

Piezoelektrische Vielschichtaktoren mit kupferbasierten Innenelektroden

**Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation**

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Stefan Denneler

aus

Wiesbaden

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel
Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 2011

**Lehrstuhl für Funktionsmaterialien
Universität Bayreuth**

2011

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 2

Stefan Denner

**Piezoelektrische Vielschichtaktoren
mit kupferbasierten Innenelektroden**

Shaker Verlag
Aachen 2012

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2011

Copyright Shaker Verlag 2012

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-0747-3

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Obwohl schon seit Jahrzehnten eingesetzt, haben piezoelektrische Keramiken eine besondere Aktualität erreicht, da sich mit ihrer Hilfe Einspritzventile für Verbrennungsmotoren herstellen lassen, die eine sehr geringe Ansprechzeit aufweisen und mit denen man Kraftstoff wohldosiert in kleinsten Mengen mehrmals pro Arbeitstakt einspritzen kann. Als Folge arbeiten Verbrennungsmotoren verbrauchsgünstiger, leistungsstärker und rohemissionsärmer.

Herzstück solcher Einspritzventile sind piezoelektrische Aktoren. Damit man mit praktisch handhabbaren elektrischen Betriebsspannungen die benötigten Auslenkungen erreicht, werden diese Aktoren in Vielschichttechnik aufgebaut. Hierbei werden mit Elektroden versehene keramische Folien aufeinandergestapelt, verpresst und anschließend zu einem monolithischen Aktor versintert. Da geeignete piezoelektrische Keramiken bei Temperaturen um 1000 °C gesintert werden müssen, kann man nur hochschmelzende Edelmetalle (typischerweise Ag/Pd-Legierungen) als Innenelektroden einsetzen. Mittlerweile trägt der Edelmetallpreis mit einem hohen zweistelligen Prozentbereich zu den gesamten Materialkosten eines Vielschichtaktors bei. Daher wird versucht, die Innenelektroden aus hochschmelzenden Nichtedelmetallen darzustellen, wobei kupferbasierte Innenelektroden besonders geeignet sind. Dazu wird die Keramik in einer reduzierenden Atmosphäre gesintert, deren Sauerstoffpartialdruck sehr genau eingestellt werden muss, damit das Elektrodenmaterial nicht aufoxidiert wird und gleichzeitig die piezoelektrische Keramik nicht reduziert wird.

Hier setzt der vorliegende Beitrag an. Übergreifendes Ziel ist die Untersuchung der Faktoren, die Herstellung und Eigenschaften piezoelektrischer Vielschichtaktoren mit kupferbasierten Innenelektroden beeinflussen. In einem ganzheitlichen Ansatz wird die gesamte Prozesskette analysiert, beginnend mit der Auswahl der organischen Schlickerbestandteile über die Art und Weise der Entbinderung und die Auswahl geeigneter Werkstoffe für die Innenelektroden bis hin zur Wahl der Sinteratmosphäre. Die elektromechanische Charakterisierung der Aktoren schließt die Arbeit ab.

Bayreuth im September 2011

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Aufgabenstellung	3
2 Grundlagen	4
2.1 Piezoaktorik	4
2.1.1 Piezoelektrika	4
2.1.2 Piezoelektrische monolithische Vielschichtaktoren	9
2.1.3 Herstellung piezoelektrischer Vielschichtaktoren	10
2.1.3.1 Prozessablauf	10
2.1.3.2 Innenelektrodenmaterialien für Vielschichtaktoren	12
2.1.3.3 Entbinderung von keramischen Grünkörpern	19
2.1.3.4 Sintern von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)	26
2.2 Defektchemische Beschreibung von Oxidkeramiken	33
2.2.1 Defektchemie an Perowskiten	33
2.3 Stand der Technik für PZT-Aktoren mit Kupferinnenelektrode	35
3 Experimentelles Vorgehen	40
3.1 Pulveraufbereitung	40
3.1.1 Rohstoffe	40
3.1.2 Pulveraufbereitung	40
3.1.2.1 Übersicht über die untersuchten Keramikzusammensetzungen	42
3.2 Probenherstellung	43
3.2.1 Mehrschichtlaminare	44
3.2.1.1 Schlickerherstellung und Foliengießen	44
3.2.1.2 Siebdruck	46

3.2.1.3 Stapeln und Laminieren	47
3.2.1.4 Vereinzeln der Aktoren	48
3.2.2 Tablettenproben	48
3.2.2.1 Untersuchung des Prozesseinflusses auf die Aktorkeramik	48
3.3 Thermische Prozesse	49
3.3.1 Aufbau des Ofens	49
3.3.2 Entbinderung	50
3.3.2.1 Entbindern der Proben in befeuchteter Stickstoffatmosphäre	50
3.3.2.2 Entbindern der Proben in Luftatmosphäre	51
3.3.3 Sinterung	52
3.3.3.1 Sinterung der Proben in befeuchteter Stickstoffatmosphäre	52
3.3.3.2 Sintern der Proben in Luft- oder Stickstoffatmosphäre	53
3.3.4 Kontaktierung	54
3.3.4.1 Tablettenproben und Lamine	54
3.3.4.2 Aktoren	54
3.4 Charakterisierungsmethoden	56
3.4.1 Thermische Charakterisierungsmethoden	56
3.4.1.1 Thermogravimetrische Analysen	56
3.4.1.2 Kalorimetrische Analyse (DSC)	58
3.4.1.3 Dilatometeruntersuchungen	58
3.4.2 Makroskopische Charakterisierungsmethoden	59
3.4.2.1 Dichtebestimmung	59
3.4.2.2 Lichtmikroskopische Gefügecharakterisierung	59
3.4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie	59
3.4.2.4 Kohlenstoffgehaltsbestimmung	60
3.4.3 Piezoelektrische Charakterisierung	60

3.4.3.1 Kleinsignaleigenschaften	60
3.4.3.2 Polung und Hysterese	61
3.4.3.3 Elektromechanische Eigenschaften	62
3.4.3.4 Großsignaleigenschaften	62
3.4.3.5 Temperaturabhängige Kennwerte	63
4 Entbinderung von piezoelektrischen Vielschichtaktoren	64
4.1 Untersuchung der Schlickersysteme	64
4.1.1 Thermoanalyse der Schlickerbestandteile	64
4.1.1.1 Wasserbasiertes Polyurethan-Schlickersystem Hydran	65
4.1.1.2 Wasserbasiertes Polyacrylat-Schlickersystem WB4101	67
4.1.1.3 Organisches Polyacrylat Schlickersystem NT1008	68
4.1.1.4 Fazit aus der Analyse der Schlickerbestandteile	68
4.1.2 Thermogravimetrische Untersuchungen an Laminaten	70
4.1.2.1 Beschreibung des Zersetzungsverhaltens	70
4.1.2.2 Einfluss der Elektroden-schicht auf das Zersetzungsverhalten	74
4.1.2.3 Einfluss der Bauteilgeometrie auf das Zersetzungsverhalten	76
4.2 Entbinderung im Prozessofen	79
4.2.1 Einfluss der Atmosphäre auf Massenverlust und Kohlenstoffgehalt	80
4.2.2 Zusammenfassung der Entbinderungsuntersuchungen	82
4.3 Eigenschaften der verwendeten Metallisierungsvarianten	83
4.3.1 Schmelztemperatur der verwendeten Kupferlegierungen	84
4.3.2 Zersetzung und Oxidationsverhalten der verwendeten Pasten	85
4.3.3 Oxidationsverhalten der Pasten im Grünlaminat an Luft	87
4.4 Zusammenfassung der Entbinderung von Laminaten mit Elektroden	89

5 Sinterung von Piezoaktoren mit kupferhaltigen Innenelektroden	91
5.1 Verdichtungsverhalten und Eigenschaften der PZT-Keramik	91
5.2 Sinterung der Vielschichtaktoren	95
5.2.1 Bewertung der unterschiedlichen Kupfermetallisierungen	96
5.2.2 Eigenschaften der hergestellten Vielschichtaktoren	103
5.2.3 Vergleich der Eigenschaften mit herkömmlichen Aktoren	105
5.3 Zusammenfassung der Sinterung von Vielschichtaktoren	107
6 Untersuchungen zum Materialverhalten unter Cu-Cofiring Bedingungen	108
6.1 Auswirkungen der Sinteratmosphäre auf die Gefügeausbildung	108
6.1.1 Gefügeausbildung	109
6.1.2 Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften	110
6.2 Einfluss von Kupferoxid auf die Eigenschaften der PZT-Keramik	113
6.2.1 Physikalische Eigenschaften	114
6.2.1.1 Verdichtungsverhalten	114
6.2.1.2 Gefügeausbildung	116
6.2.1.3 Masseverlust beim Sintern	119
6.2.2 Einfluss auf die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften	122
6.2.2.1 Dielektrischen Eigenschaften	122
6.2.2.2 Piezoelektrische Eigenschaften	123
6.3 Diskussion	128
6.3.1 Ausbildung der Gitterdefekte bei der Sinterung der PZT-Keramik	129
6.3.1.1 Gitterdefekte in oxidierender Sinteratmosphäre	129
6.3.1.2 Gitterdefekte in inerte und reaktiver Sinteratmosphäre	131
6.3.2 Verdichtungsverhalten	135
6.3.3 Übertragung der Erkenntnisse auf Aktoren mit Innenelektroden	138

7 Zusammenfassung und Ausblick	141
7.1 Zusammenfassung	141
7.2 Ausblick	143
8 Summary	144
Literaturverzeichnis	146

Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
A	Fläche, Oberfläche	m^2
B	Breite	mm
C	Kapazität	F
c	Konzentration eines Stoffes	g/mol
D	Durchmesser	mm
d	Dicke	mm
D	Dielektrische Verschiebung	C/m^2
d_{33}	Piezokoeffizient	pm/V
d_{33}^*	Großsignal-Piezokoeffizient	pm/V
d_a	Partikeldurchmesser des bereits entbinderten Grünkörpers	μm
D_{ges}	Gesamte dielektrische Verschiebung in einem Dielektrikum	C/m^2
d_i	Partikeldurchmesser des noch nicht entbinderten Grünkörpers	μm
d_{ij}	Piezoelektrische Konstante	pm/V
d_P	Partikelgröße	μm
E	Elektrisches Feld	V/m
E	Elektrische Feldstärke	kV/mm
E_A	Aktivierungsenergie	kJ/mol
E_C	Koerzitivfeldstärke	kV/mm
E_Z	Zersetzungsenergie	kJ/mol
ΔG_R	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
H	Probendicke	mm
K	Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz	1
k	Boltzmannkonstante	1,381 J/K
k_{eff}	Effektiver Kopplungsfaktor	1
k_p	Planarer Kopplungsfaktor	1

KG	Korngröße	μm
L	Länge	mm
m	Masse	g
M	Molare Masse	g/mol
m_0	Ausgangsmasse einer Substanz, z. B. vor der Entbinderung	g
n	Drehzahl	$1/\text{s}$
p_i	Partialdruck	bar
P_i	Induzierte Polarisierung	C/m^2
P_r	Remanente Polarisierung	C/m^2
P_{sp}	Spontane Polarisierung	C/m^2
Δp	Druckdifferenz	bar
Q_i	Elektrostriktiver Koeffizient	m^4/C^2
R	Gaskonstante	$8,314 \text{ J/K/mol}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
s_r	Remanente Dehnung	$\%$
T	Temperatur	$^\circ\text{C}$
T_m	Schmelztemperatur	$^\circ\text{C}$
T_{Sinter}	Sintertemperatur	$^\circ\text{C}$
T_{Um}	Temperatur, bei der die Gaszusammensetzung bei der Entbinderung geändert wird	$^\circ\text{C}$
U	Elektrische Spannung	V

Griechische Symbole	Beschreibung	Einheit
α	Aktivität einer chemischen Substanz	1
χ	Feststoffgehalt	1
δ	Konzentration der Sauerstoffleerstellen in einer Oxidkeramik	1
ε	Porosität einer Probe	%
ε_0	Dielektrizitätskonstante	8,854 J/V/m
ε_r	Relative Permittivität	1
η	Viskosität eines Mediums	mPas
\square	Leerstellen in einer keramischen Zusammensetzung	1
θ	Elektrische Leitfähigkeit	$\Omega \cdot m$
κ	Krümmungsradius	mm
ρ	Dichte	g/cm^3
σ_o	Oberflächenspannung	N/m
σ	Standardabweichung einer Eigenschaft	1
Ω	Atomvolumen	Cm^3

Abkürzung	Beschreibung
Ag-Cu-Paste	Paste, bestehend aus Organik und silberbeschichteten Kupferpartikeln
AgPd5	Silber-Palladiumlegierung mit einem Palladiumanteil von 5 mol-%
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ESR	Elektronenspin Resonanzanalyse
gew-%	Prozentangabe, bezogen auf die Masse
mol-%	Prozentangabe, bezogen auf die Stoffmenge
MPB	Morphotrope Phasengrenze
REM	Rasterelektronen Mikroskopie
RK	Riesenkorn
TGG	Templated Grain Growth
vol-%	Prozentangabe, bezogen auf das Volumen
WDX	Wellenlängendispersive Röntgen Analyse

Summenformeln chemischer Zusammensetzungen

Abkürzung	chemische Formel	Beschreibung
BBP		Butylbenzyl-Phthalat
BT	BaTiO_3	Bariumtitanat
BZT	$\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	Barium-Zirkonat-Titanat
Cu_2O	Cu_2O	Kupfer-I-Oxid
CuO	CuO	Kupfer-II-Oxid
Li_2O	Li_2O	Lithiumoxid
NdMn-PZT	$\text{Pb}_{1,0}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}, \text{Ti})_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	mit Neodym und Mangan dotierte Piezokeramik
PCT	$(\text{Pb}, \text{Ca})\text{TiO}_3$	Blei-Kalzium-Titanat
PMN-PT	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$	Blei-Magnesiumniobat-Blei-Titanat
PT	PbTiO_3	Blei-Titanat
PVA		Polyvinylalkohol, Binder zur Herstellung keramischer Grünlinge
PVB		Polyvinylbutyral, Binder zur Herstellung keramischer Grünlinge
PZ	PbZrO_2	Blei-Zirkonat
PZN	$\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$	Blei-Zink-Niobat
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	Blei-Zirkonat-Titanat
ST	SrTiO_3	Strontium-Titanat
TiO_2	TiO_2	Titanoxid
ZrO_2	ZrO_2	Zirkonoxid
ZTO	$\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$	Zirkon-Titanat