

# **Charakterisierung und Modellierung piezoelektrischer 1-3 Komposite**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Ralf Steinhausen  
geb. am 22.07.1970 in Halle/Saale

Gutachterin/Gutachter:

1. Prof. Dr. Horst Beige, Halle
2. Prof. Dr. Rainer Waser, Aachen
3. Dr. Marc Kamlah, Karlsruhe

Halle (Saale), 08.07.2002

**urn:nbn:de:gbv:3-000003815**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003815>]

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Abkürzungsverzeichnis .....	III
1 Einleitung .....	1
1.1 Piezoelektrische Verbundwerkstoffe .....	1
1.2 Ziel der Arbeit .....	2
2 Grundlagen .....	3
2.1 Grundlagen der Modellierung piezoelektrischer 1-3 Komposite .....	3
2.1.1 Grundgleichungen der Piezoelektrika .....	3
2.1.2 Eigenschaften von Verbundwerkstoffen .....	5
2.1.3 Methoden zur Modellierung von piezoelektrischen 1-3 Kompositen .....	6
2.1.4 Die Finite-Elemente-Methode .....	8
2.2 Polymer/Keramik 1-3 Komposite .....	12
2.2.1 Piezoelektrische $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -Keramik .....	12
2.2.2 Polymermatrix .....	13
2.2.3 Herstellung von 1-3 Kompositen .....	14
2.2.3.1 Das Schlickerguß-Verfahren .....	15
2.2.3.2 Das ALCERU <sup>®</sup> -Verfahren zur Herstellung piezokeramischer Fasern .....	17
2.2.3.3 Komposite mit PZT-Fasern aus dem Sol-Gel Prozeß .....	17
2.3. Experimentelle Bestimmung dielektrischer, piezoelektrischer und elastischer Eigenschaften .....	19
2.3.1 Methoden zur Bestimmung elektromechanischer Eigenschaften .....	20
2.3.2 Quasistatische Messung piezoelektrischer Eigenschaften mit der Kapazitätssonde .....	21
2.3.3 Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften .....	22
2.3.4 Bestimmung elastischer Eigenschaften mittels Resonanzmethoden .....	23
3 Effektive Eigenschaften von 1-3 Kompositen .....	27
3.1 Berechnung der effektiven Materialparameter mit analytischen Näherungen .....	27
3.1.1 Effektive Materialparameter im mechanisch nicht geklemmten Fall .....	28
3.1.2 Effektive Materialparameter im mechanisch geklemmten Fall .....	31
3.2 Berechnung der effektiven Materialparameter mit der FEM .....	35
3.2.1 Modellierung mit Einheitszellen .....	35
3.2.2 Einfluß der realen Oberfläche .....	37
3.2.3 Berechnung der effektiven Materialparameter .....	42
3.2.4 Einfluß der inneren Symmetrie auf die effektiven Materialparameter .....	45

---

3.3	FEM-Modellierung des dynamischen Verhaltens von Modellstrukturen .....	48
3.3.1	Charakterisierung der Schwingungsmoden .....	49
3.3.2	Modellierung von Impedanzspektren .....	57
3.4	Effektive Eigenschaften von Modellstrukturen.....	63
3.4.1	Effektive dielektrische Koeffizienten .....	63
3.4.2	Effektive piezoelektrische Koeffizienten.....	65
3.4.3	Effektive elastische Koeffizienten .....	67
3.4.4	Kopplungsfaktor der Dickenschwingung $k_{t,eff}$ .....	70
4	Berechnung der Materialkoeffizienten der piezoelektrischen Komponente aus den effektiven Compositeigenschaften .....	72
4.1	Analytische Lösungen zur Berechnung der Materialkoeffizienten der aktiven Komponente .....	72
4.2	Fehlerrechnung .....	77
4.3	Experimentelle Überprüfung mit Modellstrukturen .....	82
5	Berechnung der Materialkoeffizienten piezoelektrischer Fasern .....	86
5.1	Besonderheiten von Faserkompositen .....	86
5.2	Undotierte PZT-Fasern mit variiertem Zr/Ti-Verhältnis .....	88
5.2.1	Dynamische Eigenschaften der Faserkomposite .....	88
5.2.2	Bestimmung der elastischen, elektromechanischen und dielektrischen Eigenschaften .....	89
5.2.3	Bestimmung des Phasenbestandes .....	93
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	96
7	Literaturverzeichnis .....	99
A	Anhang .....	103
A.1	Materialkoeffizienten .....	103
A.2	Rückrechnung und Fehlerrechnung .....	105
A.3	Modellstrukturen aus dem Schlickerguß-Verfahren .....	109

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

A	Verhältnis der elastischen Koeffizienten $(s_{11}^E + s_{12}^E) / s_{33}^E$
$A_C$	Elektrodenfläche der Probe
$A_{Ges}$	Flächeninhalt der Oberseite der FEM-Einheitszelle
$A_i$	Flächeninhalt der Seite eines Oberflächenelements, die zur Ober-fläche des 1-3 Komposits gehört
b	Probenbreite oder Breite der FEM-Einheitszelle
B	Verhältnis der elastischen Koeffizienten $s_{13}^E / s_{33}^E$
C	Probenkapazität
[C]	Dämpfungsmatrix
$C_i$	Vorfaktor der Variable i (Fehlerrechnung)
$c_{ij}^E, c_{ij}^D$	Elastische Steifigkeit bei konstanter elektrischer Feldstärke bzw. dielektrischer Verschiebung
d	Probendicke
$d_{ij}$	Piezoelektrischer Koeffizient
$d_{Quarz}$	Piezokoeffizient des Meßquarzes
$D_i$	Dielektrische Verschiebung
$e_{ij}$	Piezoelektrischer Spannungskoeffizient
$E_i$	Elektrische Feldstärke
$f_r, f_a$	Resonanz- und Antiresonanzfrequenz
$f_{11}, f_{12}, f_{13}$	Resonanzfrequenzen der lateralen Schwingung
$f_{max}, f_{min}$	Frequenz des Impedanzmaximums bzw. -minimums
$f_p, f_s$	Parallel- und Serienresonanz
$f_t$	Resonanzfrequenz der Dickenschwingung
F	Freie Energie oder Gibbsche Funktion
{F}, $F_i$	Kraftvektor bzw. Kraftkomponente
G	Grabenbreite bzw. der Abstand zweier Stäbchen
$g_{ij}$	Piezoelektrischer Koeffizient
h	Höhe bzw. Dicke der Probe oder FEM-Einheitszelle
h/s	Aspektverhältnis Höhe zu Breite (Durchmesser) eines Stäbchens oder einer Faser
$h_{ij}$	Piezoelektrischer Koeffizient
I	Resonatorstrom
J	Schallintensität
$k_{ij}$	Kopplungsfaktoren
$k_{t,eff}$	Kopplungsfaktor der Dickenschwingung des Komposits
$[K_{uu}], [K_{\varphi\varphi}], [K_{u\varphi}]$	Globale mechanische, dielektrische und piezoelektrische Steifig-keitsmatrizen

$l$	Länge der Probe oder FEM-Einheitszelle
$L$	Induktivität
$[M]$	Massenmatrix
$N_{\text{eof}}$	Anzahl der Oberflächenelemente
$N_{11}, N_{12}$	Frequenzkonstanten der lateralen Schwingungen
$N_t$	Frequenzkonstante der Dickenschwingung
$p$	Periodizität des 1-3 Komposits, Mittenabstand zwischen benachbarten Stäbchen
$\{p\}, p_i$	Flächenlast, bzw. Komponente der Flächenlast
$q, Q$	Knoten- bzw. Flächenladung
$R$	Widerstand
$s$	Kantenlänge bzw. Durchmesser der Keramikstäbchen
$S$	Enthalpie
$S_i$	Mechanische Dehnung
$s_{ij}^E, s_{ij}^D$	Elastische Nachgiebigkeit bei konstanter elektrischer Feldstärke bzw. dielektrischer Verschiebung
$t$	Zeit
$T_i$	Mechanische Spannung
$U$	Innere Energie
$U_{\text{Probe}}, U_{\text{Quarz}}$	Elektrische Spannung an der Probe bzw. am Quarz
$\{u\}, \{U\}$	Verschiebungsvektor des Elements bzw. der Knotenpunkte
$u_i$	Verschiebung eines Knotens in $i$ -Richtung
$\bar{u}_3$	Mittlere Verschiebung der Oberfläche in 3-Richtung
$u_{z,ij}$	Verschiebung des Knotens $ij$ in $z$ -Richtung
$U_z$	Schwingungsamplitude des Schallgebers (im Resonanzfall)
$v_a, v_p$	Volumengehalt der aktiven bzw. passiven Komponente
$v_{11}, v_{12}$	Effektive Schallgeschwindigkeit der Lamb-Wellen
$v_0$	Schallgeschwindigkeit des Mediums
$X_e$	Reaktanz
$Y$	Elastizitätsmodul, Youngscher Modul
$Z$	Elektrische Impedanz
$Z_1, Z_2, Z_3$	Elektrische Impedanz von FEM-Einheitszellen
$Z_{\text{Ges}}$	Gesamtimpedanz
$\beta_i$	Dämpfungskonstante
$\beta_{ij}^T, \beta_{ij}^S$	Reziproke Dielektrizitätskonstanten bei konstanter mechanischer Spannung bzw. Dehnung
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante ( $8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m)
$\epsilon_r$	Relative Dielektrizitätskonstante vor der Polung

---

$\varepsilon_{ij}^T, \varepsilon_{ij}^S$	Dielektrizitätskonstante bei konstanter mechanischer Spannung bzw. Dehnung
$\vartheta$	Temperatur
$\lambda_{11}, \lambda_{12}$	Wellenlänge der 1. bzw. 2. lateralen Schwingung
$\nu$	Poissonzahl
$\rho, \rho_0$	Dichte
$\varphi$	Phasenwinkel
$\varphi, \Phi$	Elektrisches Potential des Elements bzw. der Knotenpunkte
$\{\Phi\}_i$	Eigenvektor der i-ten Schwingungsmode
$\omega_i$	Eigenfrequenz der i-ten Schwingungsmode
$\Omega$	Kreisfrequenz der erzwungenen Schwingung

Die zusätzlichen tiefgestellten Indizes **a**, **p**, **eff** und **bulk** kennzeichnen die Koeffizienten der aktiven und passiven Komponente bzw. die effektiven Koeffizienten des Komposits oder der Bulkkeramik.

# 1 Einleitung

## 1.1 Piezoelektrische Verbundwerkstoffe

Das gezielte Einstellen von Materialeigenschaften in Hinblick auf spezielle Anwendungen, das "Maßschneidern" von Werkstoffen, ist in den letzten Jahrzehnten mehr und mehr zur Realität geworden. Eine große Rolle spielen dabei Verbundwerkstoffe. Diese Werkstoffe, die aus zwei oder mehr Materialien zusammengesetzt sind, kann man zunächst in Konstruktions- und Funktionswerkstoffe unterscheiden. Konstruktionswerkstoffe werden seit den sechziger Jahren in technischen Anwendungen eingesetzt und haben mittlerweile eine sehr starke Verbreitung gefunden. Als Beispiele seien nur mit Glas- oder Kohlefasern verstärkte Kunststoffe genannt. In den letzten Jahren haben auch die Funktionswerkstoffe eine rasante Entwicklung genommen. Dabei standen zunächst sensorische Eigenschaften im Vordergrund, später kam dann das Anwendungsfeld der Aktorik hinzu. Seit einigen Jahren werden auch gezielt Werkstoffsysteme entwickelt und untersucht, die sensorische und aktorische Eigenschaften vereinen. In diesem Zusammenhang spricht man auch von intelligenten Materialien oder *Smart Materials*. Darüber hinaus ist es natürlich auch möglich, Konstruktions- und Funktionswerkstoffe miteinander zu kombinieren. So gibt es Überlegungen, die Festigkeit piezoelektrischer Komposite, die als Sensoren oder Aktoren eingesetzt werden können, durch die Verwendung von Glasfasern mit einer piezoelektrischen Beschichtung zu erhöhen [1].

Eine klassische Anwendung für piezoelektrische Verbundwerkstoffe sind Ultraschallwandler. Komposite aus einer piezoelektrisch aktiven Keramik und einer passiven Polymermatrix zeichnen sich durch eine geringe akustische Impedanz, hohe Kopplungsfaktoren und eine geringe mechanische Güte aus [2]. In konventionell hergestellten Kompositen sind die keramischen Stäbchen im allgemeinen periodisch angeordnet. Durch diese innere periodische Struktur können unerwünschte laterale Schwingungen angeregt werden [3], die die mögliche Arbeitsfrequenz des Wandlers nach oben begrenzen. Um dieses Problem zu lösen, wird zum einen versucht, mit neuen Technologien feiner strukturierte Komposite herzustellen [4]. Zum anderen können die lateralen Schwingungen auch durch eine unregelmäßige Anordnung der Keramik unterdrückt werden [5]. Beides kann man auch gleichzeitig durch die Verwendung piezoelektrischer Keramikfasern erreichen. Solche Fasern können heute mit einem Durchmesser zwischen 10 und 40  $\mu\text{m}$  hergestellt und statistisch verteilt in ein Polymer eingebettet werden. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Keramikfasern beschränken sich nicht nur auf Komposite für Ultraschallwandler. Piezoelektrische Fasern könnten auch in anderen Sensorsystemen, wie beispielsweise Druck- oder Impactsensoren, in Verbundsystemen zur Schwingungsdämpfung und anderen Smart Materials Anwendung finden [6, 7, 8, 9].

## 1.2 Ziel der Arbeit

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Modellierung der effektiven Eigenschaften von piezoelektrischen 1-3 Keramik/Polymer-Kompositen. Analytische Näherungslösungen und das numerische Verfahren der Finiten-Elemente-Methode (FEM) werden genutzt, um die effektiven Materialparameter sowie das dynamische Verhalten der Komposite zu modellieren. Dabei wird insbesondere der Einfluß der inneren Struktur (Geometrie, Größe und Anordnung der piezoelektrischen Keramikstäbchen) untersucht.

Von großer Bedeutung ist die Verknüpfung der Modellierung mit den experimentellen Untersuchungen. Die effektiven elektromechanischen, dielektrischen und elastischen Eigenschaften von Modellstrukturen auf Basis einer  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Keramik werden mittels statischer und dynamischer Meßverfahren bestimmt. Wichtig ist hierbei, daß die für die Modellierung notwendigen Materialkoeffizienten der Keramik und des Polymers bekannt sind.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der Materialkoeffizienten der piezoelektrisch aktiven Komponente des Komposits. Diese werden mit Hilfe analytischer Näherungsformeln aus den experimentell bestimmten effektiven Eigenschaften der 1-3 Komposite berechnet. Großes Interesse an einer solchen Vorgehensweise besteht bei den in dieser Arbeit untersuchten Kompositen mit eingebetteten piezoelektrischen Keramikfasern, da konventionelle Meßmethoden nicht zur Charakterisierung von Einzelfasern angewendet werden können. Der Komposit dient in diesem Fall als eine Art "Probenhalter".

Die Kenntnis der Materialkoeffizienten der Fasern ist für die Modellierung von Verbundwerkstoffen notwendig. Die teilweise sehr komplexen Systeme werden häufig bereits vor der Fertigung am Computer konzipiert und ihr Verhalten zum Beispiel mit FEM-Modellierungen berechnet [10, 11]. Eine weitere Einsatzmöglichkeit ist die Faserherstellung und der damit verbundene Optimierungsprozeß. Das Verfahren zur Bestimmung der Fasereigenschaften erlaubt es, den Einfluß bestimmter Parameter bei der Herstellung (Sintertemperatur und -zeit, Dotierungen) zu untersuchen und mit anderen Eigenschaften (Korngröße, Phasenbestand, Porosität) zu korrelieren.

Im letzten Teil der Arbeit wird das Verfahren zur Charakterisierung von undotierten  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Fasern angewendet. Die piezoelektrischen, dielektrischen und elastischen Materialkoeffizienten werden in Abhängigkeit vom Zr/Ti-Verhältnis bestimmt.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Modellierung piezoelektrischer 1-3 Komposite

#### 2.1.1 Grundgleichungen der Piezoelektrika

Jedes thermodynamische System läßt sich im Gleichgewichtszustand durch eine begrenzte Zahl innerer und äußerer Parameter beschreiben. Bei einem Piezoelektrikum sind dies die Temperatur  $\vartheta$  und die Enthalpie  $S$  (skalare Größen), das elektrische Feld  $E_i$  und die dielektrische Verschiebung  $D_i$  (Vektoren mit je 3 unabhängigen Variablen) sowie die mechanische Spannung  $T_i$  und die mechanische Dehnung  $S_i$  (Tensoren 2. Stufe mit 6 unabhängigen Variablen). Bei der hier verwendeten Matrixschreibweise wird bei einem Tensor zweiter Stufe statt zwei nur ein Index geschrieben (11→1, 22→2, 33→3, 23→4, 31→5, 12→6). Somit verkürzt sich z.B.  $T_{23} = T_{32}$  zu  $T_4$ . Je nachdem welche drei Größen als unabhängige Variable verwendet werden, können verschiedene thermodynamische Potentiale aufgestellt werden. Ausführliche Beschreibungen der thermodynamischen Grundlagen findet man in den Standardwerken der Ferroelektrizität (z.B. [12, 13, 14]).

Die freie Energie  $F$  (auch als Gibbsche Funktion bezeichnet) verwendet die Temperatur, die mechanische Spannung und das elektrische Feld als unabhängige Variable. Sie ergibt sich aus

$$F = U - \vartheta S - T_{ij} S_{ij} - E_i D_i \quad (2.1)$$

mit  $U$  - der inneren Energie. Das totale Differential der freien Energie lautet dann

$$dF = -S d\vartheta - S_{ij} dT_{ij} - D_i dE_i \quad (2.2)$$

Hieraus folgt

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial \vartheta} \right)_{T,E}, \quad S_i = - \left( \frac{\partial F}{\partial T_i} \right)_{\vartheta,E}, \quad D_i = - \left( \frac{\partial F}{\partial E_i} \right)_{\vartheta,T} \quad (2.3)$$

Differenziert man diese Gleichungen erhält man die vollständigen Differentiale

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial \vartheta} \right)_{T,E} d\vartheta + \left( \frac{\partial S}{\partial T_j} \right)_{\vartheta,E} dT_j + \left( \frac{\partial S}{\partial E_j} \right)_{\vartheta,T} dE_j \quad (2.4)$$

$$dS_i = \left( \frac{\partial S_i}{\partial \vartheta} \right)_{T,E} d\vartheta + \left( \frac{\partial S_i}{\partial T_j} \right)_{\vartheta,E} dT_j + \left( \frac{\partial S_i}{\partial E_j} \right)_{\vartheta,T} dE_j \quad (2.5)$$

$$dD_i = \left( \frac{\partial D_i}{\partial \vartheta} \right)_{T,E} d\vartheta + \left( \frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_{\vartheta,E} dT_j + \left( \frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right)_{\vartheta,T} dE_j \quad . \quad (2.6)$$

Im folgenden sollen jetzt nur noch isotherme Zustandsänderungen ( $\vartheta = \text{konstant}$ ) betrachtet werden. Unter Verwendung der Gl. (2.3), (2.5) und (2.6) definiert man

$$\text{die elastische Nachgiebigkeit} \quad s_{ij}^E = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T_i \partial T_j} \right)_E = \left( \frac{\partial S_i}{\partial T_j} \right)_E \quad , \quad (2.7)$$

$$\text{die Dielektrizitätskonstante} \quad \varepsilon_{ij}^T = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial E_i \partial E_j} \right)_T = \left( \frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right)_T \quad , \quad (2.8)$$

$$\text{den piezoelektrischen Koeffizienten} \quad d_{ij} = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T_i \partial E_j} \right) = \left( \frac{\partial S_i}{\partial E_j} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial E_i \partial T_j} \right) = \left( \frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_E \quad . \quad (2.9)$$

Dabei handelt es sich bei  $s_{ij}^E$  um einen Tensor 4. Stufe, bei  $d_{ij}$  um einen Tensor 3. Stufe und bei  $\varepsilon_{ij}^T$  um einen Tensor 2. Stufe. Betrachtet man nur den Bereich kleiner Änderungen der unabhängigen Variablen, so sind die Koeffizienten (2.7)-(2.9) konstant und die linearen Zustandsgleichungen des Piezoelektrikums lauten

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{ij} E_j \quad \text{und} \quad (2.10)$$

$$D_i = d_{ij} T_j + \varepsilon_{ij}^T E_j \quad . \quad (2.11)$$

Dabei beschreibt Gl. (2.10) den indirekten und Gl. (2.11) den direkten Piezoeffekt. Wählt man jeweils andere Kombinationen der unabhängigen Variablen, so erhält man die folgenden drei Paare der piezoelektrischen Zustandsgleichungen

$$\begin{aligned} T_i &= c_{ij}^E S_j - e_{ij} E_j \\ D_i &= e_{ij} S_j + \varepsilon_{ij}^S E_j \end{aligned} \quad , \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} S_i &= s_{ij}^D T_j + g_{ij} D_j \\ E_i &= -g_{ij} T_j + \beta_{ij}^T D_j \end{aligned} \quad , \quad (2.13)$$

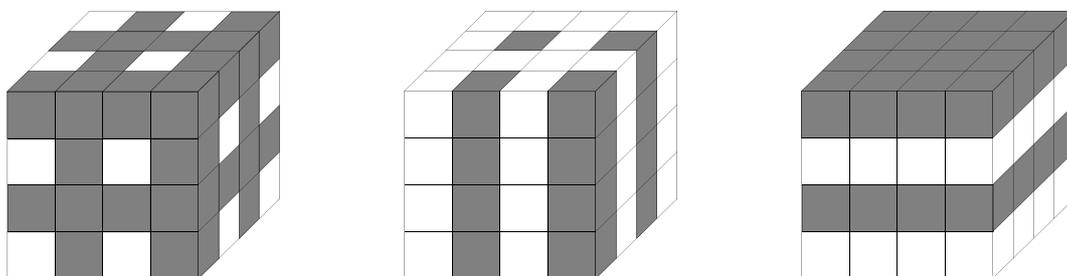
$$\begin{aligned} T_i &= c_{ij}^D S_j - h_{ij} D_j \\ E_i &= -h_{ij} S_j + \beta_{ij}^S D_j \end{aligned} \quad (2.14)$$

Dabei sind  $g_{ij}$ ,  $h_{ij}$  und  $e_{ij}$  die Koeffizienten der piezoelektrischen Kopplung,  $e_{ij}$  wird auch als piezoelektrischer Spannungskoeffizient bezeichnet,  $c_{ij}^E$  und  $c_{ij}^D$  sind die elastischen Steifigkeiten bei konstantem elektrischen Feld bzw. konstanter dielektrischer Verschiebung. Mit  $\beta_{ij}^T$  und  $\beta_{ij}^S$  werden die reziproken Dielektrizitätskonstanten bei konstanter mechanischer Spannung bzw. Dehnung bezeichnet.

### 2.1.2 Eigenschaften von Verbundwerkstoffen

Ein Verbundwerkstoff ist ein inhomogen strukturierter Festkörperwerkstoff aus zwei oder mehr Materialien. Diese werden mit dem Ziel kombiniert, die Eigenschaften der Einzelkomponenten, auch als Phasen bezeichnet, zu verbessern oder völlig neue Eigenschaften zu erhalten. Dabei spielt nicht nur die Auswahl der Einzelmaterialien mit ihren Materialeigenschaften und ihr prozentualer Anteil, sondern auch ihre räumliche Anordnung zueinander in starkem Maße eine Rolle [15]. Verbundwerkstoffe werden oft als Komposite bezeichnet. Ihre Charakterisierung kann dabei nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen.

Zur Beschreibung des Aufbaus von Verbundwerkstoffen wird häufig der Begriff der Connectivity (Konnektivität) verwendet [16, 17]. Sie gibt an, in wieviel orthogonalen Richtungen (Dimensionen) sich die einzelne Phase innerhalb des Komposits kontinuierlich erstreckt. So bedeutet die m-n Connectivity in einem zweiphasigen Verbundwerkstoff, daß die Phase 1 m-dimensional und die Phase 2 n-dimensional verbunden ist. Für einen Komposit aus zwei Materialien existieren dabei 10 verschiedene Möglichkeiten. Berücksichtigt man die Reihenfolge der Materialien (z.B. 1-3 und 3-1), so sind 16 Varianten möglich [2]. In Abb. 2.1 sind drei häufig verwendete Connectivities dargestellt. Speziell für piezoelektrische Komposite mit einer aktiven, piezoelektrischen und einer passiven Phase wird die aktive Phase i.A. als erste Phase bezeichnet.



3-3

1-3

2-2

**Abb. 2.1** Typische Connectivities für Komposite aus zwei Komponenten

Die Eigenschaften des Komposits, die oftmals als “effektive” Eigenschaften bezeichnet werden, können im Vergleich mit den Eigenschaften der Einzelkomponenten in verschiedene Typen unterschieden werden. Von *Summeneigenschaften* spricht man, wenn zu ihrer Beschreibung eine lineare Gleichung mit nur einem Materialparameter genügt. Die resultierenden Werte liegen dabei immer zwischen den Werten der Einzelkomponenten. Dies gilt zum Beispiel für die effektive Dichte eines Verbundwerkstoffes. Wechselwirken jedoch zwei oder mehr Materialeigenschaften, so spricht man von *Kombinationseigenschaften*. Der effektive Wert kann dabei durchaus größer oder kleiner sein als die Werte der Einzelphasen. So hängt beispielsweise der Kopplungsfaktor eines piezoelektrischen Verbundwerkstoffes von den piezoelektrischen, dielektrischen und elastischen Eigenschaften ab. Da die “Mischungsregeln” für diese Materialkoeffizienten unterschiedlich sind, kann auch der Kopplungsfaktor größer sein als der seiner piezoelektrischen Komponenten. Darüber hinaus sind auch die genannten drei Materialkoeffizienten selbst Kombinationseigenschaften.

Als *Produkteigenschaften* schließlich bezeichnet man effektive Eigenschaften des Komposits, die keine der Ausgangskomponenten besitzt und die erst durch ihre Kombination entstehen. Als Beispiel sei ein magnetoelektrischer Verbundwerkstoff aus piezoelektrischem Bariumtitanat und einem Kobalt-Titan-Ferrit genannt. Wird an den Verbundwerkstoff ein magnetisches Feld angelegt, ändert der Ferrit auf Grund der Magnetostriktion seine Form. Durch die mechanische Kopplung wird diese Dehnung auf die Bariumtitanatkörner übertragen, in denen ihrerseits durch den piezoelektrischen Effekt eine elektrische Ladung induziert wird.

Schließlich seien noch die *Symmetrieeigenschaften* erwähnt. Diese können mit Hilfe des CURIE-Prinzips ermittelt werden. Das besagt, daß der Komposit nur jene Symmetrieelemente aufweisen kann, die den einzelnen Phasen und ihrer geometrischen Anordnung gemeinsam sind. So können in einem Kunststoff eingebettete Fasern regulär (quadratisch, hexagonal, ...) oder statistisch verteilt angeordnet sein [18, 19]. Dadurch werden z.B. Die elastischen und bruchmechanische Eigenschaften des Verbundwerkstoffes maßgeblich beeinflußt.

### 2.1.3 Methoden zur Modellierung von piezoelektrischen 1-3 Kompositen

Ein wichtiges Ziel der Modellierung piezoelektrischer Komposite war anfangs die Berechnung der effektiven Materialparameter. Darunter versteht man die makroskopischen Eigenschaften des Komposits, wenn man ihn als homogenes Material betrachtet.

Newnham et al. verwendeten in einem ersten Modell eine Kombination aus mechanischer Parallel- und Serienschaltung [16]. Banno entwickelte diese Idee mit seinem Würfel-Modell (*cube model*) weiter [20]. Dieses Modell war zwar für die Modellierung von 0-3 Kompositen konzipiert, soll aber erwähnt werden, weil es auch als Grundlage für die Einheitszellen bei der FEM-Modellierung angesehen werden kann (Kap. 3.2.1).

Die in dieser Arbeit verwendeten analytischen Näherungen gehen auf die Arbeit von Smith et al. zurück [21]. Die effektiven Materialkoeffizienten von 1-3 Kompositen können mit Hilfe der Materialkoeffizienten der Komponenten berechnet werden. Dabei werden in der Literatur eine

Reihe verschiedener Näherungslösungen angegeben. Sie unterscheiden sich in erster Linie dadurch, welches Paar der piezoelektrischen Zustandsgleichungen (2.10-2.14) als Ausgangspunkt gewählt wird [22, 23, 24, 25]. Für die spezielle Geometrie eines piezoelektrischen Zylinders in einer konzentrischen Matrix wurde ein Modell von Grekov et al. entwickelt [26, 27].

Darüber hinaus gibt es eine Reihe mikromechanischer Modelle zur Berechnung des gekoppelten elektroelastischen Effektes in piezoelektrischen Kompositmaterialien. Genannt seien hier die Effektive-Medien-Theorie [28, 29] und die Effektive-Feld-Theorie [30]. Diese und andere können zur Berechnung der effektiven Materialkoeffizienten von 1-3 Kompositen verwendet werden. Dunn und Taya haben jedoch gezeigt, daß diese Modelle zu den gleichen Ergebnissen wie die zuvor genannten Näherungen kommen [31].

Im Gegensatz zu den analytischen Lösungen ist die Finite-Elemente-Methode (FEM) ein numerisches Verfahren. Es erlaubt, gekoppelte elektromechanische Probleme für komplexe 3-dimensionale Strukturen zu lösen. Braune berechnete die effektiven elastischen, dielektrischen und piezoelektrischen Koeffizienten von 1-3 Kompositen mit quadratischen Keramikstäbchen mit Hilfe der FEM [32]. In der vorliegenden Arbeit wird die Methode genutzt, um den Einfluß von Geometrie und Anordnung der Keramikstäbchen in der Polymermatrix, sowie den Einfluß des Aspektverhältnisses (Höhe : Breite) der Stäbchen zu untersuchen.

Bei der Berechnung der effektiven Materialparameter von 1-3 Kompositen besitzen analytische Lösungen Vorteile gegenüber der Modellierung mit der Finiten-Elemente-Methode. So können an den Eingangsparametern (Volumengehalt oder Materialdaten der Komponenten) einfach und schnell Änderungen vorgenommen werden. Bei der FEM ist bei Änderung der Parameter immer eine Nebenrechnung des Modells notwendig. So kann z.B. die Abhängigkeit eines effektiven Materialparameters vom Volumengehalt der aktiven Komponente nur für bestimmte, konkrete Volumengehalte, d.h. punktweise, berechnet werden.

Nachteil der analytischen Näherungen ist, daß sie auf gewissen Annahmen und Randbedingungen beruhen. Die FEM liefert hingegen, im Rahmen der linearen Ansätze, eine exakte Lösung. Dies ist besonders bei 3-dimensionalen Strukturen, wie es die 1-3 Komposite sind, von Vorteil.

Für die Verwendung von 1-3 Kompositen als Ultraschallwandler spielen Eigenschaften wie die akustische Impedanz, Resonanzfrequenzen und Kopplungsfaktor der Dickenschwingung eine wichtige Rolle. Wird die innere Struktur der Komposite vernachlässigt, so können sie mit Hilfe analytischer Lösungen aus den effektiven Materialparametern des Komposits berechnet werden [23]. Neben der Dickenschwingung werden in Kompositen Wellen angeregt, deren Ausbreitungsrichtungen senkrecht zur Dicke liegen, die sogenannten Lamb-Wellen. In Kompositen mit periodisch angeordneten Stäbchen kommt es zu Resonanzerscheinungen. Diese auch als Stopbänder der Lamb-Wellen bezeichneten Resonanzen wurden von Auld et al. mit der Floque-Theorie berechnet und experimentell mit einer Laser-Scan-Methode nachgewiesen [33, 34, 3]. Ein weiteres analytisches Modell, das allerdings nur die Berechnung des dynamischen Verhaltens von 2-2 Kompositen erlaubt, wurde von Shui entwickelt [35].

Wesentliche Vorteile bringt hier die Verwendung der Finiten Elemente Methode (FEM). Mit ihr

können beliebige 3-dimensionale periodische Strukturen modelliert werden. Neben der Identifizierung von Schwingungsmoden [32] kann der Einfluß der Stäbchengeometrien und -anordnungen und des Aspektverhältnisses (Stäbchenbreite : Stäbchenhöhe) untersucht werden [36, 37, 38]. Die FEM bietet die Möglichkeit, das dynamische Verhalten von Kompositen mit verschiedenen Füllmaterialien in unterschiedlichen Medien (Luft, Wasser) zu modellieren [39, 40]. Auch Anpaß- und Dämpfungsschichten, wie sie in Ultraschallwandlern Verwendung finden, können in das Modell integriert werden [41, 42].

### 2.1.4 Die Finite-Elemente-Methode

Die Finite-Elemente-Methode wurde ursprünglich als Diskretisierungsverfahren in der Kontinuumsmechanik entwickelt. Neben der klassischen Strukturmechanik kann sie darüber hinaus bei der Lösung komplexer und insbesondere gekoppelter Feldprobleme (Temperatur-, magnetische, elektrische Felder) eingesetzt werden [43, 44, 45].

#### *Statische Analyse*

Die Grundidee der FEM besteht darin, ein Kontinuum durch ein Netz endlich vieler, kleiner Elemente mit endlich vielen Freiheitsgraden zu ersetzen. Die Ableitung der FEM-Basisgleichungen zur Behandlung piezoelektrischer Kontinua wurde ausführlich in [46, 47, 48, 32] diskutiert. Ausgangspunkt ist eine dem elektromechanischen Anfangs-Randwertproblem äquivalente Variationsformulierung, die auf dem Netz finiter Elemente diskretisiert wird. In jedem Element erfolgt dabei ein Approximationsansatz derart, daß der Verschiebungsvektor  $\{u\}$  sowie das elektrische Potential  $\varphi$  innerhalb des Elements als eindeutige Funktionen des Verschiebungsvektors  $\{U\}$  bzw. des Potentials  $\Phi$  der zum Element gehörigen Knotenpunkte angesetzt werden. Dieses Vorgehen führt im statischen Fall auf das folgende lineare Gleichungssystem

$$\begin{bmatrix} K_{uu} & K_{u\varphi} \\ K_{\varphi u} & K_{\varphi\varphi} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} U \\ \Phi \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} F \\ Q \end{Bmatrix} . \quad (2.15)$$

Dabei kennzeichnen die Matrizen  $[K_{uu}]$ ,  $[K_{\varphi\varphi}]$ ,  $[K_{u\varphi}] = [K_{\varphi u}]^T$  die sogenannten globalen mechanischen, dielektrischen und piezoelektrischen Steifigkeitsmatrizen der FEM-Diskretisierung. Als zu bestimmende Freiheitsgrade treten die drei Freiheitsgrade der Knotenverschiebungen  $\{U\}$  sowie des elektrischen Potentials  $\Phi$  aller Knoten des FEM-Netzes auf. Die rechte Seite des Gleichungssystems wird durch die Knotenkräfte  $\{F\}$  infolge vorgegebener mechanischer Flächenlasten  $\{p\}$  und durch Knotenladungen  $Q$  als Folge von Flächenladungen  $q$  bestimmt.

In dieser Arbeit wurde für die Berechnung piezoelektrischer Probleme mittels der FEM das kommerzielle Programmsystem ANSYS verwendet. Neben statischen Berechnungen bietet ANSYS auch die Möglichkeit der Lösung dynamischer Probleme. In der vorliegenden Arbeit

werden nur zwei Lösungsmöglichkeiten, die sogenannte Modalanalyse [49] und die Frequenzganganalyse [50], verwendet.

### Modalanalyse

Die Modalanalyse wird genutzt, um die natürlichen Eigenfrequenzen und die dazugehörigen Schwingungsmoden zu berechnen. Generell wird die Dämpfung bei dieser Analyse vernachlässigt. Es ist zwar auch möglich das gedämpfte Eigenwertproblem mit ANSYS zu lösen [51], allerdings soll darauf an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Für ein ungedämpftes System lautet die Bewegungsgleichung in Matrixschreibweise

$$\begin{bmatrix} \mathbf{M} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \ddot{\mathbf{U}} \\ \ddot{\Phi} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{uu} & \mathbf{K}_{u\phi} \\ \mathbf{K}_{\phi u} & \mathbf{K}_{\phi\phi} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{U} \\ \Phi \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{Bmatrix} \quad (2.16)$$

oder vereinfacht

$$[\mathbf{M}] \{\ddot{\mathbf{u}}\} + [\mathbf{K}] \{\mathbf{u}\} = \{\mathbf{0}\} \quad (2.17)$$

Hier ist  $[\mathbf{M}]$  die Massenmatrix,  $[\mathbf{K}]$  die Steifigkeitsmatrix und  $\{\ddot{\mathbf{u}}\}$  die zeitliche Ableitung des Verschiebungsvektors  $\{\mathbf{u}\}$ . Für ein lineares System lautet die Gleichung für eine freie Schwingung

$$\{\mathbf{u}\} = \{\Phi\}_i \cos \omega_i t \quad (2.18)$$

mit  $\{\Phi\}_i$  als Eigenvektor der i-ten Schwingungsmode,  $\omega_i$  - i-te Eigenfrequenz (Kreisfrequenz) und  $t$  - Zeit. Setzt man dies in Gl. (2.17) ein, so erhält man

$$(-\omega_i^2 [\mathbf{M}] + [\mathbf{K}]) \{\Phi\}_i = \mathbf{0} \quad (2.19)$$

Neben der trivialen Lösung  $\{\Phi\}_i = \mathbf{0}$ , die für den untersuchten Fall aber nicht von Interesse ist, wird Gl. (2.19) erfüllt, wenn die Determinante ( $[\mathbf{K}] - \omega_i^2 [\mathbf{M}]$ ) den Wert Null ergibt.

Dieses Eigenwertproblem kann für  $n$  Werte von  $\omega^2$  sowie  $n$  Eigenvektoren  $\{\Phi\}_i$  gelöst werden, wobei  $n$  hier die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems angibt. Die Bestimmung der Eigenfrequenzen und -werte erfolgt mit Hilfe numerischer Lösungsverfahren (FEM-Solver). In ANSYS stehen dem Nutzer mehrere Verfahren zur Auswahl, die für verschiedene Problemstellungen optimiert sind.

Ein zentraler Punkt bei der Modalanalyse ist die bereits erwähnte Anzahl von Freiheitsgraden des Systems. Bei einer 3-D Modellierung mit bis zu 10.000 Elementen und einer etwas höheren Zahl von Elementknoten, wie es in den quasistatischen Modellierungen teilweise verwendet wurde, liegt die Zahl der mechanischen Freiheitsgrade in der Größenordnung von 30 - 40.000. Diese Anzahl ist bei einer Modalanalyse mit der heutigen Computertechnik nicht mehr berechenbar. Um die Problemgröße zu reduzieren, werden deshalb für die Modalanalyse sogenannte Master-Freiheitsgrade (MDOF) verwendet. Diese können vom Programm in der

vernetzten Struktur gesetzt werden. Das automatische Setzen der MDOFs hat sich aber gerade bei den 1-3 Kompositen aus Keramik und Polymer als ungeeignet erwiesen. Die Master-Freiheitsgrade sollten aus diesem Grund vom Anwender manuell gesetzt werden. Als Alternative hat sich auch folgendes Vorgehen bewährt. Die FEM-Struktur wird nur sehr grob vernetzt, allerdings fein genug, um die Struktur der 1-3 Komposite wiederzugeben. Dann werden unter Berücksichtigung der mechanischen Randbedingungen alle Freiheitsgrade als Master-Freiheitsgrade definiert.

### *Frequenzganganalyse*

Bei der Frequenzganganalyse wird die Antwort des Systems auf eine sinusförmige (harmonische) äußere Anregung berechnet. Die Frequenz wird schrittweise von einer Anfangs- bis zu einer Endfrequenz variiert und man erhält eine frequenzabhängige Antwort des Systems (z.B. ein Impedanzspektrum). Für jede Frequenz wird dabei der Gleichgewichtszustand berechnet, Einschwingvorgänge spielen keine Rolle [51].

Den Ausgangspunkt für die numerische Berechnung stellt die allgemeine Bewegungsgleichung für ein gedämpftes System dar

$$\begin{bmatrix} \mathbf{M} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \ddot{\mathbf{U}} \\ \ddot{\Phi} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \dot{\mathbf{U}} \\ \dot{\Phi} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{uu} & \mathbf{K}_{u\phi} \\ \mathbf{K}_{\phi u} & \mathbf{K}_{\phi\phi} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{U} \\ \Phi \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \mathbf{F} \\ \mathbf{Q} \end{Bmatrix} \quad \text{bzw.} \quad (2.20)$$

$$[\mathbf{M}] \{\ddot{\mathbf{u}}\} + [\mathbf{C}] \{\dot{\mathbf{u}}\} + [\mathbf{K}] \{\mathbf{u}\} = \{\mathbf{F}\} \quad . \quad (2.21)$$

Zusätzlich zu Gl. (2.17) erscheint hier  $\{\mathbf{F}\}$  als Vektor der äußeren Kräfte,  $[\mathbf{C}]$  ist die Dämpfungsmatrix. Im Gegensatz zur Modalanalyse spielt bei der Frequenzganganalyse die Dämpfung eine wichtige Rolle. Es gibt in ANSYS verschiedene Möglichkeiten, die Dämpfungsmatrix zu definieren [52]. Die einfachste wäre ein konstantes Dämpfungsglied vorzugeben, das in erster Näherung der Kehrwert der Güte ist. Zum anderen können materialabhängige Dämpfungskoeffizienten definiert werden. Für einen Keramik/Polymer-Komposit hat die Dämpfungsmatrix  $\mathbf{C}$  die Form

$$[\mathbf{C}] = \beta_{\text{Keramik}} [\mathbf{K}]_{\text{Keramik}} + \beta_{\text{Polymer}} [\mathbf{K}]_{\text{Polymer}} \quad , \quad (2.22)$$

$\beta_{\text{Keramik}}$  und  $\beta_{\text{Polymer}}$  sind die materialabhängigen Dämpfungskonstanten.

Als Reaktion auf eine äußere periodische Anregung schwingen alle Knoten in der Struktur mit derselben Frequenz, allerdings nicht unbedingt mit derselben Phase. Bekannterweise wird durch die Dämpfung eine Phasenverschiebung bewirkt. Die Verschiebung eines Knotens kann daher wie folgt beschrieben werden

$$\{\mathbf{u}\} = \{\mathbf{u}_{\max} e^{i\phi}\} e^{i\Omega t} \quad . \quad (2.23)$$

Hier ist  $u_{\max}$  die maximale Verschiebung des Knotens,  $\Omega = 2\pi f$  die Anregungsfrequenz,  $\phi$  der

Phasenwinkel und  $i$  die imaginäre Einheit. Gl. (2.23) kann auch geschrieben werden als

$$\{u\} = \{u_{\max} (\cos \varphi + i \sin \varphi)\} e^{i\Omega t} \quad (2.24)$$

oder

$$\{u\} = (\{u_1\} + i\{u_2\}) e^{i\Omega t} \quad (2.25)$$

$\{u_1\}$  und  $\{u_2\}$  sind hier der Real- bzw. Imaginärteil des Verschiebungsvektors.

Analog dazu kann der Vektor der äußeren Kräfte ausgedrückt werden als

$$\{F\} = (\{F_1\} + i\{F_2\}) e^{i\Omega t} \quad (2.26)$$

Setzt man Gl. (2.25) und (2.26) in Gl. (2.21) ein, so erhält man

$$([\mathbf{K}] - \Omega^2[\mathbf{M}] + i\Omega[\mathbf{C}])(\{u_1\} + i\{u_2\}) = \{F_1\} + i\{F_2\} \quad (2.27)$$

Wird Gl. (2.27) aufgefaßt als Gleichung der Form

$$[\mathbf{K}_c]\{u_c\} = \{F_c\} \quad (2.28)$$

kann sie mit den herkömmlichen numerischen Verfahren analog zur statischen Analyse gelöst werden, wobei es sich hier um eine komplexe Matrix bzw. komplexe Vektoren handelt. Man erhält dann im vorher definierten Intervall die Frequenzabhängigkeit aller Größen, wie z.B. Verschiebung, Kräfte, Ladung etc.

ANSYS erzeugt die Gleichungssysteme (2.15), (2.16) bzw. (2.20) auf der Grundlage der vorgegebenen Geometrie und der Materialparameter und löst sie zum Beispiel mit einem Frontlösalgorithmus auf direktem Wege auf. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß ANSYS für die Beschreibung der piezoelektrischen Kopplung die Zustandsgleichungen (2.12) verwendet. Als Materialparameter der piezoelektrischen Keramik sind damit die elastischen Steifigkeiten bei konstantem elektrischen Feld  $c_{ij}^E$ , die dielektrischen Koeffizienten bei konstanter Dehnung  $\epsilon_{ij}^S$  und die piezoelektrischen Spannungskoeffizienten  $e_{ij}$  anzugeben. Für das isotrope Polymer werden der Elastizitätsmodul  $Y$ , die Poissonzahl  $\nu$  und die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  benötigt. Für die dynamischen Berechnungen werden außerdem die Dichten der Materialien verlangt.

ANSYS verwendet bislang nur lineare Kopplungen zwischen den elektrischen und mechanischen Feldgrößen. Von Steinkopff (Siemens AG) wurde ein mikromechanisches Modell in ANSYS implementiert, mit dem auch nichtlineare Probleme gelöst werden können [53]. Dieser FEM-Code ist jedoch nicht frei verfügbar. Ein anderes nichtkommerzielles FEM-Modell verwendet Kamlah zur Berechnung nichtlinearer elektromechanischer Phänomene. Die Nichtlinearität betrifft dabei nicht die Verwendung nichtlinearer Materialparameter und Kopplungsterme höherer Ordnung, sondern bezieht sich auf die Berücksichtigung der "Belastungsgeschichte". Damit ist die Modellierung des Großsignalverhaltens, z.B. die

Berechnung von ferroelektrischen und ferroelastischen Hysteresen sowie Schmetterlingskurven möglich. Die theoretischen Grundlagen sind in [54, 55] ausführlich beschrieben. In Zusammenarbeit mit Kamlah wurde das Polungsverhalten von 1-3 Keramik/Polymer Kompositen modelliert (Abschnitt 3.2.2).

## 2.2 Polymer/Keramik 1-3 Komposite

### 2.2.1 Piezoelektrische Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>-Keramik

In piezoelektrischen Kompositen werden häufig ferroelektrische Keramiken verwendet, die nach einem Polungsprozeß als piezoelektrisch aktive Komponente dienen. In dieser Arbeit wurden ausschließlich undotierte und dotierte Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>-Keramiken (PZT) untersucht. PZT gehört zu den Perowskiten [56] und ist eine der am besten untersuchten Keramiken. Auf Grund seiner großen piezoelektrischen Koeffizienten, einer hohen Curietemperatur und der Tatsache, daß durch verschiedene Zusätze (Dotierungen) die Eigenschaften des Mischkristallsystems in weiten Bereichen variiert werden können, wird PZT sehr oft in technischen Anwendungen benutzt.

An dieser Stelle sollen nur die grundlegenden und für diese Arbeit relevanten Eigenschaften von PZT dargestellt werden. Für ausführliche Informationen sei auf die Literatur verwiesen (z.B. [57, 58, 59]).

Das Phasendiagramm von undotiertem Bleizirkonattitanat wurde ausführlich von Shirane und Sawaguchi untersucht [60, 61, 62]. In der ferroelektrischen Phase, auch als Tieftemperaturphase bezeichnet, ist die Struktur bei einem Zr-Anteil von 0 bis ca. 50 mol% tetragonal und bei höheren Zr-Anteilen dann zunächst rhomboedrisch. Bei sehr hohen Zr-Anteilen (> 95 mol%) werden zwei temperaturabhängige antiferroelektrische Phasen beobachtet. Im Bereich von etwa 50 - 55 mol% Zr liegt ein Zweiphasengebiet, wo tetragonale und rhomboedrische Phase nebeneinander existieren. Die Zusammensetzung, bei der beide Phasen zu gleichen Teilen vorliegen, wird als morphotrope Phasengrenze (MPG) bezeichnet [59]. Sie ist leicht temperaturabhängig und liegt bei Raumtemperatur ungefähr bei einem Zr-Gehalt von 52,2 mol% [63]. In jüngster Zeit wird über die Existenz einer monoklinen Zwischenphase an der MPG diskutiert [64, 65, 66].

Die piezoelektrischen, dielektrischen und elastischen Eigenschaften sind stark vom Zr/Ti-Verhältnis abhängig. Jaffe et al. fanden ein Maximum der Dielektrizitätskonstante und des planaren Kopplungsfaktors  $k_p$  an der morphotropen Phasengrenze [67, 68]. Die piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{ij}$  besitzen bei ca. 52 mol% Zr ein Maximum, ebenso wie die Koeffizienten der elastischen Nachgiebigkeit  $s_{ij}^E$ . Das Maximum der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33}^T$  ist nach [69] zu etwas geringeren Zr-Gehalten verschoben.

Durch Dotierungen können sogenannte harte und weiche PZT-Keramiken hergestellt werden. Typische Ionen, die als Härter eingesetzt werden, sind K, Fe und Mg. Sie wirken als

Akzeptoren. Weichmacher hingegen wirken im Gitter als Donatoren. Als Beispiele seien La, Nd und Sb genannt. Weiche PZT-Keramiken besitzen eine geringere Koerzitivfeldstärke als undotiertes PZT. Außerdem sind sie durch höhere Piezoeffizienten und Kopplungsfaktoren bei häufig geringerer Güte gekennzeichnet.

Die in dieser Arbeit verwendete modifizierte PZT-Keramik PIC151 der Firma Physics Instruments Ceramic GmbH ist eine feste Lösung der Komponenten Bleititanat, Bleizirkonat und Bleinickelantimonat. Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der in [58] beschriebenen:



Die piezoelektrischen und dielektrischen Koeffizienten sind bei diesem Material deutlich höher als bei undotiertem PZT, z.B.  $d_{33} = 423 \text{ pm/V}$ ,  $\epsilon_{33}^T = 2109 \epsilon_0$  (PIC151) und  $d_{33} = 223 \text{ pm/V}$ ,  $\epsilon_{33}^T = 846 \epsilon_0$  [69]. Der vollständige Datensatz von PIC151 ist im Anhang A.1 angegeben.

### 2.2.2 Polymermatrix

Die Auswahl des Materials der piezoelektrisch nicht aktiven Matrix spielt eine wichtige Rolle für die effektiven Eigenschaften des Komposits. Für Ultraschallanwendungen, bei denen ein hoher Kopplungsfaktor und geringe akustische Impedanz gefordert wird, verwendet man häufig Polymere wie Epoxidharz. In Abhängigkeit vom Volumengehalt kann die effektive Dichte des Komposits gezielt eingestellt werden. Durch die geringe Dichte des Polymers können bei geringen Volumengehalten akustische Impedanzen erreicht werden, die deutlich unter der von Keramik liegen. Dies ist ein großer Vorteil für die Anwendung, bei denen der Schall in Wasser oder biologisches Material abgestrahlt werden soll. Die elastischen Eigenschaften des Polymers beeinflussen weiterhin in starkem Maße die effektiven elastischen und elektromechanischen Eigenschaften des Komposits [3, 32].

In dieser Arbeit wurde das Epoxidharz Araldit 2020, ein Zweikomponenten-Epoxidharz der Firma Ciba Geigy GmbH, verwendet. Es hat eine Dichte von  $1,15 \text{ g/cm}^3$ . Die elastischen Eigenschaften wurden mittels Ultraschallmessungen bei Frequenzen zwischen 1,5 und 10 MHz bestimmt. Der Elastizitätsmodul beträgt  $Y = 3,89 \text{ GPa}$  und die Poissonzahl  $\nu = 0,38$  [4, 70]. Diese Werte wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet. Alternative Messungen an Araldit 2020 wurden mit der Impulse Excitation Technique (IET) von G. Roebben, Katholieke Universiteit Leuven, Department of Metallurgy and Materials Science mit Frequenzen zwischen 2 und 5 kHz durchgeführt [71, 72]. Der Elastizitätsmodul wurde mit  $Y = 3,19 \pm 0,06 \text{ GPa}$  und die Poissonzahl mit  $\nu = 0,303 \pm 0,06$  bestimmt.

### 2.2.3 Herstellung von 1-3 Kompositen

Aus der Literatur sind eine Reihe von verschiedenen Herstellungsverfahren für piezoelektrische 1-3 Komposite bekannt. Diese Komposite bestehen aus einer piezoelektrischen, meist keramischen Phase und einer elektromechanisch passiven Phase. Für die passive Phase werden im allgemeinen Polymere wie Epoxidharz eingesetzt.

Das in der Fertigung kommerzieller 1-3 Komposite noch am häufigsten eingesetzte Verfahren ist die Dice-and-Fill Technik [73]. Dabei werden aus einem Keramikblock mit parallelen Schnitten regelmäßige Strukturen heraus gesägt. Werden die Schnitte um  $90^\circ$  versetzt durchgeführt, entstehen Keramikstäbchen, die eine quadratische bzw. rechteckige Grundfläche haben. Mit der Dice-and-Fill Technik lassen sich auch Stäbchenstrukturen sägen, bei denen die Stäbchen eine dreieckige Grundfläche besitzen. Dazu werden die Sägeschnitte um  $60^\circ$  gedreht durchgeführt [37]. Nachteil dieser Methode ist, daß nur regelmäßige Strukturen hergestellt werden können, und durch das Sägen technologisch bedingte Grenzen für die Abmessungen der Stäbchen gesetzt sind. So können mit diesem Verfahren nur Keramikstäbchen mit mindestens  $80\ \mu\text{m}$  Kantenlängen hergestellt werden.

Weitere Verfahren wie verschiedene Spritzgußverfahren [74] liefern ebenfalls Keramikstäbchen, die auf einer Keramikgrundplatte stehen. Allerdings können damit Größe, Form und Anordnung der Stäbchen variiert werden. Nach dem Sintern werden die Keramikarrays bei den bisher genannten Verfahren mit Polymer verfüllt und die Grundplatte abgeschliffen.

Kurz genannt seien an dieser Stelle weitere zwei Verfahren, die ebenfalls zur Herstellung von 1-3 Kompositen verwendet werden können. Das Laminieren von piezokeramischen Folien mit einem Polymer liefert in erster Linie 2-2 Komposite, die aber durch Sägen und Verfüllen mit Polymer zu 1-3 Kompositen umgestaltet werden können [74]. Dieses Verfahren ist jedoch durch einen hohen technologischen Aufwand nachteilig. Die als Solid Free Fabrication oder auch generative Fertigung bezeichnete Methode erlaubt die computergesteuerte Herstellung von beliebigen dreidimensionalen Polymer-Keramik-Kompositen [75]. Allerdings ist die Mindestgröße der Keramikstrukturen von  $100\ \mu\text{m}$  und mehr von Nachteil.

Die in dieser Arbeit untersuchten 1-3 Komposite wurden mittels eines Schlickerguß-Verfahrens bzw. durch Einbettung piezoelektrischer Keramikfasern in eine Polymermatrix hergestellt. Die Herstellung von Keramikfasern, die Präparation von 1-3 Kompositen und deren Charakterisierung erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) Würzburg und Fraunhofer-Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS) Dresden. Die Arbeiten wurden im Rahmen eines DFG-Projektes im Schwerpunktprogramm "Multifunktionswerkstoffe" durchgeführt.

### 2.2.3.1 Das Schlickerguß-Verfahren

Das Schlickerguß-Verfahren wurde am IKTS Dresden entwickelt und ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. An dieser Stelle wird nur auf die grundlegenden Arbeitsschritte eingegangen. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in [4].

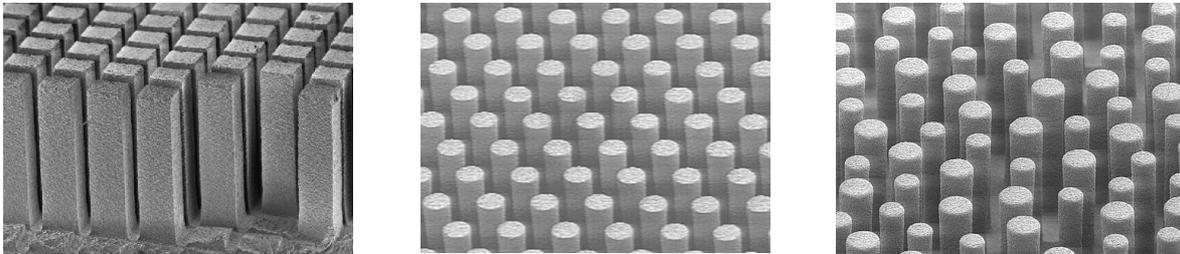
In einem ersten Arbeitsschritt wird eine Si-Urform der späteren Keramikstruktur hergestellt. Einfache Strukturen von quadratisch angeordneten Stäbchen mit quadratischem Querschnitt können durch Sägen mit einer Diamantsäge hergestellt werden. Allerdings ist hierbei die Feinheit der Struktur, d. h. die Kantenlänge der Stäbchen und der Abstand zwischen ihnen, die sogenannte Grabenbreite, sowie das Aspektverhältnis der Stäbchen (das Verhältnis von Höhe zu Breite) genau wie beim oben beschriebenen Dice-and-Fill Verfahren beschränkt.

Alternativ zum Sägen werden Si-Urformen mit dem Advanced Silicon Etch (ASE<sup>TM</sup>)-Prozeß hergestellt. Dieser Silizium-Ätz-Prozeß bietet die Möglichkeit, Ätztiefen bis zu 500 µm und Aspektverhältnisse > 25 zu erreichen. Die Form und Anordnung der Stäbchen werden durch die verwendete Ätzmaske bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Si-Urformen mit quadratischen und runden Stäbchen hergestellt. Die quadratischen Stäbchen waren analog zu gesägten Strukturen quadratisch angeordnet. Für die runden Stäbchen wurde eine hexagonale Anordnung gewählt. Außerdem wurde eine dritte Struktur bestehend aus runden Stäbchen mit zwei verschiedenen Durchmessern und einer unregelmäßigen Stäbchenanordnung hergestellt (Abb. 2.2).



**Abb. 2.1** Schematischer Ablauf des Schlickerguß-Verfahrens zur Herstellung von 1-3 Kompositen

Von diesen Si-Urformen wird eine Zwischenform aus Siliconkautschuk abgenommen. Die sehr guten Aspektverhältnisse von 25 und mehr des ASE<sup>TM</sup>-Prozesses können bei diesem Arbeitsschritt allerdings nicht mehr erfüllt werden. Bis zu einem Aspektverhältnis von 11:1 läßt sich die Kautschukform noch problemlos von der Si-Urform ablösen. Das bedeutet, daß bei sehr feiner Strukturierung der Form die Höhe des späteren Komposits begrenzt ist.



**Abb. 2.2** PZT-Keramikstrukturen mit unterschiedlichen Stäbchenformen und -anordnungen vor dem Verfüllen mit Polymer

Die Kunststoffform wird unter Vakuum mit einem PZT-Schlicker gefüllt. Dieser besteht aus PZT-Pulver und einem organischen Lösungsmittel, sowie Verflüssiger, Binder und Plastifizierer. Als PZT-Pulver wird PIC151 verwendet.

Nach einem 5-tägigen Trocknungsprozeß an Luft bei Raumtemperatur kann der keramische Grünkörper aus der Form gelöst werden. Die anschließende Sinterung erfolgt in zwei Temperaturschritten. Zuerst wird bei 450 °C der Binder ausgebrannt und danach die Probe bei 1150 °C zwei Stunden gesintert. Die gesinterten PZT-Strukturen werden mit dem Zweikomponenten-Epoxidharz Araldit 2020 gefüllt. Um die Entstehung von Luftblasen im Polymer zu vermeiden, erfolgt das Füllen unter Vakuum. Das Epoxidharz wird 7 Tage an Luft und bei Raumtemperatur ausgehärtet. Anschließend wird mittels Schleifen der keramische Bodenkörper entfernt. In einem letzten Arbeitsschritt werden auf die 1-3 Komposite Gold-Elektroden aufgesputtert. Die Proben werden bei Raumtemperatur im Ölbad mit ca. 3 kV/mm 30 Minuten gepolt.

### 2.2.3.2 Das ALCERU<sup>®</sup>-Verfahren zur Herstellung piezokeramischer Fasern

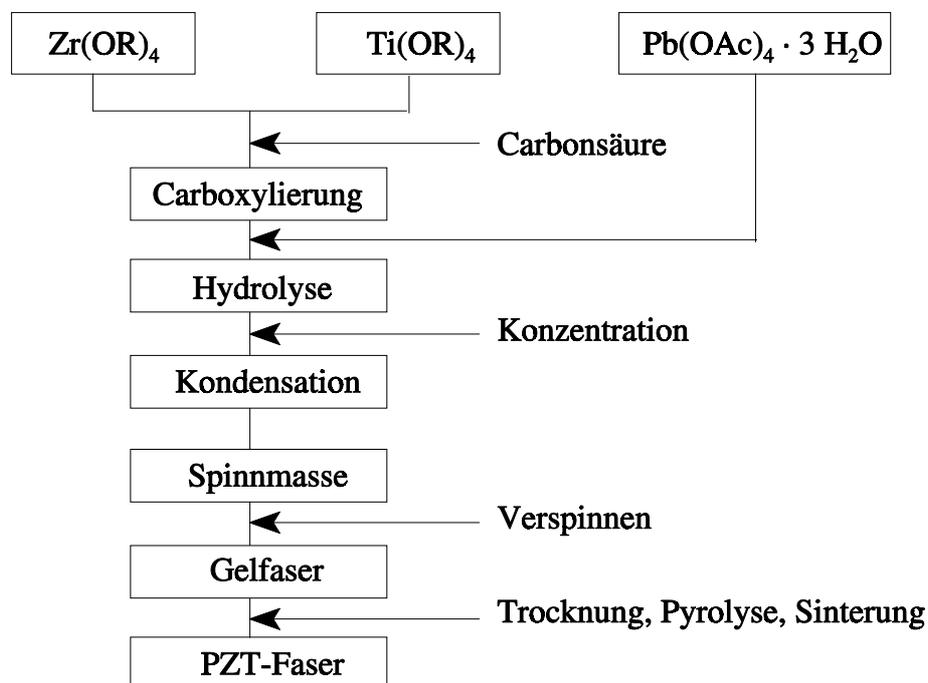
Das ALCERU<sup>®</sup>-Verfahren basiert auf einem aus der Textiltechnik bekannten Cellulose-Spinnverfahren [76]. Durch die Kombination von Celluloseverformung und Suspensions-spinnen können keramische Grünkörper als Fasern mit Durchmessern zwischen 0,03 und 1 mm hergestellt werden. Ausgangspunkt des Verfahrens ist eine Spinnlösung aus gelöster Cellulose, die ein hohes Aufnahmevermögen für feindispersive anorganische Pulver besitzt. Insbesondere können piezokeramische Pulver versponnen werden, die mit dem klassischen Mischoxidverfahren (Mixed-Oxide) hergestellt werden. In der vorliegenden Arbeit werden Fasern verwendet, die unter der Verwendung von Pulver aus dem Standardwerkstoff Sonox<sup>®</sup>P53, einem Weich-PZT der CeramTec AG (Lauf, Deutschland), gesponnen werden. Die gesponnene Faser wird durch ein Koagulationsbad geführt, in dem eine Ausfällung der Cellulose und damit die

Stabilisierung der Faserstruktur erfolgt. Danach werden die Fasern bei 1130 °C gesintert. Jeweils 6 bis 25 Fasern mit einem Durchmesser von ca. 450 µm und einer Länge von mehreren Zentimetern wurden in Epoxidharz eingebettet. Durch die Verwendung von Abstandshaltern konnten dabei Fasergehalte zwischen 15 und 65 Vol.% im Komposit eingestellt werden. Der so entstandene 1-3 Kompositstrang hatte laterale Abmessungen von 2,25 mm und wurde auf Längen von 22 bzw. 10,5 mm geschnitten. Die stäbchenförmigen Komposite wurden an den Stirnflächen elektrodiert und mit 2,5 kV/mm 10 Minuten bei Raumtemperatur gepolt.

1-3 Komposite mit ALCERU®-Fasern werden auf Grund der regelmäßigen Anordnung und der gleichmäßigen Form der Fasern ebenfalls als Modellstrukturen für die nachfolgend beschriebenen Faserkomposite behandelt.

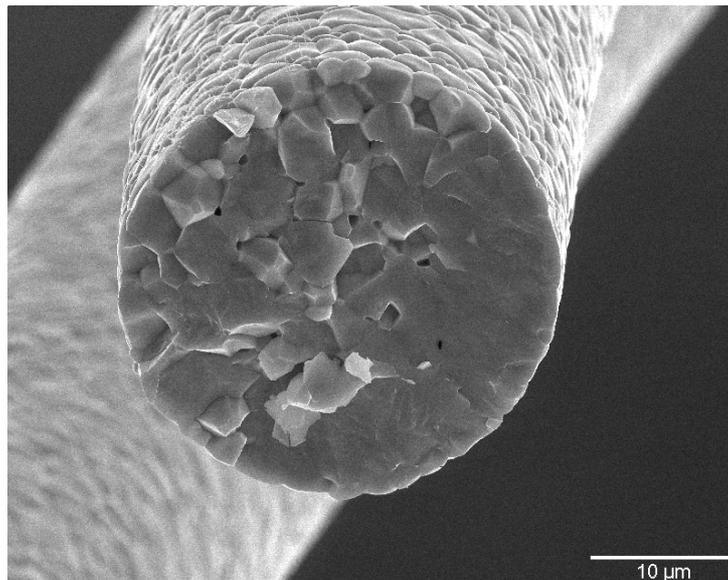
### 2.2.3.3 Komposite mit PZT- Fasern aus dem Sol-Gel Prozeß

Am ISC Würzburg werden in einem auf dem Sol-Gel Prozeß beruhenden Verfahren PZT-Fasern hergestellt [77, 78, 79]. Die Herstellung der Fasern untergliedert sich in drei Abschnitte: die Herstellung der Sol-Gel-Vorstufe, das Verspinnen der Masse zu Gelfasern und die thermische Behandlung zur Umwandlung der amorphen, organikhaltigen Gelfasern in polykristalline keramische PZT-Fasern. In Abb. 2.3 ist schematisch der Ablauf der Faserherstellung dargestellt.



**Abb. 2.3** Schematischer Ablauf der Faserherstellung

Zur Untersuchung der Sinterbedingungen wurden für verschiedene PZT-Fasern die Sintertemperaturen im Bereich von 900 bis 1100 °C variiert. Die Sinterzeiten betragen zwischen 1 und 5 Stunden. Es wurden undotierte PZT-Fasern mit unterschiedlichen Zr/Ti-Verhältnissen



**Abb. 2.4** Bruchfläche einer PZT-Faser

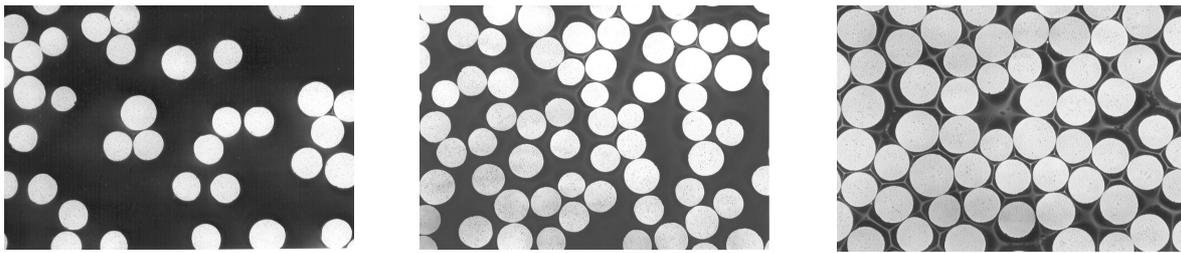
zwischen 48/52 und 58/42 hergestellt.

Die Einbettung der Fasern in eine Polymermatrix erfolgte im IKTS Dresden. Dazu wurden aus den Gelegen von 5 übereinanderliegenden Faserlagen Faserstücke von ca. 25 mm Länge herausgeschnitten und in eine Polyethylenform mit einer quaderförmigen Vertiefung gelegt, mit Epoxidharz infiltriert und evakuiert, um eingeschlossene Luftblasen zu entfernen. Das Einlegen der Fasern, Infiltrieren mit Epoxidharz und anschließende Evakuieren wurde schichtweise durchgeführt, bis eine Gesamthöhe von ca. 8 mm erreicht war.

Anschließend wurde der noch flüssige Komposit mit einem Polyethylenstempel belastet, bis die Schichthöhe nur noch 5 mm betrug. Unter dieser Belastung wurde der Komposit in der Polyethylenform 7 Tage ausgehärtet. Damit konnten Faserkomposite mit einem Faseranteil von 10 bis 30 Vol.% hergestellt werden.

Mit Hilfe einer Zentrifuge konnte eine bessere Verdichtung und damit ein höherer Fasergehalt erreicht werden. Die Komposite wurden dazu mit aufgebrachtem Stempel 12 h in der Zentrifuge und danach weitere 6,5 Tage außerhalb der Zentrifuge ausgehärtet. Je nach Umdrehungsgeschwindigkeit der Zentrifuge wurden Fasergehalte von 30 bis 50 Vol.% erreicht. Eine weitere Verdichtung der Komposite konnte durch die Belastung des Polyethylenstempels mit einem zusätzlichen Gewicht während der Zentrifugation erzielt werden. Auf diese Weise gelang es, Faserkomposite mit einem Fasergehalt von bis zu 65 Vol.% herzustellen.

Nach dem Aushärten des Epoxidharzes wurde der Kompositstrang aus der Polyethylenform heraus gesägt und in Scheiben von ca. 0,5 mm Dicke geschnitten. Die Randstücke von ca. 5 mm Länge wurden abgetrennt und für gefügeoptische Untersuchungen verwendet. Die einzelnen Kompositproben waren etwa 5 mm lang und je nach Verdichtungsgrad 2 bis 5 mm breit. Die Ausbeute an 1-3 Kompositen eines solchen Kompositstranges betrug etwa 7 Proben. Anschließend wurden die Stirnflächen der Komposite geschliffen, um den beim Sägen entstandenen dünnen Epoxidharzfilm über den PZT-Fasern zu entfernen. In einem letzten Schritt wurden auf die 1-3 Komposite Goldelektroden aufgesputtert.



**Abb. 2.5** Lichtmikroskopische Aufnahmen von Schliffbildern von Faserkompositen mit 25 Vol.% (li.), 50 Vol.% (mi.) und 65 Vol.% Fasergehalt (re.)

Am IKTS wurden umfangreiche Untersuchungen zum Polungsverhalten der 1-3 Komposite mit undotierten PZT-Fasern durchgeführt. Diese Fasern ließen sich generell nur bei relativ hohen Feldstärken von 5 bis 5,5 kV/mm polen. Es ist bekannt, daß das Polungsverhalten bei höheren Temperaturen verbessert werden kann. Durch das verwendete Polymer wurden jedoch Grenzen gesetzt. Als Optimum erwies sich ein Polungsregime, bei dem die Faserkomposite 120 min mit einer Feldstärke von 5-5,5 kV/mm im Ölbad bei 80 °C gepolt wurden. Anschließend wurden die Proben im Ölbad unter angelegtem elektrischen Feld bis auf 50 °C abgekühlt.

Mit einem quantitativen Bildanalyseverfahren wurden am IKTS Dresden an Hand von Schliffbildern der Randstücke der Fasergehalt der Komposite sowie die Faserdurchmesser bestimmt. In Abb. 2.6 sind lichtmikroskopische Aufnahmen solcher Schliffbilder dargestellt. Gut zu erkennen ist der relativ konstante Durchmesser der Fasern. Untersuchungen haben gezeigt, daß der Durchmesser auch über die gesamte Faserlänge konstant bleibt. Damit ist die Voraussetzung gegeben, daß der Fasergehalt in allen Kompositen eines Stranges konstant ist.

## 2.3 Experimentelle Bestimmung piezoelektrischer, dielektrischer und elastischer Eigenschaften

### 2.3.1 Methoden zur Bestimmung elektromechanischer Eigenschaften

Aus der Literatur sind eine Reihe von Meßmethoden zur Bestimmung piezoelektrischer Eigenschaften bekannt. Diese können zunächst danach unterschieden werden, ob sie auf der Ausnutzung des direkten oder indirekten Piezoeffektes beruhen. Aus der Thermodynamik und den daraus abgeleiteten Grundgleichungen von Piezoelektrika (Gl. (2.10)-(2.11)) folgt, daß der Piezokoeffizient  $d_{ij}$  für den direkten und indirekten Piezoeffekt gleich ist.

Bei Meßverfahren, die den direkten Piezoeffekt nutzen, wird auf die Probe eine Kraft  $F_j$  ausgeübt und die piezoelektrisch induzierte Ladung  $Q_i$  gemessen. Für kleine Kräfte ist der Zusammenhang linear und der piezoelektrische Koeffizient ergibt sich aus

$$d_{ij} = \frac{Q_i}{F_j} \quad (2.29)$$

Das bekannteste Meßverfahren ist das Berlincourt-Meter [80]. Dabei werden die Meß- und eine Vergleichsprobe mechanisch in Reihe geschaltet. Damit ist gewährleistet, daß die nun aufgebrachte Kraft in beiden gleich ist. Der Piezoeffizient der Probe wird aus dem Verhältnis der generierten elektrischen Spannungen und dem als bekannt vorausgesetzten piezoelektrischen Koeffizienten der Vergleichsprobe berechnet.

Wird die Kraft auf die Probe definiert aufgebracht, zum Beispiel mittels eines pneumatischen Systems [81] oder mit einem definierten Gewicht [82], kann der piezoelektrische Koeffizient auch ohne Vergleichsprobe bestimmt werden. Eine weitere Methode, die auf dem direkten Piezoeffekt beruht, ist speziell zur Bestimmung des Koeffizienten  $d_{31}$  für dünne piezoelektrische Schichten auf einem Stahlsubstrat entwickelt worden. Durch Biegung der Probe wird eine mechanische Spannung in der Schicht erzeugt, die wiederum eine Ladung auf der Oberseite der Schicht induziert, die gemessen wird [83].

Bei Verfahren, die auf dem indirekten Piezoeffekt beruhen, wird an die elektrodierte Probe ein elektrisches Feld angelegt und die resultierende Dehnung bestimmt. Dazu müssen kleinste Verschiebungen der Probenoberfläche gemessen werden, die bei dünnen Proben, z.B. dünnen Schichten, im Bereich weniger Pikometer liegen. Messungen mit Hilfe von Dehnungsmeßstreifen können nur bei entsprechend großen Proben mit großen Dehnungen Anwendung finden. In den letzten Jahren haben sich deshalb Meßverfahren mit Laserinterferometern durchgesetzt. Bei diesen unterscheidet man zwischen Single- und Double-Beam-Interferometern. Beim Single-Beam-Interferometer wird mit einem Laserstrahl die Ortsänderung an einem Punkt der Probenoberfläche durch Vergleich mit einem Referenzlaserstrahl bestimmt. Allerdings kann eine Biegung der Probe leicht die Dehnungsmessung verfälschen. Beim Double-Beam-Interferometer wird die Ortsänderung an zwei gegenüberliegenden Punkten der Probenober- bzw. -unterseite gemessen. Die Differenz ergibt dann die absolute Dehnung zwischen diesen Punkten. Diese Methode erlaubt die lokale Messung von piezoelektrischen Eigenschaften, ist jedoch meßtechnisch sehr anspruchsvoll [84].

### 2.3.2 Quasistatische Messung piezoelektrischer Eigenschaften mit der Kapazitätssonde

Eine schematische Darstellung des Mikrodehnungsmeßplatzes ist in Abb. 2.6 zu finden. Das Verfahren der Dehnungsmessung beruht auf dem Kapazitätssondenprinzip [85]. Die elektrodierte Probe ist zwischen zwei Stößeln plaziert. Der obere Stößel wird so durch eine 6-Punkt-Aufhängung gehalten, daß er nur senkrecht nach oben und unten bewegt werden kann, seitliche Bewegungen sind ausgeschlossen. Die Oberseite dieses Stößels bildet eine Kondensatorplatte. Die andere Kondensatorplatte wird durch eine Mikrometerschraube möglichst dicht darüber plaziert. Kommt es zu einer Änderung der Probendicke, ändert sich der

Abstand der Kondensatorplatten und somit seine Kapazität. Der Kondensator ist Teil eines Hochfrequenzschwingkreises. Eine Kapazitätsänderung führt zur Verschiebung der Frequenz des Schwingkreises. Diese Frequenzänderung wird mit Hilfe eines Modulationsanalysators HP 8901A in ein Spannungssignal umgewandelt. Das Signal wird mit einem Spannungsverstärker verstärkt und anschließend mit einem Lock-In Voltmeter SR 830 gemessen.

Da das Verhältnis von Meßspannung zu Dickenänderung der Probe vom Grundabstand der Kondensatorplatten abhängig ist, wird mit Hilfe einer Quarzscheibe, die mechanisch mit der Probe in Reihe geschaltet ist, kalibriert. Der Piezoeffizient des Quarzes beträgt  $d_{\text{Quarz}} = 2,89 \text{ pm/V}$  und zeigt keine Abhängigkeit von der Anregungsfeldstärke.

Eine deutlich höhere Genauigkeit bei der Bestimmung des piezoelektrischen Koeffizienten erreicht man durch die Nutzung des Kompensationsprinzips. Dazu wird die Quarzscheibe durch einen phasengekoppelten zweiten Generator mit einer Wechselspannung der gleichen Frequenz angeregt. Nun wird Amplitude und Phase der Quarzspannung so lange variiert, bis Quarz und Probe genau gegenphasig schwingen und mit der Kapazitätssonde keine Längenänderung mehr gemessen wird. Ist die Probe so eingebaut, daß die Dehnung parallel zum angelegten elektrischen Feld gemessen wird, so ergibt sich der Piezoeffizient  $d_{33}$  der Probe

$$d_{33,\text{Probe}} = \frac{S_{3,\text{Probe}}}{E_{3,\text{Probe}}} = \frac{U_{\text{Quarz}}}{U_{\text{Probe}}} d_{\text{Quarz}} \quad (2.30)$$

mit  $U$  der jeweils an Quarz bzw. Probe angelegten Spannung. Wird die Probe so zwischen die beiden Stößel eingebaut, daß das elektrische Feld der Probe senkrecht zur Richtung der Dehnungsmessung anliegt, kann der Piezoeffizient  $d_{31}$  gemessen werden. Dieser ergibt sich dann ebenfalls aus den Quarz- und Probenspannungen sowie der Dicke  $d$  und Breite  $b$  der Probe

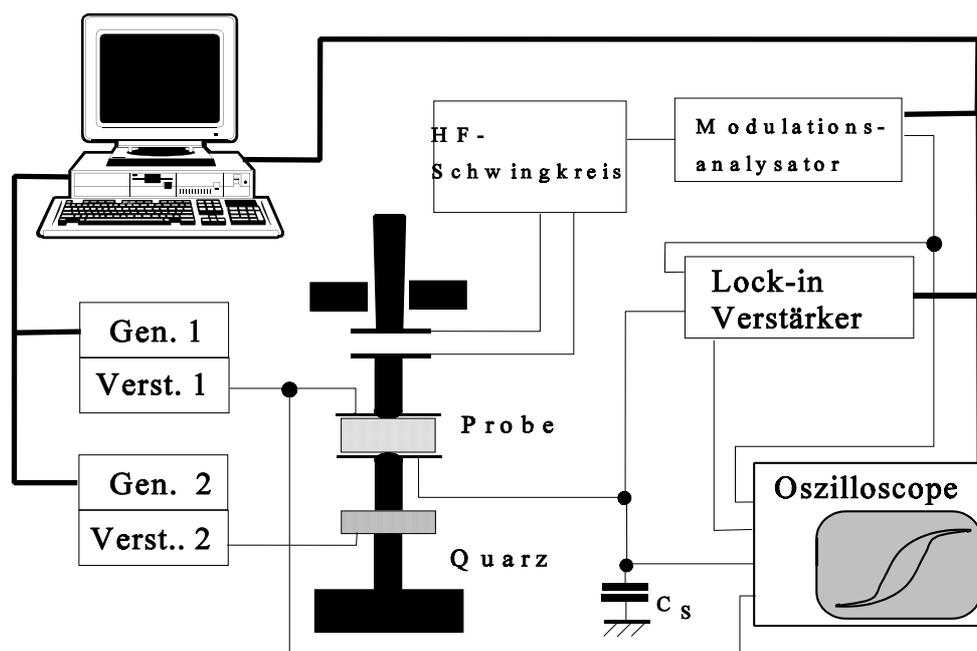


Abb. 2.6 Schematischer Aufbau des Mikrodehnungsmeßplatzes

$$d_{31,Probe} = \frac{S_{1,Probe}}{E_{3,Probe}} = \frac{U_{Quarz}}{U_{Probe}} \frac{d}{b} d_{Quarz} \quad (2.31)$$

Für die Bestimmung der piezoelektrischen Eigenschaften wird die Probe mit einem elektrischen Wechselfeld angeregt. Dies geschieht mit einem Funktionsgenerator HP 33120A, dessen Ausgangssignal von einem 30V-Verstärker verstärkt wird. Diese Spannungen sind für die Bestimmung von Kleinsignaleigenschaften ausreichend. Aus den Gl. (2.30) und (2.31) ist ersichtlich, daß für die Messung von Piezokoeffizienten im Bereich von einigen Hundert pm/V für die Kompensation der Probendehnung relativ hohe Spannungen am Quarz angelegt werden müssen. Das Ausgangssignal des zweiten Generators wird deshalb von einem 750 V-Verstärker TREK 750 verstärkt.

Bei diesem Verfahren ist die Meßfrequenz durch die mechanische Eigenfrequenz des Stößels begrenzt, die bei ca. 2 kHz liegt. Um diesen Einfluß auszuschließen, werden die Messungen bei Frequenzen unter 1 kHz durchgeführt. Typische Meßfrequenzen liegen bei 100 Hz. Man spricht deshalb auch von einer quasistatischen Messung.

### 2.3.3 Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften

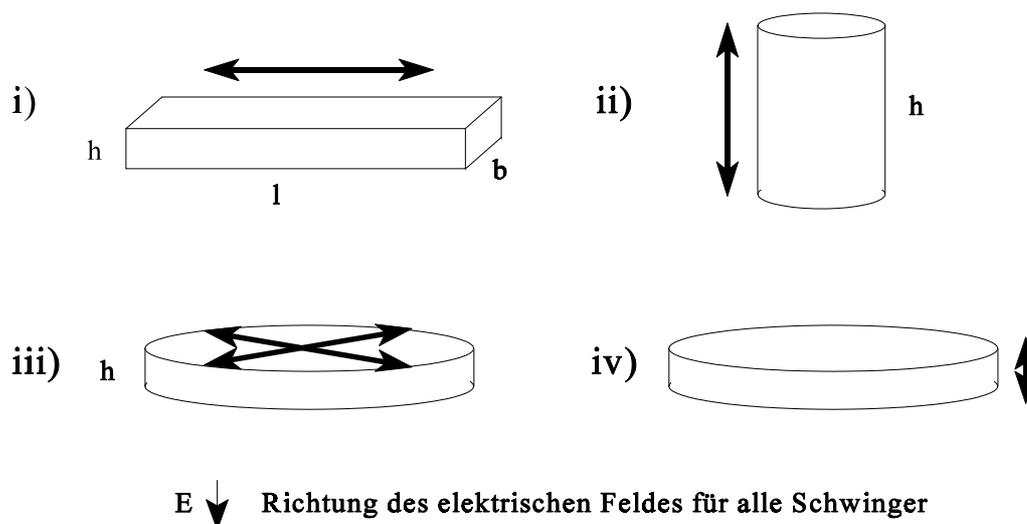
Gleichzeitig mit der Bestimmung des Piezokoeffizienten kann am Mikrodehnungsmeßplatz auch die Dielektrizitätskonstante der Probe bestimmt werden. Dazu wird die elektrische Ladung auf den Elektroden der Probe mit Hilfe einer Sawyer-Tower-Schaltung gemessen [86, 87]. Am Meßplatz sind für die Bestimmung verschieden großer Probenkapazitäten zwei unterschiedliche Meßkondensatoren für die Sawyer-Tower-Schaltung vorgesehen. Diese Messung diente jedoch lediglich Vergleichszwecken. Standardmäßig wurde in dieser Arbeit die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,a}^T$  der 1-3 Komposite über eine Kapazitätsmessung bestimmt. Die Probenkapazität wurde vor bzw. 24 h nach dem Polen mit einem Impedanzanalysator HP 4194 bei 1 bzw. 10 kHz gemessen [4].

### 2.3.4 Bestimmung elastischer Eigenschaften mittels Resonanzmethoden

Die Bestimmung des vollständigen Datensatzes der elastischen, dielektrischen und piezoelektrischen Materialkoeffizienten mit Hilfe dynamischer Meßmethoden ist im IEC Standard 483 beschrieben [88]. Dabei werden die Resonanzfrequenzen von piezoelektrischen Prüfkörpern mit verschiedenen Geometrien gemessen. Durch die Kombination von verschiedenen Schwingungsmoden ist es möglich, den kompletten Datensatz des Piezoelektrikums zu bestimmen.

In dieser Arbeit wurde die Resonanzmethode zur Bestimmung der effektiven elastischen Eigenschaften von 1-3 Kompositen verwendet. Darüber hinaus können auch die effektiven

piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,\text{eff}}$  und  $d_{31,\text{eff}}$  mit Hilfe dieser dynamischen Meßmethode ermittelt werden. Allerdings erhält man mit der Resonanzmethode nur den Betrag der piezoelektrischen Koeffizienten. Eine Aussage über das Vorzeichen ist nicht möglich. An dieser Stelle muß jedoch betont werden, daß die Ergebnisse der dynamischen Messungen nicht ohne weiteres mit den Ergebnissen der quasistatischen Untersuchungen verglichen werden können. Von Bulkmaterialien ist bekannt, daß nicht nur die dielektrischen, sondern auch die elastischen und piezoelektrischen Koeffizienten Dispersion zeigen. Korrekterweise sollte daher bei der Angabe von Materialkoeffizienten neben der Meßmethode auch die Frequenz angegeben werden, bei der der entsprechende Wert bestimmt wurde.



**Abb. 2.7** Schwingungsmoden für verschiedene Probengeometrien, senkrecht (links) und parallel (rechts) zum elektrischen Feld

Das Prinzip des piezoelektrischen Resonators beruht auf der Anregung von Eigenschwingungen der Probe mit einem elektrischen Wechselfeld [57, 58, 80, 89, 90]. Auf Grund der Kopplung von direktem und indirektem Piezoeffekt kommt es im Bereich der mechanischen Eigenfrequenz zu einem Maximum des Resonatorstroms bzw. der Admittanz des Resonators.

Mit Hilfe eines einfachen Ersatzschaltbildes für den piezoelektrischen Resonator kann die Admittanz der Probe aus den Resonanzfrequenzen, dem Kopplungsfaktor und der Probenkapazität berechnet werden. Auf Grund der hohen Symmetrie von Piezokeramiken ist es möglich, eine Reihe von Schwingungsmoden analytisch zu berechnen. Dabei ist zu unterscheiden, ob das elektrische Feld senkrecht oder parallel zur Schwingungsrichtung (Ausbreitungsrichtung der mechanischen Welle) anliegt. Im ersten Fall kann das elektrische Feld als konstant betrachtet werden. Zur Berechnung der Schwingungsmoden wird die Serienresonanzfrequenz  $f_s$  (Ersatzschaltbild) verwendet. In der Literatur wird oft auch von einer unversteifte Mode gesprochen. Liegt das elektrische Feld parallel zur Schwingungsrichtung an, ist die dielektrische Verschiebung konstant und man verwendet die Parallelresonanzfrequenz  $f_p$ . Im Experiment wird die Frequenzabhängigkeit der Impedanz des piezoelektrischen Resonators

gemessen. Aus dem Spektrum bestimmt man die Frequenzen, bei denen die Impedanz ihr Minimum ( $f_{\min}$ ) bzw. ihr Maximum ( $f_{\max}$ ) annimmt. Für Piezokeramiken mit einem hohen Kopplungsfaktor und einer hohen Güte gilt in guter Näherung  $f_{\min} = f_s$  und  $f_{\max} = f_p$ .

Zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften piezoelektrischer Materialien ist es ausreichend, drei verschiedene Probengeometrien zu verwenden. In Abb. 2.7.i ist der Längsschwinger schematisch dargestellt. Die geometrischen Abmessungen der Probe müssen dabei die Bedingung

$$l \gg b \gg h \quad (2.32)$$

erfüllen, mit  $l$  - Länge,  $b$  - Breite und  $h$  - Höhe oder Dicke der Probe. Das elektrische Feld liegt parallel zur Polungsrichtung in  $z$ -Richtung an. Als erste Schwingungsmode wird die Längsschwingung in  $x$ -Richtung senkrecht zum elektrischen Feld angeregt. Damit ist die erste Schwingungsmode eine unversteifte Mode. Aus der Serienresonanzfrequenz  $f_s$  kann die elastische Nachgiebigkeit

$$s_{11}^E = \frac{1}{4l^2 f_s^2 \rho} \quad (2.33)$$

berechnet werden. Hierbei ist  $\rho$  die Dichte des Resonators. Im Falle eines 1-3 Komposits ist  $\rho$  die effektive Dichte  $\rho_{\text{eff}}$  des Komposits.

Der Kopplungsfaktor für diese Schwingungsform wird mit  $k_{31}$  bezeichnet und ergibt sich aus

$$\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{\pi}{2} \frac{f_p}{f_s} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_p - f_s}{f_s}\right) \quad (2.34)$$

Weiterhin läßt sich mit Hilfe des Längsschwingers der Piezoeffizient

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\varepsilon_{33}^T s_{11}^E} \quad (2.35)$$

bestimmen. Dabei ist  $\varepsilon_{33}^T$  die quasistatische Dielektrizitätskonstante der Probe.

Als Zylinderschwinger wird die Geometrie bezeichnet, die in Abb. 2.7.ii dargestellt ist. Die Höhe  $h$  der Probe sollte mindestens dreimal so groß sein wie die größte seitliche Abmessung. Bei der Anregung einer Dickenschwingung kann die Form des Querschnittes beliebig sein. Das elektrische Feld verläuft auch hier wieder parallel zur Polungsrichtung der Piezokeramik. Allerdings handelt es sich bei der Dickenschwingung eines Zylinderschwingers um eine versteifte Schwingungsmode, da die Probe parallel zum elektrischen Feld schwingt. Demzufolge ergibt sich die elastische Nachgiebigkeit  $s_{33}^D$  aus der Parallelresonanzfrequenz

$$s_{33}^D = \frac{1}{4h^2 f_p^2 \rho} \quad (2.36)$$

Der Kopplungsfaktor der Dickenschwingung eines Zylinderschwingers wird mit  $k_{33}$  bezeichnet und kann nach

$$k_{33}^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_s}{f_p} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_p - f_s}{f_p}\right) \quad (2.37)$$

berechnet werden. Die elastische Nachgiebigkeit unter konstantem elektrischen Feld  $s_{33}^E$  ergibt sich nun aus der Beziehung

$$s_{33}^E = \frac{s_{33}^D}{1 - k_{33}^2} \quad (2.38)$$

Auch hier kann unter Verwendung der Gl. (2.36) und (2.37) und mit der quasistatischen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33}^T$  der Piezoeffizient, der für die elektromechanische Anregung dieser Schwingungsmode verantwortlich ist, in der Form

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\epsilon_{33}^T s_{33}^E} \quad (2.39)$$

berechnet werden.

Ebenfalls um eine versteifte Schwingungsmode handelt es sich bei der Dickenschwingung einer dünnen Platte oder Scheibe (Abb. 2.7.iv). Dabei sollten die lateralen Ausdehnungen der Probe mindestens 10 Mal größer sein als die Höhe  $h$ . Das elektrische Feld sowie die Richtung der Polarisation verlaufen parallel zur Schwingungsrichtung. Die Dickenschwingungsmode ist nicht die erste anregbare Mode für diese Geometrie. Die Resonanzfrequenzen der lateralen Schwingungen der Probe liegen bei deutlich niedrigeren Frequenzen. Somit kann die Probe als seitlich geklemmt angesehen werden. Als elastischer Koeffizient wird demzufolge die elastische Steifigkeit  $c_{33}^D$  aus der Parallelresonanzfrequenz berechnet

$$c_{33}^D = 4 f_p^2 h^2 \rho \quad (2.40)$$

Der Kopplungsfaktor der Dickenschwingung wird mit  $k_t$  bezeichnet und berechnet sich analog zu Gl. (2.37) aus

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_s}{f_p} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_p - f_s}{f_p}\right) \quad (2.41)$$

Die elastische Steifigkeit unter konstantem elektrischen Feld  $c_{33}^E$  ergibt sich aus der Beziehung

$$c_{33}^E = c_{33}^D (1 - k_t^2) \quad (2.42)$$

Läßt man die Scherkomponenten außer Acht, benötigt man für die Vervollständigung des Datensatzes der elastischen Koeffizienten noch die elastischen Nachgiebigkeiten  $s_{12}^E$  und  $s_{13}^E$ .

Zur Bestimmung von  $s_{12}^E$  kann man die planare Schwingung einer dünnen Kreisscheibe verwenden (Abb. 2.7.iii). Das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke sollte mindestens 10:1 betragen. Die Scheibe schwingt in dieser Mode senkrecht zum angelegten Feld (unversteifte Mode). Der planare Kopplungsfaktor  $k_p$  wird am einfachsten grafisch bestimmt [80, 88]. Dann kann aus dem Zusammenhang

$$k_{31}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{s_{12}^E}{s_{11}^E} \right) k_p^2 \quad (2.43)$$

unter Verwendung der Gl. (2.33) und (2.34) die elastische Nachgiebigkeit

$$s_{12}^E = \left( 2 \frac{k_{31}^2}{k_p^2} - 1 \right) s_{11}^E \quad (2.44)$$

berechnet werden.

Mit den auf diese Weise bestimmten elastischen Koeffizienten bei konstantem elektrischen Feld und der Tatsache, daß die Matrix der elastischen Nachgiebigkeiten  $s_{ij}^E$  die Inverse der Matrix der elastischen Steifigkeiten  $c_{ij}^E$  ist, ergibt sich die elastische Nachgiebigkeit  $s_{13}^E$  unter Verwendung der Gl. (2.33), (2.38), (2.42) und (2.44) aus

$$s_{13}^E = \sqrt{\frac{1}{2} (s_{11}^E + s_{12}^E) \left( s_{33}^E - \frac{1}{c_{33}^E} \right)} \quad (2.45)$$

## 3 Effektive Eigenschaften von 1-3 Kompositen

Dieses Kapitel beginnt mit einem theoretischen Teil, in dem die effektiven Materialparameter sowie das dynamische Verhalten von piezoelektrischen 1-3 Kompositen mit Hilfe analytischer Näherungen sowie der Finiten-Elemente-Methode modelliert werden. Anschließend werden die Ergebnisse mit den Resultaten experimenteller Untersuchungen von Modellstrukturen verglichen. Zur Herstellung dieser Modellstrukturen wurde die kommerzielle Keramik PIC151 sowie das Epoxidharz Araldit 2020 verwendet, deren vollständige Materialdatensätze bekannt sind und in der Modellierung verwendet wurden (Anhang A.1).

### 3.1 Berechnung der effektiven Materialparameter mit analytischen Näherungen

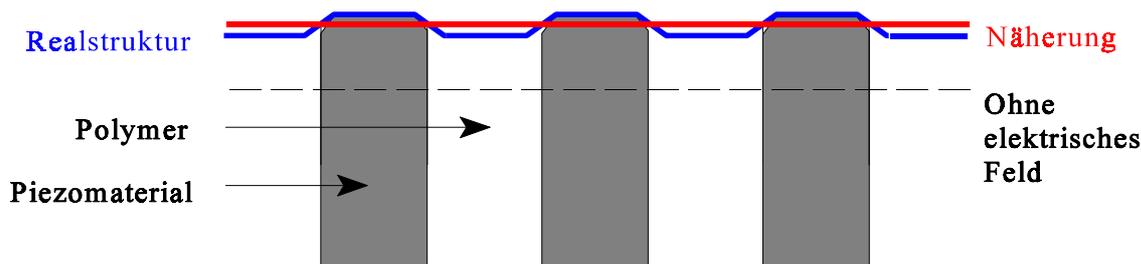
In diesem Abschnitt wird die Herleitung analytischer Lösungen zur Berechnung der effektiven Materialparameter vorgestellt, die in ähnlicher Form von Banno [22], Chan und Unsworth [25], sowie von Smith und Auld [23, 24] verwendet wurden. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten ist hier aber das Ziel, möglichst einfache Lösungsformeln zu erstellen, die später in Kapitel 4 als Grundlage für eine Berechnung der Materialparameter der aktiven Phase aus den effektiven Kompositparametern dienen.

Die effektiven Materialparameter vermitteln die lineare Kopplung zwischen der äußeren Antwort des Komposits (mechanische Dehnung  $S_i$ , dielektrische Verschiebung  $D_i$ ) und der äußeren Anregung (mechanische Spannung  $T_i$ , elektrisches Feld  $E_i$ ). Diese äußeren Variablen werden im folgenden ohne zusätzliche Indizes verwendet. Die inneren Variablen erhalten die tiefgestellten Indizes **a** für die aktive piezoelektrische Phase und **p** für das Polymer als passive Phase. Analog werden die Indizes für die Materialparameter verwendet, wobei hier der Übersichtlichkeit halber der Index **eff** für die effektiven Materialparameter eingeführt wird. Die hochgestellten Indizes beziehen sich auf die jeweiligen Randbedingungen.

Für die effektiven Materialparameter des Komposits und die Materialparameter der aktiven piezoelektrischen Phase wird die Symmetrie des polaren Vektors angenommen. Die Vorzugsrichtung, die Polungsrichtung der Piezokeramik ist die z- bzw. 3-Richtung.

Für die Berechnung der analytischen Lösung wurden zwei Vereinfachungen vorgenommen:

- i) Die Scherkomponenten der Tensoren der mechanischen Spannung und Dehnung im gesamten Komposit werden vernachlässigt.
- ii) Die übrigen Komponenten der mechanischen Spannung und Dehnung sind für jede einzelne Phase im gesamten Komposit homogen. Diese Bedingung beinhaltet, daß Oberflächeneffekte vernachlässigt werden können (Abb. 3.1). Vergleiche dazu die Berechnungen mit Hilfe der FEM, Abschnitt 3.2.



**Abb. 3.1** Vernachlässigung des Oberflächeneffektes bei der analytischen Näherung

Für die Zusammenhänge zwischen inneren und äußeren Variablen sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- iii) Innere Variablen addieren sich zur äußeren Variable. Unter Berücksichtigung der Vereinfachung ii) ergibt sich die äußere Variable aus den inneren durch

$$D_3 = \frac{1}{A_C} \int_{A_C} D_3 dA = v_a D_{3,a} + (1 - v_a) D_{3,p} \quad (3.1)$$

mit  $v_a$  für den Volumengehalt der aktiven Phase.  $A_C$  ist hier die Elektrodenfläche des Komposits. Diese Addition unter Berücksichtigung des Volumengehaltes gilt neben der dielektrischen Verschiebung  $D_3$  auch für die mechanische Spannung  $T_3$  und die Dehnungen  $S_1$  und  $S_2$ .

- iv) Innere Variablen sind gleich der äußeren Variablen. Das gilt insbesondere für die mechanischen Spannungen  $T_1$  und  $T_2$ , sowie die Dehnung  $S_3$  und das elektrische Feld  $E_3$ .

$$E_3 = E_{3,a} = E_{3,p} \quad (3.2)$$

Für diese Variablen wird auf eine explizite Verwendung der Indizes f und p verzichtet. Diese Gleichheit ergibt zusätzliche Gleichungen, die für die Lösbarkeit des Gesamtsystems notwendig sind.

### 3.1.1 Effektive Materialparameter im mechanisch nicht geklemmten Fall

In einem ersten Schritt zur Berechnung der effektiven Materialparameter werden die mechanischen Randbedingungen des Komposits als frei betrachtet. Es gilt hier  $T_1 = T_2 = T_3 = 0$ . Dieser Fall entspricht den experimentellen Randbedingungen bei quasistatischen Messungen sowie der dynamischen Bestimmung der tiefsten Resonanzfrequenz einer piezoelektrischen Probe.

Die Zustandsgleichungen für den Komposit laut in der Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} S_3 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{33,\text{eff}}^E & d_{33,\text{eff}} \\ d_{33,\text{eff}} & \varepsilon_{33,\text{eff}}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_3 \\ E_3 \end{pmatrix} . \quad (3.3)$$

Ziel ist es, die Matrix der effektiven Materialparameter zu bestimmen. Weiterhin gelten für die Dehnung  $S_3$  und die dielektrische Verschiebung  $D_3$  folgende Zusammenhänge

$$\begin{pmatrix} S_3 \\ S_3 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{33,a}^E & 0 & d_{33,a} \\ 0 & s_{33,p} & 0 \\ v_a d_{33,a} & 0 & v_a \varepsilon_{33,a}^T + (1-v_a) \varepsilon_{33,p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{3,a} \\ T_{3,p} \\ E_3 \end{pmatrix} . \quad (3.4)$$

Zur Vereinfachung werden folgende Vektoren eingeführt

$$\vec{X} = \begin{pmatrix} T_3 \\ E_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{Y} = \begin{pmatrix} S_3 \\ D_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{Y}^* = \begin{pmatrix} S_3 \\ S_3 \\ D_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{Z} = \begin{pmatrix} T_{3,a} \\ T_{3,p} \\ E_3 \end{pmatrix} . \quad (3.5)$$

Weiterhin wird die Matrix der effektiven Materialparameter mit  $\mathbf{M}_{\text{eff}}$  und die Matrix aus Gl. (3.4) mit  $\mathbf{A}$  bezeichnet, damit vereinfachen sich Gl. (3.3) und (3.4) zu

$$\vec{Y} = \mathbf{M}_{\text{eff}} \vec{X} \quad \text{bzw.} \quad (3.6)$$

$$\vec{Y}^* = \mathbf{A} \vec{Z} . \quad (3.7)$$

Da die mechanische Spannung  $T_{3,\text{eff}}$  eine äußere Variable nach Gl. (3.1) und das elektrische Feld eine Variable nach Gl. (3.2) ist ergibt sich zwischen den Vektoren  $\vec{X}$  und  $\vec{Y}^*$  folgender Zusammenhang

$$\vec{X} = \begin{pmatrix} v_a & 1-v_a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{Z} = \mathbf{B} \vec{Z} = \mathbf{B} \mathbf{A}^{-1} \vec{Y}^* = \mathbf{C} \vec{Y}^* . \quad (3.8)$$

Berücksichtigt man die Beziehung

$$\vec{Y}^* = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{Y} , \quad (3.9)$$

so können aus den Gl. (3.6) und (3.8) die effektiven Materialparameter mit

$$\mathbf{M}_{\text{eff}} = \left( \mathbf{C} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right)^{-1} \quad (3.10)$$

berechnet werden.

Weiterhin können die effektive Nachgiebigkeit  $s_{13,\text{eff}}^E$  und der effektive Piezoeffizient  $d_{31,\text{eff}}$  bestimmt werden. Die Dehnung  $S_1$  des Komposits ergibt sich unter Verwendung der effektiven Materialparameter aus

$$S_1 = \begin{pmatrix} s_{13,\text{eff}}^E & d_{31,\text{eff}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{3,\text{eff}} \\ E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{13,\text{eff}}^E & d_{31,\text{eff}} \end{pmatrix} \vec{X} \quad (3.11)$$

Die Gesamtdehnung des Komposits ergibt sich nach Gl. (3.1) aus der Addition der Dehnungen der aktiven und passiven Phase in der Form

$$S_1 = \begin{pmatrix} v_a s_{13,a}^E & (1-v_a) s_{13,p} & v_a d_{31,a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{3,a} \\ T_{3,p} \\ E_3 \end{pmatrix} = \vec{D}^T \vec{Z} \quad (3.12)$$

Durch Einsetzen der Gl. (3.7), (3.9) und (3.6) ergibt sich

$$S_1 = \vec{D}^T \mathbf{A}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{M}_{\text{eff}} \vec{X} \quad (3.13)$$

Somit können die effektiven Materialparameter  $s_{13,\text{eff}}^E$  und  $d_{31,\text{eff}}$  aus

$$\begin{pmatrix} s_{13,\text{eff}}^E & d_{31,\text{eff}} \end{pmatrix} = \vec{D}^T \mathbf{A}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{M}_{\text{eff}} \quad (3.14)$$

bestimmt werden.

Sind die Materialparameter der aktiven und passiven Phase bekannt, so können in Abhängigkeit von ihrem Volumenanteil folgende effektive piezoelektrische, dielektrische und elastische Materialparameter berechnet werden

$$s_{33,\text{eff}}^E = \frac{s_{33,a}^E s_{33,p}}{\left( v_p s_{33,a}^E + v_a s_{33,p} \right)}, \quad (3.15)$$

$$S_{13,\text{eff}}^E = \frac{v_a S_{13,a}^E S_{33,p}^E + v_p S_{33,a}^E S_{33,p}^E}{\left( v_p S_{33,a}^E + v_a S_{33,p}^E \right)}, \quad (3.16)$$

$$d_{33,\text{eff}} = \frac{d_{33,a}}{\left( 1 + \frac{v_p}{v_a} \frac{S_{33,a}^E}{S_{33,p}^E} \right)}, \quad (3.17)$$

$$d_{31,\text{eff}} = v_a d_{31,a} - v_a v_p d_{33,a} \frac{\left( S_{13,a}^E - S_{13,p}^E \right)}{\left( v_a S_{33,p}^E + v_p S_{33,a}^E \right)}, \quad (3.18)$$

$$\varepsilon_{33,\text{eff}}^T = v_a \varepsilon_{33,a}^T + v_p \varepsilon_p - \frac{v_a v_p d_{33,a}^2}{\left( v_p S_{33,a}^E + v_a S_{33,p}^E \right)}, \quad (3.19)$$

mit  $v_p = 1 - v_a$  als Volumengehalt der passiven Phase.

Für einen ungepolten Komposit vereinfacht sich die Berechnung der Dielektrizitätskonstante nach Gl. (3.19) zu

$$\varepsilon_{r,\text{eff}} = v_a \varepsilon_{r,a} + v_p \varepsilon_p. \quad (3.20)$$

Da eine Vorzugsrichtung in der Keramik und somit auch im Komposit erst durch den Polungsvorgang entsteht sind die Dielektrizitätskonstanten mit  $\varepsilon_{r,\text{eff}}$  und  $\varepsilon_{r,a}$  bezeichnet.

### 3.1.2 Effektive Materialparameter im mechanisch geklemmten Fall

In einem zweiten Schritt werden die mechanischen Randbedingungen bei der Berechnung der effektiven Materialparameter des Komposits so gewählt, daß die äußeren Variablen der Dehnung  $S_1$  und  $S_2$  gleich Null sind. Die Gesamtlänge und -breite des Komposits ist somit konstant. Die äußeren Spannungen  $T_1$  und  $T_2$  sind dabei nicht notwendig gleich Null. Das entspricht dem Fall, daß eine dünne Platte oder Kreisscheibe im Bereich der Dickenschwingung schwingt, also weit oberhalb der lateralen Resonanz.

Unter der Bedingung  $S_1 = S_2 = 0$  vereinfacht sich die Materialgleichung für die Komponente der effektiven mechanischen Spannung in Polungsrichtung (Gl. (2.12)) zu

$$T_3 = c_{33}^E S_3. \quad (3.21)$$

Für die Berechnung der effektiven Materialparameter werden die Zustandsgleichungen nach Gl. (2.11) und (2.12) verwendet. In der Matrixschreibweise lauten sie unter Verwendung von Gl. (3.21)

$$\begin{pmatrix} S_3 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{c_{33,\text{eff}}^E} & d_{33,\text{eff}}^* \\ d_{33,\text{eff}}^* & \varepsilon_{33,\text{eff}}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_3 \\ E_3 \end{pmatrix} . \quad (3.22)$$

Dabei ist in diesem Fall  $d_{33,\text{eff}}^*$  der “geklemmte” Piezokoeffizient, exakt wäre die Bezeichnung  $d_{33,\text{eff}}^{S_1=S_2=0}$ . Dieser ist kleiner als der “freie” Piezokoeffizient  $d_{33,\text{eff}}$ . Er soll aber in der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

Die Berechnung der effektiven elastischen Steifigkeit  $c_{33,\text{eff}}^E$  verläuft analog zur Berechnung der quasistatischen effektiven Materialparameter. Folgende Zusammenhänge können zwischen den verschiedenen Komponenten der mechanischen Spannung, Dehnung, dielektrischen Verschiebung und des elektrischen Feldes mittels der Materialparameter der Einzelkomponenten des Komposits aufgestellt werden

$$\begin{pmatrix} S_3 \\ S_3 \\ S_1=0 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{33,a}^E & 2s_{13,a}^E & 0 & d_{33,a} \\ 0 & 2s_{13,p} & s_{33,p} & 0 \\ v_a s_{13,a}^E & v_a (s_{11,a}^E + s_{12,a}^E) + v_p (s_{11,p} + s_{12,p}) & v_p s_{13,p} & v_a d_{31,a} \\ v_a d_{33,a} & 2v_a d_{31,a} & 0 & v_a \varepsilon_{33,a}^T + v_p \varepsilon_{33,p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{3,a} \\ T_1 \\ T_{3,p} \\ E_3 \end{pmatrix} . \quad (3.23)$$

Die Matrix der effektiven Materialparameter in Gl. (3.22) wird zur Vereinfachung mit  $\mathbf{M}_{\text{eff}}$  und die Matrix in Gl. (3.23) mit  $\mathbf{A}$  bezeichnet. Mit

$$\vec{X} = \begin{pmatrix} T_3 \\ E_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{Y} = \begin{pmatrix} S_3 \\ D_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{Y}^* = \begin{pmatrix} S_3 \\ S_3 \\ S_1=0 \\ D_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{Z} = \begin{pmatrix} T_{3,a} \\ T_1 \\ T_{3,p} \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

vereinfachen sich diese beiden Gleichungen zu

$$\vec{Y} = \mathbf{M}_{\text{eff}} \vec{X} \quad \text{und} \quad (3.25)$$

$$\vec{Y}^* = \mathbf{A} \vec{Z} . \quad (3.26)$$

Die Komponenten der mechanischen Spannung  $T_{3,a}$  und  $T_{3,p}$  addieren sich unter Berücksichtigung

sichtigung der Volumenanteile der aktiven und passiven Phase zur effektiven mechanischen Spannung  $T_3$ . Das elektrische Feld  $E_3$  hingegen ist in beiden Phasen gleich. Damit ergibt sich mit Gl. (3.26) der Zusammenhang zwischen den Vektoren  $\vec{X}$  und  $\vec{Z}$  bzw.  $\vec{Y}^*$

$$\vec{X} = \begin{pmatrix} v_a & 0 & 1-v_a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{Z} = \mathbf{B} \vec{Z} = \mathbf{B} \mathbf{A}^{-1} \vec{Y}^* = \mathbf{C} \vec{Y}^* . \quad (3.27)$$

Wird der Vektor  $\vec{Y}$  in Gl. (3.27) durch

$$\vec{Y}^* = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{Y} \quad (3.28)$$

ersetzt, erhält man durch Vergleich mit Gl. (3.25) die Matrix der effektiven Materialparameter

$$\mathbf{M}_{\text{eff}} = \left( \mathbf{C} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right)^{-1} . \quad (3.29)$$

Die Dehnung  $S_3$  läßt sich analog zur Gl. (3.21) bei den gegebenen Randbedingungen  $S_1 = S_2 = 0$  auch in Abhängigkeit von der mechanischen Spannung  $T_1$  darstellen

$$S_3 = \frac{1}{c_{13}^E} T_1 . \quad (3.30)$$

Setzt man dies in die erste Gleichung des Gleichungssystems (3.22) ein, erhält man

$$T_1 = \frac{c_{13,\text{eff}}^E}{c_{33,\text{eff}}^E} T_3 + d_{33,\text{eff}}^* c_{13,\text{eff}}^E E_3 \quad (3.31)$$

oder in Matrixschreibweise

$$T_1 = \begin{pmatrix} \frac{c_{13,\text{eff}}^E}{c_{33,\text{eff}}^E} \\ d_{33,\text{eff}}^* c_{13,\text{eff}}^E \end{pmatrix} \vec{X} . \quad (3.32)$$

Nach folgenden Umformungen erhält man die Möglichkeit, die effektive Steifigkeit  $c_{13,\text{eff}}^E$  zu berechnen

$$\begin{aligned} T_1 = (0, 1, 0, 0) \vec{Z} &= (0, 1, 0, 0) \mathbf{A}^{-1} \vec{Y}^* = (0, 1, 0, 0) \mathbf{A}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{Y} \\ &= (0, 1, 0, 0) \mathbf{A}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{M}_{\text{eff}} \vec{X} = \begin{pmatrix} c_{13,\text{eff}}^E \\ c_{33,\text{eff}}^E \\ d_{33,\text{eff}}^* c_{13,\text{eff}}^E \end{pmatrix} \vec{X} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Die Koeffizientenmatrix der elastischen Steifigkeiten  $c_{ij}^E$  läßt sich durch Inversion aus der Matrix der elastischen Nachgiebigkeiten  $s_{ij}^E$  berechnen. Bei gepolten Keramiken mit der Symmetriegruppe  $\infty\text{mm}$  ergibt sich dabei der Koeffizient  $c_{33}^E$  aus

$$c_{33}^E = \frac{s_{11}^E + s_{12}^E}{s_{33}^E (s_{11}^E + s_{12}^E) - 2s_{13}^{E2}}, \quad (3.34)$$

und daraus kann die Summe

$$(s_{11}^E + s_{12}^E) = \frac{2s_{13}^{E2}}{s_{33}^E - \frac{1}{c_{33}^E}} \quad (3.35)$$

berechnet werden. Werden auf der rechten Seite der Gl. (3.35) die effektiven elastischen Materialkoeffizienten verwendet, die in den vorhergehenden Abschnitten berechnet wurden, erhält man die Summe der effektiven Koeffizienten  $(s_{11,\text{eff}}^E + s_{12,\text{eff}}^E)$ . Ein Separieren dieser beiden effektiven elastischen Koeffizienten ist auf analytischem Weg nicht gelungen. Das Problem liegt darin, daß für diese Koeffizienten die Anordnung und Form der piezoelektrischen Komponente im Komposit eine große Rolle spielt [32]. Dieses Verhalten ist auch von Berechnungen der Festigkeit nicht piezoelektrischer Verbundwerkstoffe bekannt [18]. Ausführlicher wird darauf im Kapitel 3.2 bei der Berechnung der elastischen Koeffizienten mit Hilfe der FEM eingegangen.

Es ergeben sich folgende Formeln zur Berechnung der effektiven Materialparameter aus den elastischen Eigenschaften der Einzelkomponenten. Die effektive elastische Steifigkeit  $c_{33,\text{eff}}^E$  erhält man aus der Lösung von Gl. (3.29) mit

$$c_{33,\text{eff}}^E = \frac{(v_p s_{33,a}^E + v_a s_{33,p}^E)[v_a (s_{11,a}^E + s_{12,a}^E) + (v_p (s_{11,p} + s_{12,p}))] - 2v_a v_p (s_{13,a}^E - s_{13,p})^2}{s_{33,a}^E s_{33,p}^E [v_a (s_{11,a}^E + s_{12,a}^E) + v_p (s_{11,p} + s_{12,p})] - 2(v_p s_{13,p}^2 s_{33,a}^E + v_a s_{13,a}^2 s_{33,p}^E)} . \quad (3.36)$$

Die Lösung der Gl. (3.35) zur Berechnung der Summe der elastischen Nachgiebigkeiten  $(s_{11,\text{eff}}^E + s_{12,\text{eff}}^E)$  lautet

$$(s_{11,\text{eff}}^E + s_{12,\text{eff}}^E) = v_a (s_{11,a}^E + s_{12,a}^E) + v_p (s_{11,p} + s_{12,p}) - \frac{2v_a v_p (s_{13,a}^E - s_{13,p})^2}{v_a s_{33,p}^E + v_p s_{33,a}^E} . \quad (3.37)$$

Die Auflösung der Gl. (3.33) zur Berechnung des effektiven Materialparameters  $c_{13,\text{eff}}^E$  ist mit Hilfe mathematischer Software (z.B. Mathematica) möglich, aber aus Gründen der Handhabbarkeit nicht empfehlenswert. Beim Vergleich der analytischen Näherungen mit den Ergebnissen der Finiten-Elemente-Methode im Abschnitt 3.1.2 wurde eine numerische Lösung der Gl. (3.33) verwendet.

## 3.2 Berechnung der effektiven Materialparameter mit der FEM

In diesem Abschnitt werden die effektiven Materialparameter von 1-3 Kompositen mit der Finiten-Elemente-Methode berechnet. Dabei werden Einheits- oder Symmetriezellen verwendet, mit denen periodische 1-3 Kompositen üblicherweise modelliert werden [37, 38]. Nach einer Vorstellung der Methode wird zunächst auf den Einfluß des in Abschnitt 3.1.1 erwähnten Oberflächeneffektes bei der Berechnung der piezoelektrischen Dehnung eines Komposits eingegangen.

Durch die Wahl der Einheitszelle können 1-3 Komposite mit verschiedenen inneren Strukturen hinsichtlich Form der piezoelektrischen Stäbchen und ihrer Anordnung im Polymer modelliert werden. Der Einfluß dieser auch als innere Symmetrie bezeichneten Struktur auf die effektiven Materialparameter wird im letzten Teil dieses Abschnitts diskutiert. Die Ergebnisse der FEM-Modellierung werden dabei mit den analytischen Lösungen aus Abschnitt 3.1 verglichen.

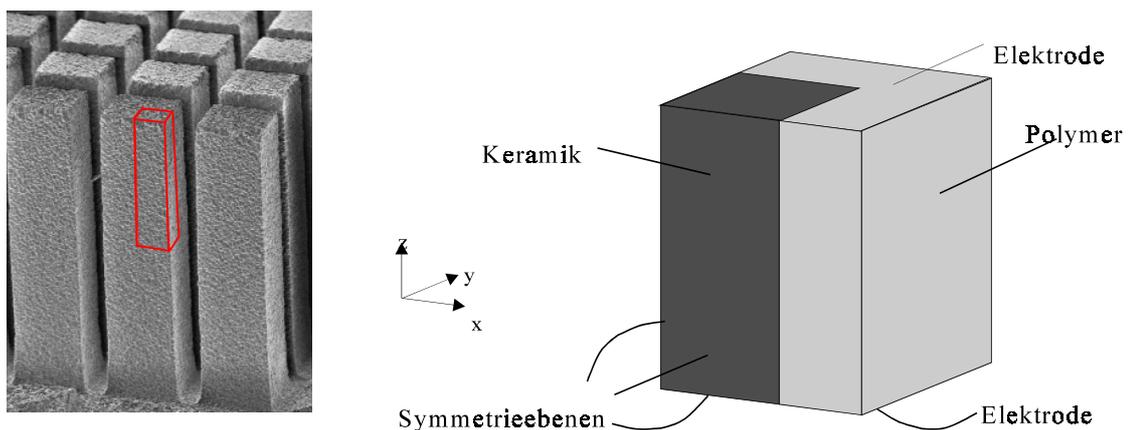
### 3.2.1 Modellierung mit Einheitszellen

Bei der Berechnung der effektiven Eigenschaften mit Hilfe der FEM wird die Kompositstruktur üblicherweise auf eine repräsentative Einheitszelle reduziert. Der Begriff Einheitszelle wurde von Banno in seinem *cube model*, einer analytischen Näherung, eingeführt [20]. In Abb. 3.3 ist eine solche Einheitszelle für quadratisch angeordnete quaderförmigen Stäbchen im Vergleich mit einer Realstruktur dargestellt. Das Modell besteht aus der piezoelektrischen Komponente

und der umgebenden Matrix. Aus Symmetriegründen braucht nur ein Achtel des Stäbchens modelliert werden. Dementsprechend werden die Flächen  $x = 0$ ,  $y = 0$  und  $z = 0$  als Symmetrieebenen definiert. Auf einer solchen Symmetrieebene können sich alle Punkte bzw. Knoten nur in der jeweiligen Ebene verschieben. Die Komponenten der Verschiebung senkrecht zur Ebene werden unterdrückt. Die Grundfläche der Einheitszelle ist quadratisch ( $x = y = b$ ), die Höhe der Einheitszelle wird mit  $h$  bezeichnet.

Weiterhin sind auf der Ober- und Unterseite des Komposits Elektroden definiert. Dazu werden die elektrischen Freiheitsgrade alle Knoten der jeweiligen Ebene in einer Variablen zusammengefaßt. Die Punkte auf der Elektrodenfläche bzw. den Außenseiten, die keine Symmetrieflächen sind, sind frei beweglich. Senkrecht zur Oberfläche können sich die Ebenen jedoch nur als Ganzes verschieben. Dazu wurden die Freiheitsgrade der Verschiebung senkrecht zur Oberfläche aller Punkte der Ebene in einem Freiheitsgrad zusammengefaßt.

Das Koordinatensystem wurde so gewählt, daß die  $z$ -Richtung parallel zur Polungsrichtung der piezoelektrischen Phase verläuft.

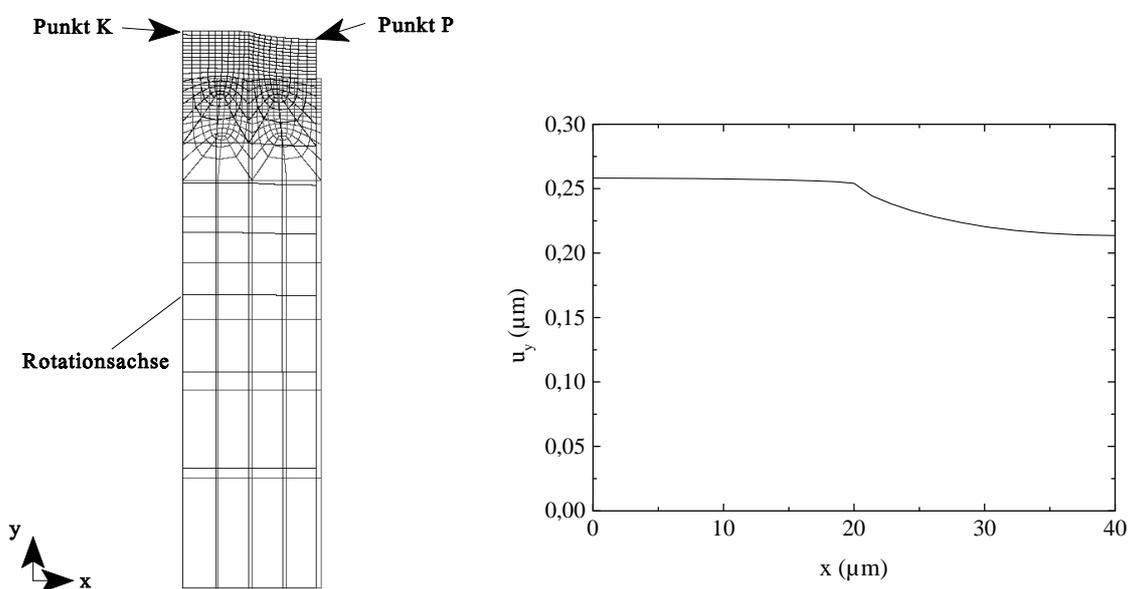


**Abb. 3.3** Einheitszelle für FEM-Modellierung (re.) im Vergleich mit Realstruktur (li.)

### 3.2.2 Einfluß der realen Oberfläche

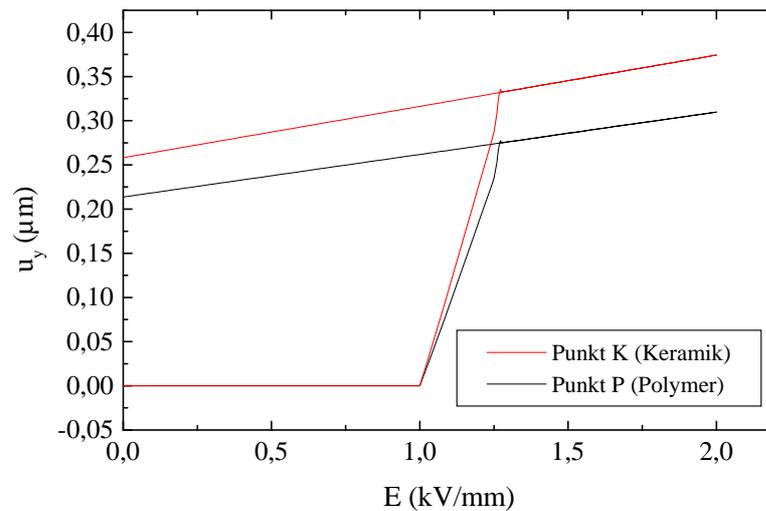
Im Abschnitt 3.1 bestand die Näherung bei der analytischen Berechnung der effektiven Materialparameter von 1-3 Kompositen u. a. in der Vernachlässigung des Oberflächeneffekts. Genau genommen treten bei den in dieser Arbeit untersuchten Kompositen zwei verschiedene Oberflächeneffekte auf.

Der erste ist mit dem Polungsvorgang verbunden. Im allgemeinen werden 1-3 Komposite erst im letzten Herstellungsschritt gepolt, wenn die aktive, piezoelektrische Komponente bereits fest mit der passiven Matrix verbunden ist. Piezomaterialien haben nach dem Polen eine remanente Dehnung, d.h. sie dehnen sich gegenüber dem ungepolten Zustand in Polungsrichtung aus. Das Polymer kann, in Abhängigkeit von seinen elastischen Eigenschaften, dieser Dehnung nur bedingt folgen, und es kommt zu einer Verformung der Oberfläche des Komposits.



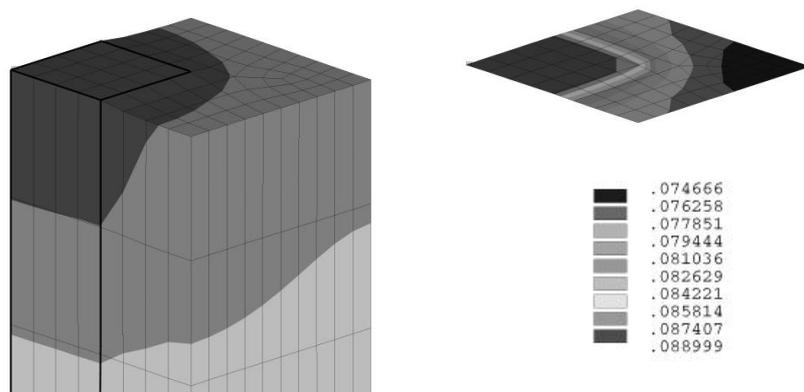
**Abb. 3.4** 2D-FEM-Modell eines Keramik/Polymer 1-3 Komposits vor und nach dem Polungsvorgang (links), Verschiebung  $u_y$  der Knoten der Oberfläche senkrecht zu dieser nach dem Polungsvorgang (rechts)

Das Polungsverhalten eines piezoelektrischen 1-3 Komposits wurde in Kooperation mit M. Kamlah untersucht. Verwendet wurde das FEM-Programmpaket PSU, das an der Universität Stuttgart zur "Prozeß-Simulation in der Umformtechnik" entwickelt wurde [91]. Die Implementierung eines Modells zur Berechnung des elektromechanischen Großsignalverhaltens erfolgte am Forschungszentrum Karlsruhe. In diesem Modell werden sowohl die ferroelektrischen als auch die ferroelastischen Eigenschaften des piezoelektrischen Materials berücksichtigt [54, 55]. Als spezielles Beispiel wurde ein 2D-axialsymmetrisches Modell untersucht, bei dem eine piezoelektrische Faser von einem Polymermantel umgeben ist. In Abb. 3.4 (links) ist der verformte Endzustand des FEM-Modells nach dem Polen im Vergleich zum Ausgangszustand vor dem Polen für einen Volumengehalt von 25 % dargestellt. Daneben sind die remanenten Knoten-Verschiebungen  $u_y$  nach dem Polen für die Punkte der Oberfläche abgebildet. Deutlich



**Abb. 3.5** Verschiebungen  $u_y$  der Mittelpunkte von Keramik und Polymer an der Oberfläche in Abhängigkeit vom elektrischen Feld

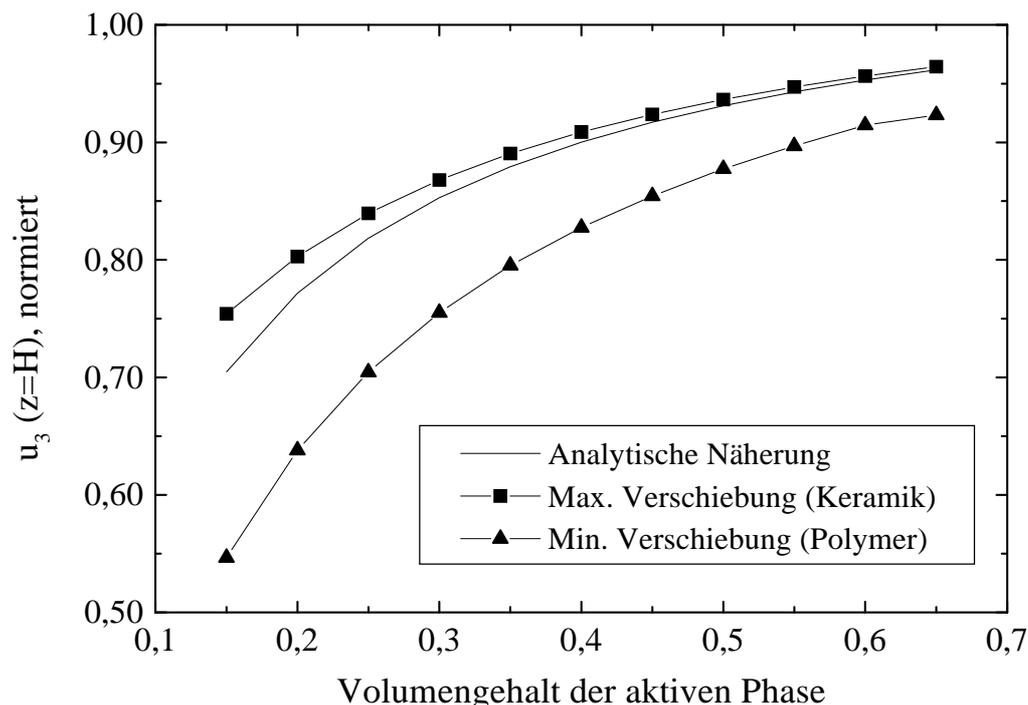
erkennbar ist, daß das Polymer in weiten Bereichen nicht der Dehnung des Piezomaterials folgen kann. Für die Oberflächenpunkte an den Ecken des Modells, die man auch als “Mittelpunkte” von Keramik bzw. Polymer bezeichnen kann, wurde in Abb. 3.5 die Verschiebung  $u_y$  in Abhängigkeit vom anliegenden elektrischen Feld dargestellt. Auch hier ist deutlich ein unterschiedliches Verhalten für die verschiedenen Oberflächenpunkte erkennbar. Das nichtlineare Polungsverhalten von piezoelektrischen 1-3 Kompositen und die Ergebnisse entsprechend der FEM-Modellrechnung sind im Detail in [92] beschrieben.



**Abb. 3.6** Verformung der Oberfläche eines 1-3 Komposit: Ausschnitt aus Einheitszelle (links), nur Punkte der Oberfläche (rechts mit Legende, farblich dargestellt) ist die Knotenverschiebung in z-Richtung)

Bei der Beschreibung der quasistatischen und dynamischen Kleinsignaleigenschaften von 1-3 Kompositen wird dieser Oberflächeneffekt durch das Polen allerdings vernachlässigt. Es wird davon ausgegangen, daß die gepolten Komposite im unbelasteten Zustand eine ebene Oberfläche besitzen.

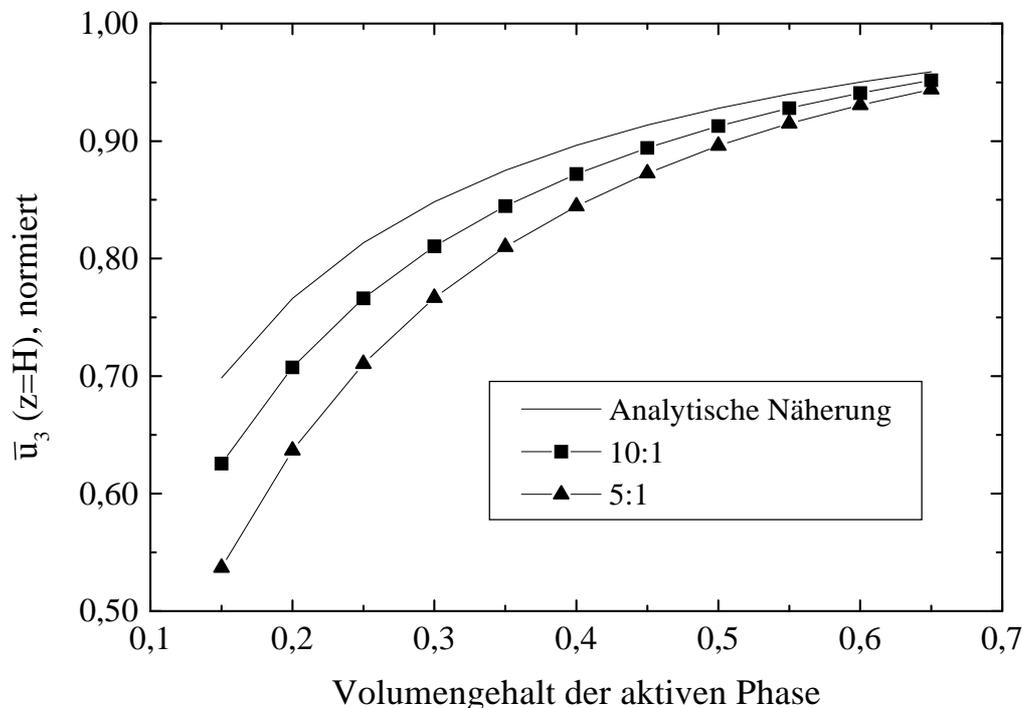
Zusätzlich zu dem bisher diskutierten remanenten Effekt tritt bei jedem Anlegen eines elektrischen Feldes ein zweiter Oberflächeneffekt auf, der im Kleinsignalebereich reversibel ist. Ursache ist wiederum die “aktive” Dehnung der piezoelektrischen Komponente und die geringere “passive” Dehnung der nicht piezoelektrischen Matrix.



**Abb. 3.7** Maximale und minimale Verschiebung an der Oberfläche eines 1-3 Komposits im Vergleich mit der analytischen Näherung (ohne Oberflächeneffekt), normiert auf die Verschiebung der reinen Keramik

Zur Abschätzung der Größe dieses Effektes wurden Berechnungen mit der Finiten-Elemente-Methode durchgeführt. Abb. 3.6 zeigt die Verschiebungskomponente in z-Richtung der Oberflächenpunkte eines 1-3 Komposits unter dem Einfluß eines angelegten elektrischen Feldes. Die Ausdehnung der piezoelektrisch aktiven Keramik wird dabei vor allem an den Rändern durch das umgebende Polymer behindert. Andererseits wird das passive Polymer durch die Keramik ebenfalls in Richtung des angelegten Feldes gedehnt. Das Maximum der Verschiebung befindet sich im Inneren der Keramik, das Minimum hingegen in dem Punkt an der Oberfläche des Polymers, der am weitesten von den umgebenden Keramikstäbchen entfernt ist. Die Differenz zwischen diesen beiden Extremwerten, die ein erstes Maß für die Größe des Oberflächeneffektes darstellt, hängt in erster Linie vom Volumengehalt der aktiven Phase im Komposit ab. Je kleiner der Volumengehalt wird, desto größer wird der Unterschied zwischen den Extremwerten der Verschiebung. In Abb. 3.7 werden die Extremwerte der Verschiebung in

Abhängigkeit vom Volumengehalt für eine Elementarzelle, wie sie in Abb. 3.3 dargestellt ist, mit der analytischen Näherung unter Vernachlässigung des Oberflächeneffekts verglichen. Alle Werte sind dabei auf die Verschiebung der Oberfläche einer reinen Keramik bei gleichem elektrischen Feld normiert.



**Abb. 3.8** Mittlere Verschiebung der Oberfläche für Komposite mit verschiedenen Aspektverhältnissen, normiert auf die Verschiebung der reinen Keramik

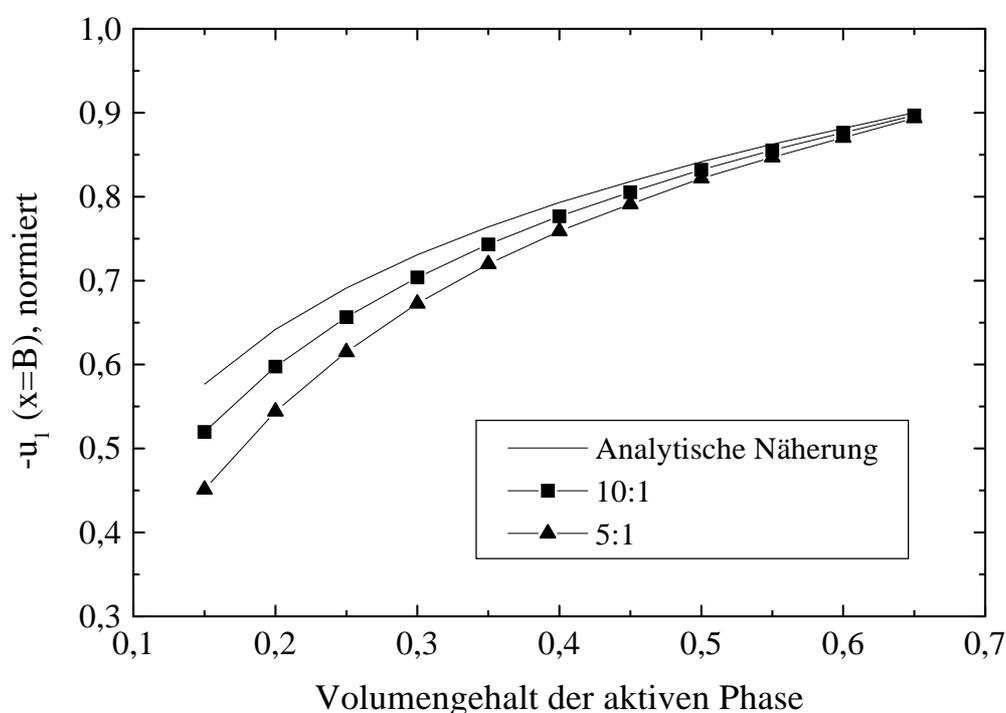
Die Größe dieses Oberflächeneffekts ist aber nicht nur vom Volumengehalt abhängig. Eine wichtige Rolle spielt auch das Aspektverhältnis, das Verhältnis von Höhe zu Breite der Keramikstäbchen, nicht jedoch die Dicke der Probe wie in [32] beschrieben. Die Abb. 3.8 zeigt die mittlere Verschiebung  $\bar{u}_3$  der Oberfläche eines Komposits für die Aspektverhältnisse 5:1 und 10:1 im Vergleich zur analytischen Näherung, die einem Aspektverhältnis von “Unendlich” entspricht. Zur Berechnung der mittleren Oberflächenverschiebung wurde vom Autor eine Flächenmittelung wie folgt verwendet

$$\bar{u}_3 = \frac{1}{A_{\text{ges}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{eof}}} \left( \frac{A_i}{4} \sum_{j=1}^4 u_{3,ij} \right) . \quad (3.38)$$

Dabei ist  $N_{\text{eof}}$  die Anzahl der Elemente, die mit einer ihrer Flächen zur Oberfläche des Komposits gehören,  $A_i$  die Größe dieser Fläche und  $u_{3,ij}$  die Verschiebung des Knotens  $j$  des Elements  $i$  senkrecht zur Kompositoberfläche.  $A_{\text{ges}}$  ist die Gesamtfläche der Oberseite der Einheitszelle. Bei einem Volumengehalt von 15 % und einem Aspektverhältnis von 10:1 beträgt der Unterschied der mittleren Verschiebungen zur Näherung ohne Berücksichtigung des

Oberflächeneffekts ca. 10 %. Bei einem Aspektverhältnis von 5:1 der Keramikstäbchen wird der Unterschied mehr als doppelt so groß. Erst für größere Anteil der aktiven Phase geht der Einfluß der freien Oberfläche zurück. Bei einem Volumengehalt von 40 % weicht der Wert des Modells mit einem Aspektverhältnis von 5:1 nur noch um 6 % von der analytischen Näherung ab.

Der Oberflächeneffekt bewirkt eine Änderung der Feldverteilung der mechanischen Spannungen an der Oberfläche im Vergleich zur homogenen Verteilung im Inneren des Komposits. Dadurch werden auch die Verschiebungen  $u_1$  und  $u_2$  senkrecht zum elektrischen Feld beeinflusst. Zur Illustration wurde die Verschiebung  $u_1$  jeweils für Einheitszellen mit einer freien Oberfläche und verschiedenen Aspektverhältnissen bestimmt und mit der analytischen Lösung verglichen, die einem unendlichen Aspektverhältnis bzw. einem Komposit ohne Oberflächeneffekt entspricht.



**Abb. 3.9** Verschiebung der Seitenfläche ( $x=b$ ) von Kompositen mit verschiedenen Aspektverhältnissen, normiert auf die Verschiebung  $u_1$  der reinen Keramik

In Abb. 3.9 wurde die Verschiebung  $u_1$  auf die Breite  $b$  der Einheitszelle normiert. Prinzipiell beobachtet man eine ähnliche Abhängigkeit vom Volumengehalt der aktiven Phase wie bei der Verschiebung  $u_3$ . Bei geringen Volumengehalten ist der Unterschied zur Verschiebung  $u_1$  der Bulkkeramik zwar größer als bei der Verschiebung  $u_3$ , relativ sind die Abweichungen zwischen den Modellen mit und ohne Oberflächeneffekt jedoch annähernd gleich.

Selbst bei einem Aspektverhältnis von 10:1, das bei konventionell hergestellten Kompositen erreicht werden kann [4], kommt es durch die freie Oberfläche zu Abweichungen von 10 % gegenüber dem Modell eines unendlich ausgedehnten Komposits. Dieser Unterschied sollte

nicht vernachlässigt werden. Allerdings sind die Auswirkungen auf die experimentell bestimmten effektiven Eigenschaften des Komposits je nach Art der experimentellen Meßbedingungen differenziert zu bewerten.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Meßmethode zur quasistatischen Bestimmung des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,\text{eff}}$  mit Hilfe einer Kapazitätsmeßsonde (Kap. 2.3) wird die Verschiebung der Probenoberfläche zwischen zwei gegenüberliegenden Punkten der Oberfläche gemessen. Allerdings liegt der Durchmesser der Meßpunkte mit ca. 50-80  $\mu\text{m}$  in der Größenordnung der Abstände zwischen den Keramikstäbchen in den hier experimentell untersuchten Modellstrukturen (Anhang A.3). Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die lokale Auflösung der Meßmethode nicht groß genug ist, um die geringen Verschiebungen des Polymers in der Mitte der Stäbchenzwischenräume nachzuweisen. Experimentell wurden zwar bei Kompositen mit geringeren Volumengehalten der aktiven Phase deutlich größere statistische Schwankungen der Meßwerte an verschiedenen Punkten des Komposits festgestellt, jedoch waren sie nicht so groß, wie man es auf Grund der FEM-Modellierung des Oberflächeneffektes erwarten konnte (Abb. 3.7). Letztendlich ist die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Ergebnissen und Modellierung für den Koeffizienten  $d_{33,\text{eff}}$  der Beleg, daß für die untersuchten Proben bei der verwendeten Meßmethode der Oberflächeneffekt vernachlässigt werden kann (vgl. Abschnitt 3.4).

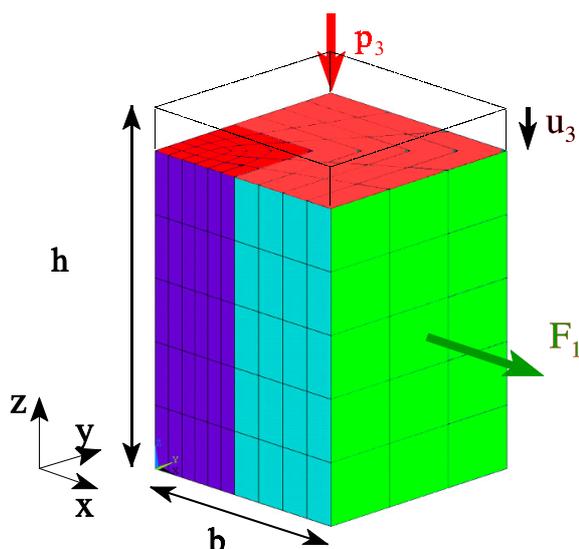
Anders ist die Situation bei der Messung der Verschiebung in 1-Richtung für die Bestimmung des Piezokoeffizienten  $d_{31,\text{eff}}$ . In dieser Dimension ist der Komposit im Vergleich zu den Abmessungen der inneren Struktur unendlich ausgedehnt. Dies ist durch die Randbedingung, daß sich die Seitenfläche  $x = b$  nur als Ebene verschieben läßt, im FEM-Modell berücksichtigt. Die Verringerung der Verschiebung  $u_1$  durch die Änderung des mechanischen Spannungsfeldes an der Elektrodenfläche sollte also meßbar sein und sich bei der Bestimmung des effektiven Piezokoeffizienten  $d_{31,\text{eff}}$  mit der Kapazitätsmeßsonde bemerkbar machen.

### 3.2.3 Berechnung der effektiven Materialparameter

Um die Ergebnisse der Modellierung mit der Finiten-Elemente-Methode mit den analytischen Näherungslösungen vergleichen zu können, wurden bei der Berechnung der effektiven Materialparameter ebenfalls die Oberflächeneffekte vernachlässigt. Im Gegensatz zur analytischen Näherung werden bei der dreidimensionalen FEM alle Dehnungs- und Spannungskomponenten, also auch die Scherkomponenten, einbezogen.

Die Berechnung der effektiven Materialparameter erfolgte in drei Schritten, wobei in jedem Schritt die mechanischen und elektrischen Randbedingungen des Modells variiert wurden.

Im ersten Schritt werden die elastischen Steifigkeiten  $c_{33,\text{eff}}^E$  und  $c_{13,\text{eff}}^E$  des 1-3 Komposits berechnet. Auf die obere Elektrode wird im FEM-Modell eine mechanische Flächenlast  $p_3$  aufgebracht. Die Verschiebungen aller Seitenflächen wird unterdrückt, so daß eine Verformung nur in der Polungsrichtung erfolgen kann. Die elektrischen Randbedingungen werden so gewählt, daß der Fall "Kurzschluß" simuliert wird, das heißt, das elektrische Feld im Komposit ist



**Abb. 3.10** Einheitszelle mit mechanische Randbedingungen zur Berechnung der effektiven Steifigkeiten  $c_{33,\text{eff}}^E$  und  $c_{13,\text{eff}}^E$

konstant. Dazu wird auf beiden Elektroden das elektrische Potential auf Null gesetzt (Abb. 3.10).

Als Ergebnisse werden die Verschiebung der oberen Elektrode  $u_3$  und die resultierende Kraft  $F_1$  auf die Fläche  $x = b$  ausgewertet. Die elastischen Steifigkeiten ergeben sich aus

$$c_{33,\text{eff}}^E = - \frac{p_3 h}{u_3} \quad , \quad (3.39)$$

$$c_{13,\text{eff}}^E = - \frac{F_1}{B u_3} \quad . \quad (3.40)$$

In einem zweiten Schritt wird die Flächenlast  $p_1$  auf die Seitenfläche  $x = b$  aufgebracht, die Verschiebungen der Seitenfläche  $y = b$  und der oberen Elektrode werden unterdrückt. Die elektrischen Randbedingungen bleiben unverändert. Durch Auswertung der daraus resultierenden Verschiebung  $u_1$  der Seitenfläche  $x = b$  und der Kraft  $F_2$ , die auf die Seitenfläche  $y = b$  wirkt, können die elastischen Steifigkeiten  $c_{11,\text{eff}}^E$  und  $c_{12,\text{eff}}^E$  berechnet werden

$$c_{11,\text{eff}}^E = - \frac{p_1 b}{u_1} \quad , \quad (3.41)$$

$$c_{12,\text{eff}}^E = - \frac{F_2}{h u_1} \quad . \quad (3.42)$$

Daraus ergibt sich die elastische Steifigkeit

$$c_{66,\text{eff}}^E = \frac{c_{11,\text{eff}}^E - c_{12,\text{eff}}^E}{2} . \quad (3.43)$$

Die elastischen Nachgiebigkeiten  $s_{ij}^E$  können durch die gleiche Vorgehensweise bestimmt werden. Der Unterschied in den mechanischen Randbedingungen besteht darin, daß alle Seitenflächen frei beweglich sind. Die effektiven elastischen Koeffizienten des Komposits ergeben sich dann aus

$$s_{33,\text{eff}}^E = - \frac{u_3}{p_3 h} , \quad (3.44)$$

$$s_{13,\text{eff}}^E = - \frac{b u_3}{F_1} , \quad (3.45)$$

$$s_{11,\text{eff}}^E = - \frac{u_1}{p_1 b} , \quad (3.46)$$

$$s_{12,\text{eff}}^E = - \frac{h u_1}{F_2} \quad \text{und} \quad (3.47)$$

$$s_{66,\text{eff}}^E = 2(s_{11,\text{eff}}^E - s_{12,\text{eff}}^E) . \quad (3.48)$$

Alternativ können die elastischen Nachgiebigkeiten  $s_{ij}^E$  durch Inversion der Matrix der elastischen Steifigkeiten  $c_{ij}^E$  bestimmt werden.

Zur Berechnung der effektiven dielektrischen und piezoelektrischen Koeffizienten  $\varepsilon_{33,\text{eff}}^T$ ,  $d_{33,\text{eff}}$  und  $d_{31,\text{eff}}$  sind alle Seitenflächen des Modells in der oben beschriebenen Art frei beweglich. An den Elektroden werden elektrische Potentiale so definiert, daß ein elektrisches Feld  $E_3$  auftritt. Die relative Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{33,\text{eff}}^T$  des Komposits ergibt sich aus

$$\varepsilon_{33,\text{eff}}^T = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{q}{b^2 E_3} , \quad (3.49)$$

$q$  ist die Flächenladung der oberen Elektrode des Komposits,  $\varepsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante. Die piezoelektrischen Koeffizienten werden über den inversen piezoelektrischen Effekt aus den Verschiebungen  $u_3$  der Elektrode bzw.  $u_1$  der Seitenfläche  $x = b$  und dem angelegten elektrischen Feld  $E_3$  mit Hilfe der Ausdrücke

$$d_{33,\text{eff}} = \frac{u_3}{E_3 h} , \quad (3.50)$$

$$d_{31,\text{eff}} = \frac{u_1}{E_3 b} \quad (3.51)$$

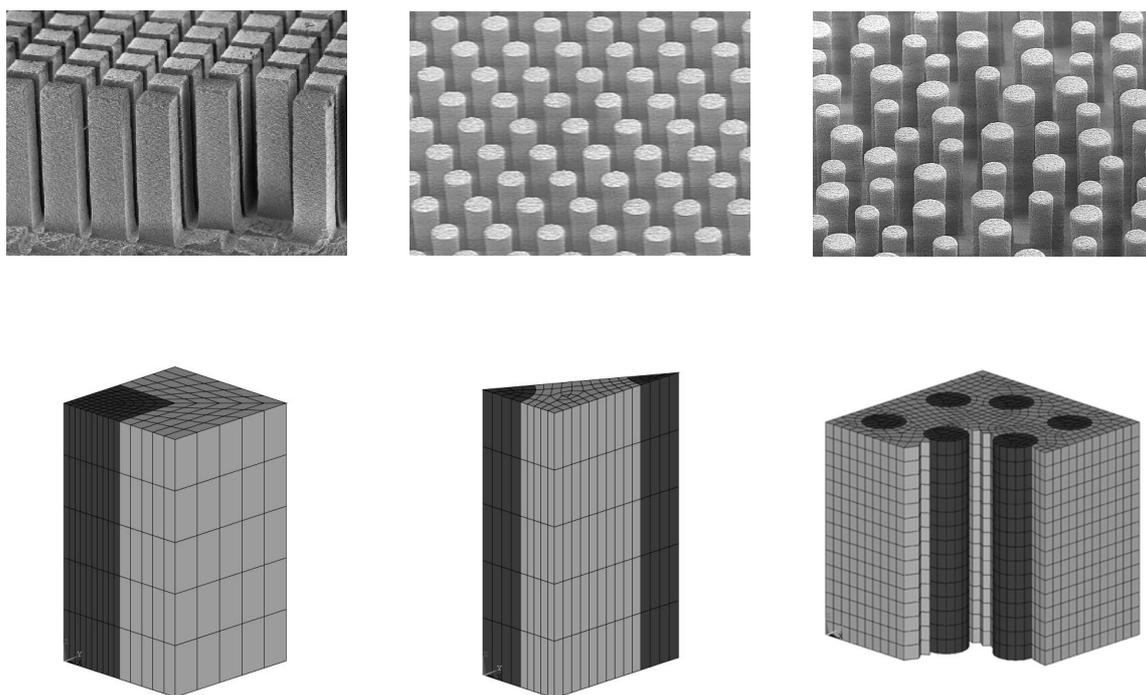
berechnet. Für den vollständigen Koeffizientensatz fehlen noch die elastische Schersteifigkeit  $c_{44,\text{eff}}^E$ , die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{11,\text{eff}}^T$  und der effektive piezoelektrische Koeffizient  $d_{15,\text{eff}}$ . Durch eine geeignete Wahl der elektrischen und mechanischen Randbedingungen könnten auch diese berechnet werden. Sie sind jedoch für die praktische Anwendung von 1-3 Kompositen unerheblich. Sherrit et al. bestimmten experimentell die Koeffizienten für 1-3 Komposite aus einer PZT-Keramik ( $d_{15,\text{PZT}} = 650 \text{ pm/V}$ ,  $\epsilon_{11,\text{PZT}}^T = 5000 \epsilon_0$ ) und einem Polymer ( $\epsilon_{11,\text{poly}} = 5 \epsilon_0$ ). Für einen Komposit mit einem PZT-Gehalt von 30 Vol.% lag die effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{11,\text{eff}}^T$  mit  $10,7 \epsilon_0$  in der Größenordnung des Polymers. Auch der piezoelektrische Koeffizient  $d_{15,\text{eff}} = 10,7 \text{ pm/V}$  war vernachlässigbar klein [93].

### 3.2.4 Einfluß der inneren Symmetrie auf die effektiven Materialparameter

In Hinblick auf die experimentell untersuchten 1-3 Komposite wurden drei verschiedene Modelle für die Berechnung der quasistatischen effektiven Eigenschaften verwendet. In Abb. 3.11 sind die Einheitszellen für verschiedene Stäbchenformen und Anordnungen sowie die dazugehörigen Realstrukturen von 1-3 Kompositen dargestellt. Abgebildet sind die am Fraunhofer IKTS Dresden mit der Abformtechnik hergestellten Keramikstäbchen nach dem Sinterprozeß, bevor sie mit Polymer verfüllt werden (siehe Abschnitt 2.1.).

Das erste Modell repräsentiert eine quadratische Anordnung quaderförmiger Stäbchen. Bei der zweiten Struktur sind zylinderförmige Stäbchen hexagonal angeordnet. Die dritte Struktur besteht aus zylinderförmigen Keramikstäbchen mit zwei verschiedenen Durchmessern, die unregelmäßig im Komposit verteilt sind. Bei letzterer besteht das zugehörige Modell aus einer Polymermatrix mit quadratischer Grundfläche, in die 6 zylindrische Keramikstäbchen eingebettet sind. Zur besseren Anschauung ist in der Abbildung ein Teil der Elemente nicht dargestellt. Diese Einheitszelle ist kein Abbild der Modellstruktur, sondern modelliert vielmehr eine universelle unregelmäßige Verteilung von Keramikstäbchen oder -fasern im Komposit.

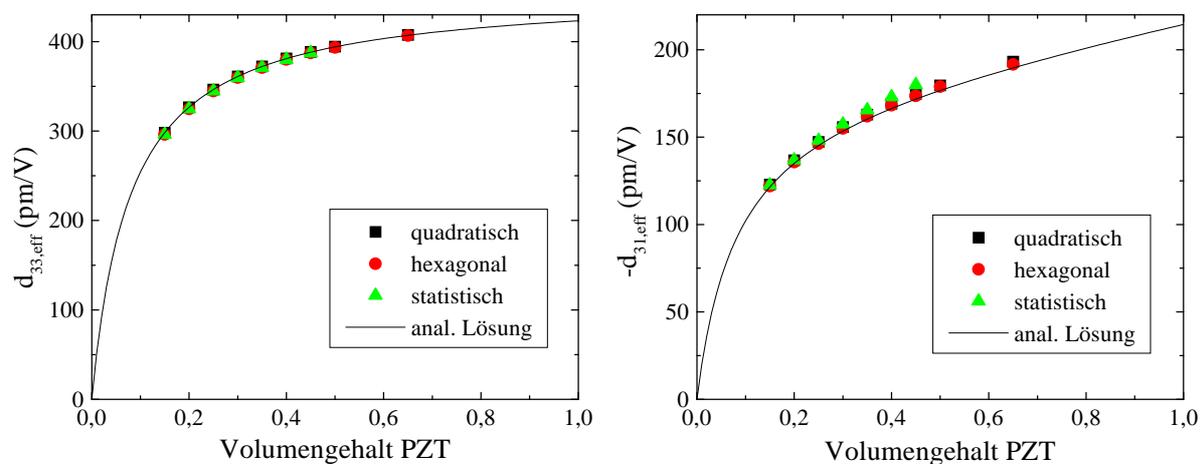
In den Abb. 3.12-3.13 sind einige der effektiven Materialparameter in Abhängigkeit vom Volumengehalt für diese Modelle dargestellt. Für die Modellierung wurden für die aktive Phase der Datensatz der PZT-Keramik PIC151 und für die passive Phase Daten für das Epoxidharz Araldit 2020 verwendet (Anhang A.1). Die Ergebnisse der FEM-Modellierung wurden mit den analytischen Lösungen aus Abschnitt 3.1 verglichen. Für alle Materialparameter konnte eine



**Abb. 3.11** 1-3 Komposite (Abformstrukturen) mit verschiedenen Anordnungen der Keramikstäbchen mit den dazugehörigen FEM-Modellen

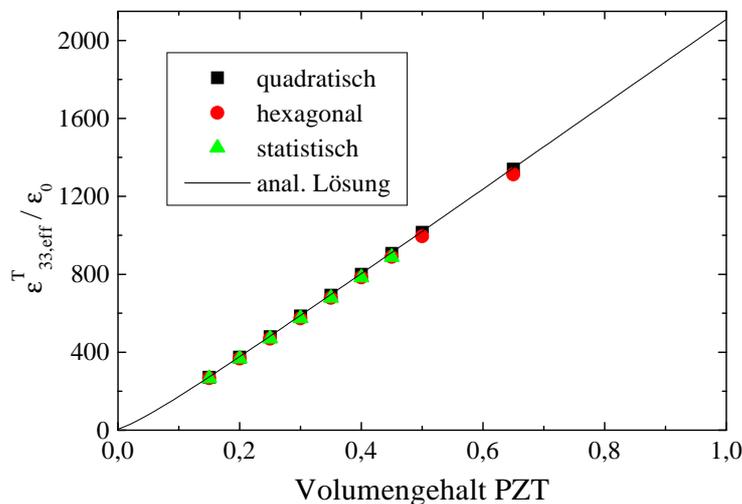
gute Übereinstimmung zwischen beiden Modellierungen festgestellt werden. Die elastischen Eigenschaften des Polymers, die eine wichtige Rolle für die effektiven Eigenschaften spielen [32, 23], wurden bei diesen Berechnungen konstant gehalten.

Es zeigt sich, daß die effektiven dielektrischen und piezoelektrischen Materialkoeffizienten  $\epsilon_{11,\text{eff}}^T$ ,  $d_{33,\text{eff}}$  und  $d_{31,\text{eff}}$ , nicht von der Form, der Größe und der Anordnung der Keramik-

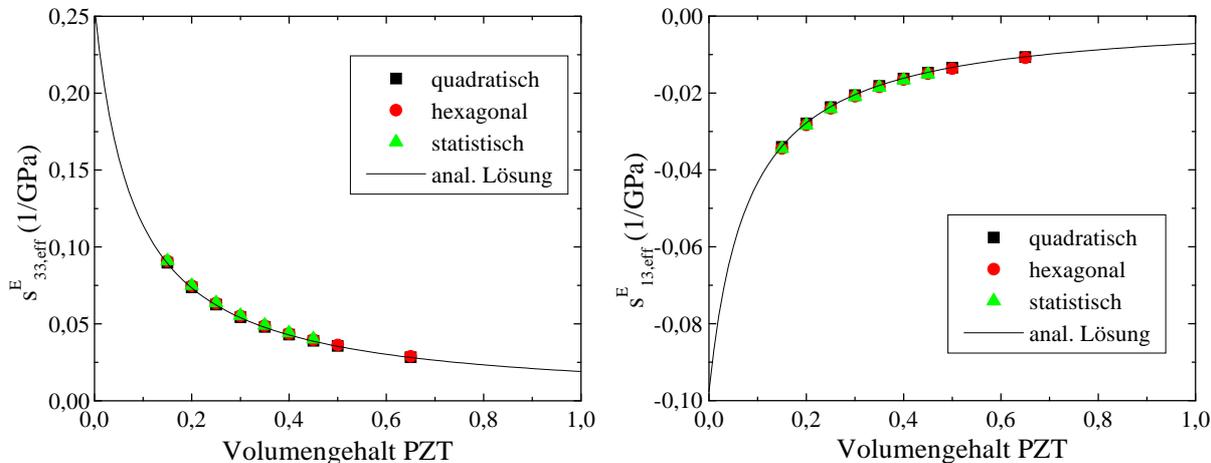


**Abb. 3.12** Effektive piezoelektrische Koeffizienten  $d_{33,\text{eff}}$  und  $d_{31,\text{eff}}$  für verschiedene FEM-Modelle im Vergleich mit analytischer Lösung

stäbchen im Komposit abhängig sind. Gleiches gilt für die elastischen Koeffizienten  $s_{33,\text{eff}}^E$  und  $s_{13,\text{eff}}^E$ . Die Werte der effektiven Materialkoeffizienten hängen nur vom Volumengehalt der aktiven piezoelektrischen Phase sowie den Materialkoeffizienten von Keramik und Polymer ab.



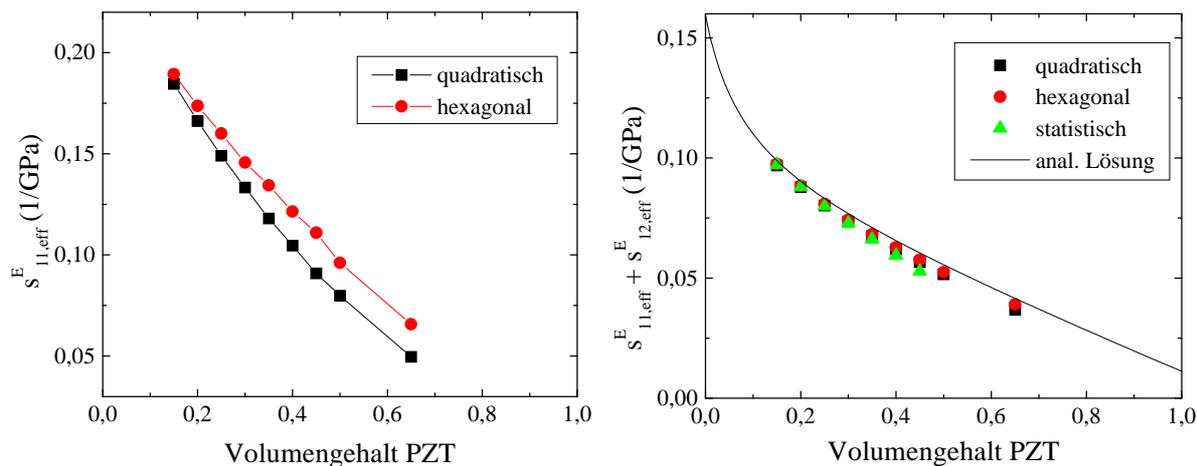
**Abb. 3.13** Effektive relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{11,\text{eff}}^T$  für verschiedene FEM-Modelle im Vergleich mit analytischer Lösung



**Abb. 3.14** Effektive elastische Nachgiebigkeiten  $s_{33,\text{eff}}^E$  und  $s_{13,\text{eff}}^E$  für verschiedene FEM-Modelle im Vergleich mit analytischen Lösungen

Einzigste Ausnahme bildet die elastische Nachgiebigkeit  $s_{11,\text{eff}}^E$  (Abb. 3.15, links). Für diesen elastischen Koeffizienten konnte keine Näherungslösung entwickelt werden. Die FEM-Modellierung zeigt, daß die elastische Nachgiebigkeit  $s_{11,\text{eff}}^E$  für 1-3 Komposite mit einer quadratischen Anordnung quadratischer Stäbchen geringer ist als bei Kompositen mit einer hexagonalen Anordnung runder Stäbchen. Entscheidend für diesen effektiven Koeffizienten ist jedoch die Richtung der x-(1)-Achse. In Übereinstimmung mit den untersuchten

Modellstrukturen wurde sie bei den quadratischen Strukturen parallel zu den Kanten der Stäbchen festgelegt. Bei den hexagonalen Strukturen verläuft die 1-Richtung durch die Mittelpunkte benachbarter Stäbchen. Eine vergleichbare Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften von der Anordnung wurde auch bei der FEM-Modellierung der mechanischen Festigkeit von Faserverbundwerkstoffen gefunden. Die hier gezeigten Ergebnisse korrelieren mit der geringeren Festigkeit, die für hexagonale Anordnungen im Vergleich zu quadratischen festgestellt wurde [18].



**Abb. 3.15** Effektive elastische Nachgiebigkeiten  $s_{11,eff}^E$  und  $(s_{11,eff}^E + s_{12,eff}^E)$  für verschiedene FEM-Modelle im Vergleich mit analytischer Lösung

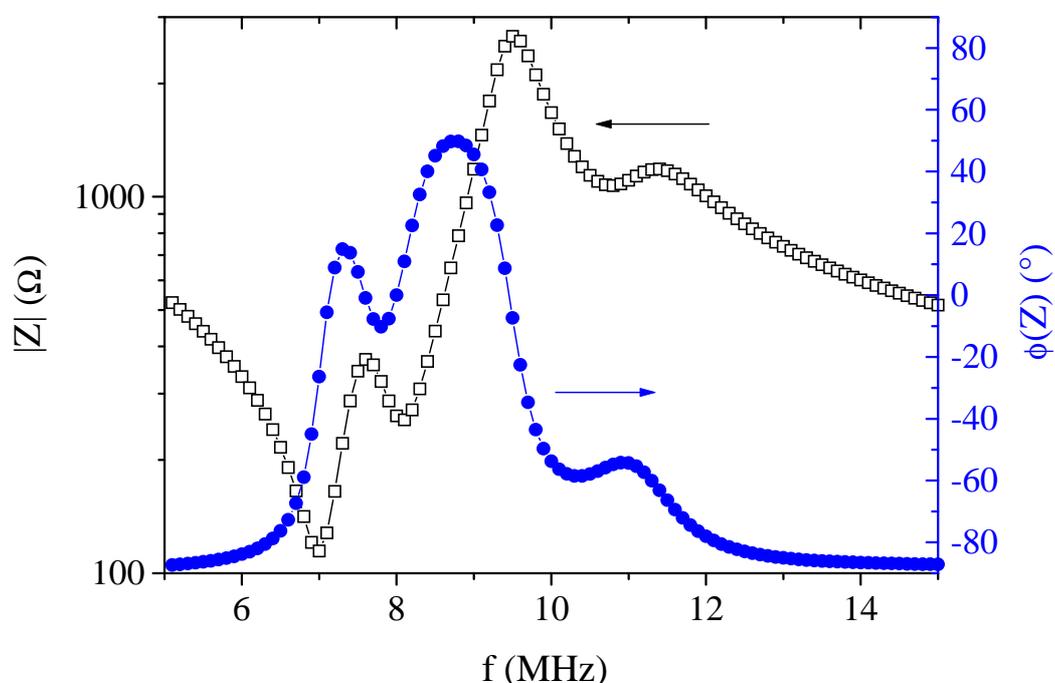
Eine weitere analytische Näherung wurde für die Summe der elastischen Nachgiebigkeiten  $(s_{11,eff}^E + s_{12,eff}^E)$  entwickelt. Diese ist wiederum unabhängig von der inneren Symmetrie des 1-3 Komposits. Hier zeigen analytische Lösung und FEM-Modellierung ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

### 3.3 FEM-Modellierung des dynamischen Verhaltens von Modellstrukturen

Im folgenden Abschnitt wird das dynamische Verhalten der in dieser Arbeit verwendeten periodischen Modellstrukturen untersucht. Es werden die wichtigsten Schwingungsmoden analysiert, Impedanzspektren berechnet und der Einfluß lateraler Resonanzen auf die Dickenresonanz untersucht. Durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen wird die Dämpfung der Kompositkomponenten bestimmt. Die Grenzen der FEM werden bei der Modellierung des dynamischen Verhaltens einer nicht periodischen Modellstruktur gezeigt.

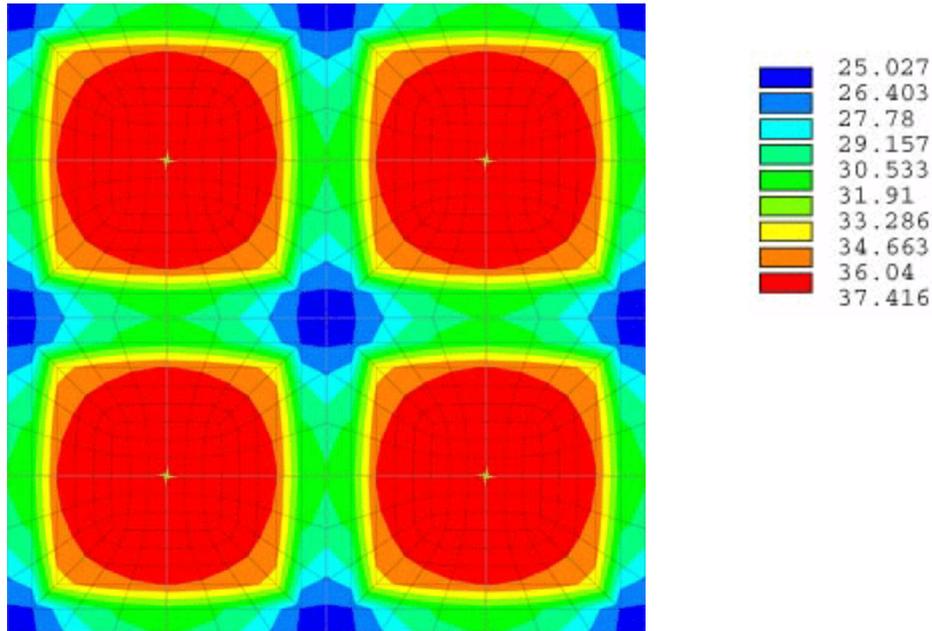
### 3.3.1 Charakterisierung der Schwingungsmoden

In Abb. 3.16 ist ein Impedanzspektrum der Modellstruktur mit 20 Vol.% PZT im Bereich der Dickenschwingung des Komposits dargestellt. Die Modellstruktur besteht aus quaderförmigen PZT-Stäbchen, die quadratisch in der Polymermatrix angeordnet sind (Abb. 3.11, links). Neben der Dickenschwingung treten zwei weitere Schwingungsmoden auf, die durch die periodische Anordnung der Stäbchen erzeugt werden. Voraussetzung für die Berechnung der effektiven Steifigkeit  $c_{33,eff}^E$  aus der Resonanzfrequenz der Dickenschwingung ist die eindeutige Zuordnung der Schwingungsmoden. Diese Moden sowie die dazugehörigen Eigenfrequenzen können mit Hilfe von FEM-Rechnungen mit dem Programm ANSYS bestimmt werden. Darüber hinaus bietet ANSYS komfortable Visualisierungsmöglichkeiten der Schwingungsmoden.



**Abb. 3.16** Betrag und Phase der elektrischen Impedanz  $Z$  einer quadratischen Modellstruktur mit 20 Vol.% PZT im Bereich der Dickenschwingung

Für die Modalanalyse einer quadratischen Modellstruktur wurde die entsprechende quadratische Einheitszelle und die Materialdatensätze für PIC151 und Araldit 2020 verwendet. Die mechanischen Randbedingungen wurden so definiert, daß sich die Knoten auf den Seitenflächen des Modells zwar frei in der jeweiligen Flächenebene, jedoch nicht senkrecht zur Fläche verschieben konnten. Die Knoten der Oberfläche waren im Gegensatz zum Modell zur Berechnung der effektiven Materialparameter frei beweglich. Diese Randbedingungen entsprechen dem lateral geklemmten Fall, der in dünnen Platten bei Frequenzen oberhalb der lateralen Resonanzfrequenzen, also im untersuchten Bereich der Dickenresonanz, auftritt.

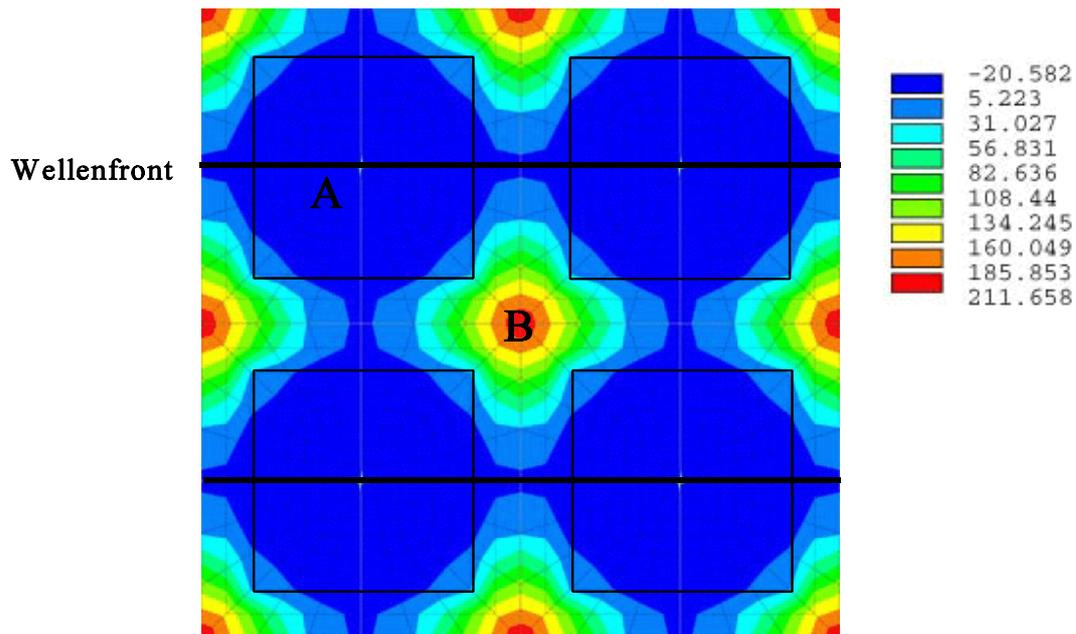


**Abb. 3.17** Dickenschwingung einer quadratischen Modellstruktur mit 48 Vol.% PZT

Zur Darstellung der Schwingungsmoden wurde nur die Oberfläche des Komposits ausgewählt und die Verschiebung der Knoten an der Oberfläche in z-Richtung farblich dargestellt. Um ein anschaulicheres Bild zu erhalten, wurde das Gesamtbild mit Hilfe einer Bildbearbeitung aus 16 Kopien der Einheitszelle zusammengesetzt. Es bildet somit den Bereich von vier Keramikstäbchen mit dem umgebenden Polymer ab.

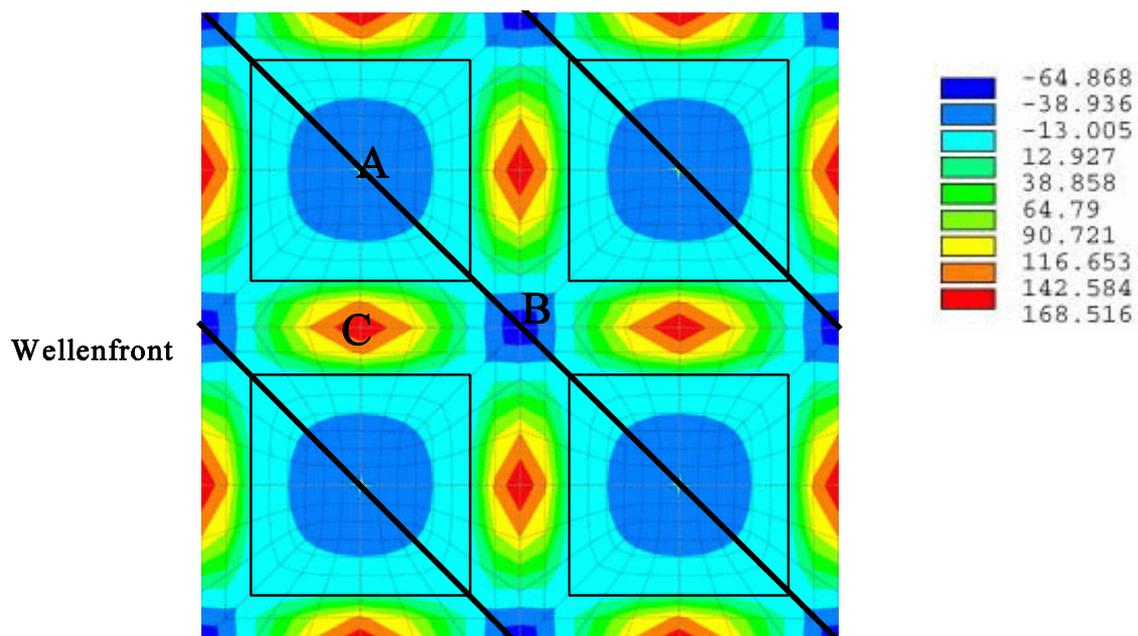
In Abb. 3.17 ist diese Verschiebung senkrecht zur Oberfläche bei einer Dickenschwingung dargestellt. Das entscheidende Kriterium für eine Dickenschwingung ist, daß alle Punkte der Oberfläche gleichphasig schwingen. Ob das Polymer wie in Abb. 3.17 eine geringere Amplitude hat als das PZT-Stäbchen, hängt neben den Materialparametern wesentlich vom Volumengehalt ab. Bei geringen Volumengehalten von weniger als 25 % kommt es zu einem "Überschwingen" des Polymers, dessen Amplitude ist dann größer als die des piezoelektrischen Stäbchens. Die in der Legende angegebenen Werte der Verschiebung haben die Einheit  $\mu\text{m}$ . Bei dieser Modellierung betrug die elektrische Feldstärke 1 kV/mm.

Außer der Dickenschwingung werden im Komposit Wellen angeregt, die sich senkrecht zur Feldrichtung ausbreiten. Diese lateralen Wellen werden auch als Lamb-Wellen bezeichnet [3, 33]. Liegt deren Wellenlänge im Bereich der Periodizität  $p$  des 1-3 Komposits, d.h. dem Abstand der Stäbchenmittelpunkte, kommt es zu Resonanzerscheinungen. Bei der ersten dieser lateralen Resonanzen, die auch als Stopband der Lamb-Wellen bezeichnet werden, ist die Ausbreitungsrichtung der Lamb-Wellen parallel zu den Stäbchenkanten. Durch Superposition von zwei senkrecht aufeinander stehenden Wellen mit der Wellenlänge  $\lambda_{11} = p$  entsteht das in Abb. 3.18 dargestellte Schwingungsbild. Der Index 11 steht für die erste laterale Schwingungsmoden. Charakteristisch ist die entgegengesetzte Auslenkung in der Stäbchenmitte (Punkt A) und am Schnittpunkt der Diagonalen zwischen den Stäbchen (Punkt B).



**Abb. 3.18** Erste laterale Schwingung einer quadratischen Modellstruktur

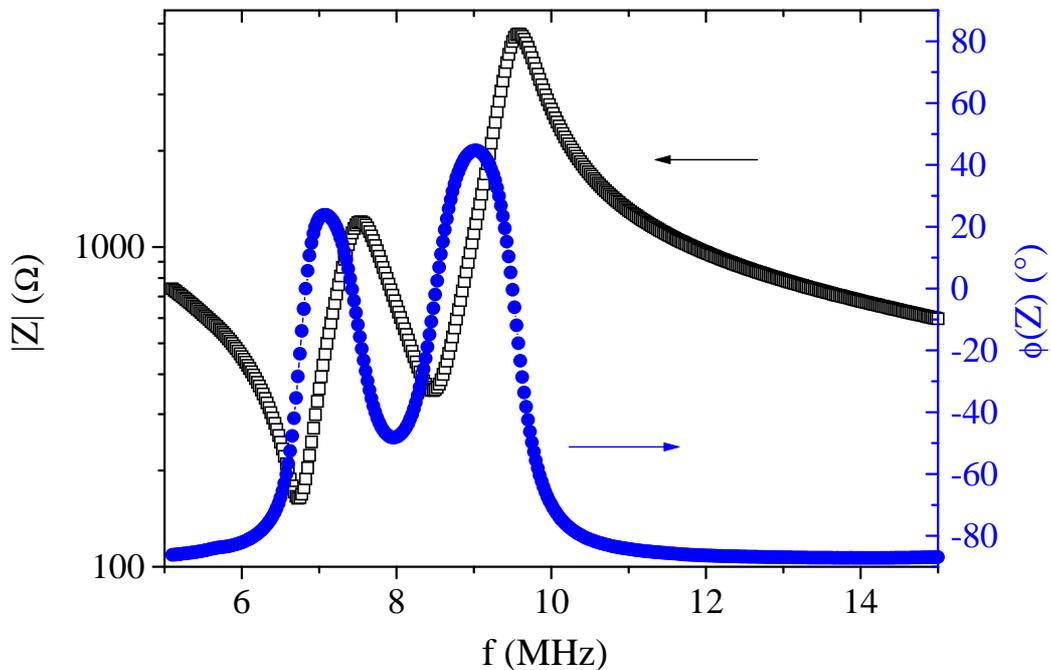
Ist die Ausbreitungsrichtung der lateralen Welle in Richtung der Diagonale zwischen den Stäbchen, so kommt es bei einer Wellenlänge  $\lambda_{12} = p/\sqrt{2}$  zur Ausbildung einer stehenden Welle. Durch Superposition mit der senkrecht dazu verlaufenden Welle entsteht das Schwingungsbild der zweiten lateralen Mode, das in Abb. 3.19 dargestellt ist. Die Wellenfronten, die in der Abbildung für eine der beiden Wellen eingezeichnet sind, verlaufen dabei durch die Stäbchenmittelpunkte. Die Stäbchen müssen auf Grund der piezoelektrischen Anregung alle in Phase schwingen. Eine laterale Welle mit der doppelten Wellenlänge ist somit nicht anregbar.



**Abb. 3.19** Zweite laterale Schwingung einer quadratischen Modellstruktur

Bei der zweiten laterale Schwingung liegt ein Maximum der Auslenkung im Mittelpunkt der Stäbchendiagonalen (Punkt B). Dieser Punkt schwingt, im Gegensatz zur ersten lateralen Schwingung, in Phase mit dem Stäbchenmittelpunkt (Punkt A). Das zweite, um  $180^\circ$  phasenverschobene Maximum der Auslenkung in z-Richtung liegt in der Mitte zwischen den Stäbchen (Punkt C). Diese Ergebnisse stimmen mit der Beschreibung von Auld et al. [33] überein. Mit Hilfe dieser Modalanalyse ist es bei Verwendung der entsprechenden geometrischen Abmessungen möglich, die Schwingungsmoden den Resonanzfrequenzen in Abb. 3.16 zuzuordnen.

Bei den Modellstrukturen mit hexagonaler Anordnung zylindrischer Stäbchen entstehen durch die periodische Anordnung ebenfalls laterale Schwingungen im Bereich der Dickenschwingung. Die Abb. 3.20 zeigt das Resonanzspektrum einer hexagonalen Struktur mit einem Volumenanteil von 19 % PZT.



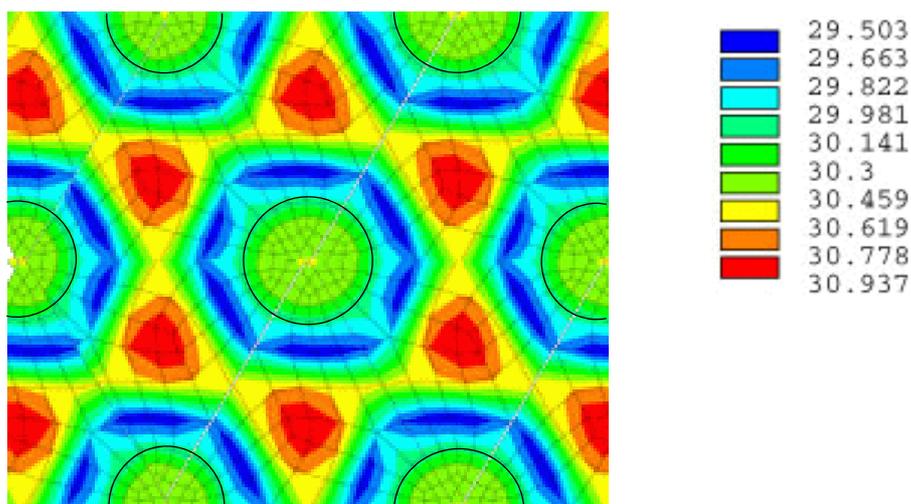
**Abb. 3.20** Betrag und Phase der elektrischen Impedanz  $Z$  einer hexagonalen Modellstruktur mit 19 Vol.% PZT im Bereich der Dickenschwingung

Für die FEM-Modellierung der Resonanzfrequenzen und Schwingungsmoden mittels der Modalanalyse wurde eine 3-dimensionale hexagonale Einheitszelle verwendet (Abb. 3.11 Mitte). Die Modalanalyse berechnet alle Moden der mechanischen Eigenschwingungen des Modells. Enthält dieses, wie die hexagonale Einheitszelle, mehrere piezoelektrische Stäbchen, so werden auch Moden berechnet, bei denen die Stäbchen mit unterschiedlicher Phase schwingen. Da durch die piezoelektrische Anregung des 1-3 Komposits aber nur Schwingungsmoden erlaubt sind, bei denen alle Stäbchen in Richtung des elektrischen Feldes mit der gleichen Phase schwingen, wurden die Knoten der Stäbchensegmente im FEM-Modell

zu sogenannten Node-Sets verbunden. Die Freiheitsgrade der Verschiebung  $u_z$  der Knoten eines Node-Sets wurden zu jeweils einem Freiheitsgrad  $u_z$  zusammengefaßt.

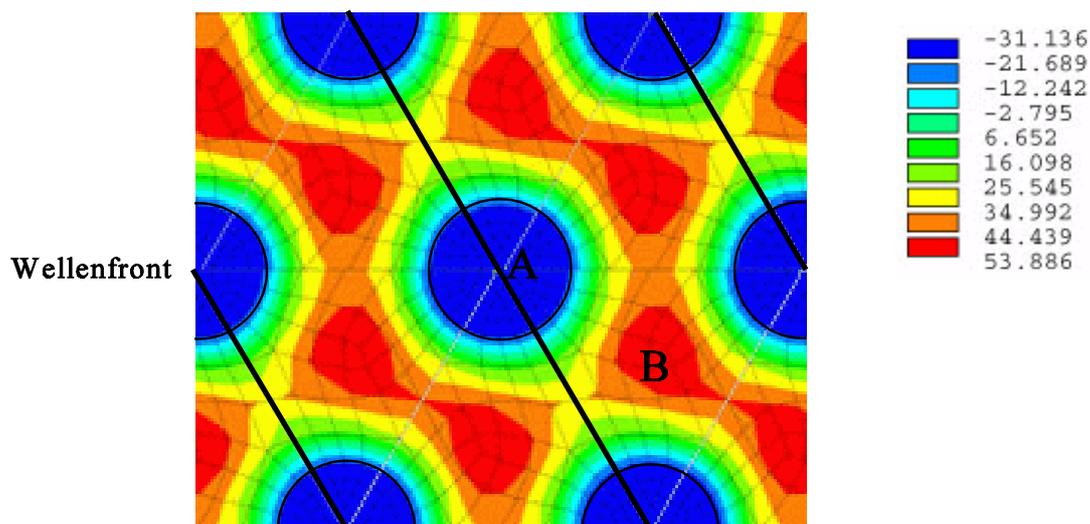
Die folgenden Abbildungen der Schwingungsmoden wurden dann wieder aus 8 Einzelbildern zusammengesetzt. In der Mitte ist ein rundes Stäbchen zu erkennen, die nächsten sechs Nachbarstäbchen in der hexagonalen Anordnung sind jeweils noch zur Hälfte abgebildet. In der Draufsicht auf die Oberfläche der Einheitszelle ist die Verschiebung der Oberflächenpunkte in  $z$ -Richtung, parallel zum elektrischen Feld, farblich dargestellt.

Die Abb. 3.21 zeigt das Schwingungsbild der Dickenresonanz. Die hier abgebildete Struktur besteht aus zylindrischen Stäbchen mit einem Durchmesser von  $65\ \mu\text{m}$  im Abstand von  $79\ \mu\text{m}$ . Daraus ergibt sich ein Volumengehalt der piezoelektrischen Komponente von 19 Vol.%. Bei diesem geringen PZT-Volumengehalt kann das "Überschwingen" des Polymers beobachtet werden, das bereits bei der Beschreibung der Dickenschwingung der quadratischen Struktur erwähnt wurde. Die maximale Auslenkung des Polymers in der Mitte zwischen den Stäbchen ist größer als die Verschiebung der Oberfläche der Stäbchen selbst. Ansonsten haben alle Punkte der Oberfläche die charakteristische phasengleiche Auslenkung.



**Abb. 3.21** Dickenschwingung einer Modellstruktur mit hexagonaler Anordnung zylindrischer Stäbchen

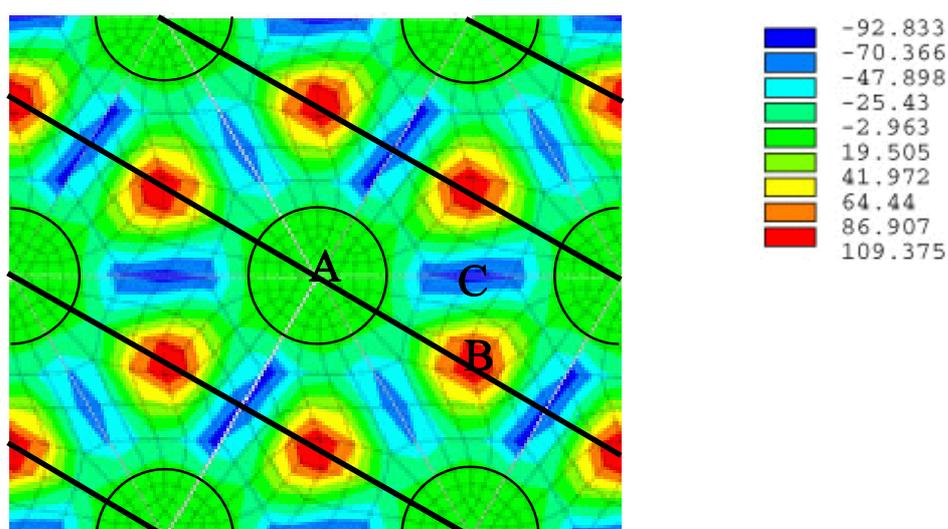
Das Entstehen der ersten lateralen Schwingungsmode kann analog zu der quadratischen Anordnung quadratischer Stäbchen beschrieben werden. Durch die hexagonale Symmetrie kommt es zur Superposition dreier stehender Wellen, deren Ausbreitungsrichtung im Winkel von  $60^\circ$  aufeinander stehen. In Abb. 3.22 sind die Wellenfronten einer dieser Wellen eingezeichnet. Sie verlaufen durch die Mittelpunkte zweier benachbarter Stäbchen, die Wellenlänge der ersten lateralen Schwingung beträgt  $\lambda_{11} = p\sqrt{3}/2$ .



**Abb. 3.22** Erste laterale Schwingung einer Modellstruktur mit hexagonaler Anordnung zylindrischer Stäbchen

Die Unterschiede in der Auslenkung des aktiven piezoelektrischen Stäbchens und der passiven Polymermatrix sind ebenfalls analog zur ersten lateralen Schwingung in der quadratischen Anordnung. Das Maximum der Auslenkung des Polymers befindet sich in der Mitte zwischen jeweils drei benachbarten Stäbchen (Punkt B). Diese Punkte schwingen mit einer 180°-Phasenverschiebung zu den Stäbchenmittelpunkten (Punkt A).

Die zweite laterale Schwingung ist die Überlagerung dreier stehender Wellen mit der Wellenlänge  $\lambda_{12} = p/2$ , deren Ausbreitungsrichtungen sich um den Winkel 60° unterscheiden.



**Abb. 3.23** Zweite laterale Schwingung einer Modellstruktur mit hexagonaler Anordnung zylindrischer Stäbchen

In Abb. 3.23 sind wiederum die Wellenfronten einer dieser Wellen eingezeichnet. Durch die Überlagerung ergibt sich bei einer positiven Auslenkung der Stäbchen in z-Richtung ein Maximum mit der gleichen Phasenlage im Mittelpunkt zwischen drei Stäbchen (Punkt B). Der zweite, um  $180^\circ$  phasenverschobene Maximalwert der Auslenkung befindet sich in der Mitte der Verbindungslinie zwischen zwei Stäbchen (Punkt C).

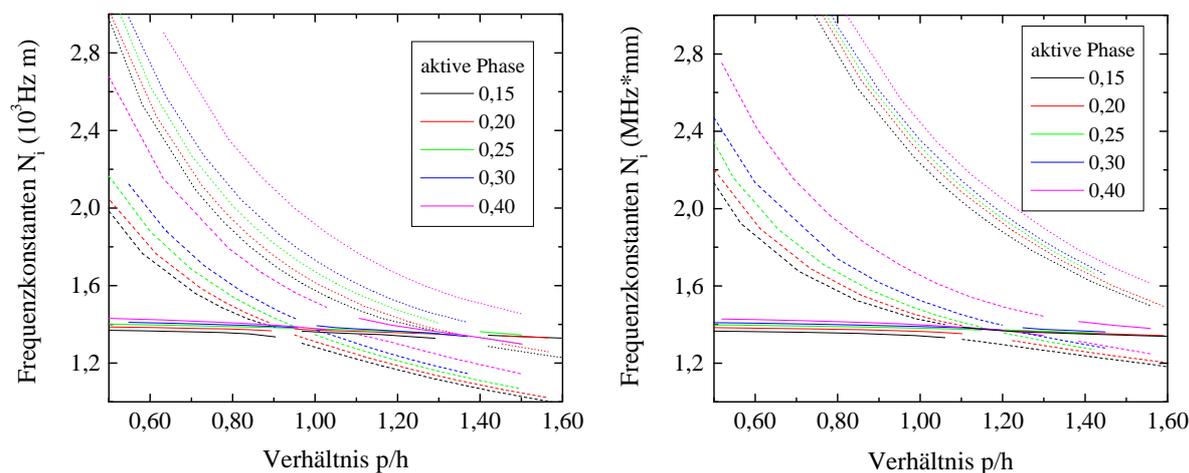
Die Resonanzfrequenzen der Dickenschwingung  $f_t$  sowie der beiden lateralen Schwingungsmoden  $f_{11}$  und  $f_{12}$  sind von der konkreten Geometrie des 1-3 Komposits abhängig. In Abb. 3.24 sind die auf die Dicke  $h$  des Komposits bezogenen Frequenzkonstanten

$$N_t = f_t h, \quad N_{11} = f_{11} h \quad \text{und} \quad N_{12} = f_{12} h \quad (3.52)$$

gegen das Verhältnis  $p/h$  für die quadratische und hexagonale Anordnung dargestellt. Obwohl die Wellenlänge  $\lambda_i$  der lateralen Schwingungen ein Vielfaches der Periodizität  $p$  ist, unterscheiden sich die Frequenzkonstanten für Komposite mit verschiedenen Volumengehalten der aktiven Phase. Diese Abhängigkeit ergibt sich aus der Beziehung

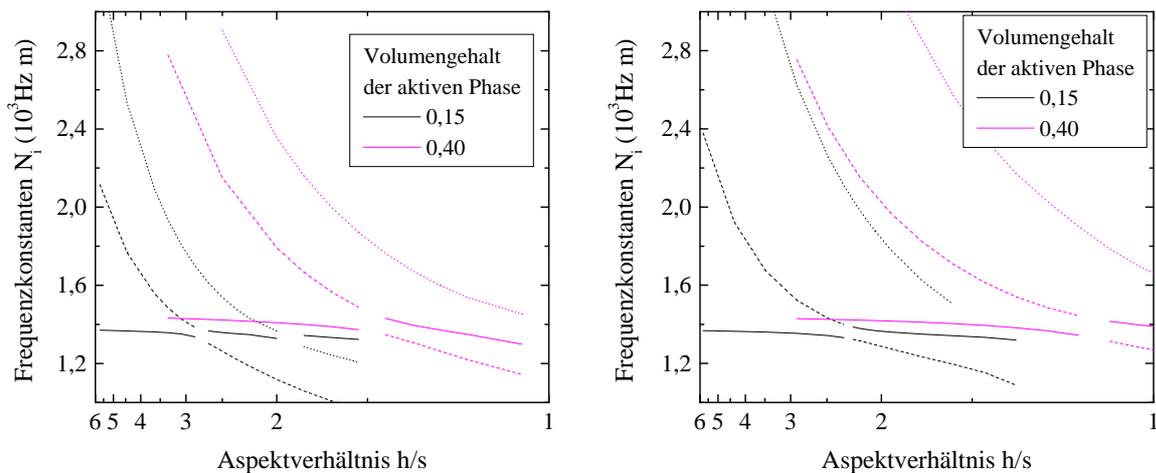
$$f_i = \frac{v_i}{\lambda_i} \quad (3.53)$$

Die effektiven Schallgeschwindigkeiten  $v_i$  sind wie alle effektiven Kompositparameter abhängig vom Volumengehalt der aktiven Phase. Das erklärt die Unterschiede bei den Frequenzkonstanten der Dickenschwingung. Allerdings ist der Effekt bei der Schallgeschwindigkeit in Dickenrichtung  $v_t$  deutlich geringer als bei den lateralen Schallgeschwindigkeiten  $v_{11}$  und  $v_{12}$ .



**Abb. 3.24** Frequenzkonstanten der Dickenschwingung —  $N_t$ , der ersten lateralen Schwingung - - -  $N_{11}$  und zweiten lateralen Schwingung .....  $N_{12}$  für verschiedene Volumengehalte der aktiven Phase für quadratische (links) und hexagonale (rechts) Anordnung der Stäbchen im Komposit

Aus der Abb. 3.24 ist zunächst zu erkennen, daß die Frequenzkonstante  $N_t$  der Dicken-schwingung erwartungsgemäß nicht von der Anordnung der piezoelektrisch aktiven Stäbchen im Komposit abhängt. Unterschiede sind jedoch für die Frequenzkonstanten  $N_{11}$  und  $N_{12}$  der lateralen Schwingungsmoden festzustellen. Bei 1-3 Kompositen mit quadratischer Anordnung der Stäbchen sind bei gleicher Periodizität  $N_{11}$  und  $N_{12}$  deutlich geringer als bei Kompositen mit hexagonaler Anordnung. Darüber hinaus liegt der Bereich, in dem sich Dickenresonanz und erste laterale Schwingung überlagern, für quadratische Anordnung bei einem deutlich geringeren Abstand der Stäbchenmittelpunkte (Periodizität  $p$ ).



**Abb. 3.25** Frequenzkonstanten der Dicken-schwingung —  $N_t$ , der ersten lateralen Schwingung - - -  $N_{11}$  und zweiten lateralen Schwingung .....  $N_{12}$  in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis  $h/s$  für quadratische (links) und hexagonale (rechts) Anordnung der Stäbchen im Komposit

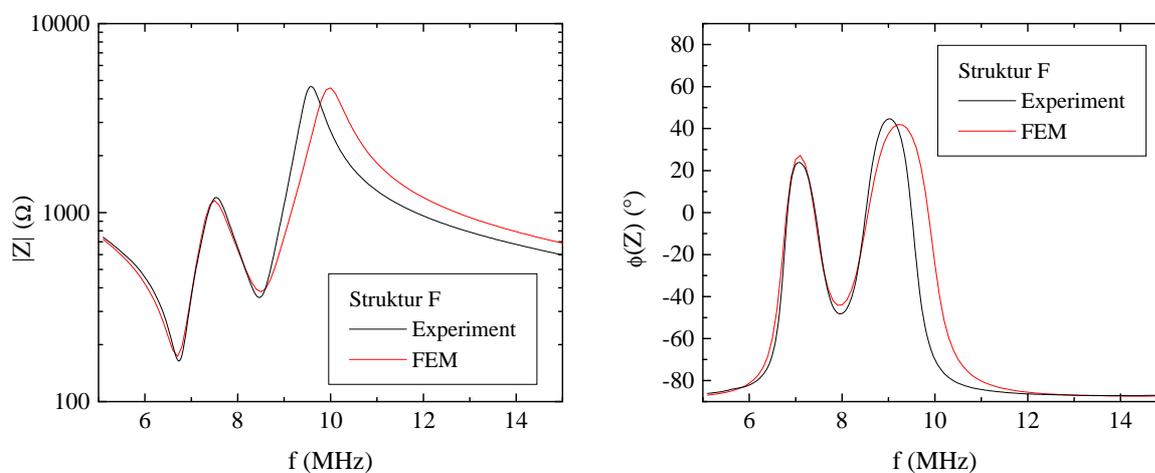
Für Anwendungen als Ultraschallwandler, z.B. in der Medizintechnik, werden oftmals möglichst hohe Resonanzfrequenzen der Dicken-schwingung gefordert. Dafür müssen die Komposite entsprechend dünn sein. Das Schlickerguß-Verfahren, mit dem die untersuchten Komposite gefertigt wurden, erlaubt Stäbchenbreiten bzw. -durchmesser zwischen 35 und 145  $\mu\text{m}$ . Das maximale Aspektverhältnis von Höhe  $h$  zur Breite der Stäbchen  $s$  beträgt dabei 6:1 [4]. In Abb. 3.25 sind die Frequenzkonstanten für Volumengehalte von 15 und 40 % der aktiven Phase in Abhängigkeit von diesem Aspektverhältnis dargestellt.

So ergibt sich beispielsweise bei einer Stäbchenbreite von 35  $\mu\text{m}$  und einem Aspektverhältnis von 4:1 eine Kompositdicke von 140  $\mu\text{m}$ , was einer Resonanzfrequenz von ca. 10 MHz entspricht. Wie aus der Abb. 3.25 zu erkennen ist, liegen bei großen Volumengehalten die Resonanzen der Dicken-schwingung und der ersten lateralen Schwingung bei diesem Aspektverhältnis weit genug auseinander. Ist der Volumengehalt der aktiven Phase hingegen gering, werden  $N_{11}$  und  $N_{12}$  beim gleichen Aspektverhältnis deutlich kleiner. Bei einem Komposit mit quadratischer Anordnung (Abb. 3.25 links) und 15 Vol.% PZT liegt die erste laterale Resonanz  $f_{11} \approx 11,5 \text{ MHz}$  bereits in der Nähe der Dickenresonanz. Es kommt zu Überlagerungen, wie sie auch bei experimentell bestimmten Impedanzspektren (Abb. 3.20)

gefunden wurden. Die hexagonale Anordnung besitzt bei gleichem Volumengehalt und gleichem Aspektverhältnis den Vorteil, daß die erste laterale Resonanz  $f_{1l}$  erst bei ca. 13 MHz auftritt.

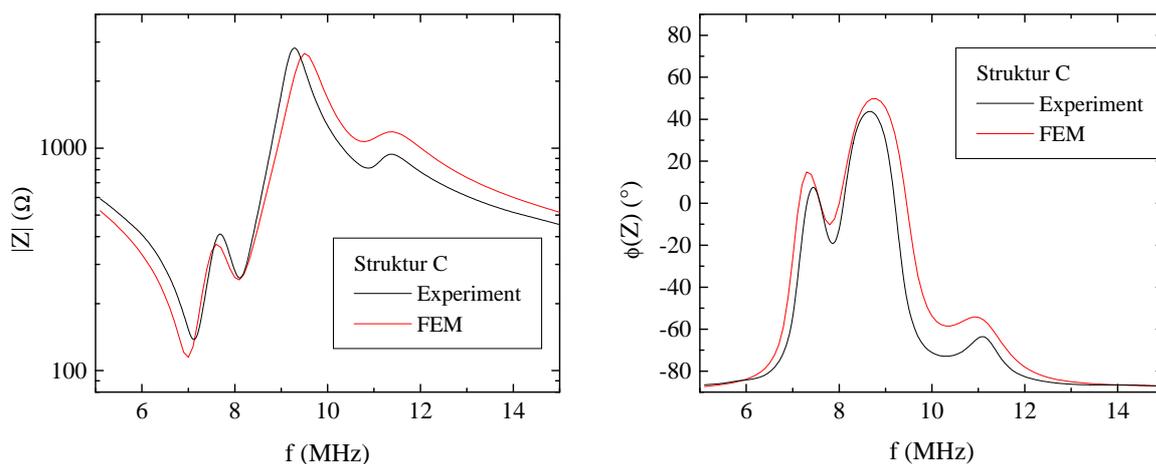
### 3.3.2 Modellierung von Impedanzspektren

Im Gegensatz zur Modalanalyse, bei der die ungedämpften Schwingungsmoden berechnet werden, wurden bei der Berechnung der Impedanzspektren mit Hilfe der Frequenzganganalyse von ANSYS materialabhängige Dämpfungskonstanten verwendet (vgl. dazu Kapitel 2.1.4). Diese wurden durch Anpassung an ein gemessenes Impedanzspektrum einer Modellstruktur mit hexagonaler Anordnung zylindrischer Stäbchen und einem PZT-Volumengehalt von 19 % (Struktur F, Anhang A.3) sowie einer Dicke von 206  $\mu\text{m}$  ermittelt. Bei dem in der Abb. 3.26 abgebildeten modellierten Impedanzspektrum wurden die Dämpfungskonstanten  $\beta_p = 0,002$  für das Polymer und  $\beta_a = 0,001$  für Keramik PIC151 verwendet. Die auf diese Weise bestimmten materialabhängigen Dämpfungskonstanten wurden bei der Modellierung weiterer experimentell bestimmter Impedanzspektren periodischer Modellstrukturen benutzt. Bei allen Spektren konnte unabhängig von Volumengehalt, Anordnung und Form der Stäbchen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung festgestellt werden. Als Beispiel sind in Abb. 3.27 das gemessene und modellierte Impedanzspektrum einer Struktur mit quadratischer Anordnung quaderförmiger Stäbchen und einem PZT-Gehalt von 20 Vol.% (Struktur C, Anhang A.3) gezeigt. Diese sehr gute Übereinstimmung zwischen Modellierung und Experiment erlaubt es, periodische Strukturen bereits vor ihrer Herstellung auf mögliche Überlagerungen von Resonanzfrequenzen zu untersuchen und die Größe der Störung abzuschätzen. Damit kann der Herstellungsprozeß verkürzt und Kosten gespart werden.



**Abb. 3.26** Vergleich zwischen Experiment und FEM Modellierung eines Impedanzspektrums zur Bestimmung der materialabhängigen Dämpfungskonstanten

Allerdings ist diese Berechnung des Impedanzspektrums noch weit von der Modellierung eines Ultraschallwandlers entfernt. Die elektrische Beschaltung, die Umgebung des Wandlers (Anpaß- und Dämpfungsschichten, Halterung des Wandlers) sowie das Medium, in das der Schall abgestrahlt wird, werden nicht berücksichtigt. Prinzipiell ist dies mit der FEM möglich, war aber nicht Ziel dieser Arbeit.

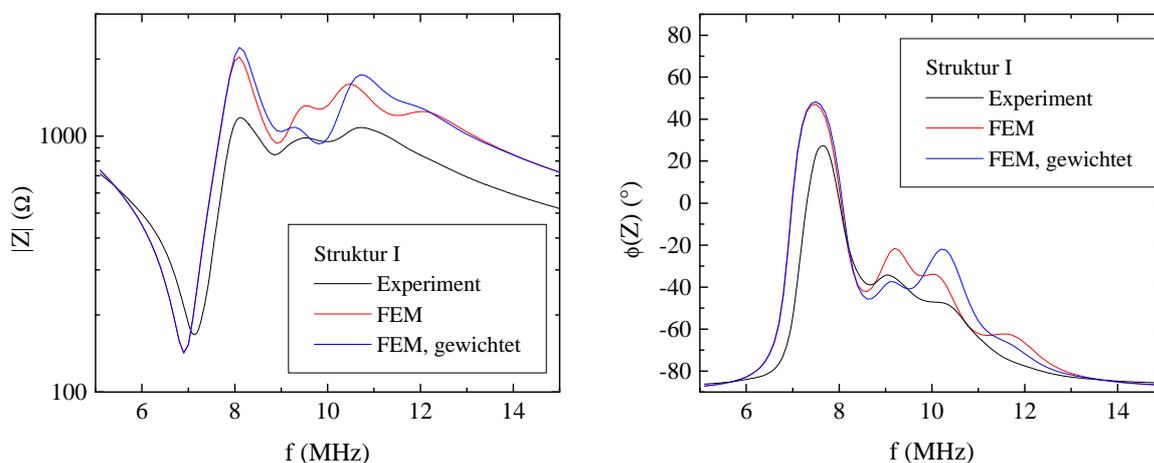


**Abb. 3.27** Vergleich zwischen Experiment und FEM Modellierung eines Impedanzspektrums der Struktur C (quadratisch, 20 Vol.% PZT)

Komplizierter erwies sich die Modellierung des Impedanzspektrums der unregelmäßigen Modellstruktur mit zylindrischen Stäbchen verschiedener Durchmesser (Struktur I, Anhang A.3). Das gemessene Impedanzspektrum zeigte neben der Dickenresonanz eine Reihe von störenden Resonanzen (Abb. 3.28). Diese waren zwar relativ schwach ausgeprägt, hätten aber durch die unregelmäßige Anordnung der PZT-Stäbchen nicht angeregt werden sollen. Untersuchungen an Schliffbildern zeigten jedoch, daß die PZT-Stäbchen mit zwei verschiedenen Durchmessern nicht statistisch im Komposit verteilt sind. So beträgt aus technologischen Gründen der Mindestabstand zwischen den Mittelpunkten benachbarter Stäbchen  $90\ \mu\text{m}$ . Außerdem wurde eine Häufung dieser Mittenabstände zwischen  $100$  und  $120\ \mu\text{m}$  festgestellt, mehr als 50 % der Werte liegen in diesem Bereich [4].

Genau genommen besteht der Komposit aus einer "Einheitszelle" mit 17 bzw. 18 Stäbchen mit Durchmessern von  $65$  bzw.  $48\ \mu\text{m}$ . Eine dynamische FEM-Modellierung einer solchen Zelle mit 35 Stäbchen ist aber aus rechentechnischen Gründen nicht möglich. Es wurde deshalb versucht, auf anderem Wege das Impedanzspektrum dieses unregelmäßigen Komposits zu modellieren. Auf Grund der zwei verschiedenen Stäbchendurchmesser ist der Mittenabstand allein nicht ausreichend. So ist bei gleichem Abstand zwischen zwei dünnen Stäbchen der Anteil des Polymers größer als zwischen zwei dicken Stäbchen. Dadurch ändern sich lokal die effektiven Materialparameter, insbesondere die Schallgeschwindigkeit. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die statistische Auswertung der Mittenabstände modifiziert und in drei Gruppen unterteilt. Für

die erste Gruppe, zwei benachbarte Stäbchen mit kleinen Durchmessern, wurde ein Maximum der Häufigkeit der Mittenabstände bei ca. 97  $\mu\text{m}$  festgestellt. Der häufigste Abstand zwischen den Mittelpunkten eines dicken und eines dünnen Stäbchen lag bei 110  $\mu\text{m}$ . Zwischen zwei dicken Stäbchen betrug er ca. 125  $\mu\text{m}$ .



**Abb. 3.28** Vergleich zwischen Experiment und FEM Modellierung eines Impedanzspektrums der Struktur I (unregelmäßig, 22 Vol.% PZT)

Für jede dieser drei Kombinationen wurde eine Einheitszelle mit zwei Viertelstäbchen modelliert (Abb. 3.29). Der Mittenabstand (Periodizität)  $p$  wurde dabei so gewählt, daß er den genannten Maxima entsprach. Die Seitenkanten  $b$  und  $l$  ergaben sich aus dem vorgegebenen Volumengehalt von 22%. Die Impedanzspektren der drei Einheitszellen wurden einzeln berechnet und anschließend addiert. Unter der Voraussetzung, daß die Einheitszellen parallel geschaltet sind, ergibt sich die Gesamtimpedanz  $Z_{\text{Ges}}$  aus

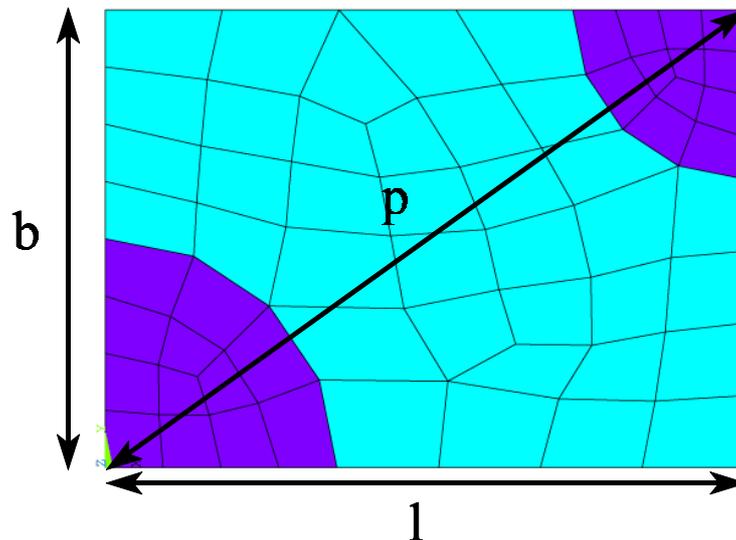
$$\frac{1}{Z_{\text{Ges}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \quad , \quad (3.54)$$

mit  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  - den elektrischen Impedanzen der drei verwendeten Einheitszellen.

Das Ergebnis der Modellierung ist in Abb. 3.28 dargestellt. Die Lage der ersten beiden lateralen Resonanzen  $f_{11} = 8,9$  MHz und  $f_{12} = 9,8$  MHz werden gut wiedergegeben, zusätzlich tritt eine Resonanz bei  $f_{13} = 11,5$  MHz auf. Diese entspricht der lateralen Resonanz der Einheitszelle mit zwei dünnen Stäbchen.

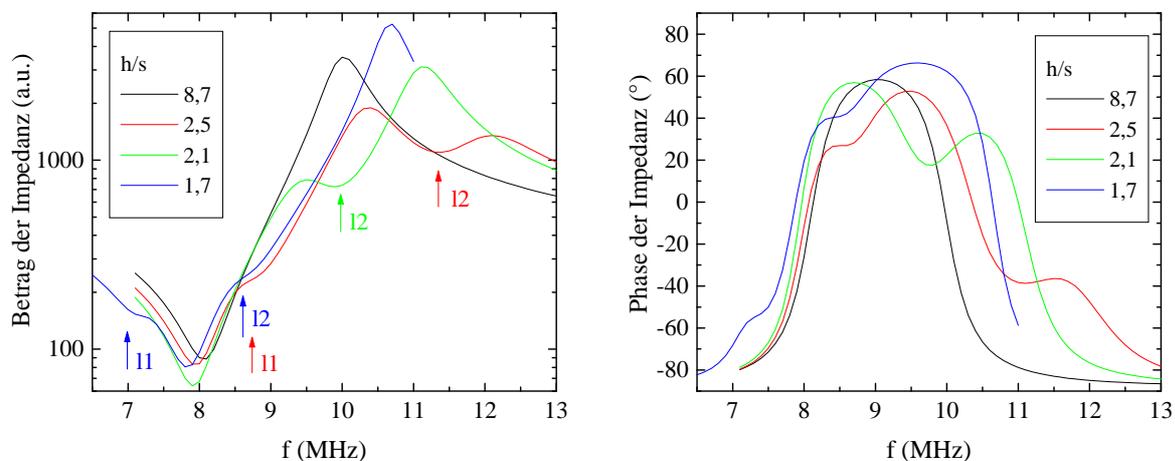
In einem weiteren Schritt wurde dann eine Wichtung der Impedanzspektren vorgenommen. Dabei wurde berücksichtigt, daß die Anzahl der Mittenabstände zwischen unterschiedlichen Stäbchen (64 Paare) ungefähr dreimal höher ist als die zwischen zwei dicken (20) bzw. zwei dünnen Stäbchen (19). Das Ergebnis ist ebenfalls in Abb. 3.28 dargestellt. Die Resonanz  $f_{13}$  ist hier kaum noch erkennbar. Natürlich kann dieser Ansatz nur eine grobe Näherung sein, vernachlässigt er doch völlig die Kopplung der lateralen Resonanzen untereinander.

Eine Schlußfolgerung aus dieser Modellierung ist, daß man die störenden lateralen Resonanzen eventuell durch eine Variation der Stäbchendurchmesser unterdrücken kann. Wenn eine echte statistische Verteilung der Stäbchen im Komposit aus technologischen Gründen nicht möglich ist, könnte man versuchen, Stäbchen mit möglichst vielen verschiedenen Durchmessern herzustellen. Diese Vermutung bedarf jedoch noch der experimentellen Überprüfung.



**Abb. 3.29** Modifizierte Einheitszelle für unregelmäßige Modellstruktur mit einem dünnen und einem dicken Stäbchen (Draufsicht)

Aus den Ergebnissen der Modalanalyse in Abschnitt 3.3.1 ist ersichtlich, daß sich bei der Überlagerung von Dickenschwingung und lateraler Schwingung die Resonanzfrequenzen nicht stetig, sondern sprunghaft ändern. Um den Einfluß einer solchen Überlagerung auf das dynamische Verhalten eines 1-3 Komposits zu charakterisieren, wurde eine FEM-Modellierung mit der Frequenzganganalyse des FEM-Programms ANSYS durchgeführt.



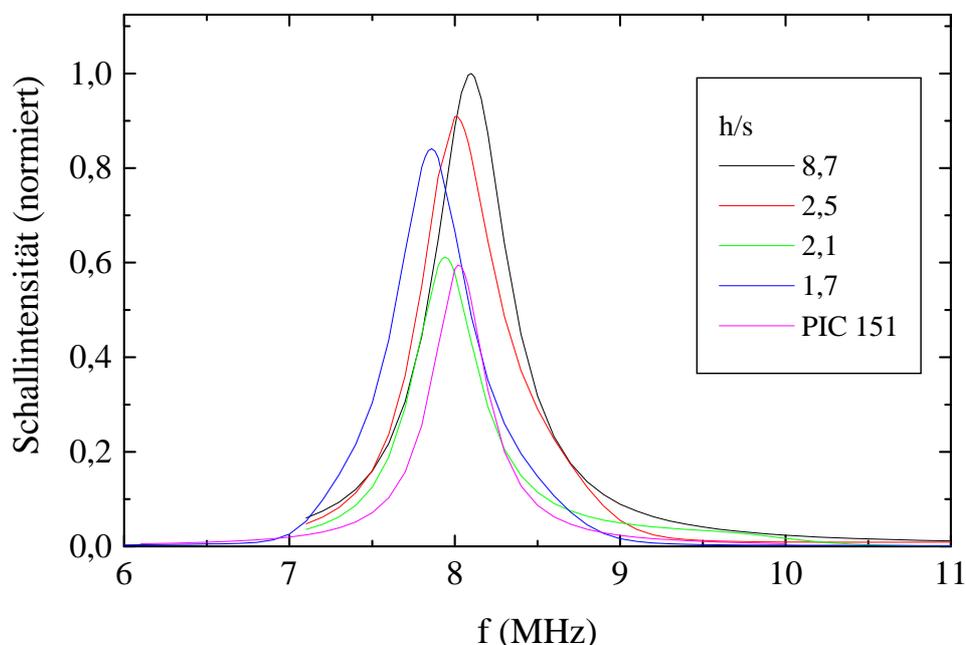
**Abb. 3.30** Impedanzspektrum von quadratischen Modellstrukturen (25 Vol.%) mit verschiedenen Aspektverhältnissen  $h/s$

In der Abb. 3.30 sind die berechneten Impedanzspektren für 1-3 Komposite mit einer quadratischen Anordnung bei verschiedenen Aspektverhältnissen  $h/s$  dargestellt. Der PZT-Gehalt der Einheitszelle betrug 25 Vol.%. Die Höhe wurde mit  $174 \mu\text{m}$  gewählt, so daß die Resonanz der Dickenschwingung bei 8 MHz lag. Bei einem Aspektverhältnis Höhe zu Stäbchenbreite von 8,7 liegt die Resonanz der ersten lateralen Schwingung bei mehr als 13 MHz. Wird das Aspektverhältnis durch eine größere Stäbchenbreite verringert, so verschieben sich die lateralen Resonanzen zu kleineren Frequenzen. Sie sind in der Abbildung des Betrages der Impedanz mit Pfeilen gekennzeichnet. Beim Aspektverhältnis  $h/s = 2,1$  kommt es zur Überlagerung von Dickenschwingung und erster lateraler Schwingung. Dies entspricht dem Verhältnis  $p/h = 0,954$  (Abb. 3.24, links).

Im Impedanzspektrum macht sich die Überlagerung nicht negativ bemerkbar, wenn man zunächst vernachlässigt, daß es zu einer teilweisen Überlagerung mit der zweiten lateralen Schwingung kommt. Dennoch ist dieser Fall für eine Anwendung des Komposits als Ultraschallwandler negativ. Dazu wird die Schallintensität  $J$  betrachtet, die in ein Medium mit dem Schallwellenwiderstand  $\rho_0 v_0$  abgestrahlt wird.  $\rho_0$  ist dabei die Dichte und  $v_0$  die Schallgeschwindigkeit des Mediums. Nach [58] berechnet man die Schallintensität nach

$$J = \frac{1}{2} \rho_0 v_0 (\omega U_z)^2 \quad , \quad (3.55)$$

wobei  $U_z$  die Schwingungsamplitude des Schallgebers im Resonanzfall ist.



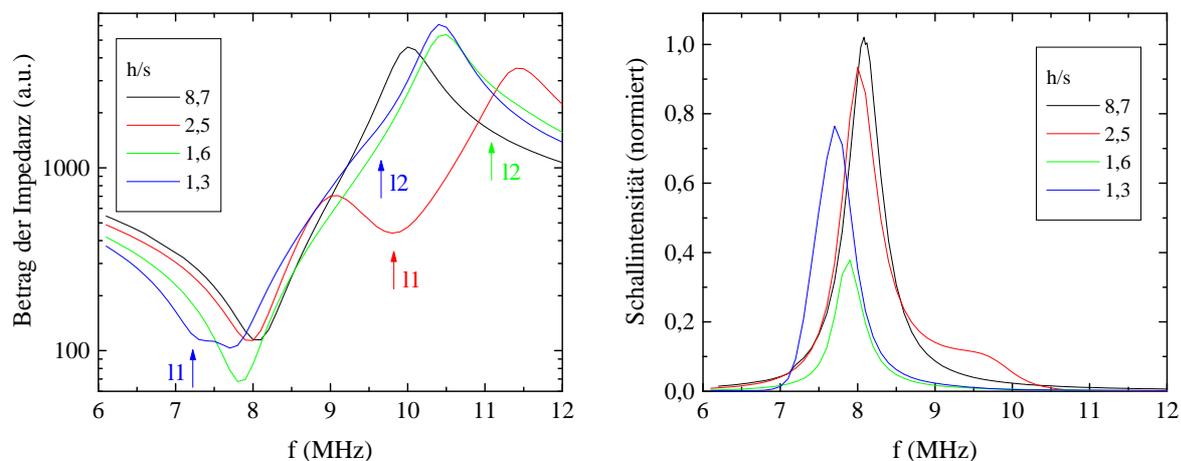
**Abb. 3.31** Schallintensität in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz für quadratische Modellstrukturen mit verschiedenen Aspektverhältnissen

Die Schwingungsamplitude des Komposits wurde nach Gl. (3.38) über die Oberfläche der Einheitszelle des FEM-Modells gemittelt entsprechend

$$U_z = \bar{u}_z = \frac{1}{A_{\text{ges}}} \sum_{i=0}^{N_{\text{eof}}} \left( \frac{A_i}{4} \sum_{j=1}^4 u_{z,ij} \right) . \quad (3.56)$$

Die Schallintensität  $J$  ist in Abb. 3.31 dargestellt. Man erkennt, daß bei der Überlagerung von Dickenschwingung und lateraler Schwingung die Schallintensität  $J$  deutlich kleiner wird und ungefähr den Wert für einen herkömmlichen Wandler annimmt. Bei der Modellierung des Wandlers aus Bulkkeramik wurde die gleiche Anregungsspannung wie für die Komposite verwendet. Die Anregungsfeldstärke ist dabei etwas geringer, da der Wandler aus Bulkkeramik auf Grund seiner höheren Dichte und elastischen Steifigkeit eine größere Dicke besitzen muß, um die gleiche Resonanzfrequenz der Dickenschwingung zu zeigen. Bei dem in Abb. 3.31 verwendeten Modell betrug sie  $h_{\text{bulk}} = 230 \mu\text{m}$ , im Vergleich zur Dicke des Komposits von  $174 \mu\text{m}$ . Die größere Schallintensität von 1-3 Kompositen mit einer ausreichend feinen inneren Struktur, d.h. einem großen Aspektverhältnis  $h/s$ , gegenüber Wandlern aus Bulkkeramik, korrespondiert mit dem höheren Kopplungsfaktor  $k_t$ .

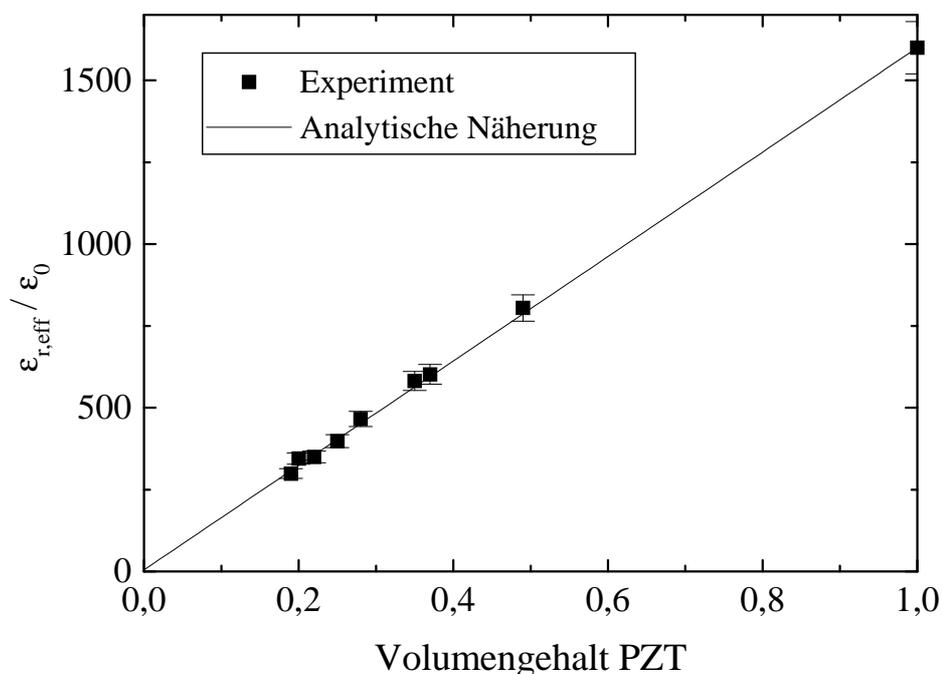
Die 1-3 Komposite mit hexagonaler Anordnung zylindrischer Stäbchen zeigen ein analoges Verhalten. Bei gleichem Volumengehalt kommt es erst bei wesentlich kleineren Aspektverhältnissen  $h/s$  zur Überlagerung von Dickenschwingung und erster lateraler Schwingung (Abb.3.32). Andererseits ist der Rückgang der Schallintensität auf ca. 40% gegenüber einem Komposit mit sehr großem Aspektverhältnis deutlich größer als bei der Modellstruktur mit quadratischer Anordnung. Die zweite laterale Schwingung ist bei hexagonalen Modellstrukturen so schwach, daß sie im Impedanzspektrum fast nicht zu erkennen ist. In Abb. 3.32 wurden daher die Resonanzfrequenzen, wie sie die Modalanalyse liefert, mit Pfeilen gekennzeichnet.



**Abb. 3.32** Betrag der Impedanz und Schallintensität von hexagonalen Modellstrukturen (25 Vol.%) mit verschiedenen Aspektverhältnissen in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz im Bereich der Dickenresonanz

### 3.4 Effektive Eigenschaften von Modellstrukturen

Die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 beschriebene Berechnung der effektiven dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Materialkoeffizienten von 1-3 Kompositen mittels analytischer Näherungslösungen und FEM-Modellierung wird im folgenden mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Die im Schlickerguß-Verfahren hergestellten 1-3 Komposite dienten dabei als Modellstrukturen. Es wurden 1-3 Komposite mit zylindrischen und quaderförmigen Keramikstäbchen und unterschiedlichen Anordnungen der Stäbchen in der Polymermatrix untersucht. Durch die Variation der Stäbchendurchmesser bzw. -kantenlänge sowie deren Abstand konnte der Volumengehalt der PZT-Keramik im Komposit im Bereich von 19 bis 58 Vol.% verändert werden. Im Anhang A.3 ist eine Übersicht über die verwendeten Modellstrukturen zu finden.



**Abb. 3.33** Abhängigkeit der effektiven Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{r,eff}$  von ungepolten Modellstrukturen vom PZT-Volumengehalt

#### 3.4.1 Effektive dielektrische Koeffizienten

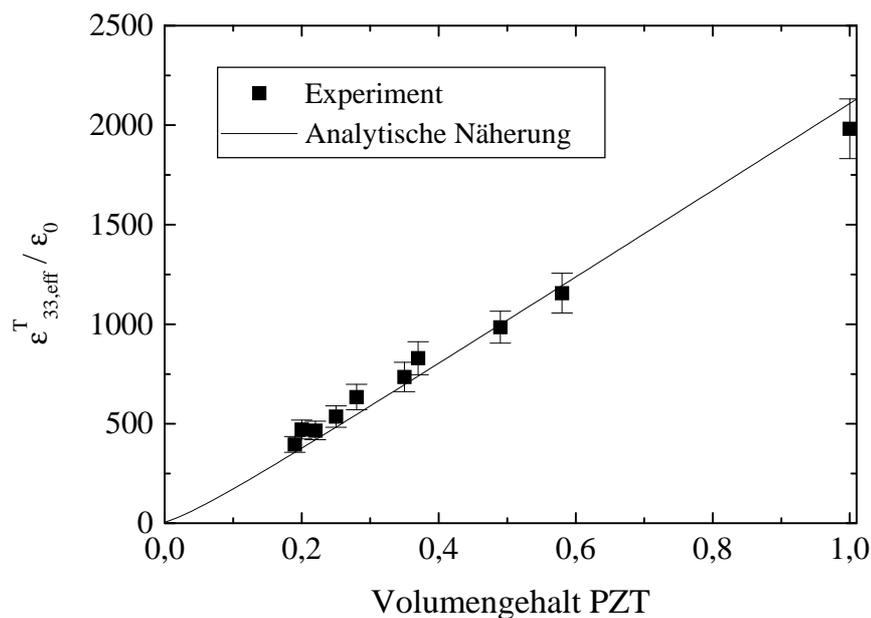
Auf Grund der guten Übereinstimmung zwischen den analytischen Lösungen und der FEM-Modellierung wird im weiteren auf die Darstellung der FEM-Ergebnisse verzichtet. Nur in den Fällen, in denen es größere Abweichungen gibt oder in denen keine analytische Näherungslösung zur Verfügung steht, werden die Resultate der FEM-Modellierung dargestellt.

An allen Modellstrukturen wurde zunächst im ungepolten Zustand die effektive relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{r,\text{eff}}$  gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.33 dargestellt. Die Messung der Kapazität  $C$  der 1-3 Komposite erfolgte am IKTS Dresden mit einer automatischen Meßbrücke an einem Impedanzanalysator HP 4194 A. Unter Verwendung der geometrischen Abmessungen der Probe wurde daraus die effektive relative Dielektrizitätskonstante berechnet

$$\epsilon_{r,\text{eff}} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{Ch}{A_C} \quad . \quad (3.57)$$

Es kennzeichnet  $h$  die Höhe (Dicke) und  $A_C$  die Elektrodenfläche der Probe. Die Meßfrequenz betrug 1 kHz bei einer Meßspannung von 0,5 V.

Vom Hersteller gab es keine Angabe über die relative Dielektrizitätskonstante der ungepolten Keramik. Dieser Wert wurde an einer Bulkprobe aus PIC151 experimentell bestimmt und für die Modellierung nach Gl. (3.20) verwendet. Die Modellierung stimmt sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die effektive Dielektrizitätskonstante nimmt linear mit dem Volumenanteil der PZT-Keramik zu.



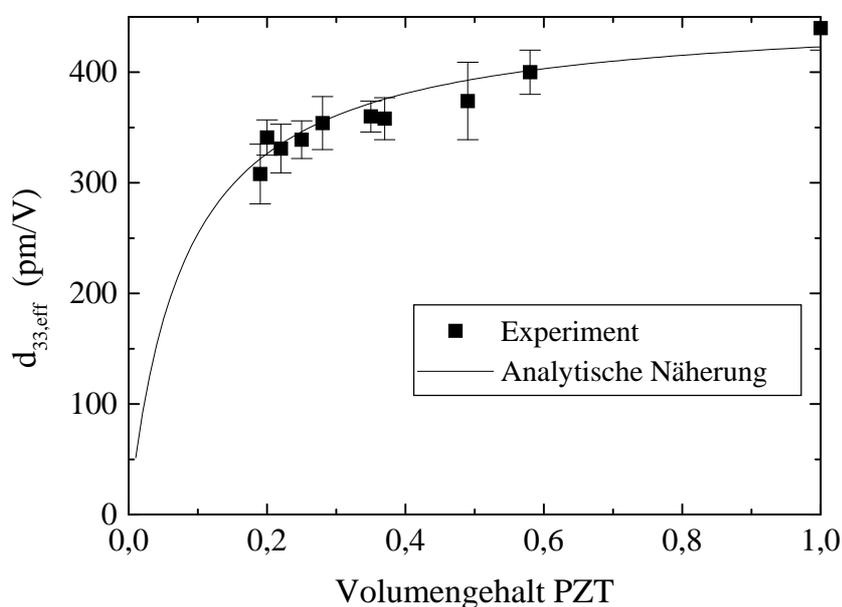
**Abb. 3.34** Effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,\text{eff}}^T$  von gepolten Modellstrukturen in Abhängigkeit vom PZT-Volumengehalt

Anschließend wurden die 1-3 Komposite im Ölbad mit ca. 3 kV/mm 30 Minuten gepolt. Nach weiteren 24 Stunden wurde die effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,\text{eff}}^T$  des gepolten Komposits in analoger Weise bestimmt. Die Messung erfolgte ebenfalls bei einer Frequenz von 1 kHz, also weit unterhalb der Resonanzfrequenzen. Laut IEC-Standard [88] handelt es sich somit um die freie Dielektrizitätskonstante des Komposits. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.34 dargestellt. Die

analytische Näherung ergibt sich aus Gl. (3.19). Hier wurde der vom Hersteller angegebene Wert der freien Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,a}^T = 2109 \epsilon_0$  für die Keramik verwendet. Die Modellierung der effektiven dielektrischen Eigenschaften stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,eff}^T$  des Komposits steigt in erster Näherung linear mit dem PZT-Volumenanteil an. Die Werte liegen dabei zwischen ca.  $400 \epsilon_0$  für einen PZT-Anteil von 19 Vol.% und ca.  $1000 \epsilon_0$  bei einem Anteil von 58 Vol.% PZT im Komposit.

### 3.4.2 Effektive piezoelektrische Koeffizienten

Der effektive piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,eff}$  wurde am Mikrodehnungsmeßplatz (s. Abschnitt 2.3) bei Raumtemperatur bestimmt. Die Meßfrequenz betrug 137 Hz bei einer maximalen Feldstärke von ca. 10 V/mm an der Probe. Es wurden von jeder Modellstruktur (gleiche Stäbchenform und -anordnung, gleicher PZT-Volumenanteil) mindestens drei Proben gemessen und daraus der Mittelwert bestimmt. Der Wert für eine Probe ergab sich aus mindestens fünf Messungen, da es sich bei dem verwendeten Meßprinzip im Gegensatz zur Bestimmung der Probenkapazität um eine lokale Messung der Dehnung des Komposits handelt und es dadurch zu leichten ortsabhängigen Schwankungen kommt.



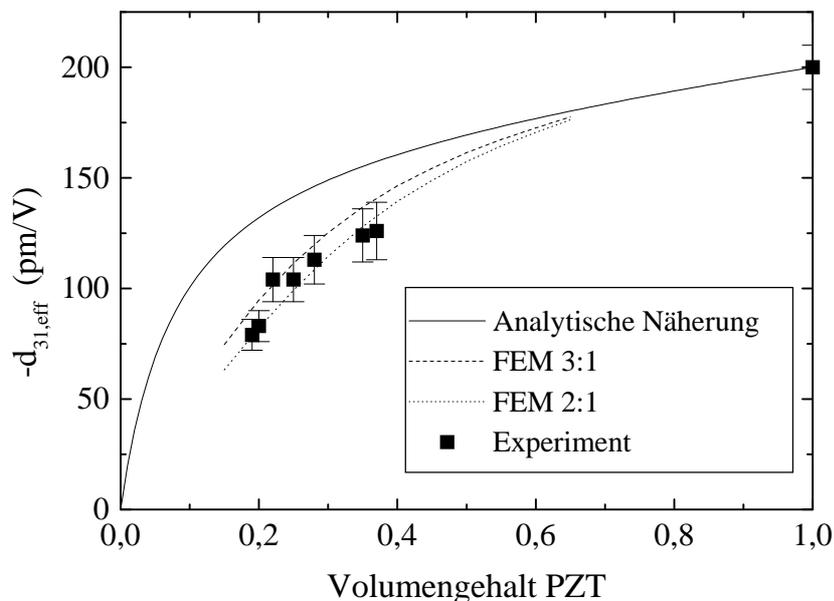
**Abb. 3.35** Effektiver Piezokoeffizient  $d_{33,eff}$  von Modellstrukturen in Abhängigkeit vom PZT-Volumengehalt

Die Ergebnisse der Bestimmung des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,eff}$  sind in Abb. 3.35 in Abhängigkeit vom PZT-Volumenanteil dargestellt. Selbst bei einem geringen PZT-Anteil von 20 Vol.% ist der effektive Piezokoeffizient des Komposits größer als 300 pm/V und damit bei

ca. 75 % des Bulkwertes von PIC151. Mit zunehmendem PZT-Anteil wird auch der effektive Piezokoeffizient größer. Der größte Wert wurde für den Komposit mit einem Volumengehalt  $v_a = 58 \text{ Vol.}\%$  mit  $d_{33,\text{eff}} = 395 \text{ pm/V}$  gemessen.

Die analytische Näherung wurde mit Gl. (3.17) berechnet. Sie stimmt gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Wie im Abschnitt 3.2.2 bereits diskutiert, kann der Oberflächeneffekt bei der hier verwendeten Meßmethode für diese Komposite vernachlässigt werden.

Etwas anders ist die Situation hingegen beim piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{31,\text{eff}}$ . Die experimentell am Mikrodehnungsmeßplatz bestimmten effektiven quasistatischen Koeffizienten  $d_{31,\text{eff}}$  der untersuchten Modellstrukturen weichen stark von den Ergebnissen der Modellierung ab (Abb. 3.36). Die analytische Näherungslösung sowie die FEM-Modellierungen, bei denen der Oberflächeneffekt vernachlässigt wird, sagen deutlich größere effektive Koeffizienten voraus. Die Ergebnisse der FEM-Modellierung sind nicht in dieser Abbildung dargestellt, die Übereinstimmung mit der analytischen Lösung wurde jedoch bereits im Abschnitt 3.2 gezeigt. Um die experimentellen Ergebnisse zu modellieren, muß offensichtlich der Einfluß der freien Oberfläche des Komposits berücksichtigt werden. Im Abschnitt 3.2.2 wurde gezeigt, daß dieser vom Aspektverhältnis der PZT-Stäbchen abhängt. Bei den Strukturen A bis G mit Probendicken zwischen 130 und 210  $\mu\text{m}$ , deren effektive Koeffizienten  $d_{31,\text{eff}}$  hier abgebildet sind, lag dieses Verhältnis zwischen 2:1 und 3:1. Für diese Aspektverhältnisse wurde eine FEM-Modellierung durchgeführt, die den Oberflächeneffekt an der Elektrodenseite berücksichtigt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 3.36 dargestellt. Der Unterschied zur analytischen Näherungslösung kann damit sehr gut erklärt werden.



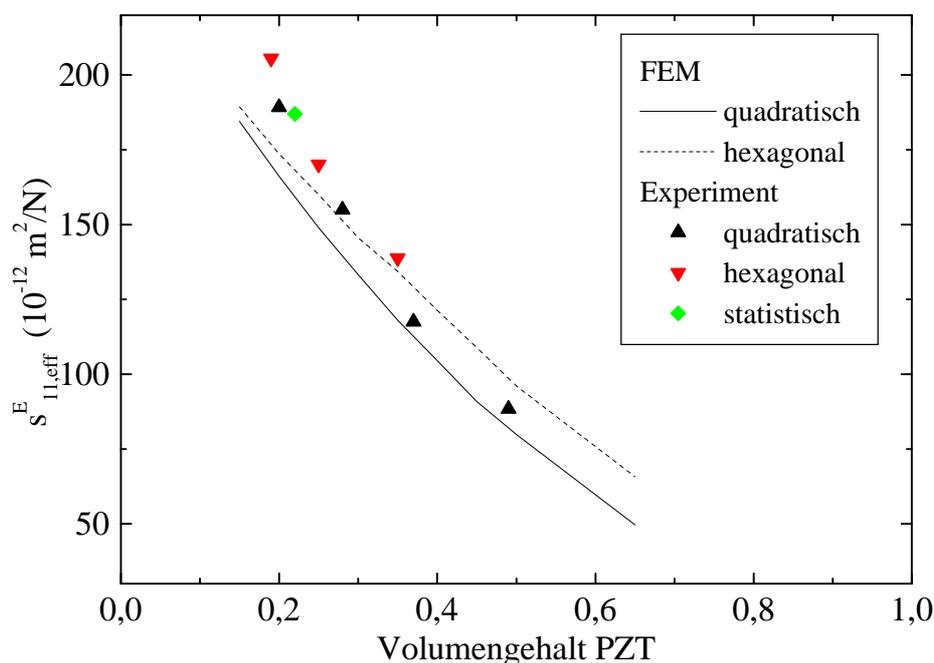
**Abb. 3.36** Effektiver Piezokoeffizient  $d_{31,\text{eff}}$  von Modellstrukturen in Abhängigkeit vom PZT-Anteil, Vergleich mit FEM-Modellierung unter Berücksichtigung des Oberflächeneffektes für verschiedene Aspektverhältnisse

### 3.4.3 Effektive elastische Koeffizienten

Die effektiven elastischen Eigenschaften wurden mittels Resonanzfrequenzmessungen an 1-3 Kompositen mit verschiedenen Geometrien bestimmt. Die Methode ist im Abschnitt 2.3.4 ausführlich beschrieben worden.

Zur Bestimmung des effektiven elastischen Koeffizienten wurden mit einem Impedanzanalyzer HP 4194A die Impedanzspektren von dünnen 1-3 Komposite aufgenommen. Die Dicke  $h$  der Proben lag im Bereich von ca. 0,2 mm, die Breite  $b$  und die Länge  $l$  standen dazu im Verhältnis  $l \geq 3b \geq 30h$ . In guter Näherung können diese Proben als Längsschwinger betrachtet werden. Als erste Schwingungsmode wird somit die Schwingung in Längsrichtung der Probe angeregt. Unter Verwendung der Gl. (2.33) kann aus der Resonanzfrequenz die effektive elastische Nachgiebigkeit  $s_{11,\text{eff}}^E$  berechnet werden. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 3.37 im Vergleich mit den Werten der FEM-Modellierung dargestellt. Eine analytische Näherungslösung für den elastischen Koeffizienten konnte, wie bereits beschrieben, nicht gefunden werden.

Die von der FEM-Modellierung gezeigte Abhängigkeit des effektiven elastischen Koeffizienten  $s_{11,\text{eff}}^E$  von der inneren Struktur der 1-3 Komposite wurde für größere PZT-Volumenanteile ( $> 30\%$ ) ansatzweise experimentell bestätigt. Eine gesicherte Aussage scheint in Anbetracht der doch geringen Anzahl verschiedener Strukturen nicht möglich.

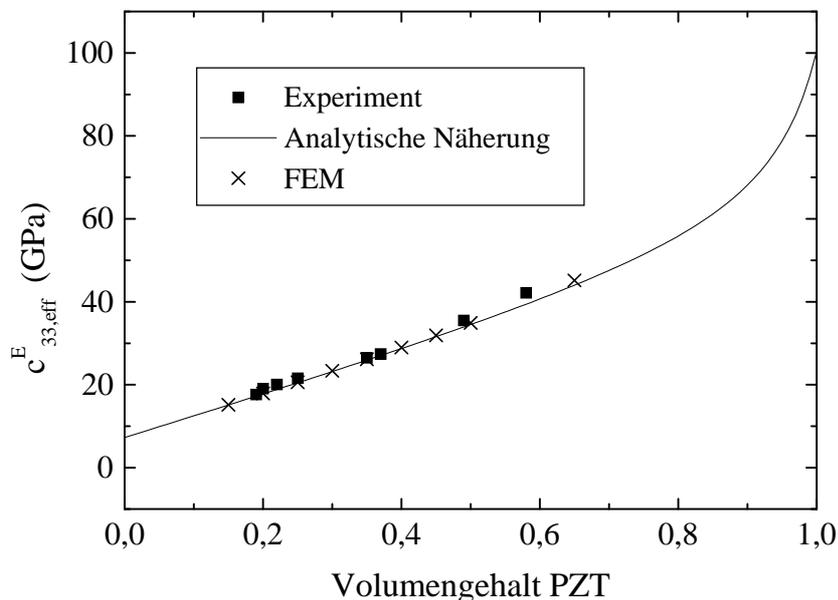


**Abb. 3.37** Effektive elastische Nachgiebigkeit  $s_{11,\text{eff}}^E$  für verschiedene Modellstrukturen im Vergleich mit FEM-Modellierung

Zur Bestimmung der effektiven elastischen Steifigkeit  $c_{33,\text{eff}}^E$  wurden die 1-3 Komposite zu Dickenschwingungen angeregt. Die Resonanzfrequenzen der Dickenschwingung lagen bei den

untersuchten Proben im Bereich von 6 bis 7 MHz. In diesem Bereich treten auf Grund der inneren Geometrie der periodischen Struktur weitere laterale Frequenzen auf. Die Auswertung dieser Resonanzspektren wurde im Abschnitt 3.3 ausführlich diskutiert.

Aus dem Impedanzspektrum wurden die Minimum- und Maximumfrequenzen in der Umgebung der Resonanz der Dickenschwingung bestimmt und mit Gl. (2.40)-(2.42) der elastische Koeffizient  $c_{33,\text{eff}}^E$  berechnet. Die Ergebnisse in Abhängigkeit vom Volumengehalt der Komposite sind in Abb. 3.38 dargestellt. Die effektiven Materialkoeffizienten sind im Unterschied zum Koeffizienten  $s_{11,\text{eff}}^E$  nicht von der inneren Struktur, sondern nur vom Volumengehalt der piezoelektrisch aktiven Phase abhängig. Die Modellierung mit Hilfe der analytischen Näherung und FEM ergab eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.



**Abb. 3.38** Effektive elastische Steifigkeit  $c_{33,\text{eff}}^E$  für verschiedene Modellstrukturen im Vergleich mit FEM-Modellierung und analytischer Näherung

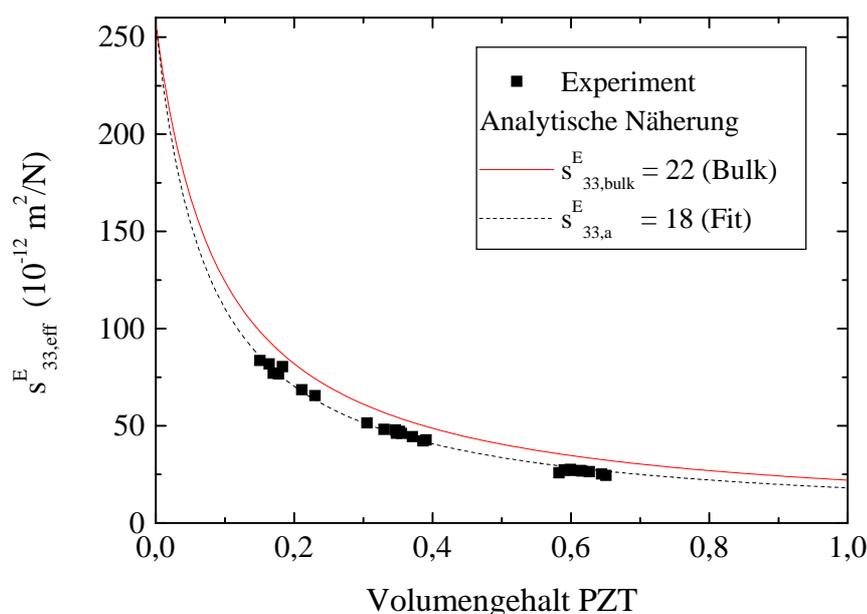
Weiterhin wurde die effektive elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,\text{eff}}^E$  von stäbchenförmigen 1-3 Kompositen mittels der Resonanzmethode bestimmt. Die dafür nötige Geometrie eines Zylinderschwingers (vgl. Kap. 2.3) konnte jedoch nicht mit der Abformtechnik erreicht werden, da hier die maximale Dicke der 1-3 Komposite bei ca. 0,5 mm liegt. Es wurden deshalb 1-3 Komposite verwendet, die zylinderförmige Stäbchen aus Soft-PZT Sonox<sup>®</sup>P53 (CeramTec GmbH, Germany) enthielten. Diese Stäbchen hatten einen Durchmesser von ca. 450  $\mu\text{m}$  und eine Länge von mehreren Zentimetern (vgl. Kap. 2.1). Je nach gewünschtem Volumengehalt wurden zwischen 6 und 25 Stäbchen in Epoxidharz eingebettet. Nach dem Einbetten wurden die Komposite auf Längen von 22 bzw. 10,5 mm geschnitten und an den Stirnseiten elektrodiert.

Die lateralen Abmessungen betragen je 2,2 mm. Das Verhältnis von Dicke zu Breite der Zylinderschwinger betrug daher 10:1 bzw. ca. 5:1. Ein Einfluß der unterschiedlichen Dicke auf die Bestimmung der effektiven elastischen Eigenschaften konnte nicht festgestellt werden.

In Abb. 3.39 ist die effektive Nachgiebigkeit  $s_{33,\text{eff}}^E$  für 1-3 Komposite mit verschiedenen Volumengehalten dargestellt. Die Werte wurden dabei aus den Resonanz- und Antiresonanzfrequenzen der Dickenschwingung mittels der Gl. (2.36)-(2.38) berechnet. Der Volumengehalt der Keramik wurde aus der effektiven Dichte der Komposite  $\rho_{\text{eff}}$ , sowie der Dichte des PZT  $\rho_a = 7800 \text{ kg/m}^3$  und der Dichte des Polymers  $\rho_p = 1150 \text{ kg/m}^3$  nach

$$v_a = \frac{\rho_{\text{eff}} - \rho_p}{\rho_a - \rho_p} \quad (3.58)$$

bestimmt, wobei die effektive Dichte aus der Masse und den Abmessungen der Proben berechnet wurde.



**Abb. 3.39** Effektive elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,\text{eff}}^E$  von Modellstrukturen im Vergleich mit analytischer Näherung

Unter Verwendung von Gl. (3.15) wurde die effektive Nachgiebigkeit  $s_{33,\text{eff}}^E$  aus den elastischen Koeffizienten der Komponenten berechnet. Dabei wurde für die Keramik der vom Hersteller angegebene Wert von  $s_{33,\text{bulk}}^E = 22,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  für eine Bulkkeramik mit der gleichen chemischen Zusammensetzung verwendet. Die Materialkoeffizienten sind im Anhang A.1 angegeben [94]. Die Ergebnisse der analytischen Näherung weichen relativ stark von den experimentellen Werten ab. Allerdings können die gemessenen Daten recht gut mit einem veränderten elastischen Koeffizienten  $s_{33,a}^E$  der Keramik gefittet werden. Die Eigenschaften des

Polymers wurden dabei konstant gelassen. Die Abweichung der elastischen Eigenschaften der PZT-Fasern von den Bulkwerten kann durch die unterschiedlichen Herstellungstechnologien dieser Keramiken erklärt werden. Auch bei anderen Parametern wie dem piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33}^T$  wurden nur 55-60% der typischen Werte der Bulkkeramik Sonox<sup>®</sup>P53 gemessen [76].

Trotz der Differenzen zwischen Experiment und Modellierung der elastischen Nachgiebigkeit wurden die Zylinderschwinger als Modellstrukturen für Faserkomposite verwendet, da diese Fasern im Vergleich zu dünnen Fasern über eine regelmäßige Form (keine Krümmung, konstanter Durchmesser) verfügen. Auf Grund ihrer geringen Anzahl konnten die Fasern außerdem relativ regelmäßig im Komposit angeordnet werden.

### 3.4.4 Kopplungsfaktor der Dickenschwingung $k_{t,\text{eff}}$

Aus den Impedanzspektren der 1-3 Komposite wurde der Kopplungsfaktor  $k_{t,\text{eff}}$  der Dickenschwingung mit

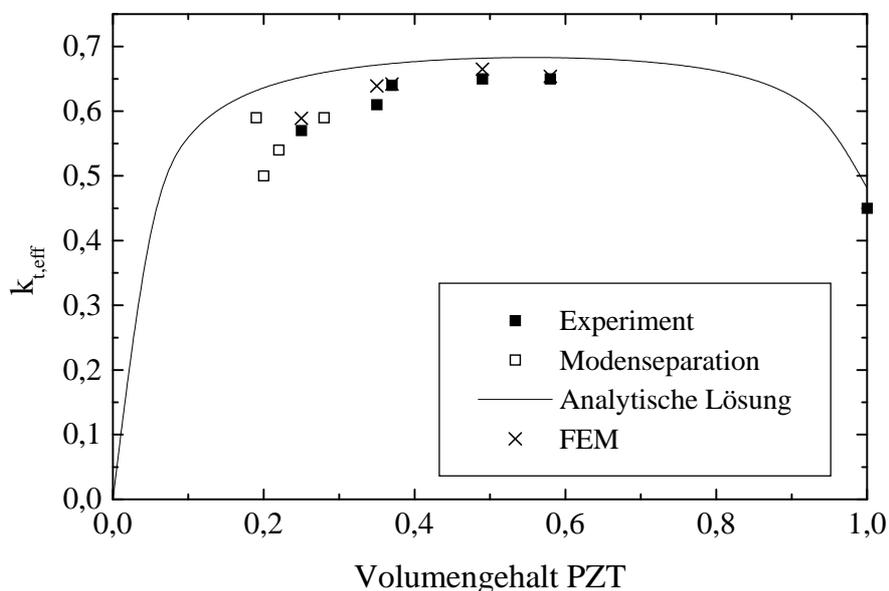
$$k_{t,\text{eff}}^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \quad (3.59)$$

bestimmt. Dabei sind  $f_r$  und  $f_a$  die Resonanz- bzw. Antiresonanzfrequenz der Dickenschwingung. In Abb. 3.40 werden die experimentell ermittelten Kopplungsfaktoren mit den Ergebnissen der Modellierung verglichen. Der Kopplungsfaktor  $k_t$  wurde nach Gl. (3.59) berechnet. Da das Aspektverhältnis der untersuchten Komposite wie bereits erwähnt nur bei 2:1 bis 3:1 lag, kam es bei 1-3 Kompositen mit geringeren Füllgraden zu Überlagerungen der Dickenschwingung mit der ersten lateralen Schwingung (vgl. Abschnitt 3.2). Insbesondere die Antiresonanzfrequenz  $f_a$  der Dickenschwingungsmode ist damit aus dem Spektrum nicht mehr bestimmbar. Um trotzdem einen Kopplungsfaktor berechnen zu können, bei dem der störende Einfluß der lateralen Mode vernachlässigt wird, wurde eine sogenannte Modenseparation durchgeführt [4]. Dabei wurde ein Ersatzschaltbild verwendet, daß aus der Parallelschaltung einer Kapazität  $C_0$  und zwei RLC-Reihenschwingkreisen besteht. Jedes dieser RLC-Glieder beschreibt eine Schwingungsmode. Dann wurden die Werte für die Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten so variiert, daß eine möglichst gute Anpassung der komplexen Impedanz an das experimentell bestimmte Impedanzspektrum erreicht wurde. Dann wurde das zweite RLC-Glied (laterale Mode) entfernt und das Impedanzspektrum der ungestörten Dickenschwingung berechnet. Daraus wurde nun ebenfalls nach Gl. (3.59) der Kopplungsfaktor bestimmt. Die in Abb. 3.40 angegebene analytische Lösung zur Berechnung des Kopplungsfaktors verwendet die effektiven Materialparameter des Komposits in der Form

$$k_{t,\text{eff}} = \frac{e_{33,\text{eff}}}{\sqrt{c_{33,\text{eff}}^D \epsilon_{33,\text{eff}}^S}} \quad (3.60)$$

Für den effektiven piezoelektrischen Spannungskoeffizient  $e_{33,\text{eff}}$ , die elastische Steifigkeit bei konstanter dielektrischer Verschiebung  $c_{33,\text{eff}}^D$  und die Dielektrizitätskonstante bei konstanter Dehnung  $\epsilon_{33,\text{eff}}^S$  wurden die von Smith in [23] angegebenen Formeln verwendet. Die recht deutlichen Abweichungen zwischen der analytischen Lösung und den experimentellen Ergebnissen können im wesentlichen auf die konkrete Probengeometrie zurückgeführt werden. Das geringe Aspektverhältnis der Stäbchen wirkt sich negativ auf den Kopplungsfaktor aus. Dies gilt insbesondere für geringe Volumengehalte [95, 5].

Hier zeigt sich der Vorteil der FEM-Modellierung: Durch die Verwendung von Einheitszellen mit verschiedenen Anordnungen der Stäbchen konnte der Kopplungsfaktor  $k_{t,\text{eff}}$  wesentlich genauer berechnet werden. Er wurde dabei analog zu den experimentellen Ergebnissen aus den Impedanzspektren nach Gl. (3.59) bestimmt. Spektren, bei denen es zu einer Überlagerung von Dicken- und erster lateraler Resonanz kam, wurden nicht ausgewertet. Es kann jedoch auf Grund der guten Übereinstimmung der modellierten und gemessenen Impedanzspektren davon ausgegangen werden, daß die Modenseparation bei den FEM-Spektren ähnliche Ergebnisse wie das Experiment liefern würde.



**Abb. 3.40** Effektiver Kopplungsfaktor  $k_{t,\text{eff}}$  der Dickenschwingung von Modellstrukturen im Vergleich mit analytischer Näherung und FEM-Modellierung

## **4 Berechnung der Materialkoeffizienten der piezoelektrischen Komponente aus den effektiven Kompositeigenschaften**

Im Kapitel 3 wurden die effektiven dielektrischen, elastischen und piezoelektrischen Eigenschaften von 1-3 Kompositen unter Verwendung der Materialkoeffizienten der piezoelektrisch aktiven Keramikphase und der passiven Polymermatrix berechnet. Dazu wurden Modellierungen mit der Finiten-Elemente-Methode (FEM) sowie analytische Näherungslösungen verwendet. Die analytischen Näherungen besitzen gegenüber der FEM den Vorteil, daß man den Berechnungsweg umkehren und aus den effektiven Materialkoeffizienten des 1-3 Komposits Rückschlüsse auf die Materialkoeffizienten der Einzelkomponenten ziehen kann. Bei Kenntnis der Eigenschaften der passiven Polymermatrix können somit die Eigenschaften der piezoelektrisch aktiven Phase berechnet werden.

Diese Vorgehensweise wird im folgenden verwendet, um die elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Materialparameter von dünnen PZT-Fasern zu bestimmen. Die Anwendung herkömmlicher Meßverfahren ist für Fasern mit Durchmessern zwischen 10 und 50  $\mu\text{m}$  so gut wie unmöglich, da die Fasern leicht zerbrechen. An Einzelfasern lassen sich u. a. Gefügeuntersuchungen zur Bestimmung von Korngrößen, Phasenbestand und Porosität durchführen, teilweise sind Zugversuche zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls möglich. Allerdings lassen sich damit nur ungepolte Fasern charakterisieren, da das Aufbringen von Elektroden und das Polen der Fasern große technische Schwierigkeiten bereitet.

Eine Alternative bietet hier die Einbettung der Fasern in eine Polymermatrix und die Bestimmung der effektiven Eigenschaften, wie sie bereits beschrieben wurde. Im folgenden Kapitel wird nun erläutert, wie daraus mit Hilfe der Modellierung mit analytischen Näherungslösungen die dielektrischen, elastischen und piezoelektrischen Koeffizienten der Fasern berechnet werden können. Bildlich gesprochen, dient der 1-3 Komposit in diesem Fall als eine Art "Probenhalter" zur Charakterisierung der eingebetteten piezoelektrischen Fasern.

### **4.1 Analytische Lösungen zur Berechnung der Materialkoeffizienten der aktiven Komponente**

Analytische Näherungslösungen für die effektiven Materialkoeffizienten von 1-3 Kompositen wurden im Abschnitt 3.1 bereitgestellt. Diese Berechnungsformeln lassen sich nach den jeweils zu bestimmenden Koeffizienten der aktiven Phase auflösen, die mit dem Index a bezeichnet werden. Als Eingangsgrößen gehen in die Berechnungen die Materialkoeffizienten der passiven Polymermatrix ein, die als bekannt vorausgesetzt und mit dem Index p bezeichnet werden. Das Polymer wird als isotrop angenommen, die in Kapitel 3 verwendeten elastischen Materialkoeffizienten werden deshalb durch

$$s_{33,p} = \frac{1}{Y_p}, \quad s_{13,p} = -\frac{\nu_p}{Y_p}, \quad s_{11,p} + s_{12,p} = \frac{1-\nu_p}{Y_p} \quad (4.1)$$

ersetzt.  $Y_p$  ist der Youngsche oder Elastizitätsmodul und  $\nu_p$  die Poissonzahl des Polymers. Die experimentell bestimmten effektiven Kompositparameter werden mit dem Index eff gekennzeichnet. In den meisten Fällen sind die Näherungslösungen allerdings von mehreren Koeffizienten der aktiven Phase abhängig, die bei der Auflösung nach einem Koeffizienten ebenfalls als Variable auftreten. Aus diesem Grunde war es notwendig, eine Strategie zur Bestimmung der charakteristischen Materialkoeffizienten der aktiven Phase zu erarbeiten, die im folgenden vorgestellt wird.

Der elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  der aktiven Phase wird durch Umstellung der Gl. (3.15) direkt aus der effektiven Nachgiebigkeit  $s_{33,eff}^E$  des Komposits berechnet

$$s_{33,a}^E = \frac{V_a s_{33,eff}^E}{1 - \nu_p s_{33,eff}^E Y_p}, \quad (4.2)$$

wobei  $\nu_a$  und  $\nu_p = 1 - \nu_a$  die Volumenanteile der aktiven und passiven Phase sind. Der effektive elastische Koeffizient  $s_{33,eff}^E$  kann z.B. aus der Resonanzfrequenz und dem Kopplungsfaktor  $k_{33}$  eines Zylinderschwingers bestimmt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Koeffizienten  $s_{33,a}^E$  bietet die Berechnung aus der effektiven elastischen Steifigkeit  $c_{33,eff}^E$ . Diese wird aus der Resonanzfrequenz und dem Kopplungsfaktor  $k_t$  eines Dickenschwingers, d.h. der Dickenresonanz einer dünnen Platte, ermittelt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten 1-3 Kompositen wurde diese Probengeometrie standardmäßig verwendet. Die Herstellung der Kompositproben und die Untersuchung mit Hilfe der Resonanzmethode ist ausführlich in Kapitel 2.3 beschrieben.

Die Näherungsformel Gl. (3.36) zur Berechnung des effektiven Koeffizienten  $c_{33,eff}^E$  lautet unter Verwendung der elastischen Koeffizienten für ein isotropes Polymer

$$c_{33,eff}^E = \frac{(v_p s_{33,a}^E Y_p + v_a) [v_a (s_{11,a}^E + s_{12,a}^E) Y_p + v_p (1 - \nu_p)] - 2 v_a \nu_p (s_{13,a}^E Y_p + \nu_p)^2}{s_{33,a}^E [v_a (s_{11,a}^E + s_{12,a}^E) Y_p + v_p (1 - \nu_p)] - 2 (v_p \nu_p^2 s_{33,a}^E + v_a s_{13,a}^E{}^2 Y_p)}. \quad (4.3)$$

Die effektive elastische Steifigkeit  $c_{33,eff}^E$  ist außer von den elastischen Eigenschaften der passiven Phase und den Volumenanteilen beider Phasen auch von den elastischen Koeffizienten  $s_{33,a}^E$ ,  $s_{13,a}^E$  und  $(s_{11,a}^E + s_{12,a}^E)$  der aktiven Phase abhängig. Dies scheint eine Auflösung nach  $s_{33,a}^E$  unmöglich zu machen. Andererseits stehen diese Koeffizienten nicht in einem beliebigen Verhältnis zu einander. Für PZT-Bulkkeramiken liegen diese Verhältnisse im Bereich von ca. 0,45-0,55 für  $(s_{11,a}^E + s_{12,a}^E)/s_{33,a}^E$  und -0,3 bis -0,37 für  $s_{13,a}^E/s_{33,a}^E$ . Setzt man diese Verhältnisse in Gl. (4.3) ein, so erhält man einen Ausdruck für  $c_{33,eff}^E$ , der nur noch  $s_{33,a}^E$  als einzigen

Koeffizienten der aktiven Phase enthält, in der Form

$$c_{33,\text{eff}}^E = \frac{(v_p s_{33,a}^E Y_p + v_a) [v_a A s_{33,a}^E Y_p + v_p (1 - v_p)] - 2 v_a v_p (B s_{33,a}^E Y_p + v_p)^2}{s_{33,a}^E [v_a A s_{33,a}^E Y_p + v_p (1 - v_p)] - 2(v_p v_p^2 s_{33,a}^E + v_a B^2 s_{33,a}^E Y_p)} \quad (4.4)$$

$$\text{mit} \quad A = \frac{s_{11,a}^E + s_{12,a}^E}{s_{33,a}^E} \quad (4.5)$$

$$\text{und} \quad B = \frac{s_{13,a}^E}{s_{33,a}^E} \quad (4.6)$$

Die Auflösung dieser Gleichung nach  $s_{33,a}^E$  führt zu einer quadratischen Gleichung mit der Lösung

$$s_{33,a}^E = -\frac{q}{2p} + \sqrt{\frac{q^2}{4p^2} - \frac{r}{p}} \quad (4.7)$$

$$\text{mit} \quad p = v_a Y_p (c_{33,\text{eff}}^E - v_p Y_p) (A - 2B^2) \quad (4.8)$$

$$q = v_p (1 - v_p) (c_{33,\text{eff}}^E - v_p Y_p) + 2 v_p v_p (2 v_a B Y_p - c_{33,\text{eff}}^E v_p) - v_a^2 A Y_p \quad (4.9)$$

$$\text{und} \quad r = v_a v_p (2v_p^2 + v_p - 1) \quad (4.10)$$

An dieser Stelle sei bemerkt, daß die mit diesen zwei verschiedenen Methoden bestimmten Werte für  $s_{33,a}^E$  nicht übereinstimmen müssen. Grund dafür sind die unterschiedlichen Frequenzbereiche, in denen die Resonanzfrequenzen liegen. Bei einem Zylinderschwinger aus einem 1-3 Komposit mit ca. 25 Vol.% und einer Höhe von 1 cm beispielsweise liegt die Resonanzfrequenz im Bereich von 100 kHz. Der gleiche Komposit als dünne Platte mit einer Dicke von 0,2 mm hat seine Dickenresonanz bei ca. 7 MHz.

Die Berechnung des elastischen Koeffizienten  $s_{13,a}^E$  ist ebenfalls prinzipiell möglich. Aus Gl. (3.15) folgt

$$s_{13,a}^E = s_{13,\text{eff}}^E + \frac{v_p}{v_a} s_{33,a}^E \left( \frac{s_{13,\text{eff}}^E}{s_{33,p}} - 1 \right) \quad (4.11)$$

Allerdings setzt die Bestimmung des effektiven Koeffizienten  $s_{13,\text{eff}}^E$  nach Gl. (2.45) die

Kenntnis der effektiven elastischen Koeffizienten  $s_{11,\text{eff}}^E$  und  $s_{12,\text{eff}}^E$  voraus. Diese können aus der Radialschwingung einer dünnen Kreisscheibe bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit war es allerdings nicht möglich, 1-3 Komposite mit einer solchen Geometrie zu untersuchen.

Der effektive piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,\text{eff}}$  wird mit Hilfe der Gl. (3.17) berechnet. Durch Umstellung der Formel erhält man

$$d_{33,a} = d_{33,\text{eff}} \left( 1 + \frac{v_p}{v_a} s_{33,a}^E Y_p \right) . \quad (4.12)$$

Dabei wird der eben bestimmte elastische Koeffizient  $s_{33,a}^E$  verwendet.

Experimentell kann der effektive Piezokoeffizient  $d_{33,\text{eff}}$  durch quasistatische Messungen oder Resonanzuntersuchungen an einem Zylinderschwinger bestimmt werden (vgl. Abschnitt 2.3).

Anschließend kann aus dem effektiven Piezokoeffizienten  $d_{31,\text{eff}}$  (Gl. (3.18)) der Piezokoeffizient  $d_{31,a}$  der aktiven Phase mit Hilfe des Ausdrucks

$$d_{31,a} = \frac{1}{v_a} d_{31,\text{eff}} + \frac{v_p}{v_a} d_{33,\text{eff}} \left( v_p + s_{13,a}^E Y_p \right) \quad (4.13)$$

berechnet werden. Dabei wurde der Piezokoeffizient  $d_{33,a}$  der aktiven Phase durch Gl. (4.12) ersetzt. Für den elastischen Koeffizienten  $s_{13,a}^E$  wird analog zur Vorgehensweise bei der Berechnung von  $s_{33,a}^E$  das Verhältnis B (Gl. (4.6)) verwendet.

Der effektive Piezokoeffizient  $d_{31,\text{eff}}$  kann durch quasistatische Messungen am Mikrodehnungsmeßplatz oder durch Messung der Resonanzfrequenz eines Längsschwingers bestimmt werden. Zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante des 1-3 Komposits kann dieser als Parallelschaltung von aktiver und passiver Phase betrachtet werden. Die effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,\text{eff}}^T$  ergibt sich somit aus der Summe der Dielektrizitätskonstanten der Komponenten unter Berücksichtigung des Volumengehaltes

$$\epsilon_{33,\text{eff}}^T = v_a \epsilon_{33,a}^* + v_p \epsilon_{33,p} . \quad (4.14)$$

Bei ungepolten 1-3 Kompositen ist diese Berechnung korrekt. Jedoch erhält die Keramik erst während des Polungsvorganges eine ausgezeichnete Richtung. Deshalb wird für die Dielektrizitätskonstante des ungepolten Komposits die Bezeichnung  $\epsilon_{r,\text{eff}}$  verwendet, die sich nach Gl. (3.20) aus

$$\epsilon_{r,\text{eff}} = v_a \epsilon_{r,a} + v_p \epsilon_p \quad (4.15)$$

berechnet. Die Dielektrizitätskonstante der ungepolten Keramikphase ergibt sich damit aus

$$\epsilon_{r,a} = \frac{\epsilon_{r,\text{eff}} - v_p \epsilon_p}{v_a} . \quad (4.16)$$

Die piezoelektrische Phase ist mechanisch nicht frei, sondern wird durch das umgebende Polymer an der Ausdehnung gehindert. Deshalb entsteht beim Anlegen eines elektrischen Feldes und der damit verbundenen piezoelektrischen Dehnung in der aktiven Phase eine mechanische Spannung. Für die nach Gl. (4.14) berechnete Dielektrizitätskonstante der aktiven Komponente gilt

$$\varepsilon_{33,a}^S < \varepsilon_{33,a}^*(v_a) < \varepsilon_{33,a}^T \quad (4.17)$$

Der Wert von  $\varepsilon_{33,a}^*$  ist abhängig vom Volumengehalt und dem daraus resultierenden Grad der Klemmung im Polymer. Je kleiner der Anteil der piezoelektrischen Phase, d.h., je mehr umgebendes Polymer bei der Dehnung bei angelegtem elektrischen Feld verformt werden muß, umso kleiner ist die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{33,a}^*$ . Dieser Effekt ist bei der Berechnung der effektiven Dielektrizitätskonstante mit Hilfe von Gl. (3.19) berücksichtigt in der Form

$$\varepsilon_{33,\text{eff}}^T = v_a \varepsilon_{33,a}^T + v_p \varepsilon_p - \frac{d_{33,a}^2}{\left( \frac{s_{33,a}^E}{v_p} + \frac{1}{v_a Y_p} \right)} \quad (4.18)$$

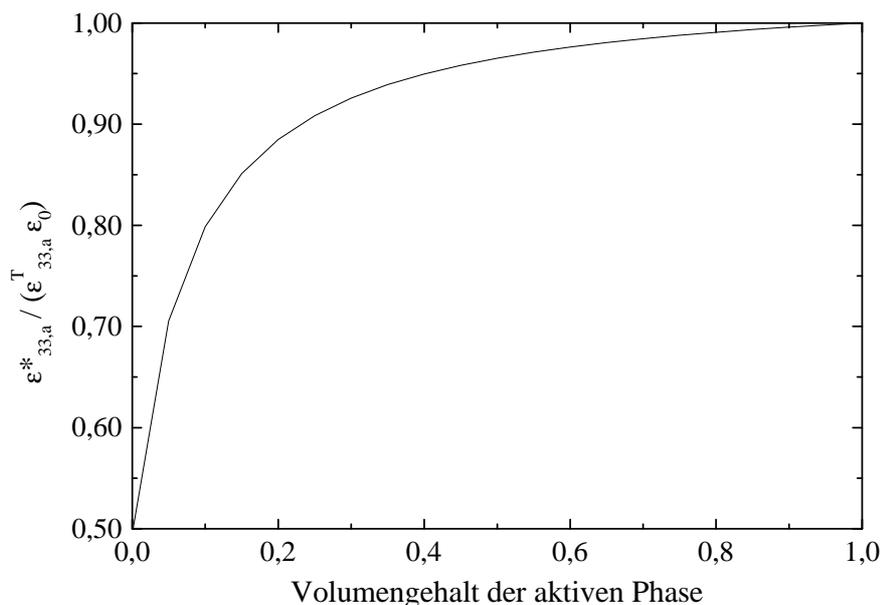
Durch Vergleich von Gl. (4.13) und (4.18) ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{33,a}^*$

$$\varepsilon_{33,a}^* = \varepsilon_{33,a}^T - \frac{d_{33,a}^2}{\left( s_{33,a}^E + \frac{v_a}{v_p} \frac{1}{Y_p} \right)} \quad (4.19)$$

In Abb. 4.1 ist die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{33,a}^*$  vom Volumengehalt der aktiven Phase dargestellt. Zum besseren Vergleich wurde sie auf den Wert der freien Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{33,a}^T$  normiert. Man erkennt, daß besonders bei geringen Volumengehalten die Dielektrizitätskonstante der piezoelektrischen Komponente stark vom Volumengehalt abhängt. Um die Dielektrizitätskonstante der aktiven Komponente von Kompositen mit verschiedenen Volumengehalten miteinander sowie mit Werten von Bulkkeramiken vergleichen zu können, müssen die mechanischen Randbedingungen eindeutig definiert sein. Aus diesem Grund muß die Umrechnung in

$$\varepsilon_{33,a}^T = \frac{\varepsilon_{33,\text{eff}}^T - v_p \varepsilon_p}{v_a} + \frac{v_p}{v_a} Y_p d_{33,\text{eff}}^2 \left( 1 + \frac{v_p}{v_a} s_{33,a}^E Y_p \right) \quad (4.20)$$

erfolgen. Dabei wurde in Gl. (4.18) der Piezokoeffizient  $d_{33,a}$  durch den experimentell bestimmten effektiven Koeffizienten  $d_{33,\text{eff}}$  ersetzt (Gl. (4.12)).



**Abb. 4.1** Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,a}^*$  vom Volumengehalt der aktiven Phase, normiert

## 4.2 Fehlerrechnung

Für eine Bewertung der Zuverlässigkeit bzw. Anwendbarkeit der gezeigten Vorgehensweise zur Bestimmung der charakteristischen Koeffizienten folgt in diesem Abschnitt eine Fehlerbetrachtung.

Der relative Fehler einer Funktion  $f$  mit den unabhängigen Variablen  $a, b, c, \dots$  an der Stelle ( $a = a_0, b = b_0, c = c_0, \dots$ ) ergibt sich aus

$$\delta f(a_0, b_0, c_0, \dots) = \frac{\frac{df(a, b_0, c_0, \dots)}{da} \Delta a + \frac{df(a_0, b, c_0, \dots)}{db} \Delta b + \frac{df(a_0, b_0, c, \dots)}{dc} \Delta c + \dots}{f(a_0, b_0, c_0, \dots)} \quad (4.21)$$

$$= C_a \delta a + C_b \delta b + C_c \delta c + \dots$$

Die Formeln zur Berechnung der relativen Fehler für die Rückrechnung der dielektrischen, elastischen und piezoelektrischen Koeffizienten aus dem vorangegangenen Abschnitt sind im Anhang A.2 angegeben. An dieser Stelle werden nur die Faktoren  $C_i$  betrachtet, um den Einfluß der relativen Fehler der Eingangsgrößen auf den jeweiligen Koeffizienten abschätzen und bewerten zu können. Diese Vorfaktoren  $C_i$  wurden aus den Materialkoeffizienten der Soft-PZT Keramik PIC151 und dem Polymer Araldit 2020 (s. Anhang A.1) jeweils für die Volumengehalte 15, 25 und 50 Vol.% der aktiven Phase berechnet. Die normalerweise experimentell zu

bestimmenden effektiven Koeffizienten des Komposits wurden mit Hilfe der entsprechenden Formeln aus Abschnitt 3.1 bestimmt.

Wird der elastische Koeffizient  $s_{33,a}^E$  mit Hilfe der Gl. (4.2) berechnet, ergibt sich der relative Fehler aus

$$\delta s_{33,a}^E = C_{s_{33,eff}^E} \delta s_{33,eff}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (4.22)$$

Die Werte für die Vorfaktoren  $C_i$  für die Volumengehalte von 15, 25 und 50 % sind in Tab. 4.1 dargestellt. Die Genauigkeit der Berechnung des Koeffizienten  $s_{33,a}^E$  wird mit zunehmendem Volumengehalt der aktiven Phase größer. Zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften von PZT-Fasern mit Hilfe eines Zylinderschwingers sollten demnach Komposite mit einem möglichst großen Anteil an Fasern verwendet werden. Am stärksten geht die experimentell bestimmte Nachgiebigkeit  $s_{33,eff}^E$  in die Berechnung ein. Allerdings ist der Einfluß des Fehler  $\delta s_{33,eff}^E$  selbst bei geringen Volumenanteilen  $v_a$  als gering zu bewerten. Am geringsten ist der Einfluß des Fehlers der elastischen Eigenschaften des Polymers.

$v_a$	0.15	0.25	0.5
$C_{s_{33,eff}^E}$	1,42	1,22	1,07
$C_{Y_p}$	0,42	0,22	0,07
$C_{v_a}$	0,93	0,93	0,93

**Tabelle 4.1** Vorfaktoren zur Berechnung des relativen Fehlers der elastischen Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  aus  $s_{33,eff}^E$  nach Gl. (4.2)

Die Methode der Bestimmung des elastischen Koeffizienten  $s_{33,a}^E$  der Fasern aus dem effektiven elastischen Koeffizienten  $s_{33,eff}^E$ , der mit Hilfe der Resonanzmethode an einem Zylinderschwinger bestimmt wird, ist vom Standpunkt der Fehlerrechnung als geeignet einzuschätzen. Bestimmt man unter Verwendung der Gl. (4.7) den elastischen Koeffizienten  $s_{33,a}^E$  der aktiven Komponente aus der Resonanzfrequenz der Dickenschwingung einer dünnen Platte, so berechnet sich der relative Fehler

$$\delta s_{33,a}^E = C_A \delta A + C_B \delta B + C_{c_{33,eff}^E} \delta c_{33,eff}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_p} \delta v_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (4.23)$$

mit den in Tab. 4.2 angegebenen Vorfaktoren.

Die Genauigkeit mit der  $s_{33,a}^E$  bestimmt werden kann, hängt in erster Linie von der experimentell bestimmten effektiven Steifigkeit  $c_{33,eff}^E$  ab. Der Einfluß dieses Fehlers wird mit zunehmendem Volumengehalt der aktiven Phase im Komposit geringer. Bei Kompositen mit einem geringen Volumengehalt  $v_a < 20$  Vol.% muß die Poissonzahl des Polymers möglichst genau bekannt sein. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Kompositen, die in den meisten Fällen mehr als 20 Vol.%

$v_a$	0,15	0,25	0,50
$C_A$	0,011	0,014	0,027
$C_B$	0,16	0,18	0,25
$C_{c_{33,eff}^E}$	3,6	2,8	2,4
$C_{Y_p}$	0,9	0,55	0,31
$C_{v_p}$	2,3	1,1	0,9
$C_{v_a}$	1,01	1,03	1,05

**Tabelle 4.2** Vorfaktoren zur Berechnung des relativen Fehlers der elastischen Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  aus  $c_{33,eff}^E$  nach Gl. (4.4)

piezoelektrische Keramik enthielten, geht der relative Fehler der Poissonzahl  $v_p$  näherungsweise mit dem Faktor 1 in den Gesamtfehler ein. Im gleichen Verhältnis pflanzt sich auch der relative Fehler des Volumengehaltes  $v_a$  fort. Allerdings ist hier der Vorfaktor relativ konstant für den Bereich  $0,15 \leq v_a \leq 0,50$ . Für den Youngschen Modul  $Y_p$  des Polymers gilt ähnliches wie für Poissonzahl und effektive Steifigkeit. Je größer der Anteil der piezoelektrisch aktiven Phase, um so kleiner wird der Gesamtfehler bei der Berechnung von  $s_{33,a}^E$ .

Die Verhältnisse A und B der elastischen Koeffizienten ( $s_{11,a}^E + s_{12,a}^E$ ) bzw.  $s_{13,a}^E$  zu  $s_{33,a}^E$ , die als Annahmen in die Berechnung eingehen, haben so gut wie keinen Einfluß auf den Gesamtfehler. Man kann also durchaus die von Bulkkeramiken bekannten Verhältnisse verwenden, da selbst eine Abweichung von 10 % zwischen der angenommenen und dem wirklichen Wert nur mit 0,2 % bei der Variable A und mit 2 % bei der Variable B zum Gesamtfehler beitragen.

Somit ist diese Methode trotz der Verwendung von Abschätzungen für die Verhältnisse der unbekannt elastischen Koeffizienten der piezoelektrischen Komponente zur Berechnung des Koeffizienten  $s_{33,a}^E$  geeignet. Allerdings beeinflusst die Meßgenauigkeit des effektiven elastischen Koeffizienten des Komposits den Gesamtfehler in stärkerem Maße als bei der vorangegangenen Methode der Berechnung aus dem Koeffizienten  $s_{33,eff}^E$ .

Der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,a}$  der piezoelektrischen Komponente wird mit Hilfe der Gl. (4.12) berechnet. Der relative Fehler ergibt sich aus

$$\delta d_{33,a} = C_{d_{33,eff}} \delta d_{33,eff} + C_{s_{33,a}^E} \delta s_{33,a}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (4.24)$$

Die Vorfaktoren der relativen Fehler der Eingangsgrößen sind in Tabelle 4.3 wiederum für drei verschiedene Volumengehalte angegeben.

Der Meßfehler des experimentell bestimmten effektiven Piezokoeffizienten  $d_{33,eff}$  des Komposits geht unabhängig von Volumengehalt mit dem Faktor 1 als Hauptfehlerquelle in den Gesamtfehler ein. Allerdings ist es gerade bei Faserkompositen, in denen die Fasern unregelmäßig in der Polymermatrix angeordnet sind, erfahrungsgemäß von Vorteil, wenn der Volumengehalt nicht unter 20 Vol.% liegt. Wird der Koeffizient  $d_{33,eff}$  mit dem

Kapazitätssondenprinzip am Mikrodehnungsmeßplatz bestimmt, so ist dies ein lokaler Wert der Stelle, an der der Stößel auf der Probe aufsitzt. Dadurch kommt es auf Grund der statistischen Verteilung der Fasern im Komposit zu statistischen Schwankungen der Meßwerte, da der lokale Volumengehalt vom mittleren Volumengehalt des Komposits abweichen kann. Bei der Bestimmung der effektiven Piezokoeffizienten des Komposits wurde deshalb immer eine Mittelung über mehrere Meßwerte vorgenommen. Je größer der Volumengehalt der Fasern im Komposit ist, um so geringer sind die statistischen Schwankungen.

$v_a$	0,15	0,25	0,50
$C_{d_{33,eff}}$	1	1	1
$C_{s_{33,a}}$	0,30	0,18	0,07
$C_{Y_p}$	0,30	0,18	0,07
$C_{v_a}$	0,35	0,24	0,14

**Tabelle 4.3** Vorfaktoren zur Berechnung des relativen Fehlers des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,a}$  nach Gl. (4.12)

Die Genauigkeit der elastischen Eigenschaften der Komponenten sowie des Volumengehaltes selbst sind relativ unkritisch für den Gesamtfehler. Die Fehlerfortpflanzung ist gering, die Methode kann zur Rückrechnung des Piezokoeffizienten aus den effektiven Kompositeigenschaften verwendet werden.

Der relative Fehler des Piezokoeffizienten  $d_{31,a}$  (Gl. (4.13)) ergibt sich aus den relativen Fehlern

$$\delta d_{31,a} = C_{d_{31,eff}} \delta d_{31,eff} + C_{d_{33,eff}} \delta d_{33,eff} + C_{s_{13,a}}^E \delta s_{13,a}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_p} \delta v_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (4.25)$$

mit den Vorfaktoren, die in die Tabelle 4.4 für drei verschiedene Volumengehalte angegeben sind.

Der Gesamtfehler nimmt generell mit zunehmendem Volumengehalt der aktiven Phase ab. Zur Bestimmung des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{31,a}$  von piezoelektrischen Fasern sollten möglichst Komposite mit einem hohen Fasergehalt untersucht werden. Den größten Einfluß auf den relativen Fehler des berechneten Koeffizienten  $d_{33,a}$  haben die experimentell bestimmten effektiven Piezokoeffizienten  $d_{33,eff}$  und  $d_{31,eff}$  des Komposits. Bei geringen Volumengehalten (<25%) ist der Fehler durch die Poissonzahl des Polymers ebenfalls relativ groß.

Die Methode der Berechnung des Koeffizienten  $d_{31,a}$  aus den effektiven Kompositeigenschaften muß als relativ ungenau eingeschätzt werden. Bei den verwendeten Kompositen mit Volumenanteilen von ca. 25 % der aktiven Phase erhält man selbst bei Meßgenauigkeiten von 3 % für die effektiven Größen  $d_{33,eff}$  und  $d_{31,eff}$  einen relativen Gesamtfehler von 15 % und mehr.

$v_a$	0,15	0,25	0,50
$C_{d_{31,eff}}$	3,78	2,71	1,65
$C_{d_{33,eff}}$	2,78	1,71	0,65
$C_{s_{13,a}}$	0,22	0,13	0,05
$C_{Y_p}$	0,22	0,13	0,05
$C_{v_p}$	2,99	1,84	0,7
$C_{v_a}$	0,51	0,43	0,35

**Tabelle 4.4** Vorfaktoren zur Berechnung des relativen Fehlers des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,a}$  nach Gl. (4.13)

Der relative Fehler der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{r,a}$  der ungepolten Keramikphase (Gl. (4.16)) setzt sich aus den relativen Fehlern der Dielektrizitätskonstanten des Komposits und des Polymers sowie dem relativen Fehler des Volumengehaltes  $v_a$  zusammen entsprechend der Formel

$$\delta \varepsilon_{r,a} = C_{\varepsilon_{eff}} \delta \varepsilon_{eff} + C_{\varepsilon_p} \delta \varepsilon_p + C_{v_a} \delta v_a \quad . \quad (4.26)$$

Die Werte der Vorfaktoren für drei verschiedene Volumengehalte sind in Tabelle 3.5 zu finden. Die relativen Fehler der experimentell bestimmten effektiven Dielektrizitätskonstante des ungepolten Komposits und der Volumengehalt  $v_a$  gehen mit dem Faktor 1, unabhängig vom Volumengehalt in den Gesamtfehler ein. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_p$  des Polymers auf die Berechnung des Koeffizienten  $\varepsilon_{r,a}$  kann vernachlässigt werden.

$v_a$	0,15	0,25	0,50
$C_{\varepsilon_{r,eff}}$	1,02	1,01	1,00
$C_{\varepsilon_p}$	0,02	0,01	0,003
$C_{v_a}$	0,997	0,997	0,997

**Tabelle 4.5** Vorfaktoren zur Berechnung des relativen Fehlers der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{r,a}$  der ungepolten Keramik nach Gl. (4.16)

Die Dielektrizitätskonstante der gepolten Keramik  $\varepsilon_{33,a}^T$  berechnet sich aus Gl. (4.18). Der relative Fehler ergibt sich aus

$$\delta \varepsilon_{33,a}^T = C_{\varepsilon_{33,eff}^T} \delta \varepsilon_{33,eff}^T + C_{\varepsilon_p} \delta \varepsilon_p + C_{d_{33,eff}} \delta d_{33,eff} + C_{s_{33,a}^E} \delta s_{33,a}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_a} \delta v_a \quad , \quad (4.27)$$

mit den in Tab. 4.6 angegebenen Vorfaktoren.

Auch wenn die Formel zur Berechnung der freien Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,a}^T$  der gepolten Keramik durch den Korrekturterm vergleichsweise kompliziert ist, so ist der Einfluß der zusätzlichen Variablen auf den Gesamtfehler als sehr gering einzuschätzen. Der relative Fehler  $\delta \cdot \epsilon_{33,a}^T$  wird hauptsächlich durch die Genauigkeit der experimentell bestimmten Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,eff}^T$  und des Volumengehaltes  $v_a$  bestimmt.

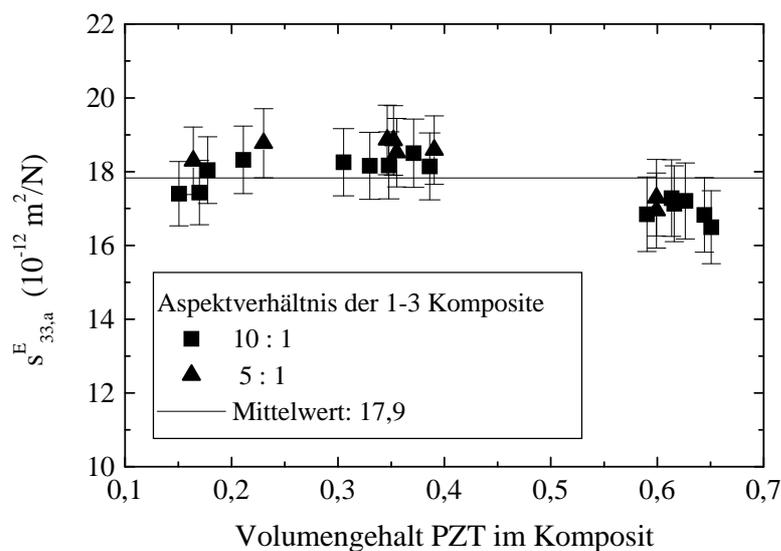
$v_a$	0,15	0,25	0,50
$C_{\epsilon_{33,eff}^T}$	1,01	1,01	1,00
$C_{\epsilon_p}$	0,013	0,0071	0,0024
$C_{d_{33,eff}}$	0,0034	0,0019	0,0007
$C_{s_{33,a}^E}$	0,00039	0,00015	0,00002
$C_{Y_p}$	0,0017	0,001	0,0003
$C_{v_a}$	0,998	0,998	0,998

**Tabelle 4.6** Vorfaktoren zur Berechnung des relativen Fehlers der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,a}^T$  der gepolten Keramik nach Gl. (4.20)

### 4.3 Experimentelle Überprüfung mit Modellstrukturen

Zur Bestätigung der gezeigten Methode zur Berechnung der Materialkoeffizienten der piezoelektrisch aktiven Phase werden Modellstrukturen verwendet, wie sie in Abschnitt 2.2.3. beschrieben wurden. Dabei werden die in Abschnitt 3.4 dargestellten Meßergebnisse der effektiven elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften dieser Komposite für die weiteren Berechnungen verwendet. Durch Vergleich der berechneten Koeffizienten der aktiven Phase mit den Daten, die für die entsprechenden Bulkkeramiken bekannt sind, soll die Anwendbarkeit der Methode gezeigt werden.

Die elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  der piezoelektrischen Komponente kann sowohl aus der effektiven elastischen Nachgiebigkeit  $s_{33,eff}^E$  als auch der effektiven elastischen Steifigkeit  $c_{33,eff}^E$  berechnet werden. Zunächst wurde die elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,eff}^E$  aus der Dickenresonanz von Zylinderschwingern berechnet. Die Ergebnisse von Modellstrukturen mit PZT-Fasern, die im ALCERU<sup>®</sup>-Verfahren hergestellt wurden, sind in Abb. 3.39 dargestellt. Mit Gl. (4.2) wurde daraus die Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  für die PZT-Fasern berechnet. Die Abb. 4.2 zeigt die Ergebnisse in Abhängigkeit vom PZT-Volumengehalt der untersuchten Kompositproben. Eine signifikante Abhängigkeit vom Aspektverhältnis (Dicke : Breite) der Proben sowie vom

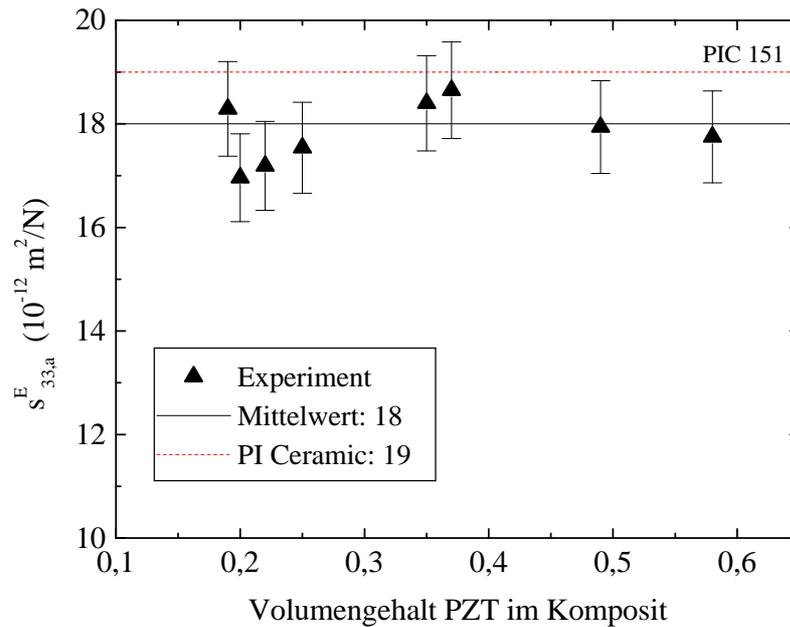


**Abb. 4.2** Elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  von ALCERU<sup>®</sup>-Fasern, berechnet aus der effektiven Nachgiebigkeit  $s_{33,\text{eff}}^E$  des Komposits

Volumengehalt kann nicht festgestellt werden. Der Mittelwert von  $s_{33,a}^E = 17,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  weicht jedoch deutlich von dem Wert ab, der vom Hersteller CeramTec GmbH für Bulkproben aus dem gleichen Material angegeben wird ( $s_{33}^E = 22 \text{ m}^2/\text{N}$ ). Dies kann auf die grundlegend andere Herstellungstechnologie der Keramikfasern zurückgeführt werden, denn auch der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33}$  und die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33}^T$  der Fasern liegen bei deutlich geringeren Werten als bei der Bulkkeramik [76].

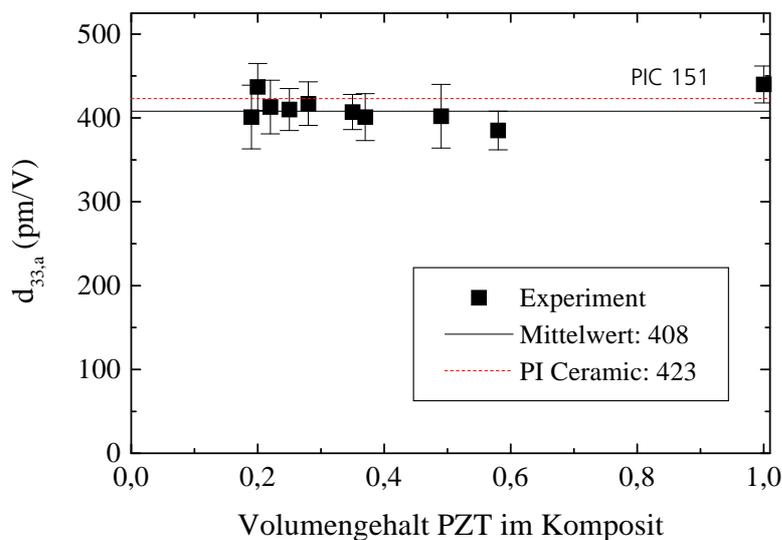
Die zweite Möglichkeit zur Berechnung der elastischen Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  der piezoelektrischen Komponente wurde mit den Modellstrukturen aus dem Schlickerguß-Verfahren überprüft. Für diese Komposite wurde die effektive elastische Steifigkeit  $c_{33,\text{eff}}^E$  aus der Dickenschwingung dünner Platten bestimmt (Abb. 3.38). Daraus wurde mit Gl. (4.7) der elastische Koeffizient  $s_{33,a}^E$  der Piezokeramik berechnet. In der Abb. 4.3 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit vom PZT-Volumengehalt der untersuchten 1-3 Komposite dargestellt. Zum Vergleich ist der vom Hersteller angegebene Wert von  $s_{33}^E = 19 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  für die Bulkkeramik dargestellt.

Es ist festzustellen, daß beide Methoden geeignet sind, die elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  von piezoelektrischen Fasern aus den effektiven elastischen Koeffizienten des Faserkomposits zu bestimmen. Der Vorteil der ersten Methode, bei der die elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,\text{eff}}^E$  des Komposits verwendet wird, liegt in der einfacheren Berechnung und der geringeren Zahl an verwendeten Parametern. Obwohl die zweite Methode auf der Verwendung von Näherungen beruht (Verhältnisse A und B, Gl. (4.5), (4.6)) liefert sie vergleichbare Ergebnisse. Ihr praktischer Vorteil besteht vor allem darin, daß die Proben zur Bestimmung der effektiven elastischen Steifigkeit  $c_{33,\text{eff}}^E$  dünne Platten sind und sich demzufolge leichter polen lassen.



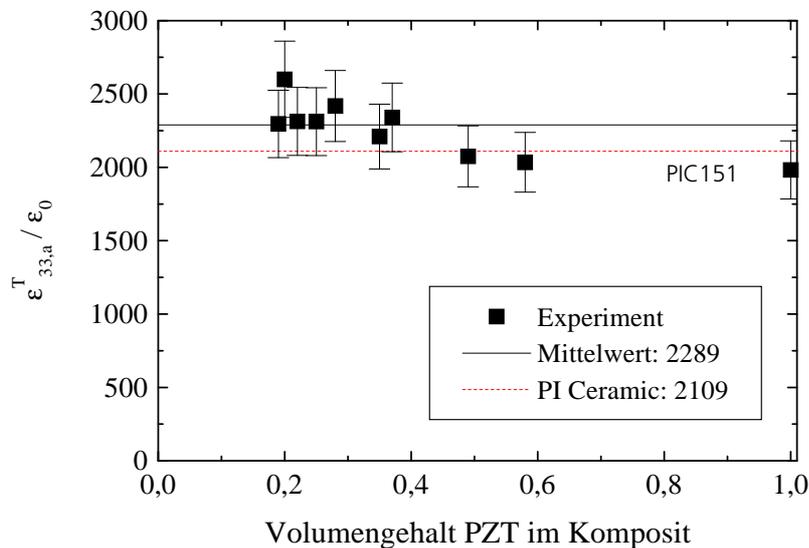
**Abb. 4.3** Elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  von PIC151, berechnet aus der effektiven Steifigkeit  $c_{33,eff}^E$  von 1-3 Kompositen

An den mit dem Schlickerguß-Verfahren hergestellten 1-3 Kompositen wurde auch die Methode zur Berechnung der piezoelektrischen und dielektrischen Koeffizienten überprüft. Die Ergebnisse, die nach Gl. (4.12) und (4.18) aus den effektiven Materialkoeffizienten der Komposite berechnet wurden, sind in den Abb. 4.4 und 4.5 dargestellt. Sie sind unabhängig vom PZT-Gehalt der Komposite. Der Mittelwert des piezoelektrischen Koeffizienten liegt mit 408 pm/V etwas unter dem Wert von 423 pm/V, der vom Pulverhersteller für die Bulkkeramik



**Abb. 4.4** Piezoelektrischer Koeffizient  $d_{33,a}$  von PIC151, berechnet aus dem effektiven  $d_{33,eff}$  von 1-3 Kompositen

PIC151 angegeben wird. Der durchschnittliche Wert der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,a}^T / \epsilon_0 = 2289$  der PZT-Keramik im Komposit liegt hingegen etwas über dem Wert der Bulkkeramik (2109).



**Abb. 4.5** Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,a}^T$  von PIC151, berechnet aus dem effektiven Koeffizienten  $\epsilon_{33,eff}^T$  von 1-3 Kompositen

Der Piezokoeffizient  $d_{31,a}$  der PZT-Keramik wurde nicht berechnet. In Abschnitt 3.4.2 wurde gezeigt, daß der Oberflächeneffekt bei den geringen Aspektverhältnissen der PZT-Stäbchen in den untersuchten Kompositen nicht vernachlässigt werden kann. Die effektiven Werte  $d_{31,eff}$  der Komposite liegen deutlich unter den Daten der analytischen Näherung. Somit sind für eine Rückrechnung auf die piezoelektrische Komponente nach Gl. (4.13) keine vernünftigen Daten zu erwarten. Allerdings wäre es möglich, unter Verwendung der Ergebnisse der FEM-Modellierung (Abb. 3.36) einen Korrekturfaktor für den Einfluß des Oberflächeneffektes zu verwenden. Dieser wäre jedoch abhängig vom konkreten Aspektverhältnis der Stäbchen sowie dem Volumengehalt PZT und müßte für jede Probe neu berechnet werden.

## 5 Berechnung der Materialkoeffizienten piezoelektrischer Fasern

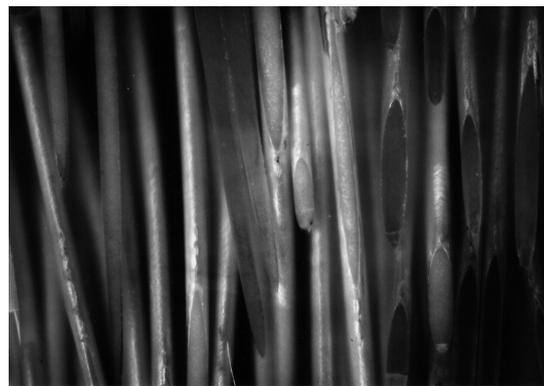
### 5.1 Besonderheiten von Faserkompositen

Bei der Herstellung von 1-3 Faserkompositen treten einige Abweichungen zu den bisher betrachteten idealen 1-3 Kompositen auf, die jedoch bei den folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden.

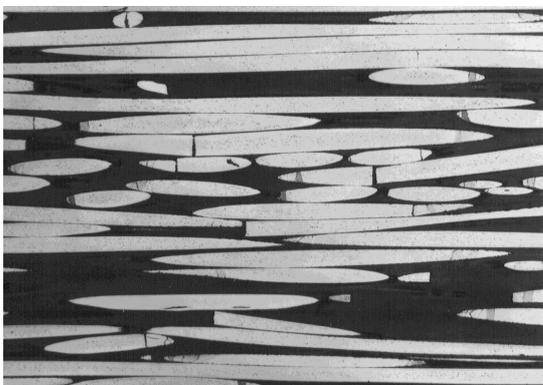
In Kompositen mit geringen Fasergehalten (< ca. 25 Vol.%, Abb. 2.6 links) sind die Fasern statistisch verteilt angeordnet. Mit zunehmendem Fasergehalt nimmt die Homogenität der Faserverteilung zu, d.h., die Faseranordnung wird regelmäßiger. Bei Kompositen mit hohem Fasergehalt (65 Vol.%, Abb. 2.6 rechts) sind die Fasern nahezu hexagonal angeordnet. Auffallend ist bei geringen Fasergehalten die Anordnung der Fasern in "Bündeln" bzw. "Ketten". Dabei kommt es auch zu Berührungen von benachbarten Fasern. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß diese Berührungen bei der Kompositverdichtung auftreten. Vor dem Infiltrieren mit Epoxidharz liegen die Fasern einzeln vor und sind nicht zusammengesintert.



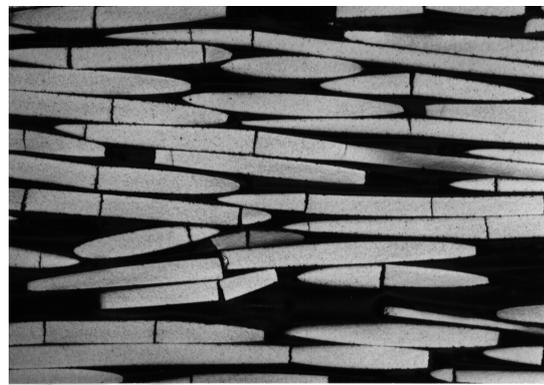
a



b



c

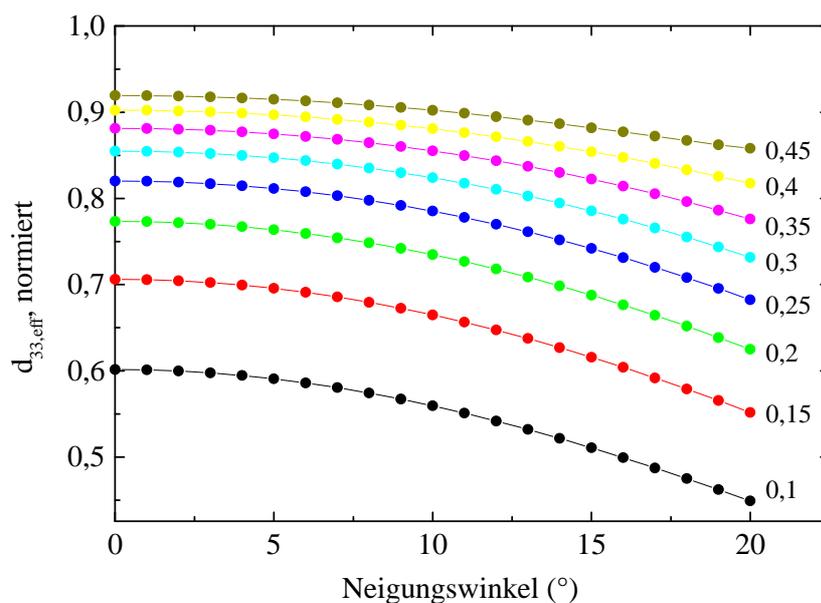


d

**Abb. 5.1** Lichtmikroskopische Aufnahmen von Längsschliffen von Faserkompositen mit einem Fasergehalt von a) und b) 25 Vol.%, c) 50 Vol.% und d) 65 Vol.%

Je geringer der Faseranteil desto größer werden Bereiche mit lokal unterschiedlichem Anteil an piezoelektrisch aktivem Material. Dies hat keine Auswirkungen auf die Meßmethoden, bei denen die effektiven Kompositeigenschaften als Mittelwert über die gesamte Probenfläche bestimmt werden. Das betrifft die Messung der Dielektrizitätskonstante und die dynamischen Resonanzmethoden. Hingegen kommt es bei der Bestimmung des Piezokoeffizienten mittels der Kapazitätsmeßsonde zu geringen lokalen Schwankungen der Meßergebnisse. Dies wurde durch eine entsprechend hohe Zahl von Messungen an verschiedenen Punkten der Probe ausgeglichen. Bei der Verdichtung der Komposite mittels Zentrifugation und teilweise zusätzlicher Belastung treten Faserbrüche auf. In der Abb. 5.1 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von Längsschliffen der Komposite parallel zur Faserrichtung dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Vielzahl von Faserbrüchen bei dem Komposit mit 65 Vol.% Fasergehalt. Oftmals sind die Fasern mehrfach gebrochen, wobei die Abstände zwischen zwei Brüchen in einer Faser teilweise zwischen 100 und 200  $\mu\text{m}$  betragen. Bei einer typischen Dicke der Komposite von 300 bis 400  $\mu\text{m}$  kann davon ausgegangen werden, daß ein Großteil der Fasern mindestens einmal gebrochen ist. Die Brüche, die während des Verdichtens des noch flüssigen Komposits auftreten, sind mit Polymer gefüllt. Ein mit Polymer gefüllter Faserbruch wirkt sich in erster Linie negativ auf das Polungsverhalten der Faserkomposite aus, da ein Teil des elektrischen Feldes durch die deutlich geringere Dielektrizitätskonstante des Polymers an diesem abfällt. Dies kann jedoch zum Teil durch höhere Feldstärken beim Polungsvorgang kompensiert werden. Andererseits werden durch die Brüche die effektiven dielektrischen, elastischen und piezoelektrischen Eigenschaften des 1-3 Komposits verschlechtert, da ein Komposit mit gebrochenen Fasern bereits als 0-3 Komposit zu betrachten ist.

Im Komposit mit 50 Vol.% Fasergehalt (Abb. 5.1c) ist die Anzahl der Faserbrüche bereits deutlich geringer. Bei Kompositen mit 25 Vol.% Fasergehalt und weniger wurden so gut wie



**Abb. 5.2** Effektiver Piezokoeffizient  $d_{33,eff}$  in Abhängigkeit vom Neigungswinkel der Faser für verschiedene Volumengehalte (zweidimensionale FEM-Modellierung) [96]

keine Faserbrüche beobachtet. Daß im Schliffbild scheinbar nur "Faserstücke" zu sehen sind, liegt an der leichten Krümmung der Fasern. Dadurch wurden die Fasern angeschliffen, was in der Dunkelfeldaufnahme gut zu erkennen ist (Abb. 5.1b). Um den Einfluß von Brüchen auszuschließen, wurden deshalb nur Faserkomposite mit weniger als 25 Vol.% Fasergehalt untersucht.

Gekrümmte und nicht senkrecht im Komposit eingebettete Fasern stellen ebenfalls eine Abweichung von der idealen Kompositstruktur dar. Zweidimensionale FEM-Modellierungen haben allerdings gezeigt, daß Abweichungen von bis zu  $5^\circ$  von der Senkrechten keinen signifikanten Einfluß auf die effektiven piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Komposite haben [96]. In Abb. 5.2 ist der Piezokoeffizient  $d_{33,\text{eff}}$  (normiert auf  $d_{33,a}$ ) für Volumengehalte zwischen 10 und 45 Vol.% in Abhängigkeit von Neigungswinkel der Faser dargestellt. Je größer der Volumenanteil der Keramik desto geringer ist der Unterschied zum idealen Komposit mit senkrechten Fasern. Berücksichtigt man, daß in den untersuchten Kompositen nur einzelne Fasern eine deutliche Abweichung von der Senkrechten haben, kann dieser Aspekt ebenfalls vernachlässigt werden.

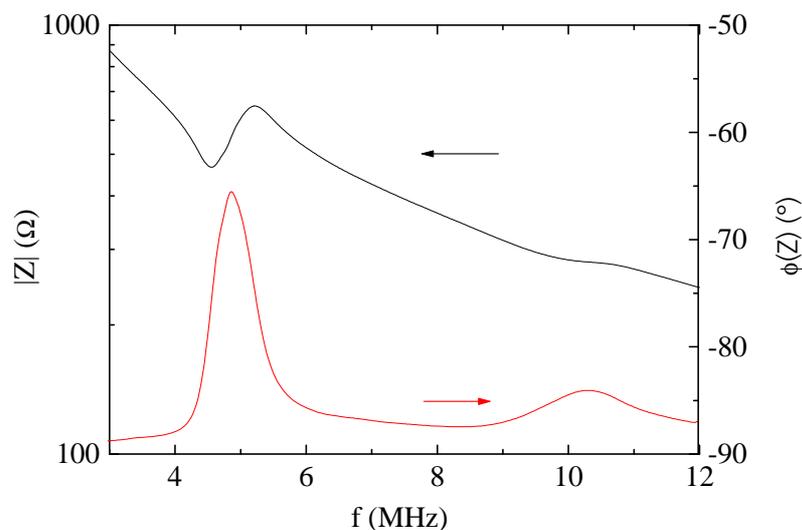
## 5.2 Undotierte PZT-Fasern mit variiertem Zr/Ti-Verhältnis

PZT-Bulkkeramiken mit einem hohen Zr-Anteil bilden nach dem Sintern eine rhomboedrische Phase aus, bei PZT-Keramiken mit einem hohen Ti-Anteil hingegen liegt eine tetragonale Struktur vor. Bei einem Zr/Ti-Verhältnis von ungefähr 53/47 treten rhomboedrische und tetragonale Phase gleichzeitig auf. Diese Koexistenz der beiden Phasen wird auch als morphotrope Phasengrenze (MPG) bezeichnet. An der MPG wird bei PZT-Bulkkeramiken ein Maximum in den dielektrischen, elastischen und elektromechanischen Eigenschaften beobachtet [67, 97].

Am ISC Würzburg wurden in einem auf einem Sol-Gel Prozeß basierenden Verfahren undotierte PZT-Fasern mit verschiedenen Zr/Ti-Verhältnissen zwischen 48/52 und 58/42 hergestellt. Die Messung der dielektrischen, elastischen und elektromechanischen Eigenschaften der Fasern wurde durch die Bestimmung des Phasenbestandes mit Hilfe von XRD-Messungen ergänzt, um die Existenz einer MPG für undotierte PZT-Fasern nachzuweisen.

### 5.2.1 Dynamische Eigenschaften der Faserkomposite

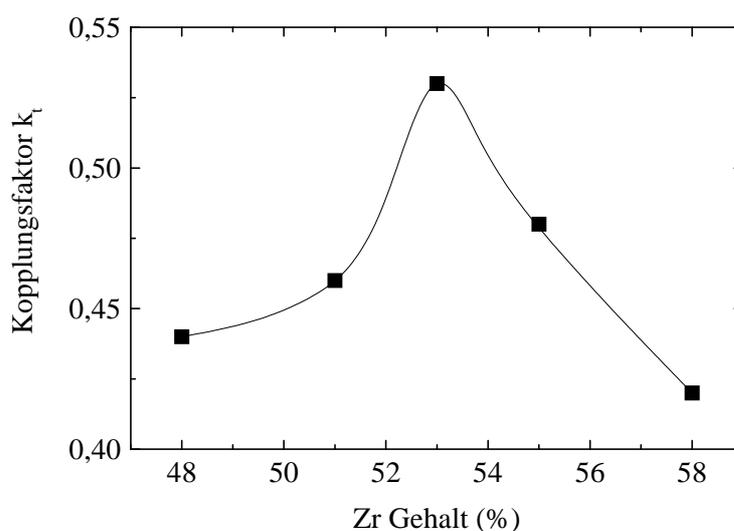
Der Vorteil der Verwendung von PZT-Fasern in 1-3 Kompositen für Ultraschallanwendungen liegt in der statistischen Verteilung der Fasern im Komposit. Dadurch können die störenden lateralen Resonanzen, wie sie bei periodischen Kompositen gemessen und modelliert wurden, weitgehend vermieden werden. In Abb. 5.3 ist ein typisches Impedanzspektrum eines Faserkomposits dargestellt. Es handelt sich um eine Probe mit einem Fasergehalt von 13 Vol.%



**Abb. 5.3** Betrag und Phase der Impedanz eines Faserkomposits

und undotierten Fasern mit einem Zr/Ti-Verhältnis von 53/47. Im Bereich der Dicken-schwingung treten wie erwartet keine weiteren Resonanzen auf.

Der Kopplungsfaktor  $k_t$  der 1-3 Komposite hängt stark vom Zr-Gehalt der verwendeten Fasern ab (Abb. 5.4). Es wird ein Maximum beim Zr/Ti-Verhältnis 53/47 beobachtet. Die Werte sind jedoch geringer als bei den untersuchten Modellstrukturen. Um die effektiven Kopplungsfaktoren vergleichen zu können, wurden Komposite mit möglichst gleichen Fasergehalten verwendet. Sie lagen zwischen 13 und 22 Vol.% und damit in einem Bereich, in dem der Kopplungsfaktor  $k_t$  noch relativ schwach vom Volumengehalt der piezoelektrischen Phase abhängig ist (vgl. Abb. 3.40).



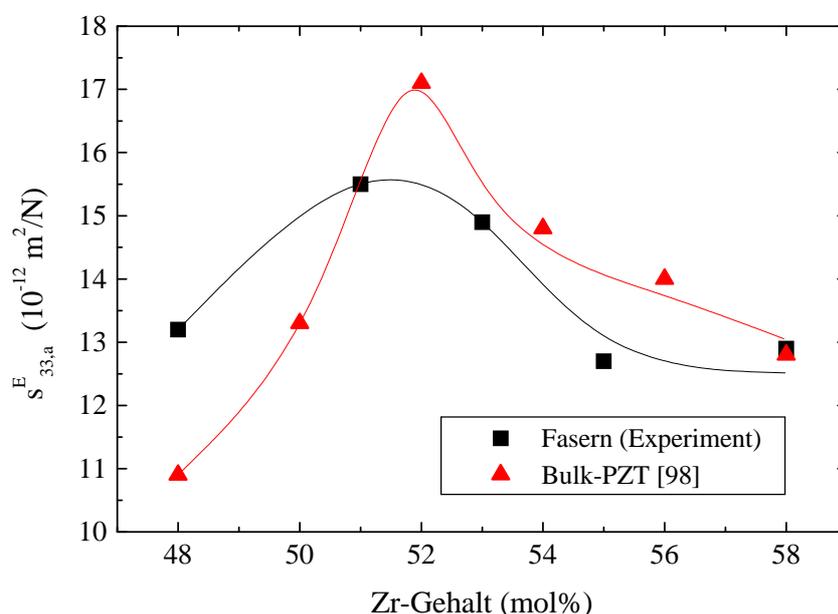
**Abb. 5.4** Effektiver Kopplungsfaktor von 1-3 Faserkompositen in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt der Fasern

### 5.2.2 Bestimmung der elastischen, elektromechanischen und dielektrischen Eigenschaften

Nach der in Abschnitt 4 beschriebenen Methode wurden die elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Eigenschaften der PZT-Fasern aus den effektiven Koeffizienten der 1-3 Faserkomposite bestimmt. Die Dicke der Proben betrug ca. 0,4 - 0,5 mm. Die Durchmesser der PZT-Fasern lagen zwischen 25 und 45  $\mu\text{m}$  und damit deutlich unter dem Durchmesser bzw. der Kantenlänge der Stäbchen in den Modellstrukturen. So konnten Aspektverhältnisse der Fasern, d.h. Durchmesser : Länge (Kompositdicke), zwischen 1:10 und 1:20 erreicht werden, die deutlich größer als bei den Modellstrukturen (Schlickerguß-Verfahren) waren. Die lateralen Abmessungen der Faserkomposite betragen zwischen 3 und 7 mm.

Zr/Ti-Gehalt	48/52	51/49	53/47	55/45	58/42
$A = (s_{11}^E + s_{12}^E) / s_{33}^E$	0,68	0,615	0,58	0,56	0,58
$B = s_{13}^E / s_{33}^E$	-0,294	-0,328	-0,33	-0,33	-0,32

**Tabelle 5.1** Verhältnisse A und B der elastischen Eigenschaften undotierter PZT-Keramiken [98]

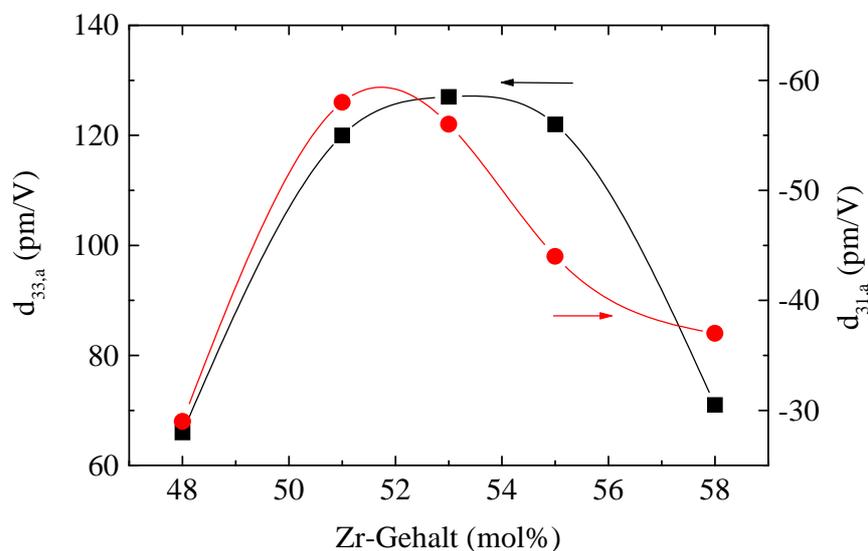


**Abb. 5.5** Elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  von undotierten PZT-Fasern in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt

Aus den Resonanz- und Antiresonanzfrequenzen der Dickenschwingung wurde die effektive elastische Steifigkeit  $c_{33,\text{eff}}^E$  der Komposite bestimmt, aus der mit Gl. (4.7) die elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  der Fasern berechnet wurde. Für die dazu benötigten Verhältnisse A und B (Gl. (4.5), (4.6)) der elastischen Koeffizienten wurden die Werte von undotierten PZT-

Bulkkeramiken verwendet [98]. Die Werte sind in Tabelle 5.1 angegeben.

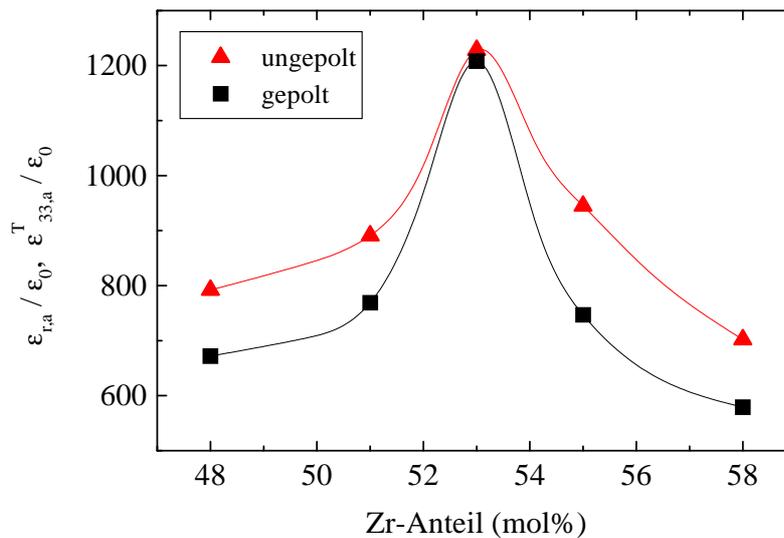
Bei den undotierten PZT-Fasern nimmt die elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  bei einer Zusammensetzung von 51/49 ein Maximum an. Dies ist vergleichbar mit Bulk-PZT, auch die absoluten Werte liegen in der gleichen Größenordnung (Abb. 5.5).



**Abb. 5.6** Piezoelektrische Koeffizienten  $d_{33,a}$  und  $d_{31,a}$  undotierter PZT-Fasern in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt

Der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,a}$  der PZT-Fasern wurde aus dem effektiven Koeffizient  $d_{33,eff}$  des Komposits nach Gl. (4.12) bestimmt. Dabei wurden die experimentell bestimmten elastischen Nachgiebigkeiten  $s_{33,a}^E$  der Fasern verwendet. In Abb. 5.11 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit vom Zr/Ti-Gehalt der Fasern dargestellt. Bei einer Zusammensetzung von 53 mol% Zr und 47 mol% Ti besitzt der Koeffizient  $d_{33,a}$  ein Maximum. Sowohl in Zr- als auch Ti-reicheren Zusammensetzungen kommt es bereits bei Abweichungen von 5 mol% des Zr-Gehaltes zu einer starken Abnahme des Koeffizienten  $d_{33,a}$  von über 40 %. Die piezoelektrischen Eigenschaften sind qualitativ mit denen von undotierten Bulkkeramiken an der morphotropen Phasengrenze vergleichbar. Das Maximum des Piezokoeffizienten liegt auch bei Bulkkeramiken im Bereich von 51 bis 53 mol% Zr-Gehalt [97]. Allerdings ist der Piezokoeffizient  $d_{33}$  von undotiertem PZT mit 223 pm/V [69] deutlich höher als der für die Fasern bestimmte Maximalwert von  $d_{33,f} = 127$  pm/V.

In Abb. 5.6 ist weiterhin der Piezokoeffizient  $d_{31,a}$  der Fasern in Abhängigkeit von ihrem Zr-Gehalt dargestellt. Wegen der höheren Aspektverhältnisse der Fasern konnte der bei den Modellstrukturen beschriebene Oberflächeneffekt bei der Bestimmung des effektiven Koeffizienten  $d_{31,eff}$  vernachlässigt werden. Die Koeffizienten  $d_{31,a}$  der Fasern wurden nach Gl. (4.13) berechnet. Für den Piezokoeffizient  $d_{33,a}$  wurden die experimentell bestimmten Werte verwendet. Das Maximum des Koeffizienten  $d_{31,a}$  wurde mit -58 pm/V bei einem Zr/Ti-Verhältnis von  $x = 51/49$  gemessen.



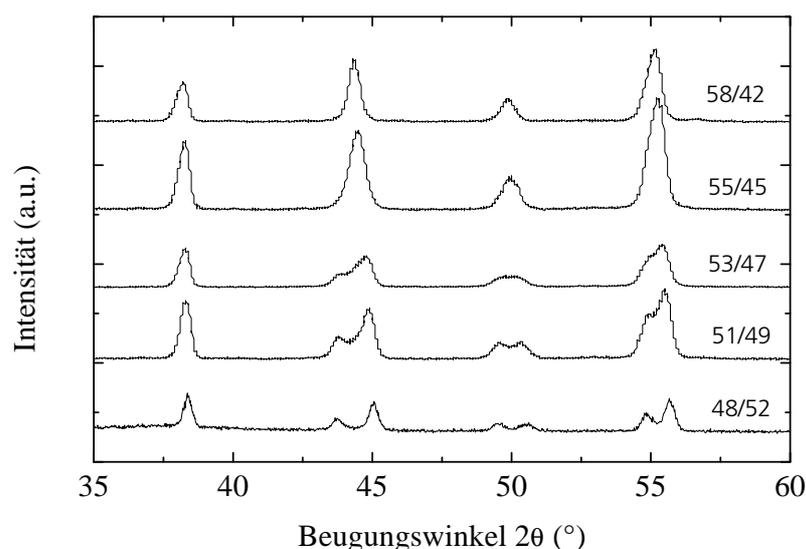
**Abb. 5.7** Relative Dielektrizitätskonstante für undotierte PZT-Fasern mit variiertem Zr/Ti-Gehalt vor und nach dem Polen

Die dielektrischen Eigenschaften wurden zunächst von ungepolten Kompositen bestimmt. Nach dem Polungsvorgang wurde dann die Dielektrizitätskonstante der gepolten Komposite gemessen. Die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{r,a}$  für die ungepolten Fasern wurden nach Gl. (4.16) und  $\epsilon_{33,a}^T$  für die gepolten Fasern nach Gl. (4.18) berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.8 dargestellt. Bei allen Fasern wurde unabhängig vom Zr-Gehalt eine Abnahme der relativen Dielektrizitätskonstante nach dem Polen beobachtet. Bei den Fasern mit dem Zr/Ti-Verhältnis von 53/47 war sie am geringsten. Diese Fasern besaßen auch die größte Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,a}^T$  mit ca.  $1200 \epsilon_0$  nach dem Polen. Die Werte der Dielektrizitätskonstante sind für alle Fasern deutlich höher als von undotiertem Bulk-PZT. Auch eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante nach dem Polen für Zusammensetzungen mit weniger als 50 mol% Zr [69] konnte nicht beobachtet werden.

Es wurde somit sowohl bei der Dielektrizitätskonstante als auch beim piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,a}$  ein Maximum bei der Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  beobachtet. Die Maxima der elastischen Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  und des Piezokoeffizienten  $d_{31,a}$  lagen bei einem Zr/Ti-Verhältnis von 51/49. Damit sind die Eigenschaften der undotierten PZT-Fasern an der MPG qualitativ mit Bulkeramiken vergleichbar. Leichte Unterschiede gibt es in der Lage der Maxima (Zr/Ti-Verhältnis) und bei den absoluten Werten. Insbesondere die elektromechanischen Koeffizienten sind bei den Fasern deutlich geringer als bei undotiertem Bulk-PZT.

### 5.2.3 Bestimmung des Phasenbestandes

Am ISC Würzburg wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt, um den quantitativen Phasenbestand zu bestimmen. In Abb. 5.8 sind die Ausschnitte der Röntgenbeugungsdiagramme im Bereich zwischen  $35^\circ$  und  $60^\circ$   $2\theta$  dargestellt. Die Diffraktogramme zeigen deutlich den vom Anteil der tetragonalen Phase abhängigen Grad der Reflexaufspaltung bei  $45^\circ$ ,  $50^\circ$  und  $55^\circ$   $2\theta$ .

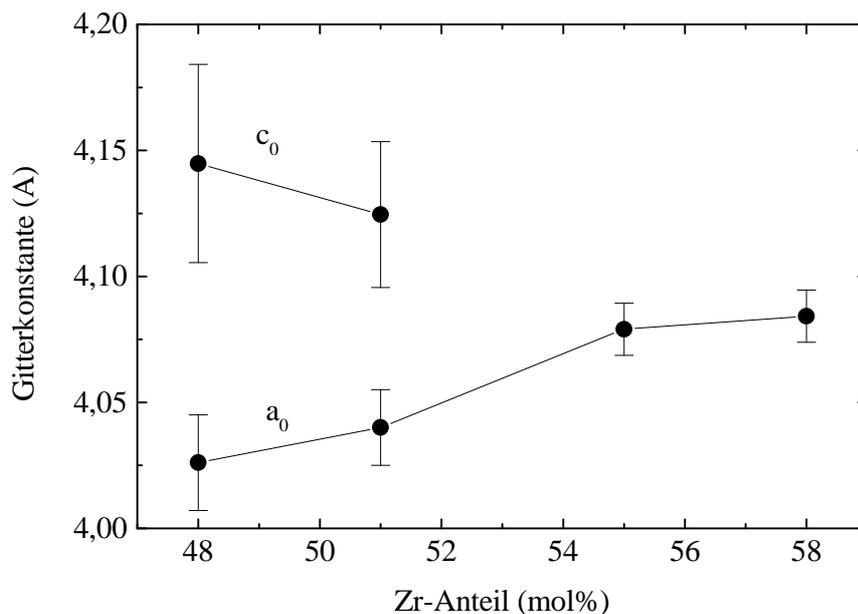


**Abb. 5.8** Röntgenbeugungsdiagramme von PZT-Fasern mit unterschiedlichem Zr/Ti-Verhältnis (Ausschnitte)

Die Proben, mit Ausnahme der Zusammensetzung 53/47, wurden zunächst als einphasig betrachtet. An ihnen wurde eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt. Wie aus Abb. 5.9 ersichtlich ist, ergibt sich der typische Verlauf der Gitterparameter in der Umgebung der morphotropen Phasengrenze. Die tetragonale  $c$ -Achse wird erwartungsgemäß kleiner bei Annäherung an die MPG, die tetragonale  $a$ -Achse wird größer.

Der Grad der tetragonalen Verzerrung ist somit für die Faser mit einem Zr/Ti-Gehalt von 51/49 kleiner als für die Faser mit dem höchsten Ti-Gehalt von 52 %. Im Stabilitätsbereich der rhomboedrischen Phase steigt der Wert für die  $a$ -Gitterkonstante mit zunehmendem Zr-Gehalt geringfügig an. Diese Ergebnisse stimmen ebenfalls gut mit Werten überein, wie sie von PZT-Bulkkeramiken bekannt sind [99, 100].

Der Anteil von tetragonaler und rhomboedrischer Phase wurde nach der Einzelpeakfitmethode anhand integraler Reflexintensitäten bestimmt [101]. Aufgrund der hinreichend großen Intensität und der signifikanten Reflexaufspaltung wurde dafür die 200/002-Reflexgruppe bei  $45^\circ$   $2\theta$  ausgewertet. Die Meßkurve wurde mittels Pseudo-Voigt-Funktionen angepaßt. Zur Vorgabe der Reflexlagen dienten die für die Zusammensetzungen 48/52, 51/49, 55/45 und 58/42 ermittelten Gitterkonstanten. Über ein Least-square-Verfahren wurden die Reflexintensitäten bis



**Abb. 5.9** Gitterkonstanten der verschiedenen Faserchargen (mit Ausnahme der Charge 53/47)

zur größtmöglichen Übereinstimmung mit der Meßkurve variiert. Die Untergrundanpassung erfolgte simultan. Auf Grund des gleichen Absorptionsverhaltens der beiden PZT-Phasen ergibt sich der Anteil einer Phase im Gemisch zu

$$P_{FR} = \frac{I_{FR(200)}}{I_{FR(200)} + I_{FT(200)} + I_{FT(002)}} \quad , \quad (5.1)$$

mit  $P_{FR}$  - Anteil der rhomboedrischen Phase im Gemisch

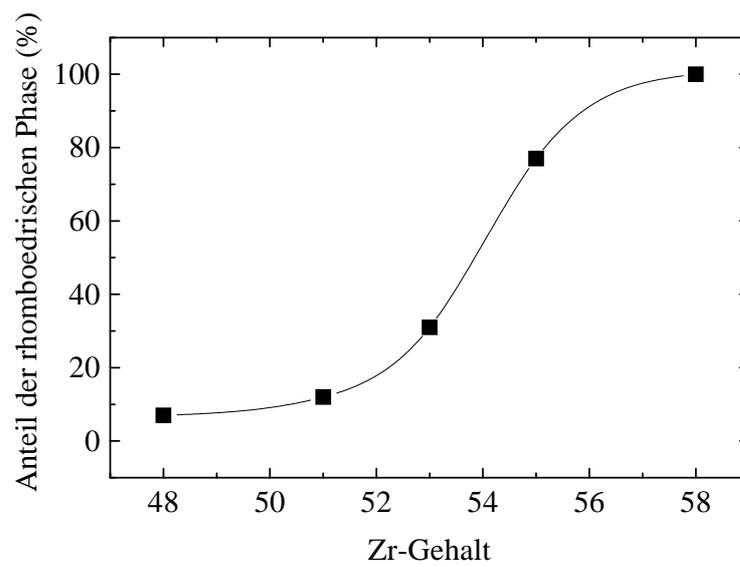
$I_{FR(200)}$  - Integrale Reflexintensität des 200-Reflexes der rhomboedrischen Phase

$I_{FT(200)}$  - Integrale Reflexintensität des 200-Reflexes der tetragonalen Phase

$I_{FT(002)}$  - Integrale Reflexintensität des 002-Reflexes der tetragonalen Phase.

Die Ergebnisse der Berechnungen zu den verschiedenen Faserchargen sind in Abb. 5.10 dargestellt. Es ergibt sich ein mit Werten für undotierte PZT-Bulkkeramiken vergleichbares Koexistenzgebiet von tetragonaler und rhomboedrischer Phase.

Die Fasern mit einem Zr/Ti-Gehalt von 48/52 können mit einem Phasenanteil von 93 % tetragonaler Phase bzw. 100 % rhomboedrischer Phase für die Zusammensetzung 58/42 als einphasig angesehen werden. Bei den Fasern an der MPG mit einem Zr/Ti-Verhältnis von 53/47 beträgt der Anteil an rhomboedrischer Phase 31 %.



**Abb. 5.10** Quantitativer Phasenbestand in Abhängigkeit des Zr/Ti-Verhältnisses

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Zielstellung der Arbeit war die experimentelle Charakterisierung verschiedener 1-3 Komposite hinsichtlich ihrer dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Eigenschaften und die Modellierung mittels analytischer und numerischer Verfahren. Der Vorteil der analytischen Lösung liegt dabei in ihrer einfachen Handhabbarkeit, d.h. Parametervariationen können schnell in der Lösung erfaßt werden. Die numerische Methode der finiten Elemente (FEM) ist besonders zur Berechnung komplexer 3-dimensionaler Strukturen geeignet. Weiterhin gestattet sie die Modellierung des dynamischen Verhaltens von 1-3 Kompositen.

Mit dem Schlickerguß-Verfahren hergestellte 1-3 Komposite dienen in zweierlei Hinsicht als Modellstruktur. Zum einen erlaubt das Verfahren die Herstellung periodischer und nicht-periodischer Anordnung runder oder quadratischer Keramikstäbchen in einer Polymermatrix. Damit konnte der Einfluß der inneren Struktur auf die Eigenschaften von 1-3 Kompositen experimentell untersucht werden. Zum anderen stehen die für die Modellierung dieser effektiven Materialeigenschaften unbedingt erforderlichen Eigenschaften der verwendeten Einzelkomponenten, der piezoelektrischen Keramik und des passiven Polymers, zur Verfügung. Aus der Literatur bekannte und selbst entwickelte analytische Näherungen erlauben die Berechnung der effektiven dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Materialkoeffizienten des 1-3 Komposits aus den Materialkoeffizienten der Einzelkomponenten. Dabei werden der Oberflächeneffekt (ungleichmäßige Verformung der Oberfläche beim Anlegen eines elektrischen Feldes), die geometrische Form und Anordnung der Keramikstäbchen im Polymer sowie das Aspektverhältnis (Höhe : Breite) der Stäbchen nicht berücksichtigt. Der Einfluß dieser Faktoren wurde mit Hilfe der FEM untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die effektiven Materialkoeffizienten des 1-3 Komposits in erster Linie nur von den Eigenschaften der Einzelkomponenten sowie deren Volumengehalt abhängen. Die Anordnung und Form der Keramikstäbchen spielte hingegen keine Rolle. Einzige Ausnahme unter den untersuchten Koeffizienten bildete die effektive elastische Nachgiebigkeit  $s_{11,eff}^E$ . Hier wurden für geringe PZT-Volumenanteile unterschiedliche Werte für quadratische und hexagonale Anordnungen gemessen, die auch durch FEM-Rechnungen erklärt werden konnten.

Das Aspektverhältnis der Stäbchen ist wichtig für die Größe des Oberflächeneffektes. Je kleiner das Verhältnis ist, um so größer ist der Einfluß der Oberflächenverformung auf die Gesamtverschiebung der Oberfläche und damit auf die piezoelektrischen Koeffizienten. Es wurde gezeigt, daß dies bei dem verwendeten quasistatischen Meßverfahren und den untersuchten Modellstrukturen für die Messungen des Koeffizienten  $d_{31,eff}$  berücksichtigt werden muß, auf die Messung des Koeffizienten  $d_{33,eff}$  jedoch keinen Einfluß hat.

Die Finite-Elemente-Methode wurde außerdem verwendet, um die dynamischen Eigenschaften von 1-3 Kompositen in Hinblick auf ihre Anwendung als Ultraschallwandler zu modellieren. Für die Auswertung von Impedanzspektren ist die Kenntnis und Zuordnung der Schwingungsmoden Voraussetzung. Bei Kompositen mit einer periodischen quadratischen Anordnung der Stäbchen sind zwei laterale Schwingungsmoden bekannt. Liegen sie im Bereich

der Dickenschwingung, so kommt es zu einer Verringerung des Kopplungsfaktors  $k_t$  und des Schalldrucks. Für 1-3 Kompositen mit einer hexagonalen Anordnung der Stäbchen konnte gezeigt werden, daß auf Grund der Periodizität ebenfalls zwei laterale Moden möglich sind. Allerdings wird die zweite auf Grund der starken Dämpfung experimentell nicht beobachtet. Bei gleichem Volumengehalt und Aspektverhältnis der Keramikstäbchen liegt die 1. laterale Resonanz bei hexagonaler Anordnung bei höheren Frequenzen als bei quadratischer Anordnung. Damit ist die vor allem bei Kompositen mit geringen Volumengehalten auftretende Kopplung mit der Dickenresonanz wesentlich schwächer. Durch die Verwendung materialspezifischer Dämpfungskonstanten gelang es, die experimentell bestimmten Impedanzspektren periodischer und nichtperiodischer Modellstrukturen mit Hilfe der FEM zu modellieren. Das eröffnet die Möglichkeit, in Zukunft periodische 1-3 Komposite bereits vor der Herstellung in Hinblick auf eine möglichst ungestörte Dickenresonanz zu optimieren.

Auf der Basis analytischer Lösungen wurde weiterhin eine Methode zur Berechnung der wichtigsten dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Koeffizienten der aktiven Komponente aus den effektiven Compositeigenschaften entwickelt und zur Beurteilung ihrer Genauigkeit eine Fehlerrechnung durchgeführt. Die experimentelle Überprüfung erfolgte mit den Modellstrukturen aus dem Schlickerguß-Verfahren. Aus den effektiven Eigenschaften der Komposite wurden die Materialkoeffizienten der Keramik (PIC151) berechnet. Die Koeffizienten  $s_{33,a}^E$ ,  $d_{33,a}$  und  $\epsilon_{33,a}^T$  stimmen gut mit den Daten überein, die vom Pulverhersteller PI Ceramics GmbH für Bulkkeramiken angegeben werden. Die Berechnung des elastischen Koeffizienten  $s_{33,a}^E$  erfolgte dabei aus der effektiven Steifigkeit  $c_{33,eff}^E$ , die aus der Dickenresonanz einer dünnen Kompositscheibe bestimmt wurde. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung des effektiven Koeffizienten  $s_{33,eff}^E$ . Dazu wird die Längsresonanz eines Zylinderschwingers gemessen. Diese erforderliche Geometrie läßt sich jedoch mit dem Schlickerguß-Verfahren nicht realisieren. Deshalb wurde hier ein 1-3 Komposit mit ALCERU®- Fasern als Modellstruktur verwendet.

Die Methode ist sehr gut geeignet, die Materialparameter dünner piezoelektrischer Keramikfasern zu bestimmen. Konventionelle Meßverfahren sind für Einzelfasern ungeeignet. Daher wurden die Fasern in Polymer eingebettet und aus den effektiven Eigenschaften des Faserkomposits die Materialkoeffizienten der Fasern berechnet. Es wurden undotierte PZT-Fasern mit einem Zr/Ti-Verhältnis zwischen 48/52 und 58/42 untersucht. Die dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Koeffizienten besaßen bei einem Zr-Gehalt von 53 mol% ein Maximum. XRD-Untersuchungen zeigten, daß bei dieser Zusammensetzung in den PZT-Fasern eine Koexistenz von tetragonaler und rhomboedrischer Phase vorliegt. Die Existenz einer solchen morphotropen Phasengrenze und das dort auftretende Maximum der Eigenschaften ist vergleichbar mit undotierten PZT-Bulkkeramiken. Die absoluten Werte der piezoelektrischen Koeffizienten der Fasern lagen jedoch teilweise deutlich unter den Werten der Bulkkeramiken. Eine Verbesserung der elektromechanischen Eigenschaften der Fasern kann durch Dotierungen erreicht werden. Erste Untersuchungen haben gezeigt, das Nd-dotierte PZT-Fasern deutlich höhere Piezokoeffizienten ( $d_{33,a} > 300$  pm/V) aufweisen. Es wird ebenfalls ein Maximum der

Eigenschaften an der morphotropen Phasengrenze beobachtet, die jedoch zu höheren Zr-Gehalten verschoben ist. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode zur Bestimmung der Materialkoeffizienten der Fasern leistet einen wichtigen Beitrag bei der Verbesserung des Herstellungsprozesses und der Optimierung der Fasereigenschaften.

Die beschriebenen experimentellen Untersuchungen sowie die Modellierung bezogen sich fast ausschließlich auf die Kleinsignaleigenschaften der 1-3 Komposite bzw. der piezoelektrischen Fasern. Die elektrischen und mechanischen Belastungen waren so gering, daß das Verhalten der Komposite als linear und ihre Materialkoeffizienten als konstant betrachtet werden konnten. Einzige Ausnahme war das in Abschnitt 3.2.2 diskutierte Polungsverhalten. Die dort verwendete nichtlineare FEM-Modellierung sowie die in [92] vorgestellten Ergebnisse bilden die Grundlage für die Modellierung des nichtlinearen Großsignalverhaltens von 1-3 Kompositen. Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten sollte die enge Verbindung von Modellierung und experimentellen Untersuchungen sein. Eine Hauptaufgabe wird dabei die Bestimmung der für die FEM-Modellierung notwendigen Materialparameter sein. Insbesondere ist hierbei auf die Eigenschaften des Polymers zu achten. Dies gilt ebenso für die Kleinsignaleigenschaften. Sowohl bei der Modellierung der effektiven Kompositeigenschaften als auch bei der Berechnung der Faserparameter wurden die Eigenschaften des Polymers als konstant angenommen. Ziel zukünftiger Untersuchungen sollte daher auch die Frequenzabhängigkeit insbesondere der mechanischen Eigenschaften des Polymers und der Einfluß auf den Komposit sein. Dazu erscheint es sinnvoll, auch verschiedene Polymere als passive Komponente zu verwenden.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Beckert, W. Kreher, W. Braue, M. Ante, J. Europ. Ceram. Soc. 21 (2001), 1455-1458.
- [2] A. Safari, V. F. Janas, A. Bandyopadhyay, AIChE Journ., 43 (1997) 11A, 2849-2856.
- [3] W. A. Smith, A. Shaulov, B. Auld, Ferroelectrics, 91 (1989), 155-162.
- [4] S. Gebhardt, Herstellung und Charakterisierung von feinskaligen 1-3 Piezokompositen für Ultraschallwandler, Dissertation, Freiberg, 2000.
- [5] J. A. Hossack, B. A. Auld, H. D. Batha, Proc. Ultras. Symp, IEEE (1991), 651-655.
- [6] A. Schönecker, L. Seffner, H. Scholz, D. Sporn, 2. Nationales Symposium der SAMPE Deutschland, Neue Werkstoffe in Industrie und Forschung, Tagungsband, 22.-23. Februar 1996, Dresden (1996).
- [7] D. Sporn, W. Watzka, A. Schönecker, K. Pannkoke, H. Hanselka, Proc. Adaptronic Congress 1997, Berlin (1997).
- [8] D. Sporn, Jahresbericht, Fraunhofer ISC Würzburg, 1997.
- [9] A. Schönecker, U. Keitel, W. Kreher, D. Sporn, W. Watzka, K. Pannkoke, Ferroelectrics, Vol. 24 (1999), 7-12.
- [10] M. Sester, Ch. Poizat, Proc. IUTAM Symp., Solid Mechanics and its Applications, Vol. 89 (2001), 103-112.
- [11] H. Berger, H. Köppe, U. Gabbert, F. Seeger, Proc. IUTAM Symp., Solid Mechanics and its Applications, Vol. 89 (2001), 189-196.
- [12] W. G. Cady, Piezoelectricity, McGraw-Hill Book Company, New York, 1946.
- [13] A. S. Sonin, B. A. Strukow, Einführung in die Ferroelektrizität, Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
- [14] M. E. Lines, A. M. Glass, Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [15] T. Hauke, H. Beige, Verbundwerkstoffe für Ultraschallwandler, scientia halensis, 2/1998.
- [16] R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, Mat. Res. Bull., 13 (1978), 525-536.
- [17] S. M. Pilgrim, R. E. Newnham, L. L. Rohlifing, Mat. Res. Bull, 22 (1987), 677-684.
- [18] S. Schmauder, M. Dong, Spektrum der Wissenschaft **11** (1996), 18-24.
- [19] R. Steinhausen, W. Seifert, T. Hauke, H. Beige, W. Watzka, S. Seifert, D. Sporn, S. Starke, A. Schönecker, J. Europ. Cer. Soc., 19 (1999), 1289-1293.
- [20] H. Banno, Ferroelectrics, Vol. 50 (1983), 3-12.
- [21] W. A. Smith, A. Shaulov, B. Auld, Proc. IEEE Ultrasonics Symp. (1985), 642.
- [22] H. Banno, Jap. J. Appl. Phys., 24, suppl. 24-2 (1985), 445-447.
- [23] W. A. Smith, B. A. Auld, IEEE Trans. Son. Ultrason., Vol. 38, No. 1 (1991), 40-47.
- [24] W. A. Smith, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr., Vol. 40, No. 1 (1993), 41-49.
- [25] H. L. W. Chan, J. Unsworth, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control, Vol. 36, No. 4 (1989), 434-441.
- [26] A. A. Grekov, S. O. Kramarov, A. A. Kuprienko, Ferroelectrics, 76 (1987), 43-48.
- [27] A. A. Grekov, S. O. Kramarov, A. A. Kuprienko, Ferroelectrics, 99 (1989), 115-126.

- [28] C.-W. Nan, D. R. Clark, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (6) (1997), 1333-1340.
- [29] C.-W. Nan, G. J. Weng, *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, No. 1 (2000), 416-423.
- [30] V. M. Levin, M. I. Rakovskaja, W. S. Kreher, *Int. J. Sol. Struct.* 36 (1999), 2683-2705.
- [31] M. L. Dunn, M. Taya, *Int. J. Solids Structures* Vol. 30, No. 2 (1993), 161-175.
- [32] R. Braune, Modellierung elastischer, elektromechanischer und dielektrischer Eigenschaften piezoelektrischer Verbundwerkstoffe, Dissertation, Halle, 1991.
- [33] B. A. Auld, H. A. Kunkel, Y. A. Shui, Y. Wang, *IEEE Proc. Ultrason. Symp.*, 1983, 554-558.
- [34] B. A. Auld, *Materials Science and Engineering*, A122 (1989), 65-70.
- [35] Y. Shui, X. Geng, Q. M. Zhang, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control*, Vol. 42, No. 4 (1995), 766-773.
- [36] P. Challande, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control*, Vol. 37, No. 2 (1990), 135-140.
- [37] J. A. Hossack, G. Hayward, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control*, Vol. 38, No. 6 (1991), 618-629.
- [38] G. Hayward, J. Bennet, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control*, Vol. 43, No. 1 (1996), 98-107.
- [39] G. Hayward, A. Gachagan, R. Hamilton, D.A. Hutchins, W. M. D. Wright, *SPIE*, Vol. 1733 (1992), 49-56.
- [40] J. Bennett, G. Hayward, *Proc. Ultras. Symp.*, IEEE, 1995, 925-928.
- [41] G. Hayward, A. Gachagan, *J. Acoust. Soc. Am.* 99 (4), Pt. 1, 1996, 2148-2157.
- [42] J. A. Hossack, R. L. Bedi, *Design of Composite Piezoelectric Transducers*, Key Engineering Materials Vols. 92-93 (1994), 301-322, Trans Tech Publications, Switzerland.
- [43] K.-J. Bathe, *Finite-Elemente-Methode*, Springer-Verlag Berlin, 1990.
- [44] K. Nasita und H. Hagel, *Finite Elemente*, Springer-Verlag Berlin, 1992.
- [45] H. R. Schwarz, *Methode der Finiten Elemente*, Teubner Verlag Stuttgart, 1991.
- [46] H. Allik, T. J. R. Hughes, *Int. J. Num. Meth. Engng.* 2 (1970), 151-157.
- [47] D. Boucher, M. Lagier, C. Maerfeld, *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, Vol. SU-28 (1981) 5, 318-330.
- [48] W. Seifert, R. Braune, *Wiss. Z. Univ. Halle XXXX M2* (1991), 45-54.
- [49] *ANSYS Structural Analysis Guide*, Chapter 3, 000857, 3rd Edition, SAS IP.
- [50] *ANSYS Structural Analysis Guide*, Chapter 4, 000857, 3rd Edition, SAS IP.
- [51] *ANSYS Theory Reference*, Chapter 17, 000855, 3rd Edition, SAS IP.
- [52] *ANSYS Theory Reference*, Chapter 15, 000855, 3rd Edition, SAS IP.
- [53] T. Steinkopff, *J. Europ. Cer. Soc.*, 19 (1999), 1247-1249.
- [54] M. Kamlah, *Zur Modellierung von nichtlinearen elektromechanischen Koppelphänomenen in Piezokeramiken*, Habilitationsschrift, Universität Gesamthochschule Kassel, Berichte des Instituts für Mechanik (2/2000).
- [55] M. Kamlah, *Continuum Mech. Thermodyn.* 13 (2001), 219-268.
- [56] Salmang/Scholze, *Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik*, 5. Aufl.,

- Springer-Verlag, Berlin, 1968.
- [57] H.-J. Martin, *Die Ferroelektrika*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1964.
- [58] A. Bauer, D. Bühling, H.-J. Gesemann, G. Helke, W. Schreckenbach, *Technologie und Anwendungen von Ferroelektrika*, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1976.
- [59] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, London, 1971.
- [60] G. Shirane, A. Takeda, *J. Phys. Soc. Jap.* 7/5 (1952), 5-11.
- [61] G. Shirane, K. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jap.* 7 (1952), 333.
- [62] E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jap.* 8 (1953), 615-629.
- [63] T. B. Weston, A. H. Webster, V. M. McNamara, *J. Can. Cer. Soc.* 36 (1967), 15-20.
- [64] R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, No. 23 (2000), 5423-5426.
- [65] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox, G. Shirane, *Phys. Rev. B*, Vol. 61, No. 13 (2000), 8687-8695.
- [66] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L. E. Cross, *Phys. Rev. B*, 63 (2001), 014103.
- [67] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* 25 (1954), 809-810.
- [68] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, *J. Res. Nat. Bur. Stds.* 55 (1955), 239-254.
- [69] D. A. Berlincourt, C. Cmolik, H. Jaffe, *Proc. IRE* 48 (1960), 220-229.
- [70] U. Straube, Martin-Luther-Universität, Persönliche Mitteilung, 2000.
- [71] American Society for Testing and Materials, E (1997), 1876-97.
- [72] G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. Van Humbeeck, O. Van der Biest, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 68 (1997), pp. 4511-4515.
- [73] H. P. Savakus, K. A. Klicker, R.E. Newnham, *Mat. Res. Bull.*, 16 (1981), 677-680.
- [74] V. F. Janas, A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 11, 2945-2955.
- [75] A. Safari, S. C. Danforth, *Proc. of the 11th IEEE Int. Symp. on Appl. of Ferroelectrics* (1998), 229-234.
- [76] G. Helke, D. Vorbach, F.-G. Niemz, L. Seffner, A. Schönecker, *Mit dem Lyocell-Verfahren hergestellte piezokeramische Fasern. Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten*, Proc. Adaptronic Congress 2001, Berlin (2001).
- [77] H. Scholz, W. Watzka, D. Sporn, L. Seffner, A. Schönecker, *Proc. ICCM-10*, Vol. IV, 1995, 481-488.
- [78] W. Watzka, S. Seifert, H. Scholz, D. Sporn, A. Schönecker, L. Seffner, *Proc. 10th Int. Symp. Appl. Ferroel.*, Vol. 2, ed. B.M. Kulwicki, A. Amin, A. Safari, 1996, 569-572.
- [79] W. Glaubitt, W. Watzka, H. Scholz, D. Sporn, *J. Sol-Gel Science and Technology* 8 (1997), 29-33.
- [80] K. Ruschmeyer et al., *Piezokeramik: Grundlagen, Werkstoffe, Applikationen*, Renningen-Malmsheim, expert-Verl., 1995.
- [81] D.-G. Kim, H.-G. Kim, *Proc. 11th IEEE ISAF*, Montreux (1998), 65-68.
- [82] D. Fu, K. Ishikawa, M. Minikata, H. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40 (2001), Pt. 1, No. 9B.

- [83] T. Hauke, H. Beige, M. Giersbach, S. Seifert, D. Sporn, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 35 (2001), 219-228.
- [84] W. Y. Pan, L. E. Cross, *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989), 2701.
- [85] G. Sorge, T. Hauke, M. Klee, *Ferroelectrics* 163 (1995), 77.
- [86] C. B. Sawyer, C. H. Tower, *Phys. Rev.* 35 (1930), 269.
- [87] A. Rost, *Messung dielektrischer Stoffeigenschaften*, Akademie-Verlag, Berlin, 1978.
- [88] IEC Standard Publication 483, *Guide to dynamic measurements of piezoelectric ceramics with high electromechanical coupling* (1976).
- [89] A. Lenk, *Elektromechanische Systeme*, Bd. 2: Systeme mit verteilten Parametern, Verlag Technik Berlin, 1974.
- [90] H. Beige, *Dissertation B*, Halle, 1980.
- [91] <http://www.isd.uni-stuttgart.de/Core/arbeitsgruppen/psu-www/index.html>
- [92] T. Hauke, R. Steinhausen, W. Seifert, H. Beige and M. Kamlah, *J. Appl. Phys.* **89**, 9 (2001), 5040-5047.
- [93] S. Sherrit, H. D. Wiederick, B. K. Mukherjee, *The Complete Matrix of the Piezoelectric, Dielectric and Elastic Material Constants of 1-3 Piezoelectric Ceramic/Polymer Composites*, <http://www.rmc.ca/academic/physics/ferroelectrics/Scanneddocuments/ferro33.pdf>
- [94] CeramTec AG, *Piezoelektrische Bauteile*, CeramTec AG, 1998.
- [95] J. A. Hossack, G. Hayward, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* 1990, Honolulu, Bd. 1 (1990), 389-392.
- [96] C. Pientschke, *Modellierung schiefer piezoaktiver Fasern in Epoxydharz mit der Finite-Elemente-Methode*, Forschungsbeleg, Halle (2001).
- [97] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, Amsterdam, North Holland, 1991.
- [98] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Bd. III/16, *Ferroelektrika und verwandte Substanzen*, Teilbd. A: Oxide, Springer-Verlag Berlin, 1981.
- [99] G. Shirane and S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jap.* 6 (1951), 265.
- [100] G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda, *J. Phys. Soc. Jap.* 7 (1952), 12-18.
- [101] R. Steinhausen, T. Hauke, H. Beige, W. Watzka, U. Lange, D. Sporn, S. Gebhardt, A. Schönecker, *J. Europ. Cer. Soc.*, 21 (2001), 1459-1462.

## A Anhang

### A.1 Materialkoeffizienten

Epoxidharz Araldit 2020 (Ciba Geigy GmbH), experimentell bestimmt

$$Y = 3,89 \text{ GPa}$$

$$\nu = 0,38$$

$$\varepsilon = 5 \varepsilon_0$$

$$\rho = 1,15 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

Soft-PZT-Keramik PIC 151 (Physics Instruments Ceramic GmbH, Deutschland), Angaben des Herstellers

$$s_{11}^E = 16,83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{12}^E = -5,66 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{13}^E = -7,11 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{33}^E = 19,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{44}^E = 50,97 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{66}^E = 44,96 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$c_{11}^E = 107,6 \text{ GPa}$$

$$c_{12}^E = 63,1 \text{ GPa}$$

$$c_{13}^E = 63,9 \text{ GPa}$$

$$c_{33}^E = 100,4 \text{ GPa}$$

$$c_{44}^E = 19,6 \text{ GPa}$$

$$c_{66}^E = 22,2 \text{ GPa}$$

$$d_{31} = -214 \text{ pm/V}$$

$$d_{33} = 423 \text{ pm/V}$$

$$d_{15} = 610 \text{ pm/V}$$

$$\varepsilon_{11}^T = 1936 \varepsilon_0$$

$$\varepsilon_{33}^T = 2109 \varepsilon_0$$

$$\varepsilon_{33}^S = 852 \varepsilon_0$$

$$\rho = 7,76 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

Keramik Sonox<sup>®</sup>P53 (CeramTec AG, Deutschland), berechnet aus Angaben des Herstellers [94]

$$s_{11}^E = 15,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{12}^E = -5,16 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{13}^E = -8,63 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{33}^E = 22,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{44}^E = 35,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$s_{66}^E = 41,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$c_{11}^E = 144,8 \text{ GPa}$$

$$c_{12}^E = 97,1 \text{ GPa}$$

$$c_{13}^E = 91,1 \text{ GPa}$$

$$c_{33}^E = 112,4 \text{ GPa}$$

$$c_{44}^E = 28,5 \text{ GPa}$$

$$c_{66}^E = 23,9 \text{ GPa}$$

$$d_{31} = -275 \text{ pm/V}$$

$$d_{33} = 680 \text{ pm/V}$$

$$d_{15} = 770 \text{ pm/V}$$

$$\epsilon_{11}^T = 3160 \epsilon_0$$

$$\epsilon_{33}^T = 3360 \epsilon_0$$

$$\epsilon_{33}^S = 1440 \epsilon_0$$

$$\rho = 7,83 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

## A.2 Rückrechnung und Fehlerrechnung

Formeln zur Berechnung der Materialkoeffizienten der aktiven Phase aus den effektiven Materialkoeffizienten eines 1-3 Komposits sowie zur Berechnung des relativen Fehlers

Elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  aus  $s_{33,eff}^E$ :

$$s_{33,a}^E = \frac{v_a s_{33,eff}^E}{1 - v_p s_{33,eff}^E Y_p} \quad (\text{A.1})$$

Relativer Fehler  $\delta s_{33,a}^E$

$$\delta s_{33,a}^E = C_{s_{33,eff}^E} \delta s_{33,eff}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (\text{A.2})$$

$$\delta s_{33,a}^E = \frac{1}{1 - v_p s_{33,eff}^E Y_p} \delta s_{33,eff}^E + \frac{v_p s_{33,eff}^E Y_p}{1 - v_p s_{33,eff}^E Y_p} \delta Y_p + \frac{1 - s_{33,eff}^E Y_p}{1 - v_p s_{33,eff}^E Y_p} \delta v_a \quad (\text{A.3})$$

Elastische Nachgiebigkeit  $s_{33,a}^E$  aus  $c_{33,eff}^E$ :

$$s_{33,a}^E = -\frac{q}{2p} + \sqrt{\frac{q^2}{4p^2} - \frac{r}{p}} \quad (\text{A.4})$$

$$\text{mit} \quad p = v_a Y_p (c_{33,eff}^E - v_p Y_p) (A - 2B^2) \quad , \quad (\text{A.5})$$

$$q = v_p (1 - v_p) (c_{33,eff}^E - v_p Y_p) + 2v_p v_p (2v_a B Y_p - c_{33,eff}^E v_p) - v_a^2 A Y_p \quad (\text{A.6})$$

$$\text{und} \quad r = v_a v_p (2v_p^2 + v_p - 1) \quad . \quad (\text{A.7})$$

Relativer Fehler  $\delta s_{33,a}^E$

$$\delta s_{33,a}^E = C_A \delta A + C_B \delta B + C_{c_{33,\text{eff}}^E} \delta c_{33,\text{eff}}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_p} \delta v_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (\text{A.8})$$

Die Vorfaktoren  $C_x$  wurden in dieser Arbeit numerisch ermittelt. Für die Variable  $x$  ergibt er sich aus der partiellen Ableitung von Gl. (A.4) nach der Variablen  $x$  und dem Wert von  $s_{33,a}^E$  an der Stelle  $x_0$  (alle anderen Variablen sind dabei konstant). Der Vorfaktor für  $\delta c_{33,\text{eff}}^E$  wird beispielsweise nach

$$C_{c_{33,\text{eff}}^E} = \frac{ds_{33,a}^E(c_{33,\text{eff}}^E, A_0, B_0, Y_{p,0}, v_{p,0})}{dc_{33,\text{eff}}^E} \frac{c_{33,\text{eff}}^E}{s_{33,a}^E(c_{33,\text{eff},0}^E, A_0, B_0, Y_{p,0}, v_{p,0})} \quad (\text{A.9})$$

berechnet.

Piezoelektrischer Koeffizient  $d_{33,a}$ :

$$d_{33,a} = d_{33,\text{eff}} \left( 1 + \frac{v_p}{v_a} s_{33,a}^E Y_p \right) \quad (\text{A.10})$$

Relativer Fehler  $\delta d_{33,a}$

$$\delta d_{33,a} = C_{d_{33,\text{eff}}} \delta d_{33,\text{eff}} + C_{s_{33,a}^E} \delta s_{33,a}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (\text{A.11})$$

$$\delta d_{33,a} = \delta d_{33,\text{eff}} + \frac{v_p s_{33,a}^E Y_p}{v_p s_{33,a}^E Y_p + v_a} (\delta s_{33,a}^E + \delta Y_p) + \frac{s_{33,a}^E Y_p}{v_p s_{33,a}^E Y_p + v_a} \delta v_a \quad (\text{A.12})$$

Piezoelektrischer Koeffizient  $d_{31,a}$ :

$$d_{31,a} = \frac{1}{v_a} d_{31,\text{eff}} + \frac{v_p}{v_a} d_{33,\text{eff}} (v_p + s_{13,a}^E Y_p) \quad (\text{A.13})$$

Relativer Fehler  $\delta d_{31,a}$

$$\delta d_{31,a} = C_{d_{31,\text{eff}}} \delta d_{31,\text{eff}} + C_{d_{33,\text{eff}}} \delta d_{33,\text{eff}} + C_{s_{13,a}^E} \delta s_{13,a}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_p} \delta v_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (\text{A.14})$$

$$\delta d_{31,a} = \frac{d_{31,\text{eff}} \delta d_{31,\text{eff}} + d_{33,\text{eff}} v_p (s_{13,a} Y_p + v_p) \delta d_{33,\text{eff}} + v_p d_{33,\text{eff}} s_{13,a} Y_p (\delta s_{13,a}^E + \delta Y_p) - \dots}{v_p d_{33,\text{eff}} (s_{13,a} Y_p + v_p) + d_{31,\text{eff}}} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\dots - v_p v_p d_{33,\text{eff}} \delta v_p + (d_{33,\text{eff}} (s_{13,a} Y_p + v_p) + d_{31,\text{eff}}) \delta v_a}{v_p d_{33,\text{eff}} (s_{13,a} Y_p + v_p) + d_{31,\text{eff}}}$$

Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{r,a}$  (ungepolte Keramik):

$$\varepsilon_{r,a} = \frac{\varepsilon_{r,\text{eff}} - v_p \varepsilon_p}{v_a} \quad (\text{A.16})$$

Relativer Fehler  $\delta \varepsilon_{r,a}$

$$\delta \varepsilon_{r,a} = C_{\varepsilon_{\text{eff}}} \delta \varepsilon_{\text{eff}} + C_{\varepsilon_p} \delta \varepsilon_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (\text{A.17})$$

$$\delta \varepsilon_{r,a} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{eff}} - v_p \varepsilon_p} \delta \varepsilon_{\text{eff}} + \frac{v_p \varepsilon_p}{\varepsilon_{\text{eff}} - v_p \varepsilon_p} \delta \varepsilon_p + \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_p}{\varepsilon_{\text{eff}} - v_p \varepsilon_p} \delta v_a \quad (\text{A.18})$$

Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33,a}^T$ :

$$\epsilon_{33,a}^T = \frac{\epsilon_{33,\text{eff}}^T - v_p \epsilon_p}{v_a} + \frac{v_p}{v_a} Y_p d_{33,\text{eff}}^2 \left( 1 + \frac{v_p}{v_a} s_{33,a}^E Y_p \right) \quad (\text{A.19})$$

Relativer Fehler  $\delta \epsilon_{33,a}^T$ :

$$\delta \epsilon_{33,a}^T = C_{\epsilon_{33,\text{eff}}^T} \delta \epsilon_{33,\text{eff}}^T + C_{\epsilon_p} \delta \epsilon_p + C_{d_{33,\text{eff}}} \delta d_{33,\text{eff}} + C_{s_{33,a}^E} \delta s_{33,a}^E + C_{Y_p} \delta Y_p + C_{v_a} \delta v_a \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} \delta \epsilon_{33,a}^T = & \frac{\epsilon_{33,\text{eff}}^T v_a \delta \epsilon_{33,\text{eff}}^T + \epsilon_p v_a v_p \delta \epsilon_p + v_p d_{33,\text{eff}}^2 Y_p \left( (2s_{33,a}^E Y_p v_p + v_a) (2\delta d_{33,\text{eff}} + \delta Y_p) \right) + \dots}{v_p d_{33,\text{eff}}^2 Y_p (s_{33,a}^E Y_p v_p + v_a) + v_a (\epsilon_{33,\text{eff}}^T - v_p \epsilon_p)} \\ & \dots + \frac{d_{33,\text{eff}}^2 Y_p^2 s_{33,a}^E v_p^2 \delta s_{33,a}^E + \left( d_{33,\text{eff}}^2 Y_p (2s_{33,a}^E Y_p v_p + v_a) + v_a (\epsilon_{33,\text{eff}}^T - \epsilon_p) \right) \delta v_a}{v_p d_{33,\text{eff}}^2 Y_p (s_{33,a}^E Y_p v_p + v_a) + v_a (\epsilon_{33,\text{eff}}^T - v_p \epsilon_p)} \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

### A.3 Modellstrukturen aus dem Schlickerguß-Verfahren

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende 1-3 Komposite als Modellstrukturen verwendet.

Komposit	Stäbchenform, Anordnung	Durchmesser bzw. Kante ( $\mu\text{m}$ )	Abstand ( $\mu\text{m}$ )	Volumen- gehalt
A	quaderförmig, quadratisch	81	36	49
B	quaderförmig, quadratisch	145	45	58
C	quaderförmig, quadratisch	65	79	20
D	quaderförmig, quadratisch	65	62	28
E	quaderförmig, quadratisch	65	43	37
F	zylindrisch, hexagonal	65	79	19
G	zylindrisch, hexagonal	65	62	25
H	zylindrisch, hexagonal	65	43	35
I	zylindrisch, statistisch	65, 48	-	22

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Beige für die Überlassung des Themas und die hervorragende Betreuung während der gesamten Diplom- und Promotionsphase. Durch seine Förderung meiner Publikations- und Vortragstätigkeit wurde die Qualität der vorliegenden Arbeit positiv beeinflusst.

Ein außerordentlicher Dank gilt Herrn Dr. T. Hauke für die sehr gute und angenehme Zusammenarbeit. Die Vielzahl wissenschaftlicher Diskussionen mit ihm hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herzlich danken möchte ich auch Herrn Dr. W. Seifert für seine Einführung in die Grundlagen der FEM und die Unterstützung bei der Modellierung mit ANSYS.

Den Kollegen von den Fraunhofer-Instituten Würzburg und Dresden danke ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit im Rahmen des gemeinsamen Projektes im DFG-Schwerpunktprogramm "Multifunktionswerkstoffe". Ein besonderer Dank geht dabei an Frau Dr. S. Gebhardt vom IKTS Dresden sowie Herrn Dr. W. Watzka, Frau U. Lange und Frau S. Seifert vom ISC Würzburg.

Herrn Dr. M. Kamlah vom Forschungszentrum Karlsruhe danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit bei der FEM-Modellierung nichtlinearer Probleme.

Allen Mitarbeitern der Fachgruppe "Nichtlineare Dynamik/Ferroelektrizität" möchte ich für ihre Unterstützung und Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen danken. Insbesondere bin ich Herrn Dr. U. Straube für die Ultraschalluntersuchungen und Frau G. Studte für die Probenpräparation zu Dank verpflichtet.

Meiner Frau Dinara und meiner Familie danke ich von ganzem Herzen für die moralische Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit.

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht worden.

Halle, den 14.03.2002

Ralf Steinhausen

## Lebenslauf

**Name:** Ralf Steinhausen  
**Geburtsdatum:** 22.07.1970  
**Geburtsort:** Halle/Saale  
**Staatsangehörigkeit:** Bundesrepublik Deutschland  
**Familienstand:** verheiratet, 1 Kind  
**Anschrift:** 06108 Halle, Kl. Brauhausstr. 22

### Ausbildung:

1977-1987 Polytechnische Oberschule  
 1987-1989 Spezialklasse Mathematik/Physik an der Martin-Luther-Universität Halle  
 Abschluß: Abitur (mit Auszeichnung)  
 1989-1990 Wehrdienst  
 1990-1992 Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle  
 1992-1993 Physikstudium an der Baschkirischen Staatlichen Universität Ufa (Rußland)  
 1993-1997 Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle  
 Abschluß: Diplom (gut), 4/97  
 1993-1995 Studium im Nebenfach Fachübersetzer Russisch  
 Abschluß: Magister im Nebenfach (mit Auszeichnung), 7/95  
 1997-2002 Promotion am Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle

### Berufliche Tätigkeit:

4/97-2/99 Wiss. Mitarbeiter am FB Physik der Universität Halle, FG Nichtlineare Dynamik/Ferroelektrizität  
 10/98 Preisträger des Takagi-Award auf der 4th International Conference on Intelligent Materials  
 3/99-2/00 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut Silicatforschung (ISC) Würzburg  
 seit 3/00 Wiss. Mitarbeiter am FB Physik der Universität Halle, FG Nichtlineare Dynamik/Ferroelektrizität

Halle, den 14. März 2002