

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6768

Mikrowellenprozesstechnik
für keramische Werkstoffe
der Mikrosystemtechnik^{*)}

Sora Rhee

Institut für Hochleistungsimpuls- und
Mikrowellentechnik

^{*)} Von der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der
Universität Freiburg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Mikrowellenprozesstechnik für keramische Werkstoffe der Mikrosystemtechnik

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg genehmigte Dissertation

von Sora Rhee aus Oberhausen, NW

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 2002

Hauptreferent: Prof. Dr. J. Hausselt
Korreferent: Prof. Dr. P. Oliver
Korreferent: Prof. Dr. M. Thumm

Kurzfassung

Der zunehmende Einsatz von keramischen Werkstoffen in Mikrosystemen wird begleitet von immer weitreichenderen Entwicklungen von neuen Werkstoffen sowie Studien zur Herstellung und Optimierung der Werkstoffe mit geeigneten Eigenschaften, wie verbesserte Haltbarkeit, Festigkeit und Formtreue. Die zunehmende Miniaturisierung von keramischen Mikrobauteilen erfordert neben der kontrollierten Einstellung der Mikrostruktur und den zunehmenden Ansprüchen des Designs neuartige angepasste Herstellungsrouten.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendbarkeit der Mikrowellenprozeßtechnik zum Sintern von keramischen Werkstoffen und keramischen Komponenten untersucht. Der Mechanismus bei der Anwendung von Mikrowellen zum Heizen von keramischen Dielektrika unterscheidet sich erheblich von dem konventionellen Heizen über infrarote Strahlung. Wärme entsteht im ersten Fall aufgrund der Wechselwirkung von Mikrowellen und Materie im Volumen des zu heizenden Körpers. Da sie nicht wie beim konventionellen Heizen über Konvektion und Strahlung in den Probenkörper eingebracht wird, ergeben sich konsequenterweise erhebliche Unterschiede bei der Prozeßführung, welche sich auch in den Eigenschaften der gesinterten Probenkörper niederschlagen können. Die möglichen Vorteile des Mikrowellensinterns beinhalten die Einstellung der Mikrostruktur, sowie im Bezug auf piezoelektrische Materialien wie Blei-Zirkonat-Titanat, die Minimierung von Bleioxidverlusten während des Sinterprozesses. Diese Eigenschaften sind besonders entscheidend bei Komponenten mit großen Oberflächen, da Bleioxidverluste die piezoelektrische Leistung stark herabsetzen.

Es wurden Experimente mit 2.45 GHz- und 30 GHz-Mikrowellen durchgeführt und mit dem konventionellen Prozeß verglichen. Die Vor- und Nachteile der Prozeßführung wurden herausgearbeitet. Es wurde ein Dilatometer für das 30 GHz-Mikrowellenfeld entwickelt, welches in-situ Untersuchung des Sinterverhaltens keramischer Proben in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ermöglicht. Das Dilatometer wurde an die Anforderungen des Mikrowellenapplikators angepaßt. Eine entsprechende Kalibrierungsmethode wurde entwickelt, da Kalibrierungskörper mit gleichen dielektrischen Eigenschaften wie das zu untersuchende Material nicht verfügbar waren. Es wurden daher vollverdichtete Proben mit vernachlässigbarem Schrumpf aus dem gleichen Material wie die zu untersuchende Keramik benutzt. Das Dilatometer ermöglicht Messungen von Ausdehnung und Schrumpf in Prozeßzyklen bis zu 1600 °C. Die Leistungsfähigkeit ist vergleichbar zur konventionellen Dilatometrie, wobei Heizraten von 80 K/min und einstellbare Haltezeiten möglich sind. Es konnten somit direkte Vergleiche zum Sinter- und Schrumpfverhalten von sowohl mit Mikrowellen als auch konventionell verdichteten keramischen Proben durchgeführt werden.

Als zu untersuchende keramische Werkstoffe wurde nanoskaliges Zirkoniumoxid und die Elektrokeramik Blei-Zirkonat-Titanat ausgewählt. Aus beiden Materialien wurden Grünkörper mit möglichst hohen Gründichten hergestellt und mit den verschiedenen Sintertechniken verdichtet. Die sich anschließende Charakterisierung umfaßte Vergleiche von mechanischen und piezoelektrischen Eigenschaften, welche in Korrelation zu Dichte und Mikrostruktur gesetzt wurden.

Für beide Materialien wurde festgestellt, daß der Sinterschrumpf um 150 – 200 °C erniedrigten Temperaturen einsetzt und auch die Temperatur des Sintermaximums um etwa den gleichen Betrag herabgesetzt ist. Die Vergleiche von Zirkoniumoxidproben ergaben, daß im Mikrowellenfeld das Korn-

wachstum stark unterdrückt ist. Die aufgrund der Feinskaligkeit erwarteten signifikant höheren mechanischen Kennwerte konnten jedoch nicht beobachtet werden.

An massiven Proben aus Blei-Zirkonat-Titanat ergab die Gegenüberstellung von dielektrischen und piezoelektrischen Kennwerten vergleichbare Werte von konventionell und mit Mikrowellen hergestellten Proben. Wie auch beim Zirkoniumoxid festgestellt wurde, verursachte die erniedrigte Sintertemperatur (~150 K niedriger) ein feineres Korngefüge, welches sich jedoch nicht auf die elektromechanischen Eigenschaften auswirkt. Die Auswertung der Prozeßparameter ergab, daß beim Mikrowellensintern vor allem keine Kontrolle der Bleioxid-Atmosphäre notwendig ist.

Die Verdichtung keramischer Mikrokomponenten wie 1-3 piezoelektrische Komposits, Fasern und Stapelaktoren über die Mikrowellenprozeßtechnik wurde demonstriert, wobei für die im Mikrowellenfeld gesinterten keramischen Mikrokomponenten vergleichbare bzw. bessere Werte bei den Messungen der Funktionsparameter festgestellt wurden. Der minimale Bleiverlust während des Sinterprozesses ist signifikant für die Herstellung von blei-basierten Komponenten mit grosser Oberfläche.

Microwave Processing for Ceramic Materials in Microsystem Technology

Abstract

As the application of ceramic components in microsystem technology progresses, further research on the development of new advanced materials with enhanced durability, strength and formability is required. This research is being driven by the ongoing miniaturization of ceramic micro parts, including an increased level of microstructural control and design complexity further requiring new processing methodologies.

In this study, the applicability of microwaves for sintering of monolithic ceramics and ceramic micro-components was investigated. As the heating of dielectrics in microwave fields is based on the direct interaction of microwaves and matter, the energy is volumetrically distributed. This distinguishes from heating by conventional infrared radiation, in which heating is initiated at the surface and therefore resulting in differences in both the densification process and materials' properties. The potential benefits of the microwave sintering route include microstructural control and in regard to piezoelectric materials like lead-zirconate-titanate the benefit of lead oxide loss prevention during the densification process. This is crucial as lead oxide loss leads to significant degradation in piezoelectric activity especially of high-surface area components.

Experiments with 2.45 GHz and 30 GHz microwaves were conducted and contrasted to conventional thermal processing. The advantages and disadvantages of microwave processing were then assessed. A dilatometer for the 30 GHz microwave field was developed to allow in-situ monitoring of time and temperature dependent densification behavior. The experimental setup addressed the issues of microwave heating in the applicator. Components of low loss materials transparent to microwaves were used in order to maintain microwave heating of the sample and the setup was designed to shield the inductive displacement transducer. An appropriate calibration method had to be developed as samples of similar dielectric properties as the material under investigation were not available. Therefore fully densified samples of the same ceramic material with negligible shrinkage were employed for calibration. The dilatometer allowed measurements of the sample's extension and shrinkage during heating cycles up to 1600 °C. The performance of heating experiments were comparable to conventional dilatometry with controlled heating rates up to 80 K/min and dwelling capability. This allowed direct comparisons of sintering and shrinkage behavior of both conventional and microwave processed ceramic materials.

Nanoscale zirconia and sub-micron lead-zirconate-titanate electroceramics were selected for the evaluation. Samples of both materials were processed in order to obtain highly dense green bodies and sintered with the different techniques. Investigation of the samples included comparison of the mechanical and piezoelectric properties as correlated to the density and microstructure.

For both material systems, the onset of shrinkage was found to be significantly lower, as much as 150 – 200 °C, in the microwave field as well as the shrinkage maximum. Comparison of zirconia microstructures revealed suppressed grain growth in the microwave field, owing to the reduced temperature of densification. Significantly higher mechanical properties associated with the fine grain size, however, were not realized.

The dielectric and piezoelectric data of lead-zirconate-titanate ceramics were found to be comparable for both conventional and microwave sintering. As found with zirconia, the reduction in sintering tem-

perature (~ 150 K) resulted in significantly finer microstructure, with no apparent grain size dependency of the electromechanical properties. As for the processing benefits it was found that lead oxide control was obsolete employing the microwave sintering technique.

The densification of functional microcomponents by microwave processing was demonstrated, including 1-3 piezoelectric composites, fibers, and multilayer actuators with enhanced performance. Of significance to the production of high surface area lead-based components was the minimal lead oxide volatility during the sintering process.

1.	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT	3
2.	KERAMISCHE WERKSTOFFE IN DER MIKROTECHNIK	4
2.1.	ANWENDUNGSFELDER VON KONSTRUKTIONS- UND FUNKTIONSWERKSTOFFEN	4
2.1.1.	NANOSKALIGES ZIRKONIUMOXID ALS STRUKTURKERAMIK	5
2.1.2.	BLEI-ZIRKONAT-TITANAT ALS FUNKTIONSKERAMIK	7
2.1.3.	MIKROKOMponentEN AUS BLEI-ZIRKONAT-TITANAT	15
2.2.	HERSTELLUNGSANFORDERUNGEN AN KERAMISCHE MIKROKOMponentEN	18
2.3.	THERMISCHE PROZEßFÜHRUNG ZUR HERSTELLUNG VON KERAMISCHEN FORMTEILEN	20
2.4.	MECHANISMEN DER THERMISCHEN VERDICHTUNG	22
3.	MIKROWELLENTeCHNIK	26
3.1.	GRUNDLAGEN	26
3.2.	MIKROWELLENGENERATOREN	27
3.2.1.	DAS MAGNETRON	28
3.2.2.	DAS GYROTRON	29
3.3.	WECHSELWIRKUNG VON MIKROWELLEN MIT MATERIE	30
3.4.	MIKROWELLENSINTERN	38
3.4.1.	MIKROWELLENSINTERN VON FEINSKALIGEM ZIRKONIUMOXID - STAND DER TECHNIK	39
3.4.2.	MIKROWELLENSINTERN VON BLEI-ZIRKONAT-TITANAT - STAND DER TECHNIK	40
3.5.	MODELLE DES NICHT-THERMISCHEN MIKROWELLENEFFEKTS	41
4.	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	48
4.1.	STRUKTURWERKSTOFF: NANOSKALIGES ZIRKONIUMOXID	48
4.2.	FUNKTIONSWERKSTOFF: BLEI-ZIRKONAT-TITANAT UND MIKROKOMponentEN	53
4.3.	WIDERSTANDSBEHEIZTER SINTEROFEN	57
4.4.	MIKROWELLENANLAGEN	57
4.4.1.	30 GHz-GYROTRONANLAGE	57
4.4.2.	2.45 GHz-MIKROWELLENANLAGE	60
4.4.3.	TEMPERATURMESSUNG IM MIKRO- UND MILLIMETERWELLENFELD	62
4.5.	VERFOLGUNG DES SINTERPROZESSES DURCH DILATOMETRIE	65
4.5.1.	DILATOMETRIE BEIM KONVENTIONELLEN SINTERN	66
4.5.2.	DILATOMETRIE BEI MIKROWELLENFREQUENZEN	66
5.	ERGEBNISSE	73
5.1.	GESINTERTES ZIRKONIUMOXID	73
5.1.1.	SINTEREXPERIMENTE MIT NANOSKALIGEM ZIRKONIUMOXID	73
5.1.2.	DILATOMETERUNTERSUCHUNGEN AN ZIRKONIUMOXID	75
5.1.3.	CHARAKTERISIERUNG VON GESINTERTEM ZIRKONIUMOXID	77
5.2.	GESINTERTES BLEI-ZIRKONAT-TITANAT	87
5.2.1.	SINTEREXPERIMENTE MIT BLEI-ZIRKONAT-TITANAT	88
5.2.2.	DILATOMETERUNTERSUCHUNGEN AN BLEI-ZIRKONAT-TITANAT	96
5.2.3.	CHARAKTERISIERUNG VON GESINTERTEM BLEI-ZIRKONAT-TITANAT	98
5.2.4.	GESINTERTE MIKROKOMponentEN - SINTERSTUDIE UND CHARAKTERISIERUNG	109
6.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	118
7.	ZUSAMMENFASSUNG	125
8.	AUSBLICK	127
9.	LITERATURVERZEICHNIS	129
	ANHANG	137
	SYMBOLVERZEICHNIS	140

1. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT

Die fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiet der Mikrosystemtechnik ermöglicht die Herstellung von immer komplexeren Systemen mit zunehmendem Miniaturisierungsgrad. Entsprechend dazu wachsen auch die Ansprüche an die eingesetzten keramischen Werkstoffe. Sie sollen sowohl präzisere Formgebung sowie bessere Haltbarkeit der daraus hergestellten Mikrobauerteile ermöglichen, als auch aktive Funktionen in den Mikrosystemen übernehmen.

In der Materialforschung werden hierfür neue Werkstoffe entwickelt, die diesen Anforderungen entsprechen, oder es wird die Möglichkeit genutzt, bereits in der Mikrosystemtechnik eingesetzte Materialien zu modifizieren. Um deren Werkstoffeigenschaften zu modifizieren, können Änderungen der Zusammensetzung vorgenommen werden aber auch Änderungen der Herstellungsrouten. Für den Einsatz von keramischen Werkstoffen in der Mikrosystemtechnik ist die Herstellung und darin eingeschlossen das Sintern der Keramik ein wichtiger Ansatzpunkt für Optimierungen. Über den Sinterprozeß eines keramischen Werkstoffs werden sowohl Dichte als auch Gefügeeigenschaften beeinflusst, welche die mechanischen oder funktionellen Eigenschaften entscheidend bestimmen.

Weltweit wird von Arbeitsgruppen unterschiedlicher wissenschaftlicher Disziplinen die Nutzung von Mikrowellen als Alternative zu konventionellen Heiztechniken oder in Kombination mit diesen erforscht. Sowohl Vorteile der Prozeßführung wie Einsparung von Zeit als auch eine gesteigerte Qualität der Werkstoffe wurden in vorhergehenden Arbeiten festgestellt. Neben der Möglichkeit einer instantanen volumetrischen Heizung wird in vorhergehenden Arbeiten vielfach eine Beschleunigung des Sinterprozesses unter dem Einfluß der Mikrowellenstrahlung beschrieben. Daraus ergeben sich nicht nur Vorteile in der Prozeßführung sondern im allgemeinen auch eine feinkristallinere Mikrostruktur der Keramik aufgrund deutlich kürzerer Prozeßzeiten. Feinkristalline Keramiken zeigen oft nicht nur bessere mechanische Eigenschaften, sondern zeichnen sich durch glattere Oberflächen und damit durch eine höherer Abbildungstreue aus, womit solche Werkstoffe für die Mikrosystemtechnik besonders interessant sind.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, die Anwendbarkeit der Mikrowellensintertechnik und die resultierenden Werkstoffeigenschaften für keramische Werkstoffe in der Mikrosystemtechnik systematisch zu untersuchen. Ein wichtiger Aspekt ist dabei der Vergleich der konventionellen Herstellungsrouten mit der Anwendung von Mikrowellentechnik. Zudem gilt das Augenmerk dem Vergleich der Sinterprozeßführung mit Mikrowellen der beiden Frequenzen 30 GHz bzw. 2.45 GHz. Bei unterschiedlichen Wellenlängen ist die Wechselwirkung von Keramik und elektromagnetischer Welle und somit die Temperaturentwicklung in der Probe unterschiedlich ausgeprägt.

Als zu untersuchender Strukturwerkstoff wurde exemplarisch nanoskaliges Zirkoniumoxid gewählt. Die größte Herausforderung, die sich bei der Herstellung von feinskaligen und nanoskaligen Keramikkomponenten stellt, ist vor allem der Erhalt der Nanoskaligkeit während der Verdichtung. Zusätzlich zu den Untersuchungen des Sinterverhaltens in dieser Hinsicht und der Optimierung der Parameter wurden auch die mechanischen Eigenschaften der Proben geprüft.

Blei-Zirkonat-Titanat dient in dieser Studie als Beispiel für einen Funktionswerkstoff, da dies ein Material mit hervorragenden piezoelektrischen Eigenschaften ist und aufgrund dessen als Funktionselement vielfältigen Einsatz in Mikrosystemen findet.

2. KERAMISCHE WERKSTOFFE IN DER MIKROTECHNIK

2.1. ANWENDUNGSFELDER VON KONSTRUKTIONS- UND FUNKTIONSWERKSTOFFEN

Die Erweiterung der Mikroelektronik zur Mikrotechnik in den 60er Jahren ist gekennzeichnet von der Möglichkeit, neben elektronischen Bauelementen auch solche mit nicht-elektronischen Funktionen in Mikrosysteme zu integrieren [Ger97]. Dies sind vor allem Funktionen im Bereich der Sensorik und Aktorik, in dem elektrische in nicht-elektrische Signale und umgekehrt gewandelt werden. Dies erfolgt unter Ausnutzung von intrinsischen materialspezifischen Eigenschaften sowie der Kombination dieser Eigenschaften. Dies ermöglicht die Entwicklung von Mikrosystemen, welche in Bereichen der Mikrooptik, Mikrofluidik, Mikromechanik und der Medizintechnik wie z.B. der minimalinvasiven Chirurgie Einsatz finden. Damit geht eine erhebliche Erweiterung der Materialpalette in der Mikrosystemtechnik und auch eine verstärkte Anwendung von keramischen Werkstoffen einher.

Keramische Werkstoffe lassen sich aufgrund der Art ihres Einsatzes im technischen Bereich in die zwei Kategorien Konstruktionswerkstoffe und Funktionswerkstoffe einteilen. Man muß dabei jedoch beachten, daß diese Unterscheidung fließend ist, da keramische Werkstoffe gleichzeitig zur Realisierung des Aufbaus von Mikrosystemen dienen und als Funktionselemente verwendet werden können.

Keramische Konstruktionswerkstoffe in der Mikrosystemtechnik dienen vor allem dem Aufbau von Mikrostrukturen, welche als Überbegriff sowohl die Verwendung von Keramik als Substrat als auch als keramisches Gehäuse beinhalten. Bei diesem Einsatz von keramischen Werkstoffen hat das Bauteil keine aktive Funktion, sondern ist passiv, da in ihm keine Signalwandlung stattfindet. Je nach Einsatz werden unterschiedliche Eigenschaften der Keramik genutzt.

Bei keramischen Substraten ist die mechanische Belastbarkeit und Stabilität oder auch die Fähigkeit zur elektrischen Isolation erwünscht. Keramische Schichten in Mikrosystemen erfüllen ebenfalls diese Eigenschaften, wobei auch die Inertheit gegenüber anliegenden Medien ein Kriterium für den Einsatz eines keramischen Werkstoffes sein kann. Weitere Eigenschaften sind gute Beständigkeit und Stabilität bei hohen Temperaturen und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung und Korrosion, welche vor allem bei dem Aufbau von dreidimensionalen Strukturen als Leitungen oder Behälter für korrosive Medien wichtig ist.

Ein weiteres Einsatzgebiet von oxidischen Keramiken ist die Herstellung von chemisch-elektrischen Sensoren. So sind Keramiken wie Zirkoniumoxid, Zinnoxide oder Titanoxide aufgrund ihrer Struktur Ionenleiter für Sauerstoff, Kohlenmonoxid oder Stickoxide. Da die Leitfähigkeit der Keramik jeweils vom Partialdruck des Gases abhängt, eignen sich diese Materialien zur Herstellung von Sensoren. Auch hierbei übernimmt die keramische Konstruktionskomponente keine funktionelle Rolle, da keine Signalwandlung stattfindet.

Werden keramische Bauteile als Signalwandler in Mikrosystemen eingesetzt, so bezeichnet man die verwendeten keramischen Werkstoffe als Funktionswerkstoffe. Die Signalwandlung basiert auf einer physikalischen Eigenschaft der Keramik, welche die Wandlung von mechanischen in elektrische Signale und umgekehrt ermöglicht. Diese in beide Richtungen

funktionierende und als piezoelektrischer Effekt beschriebene Signalwandlung ermöglicht den Einsatz von keramischen Werkstoffen auf zwei verschiedene Arten. Zum einen sind piezoelektrische Komponenten als Aktoren im Einsatz, welche, durch ein elektrisches Signal gesteuert, eine Bewegung ausführen. Dies kann z.B. eine Stellungsänderung oder ein Schließ-/Öffnungsmechanismus sein. Zum anderen ist die Verwendung als Sensor dadurch möglich, daß umgekehrt eine Deformation der Funktionskomponente, welche durch einen äußeren mechanischen Einfluß hervorgerufen wird, proportional zu seiner Stärke in ein elektrisches Signal umwandelt wird, welches dann abgegriffen werden kann.

2.1.1. NANOSKALIGES ZIRKONIUMOXID ALS STRUKTURKERAMIK

Die Forschung auf dem Gebiet nanoskaliger Werkstoffe hat weit zurückreichende Wurzeln. So wurde die Gaskondensationsmethode zur Herstellung nanoskaliger Pulver schon in den 30er Jahren von Pfund, Burger und Van Cittert entwickelt [Rit98]. In den 40er Jahren wurden bereits nanoskalige Siliziumoxid-Partikel kommerziell hergestellt und während des zweiten Weltkriegs als Ersatzstoff für ultrafeine Kohlenstoffpartikel bei der Gummiherstellung eingesetzt. Ebenso wurden transparente Eisenoxidpartikel bereits seit den 40ern hergestellt und industriell als Farbpigmente verwendet [Rit98].

Es ist unbestritten, daß die Bedeutung der nanoskaligen Werkstoffe in den letzten Jahren enorm zugenommen hat. Zum einen sind neue Herstellungstechnologien wesentlich weiterentwickelt worden und zum anderen sind neue Einsatzgebiete wie Molekularbiologie, Medizin und Pharmazie erschlossen worden.

Die Bezeichnung „nanoskalig“ ist in der Fachwelt ein nicht genau definierter Begriff und wird oftmals mit „nanostrukturiert“ gleichgesetzt. So werden Materialien oder Werkstücke als nanoskalig und/oder nanostrukturiert bezeichnet, wenn eine oder mehrere Dimensionen unter 100 nm liegen. Diese Dimensionen können sich sowohl auf Korngrößen wie auch auf Atomlagen, Moleküldurchmesser oder Schichtdicken beziehen. Die Bezeichnung ist zudem nicht materialspezifisch. Von Gleiter werden vier verschiedene Familien nanostrukturierter Materialien unterschieden und jeweils in drei Kategorien eingeteilt [Gle99]. Die Einteilung beruht auf der Morphologie der Kristallite und den Komponenten, aus denen der Werkstoff zusammengesetzt ist.

Mayo hingegen unterscheidet deutlich *nanostrukturierte* Werkstoffe von *nanoskaligen* Werkstoffen [May96]. Nanostrukturierte Werkstoffe sind solche, in denen mindestens eine Dimension nanoskalige Abmessungen aufweist, während die anderen durchaus im makroskopischen Bereich liegen können.

Für keramische Werkstoffe gilt, daß sie bei einer durchschnittlichen Korngröße von unter 100 nm als nanoskalig bezeichnet werden [May96] [Vas99]. Diese nanoskaligen Werkstoffe werden als Untergruppe der nanostrukturierten Werkstoffe einklassiert, da sie Werkstoffe wie tubuläre Kohlenstoffmoleküle, deren Längen im cm – Bereich liegen können, und dünne Schichten oder Filme, die eine nanoskalige Höhe aufweisen, beinhalten.

Von Gleiter werden vier verschiedene Herstellungsmöglichkeiten für nanostrukturierte Materialien beschrieben [Gle99]. Zunächst gibt es ein zweistufiges Verfahren, wobei in der

ersten Phase die Nanopartikel isoliert hergestellt werden, wie z.B. bei der Drahtexplosionsmethode, Flammpyrolyse oder Inertgaskondensation. Im folgenden Schritt werden die Partikel dann zu einem festen Gefüge verdichtet, z.B. durch thermische Behandlung.

Ein weiteres rein mechanisches Verfahren ist die Zerstörung des Gitters eines Einkristalls durch Mahl- und Schervorgänge sowie Bestrahlung mit hoher Energie, was zu Defekten und Inhomogenitäten führt. Diese Vorgänge führen auch zur Bildung nanoskaliger Partikel.

Die Kristallisation von Gläsern und das Ausfällen von Partikeln aus Lösungen sind ebenfalls Methoden zur Gewinnung nanoskaliger Partikel. Die auskristallisierenden bzw. aus der Lösung ausfallenden Partikel können durch geeignete Methoden in ihrer Nanoskaligkeit erhalten werden.

Ein direkte Herstellung nanoskaliger Komponenten ist durch den direkten Aufbau von dünnen Schichten mittels der CVD (Chemical Vapor Deposition) - oder der PVD (Plasma Vapor Deposition) – möglich. Sie werden direkt aus einzelnen Atomen aufgebaut und sind in ihren Dimensionen kontrollierbar.

Von Mayo [May96] gibt es eine materialwissenschaftliche Unterscheidung der Herstellung, die sich vor allem auf die Synthese nanoskaliger keramischer Partikel konzentriert (Tab. 1).

ART DER SYNTHESE	BESCHREIBUNG	BEISPIEL
chemische Synthese	chemische Reaktion, bei der die Kinetik so beeinflusst wird, daß Keimbildung stärker ausgeprägt ist als das Kornwachstum	Sol-Gel-Technik
mechanische Synthese	grobkörniges Material wird durch mechanischen Behandlung in feine und ultrafeine Partikel gebrochen	Mahlen
thermophysikalische Synthese	grobkristallines Material wird thermisch behandelt und einem mechanischem Druck ausgesetzt, so daß sich ultrafeine Partikel der gleichen chemischen Zusammensetzung ausbilden	Inertgas-Kondensations-Methode

Tab. 1 Synthesemethoden nanokristalliner Pulver

Im technologischen Einsatz von nanoskaligen Werkstoffen wird zwischen porösen und dichten keramischen Werkstoffen unterschieden. Beide machen sich die Nanoskaligkeit der Ausgangspulver zunutze. Bei porösen Bauteilen ist das Volumenverhältnis von Poren zu Partikel und die Verteilung und Größe der Porosität entscheidend, bei dichten keramischen Werkstoffen jedoch entscheiden die Korngrenzen in ihrer Menge und Beschaffenheit über die Eigenschaften.

Der Einsatz von nanokristallinen keramischen Partikel ist in einem weiten Feld von Anwendungen möglich. So können sie als Komponenten für nanoporöse Keramikbauteile

dienen, welche als Filter und Membranen zum Einsatz kommen. Bauteile, die eine große innere Oberfläche aufweisen, können in Brennstoffzellen oder als Katalysehilfen in Reaktoren eingesetzt werden oder aber als Speichermedien für Gase dienen [Bac99].

Die Herstellung von dichten nanoskaligen Keramiken ist von Interesse, da diese aufgrund ihrer Struktur einzigartige Eigenschaften aufweisen. Die wohl bekannteste ist die superplastische Deformation, die im deutlichen Gegensatz zu dem sonst spröden Verhalten von Keramik steht. Sie beruht auf dem Gleiten von Korngrenzen. Diese Eigenschaft wird unter anderem beim Einsatz von nanoskaligem Material als verbindendem Element zwischen keramischen Formkörpern ausgenutzt [Cro93].

Eine weitere Eigenschaft ist die niedrige Wärmeleitfähigkeit einiger nanokristalliner Keramiken. Die Wärme wird als Energie durch die Gitterschwingungen (Phononen) weitergeleitet. Durch die vielen Korngrenzen wird die Übertragung jedoch häufig unterbrochen, was zu Phononen-Streuung und somit zu einer schlechteren Wärmeleitung führt. Keramische Werkstoffe mit solchen Eigenschaften eignen sich zum Einsatz als Wärmedämmschichten.

Karch et al. beschreiben eine weniger starke Festigkeit im Vergleich zu konventionellen Keramiken, die einen besseren Reißwiderstand verursacht [Kar87]. Diskutiert wird die Ursache für diesen Reißwiderstand. Es ist bis heute offen, ob sie sich durch die Porenanzahl und -verteilung begründen läßt oder aber ob das Material eine Plastizität bei Raumtemperatur aufweist. Auch wird die Superplastizität von Keramiken immer noch kontrovers diskutiert [May96].

Für die Mikrosystemtechnik sind nanoskalige Strukturkeramiken vor allem als Konstruktionswerkstoffe von Interesse. Neben den für keramische Werkstoffe bekannten Vorteilen wie Beständigkeit gegen Korrosion und hohe Temperaturen ermöglicht die Feinkörnigkeit des Materials eine sehr genaue Abbildungstreue bei der Formgebung. Dies schließt sowohl die mechanische Herstellung über zerspanende Methoden wie Sägen als auch Abformungsverfahren ein. Bei zerspanenden Methoden werden aufgrund der kleineren Körner der keramischen Matrix weniger Ausbrüche und somit eine bessere mechanische Festigkeit der keramischen Mikrokomponenten erzielt. Für die Herstellung von keramischen Mikroteilen über Abformungsverfahren (siehe Kap. 2.2) bietet die Feinskaligkeit des keramischen Pulvers eine bessere Abformgenauigkeit, welche sich in glatteren Oberflächen und auch präziser wiedergegebenen Details ausdrückt.

2.1.2. BLEI-ZIRKONAT-TITANAT ALS FUNKTIONSKERAMIK

Der piezoelektrische Effekt wurde 1880 von den Gebrütern Jaques und Pierre Curie an Quarzkristallen entdeckt und beschrieben. Piezoelektrizität ist eine Eigenschaft kristallisierter Materie, deren Kristallstruktur bei Einwirkung einer mechanischen Spannung eine dazu proportionale elektrische Spannung erzeugt. Dies wird als direkter piezoelektrischer Effekt bezeichnet. Wenig später wurde der inverse piezoelektrische Effekt entdeckt, bei welchem der Kristall auf eine angelegte Spannung durch eine Änderung seiner Dimensionen reagiert. Die kristallografische Einteilung aller nicht-organischen kristallinen Stoffe in die 32 Kristallklassen ermöglicht eine genauere Beschreibung der Voraussetzungen für

Piezoelektrizität. 20 der 21 Kristallklassen, welche kein Symmetriezentrum besitzen, sind piezoelektrisch. Sie haben mindestens eine polare Achse, so daß sich ein Dipolmoment, die Polarisation, bei gerichtetem Druck ausbildet. Die Beziehung zwischen angelegtem E-Feld und Dehnung ist linear und kennzeichnet die Piezoelektrizität. Dies bedeutet, daß die Polarisation sich nur aufgrund der angelegten Spannung aufrecht erhält.

Pyroelektrische Stoffe sind eine Untergruppe der Piezoelektrika. Es sind Kristalle mit nur einer polaren Achse. Ihr elektromechanisches Verhalten ist dem der Piezoelektrika gleich, jedoch weisen sie ein permanentes Dipolmoment auf, welches makroskopisch durch die Kristalloberflächen kompensiert ist. Sie zeigen ein sogenanntes spontanes Polarisationsverhalten, welches ohne Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes auftreten kann. Dieses nimmt mit steigender Temperatur ab, und die Pyroelektrika dehnen sich bei höheren Temperaturen anisotrop entlang der polaren Achse aus. Die Änderung der spontanen Polarisation wurde 1756 von Aepinus an einem Turmalinkristall nachgewiesen. Pyroelektrika wie Lithiumniobat, LiNbO_3 , und Strontiumbariumniobat, $(\text{Sr,Ba})\text{NbO}_3$, finden technische Anwendung in Detektoren für Wärmestrahlung oder in thermoelektrischen Meßgeräten.

Innerhalb der Pyroelektrika wird weiterhin eine spezielle Untergruppe als Ferroelektrika bezeichnet. Ferroelektrika weisen sich dadurch aus, daß die auftretende spontane Polarisation durch das Anlegen eines äußeren Spannungsfeldes umgeklappt, d.h. die Richtung der Polarisation geändert werden kann. Die Polarisation tritt nicht im ganzen Kristall gleichmäßig auf, sondern bildet sich in begrenzten Bereichen, sogenannten Domänen, aus. Innerhalb einer Domäne ist die Polarisationsrichtung einheitlich.

Typisch für Ferroelektrika sind Phasenübergänge bei hohen Temperaturen zu höheren Symmetrien, bei denen die spontane Polarisation nicht mehr auftritt. Diese Phasen werden als paraelektrisch bezeichnet. Die Temperatur der Phasenumwandlung wird in Analogie zu den Ferromagnetika als Curie-Temperatur T_C bezeichnet.

Der Ursprung des ferroelektrischen Verhaltens ist in der Struktur des Materials zu finden. Viele ferroelektrische oxidische Keramiken, wie z.B. Blei-Zirkonat-Titanat, kristallisieren in der kubischen Perowskit-Struktur, benannt nach dem Perowskit Kalziumtitanat, CaTiO_3 . Die generelle Formel lautet ABO_3 , wobei A für kleine, höher geladene Kationen wie Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} oder Sn^{4+} steht. B ist der Platzhalter für größere, niedriger geladene Kationen wie Pb^{2+} , Ca^{2+} oder Ba^{2+} . Das O steht für die Sauerstoff-Anionen.

Das Kation B ist von 6 Sauerstoff-Anionen oktaedrisch umgeben (Abb. 1a). Die kubische Elementarzelle des Gitters wird von 12 BO_6 -Oktaedern gebildet, in deren Zentrum sich ein Kation der Sorte A befindet. In der Gitterstruktur sind die BO_6 -Oktaeder über die Ecken miteinander verknüpft und bilden ein dreidimensionales Gitter (Abb. 1b).

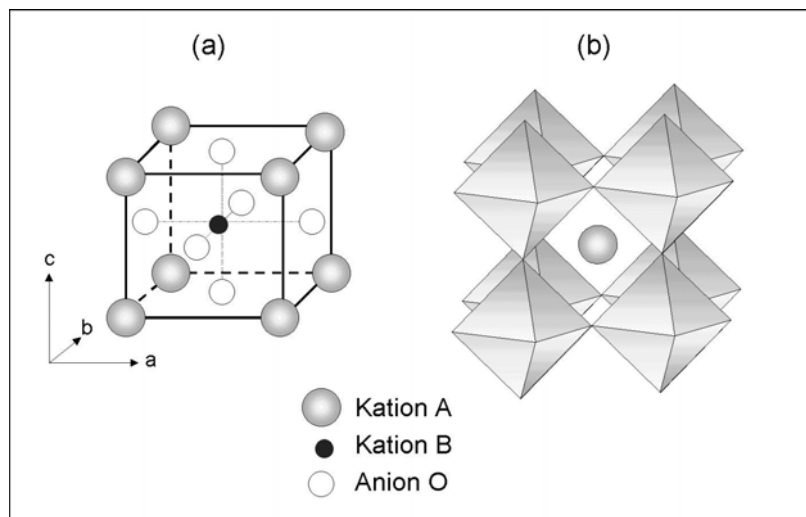


Abb. 1 Zwei äquivalente Darstellungen der idealen kubischen Perowskit-Struktur ABO_3

Für die kubische Struktur gilt, daß das Verhältnis der Bindungslängen A-O zu B-O den Wert $\sqrt{2}$ haben muß. Wenn dies nicht gegeben ist, kommt es zu einer Verzerrung des Gitters aufgrund einer Verschiebung des Kations A entlang der c-Achse aus dem Zentrum der Elementarzelle oder aufgrund von Torsion der Sauerstoffoktaeder gegeneinander. Beide Verzerrungen haben eine Reduzierung zur tetragonalen oder rhomboedrischen Symmetrie zur Folge (Abb. 2). Sie können sowohl durch zu kleine A- und/oder B-Kationen hervorgerufen werden als auch durch starke Kovalenzen der Ionenbindungen A-O oder B-O.

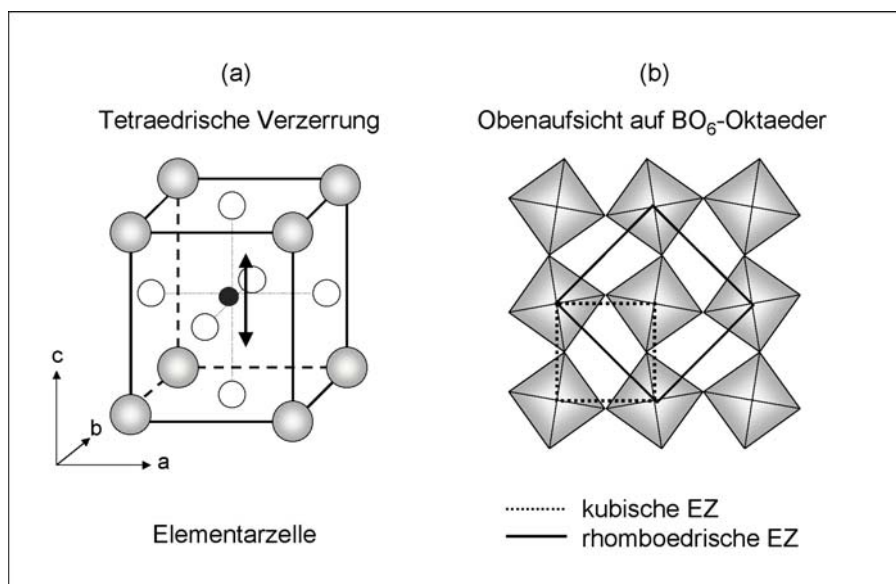


Abb. 2 Verzerrung der Perowskit-Struktur zur tetragonalen und rhomboedrischen Symmetrie

Physikalisch lässt sich der piezoelektrische Effekt als eine dielektrische Verschiebung D in einem piezoelektrischen Material, welcher durch einen mechanischen Druck hervorgerufen wird, beschreiben. Jaffe et al. formulieren D als Quotient der Ladung Q und der Fläche A , welcher proportional zur mechanischen Spannung T ist (Gl. (1)) [Jaf71].

$$\text{Gl. (1)} \quad D \left[\frac{C}{N} \right] = \frac{Q}{A} = d \cdot T$$

Die relative mechanische Dehnung S beschreibt den indirekten piezoelektrischen Effekt, welcher aufgrund des angelegten elektrischen Feld entsteht (Gl. (2)).

$$\text{Gl. (2)} \quad S = d \cdot E$$

Für sowohl den direkten als auch den indirekten piezoelektrischen Effekt gilt die Proportionalitätskonstante d (Gl. (3)).

$$\text{Gl. (3)} \quad d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E}$$

Diese Werte sind Tensoren der zweiten Stufe, d.h. Matrizen, welche den Vektor der Ursache mit dem Vektor der Wirkung verknüpfen. Sie werden jeweils mit zwei Indizes versehen, wobei der erste Index die Richtung der Ursache, der zweite die der Wirkung beinhaltet. Die Numerierung erfolgt nach den Richtungen des kartesischen Koordinatensystems, wobei die x-, y- und z-Achse mit den Nummern 1, 2 und 3 bezeichnet werden, die Scherungen um die Achsen mit 4, 5 und 6.

So beschreibt z.B. g_{31} die piezoelektrische Spannungskonstante mit angelegter Spannung in Richtung 3, also der z-Achse, und die entsprechend induzierte Dehnung in Richtung 1, also entlang der x-Achse.

Die weitaus am häufigsten eingesetzte piezoelektrische Keramik ist Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). Blei-Zirkonat-Titanat ist ein Mischkristall zwischen den Komponenten Bleizirkonat und Bleititanat. Im pseudo-binären Phasendiagramm sind die Kristallstrukturen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur dargestellt (Abb. 3).

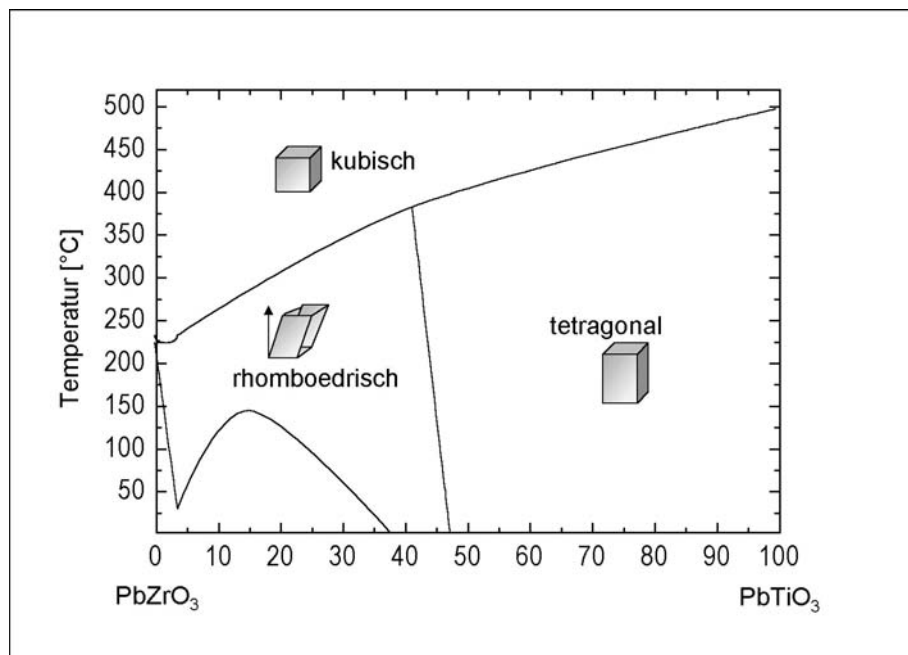


Abb. 3 Pseudo-binäres Phasendiagramm von Bleizirkonat - Bleititanat, nach [Jaf71]

Oberhalb der Curie-Temperatur ist die kubische paraelektrische Phase stabil. Bei niedrigeren Temperaturen koexistieren zwei Phasen, die beide ferroelektrisch sind. Die tetragonale Phase liegt auf der titanreichen Seite des Diagramms und ist bis etwa 52 % Molanteil (Mol%) Bleizirkonat stabil. Da sich das Kristallgitter entlang der c-Achse streckt, bildet sich eine polare Achse aus, entlang der sich ein Dipolmoment einstellen kann. Zusätzlich zum Strecken der Achse kann sich die Position des Blei-Kations nach oben oder unten verschieben. Es bilden sich zwei Typen von Domänen aus, die um 90° oder 180° gegeneinander ausgerichtet sind.

Bei einem höheren Gehalt an Bleizirkonat bildet sich die rhomboedrische Phase aus. Es handelt sich dabei um eine Verschiebung der Gitterwinkel, so daß die polare Achse sich entlang der Raumdiagonalen orientiert (siehe Abb. 2b). Die sich ausprägenden Domänen sind um 71°, 109° und 180° gegeneinander ausgerichtet.

Beide Phasen werden durch die morphotrophe Phasengrenze (MPB) getrennt. Die Kristallisation in die tetragonale oder die rhomboedrische Phase wird allein durch die Zusammensetzung des Mischkristalls bestimmt und ist bis etwa 380 °C nahezu unabhängig von der Temperatur. Die MPB ist ein schmaler Bereich von wenigen Mol%, in der beide Kristallgitter koexistieren, da sie energetisch fast gleichwertig sind. Aufgrund dieser Koexistenz beider Phasen sind einige Eigenschaften des Materials stärker ausgeprägt, andere hingegen sehr abgeschwächt. So ist z.B. die elastische Steifigkeit des PZT an der morphotropen Phasengrenze gegenüber den reinen Phasen Bleizirkonat und Bleititanat stark herabgesetzt. Ein wesentlicher Vorteil ist jedoch die leichtere Polarisierbarkeit. Da die tetragonale Kristallphase 6 mögliche Polarisationsachsen und die rhomboedrische 8 Polarisationsachsen hat, ergibt sich die Summe von 14 möglichen äquivalenten

Polarisationsachsen. Die Auftragung von Kopplungskoeffizient und relativer Permittivität gegen die Zusammensetzung zeigt deutlich, daß gerade im Bereich der morphotropen Phasengrenze eine Erhöhung der dielektrischen und piezoelektrischen Werte um ein Vielfaches vorhanden ist (Abb. 4).

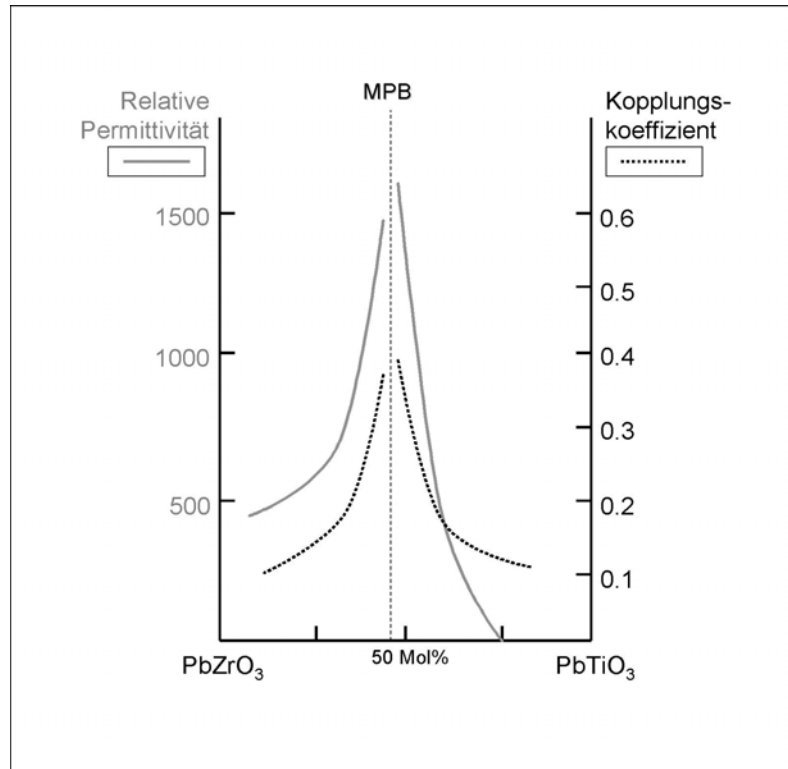


Abb. 4 Kopplungskoeffizient und Permittivität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, nach [Jaf71]

PZT-Keramiken werden selten als reine Mischkristalle hergestellt, da sich die elektromechanischen Eigenschaften durch Dotierungen verstärken oder abschwächen lassen. Blei-Zirkonat-Titanat wird mit unterschiedlichen Dotierungen von 0.05 – 5 Mol% versehen, welche sowohl eine Verschiebung der MPB als auch die Beeinflussung der Domänenstruktur und ihrer Beweglichkeit verursachen.

Es werden zwei Sorten von Dotierungen unterschieden, woraus sich auch die Unterscheidung in „weiche“ und „harte“ PZT-Keramiken ergibt. Weiche PZT-Keramiken lassen sich bei höheren Feldstärken polarisieren und zeigen entsprechend eine höhere remanente Polarisation auf als harte PZT-Keramiken. In Tabelle 2 sind einige Dotierungselemente und deren Wirkung auf ausgewählte Effekte dargestellt.

„WEICHES“ PZT		„HARTES“ PZT	
A-Platz Donatoren	$\text{Sr}^{+2}, \text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$	A-Platz Akzeptoren	K^+, Rb^+
B-Platz Donatoren	$\text{Nb}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$	B-Platz Akzeptoren	$\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
<ul style="list-style-type: none"> • Steigerung der Domänenmobilität • große dielektrische und piezoelektrische Konstanten • niedriger mechanische Güte[♦] • leicht zu polen • niedrige Koerzitivkräfte 		<ul style="list-style-type: none"> • Verringerung der Domänenmobilität • kleine piezoelektrische und dielektrische Konstanten • hohe mechanische Güte • schwieriges Polen und Entpolen • starke Koerzitivkräfte 	

Tab. 2 Unterteilung von PZT-Keramiken nach aliovalenten Dotierungen, nach [Jaf71] und [Mou90]

Eine gesinterte PZT-Keramik zeigt zunächst kein Dipolmoment auf, da die Orientierungen der Kristallite in alle Raumrichtungen statistisch verteilt sind. Um die piezoelektrischen Eigenschaften hervorzurufen, werden Keramikkörper einer Polung unterzogen. In einem isolierenden Ölmedium wird ein elektrisches Feld von 1 bis 4 MV/m für einige Minuten bei Temperaturen um 100 °C an die Probe angelegt [Mou90]. Die Domänen werden entlang der elektrischen Feldlinien in eine Vorzugsrichtung ausgerichtet, und es bildet sich ein makroskopisches permanentes Dipolmoment aus (Abb. 5). Es kann dabei auch zu Bewegungen der Domänenwände kommen, da sich die Domänen, deren Polarisationsvektor in Vorzugsrichtung liegen, vergrößern.

♦ zur Erklärung der mechanischen Güte siehe Kap. 5.2.3

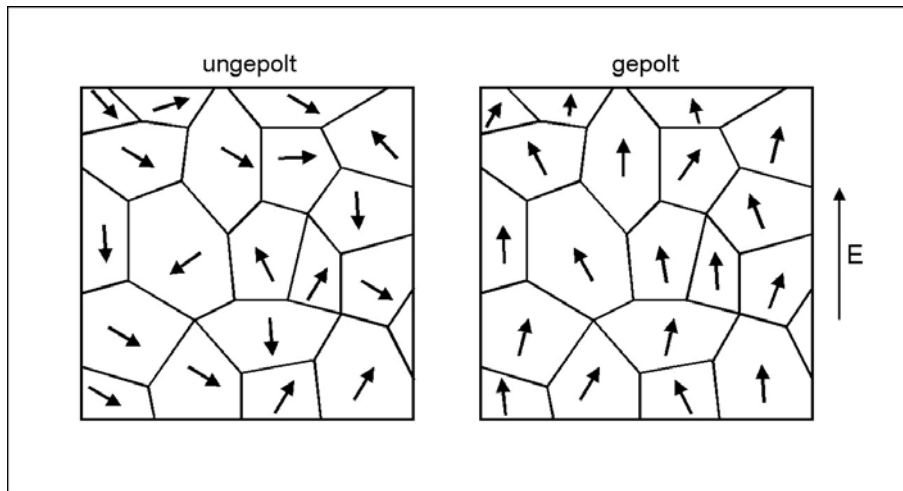


Abb. 5 Domänen mit Polarisationsvektoren vor und nach dem Polen

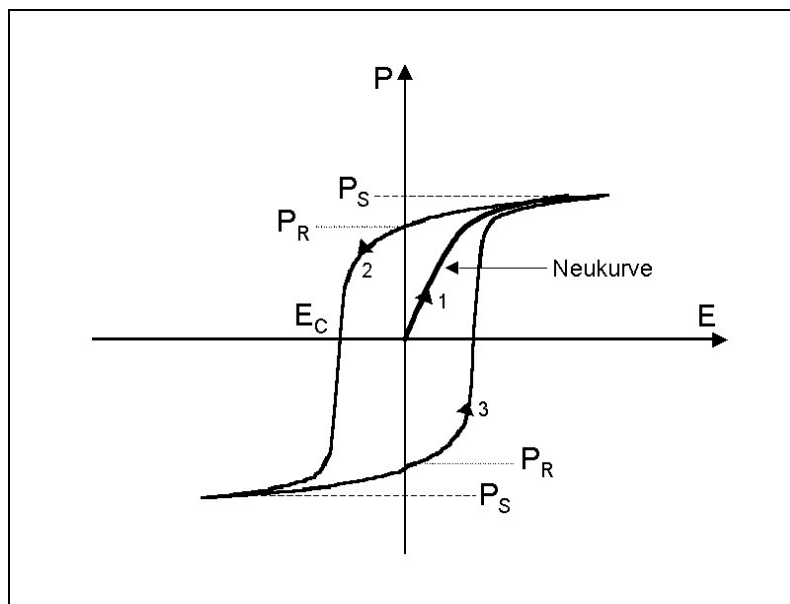


Abb. 6 Hysteresekurve, Polarisation (P) gegen das elektrische Feld (E),
 P_S = Sättigungspolarisation, P_R = remanente Polarisation, E_C = Koerzitivfeldstärke

In Abbildung 6 ist die Hysteresekurve einer Elektrokeramik aufgetragen. Zunächst bildet sich bei steigendem E-Feld eine Polarisation aus (1), welche als Neukurve bezeichnet wird. Die Neukurve konvergiert gegen einen maximalen Wert, den Sättigungspunkt der Polarisation, P_s . Wird die Spannung weiter gesteigert, so bilden sich in dem zu polenden Material Kriechströme auf resistiven Pfaden aus, welche zum elektrischen Durchschlag der Probe führen. Wenn die Spannung erniedrigt wird, das elektrische Feld also schwächer (2), läßt die Polarisation nach und erreicht bei $E = 0$ den Zustand der remanenten Polarisation, P_R . Die Probe hat also ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes ein Dipolmoment.

Den Wert der elektrischen Feldstärke, bei der die Polarisation Null wird, bezeichnet man als Koerzitivfeldstärke E_C . Wird das Feld mit umgekehrter Polarisationsrichtung angelegt, erreicht man bei der Koerzitivfeldstärke eine Aufhebung der Polarisation und bei höheren Feldstärken die Sättigungspolarisation mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Ursache für dieses Verhalten ist die vorhergegangene Ausrichtung der Domänen. Um die Probe wieder in den Ausgangszustand, $P = 0$ und $E = 0$, zu überführen, ist eine thermische Depolarisation notwendig.

Der Unterschied zwischen harten und weichen PZT-Keramiken liegt in der Polarisierbarkeit des Materials. Für die Polarisierung eines harten Materials ist ein höheres elektrisches Feld notwendig, und auch die Koerzitivfeldstärke liegt sehr viel höher als bei weichem PZT.

2.1.3. MIKROKOMPONENTEN AUS BLEI-ZIRKONAT-TITANAT

Durch ihre guten pyroelektrischen Eigenschaften ist PZT eine Keramik, welche sich als Ausgangsmaterial für viele aktive Mikrokomponenten eignet. Elemente aus PZT werden sowohl monolithisch als auch in Kompositis verarbeitet eingesetzt. In dieser Arbeit wurde exemplarisch die Anwendbarkeit der Mikrowellentechnik zum Verdichten von Mikrostrukturen aus PZT demonstriert. Die untersuchten Mikrostrukturen dienen im allgemeinen der Herstellung unterschiedlicher Kompositis für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik. Zu diesen zählen Stapelaktoren, PZT-Fasern und Säulenarrays.

Von Newnham et al. wurde 1978 eine Übersicht der verschiedenen Typen von Kompositis aufgestellt [New78]. Diese unterscheidet die Kombinationsmöglichkeiten nach dem Grad, in welchem die jeweiligen Komponenten in den drei Raumrichtungen mit sich selbst verbunden sind. Die erste Ziffer beinhaltet die Anzahl der Raumrichtungen, in denen die piezoelektrische Komponente mit sich verbunden ist, die zweite Ziffer steht für die Verbindungen des Polymers (Abb. 7). Nach diesen Verbindungsmustern werden Kompositis mit einer zweistelligen Zahlenkombinationen bezeichnet.

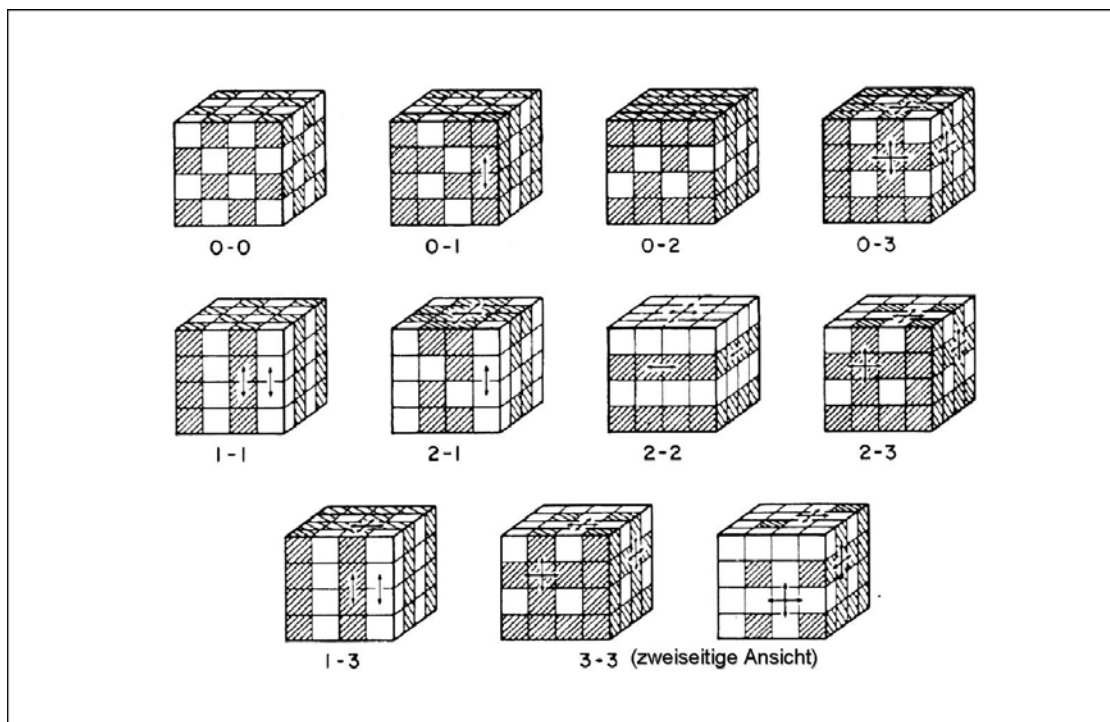


Abb. 7 Klassifizierung von Kompositen nach Verbindungsmustern, die Pfeile indizieren die Verbindungsrichtungen der piezoelektrischen Phase (weiß) und der Polymerphase (grau), [New78]

Die PZT-Fasern und Säulenarrays dienen der Herstellung von piezoelektrischen Elementen, welche die aktive Komponente in einem Ultraschallwandler darstellen. Ihr Vorteil begründet sich in der Erhöhung der elektromechanischen Kopplung gegenüber massiven piezoelektrischen Elementen. Dies wird erreicht, indem diese Säulenarrays im longitudinalen Resonanzmodus betrieben werden, statt in der Dickenresonanz, welche bei massiven Elementen angeregt ist. Daher ist für Ultraschallwandler vor allem das 1-3 Design von Interesse [Smi89]. Die Kombination von PZT und Polymer in Form von Säulen in einer Matrix ermöglicht die Herstellung von Komponenten mit niedriger mechanischer Güte und hohem elektromechanischen Kopplungskoeffizienten. Zudem ist die akustische Impedanz von $4 - 10 \text{ MRayls}^{\wedge}$ niedrig gegenüber einem rein keramischen Piezoelement, was die Herstellung eines Ultraschallkopfes wesentlich vereinfacht [Gur88].

Für die Herstellung von 1-3-Kompositen werden die gesinterten Arrays und die zu Bündeln zusammengefaßten PZT-Fasern in Epoxidharz eingegossen. Durch die anschließende Formgebung wie Schneiden, Läppen und polieren werden Plättchen hergestellt, welche auf beiden Seiten mit Elektroden versehen werden können (Abb. 8). Der Vorteil der Säulenarrays liegt in der definierten Kerbweite zwischen den Säulen, über welche in Kombination mit der Dicke des Plättchens die Resonanzfrequenz eingestellt werden kann. Dies ist bei den Kompositen aus Fasern nicht möglich, jedoch bieten sie den Vorteil, daß aufgrund der zufälligen Verteilung in der Polymermatrix die Ausbildung von Quermoden verhindert wird.

[^] Rayl [$\text{kg/m}^2\text{s}$] = Produkt der Dichte eines Materials und der Schallgeschwindigkeit

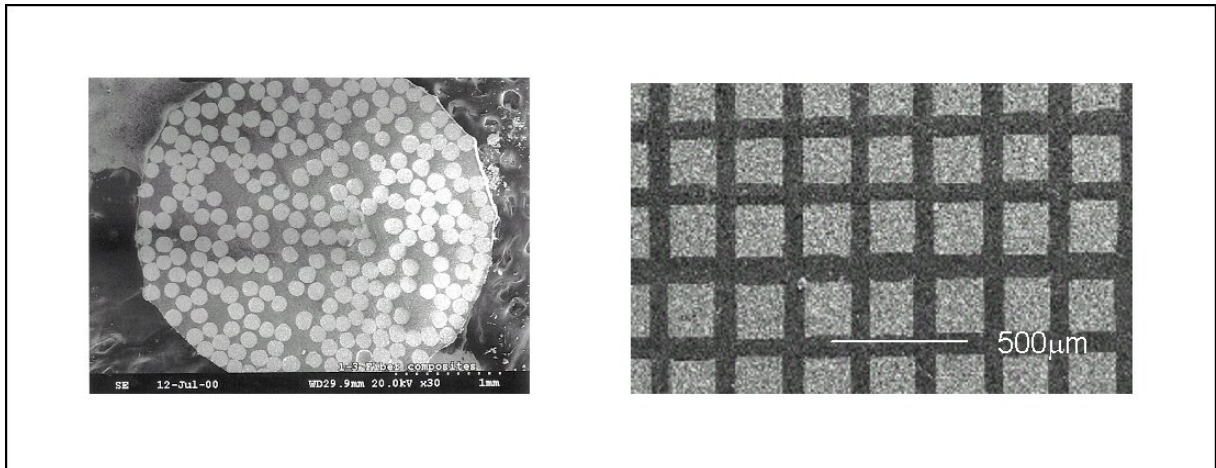


Abb. 8 REM-Aufnahme eines Komposits aus PZT-Fasern [Mey98] (links) und eines Komposits aus einem Säulenarray (rechts)

Des weiteren werden PZT-Fasern zur Herstellung aktiver Faserkomponenten herangezogen (Abb. 9). Diese bestehen aus einer Lage von ausgerichteten parallelen Fasern in einer Polymermatrix, bei der die ineinandergreifenden Elektroden auf beiden Seiten angeordnet sind. Das elektrische Feld wird entlang der Längsachse der Fasern angelegt, so daß die piezoelektrische d_{33} -Mode genutzt wird.

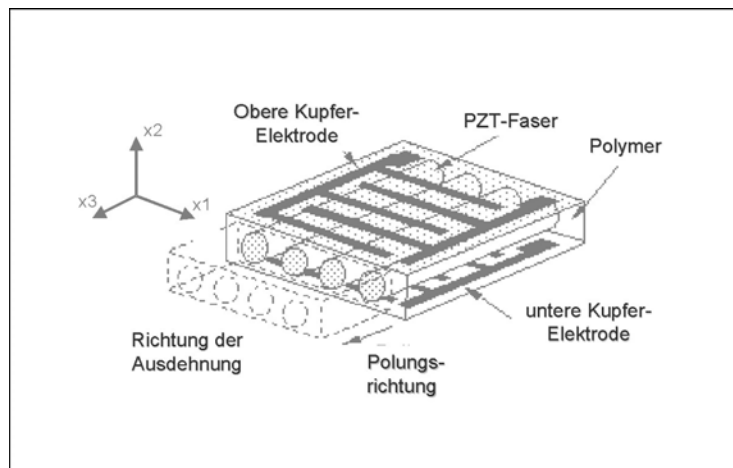


Abb. 9 Schematische Darstellung eines aktiven Faserkomposits aus PZT-Fasern, nach [Str99]

Die in dieser Studie untersuchten Stapelaktoren sind Komponenten, die sich vor allem als Translatoren eignen. So werden sie als Positioniereinheiten in hochauflösenden Rastersonden-Mikroskopen, Lese- und Schreibköpfen aber auch als Öffnungs- und Schließelemente für Einspritzdüsen in Motoren verwendet.

Sie sind aus mehreren Keramiksichten mit dazwischen liegenden Metallelektroden aufgebaut und bilden somit ein 2-2-Komposit (Abb. 10). Diese Zwischenelektroden befinden sich jeweils mit den beiden an der Längsseite aufgetragenen Elektroden in Kontakt, so daß sie in Reihe geschaltet sind. Alle Piezoelemente lassen sich gleichzeitig durch einen Schaltkreis aktivieren. Wird eine Spannung angelegt, so findet eine Längenausdehnung senkrecht zu den Elektroden statt. Der Vorteil gegenüber einem einzelnen Piezoelement der gleichen Höhe liegt darin, daß eine niedrigere Spannung ausreicht, um die gleiche Ausdehnung zu erzielen, bzw. bei gleicher Spannung eine größere Ausdehnung stattfindet. Es wurden zwei verschieden hohe Stapelaktoren verwendet. Der kurze Stapelaktor besteht aus jeweils 7 Lagen PZT-Keramik mit 6 Elektroden und bildet somit fünf in Reihe geschaltete Piezoelemente, deren d_{31} -Koeffizient zum Tragen kommt. Der größere Stapelaktor besteht aus sechzehn keramischen Schichten und fünfzehn Elektroden und wird in der d_{33} -Mode betrieben.

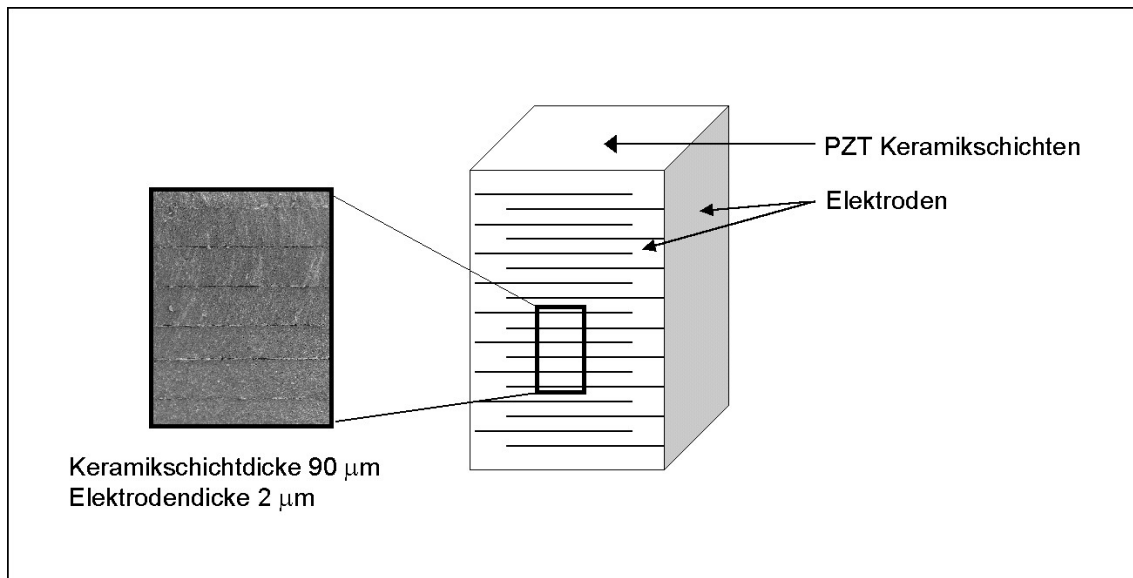


Abb. 10 Schematische Darstellung eines Stapelaktors

2.2. HERSTELLUNGSANFORDERUNGEN AN KERAMISCHE MIKROKOMponentEN

Der Einsatz von Keramikbauteilen in Mikrosystemen, z.B. zum Aufbau von Gehäusen oder anderen Konstruktionselementen, verlangt nach Herstellungsmethoden, die definierte, äußerst kleine Abmessungen der Bauteile und mitunter komplexe Geometrien ermöglichen. Im Gegensatz zu Metallen ist die mechanische Formgebung über Schneiden, Schleifen, Ziehen, Walzen usw. sehr schwierig, sehr kostenintensiv oder gar unmöglich. Daher müssen bei der Herstellung von keramischen Mikrokomponenten andere Verfahren zum Einsatz

kommen, welche die oben genannten Anforderungen erfüllen und zudem eine sehr hohe Präzision der Formgebung erlauben, da auch eine mechanische Nachbearbeitung aufgrund der kleinen Dimensionen nur sehr stark eingeschränkt möglich ist.

Keramikbauteile für den Einsatz in Mikrosystemen werden daher auf gänzlich anderem Wege als Metallteile hergestellt. Der einfachste Prozeß zur Herstellung eines keramischen Bauteils ist zweistufig. Ein keramisches Pulver, welches bereits die chemische Zusammensetzung des Endprodukts aufweist, wird durch Druck in die gewünschte Geometrie verdichtet. Dies führt zu einer Umordnung der Partikel in eine dichtere Packung als die der losen Pulverschüttung und zur Ausbildung von Van-der-Waals Kräften an den Kontaktstellen der Pulverpartikel zueinander, die zur Adhäsion führen. So entsteht aus dem Pulver ein Formkörper, der während des Sinterprozesses in der Regel keine weitere Formänderung außer einer Schwindung aufweist.

Die Herstellung von komplexeren Geometrien jedoch erfordert eine aufwendigere Formgebung. Nach Bauer und Knitter werden die Abformungstechniken für keramische Werkstoffe in vier Gruppen eingeteilt, welche nach der Fließfähigkeit des Ausgangsmaterials gegliedert werden [Bau99]. Diese Gruppen sind Gießverfahren, plastische Formgebung, Preßabformung sowie Grün- und Hartbearbeitung.

Es gibt eine Vielzahl von Abformungsverfahren, welche die Herstellung von komplexen keramischen Strukturen ermöglichen. Zu diesen zählen unter anderem Schlickerpressen, Zentrifugalabformung, Heißgießen bzw. Niederdruckspritzguß und Extrusionstechniken [Rit99a] [Jan95]. Diesen Abformtechniken ist gemeinsam, daß sie vor der Verdichtung über den Sinterprozeß durchgeführt werden. Der Formgebung beim Schlickerpressen und der Zentrifugalabformung geht die Herstellung eines wäßrigen Schlickers voraus, welcher sich zur Formgebung besser eignet als ein trockenes Pulver. Er wird aus sehr feinen nicht-agglomerierten Pulverpartikeln hergestellt, welche in ihren Dimensionen unter den Abmessungen der abzuformenden Mikrostruktur liegen, da sonst keine detailgetreue Abformung möglich ist. Essentiell für die Herstellung ist außerdem ausreichende Homogenität des zu formenden Schlickers und somit eine homogene Verteilung von Partikeln und Poren im Formkörper. Wenn diese nicht gewährleistet ist, kommt es beim Trocknen zu Inhomogenitäten im Grünkörper, welche dann beim Sintern zu ungleichmäßigem Schrumpf, somit Verzerrung des Formteils oder gar Rissen führen kann.

Eine Negativform des Bauteils wird mit dem Schlicker gefüllt und die Suspensionsflüssigkeit abgezogen. Dies erfolgt beim Schlickerpressen über Abpressen der Flüssigkeit durch mechanischen Druck eines porösen Mediums, bei der Zentrifugalabformung über Anwendung von Fliehkraft, welche die keramischen Partikel in die Negativform preßt und somit die Suspensionsflüssigkeit abtrennt.

Für das Heißgießen und die Extrusionstechniken wird eine Gießmasse aus keramischem Pulver und Wachsen hergestellt. Diese bei erhöhten Temperaturen niedrigviskose Masse kann entweder in mikrostrukturierte Negativformen gegossen und abgekühlt oder über geeignete Spritzgußdüsen in die gewünschte Geometrie gespritzt werden.

Die sich anschließende Entformung, d.h. die mechanische Trennung von Formteil und Negativform, ist einer der kritischsten Schritte bei der Herstellung keramischer Mikrobauteile. Das kleine Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnis des Formteils führt zu einer sehr niedrigen mechanischen Festigkeit, so daß es bei einer mechanischen Trennung leicht zu Schäden des Formteils kommen kann. Des weiteren besteht eine sehr starke Adhäsion des Formteils an der Negativform, welche ebenfalls bei der mechanischen Trennung zum Abreißen von abgeformten Details führen kann. Die Verwendung von verlorenen Wachsformen bei der

Zentrifugalabformung löst dieses Problem, da die Negativform bei niedrigen Temperaturen schmilzt und aus dem Formkörper abfließt. Im Niederdruckspritzguß hingegen werden Silikonkautschukformen eingesetzt, welche eine sehr geringe Benetzbarkeit haben und somit eine einfache mechanische Trennung vom Formteil ermöglichen.

Die über diese Verfahren hergestellten Formkörper haben sehr hohen Anteile von organischen Zusätzen, welche vor dem eigentlichen Verdichtungsprozeß herausgebrannt werden müssen, bevor sie über den Sinterprozeß verdichtet werden können.

2.3. THERMISCHE PROZESSFÜHRUNG ZUR HERSTELLUNG VON KERAMISCHEN FORMTEILEN

Das Sintern von keramischen Werkstoffen und auch keramischen Mikrokomponenten ist der letzte Schritt in ihrer Herstellung und folgt der Abformung und dem Entbindern. Während des Sinterns wird der Grünkörper für eine gewissen Zeit einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt der Keramik ausgesetzt und dadurch verdichtet, was üblicherweise mit einer Schwindung von 15 - 20 % verbunden ist. Für die Herstellung von keramischen Formkörpern bedeutet dies, daß bereits bei der Abformung diese Schwindung über entsprechende Anpassung der Dimensionen berücksichtigt werden muß.

Die Prozessparameter, welche das Sintern beeinflussen, sind neben der Aufheizrate auch die Sintertemperatur, die Haltezeit und mitunter die Abkühlungsrate, wobei diese jedoch meist ungerichtet ist, und die Abkühlung exponentiell verläuft. Die Aufheizrate ist ein entscheidender Parameter beim Sintern von Keramiken. So wird aus wirtschaftlichen Gründen eine hohe Aufheizrate, welche ein schnelleres Prozessieren des Materials ermöglicht, gewünscht. Jedoch können bei zu hohen Aufheizraten thermische Spannungen im zu sinternden Grünkörper auftreten, welche zu Rissen und somit zur starken Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften oder gar Zerstörung führen.

Auch die Einstellung des Korngefüges, welche die Eigenschaften eines keramischen Körpers entscheidend beeinflusst, wird zum Teil durch die Sinterprozessführung festgelegt.

Beim Sintern von fein- und nanoskaligen Keramikteilen ist es erwünscht, die Ausgangskorngröße möglichst zu erhalten und jegliches Kornwachstum zu unterdrücken. Ein feinkörnigeres Gefüge in dem Keramikteil führt in der Regel zu besseren mechanischen Eigenschaften, welche für einen Einsatz als Konstruktionswerkstoff möglichst gut sein sollten. Auch treten eventuell vorhandene superplastische Eigenschaften in einer grobkörnigen Keramik nicht auf. Das Kornwachstum in einem keramischen Formteil kann über die Sinterparameter bestimmt und eingestellt werden, wobei vor allem eine niedrige Sintertemperatur und eine kurze Haltezeit hilfreich sind.

Bei der Herstellung von PZT-Keramiken ist die Beeinflussung des Korngefüges vor allem für die Einstellung der piezoelektrischen Eigenschaften des Materials entscheidend. Es ist von der Ausgangsgröße des PZT-Pulvers abhängig und über die Sintertemperatur einstellbar. Bei polykristallinen Keramiken kommen viele extrinsische Faktoren zum Tragen, die in einem einkristallinen Einkristall nicht auftreten. So wird durch Grenzflächen wie Korngrenzen, Porenräume aber auch gleichphasige Domänenwände sowie Domänengrenzen der tetragonalen und rhomboedrischen Phase ein Einfluß ausgeübt, aufgrund dessen sich das Material anders verhält als ein vergleichbarer Einkristall.

Mishra und Pandey haben 1995 veröffentlicht, daß es für PZT eine kritische Korngröße von 0.6 µm gibt. Körner mit kleinerem Durchmesser bilden eine pseudo-kubische Struktur aus, in der nur wenige ferroelektrische Domänen vorhanden sind, so daß die Polarisation stark eingeschränkt ist [Mis95]. Von Dibbern hingegen wird postuliert, daß polykristalline PZTs eine durchschnittliche Korngröße von 2 – 5 µm haben sollten. Dies minimiere die Einflüsse von Korngrenzen und Poren-Korn-Grenzen. Da Domänenwände eine Dicke von nur wenigen Nanometern aufweisen, ist das Volumenverhältnis von Domäne zu Korn so klein, daß der Einfluß dieser auf das gesamte Verhalten des Materials vernachlässigbar gering ist [Dib95]. Von Randall et al. gibt es eine Zusammenstellung der elektromechanischen Eigenschaften von PZT-Keramiken im Korngrößenbereich von 100 nm bis 10 µm [Ran98]. Ausgehend von spannungsfreien Proben ohne jegliche Art von Raumladungen wird beschrieben, daß mit abnehmender Korngröße die bei Raumtemperatur gemessenen Eigenschaften schwächer werden. Zu diesen gehören die Dielektrizitätskonstante, die Polarisierbarkeit und auch piezoelektrische Kopplungskoeffizienten. Lediglich die Curie-Temperatur ist von der Korngröße unabhängig.

Beim Verdichten von Keramiken über Sintern findet üblicherweise keine Änderung der Zusammensetzung statt, da das Ausgangsmaterial bereits die Zusammensetzung des Endproduktes hat. Für PZT-Keramiken ist dies jedoch nur bedingt gültig. Die klassische Herstellung von PZT-Keramiken über die *mixed oxides*-Route besteht hauptsächlich aus den Schritten Mischen der Oxide in der stöchiometrischen oder der gewünschten Zusammensetzung, Herstellung der Grünkörper durch Formgebung, Kalzinierung zur Ausbildung der Mischkristalle und anschließendem Sintern zur Verdichtung.

Bleioxid, PbO, hat bei Temperaturen über 690 °C einen hohen Dampfdruck, so daß es beim Heizen der Probe aus ihr evaporiert und sich somit die stöchiometrische Zusammensetzung verschiebt. Der Verlust von Bleioxid beruht auf zwei Mechanismen. Zum einen sublimiert ungebundenes Bleioxid bei der Kalzinierung aus der Mischung der Oxide, wobei die Größe dieses Verlustes durch die Herstellungsmethode und die Ausgangszusammensetzung bestimmt ist. Zum anderen kann das kalzinierte Material beim Erhitzen auf Sinteremperatur Bleioxid durch einen Diffusionsprozeß über die Oberfläche verlieren [Nor67].

Diese Verluste an Bleioxid treten jedoch nur während des Sinterns auf, da, sobald sich die Kristallstruktur von Blei-Zirkonat-Titanat ausgebildet hat, die Blei-Kationen so fest in die Gitterstruktur eingebaut sind, daß es zu keinen weiteren Verlusten kommen kann.

Die Verluste von Bleioxid sind besonders beim Sintern von mikrostrukturierten Komponenten, welche ein großes Aspektverhältnis und dementsprechend ein großes Oberflächen- zu Volumenverhältnis haben, äußerst kritisch. Die Vergrößerung der Oberfläche, welche bis zu mehrere hundert Prozent betragen kann, verstärkt die Evaporation des Bleioxides, so daß es durchaus zu starken kompositionellen Verschiebungen im Material kommen kann, welche z.T. bis zur Ausbildung von reinem Zirkoniumoxid führen. Dies setzt die Qualität der Komponenten stark herab, da bereits der Verlust von einigen Gewichtsprozenten Bleioxid zu einer deutlichen Verminderung der piezoelektrischen Eigenschaften führt.

Eine Methode, den Bleioxidverlust zu verhindern oder zu minimieren, ist das Versiegeln der Proben während der thermischen Behandlung. Alternativ dazu steht die Schaffung einer PbO-Atmosphäre im Ofenraum. Bleizirkonat oder Gemische aus Bleizirkonat und PbO

werden dazu in offenen Tiegeln oder Schiffchen zusammen mit den Proben aufgeheizt, oder die Proben werden auf einem sogenannten Pulverbett gesintert [Kin83] [Ham96].

Eine weitere Möglichkeit zur Verhinderung des Bleioxidverlustes bietet das Verdichten bei niedriger Temperatur. Es können Sinteradditive wie Glasbildner oder Flußmittel zugesetzt werden, welche die Sinter Temperatur erniedrigen. Jedoch sollten nur geringe Mengen zugeführt werden, um Korngrenzenfilme möglichst gering zu halten und den Einbau von Fremdionen in die Gitterstruktur zu vermeiden.

2.4. MECHANISMEN DER THERMISCHEN VERDICHTUNG

Beim Sintern einer Keramik verbinden sich die einzelnen Partikel, welche bis dahin durch Van-der-Waals-Kräfte aneinander gebunden sind, über den Austausch von Material an den Kontaktstellen, so daß diese zu Flächen, sogenannten Korngrenzen, wachsen. Dies führt insgesamt dazu, daß der Keramikkörper einen kleineren Raum einnimmt als der Grünkörper, da die vorhandene Porosität schwindet.

Die Triebkraft, die diesem Sinterprozeß zugrunde liegt, wird thermodynamisch als Minimierung der freien Oberflächenenergie des Pulver verstanden [Lan86] [Kel89]. Diese Energie wird gebildet durch ein Ungleichgewicht von Leerstellen im Kristallgitter der Partikel. So befinden sich vor allem an den Oberflächen Senken von Leerstellen, welche richtungsweisend für die Diffusion sind.

Das Basismodell des Sintervorgangs beschreibt die Partikel als sich berührende Kugeln aus dem gleichen Material mit identischem Radius r und einen sich dazwischen ausbildenden Sinterhals, dessen Einschnürung über den Radius a festgelegt wird (Abb. 11).

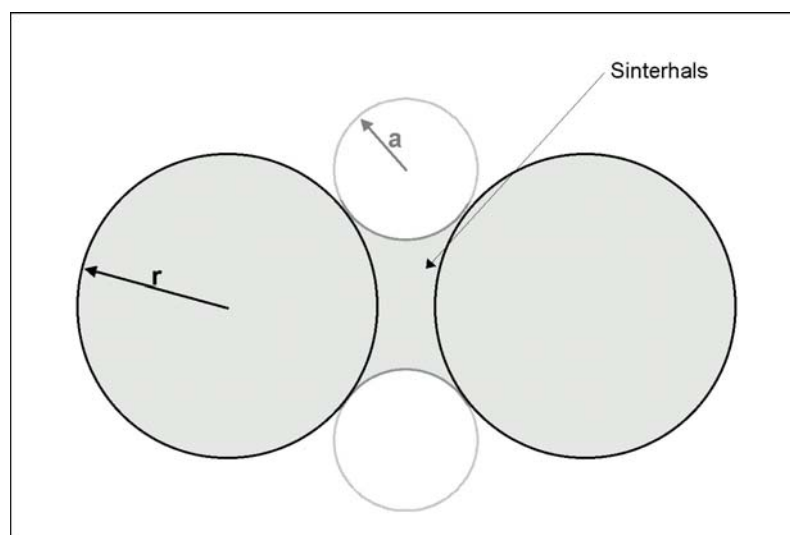


Abb. 11 Darstellung zweier kugelförmiger Partikel mit ausgebildetem Sinterhals

Die Triebkraft für das Wachstum des Sinterhalses kann nach Kuczynki mit folgender Gleichung beschrieben werden (Gl. (4)), [Kuc77] [Kuc87]:

$$\text{Gl. (4)} \quad \left(\frac{a}{r}\right)^n = \frac{F(T)}{r^m} t$$

$F(T)$ = Funktion der Temperatur und geometrischer wie materialspezifischer Einflüsse, t = Zeit, m und n = vom Sintermechanismus abhängige Exponenten, r = Radius der kugelförmigen Partikel, a = Radius des Sinterhalses

Die Einteilung der Exponenten m und n nach dem jeweiligen Sintermechanismus ist in Tabelle 3 aufgelistet.

EXPONENT m	EXPONENT n	SINTERMECHANISMUS
1	2	Newton'scher Fluß, viskoser Fluß
2	3	Verdampfung - Kondensation
3	5	Volumendiffusion
4	6	Korngrenzendiffusion
4	7	Oberflächendiffusion

Tab. 3 Einteilung der Exponenten der Funktion $F(T)$, nach [Kuc77] und [Kuc87]

Der gesamte Sintervorgang läuft über diese verschiedenen Diffusionsmechanismen ab. Beim Sintern von Keramik ohne flüssige Phase werden drei Hauptmechanismen der Diffusion unterschieden, nämlich die Oberflächen-, die Grenzflächen- und die Volumendiffusion. In Abbildung 12 ist neben diesen Mechanismen auch der Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus dargestellt. Er ist jedoch bei der thermischen Verdichtung von Keramiken nur von untergeordneter Wichtigkeit, da er nur zum Tragen kommt, wenn der Dampfdruck im Porenraum sehr hoch ist.

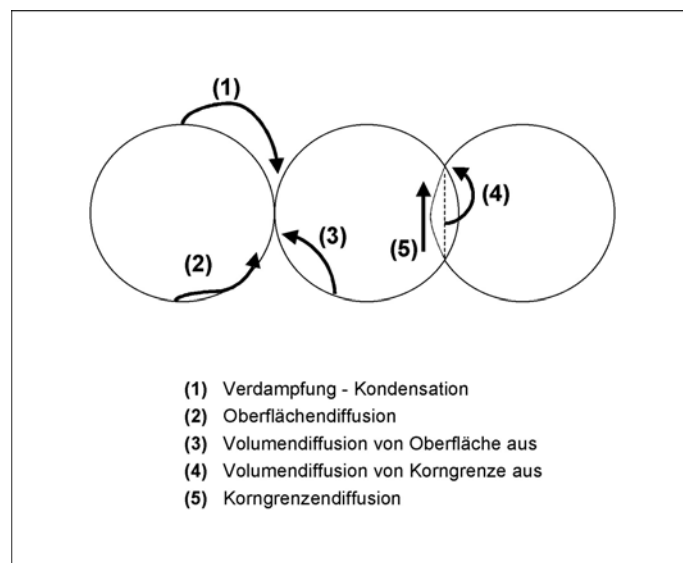


Abb. 12 Kugelmodell mit Darstellung der Sintermechanismen, nach [Sal86]

Wie deutlich zu erkennen ist, unterscheiden sich die Mechanismen voneinander. Die ersten drei dargestellten Mechanismen in Abbildung 12 führen zur Ausbildung einer Grenzfläche zwischen zwei Kugeln, jedoch ist damit keine räumliche Verdichtung verbunden. Die Korngrenzendiffusion und die Volumendiffusion von der Korngrenze aus bewirken ebenfalls die Ausbildung einer Grenzfläche der Modellkugeln. Dargestellt ist sie als Durchdringung der Kugeln, da sie eine räumliche Verdichtung, d.h. eine Annäherung der Kugelschwerpunkte, verursacht und somit den gewünschten Schrumpf in dem keramischen Körper.

Der lineare Schrumpf eines keramischen Grünkörpers im Sinterprozeß kann wie folgt beschrieben werden (Gl. (5)).

$$\text{Gl. (5)} \quad \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^{m/2} = - \frac{F(T)}{2^m a^n} t$$

ΔL = Längenänderung, L_0 = Ausgangslänge

Die Funktion $F(T)$, welche neben der absoluten Temperatur materialspezifische und geometrische Faktoren beinhaltet, ist von den Sintermechanismen abhängig. Die von verschiedenen Autoren hergeleiteten mathematischen Beschreibungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

SINTERMECHANISMUS	FUNKTION $F(T)$
Verdampfung - Kondensation	$\frac{3p_0\gamma_{sv}\Omega}{(2\pi m_a kT)^{1/2} kT}$
Volumendiffusion von der Oberfläche	$\frac{56D_s\delta_s\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
Volumendiffusion von Korngrenzflächen aus	$\frac{80\pi D_l\delta_s\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
Korngrenzendiffusion	$\frac{96D_{gb}\delta_{gb}\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
Oberflächendiffusion	$\frac{56D_s\delta_s\gamma_{sv}\Omega}{kT}$

D_s, D_l, D_{gb} = Diffusionskoeffizienten für Oberflächen-, Volumen- und Korngrenzendiffusion, γ_{sv} = spezifische Oberflächenenergie, δ_s, δ_{gb} = Schichtdicken, in denen jeweils Oberflächen- und Korngrenzendiffusion stattfindet, p_0 = Gasdruck über einer flachen Oberfläche, m_a = Atommasse, Ω = Atomvolumen, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur

Tab. 4 Funktionen $F(T)$ von verschiedenen Sintermechanismen, nach [Rah95] [Cob58] [Kin55] [Joh63]

Der Sintervorgang einer Keramik wird in drei Stufen untergliedert. Man unterscheidet Anfangs-, Zwischen- und Endstadium des Sinterprozesses. Im Anfangsstadium diffundiert Material zu den Kontaktstellen, und es bilden sich dort Sinterhalse aus. Dieser Vorgang dauert an, bis der Radius des Sinterhalses etwa 40 - 50 % des Radius' der Partikel erreicht [Rah95]. Während dieses Vorgangs verringert sich die Porosität um etwa 5 %. Im darauf folgenden Zwischenstadium wachsen die Sinterhalse weiter zu Korngrenzflächen. Die Mikrostruktur der Keramik lässt sich als eine Matrix aus Körnern beschreiben, die von einem Netz verbundener Porenkanäle durchzogen ist. Im Endzustand ist nur noch geschlossene Porosität, d.h. nicht miteinander verbundene, vereinzelt Hohlräume, vorhanden, die 5 % oder weniger Restporosität in der Keramik ausmachen.

3. MIKROWELLENTÉCHNIK

3.1. GRUNDLAGEN

In Abbildung 13 ist die Einteilung des Spektrums der elektromagnetischen Wellen in die verschiedenen Frequenzbereiche dargestellt. Die Mikrowellen sind definiert als elektromagnetische Wellen im Frequenzbereich von $3 \cdot 10^8$ bis $3 \cdot 10^{11}$ Hz, entsprechend einer Wellenlänge von 1 m bis 1 mm. Sie werden in der klassischen Elektrotechnik nach „ultra high frequency“ (UHV), „super high frequency“ (SHV) und „extremely high frequency“ (EHV) unterteilt (Tab. 5).

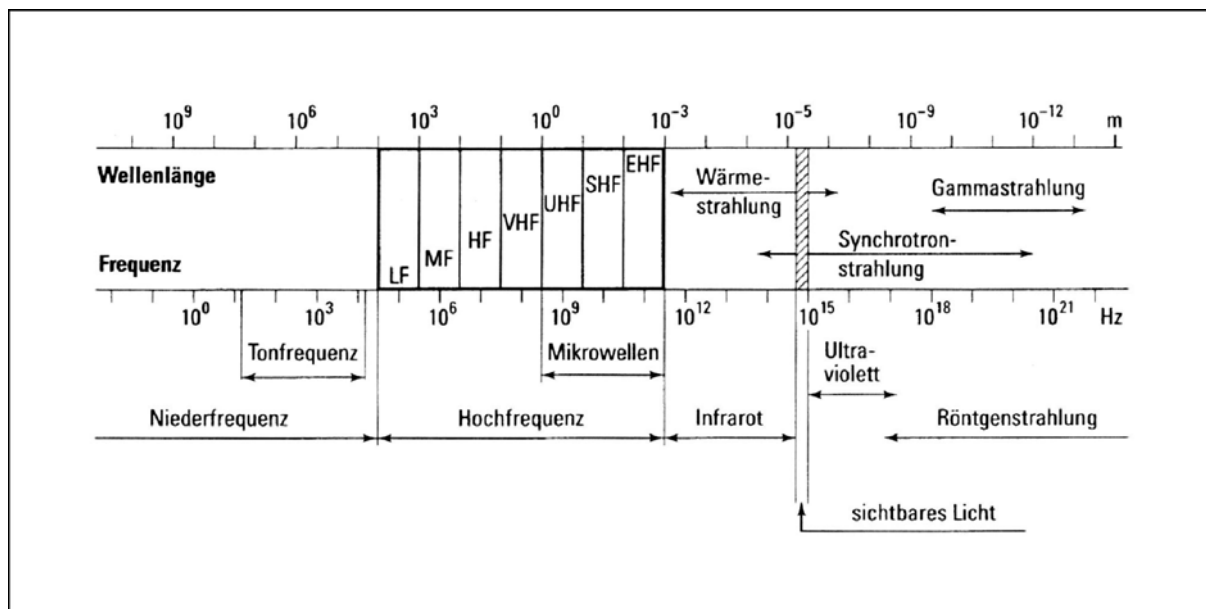


Abb. 13 Frequenzspektrum von Wellen im Bereich 10^{-13} - 10^{10} m, [Rai99]

BEZEICHNUNG	FREQUENZ	WELLENLÄNGE	NAME
UHV (ultra high frequency)	300 – 3000 MHz	1 – 0.1 m	Dezimeterwellen
SHF (super high frequency)	3 – 30 GHz	10 – 1 cm	Zentimeterwellen
EHF (extremely high frequency)	30 – 300 GHz	10 – 1 mm	Millimeterwellen

Tab. 5 Unterteilung der Mikrowellen, Frequenzbereiche, Wellenlängen und Bezeichnungen [Thu98]

Innerhalb dieses breiten Frequenzbereiches gibt es von der Federal Communications Commission (FCC) international freigegebene Frequenzbänder für industrielle, wissenschaftliche und medizinische Anwendungen, sogenannte ISM-Frequenzen (Tab. 6).

ISM FREQUENZ	TOLERANZ
915 MHz	± 13.0 MHz
2450 MHz	± 50 MHz
5800 MHz	± 75.0 MHz
24.125 GHz	± 120.0 MHz
61.25 GHz	± 250.0 MHz
122.5 GHz	± 500.0 MHz
245.00 GHz	± 1.0 GHz

Tab. 6 Übersicht der ISM-Frequenzen im Bereich der Mikrowellen [FCC98]

3.2. MIKROWELLENGENERATOREN

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Typen von Mikrowellengeneratoren, Vakuumelektronenröhren und Generatoren auf der Basis von Halbleitern, wie z.B. Galliumarsenid. Hohe Mikrowellenleistungen von über 500 W können aber nur mit Vakuumelektronenröhren erzeugt werden.

Der grundlegendsten Definition nach handelt es sich bei einer Vakuumröhre um ein Gefäß, das mit einer Kathode als Elektronenemitter und einer Anode als Elektronenkollektor ausgestattet ist. Die kinetische Energie der Elektronen wird durch deren Wechselwirkung mit resonanten Strukturen zum Teil in Mikrowellenenergie umgewandelt.

3.2.1. Das Magnetron

Das Magnetron ist die am weitesten verbreitete Quelle für Mikrowellen. Haushaltsmikrowellengeräte sind mit Magnetrons ausgestattet und arbeiten üblicherweise bei einer Frequenz von 2.45 GHz.

Das Magnetron ist eine Vakuumelektronenröhre, in der sich rechtwinklig gekreuzte elektrische und magnetische Felder befinden. Die Kathode, ein Glühemissionsemitter, ist in die röhrenförmigen Anode eingebaut. Sie ist mit einem Filament aus 1.5 % Thoriumoxid und 98.5 % Wolfram beschichtet. Die Elektronen werden bei Temperaturen von 1900 K bis 2100 K emittiert. Die Anode wird aus Kupfer hergestellt und ist mit Blockzellen, sogenannten Resonatoren, versehen, welche die Kathode radial umgeben (Abb. 14). Zwischen beiden Elektroden wird eine konstante Spannung angelegt, die zur Beschleunigung der emittierten Elektronen aus der Kathode hin zur Anode führt. Ein zur Kathodenachse paralleles, permanentes magnetisches Feld lenkt die Elektronen von ihrem direkten Weg zur Anode in zykloidenförmige Bahnen zwischen Kathode und Anode. Sie wechselwirken mit dem Hochfrequenzfeld der Resonatoren. Wenn zwei benachbarte Resonatoren jeweils um 180° phasenverschoben schwingen, ist die leistungseffektivste Mode, die sogenannte π -Mode, angeregt. Die Elektronen laufen synchron zum Hochfrequenzfeld und geben ihre potentielle Energie an dieses ab. Diese Mikrowellenleistung wird über einen Ausgang in einem der Resonatoren in ein Koaxialkabel oder einen Wellenleiter ausgekoppelt.

Die Leistungen der gegenwärtig eingesetzten Magnetrons mit den Frequenzen 915 MHz und 2.45 GHz liegen im Bereich von mehreren Hundert Watt bis 75 kW im Dauerbetrieb. Mittlerweile gibt es auch Entwicklungen von Magnetrons mit bis zu 24 GHz. Generell ist es jedoch schwierig, leistungsstarke Magnetrons, die höherfrequente Mikrowellen liefern, herzustellen, da sie kleinere geometrische Strukturen erfordern. Die erreichbare Leistung skaliert mit der Größe der Resonatoren, denn die Ohmschen Verluste verteilen sich bei höheren Frequenzen und dadurch bedingten kleineren Resonatoren auf eine kleinere Fläche und steigen zudem noch proportional zur Quadratwurzel aus der Frequenz, so daß die noch kühlbare Verlustleistung schon bei kleineren Hochfrequenzleistungen erreicht wird.

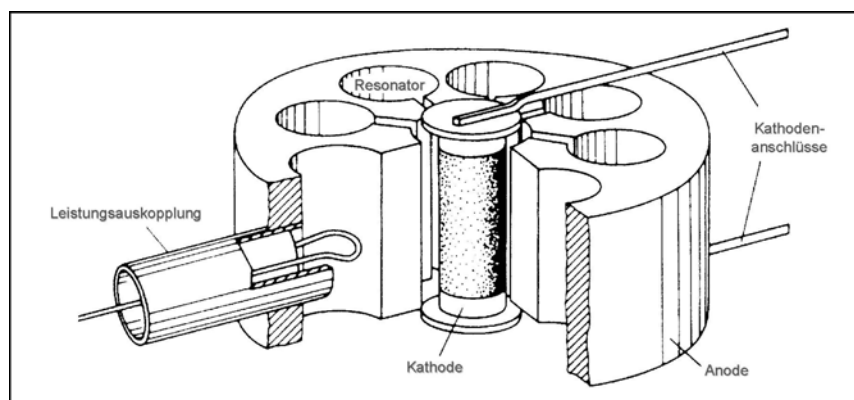


Abb. 14 Querschnitt eines Magnetrons [Thu97]

3.2.2. Das Gyrotron

Gyrotrons sind Vakuumelektronenröhren, die hohe Mikrowellenleistungen mit Wellenlängen im Millimeter- und Submillimeterbereich liefern (Abb. 15).

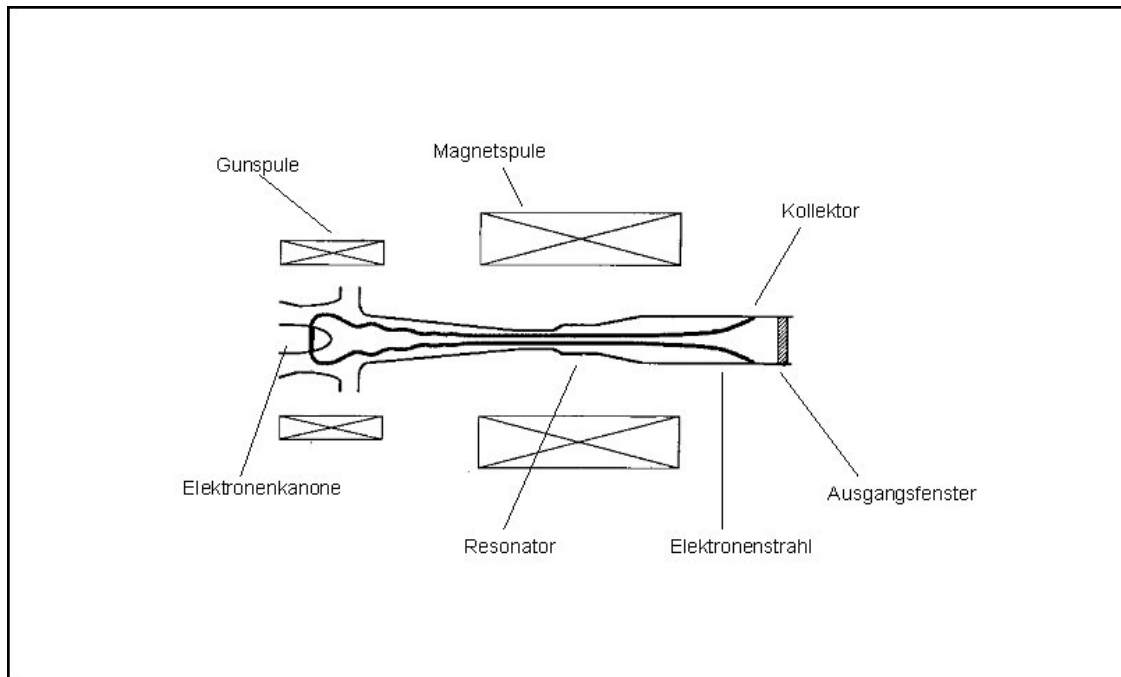


Abb. 15 Schematische Darstellung eines Gyrotrons, nach [Hun99]

Die thermisch angeregten Elektronen werden aus der ringförmigen Kathode emittiert und durch eine angelegte Spannung beschleunigt. Sie werden in einen halboffenen, zylindrischen Resonator eingestrahlt. Außen angelegt ist ein starkes axiales magnetisches Feld, durch welches die Elektronen auf eine helische Kreisbahn entlang der magnetischen Feldlinien gelenkt werden. Diese Bewegung wird als Gyration bezeichnet, deren Kreisfrequenz ω_z , die sogenannte Elektron-Zyklotron-Frequenz, ist (Gl. (6)).

Gl. (6)
$$\omega_z = \frac{eB}{m_r}$$

e = Elektronenladung, B = magnetische Flußdichte, m_r = relativistische Masse eines Elektrons

Durch geeignete Positionierung dieses Elektronenhohlstrahls kommt es im Resonator zu einer Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld einer transversal elektrischen (TE-) Schwingung. Die relativistische Massenabhängigkeit erzeugt eine Phasenfokussierung der

Elektronen und somit eine kohärente Abgabe von Energie der Elektronen an das Hochfrequenzfeld. Die Restenergie der Elektronen wird an einem Kollektor am Ende des Resonators absorbiert. Die Mikrowellen aus dem Hochfrequenzfeld werden durch ein dielektrisches Fenster, wie z.B. CVD-Diamant* oder Bornitrid, in einen Wellenleiter ausgekoppelt.

Der wesentliche Unterschied zu einem Magnetron liegt in dem hochmodigen Betrieb eines Gyrotronresonators, der durch die Festlegung der Elektron-Zyklotron-Frequenz durch das Magnetfeld möglich ist. Dadurch steht bei gleicher Leistungsdichte mehr Resonatorwandfläche zur Verfügung, so daß insgesamt eine wesentlich höhere Leistung erzielt werden kann. Gyrotrons liefern sehr hohe Leistungen von mehr als 1 MW bei Frequenzen bis über 100 GHz.

3.3. WECHSELWIRKUNG VON MIKROWELLEN MIT MATERIE

Nichtleiter oder Isolatoren werden als Dielektrika bezeichnet. Es sind Stoffe, die makroskopisch elektrischen Strom nicht oder nur sehr gering leiten. Also sind für sie hohe spezifische Widerstände charakteristisch, z.B. über $10^{15} \Omega\text{cm}$ für Aluminiumoxid.

Wenn Mikrowellen mit Materie wechselwirken, können drei physikalische Vorgänge unterschieden werden. Zum einen beobachtet man Reflexion an der Materialoberfläche, zum zweiten Transmission, bei welcher die Mikrowellen das Material durchstrahlen, und zum dritten Absorption. Dies ist die Dissipation der Mikrowellenenergie in der Materie. Alle diese Vorgänge lassen sich mit Hilfe der komplexen dielektrischen Funktion beschreiben (Gl. (7)).

$$\text{Gl. (7)} \quad \epsilon_r = \epsilon_r' + i\epsilon_r''$$

ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante, $\epsilon_r' = \text{Re}(\epsilon_r)$ Realteil von ϵ_r , $\epsilon_r'' = \text{Im}(\epsilon_r)$ imaginärer Anteil am dielektrischen Verlustfaktor

Das Verhältnis von ϵ_r'' und ϵ_r' wird als dielektrischer Verlusttangens $\tan \delta$ bezeichnet (Gl. (8)):

$$\text{Gl. (8)} \quad \tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

* CVD ist die Abkürzung für Chemical Vapor Deposition

Werden Dielektrika einem äußeren elektrischen Feld ausgesetzt, führt dies zu einer Akkumulation von elektrischer Energie im Dielektrikum. Durch die Verschiebung von Ladungsträgern oder die Ausrichtung von Dipolen im Dielektrikum wird eine Polarisation verursacht. Diese Materialeigenschaft wird mit der Dielektrizitätskonstanten K oder der oben definierten relativen Permittivität ϵ_r (siehe Gl. 7) beschrieben. ϵ_r berechnet sich aus dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten des Materials zur Permittivität im Vakuum ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-2} \text{ C}^2/\text{m}^2$ oder F/m).

Die dielektrische Polarisierbarkeit beruht auf den vier Mechanismen Elektronen- und Ionenpolarisation, Dipolpolarisation und Raumladungspolarisation (Abb. 16).

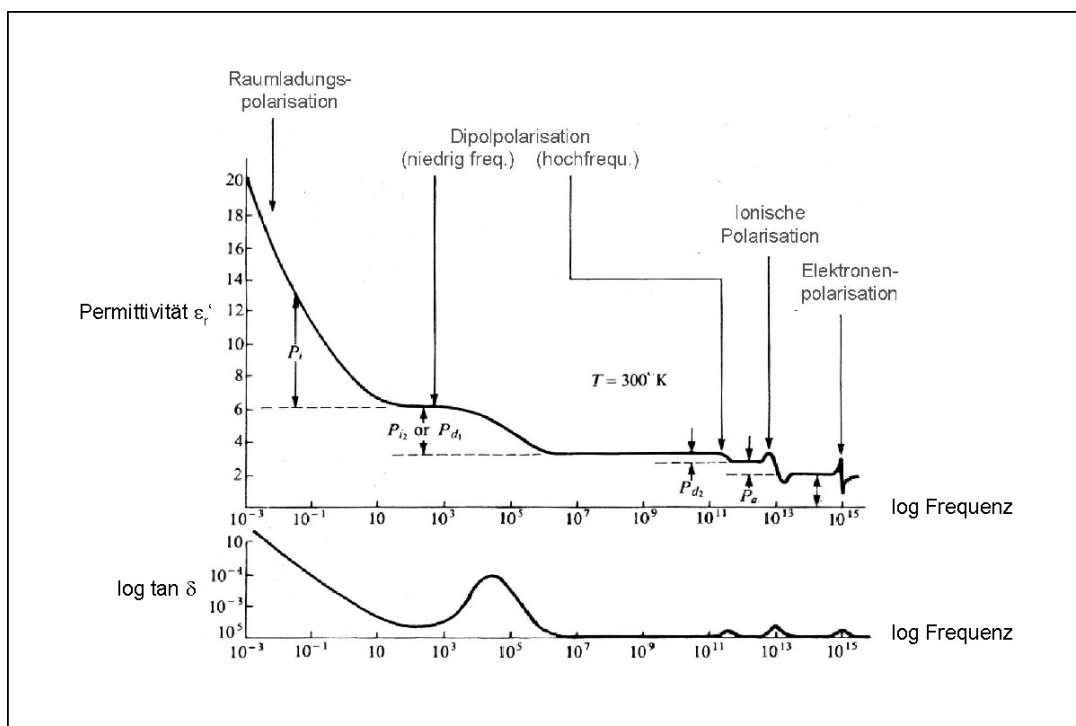


Abb. 16 Polarisations- und Absorptionsverhalten von Dielektrika [Hen90]

Die in einem Dielektrikum absorbierte Leistung, P_{abs} , kann phänomenologisch wie folgt beschrieben werden (Gl. (9)) [Jac99]:

Gl. (9)
$$P_{abs} = \frac{1}{2} |\vec{E}|^2 \omega \epsilon_0 \epsilon_r''$$

\vec{E} = elektrischer Feldvektor, ω = Kreisfrequenz, ϵ_0 = Permittivität im Vakuum

Aus der Gleichung kann man ersehen, daß die absorbierte Leistung proportional zu der zur Verfügung stehenden elektrischen Energie, der Frequenz und dem dielektrischen Verlustfaktor des Materials ist.

Die Eindringtiefe von Mikrowellen ist definiert als der Abstand von der Oberfläche, bei dem das elektrische Feld um $\frac{1}{e}$ im Verhältnis zum Ausgangswert gefallen ist. Für Materialien mit niedrigen dielektrischen Verlusten, $\epsilon_r' \gg \epsilon_r''$, gilt für die Eindringtiefe D_p (Gl. (10)) [Jac99]:

Gl. (10)
$$D_p = \frac{\lambda_0 (\epsilon_r')^{\frac{1}{2}}}{2\pi \epsilon_r''}$$

λ_0 = Wellenlänge im Vakuum

Substanzen mit Dipolmomenten, wie z.B. das stark polare Wasser, oder Defekte bzw. Verunreinigungen in Kristallgittern mit Dipoleigenschaften reagieren auf ein angelegtes elektrisches Wechselfeld mit Dipolpolarisation. Durch das äußere elektrische Feld relaxieren die Dipole in Richtung des E-Feld-Vektors (Abb. 17).

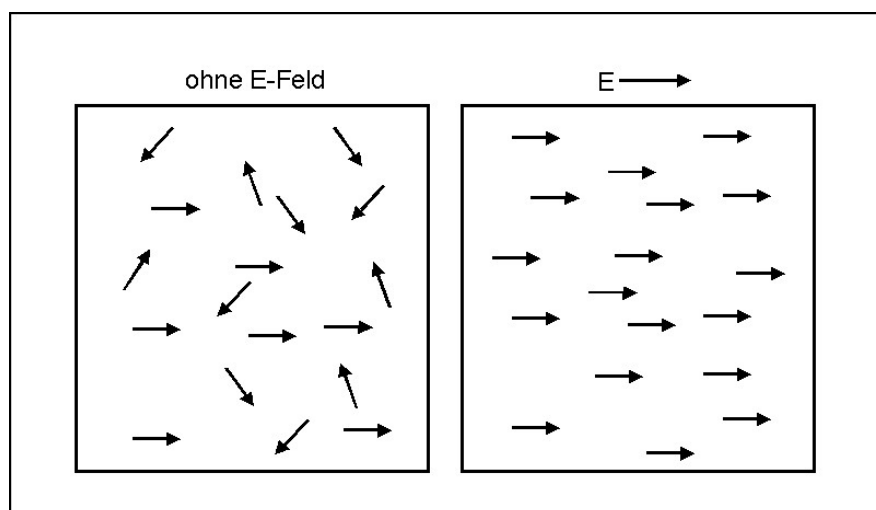


Abb. 17 Dipolrelaxation verursacht in einem elektrischen Feld

Diese Dipolrelaxation erfordert Arbeit gegen die bestehende Gitterenergie bzw. führt zu intermolekularer Reibung. Die Zeit, die zur Neuorientierung der Dipole notwendig ist, wird Relaxationszeit τ genannt (Gl. (11)).

$$\text{Gl. (11)} \quad \tau = \frac{\epsilon_s + 2}{\nu(\epsilon_\infty + 2)} e^{\frac{E_a}{kT}}$$

ϵ_s = statische dielektrische Permittivität, ϵ_∞ = dielektrische Permittivität bei Frequenz gegen unendlich, ν = Stoßfrequenz zweier Dipole, E_a = Aktivierungsenergie, k = Boltzmann Konstante, T = absolute Temperatur

Bei höherer Temperatur steigt der Energieinhalt im Material, so daß die Relaxationszeit abnimmt und die Dipole beweglicher sind.

Die Fähigkeit eines Materials, auf ein elektrisches Wechselfeld durch Dipolpolarisation zu reagieren, wird durch die komplexe dielektrische Funktion beschrieben (Gl. (12)).

$$\text{Gl. (12)} \quad \epsilon_r = \epsilon_s + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

Die Separation in Real- und Imaginärteil führt zu den Debye-Gleichungen (Gl. (13) und Gl. (14)) [Kop86].

$$\text{Gl. (13)} \quad \epsilon_r' = \text{Re}(\epsilon_r) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\text{Gl. (14)} \quad \epsilon_r'' = \text{Im}(\epsilon_r) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Die grafische Darstellung von ϵ_r' und ϵ_r'' über $\omega\tau$ (log 10) in Abbildung 18 zeigt ein typisches dielektrisches Relaxationsverhalten.

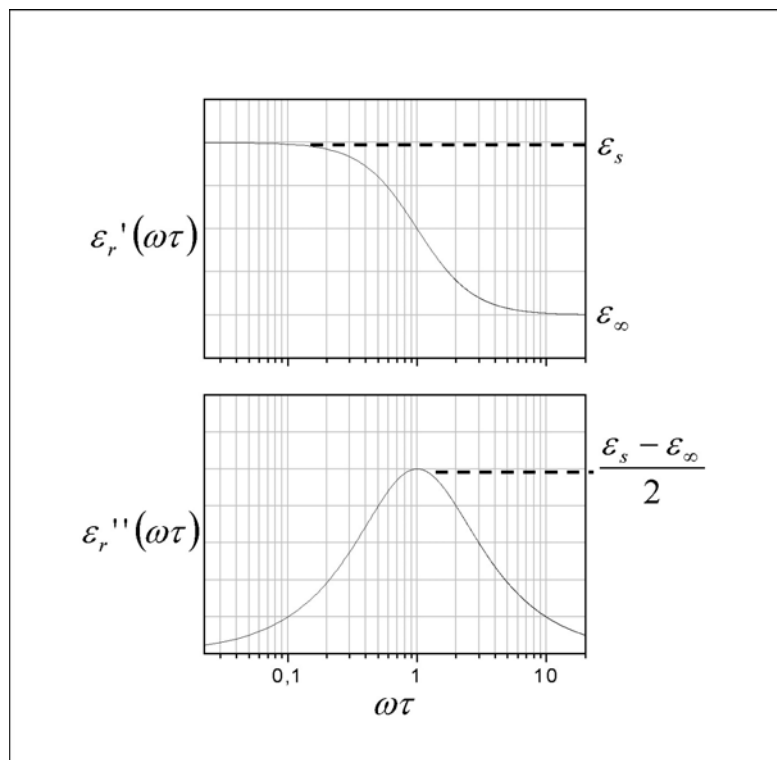


Abb. 18 Grafische Darstellung von ε_r' und ε_r'' über $\omega\tau$ (log 10)

Bei niedrigen Frequenzen, d.h. $\omega \ll \frac{1}{\tau}$, ist die Dipolrelaxation dem Wechsel des E-Feld-Vektors angepaßt, somit treten keine dielektrischen Verluste auf. Wenn die Frequenz steigt, fällt ε_r' ab und ε_r'' steigt. Bei $\omega\tau = 1$ ist der Wert von ε_r' auf $\frac{1}{2}(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)$ abgefallen und ε_r'' hat ein Maximum erreicht, d.h. das Dielektrikum weist den maximalen dielektrischen Verlust auf. Bei höheren Frequenzen fallen sowohl ε_r' als auch ε_r'' wieder ab, da die Dipole dem wechselnden E-Feld-Vektor nicht mehr folgen können.

Mittels des Lorentz'schen Oszillatormodells kann sowohl die elektronische als auch die ionische Polarisation eines dielektrischen Festkörpers beschrieben werden. Als Modell für einen eindimensionalen Kristall dient eine lineare zweiatomige Kette. Sie besteht aus Massepunkten (Ionen) und verbindenden Federn (Gitterbindungen), für welche ein lineares Verhalten gilt. Die Wechselwirkung jedes Ions beschränkt sich auf die nächsten Nachbarn (Abb. 19).

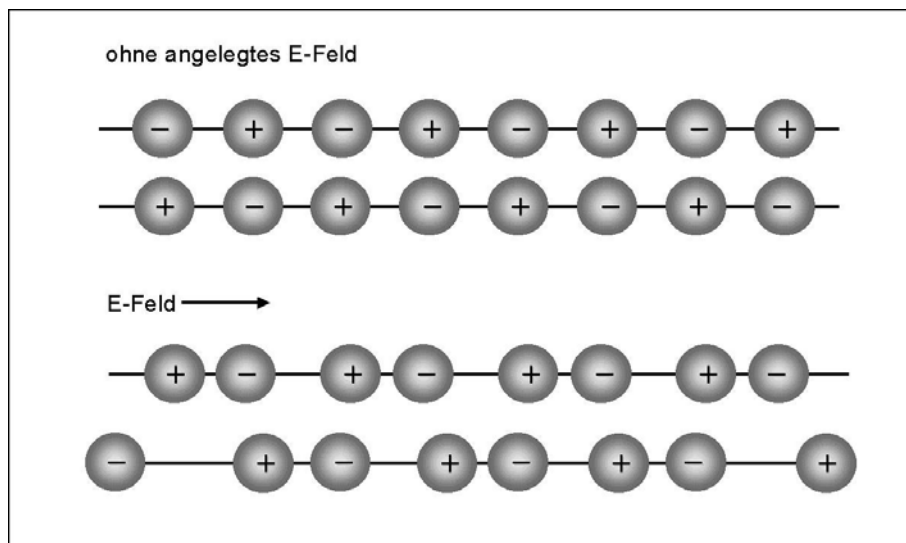


Abb. 19 Eindimensionale ideale Ionenkette ohne Polarisierung (oben) und polarisiert (unten)

Elektronenpolarisation beruht auf der Verschiebung der Elektronenwolke um den Atomkern und führt im sichtbaren bis ultravioletten Frequenzbereich ($>10^{15}$ Hz) zu Absorption von Energie.

Die Ionenverschiebung beinhaltet die Verschiebung der positiven und negativen Ionen gegeneinander und eine entsprechende Anregung von Kristallgitterschwingungen.

Für die lineare Kopplung eines äußeren elektrischen Wechselfeldes an das Dielektrikum ist eine Polarisierung des Materials notwendig. Durch die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes kommt es zu einer begrenzten Verschiebung der Ladungen gegeneinander. Betrachtet man die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf ein Ion, so wird dieses ausgelenkt und schwingt mit der Frequenz ω . Die komplexe Amplitude der Auslenkung u wird formuliert als (Gl. (15)) [Kop86]:

$$\text{Gl. (15)} \quad u = -\frac{q}{m_i} \frac{1}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E^0$$

q = Ladung des Ions, m_i = Masse des Ions, γ = Dämpfungskonstante, ω_r = Resonanzfrequenz des ungedämpften Oszillators, E^0 = lokales elektrisches Feld

Aus der komplexen Polarisierbarkeit erhält man die verallgemeinerte Dielektrizitätskonstante, welche auch als dielektrische Funktion $\epsilon_r(\omega)$ bezeichnet wird (Gl. (16)).

Gl. (16)
$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Die komplexe Dielektrizitätskonstante kann zerlegt werden in Real- und Imaginärteil (Gl. (17) und Gl. (18); vgl. Gl. (7)).

Gl. (17)
$$\varepsilon_r'(\omega) = \operatorname{Re}(\varepsilon_r(\omega)) = 1 + \frac{q^2}{m} \frac{\omega_r^2 - \omega^2}{(\omega_r^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

Gl. (18)
$$\varepsilon_r''(\omega) = \operatorname{Im}(\varepsilon_r(\omega)) = \frac{q^2}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_r^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

In Abb. 20 sind die Verläufe des realen und imaginären Anteils von $\varepsilon_r(\omega)$ in Abhängigkeit von der Frequenz ω aufgezeichnet. Mit steigender Frequenz nimmt ε_r' zu. Bei der Resonanzfrequenz ω_r erreicht der Imaginärteil ε_r'' das Maximum. Zu höheren Frequenzen nimmt ε_r'' ab, während ε_r' wieder steigt und gegen 1 konvergiert.

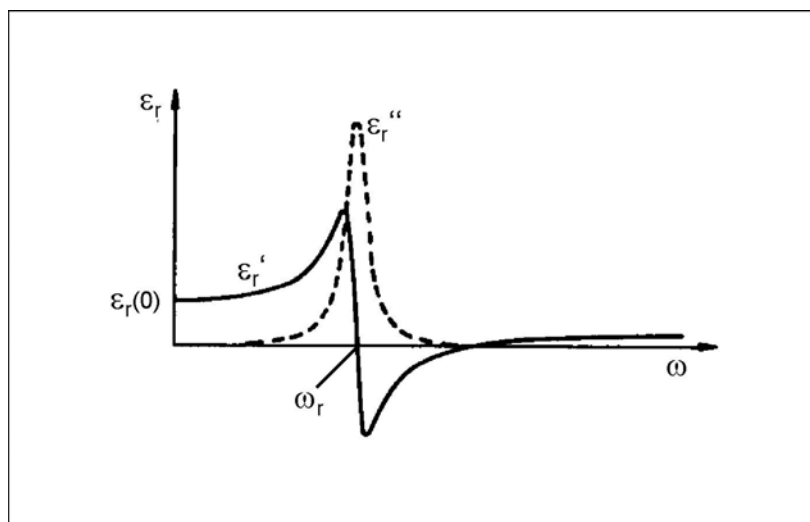


Abb. 20 Verlauf des realen und imaginären Anteils von $\varepsilon_r(\omega)$ [Kop86]

Die Kopplung von elektromagnetischen Wellen (Photonen) mit elastischen ortsbeweglichen Wellen (Phononen) setzt sowohl eine Übereinstimmung der Frequenz (Energieerhaltung) als auch Impulserhaltung voraus. Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, tritt eine lineare Kopplung im THz-Bereich, d.h. im infraroten Spektralbereich, auf. Eine Mikrowellenabsorption ist damit nicht zu erklären.

Die nichtlineare Kopplung über Mehr-Phononen-Streuprozesse im Mikrowellenbereich an Haliden ist jedoch bekannt [Spa82].

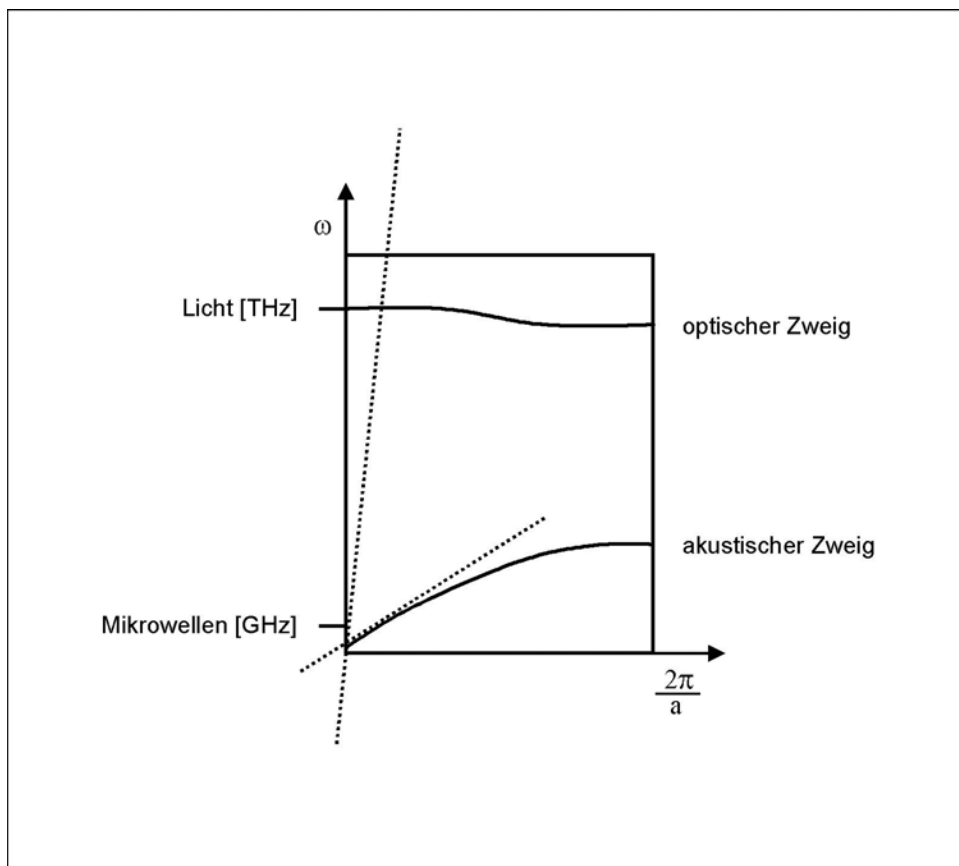


Abb. 21 Dispersionskurven einer zweiatomigen Kette, Frequenz ω versus Impuls $\frac{2\pi}{a}$, wobei a = Abstand zweier gleicher Ionen, nach [Iba95]

3.4. MIKROWELLENSINTERN

Im konventionellen Heizprozeß eines keramischen Grünkörpers mit infraroter Strahlung, welche eine nur geringe Eindringtiefe hat, entsteht ein Temperaturgradient von der Probenoberfläche ins Innere. Dies liegt darin begründet, daß der Keramikgrünkörper mit einer Wärmeleitfähigkeit unter 1 W/mK ein schlechter Wärmeleiter ist, der Wärmetransport innerhalb der Probe aber über Wärmeleitung erfolgt [Wro98]. Bei nicht-optimierten Heizraten führt dies zu thermischen Spannungen und der Schädigung des Grünkörpers. Daher werden die Heizraten sehr niedrig eingestellt, um eine homogene Wärmeverteilung, welche zu gleichmäßigem Sintern führt, zu erreichen. Es sind nur langsame Aufheizraten möglich, da der Ausgleich des Temperaturgradienten rein über Wärmeleitungsprozesse von der Probenoberfläche zum Probeninneren stattfindet.

Bei der Anwendung von Mikrowellen, welche eine deutlich höhere Eindringtiefe haben, wird hingegen aufgrund der volumetrischen Heizung ein gleichmäßiges Erwärmen des Grünkörpers erzielt, welches aufgrund von höheren Heizraten zu einer wesentlichen Reduktion der Dauer des Sinterprozesses führt. Außerdem ist aufgrund der Verstärkung des Sinterprozesses eine Beeinflussung der Mikrostruktur möglich.

Diese direkte Wechselwirkung von Mikrowellen mit der zu sinternden Keramikprobe hat jedoch den Nachteil, daß sich aufgrund der kalten Ofenwände ein Temperaturgefälle von dem Probeninneren zur Probenoberfläche ausbildet. Die Temperaturänderung der keramischen Probe, die durch Mikrowellen aufgeheizt wird, kann wie folgt beschrieben werden (Gl. (19)) [Ger99] [Spi88].

$$\text{Gl. (19)} \quad c_p \rho V \frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} V \omega \epsilon_0 \epsilon_m'' |E|^2 - h_{konv} (T_{gas} - T_{ob})^\zeta \cdot A - \sigma_B \epsilon_T(T) (T_{ob}^4 - T_{umg}^4) \cdot A$$

c_p = spezifische Wärme, ρ = Dichte des Grünkörpers, ϵ_0 = Permittivität im Vakuum, ϵ_m'' = Imaginärteil der gemittelten Permittivität aus Keramik und Luft im gesamten Volumen, V , des Grünkörpers, h_{konv} = Konvektionsparameter, σ_B = Stefan-Boltzmann-Konstante, T_{gas} = Temperatur des umgebenden Mediums, T_{ob} = Oberflächentemperatur der Probe, ζ = Exponentialparameter, A = Probenoberfläche, $\epsilon_T(T)$ = Emissivität der Probe, T_{umg} = Umgebungstemperatur

Durch Konvektion und Strahlung entstehen Wärmeverluste an der Oberfläche der Probe, so daß es insbesondere bei hohen Temperaturen zu Gradienten von mehreren hundert Kelvin kommen kann. Sie erzeugen eine große thermische Spannung in der Probe, welche zu Rissen führen kann. Um dem entgegenzuwirken, wird diese oftmals mit einer mikrowellentransparenten Wärmedämmschicht umgeben. Auf diese Weise wird sie thermisch isoliert und der Temperaturgradient stark erniedrigt.

Ein wesentlicher Unterschied, der beim Mikrowellensintern mit verschiedenen Frequenzen auftritt, ist die Ankopplung der Keramik bei Raumtemperatur. Viele verlustarme Materialien haben bei Raumtemperatur nur sehr geringe dielektrische Verluste, so daß sie sich mit 2.45 GHz-Mikrowellen allein nicht aufheizen lassen, während bei hohen Frequenzen wie 30 GHz die Ankopplung bei Raumtemperatur für eine Materialerwärmung ausreicht.

Daher werden bei 2.45 GHz sogenannte Mikrowellensenszeptoren eingesetzt. Es werden meist Stäbchen oder Platten aus Siliziumkarbid (SiC) oder Molybdändisilizid (MoSi₂) in die Isolationsbox eingebaut, welche die Probe wie ein Zaun umgeben. Von Janney et al. wurde daher der Ausdruck "Picket Fence"-Struktur geprägt [Jan92]. Diese Suszeptoren weisen bei Raumtemperatur bereits sehr hohe Verluste auf und heizen die zu sinternde Probe über die Abstrahlung von Wärme auf einige 100 °C vor, so daß dann die dielektrischen Verluste der Probe ausreichen, um sich mit Mikrowellen auf Sintertemperatur zu erwärmen.

Diese Methode ist weit verbreitet, jedoch müssen die Brennhilfen so angeordnet werden, daß die Probe genug Mikrowellenstrahlung absorbieren kann und nicht nur über die Suszeptoren geheizt wird. Des weiteren ist wichtig, die Anordnung der Stäbe so zu gestalten, daß keine Plasmazündungen im Applikatorraum stattfinden.

3.4.1. MIKROWELLENSINTERN VON FEINSKALIGEM ZIRKONIUMOXID - STAND DER TECHNIK

Wie bereits erwähnt ist die Unterdrückung des Kornwachstums während des Sinterprozesses einer der wichtigsten Schritte bei der Herstellung von feinskaligen oder nanoskaligen dichten keramischen Werkstücken. Dieses kann durch schnelle Aufheizraten und niedrige Sintertemperaturen sowie kurze Haltezeiten erreicht werden. Da das Mikrowellensintern hohe Aufheizraten ermöglicht, wurden entsprechende Untersuchungen von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt.

Von Wilson und Kunz wurde eine vergleichende Studie veröffentlicht, in der feinskaliges, teilstabilisiertes Zirkoniumoxid unter Zuhilfenahme von Mikrowellensenszeptoren bei 2.45 GHz und konventionell gesintert wurde [Wil88]. Es wird ausgesagt, daß sich Zirkoniumoxidproben im Mikrowellenfeld schneller, jedoch nicht bei niedrigeren Temperaturen als im konventionellen Ofen verdichten lassen. Die Sintertemperaturen lagen für beide Prozeßmethoden im Bereich von 1480 - 1830 °C. Die durchschnittlichen Korngrößen wurden anhand von rasterelektronischen Aufnahmen abgeschätzt und lagen für mikrowellengesinterte Proben bei 450 nm und für konventionell gesinterte Proben bei 500 nm, wobei keine Aussagen über die in den Pulvern bzw. Grünkörpern vorliegenden Korngrößen gemacht wurden. Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften zeigte, daß mikrowellengesinterte Proben mit konventionellen Proben vergleichbar sind. Die Reißfähigkeiten für beide Probengruppen liegen im Bereich von 4.55 - 4.99 MPa \sqrt{m} bei Dichten von 94.8 - 96.1 % der theoretischen Dichten (%TD).

Von Nightingale et al. wurde ebenfalls eine vergleichende Studie bei 2.45 GHz von feinkristallinem teilstabilisiertem Zirkoniumoxid mit Schwerpunkt auf der Korrelation von Korngröße und Dichte durchgeführt [Nig96]. Es wurde festgestellt, daß die Verdichtungsraten im Mikrowellenfeld gegenüber dem konventionellen Sintern erhöht sind. So wurde in Auslagerungsexperimenten bei 1500 °C verstärktes Kornwachstum in den mikrowellengesinterten Proben beobachtet. Außerdem wurde festgestellt, daß bei Proben mit Dichten unter 96 %TD eine kleinere durchschnittliche Korngröße im Mikrowellenfeld zu beobachten war.

Von Goldstein et al. wird die stärkere Verdichtung von feinskaligen Zirkoniumoxidproben im 2.45 GHz-Mikrowellenfeld bestätigt [Gol99]. So gelang es im Mikrowellenfeld ohne Suszeptoren, Proben bei 1170 °C zu mehr als 99 %TD zu verdichten, während konventionell Temperaturen von über 1350 °C notwendig sind. Ein Vergleich von Biegebruchfestigkeit und Reißfähigkeit von mikrowellengesinteter und konventionell gesinteter Probe ergibt die Vergleichbarkeit ihrer Eigenschaften. Die Biegebruchfestigkeit liegt für die konventionelle Probe bei 610 ± 31 MPa, für die mikrowellengesinterte Probe beträgt sie 637 ± 43 MPa. Die Reißfähigkeiten liegen für beide Proben im Bereich von $6.61 - 5.76$ MPa \sqrt{m} .

Link et al. haben 1997 Ergebnisse von Sinterversuchen bei 30 GHz mit Zirkoniumoxid veröffentlicht [Lin97]. Das Ausgangsmaterial war ein unstabilisiertes nanoskaliges Pulver mit jeweils 50 % tetragonalem und 50 % monoklinem Phasenanteil. Die Gründichte der Proben lagen um 83 %TD, und die Dichten nach dem Sintern wurden zu etwa 95 %TD bestimmt. Dabei wurde keine Phasenumwandlung der monoklinen Phase zur tetragonalen festgestellt. Die endgültigen Korngrößen nach der Prozessierung wurden auf 150 nm geschätzt.

3.4.2. MIKROWELLENSINTERN VON BLEI-ZIRKONAT-TITANAT - STAND DER TECHNIK

Die Herstellung von PZT-Keramiken mit verschiedenen Sintermethoden wurden mit der Zielsetzung zur Reduzierung der Prozeßzeit und einer Verbesserung der mechanischen und elektromechanischen Eigenschaften durchgeführt.

Das Schnellfeuern von Elektrokeramiken wird dabei als eine mögliche Technologie angesehen. Die Gesamtprozeßzeit für die Verdichtung von PZT-Keramiken wird mit dieser Methode um den Faktor 15-20 verkürzt [Bow99] [Har88]. Von Harrison et al. wird von einer Erhaltung der elektromechanischen Eigenschaften, wie sie beim konventionellen Sintern auftreten, berichtet. Bowen bestätigt dies, wobei die Keramiken bereits bei 200 K unter konventioneller Sinteremperatur verdichten.

Das Sintern von PZT-Keramiken mit Mikrowellen ist von verschiedenen Arbeitsgruppen vor allem bei 2.45 GHz durchgeführt worden. Da das Material bei Raumtemperatur nicht genügend an die Mikrowellen ankoppelt, sind Mikrowellenssuszeptoren aus Siliziumkarbid eingesetzt worden. Hohe Aufheizraten und sehr kurze Haltezeiten ermöglichen eine Verkürzung der Gesamtprozeßzeit um mehr als einen Faktor 10 [Har88] [Gol99] [Fuk93].

Die durch das Mikrowellensintern erzielten Dichten von PZT-Proben sind mit den konventionell gesinterten vergleichbar, wobei die durchschnittliche Korngröße der mikrowellengesinterten Keramiken stets kleiner ist. Die resultierenden elektromechanischen Eigenschaften jedoch zeigen große Variationen auf.

Harrison et al. haben vergleichbare Ergebnisse der elektromechanischen Eigenschaften mikrowellengesinterter Proben zu schnellgefeuerten Proben veröffentlicht. So unterscheiden sich mechanische Güte und piezoelektrischen Koeffizienten nicht wesentlich von den Werten schnellgefeuerter Keramikproben [Har88]. Goldstein und Kravchik bestätigen die Vergleichbarkeit der elektromechanischen Eigenschaften von PZT-Keramiken, die über die konventionelle und Mikrowellen-Sintermethoden hergestellt worden sind [Gol99].

Fukushima et al. hingegen berichten, daß mikrowellengesinterter Proben um 15 – 30 % bessere Biegefestigkeiten als konventionell gesinterter Proben aufweisen [Fuk95]. Ebenso werden von ihnen besser Kopplungskoeffizienten, d_{31} -Werte und höhere Permittivitäten von mikrowellengesinterter Proben angegeben.

Die Erniedrigung der Sinteremperatur ist von Fukushima et al. mit 100 K angegeben worden, während Harrison et al. und Goldstein keine Erniedrigung feststellen konnten.

Über die Experimente bei 2.45 GHz hinaus sind auch Sinterversuche mit 30 GHz und 83 GHz Millimeterwellen (MM) durchgeführt worden. Diese bestätigen die Reduzierung der Gesamtprozeßzeit aufgrund höherer Heizraten und erniedrigter Sintertemperaturen im Mikrowellenfeld. Link und Ritzhaupt-Kleissl beschreiben in verschiedenen Versuchen, daß die Sinteremperatur für verschiedene PZT-Qualitäten, welche über Sol-Gel Verfahren hergestellt wurden, im Millimeterwellenfeld um 100 - 150 K niedriger liegt als im konventionellen Sinterprozeß [Lin97, Lin98, Lin99a] [Rit99b]. Zudem werden von ihnen und Bykov et al. die Bleioxidverluste von millimeterwellengesinterter Proben qualitativ untersucht [Byk97]. Der Vergleich von verschiedenen PZT-Qualitäten, welche über Oxidmischungen, Sol-Gel-Verfahren und den thermischen Zweistufen-Prozeß hergestellt worden sind, zeigt, daß die Verluste unter 3 % des Gewichtes (Gew%) liegen [Lau98] [We99].

Es wurde zudem festgestellt, daß die feineren Pulver aus dem thermischen Zweistufen-Prozeß und dem Sol-Gel-Verfahren höhere Verluste aufweisen, als die über Oxidmischungen hergestellten PZTs. Dies wird auf die feineren Korngrößen und damit größeren Oberflächen zurückgeführt.

3.5. MODELLE DES NICHT-THERMISCHEN MIKROWELLENEFFEKTS

Verschiedene Arbeitsgruppen unterschiedlicher Disziplinen haben demonstriert, daß bei der Behandlung von Materialien im Mikrowellenfeld gegenüber der konventionellen thermischen Behandlung deutlich gesteigerte chemische Reaktionsraten oder erniedrigte Sintertemperaturen nachweisbar sind [Jan91] [Dad96] [Wil92].

Es scheint noch nicht geklärt, ob es sich um eine verstärkte thermisch angeregte Reaktion oder aber um einen zusätzlichen nicht-thermischen Mikrowelleneffekt handelt. Der Nachweis eines nicht-thermischen Effektes gestaltet sich schwierig, da er stets von der thermischen Aktivierung überlagert wird.

Daher gibt es zu den nicht-thermischen Mechanismen der Mikrowellenerwärmung von Materialien bisher keine geschlossene Theorie. Jedoch sind in den vergangenen Jahren verschiedene Modellansätze veröffentlicht worden, die im folgenden dargelegt und diskutiert werden.

Die von einer Probe absorbierte Energie hängt neben den Materialeigenschaften von der zu Verfügung stehenden elektromagnetischen Energie ab. Dabei wird meist die Feldstärke im Applikator betrachtet. Von Willert-Porada wird postuliert, daß das lokale elektromagnetische Feld innerhalb der Probe betrachtet werden muß, da Überlagerungen von Mikrowellen innerhalb des Grünkörpers stattfinden und sich die Modenstruktur ändert [Wil98]. Die elektromagnetische Energie kann eine erhöhte Beweglichkeit der Teilchen verursachen oder sogar das Erwärmungsverhalten des Materials dominieren.

Es werden drei Mechanismen beschrieben, welche einen nicht-thermischen Effekt verursachen. Zum einen das Auftreten von Ohmscher Leitung, eine Überhöhung des Ionenflusses durch die Überhöhung der elektrischen Feldstärke an konvexen Oberflächen und zum dritten wird die Hypothese aufgestellt, daß von den Mikrowellen lokale Mikroplasmen z.B. in Porenräumen gezündet werden, die einen weiteren Transportmechanismus über die Verdampfung mit anschließender Kondensation verursachen. Der Nachweis eines verstärkten Sintereffekts ist durch die Anwendung von sogenanntem Plasmasintern gegeben [Su96].

Um diese Theorie zu stützen, wurden von Willert-Porada Vergleiche der offenen und geschlossenen Porosität von konventionell und mit Mikrowellen gesinterten Proben aus Aluminiumoxid durchgeführt. Diese zeigen, daß auf beiden Routen hergestellte Proben durchaus vergleichbar in ihren Dichten und somit in der Gesamtporosität sind. Im Vergleich der offenen Porosität zur geschlossenen fällt auf, daß mikrowellengesinterte Proben mehr geschlossene Porosität aufweisen als konventionell gesinterte Proben. Dies wird von Willert-Porada dahingehend interpretiert, daß die Transportmechanismen, wie oben erwähnt, während des Mikrowellensinterns verstärkt sind [Wil98]. Mehr geschlossene Porosität in den mikrowellengesinterten Proben stützt die Vermutung, daß die Triebkraft des Sinterns durch lokale Plasmen in den Poren erhöht wird.

Unterstützt wird dies von Bykov et al. [Byk01]. Sie vergleichen in ihrer Studie die konventionelle Temperung von nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen und die Temperung mit 30 GHz-Millimeterwellen. Die Ergebnisse zeigen, daß die millimeterwellengesinterten Proben eine geringere Oberflächenporosität aufweisen als die konventionell hergestellten. Zudem liegt die Prozeßtemperatur mit Mikrowellen bei 1000 °C um 150 K niedriger als die im konventionellen Sinterprozeß notwendige Temperatur.

So ist phänomenologisch anhand von unterschiedlichen experimentellen Ergebnissen ein Unterschied der zwei Sinter Routen beschrieben und verifiziert worden, jedoch gibt es keinen experimentellen Nachweis einer Erhöhung des Ionenflusses oder eines anderen nicht-thermischen Transportmechanismus'. Diese Experimente können daher nur als indikativ für die Existenz eines nicht-thermischen Mikrowelleneffektes bewertet werden.

Die bereits erwähnten Interferenzmuster des elektromagnetischen Feldes hängen von den dielektrischen Eigenschaften und von der Struktur des Materials ab. Innerhalb des Materials kann das Feld sehr große Variationen bezüglich der Richtung des E-Feld-Vektors und seiner Größe aufweisen, aufgrund von Inhomogenitäten wie Korn-Poren-Grenzen, welche mit einem Sprung der dielektrischen Eigenschaften verbunden sind. Besonders im Bereich von Poren kann das elektrische Feld um mehrere Größenordnungen stärker sein als das über das ganze Volumen gemittelte Feld. Solche Feldüberhöhungen können durchaus zu Ionisierungs- und Entladungsphänomenen führen [Saj96], welche verstärkend auf den

Diffusions- und Sintervorgang wirken können. Die durch das elektromagnetische Feld erzeugte Erwärmung im gesamten Volumen eines keramischen Grünkörpers wird wie folgt beschrieben (Gl. (20)) [Ca197]:

$$\text{Gl. (20)} \quad c_p \rho V \frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} V \omega \epsilon_0 \epsilon_m'' |E|^2$$

c_p = spezifische Wärme, ρ = Dichte des Grünkörpers, ϵ_0 = Permittivität im Vakuum, ϵ_m'' = gemittelte Permittivität aus Keramik und Luft im gesamten Volumen, V , des Grünkörpers

Zur Quantifizierung der lokalen elektrischen Feldstärke wurde das elektromagnetische Verhalten innerhalb der Mikrostruktur mittels der Finite-Differenzen-Methode analysiert. An Korn-Poren-Grenzen oder Sinterhalsen kann es zur Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes kommen, da der Übergang vom Medium Luft zum Medium Keramik mit einer Änderung der Permittivität von $1/\epsilon$ verbunden ist, und die Anordnung als elektrostatische Linse wirkt (Abb. 22).

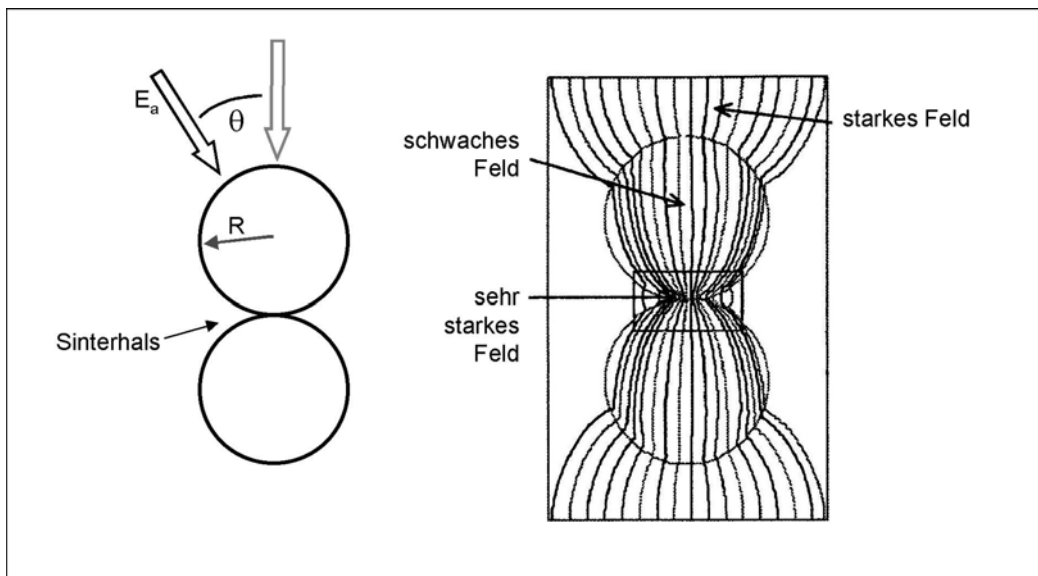


Abb. 22 Schematische Darstellung einer sphärischen Sinterhalsgeometrie und Fokussierung der elektrischen Feldlinien, nach [Ca197] [Bir99]

Nur aufgrund der Änderung der dielektrischen Eigenschaften ist für Aluminiumoxid ($\epsilon_r = 10 - 1i$, bei 35 GHz) das interne Feld um Faktor 3 - 8 höher als das lokale E-Feld und für Zinkoxid ($\epsilon_r = 20 - 40i$, bei 2.45 GHz) um den Faktor 10 - 30, je nach Winkel θ des elektrischen Feldvektors (Abb. 23). Anhand dieser Daten läßt sich über numerische Berechnungen die absorbierte Energie ermitteln. Für einen Winkel von 80° liegt im Fall von Aluminiumoxid eine Erhöhung um den Faktor 10 - 90 und für Zinkoxid um den Faktor 200 - 500 gegenüber der über die gesamte Probe gemittelten Absorption vor.

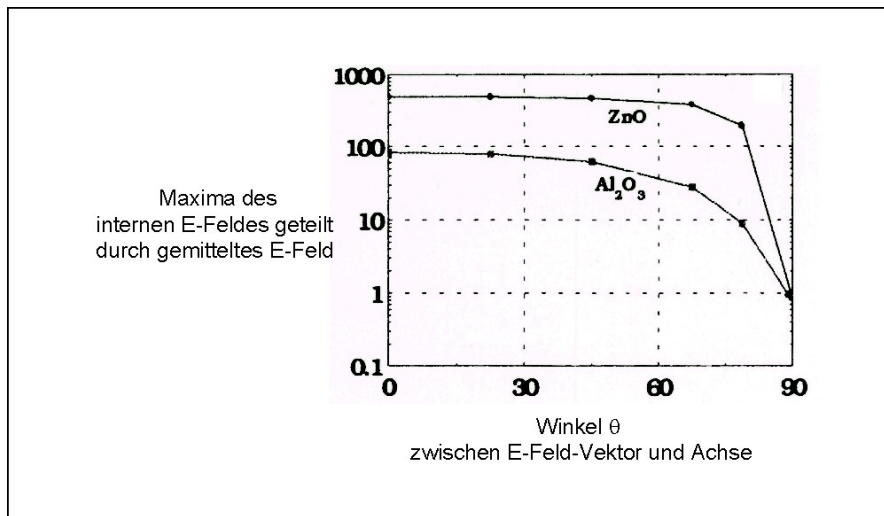


Abb. 23 Verhältnis von internem E-Feld zu gemitteltem E-Feld gegen Winkel θ [Bir99]

Das mit bekannteste Modell zum nicht-thermischen Mikrowelleneffekt ist das Modell der ponderomotorischen Kraft von Semenov und Rybakov [Sem97]. Es geht von dem klassischen Modell des Sintervorgangs einer Keramik, dem Transport von Ionen, aus. Die Transportrate J der Ionen wird als Summe zweier Produkte beschrieben. Als Produkt gehen der Transportkoeffizient und der Gradient der Teilchenkonzentration sowie die Kombination von Triebkraft und Gradient der potentiellen Energie ein (Gl. (21)).

$$\text{Gl. (21)} \quad J \left(\frac{\text{Ionen}}{m^2 s} \right) = - \frac{D_c c}{kT} \nabla c + \frac{D_c c}{kT} q \nabla \phi$$

D_c = Diffusionskoeffizient, c = Konzentration der mobilen Teilchen, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur, q = elektrische Ladung der mobilen Teilchen, ϕ = elektrisches Potential

Von den Autoren wird aufgeführt, daß ein möglicher Mikrowelleneffekt sich entweder additiv als zusätzliche Triebkraft oder als multiplizierender Faktor durch eine Erhöhung der Teilchenmobilität auswirken kann.

Wird eine Probe einem Mikrowellenfeld ausgesetzt, treibt das harmonische elektromagnetische Feld einen Fluß von geladenen Teilchen (Ionen oder Leerstellen) durch den Kristall. Diese Flüsse sind im gesamten Volumen des Kristalls zufällig verteilt, so daß die Teilchenkonzentration gleichmäßig verteilt ist (Abb. 24a). An Grenzflächen (Kornoberflächen an Poren, Korngrenzen) wird jedoch eine Diskontinuität verursacht, die zu einer harmonischen Oszillation der Ionen- bzw. Leerstellenkonzentration führt, d.h. sie fluktuiert (Abb. 24b, 24c).

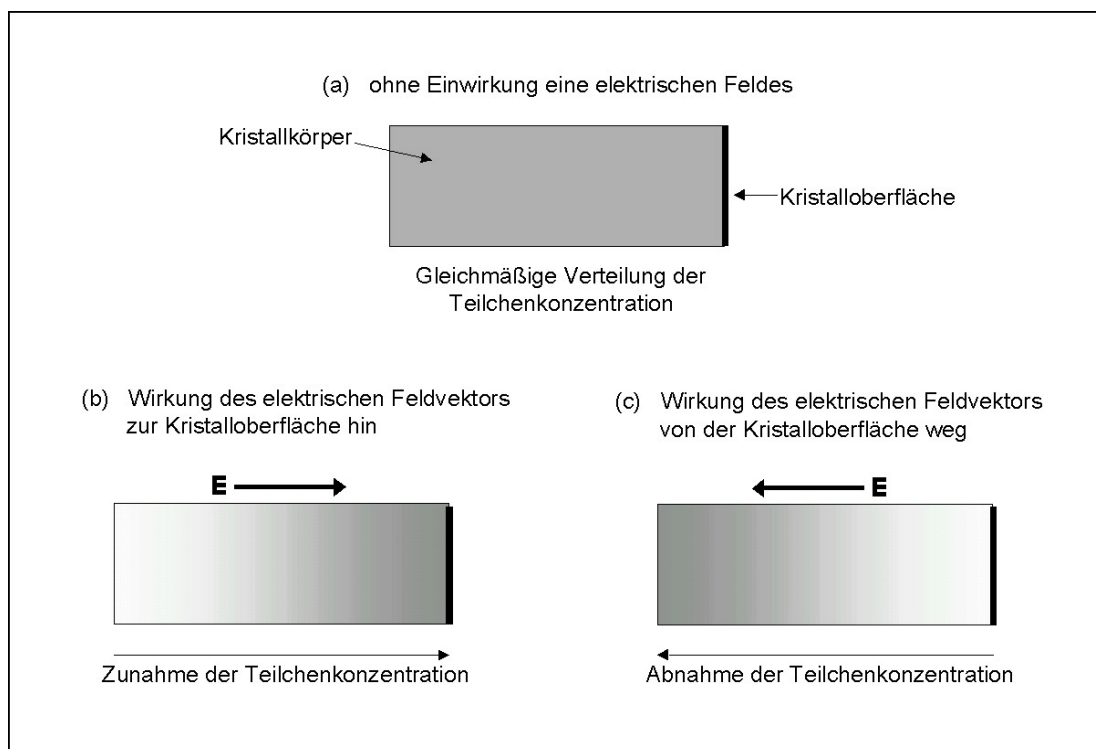


Abb. 24 Wirkung einer harmonischen Mikrowelle in einem schematisierten Kristall auf die Änderung der Teilchenkonzentration, zur Kristalloberfläche hin (links) und von der Kristalloberfläche weg (rechts), nach [Boo97]

Dem Modell entsprechend ist die Oszillation der Ionen-/Leerstellenkonzentration in Phase mit der Oszillation des elektrischen Feldes. Phasengleiche Oszillationen des elektrischen Feldes mit der Konzentration von mobilen Ladungsträgern erhöhen die Bewegung der Teilchen.

Dieses Modell ist die Übertragung eines plasmaphysikalischen Modells auf die Interaktion von Materialien und elektromagnetischen Wellen. Jedoch wird nicht klar, durch welche Umstände ein Gleichrichtereffekt erzeugt wird, der die Ladungsströme in eine

ausgezeichnete Richtung verstärken und somit einen zusätzlichen Massentransport erzeugen kann, der den Sinterprozeß unterstützt.

Der Modellierung der ponderomotorischen Kraft liegen die Ergebnisse von Freeman, Booske et al. zugrunde, die an Ionenkristallen nicht-thermische Effekte nachgewiesen haben [Fre93]. In diesen Experimenten wurden elektrische Ströme an Ionenkristallen gemessen. Ein Natriumchlorid (NaCl) Kristall wurde in einen Wellenleiter eingebracht und mit einem Widerstandsheizungsband versehen, welches Messungen bei erhöhten Temperaturen ermöglichte. Eine angelegte Vorspannung verursacht einen Ionenstrom im Kristall, der durch Mikrowellenimpulse verstärkt wurde. Die Pulslänge der Mikrowellen wurde so gewählt, daß eine zeitaufgelöste Diffusion meßbar war, jedoch jegliche Aufheizung des Materials vermieden wurde. Diese Verstärkung wird von Freeman et al. als zusätzliche Triebkraft interpretiert, und die Autoren nehmen an, daß es die von Rybakov und Semenov beschriebene ponderomotorische Kraft ist.

Um die Größenordnung der ponderomotorischen Kraft zu bestimmen, wurden Rechnungen durchgeführt. Die wichtigsten Annahmen beinhalten die eindimensionale Modellierung einer Bewegung x parallel zum elektrischen Feld E und eine unveränderliche Wellenlänge. Werte für Aktivierungsentropien und -enthalpien wurden aus der Literatur entnommen.

Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen deutlich das Auftreten von Fluktuationen der Natrium-Ionen nahe der freien Oberfläche (Abb. 25).

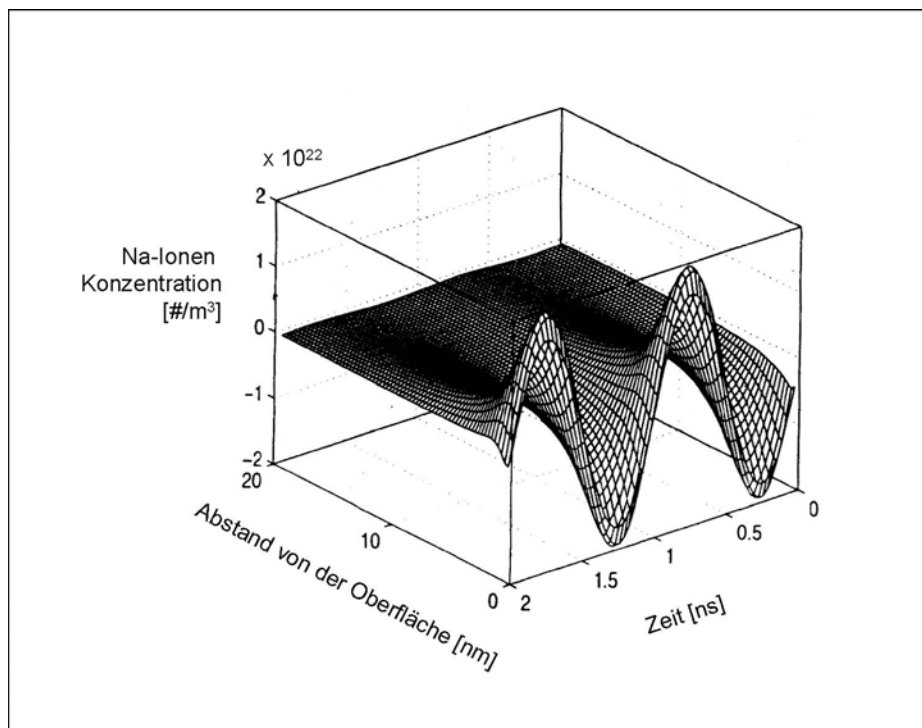


Abb. 25 Grafische Darstellung der Simulation von Hochfrequenzfluktuationen der Konzentration von Natrium-Ionen, nach [Fre96]

Aufgrund dieser Ergebnisse ist es möglich, die Größenordnung der ponderomotorischen Kraft als Funktion verschiedener Parameter wie elektrischer Feldstärke, Temperatur und Frequenz vorauszusagen. So wird für eine interne elektrische Feldstärke von $|E| \sim 10^5$ - 10^6 V/m eine ponderomotorische Kraft von $10^{-18} - 10^{-16}$ N berechnet. Der Vergleich mit anderen thermochemischen Triebkräften verdeutlicht die Bedeutung der ponderomotorischen Kraft (Tab. 7). Sie liegt durchaus vergleichbar im Bereich von Sinter- und Diffusionskräften.

Triebkräfte für Stofftransport	Größenordnung [N]
Sintern (1 μ m Teilchengröße)	$\sim 10^{-18} - 10^{-16}$
Joining (1 μ m Teilchengröße)	$< 10^{-18}$
chemische Diffusion	$\sim 10^{-16}$
Mikrowellen ponderomotorische Kraft (pmf)	$10^{-18} - 10^{-16}$

Tab. 7 Thermochemische Triebkräfte in NaCl, nach [Fre96]

4. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

4.1. STRUKTURWERKSTOFF: NANOSKALIGES ZIRKONIUMOXID

Das im Rahmen dieser Studie verwendete Zirkoniumoxid (ZrO_2) Pulver (nachfolgend bezeichnet als ZY3) ist ein nanoskaliges kommerziell erhältliches Produkt der Firma Inoceramic GmbH, Hermsdorf. Es wurde über die Flammpyrolyse hergestellt und ist mit 3 Mol% Yttriumoxid dotiert, um die bei Raumtemperatur metastabile tetragonale Phase des ZrO_2 zu stabilisieren. Man umgeht mit der Dotierung eine Phasenumwandlung von monoklinem zu tetragonalem ZrO_2 während des Sinterprozesses. Die Pulvercharakteristika sind in Tabelle 8 im Vergleich zu TZ-3Y von Tosoh aufgelistet.

CHARAKTERISTIKUM	ZY3	TZ-3Y
Dichte nach Berechnung [g/cm ³]	6.0296	6 ^a
Dichte nach He-Pyknometrie [g/cm ³]	6.028	
BET-Oberfläche [m ² /g]	25.8 ± 0.8	16 ^a
Partikelgröße D_{BET} [nm]	37 ± 1	625 ^a
Maxima der Photonen-Korrelations-Spektroskopie	42 ± 2 (69.7 % Volumenanteil)*	
	223 ± 20 (30.3 % Volumenanteil)	
Median D_{50} [nm]	35 ± 2	
Maxima der Lasergranulometrie	344 nm (31.5 % Volumenanteil)	
	1640 nm (2.57 % Volumenanteil)	
durchschnittliche gemessene Agglomeratgröße	551 nm	
Agglomerationszahl AGZ	14.9	

Tab. 8 Pulvercharakteristika des nanoskaligen Zirkoniumoxids im Vergleich zu 3 Mol% teilstabilisiertem Zirkoniumoxid, TZ-3Y, der Tosoh Corp., Japan

* Prozent des Gesamtvolumens des gemessenen Pulvers

^a nach Tosoh Produktinformation, [online] <http://www.tosoh.com>

Die theoretische Dichte wurde über die Molanteile von 97 % Zirkoniumoxid, Molgewicht 123.22 g/mol, und 3 % Yttriumoxid, Molgewicht 225.81 g/mol, berechnet. Um diesen Wert zu bestätigen, wurde er auch experimentell über Helium-Pyknometrie bestimmt.

Aufgrund der Feinskaligkeit der Partikel kann deren Größe dieser nicht über Sieben bestimmt werden. Daher wurde die durchschnittliche Partikelgröße indirekt über die Stickstoff-Absorptions-Methode nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) ermittelt [Bru38]. Die Analyse erfolgt über eine monolagige Oberflächenabsorption von Stickstoff an der gesamten Oberfläche des Pulvers. Unter der Annahme, daß die Partikel kugelförmig ausgebildet sind, kann die durchschnittliche Partikelgröße, d.h. der Durchmesser der Partikel, wie folgt berechnet werden (Gl. (22)).

$$\text{Gl. (22)} \quad D_{BET} [m] = \frac{6}{\rho \left[\frac{kg}{m^3} \right] A \left[\frac{m^2}{kg} \right]}$$

D_{BET} = durchschnittlicher Radius der Partikel, ρ = Dichte des Pulvers, A = integrale Pulveroberfläche per kg

Die Größenverteilung der Primärpartikel wurde über Photonen-Korrelations-Spektroskopie gemessen. Die Meßmethode beruht auf der Braun'schen Molekularbewegung nanoskaliger Partikel in einem flüssigen Medium, bei der die Partikelgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Partikelgröße ist. Ein Laserstrahl wird auf die Suspension gestrahlt und durch sie gestreut. Die Intensitätsschwankung der Streustrahlung wird zeitabhängig über Detektoren gemessen und ermöglicht es, eine Größenverteilung zu berechnen.

Aus der Stickstoff-Absorptions-Methode wurde eine durchschnittliche Partikelgröße von 37 ± 1 nm berechnet. Die Photonen-Korrelations-Spektroskopie weist zwei Maxima auf, 42 ± 2 nm mit 69.7 % Volumenanteil (Vol%) und 223 ± 20 nm mit 30.3 Vol%.

Aus dem Verhältnis der Volumina des Median D_{50} zu der berechneten durchschnittlichen Korngröße läßt sich die Agglomerationszahl AGZ berechnen, welche näherungsweise die Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat angibt (Gl. (23)).

$$\text{Gl. (23)} \quad AGZ = \frac{V(D_{50})}{V(D_{BET})} = \frac{(D_{50})^3}{(D_{BET})^3}$$

Die Größenverteilung der Agglomerate erfolgte über die Lasergranulometrie. Ähnlich wie bei der Photonen-Korrelations-Spektroskopie wird über gestreutes Laserlicht die Größe bestimmt. Die Messung erfolgt im Bereich von 0.003 – 6.5 μm . Die Messung zeigt eine bimodale Verteilung mit zwei Maxima, bei 344 nm und 1.64 μm (Abb. 26), und ermöglicht die Bestimmung des Median D_{50} , der Wert, der von 50 Vol% der Teilchen eingenommen wird.

Der ermittelte Median D_{50} liegt bei 35 nm. Dies stellt eine gute Übereinstimmung mit der aus der BET-Analyse berechneten durchschnittlichen Partikelgröße D_{BET} von 37 nm dar.

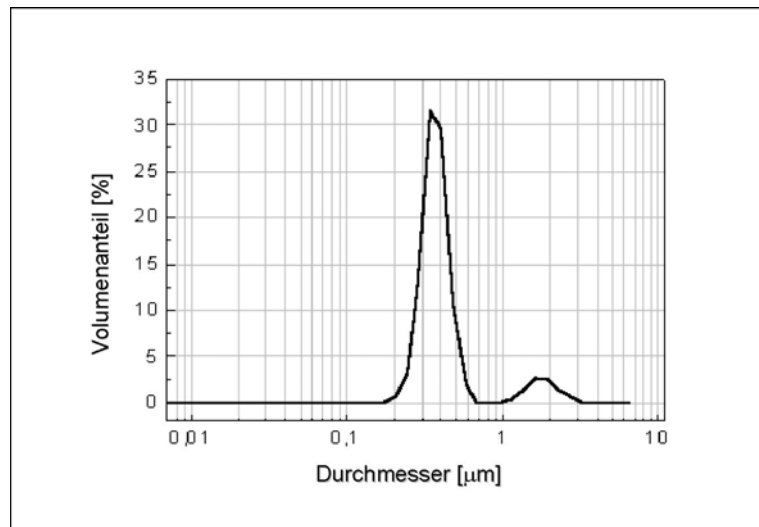


Abb. 26 Größenverteilung nach Volumenfraktion der Agglomerate in ZY3

Zusätzlich sind rasterelektronische Bilder mit einem Feldemissions-REM, Jeol Modell 6300FV, aufgenommen worden. Deutlich zu sehen sind neben den Primärpartikeln im Bereich von einigen 10 nm auch einige Partikel, die Dimensionen von mehr als 200 nm aufweisen (Abb. 27).

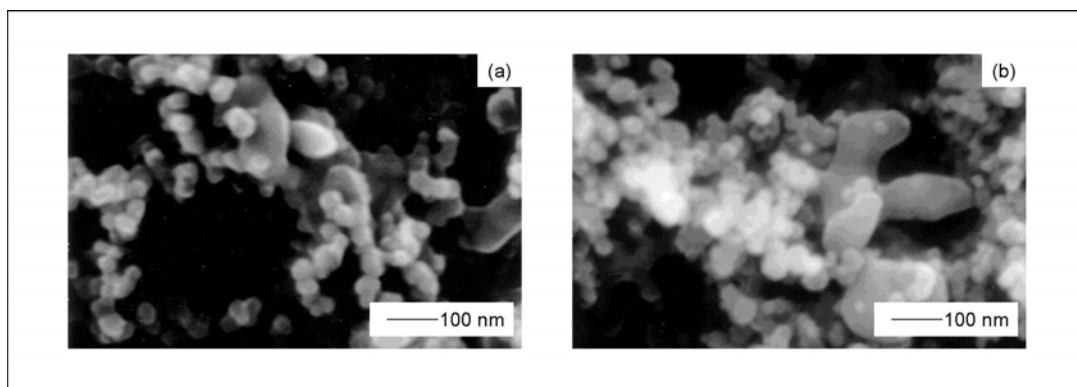


Abb. 27 (a) und (b) REM-Aufnahmen von unbehandeltem nanokristallinem Zirkoniumoxid

Die Handhabung des ZY3 erwies sich als sehr schwierig, da das Pulver durch große Oberflächenladungen der Primärpartikel statisch aufgeladen war. Daher wurden über die Dispergierung in Ethanol und anschließendem Lösemittelabzug Agglomerate im Pulver erzeugt, welche die Herstellung der Grünkörper vereinfachen. Zur Quantifizierung wurde die Bestimmung der Füll- und der Stampfdichte mit 1250 Schlägen in einem Stampfvolumeter nach DIN ISO 787 durchgeführt (Tab. 9) [DIN83]. Die Schüttdichte wurde um den Faktor 6 erhöht und ermöglichte ein trockenes Verpressen des Pulvers.

PULVERCHARGE	FÜLLDICHTE [g/cm ³]	STAMPFDICHTE [g/cm ³]
20 ml ZY3, unbehandelt	0.10	0.14
20 ml ZY3, behandelt	0.68	0.90

Tab. 9 Füll- und Stampfdichten von unbehandeltem und behandeltem ZY3

Das Pulver wurde uniaxial in Stahlmatrizen zu Grünkörpern verpreßt. Die Preßkurve zeigt bei einem Druck von 275 MPa eine Dichte von 3.2 g/cm³. Dies entspricht 53.1 %TD (prozentualer Anteil an theoretischer Dichte) von ZY3. Einige Proben wurden in einer kaltisostatischen Presse bei 400 MPa nachverdichtet, wodurch die Gründichte (GD) um 3 – 6 % erhöht wurde. Jedoch fiel ein großer Ausschuß von Proben an, da das Öl, welches als Druckmedium benutzt wird, trotz Versiegelung teilweise die Proben benetzte und verunreinigte.

In folgender Grafik ist die Preßdruckkurve und die Erhöhung der Gründichte durch das isostatische Nachverdichten bei 400 MPa dargestellt (Abb. 28).

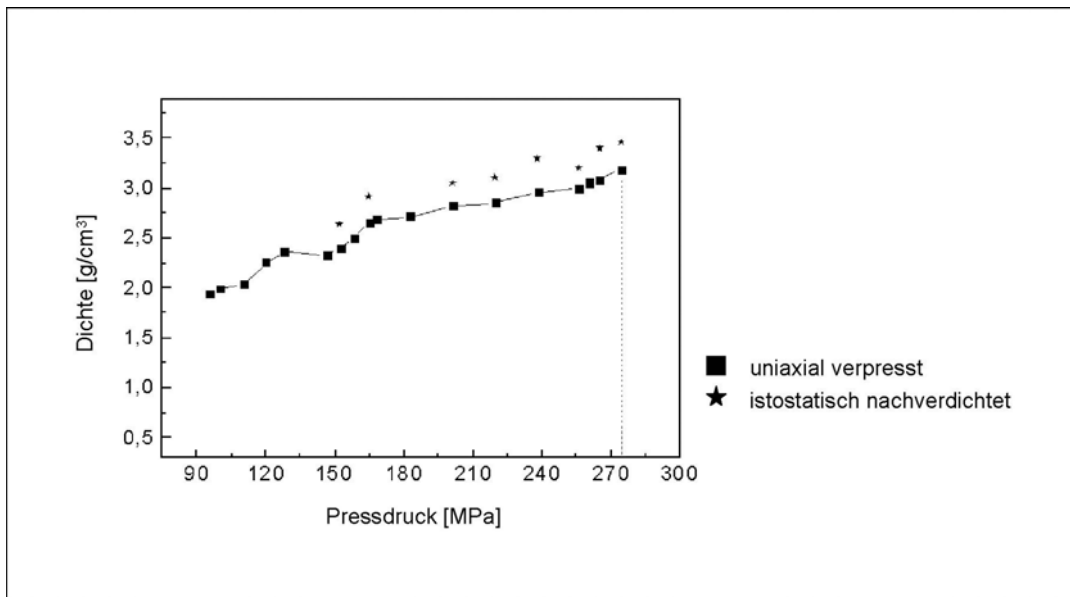


Abb. 28 Preßdruckkurve von behandeltem ZY3-Pulver und Erhöhung der Gründichte durch isostatisches Nachverdichten bei 400 MPa

Da sich durch die mechanische Beanspruchung im Material beim isostatischen Nachverdichten die monokline Phase ausbildet, wurden diese Proben nach der Verdichtung bei 320°C für 2 h ausgelagert.

Diese Temperaturbehandlung führt die monokline Phase zurück in die tetragonale. Für die mechanischen Tests wurden zusätzlich Platten und Stäbe aus dem Pulver gepreßt. Da sich herausstellte, daß die Festigkeit der Grünkörper aufgrund von Dichtegradienten beim Preßvorgang nicht ausreichend war, wurde ZY3-Pulver mit 2 Gew% Polyethylenglykol als Binder versetzt.

Es wurden Pellets mit 10 mm Durchmesser und 2 - 3 mm Höhe sowie 6 mm Durchmesser und Höhen von 8 - 10 mm gepreßt. Ebenso wurden Platten mit 40 mm auf 30 mm Grundfläche und einer Höhe von 1.5 – 2 mm hergestellt. Bei einem Druck von 70 MPa wurden Gründichten vom 35 - 40 %TD erzielt. Die Gründichte der Stäbchen mit den Dimensionen 40·7·7 mm³ wiesen Werte von 43 – 48 %TD auf. Das Entbindern der Proben wurde bei 500 °C für zwei Stunden durchgeführt.

4.2. FUNKTIONSWERKSTOFF: BLEI-ZIRKONAT-TITANAT UND MIKROKOMPONENTEN

Für die Experimente mit Blei-Zirkonat-Titanat wurden drei verschiedene Pulverqualitäten ausgewählt.

Es wurde PZT der Megacera Inc., Japan, verwendet, welches im weiteren als „Megacera“ bezeichnet wird. Es ist hauptsächlich mit ca. 1.7 Mol% Niob und etwa 3.5 Mol% Strontium dotiert*. Megacera hat eine Curie-Temperatur von etwa 180 °C, was auf die Zugabe von Strontium zurückzuführen ist [Jaf71].

Das zweite ausgewählte Pulver, „TRS-200“, wurde von der Firma TRS Inc., USA, zur Verfügung gestellt. Es ist mit Niob und Kalzium dotiert und ist ein feinkörnigeres PZT als das Megacera. Als dritte Pulverqualität wurde TRS-200b eingesetzt, welches zusätzlich mit einem Flußmittel dotiert ist, um die Sintertemperatur herabzusetzen. Das Material ist so konzipiert worden, daß es bei etwa 1000 °C sintert [TRS98].

Um eine generelle Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften durchzuführen, wurden gesinterte Proben mit Dichten von ca. 98 %TD herangezogen. Die dafür verwendete Meßeinrichtung besteht aus einem Kanthalofen, in dem die polierten und mit Platinelektroden versehenen Proben aufgeheizt werden. Gemessen wird mit einem LCR-Meter, Hewlett-Packard Mod. 4274a, und die Heizrate des Ofens beträgt dabei 2 K/min.

In folgender Abbildung sind die Messungen der relativen dielektrischen Konstanten bei 1 kHz von Megacera und TRS-200 im Temperaturbereich von 20 °C bis etwa 450 °C zu sehen (Abb. 29).

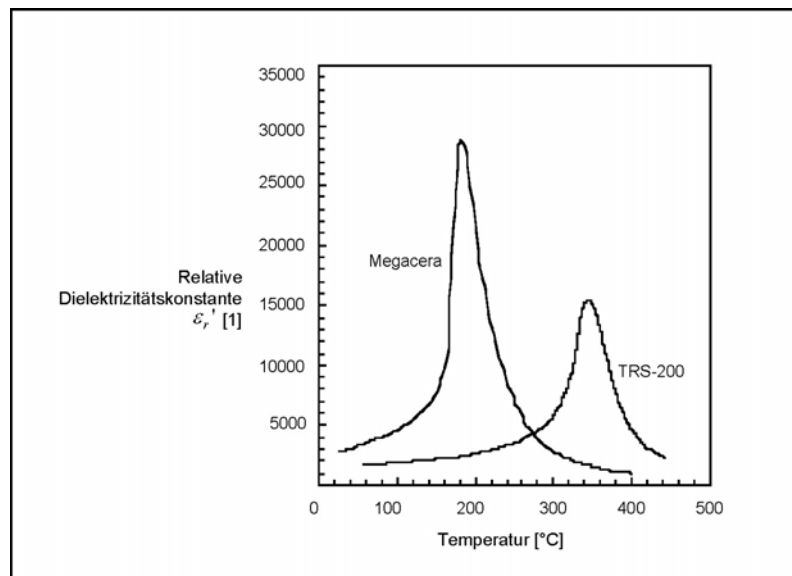


Abb. 29 Relative Dielektrizitätskonstanten ϵ_r' von Megacera und TRS-200 in Abhängigkeit von der Temperatur

* nach Analysenbericht Terrachem GmbH Analysenlabor vom 5.8.1998, mit freundlicher Genehmigung

TRS-200 PZT ist wesentlich schwächer dotiert als Megacera, daher liegt die Curie-Temperatur mit 350 °C viel höher als für Megacera mit $T_c \approx 180$ °C. Die relative Dielektrizitätskonstante von 15000 für TRS-200 bei T_c liegt um etwa 50 % niedriger als bei Megacera. Dies ist zum einen ebenfalls auf die Dotierung des TRS-Pulvers zurückzuführen, welche sich deutlich von der Dotierung des Megacera unterscheidet. Ein zweiter Grund ist die Feinkörnigkeit des Materials, die zu einer Abschwächung der relativen Dielektrizitätskonstante führt [Ran98]. Beide TRS-Pulver fallen in die Kategorie der weichen PZTs.

Die Dichte ρ der drei PZT-Pulverqualitäten wurde mittels Helium-Pyknometrie und die durchschnittlichen Partikelgrößen indirekt über die BET-Analyse bestimmt.

Zusätzlich wurden Messungen zur Partikelgrößenverteilung mit einem Lasergranulometer, Microtrac Modell X-100 Particle Analyser, durchgeführt. Das Meßprinzip beruht auf der Streuung eines Laserstrahls an Pulverpartikeln, welche über Photodetektoren gemessen wird und Rückschlüsse auf deren Größenverteilung zuläßt.

Für Megacera wurde eine bimodale Verteilung mit Maxima bei 0.2 μm und 1 μm ausgemessen. Die Verteilungen von TRS-200 und TRS-200b unterscheiden sich sehr deutlich. Die Partikelgröße des TRS-200 ist im Bereich von 0.02 μm bis 1.5 μm breit gestreut und hat ein Maximum von 37 Vol% bei 0.12 μm . TRS-200b hingegen hat ein enges Maximum von 50 Vol% bei 14 μm . Die Mediane D_{50} der Größenverteilungen wurden ebenfalls bestimmt. Zusammen mit diesen Werten sind auch die BET-Oberflächen der Pulver und die berechneten durchschnittlichen Korngrößen in Tabelle 10 aufgeführt. Die hohe Agglomerationszahl des TRS-200b ist durch die Zugabe des Flußmittels zu erklären. Es verklebt die Partikel untereinander, so daß sich große Agglomerate ausbilden.

	MEGACERA	TRS-200	TRS-200B
Dichte ρ [g/cm ³]	7.99	7.86	7.68
BET-Oberfläche [m ² /g]	2.2	6	6
Partikelgröße [μm]	0.34	0.13	0.13
Median D_{50} [μm]	0.17	0.18	14
Agglomerationszahl AGZ	17.6	2.7	1248977

Tab. 10 Daten der Partikel-Analyse für die PZT-Pulver

Für die verwendeten PZT-Pulver werden in den hergestellten Presslingen nur Gründichten um 30 %TD erreicht. Um die Ausgangsdichte zu erhöhen, kann ein Granulat zur bessere Verpressbarkeit hergestellt werden, indem die Pulver mit organischen Bindern versetzt werden. Für Megacera wurden die Additive Polyethylenglykol (PEG) und Polyvinylalkohol (PVA) gewählt und in variierenden Anteilen dem Pulver hinzugefügt. Die erzielten Gründichten sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

	PEG-ANTEIL [Gew%]	PVA-ANTEIL [Gew%]	PEG/PVA-ANTEIL [Vol%]	GRÜNDICHTE	
				[g/cm ³]	[%TD]
1. Charge	0	0	0	3.0	37.5
2. Charge	0.75	0.25	7.5	3.3	41.3
3. Charge	1.25	0.25	10.7	4.6	57.6
4. Charge	2.5	0.5	19.3	5.2	65.1

Tab. 11 Megacera-Chargen mit unterschiedlichen Binderanteilen und erzielter Gründichte

Das Megacera-Pulver wurde in entionisiertem Wasser dispergiert, mit Bindern versetzt und anschließend sprühgranuliert. Durch diese Behandlung werden die Partikel von einer dünnen Schicht Binder umgeben und bilden ein Sprühgranulat (Abb. 30). Es besteht aus Agglomeraten, welche aufgrund ihrer kugelförmigen Gestalt eine hohe Schüttdichte aufweisen. Sie zerfallen bei der anschließenden mechanischen Kompaktierung, und die entstehende dichtere Packung ermöglicht eine höhere Gründichte der Preßlinge [You82].

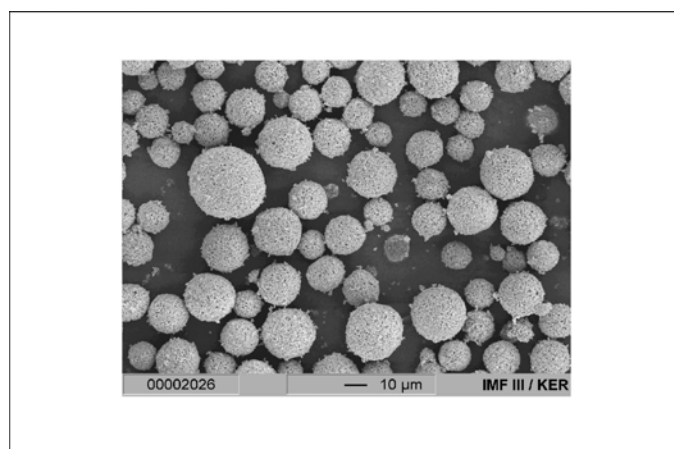


Abb. 30 REM-Aufnahme von PZT-Sprühgranulat

Die Kompaktierung der Pulverchargen zu zylindrischen Formkörpern erfolgte durch uniaxiales Pressen in einer Ölhydraulikpresse. Es kamen Stahlmatrizen mit Durchmessern von 11.5 und 12 mm zum Einsatz, die vor jedem Preßvorgang mit Stearinsäure benetzt wurden, um Adhäsion des Pulvers am Preßwerkzeug zu vermeiden. Durch eine Preßreihe konnte der optimale Preßdruck ermittelt werden (Abb. 31). Bei einem Druck von 80 - 95 MPa ließ sich eine Gründichte von etwa 5 – 5.2 g/cm³ erreichen, was 62 - 65 % der theoretischen Dichte entspricht.

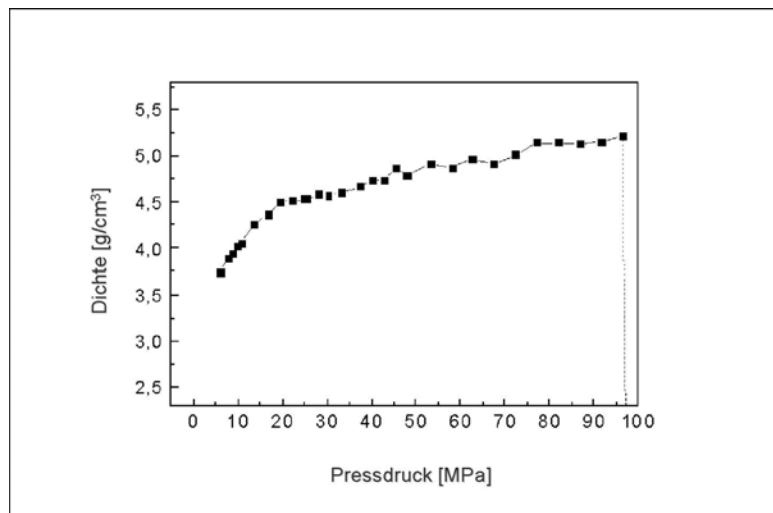


Abb. 31 Preßdruckkurve der Megacera Charge Nr. 4

Die Proben für die Dilatometeraufnahmen haben einen Durchmesser von 5.9 – 6 mm. Sie weisen mit 4.0 – 4.7 g/cm³, 50 – 58.4 %TD, niedrigere Gründichten auf, als die sonst verwendeten Pellets. Dies ist eine Folge des höheren Aspektverhältnisses der Dilatometerproben, welches beim uniaxialen Pressen zu niedrigeren Dichten führt.

Aufgrund der kleinen Pulvermengen wurden aus TRS-200 und TRS-200b keine Sprühgranulate hergestellt. Sie wurden im Achatmörser unter Zugabe von Ethanol mit 1 Gew% Binder versetzt [Jon99]. Die hergestellten flachen Pellets mit 12 mm Durchmesser und 1.5 - 2 mm Höhe weisen Dichten um 4.5 - 4.8 g/cm³ auf. Bei den für die Dilatometeraufnahmen vorgesehenen höheren zylindrischen Proben liegen die Gründichten im Bereich von 54.9 - 59 %TD.

Um den Binder restlos zu entfernen, wurden sämtliche Proben im Trockenschrank mit 2 - 3 K/min auf 550 °C aufgeheizt und vier Stunden auf dieser Temperatur gehalten.

Die Herstellung der keramischen Säulenarrays aus Blei-Zirkonat-Titanat erfolgte über das Heißgießverfahren [Bau99]. Als Ausgangsform dient ein Säulenarray aus Metall von 4900 äquidistanten Mikrosäulen auf einer quadratischen Grundfläche von 225 mm². Die Säulen sind jeweils 560 µm hoch und haben eine quadratische Grundfläche mit einer Kantenlänge von 140 µm·140 µm. Auf Basis dieser Metallform wird eine Silikonkautschukform hergestellt, welche als Gußform dient.

Eine keramische Heißgießmasse aus einem geeigneten Wachs und 55 Vol% PZT-Pulver (Megacera) wurde in die einzelnen Silikonkautschukformen gegossen und abgekühlt. Nach der Entformung wurden die hergestellten Formkörper in einem Trockenschrank bei 550°C entwacht und anschließend gesintert.

4.3. WIDERSTANDSBEHEIZTER SINTEROFEN

Für die konventionellen Heizexperimente wurden zwei verschiedene Kammeröfen genutzt, zum einen ein Hochtemperatur-Kammerofen der Carbolite GmbH, zum anderen ein Kammerofen der Linn High Term GmbH. Die maximal erreichbare Temperatur liegt bei 1600 °C bzw. 1400 °C. Sie sind mit Widerstandsheizelementen ausgestattet und ermöglichen Aufheizraten bis etwa 5 K/min.

Die Widerstandsheizung im konventionellen Ofen heizt die Proben über infrarote Strahlung der Heizstäbe, d.h. die Aufheizung erfolgt über die Oberfläche der Probe. Die Energie wird über Wärmeleitungsprozesse in das Probeninnere geleitet, wobei sich ein Temperaturgradient ausbildet, der sich über eine lange Haltezeit bei konstanter Temperatur ausgleichen läßt. Ist nach genügend langer Haltezeit die Temperatur über das gesamte Volumen des Ofens und der Probe ausgeglichen, so kann diese an der Ofenwand, im Ofenvolumen oder an der Oberfläche der zu sinternden Keramik gemessen werden. Dieses erfolgte in diesem Falle im Ofenvolumen über S-Typ Thermoelemente.

4.4. MIKROWELLENANLAGEN

4.4.1. 30 GHz-Gyrotronanlage

Eine 30 GHz-Technologieanlage des Instituts für Angewandte Physik, Nizhny Novgorod, Rußland, ist am Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik des Forschungszentrums Karlsruhe aufgebaut und verbessert worden. Sie besteht aus den Hauptkomponenten Gyrotron, Übertragungsleitung und einem Applikator (Abb. 32).

Das Gyrotron emittiert Millimeterwellen mit einer Frequenz von 30 GHz und liefert eine maximale Ausgangsleistung von 10 kW. Die TE₀₂ – Ausgangsmode des Gyrotrons wird in eine gaussische Mode höherer Ordnung gewandelt, über ein Spiegelsystem umgelenkt und durch ein Bornitrid Fenster in den Applikator eingekoppelt [Byk95] [Möb96] .

Der Applikator ist ein zylindrisch geformter Stahlkessel mit einem Volumen von etwa 100 l. Er ist als sogenannter Multimoden-Ofen konzipiert, in welchem durch das große Verhältnis von Ofenabmessungen zur Wellenlänge viele Moden angeregt werden können. Durch Überlagerung dieser Moden entstehen komplexe Feldstrukturen. 30 GHz entsprechen einer Wellenlänge von 1 cm, welche den Dimensionen der zu sinternden Probe sehr nahe liegt und viel niedriger als die der Ofenabmessungen ist.

Im Deckel des Applikators ist ein sogenannter Modenrührer angebracht, ein metallischer Propeller, welcher die Mikrowellen unter verschiedenen Winkeln reflektiert und somit weitere Änderungen des Modenspektrums verursacht. Von Feher et al. wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, die zeigen, daß durch einen Einsatz mit hexagonaler Geometrie im Applikatorraum ein Optimum an Feldhomogenität erreicht werden kann [Feh97].

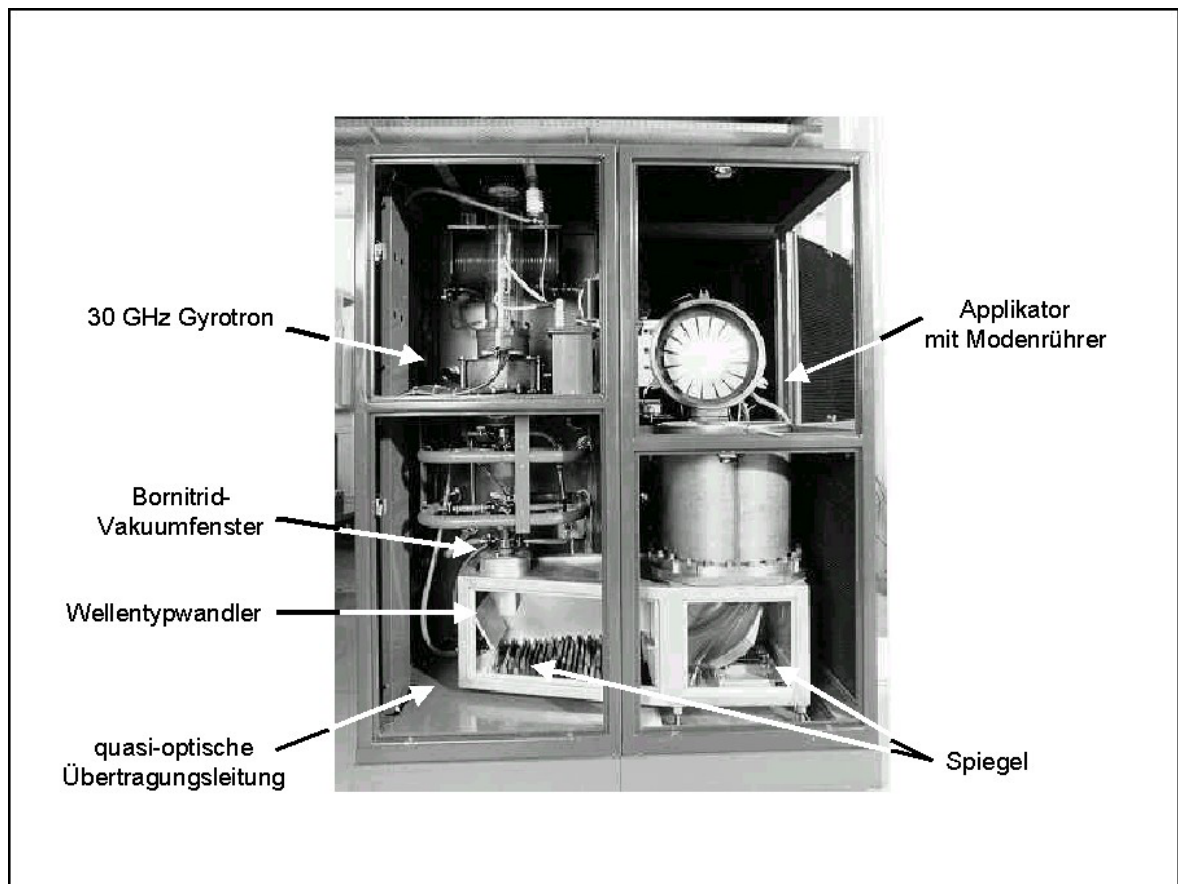


Abb. 32 Foto der 30 GHz-Technologie-Gyrotron-Anlage, ohne Hochspannungsversorgung und Steuereinheiten

Die Ofenatmosphäre ist wählbar zwischen Sauerstoff, Luft, Argon und Stickstoff und kann im Bereich von $300 - 10^5$ Pa eingestellt werden.

Die Anlage wird über einen Computer gesteuert (Abb. 33). Sie ist so ausgelegt, daß es möglich ist, Zeit-Temperatur-Programme vorzugeben. Die Leistungseinstrahlung des Gyrotrons wird so geregelt, daß vordefinierte Heizrampen, Haltezeiten und Abkühlungsraten realisiert werden.

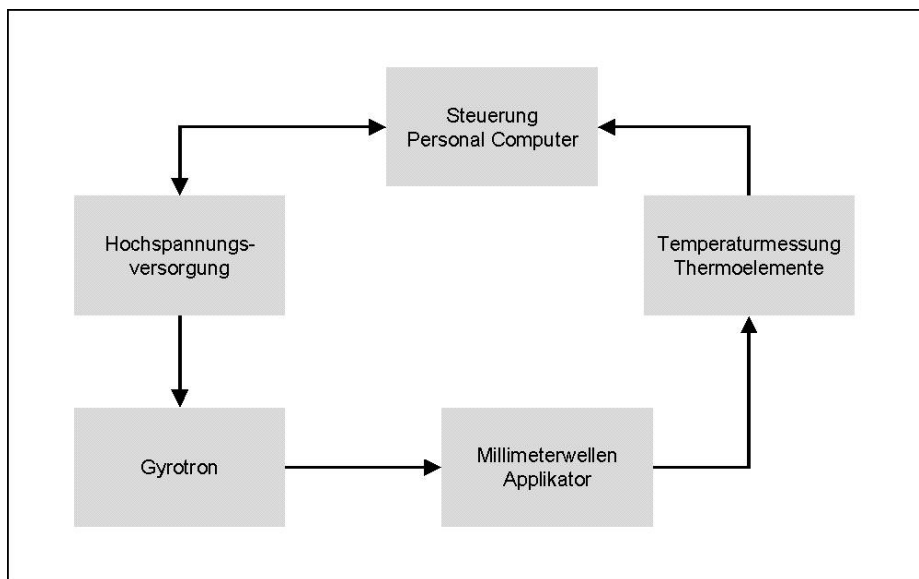


Abb. 33 Blockdiagramm der 30 GHz-Gyrotronanlage

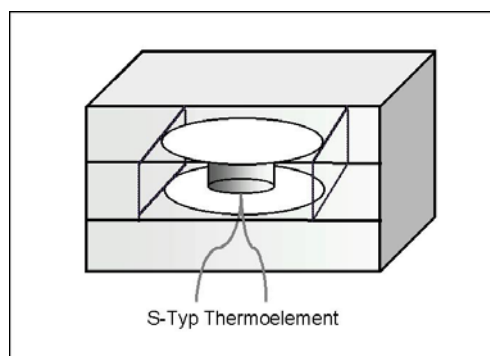


Abb. 34 Mullifaser-Box mit Probe und S-Typ Thermoelement

Bei der Durchführung von Sinterexperimenten wird die Probe zwischen zwei Aluminiumoxid (Al_2O_3)-Platten oder in einem Aluminiumoxidtiegel in eine Mullifaser-Box eingebettet (Abb. 34).

Die Temperaturmessung im 30 GHz-Applikator wird mit einem ungekapselten S-Typ (Pt-PtRh₁₀)-Thermoelement durchgeführt. Die Lötperle befindet sich in direktem Kontakt mit der Probe. Zwischen dem Thermoelement und dem elektromagnetischen Feld findet keine wesentliche Wechselwirkung statt, so daß auch keine Beeinträchtigung der Temperaturmessung auftritt.

Zusätzlich existiert die Möglichkeit, den Isolationsaufbau mit Heizstäben zu versehen, deren Heizleistung über den Rechner gesteuert wird. In Kombination mit der Mikrowellenheizung kann diese Anordnung als Hybridheizsystem eingesetzt werden. Die zusätzliche Oberflächenheizung kann ein homogeneres Temperaturprofil bei der Erwärmung von größeren Probenchargen erzielen [Lin99b].

4.4.2. 2.45 GHz-Mikrowellenanlage

Die Sinterversuche bei 2.45 GHz wurden am Materials Research Laboratory (MRL) der Pennsylvania State University durchgeführt. Der eingesetzte Multimoden-Ofen ist ein handelsübliches Haushaltsmikrowellengerät von Panasonic, Modell No. NN-L728BA, ausgestattet mit einem Magnetron einer maximalen Ausgangsleistung von 1000 W. Die Modifikation des Geräts, um es den experimentellen Ansprüchen anzupassen, besteht aus der Entfernung der Verkleidung sowie dem Anbringen eines Wasserkühlsystems und eines Thermoelements. Der Versuchsaufbau befand sich auf einem Drehteller aus Glas, welcher mit einer metallischen Oberfläche versehen ist, um eine Absorption der Mikrowellen im Glas zu verhindern.

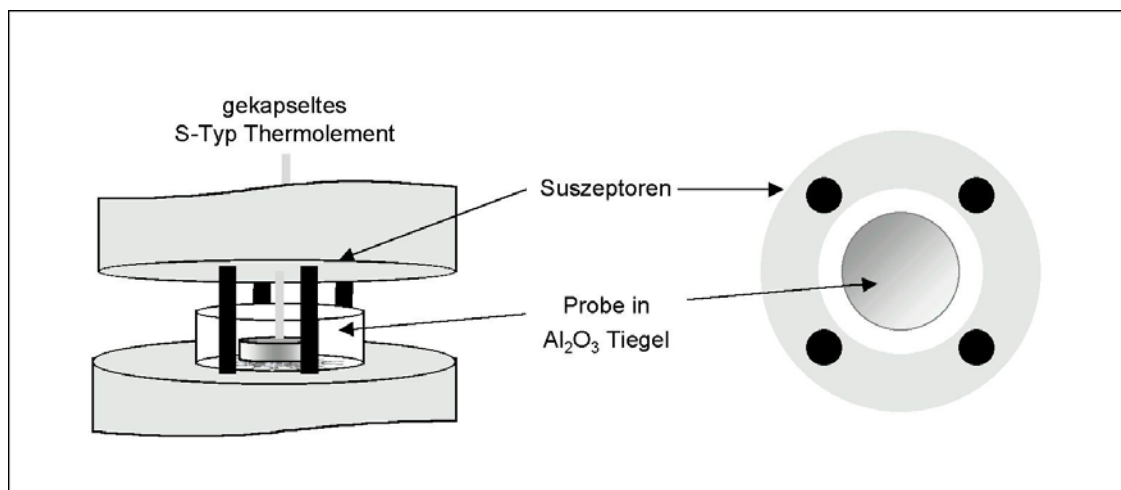


Abb. 35 Experimenteller Aufbau für 2.45 GHz Experimente mit "Picket Fence"-Struktur

Da sich die keramischen Proben bei Versuchen ohne Mikrowellensuszeptoren kaum erwärmen ließen, wurden Proben mit Molybdändisilizid Stäben umgeben (Abb. 35). Im Falle von PZT, welches höhere dielektrische Verluste aufweist als Zirkoniumoxid, wurde mit maximaler Ausgangsleistung der Magnetronröhre von etwa 950 Watt nur eine Temperatur von 260 °C nach 60 min erreicht (Abb. 36).

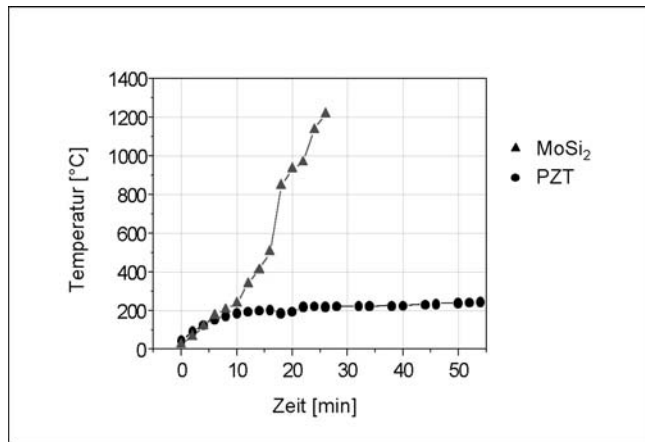


Abb. 36 Vergleich der Aufheizung von Molybdändisilizid und PZT bei 2.45 GHz

Die ersten Versuchen wiesen eine durchwölbte Oberfläche aufgrund eines hohen Wärmeverlustes auf, daher wurden sie zur thermischen Isolierung in ein loses Pulverbett bestehend aus Blei-Zirkonat-Titanat eingebettet. Die Heizraten um 23 K/min schwanken im Bereich von 20 - 25 K/min aufgrund der manuellen Regelung (Abb. 37).

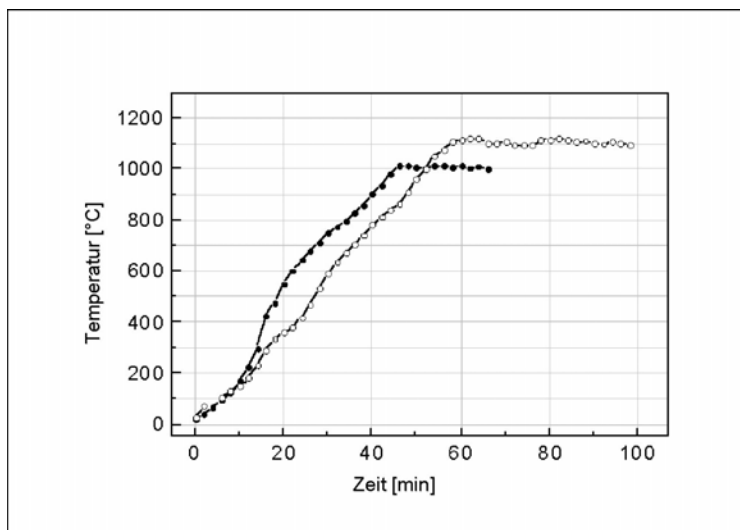


Abb. 37 Heizraten von etwa 23 K/min in der 2.45 GHz-Mikrowellenanlage auf 1000 °C und 1100 °C

4.4.3. Temperaturmessung im Mikro- und Millimeterwellenfeld

Die bereits beschriebenen Erwärmungsmechanismen, die der konventionellen Heizung und der Mikrowellenerwärmung zugrunde liegen, haben zur Folge, daß jeweils die Temperatursausbreitung und das resultierende Temperaturprofil sowohl im Ofenraum als auch in der Probe verschieden sind (Abb. 38). Aufgrund dessen muß auch die Temperaturmessung so angepaßt werden, daß ein möglichst geringer Fehler auftritt.

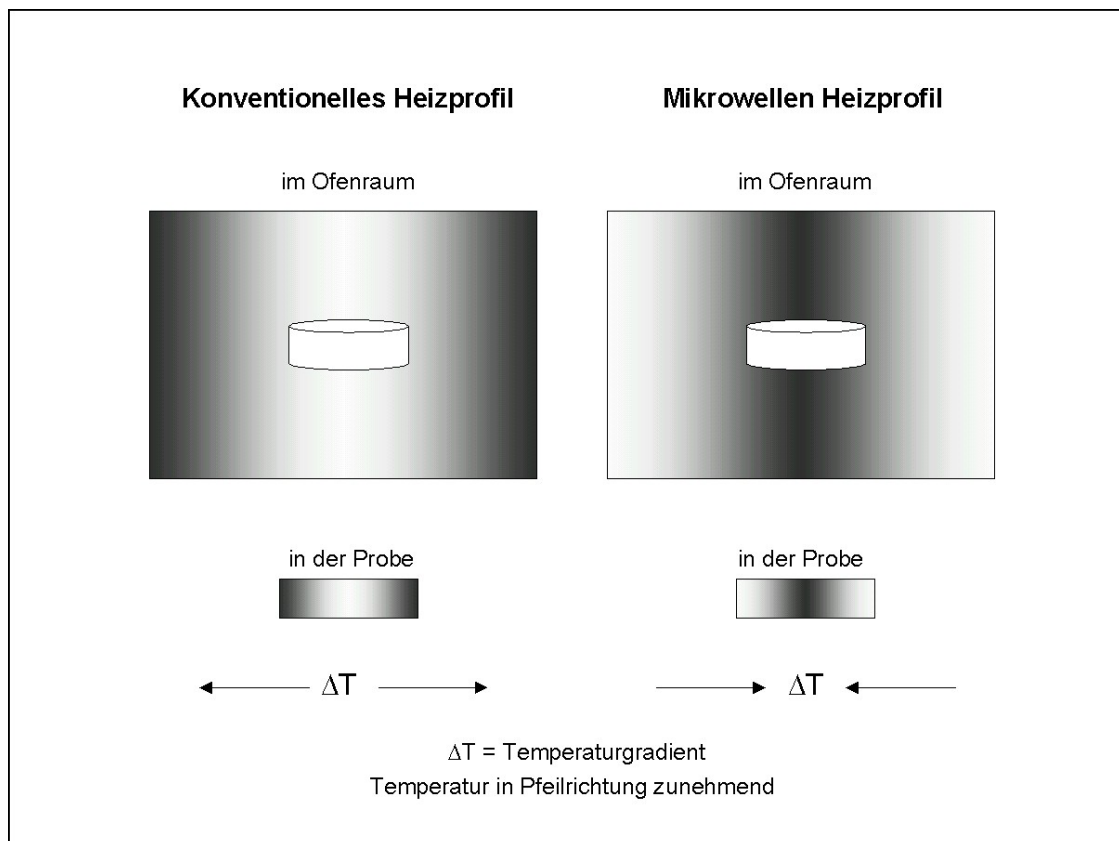


Abb. 38 Schematische eindimensionale Darstellung der Temperaturprofile im Ofenraum und innerhalb der Probe, konventionell (links) und im Mikrowellenfeld (rechts)

Beim Einsatz von Mikrowellen zur Erwärmung von dielektrischen Materialien wird eine volumetrische Aufheizung erzielt, jedoch strahlt die Probe an der Oberfläche Wärme ab, da die Wände des Ofens kalt, d.h. auf Kühlwasser- oder Raumtemperatur, bleiben. Der sich ausbildende Temperaturgradient zwischen Probe und Ofenwänden ist sehr groß und kann nicht wie beim konventionellen Sintern durch genügend lange Haltezeit ausgeglichen werden. Daher ist jede Temperaturmessung, die im Ofenraum vorgenommen wird, mit einem großen Fehler behaftet. Um die Temperaturmessung möglichst genau zu halten, wird sie an der Oberfläche der Probe durchgeführt. Aber auch dabei ist ein Meßfehler nicht

auszuschließen, weil sich ein Gradient vom Probenzentrum zur Oberfläche ausbildet. Die Größe des Gradienten wird durch die Wärmeleitfähigkeit und die geometrischen Abmessungen der Probe sowie durch die Eindringtiefe der Mikrowellen bestimmt. Das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche ist ebenfalls ein einflussnehmender Faktor, da die eingestrahlte Leistung vom Volumen der Probe abhängt und die abgestrahlte Leistung größer ist, je mehr Oberfläche die Probe hat.

Aus diesem Grund wurden Kalibrierungen der Temperaturmessung von keramischen Proben im Mikro- und Millimeterwellenfeld anhand des Schmelzpunktes von Gold durchgeführt.

Goldpartikel mit einem Durchmesser von ca. 5 μm (Abb. 39) wurden mit PZT-Keramikpulver im Verhältnis 1:99 gemischt. Aus dieser Mischung wurden Pellets gepreßt, die dann bei Temperaturen in diskreten Abständen gesintert wurden, um sich dem Schmelzpunkt von Gold iterativ zu nähern. Anschließend wurden die Proben gebrochen und von den Bruchflächen rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Goldpartikel in der Keramikmatrix nach der jeweiligen Temperaturbehandlung angefertigt (Abb. 40).

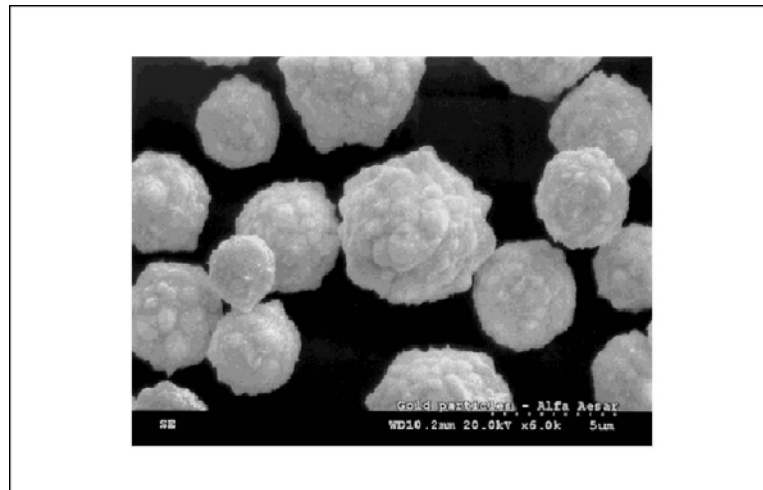


Abb. 39 5 μm Partikel aus hochreinem Gold

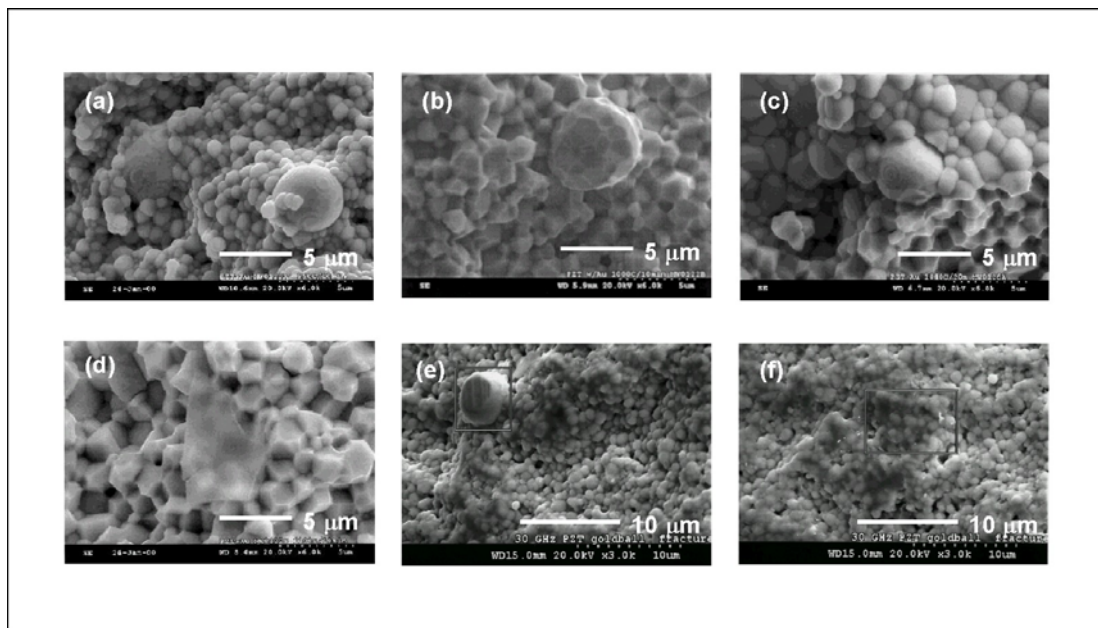


Abb. 40 REM-Aufnahmen von PZT im Mikrowellenfeld gesintert bei (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1040 °C und (d) 1100 °C, im Millimeterwellenfeld geheizt auf (e) 1050 °C und (f) 1080 °C

Auf den Bruchflächen der im Mikrowellenfeld geheizten Proben ist erkennbar, daß die Goldpartikel bei 950 °C, 1000 °C und 1040 °C nicht aufgeschmolzen sind. Im Gegensatz dazu ist bei 1100 °C deutlich erkennbar, daß keine kugelförmige Gestalt mehr vorliegt und das Gold die umgebende Matrix benetzt hat. Für die im Millimeterwellenfeld geheizten Proben liegt ein nicht-aufgeschmolzenes Goldpartikel bei 1050 °C vor, bei 1080 °C ist es aufgeschmolzen.

Es ist bekannt, daß der Schmelzpunkt von Gold bei 1064 °C liegt. Da im Mikrowellenfeld die Goldpartikel in der Keramikmatrix über 1040 °C und unter 1100 °C aufschmelzen, läßt sich die Genauigkeit der Messung auf einen Bereich um ± 30 K festlegen. Im Millimeterwellenfeld liegt das Temperaturintervall, in dem Gold aufschmilzt, zwischen 1050 °C und 1080 °C, was eine Genauigkeit der Temperaturmessung auf etwa ± 15 K ergibt.

Um die Genauigkeit des Thermoelements zu quantifizieren, wurde es gegen den Schmelzpunkt von Gold (1064 °C) kalibriert. Die vom Thermoelement in der Temperaturmessung verursachte Abweichung beträgt weniger als 1 %.

Die Methode in Kombination mit dem interne Meßfehler des Thermoelements, welcher mit weniger als 1 % bestimmt wurde, ermöglicht eine Aussage über den gesamten Meßfehler der Temperaturmessung. Des weiteren bietet diese Form der Temperaturmessung die Möglichkeit, die Temperaturverteilung im Probenvolumen zu messen, ohne dort direkt eine Meßeinheit anzubringen, welche die massive Probe zerstört und somit fehlerbehaftet ist. Die iterativen Schritte zur Kalibrierung der Temperaturmessung an der Oberfläche ermöglichen eine Aussage über die Temperatur und lassen den Schluß zu, daß die gemessenen Temperaturen wirklich der Probentemperatur entsprechen und die niedrigeren Sinteremperaturen keine Artefakte sind.

4.5. VERFOLGUNG DES SINTERPROZESSES DURCH DILATOMETRIE

Um über Sinterversuche an einzelnen Proben oder Chargen hinaus das Verdichtungsverhalten untersuchen zu können, erschien es sinnvoll, dilatometrische Meßkurven aufzunehmen. Die Messungen von Längenänderungen als Funktion der Temperatur ist in den Materialwissenschaften eine wichtige Methode zur Charakterisierung des Sinterprozesses. Es werden zwei verschiedene Meßmethoden unterschieden, die Dilatometrie und die Interferometrie, wobei letztere weitaus weniger verbreitet und kommerziell kaum erhältlich ist. Viele physikalische Vorgänge in Materialien lassen sich über die temperaturabhängige Längenänderung beschreiben, so z.B. die martensitische Umwandlung von Stahl in der Abschreckung, Umwandlungen in Gläsern bei höheren Temperaturen oder Entglasungsprozesse. Bei der Untersuchung von Keramiken wird vor allem der Sinterschrumpf, welcher durch Diffusionsprozesse gesteuert wird, über die Längenänderung beschrieben. Es wird nur der Schrumpf in eine ausgezeichnete Richtung gemessen. Diese wird in Relation zur Ausgangslänge der Probe gesetzt und in Prozent ausgedrückt. Jedoch läßt sich der gesamte Schrumpf bei Annahme, daß er in einer Keramik isotrop ist, nach Gl. (24) berechnen. Nach einer Messung, bei der kein Gewichtsverlust auftritt, kann so auch die Enddichte bestimmt werden.

$$\text{Gl. (24)} \quad (a) \quad V_s = \frac{dV}{V_0} = \left(1 - \frac{dL}{L_0}\right)^3$$

V_s = relative Volumenänderung

Der grundlegende Aufbau eines Dilatometers besteht aus einem gefederten Stempel in einem Gehäuse. Meist sind beide Komponenten aus dem gleichen Material gefertigt. In kommerziellen Dilatomern werden Aluminiumoxid, Quarzglas und unter anderem auch Graphit verarbeitet. Am Ende des Stempels ist ein induktiver Meßaufnehmer angebracht. Die meist zylindrische Probe befindet sich zwischen dem Stempel und dem Gehäuse und wird durch die Federkraft gehalten.

Während des Aufheiz- und Abkühlungsprozesses verändert sich die Länge der Probe und verschiebt die Position des Stempels relativ zum induktiven Wegaufnehmer. Diese Bewegung wird in ein Signal umgewandelt, ausgelesen und zusammen mit Zeit und Temperatur abgespeichert. Man erhält eine zeitaufgelöste Messung von Dehnung bzw. Schwindung und ein Temperaturprofil in Abhängigkeit von der Zeit. Im allgemeinen werden die Längenänderungen dann gegen die Temperatur aufgetragen und können in Sinterraten umgerechnet werden.

4.5.1. Dilatometrie beim konventionellen Sintern

Für die Dilatometrie im konventionellen Heizverfahren wurde ein kommerziell erhältliches Dilatometer der Linseis GmbH, Mod. L75, genutzt. Die Meßeinheit besteht aus hochreinem Aluminiumoxid, und das System ist für den Temperaturbereich bis 1550 °C ausgelegt. Die realisierbaren Aufheizraten liegen zwischen 0.5 und 5 K/min.

Die Kalibrierung des Systems wurde über Leermessungen, d.h. ohne Probenkörper, durchgeführt. In dieser Messung werden die Längenänderung des Stempels und des Systems aufgezeichnet, welche dann bei Messungen mit Proben berücksichtigt werden.

4.5.2. Dilatometrie bei Mikrowellenfrequenzen

Für Mikrowellenapplikatoren sind Dilatometer kommerziell nicht erhältlich, daher wurde erstmals ein Mikrowellendilatometer für Applikatoren höherer Frequenzen konzipiert und in die 30 GHz-Technologieanlage eingebaut.

Aufgrund des vom konventionellen Sintern unterschiedlichen Erwärmungsverhaltens muß ein Dilatometer beim Einsatz im Mikrowellenfeld im Vergleich zu einem konventionellen Dilatometer weiteren prozeßspezifischen Ansprüchen gerecht werden.

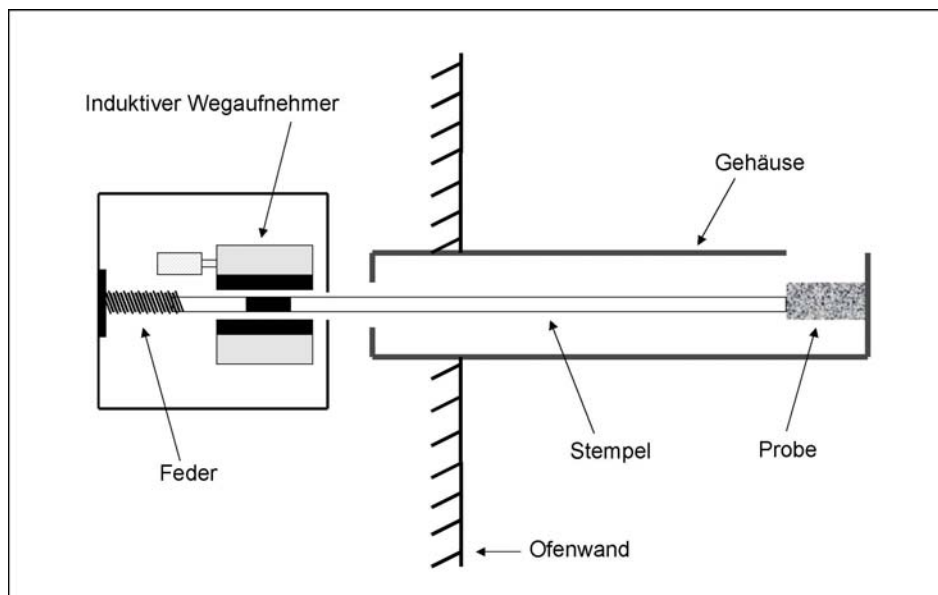


Abb. 41 Schematische Darstellung des Dilatometerquerschnitts

Wie in Abb. 41 zu erkennen ist, befindet sich die Probe vollständig im Gehäuse, so daß Mikrowellenabschirmung der Probe auftreten könnte. Daher ist für das Gehäuse ein Material zu wählen, welches möglichst mikrowellentransparent ist, um eine zusätzliche Heizung durch Wärmestrahlung des Gehäuses zu vermeiden.

Des Weiteren ist eine Beständigkeit gegen große Temperaturgradienten notwendig. Es kommt über die Länge des Dilatometers zu einem Temperaturgradienten von Proben­temperatur (bis zu 1600 °C) zu Kühlwassertemperatur an den Wänden des Applikators. Ebenso muß eine ausreichende Thermoschockbeständigkeit vorhanden sein, um den für Mikrowellenheizung üblichen hohen Aufheiz- und Abkühlraten standzuhalten. Als Material wurde daher hochreines Aluminiumoxid gewählt.

Es ist nicht möglich, das gesamte Dilatometersystem aus diesem Material zu fertigen, da Mikrowellenleckstrahlung aus dem Ofen hinaus vermieden werden muß. Dies ist besonders kritisch, da 30 GHz-Mikrowellen eine sehr kurze Wellenlänge von nur 10 mm haben.

Das Aluminiumoxidschutzrohr sowie der Aluminiumoxidstempel wurden geschnitten und durch Metallsegmente ersetzt. Diese wurden so bemessen, daß die Aluminiumoxidkomponenten in der Applikatorwand enden, um Mikrowellentransparenz und die Hochtemperatur-Beständigkeit innerhalb des Applikators zu erhalten. Die Metallverlängerungen des Hüllrohres und des Stempels gewährleisten die Hochfrequenzabschirmung. Durch einen entsprechenden Flansch wird das System horizontal in den Applikator eingeführt, so daß sich der Meßaufnehmer außerhalb des Applikators befindet (Abb. 42). Das so ausgelegte Dilatometer arbeitet zuverlässig im Bereich von Raumtemperatur bis 1600 °C und ist mit bis zu 80 K/min heizbar.

Um auch bei der Probenerwärmung großen Wärmeverlusten an der Probenoberfläche entgegen zu wirken, wird die Dilatometerspitze in eine Mullitfaser-Box eingebettet. Die Temperatur wird mittels eines S-Typ Thermoelements im direkten Kontakt mit der Probe gemessen.

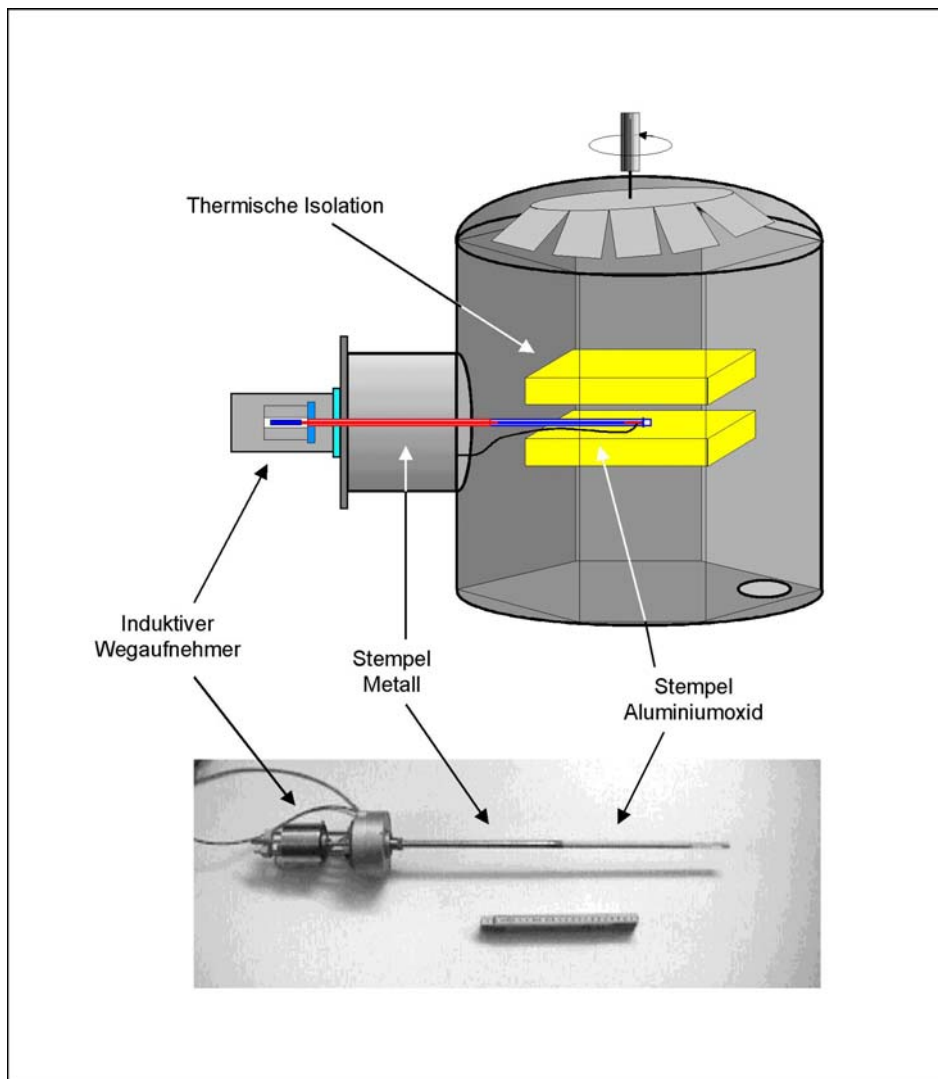


Abb. 42 Foto des Dilatometers und Schema des Mikrowellendilatometers

Zur Kalibrierung ist im Millimeterwellenfeld eine Leermessung nicht möglich, da die Millimeterwellen von hochreinem Aluminiumoxid des Stempels nur in geringem Maße absorbiert werden. Während einer Messung mit einer stärker absorbierenden Probe jedoch erfolgt eine Wärmeübertragung durch diese. Das sich ausbildende Wärmeprofil im Dilatometer variiert mit der Absorptionsfähigkeit der Probe und der eingestrahelten und somit der Probe zur Verfügung stehenden Leistung und ist somit im allgemeinen anders als das Temperaturprofil einer Leermessung.

Aus diesem Grund wurden die Kalibrierungen im Mikrowellendilatometer mit dichtgesinterten Proben aus dem gleichen Material wie die zu messende Probe durchgeführt. Dabei ist die Berücksichtigung des sich ausbildenden Temperaturprofils im Dilatometerquerschnitt gewährleistet. Es wird angenommen, daß das Ankopplungsverhalten einer dichtgesinterten Keramik unverändert gegenüber ihrem Grünzustand ist. Ebenso wurde angenommen, daß

sich die thermische Ausdehnung einer Materialprobe im Grünzustand nicht von der im dichtgesinterten Zustand unterscheidet. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für die gemessenen Keramiken liegen in der Größenordnung von $10^{-6}/K$. So beträgt die thermische Ausdehnung bei 1400 °C von Zirkoniumoxid 0.00882 %. Aufgrund dieser Überlegungen über die Ausbildung eines inhomogenen Temperaturprofils im Dilatometer wurden zunächst Kalibrierungsmessungen mit Aluminiumoxid als verlustarmem und Siliziumkarbid, SiC, als verlustreichem Material durchgeführt. Im weiteren wurden auch Kalibrierungsversuche mit Zirkoniumoxid und Blei-Zirkonat-Titanat durchgeführt.

Eine dichte Probe aus Siliziumkarbid mit einer Länge von 12 mm wurde in das Dilatometer eingebaut und mit 5 K/min geheizt. Nach einer Haltezeit von 10 min bei 1300 °C wurde die Leistungseinstrahlung abgeschaltet, während die Datenaufzeichnung von Beginn des Heizprozesses bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur durchgeführt wurde.

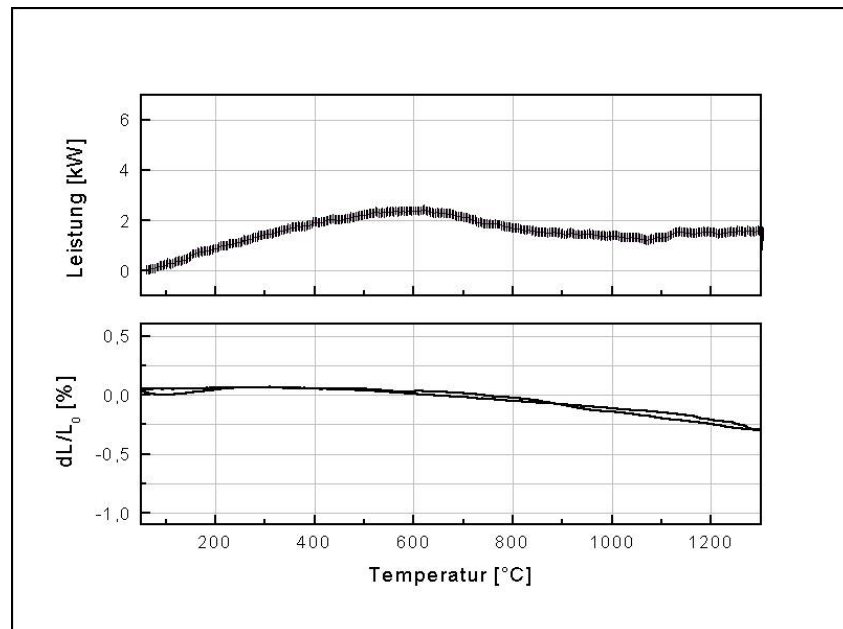


Abb. 43 Relativer Schrumpf des Siliziumkarbidkörpers und Leistungseinstrahlung gegen die Temperatur

Aus dem Verlauf des relativen Schrumpfes ist zu erkennen, daß sich die Probe zunächst im Temperaturbereich von 200 - 500 °C scheinbar ausdehnt (Abb. 43). Dies ist auf die Ausbildung des für Mikrowellenheizung typischen Temperaturprofils eines höher temperierten Inneren gegenüber einer kühleren Oberfläche zurückzuführen. Die SiC-Probe koppelt mit steigender Leistung besser an die eingestrahlte Energie an, heizt sich stärker auf und dehnt sich thermisch aus, während im kühleren Aluminiumoxid-Schutzrohr bei niedrigeren Temperaturen vernachlässigbar geringe Änderungen der Dimensionen auftreten. Im Temperaturbereich von 800 °C bis etwa 1300 °C ist eine scheinbare Verkürzung um

0.3 % der Probe zu beobachten. Dieses Verhalten ist nicht auf den Schrumpf der Kalibrierungsprobe, sondern auf die unterschiedlichen Ausdehnungen von Siliziumkarbid und Aluminiumoxid zurückzuführen. Obwohl die SiC-Probe eine stärkere Heizung durch das bessere Absorptionsverhalten erfährt, ist die damit verbundene absolute thermische Ausdehnung schwächer als die des Schutzrohres. Die Kurve ist leicht oszillierend und stellt sich beim Abkühlungsprozeß wieder auf den Nullpunkt ein.

Eine Kalibrierungsmessung mit gleichen Parametern wurde mit einem Aluminiumoxidkörper durchgeführt. Die gleiche grafische Darstellung der Messergebnisse zeigt, daß im Bereich bis 600 °C Oszillationen im Dilatometersignal zwischen - 0.55 und 0.35 % Längenänderung auftreten (Abb. 44). Diese korrespondieren mit der Leistungseinstrahlung insofern, daß eine scheinbare Verkürzung der Probe zu sehen ist, wenn die eingestrahlte Leistung zunimmt und umgekehrt. Eine Erniedrigung der Leistungseinstrahlung minimiert den scheinbaren Schrumpf der Probe und verursacht eine scheinbare Ausdehnung.

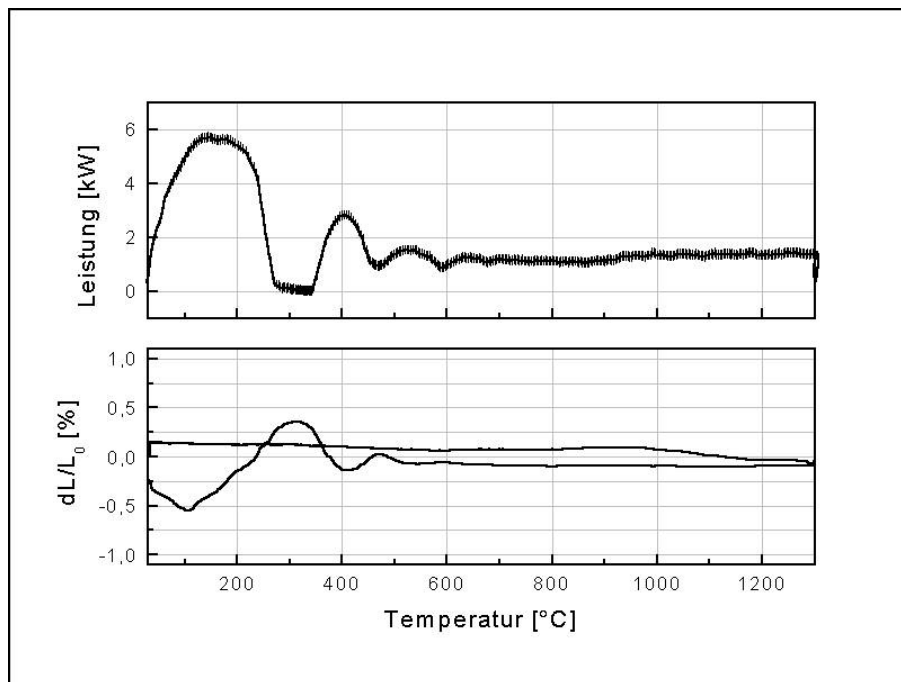


Abb. 44 Relativer Schrumpf des Aluminiumoxidkörpers und Leistungseinstrahlung gegen die Temperatur

Erklärbar ist dies ebenfalls durch die Ausbildung eines ungleichmäßigen Temperaturprofils. Der niedrige dielektrische Verlust des Aluminiumoxids erfordert eine höhere Leistungseinstrahlung als bei SiC. Aufgrund der stärkeren dielektrischen Verluste im Schutzrohr als im Dilatometerstempel bildet sich ein Temperaturprofil aus, bei dem der Stempel im Vergleich zum umgebenden Schutzrohr eine niedrigere Temperatur als dieses aufweist. Dies führt zu einer Verschiebung des Schutzrohres aufgrund der thermischen Ausdehnung und ergibt einen scheinbaren Schrumpf im Dilatometersignal.

Es wäre notwendig, für jede Heizrate eine entsprechende Kalibrierungskurve aufzunehmen, da angenommen werden kann, daß durch die höhere eingestrahlte Leistung eine entsprechend stärkeres Signalverhalten auftritt. Da in dieser Studie die Messungen zum Vergleich mit konventionellem Sinterverhalten mit 5 K/min durchgeführt worden sind, wurden die Kalibrierungskurven für Zirkoniumoxid und Blei-Zirkonat-Titanat ebenfalls jeweils mit 5 K/min aufgenommen. Die maximale Temperatur wurde für Zirkoniumoxid bei 1100 °C und für Blei-Zirkonat-Titanat bei 1200 °C eingestellt (Abb. 45, 46). Es erfolgte danach für beide Messungen eine freie Abkühlung auf Raumtemperatur.

Das Meßsystem mit dem Zirkoniumoxid-Kalibrierungskörper dehnt sich mit steigender Temperatur bis etwa 0.65 % aus und fällt bei der Abkühlung auf die Ausgangslänge ab, so daß die Kurve eine Schleife bildet, die sich zur Kalibrierung eignet.

Der PZT-Kalibrierungskörper dehnt sich zusammen mit dem Meßsystem bis zu einer Temperatur von etwa 250 °C um etwa 0.06 % und fällt bei höherer Temperatur nahezu stetig bis auf -1 % ab (Abb. 46). Bei der Abkühlung dehnt sich das System wieder aus, so daß die Ausgangslänge erreicht wird. Die Messung bildet ebenfalls eine Schleife, die sich zur Kalibrierung der Meßwerte eignet.

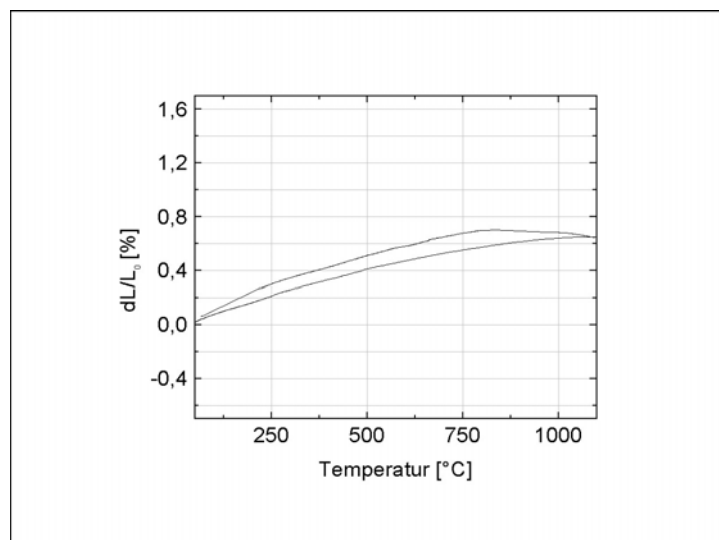


Abb. 45 Ausdehnungsverhalten des Zirkoniumoxid-Kalibrierungskörpers

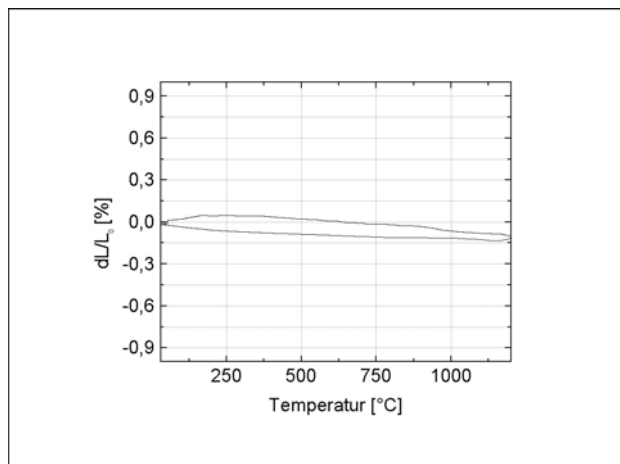


Abb. 46 Ausdehnungsverhalten des PZT-Kalibrierungskörpers

Um die Abhängigkeit von scheinbarem Schrumpfung und der eingestrahlten Leistung stärker hervorzuheben, wurden Messungen an allen Kalibrierungskörpern durchgeführt, in denen manuell hohe Leistungen beim Heizen der Kalibrierungsproben eingestellt wurden. Die zeitaufgelöste Auftragung von eingestrahelter Leistung und Meßsignal verdeutlicht die Abhängigkeit des Signals von dem sich ausbildenden Temperaturprofil und bestätigt den Einfluß der Leistungseinstrahlung (Abb. 47).

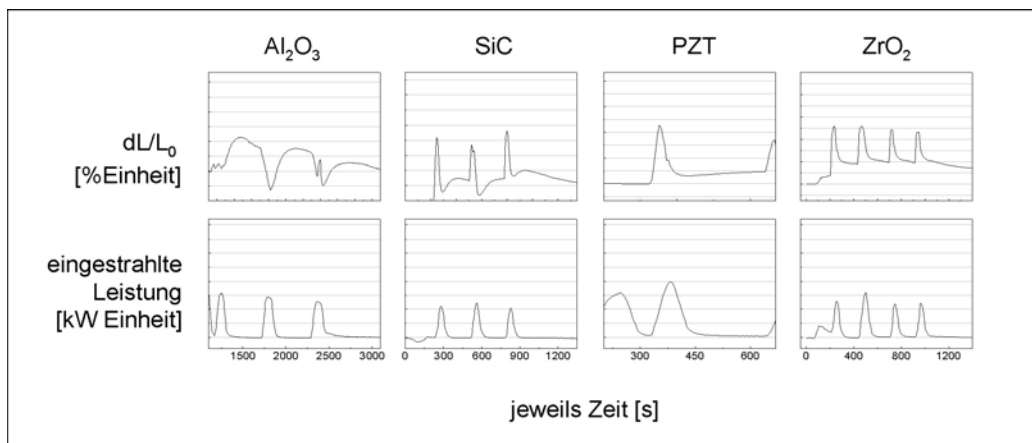


Abb. 47 Dilatometersignal der unterschiedlichen Kalibrierungskörper und eingestrahlte Leistung gegen die Temperatur

Im Falle von Aluminiumoxid wird deutlich, daß eine hohe eingestrahlte Leistung den bereits in Abbildung 46 sichtbaren scheinbaren Schrumpfung der Probe zur Folge hat. Im Falle von SiC, PZT und ZrO₂ ist der Einfluß der hohen Leistungseinstrahlung invers, d.h. es erscheint eine scheinbare Dehnung des Probekörpers.

5. ERGEBNISSE

5.1. GESINTERTES ZIRKONIUMOXID

5.1.1. SINTEREXPERIMENTE MIT NANOSKALIGEM ZIRKONIUMOXID

Es wurden einzelne zylindrische Proben konventionell verdichtet. Die Sintertemperatur wurde auf 1300 °C festgelegt, da Sinterexperimente bei 1200 °C nur dann zu Dichten über 96 %TD führten, wenn die Haltezeiten auf über 120 min eingestellt wurden. Es wurden jeweils zwei Proben bei 1300 °C für 2 h, 4 h, 6 h und 8 h gesintert. Die Stäbe wurden in Chargen von 15 Stück gesintert und für 60 – 120 min auf 1300 °C gehalten.

PROBEN- GEOMETRIE	SINTER- TEMPERATUR [°C]	HALTEZEIT [min]	GRÜNDICHTE		SINTERDICHTEN	
			[g/cm ³]	[%TD]	[g/cm ³]	[%TD]
Zylinder	1100	60	3.1	51.4	5.4	89.6
Zylinder	1100	120	3.13	51.9	5.6	92.9
Zylinder	1200	60	3.15	52.2	5.75	95.3
Zylinder	1200	120	3.25	53.9	5.8	96.2
Zylinder	1300	12	3.2	53.1	5.84	96.8
Zylinder	1300	60	3.17	52.6	5.85	97.0
Zylinder	1300	120	3.09	51.2	5.95	98.7
Zylinder	1300	180	3.15	52.2	5.94	98.5
Zylinder	1300	240	3.05	51.6	5.94	98.5
Zylinder	1300	360	3.03	50.2	5.98	99.1
Zylinder	1300	480	3.13	51.9	5.94	98.5
Stäbchen	1300	60	2.59	43.0	5.57	92.4
Stäbchen	1300	120	2.86	47.4	5.68	94.5
Stäbchen	1300	180	2.79	46.3	5.82	96.5
Stäbchen	1300	240	2.71	45.0	5.79	96.0
Platten	1300	60	2.16	35.8	5.63	93.4
Platten	1300	120	2.17	36.0	5.72	94.9

Tab. 12 Sintertemperatur, Haltezeit, Grün- und Sinterdichte der konventionell gesinterten ZY3-Proben

In Tabelle 12 sind die Sinterparameter und Dichten für einige Proben aufgeführt. Die Sinterdichten (SD) wurden geometrisch bestimmt. Im Falle der Stäbchen wurden diese vor Bestimmung der Dichten planparallel geschliffen und poliert, da sie nach dem Sintervorgang aufgrund von Dichtegradienten, welche beim Preßvorgang entstanden sind, z.T. leichte Krümmungen aufwiesen.

Bei den Sinterexperimenten im 2.45 GHz-Mikrowellenfeld wurden Proben in einem von vier SiC-Stäben umgebenen Aluminiumoxidtiegel geheizt. Die ersten Versuche ergaben Proben mit stärkerer Verdichtung auf der unteren Seite, was auf ein ungleichmäßiges Temperaturprofil schließen ließ. Daher wurden die Proben in loses Aluminiumoxid-Pulver eingebettet, um einen einseitigen erhöhten Wärmeverlust zu vermeiden und eine gleichmäßigere Temperaturverteilung zu gewährleisten.

Bei Sintertemperaturen von 1100 °C und 1200 °C wurden die Proben für 10 – 60 min gehalten. Die maximale Dichte von 5.63 g/cm³, 93.4 %TD, wurde bei 1200 °C und 60 min erreicht. Proben mit großem Aspektverhältnis wie Stäbchen oder Platten ohne Schäden zu sintern, war nicht möglich. Die Proben wiesen aufgrund der ungleichmäßigen Verteilung des elektromagnetischen Feldes und somit der Wärmeverteilung allesamt Risse auf.

PROBEN- GEOMETRIE	SINTER- TEMPERATUR [°C]	HALZEIT [min]	GRÜNDICHTE		SINTERDICHTEN	
			[g/cm ³]	[%TD]	[g/cm ³]	[%TD]
Zylinder	1100	0	3.08	51.0	5.31	88.0
Zylinder	1100	10	2.95	48.9	5.28	87.6
Zylinder	1200	0	3.28	54.4	5.97	99.0
Zylinder	1200	0	2.97	49.3	5.61	93.0
Stäbchen	1200	10	2.67	44.2	5.59	92.7
Stäbchen	1200	60	2.65	43.9	5.68	94.2
Stäbchen	1300	10	2.73	45.3	5.18	85.9
Stäbchen	1300	30	2.71	45.0	5.23	86.7
Stäbchen	1300	60	2.56	42.5	5.83	96.7
Stäbchen	1400	10	2.54	42.2	5.84	96.8
Stäbchen	1400	60	2.59	43.0	5.97	99.0
Platten	1300	30	2.62	42.4	5.28	87.6
Platten	1300	60	2.32	38.47	5.86	97.2

Tab. 13 Sintertemperatur, Haltezeit, Grün- und Sinterdichte der bei 30 GHz gesinterten ZY3-Proben

Die Sintertemperaturen für eine Serie von Experimenten wurden im 30 GHz-Gyrotron System bei 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C und 1400 °C eingestellt und die Haltezeiten zwischen 0 und 60 min variiert. Um größere Chargen von Proben sintern zu können, wurde in der 30 GHz-Technologie-Anlage das Hybridheizsystem genutzt. Nach entsprechender Optimierung des Temperaturprofils wurden jeweils 15 Stäbe in einem Versuch gesintert.

Die verschiedenen Proben umfaßten zylindrische Proben, Stäbchen und Platten (Tab. 13).

5.1.2. Dilatometeruntersuchungen an Zirkoniumoxid

Um den konventionellen Sinterverlauf des ZY3 zu untersuchen, wurden Messungen im Dilatometer durchgeführt. Die Proben wurden mit 5 K/min auf 1300 °C geheizt und dort für 60 min gehalten. Es ist der zeitabhängigen Darstellung des Schrumpfverlaufes zu entnehmen, daß der Sintervorgang bei etwa 950 °C beginnt und bei 1300 °C abgeschlossen ist (Abb. 48).

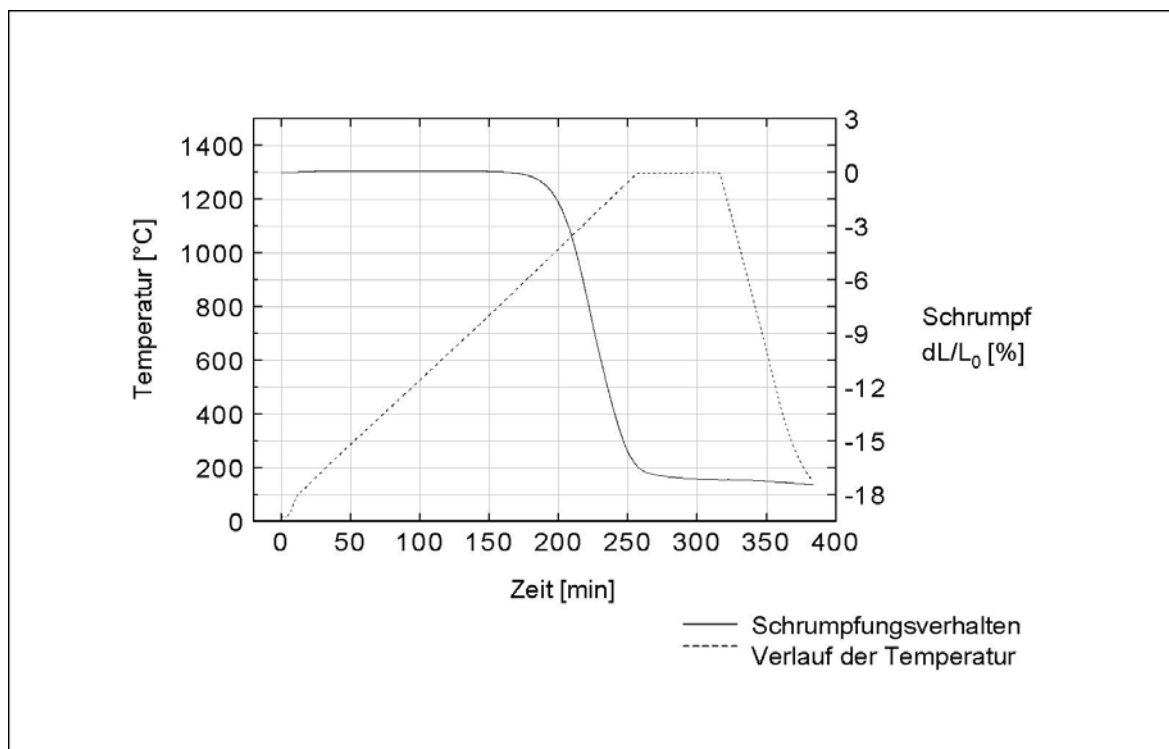


Abb. 48 Konventionelle Dilatometerkurve von ZY3, Heizrate 5 K/min auf 1300 °C, 60 min

Im Mikrowellendilatometer wurden Messungen mit verschiedenen Aufheizraten zwischen 5 K/min und 80 K/min auf 1200 °C durchgeführt. In nachfolgender Grafik sind die unkalibrierten linearen Längenänderungen der jeweiligen Proben gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 49). Alle im Millimeterwellendilatometer gesinterten Proben wiesen keine Risse oder sonstige Schädigungen auf. Die erreichten Sinterdichten lagen zwischen 5.69 g/cm^3 und 5.91 g/cm^3 , 94.3 – 98.0 %TD.

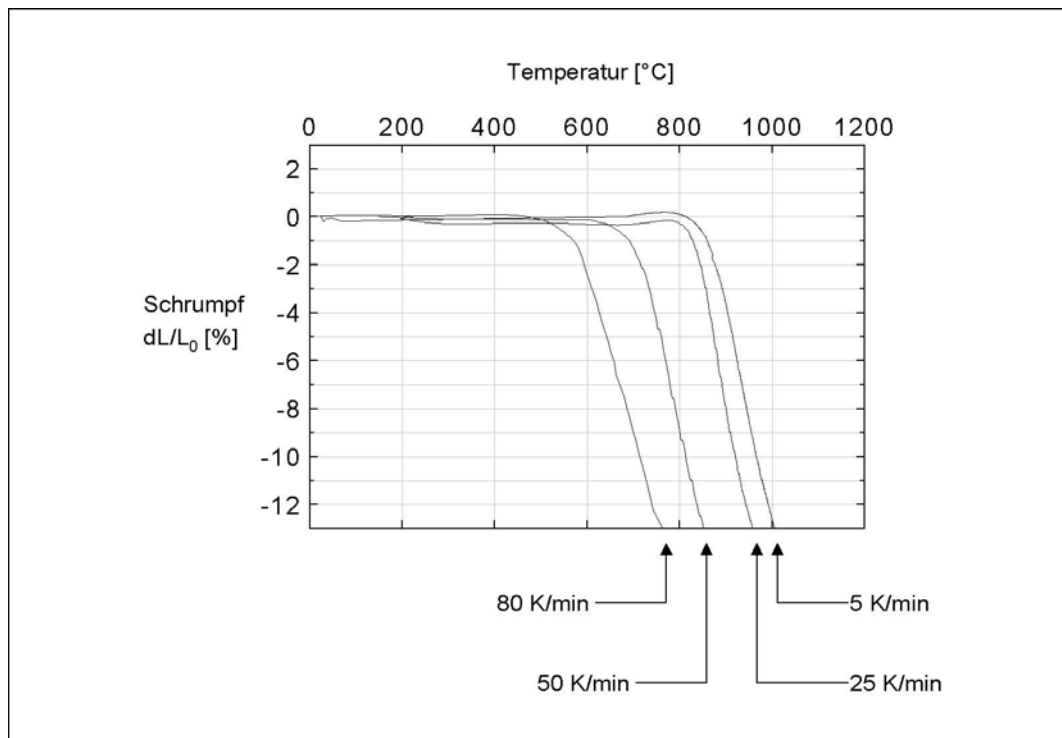


Abb. 49 Dilatometerkurven von ZY3 im 30 GHz-Mikrowellenfeld, mit 5, 25, 50 und 80 K/min Heizraten

Zu erkennen ist, daß mit zunehmender Heizrate eine Erniedrigung der Temperatur, bei welcher der Schrumpfung beginnt, erfolgt. Der Sinterbeginn der Proben, die mit 5 K/min geheizt worden sind, liegt bei etwa 800 °C. Dies gilt auch in etwa für Messungen, bei denen 25 K/min als Heizrate gewählt wurde. Eine Erhöhung der Heizrate auf 50 K/min verursacht das Einsetzen des Schrumpfens bei 650 °C. Bei 80 K/min setzt der Sinterbeginn bei 500 °C ein.

Zum Vergleich wurden Dilatometerkurven beider Heizmethoden mit gleicher Aufheizrate von 5 K/min herangezogen. Wie in Abbildung 49 erkennbar setzt der Schrumpfung im Millimeterwellenfeld bei ca. 820 °C ein. Beim konventionellen Heizen weicht die Kurve erst bei einer um 50 K höheren Temperatur vom anfangs linearen Verlauf ab. Zudem tritt im Mikrowellenfeld eine stärkere Verdichtung auf. Sie ist in den Dilatometeraufnahmen zu erkennen, und sie wird noch deutlicher bei der Auftragung der Sinterraten, der numerischen Temperaturableitung der Schrumpfungskurven (Abb. 50). Diese zeigen deutlich, daß das Maximum des Sinterns im Millimeterwellenfeld bei 970 °C liegt, während im konventionellen Sinterprozeß das Maximum bei 1130 °C liegt. Dies ist eine Differenz von 160 K.

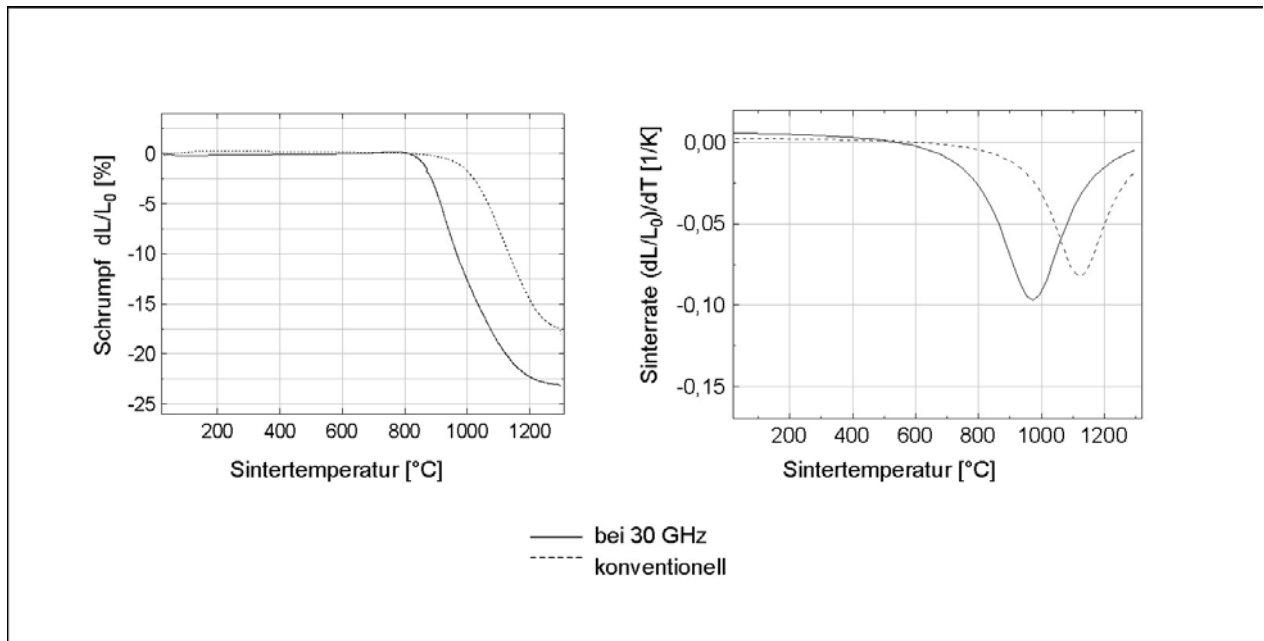


Abb. 50 Dilatometerkurven und Sinterraten von ZY3, konventionell und mit Millimeterwellen gesintert mit jeweils 5 K/min

5.1.3. Charakterisierung von gesintertem Zirkoniumoxid

In einem ersten Schritt wurden alle Proben nach dem Sintervorgang makroskopisch auf Risse und Verformungen untersucht. Soweit keine vorhanden waren, erfolgte die Bestimmung der Dichte über Probenmasse und Probengeometrie.

Die direkte Bestimmung der durchschnittlichen Korngröße über die Auswertung von REM-Aufnahmen des Gefüges erwies sich als sehr schwierig, da mit einem konventionellen Rasterelektronenmikroskop die vorhandenen Korngrößen nicht mehr aufgelöst werden konnten. Daher wurde auf die indirekte Methode durch Röntgenbeugung zurückgegriffen, bei der die Verbreiterung von Röntgenpeaks die Berechnung der durchschnittlichen Korngröße in der Probe zulässt.

Die Charakterisierung über Röntgendiffraktion beruht auf der Reflexion von Röntgenstrahlen an den Gitterebenen eines kristallinen Materials. Aufgrund der geringen Absorption findet die Reflexion nicht nur an der ersten Netzebene sondern auch an den dahinter folgenden Netzebenen statt, so daß es zu meßbaren Interferenzen zwischen den an verschiedenen Ebenen reflektierten Röntgenstrahlen kommt. Der Gangunterschied der Strahlen kann durch die Bragg'sche Gleichung formuliert werden (Gl. (25)).

Gl. (25)
$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

n = ganze Zahl, λ = Wellenlänge, d = Abstand der Netzebenen, θ = Einfalls- bzw. Reflexionswinkel

Das Muster, welches aus diesen Reflexen unterschiedlicher Intensität entsteht, ist für eine kristalline Substanz typisch und kann somit zu ihrer Identifikation herangezogen werden. In Abbildung 51 sind die Peaks für Zirkoniumoxid aufgetragen.

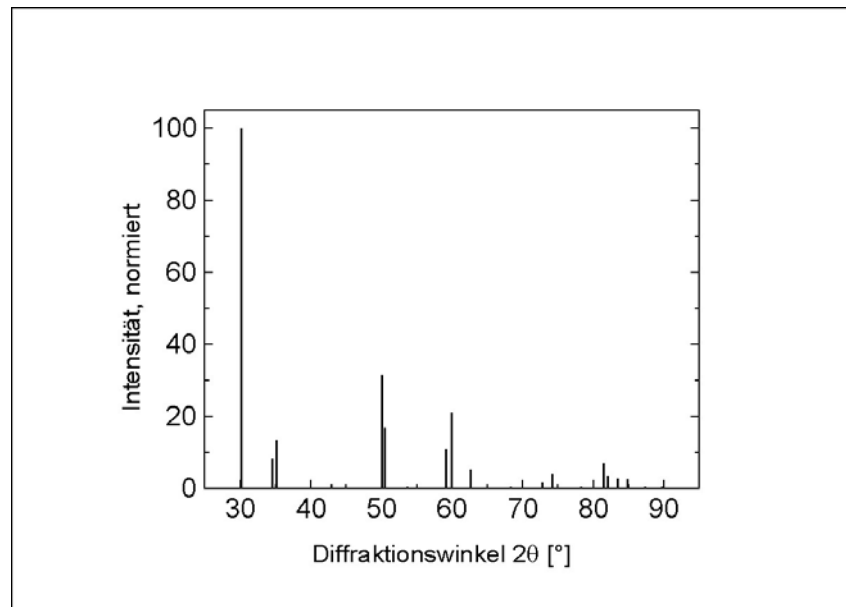


Abb. 51 Intensitätsmuster der Peaks von tetragonalem Zirkoniumoxid, JCPDS 81-1545, [JCP98]

Unter idealen Umständen würden bei der Untersuchung eines fehlerfreien Einkristalls die abgebildeten Peaks entstehen. Bei der Röntgenaufnahme eines Pulverpräparates kommt es jedoch zur Verbreiterung der Peaks aufgrund von gerätespezifischen Parametern wie Einstellung der Blenden und der daraus folgenden Divergenz des Röntgenstrahls als auch aufgrund von materialspezifischen Einflüssen der Probe. Die Korngröße ist ein entscheidender Faktor in der Peakverbreiterung, welche in Form der Halbwertsbreite zur Bestimmung der durchschnittlichen Korngröße herangezogen wird. Für die Berechnung der durchschnittlichen Korngröße gilt die Scherrer-Gleichung (Gl. (26)).

Gl. (26)
$$D = \frac{K \cdot \lambda \cdot 180^\circ}{\beta \cdot \cos \theta \cdot \pi}$$

D = durchschnittliche Korngröße, K = Formfaktor, β = Korrekturfaktor für die Halbwertsbreite

Um die störenden Einflüsse der Peakverbreiterung auszuschließen, wurden Messungen durchgeführt, welche den Einfluß der Geräteparameter des Röntgendiffraktometers quantifizieren. In einem Versuchslauf wurde ein grobkristallines Pulver mit den gleichen Geräteeinstellungen wie bei der zu untersuchenden Substanz ausgemessen. Für die Bestimmung wurde ein Diffraktometer vom Typ D 5000, Siemens AG, mit Kupfer K_{α} -Strahlung und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV benutzt.

Aus der gemessenen Halbwertsbreite und den Gerätedaten ergibt sich der Korrekturfaktor β nach (Gl. (27)).

$$\text{Gl. (27)} \quad \beta = B_m - \frac{b^2}{B_m}$$

B_m = gemessene Halbwertsbreite, β = Geräte-Halbwertsbreite

Messungen an Lanthanhexaborid, LaB_6 , und grobkristallinem Zirkoniumoxid ergaben übereinstimmende Geräte-Halbwertsbreiten von 0.054° . Um eine Aufnahme des stärksten Peaks anzufertigen, wurde stets der Bereich von $28 - 31^\circ$ für 2θ aufgenommen. Die Schrittweite betrug 0.02° und die Meßzeit 120 s pro Schritt. In nachfolgender Abbildung sind die durchschnittlichen Korngrößen von sowohl konventionell als auch mikrowellengesinterten Proben gegen die Enddichte aufgetragen (Abb. 52).

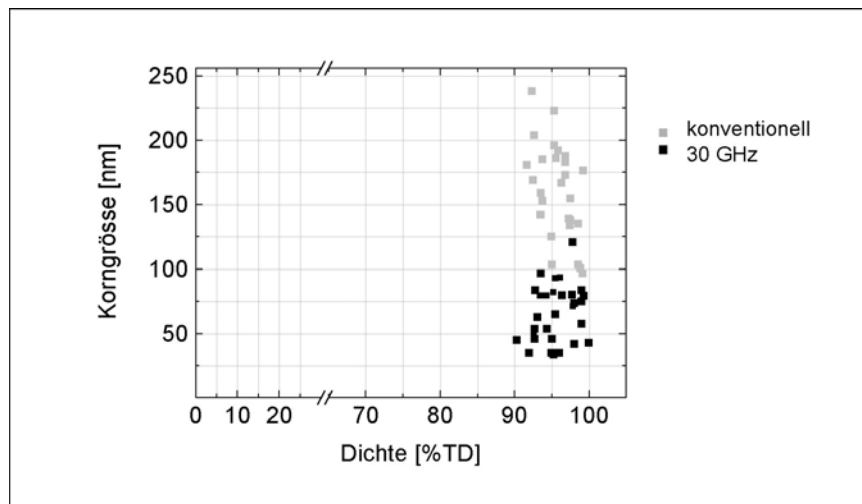


Abb. 52 Korngrößen von konventionell und mit 30 GHz-mikrowellengesinterten ZY3-Proben

In der grafischen Darstellung wird deutlich, daß bei gleichen Dichten von konventionellen und mit Mikrowellen gesinterten Proben letztere eine kleinere durchschnittliche Korngröße aufweisen.

Um die auf diese Weise indirekt ermittelte Korngröße zu verifizieren, wurden Aufnahmen mittels eines Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops (FE-SEM) angefertigt. Es wurden Bilder von Bruchflächen aufgenommen (Abb. 53, 54). In Abbildung 53 ist deutlich zu erkennen, daß es sich um ein feinskaliges Gefüge handelt. Die Körner der Probe liegen im Schnitt unter 100 nm.

Im Gegensatz dazu zeigen die in Abbildung 54 abgebildeten FE-SEM Bilder von konventionell gesinterten Proben wesentlich größere Körner. Aufgrund der zur Verdichtung notwendigen höheren Sintertemperaturen und langen Haltezeiten findet dort also ein stärkeres Kornwachstum statt.

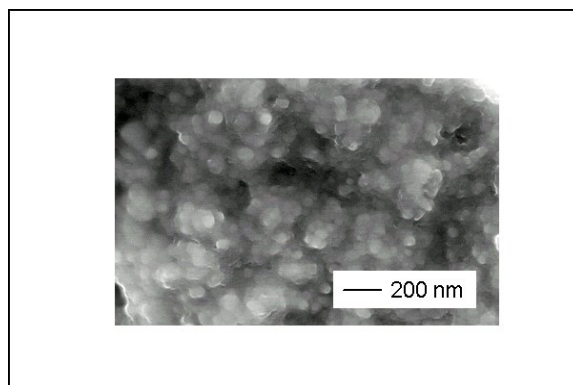


Abb. 53 Mit 30 GHz-Mikrowellen gesinterte ZY3-Probe, 1200 °C, 60 min Haltezeit

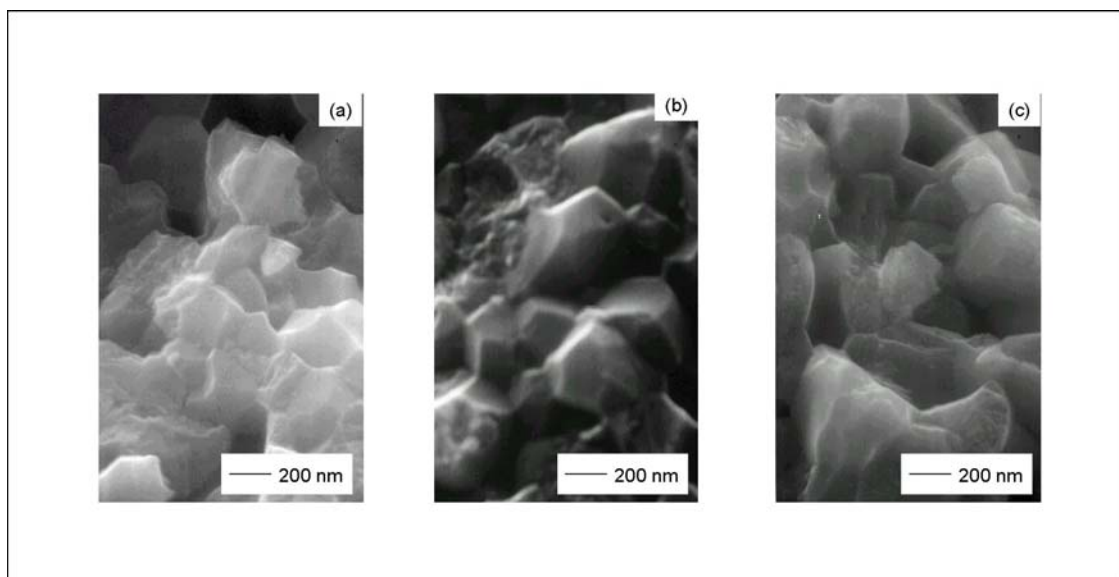


Abb. 54 Konventionell gesinterte ZY3-Proben, (a) 1200 °C und 120 min Haltezeit, (b) 1300 °C und 120 min Haltezeit, (c) 1300 °C und 3 h Haltedauer

In beiden Probengruppen wurden Porenräume von mehreren 100 nm Durchmesser gefunden (Abb. 55). Es ist im Porenbereich ein erhöhtes Kornwachstum zu erkennen. In mikrowellengesinterten Proben mit indirekt bestimmten durchschnittlichen Korngrößen von 30 - 50 nm sind Körner von bis zu 100 nm detektierbar. In konventionell hergestellten Proben von 150 nm durchschnittlicher Korngröße liegen an Porenoberflächen Körner mit bis zu 500 nm Durchmessern vor.

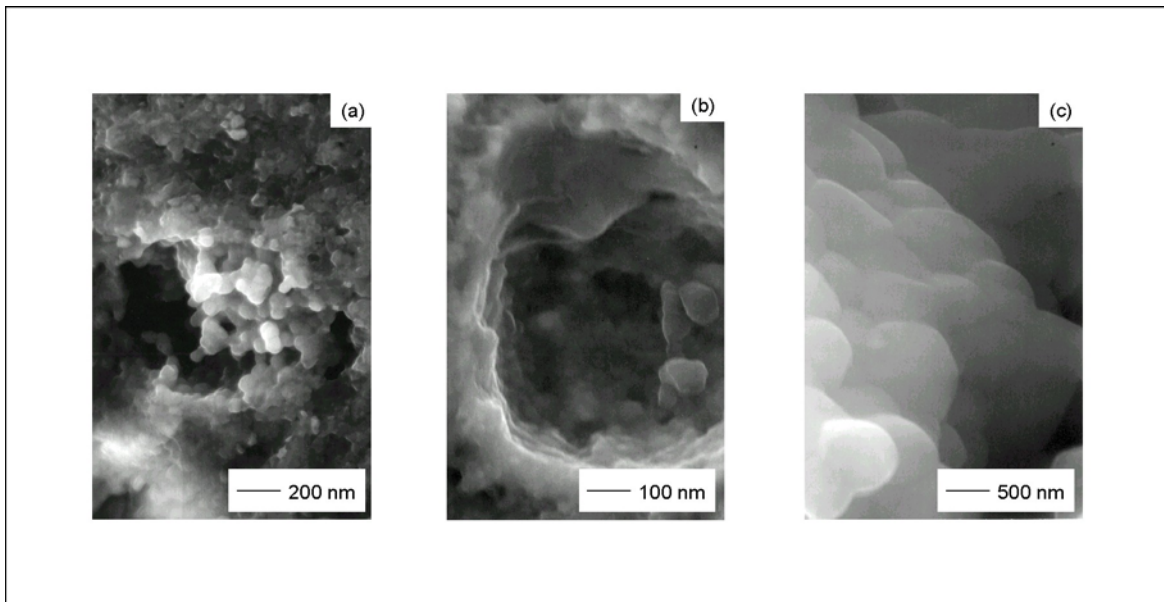


Abb. 55 Porenräume in gesinterten Zirkoniumoxidproben, (a) Millimeterwellensintern: 1200 °C ohne Haltezeit, (b) Millimeterwellensintern: 1250 °C und 10 min Haltezeit, (c) konventionelles Sintern: 1300 °C und 240 min Haltedauer

Um die Qualität der Fertigungsverfahren zu vergleichen, wurden auch die mechanischen Eigenschaften der Zirkoniumoxidproben charakterisiert. Hierbei lag das Augenmerk hauptsächlich darauf, Methoden anzuwenden, welche die tendenziellen Unterschiede von konventionell und mit Mikrowellen verdichteten Proben aufzeigen.

Die mechanische Charakterisierung umfaßt die Bestimmung der Reißfähigkeit K_{IC} mittels der Vickerhärte-Eindruckmethode und die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit anhand der 3-Punkt-Biegebruch-Methode.

Zur Bestimmung der Reißfähigkeit K_{IC} wurde das Modell V 100-C1 der Fa. Leco genutzt. Die in Epoxidharz eingebetteten Proben wurden eingespannt, und es wurden Härteeindrücke mit einem Diamanten mit einer Kraft von 8.9 N auf die polierten Oberflächen aufgebracht. Die sich auf der Oberfläche ausbildenden Palmquist-Risse wurden ausgemessen (Abb. 56).

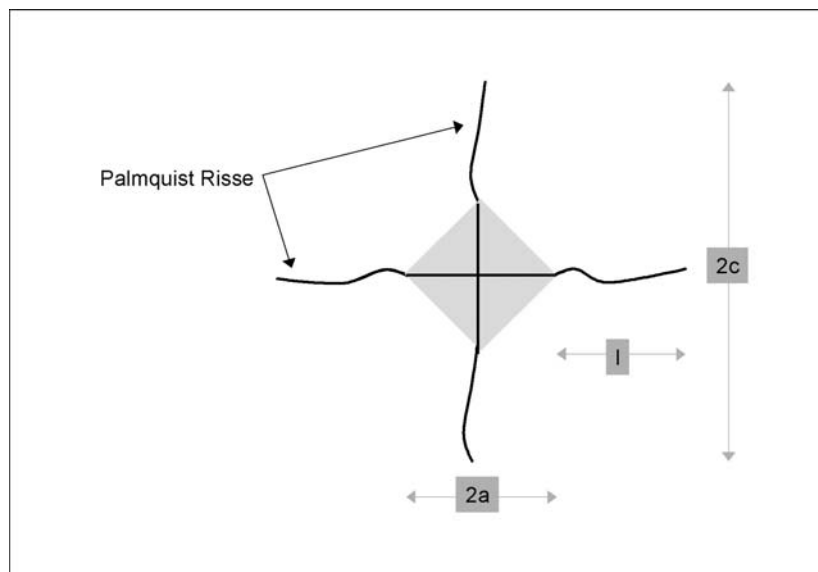


Abb. 56 Schema eines Vickers-Eindrucks mit ausgebildeten Palmquist-Rissen

Aus dem Verhältnis der Rißlängen läßt sich nach Munz und Fett die Rißzähigkeit wie folgt abschätzen (Gl. (28)) [Mun99]:

$$\text{Gl. (28)} \quad K_{IC} = 0.032 \cdot H \cdot \sqrt{a} \left(\frac{E_m}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c}{a} \right)^{-\frac{3}{2}} \left[\text{MPa}\sqrt{\text{m}} \right], \text{ wenn } \sqrt{a} < 2.5 \text{ m}$$

$$\text{oder } \frac{c}{a} < 3.5 \text{ m}$$

H = Vickershärte, E_m = E-Modul

Es wurden pro Probe 10 Eindrücke im Abstand von je 5 mm aufgebracht und die Risse ausgemessen. Die jeweils gemittelten Werte für sowohl konventionell als auch mit 30 GHz-Mikrowellen gesinterten Proben sind in Abbildung 57 mit entsprechenden Fehlerbalken aufgetragen.

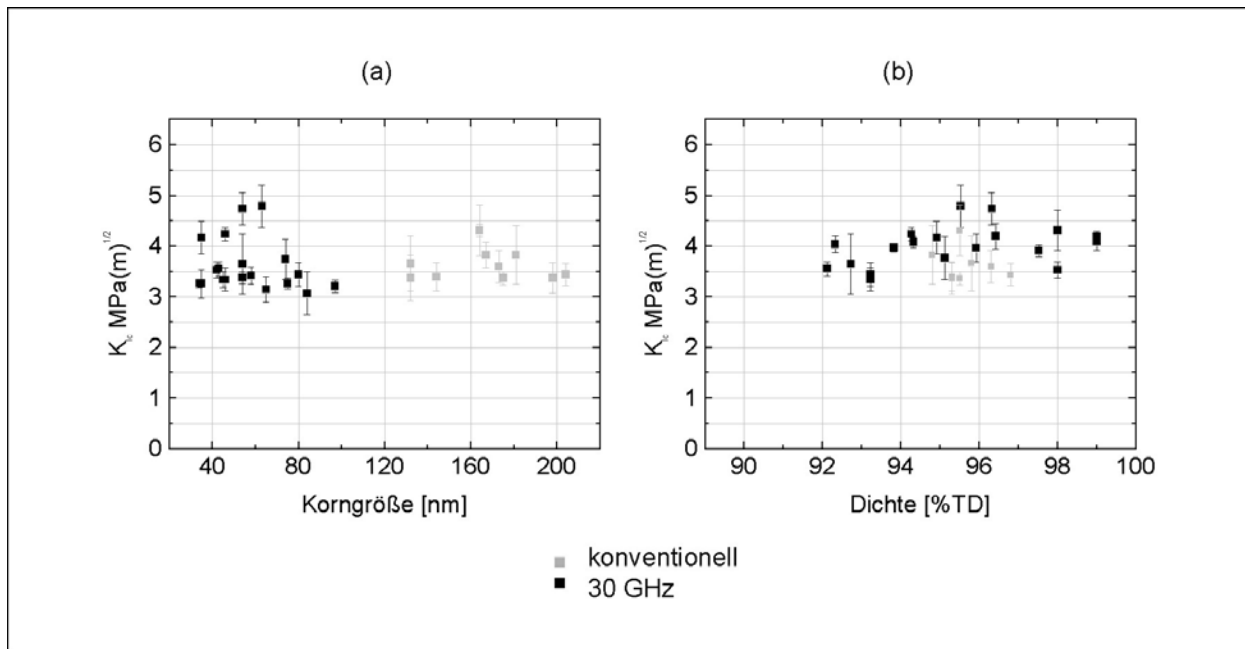


Abb. 57 Rißzähigkeiten der konventionell und der millimeterwellengesinterten Proben, aufgetragen gegen (a) durchschnittliche Korngröße und (b) Dichte

Es ist in Abbildung 57(a) erkennbar, daß kein signifikanter Unterschied in der Rißzähigkeit von konventionell und mit 30 GHz-Mikrowellen gesinterten Proben vorliegt. Die Rißzähigkeit zeigt auch keine Varianz in Abhängigkeit von der Dichte im Bereich von 93.5 - 98 %TD auf.

Aufgrund der unzureichenden Länge der Proben konnten keine 4-Punkt-Biegebruchversuche durchgeführt werden. Daher wurde auf die Methode des 3-Punkt-Biegebruchs zurückgegriffen. Die aufgeführten Versuche wurden an einer Universalprüfmaschine Typ UTS 10T durchgeführt. Die so gewonnenen Werte lassen sich zwar mit denen von 4-Punkt-Biegebruch-Messungen nicht vergleichen, sind untereinander jedoch vergleichbar und geben Auskunft über die unterschiedlichen Materialeigenschaften der Proben. In der experimentellen Durchführung des 3-Punkt-Biegebruchs wird jeweils ein Stäbchen aus Zirkoniumoxid an zwei Punkten aufgelegt und mittig dazu an einem dritten Punkt belastet (Abb. 58).

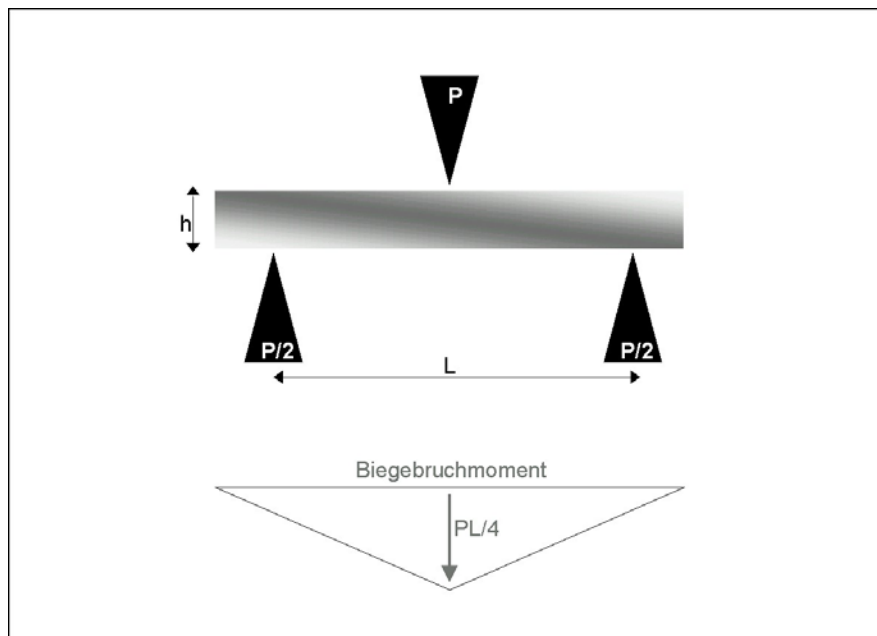


Abb. 58 Schematische Darstellung des 3-Punkt-Biegebruchs und des Biegebuchmoments

Die maximale Last σ_{\max} kann über die aufgebrachte Kraft P und die Abmessungen des Biegebruchstäbchens berechnet werden (Gl. (29)), [Wac96].

Gl. (29)
$$\sigma_{\max} = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2h^2d} \text{ [MPa]}$$

L = Abstand zwischen den Auflagern, h = Höhe des Biegebruchstäbchens, d = Breite des Biegebruchstäbchens

In dem Versuchsaufbau beträgt L , der Abstand zwischen den Auflagern, 20 mm. Die Höhe h der Biegebruchstäbchen variierte zwischen 3.5 - 4 mm und die Breite d zwischen 4 - 5.3 mm. Gemessen wird die maximale Last, bei der das Biegebruchstäbchen bricht, und die Durchbiegung während der Belastung. Aus den Versuchen wurden Werte für konventionell und mit 30 GHz gesinterte Proben ermittelt. In nachfolgender Tabelle sind die gemittelten Werte mit den entsprechenden Standardabweichungen der über unterschiedliche Probenvolumina gemittelten Werte aufgetragen (Tab. 14).

	BIEGEBRUCHFESTIGKEIT [MPa]	
	30 GHz	KONVENTIONELL
gesamtes Probenvolumen	525.5 ± 90.9	474.5 ± 101.8
Proben, Dichte > 96 %TD	549 ± 80.7	439.5 ± 76.3
Proben, Dichte > 98 %TD	584 ± 110.0	n. b.

Tab. 14 Biegebruchfestigkeit konventionell und mit 30 GHz gesinterter ZY3-Proben

Die Biegebruchfestigkeit zeigt die zu erwartende Abhängigkeit von der Dichte, d.h. sie nimmt mit steigender Dichte zu. Die durchschnittliche Biegebruchfestigkeit mikrowellengesinterter Proben im gesamten Probenvolumen liegt um etwa 50 MPa höher als bei konventionell gesinterter. Wird das Probenvolumen auf Dichten über 96 %TD eingengt, so beträgt die Differenz sogar über 100 MPa.

Die Auftragung der Biegebruchfestigkeiten gegen die durchschnittlichen Korngrößen zeigt keinen Unterschied zwischen den Herstellungsmethoden auf. Aufgrund der großen Streuung lässt sich kein funktionaler Zusammenhang der Biegebruchfestigkeit von der durchschnittlichen Korngröße ablesen (Abb. 59).

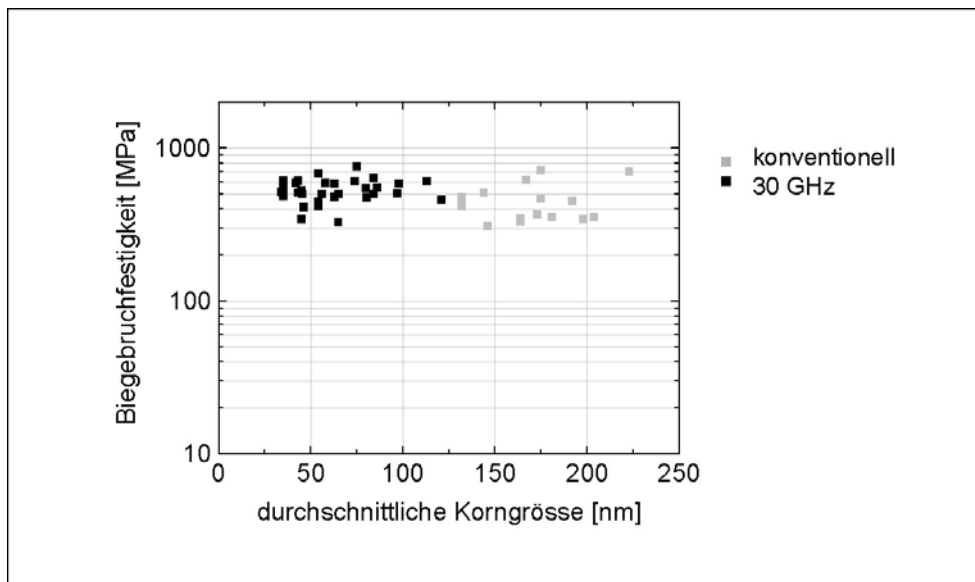


Abb. 59 Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Korngröße

Um eine statistische Bewertung der Biegebruchversuche vorzunehmen, wurde die Weibull-Verteilung der vorhandenen Daten bestimmt. Diese Verteilung wird grafisch im sogenannten Weibull-Digramm dargestellt und beschreibt die Wahrscheinlichkeit des Versagens der Biegebruchproben. Vorausgesetzt ist dabei die Annahme, daß sich in jedem Biegebruchstäbchen statistisch verteilt Poren befinden, welche zu einem Bruch des Stäbchens führen. Die Weibull-Verteilung wird als Exponentialfunktion der experimentell bestimmten Parameter σ , σ_0 und des Weibull-Parameters m formuliert (Gl. (30)) [Mun99].

$$\text{Gl. (30)} \quad F(\sigma_c) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

$F(\sigma_c)$ = Weibull-Funktion, σ = Biegebruchfestigkeit (Versagenslast), σ_0 = Festigkeit bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von 63.2 %, m = Weibull-Parameter (Steigung der interpolierten Geraden im Weibull-Diagramm)

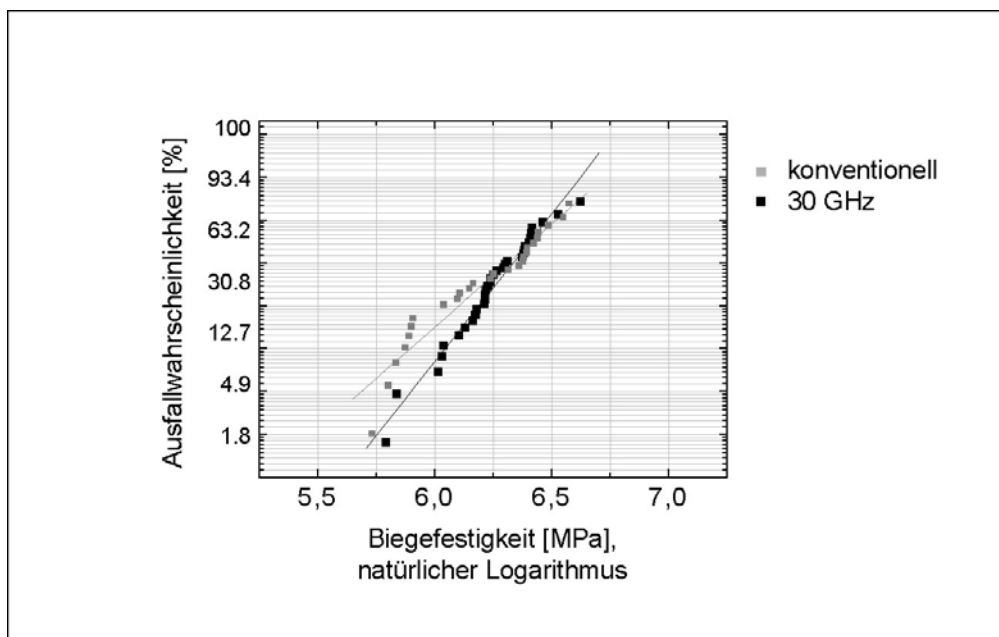


Abb. 60 Weibull-Diagramm der konventionell und mit 30 GHz gesinterten Biegebruchstäbchen

In Abbildung 60 ist die Weibull-Verteilung für die in den Biegebruchversuchen verwendeten Proben dargestellt. Für konventionell gesinterte Proben wurde der Weibull-Parameter m zu 4.8 bestimmt und für millimeterwellengesinterte Proben zu 6.9.

5.2. GESINTERTES BLEI-ZIRKONAT-TITANAT

Der Verlust an Bleioxid wurde für die Pellets aus den verschiedenen PZT-Qualitäten und für die mikrostrukturierten PZT-Komponenten bestimmt.

Um die Ergebnisse miteinander vergleichbar zu machen, wurden alle Aufheizexperimente bis 1200 °C durchgeführt, auch wenn die Proben im Millimeterwellen- und im Mikrowellenprozeß bereits bei niedrigeren Temperaturen voll verdichten. Alle Proben wurden in offenen Aluminiumoxidtiegel ohne Pulverbett geheizt. Es wurde angenommen, daß das Gewicht der Probe im Heizprozeß nur durch Bleioxidverlust abnimmt und die jeweilige Differenz der Gewichte vor und nach dem Sintern als Maß für diesen Verlust herangezogen werden kann. Bei mikrostrukturierten Bauteilen ist aufgrund der großen Oberflächen der Bleioxidverlust kritischer als bei den Pellets. Um dies zu demonstrieren, wurden zusätzlich die Verluste für PZT-Säulenarrays und PZT-Fasern bestimmt.

Für die Mikrowellen- und Millimeterwellensinterprozesse wurden typische Aufheizraten von 25 K/min und 30 K/min gewählt und im Vergleich dazu konventionelles Sintern bei 10 K/min und das Schnellfeuern mit 25 K/min durchgeführt. Das Schnellfeuern wurde als Methode gewählt, um eine vergleichbare Aufheizung zum Mikrowellen- und Millimeterwellensintern zu ermöglichen. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Bleiverlustbestimmungen aufgeführt.

SINTERROUTE UND HEIZRATE	MEGACERA [%]	TRS-200 [%]	TRS-200B [%]	FASERN [%]	ARRAYS [%]
konventionell 10 K/min	3.0	4	2	38	4.5 ± 5 [♦]
schnellgefeuert 25 K/min	1.35	5.7	13.3	11.4	n.b.
2.45 GHz, 23 K/min	< 0.1	0.3	0.1 – 0.5	n.b.	n.b.
30 GHz, 30 K/min	< 0.1	2.3	0.2	n.b.	0.35 ± 0.1

Tab. 15 Vergleich der PbO-Verluste von unstrukturierten und strukturierten Proben bei verschiedenen Heizmethoden

Für Megacera sind bei konventioneller Heizung mit 10 K/min etwa 3 Gew% PbO-Verlust und bei 25 K/min 1.35 Gew% PbO-Verlust gemessen worden. Die Versuche in den Mikrowellenanlagen führten zu Bleioxidverlusten unter 2.3 Gew%.

[♦] Die Heizraten betragen hier 2 - 5 K/min.

Die TRS-200-Proben verloren bei konventioneller Aufheizung 4 - 5.7 Gew% an Bleioxid. Die Verluste liegen bei 2.45 GHz und 30 GHz mit 0.3 Gew% und 2.3. Gew% niedriger. Bei TRS-200b sind die Verluste in den einzelnen Prozessen stark unterschiedlich. Der konventionelle Prozeß mit 10 K/min führte zu 2 Gew% PbO-Verlust und bei Erwärmung mit 25 K/min im Schnellfeuerungsprozeß zu 13.3 Gew%. Die Mikrowellenheizung verminderte den Bleioxidverlust auf unter 0.5 Gew%.

Für die Untersuchung des Bleioxidverlustes an PZT-basierten keramischen Arrays wurde ein Sockel mit 3 Arrays zu je 4900 Säulen ohne Pulverbett mit Millimeterwellen mit 30 K/min auf 1200 °C geheizt und für 60 min auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden die Säulen mechanisch vom Sockel abgetrennt und mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse der Bleioxidgehalt bestimmt. Der Bleioxidverlust lag bei 0.35 ± 0.1 Gew%. Konventionelles Heizen bei 2 – 5 K/min führte zu Verlusten von 4 – 5 Gew%.

Die PZT-Fasern wurden in Bündeln wie bei den kompakten Proben in offenen Tiegeln mit 10 K/min und 25 K/min konventionell auf 1200 °C aufgeheizt, wobei Verluste von 30 Gew% bzw. 11.4 Gew% auftraten. Aufgrund der geringen verfügbaren Mengen an Fasern konnten keine Bestimmungen der Bleioxidverluste beim Mikrowellensintern durchgeführt werden.

5.2.1. Sinterexperimente mit Blei-Zirkonat-Titanat

Mit Proben der verschiedenen PZT-Qualitäten wurden Sinterexperimente mit verschiedenen Haltezeiten in diskreten Temperaturschritten durchgeführt. Sie wurden in Kammeröfen in geschlossenen Aluminiumoxidgefäßeln auf einer Lage Bleizirkonat-Pulver mit 8 Gew% Bleioxid liegend oder neben einem mit Pulverbett gefüllten Schiffchen gesintert. Die Aufheizrate der konventionellen Sinterexperimente wurde auf 5 K/min festgelegt. Für Megacera wurde die Haltezeit variiert, während sie für die TRS-200 und TRS-200b Proben auf 240 min festgelegt wurde.

Es wurden je drei Sinterversuche mit gleichen Parametern durchgeführt und über die jeweiligen Enddichten der Proben gemittelt. Die Sinterparameter und die erzielten Dichten von Megacera sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Der Einfluß der Haltezeiten auf die Verdichtung der Megacera-Proben wird in der Auftragung von Enddichten gegen Haltedauer deutlich (Abb. 61). Der Einfluß ist bei einer niedrigen Sintertemperatur, wie 1000 °C, stärker und nimmt mit steigender Sintertemperatur ab. Bei 1250 °C Sintertemperatur liegen die erreichten Enddichten bei 93.4 - 99 %TD. Doch um ein vergleichbares Ergebnis bei niedrigerer Sintertemperatur zu erzielen, muß die Haltezeit um ein Vielfaches, wie z.B. auf vier Stunden bei 1000 °C, erhöht werden (siehe Tab. 16).

SINTERTEMPERATUR [°C]	HALTEZEIT [min]	SINTERDICHTE	
		[g/cm ³]	[%TD]
1000	15	5.18	64.8
1000	30	5.30	66.3
1000	45	5.47	68.5
1000	60	5.73	71.7
1000	90	5.93	74.2
1000	240	7.65	95.7
1100	15	6.21	77.7
1100	30	6.90	86.4
1100	60	7.24	90.6
1100	90	7.35	92.0
1100	120	7.47	93.6
1150	15	7.28	91.1
1150	45	7.48	93.6
1150	60	7.57	94.7
1150	90	7.62	95.4
1200	30	7.46	93.4
1200	45	7.73	96.7
1200	60	7.89	98.7
1200	90	7.91	99.0
1200	120	7.91	99.0
1250	120	7.92	99.0

Tab. 16 Sintertemperaturen, Haltezeiten und Sinterdichten der konventionell gesinterten Megacera-Proben

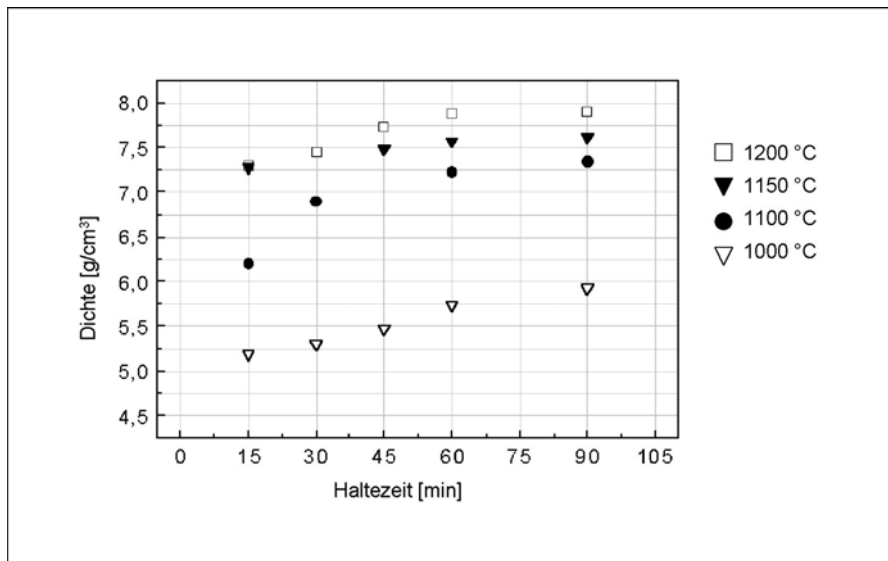


Abb. 61 Dichten der konventionell gesinterten Megacera-Proben gegen die Haltezeit

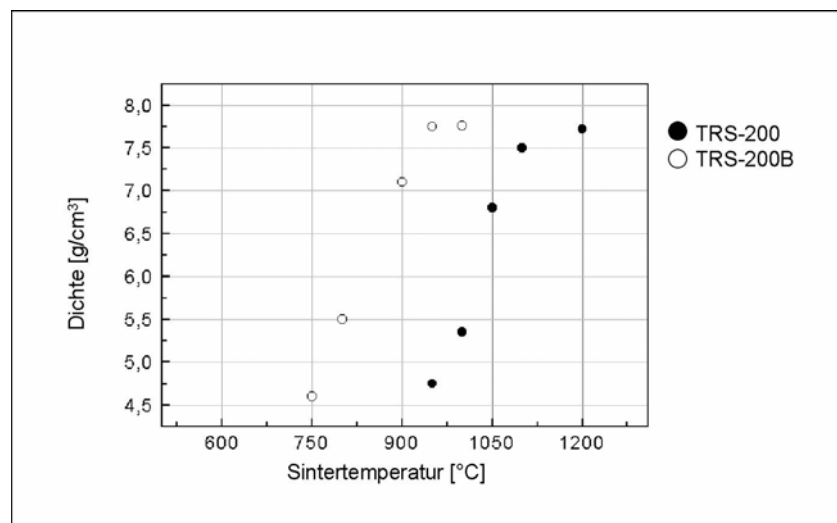


Abb. 62 Dichten der konventionell gesinterten TRS-200 und TRS-200b-Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Proben aus TRS-200 erreichen bei 1100 °C eine Enddichte von 95.4 %TD und bei 1200 °C eine Dichte von 97.9 %TD (Abb. 62). Im Vergleich dazu wird deutlich, daß der Verdichtungsverlauf von TRS-200b um etwa 150 K niedriger liegt. So wird eine Verdichtung auf 98 %TD bereits bei 950 °C erreicht.

Für die Sinterversuche bei 2.45 GHz wurden die PZT-Grünkörper einzeln in einem von Mikrowellensensoren umgebenen Aluminiumoxidtiegel in ein PZT-Pulverbett eingebettet. Diese Maßnahme wurde ergriffen, um starke Wärmeverluste an der Probenoberfläche zu vermeiden, die zu Temperaturgradienten und damit Durchwölbungen der Proben führen. Mit Heizraten von etwa 23 K/min wurden die Proben auf Sintertemperatur geheizt und für 20 min auf dieser Temperatur gehalten. Für die Bestimmung der Dichten von TRS-200- und TRS-200b-Proben wurden je zwei Sinterversuche mit gleichen Prozeßparametern durchgeführt und daraus der Mittelwert gebildet.

In Abbildung 63 sind die erreichten Enddichten für Megacera gegen die Sintertemperatur aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Sinterdichten der Proben mit steigender Temperatur bis etwa 1000 °C zunehmen. Darüber hinaus wird der Einfluß der Sintertemperatur vernachlässigbar, so daß keine weitere Steigerung der Dichte mit höherer Temperatur möglich ist. Die Proben weisen Dichten von 7.5 – 7.7 g/cm³, 94 – 96.4 %TD, auf.

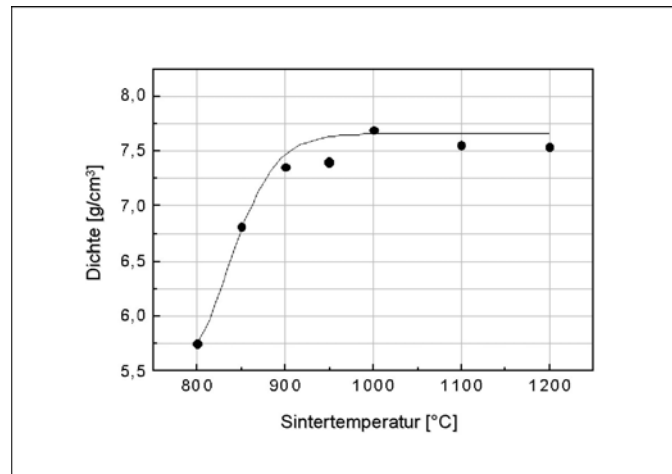


Abb. 63 Dichteabhängigkeit der bei 2.45 GHz gesinterten Megacera-Proben von der Sintertemperatur und interpolierte Verdichtungskurve

Die Sinterparameter und die erzielten Dichten im Mikrowellenfeld für TRS-200 und TRS-200b sind in Tabelle 17 aufgeführt. Die Mikrowellenexperimente zeigen, daß wie bereits im konventionellen Fall TRS-200b bei niedrigeren Temperaturen verdichtet als TRS-200. So ist bereits bei 650 °C für TRS-200b eine Verdichtung auf 7.3 g/cm³, 95.7 %TD, erreicht, während für TRS-200 eine Temperatur von 875 °C notwendig ist, um eine Dichte von 7.5 g/cm³, 95.8 %TD, zu erzielen.

PZT	SINTERTEMPERATUR [°C]	SINTERDICHTE	
		[g/cm ³]	[%TD]
TRS-200	800	4.63	58.9
TRS-200	825	6.87	87.4
TRS-200	850	7.31	93.0
TRS-200	875	7.53	95.8
TRS-200	900	7.66	97.5
TRS-200	1000	7.69	97.8
TRS-200	1100	7.55	96.1
TRS-200b	550	4.63	60.3
TRS-200b	600	6.87	89.5
TRS-200b	650	7.31	95.2
TRS-200b	750	7.53	98.0
TRS-200b	800	7.66	99.7
TRS-200b	900	7.67	99.9
TRS-200b	950	7.55	98.3
TRS-200b	1100	7.66	99.7

Tab. 17 Sintertemperatur und Sinterdichte der mikrowellengesinterten TRS-200- und TRS-200b-Proben bei einer Haltezeit von 20 min

Bei den 30 GHz-Mikrowellenexperimenten wurde neben der Sintertemperatur auch die Haltezeit variiert. Die Heizraten lagen zwischen 30 K/min und 40 K/min. Die erreichten Sinterdichten sind in Tabelle 18 aufgelistet.

SINTERTEMPERATUR [°C]	HALTEZEIT [min]	SINTERDICHTE	
		[g/cm ³]	[%TD]
1000	10	4.91	61.5
1000	30	6.01	75.3
1000	45	6.05	78.7
1000	75	6.50	81.4
1000	90	6.46	80.9
1100	10	6.20	77.6
1100	20	6.44	80.6
1100	30	6.42	80.4
1100	60	6.51	81.5
1100	90	6.46	80.9
1150	10	7.51	94.0
1150	30	7.54	94.4
1150	60	7.53	94.2
1150	90	7.60	95.1
1200	5	7.69	96.2
1200	10	7.81	97.7
1200	30	7.74	96.9
1200	45	7.73	96.7
	60	7.81	97.8
1200	90	7.85	98.2
1200	120	7.88	98.6
1250	120	7.89	98.7

Tab. 18 Sintertemperatur, Haltezeit und Sinterdichte der mit 30 GHz-Mikrowellen gesinterten Megacera-Proben

Die grafische Darstellung zeigt, daß Proben, die bei 1000 °C gesintert wurden, mit zunehmender Haltedauer einen Anstieg in der Dichte aufzeigen (Abb. 64). So ist eine Verdichtung auf 6.0 g/cm³ bei 30 min Haltedauer erreicht und eine Dichte von 6.5 g/cm³ nach 75 min Temperung.

Der Einfluß der Haltedauer auf die Enddichte der Proben nimmt mit zunehmender Sintertemperatur ab. Bei 1100 °C ist mit einer Haltedauer von 10 min bzw. 90 min eine Differenz von 6.2 g/cm³ auf 6.5 g/cm³ zu sehen. Bei darüberliegenden Sintertemperaturen ist keine Steigerung der Dichte mit zunehmender Haltedauer erkennbar.

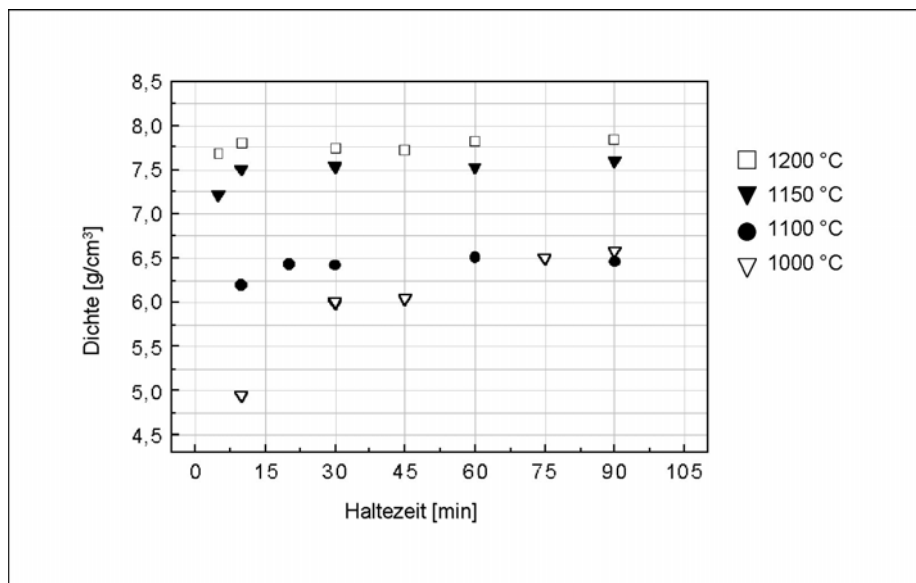


Abb. 64 Dichten der bei 30 GHz gesinterten Megacera-Proben gegen die Haltedauer

Von TRS-200 und TRS-200b wurden die Proben bei 900 °C, 950 °C und 1000 °C gesintert. Die Sinterdichten sind in Tabelle 19 aufgeführt.

PZT	SINTERTEMPERATUR [°C]	SINTERDICHTEN	
		[g/cm ³]	[%TD]
TRS-200	900	7.54	95.9
TRS-200	950	7.68	97.7
TRS-200	1000	7.78	98.9
TRS-200b	900	7.59	98.8
TRS-200b	950	7.65	99.6
TRS-200b	1000	7.62	99.2

Tab. 19 Sintertemperatur und Sinterdichte der bei 30 GHz gesinterten TRS-200- und TRS-200b-Proben

In Abbildung 65 sind die Dichten von konventionell, mikrowellen- und millimeterwellengesinterten TRS-200- und TRS-200b-Proben mit interpolierten Verdichtungskurven aufgetragen. Für beide Materialien werden mit Mikro- bzw. Millimeterwellen vergleichbare Dichten bei Sintertemperaturen erreicht, welche um 200 K niedriger liegen als im konventionellen Sinterprozeß.

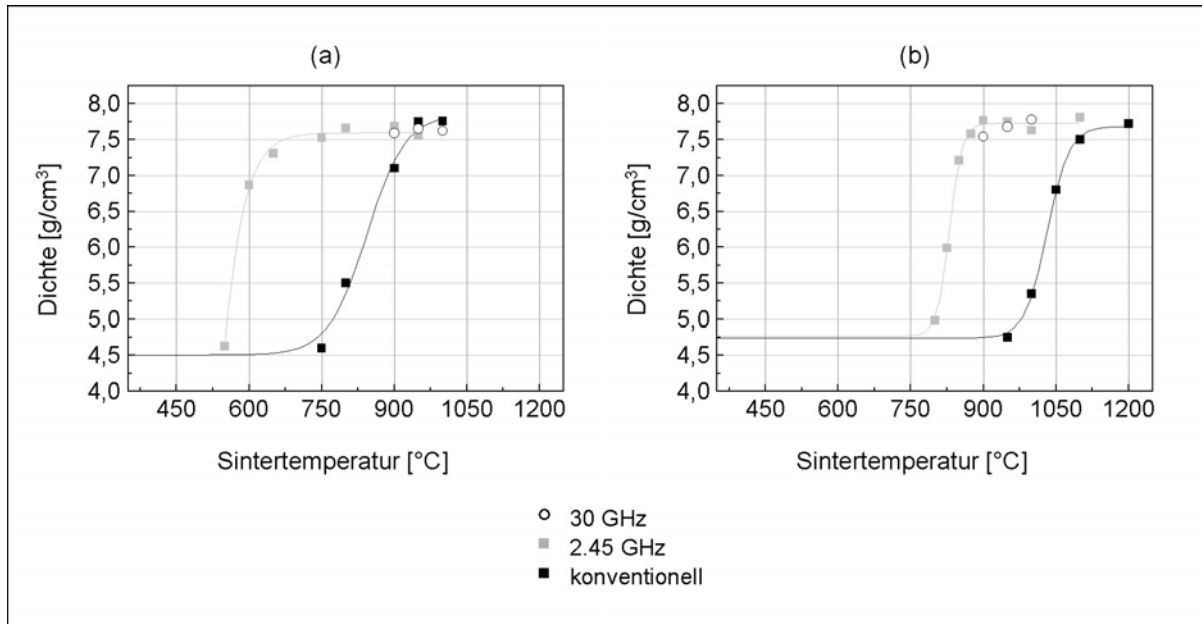


Abb. 65 Sinterdichten und interpolierte Verdichtungskurven von (a) TRS-200b und (b) TRS-200 im Vergleich; jeweils konventionell, bei 2.45 GHz und bei 30 GHz gesintert

5.2.2. Dilatometeruntersuchungen an Blei-Zirkonat-Titanat

Von Megacera wurden im konventionellen Dilatometer Messungen mit verschiedenen Heizraten aufgezeichnet. Die grafische Darstellung der Messungen verdeutlicht, daß sich das Verdichtungsverhalten bei Heizraten von 2 K/min und 5 K/min nicht unterscheidet (Abb. 66). Der Schrumpfungsprozeß setzt in beiden Fällen bei etwa 1000 °C ein und ist bei ca. 1200 °C abgeschlossen.

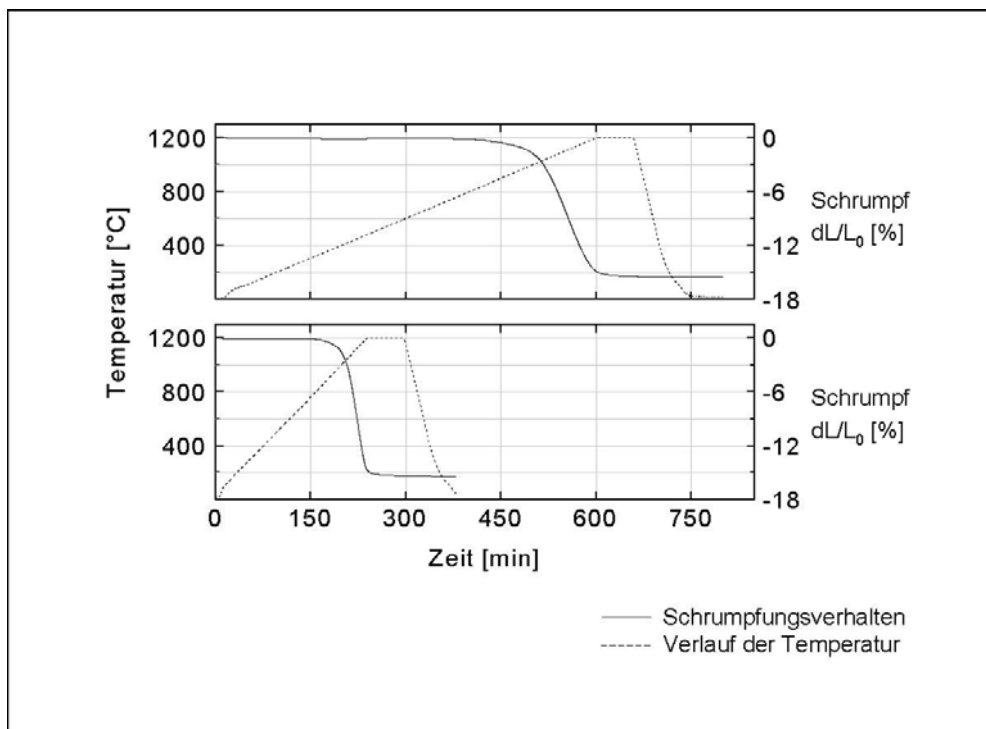


Abb. 66 Dilatometerkurven beim konventionellen Sintern von Megacera mit 2 K/min Heizrate (oben), (GD: 58.2 %TD, SD: 96.5 %TD) und 5 K/min Heizrate (unten), (GD: 58.4 %TD, SD: 97.0 %TD); jeweils bis 1200 °C und 60 min Haltezeit

Von allen drei PZT-Qualitäten wurden Dilatometerkurven im Millimeterwellenfeld aufgezeichnet. Die Heizrate wurde auf 5 K/min festgelegt. Für die Megacera-Probe wurde eine Haltezeit von 10 min eingestellt, für die TRS-200 Proben jeweils 5 min.

Der Sinterschrumpf beider TRS-Proben setzt bei etwa 600 - 700 °C ein (Abb. 67, 68). Die unterschiedlichen Beträge des linearen Schrumpfes sind auf die verschiedenen Gründichten der Ausgangsproben zurückzuführen.

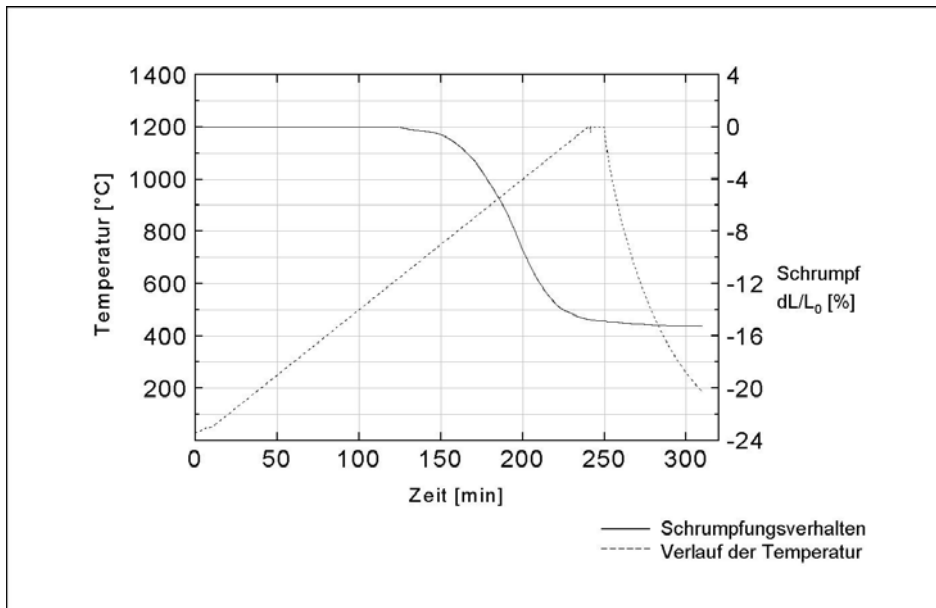


Abb. 67 Dilatometerkurve von TRS-200 bei 30 GHz, 5 K/min bis 1200 °C und 5 min Haltezeit, (GD: 59.0 %TD, SD: 96.2 %TD)

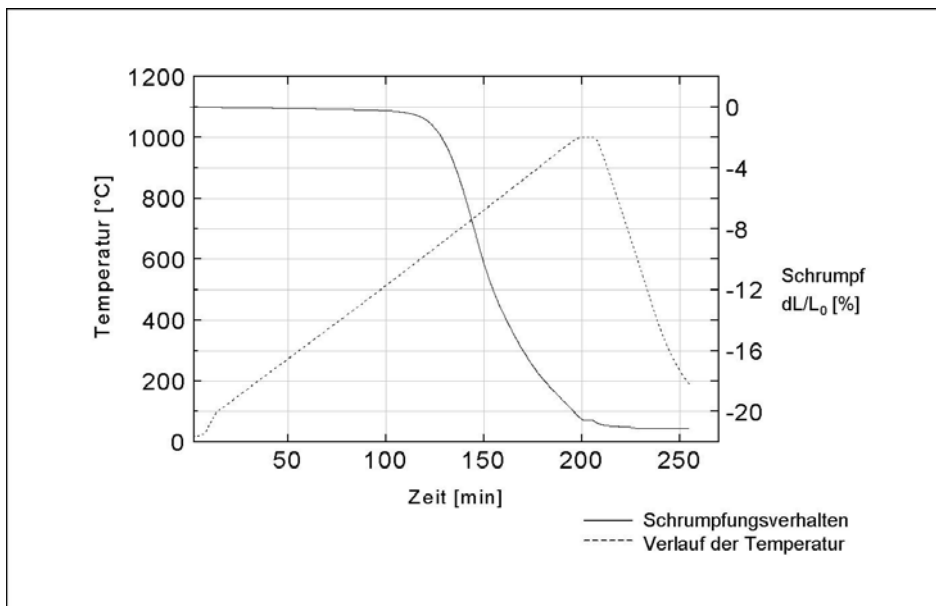


Abb. 68 Dilatometerkurve von TRS-200b bei 30 GHz, 5 K/min bis 1000 °C und 5 min Haltezeit, (GD: 47.3 %TD, SD: 95.8 %TD)

Ein Vergleich von konventioneller und Mikrowellendilatometerkurve von Megacera zeigt einen deutlichen Unterschied (Abb. 69). Der Schrumpfung setzt im Millimeterwellenfeld bereits bei 800 °C ein, während er im konventionellen Prozeß zu der höheren Temperatur von 900 - 950 °C verschoben ist. Diese Verschiebung wird bei Betrachtung der Sinterraten noch deutlicher. Die Lagen der Sinterrate unterscheiden sich hier um etwa 150 K bei 1100 °C im konventionellen Prozeß und 950 °C im 30 GHz-Millimeterwellenfeld .

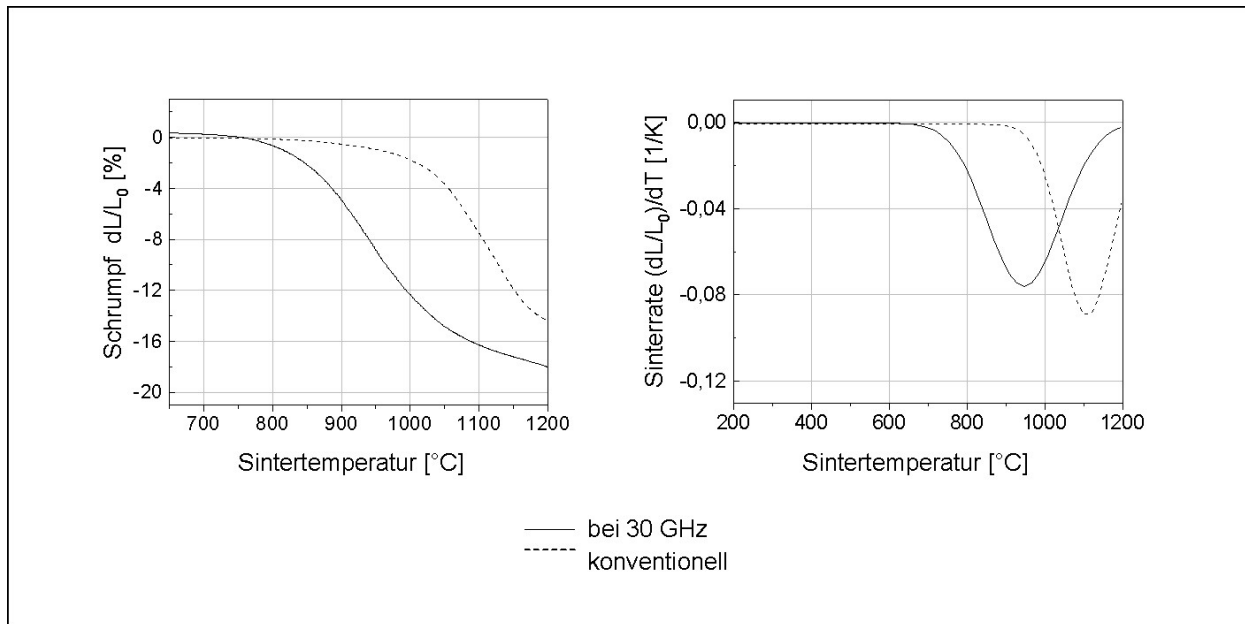


Abb. 69 Dilatometerkurven und Sinterraten von Megacera, konventionell und mit Millimeterwellen gesintert

5.2.3. Charakterisierung von gesintertem Blei-Zirkonat-Titanat

Zur piezoelektrischen Charakterisierung wurden sowohl elektromechanische Kenngrößen aus quasistatischen Versuchen als auch Kenngrößen aus dem resonanten Betrieb herangezogen.

Aus den quasistatischen Versuchen wurden der piezoelektrische Ladungskoeffizient d_{33} und der piezoelektrische Spannungskoeffizient g_{33} bestimmt. Dazu wurden ein Berlincourt-Piezometer, Channel Products Mod. CADT-3300, und eine LCR-Meßbrücke, Hewlett-Packard Mod. 4274a, herangezogen.

Die Messung von d_{33} erfolgte an planparallelen, zylindrischen Proben mit 0.8 mm Höhe und etwa 10 mm Durchmesser. Diese auf beiden Seiten mit Goldelektroden versehenen Proben wurden zwischen zwei Elektroden eingespannt und die elektrische Ladung, welche durch die über 100 Hz Wechselstrom induzierte mechanische Spannung hervorgerufen wurde,

abgegriffen. Es wurden jeweils 10 Messungen über die gesamte Probe durchgeführt und gemittelt. Die Meßgenauigkeit lag im Bereich von $\pm 5\%$.

Die Messung an der LCR-Brücke ermöglicht die direkte Messung des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$ sowie der Kapazität der Probe bei 1 kHz. Die Messungen waren ebenfalls mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet.

Die Charakterisierung der Proben im resonanten Betrieb wurde in einem Impedanzspektrometer durchgeführt. Genutzt wurde ein Netzwerkanalysator, Hewlett Packard Impedance Analyser Mod. Nr. 4194a. Aus gemessenen Frequenzen lassen sich in Kombination mit geometrischen Abmessungen die mechanische Güte, die planare Kopplungskonstante sowie der Kopplungskoeffizient der Probe bestimmen (siehe Anhang).

In Tabelle 20 sind exemplarisch die gemittelten piezoelektrischen Kennwerte von jeweils zwei konventionell gesinterten und zwei mit 30 GHz-Mikrowellen gesinterten Megacera-Proben aus dem quasistatischen und dem resonanten Betrieb aufgeführt. Es wurden dazu Proben vergleichbarer Dichten von 98.2 - 98.7 %TD ausgewählt, da Kopplungsverhalten und mechanische Güte von vorhandenem Porenraum in den Proben verändert wird.

PIEZOELEKTRISCHER KENNWERT		MEGACERA-PROBE			
GRÖßE	SYMBOL UND EINHEIT	KONVENTIONELL		30 GHz	
Dichte	ρ [g/cm ³]	7.87	7.85	7.84	7.88
piezoelektrischer Ladungskoeffizient	d_{33} [10 ⁻¹² C/N]	699	656	742.9	645
piezoelektrische Spannungskonstante	g_{33} [10 ⁻³ Vm/N]	18.9	21.4	22.3	18.4
dielektrischer Verlustfaktor	$\tan \delta$ [1]	0.027	0.024	0.033	0.038
Kapazität	C^T [nF]	3.58	3.74	3.67	3.60
relative Dielektrizitätskonstante	ϵ_r [1]	4257.2	4116.9	4285.3	4309
mechanische Güte	Q_m [1]	67	63	58	60
Kopplungskonstante	N_p [Hzm]	2247	2274	2133	2175
Kopplungskoeffizient	k_p [1]	0.67	0.58	0.62	0.67
Schallgeschwindigkeit	v [m/s]	4557	4487	4665	4545

Tab. 20 Piezoelektrische und dielektrische Kennwerte von PZT-Proben aus dem quasistatischen und resonanten Betrieb bei 1 kHz

Aus den piezoelektrischen Kennwerten ist deutlich zu ersehen, daß keine signifikanten Unterschiede zwischen konventionell und millimeterwellengesinterten Proben vorliegen. Sowohl die piezoelektrischen Konstanten als auch mechanische Güte und Kopplungskoeffizient sind vergleichbar.

Da für die bei 2.45 GHz gesinterten Proben und die konventionell gesinterten Proben aus TRS-200 und TRS-200b nur quasistatische Messungen durchgeführt worden sind, wurde für den Vergleich der piezoelektrischen Eigenschaften der Ladungskoeffizient d_{33} und die Kopplungskonstante k_p als Vergleichsgrößen ausgewählt. In Abbildung 70 ist für Proben aller drei PZT-Qualitäten der jeweilige d_{33} -Wert gegen die Sintertemperatur aufgetragen.

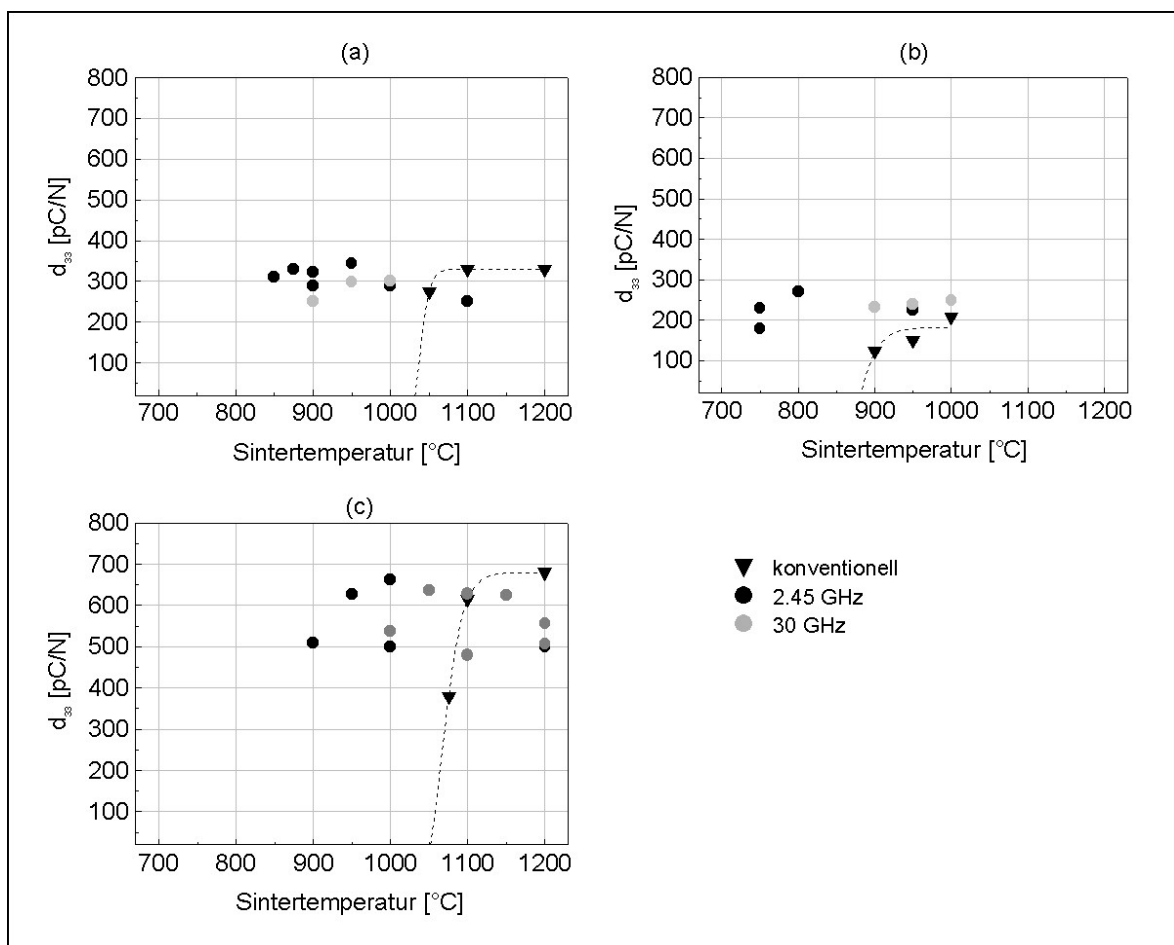


Abb. 70 Abhängigkeit des piezoelektrischen Ladungskoeffizienten d_{33} von der Sintertemperatur für (a) TRS-200, (b) TRS-200b und (c) Megacera; jeweils konventionell, mit Mikro- und Millimeterwellen gesintert

Wie aus Abbildung 70(a) ersichtlich, sind die d_{33} -Werte für 2.45 GHz- und 30 GHz-mikrowellengesinterte TRS-200-Proben, die bei Temperaturen von 850 - 1200 °C prozessiert worden sind, nahezu konstant. Sie liegen um 300 pC/N, und es ist keine funktionale Abhängigkeit der Werte von der Sintertemperatur erkennbar.

Die konventionell gesinterten Proben weisen eine Abnahme des piezoelektrischen Ladungskoeffizienten unterhalb 1050 °C Sintertemperatur auf. Proben, welche bei niedrigeren Temperaturen gesintert worden sind, konnten aufgrund der unzureichende Dichte nicht ausgemessen werden.

Vergleichbare Aussagen sind für TRS-200b und Megacera-Proben möglich (siehe Abb. 70(b) und 70(c)). Für dichte TRS-200b-Proben liegen die d_{33} -Werte im Bereich der Sintertemperaturen 650 - 1000 °C im Rahmen der Meßgenauigkeit bei 200 pC/N, während bei konventionell unter 950 °C gesinterten Proben ein starker Abfall im piezoelektrischen Verhalten zu sehen ist.

Für Megacera liegt der piezoelektrische Ladungskoeffizient bei 550 - 600 pC/N für Proben, die zwischen 900 °C und 1200 °C gesintert worden sind.

Für alle drei PZT-Qualitäten gilt, daß die mikrowellengesinterten Proben über einen Bereich von 300 K Sintertemperatur Dichten von etwa 7.5 g/cm³ besitzen und ein entsprechend gutes piezoelektrisches Verhalten aufweisen.

Die Dielektrizitätskonstante für Proben aus allen drei PZT-Qualitäten wurde aus den quasistatischen (100 Hz) Messungen der Kapazität mittels des LCR-Meters ermittelt (Abb. 71).

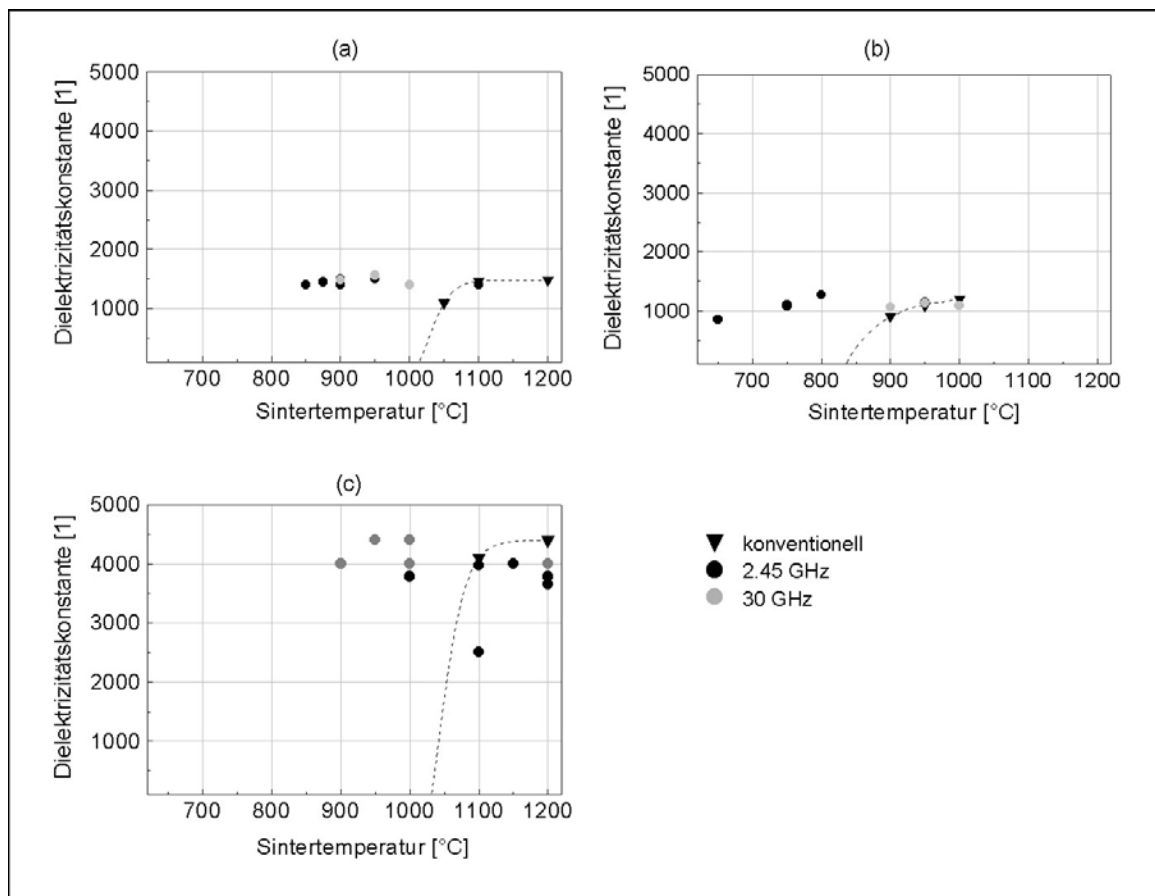


Abb. 71 Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante von der Sintertemperatur für (a) TRS-200, (b) TRS-200b und (c) Megacera; jeweils konventionell, mikro- und millimeterwellengesintert

Sowohl bei der Auftragung von piezoelektrischer Ladungskonstante als auch Dielektrizitätskonstante gegen die Sintertemperatur wird deutlich, daß über einen Temperaturbereich von 300 K für sowohl mit 2.45 GHz als auch mit 30 GHz-Mikrowellen gesinterten Proben keine Abhängigkeit vorhanden ist.

Die Untersuchungen der Mikrostruktur der PZT-Proben vergleichbarer Dichten wurden anhand der Auswertung von REM-Aufnahmen vorgenommen. Diese wurden soweit möglich von polierten Flächen aufgenommen. Wenn zu viele Ausbrüche auftraten, wurde die Probe gebrochen und Aufnahmen der Bruchflächen angefertigt. In den folgenden drei Abbildungen 72 - 74 sind REM Aufnahmen von konventionell, mit 2.45 GHz und mit 30 GHz-Mikrowellen gesinterten Proben dargestellt.

Die Mikrostrukturen von Megacera-Proben sind in Abbildung 72 zu sehen. Die Proben sind alle bei 1200 °C und den für eine Verdichtung auf mehr als 95 %TD notwendigen Haltezeiten gesintert worden.

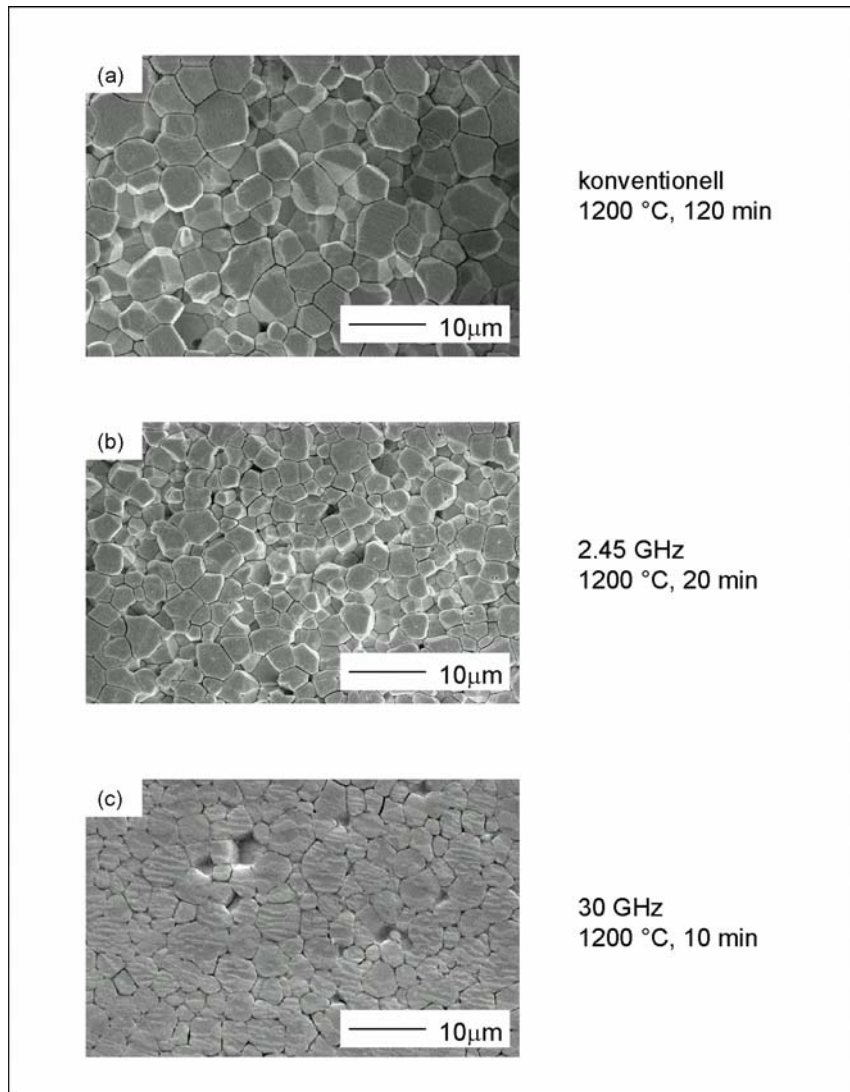


Abb. 72 REM-Aufnahmen von (a) konventionell (7.91 g/cm^3), (b) mit Mikrowellen (7.74 g/cm^3) und (c) mit Millimeterwellen gesinterten Megacera-Proben (7.81 g/cm^3)

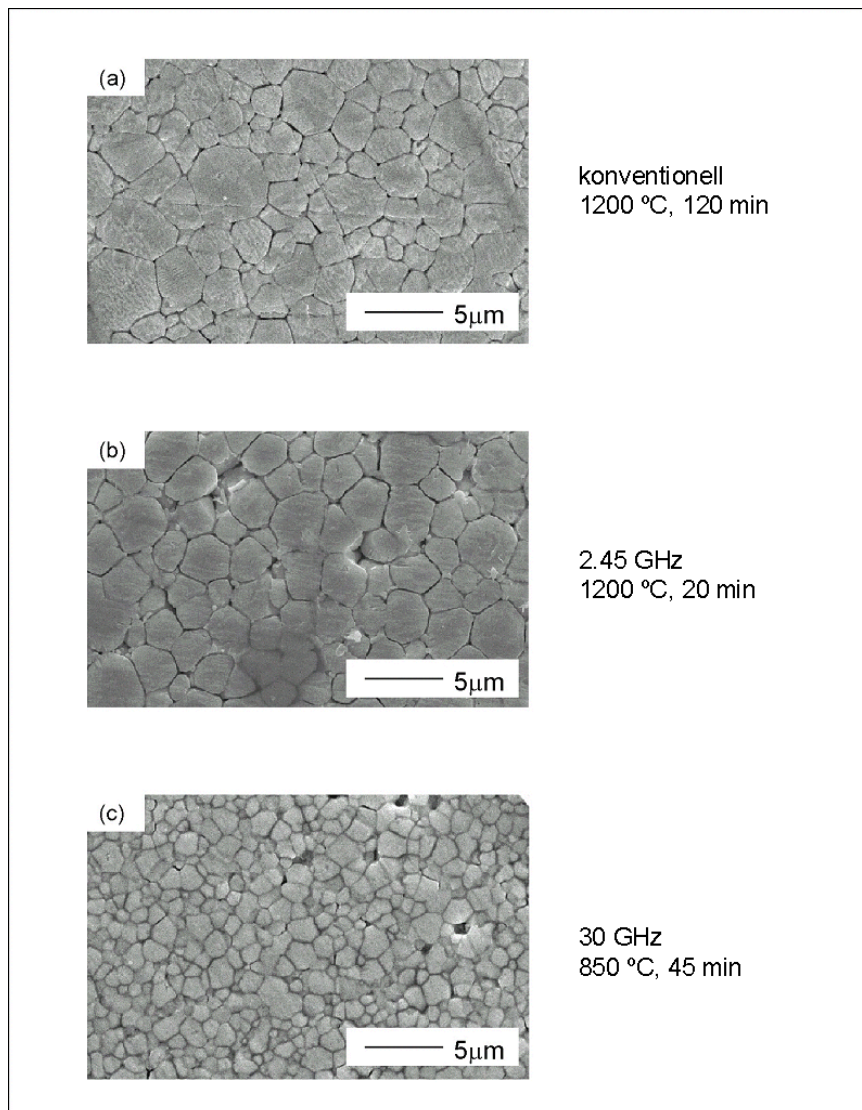


Abb. 73 REM Aufnahmen von (a) konventionell (7.7 g/cm^3), (b) mit Mikrowellen (7.55 g/cm^3) und (c) mit Millimeterwellen gesinterten Megacera-Proben (7.47 g/cm^3)

In den REM-Aufnahmen der TRS-200-Proben ist ein signifikanter Unterschied zwischen den bei 1200 °C und 1100 °C gesinterten Proben und der bei 850 °C gesinterten Probe zu erkennen (Abb. 73). Die ersteren weisen eine nahezu gleiche qualitative Korngröße von 2 - 5 μm auf. Die Korngröße der bei 850 °C gesinterten Probe ist kleiner und liegt bei etwa 0.5 - 1.5 μm .

Die Betrachtung der Mikrostruktur-Aufnahmen von TRS-200b zeigt für die bei 1100 °C und 1200 °C gesinterten Proben vergleichbare Korngrößen (Abb. 74(b), 74(c)). Und wie bei den TRS-200-Proben ist das Kornwachstum bei einer niedrigeren Sintertemperatur von 800°C unterdrückt (Abb. 74(a)).

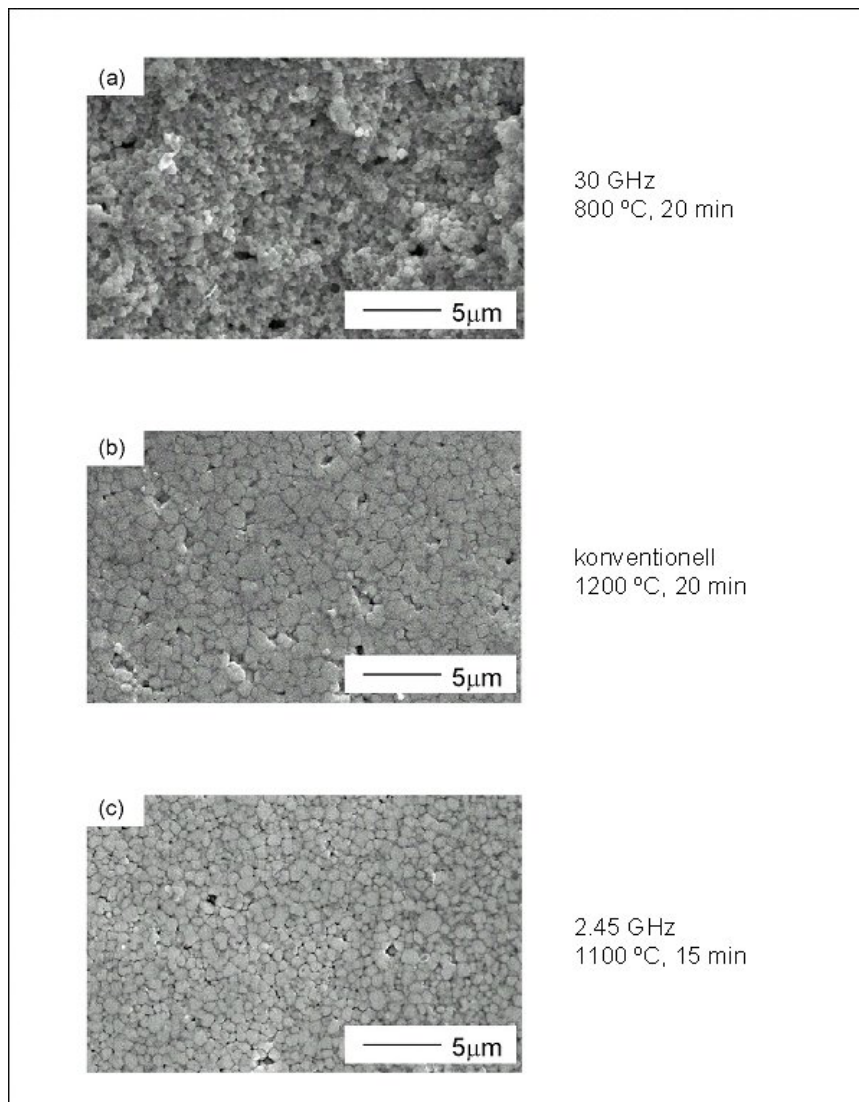


Abb. 74 REM Aufnahmen von (a) mit Millimeterwellen (7.66 g/cm^3), (b) konventionell (7.7 g/cm^3) und (c) mit Mikrowellen gesinterten Megacera-Proben (7.66 g/cm^3)

Um eine qualitative Analyse der durchschnittlichen Korngrößen durchzuführen und somit auch eine eventuell vorhandene Korngrößen-Abhängigkeit der dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften zu charakterisieren, wurden an PZT-Proben statistische Ausmessungen der Körner vorgenommen. Es wurden pro Probe etwa 500 Körner ausgezählt, gemessen und mit der ImageC Software Version 2.22b, Imtronic GmbH, ausgewertet.

In Tabelle 21 sind die durchschnittlichen Korngrößen und die entsprechenden Standardabweichungen der Proben aufgelistet.

PROBE	SINTER- TEMPERATUR [°C]	DICHTE [g/cm ³]	HALZEIT [min]	DURCH- SCHNITTLICHE KORNGRÖÖE [µm]	STANDARD- ABWEICHUNG [µm]
mm Megacera	1100	6.5	30	1.14	0.60
	1200	7.6	10	1.83	0.99
mw Megacera	900	7.5	30	1.05	0.61
	950	7.6	30	1.29	0.69
	1100	7.5	10	2.07	1.09
	1200	7.7	10	2.56	1.40
ks Megacera	1100	7.4	120	2.32	1.01
	1200	7.9	120	3.03	1.37
	1250	7.9	120	5.90	3.20
mw TRS- 200	850	7.3	20	0.98	0.51
	875	7.5	20	1.13	0.53
	900	7.7	20	1.21	0.58
	1100	7.6	20	2.11	1.10
ks TRS- 200	1100	7.7	120	1.27	0.62
	1200	7.7	120	1.90	0.92
mw TRS- 200b	750	7.6	20	0.57	0.30
	950	7.7	20	0.45	0.24
ks TRS- 200b	1000	7.7	120	0.60	0.33

Tab. 21 Korngrößen von unterschiedlich gesinterten PZT-Proben bei verschiedenen Sintertemperaturen und Haltezeiten

Die grafische Darstellung der durchschnittlichen Korngrößen gegen die Sintertemperatur zeigt, daß die durchschnittliche Korngröße der Megacera-Proben im Sintertemperaturbereich von 900 °C - 1250 °C steigt (Abb. 75). Die Auftragung der Korngrößen von TRS-200 und TRS-200b weist ebenfalls eine Abhängigkeit der durchschnittlichen Korngröße im Bereich von 750 °C - 1200 °C von der Sintertemperatur auf. TRS-200b-Proben zeigen zudem weniger Kornwachstum auf als TRS-200-Proben, und auch die Abhängigkeit von der Sintertemperatur ist geringer.

Die Auftragung der durchschnittlichen Korngröße gegen die Dichte, zeigt den Trend, daß mit zunehmender Dichte eine größere durchschnittliche Korngröße vorliegt (Abb. 76). Aus der graphischen Darstellung ist nicht ersichtlich, daß die angewandte Sinterprozeßführung einen Einfluß ausübt.

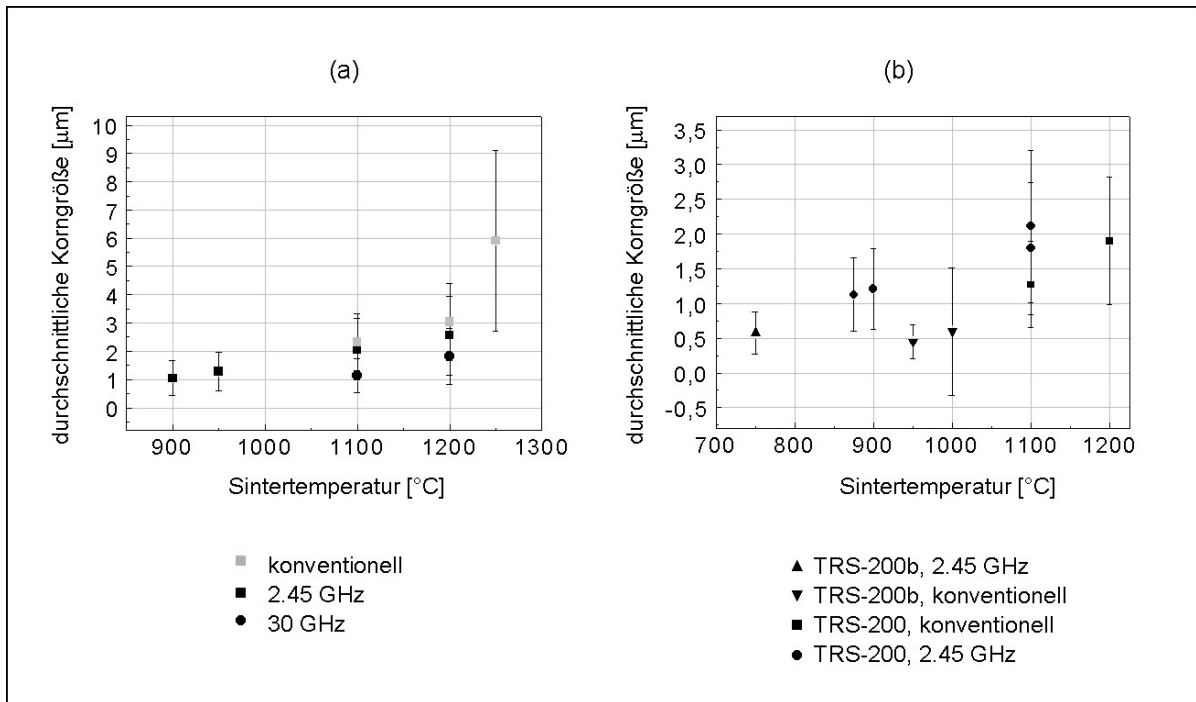


Abb. 75 Durchschnittliche Korngrößen von (a) Megacera und (b) TRS-200 und TRS-200b gegen Sintertemperatur

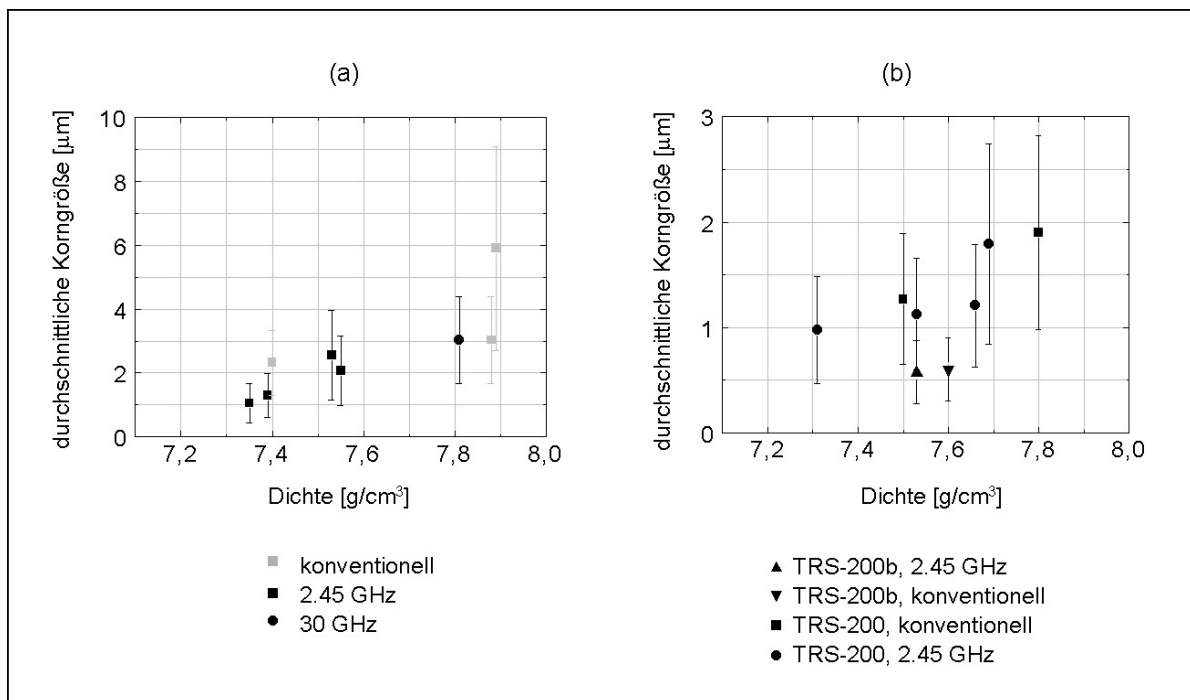


Abb. 76 Durchschnittliche Korngrößen von (a) Megacera und (b) TRS-200 und TRS-200b gegen Dichte

Um eine eventuell vorhandene Korrelation zwischen den elektromechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur sichtbar zu machen, wurden die relativen Permittivitäten und piezoelektrischen Kopplungskoeffizienten der Proben gegen die durchschnittlichen Korngrößen aufgetragen (Abb. 77). Aus den grafischen Darstellungen der piezoelektrischen Ladungskonstante und der Dielektrizitätskonstante wird deutlich, daß Megacera eine Variation in der durchschnittlichen Korngröße von etwa 1 - 2 μm aufweist und aus den entsprechenden Werten für d_{33} und Dielektrizitätskonstante keine funktionelle Abhängigkeit abzulesen ist.

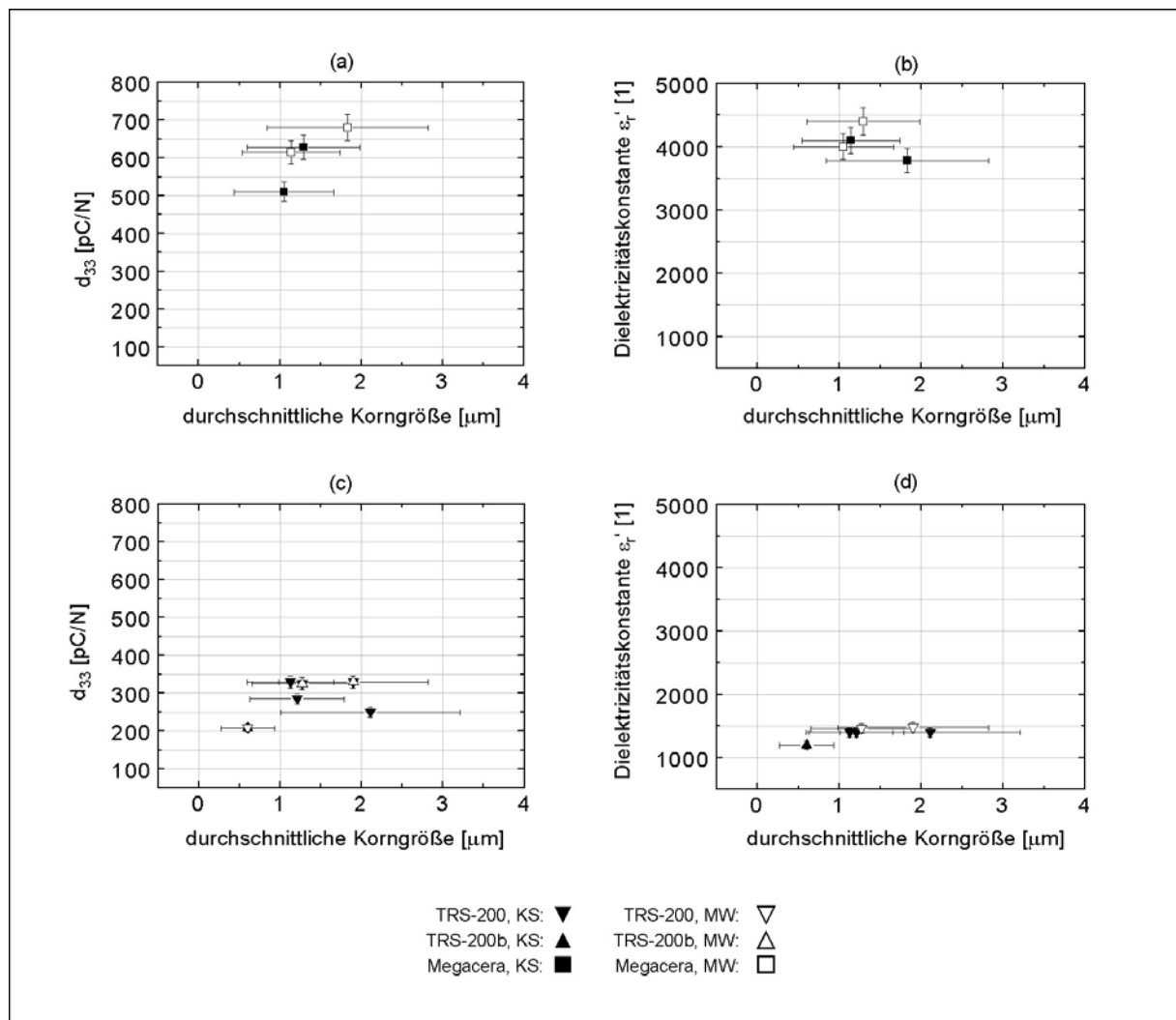


Abb. 77 (a) Piezoelektrische Ladungskonstanten und (b) Dielektrizitätskonstanten von Megacera-Proben, (c) Piezoelektrische Ladungskonstanten und (d) Dielektrizitätskonstanten von TRS-200-Proben und TRS-200b-Proben

Die durchschnittlichen Korngrößen der TRS-200- und TRS-200b-Proben liegen im Bereich von 0,5 - 2 μm . Auch hier ist keine Tendenz sichtbar, welche auf eine Abhängigkeit der dielektrischen oder piezoelektrischen Eigenschaften von der Korngröße schließen lässt.

5.2.4. Gesinterte Mikrokomponenten - Sinterstudie und Charakterisierung

Stapelaktoren

Die Qualität der Stapelaktoren wurde zunächst über die makroskopische Ansicht bestimmt. Dies ist möglich, da die Keramiksichten aufgrund der Versinterung durchscheinend werden, und die Elektrode sichtbar wird. Es sollten zudem keine Deformationen wie

Aufwölbungen oder ungleichmäßiger Schrumpf auftreten, welche die Funktionalität der Aktoren stark beeinträchtigen würden.

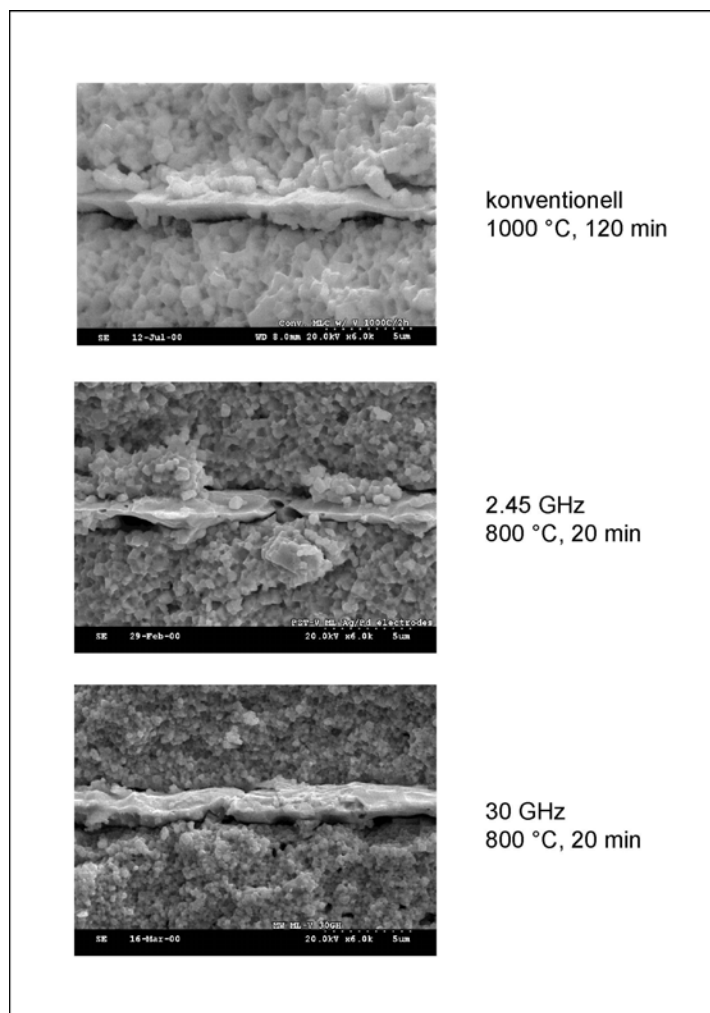


Abb. 78 REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Stapelaktoren, konventionell, bei 2.45 GHz und bei 30 GHz gesintert

Die Stapelaktoren wurden im Millimeterwellenfeld ohne Gewichtsverlust und somit ohne PbO-Verlust verdichtet. Die Mikrostruktur wurde anhand von REM-Aufnahmen an den Bruchflächen untersucht, da Schleifen und Polieren ein Ausreißen und Ausschmieren der Elektroden verursacht und damit eine Beurteilung nicht mehr möglich ist. In Abbildung 78 sind die Aufnahmen von unterschiedlich gesinterten Stapelaktoren zu sehen. Bei allen Proben ist die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Keramik ausreichend, um Stabilität im Betrieb zu gewährleisten. Es ist jedoch deutlich, daß die mit Millimeterwellen und mit Mikrowellen gesinterten Keramiksichten eine feinere Körnigkeit und bessere Haftung der Elektroden an der Keramikmatrix aufweisen.

Um die Aktorik zu testen, wurde die Dehnung unter Einfluß einer angelegten Spannung ausgemessen. Die Messung zeigt eine Hysterese, welche durch die Bewegung von Domänen in den Keramiklagen hervorgerufen wird (Abb. 79). Die Messungen wurden an den konventionell gesinterten Proben bis etwa 215 V durchgeführt, da dort der übliche Einsatzbereich der Komponenten liegt. Die mikrowellen- und millimeterwellengesinterten Proben wurden bis 500 V ausgemessen, um die Durchschlagfestigkeit zu prüfen.

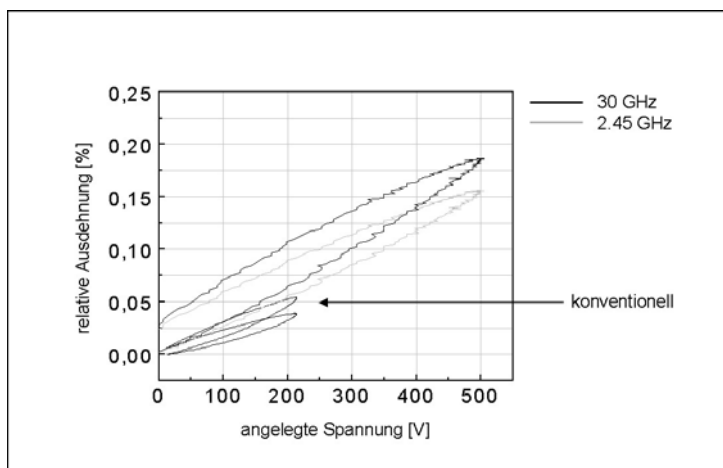


Abb. 79 Hysteresekurven der verschiedenen gesinterten Stapelaktoren, relative Ausdehnung gegen angelegte Spannung

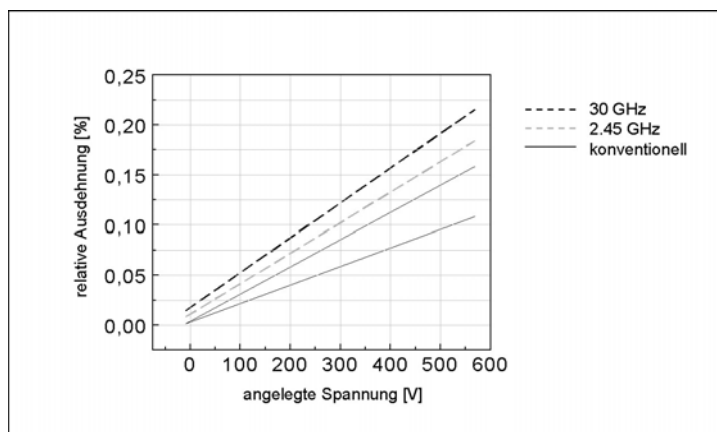


Abb. 80 Lineare Aktorik der Stapelaktoren, relative Ausdehnung gegen angelegte Spannung

In Abbildung 80 ist die Aktorik, welche linear von der angelegten Spannung abhängt, extrapoliert. Dies verdeutlicht die stärkere Ausdehnung der Aktoren, die in Mikrowellenfeldern gesintert worden sind. Die Ausdehnung für die millimeterwellengesinterte Probe liegt bei 0.18 % für 500 V angelegte Spannung; die der mikrowellengesinterten Probe bei 0.15 %. Die Extrapolation der konventionell gesinterten Aktoren ergeben bei 500 V relative Ausdehnungen von etwa 0.09 % und 0.13 %.

Säulenarrays

In Abbildung 81 ist ein millimeterwellengesintertes Säulenarray zu sehen. Die Dichte der Mikrostruktur wurde über die Archimedes-Methode bestimmt und beträgt 95 %TD.

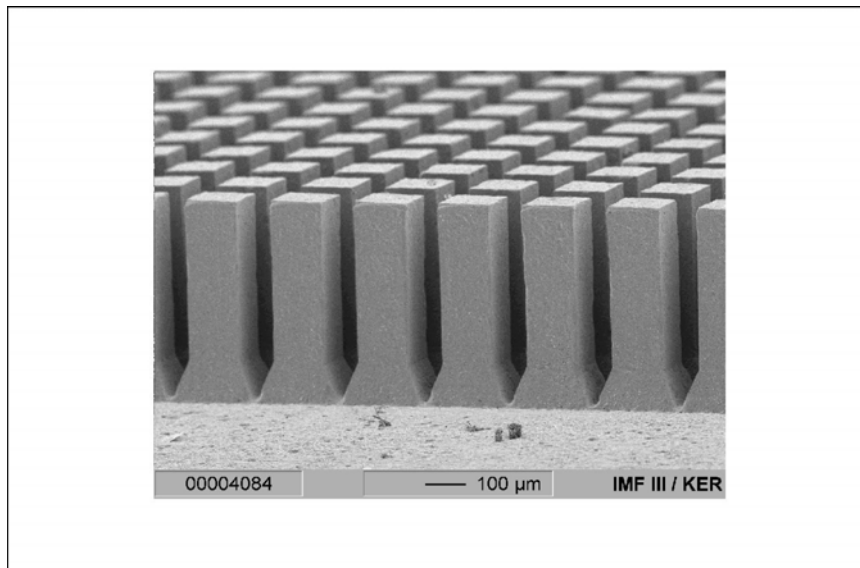


Abb. 81 PZT-Säulenarray, im Millimeterwellenfeld bei 1200 °C für 10 min gesintert

Zur Herstellung des Kompositteils auf Basis der strukturierten Keramik wurde das gesamte Array in ein Epoxidharz eingegossen. Nach dem Aushärtungsprozeß an Luft wurde der keramische Sockel abgeschliffen. Das so erhaltene Komposit wurde auf beiden Seiten geläppt, um ein Freiliegen aller Säulen und planparallele Flächen und somit die Verbindung des Typs 1-3 zu erreichen. Das Kompositteil wurde anschließend in die gewünschten Dimensionen geschnitten. Die Aufbringung von Goldelektroden auf beiden Flächen ermöglichte die sich anschließende Polung mit 2 MV/m bei 60 °C im Silikonölbad.

Die Charakterisierung der Komposits wurde wie bei den massiven PZT-Proben mittels eines HP 4294a Impedanzspektrometers durchgeführt. Für den hergestellten 1-3-Komposit auf Basis einer millimeterwellengesinterten Mikrostruktur wurden folgende in Tab. 22 zusammengefasste Daten bestimmt (Tab. 22). Zum Vergleich sind in Tabelle 23 die Charakteristika von 1-3-Ultraschallwandlern, die aus konventionell gesinterten Mikrostrukturen aufgebaut worden sind, aufgeführt.

EIGENSCHAFT	Symbol und Einheit	MM-Probe
DICHTE	ρ [g/cm ³]	3.50
MECHANISCHE GÜTE	Q_m [1]	26
STEIFIGKEIT	c_{33} [1]	1233
KOPPLUNGSKOEFFIZIENT	K_t [1]	0.56
AKUSTISCHE IMPEDANZ	Z_a [MRayls]	11.6
AKUSTISCHE LONGITUDINALE GESCHWINDIGKEIT	V_L [m/s]	3500
DIELEKTRISCHE KONSTANTE	K [1]	700

Tab. 22 Eigenschaften eines millimeterwellengesinterten 1-3-Komposits

EIGENSCHAFT	Einheit	Probe PZTA [Wed96]	Probe F576b [Gar98]
DICHTE	ρ [g/cm ³]	2.9	n.b.
MECHANISCHE GÜTE	Q_m [1]	22	18
STEIFIGKEIT	c_{33} [1]	25.5	n.b.
KOPPLUNGSKOEFFIZIENT	K_t [1]	0.73	0.32 – 0.34
AKUSTISCHE IMPEDANZ	Z_a [MRayls]	7.5 – 8.5	n.b.

Tab. 23 Eigenschaften von konventionell gesinterten 1-3-Komposits

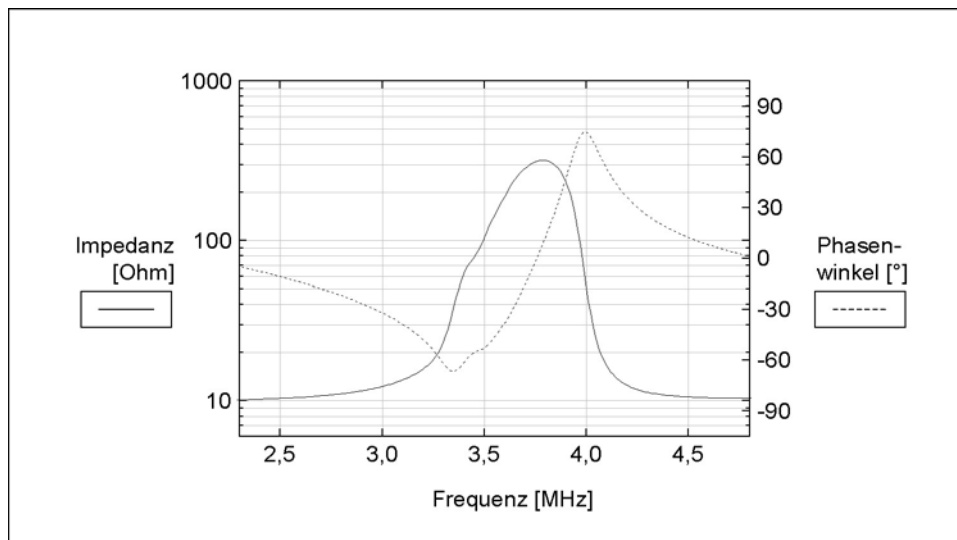


Abb. 82 Impedanzmessung eines auf Basis von millimeterwellengesinterten Säulenarrays gefertigten 1-3-Komposits

Die Impedanzmessung des 1-3-Komposits auf Basis des millimeterwellengesinterten Arrays ist in Abbildung 82 aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die Mittenfrequenz bei etwa 3.7 MHz liegt.

Die in Tabelle 22 aufgelisteten Charakteristika werden zur Modellierung der Funktionalität des Ultraschallwandlerkopfes herangezogen. Eine kurze Pulsdauer sowie ein kurzes Nachringen gelten dabei als Qualitätsmerkmale. Die Modellierung beinhaltet das Puls-Echo-Verhalten des Ultraschallwandlerkopfes. Es wird eine Situation betrachtet, in welcher aufgrund einer Anregung durch einen sogenannten Spike, also einen sehr kurzen Spannungsimpuls, ein Schallpuls auf einen Edelstahlreflektor in einem Wassertank abgegeben und das Echo empfangen wird. Dies läßt sich mit verschiedenen Modellen nachvollziehen, wobei für diesen 1-3-Komposit das sogenannte Redwood-Modell gewählt wurde [Kin87]. Es ist grafisch in Abbildung 83 dargestellt. In das Modell fließen die Materialeigenschaften der Komponenten ein, welche zum Bau des Ultraschallkopfes notwendig sind. Zu diesen zählen die Dichte, akustische Geschwindigkeit, Dielektrizitätskonstante und akustische Impedanz. Ebenso gehen die Parameter des zu modellierenden experimentellen Aufbaus ein, zu welchen die akustischen Geschwindigkeiten und Dichten der Wasserlast und der beiden Frontlagen sowie der Rückdämpfung gehören. Sie sind in Tabelle 24 aufgeführt.

MATERIAL & FUNKTION	Dichte [g/cm ³]	Longitudinale Geschwindigkeit [m/s]	Akustische Impedanz [MRayls]
WASSER (LAST)	1000	1500	1.5
WOLFRAM-POLYMER KOMPOSIT (RÜCKDÄMPFUNG)	3000	1970	5.9
SILBER-POLYMER KOMPOSIT (1. FRONTLAGE)	3860	1900	7.3
POLYMER (PARYLENE) (2. FRONTLAGE)	1100	2350	2.6

Tab. 24 Eigenschaften von Frontlagen und Rückdämpfung eingesetzt in der Modellierung

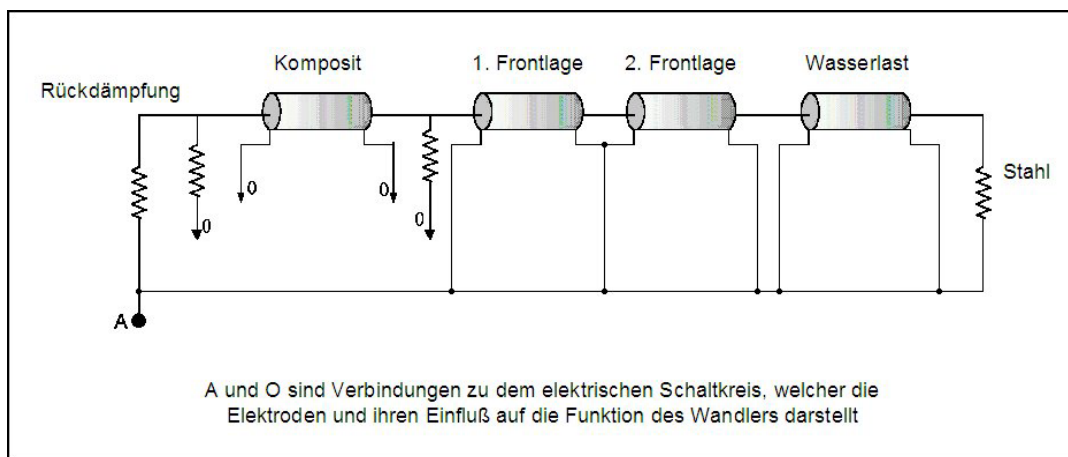


Abb. 83 Grafische Darstellung des Redwood-Modells, nach [Rit00]

In der Abbildung 83 sind neben der Ersatzkapazität für den piezoelektrischen Komposit auch die der weiteren Komponenten eines Ultraschallkopfes abgebildet. Die rückwärtige Dämpfungsschicht dient dazu, das piezoelektrische Element unmittelbar nach der Pulsanregung zu dämpfen, da es im Puls-Echo-Verfahren notwendig ist, einen zeitlich eng begrenzten Puls auszusenden, d.h. weitere Schwingungen des Piezoelements abzdämpfen. Die Frontlagen werden auf das Piezoelement aufgebracht, um einen Energietransfer in das zu untersuchende Medium zu ermöglichen. Aufgrund der unterschiedlichen akustischen Impedanzen von Keramik bzw. Komposit zu Wasser oder

Körpergewebe kommt es sonst zu starken Reflexionen. Die Frontlagen passen die Impedanzen an und ermöglichen somit einen reflexionsarmen Übergang der Schallwellen von dem Piezoelement in Wasser oder Gewebe. Zusätzlich sind in dem Modell die Eigenschaften von Wasser und dem Edelstahlreflektor aufgenommen sowie eine Ersatzschaltung für den elektrischen Schaltkreis, über welchen das Piezoelement angeregt wird [Rit00].

Die Bandbreite des Ultraschallwandlers, welcher im Puls-Echo-Betrieb einen kurzen Puls und somit eine hohe Auflösung ermöglicht, wurde über dieses modellierte Echo bestimmt und beträgt mehr als 80 %. In Abbildung 84 ist das modellierte Puls-Echo-Verhalten des Ultraschallwandlerkopfes dargestellt.

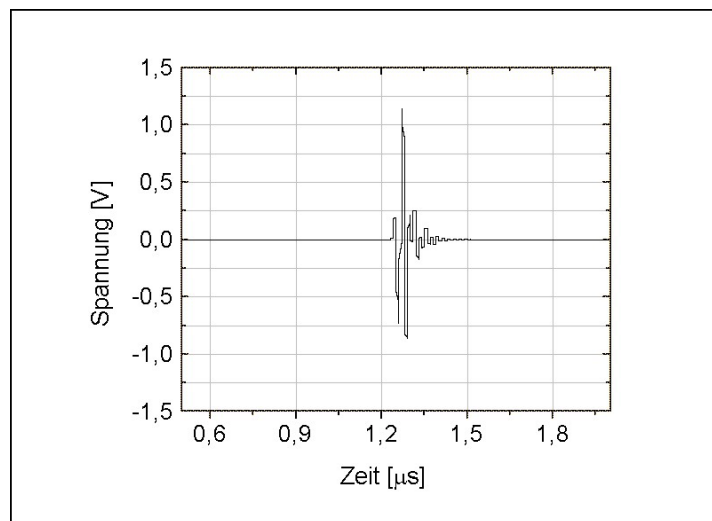


Abb. 84 Modelliertes Puls-Echo-Verhalten des Ultraschallwandlerkopfes auf Basis eines 1-3-Komposits

PZT-Fasern

Aufgrund des großen Anteils an organischen Zusätzen würde man die PZT-Fasern vor dem eigentlichen Sinterprozeß entbindern. Jedoch wird darauf verzichtet, da das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen dem Binder ermöglicht, ohne weiteres aus den dünnen Fasern auszubrennen. Aus dem gleichen Grund sind die Fasern jedoch auch sehr anfällig für große PbO-Verluste.

Konventionell werden die Fasern in geschlossenen Tiegeln auf einem Bleizirkonat Pulverbett gesintert. Die Heizraten liegen bei 2 – 5 K/min, und die Sinterzeit ist auf 30 min bei 1200 °C festgelegt. Hingegen wurden bei der Verdichtung mit 30 GHz-Mikrowellen kleine Faserbündel zwischen zwei Aluminiumoxidplatten gelegt. Wenige Körnchen von PZT wurden dazwischen gestreut, um eine Haftung der Fasern an die Platten zu vermeiden. Versuche mit stehenden Bündeln in offenen Tiegeln waren nicht erfolgreich, da bei erhöhter Temperatur Durchbiegungen der Fasern auftraten, welche sich beim Abkühlen nicht mehr entspannten. Die Heizrate wurde auf 30 K/min festgelegt. Die Sintertemperaturen betragen 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C. Es wurde keine Haltezeit einprogrammiert.

Die Polarisierbarkeit einzelner Faser wurde als Qualitätsmerkmal herangezogen. Dazu wurde eine Polarisationseinrichtung genutzt, die einzelne Fasern mittels Plastikfassungen halten kann (Abb. 85).

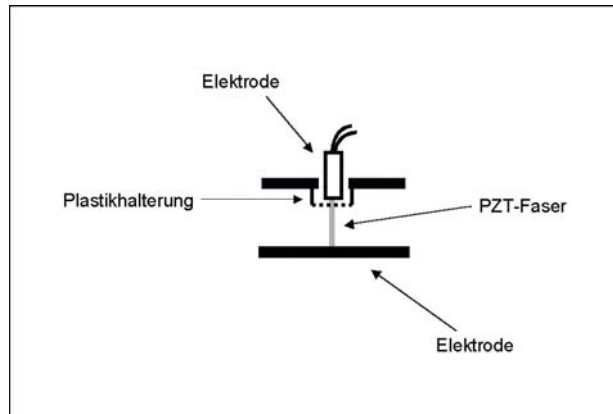


Abb. 85 Schematischer Aufbau der Polarisierungsanlage zur Polung einzelner Fasern

In Abbildung 86 ist die Polarisation gegen die elektrische Feldstärke aufgetragen. Der Wert der remanenten Polarisation für die konventionell gesinterten Fasern liegt bei etwa $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die erkennbaren Abweichungen von $\pm 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sind auf Messungenauigkeiten und Inhomogenitäten der Fasern, die beim Extrusionsprozeß entstehen, zurückzuführen. Die Abweichungen der bei 30 GHz gesinterten Fasern lagen unter $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, daher wurde nur eine Kurve aufgetragen. Die Faser zeigt mit $43.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ einen signifikant höheren Wert für die Sättigungspolarisation.

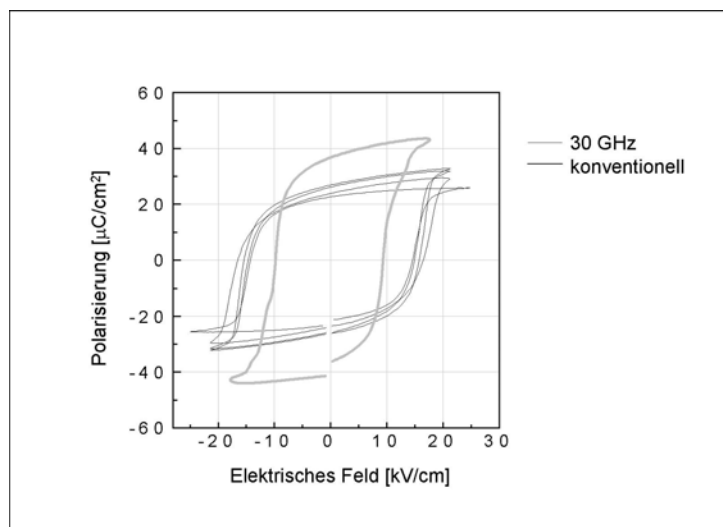


Abb. 86 Polarisation der PZT-Fasern gegen angelegtes elektrisches Feld

6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Voraussetzung für die Optimierung des Mikrowellensinterprozesses zur Herstellung dichter Mikrokomponenten aus Keramik ist die Anwendbarkeit von Mikrowellen zur Erwärmung von dielektrischen Materialien. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit für einen keramischen Konstruktionswerkstoff und einen Funktionswerkstoff sowie mikrostrukturierte Bauteile aus diesem untersucht. Die unterschiedlichen Mechanismen, über welche die Energie in den zu heizenden Körper eingebracht wird, führen zu großen Unterschieden in der Prozeßführung und auch in den resultierenden Ergebnissen der prozessierten Werkstoffe und keramischen Mikrobauteile.

Es muß beim Mikrowellensintern unterschieden werden, ob bei einer hohen Frequenz wie 30 GHz oder einer vergleichsweise niedrigen Frequenz von 2.45 GHz gesintert wird, da die absorbierte Leistung in den zu sinternden Körpern nicht nur von den dielektrischen Eigenschaften sondern auch von der Stärke des elektrischen Feldes und der Frequenz abhängt. Im Falle der 2.45 GHz-Mikrowellen wird von vielen Keramiken nicht genügend Leistung absorbiert, so daß sie sich nicht von Raumtemperatur auf Sintertertemperatur aufheizen lassen. Es sind daher Änderungen im experimentellen Aufbau notwendig, welche sich bei 30 GHz als nicht notwendig erwiesen haben. Die Zirkoniumoxidproben wurden bei 2.45 GHz mit Hilfe von Suszeptoren aufgeheizt, da nicht genügend Absorption von Mikrowellen bei Raumtemperatur stattfand. Die Suszeptoren aus einem verlustreichen Material wie Molybdändisilizid koppeln an die Mikrowellen an und heizen die verlustarmen Proben durch Wärmestrahlung vor. Diese sind bei erhöhten Temperaturen in der Lage, Mikrowellen zu absorbieren, und werden dann über Mikrowellenwellenheizung auf Sintertertemperatur geheizt. Auch Proben aus Blei-Zirkonat-Titanat konnten nur mit Mikrowellensuszeptoren im 2.45 GHz-Mikrowellenfeld geheizt werden. Die Heizversuche haben gezeigt, daß sich Blei-Zirkonat-Titanat bei 950 Watt Leistungseinstrahlung in 60 min auf nicht mehr als 200 °C aufheizt, während Molybdändisilizid als guter Mikrowellensuszeptor bereits nach 20 min eine Temperatur von 950 °C aufwies.

Die Zuhilfenahme von Mikrowellensuszeptoren aus Siliziumkarbid oder Molybdändisilizid bietet Abhilfe, ist jedoch im experimentellen Aufbau aufwendiger. Diese Technik erlaubt oftmals das Sintern von größeren Proben. Dabei ist jedoch fraglich, ob es sich tatsächlich um Erwärmung durch Absorption der Mikrowellen im Probenmaterial handelt oder aber um den Effekt einer Strahlungsheizung der Suszeptoren. Dies würde bedeuten, daß sich zwar die Mikrowellensuszeptoren durch Ankopplung mit den Mikrowellen aufheizen, die zu sinternde Probe jedoch nicht.

Um das Sinterverhalten im 30 GHz-Mikrowellenfeld mit dem konventionellen Verdichtungsprozeß vergleichen zu können, wurde für den Millimeterwellenapplikator ein Dilatometer konzipiert und aufgebaut. Dieses ermöglichte in-situ Messungen des Ausdehnungs- und Schrumpfungsverhalten eines keramischen Grünkörpers in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit und somit direkte Vergleiche zu konventionellen Dilatometerkurven. Da sich der Heizprozeß im Millimeterwellenfeld von dem konventionellen unterscheidet, wurde das Dilatometer den experimentellen Anforderungen entsprechend angepaßt. Der Aufbau des Dilatometers mußte aus verlustarmen Komponenten erfolgen, um eine Suszeptorheizung des Schutzrohres zu vermeiden. Es wurden daher verlustarme Aluminiumoxidkomponenten gewählt, obwohl diese in der Betriebstemperatur auf 1750 °C limitiert sind. Der Einsatz von Graphitkomponenten hätte zwar eine Betriebstemperatur von

2300 °C zugelassen, jedoch würde Graphit als Mikrowellenszeptor die zu heizende Probe von den Mikrowellen abschirmen und indirekt über Wärmestrahlung aufheizen.

Die Kalibrierung des Dilatometers erfordert einen Kalibrierungskörper, welcher über den gesamten Temperaturbereich identische dielektrische Eigenschaften wie das zu untersuchende Material aufweist. Da sich die dielektrischen Eigenschaften eines Grünkörpers im Prozeß des Sinterns ändern, stand dieser nicht zur Verfügung. Es wurden daher dichte Körper aus dem gleichen Material wie die zu untersuchende Probe als Kalibrierungskörper verwendet. Untersuchungen haben gezeigt, daß das thermische Verhalten von verlustarmem Material wie Aluminiumoxid und von verlustreichem Material wie Siliziumkarbid Änderungen im Wärmeprofil des experimentellen Aufbaus verursachen. Diese Änderungen im Wärmeprofil reagieren empfindlich auf die eingestrahlte Leistung im Millimeterwellenfeld und müssen bei der Kalibrierung berücksichtigt werden.

Der Aspekt des sich ändernden dielektrischen Verlustes wird vernachlässigt wie auch die thermischen Ausdehnung. Diese liegt für die untersuchten Keramiken im Bereich von $10^{-6}/K$ und somit weit unter dem Meßfehler des Mikrowellendilatometers.

Im Bezug auf die Probendimensionierung ist die Nutzung von 2.45 GHz-Mikrowellen gegenüber 30 GHz aufgrund der Feldverteilung im Mikrowellenapplikator stark eingeschränkt. 30 GHz entspricht einer Wellenlänge von 10 mm, 2.45 GHz hingegen 122 mm. Da sich Feldschwankungen und Interferenzerscheinungen in ähnlichen Dimensionen ausbilden, ist ersichtlich, daß sich im Mikrowellenapplikator mit einer kürzeren Wellenlänge über entsprechende Geometrien der Wände sowie Reflektoren auf kleinerem Raum leichter ein homogeneres Feld erzeugen läßt und somit die Grundlage zur Minimierung von Temperaturgradienten geschaffen wird. In den meisten 2.45 GHz-Multimodenapplikatoren ist das E-Feld eher inhomogen, was zu einem ungleichmäßigen Ankoppeln des zu sinternden Keramikgutes führt. Dies führt bei großen Proben oder Chargen von Proben zu ungleichmäßiger Aufheizung resultierend in thermischen Spannungen, welche Risse und Abplatzungen nach sich ziehen können. Nur wenn Proben hinreichend klein dimensioniert sind, können sie mit zu 30 GHz-Mikrowellen vergleichbaren Parametern wie Heizrate und Haltezeit verdichtet werden.

Voraussetzung für die Vergleiche von Sinterparametern wie Aufheizrate, Haltezeit und insbesondere Sintertemperatur ist eine Temperaturmessung im Mikrowellenfeld, welche ausreichend genau sein muß. Sie ist seit Jahren sehr umstritten aufgrund der thermischen Gradienten, welche sich in den zu erwärmenden Proben während des Heizzyklus' ausbilden können. So wurden in vergangenen Jahren häufig die vorgestellten Ergebnisse von niedrigeren Sintertemperaturen im Mikrowellenfeld in Frage gestellt.

Die in dieser Studie durchgeführte Methode zur Kalibrierung der Temperaturmessung über das Aufschmelzverhalten von Gold in einer keramischen Matrix ermöglicht eine Aussage über die Genauigkeit der Temperaturmessung im Mikro- und Millimeterwellenfeld. Dabei wird nicht nur eine Aussage über die Temperatur an der Oberfläche der Probe, sondern auch über die Temperatur im Probeninneren möglich. Die Temperaturen wurden an den Oberflächen der Proben mittels S-Typ Thermoelementen aufgenommen. Aufgrund der Untersuchung des Aufschmelzverhaltens der Goldpartikel an Bruchflächen über den gesamten Probendurchmesser kann durch entsprechende Einengung der Temperaturen ein Fehlerintervall bestimmt werden. Für das Mikrowellenfeld bei 2.45 GHz wurde die Temperatur für PZT mit $\pm 30 K$ Genauigkeit bestimmt, für das Millimeterwellenfeld bei

30 GHz mit ± 15 K. Zu diesem Fehler muß noch der intrinsische Meßfehler des Thermoelements hinzugerechnet werden, welcher unter 1 % der gemessenen Temperatur liegt.

Für Megacera-Proben, welche im Millimeterwellenfeld gesintert worden sind, liegt das Sintermaximum bei 950 ± 24.5 °C. Das heißt, selbst bei voller Ausschöpfung des Fehlerintervalls liegt der Wert von 975 °C immer noch deutlich unter der Temperatur des Sintermaximums beim konventionellen Heizen von 1130 °C. Die erniedrigte Temperatur des Sintermaximums von PZT im Millimeterwellenfeld ist im Rahmen dieses Meßfehlers signifikant und kann als ein deutlicher Hinweis auf den verstärkten Sinterereffekt im Millimeterwellenfeld gewertet werden.

Gestützt werden die Ergebnisse von den Sintertemperaturen, welche für eine Verdichtung von feinkörnigen PZT-Proben auf über 95 %TD notwendig waren. Für die feinkörnigen Proben aus TRS-200 und TRS-200b lagen die konventionell notwendigen Sintertemperaturen bei 1200 °C und 950 °C. Im 2.45 GHz-Mikrowellenfeld waren Sintertemperaturen von 875 °C und 650 °C ausreichend. Bei Betrachtung des maximalen Fehlers liegen somit Sintertemperaturen von 905 °C und 680 °C vor, welche deutlich unter den konventionell notwendigen Sintertemperaturen liegen.

Auch für das Zirkoniumoxid wurde eine erniedrigte Sintertemperatur im Millimeterwellenfeld festgestellt. So liegt das Sintermaximum bei der 30 GHz-Mikrowellenheizung bei 970 °C und beim konventionellen Heizen bei 1130 °C. Die dilatometrischen Studien im Millimeterwellenfeld zeigen auf, daß mit steigender Heizrate und somit höherem E-Feld eine weitere Erniedrigung der Temperatur, bei welcher der Schrumpf einsetzt, beobachtet werden kann. Dies kann jedoch nicht unbedingt als Hinweis auf den verstärkten Sinterereffekt im Mikrowellenfeld aufgefaßt werden, da mit höherer Heizrate auch ein größerer Gradient in der zu heizenden Probe entsteht. Dies macht es schwierig, präzise Aussagen über das tatsächliche Temperaturprofil der Probe zu machen. Zudem ist Zirkoniumoxid ein guter thermischer Isolator und besitzt somit eine niedrige thermische Leitfähigkeit. Im Bereich von 25 °C bis zu etwa 1300 °C liegt diese bei $4.6 \cdot 10^{-3}$ - $5.6 \cdot 10^{-3}$ cal/(sec K cm), während für Aluminiumoxid Werte von $14 \cdot 10^{-3}$ - $96 \cdot 10^{-3}$ cal/(sec K cm) für den gleichen Temperaturbereich vorliegen. Daher wäre denkbar, daß sich große Temperaturgradienten trotz des kleinen Durchmessers von 2.5 mm in den Dilatometerproben ausbilden können.

Für Zirkoniumoxid wurde im Vergleich der Prozeßparameter des konventionellen und des Mikrowellensinterns festgestellt, daß im Millimeterwellenfeld eine Gesamtprozeßzeit von 60 min inklusive der Abkühlung auf Raumtemperatur ausreichend war, um Proben mit bis zu 99 %TD zu sintern. Im Vergleich zum konventionellen Sinterprozeß bedeutet dies eine Reduzierung um einen Faktor 10 bis 18. Es wurden im Millimeterwellenfeld Heizraten bis zu 80 K/min für die keramischen Werkstoffe realisiert, ohne daß Proben durch thermische Spannungen zerstört wurden. Dies bestätigt, daß das homogene E-Feld im Millimeterwellenapplikator zu einer sehr gleichmäßigen Ankopplung an das gesamte Volumen der Probe führt und somit eine gleichmäßige Aufheizung erzielt wird. Es ist deutlich demonstriert, daß die Feldhomogenität einen entscheidenden Vorteil in der Anwendbarkeit für das Sintern keramischer Formteile im Vergleich zum 2.45 GHz-Mikrowellenfeld darstellt.

Für Blei-Zirkonat-Titanat lagen die Prozeßzeiten im Millimeterwellenfeld um einen Faktor 10 bis 25 niedriger im Vergleich zum Heizen über Widerstandsheizer. Es ergab sich so eine drastische Verkürzung der Gesamtprozeßzeit von 4 - 10 h auf weniger als 45 min.

Zwischen dem Verdichtungsverhalten von Zirkoniumoxid und Blei-Zirkonat-Titanat im 2.45 GHz-Mikrowellenfeld wurden große Unterschiede festgestellt. Zirkoniumoxidproben konnten trotz Mikrowellensensoren nicht auf mehr als 96 %TD verdichtet werden. Die Studien ergaben, daß eine höhere Sintertemperatur als 1200 °C nicht erreicht werden konnte. Dies ist jedoch weniger auf die niedrigere Frequenz sondern auf die limitierte Leistung des Magnetrons mit nur 1000 W zurückzuführen. Da Zirkoniumoxid ein vergleichsweise schlechter Mikrowellenabsorber ist, stand nicht ausreichend Leistung zur Verfügung. In 2.45 GHz-Mikrowellenfeldern mit höherer Energiedichte ließe sich das Material zu höheren Temperaturen aufheizen, was eine höhere Sintertemperatur sowie einen erhöhten Energiekonsum nach sich ziehen würde. Es zeigt sich daher deutlich, daß sich die Anwendung von höheren Mikrowellenfrequenzen für das Heizen von verlustarmen Materialien deutlich besser eignet.

Die Sintertemperaturen von Proben, welche im konventionellen Ofen verdichtet worden sind, mußten signifikant höher gewählt werden als im Mikrowellenfeld. In Kombination mit der deutlichen Reduzierung der Prozeßzeit gegenüber dem konventionellen Sintern, welches vergleichsweise langsam vor sich geht, ergeben sich somit klare Vorteile.

Die Erniedrigung der Sintertemperatur und auch die wesentlich kürzere Prozeßzeit nimmt auf die Mikrostruktur und auf die materialspezifischen Eigenschaften sowohl von Zirkoniumoxid als auch Blei-Zirkonat-Titanat Einfluß. Für beide Keramiken wurde festgestellt, daß aufgrund der niedrigeren Sintertemperaturen feinere Gefügestrukturen in den mit Mikrowellen gesinterten Proben vorliegen. So wurden die durchschnittlichen Korngrößen für konventionell gesinterte dichte Zirkoniumoxidproben bei 100 - 250 nm ausgemessen, während die millimeterwellengesinterten Proben durchweg durchschnittliche Korngrößen unter 100 nm aufwiesen.

Bei Betrachtung der durchschnittlichen Korngrößen der PZT-Proben wird die generelle Tendenz bestätigt, daß über das Mikrowellen- und Millimeterwellensintern kleinere Korngrößen als beim konventionellen Sintern erzielt werden. Aus den REM-Aufnahmen ist der Rückschluß möglich, daß konventionell gesinterte PZT-Proben höhere durchschnittliche Korngrößen aufweisen als mikrowellengesinterte Proben. Die Auszählung von Körnern ergab, daß die Korngrößen für mikrowellengesinterte Megacera-Proben im Bereich von 1.1 - 2.6 µm im Vergleich zu 2.3 - 5.9 µm durchschnittlicher Korngröße von konventionell gesinterten Proben lagen. Für TRS-200 und TRS-200b wurden je 0.98 µm und 0.45 µm in Mikrowellenfeldern im Vergleich zu 0.6 µm und 1.3 µm konventionell erzielt. Die Anwendung unterschiedlicher Frequenzen zum Verdichten der Pellets wirkte sich nicht auf das Kornwachstum des Materials aus.

Weiterhin wurde gezeigt, daß gleiche Sintertemperaturen beim konventionellen sowie beim Millimeterwellensintern vergleichbare Korngrößen ergeben. Obwohl dies nahelegt, daß nicht die Sintertechnik sondern die Sintertemperatur ein entscheidender Faktor für das Kornwachstums ist, kann eine feinere Mikrostruktur nur über das Mikrowellensintern erzielt werden. Proben aus Blei-Zirkonat-Titanat können nur bei Anwendung von Mikrowellen bereits bei so niedrigen Temperaturen wie 900 °C für Megacera und 850 °C bzw. 750 °C für TRS-200 und TRS-200b ausreichend verdichtet werden.

Die Werte der elektromechanischen Eigenschaften von konventionellen und mit Millimeterwellen gesinterten PZT-Proben wurden zu den Sintertemperaturen wie zu den erzielten durchschnittlichen Korngrößen korreliert. Von Proben mit Dichten über 95 %TD aller drei Herstellungsrouten wurden sowohl der piezoelektrische d_{33} -Kopplungskoeffizient als auch die relative Dielektrizitätskonstante bestimmt. Die Werte für alle drei PZT-Qualitäten lassen keine Abhängigkeit von der Sinter Temperatur erkennen, obwohl eine Spanne von 300 K in den Sinter Temperaturen abgedeckt ist. Für Megacera liegt der d_{33} -Wert bei 500 - 650 pC/N, für TRS-200 um 300 pC/N und für TRS-200b um 200 pC/N. Die Dielektrizitätskonstanten für die Proben liegen bei 4000 für Megacera, 1500 für TRS-200 und 1000 für TRS-200b, was sowohl für konventionell als auch mit Mikrowellen verdichtete Proben gilt. Auch die Korrelation von elektromechanischen Eigenschaften zu den durchschnittlichen Korngrößen ergab nur leichte Abweichungen, welche innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Es ergibt sich somit der Schluß, daß man aus den elektromechanischen Kennwerten der Proben keine Rückschlüsse auf die angewandte Sinter Technik ziehen kann. Mit Mikrowellen gesinterte als auch konventionell gesinterte Proben haben vergleichbare dielektrische und piezoelektrische Charakteristika.

Die aufgrund der feineren Mikrostruktur erwarteten signifikanten Verbesserungen in den mechanischen Eigenschaften von nanoskaligem Zirkoniumoxid wurden in dieser Studie nicht bestätigt. Der Vergleich der mechanischen Eigenschaften von gesintertem Zirkoniumoxid zeigt auf, daß lediglich eine gewissen Tendenz zur Verbesserung vorliegt. Es wurde herausgearbeitet, daß kein signifikanter Unterschied in den Reißähigkeiten von konventionell oder mit Millimeterwellen gesinterten Proben vorliegt. Im Bereich von 40 - 200 nm durchschnittlicher Korngröße ändert sich diese nicht signifikant.

Die Biegebruchfestigkeit von konventionell gesinterten Proben liegt bei etwa 440 MPa unter dem Wert von millimeterwellengesinterten Proben mit 550 MPa, wobei sich die Standardabweichungen der Meßwerte deutlich überlappen. Daß keine deutlichere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beobachtet werden kann, wird wahrscheinlich nicht durch die fehlende Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Feinskaligkeit des Materials verursacht, sondern liegt vielmehr in den noch vorhandenen Porenräumen in den sowohl konventionell als auch mikrowellengesinterten Proben begründet.

Dieser Schluß ist naheliegend, da bei einer genaueren statistischen Untersuchung über die Berechnung des Weibull-Moduls aus den Datensätzen der Biegebruchfestigkeiten deutlich wird, daß die Biegebruchfestigkeit der millimeterwellengesinterten Proben signifikant besser ist. Die statistische Betrachtung der Versagenswahrscheinlichkeit liefert für millimeterwellengesinterte Proben einen Weibull-Parameter von 6.9 und für konventionell gesinterte von 4.8.

Es sind sowohl in konventionell als auch in millimeterwellengesinterten Proben Poren mit Durchmessern von mehreren 100 nm vorhanden, welche in den Biegebruchversuchen bei für Zirkoniumoxid untypisch niedrigen Werten rasch zu einem Versagen führen. Der Ursprung dieser Porenräume ist schon bei der Herstellung der Grünkörper zu suchen. Das uniaxiale Trockenpreßverfahren erscheint für die Kompaktion von nanoskaligen Proben größerer Dimensionen ungeeignet, da keine ausreichende Verzahnung der Partikel erreicht wird. Die in den REM-Bildern sichtbaren großen Poren in den Grünkörpern sind der Morphologie nach

sekundär entstanden und thermodynamisch stabil, so daß sie durch den Sinterprozeß und die stattfindende Diffusion nicht geschlossen werden können.

Der experimentelle Aufwand für das Sintern von Keramiken in Mikrowellenapplikatoren erscheint gegenüber dem in konventionellen Öfen zunächst aufwendiger aufgrund der notwendigen thermischen Isolation. Dieser Nachteil ist jedoch verschwindend gering gegenüber dem Vorteil des Mikrowellensinterns für das untersuchte PZT im Bezug auf den Bleioxidverlust. Die Ergebnisse zeigen einen sehr viel geringeren Bleioxidverlust in den Mikrowellenfeldern bei 2.45 GHz und 30 GHz im Vergleich zum konventionellem Sintern. Für zylindrische Grünkörper aus TRS-200 und TRS-200b liegt der Verlust um einen Faktor 1.7 - 10 niedriger als im konventionellen Sinterprozeß, für Megacera um mehr als einen Faktor 30. Zudem muß dabei beachtet werden, daß die Bleiverlust-Studie bei Temperaturen bis 1200 °C durchgeführt worden ist. Da in den Mikrowellenfeldern die Sintertemperaturen der untersuchten PZT-Qualitäten deutlich niedriger liegen, ist der Verlust beim Mikrowellensintern derart minimiert, daß eine Versiegelung der Proben bzw. Hilfsmittel wie ein Pulverbett nicht notwendig sind.

Die Resultate der vergleichende Studie zeigen außerdem, daß beim Schnellfeuern die Bleioxidverluste bei 1.35 - 13.3 Gewichtsprozent und damit wesentlich höher als beim Mikrowellensintern lagen. Dies zeigt deutlich, daß nicht das schnelle Aufheizen für die Reduzierung verantwortlich sein kann. Eine mögliche Erklärung für den reduzierten Bleioxidverlust ist, daß der im Mikrowellenfeld bei niedrigeren Temperaturen einsetzende Sinterprozeß das Bleioxid in das Perowskitgitter bindet, so daß die Evaporation unterdrückt wird. Dieser Unterschied macht sich in den elektromechanischen Eigenschaften der massiven PZT-Proben nicht bemerkbar, da die Bleiverlust-Prävention mit Pulverbett ausreichend ist.

Bei den PZT-Mikrokomponenten kommen die für die massiven Proben diskutierten Vor- und Nachteile verschieden stark zum Ausdruck. Für alle drei untersuchten Mikrostrukturen sind neben den Vorteilen der niedrigeren Sinter Temperatur und der kürzeren Prozeßzeit vor allem die Reduzierung des Bleioxidverlustes durch das Mikrowellensintern entscheidend. Beim Sintern von mikrostrukturierten Bauteilen mit großen Oberflächen bietet die Anwendung von Mikrowellen einen Vorteil, da diese trotz eines vorhandenen Pulverbetts oftmals Bleioxidverluste erleiden. Dies liegt in der Mikrostrukturierung der Formteile begründet, welche eine drastische Vergrößerung der Oberfläche im Bereich von mehreren hundert Prozent nach sich zieht. Die durch röntgenografische Methoden nicht erfaßbaren Bleioxidverluste können zur Ausbildung von Grenzflächenphasen und somit zu einer Verschlechterung des Polarisierungsverhaltens und daher auch zur Verringerung der piezoelektrischen Aktivität in den Mikrobauteilen führen.

An den PZT-Arrays wurde ebenfalls demonstriert, daß sich mikrostrukturierte Komponenten im Millimeterwellenfeld ohne Bleioxidverluste verdichten lassen. Der auf dem Säulenarray basierte 1-3-Komposit zeigte in der piezoelektrischen Charakterisierung vergleichbare Parameter wie konventionell gesinterte Bauteile. Die Unterschiede in den Kopplungskoeffizienten lassen sich durch geometrische Unterschiede der Komposits erklären. So ist die Probe F567b nicht planparallel, so daß es zu Stör- und Quermoden in der Probe kommt, welche zu einer verdoppelten Resonanz und somit zu einer Erniedrigung des Kopplungskoeffizienten führen. Der hohe Kopplungskoeffizient von 73 % in der Probe PZTA läßt sich auf konstruktive Quermoden in der Probe zurückzuführen, da von Weddigen

angemerkt wurde, daß zu hohe innere Dämpfungen in der Probe gemessen worden sind [Wed96].

Die ausgemessene Mittenfrequenz von 3.7 MHz liegt im Bereich des für medizinische Diagnostik typischen Frequenzbereiches. Die Modellierung des Puls-Echo-Verhaltens zeigt sehr deutlich, daß sich die auf diese Weise hergestellten 1-3-Komposits für die Herstellung von Ultraschallwandlern auf Basis von millimeterwellengesinterten Arrays eignen. Die kurze Pulsdauer sowie die wenigen Nachschwingungen können als nahezu optimales Verhalten gewertet werden.

Auch die Sinterexperimente mit PZT-basierten Stapelaktoren bestätigen die Anwendbarkeit des Mikrowellensinterns für Mikrostrukturen. Die Qualität der gesinterten Stapelaktoren, welche über makroskopische Ansicht bestimmt wurde, zeigte sowohl für mit 30 GHz-Mikrowellen als auch mit 2.45 GHz-Mikrowellen gesinterten Proben keine Deformationen aufgrund von thermischen Spannungen. Die Messung der Aktorik unter angelegter Spannung zeigte, daß die mit Mikro- und Millimeterwellen gesinterten Aktoren eine Durchschlagsfestigkeit bis zu 500 V aufweisen, was eine hohe Zuverlässigkeit im Betrieb bedeutet. Ein Vergleich der relativen Ausdehnung für konventionell, 2.45 GHz- und 30 GHz-gesinterte Aktoren zeigt auf, daß diese für die mit Mikrowellen gesinterten Proben bei 0.18 % und 0.15 % liegen, während die konventionell hergestellten Proben bei 0.09 % und 0.13 % liegen. Dies bedeutet eine Steigerung der Aktorik um etwa 15 - 65 %. Diese Steigerung kann durch einen geringeren Bleioxidverlust in den Keramiksichten des Aktors sowie die bessere Kontaktierung an die Elektroden durch das feinskaligere Gefüge begründet werden. Es liegt ein erhöhter Wirkungsgrad durch geringere Spannungsverluste und eine homogenere Ansteuerung der piezoelektrischen Elemente vor.

Die bereits diskutierte Bleioxidverlust-Prävention in den Mikrowellenfeldern macht sich in dem Polarisierungsverhalten der PZT-Fasern besonders deutlich, welches als Qualitätsmerkmal herangezogen wurde. Die remanente Polarisierung, welche für konventionell gesinterte Fasern um $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ausgemessen wurde, ließ sich in den bei 30 GHz gesinterten Fasern auf $43.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ steigern. Auch hier ist der signifikant höhere Wert auf die geringeren Bleioxidverluste in den Mikrowellenfeldern zurückzuführen.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde demonstriert, daß sich das Mikrowellensintern bei den Frequenzen 2.45 GHz und 30 GHz sowohl für massive keramische Proben als auch keramische Mikrokomponenten anwenden läßt.

Die Gesamtprozeßzeit ist beim Einsatz von Mikrowellen zum Sintern von keramischen Werkstoffen und Mikrokomponenten um ein Vielfaches kürzer als im konventionellen Prozeß aufgrund der Ausnutzung der direkten Wechselwirkung zwischen dem gesamten Materialvolumen des Dielektrikums und den elektromagnetischen Wellen. Dies ermöglicht die Reduzierung von Prozeßzeiten um einen Faktor 10 bis 25 im Vergleich zum langsamen Aufheizen im konventionellen Heizprozeß über Wärmeleitung, -strahlung und -konvektion.

Die Entwicklung und der Aufbau eines Millimeterwellendilatometers ermöglichte vergleichende Studien des Sinterverhaltens im Millimeterwellenfeld zu dem Sinterverhalten im konventionellen Ofen. Für Zirkoniumoxid wurde eine Erniedrigung der Sinterterperatur um etwa 160 K im Millimeterwellenfeld gegenüber dem konventionellen Sintern bestimmt, für Blei-Zirkonat-Titanat wurde die Sinterterperatur ebenfalls niedriger gemessen. Auch die kurzen bzw. gar nicht notwendigen Haltezeiten tragen zu einer weiteren Reduzierung der Gesamtprozeßzeit bei.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß es beim Sintern über die konventionelle, die 2.45 GHz- und die 30 GHz-Prozeßroute möglich ist, sowohl Proben aus nanoskaligem Zirkoniumoxid als auch PZT nahezu voll zu verdichten. Lediglich bei 2.45 GHz ist eine Einschränkung der Probengröße aufgrund von fehlender Feldhomogenität und somit ungleichmäßiger Aufheizung größerer Proben vorhanden.

Die Vorteile des Mikrowellensinterns in Bezug auf die Unterdrückung des Kornwachstums konnten in dieser Studie bestätigt werden. So wurden die durchschnittlichen Korngrößen von mikrowellengesinterten Zirkoniumoxid-Proben unter 100 nm ausgemessen, während die der konventionell gesinterten Proben im Bereich von 100 - 300 nm lagen. Die Untersuchungen an Blei-Zirkonat-Titanat bestätigten diese Tendenz und machten zudem deutlich, daß dabei die reduzierte Sinterterperatur der entscheidende Parameter ist.

Die erwarteten signifikant besseren mechanischen Eigenschaften in den Zirkoniumoxid-Proben konnten nicht gefunden werden. Es wurde keine Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der durchschnittlichen Korngröße im Bereich 40 - 200 nm festgestellt. Die Untersuchung der Mikrostrukturen zeigte, daß die durch unzureichende Verdichtung im Grünzustand vorhandenen Poren weder durch das konventionelle noch durch das Mikrowellensinterverfahren eliminiert werden konnten.

Das Sintern von PZT ergab bei der Prozeßführung den wesentlichen Unterschied, daß die Bleioxidverluste in den Mikrowellenprozessen deutlich, d.h. um den Faktor 2 - 30, gegenüber dem konventionellen Sintern erniedrigt waren. Dies macht sich in massiven Proben wenig bemerkbar, so daß die piezoelektrischen Kennwerte mit denen konventionell gesinteter Proben im Rahmen der Meßgenauigkeiten übereinstimmten. Für die mit Mikro- und Millimeterwellen gesinterten PZT-Mikrokomponenten jedoch wurden gleiche oder bessere Eigenschaften im Vergleich zu konventionell gesinterten Mikroteilen festgestellt. Das Polungsverhalten der mikro- und millimeterwellengesinterten Fasern lag um 45 % erhöht, und auch die Aktorik mikro- und millimeterwellengesinteter Stapelaktoren wurde mit 15 - 60 % mehr Ausdehnung bestimmt.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Mikrowellentechnik zum Sintern von keramischen Werkstoffen, welche Anwendung in der Mikrosystemtechnik finden, geeignet ist. Neben den prozeßtechnischen Vorteilen wie schnelleren Aufheizraten und somit kürzeren Prozeßzeiten ist vor allem die reduzierte Sintertemperatur vorteilhaft für die Materialeigenschaften. Über die Sinterstudien an einfachen Proben hinaus konnte erfolgreich demonstriert werden, daß sich keramische Mikrokomponenten in Mikrowellenfeldern sintern lassen, wobei vergleichbare und bessere Funktionalität vorliegt.

8. AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden einige deutliche Hinweise auf einen verstärkten Sinterprozeß in den Mikrowellenfeldern gefunden. Es ist daher wichtig, daß diese Verstärkung sowie eine Quantifizierung des Effektes untersucht wird. Es wäre denkbar, Diffusionsvorgänge an einfacheren Grenzflächen als in polykristallinen keramischen Grünkörpern zu untersuchen. Eine Möglichkeit wären Untersuchungen zur Diffusion an Grenzflächen von Einkristallen. So könnten aneinander haftende Einkristalle eines dotierten Materials mit gleicher Struktur in Hochfrequenzfeldern behandelt werden. Die anschließende Untersuchung des Diffusionsverhalten des Dotierungselements im Vergleich zum Diffusionsverhalten im konventionellen Auslagerungsversuch würde in einem direkten Vergleich eine Erhöhung aufzeigen.

In dieser Arbeit wurde demonstriert, daß sich nanoskaliges Zirkoniumoxid mit 30 GHz-Mikrowellen unter Beibehaltung der Feinskaligkeit von unter 100 nm durchschnittlicher Korngröße mit den geeigneten Sinterparametern verdichten läßt. Die Charakterisierung des Gefüges jedoch zeigt, daß sich in den Proben große Poren befinden. Der Morphologie nach handelt es sich dabei um sekundäres Porenwachstum, welches auf das Größenverhältnis von Korn zu Poren zurückzuführen ist. Um diese Art des Porenwachstum zu unterdrücken, ist es nach Zhao und Harmer notwendig, eine engere Porenverteilung und dementsprechend eine höhere Gründichte in den Grünkörpern zu erzielen [Zha88]. Daher ist es sinnvoll, Optimierungen der mechanischen Verdichtung von nanoskaligem Zirkoniumoxid durchzuführen und Techniken wie z.B. die Magnetpulskompaktion auszutesten.

Der Vergleich der Funktion von mikrowellengesinterten und konventionell hergestellten Komponenten aus PZT-Keramik zeigt eine Verbesserung der mit Mikrowellen verdichteten Strukturen. Diese werden auf den geringeren Bleioxidverlust und somit eine homogener ausgebildete PZT-Keramikmatrix zurückgeführt. Um dies zu bestätigen, wären sowohl für die Stapelaktoren als auch für die PZT-Fasern weiterführende Untersuchungen der Korngrenzflächen durch Transmissions-Elektronenmikroskopie hilfreich. Diese Untersuchungen würden es ermöglichen, sich an Korngrenzen ausbildende Phasen kristallografisch zu charakterisieren und zu identifizieren. Weitere Charakterisierungen könnten auch Kapazitätsmessungen und Langzeitversuche mit den Stapelaktoren beinhalten, welche die Phasenhomogenität bestätigen sowie die Bestimmung der Lebensdauer ermöglichen würden.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die für die Experimente ausgewählten Stapelaktoren bei 800 °C Sintertemperatur im Mikrowellenfeld erfolgreich verdichten. Es wäre möglich, durch den Einsatz von TRS-200b und weiteren Optimierungen der Keramiken, z.B. in Form von anderen Dotierungen oder Zusätzen von Flußmitteln, die Sintertemperatur im Mikrowellenfeld noch weiter herabzusetzen. Dies eröffnet die Möglichkeit, ein weniger edles Elektrodenmaterial als die Silber-Palladium-Legierung einzusetzen. Es gibt bereits Bestrebungen, Nickel-Legierung zu verarbeiten, obwohl deren Oxidation bei Temperaturen unterhalb der konventionellen Sintertemperatur der Keramikkomponenten einsetzt. Die Anwendung von Mikrowellen eröffnet hier neue Möglichkeiten zur kostengünstigeren Fertigung von Stapelaktoren.

Die Möglichkeit, keramische Fasern und mikrostrukturierte Säulenarrays auf PZT-Basis über die Mikrowellensintertechnologie herzustellen, ist demonstriert worden. Die als Qualitätsmerkmal herangezogene Polarisierung der Fasern weist eine Verbesserung

gegenüber den konventionell hergestellten Proben auf. Es wäre von Interesse, die 1-3-Komposits auf Basis der Fasern oder der Säulenarrays zur Herstellung eines kompletten Ultraschallwandlersystems heranzuziehen, da die Charakterisierung im resonanten Betrieb und die Modellierung der Funktionalität gezeigt hat, daß sich das Kompositmaterial hervorragend für die Verwendung in Ultraschallwandlerköpfen eignet.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [Bau98] W Bauer, HJ Ritzhaupt-Kleissl, J Haußelt
Mikrostrukturierung von keramischen Bauteilen im Wachszentrifugalgußverfahren,
Keramische Zeitschrift, 50 [6], 411-415, 1998
- [Bau99] W Bauer, R Knitter
Formgebung keramischer Mikrokomponenten, Galvanotechnik, 90 [11], 3122-3130, 1999
- [Bha84] P Bhartia, IJ Bahl
Millimeter Wave Engineering and Applications, John Wiley & Sons, New York, Chichester,
1984
- [Bir99] A Birnboim, JP Calame, Y Carmel
Microfocussing and Polarization Effects in Spherical Neck Ceramic Microstructures During
Microwave Processing, Journal of Applied Physics, 85 [1], 478-482, 1999
- [Boo97] JH Booske, RF Cooper, SA Freeman
Microwave Enhanced Reaction Kinetics in Ceramics, Materials Research Innovations, 1,
77-84, 1997
- [Bow99] CR Bowen, J Open, J Fitzmaurice, S Mahon
Fast Firing of Electroceramics, Ferroelectrics, 228, 159-166
- [Bru38] S Brunauer, PH Emmet, E Teller
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, Journal of the American Chemical Society, 60,
309-319, 1938
- [Byk95] YV Bykov, AG Ereemeev, VA Flyagin, VV Kaurov, AN Kuftin, AG Luchnin, OV
Malygin, I Plotnikov, VE Zapevalov, L Feher, M Kuntze, G Link, M Thumm
Gyrotron Installation for Millimeterwave Processing of Materials, ITG Fachbericht 132,
Vakuumelektronik und Displays, 103-108, 1995
- [Byk97] Y Bykov, AG Ereemeev, VV Holoptsev, C Odemer, AI Rachkovskii, HJ
Ritzhaupt-Kleissl
Sintering of Piezoceramics Using Millimeter-Wave Radiation, in: Microwaves: Theory and
Applications in Materials Processing IV, Editor: DE Clark, WH Sutton, DA Lewis, Ceramic
Transactions 80, 321-328, Westerville, 1997
- [Byk01] YY Bykov, SV Egorov, AG Ereemeev, KI Rybakov, VE Semenov, AA Sorokin, SA
Gusev
Evidence for Microwave Enhanced Mass Transport in the Annealing of Nanoporous Alumina
Membranes, Journal of Materials Science, 36 [1], 131-136, 2001
- [Cal97] JP Calame, Y Carmel, D Gershon, E Pert
The Microwave Sintering of Ceramics: New Insights, Models, and Applications Based on
Realistic Ceramic Microstructures, Conference Digest 22nd International Conference on
Infrared and Millimeter Waves, Wintergreen, 295-297, 1997
- [Cob58] RL Coble
Initial Sintering of Alumina and Hematite, Journal of the American Ceramic Society, 41 [2],
55-62, 1958

- [Cro93] TH Cross, M Mayo
Ceramic-Ceramic Diffusion Bonding Using Nanocrystalline Interlayers, *Nanostructured Materials*, 3, 163-168, 1993
- [Dad96] D Dadon, LP Martin, M Rosen, A Birman, D Gershon, JP Calame, Y Carmel
Temperature and Porosity Gradients Developed During Nonisothermal Microwave Processing of Zinc Oxide, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 4 [2], 95-103, 1996
- [Dib95] U Dibbern
Piezoelektrische Keramiken – Eigenschaften und Anwendungen, in: *Elektrokeramische Materialien*, Vorlesungsmanuskripte zum 26. IFF-Ferienkurs, C5.1-5.20, Forschungszentrum Jülich, 1995
- [DIN83] DIN ISO 787
Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe, Bestimmung des Stampfvolumens und der Stampfdichte, unverändert übernommen aus Internationaler Norm ISO 787/11, 1983
- [FCC98] Federal Communications Commission
47 CFR 1, Unterkapitel C – Technische Standards, § 18.301, Edition vom 10. Januar 1998
- [Feh97] LE Feher
Simulationsrechnungen zur verfahrenstechnischen Anwendung von Millimeterwellen für die industrielle Materialprozeßtechnik, Dissertation, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5885, Forschungszentrum Karlsruhe, 1997
- [Fre93] SA Freeman, JH Booske, RF Cooper, B Meng, H Kieffer, BJ Reardon
Studies of Microwave Field Effects on Ionic Transport in Ionic Crystalline Solids, *Microwaves: Theory and Application in Materials Processing II*, Editors: Clark, Tinga and Laia, *Ceramic Transactions*, 36, 213-220, 193, 1993
- [Fre96] SA Freeman
Investigations of Non-thermal Interactions Between Microwave Fields and Ionic Ceramic Materials, Ph.D. thesis, University of Wisconsin-Madison, 1996
- [Fre98] SA Freeman, JH Booske, RF Cooper
Modeling and Numerical Simulations of Microwave-induced Ionic Transport, *Journal of Applied Physics*, 83 [11], 5761-5772, 1998
- [Fuk93] H Fukushima, H Mori, M Matsui
Microwave Sintering of Electronic Ceramics, *Transactions of the Materials Research Society, Japan*, 14 A, Editor: N Mizutani, Elsevier, Amsterdam, New York, 759-762, 1994
- [Fuk95] H Fukushima, H Mori, T Hatanaka, M Matsui
Properties and Microstructures of PZT Ceramics Sintered by Microwave, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 103, 998-1003, 1995
- [Gar98] S Garcia, O Jacobi
Interne Daten zur Impedanz-Analyse von 1-3-Ultraschallwandlern, 1998
- [Ger97] G Gerlach, W Dötzel
Grundlagen der Mikrosystemtechnik, Carl Hanser Verlag, München, 1997

- [Ger99] C Gerthsen, H Vogel
Gerthsen Physik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999
- [Gle99] H Gleiter
Nanostrukturierte Materialien – Grundlagen, Stand der Technik und technische Anwendungen, NACHRICHTEN – Forschungszentrum Karlsruhe, 31 [2-3], 94-108, 1999
- [Gol99] A Goldstein, M Kravchik
Sintering PZT Powders in MW Furnace at 2.45 GHz, Journal of the European Ceramic Society, 19, 989-992, 1999
- [Gur88] TR Gururaja, A Safari, RE Newnham, LE Cross
Piezoelectric Ceramic-Polymer Composites for Transducer Applications, in Kap. 2: Recent Advances, in: Piezoelectric Ceramics, RC Pohanka, PL Smith, in Electronic Ceramics I., IM Levinson, Marcel Dekker Inc., New York, 1988
- [Ham96] M Hammer
Herstellung und Gefüge-Eigenschaftskorrelationen von PZT-Keramiken, Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 1996
- [Har88] WB Harrison, MRB Hanson, BG Koepke
Microwave Processing and Sintering of PZT and PLZT Ceramics, Microwave Processing of Materials, Materials Research Society Symposium Proceedings 124, 279-286, 1988
- [Hen90] LL Hench, JK West
Principles of Electronic Ceramics, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Toronto, 1990
- [Hun99] Christian Hunyar
Eigenschaften von massivem, mit Millimeterwellen gesintertem und beladenem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, Diplomarbeit, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6392, Forschungszentrum Karlsruhe, 1999
- [Iba95] H Ibach, H Lüth
Festkörperphysik – Einführung in die Grundlagen, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995
- [Jac99] JD Jackson
Classical Electrodynamics, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1999
- [Jaf71] B Jaffe, WR Cook, H Jaffe
Piezoelectric Ceramics, Non-Metallic Solids, Vol. 3, Academic Press, London, New York, 1971
- [Jan91] MA Janney, HD Kimrey
Diffusion-Controlled Processes in Microwave-Fired Oxide Ceramics, Microwave Processing of Materials, Materials Research Society Symposium Proceedings 189, 215-227, 1991
- [Jan92] MA Janney CL Calhoun, HD Kimrey
Microwave Sintering of Solid Oxide Fuel Cell Materials: I, Zirconia-8 Mol% Ytria, Journal of the American Ceramic Society, 75 [2], 341-346, 1992

- [Jan95] VE Janas, A Safari
Overview of Fine-Scale Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Processing, Journal of the American Ceramic Society, 78 [11], 2945-2955, 1995
- [JCP98] JCPDS-International Center for Diffraction Data, PCPDFWin Version 2.00
- [Joh63] DL Johnson, IB Cutler
Diffusion Sintering: I, Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compacts, Journal of the American Ceramics Society, 46, 541, 1963
- [Jon99] Beth Jones
Mündliche Mitteilung, Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, 1999
- [Kar87] IJ Karch, R Birringer, H Gleiter
Ceramics Ductile at Low Temperature, Nature, 330, 1987
- [Kel89] BJ Kellet, FF Lange
Thermodynamics of Densification: I, Sintering of Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage, J. Am. Ceram. Soc., 72 [5], 725-734, 1989
- [Kim94] N Kim
Grain Size Effect on the Dielectric and Piezoelectric Properties in Compositions which are near the Morphotropic Phase Boundary of Lead Zirconate-Titanate Based Ceramics, Ph.D. thesis, The Pennsylvania State University, 1994
- [Kin55] WD Kingery, M Berg
Sintering of Ceramics, Journal of Applied Physics, 26, 1160ff, 1955
- [Kin83] AI Kingon, JB Clark
Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control, Journal of the American Ceramic Society, 66 [4], 253-256, 1983
- [Kin87] GS Kino
Acoustic Waves: Devices, Imaging, and Analog Signal Processing, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, 1987
- [Kop86] K Kopitzki
Einführung in die Festkörperphysik, Teubner Studienbücher, B. G. Teubner, Stuttgart, 1986
- [Kuc77] GC Kuczynski
Science of Sintering, Science of Sintering, 9 [3], 243-64, 1977
- [Kuc87] GC Kuczynski
Towards the Understanding of the Process of Sintering, Proceedings of the Institute for the Science of Sintering, Sintering'85, Ed: GC Kuczynski, DP Uskokovic, H Palmour III, MM Ristic, Plenum Press, New York, London 1987
- [Lan86] FF Lange, B Kellet
Influence of Particle Arrangement on Sintering, in: Science of Ceramic Chemical Processing, 59, 561-574, Editors: LL Hench, DR Ulrich, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, 1996

- [Lau98] J Laubersheimer, HJ Ritzhaupt-Kleissl, J Haußelt, G Emig
Electrophoretic Deposition of Sol-Gel Ceramic Microcomponents using UV-curable Alkoxide Precursors, Journal of the European Ceramic Society, 18, 225-260, 1998
- [Lin97] G Link, W Bauer, A Weddigen, HJ Ritzhaupt-Kleissl, M Thumm
MM-Wave Processing of Ceramics, in: Microwaves: Theory and Applications in Materials Processing IV, Ceramic Transactions 80, Editors: DE Clark, WH Sutton, DA Lewis, 303-312, Westerville, 1997
- [Lin98] G Link, L Feher, S Rhee, M Thumm, W. Bauer, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, A. Weddigen, R. Böhme, A. Weisenburger
Sintering of Ceramics Using Gyrotron Radiation, Proceedings der 8. ITG Fachtagung "Displays and Vacuum Electronics", Garmisch-Partenkirchen, ITG Fachbericht 150, VDE Verlag, 375-380, 1998
- [Lin99a] G Link, L Feher, M Thumm, HJ Ritzhaupt-Kleissl, R Böhme, A Weisenburger
Sintering of Advanced Ceramics Using a 30-GHz, 10-kW, CW Industrial Gyrotron, IEEE Transactions on Plasma Science, 27 [2], 547-554, 1999
- [Lin99b] G. Link, L. Feher, M. Thumm
Hot Wall 30 GHz Cavity for Homogeneous High Temperature Heating, Proceedings of 7th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, Ed. J.M Catalá-Civera, F.L. Penaranda-Foix, D. Sánchez-Hernández, E. de los Reyes., 165-168, 1999
- [May96] M Mayo
Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles, International Materials Reviews, 41 [3], 85-115, 1996
- [Men93] W Menz, P Bley
Mikrosystemtechnik für Ingenieure, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993
- [Men97] W Menz, J Mohr
Mikrosystemtechnik für Ingenieure, 2. erweiterte Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997
- [Mey98] RJ Meyer Jr.
High Frequency (15-70) MHz 1-3-PZT Fiber/Polymer Composites: Fabrication and Characterization, Ph.D. thesis, The Pennsylvania State University, 1998
- [Mis95] SK Mishra, D Pandey
Effect of Particle Size on the Ferroelectric Behavior of Tetragonal and Rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics and Powders, Journal of Physics, Condensed Matter, 7, 9287-9303, 1995
- [Mor88] Morgan Matroc Limited
Piezoelectric Ceramics - Data Book for Designers, Thornhill, Southampton, 1988
- [Mou90] AJ Moulson, JM Herbert
Electroceramics, Chapman and Hall, London, New York, Tokyo, 1990

- [Möb96] A Möbius, C del Rio, M Sorolla, M Thumm
A Hollow Cone Gaussian Beam Quasi-Optical Transmission Line for a Gyrotron Technological System, Conference Proceedings of 21st International Conference on Infrared and Millimeter Waves, Editors: M von Ortenberg, HU Mueller, Berlin, 1996
- [Mun99] D Munz, T Fett
Ceramics - Mechanical Properties, Failure Behavior, Materials Selection, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999
- [New78] RE Newnham, DP Skinner, LE Cross
Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites, Materials Research Bulletin, 13, 525-536, 1978
- [Nig96] SA Nightingale, DP Dunne, HK Worner
Sintering and Grain Growth of 3 Mol% Yttria Zirconia in a Microwave Field, Journal of Materials Science, 31, 5039-5043, 1996
- [Nim80] G Nimtz
Mikrowellen – Einführung in Theorie und Praxis, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1980
- [Nor67] DA Northrop
Vaporization of Lead Zirconate - Lead Titanate Materials, Journal of the American Ceramic Society, 59 [9], 441-445, 1967
- [Rah95] MN Rahaman
Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1995
- [Rai99] W Raith
Elektromagnetismus, Band 2, in: Lehrbuch der Experimentalphysik, L Bergmann, C Schaefer, De Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1999
- [Ran98] C Randall, N Kim, JP Kucera, W Cao, TR Shrout
Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 81 [3], 677-688, 1998
- [Rit98] M Rittner
Nanostructured Materials: A Technical-Market Analysis, World Ceramics, Congress and Forum on New Materials, Proceedings of CIMTEC '98, 935-942, 1998
- [Rit99] HJ Ritzhaupt-Kleissl, J Haußelt
Keramik in der Mikrotechnik: Werkstoffe, Verfahren, Anwendungen, cfi Berichte 76 [9], D16-D20, 1999
- [Rit99b] HJ Ritzhaupt-Kleissl, G. Link
Millimeter Wave Sintering of Ceramics, cfi Berichte 76 [1-2], 28-32, 1999
- [Rit00] TA Ritter
Design, Fabrication, and Testing of High Frequency (< 20 MHz) Composite Ultrasound Imaging Arrays, Ph.D. thesis, The Pennsylvania State University, 2000

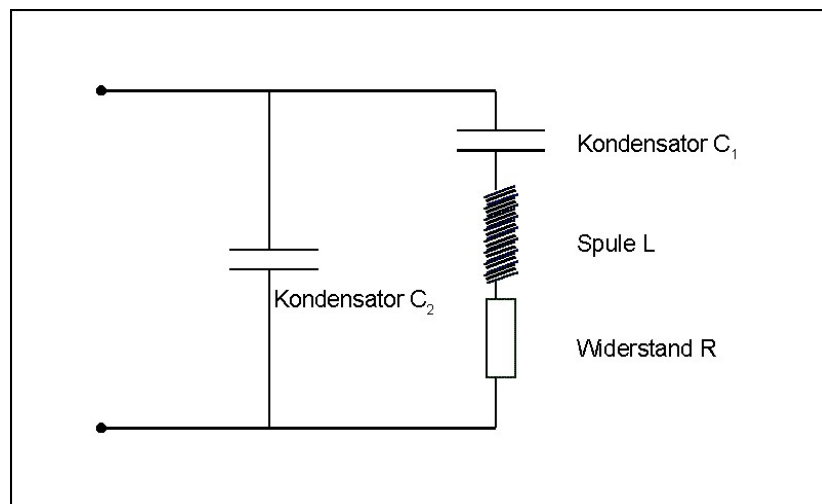
- [Saj96] T Saji
Microwave Sintering of Large Products, Microwave Processing of Materials, Materials Research Society Proceedings 430, Ed: Iskander, Kiggans, Bolomey, 1996
- [Sal82] H Salmang, H Scholze
Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982
- [Sem97] VE Semenov, KI Rybakov
Mass and Charge Transport Induced by Microwave Fields in Crystalline Solids, in: Proceedings „Microwave Processing of Materials – Second European Workshop“, June 10-12, 1997, Karlsruhe, Germany
- [Smi89] WA Smith
The Role of Piezocomposites in Ultrasonic Transducers, IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, 755-766, 1989
- [Spa82] M Sparks, DF King, DL Mills
Simple Theory of Microwave Absorption in Alkali Halides, Physical Review B, 26 [12], 6987-7003, 1982
- [Spi88] R Spiegel
Wärmeübertragung durch Strahlung, 2, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988
- [Str99] HB Strock, MR Pascucci, MV Parish, AA Bent, TR Shrout
Active PZT Fibers, a Commercial Production Process, SPIE Conference on Smart Materials Technologies, SPIE Vol. 3675, 22-31, 1999
- [Su96] H Su, DL Johnson
Sintering of Alumina in Microwave-Induced Oxygen Plasma, Journal of the American Ceramic Society, 79 [12], 3199-3210, 1996
- [Thu97] M Thumm
Die Herstellung von Mikrowellen, Vortragsunterlagen für das Seminar „Technische Anwendungen von Mikrowellen“, Karlsruhe, 1997
- [Thu98] M Thumm, W Wiesbeck, S Kern
Hochfrequenzmeßtechnik, Verfahren und Meßsysteme, 2. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1998
- [TRS98] TRS Ceramics Inc.
Produktbeschreibung, TRS Ceramics Inc., 1998
- [Vas99] R Vassen
Densification and Grain Growth of Nano-Phase Ceramics, cfi Berichte, 76 [4], 19-22, 1999
- [Wac96] JB Wachtman
Mechanical Properties of Ceramics, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, 1996

- [Wed96] A Weddigen
Unveröffentlichter Bericht, Forschungszentrum Karlsruhe, 1996
- [Wed99] A Weddigen, VD Hennige, E Günther, HJ Ritzhaupt-Kleissl
Production of Piezoceramic Powders by the Thermal Two-State Process, Journal of Materials Science, 34, 3461-3465, 1999
- [Wil88] J Wilson, SM Kunz
Microwave Sintering of Partially Stabilized Zirconia, Communications of the American Ceramic Society, C40-C41, 1988
- [Wil92] M Willert-Porada, T Krummel, B Rohde, D Moormann
Ceramic Powders Generated By Metalorganic And Microwave Processing, Materials Processing of Materials, Materials Research Society Symposium Proceedings 269, 199-204, 1992
- [Wil98] M Willert-Porada
Wärmebehandlung und Sintern keramischer Materialien im Mikrowellenfeld – thermische und nichtthermische Effekte, in „Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie“, 98-143, Shaker Verlag, Aachen, 1998
- [Wro98] R Wroe, R Pearson
Keramischer Brand mit Mikrowellen-Unterstützung, cfi Berichte, 75 [8], D9-D11, 1998
- [You82] RA Youshaw, JW Halloran
Compaction of Spray-Dried Powders, Ceramic Bulletin, 61 [2], 227-230, 1982
- [Zha88] J Zhao, MP Harmer
Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores, Journal of the American Ceramic Society, 71 [2], 113-120, 1988

ANHANG

Die Probe wurde in einen Wechselspannungskreis gebracht und schwingt in Abhängigkeit von der angelegten Frequenz. Ein frequenzabhängiger Scan wurde von 5 kHz bis 2.5 MHz durchgeführt. Gemessen wird die Impedanz Z der Probe, die sich aus Blindwiderstand und Wirkwiderstand zusammensetzt.

Dieses Schwingungsverhalten kann durch eine Ersatzschaltung dargestellt werden, in der die Masseträgheit durch eine Induktivität L dargestellt, die Federsteifigkeit durch eine Kapazität C_1 und Verluste durch Reibung und akustische Schallabstrahlung durch einen Ohmschen Widerstand R (Abb. A1). Da es sich um ein mit Elektroden versehenes Dielektrikum handelt, kommt die elektrische Kapazität C_2 hinzu [Mor88].



A1 Ersatzschaltbild für die Impedanzanalyse eines piezoelektrischen Bauteils

Auf dem Anzeigeschirm des Netzwerkanalysators werden zwei Kurven abgebildet, zum einen die Phasenverschiebung, die den Blindwiderstand beinhaltet, und zum anderen das Verlustverhalten des Materials aufgrund des Wirkwiderstands.

Da für Kondensatoren, Spulen und Widerstände die Abhängigkeit von der Frequenz im Wechselstromkreis bekannt ist, lassen sich die Abhängigkeiten der Charakteristika eines piezoelektrischen Bauteils mit entsprechenden Vereinfachungen aus den erfaßten Frequenzkurven ermitteln.

Die Werte von L und C_1 sind so gewählt, daß sich bei der Resonanzfrequenz f_s (Serienresonanz) die Scheinwiderstände $2\pi f_s L$ und $\frac{-1}{2\pi f_s C_1}$ in dem mechanischen Zweig gerade kompensieren und die gesamte Impedanz dieses Zweiges nur durch den mechanischen Widerstand R gegeben ist. Bei der Antiresonanzfrequenz f_p

(Parallelresonanz) ist die Impedanz dieses Zweiges betragsmäßig gleich der Impedanz von C_2 , d.h. die Impedanz wird maximal [Jaf71].

Aus diesen Frequenzen lassen sich in Kombination mit geometrischen Abmessungen die mechanische Güte, die planare Kopplungskonstante sowie der Kopplungskoeffizient der Probe bestimmen.

Zur Bestimmung der mechanischen Güte Q_m werden die gemessenen Resonanz- und Antiresonanzfrequenz herangezogen [Jaf71] (A-Gl. (1)).

$$\text{A-Gl. (1)} \quad \frac{1}{Q_m} = 2\pi f_s |Z_m| (C_1 + C_2) \left(\frac{f_p^2 - f_s^2}{f_p^s} \right)$$

Z_m = minimale Impedanz, C_1 und C_2 = Kapazitäten aus dem Ersatzschaltkreis der Probe

Die weitaus gängigere Methode zur Bestimmung von Q_m ist jedoch die Bestimmung als Quotient der Mittenfrequenz f_c , geteilt durch die Differenz der Frequenzwerte f_1 und f_2 , bei denen die Amplitude um 3 dB abgefallen ist (A-Gl. (2)).

$$\text{A-Gl. (2)} \quad Q_m = \frac{f_c}{f_1 - f_2}$$

Für die Berechnung der planaren Kopplungskonstante N_p wird die Resonanzfrequenz f_s mit dem Durchmesser r der Probe multipliziert (A-Gl. (3)).

$$\text{A-Gl. (3)} \quad N_p = f_s \cdot r$$

Die Kopplungskonstante der Dicke, N_t , wird über die Antiresonanzfrequenz und die Probenhöhe h berechnet (A-Gl.(4)).

$$\text{A-Gl. (4)} \quad N_t = f_p \cdot h$$

Der planare Kopplungskoeffizient k_p wird über A-Gl. (5) bestimmt.

A-Gl. (5)
$$k_p = \sqrt{\frac{f_p - f_s}{f_s}}$$

Die Schallgeschwindigkeit des Materials kann über Ultraschall-Laufzeitmessungen bestimmt werden. Für dünne Proben gilt außerdem in Annäherung (A-Gl. (6)):

A-Gl. (6)
$$v = f_s \cdot 2 \cdot d$$

v = Geschwindigkeit

SYMBOLVERZEICHNIS

A = Fläche

B_m = Halbwertsbreite

B = magnetische Flußdichte

C_1, C_2 = Kapazitäten

C^T = Kapazität

c = Konzentration

c_{33} = Steifigkeit

c_p = spezifische Wärme

D = dielektrische Verschiebung

D_{BET} = durchschnittliche Korngröße nach BET-Messung

D_{50} = Median

D_c = Diffusionskoeffizient

D_{gb}, D_l, D_s = Diffusionskoeffizienten für Oberflächen-, Volumen- und Korngrenzendiffusion

D_p = Eindringtiefe

d_{33} = piezoelektrischer Ladungskoeffizient

E = elektrische Feldstärke

\vec{E} = elektrischer Feldvektor

E^0 = lokales elektrisches Feld

E_a = Aktivierungsenergie

E_c = Koerzitivfeldstärke

E_m = E-Modul

e = Elektronenladung

$F(\sigma_c)$ = Weibull-Funktion

f_p = Parallelresonanzfrequenz

f_s = Serienresonanzfrequenz

g_{33} = piezoelektrische Ladungskonstante

H = Vickershärte

h_{konv} = Konventionsparameter

J = Transportrate

K = Formfaktor

K_{IC} = Reißfähigkeit

K_t = Kopplungskoeffizient

k = Boltzmann-Konstante

k_p = planarer Kopplungskoeffizient

L = Induktivität
 L_0 = Ausgangslänge
 ΔL = Längenänderung
 m = Weibull-Parameter
 m_a = Atommasse
 m_i = Ionenmasse
 m_r = relativistische Elektronenmasse
 N_p = planare Kopplungskonstante
 N_t = transversale Kopplungskonstante
 P = Kraft
 P_{abs} = absorbierte Leistung
 P = elektrische Polarisierung
 P_r = remanente Polarisierung
 P_s = Sättigungspolarisation
 p_0 = Gasdruck über einer flachen Oberfläche
 Q = Ladung
 Q_m = mechanische Güte
 q = Ionenladung
 R = Ohmscher Widerstand
 S = mechanische Dehnung
 T = Temperatur
 T_{gas} = Temperatur des umgebenden Mediums
 T_m = mechanische Spannung
 T_{ob} = Oberflächentemperatur der Probe
 T_{umg} = Umgebungstemperatur
 ΔT = Temperaturgradient
 t = Zeit
 u = komplexe Amplitude
 V = Volumen
 V_s = relative Volumenänderung
 V_0 = Ausgangsvolumen
 v = Geschwindigkeit
 Z_a = Akustische Impedanz
 Z_m = minimale Impedanz
 β = Korrekturfaktor
 γ = Dämpfungskonstante

γ_{sv} = spezifische Oberflächenenergie
 ρ = Dichte
 δ_{gb}, δ_s = Schichtdicken für Korngrenzen- und Oberflächendiffusion
 $\tan \delta$ = Verlusttangens
 ϵ_0 = dielektrische Konstante im Vakuum
 ϵ_m'' = Imaginärteil der gemittelten Permittivität
 ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante, auch elektrische Permittivität
 ϵ_r' = Realteil der relativen Dielektrizitätskonstante
 ϵ_r'' = Imaginärteil der relativen Dielektrizitätskonstante
 ϵ_s = statische Dielektrizitätskonstante, auch statische Permittivität
 $\epsilon_T(T)$ = Emissivität der Probe
 ϵ_∞ = Dielektrizitätskonstante für Frequenz gegen unendlich
 ζ = Exponentialparameter
 θ = Einfallswinkel- und Reflexionswinkel
 λ = Wellenlänge
 λ_0 = Wellenlänge im Vakuum
 ν = Stoßfrequenz
 σ = Biegebruchfestigkeit
 σ_0 = Festigkeit bei definierter Versagenswahrscheinlichkeit
 σ_B = Stefan-Boltzmann-Konstante
 σ_{max} = maximale Last
 τ = Relaxationszeit
 ϕ = elektrisches Potential
 Ω = Atomvolumen
 ω = Kreisfrequenz
 ω_r = Resonanzfrequenz
 ω_z = Elektron-Zyklotron-Frequenz