) bei 50-facher Vergrößerung. Es wurden drei Bildausschnitte von $78 \mu\text{m} \times 180 \mu\text{m}$ an solchen Positionen erstellt, wie in Abbildung 3-7 skizziert und anschließend mit Hilfe der Software AxioVision ausgewertet. Das Format der Bildausschnitte ist so gewählt, dass bei der Vermessung von Aktorstak jeweils nur die Keramikschicht zwischen zwei Elektroden aufgenommen und ausgewertet wird. Bei Leerlaminatstacks wurden Bilder an vergleichbaren Positionen erstellt. Die Software ermöglicht die automatisierte Erkennung der Korngrenzen, so dass nur noch manuelle Kontrolle und wenig Nacharbeit notwendig ist (siehe Abbildung 3-8 links). Dies ermöglicht die Erfassung einer Vielzahl von

Körnern bei überschaubarem Aufwand und damit eine gute Statistik für die Auswertung der Korngröße. Die Klassifizierung der Korngrößen findet durch Berechnung des Flächeninhalts der angeschliffenen Körner statt. Die angegebenen Werte geben Radius eines vergleichbar großen, ideal runden Kornes an. Bei jeder Gefügeanalyse werden mehr als 4000 Körner ausgewertet.

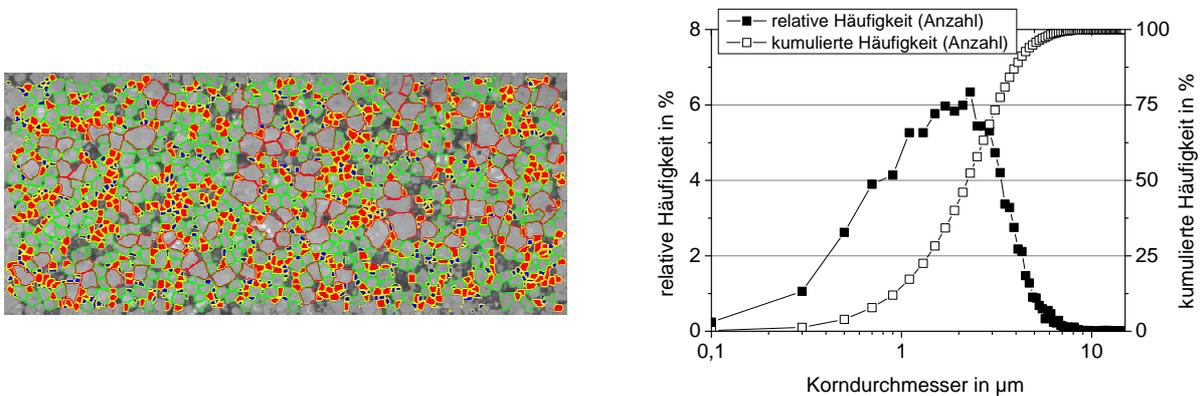


Abbildung 3-8: Ausgewertete Aufnahme zur Gefügeanalyse (links) und exemplarische Korngrößenverteilung (rechts)

Zum Vergleich der Korngrößen verschiedener Proben werden die Kennzahlen d_{circle} und d_{90} verwendet. Diese beschreiben den anzahlgewichteten Mittelwert der Korndurchmesser bei Annahme ideal runder Körner gleicher Größe sowie das 90% Quantil der Korngrößenverteilung. Die detailliertere relative und kumulierte Häufigkeitsverteilung einer Auswertung der optisch gemessenen Korngrößen ist exemplarisch in Abbildung 3-8 rechts zu sehen. Das auf optischer Lichtmikroskopie basierende System ist für Korngrößen ab circa 2 µm ausgelegt.

REM Aufnahmen Sekundärphase

Für die qualitative Charakterisierung der Sekundärphase im Gefüge wurden zusätzlich FE REM Aufnahmen an einzelnen, ausgewählten Proben erstellt. In diesem Fall wurden nur Aktorstacks charakterisiert. Diese wurden unmittelbar vor der Messung mit Skalpell und Hammer gezielt an der Grenzfläche zwischen Elektroden und Keramik gebrochen, so dass „frische“ Bruchflächen vorlagen. Anschließend wurden die Proben mit Kohlenstoffband auf einem REM Probenhalter fixiert und ohne weitere Beschichtung im REM abgebildet. Dabei kam ein REM Supra 55 VP M1 (Carl Zeiss AG, Oberkochen) zur Anwendung. Die Anregungsspannung betrug 10 kV.

3.3.6 Röntgendiffraktion

Für die röntgendiffraktometrische Untersuchung wurden die Proben zuerst mittig gebrochen, um das Gefüge an den Bruchflächen und damit in einem charakteristischen Bereich untersuchen zu können. Des Weiteren ermöglicht diese Probenpräparation an den Aktorstacks sowohl eine Untersuchung der Keramik-, als auch der Elektrodenoberfläche. Um die durch den Bruch hervorgerufenen mechanischen Spannungen im Gefüge abzubauen, wurden diese bei 550°C für vier Stunden gegläht.

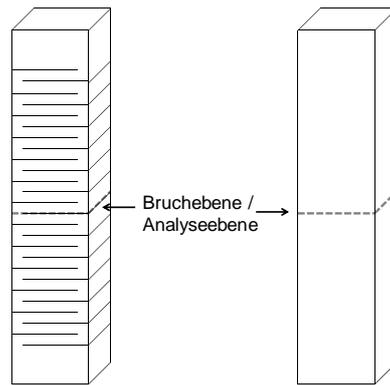


Abbildung 3-9: Probenpräparation für Röntgendiffraktion

Für die Aufnahme des Röntgendiffraktogramms wurde ein Diffraktometer vom Typ Bruker D8 Discover (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe) in theta-2theta Bauweise mit Bragg Brentano Reflektionsgeometrie verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 45 kV und die Stromstärke 40 mA. Es wurde im Beugungswinkelbereich 20° bis 75° an keramischen Oberflächen und 20° bis 90° an der Elektrodenoberfläche mit Cu-K α Strahlung (Graphit-Monochromator) bei einer Schrittgeschwindigkeit von $0,03^\circ$ gemessen. Die Messzeit pro Schritt betrug 24 s. Primärseitig kam ein $800\mu\text{m}$ Kollimator zum Einsatz, sekundärseitig ein $2,5^\circ$ Soller vor dem Detektor (Lynxeye Detektor 1D, 1mm Iris). Die Proben wurden in x oder xy Richtung um je 0,5 mm oszilliert, bei einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/s.

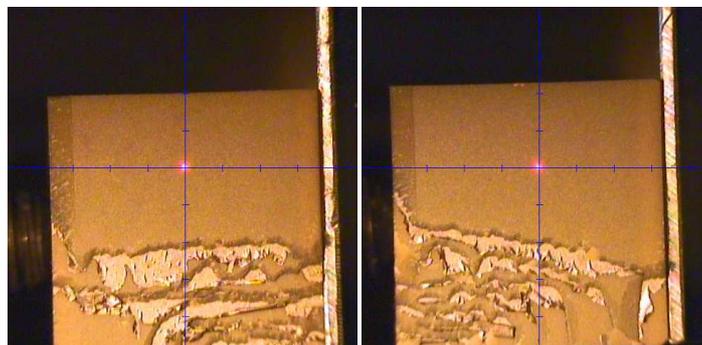


Abbildung 3-10: Exemplarische Aufnahmeposition Röntgendiffraktion

Die resultierenden Reflexe wurden mit in ICCD-Dateien (International Centre for Diffraction Data) eingetragenen Reflexen verglichen, um Rückschlüsse über den qualitativen Phasenanteil der Proben zu erhalten. Die Anwendung der Rietveld-Methode erfolgte mit der Software Diffra^{plus} TOPAS (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe).

3.3.7 Bruchmechanische Untersuchungen

Für die Festigkeitsuntersuchung an den Leerlaminat- und Aktorstacs wurde die Vier-Punkt-Biegung ausgewählt. Diese hat den Vorteil, dass die Probe im Gegensatz zur Drei-Punkt Methode nicht

punktuell belastet wird, sondern das Biegemoment konstant über einen größeren Bereich der Probe verteilt wird. In Abbildung 3-11 ist links der schematische Aufbau einer Vier-Punkt-Biegung und rechts die Aufnahme einer exemplarischen Leerlaminatprobe in der Prüfmaschine der Firma Zwick (Zwick GmbH und Ko. KG, Ulm) dargestellt.

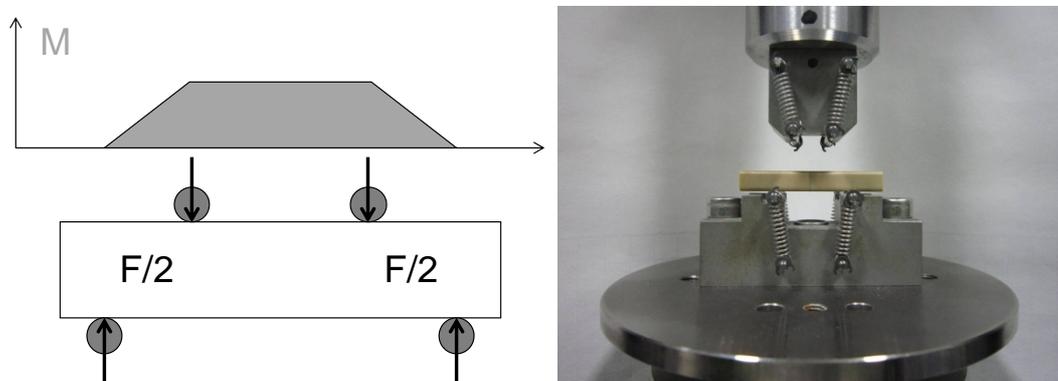


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung Vier-Punkt-Biegung (links) und Leerlaminatstack in Prüfmaschine (rechts)

Die maximale Biegespannung ergibt sich aus der Kraft F , mit der die Probe belastet wird sowie der Probengeometrie. Um den Einfluss von Störgrößen aus Geometrie und Oberfläche, wie beispielweise Schleifriefen zu minimieren, wurden alle Proben mit dem identischen Werkzeug zeitnah hintereinander auf dieselbe Geometrie geschliffen. Es wurde dieselbe Geometrie wie für den späteren Verbau verwendet, die mit Abweichungen von weniger als 0,05 mm eingehalten wurde. Die Oberflächenqualität wurde damit ebenfalls wie für den späteren Verbau gewählt. Die R_z Werte der verschiedenen Probentypen und Besatzvariationen wurden an denselben Proben erfasst (Perthometer M1, Mahr GmbH, Göttingen). Der R_z Wert entspricht der gemittelten Rauhtiefe nach ISO, also dem Mittelwert der Absolutwerte der Höhen der fünf höchsten Profilkuppen und der Absolutwerte der fünf tiefsten Täler innerhalb der Bezugsstrecke (41)

Die Aktorstapfenproben wurden derart in der Prüfanlage positioniert, dass die Isozonen orthogonal zur Druckspannung an der Probenoberseite beziehungsweise Zugspannung an der Probenunterseite ausgerichtet waren. Dadurch wurde ein Einfluss von möglichen Formtoleranzen der Isozone weitestgehend vermieden. Die Leerlaminatproben wurden aus Gründen der Versuchshygiene identisch in der Prüfanlage positioniert. Die Dokumentation der bis zum Bruch ausgeübten Kraft und deren Auswertung erfolgt mit Softwareunterstützung (Origin, Score-Methode nach Blom). Es wurden pro Versuchspunkt 30 Proben charakterisiert, um eine ausreichende Statistik zu gewährleisten.

Für die Auswertung der bruchmechanischen Untersuchungen wurde die Weibull-Verteilung herangezogen. Beim Vergleich der ermittelten Bruchspannungen σ_b einer Vielzahl an Proben des gleichen keramischen Werkstoffs kann eine starke Streuung der Messwerte festgestellt werden. Die

Festigkeitsstreuung lässt sich auf die Streuung der Risslänge, beziehungsweise der Defekte in der Keramik, welche statistisch verteilt sind, zurückführen. Somit kann die Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten des Bruchergebnisses mit Hilfe von statistischen Verfahren ermittelt werden. Im Jahr 1939 fand der schwedische Ingenieur Ernst Hjalmar Waloddi Weibull folgenden Zusammenhang für das Versagen von spröden Materialien.

$$F(\sigma_b) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma_b}{\sigma_0}\right)^m} \quad 3.8$$

Bei Gleichung 3.8 handelt es sich um eine Verteilungsfunktion, welche später nach ihm benannt wurde. Die Weibull-Parameter m und σ_0 kennzeichnen die Verteilung. Das Weibull-Modul m ist der Formparameter und ein Maß für die Streuung der Festigkeit. Je näher die gemessenen Festigkeiten beieinander liegen, umso größer wird m und desto zuverlässiger ist das Material. Der zweite Weibull-Parameter wird als Skalenparameter σ_0 bezeichnet. Dieser ist näherungsweise der Wendepunkt der S-förmigen Verteilungsfunktion. Er gibt den Wert an, bei dem 63,2% der untersuchten Proben versagen wieder und wird deshalb auch als mittlere Festigkeit bezeichnet.

3.3.8 Dielektrische und piezoelektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung teilt sich auf in Kleinsignalverhalten und Großsignalverhalten. Ersteres beschreibt die dielektrischen Eigenschaften der Keramik. Das elektrische Feld durch die Ansteuerung ist in diesem Fall nicht ausreichend stark um die Domänenstruktur irreversibel zu ändern. Dabei werden die Permittivität und der Verlustfaktor $\tan\delta$ der Probe bestimmt. Die Permittivität beschreibt die Durchlässigkeit des Materials für elektrische Felder und wird über die relative Permittivität ϵ_r , auch Dielektrizitätszahl genannt, beschrieben. Der Verlustfaktor beschreibt das Verhältnis von Wirk- zu Blindleistung (42), wenn man die Proben als elektrisches Bauteil betrachtet. Das einfache Ersatzschaltbild eines Piezoaktors entspricht der Parallelschaltung von einem Kondensator mit der Reihenschaltung von einem Kondensator, einem Widerstand und einer Spule (32). Mit „Verlust“ ist hierbei die Energie gemeint, die elektrisch oder elektromechanisch verloren geht und beispielsweise in Wärme umgewandelt wird.

Das Großsignalverhalten beschreibt die elektrische Charakterisierung bei Ansteuerung mit ausreichend großer Feldstärke für die Auslenkung der Aktoren beziehungsweise Leerlaminatproben. Die piezoelektrischen Eigenschaften der Keramik werden in Form der Dehnung, also dem Längenverhältnis vor/nach Ansteuerung festgehalten.

Leerlaminatproben

Im ersten Teil wird auf die elektrische Charakterisierung der Tablettenproben eingegangen, die aus den Leerlaminatproben präpariert wurden. Das Kleinsignalverhalten der Proben wurde auf einem Impedance Analyzer HP4294 der Firma Agilent (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, USA)

bestimmt. Das Messprinzip basiert auf einer sich selbst ausgleichenden Brückenschaltung. Die Amplitude des elektrischen Feldes betrug bei allen Messungen 1 V/mm. Standardmäßig wurden die Proben bei 1 kHz gemessen. Die Proben wurden mittig kontaktiert und frei schwingend vermessen. Es wurden jeweils die Kapazität, die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r und der Verlustwinkel $\tan\delta$ bestimmt. Die relative Messgenauigkeit des Impedance Analyzers beträgt bei optimalen Bedingungen weniger als 1 %. Durch mangelnde Qualität der Proben, wie z.B. mangelhafter Planparallelität der Probe, Ungenauigkeiten in der Elektrodenfläche oder fehlerhaftem elektrischem Kontakt können jedoch Fehler bis zu 15 % auftreten.

Die Großsignalcharakterisierung erfolgte an einem intern aufgebauten Einzelmessstand. Hier wurden Dehnungskurven bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der anliegenden Feldstärke aufgenommen. Eine exemplarische Kurve bei bipolarer Ansteuerung ist in Abbildung 2-6 zu finden. Die Ansteuerung und Datenerfassung erfolgte zentral über einen PC mittels einer LabVIEW-Anwendung. Eine Hochspannungsquelle (Treck Inc., Modell 10/10B) liefert eine Spannung von bis zu 10 kV, was für die Proben der Stärke 1 mm ausreichend hohe Feldstärken ermöglicht. Zur Vermeidung von Überschlügen wurden die Proben mit Silikonöl benetzt. Ein Heidenhain Wegaufnehmer CT2501 (Dr. Johannes Heidenhain GmbH, Traunreut) erfasst die Dehnung parallel zum angelegten Feld. Die Metallspitze des Messtasters gewährleistet den elektrischen Kontakt mit der Probe. Der Absolutfehler des Wegaufnehmers beträgt 30 nm im Temperaturbereich von 19°C bis 21°C.

Proben für die Großsignalmessung wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, polarisiert und danach für 24 Stunden gealtert. Die darauf folgende unipolare Messung fand bei einer Feldstärke von 2,3 kV/mm und einer Frequenz zwischen 25-100 mHz statt. Die Proben wurden mit Dreieckssignalen angesteuert und fünf Mal zyklisiert. Die unipolaren Dehnungseigenschaften der Proben wurden bei jeder Ansteuerung ab dem zweiten Zyklus ausgewertet. Der erste Zyklus liefert Auskunft über den Polarisationszustand der Keramik und über die remanente Dehnung. Bei jedem Zyklus wurde die Messkurve auf ein möglicherweise auftretendes Offset korrigiert. Eine hinreichende Stabilität in der Keramik ist erreicht, wenn bei einem gegebenen elektrischen Feld die Abweichungen zwischen den Messzyklen vernachlässigbar klein sind. Die Proben wurden bei hohen elektrischen Feldstärken (>0,5 kV / mm) und im Niederfrequenz-Bereich angesteuert wurden. Die gesamte Dehnung hängt in diesem Fall von intrinsischen und extrinsischen Beiträgen ab. Daher ist es nur bedingt möglich die gemessenen Werte mit dem in der Literatur häufig genannten piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} in Relation zu setzen.

Um die Messungenauigkeiten von möglicherweise mangelhafter Probenqualität über eine Statistik auszugleichen, wurden aus jedem Leerlaminatstack mit charakteristischem Sintermasseverlust je

sechs Tablettenproben präpariert. So konnten einzelne fehlerhafte Proben identifiziert und gleichzeitig ein größerer, repräsentativer Bereich der Leerlaminatstacks vermessen werden.

Aktoren

Im zweiten Teil wird die elektrische Charakterisierung der Aktoren beschrieben. Das Kleinsignalverhalten der Proben wurde analog zu den Leerlaminatproben auf einem Impedance Analyzer bestimmt. Dabei kam das Modell 4263B der Firma Agilent (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, USA) zur Anwendung. Das Messprinzip basiert ebenfalls auf einer sich selbst ausgleichenden Brückenschaltung und die Aktoren wurden gleichfalls mittig kontaktiert und frei schwingend vermessen. Die Amplitude des elektrischen Feldes betrug bei allen Messungen 12 V/mm. Standardmäßig wurden die Proben bei 1 kHz gemessen. Es wurden jeweils die Kapazität, die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r und der Verlustwinkel $\tan\delta$ bestimmt. Die Aussagen zur relativen Messgenauigkeit des Impedance Analyzers treffen hier ebenso zu.

Auch in diesem Fall fand die Großsignalcharakterisierung auf intern aufgebauter Messtechnik statt. Der Aktor wird unter Vorspannung mit einer Feldstärke von 2,3 kV/mm mit 50 trapezförmigen Pulsen und einer Pulsdauer von 1 ms angesteuert, wobei nur das letzte Signal zur Auswertung herangezogen wird. Die Vorspannung wird vor der ersten Ansteuerung mechanisch über ein Spindel erzeugt und auf 15,9 +/- 0,2 MPa geregelt. Vor Messbeginn wird der Aktor über einen 5 MOhm Widerstand entladen. Die Dehnung der Aktoren, der sogenannten Aktorhub, wird mittels eines Laserinterferometers OFV-503-KUB (Polytec GmbH, Waldbronn) bestimmt. Die Messung der remanenten Dehnung wurde ebenfalls mittels eines Laserinterferometers durchgeführt, jedoch auf einer anderen Messeinrichtung als bei der unipolaren Dehnung. Bei dem System der Firma Alicona werden zwei Sensoren des Typs optoNCDT 2400 (Micro Epsilon Messtechnik GmbH, Ortenburg) verwendet und der Aktor wird nicht einseitig gegen einen Anschlag gemessen, sondern die Position beider Stirnseiten des Aktors wird gleichzeitig erfasst. Dabei entsteht ein potentiell doppelt so großer absoluter Messfehler.

Die Aktoren wurden wenn möglich zu 100 % elektromechanisch charakterisiert, abgesehen von denjenigen Proben, die während des Prozesses als Ausschuss ausgefallen sind. Die Statistik ist somit in diesem Bereich deutlich besser als bei den Leerlaminatproben.

4 Ergebnisse

Im vorhergehenden Kapitel 3 wurden der Aufbau und die Durchführung der Sinterversuche beschrieben. Dabei wurde eine Reihe von Messgrößen definiert, anhand derer der Versuch dokumentiert werden soll. Die Ergebnisse der Versuche werden im Folgenden in der vorgelegten Reihenfolge vorgestellt. Die ausführliche Diskussion der Ergebnisse erfolgt im anschließenden fünften Kapitel.

Die Ergebnisse der Versuche mit Aktor- und Leerlaminatstacks werden im ersten Unterkapitel vergleichend dargestellt. Die Ergebnisse der Modellproben werden im zweiten Unterkapitel erläutert. Bei vergleichender Darstellung der beiden Probenotypen werden für die Datenpunkte der Aktorstacks stets ausgefüllte, schwarze Quadrate sowie für die Datenpunkte der Leerlaminatstacks schwarze Quadrate ohne Füllung verwendet. Die Differenz zwischen den Probenotypen wird in Form von Dreiecken und gegebenenfalls auf einer Sekundärachse dargestellt. Alle weiteren Zuordnungen sind der Legende zu entnehmen.

Um eine möglichst übersichtliche Darstellung zu gewährleisten, erfolgt die Darstellung der Ergebnisse komprimiert in Form von Boxplots oder der Angabe von Mittelwerten und der einfachen Standardabweichung als Fehlerindikator. Im ersten Fall werden durch die Box die 25- und 75-% Quartile sowie der Median dargestellt. Der Mittelwert ist als zusätzliches kleines Quadrat ebenfalls in der Box zu finden. Die Whisker stehen für das 5 % und 95 % Quantil und weitere Ausreißer sind im Boxplot als Einzelpunkte dargestellt. Ansonsten entsprechen Einzelpunkte unikatsbezogenen Werten.

Die Grundgesamtheit der vermessenen Proben war nicht bei allen Charakterisierungsmethoden identisch. Die Datenbasis bei Sintermasseverlust- und Schwindungsbestimmung betrug prinzipiell 100 % bei einer Gesamtanzahl von über 700 Proben. Für die Dichtebestimmung wurden je nur zehn Proben pro Besatzvariation vermessen. Bei allen weiteren Untersuchungen, also Röntgendiffraktion und Gefügeanalyse, wurden einzelne, gezielt ausgewählte Teile mit repräsentativen Sintermasseverlustwerten für die Besatzvariation ausgewählt. Bei den bruchmechanischen Untersuchungen wurden pro Besatzvariation mindestens 25 Stack-Proben geprüft um eine ausreichende Repräsentanz der Statistik zu gewährleisten. Die elektrische Charakterisierung erfolgte bei den Aktorstacks zu 100%, bei den Leerlaminatstack wiederum nur an ausgewählten, charakteristischen Proben.

4.1 Aktoren und Leerlaminare

4.1.1 Masseverlust

Absolutwerte

Das Ziel einen möglichst breiten Wertebereich an Sintermasseverlustwerten abzudecken, wurde durch die gewählten Besitzvariationen erreicht. Abbildung 4-1 zeigt für beide Probentypen eine ähnliche Bandbreite an Sintermasseverlustwerten von 0,18 Gew.-% bis 2,02 Gew.-% für Aktorstacks und 0,15 Gew.-% bis 1,89 Gew.-% für Leerlaminatstacks. Die Wertestreuung ist bei den Besitzvarianten Vollbesatz und Schachbrett etwas höher als bei den Grenzlagen Kapsel und Solitär. Bei der Besitzvariante Vollbesatz weist insbesondere die Verteilung der Aktorstacks bereits einen bimodalen Charakter auf.

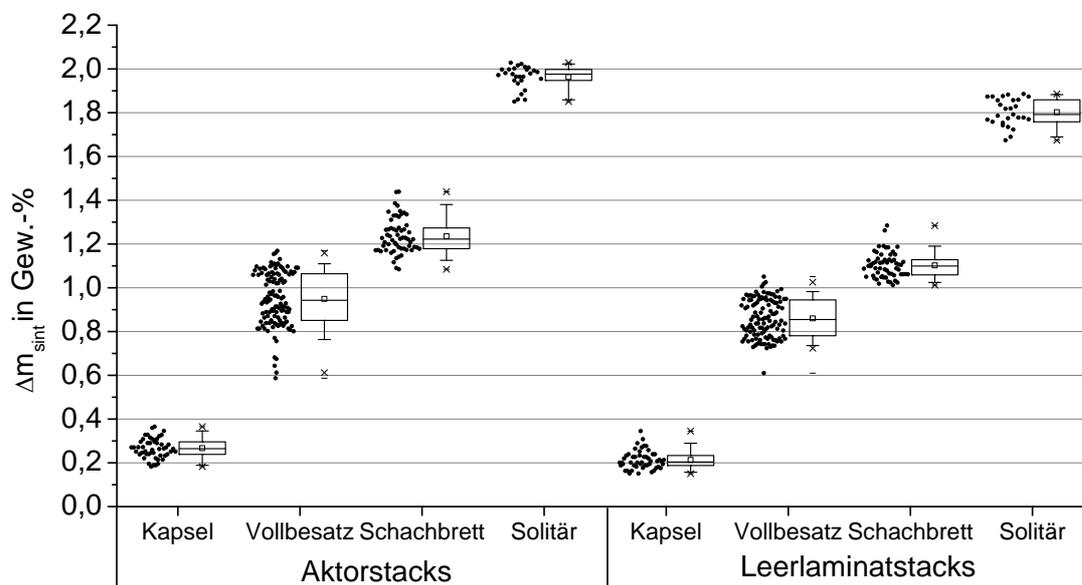


Abbildung 4-1: Boxplot Sintermasseverlust über Besitzvarianten

Der Sintermasseverlust zeigt eine systematische Differenz zwischen den Probentypen Aktorstacks und Leerlaminatstacks für alle Besitzvariationen. Die Mittelwerte der Sintermasseverluste aller Besitzvarianten für Aktor- und Leerlaminatstacks sowie deren Differenz, sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Die Aktorstacks zeigen stets einen höheren Sintermasseverlust als die Leerlaminatstacks. Die absolute Differenz an Masseverlust nimmt mit den Besitzvarianten von Kapsel über Vollbesatz und Schachbrett zu Solitär mit zunehmendem Sintermasseverlust zu. Dabei muss jedoch die deutlich kleinere Skalierung der sekundären y-Achse für die Masseverlustdifferenzwerte beachtet werden, so dass relativ betrachtet die Masseverlustdifferenz von circa 20% bei Sintervariation Kapsel bis circa 8% bei Sintervariation Solitär abnehmend verläuft. Weiterhin ist zu beachten, dass die Besitzvariante Kapsel als einzige den Sonderfall einer stehenden Atmosphäre aufweist.

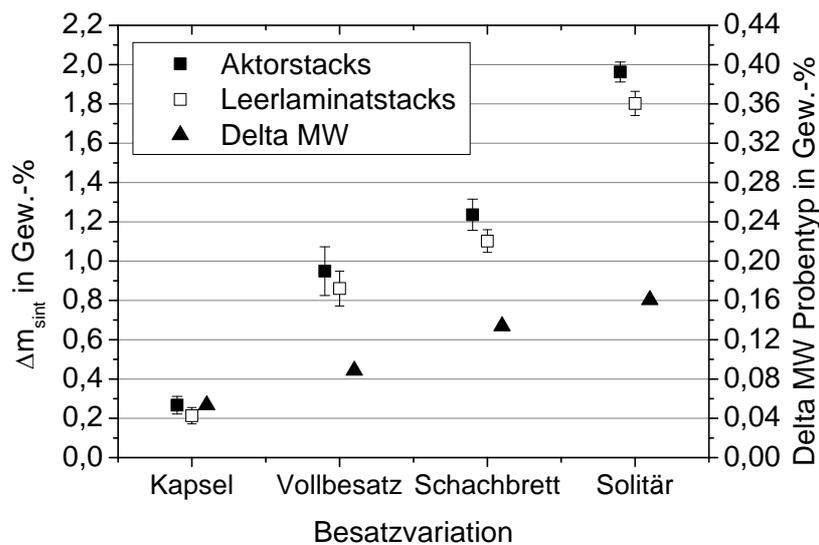


Abbildung 4-2: Mittelwerte Masseverlust über Besatzvariation

In Abbildung 4-3 ist die Verteilung der Sintermasseverlustwerte über eine Besatzvariante exemplarisch für die Kapsel dargestellt. Der Gradient zwischen den maximalen Sintermasseverlustwerten an den Ecken und minimalen Sintermasseverlustwerten in der Mitte der Kapsel ist bei beiden Varianten deutlich sichtbar. Durch die Erhöhung der Masseverlustwerte zu den Rändern der Kapsel hin zeigt sich ein badewannenförmiger Verlauf über den quadratischen Besatz.

Der Verlauf des Sintermasseverlustes über die anderen Besatzvarianten ist prinzipiell ähnlich, jedoch mit etwas größeren Differenzwerten bei Schachbrett und insbesondere Vollbesatz, wie dem Boxplot in Abbildung 4-1 zu entnehmen ist. Bei den solitär gesinterten Aktoren ist eine derartige Darstellung aufgrund des großen Abstands zu den benachbarten Stacks im Ofen nicht sinnvoll.

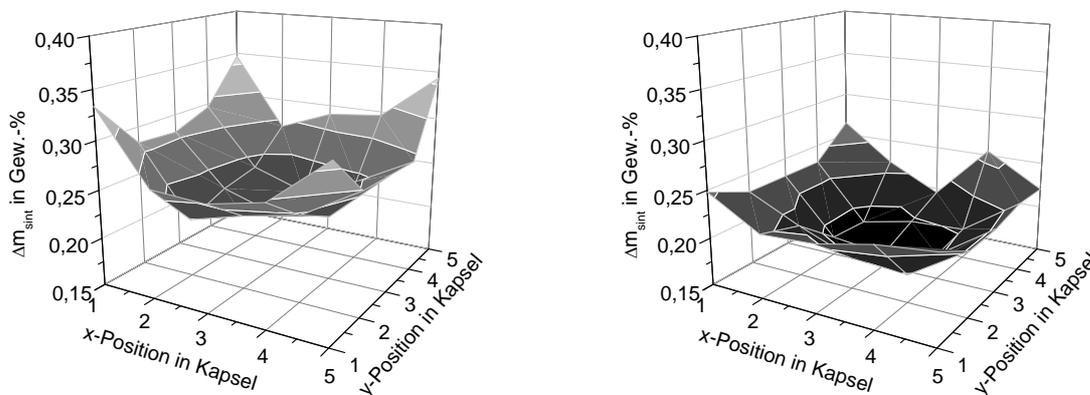


Abbildung 4-3: Sintermasseverlustverteilung in Kapsel für Aktorstacks (links) und Leerlaminatstacks (rechts)

Der badewannenförmige Verlauf des Sintermasseverlustes über die Besatzvarianten legt eine gegenseitige Beeinflussung der Stacks nahe, welche auch in

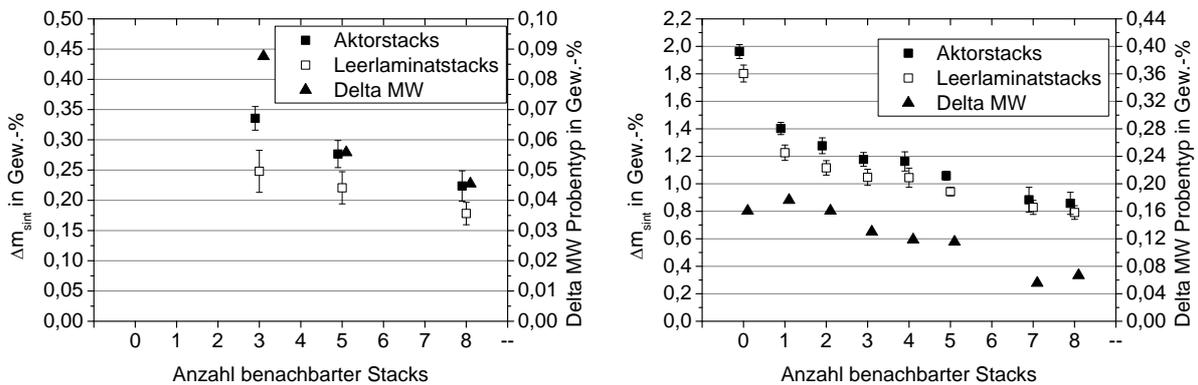


Abbildung 4-4 aufgezeigt wird. Es zeigt sich ein klarer Trend von abnehmendem Sintermasseverlust mit zunehmender Anzahl an benachbarten Stacks sowohl bei stehender, als auch bei bewegter Atmosphäre. Die Stacks aus der Besatzvariation Kapsel sind im linken Schaubild dargestellt, die Stacks aller anderen Besatzvariationen im rechten Schaubild. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der primären und sekundären y-Achsen. Der Grund hierfür sind zum einen die deutlich geringeren Absolutwerte an Sintermasseverlust, zum anderen auch die nur bedingte Vergleichbarkeit der Besatzvarianten aufgrund der fehlenden Strömung in der Kapsel. Der Sintermasseverlust der gekapselt gesinterten Stacks liegen deutlich unter dem Niveau der offen gesinterten Varianten. Selbst die Stacks an den Eckpositionen weisen deutlich geringere Sintermasseverlustwerte auf als Aktoren mit den acht maximal möglichen Nachbarstacks bei anderen Besatzvarianten.

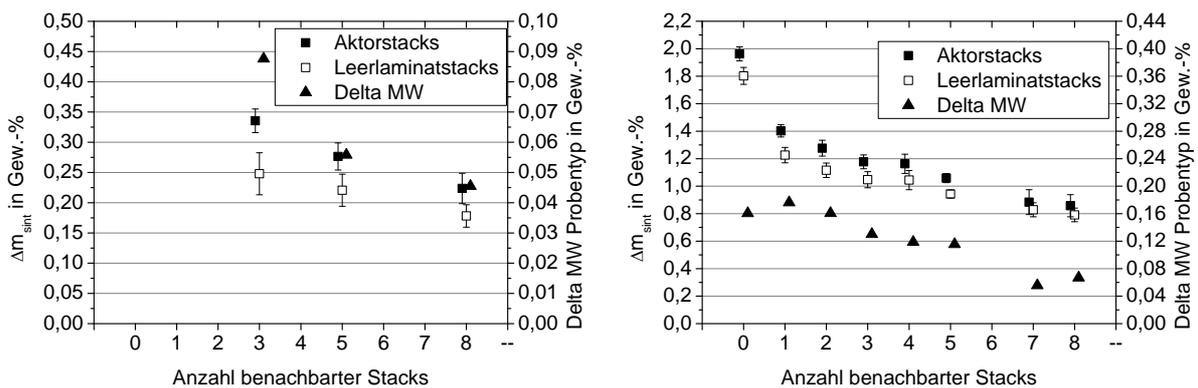


Abbildung 4-4: Sintermasseverlust über Anzahl benachbarter Stacks im Sinterofen für gekapselte (links) und offene (rechts) Besatzvarianten

Generell weisen die Eckpositionen bei allen Typen die geringste Anzahl benachbarter Stacks auf und die Positionen in der Mitte die höchste. Einige Positionen im Besatz sind mit Distanzhülsen aus Al_2O_3 besetzt, die für den Sinteraufbau notwendig waren. So ergeben sich unregelmäßige Anzahlen an Nachbarstacks wie beispielsweise vier oder sieben. Die Distanzhülsen wurden in Vorversuchen stabil

mit PbO aus der Sinteratmosphäre bis hin zur Sättigung vorverunreinigt, so dass sie keinen Einfluss auf die umgebenden Stacks nehmen.

Die Differenzen an Sintermasseverlust zwischen Leerlaminat- und Aktorstacks nehmen mit zunehmender Anzahl an benachbarten Stacks ebenfalls ab, insgesamt sind hier die relativen Unterschiede jedoch deutlich geringer. Zum einen fällt auf, dass die Besatzvariante Kapsel trotz stehender Atmosphäre bei gleicher Anzahl an benachbarten Stacks vergleichbare Werte aufweist wie die Besatzvarianten mit umströmtem Sintergut. Zum anderen zeigen die solitär gesinterten Stacks, ohne Nachbarstacks, sogar geringere Differenzwerte als Stacks mit einem Nachbar, also Eckstacks der Besatzvariante Schachbrett. Die Strömung scheint bei diesem Effekt daher eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Thermogravimetrie

Abbildung 4-5 zeigt linkerhand den exemplarischen Verlauf des Masseverlustes über die Zeit und rechterhand über die Temperatur, wie sie in einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) nachgestellt wurde. Die Vergleichbarkeit dieser Messkurve zum Verlauf des Masseverlusts im Sinterofen ist aufgrund der veränderten Probengeometrie nur bedingt gegeben. Das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis der untersuchten Proben ist deutlich größer als bei Stacks und das Sinterverhalten somit nur bedingt vergleichbar. Dies äußert sich insbesondere in den bereits hohen Sintermasseverlustwerten trotz der geringen Haltezeit von nur zwei Stunden. Weiterhin konnten durch den Messaufbau keine Atmosphärenvariationen dargestellt werden. Aus Gründen der Versuchshygiene wurde die thermogravimetrische Analyse in einem bis zur stabilen PbO-Sättigung kontaminierter Tiegel durchgeführt, der eine Beeinflussung durch die Peripherie vermied und die Atmosphäre in einem Sinterofen nachstellt.

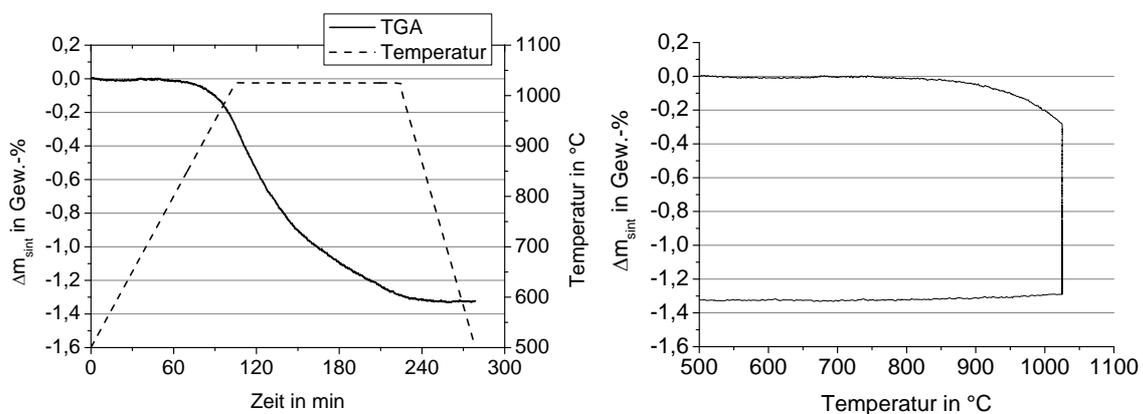


Abbildung 4-5: Thermogravimetrische Analyse Leerlaminat über Zeit (links) und Temperatur (rechts)

Der prinzipielle Verlauf der Thermogravimetrie-Kurve ist trotz andersartiger Probengeometrie sehr gut mit dem aus Sinterabbruchversuchen bekannten Verlauf (43) von Sintermasseverlust an Aktor-beziehungsweise Leerlaminatproben vergleichbar. Die Leerlamine zeigen schon deutlich vor Erreichen der Haltezeit ab einer Temperatur von ca. 800 °C einen Masseverlust, erreichen dann jedoch in der Haltezeit einen Wendepunkt und zeigen danach eine abnehmende Masseverlustrate. Mit Beginn der Abkühlung setzt auch der Masseverlust unmittelbar aus. Der bei der TGA in zwei Stunden erreichte Masseverlust von 1,3 Gew.-% ist repräsentativ für die erreichten Masseverlustwerte bei der Besatzvariante Schachbrett, jedoch unter dem Vorbehalt der unterschiedlich langen Haltzeiten. Der Verlauf muss also im Falle einer Sinterung von Laminaten im Besatz deutlich flacher verlaufen.

4.1.2 Dichte

In Abbildung 4-6 ist linkerhand die Entwicklung der Probendichte vom Grünling über Braunling zum gesinterten Körper dargestellt, jedoch unter dem Vorbehalt, dass bei der Dichtebestimmung der Braunlinge mit dem Immersionsverfahren eine andere Messmethode verwendet wurde als bei den Grünlingen und gesinterten Proben. Der hohe Anteil an Binder im Grünling bzw. an offener Porosität im Braunling führt zu deutlich geringeren totalen Dichten im Vergleich zum Sinterteil. Die im Diagramm angegebenen Fehlerbalken gehen in der Strichstärke unter, so dass insgesamt von einer sehr geringen Streuung der Dichtemessung ausgegangen werden kann. Insbesondere bei den Grünlingen konnten keine Dichteunterschiede festgestellt werden. Die Differenz der Dichtewerte zwischen Aktor- und Leerlaminatstacks ist in Abbildung 4-6 linkerhand auf der sekundären y-Achse mit dreieckigen Symbolen dargestellt. Diese zeigt einen systematisch abnehmenden Verlauf und nimmt für das Sinterteil sogar ein negatives Vorzeichen an.

Die mittels Heliumpyknometer an aufgemahlene Proben experimentell ermittelte theoretische Dichte beträgt 7,97 g/cm³ für Leerlaminatstacks und 7,99 g/cm³ für Aktorstacks. In der Literatur werden für kommerzielle, weichdotierte PZT-Keramik in Abhängigkeit der Dotierung Werte von 7,46 g/cm³ bis 8,10 g/cm³ angegeben (44). Dieser Messung nach zufolge kann bei den Braunlingen von einer Porosität von 44,8 % / 44,5 % für Leerlaminatstack / Aktorstack ausgegangen werden. Bei Missachtung der Stöchiometrieänderung durch abdampfendes PbO errechnet sich eine Dichte nach dem Sintern von 96,1 % bis 97,3 % für Leerlaminatstacks und von 96,0 bis 96,9 % für Aktorstacks.

Bei einer exemplarischen Quecksilberporosimetrie-Messung an elektrodenfreien Proben aus dem Kopf- und Fußbereich von Aktoren konnte praktisch keine Porosität nachgewiesen werden. Selbst bei maximalem Druck drang nur ein geringes Volumen von 0,31-0,33 mm³/g Quecksilber in die Poren ein. Die erreichte Dichte bei maximal anliegendem Druck von über 340 MPa betrug 7,94 g/cm³. Die geringe Abweichung der Dichte von 0,029 g/cm³ zu den gemessenen Werten bei der

Heliumpyknometrie, was einem Messfehler von 0,36 % entspricht, liegt im Rahmen der Messgenauigkeit.

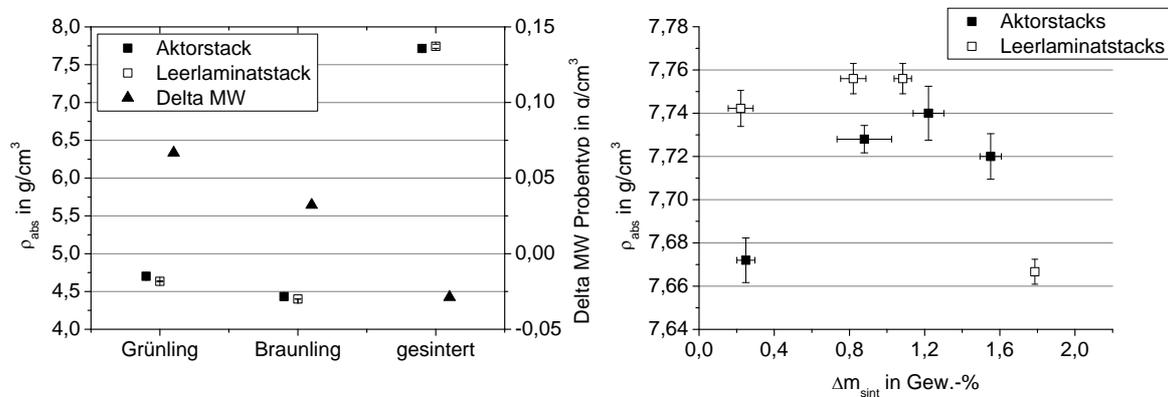


Abbildung 4-6: Dichte von Grün-, Braun- und Sinterteil (links) und Sinterdichte über Besatzvariation (rechts)

Der Verlauf der Sinterdichte von Leerlaminat und Aktorstacks über dem Sintermasseverlust ist rechterhand in Abbildung 4-6 dargestellt. Dabei fällt auf, dass zwar beide Probenotypen einen ähnlichen Verlauf zeigen, die Dichte der Leerlaminatstacks jedoch abgesehen von den Werten bei hohen Sintermasseverlusten immer größer ist als die der Aktorstacks. Beide Probenotypen zeigen die maximale Dichte im mittleren Bereich der Sintermasseverlustwerte. Die Leerlaminatstacks zeigen identisch hohe Werte für die Dichte der Besatzvariationen Vollbesatz und Schachbrett bei 0,82 Gew.-% und 1,08 Gew.-% Sintermasseverlust. Die Aktorstacks zeigen jedoch einen eindeutigen Peak bei der Besatzvariation Schachbrett mit 1,22 Gew.-% Sintermasseverlust, dieser liegt etwas tiefer als derjenige der Leerlaminatstacks. Ein systematischer Einfluss der Elektroden ist auch hier offensichtlich. Der Datenpunkt für die Aktorstacks der Besatzvariante Solitär stammt aus einem nachgezogenen Folgelos mit etwas geringeren Masseverlustwerten.

4.1.3 Schwindung

Absolutwerte

Eine Übersicht zur Schwindung der Probenotypen in den drei Raumachsen ist in Abbildung 4-7 zu sehen. Es sind jeweils die Mittelwerte aller Proben mit unterschiedlichem Sintermasseverlust dargestellt. Bei dieser verdichteten Darstellung zeigt sich, dass beide Probenotypen eine leichte Anisotropie der Schwindung zwischen x- und y- Achse haben. Darüber hinaus ist bei beiden Probenotypen eine deutliche Abweichung der Schwindung in z-Achsenrichtung festzustellen, jedoch in verschiedene Richtungen. Während die Aktorstacks eine stärkere Schwindung in z-Achsenrichtung, also orthogonal zur Stapel Ebene zeigen, weisen die Leerlaminatstacks eine geringere Schwindung auf. Ansonsten zeigen die beiden Probenotypen nur geringe Unterschiede. Auf den Einfluss des Sintermasseverlustes auf die Schwindung wird im Folgenden eingegangen.

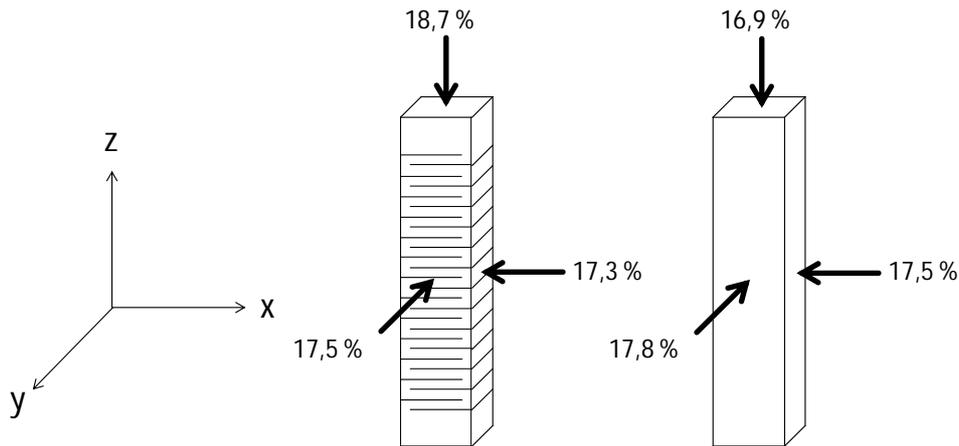


Abbildung 4-7: Übersicht Schwindung in den drei Raumachsen

In Abbildung 4-8 ist linkerhand die Sinterschwindung der Proben in x-Achsenrichtung, rechterhand die Schwindung in y-Achsenrichtung dargestellt. In Abbildung 4-9 ist auf der linken Seite die Sinterschwindung der Proben in z-Achsenrichtung und auf der rechten Seite die Differenz der Sinterschwindungswerte zwischen Leerlaminat- und Aktorstacks zu finden. Der Verlauf der Sinterschwindung in x- und y-Achsenrichtung ist dem Verlauf der Dichte über den Sintermasseverlust sehr ähnlich. Die Schwindungswerte für Aktorstacks liegen bei niedrigem Sintermasseverlust unterhalb derer von Leerlaminatstacks. Letztere fallen für hohe Sintermasseverlustwerte jedoch stärker ab. Die Peaks liegen ebenfalls vergleichbar zur Dichte jeweils bei den Mittelwerten des Sintermasseverlustes der Besatzvariationen Schachbrett mit 1,23 Gew.-% bzw. 1,11 Gew.-% für Aktor- und Leerlaminatstacks. Bei noch höheren Sintermasseverlusten nimmt die Schwindung wieder ab. Wenn man die Schwindungswerte über den Masseverlust mittelt, zeigt sich, dass beide Probentypen in x-Achsenrichtung mit 17,3 % bzw. 17,5 % geringer schwinden als in y-Achsenrichtung mit 17,5 % bzw. 17,8 %. Es liegt also für beide Probentypen eine geringe Schwindungsanisotropie zwischen x- und y-Achsenrichtung vor.

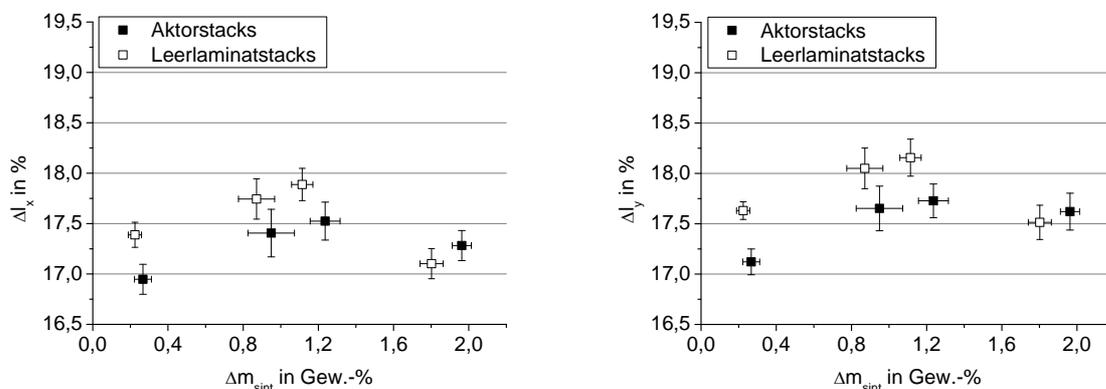


Abbildung 4-8: Schwindung in x-Achsenrichtung (links) und y-Achsenrichtung (rechts) über Sintermasseverlust

Die Schwindung in z-Achsenrichtung zeigt für beide Probenotypen ein anderes Verhalten. Hier kommt der Einfluss der Formgebung über Folienguss und Blocktechnik (Folienstapel) zum Tragen. Zum einen ist die Schwindung für Aktorstacks in z-Achsenrichtung deutlich höher, wohingegen die Schwindung für Leerlaminatstacks deutlich geringer ist als in x- und y-Achsenrichtung. Zum anderen ist auch der Verlauf über den Sintermasseverlust für beide Probenotypen abweichend von dem der x- und y-Achsenrichtung. Bei den Aktorstacks zeigt sich eine zunehmende Sinterschwindung mit dem Sintermasseverlust über den gesamten gemessenen Verlauf, bei Leerlaminatstacks hingegen tritt zwar ein vergleichbarer Verlauf auf wie in den anderen Achsen, jedoch mit viel geringeren Schwindungsunterschieden bei variiertem Sintermasseverlust.

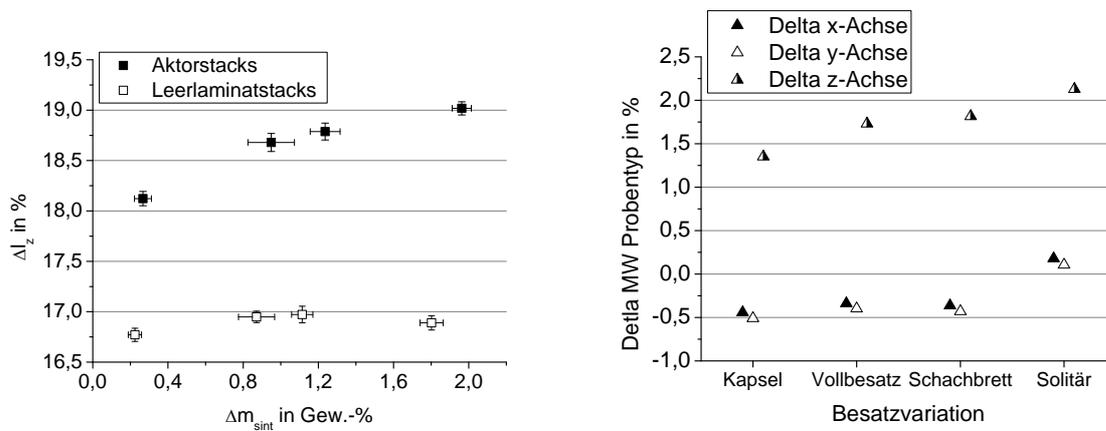


Abbildung 4-9: Schwindung in z-Achsenrichtung (links) und Delta Betrachtung über Sintermasseverlust (rechts)

Dilatometrie

Die Dilatometerproben wurden orthogonal zur Ebene der laminierten Folien vermessen und sind demnach am ehesten mit den Schwindungsdaten der Aktor- und Leerlaminatstacks in z-Achsenrichtung vergleichbar. Abbildung 4-10 zeigt vergleichend die Dilatometerkurven, Schwindung und Schwindungsrate, der beiden Probenotypen. Dabei fällt auf, dass die Dilatometerprobe mit Elektroden eine höhere Schwindung aufweist, genau wie die Aktorstacks beim Sinterversuch, allerdings mit einer sehr viel geringeren Differenz. Darüber hinaus treten beide Sinterpeaks der Probe mit Elektroden bei niedrigeren Temperaturen auf und der zweite Sinterpeak zeigt auch eine signifikant höhere Schwindungsrate. Im Temperaturbereich zwischen 600°C und 700°C sind an der Aktorstackprobe die Effekte der Verdichtung der Elektrode zu sehen.

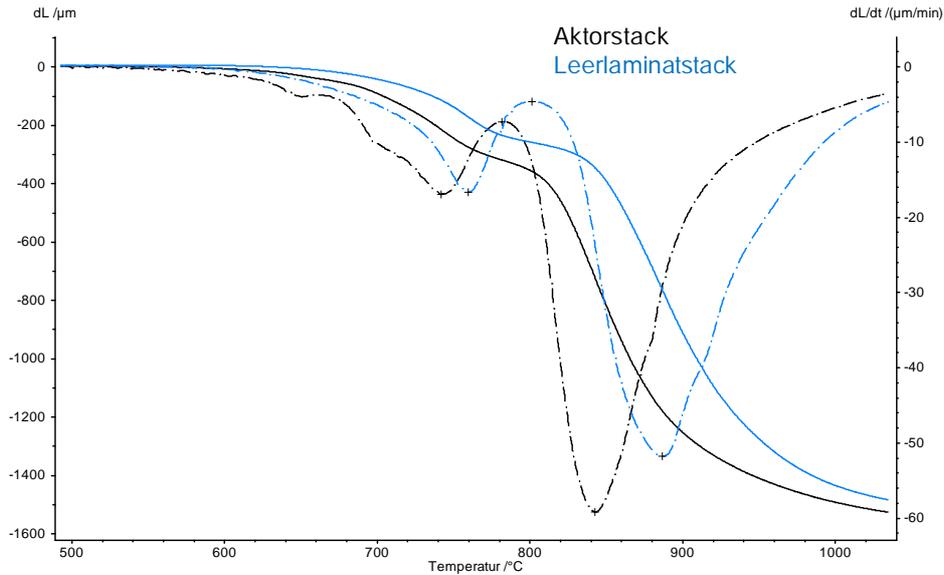


Abbildung 4-10: Dilatometerkurve Aktor- und Leerlaminatprobe

Die Dilatometerdaten zur Schwindung aus Tabelle 4-1 zeigen für die beiden Probentypen ein analoges Verhalten wie bei den Proben aus den Sinterversuchen. Auffällig ist jedoch der etwas höhere Sintermasseverlust der Leerlaminatproben im Vergleich zu Aktorprobe. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von dem der Sinterversuche. Jedoch sind die atmosphärischen Verhältnisse im Dilatometer und Sinterofen auch nur bedingt vergleichbar und die Dilatometerproben erfuhren keine Haltezeit bei Toptemperatur.

	Leerlaminatprobe	Aktorprobe
Sinterpeak 1	760°C	742°C
Sinterpeak 2	887°C	843°C
Relative Schwindung	19,4 %	19,7 %
Masseverlust	1,14 Gew.-%	1,07 Gew.-%

Tabelle 4-1: Daten Dilatometermessung

4.1.4 Sinterverzug

Der Sinterverzug der Stacks ist exemplarisch für die Besitzvarianten Kapsel und Vollbesatz in Abbildung 4-11 dargestellt. In dieser Schnittdarstellung aus der Vogelperspektive geben die Pfeile die Richtung der Verkrümmung (konkave Stackflanke) vor und die Länge der Pfeile den Betrag, allerdings in stark überhöhter Darstellung. Beide Schaubilder zeigen, dass sich die Stacks in den Randlagen der Besitzvarianten tendenziell immer zum benachbarten Stack und damit weg vom Rand des Besatzes, beziehungsweise der Ofenatmosphäre krümmen. Dies ist insbesondere an den Ecken der Besitzvarianten Kapsel und der Randreihe der Besitzvariante Vollbesatz zu erkennen. Die zweite Reihe der Besitzvariante Vollbesatz ist zwar immer noch in Richtung der Mitte des Besatzes geneigt,

jedoch mit deutlich geringerer Ausprägung. Beim Vergleich der Besatzvarianten fällt darüber hinaus auf, dass die Besatzvariante Vollbesatz eine stärkere Ausprägung an Verkrümmung aufweist als die Besatzvariante Kapsel. In der Kapsel kann sich, im Gegensatz zu allen anderen Besatzvarianten, aufgrund des geringen Volumens und der stehenden Atmosphäre eine homogenere Sinteratmosphäre ausbilden. Darüber hinaus sind Strömungseinflüsse vollkommen unterbunden. Diese sorgen unter anderem auch für die starke Streuung der Richtung einerseits sowie der Beträge der Stackverkrümmung andererseits.

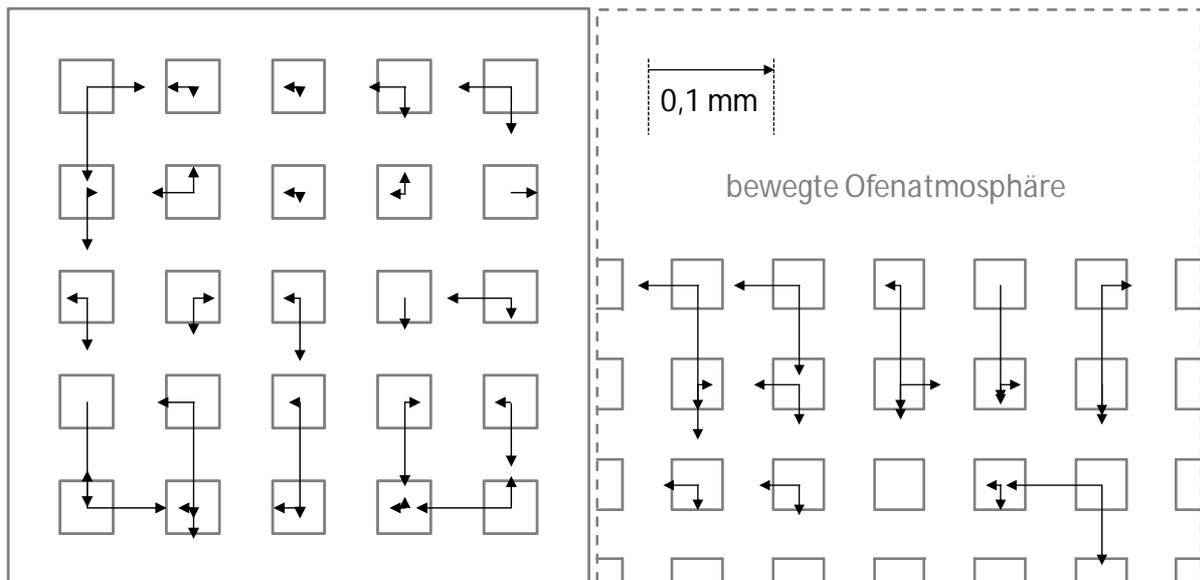


Abbildung 4-11: Krümmungsrichtung und Ausprägung bei Besatzvarianten Kapsel (links) und Vollbesatz (rechts)

Beim Vergleich der Stackverkrümmung von Aktorstacks und Leerlaminatstacks in Abbildung 4-12 zeigt sich, dass die Aktorstacks zumeist geringere Krümmungswerte und auch eine geringere Wertestreuung aufweisen. Die Krümmungsrichtung wurde in diesem Fall nicht beachtet. Des Weiteren zeigt sich, dass die Besatzvariante Kapsel bei beiden Probentypen die geringsten Krümmungswerte aufweist, wohingegen bei den Besatzvarianten in bewegter Atmosphäre teilweise deutlich höhere Krümmungswerte auftreten. Die Besatzvarianten zeigen zwar unterschiedlich starke Differenzen zwischen der Krümmung in x- und y-Achsenrichtung, die Rangfolge ist jedoch immer dieselbe. Die maximalen Krümmungswerte treten bei der Besatzvariante Solitär auf, und zwar nur in y-Achsenrichtung. Ein Einfluss der Sinteratmosphäre mit derartiger Auswirkung ist bei dieser Besatzvariante äußerst unwahrscheinlich, da es keine benachbarten Stacks gibt, die Einfluss nehmen könnten und die Sinteratmosphäre weitgehend homogen ist. Da lediglich die y-Achsenrichtung betroffen ist, liegt ein anderer Einflussfaktor nahe, in diesem Fall die radiale Wärmeeinbringung der Heizelemente. Dies wird eingehend in Kapitel 5 diskutiert.

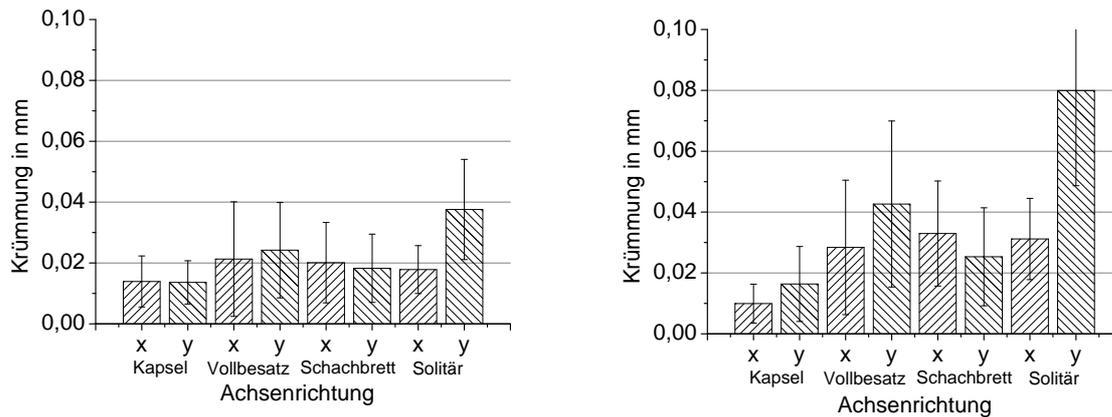


Abbildung 4-12: Gemittelte Stackverkrümmung über Besatzvarianten für Actorstacks (links) und Leerlaminatstacks (rechts)

Die Relevanz der Betrachtung des Sinterverzugs von Actorstacks ergibt sich zum einen aus potentiellen Fertigungs- und Handlingsproblemen bei zu starker Verkrümmung, beispielsweise bei der Sicherstellung eines ausreichenden Schleifaufmaßes bei industrieller Produktion. Zum anderen kommt es zu einer ungünstigen Ausrichtung der entstehenden Kräfte bei Ansteuerung. Der erstgenannte Punkt ist dabei zusätzlich von der Schwindungsthematik überlagert, welche bei zu großer Wertestreuung ebenfalls zu Schwierigkeiten beim Herstellungsprozess führen kann. Beide Aspekte gewinnen an Bedeutung bei Betrachtung noch größerer Bauteile oder schlankerere Aktoren mit noch höherem Aspektverhältnis von Länge zu Breite.

4.1.5 Gefügeanalyse

Korngrößenbestimmung

Die relative und kumulierte Häufigkeitsverteilung der Korngrößenbewertung für die Leerlaminatstacks ist in Abbildung 4-13 zu finden, diejenige der Actorstacks in Abbildung 4-14. Bei den Leerlaminatstacks wurden vier Proben mit Sintermasseverlustwerten von 0,25 Gew.-% bis 1,77 Gew.-% charakterisiert. Die Verteilungskurven verlaufen, insbesondere bei der kumulierten Häufigkeit, annähernd deckungsgleich. Es kann daher nicht von einem Einfluss des Sintermasseverlustes auf die Korngröße ausgegangen werden kann.

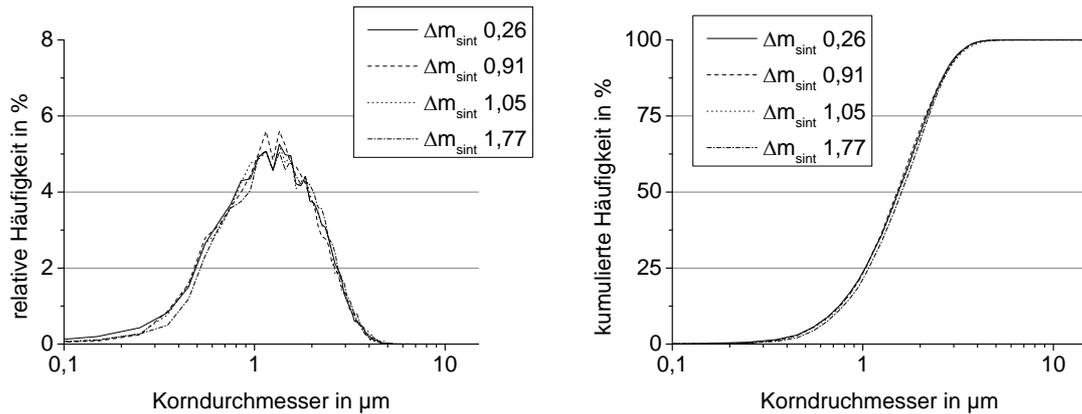


Abbildung 4-13: Häufigkeitsverteilung Korngröße Leerlaminatstacks

Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse der Aktorstacks in Abbildung 4-14 zeigen einen deutlichen Einfluss des Sintermasseverlustes auf die Korngröße. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden bei dieser Darstellung nur fünf Verteilungskurven von Proben im Bereich von 0,20 Gew.-% bis 2,01 Gew.-% Sintermasseverlust aufgenommen. Interessanterweise zeigt sich ausgehend von der Probe mit minimalem Sintermasseverlust mit zunehmendem Sintermasseverlust erst eine Abnahme der Korngröße bis zu mittleren Sintermasseverlustwerten und danach eine Zunahme. Die Verteilungskurven zeigen, abgesehen von der Probe mit maximalem Sintermasseverlust von 2,01 Gew.-%, die Zunahme der Korngröße nur durch eine Verschiebung der Häufigkeitsverteilung im Bereich größer 2 µm. Im Bereich kleiner 2 µm treten wenig Änderungen auf. Nur die Probe mit dem maximalen Sintermasseverlust von 2,01 Gew.-% zeigt ein anderes Verhalten. In diesem Fall liegen praktisch keine Körner mehr vor, deren Korngröße kleiner als ein Kreis mit 1 µm im Durchmesser sind.

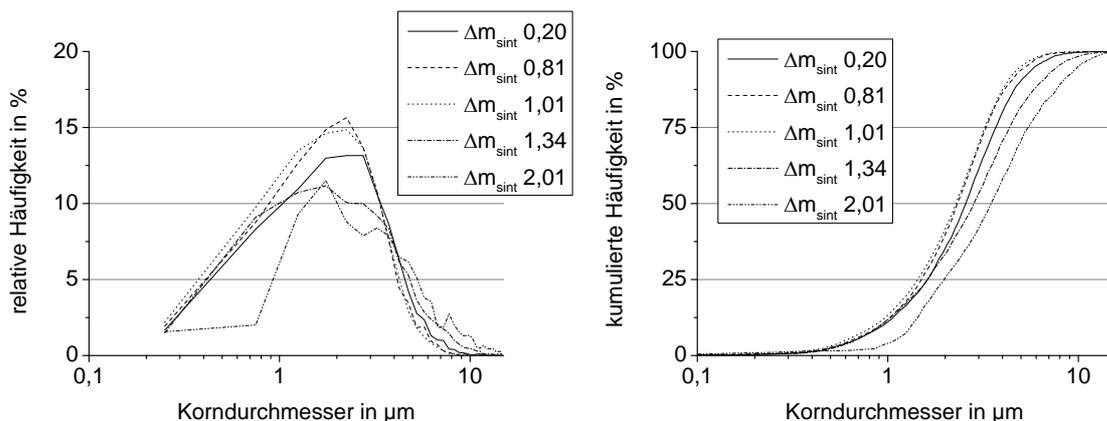


Abbildung 4-14: Häufigkeitsverteilung Korngröße Aktorstacks

Die zusammenfassende Darstellung der Gefügeanalyse ist in Abbildung 4-15 dargestellt. Links sind die d_{circle} Werte der Aktor- und Leerlaminatstack dargestellt, rechts die d_{90} Werte. Man beachte die

weitreichendere Skalierung der y-Achse im rechten Schaubild aufgrund der deutlich höheren Messwerte. Die Leerlaminatstacks weisen, wie bereits erwähnt, bei allen vier Proben unabhängig vom Sintermasseverlust beinahe identische Korngrößen auf, mit einem d_{circle} Wert im Bereich von $1,7 \mu\text{m}$ und einem d_{90} Wert von $2,8 \mu\text{m}$. Dahingegen zeigt sich ein deutlicher Einfluss des Sintermasseverlustes auf die Korngröße bei Aktorstacks. Ausgehend von einem minimalen d_{circle} Wert von $2,5 \mu\text{m}$ bei $0,94 \text{ Gew.}\%$ Sintermasseverlust nimmt die Korngröße zum einen mit abnehmendem Sintermasseverlust bis zu einem d_{circle} Wert von $2,9 \mu\text{m}$ zu. Zum anderen steigt sie mit zunehmendem Sintermasseverlust bis zu einem d_{circle} Wert von $4,3 \mu\text{m}$ an. Demnach zeigt die Besatzvariante Vollbesatz die geringste Korngröße und sowohl für die Besatzvariante Kapsel, als auch für die Besatzvariante Solitär nimmt diese zu. Die d_{90} Werte zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, weisen jedoch tendenziell einen noch stärkeren Anstieg bei zunehmendem Sintermasseverlust auf. Darüber hinaus fällt auf, dass die Aktorstacks selbst im Minimum mit einem d_{circle} Wert von $2,5 \mu\text{m}$ deutlich größere Korngrößen aufweisen als die Leerlaminatstacks mit Werten im Bereich von $1,7 \mu\text{m}$.

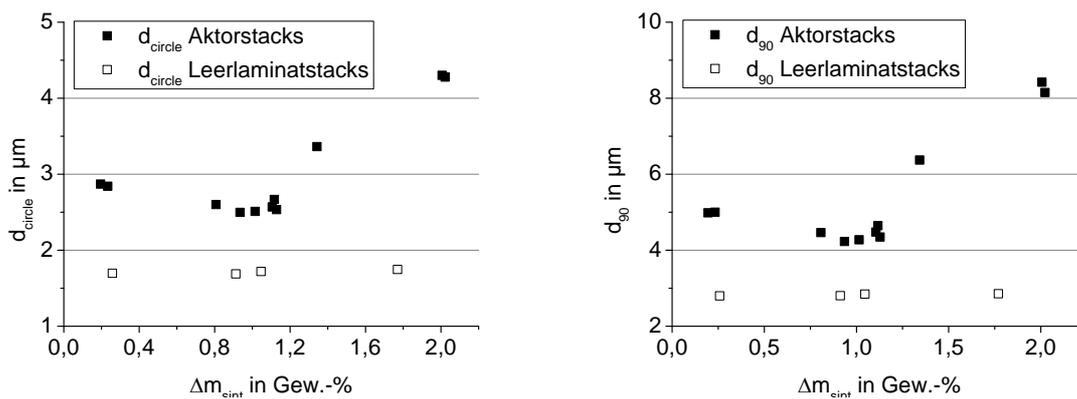
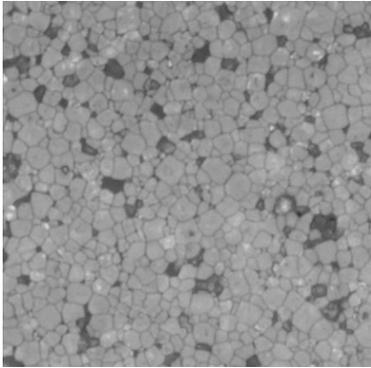
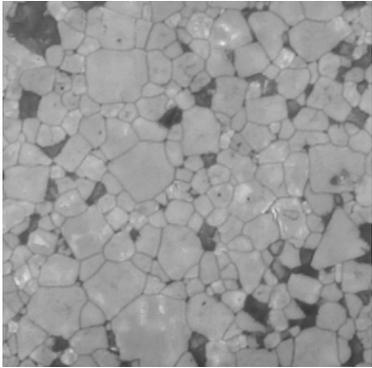
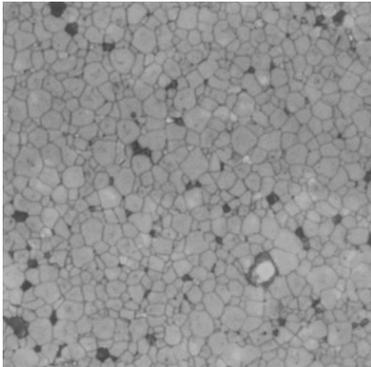
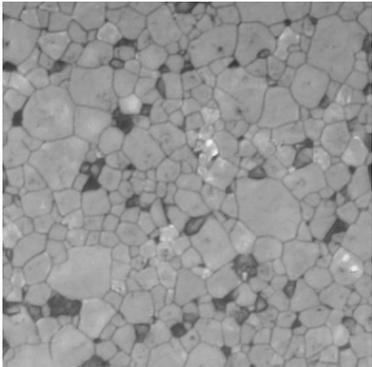
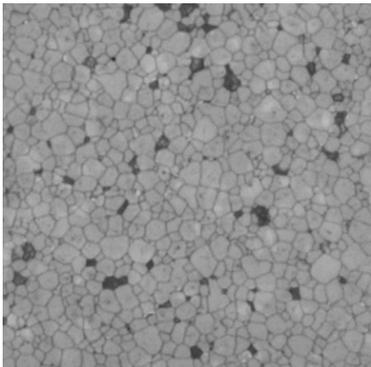
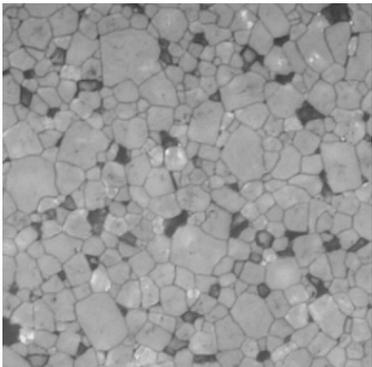


Abbildung 4-15: Korngröße d_{circle} (links) und d_{90} (rechts) von Aktorstacks und Leerlaminatstacks über Sintermasseverlust

Eine Übersicht zur Korngröße über die Besatzvarianten anhand von exemplarischen Gefügeaufnahmen ist in Tabelle 4-2 zu finden. Die Aufnahmen stellen exemplarische Ausschnitte der ausgewerteten Bilder in der Größe $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ dar. Die angegebenen Werte für die Korngröße ergeben sich aus der statistischen Auswertung von mindestens drei wesentlich größeren Aufnahmen des Formats $78 \mu\text{m} \times 180 \mu\text{m}$ (siehe Kapitel 3.3.5). Bei den dunklen Flächen in den Aufnahmen handelt es sich um Kornausbrüche, die bei der Probenpräparation unvermeidlich auftreten, nicht um Poren. Eine Quecksilberporosimetriemessung an Aktoren ist aufgrund der Amalgambildung mit dem in den Elektroden enthaltenen Silber nicht möglich. Es konnte jedoch auch an elektrodenfreien Proben vom Kopf- und Fußende von Aktorstacks keine Porosität per Hg-Porosimetrie nachgewiesen werden. Es ist tendenziell eine leichte Abnahme der Kornausbrüche von der Besatzvariante Kapsel bis

zur Besatzvariante Solitär zu erkennen, was für eine festere Bindung der Einzelkörner im Verbund spricht.

Besatzvariante	Leerlaminatstacks	Aktorstacks
Kapsel	 <p>$\Delta m_{\text{sint}} = 0,26 \text{ Gew.-%}$ $d_{\text{circle}}/d_{90} = 1,70/2,80 \text{ }\mu\text{m}$</p>	 <p>$\Delta m_{\text{sint}} = 0,23 \text{ Gew.-%}$ $d_{\text{circle}}/d_{90} = 2,86/4,99 \text{ }\mu\text{m}$</p>
Vollbesatz Kernposition	 <p>$\Delta m_{\text{sint}} = 0,91 \text{ Gew.-%}$ $d_{\text{circle}}/d_{90} = 1,69/2,80 \text{ }\mu\text{m}$</p>	 <p>$\Delta m_{\text{sint}} = 0,94 \text{ Gew.-%}$ $d_{\text{circle}}/d_{90} = 2,50/4,23 \text{ }\mu\text{m}$</p>
Vollbesatz Randposition	 <p>$\Delta m_{\text{sint}} = 1,05 \text{ Gew.-%}$ $d_{\text{circle}}/d_{90} = 1,72/2,85 \text{ }\mu\text{m}$</p>	 <p>$\Delta m_{\text{sint}} = 1,13 \text{ Gew.-%}$ $d_{\text{circle}}/d_{90} = 2,53/4,35 \text{ }\mu\text{m}$</p>

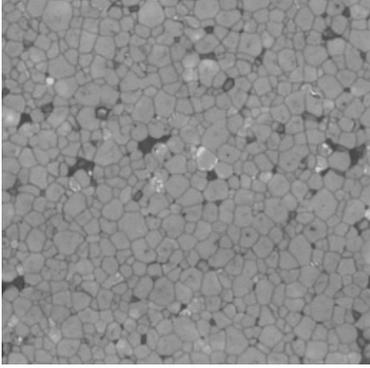
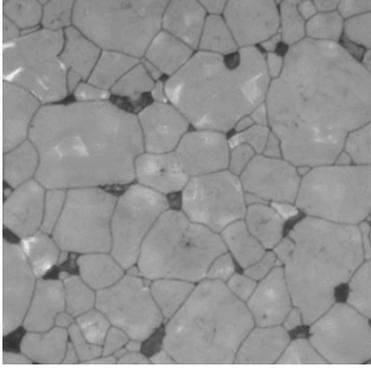
Solitär	 <p data-bbox="502 589 794 622">$\Delta m_{\text{sint}} = 1,77 \text{ Gew.-%}$</p> <p data-bbox="502 640 799 674">$d_{\text{circle}}/d_{90} = 1,75/2,85 \mu\text{m}$</p>	 <p data-bbox="1023 589 1273 622">$\Delta m_{\text{sint}} = 2,01 \text{ Gew.-%}$</p> <p data-bbox="995 640 1299 674">$d_{\text{circle}}/d_{90} = 4,29 /8,28 \mu\text{m}$</p>
---------	---	--

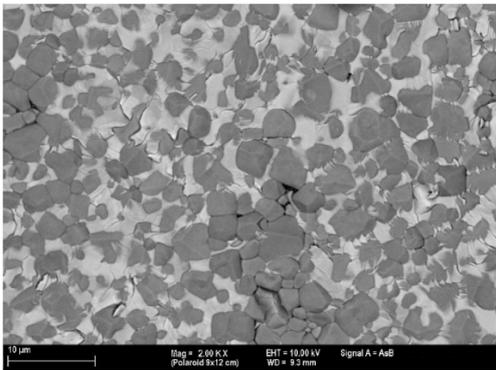
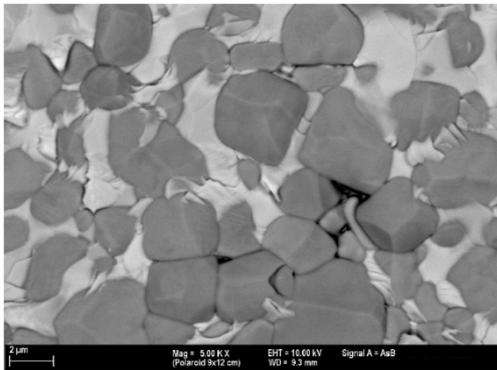
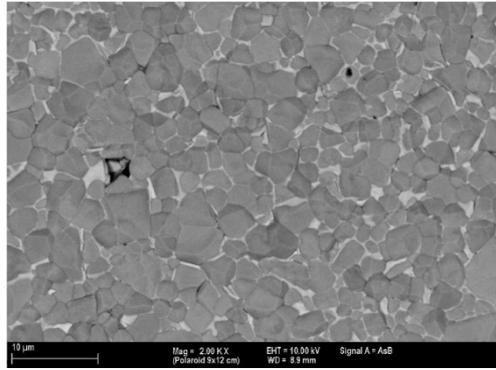
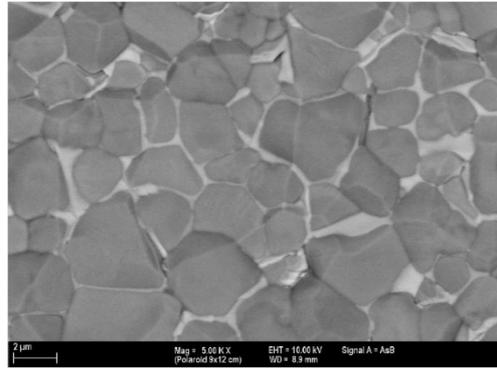
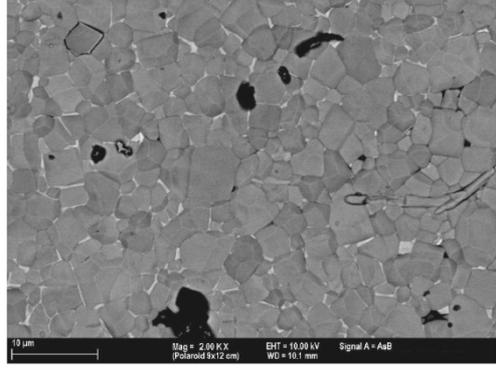
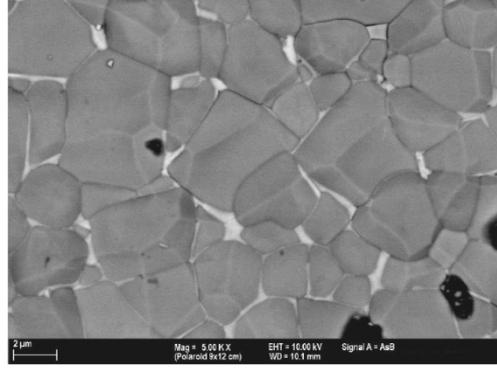
Tabelle 4-2: Übersicht und exemplarische Bilder der quantitativen Gefügeanalyse

REM Aufnahmen Sekundärphase

Für die weitere Charakterisierung des Gefüges wurden FE REM Aufnahmen erstellt, insbesondere um die Sekundärphase qualitativ bewerten zu können. In diesem Fall wurde nur das Gefüge der Aktorstacks untersucht. Die Aufnahmen sind in Tabelle 4-3 dargestellt. In der linken Spalte sind die Aufnahmen mit 2000-facher Vergrößerung von vier Aktorstacks mit zunehmendem Sintermasseverlust von 0,23 Gew.-% bei der Besatzvariante Kapsel bis 1,96 Gew.-% bei der Besatzvariante Solitär aufgelistet. Diese geben einen guten Überblick über die Gesamtmenge und Verteilung der Sekundärphase im Gefüge. Die rechte Spalte zeigt die Aufnahmen derselben Proben in 5000-facher Vergrößerung, um eine bessere Identifizierung der genauen Positionen der Anlagerung von Sekundärphase im Gefüge, beispielsweise an den Tripelpunkten, zu ermöglichen.

Das Gefüge zeigt eine deutliche Abnahme des Sekundärphasengehalts mit dem Sintermasseverlust. Die Probe der Besatzvariante Kapsel mit dem geringsten Sintermasseverlust von 0,23 Gew.-% weist reichlich Sekundärphase im Gefüge auf, so gut wie alle Tripelpunkte und Korngrenzen sind mit Sekundärphase benetzt. Außerdem scheinen Kornzwischenbereiche ausgiebig mit Sekundärphase gefüllt zu sein. Die Probe vom Kern der Besatzvariante Vollbesatz mit 0,76 Gew.-% Sintermasseverlust weist immer noch an allen Tripelpunkten Sekundärphase auf, doch sind die Filme aus Sekundärphase an den Korngrenzen bereits deutlich dünner. Bei der Probe vom Rand der Besatzvariante Vollbesatz mit 1,02 Gew.-% Sintermasseverlust kommen schon Tripelpunkte ohne Sekundärphase vor, was bei der Solitär Probe mit 1,96 Gew.-% Sintermasseverlust sogar mehrheitlich der Fall ist. Bei Letzterer treten nur noch an vereinzelt Tripelpunkten geringe Mengen an Sekundärphase auf, die Korngrenzen sind weitestgehend „sauber“. Auf eine quantitative Auswertung der Sekundärphase wurde aufgrund der hohen Unsicherheit des Verfahrens verzichtet. Die Ausprägung der Sekundärphase ist rein optisch amorph. Diese Aufnahmen erlauben keine Schlüsse hinsichtlich einer möglicherweise kristallinen Ausprägung der Sekundärphase. Darüber hinaus ist die

Zunahme der Korngröße, insbesondere für die Besatzvariante Solitär, auch bei den FE REM Aufnahmen gut zu erkennen. Bei der Besatzvariante Kapsel hingegen ist die Zunahme der Korngröße, im Vergleich zur Besatzvariante Vollbesatz, aufgrund der beträchtlichen Menge an Sekundärphase nur schwer auszumachen.

Besatz- variante und Sinter- masse- verlust	2000-fache Vergrößerung	5000-fache Vergrößerung
Kapsel $\Delta m_{\text{sint}} = 0,23$ Gew.-%		
Vollbesatz Kernposition $\Delta m_{\text{sint}} = 0,76$ Gew.-%		
Vollbesatz Rand- position $\Delta m_{\text{sint}} = 1,02$ Gew.-%		

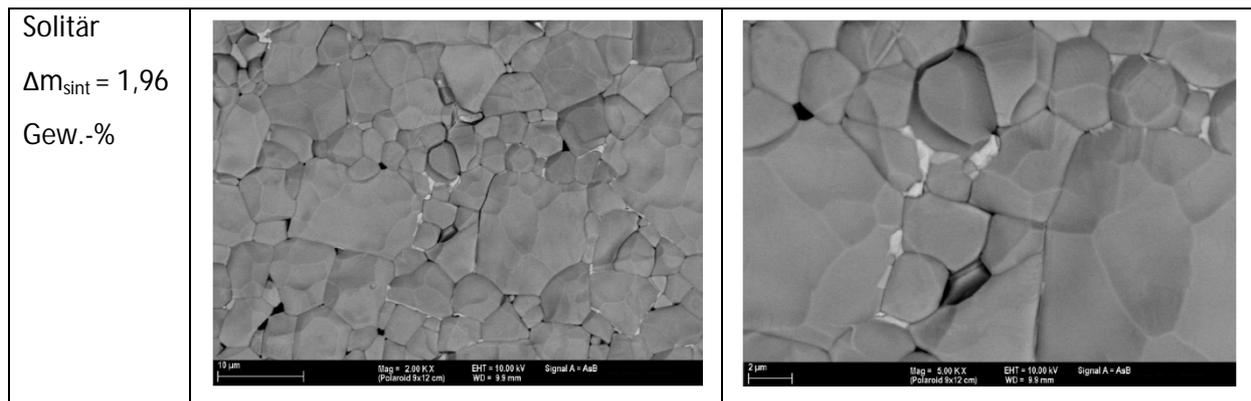


Tabelle 4-3: FE REM Aufnahmen Aktorstacks

4.1.6 Röntgendiffraktion

Keramikseitige Bruchfläche

In diesem Kapitel soll zu Beginn auf die Ergebnisse der Charakterisierung der keramischen Seite der Bruchflächen der Aktorstacks sowie der Bruchflächen der Leerlaminatstacks eingegangen werden. Das charakteristische Beugungsmaximum von PZT besteht aus dem [002] und [200] Reflex der tetragonalen Phase bei einem Beugungswinkel von $2\Phi \approx 44^\circ$. Dieses ist in Abbildung 4-16 für Aktorstacks (auf der linken Seite) und Leerlaminatstacks (auf der rechten Seite) zu finden. Es wurden jeweils nur vier beziehungsweise fünf Proben der beiden Typen mit charakteristischen Sintermasseverlustwerten untersucht, die möglichst die volle Wertestreuung an Sintermasseverlust des Sinterversuches abdecken. Bei den Aktorstacks zeigt sich ein deutlicher Einfluss des Sintermasseverlustes auf das Gefüge. Mit zunehmendem Sintermasseverlust sind der [002] und [200] Reflex stärker und deutlicher ausgeprägt, was für eine zunehmende tetragonale Ausprägung des Gefüges spricht, also einer Verschiebung von der morphotropen Phasengrenze in Richtung der tetragonalen Phase. Bei den Leerlaminatstacks ist hingegen keinerlei Einfluss des Sintermasseverlustes auf die Reflexe der tetragonalen Phase erkennbar. Die Kurven sind weitestgehend deckungsgleich und zeigen nur Abweichungen im Rahmen der Messgenauigkeit.

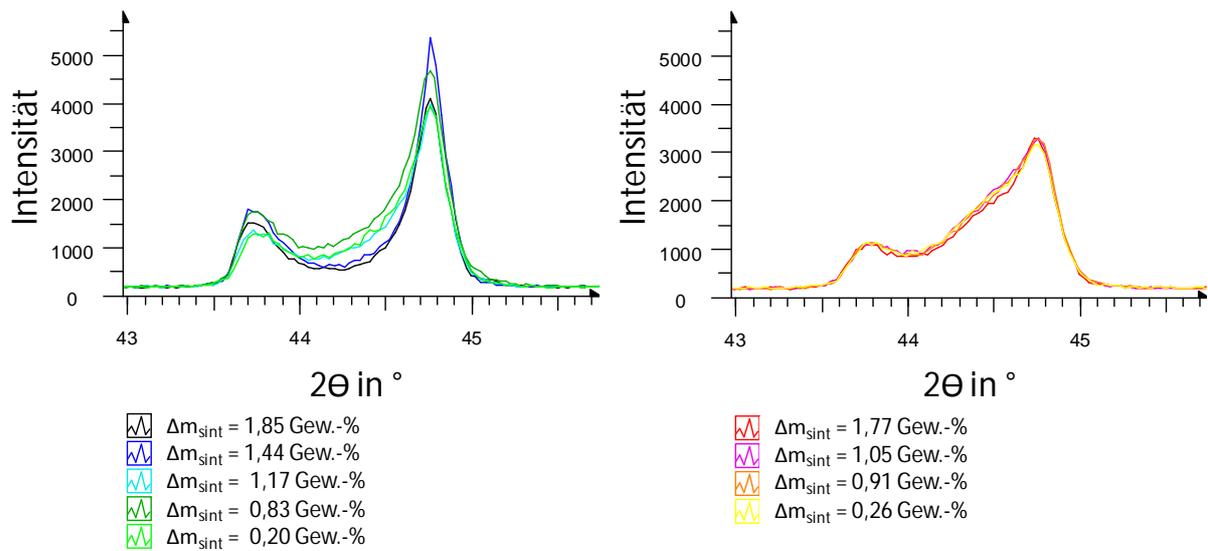


Abbildung 4-16: Röntgendiffraktogramme Aktorstack (links) und Leerlaminatstacks (rechts)

Die Auswertung der Messdaten nach der Rietveld-Methode der Proben aus Abbildung 4-16 und weiterer vermessener Proben ist in Abbildung 4-17 zu finden. Dabei ist die Korrelation zwischen dem c/a -Verhältnis und dem Sintermasseverlust gut erkennbar. Das c/a -Verhältnis, also das Verhältnis der Breite bzw. Tiefe der Elementarzelle zur Höhe, nimmt mit zunehmendem Sintermasseverlust zu. Diese Zunahme ist vor dem Relaxieren der Proben jedoch sehr viel deutlicher als danach. Die Proben wurden für vier Stunden bei 550°C relaxiert. Ein messbarer Einfluss des Sintermasseverlustes auf das sich einstellende Gefüge der Aktorstacks ist also nachgewiesen.

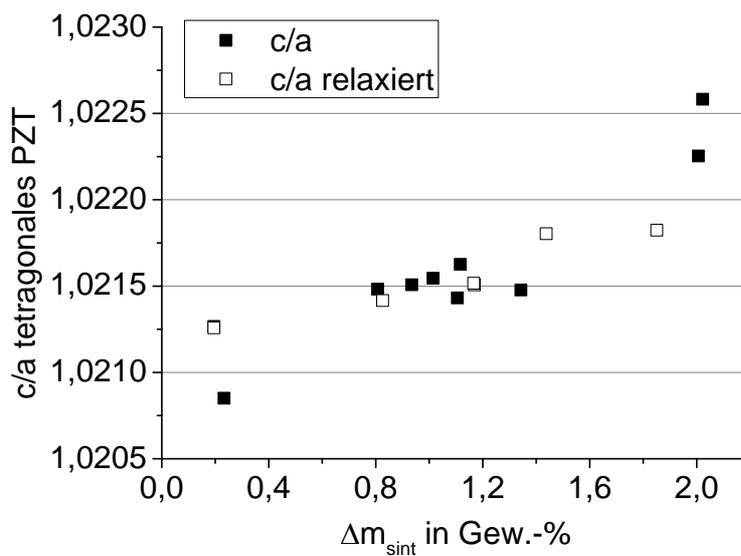


Abbildung 4-17: c/a -Verhältnis der Aktorstacks über Sintermasseverlust

Elektrodenseitige Bruchfläche

Darüber hinaus wurden auch Röntgendiffraktionsmessungen an den metallischen Seiten der Bruchflächen der Aktorstacks, den Ag-Pd Elektroden, durchgeführt. Dabei konnte mittels des charakteristischen Peaks bei $31,59^\circ$ die PbPdO_2 -Phase nachgewiesen werden (45). Die Intensität des Reflexes war stark vom Sintermasseverlust abhängig, wie in Abbildung 4-18 links zu sehen ist. Mit zunehmendem Sintermasseverlust nimmt die Intensität des PbPdO_2 -Peaks ab. Aufgrund der Probenoszillation kann von einer erhöhten Repräsentanz des vermessenen Bereichs ausgegangen werden. Wenn man die vom Reflex eingeschlossenen Flächen (Integration) über den Sintermasseverlust darstellt, siehe Abbildung 4-18, kann man eine klare Korrelation zum Sintermasseverlust feststellen. In Summe zeigt sich, dass an der Grenzfläche zwischen PZT-Keramik und Ag-Pd Elektrode mit zunehmendem Sintermasseverlust weniger PbPdO_2 vorliegt.

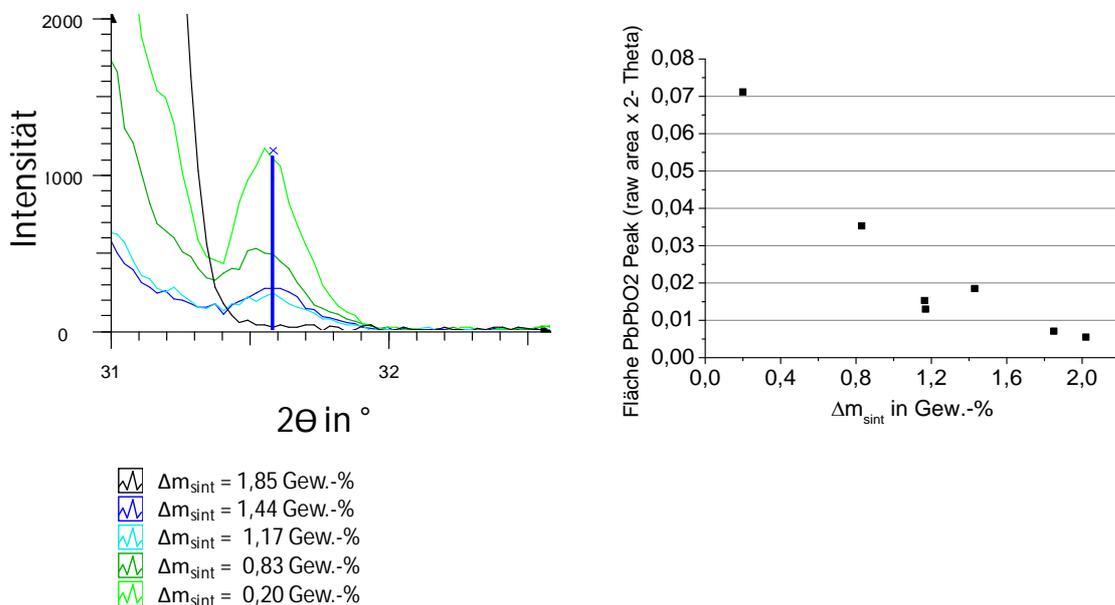


Abbildung 4-18: PbPdO_2 -Peak im Röntgendiffraktogramm und Korrelation gegen Sintermasseverlust

4.1.7 Bruchmechanische Untersuchungen

Die bruchmechanischen Untersuchungen an den Aktor- und Leerlaminatstacks dienen zum einen dem Vergleich beider Probentypen, zum anderen aber auch der Einschätzung des Einflusses des Sintermasseverlustes und den damit verbundenen Änderungen im Gefüge. Das Ziel der Untersuchung war es, den Einfluss des Sintermasseverlustes insbesondere auf die Festigkeit an den Aktorstacks abschätzen zu können. Hierbei liegen mit den Isozonen Bereiche im Aktor vor, die bei Dehnung auf Zug belastet werden und Einfluss auf die Performance, den Hub des Aktors, nehmen können. Abbildung 4-19 zeigt das Ergebnis der bruchmechanischen Untersuchung. Linkerhand ist die Weibull-Verteilung der Aktorstacks und rechterhand die Weibull-Verteilung der Leerlaminatstacks

dargestellt. Die Achsen beider Schaubilder sind aus Gründen der Vergleichbarkeit identisch skaliert, die x-Achsen zeigen jedoch verschiedene Wertebereiche. Es lagen insbesondere bei der Besatzvariante Solitär nicht genügend Muster vor, um eine statistisch abgesicherte Aussage treffen zu können. Die Ergebnisse lassen jedoch eine qualitative Interpretation im Hinblick auf die Unterschiede zwischen den Probestypen und den Einfluss des Sintermasseverlustes zu.

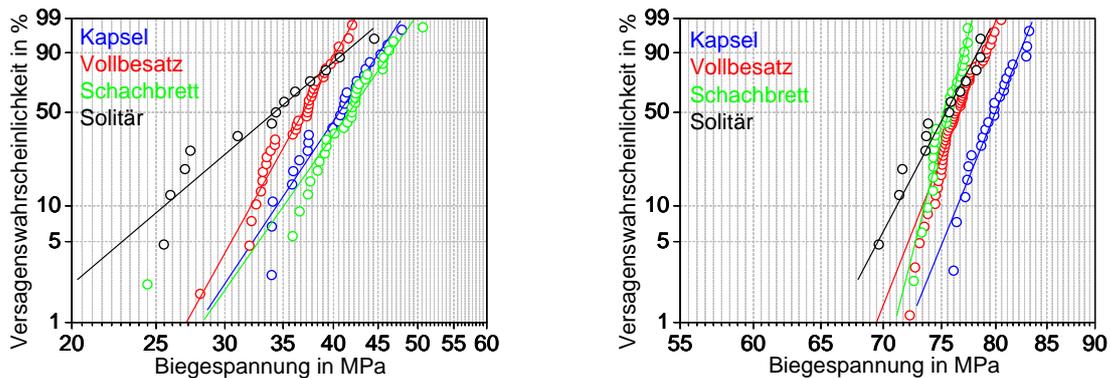


Abbildung 4-19: Weibullverteilung von Aktorstacs (links) und Leerlaminatstacs (rechts)

Mit einer charakteristischen Festigkeit δ_0 , also dem Wert, bei dem 63,2 % aller Proben versagen, zwischen 36 MPa und 43 MPa für die Aktorstacs und zwischen 76 MPa und 81 MPa für die Leerlaminatstacs zeigen sich deutliche Festigkeitsunterschiede zwischen den verschiedenen Probestypen, jedoch kaum ein Einfluss der Besatzvariante. Das Gleiche gilt für den Weibullparameter m , der ein Maß für die Streuung der Messwerte ist und damit eine Aussage über die Zuverlässigkeit der Bauteile ermöglicht. Dabei fällt jedoch auf, dass die Besatzvariante Solitär bei beiden Probestypen die geringste Zuverlässigkeit aufweist und der Weibullparameter je circa 20 - 30% kleiner ist als bei den anderen Besatzvarianten. Eine Übersicht über die erzielten Werte der bruchmechanischen Untersuchung ist in Tabelle 4-4 zu finden.

Besatzvariante	Aktorstacs		Leerlaminatstacs	
	Festigkeit σ_0 in MPa	Weibullparameter m	Festigkeit σ_0 in MPa	Weibullparameter m
Kapsel	41,9	11,4	80,7	41,8
Vollbesatz	37,9	13,7	77,3	42,9
Schachbrett	43,1	10,9	76,0	66,7
Solitär	36,2	6,5	76,3	32,3

Tabelle 4-4: Übersicht Festigkeit und Weibullparameter

In Abbildung 4-20 sind linkerhand die mittleren Festigkeiten δ_0 der Aktor- und Leerlaminatstacks über den Sintermasseverlust dargestellt. Daran lässt sich gut erkennen, dass die geringfügig erhöhten mittleren Festigkeiten bei der Besatzvariante Kapsel kaum signifikant sind. Beim Verlauf des Weibullparameters m für Aktor und Leerlaminatstack über den Sintermasseverlust (siehe Abbildung 4-20 rechterhand) ist einzig der deutlich erhöhte Wert und damit die höhere Zuverlässigkeit, für die Besatzvariante Schachbrett der Leerlaminatstacks auffällig. In Summe zeigen sich jedoch vor allem deutliche Unterschiede zwischen den Probentypen, welche aufgrund des Multilayer-Aufbaus der Aktorstacks naheliegend sind, und kaum ein Einfluss des Sintermasseverlustes.

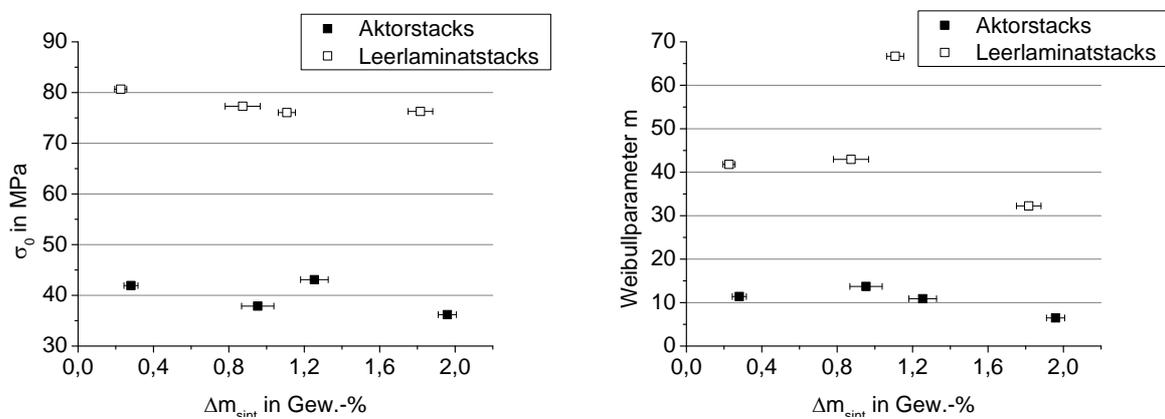


Abbildung 4-20: Festigkeit und Weibullparameter m der Aktor- und Leerlaminatstacks über Sintermasseverlust

In Abbildung 4-21 sind die exemplarischen Bruchbilder von Aktorstacks und Leerlaminatstacks zu sehen. Die Proben sind in der Aufnahme derart positioniert, dass die Probenunterseite im 4-Punkt-Biegeversuch nach links orientiert ist. Beide Probentypen brechen nicht auf einer einheitlichen Höhe, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es keinen prozessbedingten, systematischen und dominanten Einfluss aufgrund eines Defektes an der Oberfläche, wie beispielweise einer Schleifriefe (Schleifbearbeitung tangential zur Hauptachse des Bauteils) gibt. Unter der Annahme, dass die Risse aufgrund oberflächennaher Effekte verursacht wurden, zeigen die Aktorstacks zu Beginn immer einen Bruchverlauf entlang der Elektrode-Keramik Grenzfläche, am Ende jedoch ein abweichendes Verhalten bei dem sie mehrere Lagen des Vielschichtbauteils kreuzen. Die Leerlaminatstacks zeigen ein ähnliches Verhalten, jedoch mit noch stärkeren Abweichungen im Rissverlauf.

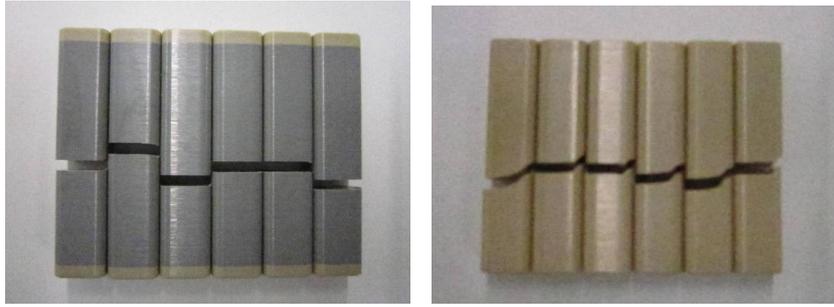


Abbildung 4-21: Exemplarische Bruchbilder von Aktorstacks (links) und Leerlaminatstacks (rechts)

Die 4-Punkt Biegeversuche an Proben mit Aktorgeometrie sind nur bedingt mit Versuchen an Standard Probengeometrie für bruchmechanische Versuche von 3 x 4 x 45 mm vergleichbar. Das Ziel war hierbei jedoch zum einen einen qualitativen Vergleich zwischen den Probentypen untereinander zu ziehen. Und zum anderen wurde beabsichtigt, den des Einflusses der Sekundärphase im Gefüge insbesondere im Bereich der Isozone zu untersuchen. Der Fokus lag darauf, den Einfluss der Isozonen auf die Performance der Aktoren abzuschätzen. Die Oberflächenqualität wurde aus diesem Grund nicht poliert, sondern seriennah belassen, wie auch bei angesteuerten Aktoren. Abbildung 4-22 zeigt linkerhand die R_z Werte der je vier Besatzvarianten für die Aktorstacks und rechterhand die R_z Werte der Leerlaminatstacks. Diese stellen ein Indikator für die erreichte Oberflächenqualität dar.

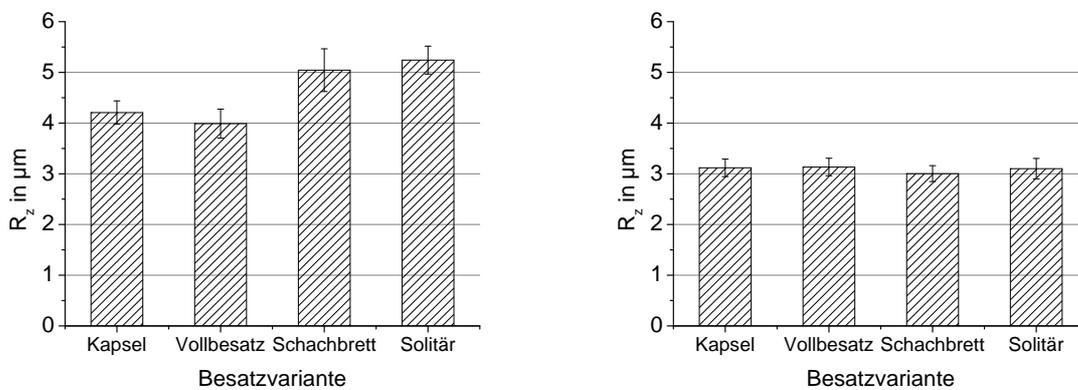


Abbildung 4-22: Oberflächenrauigkeit R_z von Aktorstacks (links) und Leerlaminatstacks (rechts)

Die Leerlaminatstacks zeigen unabhängig von der Besatzvariante und dem Sintermasseverlust stabile Werte der gemittelten Oberflächenrauigkeit. Die Aktorstacks zeigen zunächst abnehmende R_z Werte mit steigendem Sintermasseverlust, dann zunehmende. Bei beiden Probentypen ist das Verhalten der gemittelten Oberflächenrauigkeit und Korngröße zum Sintermasseverlust identisch. Der Einfluss von Oberflächenqualität und Gefüge auf die Festigkeit wird in Kapitel 5 diskutiert.

4.1.8 Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften

Um den teilweise beträchtlichen Einfluss des Sintermasseverlustes detailliert auflösen zu können, werden bei der Darstellung der Ergebnisse der elektromechanischen Charakterisierung prinzipiell keine verdichteten, sondern unikatsbezogene Werte herangezogen. Dabei fällt auf, dass insbesondere im Bereich von hohem Sintermasseverlust weniger Daten vorliegen. Dies ist mit dem erhöhten Prozentsatz Ausschuss im langen und vielstufigen Prozess derartiger Proben zu erklären, der eine elektrische Charakterisierung dieser Teile verhinderte. Darüber hinaus weisen die elektrischen Daten trotz höchster Versuchshygiene eine relativ große Wertestreuung auf, deren Ursache in den Störgrößen beim Prozessieren zu finden ist. Die Auflösung verschiedener Einfluss- und Störgrößen auf die elektromechanischen Eigenschaften ist ein relevanter Aspekt der Motivation für diese Arbeit und wird in Kapitel 5 diskutiert.

Kleinsignalverhalten

Abbildung 4-23 zeigt den Verlauf der Dielektrizitätskonstante ϵ_r , beziehungsweise der Permittivität, der Aktoren und Leerlaminatproben über den Sintermasseverlust vor dem Polarisierungsprozess, Abbildung 4-24 nach dem Polarisierungsprozess. Beide Probentypen zeigen vor und nach der Polarisierung einen Einfluss des Sintermasseverlustes auf die Permittivität, der bei den Aktoren jedoch wesentlich deutlicher ausgeprägt ist. Die Leerlaminatproben zeigen im polarisierten und unpolarisierten Zustand beinahe analoges Verhalten. Die Permittivität nimmt bis knapp über 1 Gew.-% Sintermasseverlust zu, bei höheren Sintermasseverlustwerten bleibt sie jedoch konstant. Bei den Aktoren liegt im unpolarisierten und polarisierten Zustand ein unterschiedliches Verhalten vor. In beiden Fällen zeigt sich eine beträchtliche Zunahme der Permittivität zwischen circa 1,1 und 1,4 Gew.-% Sintermasseverlust, die nach der Polarisierung jedoch deutlich stärker ausgeprägt ist. Zudem liegen stabile Permittivitätswerte für höhere Sintermasseverlustwerte im unpolarisierten und polarisierten Zustand vor. Im Bereich mit niedrigem Sintermasseverlust, also insbesondere bei Proben aus der Besatzvariante Kapsel, zeigt sich hier noch kein Einfluss des Sintermasseverlustes auf die Permittivität, da die Werte bis circa 1,1 Gew.-% Sintermasseverlust stabil sind. Nach der Polarisierung der Proben zeigt sich hier eine deutliche Zunahme der Permittivität mit dem Sintermasseverlust, also zwischen den Stacks der Besatzvariante Kapsel mit 0,2 bis 0,4 Gew.-% Sintermasseverlust und den Stacks der folgenden Besatzvarianten, beginnend bei knapp unter 1 Gew.-% Sintermasseverlust.

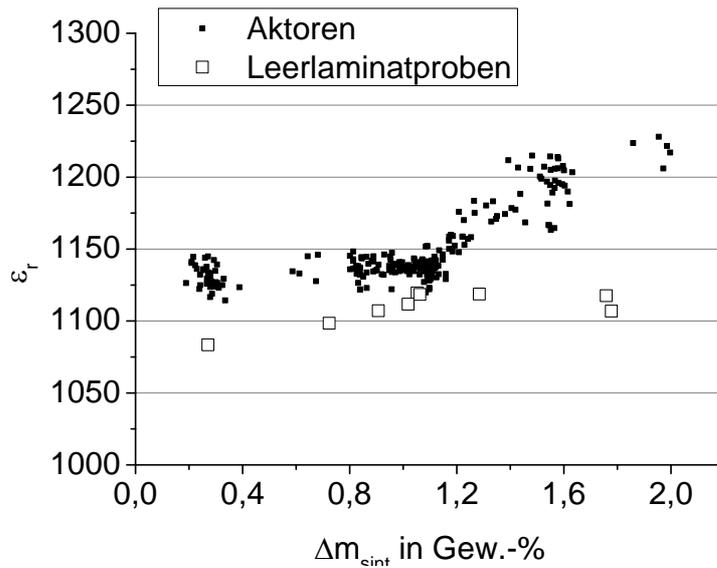


Abbildung 4-23: Permittivität unpolarisierter Aktoren und Leerlaminatproben

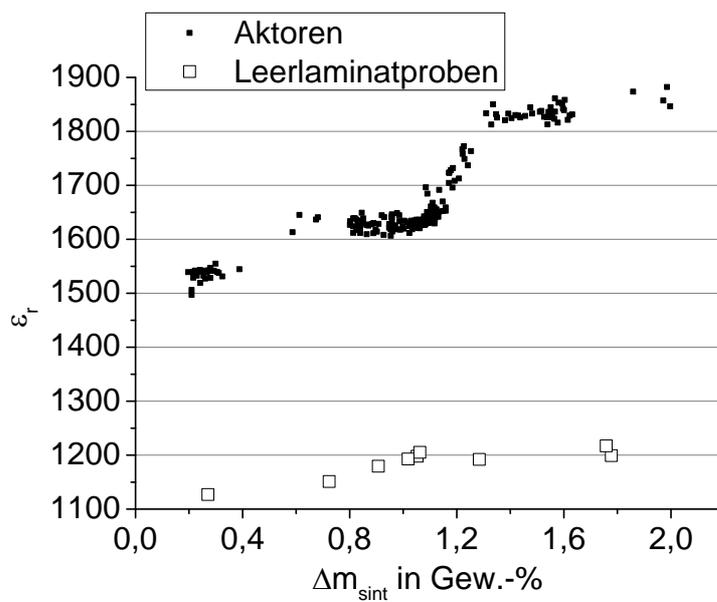


Abbildung 4-24: Permittivität polarisierter Aktoren und Leerlaminatproben

Beim Vergleich der beiden Probenotypen fällt darüber hinaus auf, dass die Permittivität der Leerlaminatproben durch Polarisation deutlich geringer zunimmt als bei den Aktoren. Der Quotient zwischen der Permittivität vor und nach Polarisation $\epsilon_{r,pol}/\epsilon_{r,unpol}$ ist in Abbildung 4-25 dargestellt.

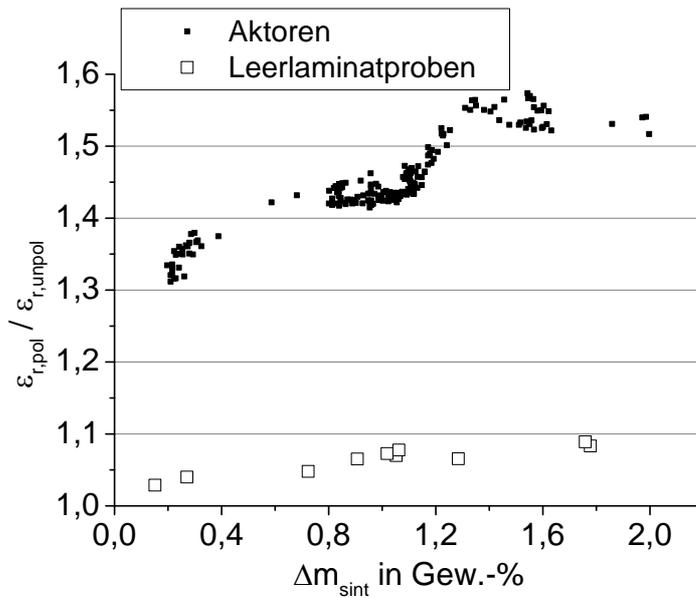


Abbildung 4-25: Zunahme Permittivität durch Polarisation bei Aktoren und Leerlaminatproben

Der Verlustfaktor $\tan\delta$ der Aktoren ist in Abbildung 4-26 dargestellt und zeigt in Summe das inverse Verhalten der Permittivität. Ausgehend von den niedrigen Sintermasseverlustwerten zeigt sich zunächst eine leichte Abnahme des Verlustfaktors mit zunehmendem Sintermasseverlust. Im Bereich von 1,1 bis 1,4 Gew.-% Sintermasseverlust nimmt der Verlustfaktor dann nochmals deutlich ab. Insgesamt nehmen die „Verluste“ bei der Ansteuerung mit zunehmendem Sintermasseverlust der Aktoren ab.

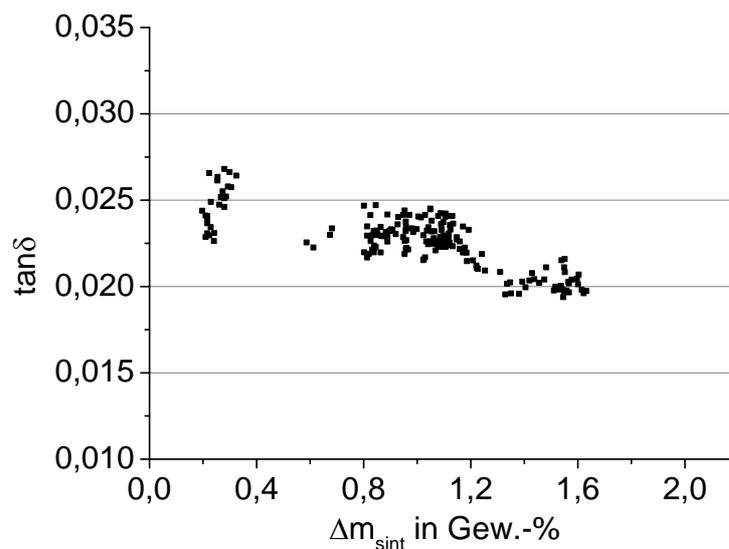


Abbildung 4-26: Verlustfaktor $\tan\delta$ der polarisierten Aktoren über Sintermasseverlust

Großsignalverhalten

Die unipolare Dehnung, das heißt die Dehnung der Aktoren und Leerlaminatproben bei Ansteuerung in nur einer Feldrichtung, ist in Abbildung 4-27 dargestellt. Der Verlauf deckt sich für beide Probentypen weitgehend mit dem der Permittivität nach der Polarisierung. Die Leerlaminatproben weisen deutlich geringere Dehnungswerte auf als die Aktoren, und es zeigt sich so gut wie kein Einfluss des Sintermasseverlustes. Die Aktoren zeigen hingegen eine deutliche Zunahme der Dehnung mit dem Sintermasseverlust. Bei einer minimalen gemessenen Dehnung von 1,55 ‰ und einer maximalen von 1,95 ‰ zeigt sich eine Spannweite von 0,4 ‰. Dies bedeutet, dass die wichtigste elektromechanische Kenngröße eines Aktors, sein Hub, über Variation der Sinteratmosphäre um mehr als 20 % veränderbar ist.

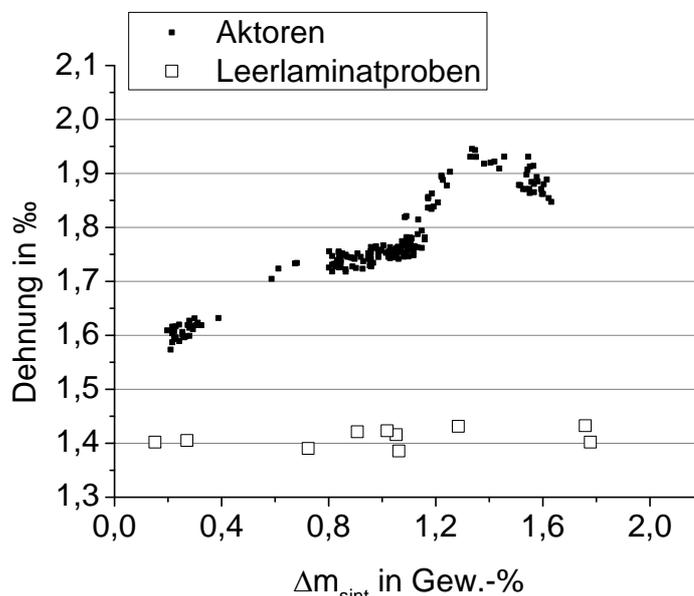


Abbildung 4-27: Unipolare Dehnung von Aktoren und Leerlaminatproben

In Abbildung 4-28 ist neben der unipolaren Dehnung der Aktoren auch ihre remanente Dehnung, also die durch Polarisierung verursachte „Verlängerung“, dargestellt. Diese weist prinzipiell höhere Werte auf als die unipolare Dehnung. Die Aktoren zeigen zunächst eine zunehmende remanente Dehnung mit steigendem Sintermasseverlust bis zu einem Sintermasseverlust von circa 1,1 Gew.-%, dann nimmt die remanente Dehnung wieder ab. Wenn man die Gesamtdehnung der Aktoren betrachtet, also die Summe aus unipolarer und remanenter Dehnung, dann zeigt diese eine Zunahme mit dem Sintermasseverlust bis circa 1,1 Gew.-%. Danach nimmt die unipolare Dehnung beinahe sprunghaft und deutlich zu, die remanente Dehnung nimmt jedoch ab. Das Verhältnis von unipolarer zu remanenter Dehnung wird dementsprechend deutlich günstiger. Der Anteil an nutzbarer Dehnung nimmt zu.

Die Messwerte der remanenten Dehnung weisen eine deutlich höhere Streuung auf als die der unipolaren Dehnung. Zum einen kam hier eine andere Messtechnik zum Einsatz, zum anderen konnten die Längenmessungen aus technischen Gründen nicht unmittelbar vor und nach dem Polarisieren durchgeführt werden, so dass hier gewisse Störgrößen auftreten könnten.

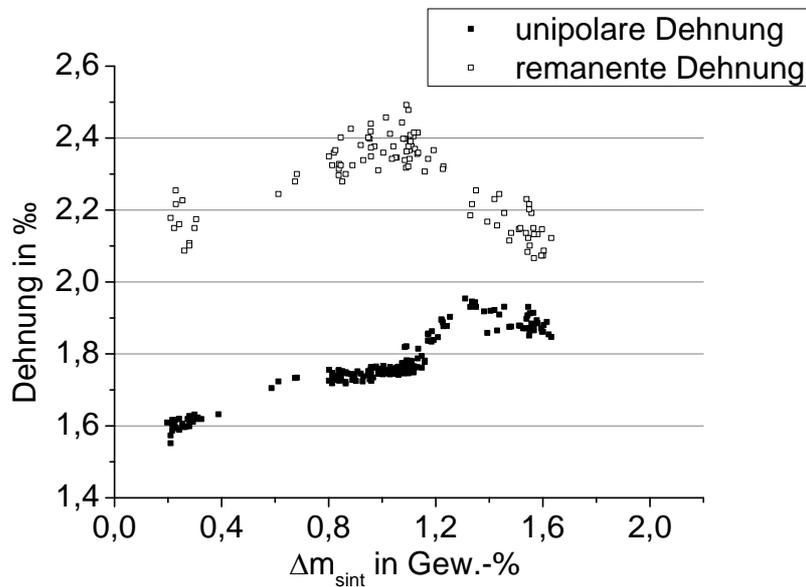


Abbildung 4-28: Unipolare und remanente Dehnung von Aktoren

In Abbildung 4-29 sind zusätzliche Daten zur unipolaren Dehnung von Aktoren mit besonders hohen Sintermasseverlusten von bis zu 3 Gew.-% Sintermasseverlust aufgenommen. Diese Proben sind nur bedingt mit den bisherigen Proben vergleichbar, da sie unter dem Vorbehalt stehen, dass derart hohe Sintermasseverluste nur mit einem geänderten Sinterprofil, insbesondere höheren Toptemperaturen, zu erreichen sind. Es zeigt sich jedoch, dass die unipolare Dehnung als wichtigste Aktoreigenschaft bei noch höheren Sintermasseverlustwerten nicht mehr zunimmt, sondern tendenziell wieder abnimmt. Es existiert also ein Optimum der unipolaren Dehnung im Bereich von circa 1,4 – 1,5 Gew.-% Sintermasseverlust.

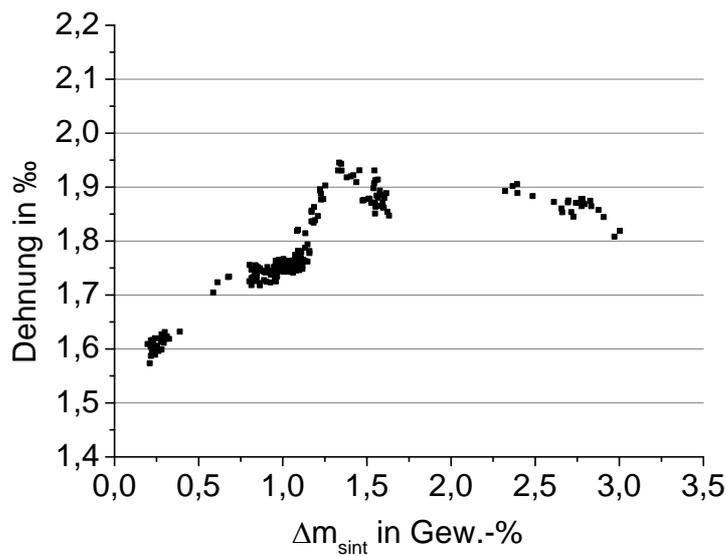


Abbildung 4-29: Dehnung von Aktoren bei höheren Sintermasseverlusten

4.2 Modellproben

Die Modellproben wurden analog zu den Aktor- und Leerlaminatstacks mit den drei Besatzvarianten Solitär, Vollbesatz und Kapsel gesintert. Die Sintermasseverlustwerte repräsentativer Modellproben, an denen die quantitative Gefügeanalyse durchgeführt wurde, sind in Abbildung 4-30 dargestellt.

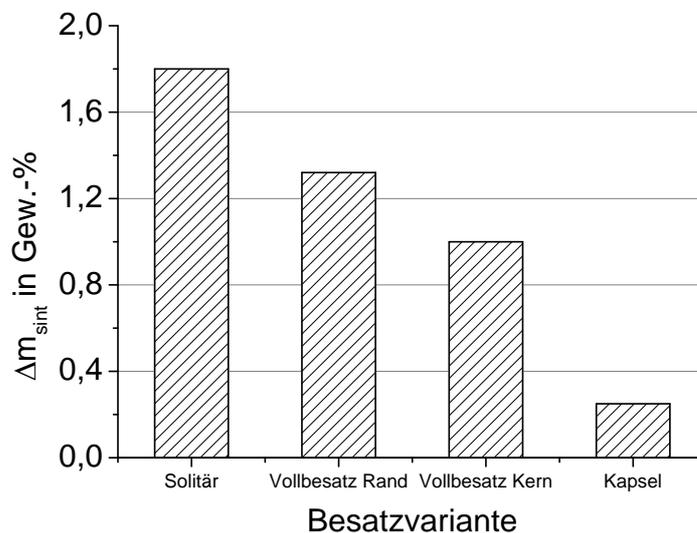


Abbildung 4-30: Sintermasseverlust der Modellproben

Die Gefügeanalyse wurden nicht, wie in Kapitel 3.3.5 beschrieben, an je drei charakteristischen Bildern von Aktormitte, -kopf und -fuß durchgeführt, sondern in definiertem Abstand von 0 bis 3000 μm der Einzelelektrode der Modellprobe. Die Schrittweite betrug 500 μm .

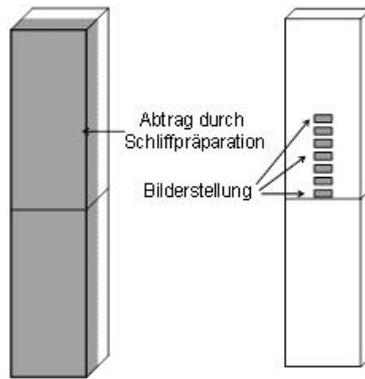


Abbildung 4-31: Skizze zur QGA Bilderstellung bei Modellproben

Die Ergebnisse der Korngrößenuntersuchungen sind in Abbildung 4-32 dargestellt. Die Modellproben mit Sintermasseverlusten von 0,25 bis 1,3 Gew.-% zeigen eine sehr ähnliche Gefügeentwicklung in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Ein leichter Trend von abnehmender Korngröße mit zunehmendem Elektrodenabstand ist für den Bereich 0 bis 2000 μm zu erkennen. Auffällig ist jedoch, dass die maximale Korngröße nicht in unmittelbarer Nähe der Elektrode, sondern im Abstand von 500 μm zu finden ist.

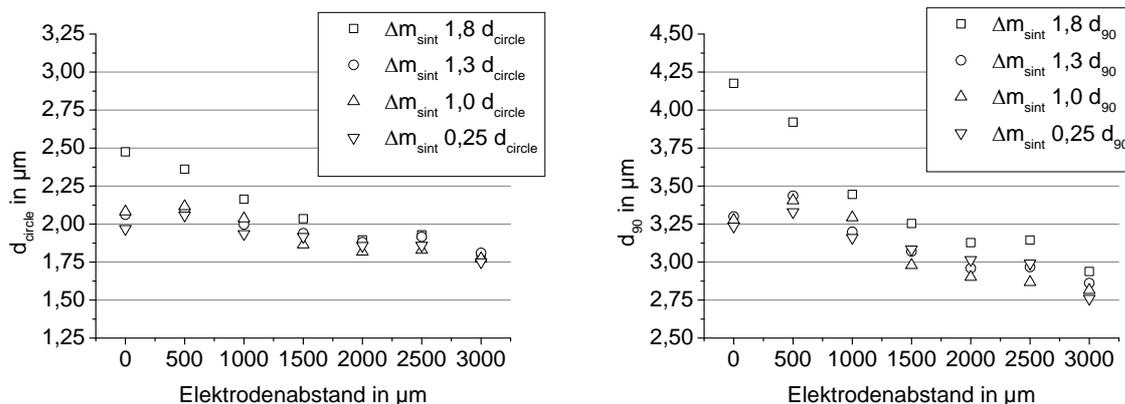
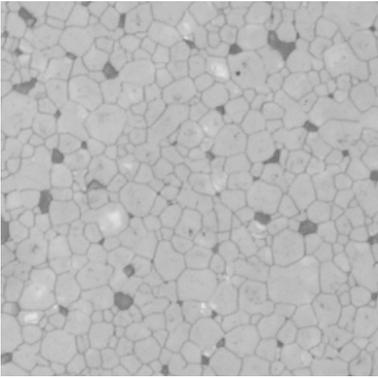
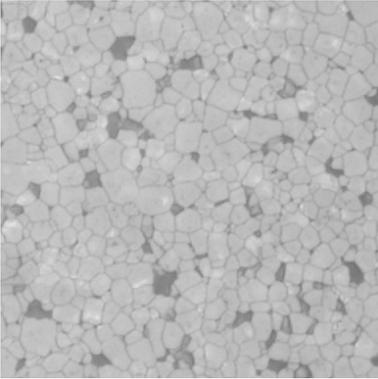
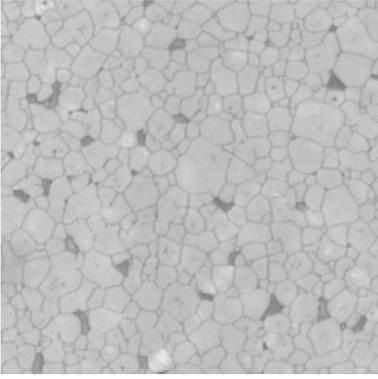
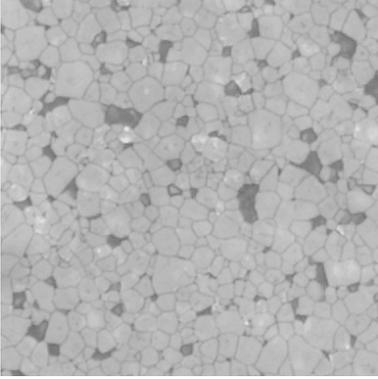
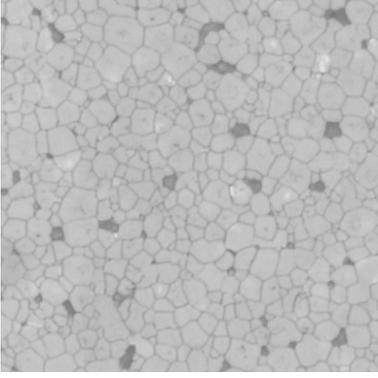
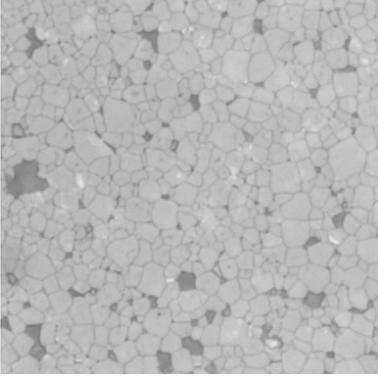


Abbildung 4-32: Korngrößenwerte d_{circle} (links) und d_{90} (rechts) für Modellproben mit verschiedenen Sintermasseverlustwerten in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand

Einzig die Modellprobe mit dem höchsten Sintermasseverlust von 1,8 Gew.-% zeigt einen klaren Trend von zunehmender Korngröße mit abnehmendem Elektrodenabstand. Dies ist bei den d_{90} Werten noch deutlicher als bei den d_{circle} Werten zu erkennen. Jedoch bleibt festzustellen, dass nur die maximal erreichten d_{circle} Werte von 2,5 μm in den Bereich der bei den Aktorstacks gemessenen Korngröße kommen. Alle anderen Proben nähern sich insbesondere beim Abstand von 3000 μm zur Elektrode dem von den Leerlaminaten bekannten Werte von 1,7 μm an.

In Tabelle 4-5 sind exemplarisch die Gefügebildungen der Proben mit 0,25 Gew.-% und 1,8 Gew.-% Sintermasseverlust für den Elektrodenabstand von 0 μm bis 3000 μm vergleichend dargestellt. Die

quadratischen Bildausschnitte haben eine Größe von 50 μm x 50 μm und stellen nur einen repräsentativen Ausschnitt der mit Bildverarbeitung ausgewerteten Aufnahmen dar. Der Unterschied in der Korngröße ist zwar mit Hilfe der QGA messbar, jedoch in den Aufnahmen kaum zu erkennen. Die maximale Differenz liegt im elektrodennahen Bereich und ist mit $< 0,5 \mu\text{m}$ relativ gering. Die deutlichen Unterschiede, die beim Vergleich von Aktiv- und Leerlaminatstacks festgestellt wurden, treten in diesem Fall nicht auf.

Abstand zur Elektrode	Probe mit $\Delta m_{\text{sint}} = 1,8 \text{ Gew.-%}$	Probe mit $\Delta m_{\text{sint}} = 0,25 \text{ Gew.-%}$
0 μm		
500 μm		
1000 μm		

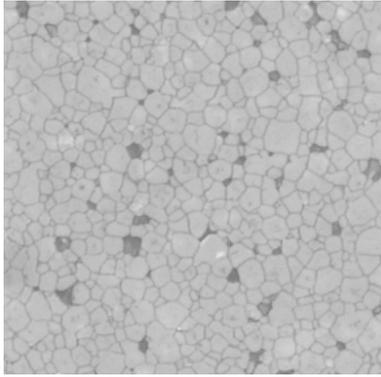
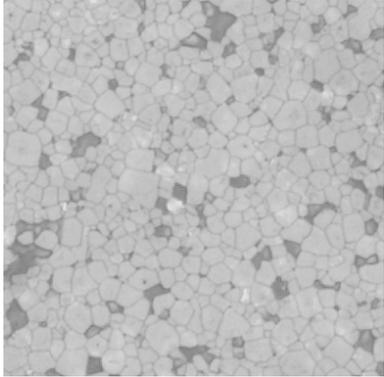
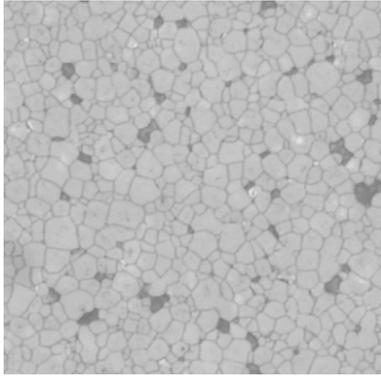
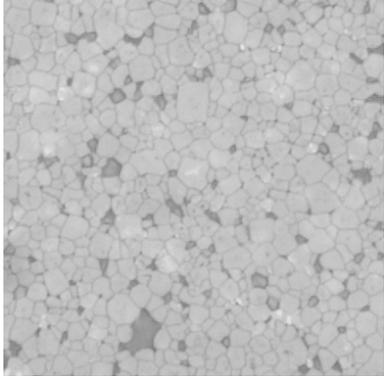
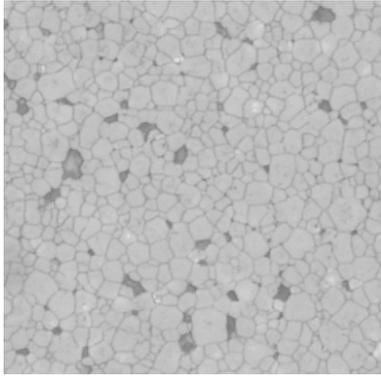
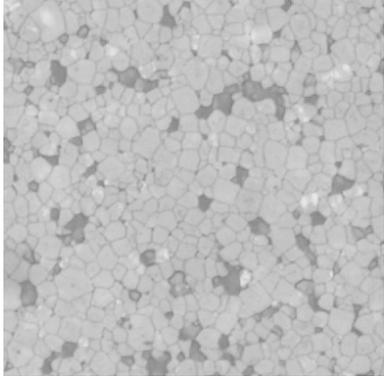
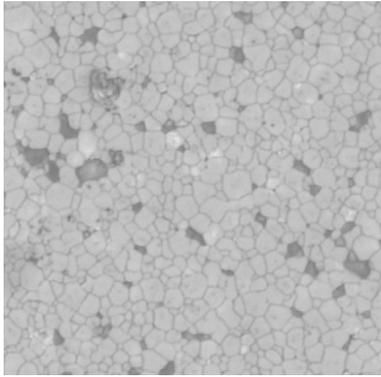
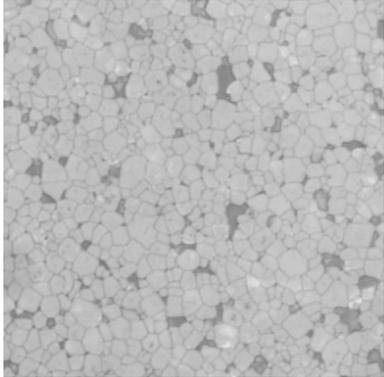
1500 μm		
2000 μm		
2500 μm		
3000 μm		

Tabelle 4-5: Exemplarische Bilder der quantitativen Gefügeanalyse der Modellproben

5 Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse ist in drei logische Abschnitte gegliedert. Sie umfasst Themenbereiche der Gefügeentwicklung, Bruchmechanik und elektrischen Charakterisierung.

5.1 Gefügeentwicklung

Um die Einflüsse des Sintermasseverlustes und der Elektrode getrennt aufzuschlüsseln zu können, wird die Gefügeentwicklung vergleichend anhand der Leerlaminatstacks und Aktorstacks diskutiert. Nach aktuellem Wissensstand wird davon ausgegangen, dass vor allem Silber aus der Ag-Pd Elektrode einen Einfluss auf die PZT-Keramik ausübt. Eine direkte Messung des Silbergehalts an den Aktorstacks war jedoch aufgrund von Präparationsproblemen nicht möglich. Dennoch können die Indikatoren für den Einfluss des Silbers auf die PZT-Keramik erörtert werden.

5.1.1 Masseverlust und PbO-Stöchiometrie

Die durch die Variation der Sinteratmosphäre erzeugte Bandbreite an Sintermasseverlustwerten von 0,18 Gew.-% bis 2,02 Gew.-% für Aktorstacks und 0,15 Gew.-% bis 1,89 Gew.-% für Leerlaminatstacks führt bei einer PbO-Stöchiometrie von + 2 mol-% in der Ausgangszusammensetzung zu über- sowie unterstöchiometrischem PZT nach dem Sintern. Unter der Annahme, dass der Sintermasseverlust nur durch abdampfendes PbO generiert wird, erreichen die Proben ab einem Sintermasseverlust von 1,37 Gew.-% PbO-Stöchiometrie. Der Umrechnungsfaktor zwischen Gew.-% und mol-% ergibt sich aufgrund der geringeren Molmasse von PbO von 223,2 g/mol im Vergleich zum SKN-dotierten PZT mit 323,8 g/mol. Nach dem Sintern lagen folglich Leerlaminatproben mit einer PbO-Stöchiometrie von + 1,77 mol-% bis - 0,75 mol-% vor und Aktorstackproben mit einer PbO-Stöchiometrie von +1,73 mol-% bis - 0,94 mol-%. Eine Übersicht über die PbO-Stöchiometrie nach dem Sintern der verschiedenen Besatzvarianten ist in Tabelle 5-1 zu finden. Die Werte für Sintermasseverlust und PbO-Stöchiometrie wurde jeweils aus den Mittelwerten aller Proben einer Besatzvariante errechnet.

Probentyp		Kapsel	Vollbesatz	Schachbrett	Solitär
Leerlaminat-stacks	Mittelwert Sintermasse-verlust in Gew.-%	0,21	0,86	1,10	1,80
	PbO-Stöchiometrie nach Sintern in mol-%	+ 1,68	+ 0,74	- 0,39	- 0,62
Aktorstacks	Mittelwert Sintermasse-verlust in Gew.-%	0,27	0,95	1,24	1,96
	PbO-Stöchiometrie nach Sintern in mol-%	+ 1,60	+ 0,61	+ 0,19	- 0,86
Differenz	Differenz der Mittelwerte in Gew.-%	0,06	0,09	0,14	0,16
	Differenz der PbO-Stöchiometrie nach Sintern in mol-%	0,08	0,13	0,20	0,24

Tabelle 5-1: PbO-Stöchiometrie von Aktor- und Leerlaminatstacks nach dem Sintern

Ausbildung der Sekundärphase

Solange die Proben weniger als 1,37 Gew.-% Sintermasseverlust aufweisen, steht theoretisch PbO zur Ausbildung einer Sekundärphase im Gefüge zur Verfügung. Bei Proben, die einen geringeren Sintermasseverlust aufweisen, tritt dann umso mehr Sekundärphase auf, je geringer der Sintermasseverlust ist. Dies wird durch die FE REM Aufnahmen (siehe Tabelle 4-3) bestätigt. Allerdings zeigen auch Gefügeaufnahmen von Proben mit mehr als 1,37 Gew.-% Sintermasseverlust, also mit exakter PbO-Stöchiometrie beziehungsweise geringer Unterstöchiometrie noch geringe Mengen an Zweitphase in den Tripelpunkten. Hammer und Hoffmann (12) wiesen bei vergleichenden Untersuchungen an stöchiometrischem und 3 mol-% überstöchiometrischem PZT ebenfalls amorphe Pb-reiche Sekundärphasen an beiden Probentypen nach. Sie zeigten, dass aufgrund lokaler chemischer Inhomogenität auch bei stöchiometrischer Zusammensetzung geringe Mengen an amorpher Zweitphase auftreten. Diese wurden an Tripelpunkten und Korngrenzen nachgewiesen.

Darüber hinaus kann auf Basis der FE REM Aufnahmen nicht von einer homogenen Verteilung der amorphen Zweitphase im Gefüge ausgegangen werden. Abbildung 5-1 zeigt auf der linken Seite die FE REM Aufnahme einer 1,65 mol-% PbO-überstöchiometrischen Probe und auf der rechten Seite die Aufnahme einer Probe mit 0,51 mol-% PbO Überschuss. Das Gefüge der Probe mit höherer Überstöchiometrie zeigt zwar beträchtliche Mengen an Zweitphase, diese ist jedoch nicht homogen verteilt. Es finden sich Bereiche im Gefüge, bestehend aus mehreren Körnern und einer Größe von 10-20 µm, welche sowohl an den Korngrenzen, als auch an den Tripelpunkten zumeist keine

Zweitphase vorweisen. Wie in Abbildung 5-1 rechterhand dargestellt ist, nimmt mit abnehmendem PbO-Überschuss auch der Anteil an Zweitphase im Gefüge ab. Dies geschieht jedoch makroskopisch betrachtet nicht homogen. Nach wie vor sind Bereiche ähnlicher Größenordnung im Gefüge zu finden, die eine Konzentration an Tripelpunkten mit Zweitphase aufweisen. In Summe kann also weder von einer homogenen Verteilung der Zweitphase im Gefüge, noch von einer Homogenisierung durch das Abdampfen ausgegangen werden. Hammer und Hoffmann (12) wiesen in ihrer Arbeit ebenfalls ein inhomogeneres Gefüge an PbO-überstöchiometrischem PZT im Vergleich zu stöchiometrischem nach, was sie auf die stärkere Agglomeration der Partikel bei der Masseaufbereitung mit PbO Überschuss zurückführen.

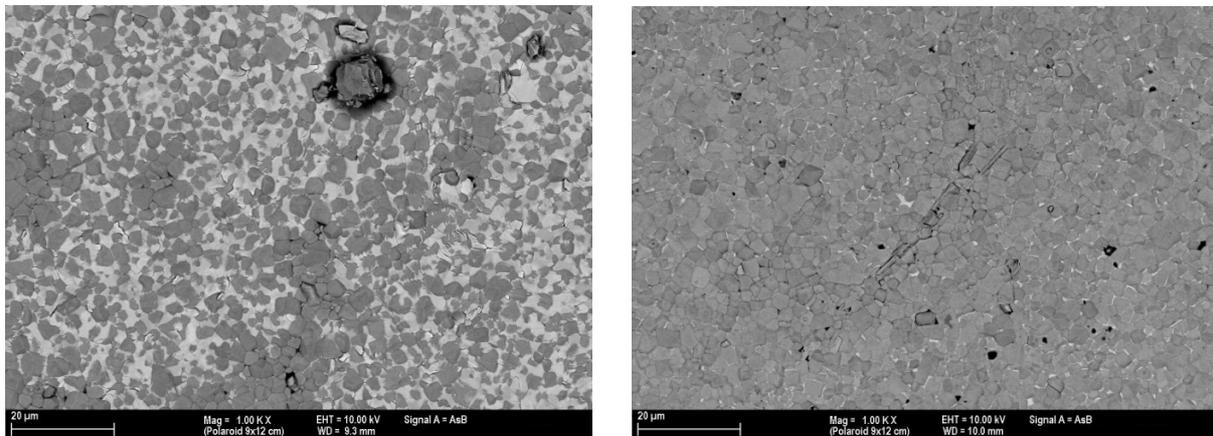


Abbildung 5-1: Inhomogene Verteilung Sekundärphase

An den Proben mit PbO-Unterstöchiometrie nach dem Sintern konnte analytisch per Röntgendiffraktion an den Bruchflächen kein ZrO_2 nachgewiesen werden. Somit konnte keine Zersetzung des PZT-Mischkristalls nachgewiesen werden. Einziger Indikator für die Bildung von ZrO_2 während der Sinterung war eine weißliche Verfärbung der Sinterhaut an den Ecken der Stacks der Besatzvariante Solitär, also der Variante mit dem höchsten Sintermasseverlust. Bei der Zersetzung von PZT fällt ZrO_2 in Form von weißen Partikeln aus. An den Ecken der quaderförmigen Proben kann von einem noch höheren Sintermasseverlust ausgegangen werden als an der ohnehin schon nicht repräsentativen Sinterhaut. Offensichtlich tritt diese makroskopisch sichtbare Verfärbung erst bei noch höheren Sintermasseverlusten auf als bei den bereits hohen Werten der Besatzvariante Solitär. Da die Sinterhaut beim Schleifprozess großräumig entfernt wird, kann deren Einfluss auf das charakterisierte Gefüge der Proben ausgeschlossen werden. Auch andere Autoren (14)(46) konnten die Bildung von ZrO_2 aus zersetztem PZT aufgrund von PbO-Unterstöchiometrie erst bei höheren Defiziten, weit oberhalb von den gemittelten - 0,62 mol-% der Besatzvariante Solitär nachweisen.

Die erzielte Variation der PbO-Stöchiometrie mit einer Spannweite von circa 2,3 mol-% ist deutlich geringer als bei vergleichbaren Veröffentlichungen zum Einfluss der PbO-Stöchiometrie (13)(14)(15).

Sie wurde jedoch ohne Variation der PbO-Einwaage erzielt, sondern nur über den Sintermasseverlust der Proben. Die Sinterung der PZT-Proben mit Variation der Sinteratmosphäre über verschiedene Besatzvarianten führte zur einer Spanne der PbO-Stöchiometrie von +1,7 mol-% PbO bis -0,6 mol-% PbO. Sie reicht damit vom deutlich überstöchiometrischen Bereich, mit einem PbO-Gehalt nur geringfügig weniger als bei der initialen Einwaage, bis in den schwach unterstöchiometrischen Bereich.

Einfluss der Besatzdichte auf den Sintermasseverlust

Die Betrachtung des Einflusses der benachbarten Stacks auf den Sintermasseverlust (siehe Abbildung 4-4) sowie der „badewannenförmige“ Verlauf des Sintermasseverlustes bei den flächigen Besatzvarianten (siehe Abbildung 4-3) legen eine gegenseitige Beeinflussung der Stacks beim Sinterprozess hinsichtlich des Sintermasseverlustes nahe. Je mehr Stacks in der unmittelbaren Umgebung beim Sinterprozess PbO durch Abdampfen verlieren, desto stärker steigt der lokale PbO-Partialdruck. Abgesehen von der Besatzvariante Kapsel, welche ein geschlossenes System darstellt, kommt es jedoch bei der Ausbildung der Sinteratmosphäre aufgrund der Störgrößen Strömung im Sinterofen und kontinuierlicher Atmosphärenwechsel nicht zur Ausbildung von einem stabilen, berechenbaren System. Die Vergleichbarkeit mit dem geschlossenen System einer Sinterung im Pulverbett ist also nur bedingt gegeben. Der Einfluss der Sinteratmosphäre wird an dieser Stelle empirisch betrachtet.

Neben dem in Kapitel 4.1.1 dargestellten Zusammenhang zwischen der Anzahl der Nachbarstacks und dem Sintermasseverlust ist auch die höhere Streuung des Sintermasseverlustes bei den Besatzvarianten Schachbrett und insbesondere Vollbesatz ein Indikator für die gegenseitige Beeinflussung der Stacks im Sinterofen. Diese ist jedoch nicht nur über die unterschiedliche Anzahl an Nachbarstacks bei den genannten Besatzvarianten zu begründen, sondern auch durch die Strömung im Sinterofen, die vor allem durch die Rotation des Drehherdes hervorgerufen wird. Im Vergleich zur stehenden Atmosphäre in der Kapsel und der turbulenten Atmosphäre in der Besatzvariante Solitär herrscht bei den genannten Besatzvarianten größere Inhomogenität aufgrund des Vorhandenseins von angeströmten Randaktoren und „windgeschützten“ Kernaktoren. Erwartungsgemäß sind die Streuungen beziehungsweise Masseverlustunterschiede zwischen Kern- und Randaktoren beim Vollbesatz im Vergleich zum Schachbrettbesatz deutlich stärker ausgeprägt. Hier liegt zum einen ein stärkerer Schutz vor bewegter Atmosphäre vor, zum anderen steht eine höhere Anzahl an benachbarten, PbO-ausdampfenden Aktor- bzw. Leerlaminatstacks bereit. Damit lässt sich die bimodale Verteilung der Sintermasseverlustwerte von Besatzvariante Vollbesatz im Boxplot erklären (siehe Abbildung 4-1). Es gibt eine klare Abgrenzung der jeweils normalverteilten Werte für Sintermasseverlust von Kern- und Randteilen, die in Summe zur bimodalen Verteilung

führen. Bei der Besatzvariante Schachbrett ist eine derart klare Abgrenzung aufgrund des Besatzmusters nicht möglich.

Einfluss der Ag-Pd Elektroden auf den Sintermasseverlust

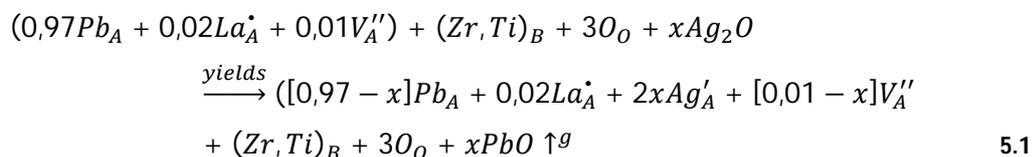
Die Aktorstacs zeigen über alle Besatzvarianten hinweg einen systematisch höheren Sintermasseverlust als die Leerlaminatstacks. Zudem nimmt die Differenz des Sintermasseverlustes zwischen den Probenotypen mit zunehmendem Sintermasseverlust zu (siehe Abbildung 4-2). Die Auswirkungen auf die PbO-Stöchiometrie sind Tabelle 5-1 zu entnehmen. Der unterschiedliche Sintermasseverlust ist auf den Einfluss der Ag-Pd Elektroden der Aktorstacs zurückzuführen. Alle bisherigen Veröffentlichungen zum Einfluss von Ag-Pd Elektroden auf die Keramik (5)(6)(47) konnten ausschließlich einen Einfluss des Silbers auf die PZT-Keramik nachweisen. Das Palladium wird nicht in das Gefüge eingebaut. Zudem hat es im Vergleich zum Silber einen deutlich höheren Schmelzpunkt, so dass ein Abdampfen im gewählten Temperaturbereich ausgeschlossen werden kann (siehe Anhang B: Phasendiagramm Ag-Pd). Der Sintermasseverlust wird folglich nicht vom Palladium aus der Elektrode beeinflusst. Für den erhöhten Sintermasseverlust aufgrund der Aktorstacs kommen daher verschiedenen Erklärungsmodelle in Frage. Erstens kann abdampfendes Silber aus der Elektrode zu einem höheren Sintermasseverlust führen. Zweitens nimmt Silber Einfluss auf das Sinterverhalten von PZT und damit gegebenenfalls auch auf den Sintermasseverlust. Und drittens kann Silber in Form von Ag_2O in das Kristallgitter eingebaut werden. Im Folgenden werden diese drei Möglichkeiten diskutiert.

Fischer (5) und Laurent (6) konnten Silberdiffusion bei Temperaturen von mehr als 1000°C über die Dampfphase in das PZT-Gefüge an Lanthan- beziehungsweise SKN-dotiertem PZT nachweisen. Insofern ist ein Masseverlust durch abdampfendes Silber prinzipiell möglich. Allerdings konnte keine Silberdiffusion über die Dampfphase bei Proben festgestellt werden, die lediglich bei 900°C gesintert wurden. Auch Wen (47) konnte erst bei einer Temperatur oberhalb von 1050°C einen ausreichenden Anstieg des Ag-Dampfdruckes für einen nachweisbaren Massentransport nachweisen. Chen (48) konnte sogar bei Temperaturen von über 1200°C bei Ag-Pd Elektroden im Vergleich zu Elektroden aus reinem Silber kaum Transport über die Dampfphase nachweisen. Der Grund dafür ist der deutlich höhere Schmelzpunkt der Ag-Pd 70/30 Legierung. Insgesamt betrachtet kann also ein Einfluss des abdampfenden Silbers auf den Sintermasseverlust der Aktorstacs nicht ausgeschlossen werden. Ein dominanter Effekt ist bei der gewählten Sintertemperatur jedoch eher unwahrscheinlich. Dies gilt insbesondere auch aufgrund der früheren Verdichtung der Aktorstacs und der damit verbundenen starken Verringerung der freien Elektrodenoberflächen.

Der sinterfördernde Einfluss des Silbers ist gut an den Dilatometerkurven der Leerlaminat- und Aktorstacproben (siehe Abbildung 4-10) zu erkennen. Die Probe mit Ag-Pd Elektrode zeigt nicht nur

eine Verschiebung der beiden Peaks der Sinterrate zu geringeren Temperaturen, sondern auch eine höhere Sinterrate, insbesondere beim zweiten Sinterpeak. Dieses beschleunigte Verdichtungsverhalten durch Silberdotierung wurde bereits in anderen Untersuchungen bestätigt (49) (50) (51), so dass Silber sogar als Sinterhilfsmittel bezeichnet wird. Bei der Dilatometermessung mit einem Temperaturprofil ohne Haltezeit auf Toptemperatur zeigte sich jedoch ein höherer Masseverlust des Leerlaminatstacks im Vergleich zum Aktorstack. Die frühere Verdichtung der Keramik bei Vorhandensein einer Ag-Pd Elektrode scheint sich also in einer Verringerung des Sintermasseverlustes auszuwirken. Der unterschiedliche Sintermasseverlust muss folglich während der Haltezeit entstehen, wenn die Proben laut thermogravimetrischer Untersuchung (siehe Kapitel 4.1.1) ohnehin den Großteil ihres Masseverlustes erfahren. Auf den Einfluss von Silber hinsichtlich des Sinterverhaltens wird noch genauer in Kapitel 5.1.4 eingegangen.

Fischer (5) konnte an lanthandotiertem PZT einen erhöhten Sintermasseverlust aufgrund des Einbaus von Silberionen aus Ag₂O in das PZT-Gitter nachweisen. Der Annahme von Maher (52) zufolge kompensieren je zwei Silberionen eine Bleileerstelle, da die Ladung zweier einwertiger Silberionen gegenüber dem Gitter der Ladung einer Bleileerstelle entspricht. Für diese Annahme muss das Vorhandensein von Bleileerstellen vorausgesetzt werden. Nach Gleichung 5.1 führt dies trotz Reduzierung der Anzahl der Bleileerstellen zu einem erhöhten Verlust an PbO:



Der erhöhte Sintermasseverlust der Aktorstackproben von bis zu 0,16 Gew.-% stimmt mit dem von Fischer gemessenem Anstieg von 0,17 Gew.-% durch Einbau der Silberionen überein, der zwar bei kürzerer Haltezeit von nur zwei Stunden, jedoch deutlich höherer Sintertemperatur erreicht wurde. Die von Fischer und Laurent (6) gefundenen Löslichkeitsgrenzen von Silber in PZT von 0,6 mol-% beziehungsweise 0,75 mol-% werden durch die gemessenen Werte nicht überschritten, so dass dieses Erklärungsmodell Gültigkeit behalten kann. Um den Sintermasseverlust durch den Einbau von Silberionen im PZT-Gitter um 0,16 Gew.-% zu erhöhen, wie es beim Sinterversuch mit Besatzvariante Solitär der Fall ist, wären theoretisch 0,48 mol-% Silber notwendig. Die Diffusion von Silber und dessen Einbau in die Keramik wird in Kapitel 5.1.3 noch eingehend diskutiert.

5.1.2 Wechselwirkungen Elektrode und Keramik

Laurent (6) wies die Bildung der oxidischen Phase PbPdO₂ beim Kosintern von PbO-überstöchiometrischem SKN-PZT mit Ag-Pd Elektroden an der Grenzfläche Keramik-Elektrode nach. Donnelly et al. (36) bestätigten die Bildung dieser Phase anhand von Sinterversuchen an

Pulvermischungen. Grundsätzliche Voraussetzung für die Bildung dieser Phase ist das Vorhandensein von Pb, das nicht im PZT-Gitter gebunden ist. Im Falle einer PbO-Überstöchiometrie steht Pb aus der Zweitphase zur Verfügung. Stöchiometrische Zusammensetzungen zeigten keine derartigen Phasen an der Grenzfläche. Die PbPdO₂-Schicht fungiert nicht nur als Silberdiffusionsbarriere bei PZT-Zusammensetzungen mit PbO-Überstöchiometrie, sondern führt auch zu einer Verarmung an Palladium in der Elektrode und damit einer Änderung der Ag-Pd Zusammensetzung.

Die PbO-Ausgangstöchiometrie von + 2 mol-% garantiert eine PbO-Überstöchiometrie bis zu einem Sintermasseverlust von 1,37 Gew.-%. Wenn die Proben einen höheren Sintermasseverlust zeigen weist die Keramik nach dem Sintern eine PbO-Unterstöchiometrie auf. Die gilt somit ebenfalls für einen Teil der Haltezeit. Je stärker der Sintermasseverlust die Grenze von 1,37 Gew.-% übersteigt, desto länger wird die Haltezeit in PbO-Unterstöchiometrie. Abbildung 5-2 zeigt exemplarisch die Entwicklung der PbO-Stöchiometrie bei einem Sintermasseverlust von mehr als 2 Gew.-%.

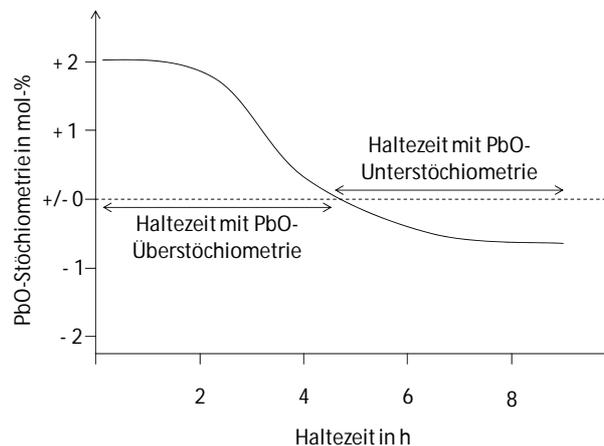


Abbildung 5-2: Exemplarischer Verlauf der PbO-Stöchiometrie über die Haltezeit

Die Ausbildung der PbPdO₂-Phase als Grenzschrift am Keramik-Elektrode Interface und als Diffusionsbarriere für die Silberdiffusion bis zu einem Sintermasseverlust von 1,37 Gew.-% kann nur postuliert werden, wenn die Zweitphase aufgrund des überstöchiometrischen PbOs homogen im Gefüge vorliegt. Dies konnte anhand der FE REM Bilder jedoch nicht gezeigt werden (siehe Abbildung 5-1). Analog zur inhomogen vorliegenden PbO-Zweitphase wird sich auch die PbPdO₂-Schicht nicht homogen und gleichmäßig ausbilden können. Abbildung 5-3 zeigt exemplarisch die inhomogene Bildung der Oxidphase an einem Aktorstak knapp unterhalb der Grenze von 1,37 Gew.-% Sintermasseverlust. Auf der Aufnahme ist eine vollständige Elektrode zu sehen, die in diesem Fall beim Bruch perfekt von der Keramik delaminiert ist. Die dunklen Flecken auf der silbrig-metallischen Elektrode stellen die PbPdO₂-Phase dar.

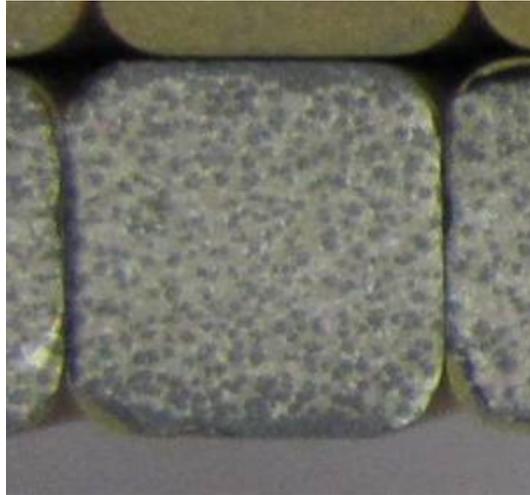


Abbildung 5-3: Inhomogene Ausbildung der PbPdO₂-Phase (dunkle Flecken) an der Bruchfläche Keramik - Elektrode

Aufgrund der ungleichmäßigen Verteilung der Sekundärphase und der damit verbundenen inhomogenen Ausbildung der PbPdO₂-Sperrschicht muss davon ausgegangen werden, dass schon bei Sintermasseverlustwerten von weniger als 1,37 Gew.-% an der Grenzfläche Bereiche ohne Oxidschicht vorliegen.

Über dieses Modell der inhomogenen Ausbildung der PbPdO₂-Sperrschicht lässt sich auch eine tendenziell kontinuierliche Zunahme des Silbergehalts mit zunehmendem Masseverlust erklären. Unter Annahme der Ausbildung einer perfekten Sperrschicht bis zum Erreichen der PbO-Stöchiometrie durch Sintermasseverluste wäre ein sprunghafter Abfall des Silbergehalts in der Elektrode bei Aktorstacks mit einem Sintermasseverlust von mehr als 1,37 Gew.-% zu erwarten. Dies lässt sich jedoch nicht mit der ebenfalls kontinuierlich abnehmende Intensität des PbPdO₂-Peaks bei der röntgenographischen Charakterisierung in Einklang bringen erklären. Aufgrund der Probenoszillation ist eine erhöhte Repräsentanz hinsichtlich der untersuchten Probenfläche auf der Elektrode gewährleistet, so dass nicht nur punktuell das Vorhandensein einer PbPdO₂-Schicht erfasst wird, sondern eine aussagekräftige Gewichtung über die inhomogen verteilte Oxidphase vorliegt.

Die Bildung einer PbPdO₂-Phase konnte röntgenographisch nachgewiesen werden. Deren Auswirkung als Silberdiffusionsbarriere bei PbO-überstöchiometrischen PZT-Keramiken konnte analog zu den Ergebnissen von Laurent (6) bestätigt werden. Darüber hinaus wird ein Modell postuliert, dass mit abnehmender Überstöchiometrie eine Rückbildung dieser Phase erfolgt. Damit geht auch deren Wirkung als Silber-Diffusionsbarriere verloren und Silberionen können verstärkt in das Gefüge eindringen. Zudem führt die Bildung der palladiumhaltigen Oxidphase an der Grenzfläche nicht zur einer Verarmung der Elektrode an Palladium, wie es von Laurent (6) in ihrer Untersuchung beschrieben wurde. Der Verlust von Silber über die Dampfphase oder durch Festkörperdiffusion übertrifft also den Verlust von Palladium durch die Bildung der Oxidphase, so dass die

Elektrodenzusammensetzung zu einer palladiumreicheren Mischung mit höherer Schmelztemperatur verschoben wird. Damit sinkt auch die Gefahr des Aufschmelzens der Elektrode bei Sinterung mit höheren Temperaturen.

5.1.3 Silbermigration und dessen Einfluss auf das Gefüge

Laurent (6) hat die Diffusion von Silber aus der Elektrode in die PZT-Keramik über die zwei parallel ablaufende Mechanismen Gasphasen- und Festkörperdiffusion nachgewiesen. Letztere kann dabei in Korngrenzen- und Volumendiffusion unterschieden werden. Da nur Ionen in das PZT-Gitter eingebaut werden und eine Gefügeänderung in der Keramik hervorrufen, muss weiterhin zwischen der Diffusion von metallischem Silber und Silberionen unterschieden werden. Die Voraussetzungen für die Bildung von Ag_2O aus elementarem Silber ist die Gegenwart von Palladium und PbO . Diese ist nur an der Grenzfläche zwischen Keramik und Elektrode gegeben (5).

Die direkte Messung des Silbergehalts per Mikrosonde an Aktorstacks war aufgrund einer zu hohen Streuung der Messwerte nicht erfolgreich. Die Wertestreuung ist vermutlich auf Verschmierungen von metallischem Silber aus der Elektrode auf die Keramikschicht beim Polieren der Proben zurückzuführen. Aus diesem Grund muss auf indirekte Indikatoren für die Diffusion und gegebenenfalls den Einbau von Silber zurückgegriffen werden. Neben der schon betrachteten Silberverarmung der Elektrode kommen hier auch die aus der Literatur bekannten Folgen eines Silberionen-Einbaus in das PZT-Gitter in Betracht. Diese sind Änderung der Gitterstruktur, Änderung der Defektstruktur und damit der Korngröße sowie Erhöhung des Sintermasseverlustes durch das zusätzlich frei werdende PbO . Diese Punkte werden im Folgenden diskutiert.

Einbau von Silberionen in das PZT-Gitter

Fischer (5) untersuchte den Einfluss von 0,5 – 3 mol-% Silber auf lanthandotiertes PZT. Die Auswirkungen des Einbaus der Silberionen in das PZT-Gitter sind in Abbildung 5-4 zu finden. Zum einen führt der Einbau zu einer Gitterverzerrung in Form einer Erhöhung des c/a -Verhältnisses, also der Netzebenenabstände, zum anderen wird der tetragonale Phasenanteil im Gefüge erhöht. Beide Faktoren nehmen bis zu einem Silbergehalt von 2,5 mol-% zu und bleiben dann stabil.

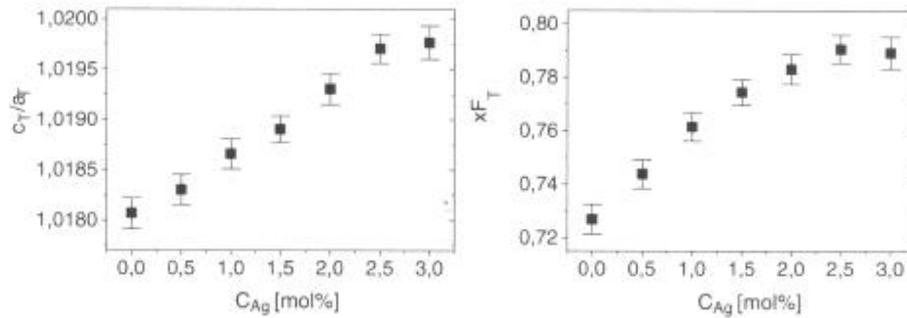


Abbildung 5-4: Einfluss von Silberionen auf c/a-Verhältnis und tetragonaler Phasenanteil nach Fischer (5)

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen in Kapitel 4.1.6 lassen sich gut mit den Untersuchungsergebnissen von Fischer erklären und stellen einen weiteren Indikator für den Einbau von Silberionen in das PZT-Gitter dar. Da durch Festkörpertdiffusion von Silber aus der Elektrode bei Weitem keine 3 mol-% Silber im Gefüge zu erwarten sind, zeigt sich in Summe ein deutlich geringerer Effekt an den Aktorstacks mit unterschiedlichem Sintermasseverlust. Die relative Änderung des c/a-Verhältnisses von circa 0,005 bei Dotierung von 0,5 mol-% Silber ist jedoch bei beiden Messungen identisch. Dahingegen zeigen die Referenzproben ohne Silberdotierung bei Fischer und die Aktorstacks mit geringem Sintermasseverlust, also mit geringem Silbergehalt, unterschiedliche c/a-Verhältnisse. Dies lässt sich durch die unterschiedlichen Zr/Ti-Verhältnisse und den verschiedenen Dotierungen erklären. Fischer verwendete PZT mit einem Zr/Ti-Verhältnis wie 54/46 und Lanthan-Dotierung. Insgesamt betrachtet zeigen sich bei den Aktorstacks hinsichtlich des c/a-Verhältnisses und des tetragonalen Phasenanteils bei Variation des Sintermasseverlustes von 0,2 bis 2,0 Gew.-% die gleichen Effekte wie beim Einbau von knapp unter 0,5 mol-% Silber in das PZT-Gitter.

An den Leerlaminatstacks sind keine Änderungen des c/a-Verhältnisses und des tetragonalen Phasenanteils bei Variation des Sintermasseverlustes festzustellen (siehe Abbildung 4-16 rechts), so dass ein Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf obige Ergebnisse ausgeschlossen werden kann. Die erreichte Variation der PbO-Stöchiometrie scheint zu klein, um bereits Einfluss auf das c/a-Verhältnis zu nehmen. Ein Korngrenzeinfluss ist bei röntgenographischen Untersuchungen jedoch möglich. Allerdings ist die gemessene Zunahme der Korngröße der Aktorstacks von minimal 2,5 μm auf maximal 4,3 μm vermutlich zu klein, um Auswirkung auf Messung zu nehmen. Darüber hinaus zeigt sich eine Zunahme der Korngröße bei geringen und bei hohen Sintermasseverlustwerten, so dass diese nur schwerlich als Erklärungsmodell für einen Effekt dienen kann, der ein linear zunehmendes Verhalten mit dem Sintermasseverlust zeigt.

Korngröße

Hammer und Hoffmann (12) wiesen in ihrer Arbeit nach, dass der Einfluss der Lanthan-Dotierung auf die resultierende Korngröße sehr viel größer ist als der Einfluss einer Flüssigphase aufgrund von 3 mol-% PbO-Überschuss (siehe Abbildung 5-5). Sie begründen dies mit der Beeinflussung der Volumendiffusion als Hauptverdichtungsmechanismus über die Leerstellenanzahl, die durch die Lanthandotierung verändert wird. Mit zunehmender Lanthandotierung sinkt zuerst die Anzahl der Schottky-Leerstellen bis 0,2 mol-% Lanthangehalt. Dabei werden Leerstellen aufgrund von Verunreinigungen im Ausgangspulver kompensiert und die Korngröße nimmt zu. Bei weiterer Lanthandotierung überwiegt die Anzahl der Leerstellen, die durch die Dotierung gebildet werden, und die Korngröße nimmt ab. Die Dichte verhält sich reziprok dazu. Bei 0,2 mol-% Lanthangehalt erreicht sie ihr Minimum. Dort ergibt sich die minimale Leerstellenkonzentration und somit auch die minimale Diffusionsgeschwindigkeit. Die Diffusion über Korngrenzen wird davon jedoch nicht beeinflusst, da sie unabhängig von Defekten ist. Das Verhältnis von Kornwachstumsrate zu Verdichtungsrate wird mit abnehmender Anzahl an Leerstellen folglich günstiger. Ein Einfluss der Flüssigphase aufgrund der PbO-Stöchiometrie ist nur bei undotierten Zusammensetzungen zu finden, bei dem die überstöchiometrische Zusammensetzung erwartungsgemäß eine größere Korngröße zeigt.

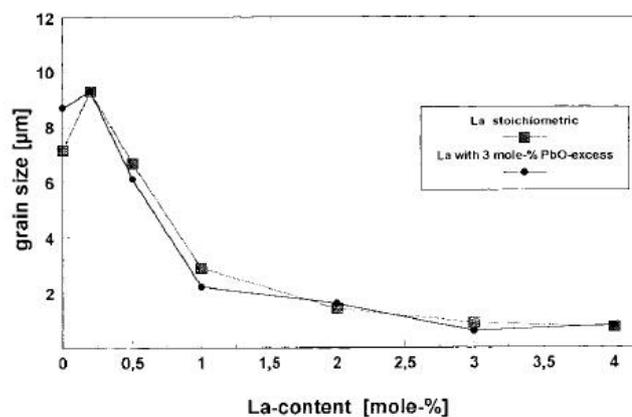


Abbildung 5-5: Einfluss La-Gehalt auf Korngröße (12)

Die Leerstellen entstehen aufgrund der notwendigen Elektroneutralität des Gitters bei Dotierung. Die La^{3+} -Ionen werden auf den B-Plätzen der Perowskitstruktur eingebaut und haben eine zusätzliche Valenzladung, so dass je zwei Lanthan-Ionen durch eine Leerstelle auf einem B-Platz ersetzt werden müssen. Wenn nun zusätzlich Silber in das Gitter eingebaut wird, dann kompensieren die Ag^+ -Ionen aufgrund ihrer geringeren Valenzladung vorhandene Bleileerstellen.

Eine 2 mol-% SKN dotierte PZT-Keramik weist 0,5 mol-% Bleileerstellen auf (siehe Anhang D: Kröger-Vink Beschreibung der SKN Dotierung). Bezogen auf Abbildung 5-5 entspricht dies derselben Anzahl an Leerstellen wie bei der Dotierung einer PZT-Keramik mit 1 mol-% Lanthan. Wenn nun zusätzliche Silberionen in das Gitter eingebaut werden, dann kompensieren diese die Pb-Leerstellen im Verhältnis von 2:1. Bei Annahme eines Einbaus von annähernd 0,5 mol-% Silber aus der Elektrode, die sich aus den bisherigen Erkenntnissen ergeben, ändert sich die Anzahl der Pb-Leerstellen um -0,25 mol-%. Nach dem Diagramm von Hammer und Hoffmann in Abbildung 5-5 führt dies zu einer Zunahme der Korngröße von knapp 2 auf 6 μm . Dies deckt sich in Anbetracht der höheren Sintertemperatur und kürzeren Haltezeit mit den Versuchsergebnissen, die eine Zunahme von 1,7 μm auf 4,3 μm zeigen. Das Kornwachstum bei Aktorstacks mit hohem Sintermasseverlust ist somit auf eine erhöhte Diffusion aufgrund des Einbaus von Silberionen in das PZT-Gitter und damit ein Festphasensintermechanismus zurückzuführen.

Die Zunahme der Korngröße bei der Besatzvariante Kapsel bei sehr geringen Sintermasseverlusten (siehe Abbildung 4-15), kann jedoch nicht über dieses Modell einer geänderten Defektchemie erklärt werden. Es kann bei dieser Besatzvariante mit geringstem Sintermasseverlust im Vergleich zur Besatzvariante Vollbesatz mit höherem Sintermasseverlust und geringeren Korngrößen nicht von einem höheren Silbereinbau in die Keramik ausgegangen werden. Ein alleiniger Einfluss der Flüssigphase kann aus zwei Gründen ausgeschlossen werden. Zum einen wiesen Hammer und Hoffmann nach, dass der Einfluss der Lanthankonzentration und damit der Bleileerstellen im Gefüge einen größeren Einfluss auf die Korngröße haben als die PbO-Stöchiometrie und damit der Einfluss einer Flüssigphase. Abbildung 5-5 zufolge sind bei identischer Anzahl an Fehlstellen, jedoch unterschiedlicher PbO-Stöchiometrie, im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbare Korngrößen zu erwarten. Zum anderen zeigen auch die Leerlaminatstacks einheitliche Korngrößen unabhängig vom Sintermasseverlust. Es muss folglich einen weiteren Einflussfaktor geben.

Ein mögliches Erklärungsmodell für das erhöhte Kornwachstum bei der Besatzvariante Kapsel könnte der Einfluss von metallischem Silber auf das Verdichtungsverhalten und das Kornwachstum über die Flüssigphase sein. Laurent (6) wies den Transport von metallischem Silber über die Gasphase in das PZT-Gefüge nach, allerdings nur bis dieses ein Porenabschluss aufgrund der Verdichtung aufweist. Es kann somit von metallischem Silber im Gefüge ausgegangen werden. Die Untersuchungen von Zhang (51) zum Einfluss von metallischem Silber auf das Sinterverhalten von PZT zeigten, dass PZT bei der Zugabe von 1 Vol-% Silber sowohl ein zügigeres Verdichtungsverhalten, als auch eine Zunahme der Korngröße von 1,5 auf 2,5 μm aufweist. Dies wurde allerdings an Proben mit stöchiometrischer Ausgangszusammensetzung nachgewiesen. Er begründete das erhöhte Kornwachstum über verstärkte Flüssigphasensintermechanismen durch Anwesenheit von schmelzflüssigem Silber. Als

Ursache hierfür wäre ein verbessertes Benetzungsverhalten durch das Silber in der Flüssigphase denkbar. Die relative Zunahme der Korngröße bei Zhang passt zu den Ergebnissen der Aktorstacks. Geht man von der Korngröße der Leerlaminatstacks als Referenz aus, zeigt sich bei der Besatzvariante Kapsel eine Zunahme der KG von 1,7 auf 2,9 μm . Wenn man trotz der Ausbildung der PbPdO_2 -Sperrschicht bei PbO -Überstöchiometrie von einer gewissen Diffusion von Silberionen ausgeht, dann ändert sich die Referenzkorngröße auf einen Wert zwischen 1,7 und 2,5 μm . Letzterer Wert entspricht der Korngröße bei mittleren Sintermasseverlusten, beispielsweise der Besatzvariante Vollbesatz. Unter Annahme der Überlagerung der beiden Effekte kann von einer noch geringeren Zunahme der Korngröße aufgrund einer silberhaltigen Flüssigphase ausgegangen werden. In Summe zeigt dieser Effekt eine deutlich geringere Auswirkung auf die Korngröße im Vergleich zum Festphasensintermechanismus über erhöhte Diffusion, der eine Zunahme der Korngröße von 1,7 μm auf 4,3 μm verursacht. Allerdings bleibt die Frage offen, ob tatsächlich 1 Vol-% metallisches Silber aus der Elektrode in die Keramik diffundiert oder ob der Effekt gegebenenfalls auch schon bei geringerem Silbergehalt auftritt. Die schon genannte Löslichkeitsgrenze von 1 mol-% Silber im PZT-Gefüge bezieht sich explizit nicht auf metallisches Silber, das sich an Korngrenzen und in Poren ansammelt. Auch das PbO -Ag Phasendiagramm (Anhang C: Phasendiagramm PbO -Ag) zeigt prinzipiell die Möglichkeit einer silberhaltigen Flüssigphase aus PbO im Bereich der gewählten Sinter Temperatur. Ob dieser Einfluss auf das Kornwachstum nehmen kann, bleibt Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die Leerlaminatstacks zeigen keinen Einfluss des Sintermasseverlustes beziehungsweise der PbO -Stöchiometrie auf die Korngröße. Somit ist bewiesen, dass sich die Korngröße reiner PZT Keramik nicht durch die Sinteratmosphäre ändern lässt. Diese Ergebnisse decken sich sowohl mit den Untersuchungen von Hammer und Hoffmann (12), als auch denen aus der Diplomarbeit von Pfister (53), die im Rahmen der Untersuchungen von Laurent (6) durchgeführt wurde. Pfister konnte auch bei Variation der PbO -Stöchiometrie über die Einwaage keinen Einfluss auf die Korngröße feststellen. Auch die Absolutwerte der Korngröße von 1,75 μm passen zu den aus der Literatur bekannten Werten des untersuchten Materials (54).

Silberdiffusionsprofile

Die Modellproben, die aus einem Leerlaminatstack mit einzelnen, mittig eingebrachten Innenelektrode bestehen, stellen ein vereinfachtes System zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Keramik und Elektrode dar. Sie ermöglichen dadurch Rückschlüsse auf die Diffusionsprofile des Silbers.

Der beinahe deckungsgleiche Verlauf der Korngröße für die Proben mit den Besatzvarianten Solitär, Vollbesatz und Schachbrett (siehe Abbildung 4-32) lässt sich mit der Ausbildung der

PbPdO₂-Sperrschicht als Silberdiffusionsbarriere bei allen Proben erklären. Diese verhindert eine Migration von Silber aus der Elektrode in die Keramik. Die Proben weisen einen Sintermasseverlust kleiner 1,37 Gew.-% auf und erreichen deshalb keine PbO-Unterstöchiometrie. Einzig die Probe aus der Besatzvariante Solitär erreicht mit einem Sintermasseverlust von 1,8 Gew.-% PbO-Unterstöchiometrie, so dass die Rückbildung der PbPdO₂-Phase angenommen werden kann. Diese Probe weist in Elektrodennähe mit 2,5 µm eine deutliche Erhöhung der Korngröße auf, die jedoch mit zunehmendem Abstand zur Elektrode wieder abnimmt. Ab einem Elektrodenabstand größer 1 mm zeigen die Modellproben der Besatzvariante Solitär vergleichbare Korngrößen wie die der anderen Besatzvarianten. Diese Zunahme der Korngröße kann über das bei den Aktorstacs mit hohem Sintermasseverlust beschriebene Modell des Einbaus von Silberionen und der damit verbundenen Änderung der Defektchemie erklärt werden. Anhand dieser Probe kann eine Einschätzung über den Diffusionsweg der Silberionen bei den gewählten Sinterparametern getroffen werden, allerdings unter dem Vorbehalt, dass der exakte Zeitpunkt des Eintretens der PbO-Unterstöchiometrie nicht bekannt ist und nur geschätzt werden kann.

Darüber hinaus zeigen alle Modellproben eine geringfügige Erhöhung der Korngröße in Elektrodennähe mit einem abnehmenden Trend bis zu einem Elektrodenabstand von circa 2 mm. Diese ist jedoch mit Werten von maximal 2,1 µm sehr gering, bezogen auf die Referenz von 1,7 µm am Leerlaminatstack beziehungsweise an Modellproben im Bereich von größer 3 mm Elektrodenabstand. Hier kommen zwei Erklärungsmodelle in Frage. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass trotz Ausbildung der PbPdO₂-Diffusionssperrschicht für Silberionen bei PbO-Überstöchiometrie, aufgrund der Inhomogenität der Sekundärphase, geringe Mengen an Silber aus der Elektrode in die Keramik diffundieren und für eine Erhöhung der Korngröße sorgen. Dabei bleibt jedoch die Frage, warum die inhomogen ausgebildete Sperrschicht im überstöchiometrischen Bereich keinen Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die Korngröße zeigt, wie es bei den Aktorstacs der Falls ist und wie an deren Elektroden per Röntgendiffraktion nachgewiesen wurde. Zum anderen könnte sich auch hier ein Einfluss von metallischem Silber zeigen, das vor dem Verdichten der Keramik über die Gasphase in das Gefüge diffundiert ist und einen Einfluss auf die Mechanismen des Flüssigphasensinterns nimmt. Dann stellt sich jedoch die Frage, warum die Modellprobe der Besatzvariante Kapsel analog zu den Ergebnissen der Aktorstacs keine erhöhten Werte für die Korngröße aufweist. Hier muss jedoch beachtet werden, dass bei den Modellproben verglichen zu den Aktorstacs, unabhängig vom Transportmechanismus, generell von einem deutlich geringeren Silbergehalt ausgegangen werden muss. Die Elektroden haben dort den Abstand einer Keramikschichtdicke von 80-90 µm und folglich überlagern sich die Diffusionsprofile verschiedener Elektroden deutlich. Einerseits kann aus diesem Grund von einem höheren Silbergehalt in den Keramikschichten der Aktorstacs im Vergleich zu den Leerlaminatstacks ausgegangen werden.

Andererseits können sich dadurch Silberkonzentrationsgradienten in den Aktorstacks ausbilden, die eventuell auch die verschiedenen Diffusionsprozesse selbst beeinflussen. Bei den Modellproben hingegen kann Silber ungehindert in die Keramik diffundieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass zu verschiedenen Zeitpunkten nachweislich eine Silbermigration aus der Elektrode in die Keramik eintritt und Auswirkung auf die Gefügeentwicklung nimmt. Zum einen führt die Diffusion von metallischem Silber über die Gasphase vor dem Elektrodenabschluss oder die geringfügige Diffusion von Silberionen über Festkörperdiffusion nach Verdichten zu einer schwachen Zunahme der Korngröße in Elektrodennähe. Diese weist mit zunehmendem Elektrodenabstand eine abnehmende Tendenz auf. In diesem Fall konnte eine Diffusionsweite von circa 2 mm nachgewiesen werden. Zum anderen kommt es bei Proben mit hohem Sintermasseverlust bei Erreichen der PbO-Stöchiometrie oder gar Unterstöchiometrie zu einer deutlichen Erhöhung der Korngröße aufgrund des Abbaus der PbPdO₂-Phase und der damit verbundenen Diffusion von Silberionen in das PZT-Gefüge. Letzterer Effekt zeigt eine deutlich größere Auswirkung hinsichtlich des Kornwachstums, insbesondere aufgrund des kürzeren Zeitfensters bei der Sinterung. Hier konnte eine Diffusionsweite von circa 1 mm nachgewiesen werden.

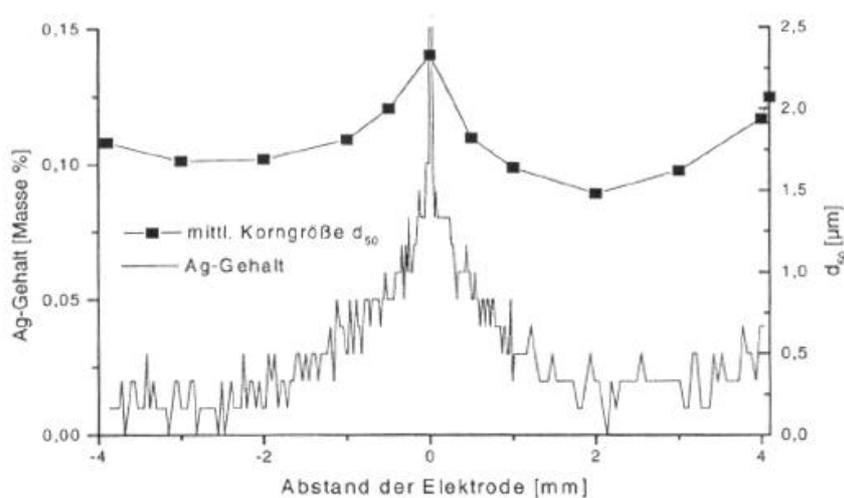


Abbildung 5-6: Silbergehalt und Korngröße in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand nach Laurent (6)

Laurent (6) konnte am gleichen Materialsystem SKN-PZT mit stöchiometrischer PbO Zusammensetzung bei Sinterung vergleichbarer Modellproben mit Einzelelektrode einen abnehmenden Gradienten des Silbergehalts von 0,1 Gew.-% Silber an der Elektrode bis unter 0,025 Gew.-% in 2 mm Abstand der Elektrode nachweisen. Analog zeigte sich eine Abnahme der Korngröße von 2,3 μm auf 1,5 μm . Die Proben wurden bei 1000°C für sechs Stunden gesintert (siehe Abbildung

5-6). Diese Ergebnisse stimmen mit denen der Modellprobe der Besatzvariante Solitär mit einem Sintermasseverlust von 1,8 Gew.-%, also PbO-Unterstöchiometrie, nach dem Sintern überein. Die Modellprobe zeigt eine Abnahme der Korngröße von 2,5 μm auf 1,8 μm in 2 mm Abstand zur Elektrode. Sie weist zu Beginn zwar PbO-Überstöchiometrie auf, so dass nur der Teil der sieben Stunden Haltezeit nach Erreichen von PbO-Stöchiometrie für die Diffusion von Silberionen in das PZT-Gefüge zur Verfügung stehen, allerdings wurden sie mit 1030°C heißer gesintert. Zusammenfassend lässt sich jedoch ein vergleichbares Verhalten der stöchiometrischen beziehungsweise unterstöchiometrischen Proben nachweisen, unabhängig davon ob die Stöchiometrie durch Einwaage oder Sintermasseverlust zustande gekommen ist.

Darüber hinaus konnte Laurent auch zeigen, dass bei stöchiometrischen Vielschichtproben eine höhere Korngröße und damit vermutlich ein höherer Silbergehalt vorliegt als bei Modellproben in Elektrodennähe. Eine analoge Zunahme der Korngröße bei Vielschichtproben konnte Laurent auch an überstöchiometrischen Proben nachweisen, obgleich an diesen keine Abnahme der Korngröße mit zunehmendem Elektrodenabstand festgestellt werden konnte. Die Vergleichbarkeit der Aktorstacs und Modellproben bleibt also unter dem Vorbehalt, dass bei Aktorstacs generell höhere Silbergehalte erreicht werden und damit gegebenenfalls auch andere Effekte auftreten können. Auch bei Laurent zeigt die überstöchiometrische Vielschichtprobe leicht höhere Korngrößen als die Modellprobe in Elektrodennähe und legt somit einen weiteren Einflussfaktor des Silbers auf das Kornwachstum nahe.

5.1.4 Verdichtungs- und Schwindungsverhalten

Neben dem Verdichtungsverhalten der Keramik, das Aufschluss über die Gefügeentwicklung gibt, wird in dieser Arbeit auch intensiver auf die totale erreichbare Dichte der Keramik und die damit eng verbundene Schwindung beim Sintern eingegangen. Bei den Aktoren handelt es sich um Großserienprodukte, die mit einem hohen Automatisierungsgrad und zahlreichen Handling-Systemen prozessiert werden. Dabei können schon geringe Formabweichungen Einfluss auf die Bearbeitung, insbesondere den Schleifprozess nehmen. Damit nehmen etwaige Geometrieabweichungen nicht nur Einfluss auf die Gutasbringung der Fertigung, sondern auch auf die Eigenschaften der Aktoren. Im Folgenden werden das Verdichtungsverhalten während des Sinterns und die totalen erreichbaren Dichte- beziehungsweise Schwindungswerte getrennt diskutiert.

Verdichtungsverhalten Aktor- und Leerlaminatstacks

Die höheren Dichten der Aktorstacs im Vergleich zu den Leerlaminatstacks Grünlings- und Braunlingszustand (siehe Abbildung 4-6 links) lassen sich durch den Dichteunterschied zwischen der Elektrode und der PZT-Keramik erklären. Die Ag-Pd Elektroden weisen mit 10,94 g/cm^3 eine höhere Dichte auf als die Keramik mit 7,97 g/cm^3 . Interessanterweise zeigen die Aktorstacs nach dem

Sintern jedoch eine geringere Dichte als die Leerlaminatstacks. Die Diskussion dieses Punktes wird im Verlauf des Kapitels wiederaufgenommen. Der geringe Dichteunterschied zwischen Braunling und Grünling ist auf den Unterschied zwischen Binder und Wasser zurückzuführen, das während der Messung beim Braunling die Poren füllte.

Die Dilatometerkurven (siehe Abbildung 4-10) zeigen für Aktor- und Leerlaminatstack zwei Verdichtungspeaks. Der erste, kleinere Peak liegt im Temperaturbereich von 740°C / 760°C, wohingegen der zweite, größere Peak sich im Bereich 840°C / 890°C für Aktor-/Leerlaminatstacks befindet. Die Aktorstacks zeigen also prinzipiell ein früheres Einsetzen der Verdichtung, zudem ist der zweite Peak stärker ausgeprägt. Diese Ergebnisse sind nur bedingt mit dem Sintermodell von Hammer und Hoffmann (12) vergleichbar, die für PbO-überstöchiometrisches PZT ebenfalls zwei Sinterpeaks bei circa 780°C und 1040°C nachweisen. Sie weisen die beiden Peaks den verschiedenen Verdichtungsmechanismen des Flüssigphasensinterns und Festphasensinterns zu. Im Gegensatz dazu müssen beide Sinterpeaks dieser Untersuchung aufgrund des Temperaturbereichs dem Flüssigphasensintermechanismus zugeordnet werden. PbO hat einen Schmelzpunkt von 886°C, der mit dem zweiten Sinterpeak der Leerlaminatstacks annähernd übereinstimmt. Hier kann daher davon ausgegangen werden, dass die Ausbildung einer Flüssigphase, die hauptsächlich aus PbO besteht, für die Hauptverdichtung verantwortlich ist. Die unterschiedliche Peakposition bei Hammer und Hoffmann lässt sich über eine andere Kornverteilung, Dotierung und Verunreinigung der Keramik erklären. Das frühere Einsetzen dieses Sinterpeaks bei den Aktorstacks kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Einfluss von metallischem Silber aus der Elektrode zurückgeführt werden. Das PbO-Ag Phasendiagramm (siehe Anhang C: Phasendiagramm PbO-Ag) zeigt ein Eutektikum für PbO mit 8,3 mol-% Silber bei 825°C. Dieses steht im Einklang mit der Position des Hauptverdichtungspeaks der Aktorstacks bei 840°C. Interessanterweise führt das Silber nicht nur zu einem früheren Einsetzen der Verdichtung, sondern auch zu einer Erhöhung der Sinterrate. Dies ist ein weiterer Indikator für den Einfluss des metallischen Silbers aus der Elektrode auf das Sinterverhalten und möglicherweise Kornwachstum von überstöchiometrischem PZT. Auch Hwang et al. (49) konnten eine wesentlich höhere Sinterrate bei Dotierung mit Silber nachweisen. Der erste Sinterpeak der Leerlaminat- und Aktorstacks kann vermutlich auf die Bildung einer Flüssigphase aufgrund von Verunreinigungen in der Keramik zurückgeführt werden. Chen et al. (55) wiesen im System $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ eine niedrigschmelzende, PbO-reiche Phase mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{PbO}_{0,82}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,02}(\text{SiO}_2)_{0,15}$ und einer eutektischen Temperatur von 700°C nach. Das in dieser Untersuchung verwendete kommerzielle SKN-PZT enthält derartige Verunreinigungen, so dass die Ausbildung einer derartigen Phase möglich ist. Die genauere Untersuchung des Einflusses dieser Verunreinigung ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Interessanterweise zeigt sich auch hier ein früheres Einsetzen der Verdichtung bei den Aktorstacks, so dass metallisches Silber

gegebenenfalls auch in diesem Fall einen Einfluss hat. Die im Temperaturbereich von 650°C gemessenen geringen Schwindungseffekte an den Aktorstacks lassen sich vermutlich auf die Elektroden zurückführen, werden aber aufgrund der geringen Ausprägung an dieser Stelle nicht eingehender diskutiert.

Einfluss der PbO-Stöchiometrie und Elektroden auf erreichbare Dichte- und Schwindungswerte

Da Volumenschwindung und laterale Schwindung der Proben physikalisch zusammenhängen, ist der Verlauf von totaler erreichbarer Dichte und Schwindung über dem Sintermasseverlust erwartungsgemäß weitgehend analog. An dieser Stelle soll der Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die erreichbare Dichte diskutiert werden. Auf das teilweise vorliegende anisotrope Schwindungsverhalten wird an späterer Stelle eingegangen.

Die Dichte erreicht bei den Leerlaminatstacks ihre maximalen Werte für die Besatzvarianten Vollbesatz und Schachbrett, welche einen Sintermasseverlust vorweisen, bei dem nicht ganz PbO-Stöchiometrie erreicht wird (siehe Abbildung 4-6 rechts). Sowohl bei höherer PbO-Überstöchiometrie, als auch bei PbO-Unterstöchiometrie zeigt sich eine Abnahme der Dichte. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Miclea et al. (15), welche ebenfalls die maximale Dichte an einer PbO-Zusammensetzung nachweisen konnten, bei der sich eingewogene PbO-Überstöchiometrie und Sintermasseverlust kompensieren. Die abnehmende Dichte mit zunehmender PbO-Über- oder Unterstöchiometrie wird mit dem Auftreten von Zweitphasen erklärt.

Bei Proben mit PbO-Überstöchiometrie tritt eine PbO-reiche Flüssigphase auf, die zwar eine schnellere Verdichtung der Keramik ermöglicht, aber gegebenenfalls auch eine geringere totale Dichte bedingt. Akbas et al. (56) wiesen an überstöchiometrischem PLZT die Ausbildung thermodynamisch stabiler Poren nach, die Einfluss auf die erreichbare Dichte nehmen. Sie begründen das Entstehen dieser Poren mit inhomogener Verdichtung aufgrund von ungleichmäßiger Bildung und Verteilung der Flüssigphase. Diese hängt wiederum von der Homogenität und der Packungsdichte im Grünkörper ab. Mit abnehmender PbO-Überstöchiometrie nimmt auch die Möglichkeit der Ausbildung dieser Poren ab, womit sich eine Zunahme der Dichte erklären lässt. Diese Argumentation deckt sich mit den Erkenntnissen zur Ausbildung der Flüssigphase anhand der FE REM Bilder der Aktorstacks. Auch Hammer und Hoffman (12) und Kingon und Clark (16) wiesen bei PbO-Überstöchiometrie geringere Dichten nach.

Bei Proben, die eine PbO-Unterstöchiometrie aufweisen, kann man auf eine teilweise Zersetzung des PZT-Mischkristalls schließen und damit ebenfalls auf die Bildung von Zweitphasen. Miclea et al. (15) wiesen an unterstöchiometrischen Proben beispielsweise die Bildung einer pyrochlorartigen

Fremdphase nach. Garg und Agrawal (14) konnten im Gefüge von unterstöchiometrischem PZT ZrO_2 -Partikel finden. Bei Annahme der Bildung einer monoklinen Baddeleyit-Modifikation des ZrO_2 mit einer Dichte von $5,75 \text{ g/cm}^3$ (57) muss von einem negativen Einfluss auf die gemittelte Dichte der Probe ausgegangen werden, da die Referenzmessung an SKN-PZT Pulver per Heliumpyknometrie einen Wert von beinahe 8 g/cm^3 aufweist. Diese Annahme trifft zwar ebenfalls auf den Einfluss des PbO bei Überstöchiometrie zu, das je nach Modifikation Dichten von $9,24 \text{ g/cm}^3$ bei der Modifikation Litharge und $9,64 \text{ g/cm}^3$ bei der Modifikation Massicot aufweist, jedoch ist die Differenz zu den Werten von PZT geringer und der Effekt wird vermutlich von der Porenbildung aufgrund der Flüssigphase überdeckt.

Der Einfluss der Elektroden bei den Aktorstacks führt zum einen zu einer Verschiebung des Dichtemaximums hin zu höheren Sintermasseverlustwerten. Zum anderen ergeben sich insgesamt niedrigere Werte für die Dichte, insbesondere bei geringem Sintermasseverlust (siehe Abbildung 4-6 rechts). Die Verschiebung der Position des Maximums für die Dichte lässt sich durch den schon beschriebenen Einbau von Silberionen in das PZT-Gitter und das dadurch frei werdende Blei erklären. Dadurch wird die PbO-Stöchiometrie erst bei höheren Sintermasseverlusten erreicht und das Dichtemaximum analog verschoben. Die in Summe geringeren Dichtewerte nach dem Sintern für Aktorstacks lassen sich nicht über einen Einfluss der Dichte der Elektroden erklären. Ag-Pd hat bei einer 70/30 Zusammensetzung eine theoretische Dichte von $10,94 \text{ g/cm}^3$ und damit eine deutlich höhere als die von PZT. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass die metallischen Elektroden im gewählten Temperaturbereich vollständig verdichten und keine Porosität aufweisen. Anhand der Dilatometermessung wurde jedoch bereits gezeigt, dass ein deutlicher Einfluss der Elektroden auf das Verdichtungsverhalten vorliegt. Dieser ist vermutlich auf ein Eutektikum zwischen PbO und metallischem Silber, das über die Gasphase eindiffundiert ist, zurückzuführen. Darüber hinaus zeigen die Aktorstacks generell eine höhere Korngröße, welche insbesondere bei niedrigen Sintermasseverlusten, also im Bereich der PbO-Überstöchiometrie, auf denselben Effekt des Flüssigphasensinterns zurückgeführt werden kann. Daher kann vermutet werden, dass sich durch metallisches Silber in der Flüssigphase in späteren Sinterphasen das Verhältnis von Kornwachstumsrate zu Verdichtungsrate verschiebt.

Anisotropie des Schwindungsverhaltens

Sowohl die Leerlaminatstacks, als auch die Aktorstacks zeigen in z-Achsenrichtung ein anderes Schwindungsverhalten als in x- und y-Achsenrichtung (siehe Abbildung 4-9 links). Die Leerlaminatstacks weisen in z-Achsenrichtung zwar einen vergleichbaren Einfluss des Sintermasseverlustes auf, jedoch generell geringere Schwindungswerte. Dies kann über eine bereits höhere Verdichtung der Grünlinge der Stacks in dieser Achse erklärt werden. Die Stacks wurden in

Blocktechnik hergestellt, bei der die Blöcke in z-Achsenrichtung uniaxial laminiert werden. Die Krafteinbringung ist in dieser Achse also deutlich höher verglichen zu den anderen Achsen.

Im Gegensatz zu den Leerlaminatstacks zeigen die Aktorstacs in z-Achsenrichtung prinzipiell höhere Schwindungswerte und darüber hinaus auch einen anderen Verlauf des Einflusses der PbO-Stöchiometrie beziehungsweise des Sintermasseverlustes. Über den gesamten untersuchten Bereich zeigt sich eine mit zunehmendem Sintermasseverlust zunehmende Schwindung. Vor allem bei hohen Sintermasseverlustwerten tritt bei den Aktorstacs also ein anderes Verhalten auf als bei den Leerlaminatstacks. Diese erhöhte Schwindung ist auf das Verdichtungsverhalten der Elektroden zurückzuführen. Nur in z-Achsenrichtung und demnach in der Richtung der geometrischen Normalen zur Elektrode wird neben der Keramik auch die Verdichtung der Elektroden direkt gemessen. In x- und y-Achsenrichtung sind nur indirekte Auswirkungen der Elektrode messbar. Für die bessere Verdichtung der metallischen Elektroden kommen zwei Erklärungen in Frage. Entweder ist die Dichte der Elektrode im Grünzustand geringer als die der Keramik, oder die Elektrode erreicht bei vergleichbarer Gründichte eine höhere Sinterdichte. Die weitere Zunahme der Schwindung bei hohem Sintermasseverlust könnte auf die nachgewiesene Verarmung an Silber zurückzuführen sein, das im PZT-Gefüge eingebaut wird. Dieser Effekt ist jedoch auch schon bei geringerem Sintermasseverlust nicht auszuschließen.

Abgesehen von der Schwindungsanisotropie in z-Achsenrichtung zeigt sich auch ein leicht unterschiedliches Schwindungsverhalten beider Probentypen in x- und y-Achsenrichtung (siehe Abbildung 4-7). Als Einflussgröße kommt hier die durch den Herstellprozess bedingte, potentielle Schwindungsanisotropie der Folie in Frage. Die Folie wird in einem endlosen Gießprozess hergestellt, der eine Ausrichtung der Partikel in Gießrichtung zur Folge haben könnte. Bei Sinterversuchen mit 1-5 lagigen Folienlaminaten, mit und ohne Innenelektrodenbedruckung, konnte diese Anisotropie jedoch nicht bestätigt werden (58). Hier muss jedoch festgestellt werden, dass das Sinterverhalten der sehr dünnen Folien beziehungsweise Lamine nur bedingt vergleichbar ist mit dem von massiven Leerlaminat- und Aktorstacs. Zudem sind die Unterschiede derart gering, dass sie an Einzelproben im Rahmen der Messgenauigkeit kaum nachweisbar sind. Im Rahmen der physikalischen Charakterisierung der Aktor- und Leerlaminatstacks wurden hingegen über 700 Proben vermessen, so dass auch schon geringe Unterschiede signifikant nachgewiesen werden können. Somit bleibt die Folienherstellung der wahrscheinlichste Einflussfaktor für die Anisotropie.

5.1.5 Sinterverzug

Üblicherweise tritt der Sinterverzug an Keramiken aufgrund von inhomogener Dichteverteilung im Grünkörper auf (21), beispielsweise hervorgerufen durch Einfluss der Wandreibung beim Trockenpressen. Greil (59) beschreibt in seiner Veröffentlichung über endgeometrienaher Fertigung

keramischer Produkte den Zusammenhang zwischen Bauteilgröße und ihrer Maßgenauigkeit wie in Abbildung 5-7 dargestellt. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, die Reproduzierbarkeit von Bauteilen zu erhöhen. Dies kann zum einen erreicht werden, indem die Schwindung reduziert wird, und zum anderen, indem die Schwindungstoleranz reduziert wird. Beide Wege führen zu dem Ziel, homogenere Produkteigenschaften zu erreichen und den Aufwand für die weiteren Herstellprozess, in der Regel kostenintensive, spanende Bearbeitung, zu verringern.

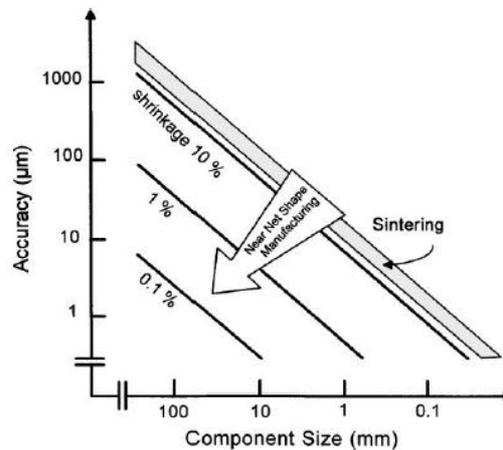


Abbildung 5-7: Maßgenauigkeit als Funktion der Bauteilgröße für verschiedene Schwindungsraten (59)

Die von Greil in Abbildung 5-7 angegebenen typischen Schwindungswerte von 15 % bis 20 % treffen auch für diese Untersuchung zu. Ausgehend von einer Bauteilgröße von 35 mm und einer Schwindung von circa 17,5 % ergibt sich die kalkulatorische, maßliche Genauigkeit von 0,35 mm für die gesinterten PZT Stacks. Diese Kalkulation wird von den gemessenen Werten bestätigt und teils sogar überschritten. Die Ursachen für den Sinterverzug sind bei der Sinterung von PbO-überstöchiometrischer PZT-Keramik jedoch anderweitig zu suchen.

Kalkulatorischer Sinterverzug aufgrund einer unterschiedlichen Verdichtung

Die höchsten Werte für den Sinterverzug sind, abgesehen von dem Sonderfall der Besatzvariante Solitär, in der Besatzvariante Vollbesatz zu finden (siehe Abbildung 4-12). Diese Besatzvariante weist innerhalb des Besatzes auch die größten Differenzen an Sintermasseverlustwerten auf und damit die größten Differenzen an ausdampfendem PbO. Bei der Besatzvariante Kapsel ist dies aufgrund der stehenden Atmosphäre und des geringen Kapselvolumens nur bedingt möglich. Folglich können sich die größten Gradienten an PbO Partialdruck bei der Besatzvariante Vollbesatz aufbauen. Zudem krümmen sich die untersuchten Stacks immer mit der konkaven Seite in Richtung des höheren PbO-Partialdrucks, also zum Nachbarstack oder einen Bereich mit höherer Besatzdichte. Man kann also von einem verdichtungsfördernden Einfluss von erhöhtem PbO-Partialdruck ausgehen, der den Sinterverzug der Stacks verursacht. Die unterschiedlichen, gemittelten Krümmungswerte in x- und y-

Achsenrichtung können über die Positionierung der Einzelstacks in den Besatzvarianten erklärt werden. Da sich das Krümmungsverhalten der Leerlaminatstacks und Aktorstacks nur in der Stärke der Ausprägung, nicht aber in der Qualität unterscheidet, kann ein ursächlicher Einfluss der Elektroden für die Stackverkrümmung ausgeschlossen werden. Die Stacke der Besatzvariante Solitär mit den höchsten Krümmungswerten haben keine Nachbarstacke, welche die Sinteratmosphäre beeinflussen könnten. Hier müssen also andere Faktoren eine Rolle spielen.

Eine Kalkulation des Sinterverzugs basierend auf der Annahme eines gleichmäßigen Verdichtungsgradienten innerhalb des Leerlaminatstacks und einem kreisbogenförmigen Sinterverzug ergibt einen Krümmungswert von 0,12 mm. Dieser Wert ergibt sich, wenn man auf der einen Seite des Stackes von der maximal gemessenen Schwindung von 17,9 % und auf der anderen Seite des Stackes von der minimal gemessenen Schwindung von 17,4 % ausgeht. Dieser theoretische Krümmungswert wurde bei der Vermessung bei weitem nicht erreicht, so dass auch bei deutlich geringeren Verdichtungsunterschieden von einem messbaren Sinterverzug ausgegangen werden kann. In Summe kann festgestellt werden, dass der empirisch gemessene Sinterverzug durch einen kalkulatorischen Ansatz, der von Verdichtungsunterschieden aufgrund der PbO-Stöchiometrie ausgeht, bestätigt werden kann.

Einfluss der Wärmeerbringung auf den Sinterverzug

Die Stacke der Besatzvariante Solitär sind aufgrund ihrer exponierten Lage im Besatzaufbau dem Wärmeeintrag durch die Heizelemente in besonderer Weise ausgesetzt. Der kreisförmige Besatzaufbau Solitär im Drehherdofen führt dazu, dass alle Stacke tangential zur Drehachse in x-Achsenrichtung und radial zur Drehachse in y-Achsenrichtung ausgerichtet sind. Zudem wird ein Großteil der Heizleistung über Heizelemente in den außenseitigen Ofenwänden eingebracht, so dass bei Annahme von Wärmeübertragung hauptsächlich über Wärmestrahlung von einem einseitigen Durchwärmen der Stacke ausgegangen werden muss. Aus diesem Grund kann sich in den Stacken während der Aufheizphase ein Temperaturgradient ausbilden, der dazu führt, dass die Verdichtung in verschiedenen Bereichen des Stackes zu verschiedenen Zeitpunkten einsetzt. Die radial nach außen zeigende Flanke der Stacke müsste somit am frühesten mit der Verdichtung beginnen und eine Verkrümmung des Stackes mit der konkaven Seite in Richtung der Heizer zur Folge haben. Dies kann auch empirisch bestätigt werden. Allerdings bleibt die Frage offen, warum die später einsetzende Verdichtung auf der dem Heizer abgewandten Seite des Stackes diese initiale Verkrümmung nicht mehr kompensieren kann. Eine Möglichkeit wäre eine erhöhte Abdampfung von PbO aufgrund späterer Verdichtung und somit ein schlechteres Verdichtungsverhalten. Je später der Porenabschluss stattfindet, desto länger kann PbO über offene Porosität und die größere Oberfläche vor Verdichtung austreten. Nach der Verdichtung steht dann weniger PbO für die Ausbildung einer

Flüssigphase zur Verfügung, die das Verdichtungsverhalten beschleunigt. Zudem zeigen die Aktor- und Leerlaminatstacks im unterstöchiometrischen Bereich eine abnehmende Dichte mit zunehmendem Sintermasseverlust (siehe Abbildung 4-6 rechts). Auf diese Weise lässt sich das schlechtere Verdichtungsverhalten auf der konvexen Seite der gekrümmten Stacks erklären.

Einfluss der Elektroden auf den Sinterverzug

Die Aktorstacs zeigen im Vergleich zu den Leerlaminatstacks zwar identische Krümmungsrichtungen, jedoch in deutlich geringerer Ausprägung. Es muss also ein systematischer Einfluss der Ag-Pd Elektroden in Form von Verringerung des Sinterverzugs vorliegen.

Bei Annahme von PbO-Gradienten innerhalb eines Stacks als Ursache für den Sinterverzug könnten die Elektroden als Sperrschicht für die Ausbildung großräumiger Gradienten fungieren und so den Sinterverzug verringern. Dies ist insbesondere in z-Achsenrichtung zu erwarten. Da beim Aktorstack die PZT-Keramik in z-Achsenrichtung alle 80-90 μm durch eine Elektrode unterbrochen und damit für eine PbO-Flüssigphase undurchlässig ist, kann Materialkonvektion hier nur in x- und y-Achsenrichtung stattfinden. Dies erschwert die Ausbildung eines Gradienten.

Im Fall der Besatzvariante Solitär kann aufgrund der metallischen Ag-Pd Elektroden von einer Vergleichmäßigung der Wärmeinbringung ausgegangen werden, welche einen positiven Einfluss auf den Sinterverzug hat. Als perfekt mischbare Legierung zeigt die metallischen Ag-Pd Elektrode mit Werten von 430 W/mK für Silber und 72 W/mK für Palladium mit Sicherheit eine weitaus bessere Wärmeleitfähigkeit als die PZT-Keramik mit 1,1 W/mK (60). Dadurch sorgt sie für einen schnelleren und gleichmäßigeren Wärmeeintrag in den Stack. Die Ausbildung eines Temperaturgradienten durch einseitige Erwärmung wird so verringert.

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte für die Stackverkrümmung von bis zu 0,1 mm liegen bei weitem noch nicht im Bereich des Schleifaufmaßes der Aktoren von circa 0,5 mm. Dennoch hilft das erarbeitete Modell bei der Prozessoptimierung, beispielsweise hinsichtlich der Risikoabschätzung bei Verringerung des Schleifaufmaßes oder bei der Verarbeitung von Aktorstacs mit höherem Aspektverhältnis von Breite zu Höhe. Zudem ist ein hoher Rohstoffchargeneinfluss auf das Schwindungsverhalten von SKN-PZT bekannt. Dieser kann die Ausprägung des Sinterverzugs gegebenenfalls deutlich erhöhen.

Im Hinblick auf verzugsarmes Sintern von PZT unter Luftatmosphäre ist zu empfehlen direkte Wärmeeinstrahlung von den Heizelementen wenn möglich zu vermeiden und die PbO-Atmosphäre möglichst homogen zu halten. Letzteres umfasst neben der Gestaltung des Sinterbesatzes auch die Beachtung der Strömungsverhältnisse im Sinterofen.

5.2 Bruchmechanik

Die Festigkeit einer Keramik wird bei Annahme konstanter Bruchzähigkeit über den größten Defekt der ihr innewohnt definiert (21). Typische Defekte bei Keramiken sind Risse, Porosität oder Oberflächendefekte wie beispielsweise Schleifriefen. An Aktorstacs kommen zudem noch Elektrodenenden als Defekte in Frage, allerdings nur bei Ansteuerung aufgrund der dort vorliegenden Überhöhung des elektrischen Feldes. Da die Rissausbreitung an Multilayeraktoren ein relevantes Charakteristikum für die Zuverlässigkeit der Bauteile darstellt, ist von verschiedenen Autoren eine Reihe von bruchmechanischen Modellen zum Einfluss der oben genannten Defekte erarbeitet worden (61). Diese untersuchten die Rissausbreitung jedoch mehrheitlich unter Ansteuerung mit einem elektrischen Feld. In dieser Arbeit wurden die Proben jedoch vor der elektrischen Ansteuerung untersucht, um den Einfluss des Sintermasseverlustes beziehungsweise der PbO-Stöchiometrie und ihrer Folgen auf die mechanische Festigkeit auszuwerten. Im Fokus stand dabei die Frage, ob sich ein Einfluss des Sintermasseverlustes auf die Bildung der unvermeidlichen Polarisationsrisse bei der ersten Ansteuerung und damit indirekt auf die elektrischen Eigenschaften zeigt. Die erste Auslenkung von Aktoren führt zur Rissausbildung im nicht felddurchsetzten Isozonenbereich (siehe Skizze Abbildung 3-3 rechts). Die zusätzliche Untersuchung der Leerlaminatstacks ermöglicht die Auftrennung der Effekte von Keramik und Elektrode.

Der Sintermasseverlust nimmt nicht nur Einfluss auf den Sekundärphasengehalt im Gefüge, sondern auch auf die Dichte und damit gegebenenfalls die Porosität der Proben (siehe Abbildung 4-6 rechts). Darüber hinaus weisen die Aktorstacs deutliche Korngrößenunterschiede zwischen den Besatzvarianten auf. Zudem wies Laurent (6) eine bessere Haftung zwischen Elektrode und Keramik bei Ausbildung der PbPdO₂-Schicht, also bei PbO-Überstöchiometrie, nach. Garg und Agrawal (14) zeigten darüber hinaus einen deutlichen Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die mechanische Festigkeit, den sie zum einen über die Anwesenheit einer PbO-reichen Zweitphase an den Korngrenzen, zum anderen aber auch durch Dichteunterschiede erklärten. Die Dichtevariation lag mit Werten zwischen 7,3 g/cm³ und 7,6 g/cm³ jedoch höher.

Die Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchung zeigen einen deutlichen Festigkeitsunterschied zwischen den beiden Probentypen (siehe Abbildung 4-19), jedoch keinen signifikanten Einfluss der Besatzvariante beziehungsweise des Sintermasseverlustes. Sowohl die Dichteunterschiede an beiden Probentypen, als auch die Korngrößenunterschiede bei den Aktorstacs zeigen keinen Einfluss auf die Festigkeit der Bauteile. Somit können sowohl das Auftreten makroskopischer Defekte, als auch eine Änderung der Bruchzähigkeit durch die beschriebenen Änderungen der Gefügestruktur ausgeschlossen werden. Auch ein systematischer Einfluss von Schleifriefen auf die Festigkeit aller Proben kommt nicht in Frage, da sich die Positionen des Rissursprungs deutlich unterschieden, wie in

Abbildung 4-21 gezeigt wurde. Erstaunlicherweise zeigen auch die Rauhtiefen, die gut mit den Korngrößen korrelieren, keinen Einfluss auf die Festigkeit der Aktorstacs. Dies ist besonders hervorzuheben, da die Proben nicht wie üblich poliert wurden. Für die bruchmechanische Untersuchung sollte ein Oberflächenzustand wie bei der elektrischen Ansteuerung beibehalten werden.

Die Festigkeitsunterschiede zwischen Leerlaminat- und Aktorstacs können nicht durch die Korngrößenunterschiede, beziehungsweise Rauhtiefenunterschiede, verursacht worden sein, da sich zwischen den verschiedenen Besatzvarianten der Aktorstacs sogar größere Korngrößenunterschiede ausgebildet haben, die keinen Einfluss auf die Festigkeit zeigten. Folglich liegt ein systematischer Rissursprung am Aktorstack der oberflächennahe Grenzflächenbereich zwischen Keramik und Elektrode nahe. Diese These wird auch durch die beinahe perfekte Delamination der Proben, insbesondere zu Beginn der Rissausbreitung, an der Grenzfläche gestützt.

Die Stacs der Besatzvariante Kapsel zeigen, wenn auch nicht signifikant, jeweils die höchsten Festigkeiten der beiden Probenotypen. Der positive Einfluss einer PbO-reichen Sekundärphase, welcher in der Untersuchung von Garg und Agrawal (14) gezeigt wurde, kann also tendenziell bestätigt werden. Ein positiver Einfluss auf die Haftung zwischen Elektroden und Keramik durch die PbPdO₂-Schicht wie von Laurent (6) beschrieben wurde, konnte zumindest an den postulierten Rissursprüngen am oberflächennahen Grenzflächenbereich nicht gezeigt werden.

Abschließend muss festgestellt werden, dass die ermittelten Werte für die 4-Punkt Biegefestigkeit von 40 und 80 MPa im Vergleich zu klassischen Ingenieurkeramiken (hunderte MPa bis über 1000 MPa) sehr gering ausfallen. Obgleich die Oberfläche nach dem Schleifprozess nicht nachbearbeitet wurde, liegen die Werte jedoch in einem ähnlichen Bereich wie die aus der Literatur bekannten Angaben (62)(63)(64). Darüber hinaus gibt es noch den Vorbehalt, dass die 4-Punkt Biegeversuche an Proben mit Aktorgeometrie nur bedingt mit der Standard-Probengeometrie für bruchmechanische Versuche von 3 x 4 x 45 mm vergleichbar sind.

5.3 Elektrische Charakterisierung

5.3.1 Kleinsignalverhalten

Leerlaminatproben

Abbildung 5-8 zeigt den Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die Permittivität der polarisierten und unpolarisierten Leerlaminatproben und Aktoren. Das Verhalten der Leerlaminatproben im Hinblick auf die PbO-Stöchiometrie lässt sich in zwei Bereiche aufteilen. Zum einen zeigt sich eine leichte Zunahme der Permittivität bei abnehmender PbO-Überstöchiometrie bis knapp vor Erreichen der

PbO-Stöchiometrie, zum anderen ist ein flacher Verlauf bei höheren Sintermasseverlusten bis in den unterstöchiometrischen Bereich festzustellen. Durch Polarisation nimmt die Permittivität der Leerlaminatproben nur sehr geringfügig zu, der Einfluss der Stöchiometrie bleibt unverändert.

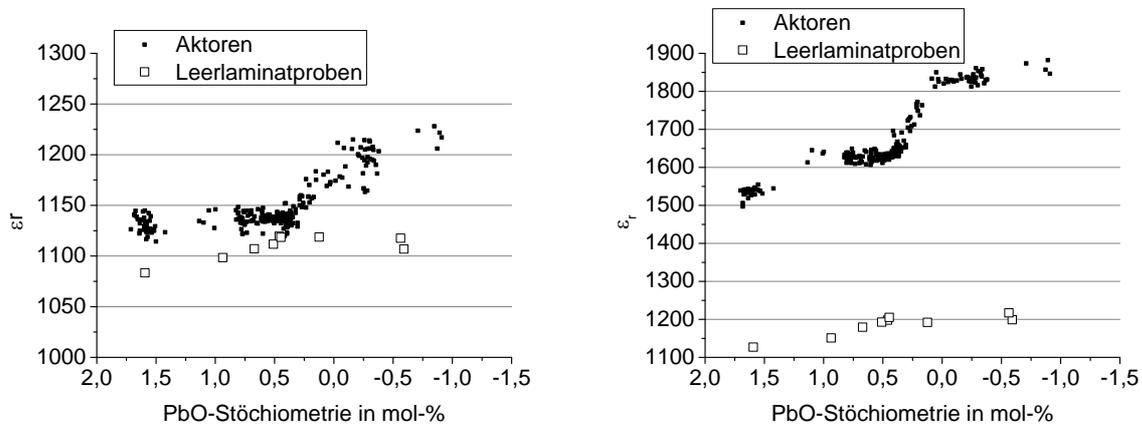


Abbildung 5-8: Permittivität von unpolarierten (links) und polarisierten (rechts) Aktoren und Leerlaminatproben über PbO-Stöchiometrie

Die geringe Permittivitätsänderung der Leerlaminatproben lässt sich über die Zweitphase im Gefüge erklären. Mit zunehmender PbO-Überstöchiometrie steht mehr freies PbO zur Bildung einer amorphen Glasphase zur Verfügung, die schlechtere dielektrische Eigenschaften aufweist als der PZT-Mischkristall. Dieser zunehmend negative Einfluss von steigender PbO-Überstöchiometrie wurde bereits von anderen Autoren gezeigt (15)(13)(65). Die generell niedrigere Permittivität der Leerlaminatproben im Vergleich zu den Aktoren wird durch eine geringere Korngröße verursacht (siehe Abbildung 5-9). Aufgrund des deutlichen Korngrößenunterschieds zwischen den beiden Probentypen könnte gegebenenfalls von einem größeren Unterschied ausgegangen werden, allerdings steht die Vergleichbarkeit der Proben unter dem Vorbehalt unterschiedlicher Geometrie und verwendetem Messgerät.

Die geringe Zunahme der Permittivität durch Polarisation ist auf den geringeren Anteil an tetragonalen Phase im PZT der Leerlaminatproben zurückzuführen (siehe Abbildung 4-16). Verglichen zu den Aktorstacks sind die Peaks der tetragonalen Phase deutlich geringer ausgeprägt. Somit lassen sich die Leerlaminatproben schlechter polarisieren.

Zudem stehen die Leerlaminatstacks unter dem Vorbehalt eines anderen Parametersatzes und Prozesses für die Polarisierung. Die Polarisierung bei Raumtemperatur, wie es bei den Leerlaminatproben der Fall ist, ist nur bedingt vergleichbar mit dem Heißpolarisationsprozess der Aktoren, bei dem während des Abkühlens von Temperaturen oberhalb der Curietemperatur schon das Feld angelegt wird. Dabei ist bei erhöhter Temperatur von einer einfacheren Ausrichtbarkeit der Domänen auszugehen. Darüber hinaus steigt die Koerzitivfeldstärke mit abnehmender Korngröße (5)

und wurde in diesem Fall für die erreichten 1,75 μm Korngröße der Leerlaminatproben gegebenenfalls zu gering angesetzt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich bei den Leerlaminatproben nur ein geringer Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die Permittivität zeigt. Dieser tritt nur im überstöchiometrischen Bereich auf, hervorgerufen durch das Vorhandensein einer PbO-reichen Zweitphase.

Aktoren

Die Aktoren zeigen vor Polarisierung das inverse Verhalten der Leerlaminatproben. Die Permittivität zeigt im überstöchiometrischen Bereich kein Einfluss des PbO, sie steigt jedoch im Bereich um die PbO-Stöchiometrie beinahe sprunghaft an und nimmt auch im unterstöchiometrischen Bereich weiter leicht zu. Bei den Aktoren muss neben dem Einfluss der Zweitphase auch von einem Korngrößeneinfluss und einem Einfluss der Phasenzusammensetzung (siehe Abbildung 4-16 links) ausgegangen werden. Randall et al. (18) wiesen an niobdotiertem PZT zwei kritische Korngrößen nach, ab denen sich ein Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften zeigt. Beim Unterschreiten einer Korngröße von 2 μm nimmt der extrinsische Anteil der piezo- und dielektrischen Eigenschaften drastisch ab, da die Anzahl der Orientierungsmöglichkeiten der Domänen reduziert wird durch die direkte Kopplung von Domänenwänden und Korngrenzen. Beim Unterschreiten einer Korngröße von 0,8 μm werden auch die intrinsischen Anteile unterdrückt, da die Körner in der dichten Keramik elastisch eingeklemmt sind. Helke (54) wies den Einfluss der Korngröße auf SKN-PZT auf die elektromechanischen Eigenschaften wie in Abbildung 5-9 beschrieben nach.

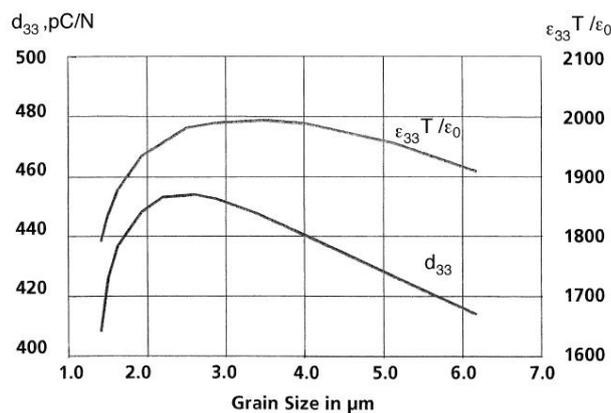


Abbildung 5-9: Einfluss von Korngröße auf ϵ_{33} und d_{33} nach Helke (54)

Bei den Aktoren kann im unpolarisierten Zustand für den überstöchiometrischen Bereich folglich von einer Kompensation des negativen Einflusses der PbO-reichen Zweitphase mit dem positiven Einfluss einer zunehmenden Korngröße ausgegangen werden (siehe Abbildung 4-15). Im Bereich der PbO-Stöchiometrie kommt es dann zu einer sprunghaften Zunahme der Permittivität, die mit der

Korngrößenzunahme, der Zunahme des tetragonalen Phasenanteils (siehe Abbildung 4-16 links) und dem Verschwinden der amorphen Zweitphase erklärt werden kann. Wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben nimmt die Korngröße aufgrund der erhöhten Diffusion von Silberionen in die Keramik knapp vor Erreichen der PbO-Stöchiometrie zu. Offensichtlich liegt ab einer PbO-Überstöchiometrie von circa 0,3 mol-% und geringer nicht mehr ausreichend freies PbO im Gefüge für die Ausbildung der PbPdO₂-Sperrschicht vor. Die PbO-Stöchiometrie steht dabei unter dem Vorbehalt, dass der etwaige Einbau von Silberionen aus der Elektrode in das PZT-Gitter zusätzliches Blei freisetzt. Allerdings setzt dieser Mechanismus erst nach Abbau der PbPdO₂-Sperrschicht, also kurz vor Erreichen der PbO-Stöchiometrie in größerem Umfang ein. Gleichzeitig zum erhöhten Kornwachstum verringert sich der negative Einfluss der amorphen, PbO-reichen Zweitphase. Die beiden beschriebenen Effekte überlagern sich und führen zu dem sprunghaften Anstieg der Permittivität. Im unterstöchiometrischen Bereich zeigt sich nur noch eine leichte Zunahme der Permittivität mit der Korngröße. Dabei ist davon auszugehen, dass die laut Literatur (54) maximal möglichen Permittivitätswerte des Materials beinahe erreicht sind.

Die Aktoren zeigen eine deutliche Zunahme der Permittivität durch Polarisieren, welche sich zum einen über den technisch günstigeren Heißpolarisationsprozess, zum anderen über den höheren tetragonalen Phasenanteil verglichen mit den Leerlaminatproben, erklären lässt. Abbildung 4-16 zeigt einen generell höheren tetragonalen Phasenanteil für die Aktorstacs. Zudem zeigt dieser eine Zunahme mit steigendem Sintermasseverlust. Dies erklärt die analog zunehmende Permittivitätsänderung durch Polarisation mit dem Sintermasseverlust (Abbildung 4-25). Darüber hinaus nimmt die Permittivität im unterstöchiometrischen Bereich kaum noch zu, so dass hier von einer Grenze der maximal erreichbaren dielektrischen Eigenschaften ausgegangen werden kann. Die erreichten ϵ_{33} Werte von knapp 1900 stimmen annähernd mit der von Helke (54) gefundenen Obergrenze überein. Auch die Zunahme der Permittivität mit der Korngrößenzunahme von 2,5 μm auf 4,3 μm (siehe Abbildung 4-15 links) im stöchiometrischen bis unterstöchiometrischen Bereich steht weitestgehend im Einklang mit den Erkenntnissen von Helke. Einzig die beschriebene Abnahme der Permittivität bei Korngrößen von mehr als 4 μm kann nicht bestätigt werden.

Der Verlauf des Verlustfaktors der polarisierten Aktoren ist genau reziprok zur Permittivität, so dass die Effekte analog erklärt werden können. Im überstöchiometrischen Bereich erhöht das Vorhandensein einer amorphen, PbO-reichen Zweitphase die dielektrischen Verluste, wobei diese bei Erreichen der Stöchiometrie aufgrund einer Zunahme der Korngröße abnehmen.

In Summe zeigt sich bei Variation der PbO-Stöchiometrie von Aktoren ein Einfluss der Zweitphase, der Phasenzusammensetzung und auch der Korngröße auf die dielektrischen Eigenschaften. Vor allem knapp vor Erreichen der PbO-Stöchiometrie durch Sintermasseverlust zeigt sich ein

sprunghafter Anstieg der Permittivität, der sich durch den Abbau der PbPdO_2 -Sperrschicht und damit verbundenen Zunahme der Silberionendiffusion und Korngröße, sowie Änderung der Phasenzusammensetzung, erklären lässt.

5.3.2 Großsignalverhalten

Leerlaminatproben

Abbildung 5-11 zeigt den Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die unipolare Dehnung der Aktoren und Leerlaminatproben. Die Leerlaminatproben zeigen praktisch keinen Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die unipolare Dehnung. Im Gegensatz zur Permittivität nimmt die Zweitphase hier keinen oder einen noch geringeren Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften. Abgesehen von der Wertestreuung ist der Eigenschaftenverlauf flach. Zudem fällt die Korngröße mit $1,75 \mu\text{m}$ unter die von Randall gefundenen kritischen Grenze von $2,0 \mu\text{m}$, ab der von einem geringeren extrinsischen Dehnungsanteil aufgrund der eingeschränkten Anzahl an Orientierungsmöglichkeiten der Domänen im Korn ausgegangen werden kann. Somit lassen sich die geringen Werte für die unipolare Dehnung im Vergleich zu den Aktoren erklären.

Aktoren

Die Aktoren zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf der unipolaren Dehnung über die PbO-Stöchiometrie wie die Permittivität nach Polarisation. Damit ergibt sich für die piezoelektrischen Eigenschaften ein ähnliches Erklärungsmodell zum Einfluss der PbO-Stöchiometrie wie auch für die dielektrischen Eigenschaften. Im Bereich mit mehr als 1 mol-% PbO-Überstöchiometrie ist ein negativer Einfluss der PbO-reichen Sekundärphase naheliegend. Diese zeigt zum einen keine piezoelektrischen Eigenschaften, zum anderen ist auch ein Einfluss auf das Klappen der Domänen und damit den extrinsischen Anteil der Dehnung denkbar. Auch die Ausbildung der PbPdO_2 -Phase an der Grenzfläche zwischen Keramik und Elektrode könnte negativen Einfluss auf die Ausbildung des elektrischen Feldes und damit die gemessenen piezoelektrischen Eigenschaften nehmen. Ab einer PbO-Stöchiometrie kleiner als 0,3 mol-% steigt die unipolare Dehnung stark an, wobei sie exakt bei Stöchiometrie ihr Maximum erreicht. Durch die geringe Variation des PbO-Gehalts um 0,3 mol-% zeigt sich hier eine Erhöhung der nutzbaren Dehnung um mehr als 10%. Der Einfluss der PbO-Stöchiometrie in diesem Bereich ist folglich sehr sensibel. Es zeigt sich ein Einfluss der Korngrößenzunahme im gemessenen Bereich von $2,5 \mu\text{m}$ bis über $4,3 \mu\text{m}$, wobei der letztere Wert erst im unterstöchiometrischen Bereich gemessen wurde. Die maximalen piezoelektrischen Eigenschaften treten also bei einer Korngröße im Bereich unterhalb von $4,3 \mu\text{m}$ auf. Dies ist nicht im Einklang mit der Untersuchung von Helke (54), welche bereits ab einer Korngröße von $2,5 \mu\text{m}$ abnehmende piezoelektrische Eigenschaften mit zunehmender Korngröße aufweist (siehe Abbildung 5-9). Im unterstöchiometrischen Bereich zeigt die unipolare Dehnung im Gegensatz zur Permittivität

eine Abnahme. Hier ist ein Einfluss der sich potentiell ändernden Defektstruktur aufgrund von Pb-Leerstellen auf die Domänenwandbeweglichkeit denkbar.

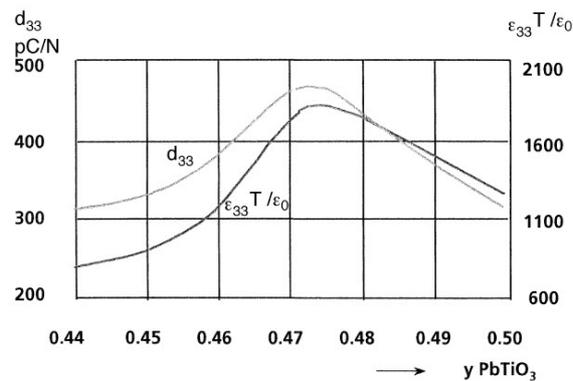


Abbildung 5-10: Einfluss der Zr/Ti Zusammensetzung auf piezoelektrische Eigenschaften nach Helke(54)

Abbildung 4-16 zeigt für die Aktorstacks einen zunehmenden tetragonalen Phasenanteil mit steigendem Sintermasseverlust. Der Phasenanteil wird in der Ausgangszusammensetzung durch den Zr/Ti-Gehalt festgelegt. Ein Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die Zr/Ti Zusammensetzung ist in der Literatur beschrieben (66)(67), wenn auch bei deutlich größer Variation des PbO-Gehalts. Da die Leerlaminatstacks keinen Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die Phasenanteile zeigen, muss bei den Aktorstacks eine Wechselwirkung mit dem Silber aus der Elektrode vorliegen. Die Phasenzusammensetzung nimmt Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften, wie in Abbildung 5-10 zu sehen ist. Ausgehend von einer Zr/Ti Zusammensetzung von 53/47 führt eine Verschiebung in den tetragonalen, also titanreichen Bereich zu einer Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften, allerdings nur bis zum Erreichen des Maximums bei 47,3/52,7. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der röntgendiffraktometrischen und elektrischen Charakterisierung.

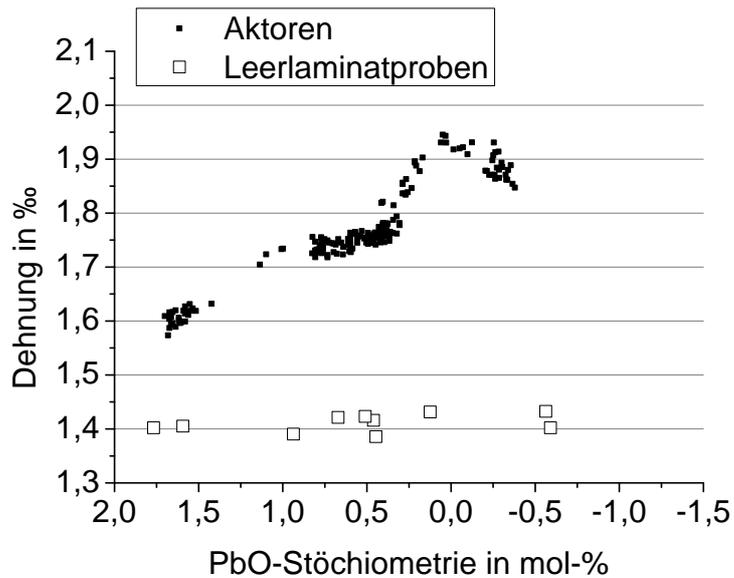


Abbildung 5-11: Unipolare Dehnung der Aktoren und Leerlaminatproben über PbO-Stöchiometrie

Abbildung 5-12 zeigt den Einfluss der PbO-Stöchiometrie nicht nur auf die unipolare, sondern auch auf die remanente Dehnung. Letztere ist infolge einer anderen Messtechnik und zusätzlicher Störgrößen aufgrund mehrerer Prozessschritte zwischen den Messungen einer höheren Streuung unterworfen. Dennoch zeigt sich eindeutig, dass das Maximum der remanenten Dehnung im überstöchiometrischen Bereich bei circa 0,5 mol-% liegt. Bei höherem Sintermasseverlust, also einer PbO-Stöchiometrie kleiner 0,5 mol-% und Unterstöchiometrie, zeigt sich eine deutliche Abnahme der remanenten Dehnung. Die sprunghafte Zunahme der unipolaren Dehnung im Bereich von + 0,3 mol-% bis zur Stöchiometrie entspricht also tatsächlich nur einer Änderung des Verhältnisses von unipolarer und remanenter Dehnung bezogen auf die maximal erreichbare Dehnung der Keramik, die sich aus der Summe der beiden ergibt. Das Modell von Randall (18) zum Einfluss der Korngröße auf den extrinsischen Dehnungsanteil kann hier nicht als Erklärung herangezogen werden. Er wies eine kritische Korngröße von 2 μm nach, ab der ein negativer Einfluss der Korngröße auf den extrinsischen Dehnungsanteil vorliegt. Das liegt deutlich unterhalb den gemessenen Korngrößen im Bereich von 2,5 – 4,3 μm . Somit ist auch hier ein Einfluss der Verschiebung des Phasenanteils in den tetragonalen Bereich als Erklärungsmodell für die Änderung des Verhältnisses von unipolarer und remanenter Dehnung naheliegend.

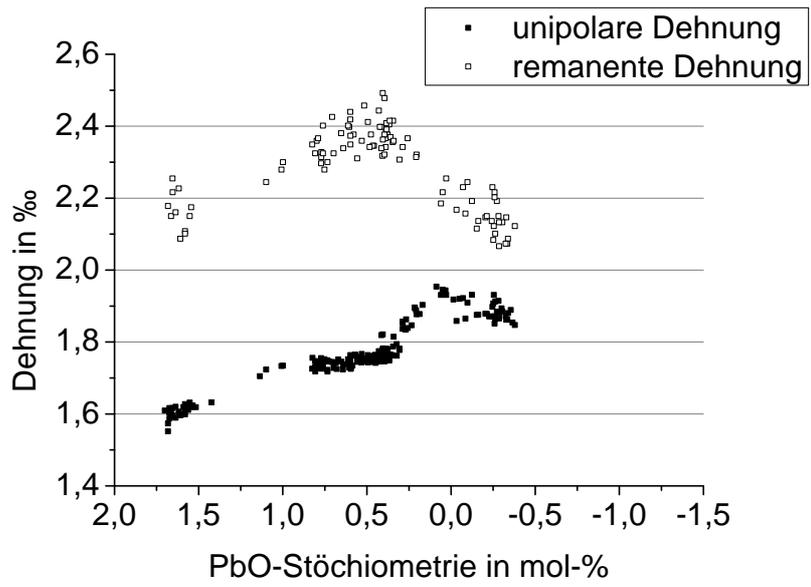


Abbildung 5-12: Unipolare und remanente Dehnung der Aktoren über PbO-Stöchiometrie

6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Eigenschaften kokesinterter SKN-PZT-Multilayeraktoren zu untersuchen. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Abgrenzung des Einflusses der sich einstellenden PbO-Stöchiometrie und der Ag-Pd Elektrode auf die Gefügeentwicklung und damit die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der Aktoren. Bisherige Studien haben sich weitestgehend mit der punktuellen Charakterisierung von Proben mit definierter PbO-Stöchiometrie beschäftigt, meist über Variation der Einwaage, und den Fokus auf die Gefügeentwicklung gerichtet. Analog wurde der Einfluss des Silbers aus der Elektrode auf die PZT-Keramik nur an punktuellen Zusammensetzungen untersucht. Dabei beruht die Mehrheit der Studien auf relativ geringen Probenumfängen. Diese Untersuchung dagegen stellt den Einfluss der sich einstellenden PbO-Stöchiometrie beinahe durchgängig dar und ermöglicht die Unterscheidung der auftretenden Effekte von Stöchiometrie und Silber. Zudem werden neben der Gefügeentwicklung auch die Änderungen der di- und piezoelektrischen Eigenschaften an seriennahen Produkten dargestellt. Die Untersuchung wurde dabei im Rahmen einer Versuchsreihe mit hohen Stückzahlen durchgeführt, welchen den Vorteil mit sich bringt, dass auch geringe Effekte signifikant nachgewiesen werden konnten.

Um Proben mit einer möglichst hohen Bandbreite an PbO-Stöchiometrie zu erzeugen, wurden der Sintermasseverlust von Aktoren über die Variation der Besatzdichte und Strömung im Sinterofen im Bereich von 0,18 Gew.-% bis 2,02 Gew.-% gezielt eingestellt. Ausgehend von einer Einwaage von 2 mol-% PbO-Überschuss führt dies zu einer PbO-Stöchiometrie nach dem Sintern zwischen + 1,73 mol-% und - 0,94 mol-%, also Zusammensetzungen sowohl im über-, als auch unterstöchiometrischen Bereich. Zudem wurden analog Leerlaminatstacks, also Proben ohne Innenelektroden bei gleicher Außengeometrie, erstellt und gesintert, um den Einfluss von Silber aus der Elektrode und der PbO-Stöchiometrie getrennt betrachten zu können. Bei diesen Proben zeigte sich ein Sintermasseverlust von 0,15 Gew.-% bis 1,89 Gew.-% und somit eine PbO-Stöchiometrie nach dem Sintern von + 1,77 mol-% bis - 0,75 mol-%. Zusätzlich wurden vereinfachte Modellproben mit einer einzelnen Innenelektrode erstellt, um den Elektrodeneinfluss klarer darstellen zu können. An den Proben wurden neben der Dichte und Korngröße auch eingehend das Schwindungsverhalten und der sich ergebende Sinterverzug untersucht. Darüber hinaus wurde die Festigkeit der beiden Probentypen mittels Vier-Punkt Biegeversuch verglichen. Zuletzt wurden Tablettenproben aus den Leerlaminatstacks präpariert, um auch die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der Aktoren und der elektrodenfreien Keramik näher beleuchten zu können.

Die Ergebnisse bestätigen, dass die Gefügeentwicklung eine klare Abhängigkeit von der PbO-Stöchiometrie zeigt. Beide Probentypen weisen ihre maximale Dichte im Bereich der PbO-

Stöchiometrie auf und zeigen eine Abnahme im über- und unterstöchiometrischen Bereich. Diese kann auf Poren oder das Vorhandensein einer Zweitphase zurückgeführt werden. Das Schwindungsverhalten zeigt erwartungsgemäß einen analogen Einfluss der PbO-Stöchiometrie, abgesehen vom anisotropen Verhalten der Höhenschwindung, welches aus der Vorverdichtung und gegebenenfalls Verdichtung der Elektroden resultiert. Bei Variation der PbO-Stöchiometrie liegen sowohl die Maßhaltigkeit der Schwindung, als auch der Sinterverzug in einem für Keramik üblichen Bereich. In diesem Fall ist die Ursache jedoch die über die Sinteratmosphäre eingestellte PbO-Stöchiometrie und nicht ein typisches Fehlerbild wie Gründichtegradienten. Darüber hinaus konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich die Verdichtung der Proben bei ausreichend hoher Besatzdichte gegenseitig beeinflusst und für den Sinterverzug der Stacks verantwortlich ist. Die umgebende Sinteratmosphäre nimmt über den PbO-Partialdruck kleinräumig Einfluss auf die PbO-Stöchiometrie der Stacks und kann auch zur Ausbildung von Gradienten innerhalb des Sinterguts führen, die für den Sinterverzug verantwortlich sind.

Es zeigt sich kein signifikanter Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die Festigkeit der Aktor- und Leerlaminatstacks. Die Änderungen in Gefüge und Mikrostruktur zeigen keinen makroskopischen Einfluss im Sinne eines Auftretens von Defekten, die als Rissursprung in Frage kommen könnten. Gleichermaßen zeigt sich kein signifikanter Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf die Bruchzähigkeit. Die Festigkeitsunterscheide zwischen den Probentypen lassen sich über die Schwachstelle des oberflächennahen Grenzflächenbereichs der Aktorstacks erklären.

Der aus der Literatur bekannte Einfluss der PbO-Überstöchiometrie auf die Keramik-Elektrode Grenzfläche in Form von Ausbildung einer PbPdO₂-Schicht konnte in der vorliegenden Untersuchung bestätigt werden. Die PbPdO₂-Phase fungiert als Sperrschicht für die Diffusion von Silberionen aus der Elektrode, welche andernfalls Einfluss auf die Defektstruktur und somit die Gitterstruktur und Korngröße der Keramik nimmt. Die Proben mit PbO-Überstöchiometrie nach dem Sintern zeigten erwartungsgemäß keinen Einfluss eines Silbereinbaus. Darüber hinaus konnte jedoch gezeigt werden, dass mit abnehmender PbO-Stöchiometrie während des Sinterns, aufgrund des Sintermasseverlustes, auch ein Abbau der Sperrschicht und folglich eine erhöhte Diffusion von Silberionen nachzuweisen ist. Ab einer PbO-Überstöchiometrie von circa 0,3 mol-% steht nicht mehr ausreichend freies PbO im Gefüge für die Ausbildung der Oxidphase zur Verfügung. Je früher dieser Zeitpunkt während des Sinterprozesses erreicht wurde, desto länger ist der Zeitraum der Diffusion der Silberionen ins Gefüge und desto größer die entsprechenden Auswirkungen. Neben einer Gitterverzerrung durch den Silbereinbau konnte eine Zunahme der Korngröße von 2,5 µm bis 4,3 µm nachgewiesen werden. Die Leerlaminatstacks hingegen zeigten keinen Einfluss der PbO-

Stöchiometrie auf die Korngröße, die unabhängig von der Atmosphärenvariation $1,75 \mu\text{m}$ betrug; die Defektstöchiometrie, welche maßgeblich das Kornwachstum beeinflusst, blieb unverändert.

Zudem zeigte sich an den Aktoren ein Einfluss des metallischen Silbers, das vor Verdichtung über die Gasphase in die Keramik diffundierte. Anhand von Modellproben mit einer Innenelektrode konnte gezeigt werden, dass die Migration von Silber in die Keramik zu verschiedenen Zeitpunkten einsetzt. Zum einen unmittelbar zu Beginn des Sinterprozesses, zum anderen nach Abbau der PbPdO_2 -Schicht, sofern ein ausreichender Masseverlust erreicht wird. Das metallische Silber führt zu einem schnelleren Verdichtungsverhalten, jedoch geringerer erreichbarer Dichte und insbesondere bei sehr geringem Sintermasseverlust, also Sintern unter dauerhafter Anwesenheit einer Flüssigphase zu einem leicht erhöhten Kornwachstum. Es wird vermutet, dass sich durch metallisches Silber in der Flüssigphase in späteren Sinterphasen das Verhältnis von Kornwachstumsrate zu Verdichtungsrate verschiebt.

Die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der Aktoren bilden den Einfluss der PbO-reichen Zweitphase und der Korngrößenunterschiede ab. Im überstöchiometrischen Bereich zeigt sich der negative Einfluss der amorphen Zweitphase. Mit zunehmender PbO-Überstöchiometrie nehmen Permittivität und unipolare Dehnung ab. Ab $0,3 \text{ mol-\%}$ PbO-Überstöchiometrie kommt es zu einem Abbau der PbPdO_2 -Sperrschicht und in Folge dessen zu erhöhtem Kornwachstum und einer Änderungen der Phasenzusammensetzung. Permittivität und unipolare Dehnung nehmen bis zum Erreichen der PbO-Stöchiometrie sprunghaft zu. Somit zeigt der Nutzhub, eine der Kerneigenschaften der Aktoren, bei Variation der PbO-Stöchiometrie um $0,3 \text{ mol-\%}$ eine Zunahme um mehr als 10% . In diesem Bereich zeigen sich die elektromechanischen Eigenschaften sehr sensibel auf den Einfluss der PbO-Stöchiometrie. Im unterstöchiometrischen Bereich zeigt die Permittivität nur noch eine leichte Zunahme, die unipolare Dehnung sogar eine leichte Abnahme, welche sich durch eingeschränkte Domänenwandmobilität aufgrund von Pb-Leerstellen erklären lassen. Die Leerlaminatproben zeigen generell schlechtere dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften, was unter anderem auf die geringeren Korngrößen zurückzuführen ist. Zudem zeigt sich kaum ein Einfluss der PbO-Stöchiometrie.

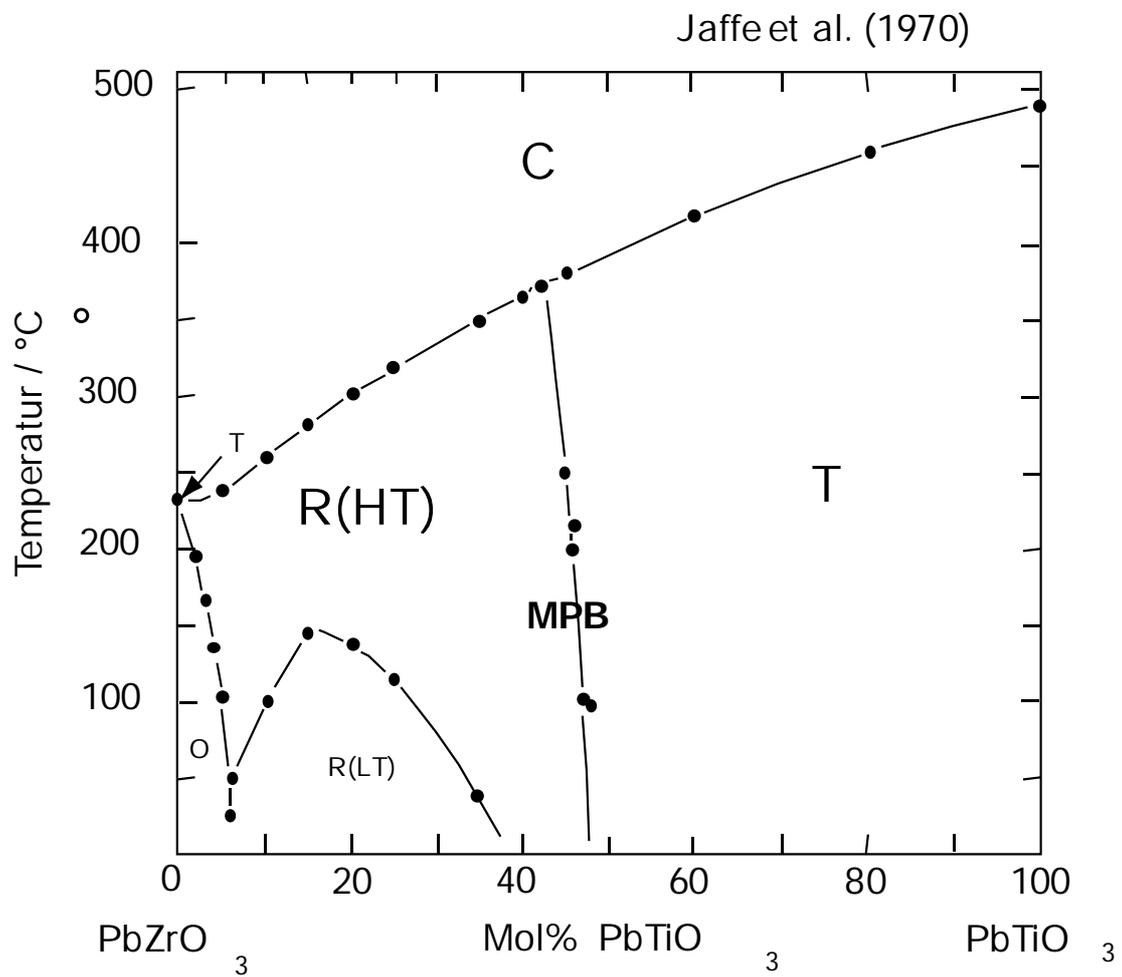
Der Einfluss der PbO-Stöchiometrie auf Aktoren wurde in dieser Arbeit nicht nur punktuell an stöchiometrischen und überstöchiometrischen Proben untersucht, sondern auch im Übergangsbereich dazwischen. Es konnte gezeigt werden, dass die Korngröße und elektromechanischen Eigenschaften insbesondere im Bereich der PbO-Stöchiometrie beinahe sprunghaft ansteigen. Ferner konnten zusätzlich zu bisherigen Untersuchungen zur Gefügeentwicklung in Abhängigkeit der Ausbildung einer PbPdO_2 -Sperrschicht an der Grenzfläche zwischen Keramik und Elektrode bei PbO-Überschuss auch die dielektrischen und piezoelektrischen

Eigenschaften untersucht werden. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Sinteratmosphäre maßgeblich Einfluss auf die Gefügeentwicklung und die elektromechanischen Eigenschaften von Aktoren nimmt. Die gewonnenen Erkenntnisse sind insbesondere für die Optimierung der Sinterprozesse bei Großserienfertigungen von Aktoren hilfreich. Die genaue Kenntnis der Sensitivität von piezoelektrischen Eigenschaften, insbesondere des Nutzhubs, auf Änderungen des Sintermasseverlustes ermöglicht geeignete Parametersätze für die Reduzierung der Streuung der Eigenschaften bei der Großserienfertigung von Aktoren zu definieren. Zudem hilft das gefundene Modell zur Entstehung des Sinterverzugs durch inhomogene Sinteratmosphäre bei der Vermeidung von Prozessausschuss.

Aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit wäre es interessant, den Einfluss des metallischen Silbers auf die Sintereigenschaften und insbesondere Korngröße in künftigen Studien näher zu untersuchen. Des Weiteren könnte eine direkte Bestimmung des Silbergehalts in den Keramikschichten der Aktoren eine wertvolle Ergänzung zu bisherigen Erkenntnissen darstellen.

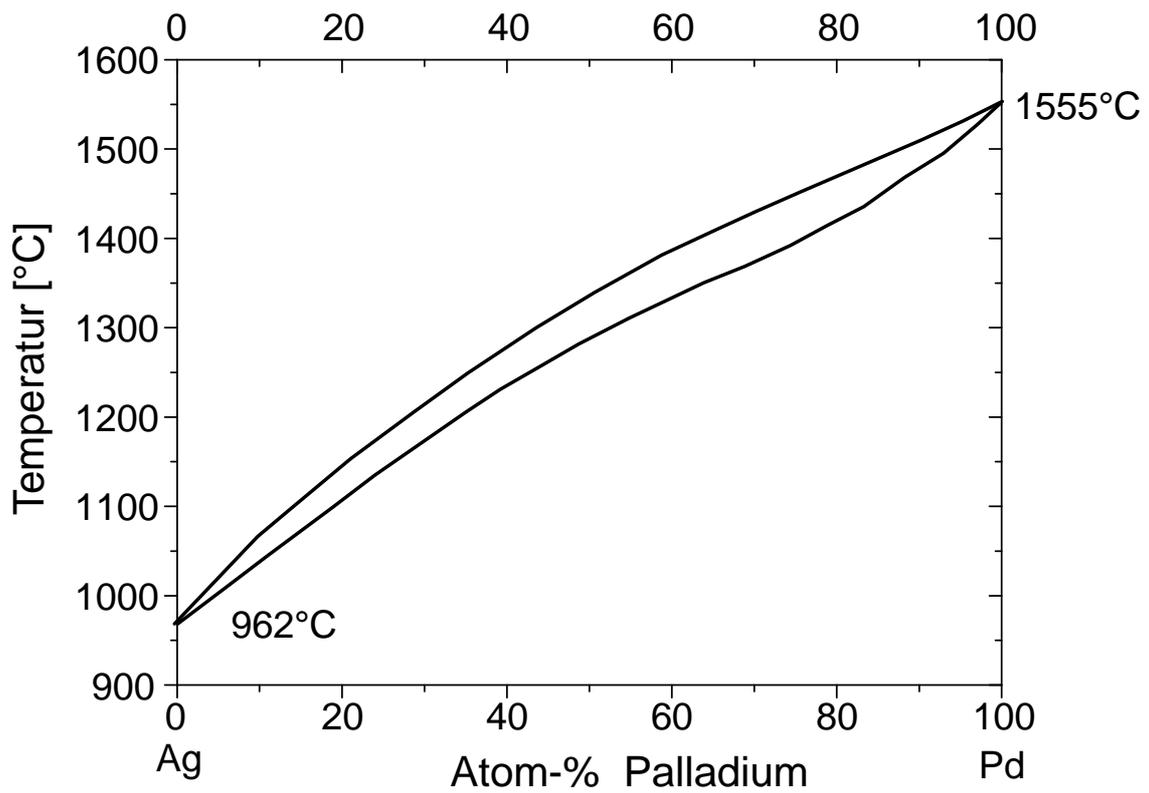
Anhang

Anhang A: Phasendiagramm Bleizirkonat-Bleititanat



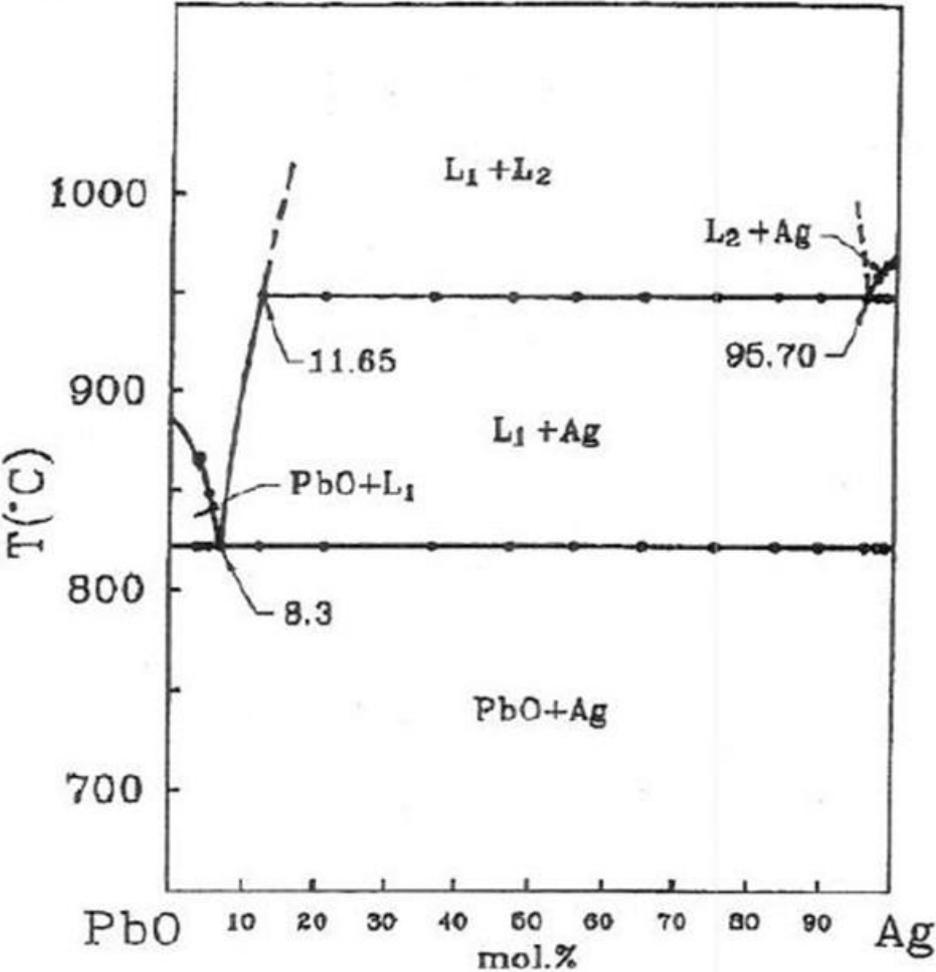
Phasendiagramm des Systems PbZrO₃-PbTiO₃ nach Jaffe et al. (8)

Anhang B: Phasendiagramm Ag-Pd



Phasendiagramm des Systems Ag-Pd nach Karayaka und Thompson (68)

Anhang C: Phasendiagramm PbO-Ag

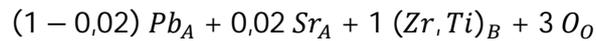


Phasendiagramm des Systems PbO-Ag nach Shao et al. (69)

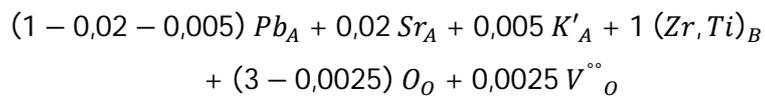
Anhang D: Kröger-Vink Beschreibung der SKN Dotierung

Die Dotierung einer stöchiometrischen PZT-Zusammensetzung mit 2 mol-% $\text{Sr}(\text{K}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ führt nach der Kröger-Vink-Nomenklatur zu einer Defektchemie wie folgt:

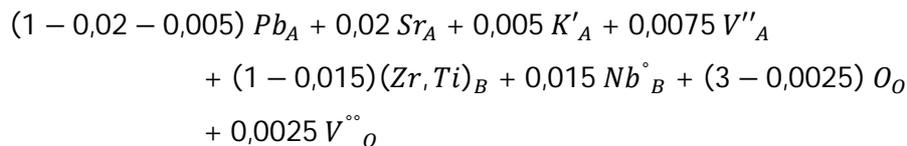
0,02 mol Sr^{2+} ersetzen 0,02 mol Pb^{2+} :



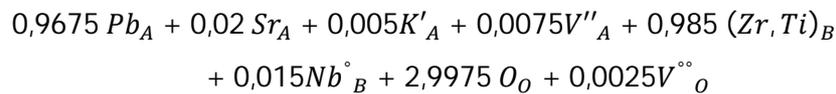
$(0,02 * 0,25)$ mol K^+ ersetzen 0,005 mol Pb^{2+} und erzeugen 0,0025 mol O-Leerstellen:



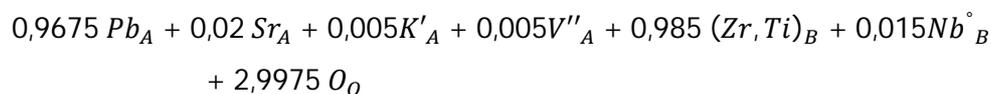
Außerdem ersetzen $(0,02 * 0,75)$ mol Nb^{5+} 0,015 mol Zr^{4+} bzw. Ti^{4+} und erzeugen 0,0075 mol Pb-Leerstellen:



Die Zusammensetzung des SKN-PZT-Mischkristalls lautet dementsprechend:



Aus thermodynamischen Gründen ist es aber unwahrscheinlich, dass gleichzeitig Pb- und O-Leerstellen vorhanden sind. Als Folge der Energie-Minimierung kommt es deswegen zu einer Rekombination dieser Leerstellen. Es ergibt sich:



Literaturverzeichnis

1. **Helke, G. und Lubitz, K.** Piezoelectric PZT Ceramics. [Buchverf.] K. Lubitz, W. Wersing W. Heywang. *Piezoelectricity*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2008.
2. **Randall, C.A. et al.** High Strain Piezoelectric Multilayer Actuators - A Material Science and Engineering Challenge. *Journal of Electroceramics*. 2005, Bd. 14.
3. **Hummel, K. et al.** 3. Generation Pkw-Common-Rail von Bosch mit Piezo-Inline-Injektoren. *Motortechnische Zeitschrift*. 2004, Bd. 65, 03.
4. **Atkin, R.B. und Fulrath, R.M.** Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1971, 54.
5. **Fischer, B.** *Untersuchung zum Einfluß des Ag-Einbaus auf die Eigenschaften von La-dotierem PZT*. s.l. : Dissertation, Universität Karlsruhe, 2001.
6. **Laurent, M.** *Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Keramik und Elektroden beim Kosintern von PZT-Vielschichtaktoren mit Ag/Pd Elektroden*. s.l. : Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002.
7. **Haertling, G.H.** Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, Bd. 82.
8. **Jaffe, B., Cook, W.R. und Jaffe, H.** *Piezoelectric Ceramics*. London, New York : Academic Press, 1971.
9. **Moulson, A.J. und Herbert, J.M.** *Electroceramics - Materials, Properties, Applications*. London, New York, Tokio, Melbourne, Madras : Chapman and Hall, 1990.
10. **Kulscar, F.** Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially replaced by Calcium or Strontium. *J. Am. Ceram. Soc.* 1959, 42, S. 49-51.
11. —. Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three- or Five-Valent Additions. *J. Am. Ceram. Soc.* 1959, 42, S. 343-349.
12. **Hammer, M. und Hoffman, M.** Sintering Model for Mixed-Oxide-Derived Lead Zirconate Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998, 81.
13. **Megrice, A. und Troccaz, M.** Effects of Excess PbO Addition on the Properties of Ferroelectric Doped PZT Ceramics. *Materials Research Bulletin*. 1998, 33, S. 569-574.
14. **Garg, A. und Agrawal, D.C.** Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering*. 1998, 56, S. 46-50.
15. **Miclea, C. et al.** Effect of lead content on the structure and piezoelectric properties of hard type lead titanate-zirconate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, 27.
16. **Kington, A.I. und Clark, J.B.** Sintering of PZT Ceramics: II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1983, 66.
17. **Kingery, W.D. und Francois, B.** Grain Growth in Porous Compacts. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965, 48, S. 546-547.

18. **Randall, C.A. et al.** Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81.
19. **Arlt, G. und Dederichs, H.** Complex Elastic, Dielectric and Piezoelectric Constants by Domain Wall Damping in Ferroelectric Ceramics. *Ferroelectrics*. 1980, 29, S. 47-50.
20. **Arlt, G., Dederichs, H. und Herbiet, R.** 90°-domain Wall Relaxation in Tetragonally Distorted Ferroelectric Ceramic. *Ferroelectrics*. 1987, 74, S. 37-53.
21. **Salmang, H. und Scholze, H.** *Keramik*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2007.
22. **Coble, R.L.** Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *J. Appl. Phys.* 1961, 32, S. 787-792.
23. —. Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts. *J. Appl. Phys.* 1961, 32, S. 793-799.
24. **Snow, G.S.** Elimination of Porosity in Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics by Liquid-Phase Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 1974, 57, S. 272.
25. —. Improvements in Atmosphere Sintering of Transparent PLZT Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1973, 56, S. 479-480.
26. **Kingery, W.D.** Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory. *J. Appl. Phys.* 1959, 30, S. 301-306.
27. **Kingery, W.D. und Narasimhan, M.D.** Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental. *J. Appl. Phys.* 1959, 30, S. 307-310.
28. **Saha, S.K. und Agrawal, D.C.** Compositional fluctuations and their influence on the properties of lead zirconate titanate ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1992, 71.
29. **Kungl, Hans.** Persönliche Mitteilung.
30. **Holman, R.L. und Fulrath, R.M.** Intrinsic Nonstoichiometry in Single-Phase Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1972, 55.
31. **Kingon, A.I. und Clark, J.B.** Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control. *J. Am. Ceram. Soc.* 1983, 66.
32. **Ruschmeyer, K.** *Piezokeramik*. Renningen : Expert-Verlag, 1995.
33. **Takahashi, S. et al.** Internal electrode piezoelectric ceramic actuator. *Ferroelectrics*. 1983, 50.
34. **Schuh, C., Lubitz, K. und Steinkopff, T.** Piezoelectric Materials. [Buchverf.] C. Galassi. *Advances in Science, Technology and Applications*. Dordrecht : Kluwer Academic, 2000.
35. **Helke, G. und Lubitz, K.** Piezoelectric PZT Ceramics. [Buchverf.] W. Heywang, Lubitz K. und W. Wersing. *Piezoelectricity*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2008.
36. **Donnelly, N.J., ShROUT, T.R. und Randall, C.A.** Thermochemical Reactions between PZT and Ag/Pd Powders: Relevance to Cofiring of Multilayer Actuators. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, 91, S. 1013-1018.

37. **Helke, G.** *Hochleistungs-Piezokeramik. DE19840488A1* Deutschland, 5. September 1997.
38. **Holleman, A.F., Wiberg, E. und Wiberg, N.** *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Berlin : de Gruyter, 1986.
39. **Robert Bosch GmbH.** Qualitätsmanagement in der Bosch-Gruppe - Technische Statistik - Fähigkeit von Mess- und Prüfprozessen. 2010. Bd. 10.
40. Europäische Norm EN 623-2: Hochleistungskeramik - Monolithische Keramik - Allgemeine und strukturelle Eigenschaften - Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität. 1993.
41. **Feldhusen, J. et al.** Grundlagen der Konstruktionstechnik. [Buchverf.] Dubbel. *Taschenbuch für den Maschinenbau*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2005.
42. **Hering, E. et al.** *Elektrotechnik und Elektronik für Maschinenbauer*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2012.
43. **Jakobsen, D.** Entwicklung der Gefügestruktur in Piezokeramiken während des Sinterprozesses. s.l. : Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 2012.
44. **Tichy, J. et al.** *Fundamentals of Piezoelectric Sensors - Mechanical, Dielectric and Thermodynamical Properties of Piezoelectric Materials*. Heidelberg : Springer, 2010.
45. **ICCD.** Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997); Lazarev, V.B.; Shapylgin, I.S. Zh. Neorg. Khim.; Volume 24; page 885 (1979).
46. **Roy, S. et al.** Effect of PbO content, loading rate and poling on mechanical properties of tape-cast and sintered PZT Wafers. *Materials Science an Engineering B*. 2011, 176, S. 867-872.
47. **Wen, J.-D.** *Gefügecharakterisierung in Vielschicht PZT*. s.l. : Dissertation Universität Erlangen, 1994.
48. **Chen, C.-Y. und Tuan, W.-H.** Evaporation of Silver during Cofiring with Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, 83, S. 1693-1698.
49. **Hwang, J. H. et al.** Fabrication, Sinterability and Mechanical Properties of Lead Zirconate Titanate/Silver Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, 82, S. 2417-2422.
50. **Pearce, D.H. und Button, T.W.** Processing and Properties of Silver/PZT Composites. *Ferroelectrics*. 1999, 228, S. 91-98.
51. **Zhang, H. und Li, J.-F.** Sintering and Piezoelectric Properties of Co-Fired Lead Zirconate Titanate/Ag Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006, 89, S. 1300-1307.
52. **Maher, G.H.** Effect of Silver Doping on the Physical and Electrical Properties of PLZT Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1983, 66, S. 408-413.
53. **Pfister, S.** *Untersuchung des Silbereinbaus in SKN-dotiertem PZT in Abhängigkeit von der Stöchiometrie*. s.l. : Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 200.

54. **Helke, G., Seifert, S. und Cho, S.-J.** Phenomenological and Structural Properties of Piezoelectric Ceramics Based on $x\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3-(1-x)\text{Sr}(\text{K}_0,25\text{Nb}_0,75)\text{O}_3$ (PZT/SKN) Solid Solutions. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, 19, S. 1265-1268.
55. **Chen, B., Zhao, B. und Hayes, P.C., Jak, E.** Experimental Study of Phase Equilibria in the $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001, 32B, S. 997-1005.
56. **Akbas, M.A., McCoy, M.A. und Lee, W.E.** Microstructural Evolution during pressureless Sintering of Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics with Excess Lead(II) Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, 78, S. 217-2424.
57. Mineralogy Database. [Online] 2013. www.webmineral.com.
58. **Oldenkotte, Moritz.** *Untersuchung des Einflusses der Grünteilgeometrie auf das Sinterverhalten und die elektromechanischen Eigenschaften von SKN-PZT Vielschichtmaterial*. s.l. : Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 2009.
59. **Greil, P.** Near net shape manufacturing of ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 1999, 61, S. 64-68.
60. **Ceramic, PI.** Werkstoffdaten PIC. [Online] 2013. http://www.piceramic.de/pdf/d_piezo_material.pdf.
61. **Lupascu, D.C., et al.** Mechanical Properties of Ferreo-Piezoceramics. [Buchverf.] L. Pardo und J. Ricote. *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials*. Dordrecht : Springer, 2011.
62. **Fett, T., Munz, D. und Thun, G.** Strength of a soft PZT ceramic under a transverse electric field. *Journal of Materials Science Letters*. 2000, 19.
63. **Xiang, P.-H. et al.** Mechanical and electrical properties of small amount of oxides reinforced PZT ceramics. *CERAMICS INTERNATIONAL*. 2003, 29.
64. **Pferner, R.A., G., Thurn und Aldinger, F.** Mechanical properties of PZT ceramics with tailored microstructure. *Materials Chemistry and Physics*. 1999, 61.
65. **Hammer, M. und Hoffmann, M.J.** Detailed X-ray Diffraction Analyses and Correlation of Microstructural and Electromechanical Properties of La-doped PZT Ceramics. *Journal of Electroceramics*. 1998, 2:2, S. 75-84.
66. **Kakegawa, K., et al.** Compositional Change and Compositional Fluctuation in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Containing Excess PbO . *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, 78, S. 1071-1075.
67. **Fernandes, J.C., et al.** Phase Coexistence in PZT Ceramic Powders. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1995, B 97, S. 137-142.
68. **Karayaka, I. und Thompson, W.T.** The Ag/Pd System. *Bull. Alloy Phase Diag.* 1988, 9.
69. **Shao, Z.B., Liu, K.R. und Liu, L.Q.** Equilibrium Phase Diagrams in the Systems $\text{PbO}-\text{Ag}$ and $\text{CuO}-\text{Ag}$. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, S. 2663-2665.