

Rißausbreitung in Blei-Zirkonat-Titanat in Abhängigkeit des Polungszustandes

dem Fachbereich
Materialwissenschaft
der
Technischen Universität Darmstadt

als
Diplomarbeit
eingereicht von
Sergio Luis dos Santos e Lucato
aus
São Paulo, Brasilien

Darmstadt, im Februar 1999

D17

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe unter Leitung von Professor Dr. Jürgen Rödel in der Zeit vom 16. August 1998 bis 15. Februar 1999 angefertigt.

Danksagung

Nachdem diese Diplomarbeit nun fertig ist, möchte ich mich gerne bei allen bedanken, die mich in dieser Zeit unterstützt und angeleitet haben oder einfach nur „da“ waren, als ich mich mal wieder mit dem PZT in der Wolle hatte.

Allen voran bei Prof. Dr. Jürgen Rödel und Dr. Doru Lupascu für die hervorragende Betreuung. Mein Dank gilt ihnen vor allem deswegen, weil sie mir auch zu ungewöhnlichen Zeiten immer mit Rat zur Seite standen.

Ich möchte mich auch bei Jürgen Nuffer für die Hilfe beim Polen der Proben und die vielen Tips bedanken.

Die freundliche Atmosphäre in dieser Arbeitsgruppe wird mir sicherlich noch lange in bester Erinnerung bleiben. Ich freue mich besonders über die vielen internationalen Gäste, mit denen ich hier zusammenarbeiten durfte. Der Spaß und die Abwechslung beim Bauen von zwei Doktorfahr- bzw. -flugzeugen und den Betrieb des Café-NAW haben immer für den nötigen Ausgleich gesorgt und sind der beste Abschluß, den man sich nach 9 Semestern Studium wünschen kann.

Besonders bewundere ich die Geduld und Sorgfalt, mit der Emil Aulbach, Herbert Hebermehl und die Werkstatt meine Proben und Aufbauten fertiggestellt haben. Dafür, und für die vielen Anregungen meine Apparaturen zu verbessern, bedanke ich mich ganz herzlich.

Nicht zu vergessen ist die Gefäßtheit, die Nils Hardt von der Hochspannungstechnik an den Tag legte, als ich mit einer Mülltonne voller Fischertechnik und Silikonöl auftauchte, um meine Proben zu polen.

Besonderen Dank möchte ich meiner Mutter Maria Elena Bockel dos Santos zukommen lassen. Ohne sie wäre mein Studium in dieser Art nicht möglich gewesen. Meiner Lebensgefährtin Heike Scherf danke ich für ihre Geduld mit meinen Arbeitszeiten.

Obwohl Vakuumtechnik eigentlich nicht auf meinem Lehrplan stand, habe ich dank der Firma Philips und ihren einfallsreichen Methoden einiges darüber gelernt. Herzlichen Dank an dieser Stelle.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Eigenschaften ferroelektrischer Stoffe	3
2.2	Rißausbreitungsverhalten	6
2.3	Blei-Zirkonat-Titanat	10
2.4	Koordinatensysteme und Polungsnomenklatur	10
2.5	„Crack Opening Displacement“	11
2.5.1	Bestimmen der Rißschließspannungen	11
2.5.2	Simulation von Rißöffnungsprofilen	12
2.5.3	Berechnen der R-Kurve	12
3	Experimentelle Methoden	13
3.1	Proben und Probenpräparation	13
3.1.1	Werkstoff	13
3.1.2	Oberflächen und Elektroden	14
3.2	Polen	15
3.2.1	CT-Proben	15
3.2.2	Biegestäbchen	16
3.3	Rißreaktion auf unterschiedliche elektrische Randbedingungen	16
3.4	Optische Charakterisierung	17
3.4.1	Domänen	17

3.4.2	Gefügeanalyse	18
3.5	Elektrische Charakterisierung	18
3.6	Mechanische Charakterisierung	19
3.6.1	Belastungseinrichtung und Vorbereitung	19
3.6.2	R-Kurve	20
3.6.3	v-K-Kurve	21
3.6.4	Messung des „Crack Opening Displacement“	21
4	Ergebnisse und Diskussion	23
4.1	Polung	23
4.2	Rißreaktion auf unterschiedliche elektrische Randbedingungen	23
4.3	Optische Charakterisierung	25
4.3.1	Domänen	25
4.3.2	Gefügeanalyse	25
4.4	Elektrische Charakterisierung	27
4.5	Mechanische Charakterisierung	27
4.5.1	R-Kurve	27
4.5.2	v-K-Kurve	32
4.6	„Crack Opening Displacement“ (COD)	34
4.6.1	Simulation von COD	34
4.6.2	Messung von COD	38
5	Zusammenfassung und Ausblick	43
A	Lineare Ausgleichsrechnung	45
B	Koeffizienten der Gewichtsfunktion	47
C	Materialparameter	48
D	Farbige Abbildungen	49
	Literaturverzeichnis	55

Kapitel 1

Einleitung

Ferroelektrische Keramiken finden heutzutage ein breites Anwendungsfeld. Sie werden in Lautsprechern, elektronischen Filtern, Drucksensoren und in zunehmendem Maße auch als mechanische Aktuatoren genutzt. Gerade die Anwendung als mechanischer Weggeber stellt besonders hohe Anforderungen an die mechanische Stabilität der Bauteile, da die meisten Fehler durch große Dehnungen aktiviert werden. Risse sind dabei das größte Problem. Es ist daher von großem Interesse die die Rißbildung und das Rißwachstum bestimmenden Parameter zu kennen.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die bruchmechanischen Kenndaten eines kommerziell genutzten Ferroelektrikums zu bestimmen. Die Wahl fiel dabei auf das System Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$), und zwar auf das von der Firma PIC hergestellte Antimon und Nickel dotierte weiche PZT 151. Die Daten sollten mit der Methode des „Crack Opening Displacement“ an langen Rissen ermittelt werden. Diese Methode hat den Vorteil, daß sich viele der Parameter aus einer einzigen Messung gewinnen lassen. Die Daten sind dadurch besser vergleichbar. Mit langen Rissen lassen sich auch die weitreichenden Wechselwirkungen klären, die mit den bisher üblichen Experimenten an Biegeproben oder mit Vickerseindrücken nicht zugänglich waren. In dieser Arbeit wurden die Messungen an Kompaktproben durchgeführt, da diese Meßmethode allgemein anerkannt ist. Die Konkurrenzmethode, die Messung an DCB-Proben wird, in der Wissenschaft immer noch diskutiert. Die DCB-Geometrie hat konstruktionsbedingt den Nachteil, daß neben der reinen Zugbelastung auch Torsionsbelastung an die Rißspitze angelegt wird.

Von Vickerseindrücken ist bekannt, daß Ferroelektrika im gepolten Zustand ein stark anisotropes Verhalten zeigen[1]. Da kommerziell genutzte Ferroelektrika im gepolten Zustand eingesetzt werden, ist die Abhängigkeit der Daten von der Polungsrichtung eine der Hauptfragen, die es zu klären galt.

Zunächst waren Fragen über einige der Randbedingungen und Einflußparameter zu klären. Dies waren vor allem der Einfluß des Gefüges und der Elektroden auf die Rißausbreitung. Dank der Unterstützung des Werkstoffherstellers konnten Proben unterschiedlichen Gefüges, aber gleicher Zusammensetzung untersucht werden. An Biegeproben wurden die verschiedenen elektrischen Randbedingungen untersucht, was dann in die Messung des COD einging.

Durch einen Ausfall des Elektronenmikroskops wurde die COD nur bei einer Probe gemessen. Statt dessen wurden die Untersuchungen an R-Kurven durchgeführt. Daneben war die Einarbeitung in die Technik der COD Messung und Auswertung ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit.

Kapitel 2

Grundlagen

Die grundlegenden Eigenschaften von ferroelektrischen Stoffen werden erläutert. Es wird auf den untersuchten Werkstoff eingegangen und es wird eine Namenskonvention eingeführt. Zum Abschluß des Grundlagenteils dieser Arbeit werden die mathematischen Fragen für eine der Meßmethoden geklärt.

2.1 Eigenschaften ferroelektrischer Stoffe

Wird an einen Stoff ein äußeres elektrisches Feld E angelegt, verschieben sich die verschiedenen Ladungen im Inneren des Stoffes gegeneinander. Der Stoff erhält eine Polarisation P . Neben der elektrischen Feldstärke, kann die Polarisation noch von anderen Parametern wie Temperatur, mechanische Spannung oder Defekten abhängen oder sich spontan als Ergebnis eines Phasenübergangs in einem Kristall ausbilden. Diese Polarisation addiert sich zur vom elektrischen Feld verursachten dielektrischen Verschiebung des Vakuums

$$D = \epsilon_0 E + P. \quad (2.1)$$

Die dielektrische Verschiebung verursacht Ladungen auf der Probenoberfläche. Bei einer mit Elektroden versehenen Probe läßt sich bei Polarisationsänderung ein Strom I messen, der proportional zur Elektrodenfläche A ist

$$I = \frac{dQ}{dt} = \dot{D}A = (\epsilon_0 \dot{E} + \dot{P})A. \quad (2.2)$$

In fast allen Substanzen mit einer Kristallstruktur ohne Symmetriezentrum (die Punktgruppe 432 stellt aufgrund der hohen Symmetrie die einzige Ausnahme dar[2]) läßt sich

auch durch eine mechanische Spannung T eine Polarisierung induzieren. Solche Substanzen nennt man piezoelektrisch und es gilt für kleine Spannungen ohne elektrisches Feld ($E = 0$)

$$P_i = d_{ijk} T_{jk} \quad (2.3)$$

mit d_{ijk} als piezoelektrische Ladungskonstante. Dieser Effekt läßt sich auch umkehren, so daß ein elektrisches Feld zu einer Dehnung S führt. Es gilt der Zusammenhang (unter Ausschluß mechanischer Spannungen)

$$S_{ij} = d_{ijk} E_k. \quad (2.4)$$

Es existieren Stoffe, bei denen die Ladungsschwerpunkte auch ohne ein angelegtes elektrisches Feld oder mechanischer Spannungen nicht zusammenfallen. Daraus resultiert die sogenannte spontane Polarisierung P_S . Die Richtung der spontanen Polarisierung wird polare Achse oder Polarisationsachse genannt. Der spontanen Polarisierung entspricht eine Flächenladungsdichte, die in der Regel durch Oberflächenladungen kompensiert ist. Die Höhe der spontanen Polarisierung wird als Remanenzpolarisation bezeichnet.

Läßt sich die Richtung der spontanen Polarisierung durch ein äußeres elektrisches Feld dauerhaft ändern, wird der Stoff ferroelektrisch genannt. Um die Polarisierung dauerhaft zu ändern, muß das Feld lokal einen gewissen Mindestwert überschreiten (vgl. Magnetismus). Dieser Schwellenwert wird Koerzitivfeldstärke E_C genannt und ist stark von den Umgebungsbedingungen abhängig. In Keramiken kann die Koerzitivfeldstärke lokal aufgrund der inneren Spannungen zum Teil deutlich unterhalb der an der Keramik als ganzes

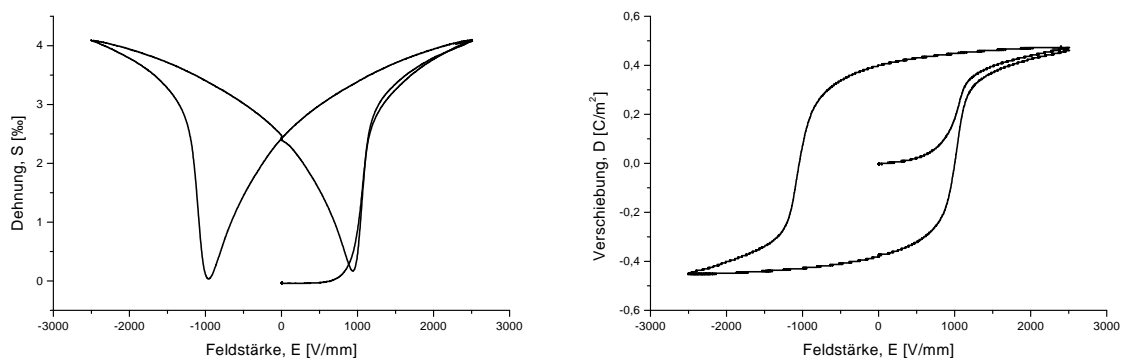


Abbildung 2.1: Dielektrische und Dehnungshysterese für PIC PZT 151, jeweils mit der Neukurve

gemessenen Koerzitivfeldstärke überschritten werden. Man erhält dann auch für $E < E_C$ hysteretisches Verhalten.

Für Ferroelektrika sind die in den Gleichungen 2.3 und 2.4 beschriebenen Zusammenhänge nur für kleine Feldstärken E in guter Näherung linear. Die Konstanten d und ϵ sind vom Polarisationszustand des Materials abhängig. Bei höheren Feldstärken ergibt sich ein stark nichtlinearer und hysteretischer Verlauf für die Polarisation und die Dehnung in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke wie aus Abbildung 2.1 ersichtlich. Mit zunehmend höheren Feldern ändert sich die Polarisation kaum. Man spricht von der Sättigungspolarisation. Bei vielen Ferroelektrika geht die ferroelektrische Eigenschaft oberhalb einer bestimmten Temperatur, der Curie-Temperatur T_C , durch Phasenumwandlung in ein Kristallsystem höherer Symmetrie verloren.

Um die mit mechanischen Spannungen und elektrischen Streufeldern verbundene Energie zu vermindern, bilden sich bei der Phasenumwandlung in Kristalliten oberhalb einer bestimmten Größe Bereiche einheitlicher Polarisationsrichtungen, die sogenannten Domänen[3], aus. Die zwischen den Domänen liegenden Domänenwände sind Übergangsbereiche von einigen Elementarzellen Dicke. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme von einem chemisch angeätzten Korn mit den Domänen ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

Durch Anlegen einer mechanischen oder elektrischen Spannung werden einige Polarisationsrichtungen gegenüber anderen energetisch bevorzugt. Die Domänen mit dieser Ori-

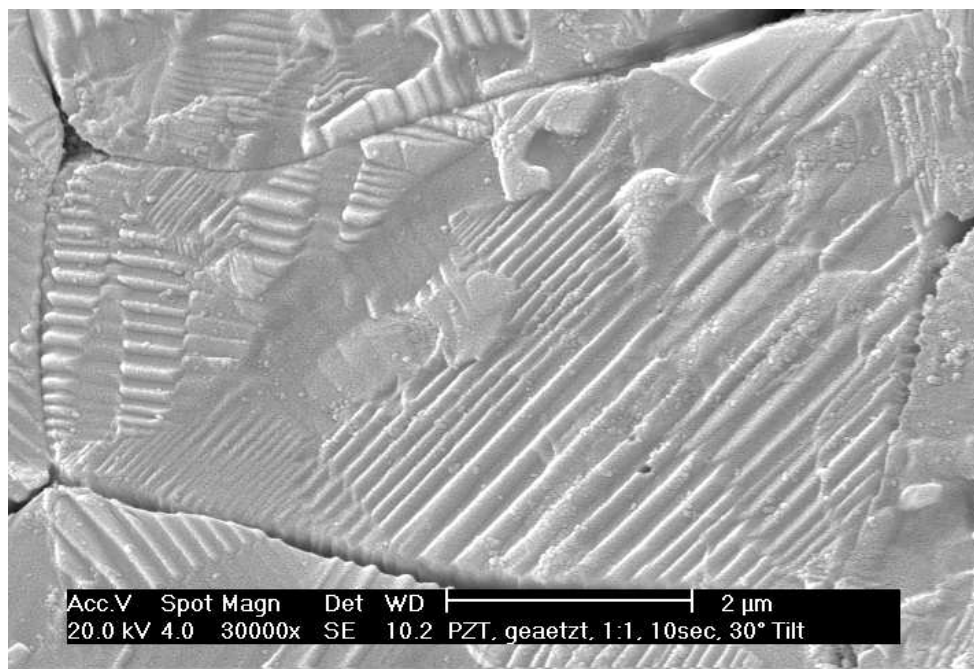


Abbildung 2.2: Domänenverbände in einem Korn

entierung wachsen durch Bewegung der Domänenwand oder durch Umklappen ganzer Domänen[4]. Dies macht man sich zunutze, um ferroelektrische Keramiken makroskopisch piezoelektrisch zu machen. Dieser Vorgang wird Polen genannt.

Durch Wahl von geeigneten Zusätzen lassen sich das Umklappen von Domänen und die Domänenwandbewegung erschweren oder erleichtern. Man spricht in Anlehnung an ferromagnetische Stoffe von harten oder weichen Ferroelektrika.

2.2 Rißausbreitungsverhalten

Bei der Betrachtung des Rißausbreitungsverhaltens sind die Prozesse an der Rißspitze von besonderer Bedeutung. Um die dort vorliegenden Bedingungen unabhängig von der Probengeometrie und Rißumgebung erklären zu können, wird der an der Rißspitze anliegende Spannungsintensitätsfaktor K benutzt. Der Spannungsintensitätsfaktor verknüpft die von außen aufgebrachte mechanische Spannung unter Berücksichtigung der Proben- und Rißgeometrie mit einer Rißlänge. Für einen geraden Riß bei reiner Zugbelastung gilt

$$K_{ap} = P \cdot \sqrt{\pi a} \cdot Y(a/W). \quad (2.5)$$

Die Rißform und die Probengeometrie ist im Geometriefaktor $Y(a/W)$ zusammengefaßt. Dabei gibt P die Last, a und W die Länge des Risses und der Probe ab dem Lasteinleitungspunkt an. Der Gültigkeitsbereich dieses Faktors ist zu beachten. Für eine rechteckige CT-Probe nach [5] liegt der Gültigkeitsbereich zwischen $0,45 < a/W < 0,55$ und wurde später durch Einführung eines neuen Geometriefaktors auf $0,2 < a/W < 1$ erweitert[6, 7].

Für einen quasistatischen Riß gilt das thermodynamische Gleichgewicht $K_{ap} = K_R$ zwischen äußerer aufgebrachter Spannung K_{ap} und innerem Materialwiderstand K_R . Der Materialwiderstand setzt sich aus der Rißspitzenbruchzähigkeit K_0 und einem Gefügeterm K_μ zusammen. Der Gefügeterm ist z. B. auf Schließspannungen durch mechanische Brücken zwischen den Körnern zurückzuführen. Einige Werkstoffe können durch Volumenänderung aufgrund von mechanisch induzierten Phasenübergängen Schließspannungen aufbauen und den Gefügeanteil dadurch erhöhen. Bei den untersuchten Ferroelektrika kommt ein zusätzlicher Anteil durch die Möglichkeit der Domänenbewegung und elektrischer Felder an den Oberflächen und im Inneren der Probe hinzu. Zusätzlich sind bei einigen Ferroelektrika auch noch Phasenübergänge mit den damit verbundenen Volumenänderungen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wird nicht zwischen den einzelnen Beiträgen unterschieden und die Gleichgewichtsbedingung wird festgelegt als

$$K_{ap} = K_0 + K_\mu. \quad (2.6)$$

Die Abhängigkeit dieses Kriteriums von der Rißlänge wird als R-Kurve bezeichnet. Es existieren Stoffe, für die $K_{\mu} = 0$ ist. Die R-Kurve verläuft in diesem Fall linear beim Wert von K_0 . Fensterglas ist ein Beispiel dafür. Im Fall $K_{\mu} \neq 0$, hängt K_{μ} von der Rißlänge ab. Das ist einsichtig, da die Schließspannung normalerweise nicht punktuell wirkt, sondern sich über einen gewissen Bereich aufbaut. Ab einem Abstand a_b von der Rißspitze können die Rißufer nicht mehr miteinander wechselwirken und es liegt keine Schließspannung mehr vor. Die R-Kurve steigt ab diesem Punkt nicht weiter an und verläuft linear beim Plateauwert K_{IC} .

In den bisherigen Betrachtungen wurde nur die Thermodynamik der Rißausbreitung berücksichtigt. Wird die Kinetik hinzugezogen, erfolgt Rißwachstum auch bei Spannungsniveaus unter dem thermodynamisch bestimmten Wert[8]. Dieses Verhalten wird als unterkritisches Rißwachstum bezeichnet. Die Bindungen an der Rißspitze werden durch chemische Korrosion geschwächt und der zum Rißfortschritt benötigte Spannungsintensitätsfaktor gesenkt[9]. Bei der Auftragung der Rißfortschrittsgeschwindigkeit v gegen K ergeben sich üblicherweise drei Bereiche[10, 11]. Die erste Region wird charakterisiert durch eine starke Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor, bestimmt durch die Reaktionsgeschwindigkeit des korrosiven Mediums mit der Rißspitze. In der zweiten Region ist nur eine geringe Spannungsabhängigkeit vorhanden. Es dominiert die Geschwindigkeit, mit der das Medium die Rißspitze erreicht. Die letzte Region zeigt wieder eine hohe Abhängigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor. Die Rißfortschrittsgeschwindigkeit wird durch die Kinetik der atomaren Bindungen bestimmt. Der Zusammenhang im 1. Bereich wird über ein Potenzgesetz beschrieben

$$v = AK_{ap}^n. \quad (2.7)$$

In dieser Arbeit ist die Bruchmechanik in Ferroelektrika von besonderem Interesse. In diesen Werkstoffen kommen viele der bekannten Verstärkungsmechanismen zum Tragen. Der Einfluß von Rißüberbrückung, -verzweigung und -ablenkung an Korngrenzen oder kristallographisch bevorzugten Richtungen ist von den meisten Werkstoffen bekannt und wird auch an dem untersuchten Material beobachtet, wie in den Abbildungen 2.3 und 2.4 exemplarisch abgebildet. Untersuchungen haben gezeigt, daß es bei ferroelektrischen Stoffen auch zu Mikrorißbildung kommen kann[12, 13]. Zusätzlich spielen Umwandlungsvorgänge eine Rolle. Dies ist vornehmlich bei ZrO_2 untersucht worden. Wie bei diesem Stoff, kann es bei manchen Ferroelektrika zu einer Phasenumwandlung durch mechanische Spannungen kommen. Dieses spielt aber nur eine untergeordnete Rolle. Die Phasenumwandlung ist im Gegensatz zu ZrO_2 jedoch reversibel. Bei Ferroelektrika existiert zusätzlich noch

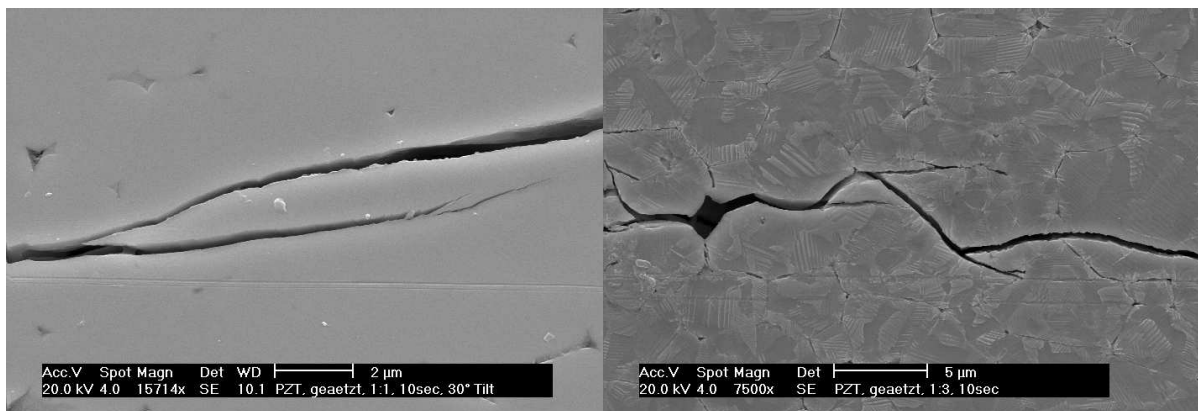


Abbildung 2.3: Rißbrücken und -verzweigung in PZT 151

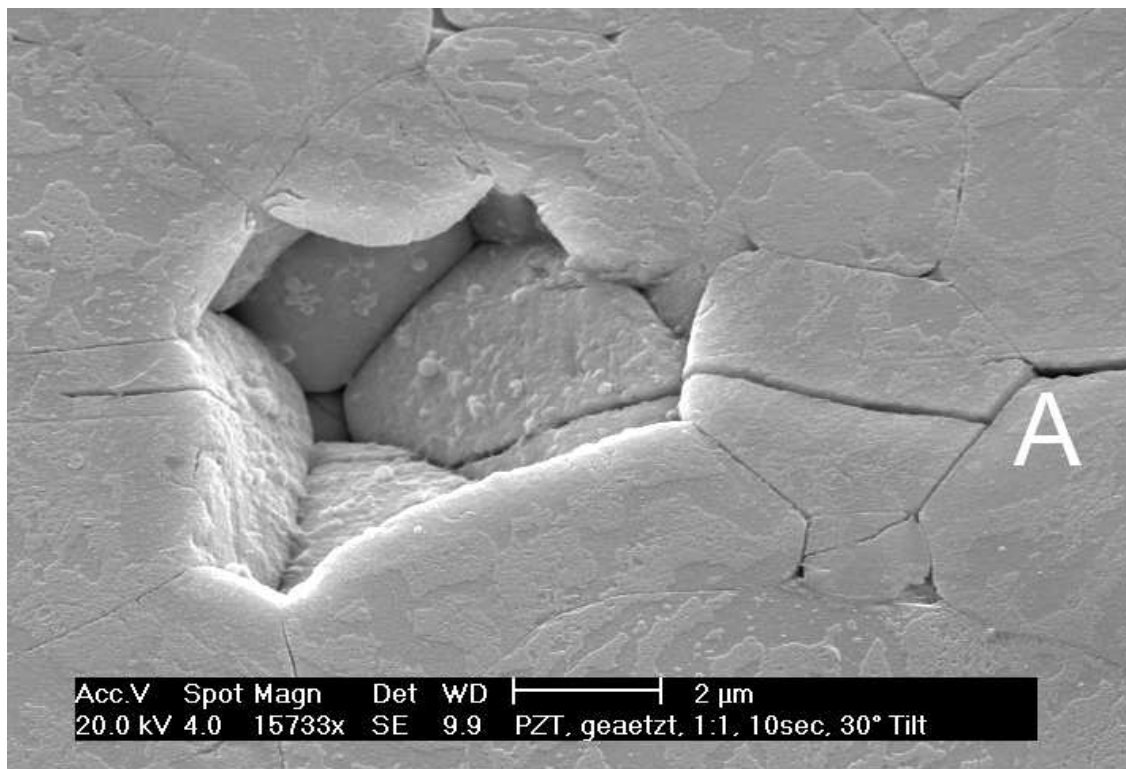


Abbildung 2.4: Transgranulare Rißausbreitung und Rißablenkung (Punkt A)

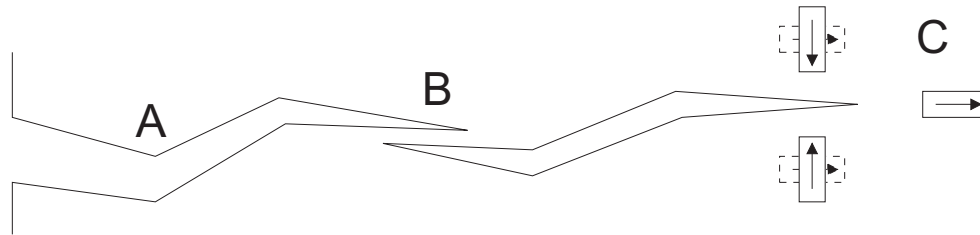


Abbildung 2.5: Verstärkungsmechanismen in Ferroelektrika (A: Rißablenkung, B: Rißüberbrückung, C: Domänenenumorientierung)

die Möglichkeit der Domänenenumorientierung und damit der Streckung der Elementarzelle entlang einer Achse. Dieser Effekt ist teilweise reversibel und zudem noch zeitabhängig und hysteretisch[14]. Die wichtigsten Mechanismen sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

Der Effekt der Domänenenumorientierung, auch Schalten genannt, hat einen wesentlichen Einfluß auf die Rißausbreitung in Ferroelektrika. Da die Orientierung der Domänen außer von den mechanischen Spannungen auch noch von den elektrischen Feldern abhängig ist bzw. diese erzeugt, ergibt sich ein komplizierter Zusammenhang der Mechanismen. Ein Riß in einem ferroelektrischen Material ist bedingt durch die Oberflächenladungen als ein Kondensator anzusehen. Die Vergrößerung des Abstandes zweier Kondensatorplatten benötigt Energie, die dem Rißfortschritt nicht mehr zur Verfügung steht.

Der Einfluß der verschiedenen Mechanismen läßt sich am Beispiel eines Vickerseindrucks in einem Ferroelektrikum gut veranschaulichen. In einem gepolten Material sind die Rißlängen parallel und orthogonal zur Polungsrichtung unterschiedlich lang[15, 12]. Beim Riß orthogonal zur Polungsrichtung können die Domänen nicht mehr schalten, da sie bereits ausgerichtet sind, während das Schalten im parallelen Fall möglich ist. Entsprechend wird der Riß in Richtung orthogonal zur Polarisierung verstärkt, während der Riß in Polarisationsrichtung selbst keine Verstärkung erfährt. Es kommt dann aber noch auf die Probengeometrie an. Bei sehr großen Proben, ist das Schalten dadurch behindert, daß die Probe sich nicht ausreichend dehnen kann. Die Domänen werden dann durch mechanische Spannungen in ihrer ursprünglichen Position gehalten. Ferroelektrika weisen eine starke Anisotropie bezogen auf die Polungsrichtung auf.[16].

Bei langen Rissen kommt zusätzlich die Zeitabhängigkeit zum Tragen. Nach einer gewissen Zeit relaxieren die Domänen und bringen nicht mehr die volle Verstärkung auf.

2.3 Blei-Zirkonat-Titanat

Blei-Zirkonat-Titanat $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) gehört zu den ferroelektrischen Werkstoffen, die oberhalb T_C in der kubischen Perowskitstruktur kristallisieren. Beim Abkühlen gehen sie durch Phasenumwandlung von der paraelektrischen kubischen Phase in die ferroelektrischen Phasen über. Je nach Zusammensetzung ist das die tetragonale ($x < 0,53$) oder rhomboedrische ($x > 0,53$) Phase, wobei die kubische Elementarzelle in die $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ oder $\langle 111 \rangle$ -Richtung gestreckt und senkrecht dazu gestaucht wird. Dabei verschieben sich die Ladungsschwerpunkte und es entsteht eine spontane Polarisierung mit einer zur Streckrichtung parallelen Polarisationsrichtung. Unter Berücksichtigung des Vorzeichens existieren in der tetragonalen Phase sechs, in der orthorhombischen zwölf und in der rhomboedrischen Phase acht äquivalente Polarisationsrichtungen[17]. Die Zusammensetzungen nahe der morphotropen Phasengrenze sind wegen ihrer großen elektromechanischen Dehnungen besonders interessant[18].

2.4 Koordinatensysteme und Polungsnomenklatur

Angesichts der sich zum Teil widersprechenden Koordinatensysteme in den verschiedenen Quellen, werden in dieser Arbeit die in Abbildung 2.6 definierten Systeme benutzt. Dabei sind die Polungszustände mit den Buchstaben A, B, C und X gekennzeichnet. A läuft parallel zur Rißausbreitungsrichtung, B läuft parallel zur Rißfront (senkrecht zur großen Oberfläche), C steht senkrecht zur Rißebebene entlang der großen Oberfläche. Mit X wird der ungepolte Zustand bezeichnet.

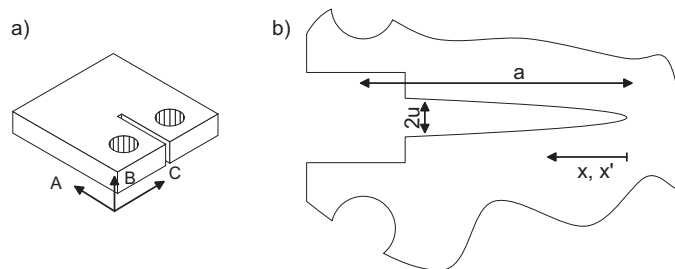


Abbildung 2.6: Definition der Koordinatensysteme (a: Globales Koordinatensystem der Polungsrichtungen, b: Lokales Koordinatensystem um die Rißspitze)

Ein zweites Koordinatensystem definiert den Bereich um den Riß. In diesem System wird die Rißlänge mit a bezeichnet. Die Koordinaten x und x' laufen von der Rißspitze rückwärts zum Rißmund.

Die Probenbezeichnung erfolgt nach der Polungsrichtung. Der erste Buchstabe kennzeichnet die Polung. Die folgende Zahl ist eine laufende Nummer über alle Proben. Einige Proben der B-Richtung wurden mit Spuren eines elektrischen Durchschlags geliefert. Diese Proben erhalten ein D an die Bezeichnung angehängt.

2.5 „Crack Opening Displacement“

Die Rißöffnung $u(x)$ setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Diese sind die Öffnung u_{ap} durch die von außen aufgebrachte Kraft und die Schließung u_{br} durch Brücken und sonstige Verstärkungsmechanismen im Material.

$$u(x) = u_{ap}(x) + u_{br}(x) \quad (2.8)$$

$$= \frac{1}{E'} \int_x^a K_{ap}(a') h(a', x) da' \quad (2.9)$$

$$+ \frac{1}{E'} \int_0^a \int_{\max(x, x')}^a h(a', x) h(a', x') \cdot \sigma_{br}(x') da' dx' \quad (2.10)$$

K_{ap} folgt aus der aufgebrachten Kraft aus FEM-Rechnungen[19]. Der Werkstoff schließt den Riß mit einem Druck von σ_{br} . Zur Auswertung der zwei Anteile wird eine Gewichtsfunktion folgendermaßen definiert

$$h(a, x) = \sqrt{\frac{2}{\pi a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - x/a}} \left[1 + \sum_{(\nu, \mu)} \frac{A_{\nu\mu} (a/W)^\mu}{(1 - a/W)^{\frac{3}{2}}} (1 - x/a)^{\nu+1} \right]. \quad (2.11)$$

Die Koeffizienten $A_{\nu\mu}$ müssen für die jeweilige Probengeometrie berechnet werden[20, 21]. Mit der so bestimmten Gewichtsfunktion kann die theoretische Rißöffnung nach Gleichung 2.9 berechnet werden. Diese wäre die tatsächlich meßbare Rißöffnung, wenn keine schließenden Kräfte vorliegen würden. Sind die Schließspannungen bekannt, kann auch der Schließanteil nach Gleichung 2.10 bestimmt werden.

2.5.1 Bestimmen der Rißschließspannungen

Voraussetzung zum Bestimmen der Rißschließspannungen sind Daten über die $u(x)$. Nach Gleichung 2.8 läßt sich dann der Schließanteil berechnen. In dem hier vorgestellten Ansatz wird eine Funktion für die Schließspannung an die berechneten Werte für u_{br} angefitet. Dazu wird als Rißöffnungsprofil eine Wurzelfunktion angenommen.

$$u(x) = \sum_{n=0}^N B_n (1 - x/a)^{n+\frac{1}{2}}. \quad (2.12)$$

Gleichung 2.12 wird an die Meßwerte über die Parameter B_n mit $N = 2$ gefittet[22]. Der Koeffizient B_0 hängt mit K_{tip} über Gleichung 2.13 zusammen.

$$K_{tip} = K_{I0} = \sqrt{\pi/8} \frac{E'}{\sqrt{a}} B_0 \quad (2.13)$$

Aus dem so gewonnenen Verlauf der Rißöffnung wird nach Gleichung 2.8 der Rißschließungsanteil bestimmt und aus diesem die Rißschließspannungen. Dazu wird der Spannungsverlauf ebenfalls als Wurzelfunktion angenommen.

$$\sigma_{br}(x) = \sum_{n=0}^N D_n (1 - x/a)^{\frac{n}{2}} \quad (2.14)$$

Die Approximation läuft über eine zehngliedrige Summe ($N = 9$) [23]. In Gleichung 2.10 eingesetzt ergibt sich für den Schließanteil der Rißöffnung eine Summe (Gleichung 2.15), die sich bis auf die Parameter D_n aus den Meßwerten berechnen läßt. Die D_n werden an die Werte für die Rißschließung über eine Ausgleichsrechnung [24] (s. auch Anhang A) angefitet.

$$u_{br}(x) = \sum_{n=0}^N D_n E_n(a, x) \quad (2.15)$$

$$E_n = \frac{1}{E'} \int_0^a \int_{\max(x, x')}^a h(a', x) h(a', x') \cdot (1 - x'/a)^{\frac{n}{2}} da' dx' \quad (2.16)$$

2.5.2 Simulation von Rißöffnungsprofilen

Unter Annahme geeigneter Rißschließspannungsprofile und Materialparameter läßt sich das Rißöffnungsprofil berechnen. Dazu werden die Kenndaten in die Gleichungen 2.9 und 2.10 eingesetzt und für die gewünschte Rißlänge und Probendimension aufintegriert. Nach Gleichung 2.8 bestimmt sich somit das Rißöffnungsprofil.

2.5.3 Berechnen der R-Kurve

Aus den Daten läßt sich bei Kenntnis der Rißspitzenbruchzähigkeit K_{I0} und der Gewichtsfunktion nach Gleichung 2.17 die R-Kurve für das Material errechnen[25, 26].

$$K_R = \int_0^a h(x, a) \sigma_{br}(x) dx + K_{I0} \quad (2.17)$$

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Teil wird auf die Details der Proben eingegangen. Die Meßmethoden zur mechanischen und elektrischen Charakterisierung des Werkstoffes werden dargestellt. Mit Ausnahme der elektronenmikroskopisch durchgeführten Experimente wurden alle Versuche an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.1 Proben und Probenpräparation

In dieser Arbeit sind zwei verschiedene Probengeometrien verwendet worden. Soweit möglich wurden Biegestäbchen mit den Abmessungen $40 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ verwendet, da sie leichter handhabbar sind. Für Messungen in der CT-Geometrie wurden Proben mit den Abmessungen $50 \times 48 \times 3 \text{ mm}^3$ verwendet. Eine solche Probe ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Reihenfolge der einzelnen Vorbereitungsschritte war bei allen Proben gleich. Zuerst wurde eine Oberfläche geschliffen und poliert. Dann wurden bei den zu polenden Proben Elektroden aufgebracht und die Proben gepolt. Als Letztes wurden die Löcher und Kerben soweit nötig angebracht.

3.1.1 Werkstoff

Alle Messungen wurden an PZT Keramiken des Typs PIC 151 (PI Ceramic, Lederhose) vorgenommen. Es handelt sich dabei um eine weiche ferroelektrische Keramik. Als Dotierelemente sind Nickel und Antimon in der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3) - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ der Keramik beigesetzt. Alle Proben wurden bereits mit den Endmaßen geliefert.

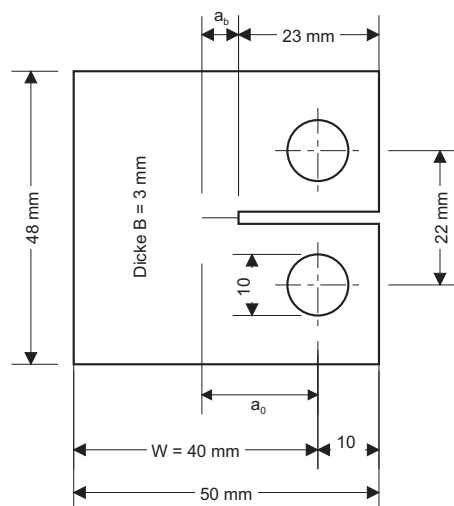


Abbildung 3.1: Abmessungen der verwendeten CT-Proben

Die in der B-Richtung gepolten Proben (außer Probe B15) wurden im gepolten Zustand geliefert. Für die anderen Polungsrichtungen wurden ungepolte Proben bestellt. Die Proben mit den Nummern 1 bis 12 stammen aus der ersten Lieferung, die Nummern 13-24 aus der zweiten.

Die Werkstoffparameter laut Herstellerangaben und die gemessenen Vergleichswerte sind in Tabelle C.1 zusammengefaßt.

3.1.2 Oberflächen und Elektroden

Die CT-Proben wurden auf einer der 50x48mm² Oberflächen poliert. Die Biegestäbchen wurden auf einer der 40x4mm² Oberflächen behandelt. Zuerst wurde die Oberfläche mit SiC-Pulver (Körnung 1000) und Wasser auf einer Glasplatte per Hand bis zu einem optisch homogenen Eindruck geschliffen. Die weiteren Schritte erfolgten an einer automatischen Poliermaschine (Phoenix 2000, Jean Wirtz) mit verschiedenen Diamantpasten (Struers

Körnung [μm]	Tuch	Druck [bar]	Zeit CT/BS [min]
15	DP-Dur	1,6	10 / 10
6	DP-Dur	1,6	50 / 30
3	DP-Dur	1,4	40 / 30
1	DP-Nap	1,4	10 / 10

GmbH) auf verschiedenen Poliertüchern (Struers GmbH) nach Tabelle 3.1.

Bei den zu polenden CT-Proben wurden Elektroden aus Silberleitlack (Leitsilber 200, Hans Wolbring GmbH) mit einem Pinsel aufgebracht. Dabei ist besonders auf gleichmäßiges Auftragen der Elektroden geachtet worden. Zum Trocknen wurden die Proben bei 50°C über Nacht in den Trockenschrank gestellt. Bei den Biegestäbchen wurde eine 50nm dicke Schicht aus Gold/Palladium mit einem Sputtergerät (Balzers Sputter Coater SCD 050, Plasmastrom 40mA, Sputterzeit 200sec) auf die 3x4mm²-Seiten aufgetragen. Vorher sind die nicht zu besputternden Seiten mit Klebestreifen zugeklebt worden.

3.2 Polen

Alle Proben wurden bei Raumtemperatur gepolt. Vor dem Polen wurden alle Kanten an den Proben angephast und die Elektroden auf in die Proben hineinlaufende Spitzen untersucht. Um eine vollständige Polung der Proben sicherzustellen, ist eine Feldstärke von mindestens $1,5E_C$ notwendig.

3.2.1 CT-Proben

Bei den Abmessungen der verwendeten CT-Proben entsprechen $1,5E_C$ einer Spannung von 86,25kV bei 50mm (Polungsrichtung A) und 82,8kV bei 48mm (Polungsrichtung C). Die Proben befanden sich während des Polungsvorganges in einer aus Fischertechnik^(R) (Bausatz aus Nylon) konstruierten Halterung. Diese wurde in einen mit Silikonöl (Wacker AK 35) gefüllten Eimer gestellt, um Überschläge zu vermeiden. Der gesamte Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

Die Spannung wurde mit einem Stelltrafo (AEG) reguliert, der Spannungen von 0-220V mit einer maximalen Leistung von 8.8kVA liefert. Diese wurden mit einem Sekundärtrafo

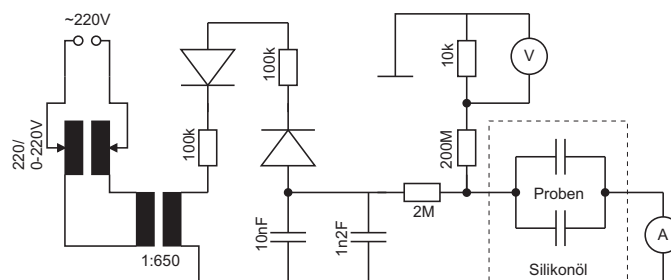


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Polungsapparatur (siehe auch Foto D.1)

um den Faktor 650 verstärkt. Die Wechselspannung wurde mit zwei Dioden gleichgerichtet und ein Widerstand aus destilliertem Wasser begrenzte den Strom für den Fall eines Durchbruchs. Die tatsächlich anliegende Spannung wurde mit einem parallel zur Probe geschalteten Spannungsteiler ($200\text{M}\Omega$ zu $10\text{k}\Omega$, Teilungsverhältnis 1:20000) und einem Digitalmultimeter (BBC) gemessen. Der während des Polungsvorganges fließende Strom wurde mit einem in Reihe geschalteten analogen Amperemeter (AEG) gemessen.

Die Spannung wurde per Hand gleichmäßig innerhalb von 5min auf den Maximalwert gebracht, 30min gehalten und innerhalb von 3min wieder auf 0V heruntergefahren. Während des Polens war die maximale Spannung bis auf ca. $\pm 400\text{V}$ konstant.

Zunächst ist versucht worden die Proben bei $2,4\text{kV/mm}$ zu polen. Die Elektrodengeometrie läßt aber die dafür benötigten Spannungen nicht zu. Die Probe auf Abbildung D.2 ist bei 120kV durchgeschlagen. Die durch die Massenträgheit der Probe entstandenen Risse (rote Pfeile) sind deutlich zu sehen. Um diese Spannungen zu verwenden, sind dickere Elektroden notwendig, die eine geringere Feldüberhöhung an den Kanten erzeugen. Um weitere Probenverluste zu vermeiden, wurden die restlichen Proben bei $1,8\text{kV/mm}$ gepolt.

Da die Polungsrichtung B nur 3mm dick ist, wurde Probe B15 wie ein Biegestäbchen (s.u.) gepolt, jedoch bei einem Feld von $1,8\text{kV/mm}$. Das Anbringen der Elektroden und die Vorbereitung erfolgte wie bei den anderen CT-Proben

3.2.2 Biegestäbchen

Die Biegestäbchen wurden über die 4mm lange Seite mit einem Feld von $2,875\text{kV/mm}$ ($2,5E_C$) gepolt. Dafür wurde die Spannung mit einer bipolaren Gleichspannungsquelle (HCB 14-12500, FUG) erzeugt. Die Spannung wurde in 40sec auf den maximalen Wert gebracht, 50sec gehalten und in 10sec wieder auf 0 gestellt. Ein Funktionsgenerator (HP 33120A, Hewlett Packard) übernahm die Steuerung. Die Proben befanden sich auch hier in Silikonöl.

3.3 Rißreaktion auf unterschiedliche elektrische Randbedingungen

Um die Abhängigkeit des Rißfortschritts von den elektrischen Randbedingungen zu ermitteln, wurden vier unterschiedliche Elektrodenkonfigurationen untersucht. Diese Untersuchung wurde an Biegestäbchen mit Vickerseindrücken an einem Härteprüfgerät (Finotest

38160, Karl Frank GmbH) durchgeführt. Die Proben wurden nach dem Polieren entsprechend Tabelle 3.2 behandelt. Bei Konfiguration b wurden die Elektroden seitlich mit einem dicken Draht kontaktiert. Für Konfiguration c wurden die Elektroden mit Schmirgelpapier entfernt. In der letzten Konfiguration wurde die Probe mit einer 5nm dicken Gold/Palladium Schicht besputtert.

Die Eindrücke wurden mit einer Last von 78,4N für 10sec in die 40x4mm² große Seite der Biegestäbchen eingebracht. Anschließend wurden die Diagonalen der Eindrücke und der Abstand jeweils zweier gegenüberliegender Reißspitzen mit dem am Härteprüfgerät angebrachten Mikroskop bei 5-facher Vergrößerung vermessen. Es wurden jeweils 8 Eindrücke in jede Probe eingebracht.

	Bezeichnung	elektrische Randbedingung
a	Elektroden seitlich	$D = const.$
b	Elektroden seitlich kurzgeschlossen	$E = 0$
c	ohne Elektroden	$D_{lokal} = -\epsilon_0 \epsilon_r E$
d	Elektroden seitlich und Oberfläche besputtert	$E = 0$

Tabelle 3.2: Übersicht über die Elektrodenkonfigurationen und den daraus resultierenden elektrischen Randbedingungen

3.4 Optische Charakterisierung

Optische Charakterisierung bedeutet in diesem Zusammenhang sowohl lichtoptische als auch elektronenoptische Messungen. Die Proben wurden nach dem Polieren chemisch geätzt. Die Säure bestand aus einer Mischung aus 1,6ml 49%-ige Flußsäure und 2,6ml 37%-ige Salzsäure, die auf 200ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt wurde. Zum Ätzen wurden die Proben mit Aceton gründlich gereinigt und die Säure für 10sec bei Raumtemperatur aufgetragen. Danach wurden die Proben gründlich mit destilliertem Wasser abgespült.

3.4.1 Domänen

Die Fotos von den Domänen wurden an Biegestäbchen in einem hochauflösenden Elektronenmikroskop (Philips XL 30 FEG) im Sekundärelektronenmodus aufgenommen. Dazu

wurden die Biegestäbchen nach dem Polieren im ungepolten Zustand an der polierten Oberfläche angeätzt und mit einer 5nm dicken Leitschicht aus Gold besputtert. Es wurde besonders dafür Sorge getragen, daß die Proben gut mit Leitsilber geerdet wurden, um Bilder bei über 300.000-facher Vergrößerung zu erhalten.

3.4.2 Gefügeanalyse

Die Gefügeanalyse wurde an Bohrkernen von den CT-Proben vorgenommen. Die Oberfläche war von der Vorbereitung der CT-Proben bereits auf $1\mu\text{m}$ poliert. Da thermisches Ätzen aufgrund des Abdampfens von PbO ohne zusätzliche externe Blei-Atmosphäre bei Temperaturen nahe der Sintertemperatur nicht möglich war, wurden die Kerne chemisch geätzt. Am Rand des geätzten Bereiches wurden lichtmikroskopische Aufnahmen bei maximaler Vergrößerung gemacht. Die Fotos wurden mit einer im Hause entwickelten Software[27] nach dem Linear Intercept Verfahren[28] ausgewertet.

Die Untersuchung der Zusammensetzung der Proben erfolgte durch eine energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (Spectro X-Lab 2000). Da kein geeigneter Standard zur Verfügung stand, sind die Resultate nur qualitativ zu Bewerten. Anhand dieser Messungen ist es möglich ähnliche Proben zu vergleichen. Um eine orts aufgelöste Analyse durchzuführen, wurden Röntgenspektren der Proben aus Kapitel 3.4.1 im Elektronenmikroskop aufgenommen. Dazu wurde die Röntgenemission mit einer Beschleunigungsspannung von 20kV 100s lang aufgenommen. Der Strahl wurde dabei konstant auf einem Punkt auf der Probe gehalten.

3.5 Elektrische Charakterisierung

Die Hysteresekurven wurden an den Bohrkernen aus den CT-Proben gemessen. Es wurden jeweils ein Kern aus den Proben B4 und B8 aus der ersten Lieferung und X15 und X21 aus der zweiten Lieferung untersucht. Die Bohrkerne hatten einen Durchmesser von 7mm und eine Dicke von 3mm. Die Elektroden wurden wie bei den CT-Proben aufgebracht.

Der Aufbau zur Messung ist auf Abbildung 3.3 als Blockdiagramm dargestellt. Es wurde die Spannungsquelle aus Kapitel 3.2.2 benutzt. Die Spannung wurde als Sägezahnkurve mit einer Frequenz von 20mHz und einem Maximum von 2500 V/mm angelegt. Bei den ungepolten Proben wurde die Funktion zweimal durchfahren, um die Neukurve mit aufzunehmen. Die Spannung wurde über einen parallel zur Probe geschalteten Spannungsteiler (Verhältnis 1:1000) gemessen. Zur Polarisationsmessung wurde ein Kondensator mit im

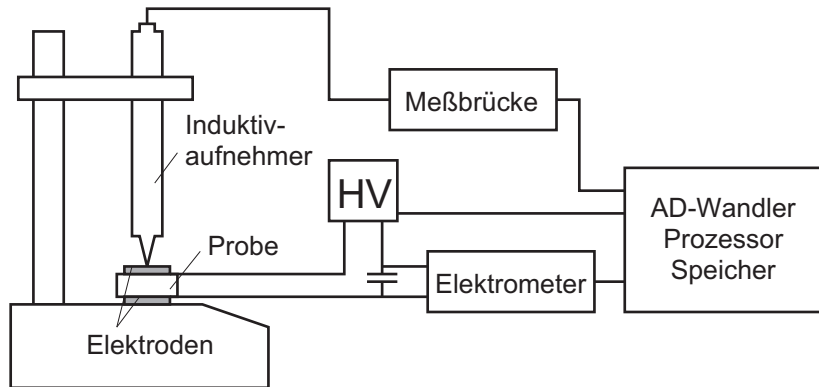


Abbildung 3.3: Blockdiagramm des Aufbaus zur Messung von Dehnungs- und Polarisationshysterese

Vergleich zur Probe hoher Kapazität ($4,469\mu\text{F}$) mit der Probe in Reihe geschaltet. Die an dem Kondensator abfallende Spannung wurde mit einem hochohmigen Spannungsmessgerät (Keithley Elektrometer 6517) gemessen. Die Dickenänderung wurde mit einem induktiven Wegaufnehmer (HBM W1T3) gemessen. Der Wegaufnehmer wurde an eine Meßbrücke (HBM-AB12,MC55,AP01) angeschlossen, die ein zur Dehnung proportionales Spannungssignal erzeugt. Dieses wurde um den Faktor 20 verstärkt dem AD-Wandler zugeführt.

3.6 Mechanische Charakterisierung

3.6.1 Belastungseinrichtung und Vorbereitung

Die mechanische Charakterisierung an CT-Proben wurde in einer speziell für die Messungen entwickelten Belastungseinrichtung (CT-Rahmen, TUD, s. Abbildung D.3) durchgeführt. Die Messungen wurden entsprechend der amerikanischen Norm ASTM E399 [5] vorgenommen. Dabei wurden die Proben über eine Schraube am Lastarm vorgespannt. Die weitere Belastung erfolgte weggesteuert über ein Piezoelement, wobei die aufgebrachte Last über eine im Kraftfluß befindliche Kraftmeßdose (FMD 1kN, Wazau, Berlin) bestimmt wurde. Das Signal der Meßdose wurde von der Meßbrücke ausgewertet. Die Meßgenauigkeit lag bei $\pm 1\text{N}$.

Für die Messungen des R-Kurven-Verhaltens, die Aufnahme der v-K-Kurven und die Riß-initiierung wurde die Position der Rißspitze lichtmikroskopisch bestimmt. Aufgrund des Arbeitsabstandes der vorhandenen Objektive war die maximale Vergrößerung auf 200-fach

(im Okular) vorgegeben. Der Meßrahmen war auf einem elektrisch steuerbaren Mikroskopisch (Leica) montiert. Die Position des Tisches wurde über ein Programm (Quantimet, Leica) an einem angeschlossenen Computer bestimmt. Der Koordinatenursprung wurde auf das Ende der großen Kerbe festgelegt (Verschiebung des Normkoordinatensystems um -13mm). Die Rißlänge konnte somit, bis auf die Verschiebung, direkt am Computer abgelesen werden. Die absolute Genauigkeit des Systems lag bei $\pm 1\mu\text{m}$.

Die Aufnahme des COD wurde elektronenmikroskopisch durchgeführt. Dazu wurde die Belastungseinrichtung in eine speziell konstruierte Tür in das hochauflösende Elektronenmikroskop eingebaut. Das Mikroskopbild wurde zur späteren Auswertung auf Video aufgezeichnet.

Zur Rißinitiierung wurden die Proben mit einer Schrägkerbe („half Chevron Notch“) an einer Diamantdrahtsäge (4240, Well, Mannheim) versehen. Der Anriß wurde mit einem Knoopeindruck in den dünnen Materialbereich am Anfang der Schrägkerbe eingebracht. Die Last von 49N lag bei allen Proben für 10sec an. Der Anriß wurde dann vorsichtig durch die Schrägkerbe etwa 1mm in das Vollmaterial getrieben. Vor den weiteren Messungen wurde die Probe nachgekerbt, um einen möglichst kurzen Anriß zu erhalten. Es ist dabei besonders darauf geachtet worden, daß die Schrägkerbe und der Eindruck vollständig entfernt wurden. Die Gesamtlänge des so erhaltenen Risses wird mit a_0 bezeichnet. Die Entfernung der Rißspitze von der Kerbe erhält die Bezeichnung a_b . Es wurde versucht, a_b kleiner $150\mu\text{m}$ zu halten.

3.6.2 R-Kurve

Um die R-Kurve aufzunehmen, wurde die Probe langsam bis zum Rißfortschritt belastet. Nachdem der Riß ca. $30\text{--}50\mu\text{m}$ gewachsen war, wurde die Probe langsam soweit entlastet, bis der Riß stehen blieb. Bevor der Datenpunkt genommen wurde, wurde noch $10\text{--}20\text{sec}$ gewartet um schnelle zeitabhängige Effekte auszuschließen. Wuchs der Riß innerhalb dieser Wartezeit, wurde weiter entlastet und wieder gewartet. Blieb der Riß innerhalb der Wartezeit stehen, wurde der Datenpunkt genommen. Es wurde besonders darauf geachtet, daß die Rißwachstumsgeschwindigkeit unter 10^{-5}m/s blieb.

Um zu prüfen, inwiefern in dem untersuchten Material Relaxationsvorgänge ablaufen, wurden die Proben bei einem Rißfortschritt von ca. 1mm entlastet. Die Messung wurde nach einer Wartezeit von 15min bei den gepolten Proben und 2min und 47min bei der ungepolten Probe fortgeführt. Bei den Wiederholungsmessungen wurde auf eine Entlastung verzichtet.

3.6.3 v-K-Kurve

Zur Bestimmung der Rißfortschrittsgeschwindigkeit wurde eine geeichte Skala auf einem am Mikroskop angeschlossenen Monitor angebracht. Die Zeit wurde mit einer Stoppuhr genommen. Vor der Aufnahme des ersten Datenpunktes wurde der Riß bei einer Geschwindigkeit von ca. 10^{-5}m/s $500\mu\text{m}$ weit in die Probe getrieben, um die R-Kurve einmal zu durchlaufen.

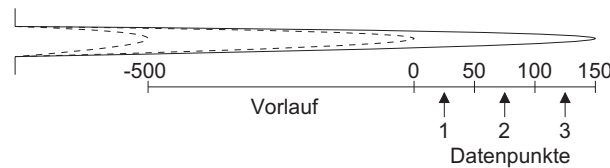


Abbildung 3.4: Ablauf der Aufnahme der v-K-Kurve

Zur Aufnahme der v-K-Kurve wurde die Probe bis zur gewünschten Fortschrittsgeschwindigkeit belastet. Um die der Geschwindigkeit entsprechende Prozeßzone aufzubauen, wurde der Riß bei konstanter Geschwindigkeit wieder $500\mu\text{m}$ weit vorangetrieben. Für Geschwindigkeiten unter 10^{-8}m/s bzw. 10^{-9}m/s wurde diese Strecke auf $200\mu\text{m}$ bzw. $100\mu\text{m}$ reduziert. Durch die Zeitabhängigkeit der Prozeßzone und die geringe Geschwindigkeit ist auch für den kleineren Vorlauf eine akkurate Messung sichergestellt.

Es wurden direkt nach dem Vorlauf und in den Abständen von 50, 100 und $150\mu\text{m}$ die Belastung und die Zeit aufgezeichnet. Für die Bereiche dazwischen wurde linear interpoliert. Die Daten wurden für die Positionen 25, 75 und $125\mu\text{m}$ nach Vorlaufende berechnet. Abbildung 3.4 gibt den Ablauf schematisch wieder. Es wurden Daten im Bereich von 10^{-9}m/s bis 10^{-4}m/s aufgenommen.

3.6.4 Messung des „Crack Opening Displacement“

Die Rißöffnung wurde elektronenmikroskopisch im Sekundärelektronenmodus untersucht. Die Messungen an Biegestäbchen in Kapitel 4.2 haben gezeigt, daß die Elektroden einen geringen Einfluß auf die Rißausbreitung haben. Daher wurden die Proben vermessen, ohne zuvor eine leitfähige Schicht aufzubringen. Nach [29] existieren bei jedem Werkstoff zwei Beschleunigungsspannungen, bei denen die Bilanz zwischen ankommenden und emittierten Elektronen ausgeglichen ist, die Probe sich also nicht auflädt. Diese Spannungen sind materialspezifisch und hängen nur von der Elektronenstrahlgeometrie (Arbeitsabstand, Strahldurchmesser, Strom usw.) ab. Typischerweise liegt die höhere von beiden zwischen 1

und 5kV. Um diese Spannung für das verwendete PZT zu finden, wurde ein Biegestäbchen ohne Leitschicht untersucht. Dazu wurde auf die Mitte des Bildschirms eine Markierung angebracht und ein Kreis um deren Mittelpunkt gezogen. Die Vergrößerung wurde auf 10.000-fach festgelegt und ein Arbeitsabstand von 26mm gewählt. Der Arbeitsabstand ergibt sich aus der Höhe des CT-Rahmens. Nun wurde die Beschleunigungsspannung von 1,5 bis 3,5kV in Schritten von 0,1kV durchfahren. Lädt sich die Probe auf, so beginnt das Bild zu wandern. Je höher die Aufladung, desto schneller die Bildbewegung. Es wurde die Zeit gemessen, die eine Pore auf der Probe brauchte, um von der Mittelmarkierung zur Randmarkierung zu wandern. Im Bereich um 2,6kV blieb das Bild stabil. Die Vergrößerung wurde nun auf 80.000-fach erhöht, so daß das Bild empfindlicher gegen Aufladungen wurde. Das Verfahren wurde nun im Bereich 2,5 bis 2,7kV in Schritten von 0,01kV wiederholt. Bei einer Beschleunigungsspannungen von 2,60kV blieb das Bild soweit stabil, daß Aufnahmen bis zu ca. 50.000-facher Vergrößerung möglich waren. Mit dieser Methode ist es auch möglich, Domänen direkt abzubilden[30, 31].

Nach dem Einbau der Probe in das Elektronenmikroskop und dem Evakuieren wurde der Riß im Mikroskop 500 μ m weit vorangetrieben um die komplette R-Kurve mit der Messung zu erfassen. Die Kraft wurde um 10% reduziert, um den Riß zu stoppen und die Messung zu starten. Der Riß wurde von der Rißspitze zum Rißmund hin aufgenommen und das Mikroskopbild auf einem angeschlossenen Videorecorder aufgezeichnet. Als Skala diente die Meßfunktion des Mikroskops.

Zur Auswertung wurde die Probe bei 1.000-facher Vergrößerung im optischen Mikroskop mit dem Bild auf dem Video verglichen und nach wiedererkennbaren Stellen wie Poren, Kratzern, Rißbrücken u.ä. gesucht. Somit konnte die Position bestimmt werden. Die Rißöffnung wurde mit einem Lineal auf dem Bildschirm gemessen und mit der Mikroskopskala als Referenz skaliert.

Die so gewonnen Daten wurden nach Kapitel 2.5 ausgewertet. Aufgrund von Problemen mit dem Elektronenmikroskop konnte nur die Probe B11D vermessen werden.

Mit den Datenpunkten aus den ersten 50 μ m wurde die Rißspitzenbruchzähigkeit aus der Annahme eines Rißöffnungsprofils nach Irwin bestimmt[32]. Dazu wurde das Profil

$$u(x) = \frac{K_{I0}}{E'} \sqrt{\frac{8x}{\pi}} \quad (3.1)$$

an die Daten angefitet.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Polung

Der während der Polung geflossene Strom wurde in die entsprechende Stromdichte umgerechnet. In Abbildung 4.1 sind die Werte über der Feldstärke dargestellt. Das Maximum liegt erwartungsgemäß etwas unterhalb der Koerzitivfeldstärke der Polarisierung. Das Maximum liegt, wie aus Gleichung 2.2 ersichtlich, an der maximalen Steigung der Polarisierung, die bei Neuprobe niedriger als bei gepolten Proben ist. Abbildung 2.1 zeigt dieses für die Dehnungs- und Polarisationshysterese.

4.2 Rißreaktion auf unterschiedliche elektrische Randbedingungen

Die Ergebnisse der Versuche mit Eindrücken sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Der Unterschied zwischen den einzelnen Konfigurationen ist nicht sehr groß, läßt jedoch auf eine Abhängigkeit schließen. Zunächst ist festzuhalten, daß die Eindruckdiagonalen bei allen Randbedingungen gleich sind, sich also die Härte des Materials bei unterschiedlichen Elektroden nicht ändert.

Bei den Untersuchungen sind die quer zur Polungsrichtung liegenden Risse von Interesse, da Domänenprozesse in diesen viel stärker eingehen.

Die kürzesten Risse sind bei den nicht kurzgeschlossenen Elektroden zu beobachten. Dies ist aufgrund des Piezoeffektes auch so zu erwarten. Durch den Riß werden an der Oberfläche Ladungen erzeugt, die sich über die Elektroden auf die gesamte Breite der Probe

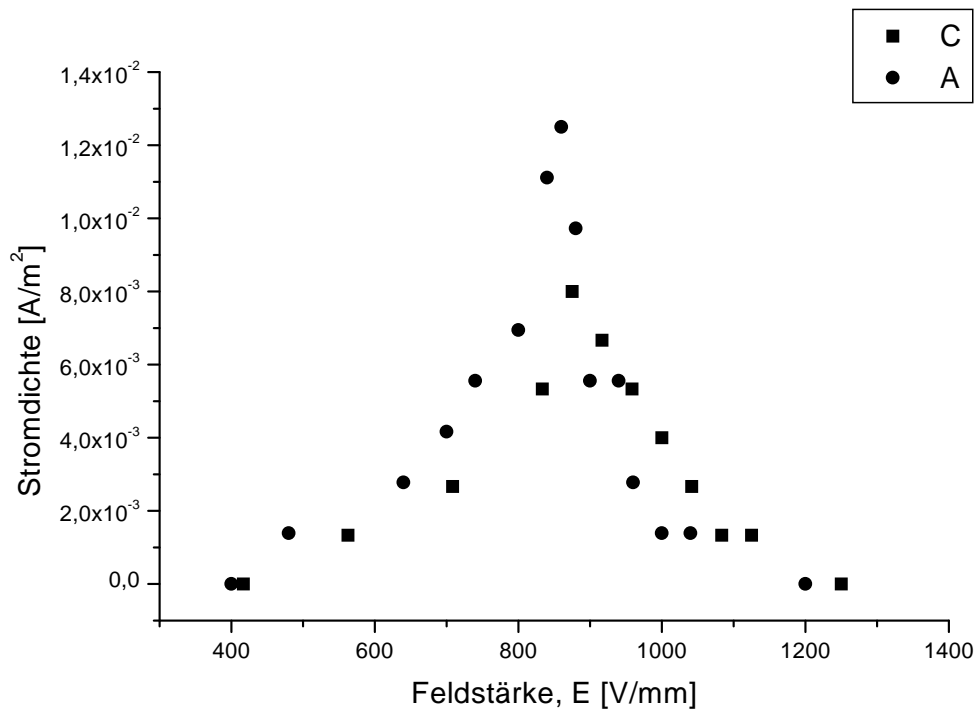


Abbildung 4.1: Bei der Polung der CT-Proben geflossener Strom

verteilen. Dort führen sie zu einer Dehnung der Probe. Die dazu benötigte Energie steht der Rißausbreitung nun nicht mehr zur Verfügung.

Bei den kurzgeschlossenen Elektroden wandern die Ladungen über die Verbindung zur anderen Elektrode und werden dort vernichtet. Es findet keine Verstärkung statt und der Riß wird nicht durch den Piezoeffekt des Materials vor der Rißspitze entlastet.

Zwar werden bei der Probe ohne Elektroden auch Ladungen an der Oberfläche erzeugt, diese sind jedoch auf den Bereich um die Risse beschränkt, da die Probe nicht leitet. Die

Konfiguration	Rispannweite		Eindruckdiagonale	
	$\parallel \vec{P}$	$\perp \vec{P}$	$\parallel \vec{P}$	$\perp \vec{P}$
Elektroden seitlich	500	863	224	226
Elektroden seitlich kurzgeschlossen	530	879	226	226
ohne Elektroden	533	886	225	225
Elektroden seitlich und Oberfläche besputtert	533	905	224	226

Tabelle 4.1: Rißreaktion auf unterschiedliche Elektrodenkonfiguration [μm]

Unterschiede zur Konfiguration mit den kurzgeschlossenen Elektroden liegen im Bereich der Streuung ($\pm 11\mu\text{m}$).

Die längsten Risse sind bei der komplett besputterten Probe zu messen. Während bei den ersten drei Elektrodentypen die Oberfläche, in die der Eindruck und die Risse eingebracht wurden, nicht leitend war, konnten die dort entstehenden Ladungen auch nicht abfließen. Dies führt zu einer lokalen Verstärkung, da mehr Energie benötigt wird, um weitere Ladungsträger auf die Oberfläche zu bringen. Bei diesem Typ sind die Ladungsträger auf den Oberflächen frei beweglich und können so lokale Polarisationsänderungen kompensieren.

Bei allen vier Geometrien sind die Risse parallel zur Polungsrichtung etwa gleich lang. Diese Untersuchungen zeigen, daß verschiedene Randbedingungen Unterschiede bewirken, diese aber nicht so groß sind wie die durch zusätzliche elektrische Felder[33]. Es scheint somit kein großer Einfluß von den elektrischen Randbedingungen aus zu gehen.

4.3 Optische Charakterisierung

4.3.1 Domänen

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der geätzten Biegestäbchen sind in den Abbildungen 2.2 und 4.2 zu sehen. Die einzelnen Bereiche sind vermutlich keine einzelnen Domänen, sondern enthalten Gruppen von 180° Domänen. Es ist zu beachten daß sich die Bereiche in den Nachbarkörnern fortsetzen, wie in Abbildung 4.2 unten zu sehen ist.

4.3.2 Gefügeanalyse

Es wurden je drei Ausschnitte aus jeder Lieferung mit jeweils 100 Schnittpunkten pro Bild ausgewertet. Zur Fehlerminimierung wurden, wie in [34] gefordert, mehr Schnittpunkte vermessen als laut Norm notwendig. Tabelle 4.2 zeigt das Ergebnis der Untersuchung. Die Lieferungen weisen eine um 20% unterschiedliche Korngröße auf. Auf den Bildern D.4 sind die Gefüge zu sehen.

Die RFA-Untersuchung der beiden Lieferungen ergibt ein einheitliches Bild. Innerhalb der Meßgenauigkeit kann davon ausgegangen werden, daß es sich dabei um das gleiche Ausgangsmaterial handelt. Die Unterschiede in den Gefügen sind somit vermutlich auf einen unterschiedlichen Sinterverlauf zurückzuführen.

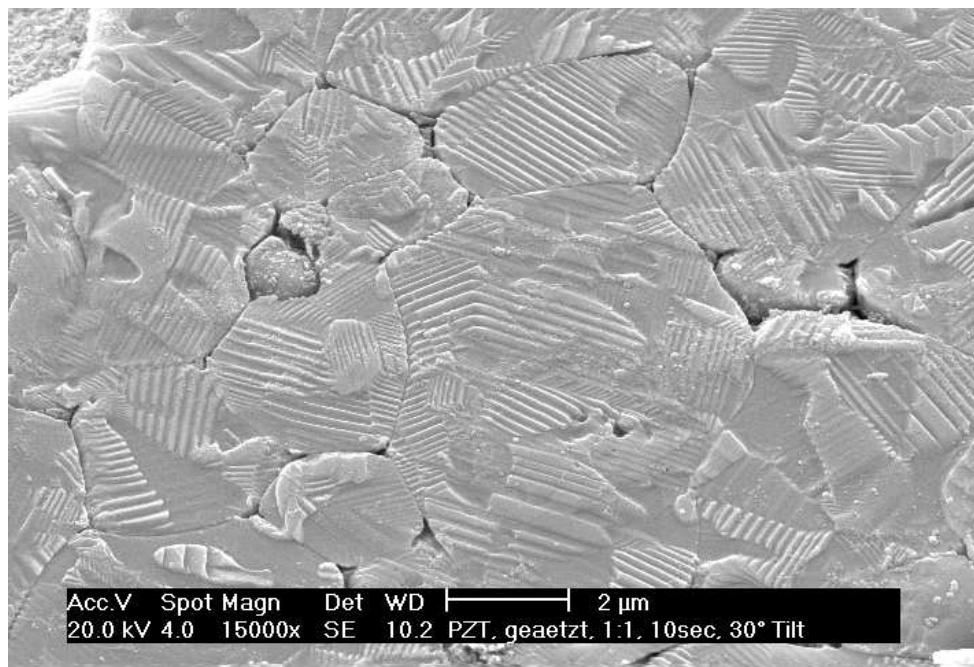
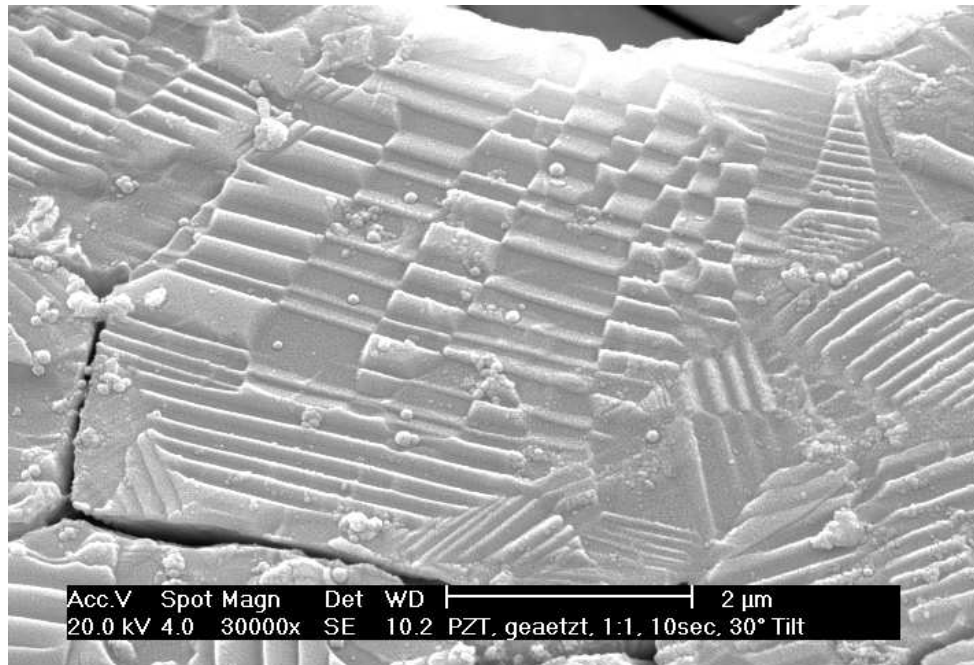


Abbildung 4.2: Domänenverbunde in einem Korn

Lieferung	Korngröße [μm]
1. (B-Polung)	$5,2 \pm 0,8$
2. (Ungepolte)	$6,4 \pm 0,8$

Tabelle 4.2: Korngrößen der verschiedenen Lieferungen von CT-Proben

Auf den elektronenmikroskopischen Bildern sind zwei Phasen zu erkennen. Die Fremdphase läßt sich aus dem Röntgenemissionsspektrum als ZrO_2 identifizieren. Abbildung D.5 zeigt beide Phasen und die zugehörigen Röntgenspektren.

4.4 Elektrische Charakterisierung

Zwischen den Proben der beiden Lieferungen besteht ein deutlicher Unterschied in der Sättigungspolarisation und -dehnung. Beide unterscheiden sich um ca. 20%. Das kann auf die unterschiedlichen Korngrößen der Proben zurückgeführt werden, da die Domänenbeweglichkeit mit zunehmender Korngröße größer wird. Auf den Abbildungen 4.3 sind die aufgenommenen Hysteresekurven dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Kurven relativ zu ihren Mindestwerten aufgetragen.

Als weiteres Ergebnis ist festzuhalten, daß die Koerzitivfeldstärke bei beiden Lieferungen 1040V/mm beträgt. Bei anderen Lieferungen des gleichen Materials lag diese bei 1150V/mm.

4.5 Mechanische Charakterisierung

4.5.1 R-Kurve

Die Messung der R-Kurven ergab den gleichen Unterschied zwischen den beiden Lieferungen, der auch im Gefüge und in den elektrischen Daten sichtbar ist. Von den ungepolten Proben und den in B-Richtung gepolten Proben wurden beide Lieferungen untersucht. Die Daten sind in den Abbildungen 4.4 oben und 4.5 oben zu sehen. In der Zusammenstellung werden aber nur die Proben der zweiten Lieferung berücksichtigt, da diese in allen Polungszuständen zur Verfügung standen.

Alle Proben zeigen ein ausgeprägtes R-Kurven-Verhalten. Die größte Bruchzähigkeit von $1,54 \text{ MPam}^{1/2}$ findet sich für die B-gepolten Proben. Die Domänen können in dieser Geo-

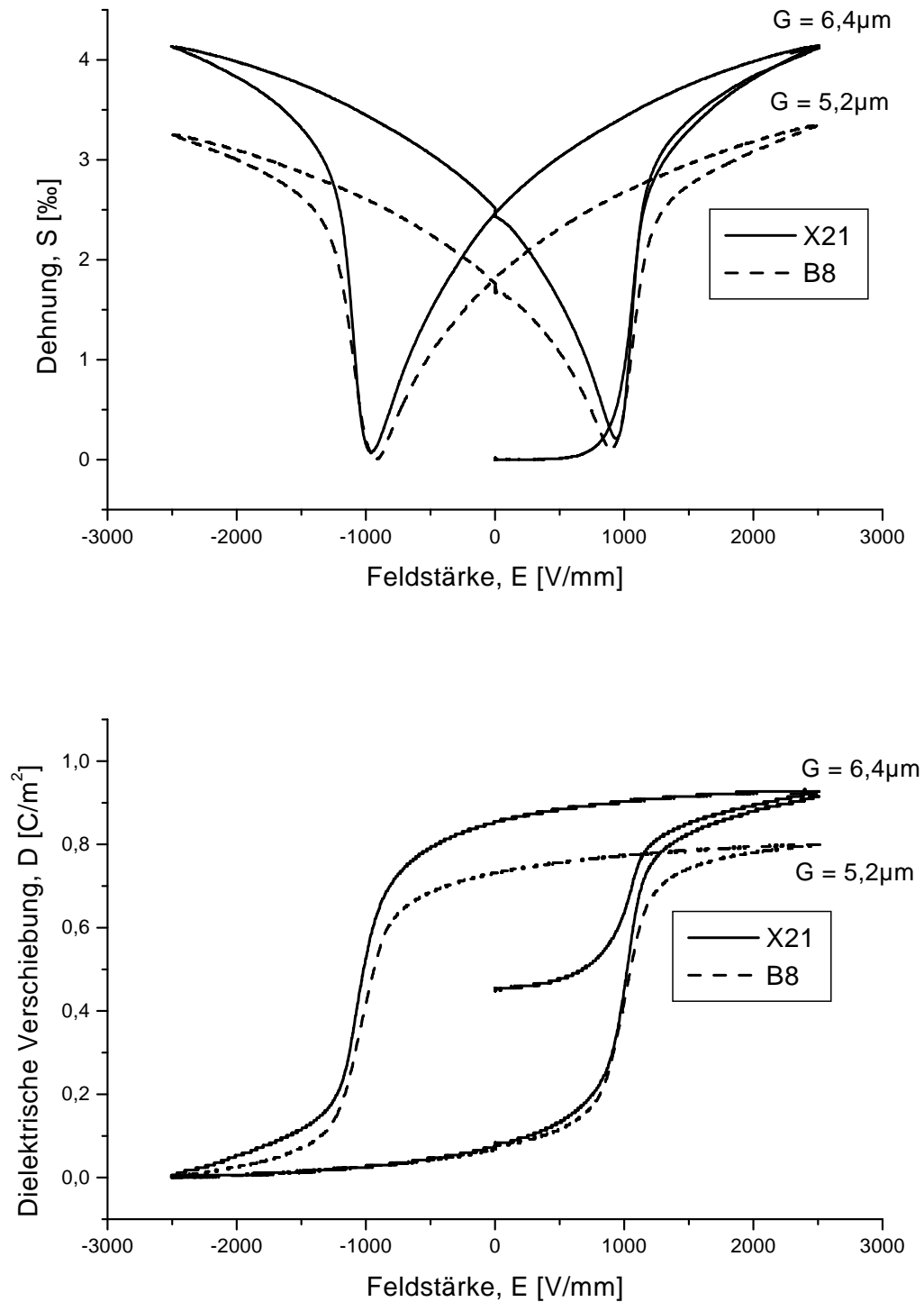


Abbildung 4.3: Vergleich der Hysteresekurven der beiden Probenlieferungen

metrie sehr leicht von der B in die C-Richtung schalten. Die C-Polung ist mit $1,13\text{MPam}^{1/2}$ am schwächsten. In dieser Polung können kaum noch Umklapprozesse ablaufen, da fast alle Domänen bereits in C-Richtung stehen. Die ungepolten Proben und die A-gepolten Proben liegen mit $1,30\text{MPam}^{1/2}$ und $1,22\text{MPam}^{1/2}$ dazwischen. Die A-Polung kann, wie auch die B-Polung, in die C-Richtung schalten. Dazu sind jedoch höhere Spannungen nötig, da die Probe in A-Richtung mechanisch geklemmt ist. Die Übersicht über alle Zustände ist in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Der Verlauf der R-Kurve ist bei allen Zuständen gleich. Etwa $2/3$ der R-Kurve ist nach einer Rißverlängerung von $500\mu\text{m}$ durchlaufen. Nach 1mm ist das Plateau erreicht.

Fett et al. haben R-Kurven an Biegeproben gemessen[35]. Die Werte stimmen sehr gut mit den in dieser Arbeit an langen Rissen gemessenen Daten überein. Fett berichtet für ungepolte Proben ein K_{IC} von $1,35\text{MPam}^{1/2}$ und ein K_{IC} von $1,20\text{MPam}^{1/2}$ für gepolte Proben. Aus seinen Ausführungen geht nicht hervor, in welcher Richtung seine Probe gepolt war. Er sagt nur, sie sei orthogonal zur Längsrichtung des Biegestäbchens, womit die C-Richtung ausscheidet. Seine Daten passen gut zu der A-Richtung in dieser Arbeit.

Die verschiedenen Polungsrichtungen weisen unterschiedliche Tendenz zur Ausbildung von Rißbrücken auf. Die Proben in C-Polung zeigen an Anzahl und Reichweite den größten Effekt. Es wurden Überbrückungsabstände von bis zu $500\mu\text{m}$ in und quer zur Rißausbreitungsrichtung beobachtet. In Abbildung 4.5 unten sind die R-Kurven der C-Proben dargestellt. Bei Probe C17 sind die beiden großen Rißbrücken in Ausbreitungsrichtung deutlich zu sehen. Der stetige Anstieg bei Probe C18 ist auf eine zu kurze Wartezeit zwischen Entlastung und Datennahme zurückzuführen. Die Probe hatte keine Zeit, den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Proben in B-Richtung zeigten nur eine sehr geringe Neigung zur Überbrückung. Die Brückenbreite betrug nur 1-2 Körner. Die Rißpfade der ungepolten Proben und der in A gepolten Proben sind weitestgehend gleich. Sie liegen, was Brückeneffekte betrifft, zwischen der B und der C-Richtung. Die Reichweite der Brücken lag unter $100\mu\text{m}$.

Polungszustand	Plateauwert, $K_{IC}[\text{MPam}^{1/2}]$
X	1,30
A	1,22
B	1,54
C	1,13

Tabelle 4.3: Plateauwerte der R-Kurven für die verschiedenen Polungszustände

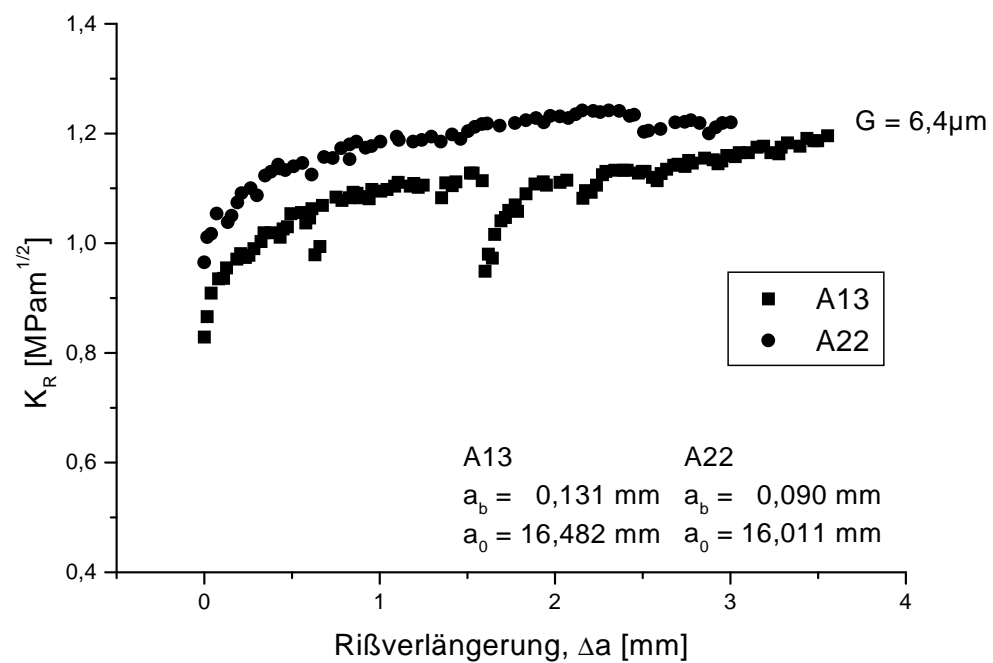
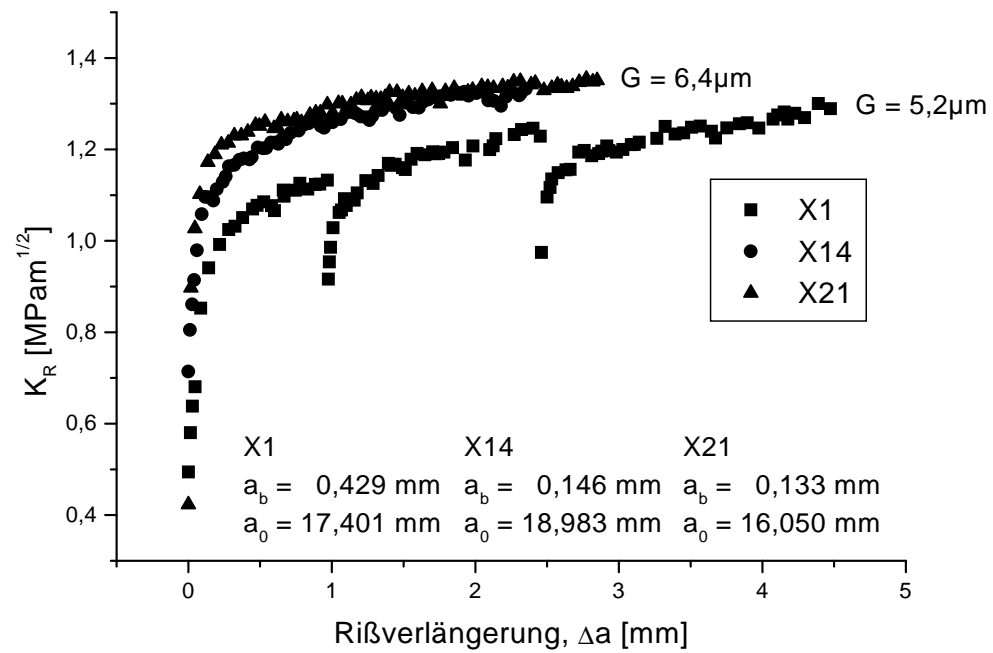


Abbildung 4.4: R-Kurven für unterschiedliche Polungsrichtungen. Oben: Ungepolt. Unten: Polungsrichtung A

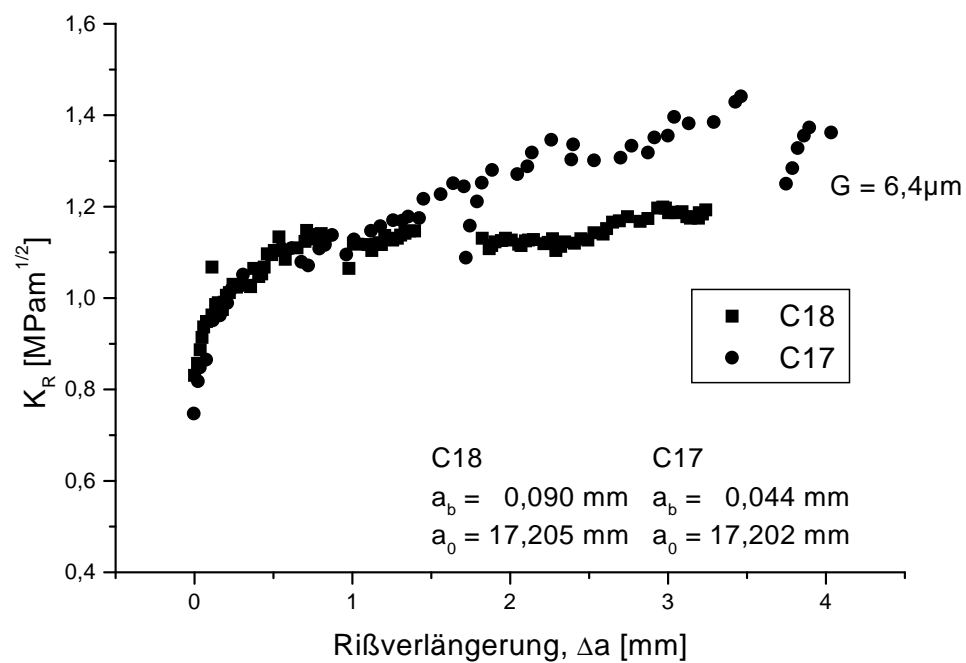
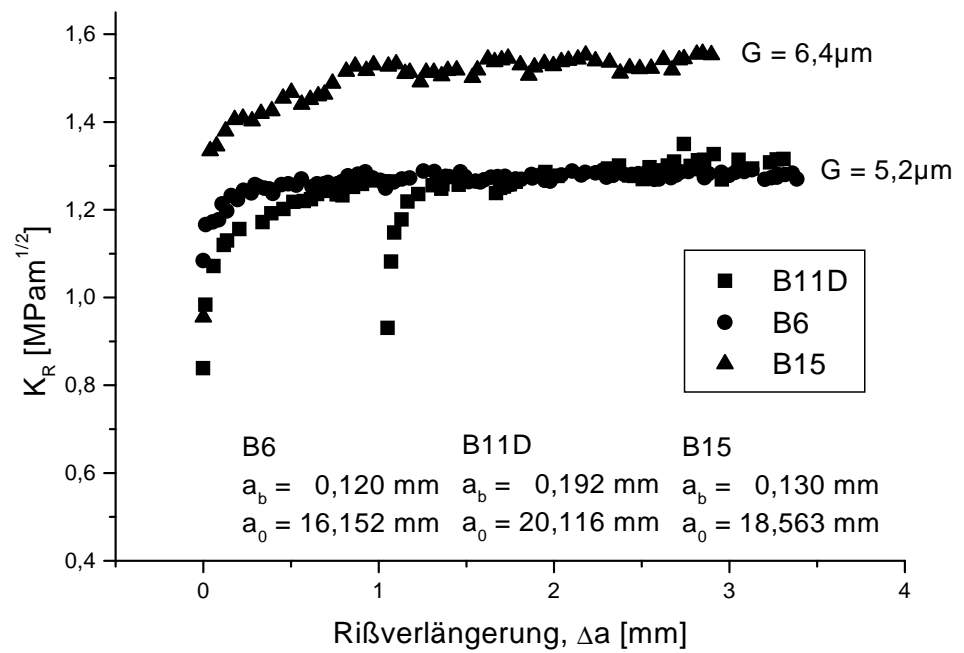


Abbildung 4.5: R-Kurven für unterschiedliche Polungsrichtungen. Oben: Polungsrichtung B. Unten: Polungsrichtung C

Der in [36] beobachtete Effekt der reduzierten Bruchzähigkeit nach Entlastung und anschließender Belastung wurde bei allen vier Polungszuständen beobachtet. Wie bei den Plateauwerten, weist die B-Polung den stärksten und die C-Polung den geringsten Effekt auf. Das entspricht der Annahme, daß dieser Effekt durch das Zurückschalten der Domänen in die ursprüngliche Orientierung hervorgerufen wird. Es wird an den C-Proben deutlich, daß nicht alle Domänen bei der Polung ausgerichtet wurden. In einem Polykristall ist das nicht zu erwarten, da die Spannungen im Inneren der Probe lokal die kritische Schaltspannung überschreiten können. Es bilden sich Domänen anderer Orientierungen.

Zusammenfassend ergibt sich das in Abbildung D.6 dargestellte Bild. Nach Auswertung der Daten kann davon ausgegangen werden, daß der größere Anteil der Verstärkung durch Domänenprozesse getragen wird. Dafür sind die geringe Verstärkung der in C-Richtung gepolten Proben und große Abfall der Bruchzähigkeit nach dem Entlasten deutliche Indizien. Der Beitrag der sich aus Rißbrücken, -ablenkung und -verzweigung ergebenden Verstärkung kann aus dem Niveau nach der Wiederbelastung unter der Annahme abgeschätzt werden, daß die Mehrheit der Domänen in ihren ursprünglichen Zustand zurückschalten. Der rein mechanische Anteil liegt somit bei etwa $0,1-0,2 \text{ MPam}^{1/2}$.

4.5.2 v-K-Kurve

Für die A-Richtung wurde exemplarisch eine v-K-Kurve an zwei Proben aufgenommen. Die meisten Proben waren in der A-Richtung gepolt. An Probe A13 wurde mit hohen Geschwindigkeiten gemessen, an Probe A22 mit niedrigen. Es hat sich im Verlauf der Messungen herausgestellt, daß die Einhaltung einer konstanten Geschwindigkeit bei den Geschwindigkeiten über 10^{-5} m/s sehr schwierig war. Bei geringeren Geschwindigkeiten konnte fortlaufend nach $10 \mu\text{m}$ nachgeregelt werden.

Bei den niedrigen Geschwindigkeiten hat sich ein oszillierendes Rißwachstum gezeigt. Ohne die Last zu ändern, wuchs der Riß zunächst mit $3 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$, lief dann auf den nächsten etwa $30 \mu\text{m}$ mit 10^{-7} m/s , um dann wieder mit $3 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ zu propagieren. Die Ursache dafür ist in der Zeitabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen mechanischen Spannungen und Domänenprozessen zu suchen.

Um die Parameter A und n zu bestimmen, wurde Gleichung 2.7 unter Verwendung des Levenberg-Marquardt Algorithmus[37] an die Daten aus dem 1. Bereich gefittet. Damit wurden A und n zu $A=6,6 \cdot 10^{-17} \text{ m/s}$ und $n=115,7$ bestimmt. Fett hat am gleichen Werkstoff an Biegeproben im gepolten Material ein n von 101 gemessen[38]. Der Wert von A kann nicht direkt verglichen werden, da A anders definiert wurde. Die im Vergleich zu

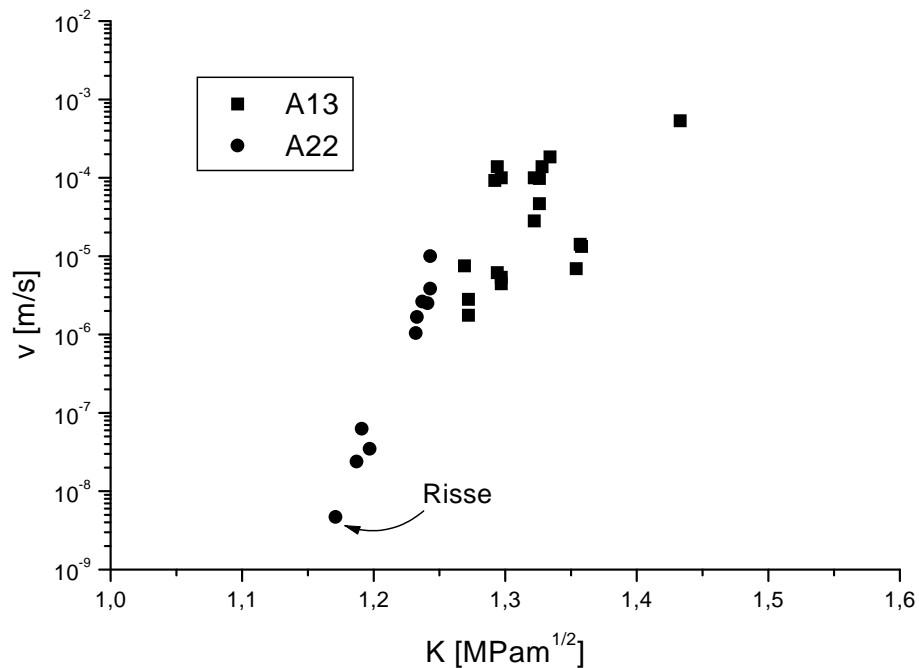


Abbildung 4.6: v-K-Kurve für Polungsrichtung A

anderen umwandlungsverstärkten Keramiken hohen Werte für n sind offensichtlich typisch für PZT.

Nach der Messung wurde ein weiterer Effekt beobachtet. Es entstanden Risse neben der Reißspitze und am Ende der Probe auf der Verlängerung des Hauptrisses. Alle diese Risse liefen quer zum Hauptriß, wie in Abbildung 4.7 schematisch dargestellt.

Die beiden Rißpositionen unterscheiden sich bezüglich ihrer Entstehung. Die Risse am Ende der Probe sind bei beiden Proben entstanden, also bei niedrigen und hohen Geschwindig-

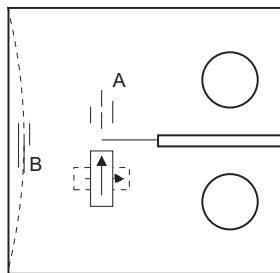


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der entstandenen Risse und der beteiligten Domänenprozesse (A:Querrisse neben dem Hauptriß, B:Querrisse am Probenende)

keiten. Es handelt sich dabei offensichtlich um einen zeitunabhängigen Effekt, der nur durch die Dehnungsinkompatibilität zwischen der Probenmitte und den Rändern bestimmt ist. Die gestrichelte Linie in Abbildung 4.7 soll die durch das Schalten entstehende Deformation verdeutlichen. Diese Querrisse sind durch die mechanischen Spannungen, die aus dem Umklappen der Domänen resultieren, zu erklären. Die Spannungen überschreiten lokal die Bruchspannung des Materials und führen zu den beobachteten Rissen.

Risse neben dem Hauptriß entstanden nur bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten (ca. 10^{-9} – 10^{-8} m/s). Die Zeit scheint bei diesem Phänomen demnach eine wichtige Rolle zu spielen. In Abbildung D.7 sind einige der neben dem Hauptriß entstanden Querrisse unter UV-Licht zu sehen. Vermutlich handelt es sich dabei um Mikrorisse, die in der Prozeßzone entstehen und sich aufgrund der anliegenden Spannungen zu Makrorissen zusammenlagern. Freiman et al. haben diesen Effekt an Bariumtitanat beobachtet[13], allerdings nicht als zeitabhängig interpretiert. Die Größe des Rißfeldes ist von Beachtung. Das Feld erstreckt sich über eine Breite von ca. 2,5mm und eine Höhe von ca. 1,2mm. mit einem maximalen Abstand von Hauptriß von 2mm (s. Abbildung D.8).

Zusammenfassend ergibt sich das in Abbildung 4.6 dargestellte Bild.

4.6 „Crack Opening Displacement“ (COD)

4.6.1 Simulation von COD

Für die Simulation wurden die Daten für PZT 151 (s. Tabelle C.1) angenommen. Als Versuchsbedingungen wurden eine Rißlänge von 2cm und eine Last von 75N (entspricht $1,21\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) festgelegt. Die Simulation wurde für drei verschiedene Schließspannungsprofile durchgeführt. Bei allen Profilen lag die Spannung nur im Bereich von 0 – $500\mu\text{m}$ von der Rißspitze entfernt an. Im ersten Fall wurde eine konstante Spannung von 1MPa angenommen. Im zweiten Fall stieg die Spannung linear bis zu einer Höhe von 1MPa bei $500\mu\text{m}$ an und fiel dann abrupt auf 0MPa ab. Im letzten Fall wurde die Rampe umgedreht, d.h. die Spannung begann bei 1MPa an der Rißspitze und fiel linear auf 0MPa bei $500\mu\text{m}$ ab. Von jedem Profil wurden zwei Ausschnitte gerechnet. Im ersten ist der erste Millimeter von der Rißspitze an zu sehen, im zweiten der Bereich bis 1cm von der Rißspitze. Aufgrund der langen Rechenzeit wurden jeweils nur 50 äquidistant verteilte Punkte ausgewertet und das Ergebnis linear interpoliert. Die Werte an der Rißspitze ($x=0$) wurden per Definition auf 0 gesetzt, da an dieser Stelle eine Singularität in der Gewichtsfunktion vorliegt und das Integral an dieser Stelle nicht ausgewertet werden kann.

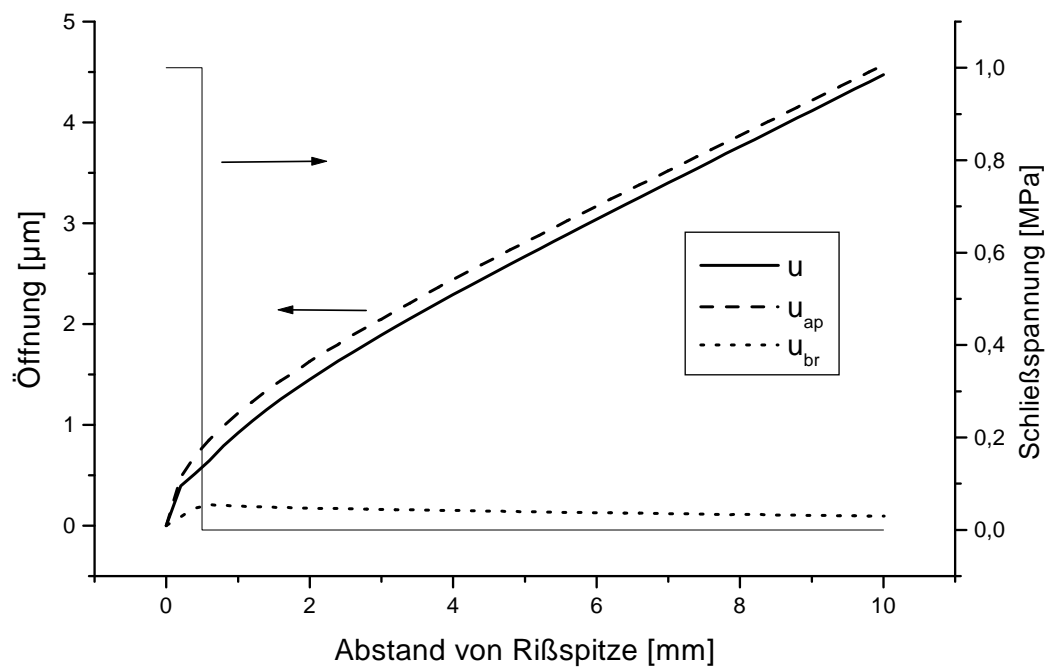
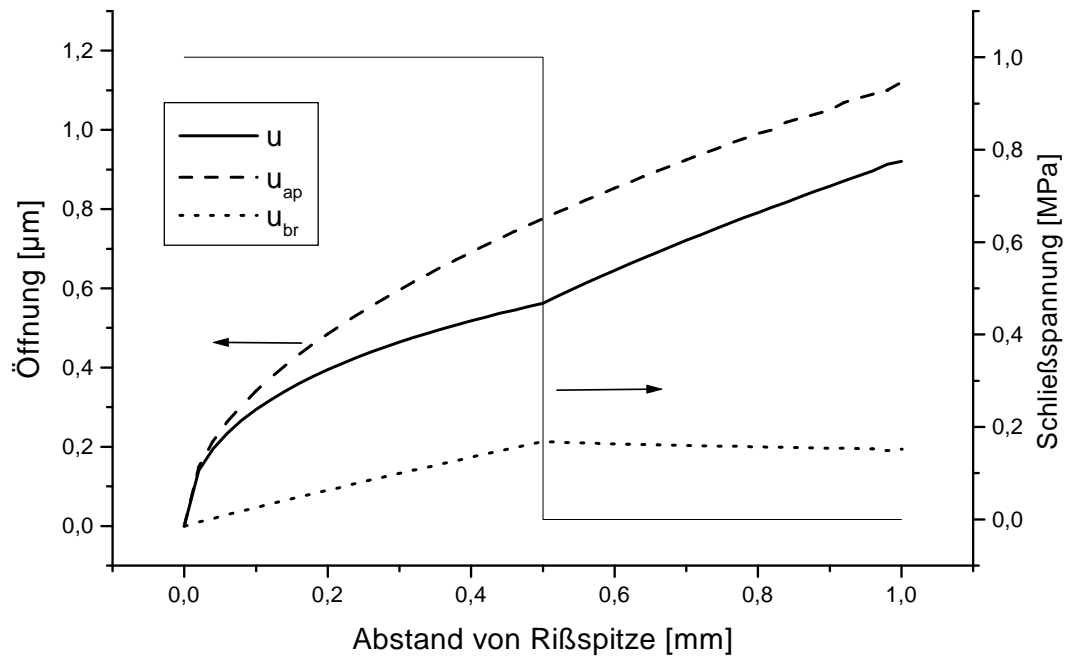


Abbildung 4.8: Ergebnis der COD Simulation für ein Rechteckprofil bei 1MPa

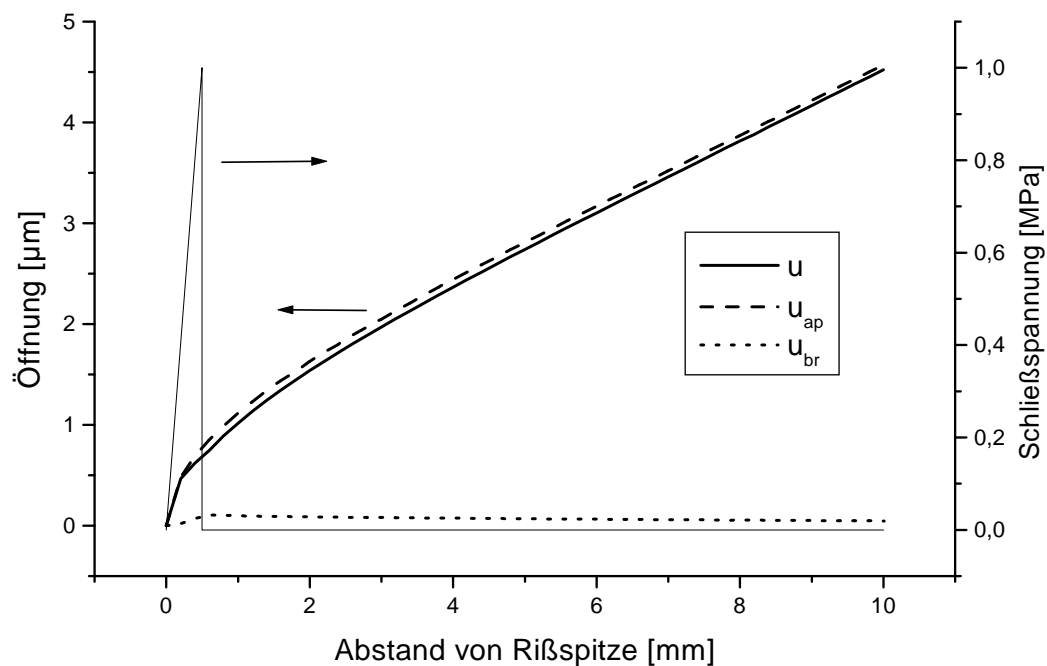
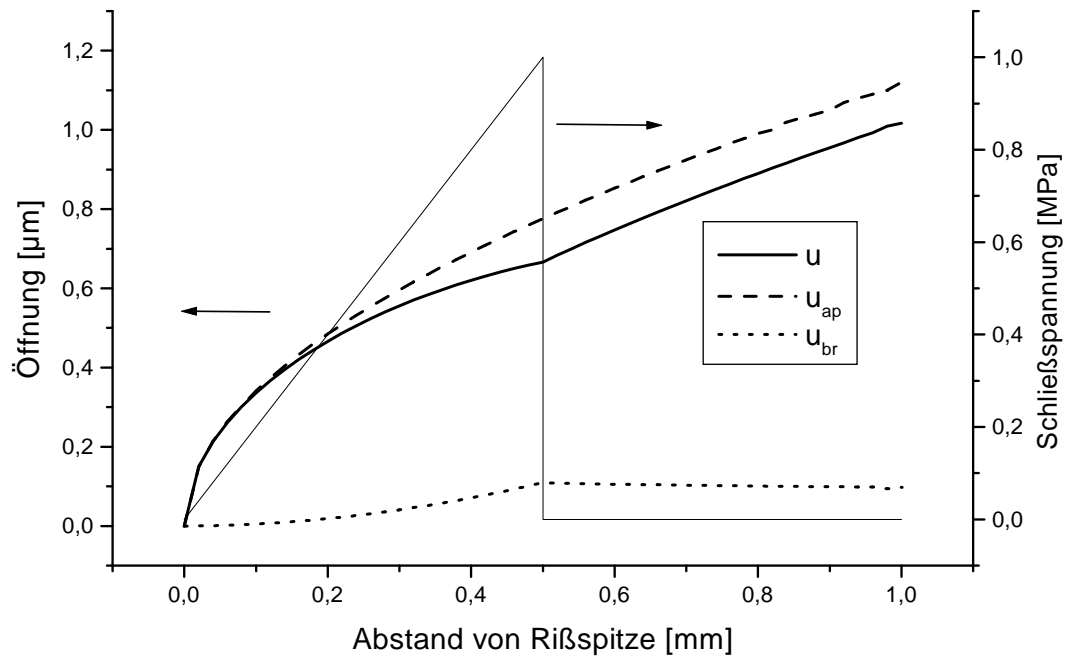


Abbildung 4.9: Ergebnis der COD Simulation für ein Dreieckprofil von 0 bis 1MPa

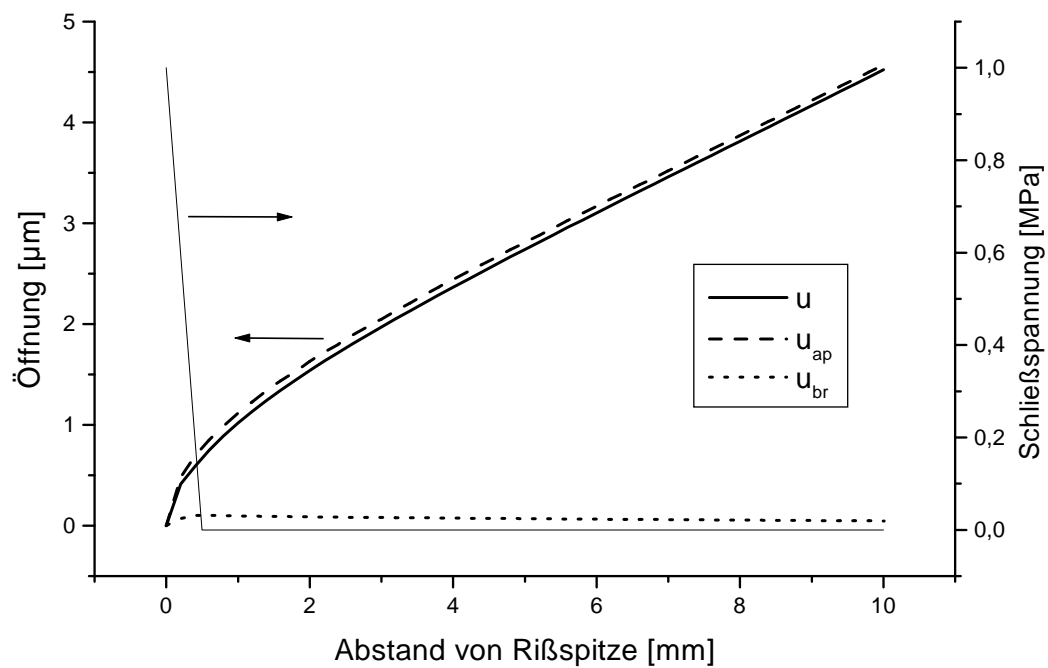
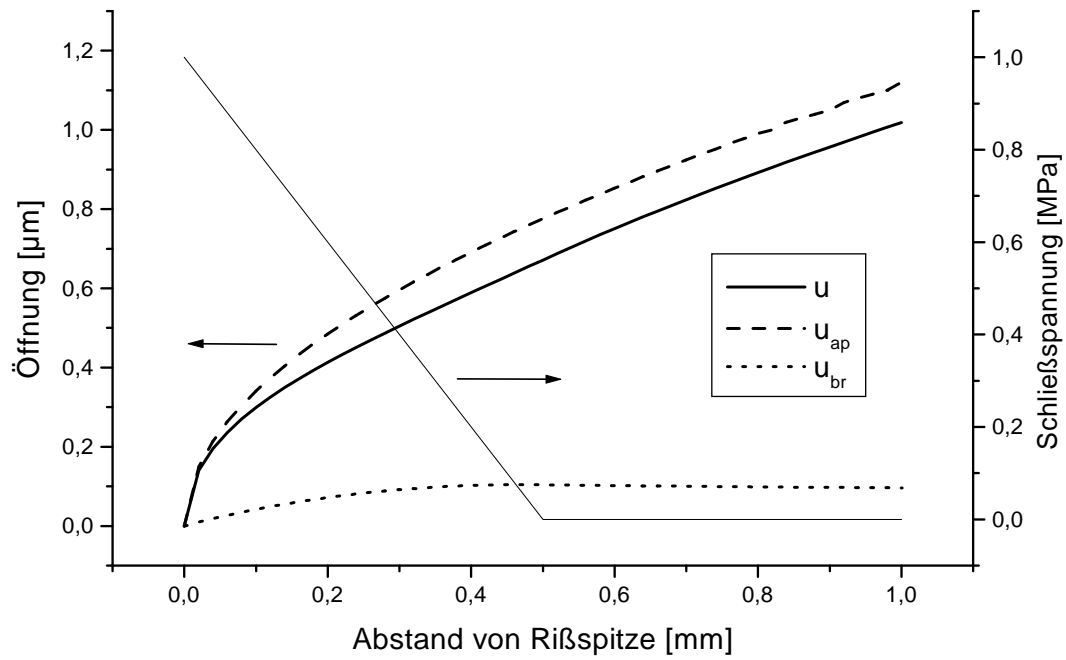


Abbildung 4.10: Ergebnis der COD Simulation für ein Dreieckprofil von 1MPa auf 0

Konfiguration	Öffnung im Abstand von Rißspitze [μm]			
	0,5mm	1mm	5mm	10mm
ohne	0,776	1,120	2,810	4,570
Rechteck	0,562	0,921	2,671	4,475
Dreieck, steigend	0,667	1,017	2,741	4,522
Dreieck, fallend	0,672	1,019	2,740	4,522

Tabelle 4.4: Vergleich der Rißöffnungen für verschiedene Spannungsprofile und Positionen

In Abbildung 4.8 ist das Ergebnis des Rechteckprofils dargestellt. Deutlich zu sehen ist der sehr weitreichende Effekt der Schließspannung. Selbst bei einer Entfernung von fast 1cm von der letzten Spannungseinwirkung liegt die Rißöffnung noch deutlich unter der theoretischen Kurve ohne Schließspannung.

Auch bei der Simulation der Dreieckprofile in den Abbildungen 4.9 und 4.10 ist noch eine weitreichende Wirkung der Schließspannungen zu beobachten. Sie ist hier aber weit geringer ausgeprägt als bei Annahme einer konstanten Schließspannung. Obwohl die Fläche unter der Schließspannungskurve bei beiden Rampen gleich ist, ist die Wirkung der fallenden Rampe größer, da an der Rißspitze stärker gewichtet wird. Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht für verschiedene Positionen im Vergleich zur Öffnung ohne Schließspannung.

Experimentell ist das fallende Dreieckprofil am ehesten zu erwarten. Die Schließspannungen lassen mit zunehmendem Abstand der beiden Rißufer nach. Das ist verständlich, da z.B. die Rißbrücken bei einem gewissen Abstand der Rißufer brechen. COD-Untersuchungen an Metall/Keramik-Werkstoffen ergaben eine sehr gute Übereinstimmung der Schließspannungen mit einem Dreieckprofil[39].

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, daß die Messung der Rißöffnung ein sehr solides Verfahren ist. Selbst mit Daten, die aus einem weit von der Rißspitze entfernten Bereich stammen, lassen sich noch Spannungsprofile errechnen.

4.6.2 Messung von COD

Bei der Auswertung der Daten wurde deutlich, daß die in Kapitel 2.5 vorgestellten Annahmen für die Rißöffnung nicht ohne weiteres auf die Messung angewandt werden konnten. Die gemessenen Rißöffnungen sind in Abbildung 4.11 oben zu sehen. Die durchgezogene Linie zeigt die theoretische Rißöffnung ohne Schließspannung und die gestrichelten Linien zeigen die verschiedenen Fits für die tatsächliche Rißöffnung. Es ist deutlich zu sehen, daß

die Annahme nach Fett keine gute Darstellung ist. Bei der modifizierten Annahme wurde Gleichung 2.12 mit 4 Gliedern gerechnet und u_{ap} als Obergrenze festgelegt.

$$u(x) = \begin{cases} \sum_{n=0}^3 B_n (1 - x/a)^{n+\frac{1}{2}} & \text{für } 1,3 \cdot 10^{-5} < x < 0,0019 \\ u_{ap}(x) & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.1)$$

Die strichpunktierten Linien zeigen das Ergebnis der modifizierten Annahme nach Gleichung 4.1. Die weitere Auswertung erfolgte mit beiden Annahmen über die Rißöffnung. Abbildung 4.12 zeigt den Verlauf der Schließspannungen über den Abstand zur Rißspitze und über die Rißöffnung. Für die Berechnung der R-Kurven wurde das Schließspannungsprofil der modifizierten Annahme bei $x = 0,0019$ abgebrochen und konstant mit dem letzten Wert fortgesetzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.11 unten dargestellt. Zum Vergleich ist die optisch gemessene R-Kurve der gleichen Probe geplottet. Die Rißspitzenbruchzähigkeit wurde so angenommen, daß eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Kurven und der gemessenen Kurve besteht. Außerdem wurde K_{I0} nach Gleichung 2.13 berechnet. Tabelle 4.5 zeigt das Ergebnis.

Annahme	K_{I0} aus Fit	K_{I0} aus Gl. 2.13
Fett	0,5 MPam ^{1/2}	6,1MPam ^{1/2}
Fett, modifiziert	0,2 MPam ^{1/2}	-283MPam ^{1/2}

Tabelle 4.5: Rißspitzenbruchzähigkeit für verschiedene Annahmen zur Rißöffnung

Die aus der modifizierten Annahme berechnete R-Kurve nach Gleichung 2.17 zeigt eine starke Oszillation. Dieser Effekt hängt mit der Tatsache zusammen, daß für die Schließspannungen ein polynomialer Ansatz gewählt wurde. Raddatz et. al. haben eine Normalisierung durchgeführt, um die Oszillationen zu beseitigen[39]. Derartige Schwingungen sind für theoretisch berechnete R-Kurven von umwandlungsverstärkten Werkstoffen typisch[40].

Das Endergebnis ist in mehrfacher Hinsicht kritisch zu betrachten. In der Annahme über die Rißöffnung geht nicht ein, daß die Öffnung am Ursprung 0 sein muß. Dies hat sich nicht in das verwendete Mathematikprogramm Mathematica einbringen lassen. Es ist anzunehmen, daß die ursprüngliche Annahme dann bessere Ergebnisse liefern würde. Einen deutlichen Hinweis auf einen fehlerhaften Fit geben die nach Gleichung 2.13 berechneten Rißspitzenbruchzähigkeiten, die nach dieser Gleichung falsch sind. Die Auswertung von K_{I0} nach der Annahme von Irwin ergab eine Rißspitzenbruchzähigkeit von 0,57MPam^{1/2}. Der Wert paßt unter Berücksichtigung der möglichen Abweichungen zwischen zwei Chargen zu den von Fett et al. an ungepolten Biegeproben gemessenen Wert von $\leq 0,73\text{MPam}^{1/2}$ [35].

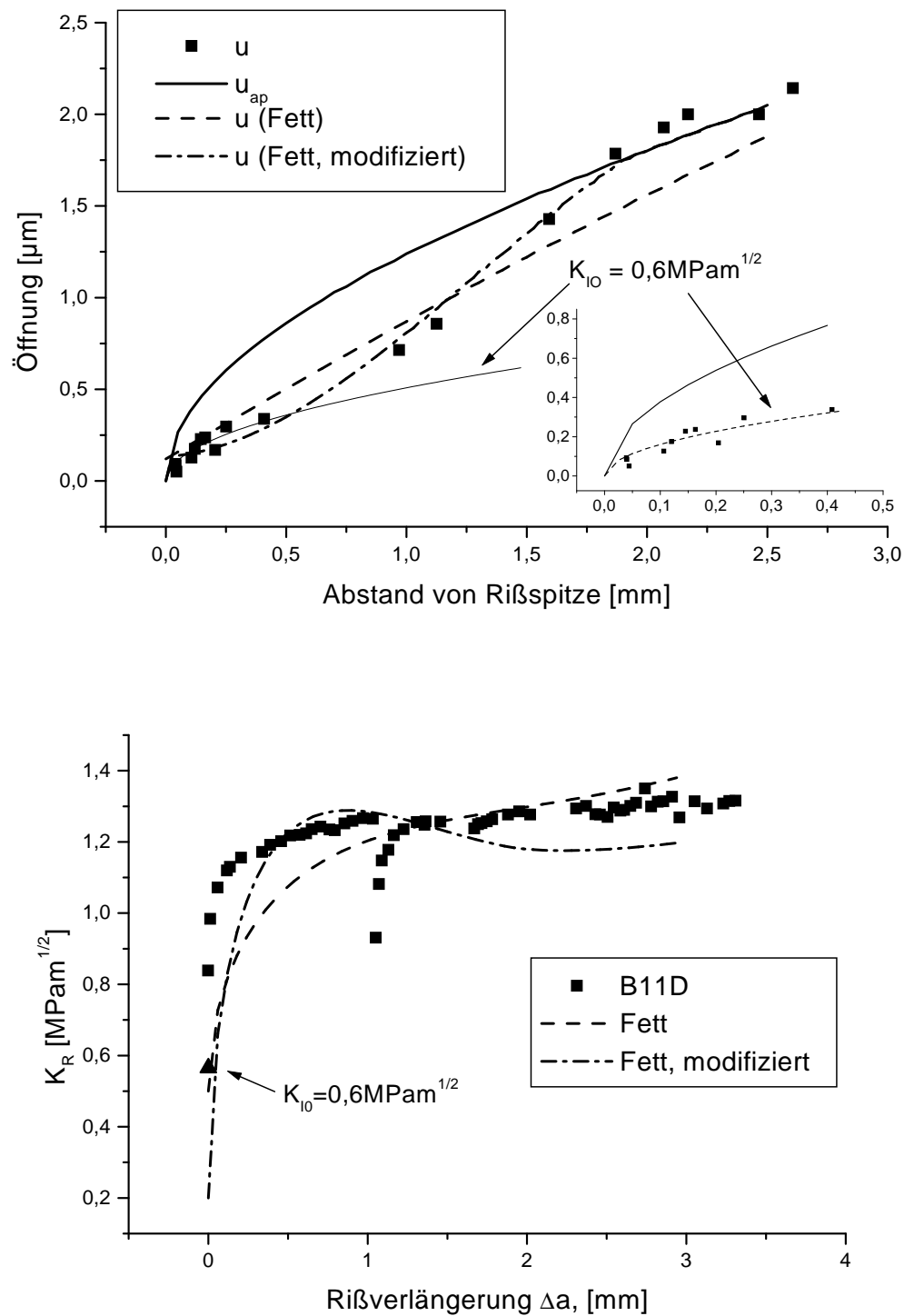


Abbildung 4.11: Oben: COD Messung für Probe B11. Unten: Vergleich der aus der COD-Messung berechneten R-Kurve und der optisch gemessenen R-Kurve

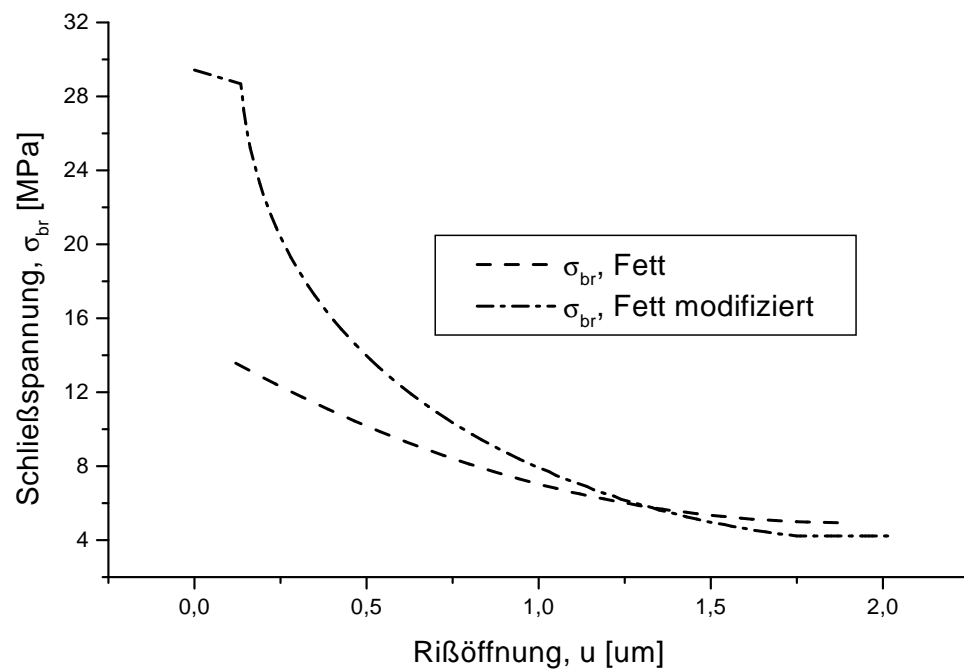
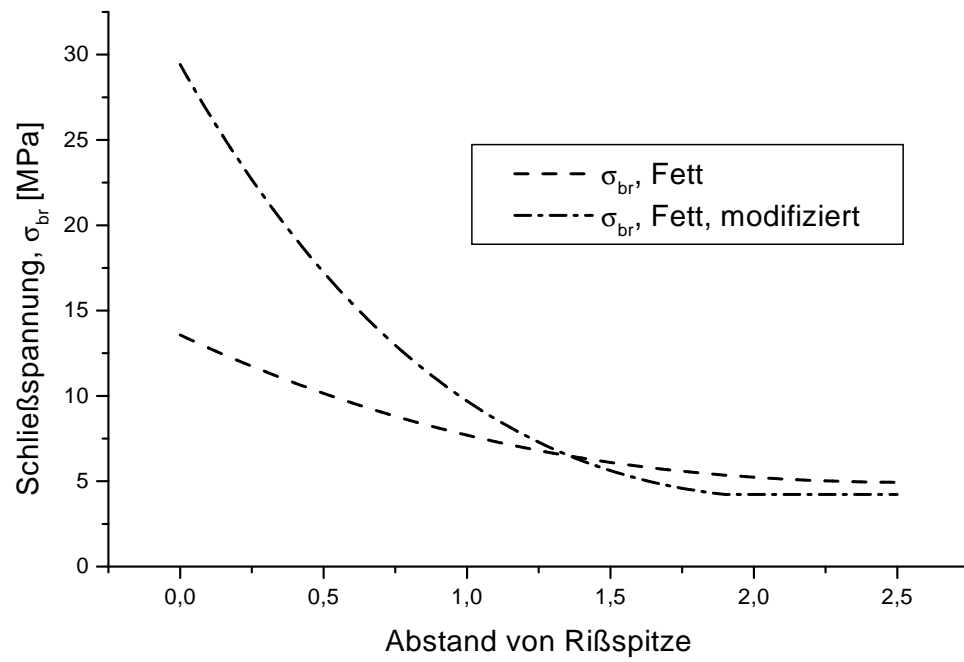


Abbildung 4.12: Oben: Schließspannung aufgetragen über den Abstand zu Rißspitze. Unten: Schließspannung aufgetragen über die Rißöffnung

Ein anderes Problem liegt in der Meßmethode der Profile. Es ist nach dem Entlasten nicht gewartet worden. Ein Meßzyklus zum Durchlaufen der Probe von der Rißspitze bis zum Rißmund dauerte etwa 15min. In dieser Zeit ist die Probe relaxiert. Damit lag bei Versuchsende ein anderer Verstärkungszustand vor als bei Versuchsanfang. Die Rißöffnung am Ende der Aufnahme ist größer als sie sein sollte. Der Effekt der abnehmenden Verstärkung ist auch bei Messung der R-Kurven beobachtet worden. In Zukunft sollte bei der Datennahme eine gewisse Wartezeit eingehalten werden.

Bei Versuchen an Biegeproben mit Vickerseindrücken hat Lupascu[41] festgestellt, daß die Risse orthogonal zur Polungsrichtung nach Entfernen der Diamantpyramide innerhalb von 2-3 Wochen im Spannungsfeld des Eindrucks gewachsen sind. Dabei spielt vermutlich der gleiche Relaxationsprozeß, der auch die Messung des COD beeinflußt, eine Rolle.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Untersucht wurden die Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Polungsrichtung, der Rißwachstumsgeschwindigkeit und von der Korngröße sowie der Einfluß der Korngröße auf die Sättigungspolarisation und -dehnung und der Zusammenhang zwischen elektrischer Randbedingung und Rißausbreitung. Es wurde deutlich, daß das untersuchte Blei-Zirkonat-Titanat sehr empfindlich auf die Änderung der Randbedingungen reagiert.

Der Schwerpunkt lag in der Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Polungsrichtung. Es wurde gezeigt, daß eine Differenz von bis zu 30% zwischen zwei Richtungen möglich ist. Es wurden somit die Grundlagen gelegt für weitere Untersuchungen wie die Messung des „Crack Opening Displacement“, die später noch besprochen werden soll. In diesem Zusammenhang wurden die Apparaturen zum Polen von Proben mit diesen Abmessungen aufgebaut und wichtige Erfahrungen im Umgang mit den dafür notwendigen Spannungen gewonnen. Für die weiteren Polungen sollte die Elektrodengeometrie geändert werden, um die Proben mit höheren Feldern polen zu können.

Mit der exemplarischen Messung der v-K-Kurve an einer Polungsrichtung wurde der Einfluß der Zeit aufgezeigt. In diesem Zusammenhang ist auch der während den Messungen beobachtete Effekt der Relaxation zu erwähnen. Die genaue Einhaltung einer Geschwindigkeit ist somit nicht nur für den Riß wichtig, sondern auch für die Datenaufnahme.

Die Thematik des Rißöffnungsprofiles bildete den zweiten Schwerpunkt. Zunächst wurde der Zusammenhang zwischen dem Schließspannungsverlauf und der Rißöffnung anhand einiger Modellrechnungen verdeutlicht. Für eine Probe konnte die Rißöffnung tatsächlich gemessen werden. Mit diesen Daten wurde die Auswertung und die Methodik der Datennahme mit den zur Verfügung stehenden Instrumenten getestet. Das eigentliche Meßergebnis ist, bedingt durch die bereits genannten Einflüsse, kritisch zu betrachten. Die

genaue Kenntnis der Schließspannungsprofile wird Auskunft über die Größe der Prozeßzone in Abhängigkeit von der Polungsrichtung geben.

Ferner konnte ein Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Bruchzähigkeit und der Sättigungspolarisation und -dehnung beobachtet werden. Es hat sich gezeigt, daß alle drei Größen stark auf die Änderung der Korngröße reagieren. Die Korngröße selbst scheint empfindlich von den Sinterbedingungen abzuhängen, da die Zusammensetzungen der Proben gleich waren. Eine Änderung der Korngröße um 20% bewirkte eine Änderung der anderen Kenndaten um ebenfalls bis zu 20% aufgrund der besseren Beweglichkeit der Domänen.

Mit den Vorbereitungsmessungen an den Biegeproben wurde eine Abhängigkeit der Rißausbreitung von den elektrischen Randbedingungen deutlich. Die Differenz betrug bis zu 5%. Für Experimente an diesem Werkstoff ist demnach zu beachten, wie die Proben kontaktiert sind und wie die Elektroden angebracht werden, insbesondere ob bei konstantem D oder E gemessen wird.

Nach Abschluß aller Messungen bleiben für weitere Arbeiten noch einige Fragen offen. Zunächst stehen noch die Messungen des COD aus. Eventuell ist für die Beschreibung dieses Werkstoffes eine neue Annahme für den Verlauf der Profile zu machen. Die v-K-Kurven für die anderen Polungsrichtungen sind noch zu bestimmen. Bei den Messungen ist aufgefallen, daß die Zeit eine große Rolle bei den mechanischen Eigenschaften von Ferroelektrika spielt. In der Literatur ist diesem Umstand bisher noch wenig Rechnung getragen worden. Eine weitere Untersuchung wäre sicherlich hilfreich und interessant.

Anhang A

Lineare Ausgleichsrechnung

Für eine Reihe von Meßwerten $(x_i, y_i), i = 1 \dots m$ soll eine Näherungsfunktion

$$y_i = \sum_{j=0}^n \xi_j \cdot f_j(x_i) \quad (\text{A.1})$$

als Linearkombination von Teilfunktionen f_j bestimmt werden, die bis auf die Parameter $\xi_j, j = 0 \dots n$ bekannt ist. Das Problem geeignete Parameter zu bestimmen, ist ein lineares Gleichungssystem der Form

$$\mathcal{A}\xi - b = 0, \quad (\text{A.2})$$

mit \mathcal{A} einer (m, n) -Matrix, deren Elemente nur von den x_i abhängen und b einem m -dimensionalen Vektor, der die y_i enthält. Ein solches System ist nur dann lösbar, wenn $\text{Rang}(\mathcal{A}) = \text{Rang}(\mathcal{A}, b) = n$ und $m \geq n$ ist.

Im Allgemeinen ist $\text{Rang}(\mathcal{A}) > n$. In so einem Fall läßt sich das Gleichungssystem nicht mehr lösen. Es wird nun versucht, eine Lösung zu finden, die alle Gleichungen möglichst gut erfüllt. Zu diesem Zweck wird ein Residuenvektor r definiert

$$\mathcal{A}\xi - b = r. \quad (\text{A.3})$$

Die Güte der Lösung wird durch die Quadratsumme der Residuen $S = \sum_{i=1}^m r_i^2$ bestimmt. Die Forderung ist es, diese Summe minimal zu machen. Notwendiges Kriterium ist das Verschwinden der ersten partiellen Ableitungen von S

$$S_j \equiv \frac{\partial S}{\partial \xi_j} = 0 \mid j = 0 \dots n. \quad (\text{A.4})$$

Diese Bedingungen führen zum sogenannten Normalgleichungssystem A.5

$$\mathcal{C}\xi = d, \quad (\text{A.5})$$

mit

$$\mathcal{C} := \mathcal{A}^T \mathcal{A}, d := \mathcal{A}^T b \quad (\text{A.6})$$

dessen Lösungen das ursprüngliche System optimal annähern. Aufgrund seiner Konstruktion ist \mathcal{C} symmetrisch und positiv definit, so daß auch die hinreichende Bedingung für ein Minimum erfüllt ist.

Anwendung auf das Problem der Reißschleißspannungen

Um die Methode der linearen Ausgleichsrechnung zum Lösen der Gleichung 2.15 zu nutzen, müssen die Matrix \mathcal{A} und der Vektor b passend definiert werden. Dazu werden die Elemente der Matrix nach Gleichung A.7 und die Vektoren x und b nach A.8 und A.9 besetzt.

$$\mathcal{A}_{in} := E_n(x_i) \quad (\text{A.7})$$

$$b_i := u_{br}(x_i) \quad (\text{A.8})$$

$$\xi_n := D_n \quad (\text{A.9})$$

Das Lösen des Systems A.5 mit den Werten aus der COD-Messung erfolgt nach dem Gauß-Eliminationsverfahren[42]. Da dieses nicht sehr stabil gegen schlecht konditionierte Matrizen ist[24], sollte wegen der numerischen Stabilität in Zukunft das Zerlegen der Matrix mit dem QR-Algorithmus mit Householder-Matrizen erfolgen[43].

Anhang B

Koeffizienten der Gewichtsfunktion

Die Koeffizienten $A_{\nu\mu}$ für die Gewichtsfunktion $h(x, a)$ für eine rechteckige CT-Probe nach [21] sind in Tabelle B.1 aufgeführt.

$$h(a, x) = \sqrt{\frac{2}{\pi a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - x/a}} \left[1 + \sum_{(\nu, \mu)} \frac{A_{\nu\mu} (a/W)^\mu}{(1 - a/W)^{\frac{3}{2}}} (1 - x/a)^{\nu+1} \right].$$

ν	μ				
	0	1	2	3	4
0	2,673	-8,604	20,621	-14,635	0,477
1	-3,557	24,9726	-53,398	50,707	-11,837
2	1,230	-8,411	16,957	-12,157	-0,940
3	-0,157	0,954	-1,284	-0,393	1,655

Tabelle B.1: Koeffizienten der Gewichtsfunktion

Anhang C

Materialparameter

	Herstellerangaben	Gemessene Werte
Elastizitätskonstanten S_{11} S_{33}	$6,667 \cdot 10^{10} \text{Nm}^{-2}$ $5,263 \cdot 10^{10} \text{Nm}^{-2}$	
Poissonzahl ν	0,25	
Curietemperatur T_C	250°C	
Koerzitivfeldstärke E_C	$650 \frac{\text{V}}{\text{mm}}$	$1040 \frac{\text{V}}{\text{mm}}$
Korngröße G	3-5 μm	1-12 μm

Tabelle C.1: Materialparameter für PIC PZT 151

Anhang D

Farbige Abbildungen

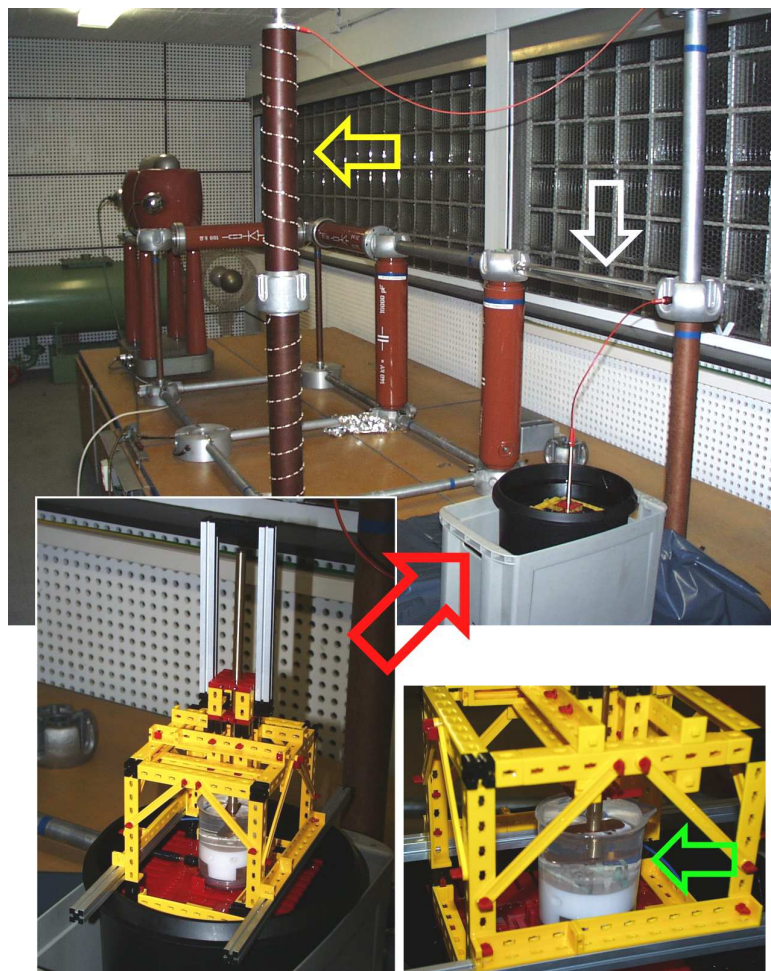


Abbildung D.1: Apparatur zum Polen der Proben (Weißer Pfeil: Strombegrenzer aus destilliertem Wasser, Gelber Pfeil: Spannungsteiler, Grüner Pfeil: Probenhalterung, Roter Pfeil: Mülleimer mit Postkiste als Ölwanne)

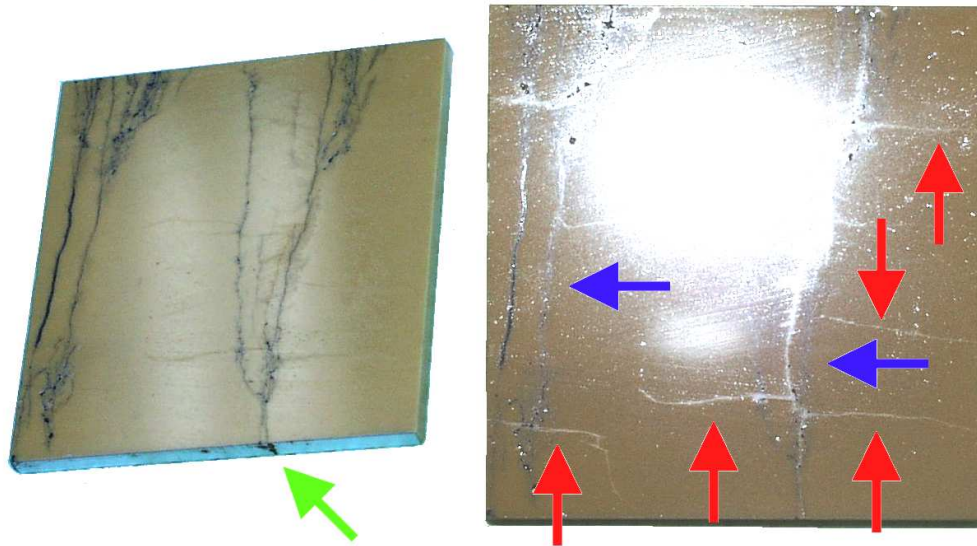


Abbildung D.2: Durchgeschlagene Probe beim Polen (Rote Pfeile: Querrisse, blaue Pfeile: Durchschlagspfad, grüner Pfeil: Eintrittspunkt)

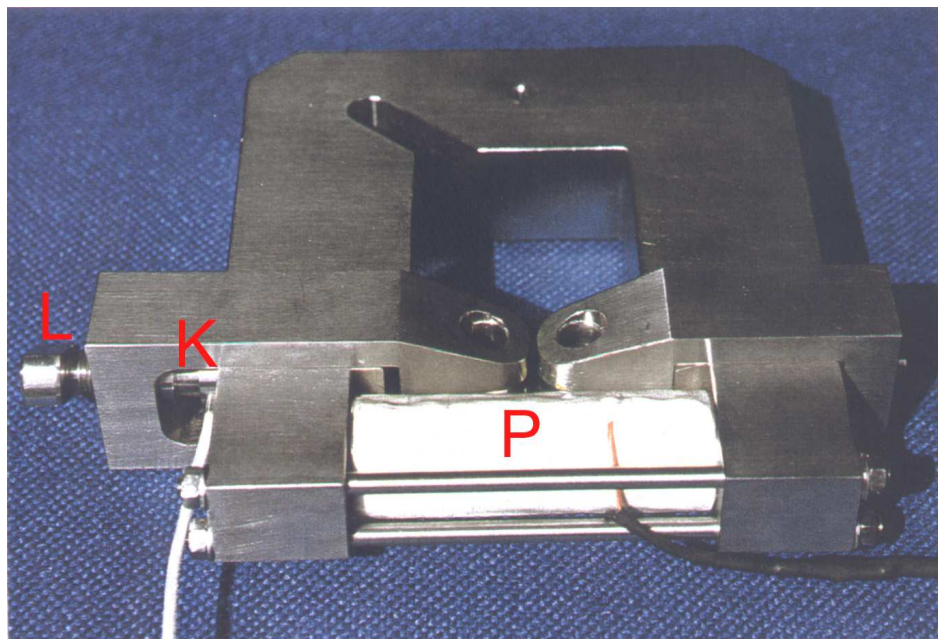


Abbildung D.3: Meßgerät zur Belastung von CT-Proben (L: Lastarm, K: Kraftmessdose, P: Piezoelektrischer Weggeber)

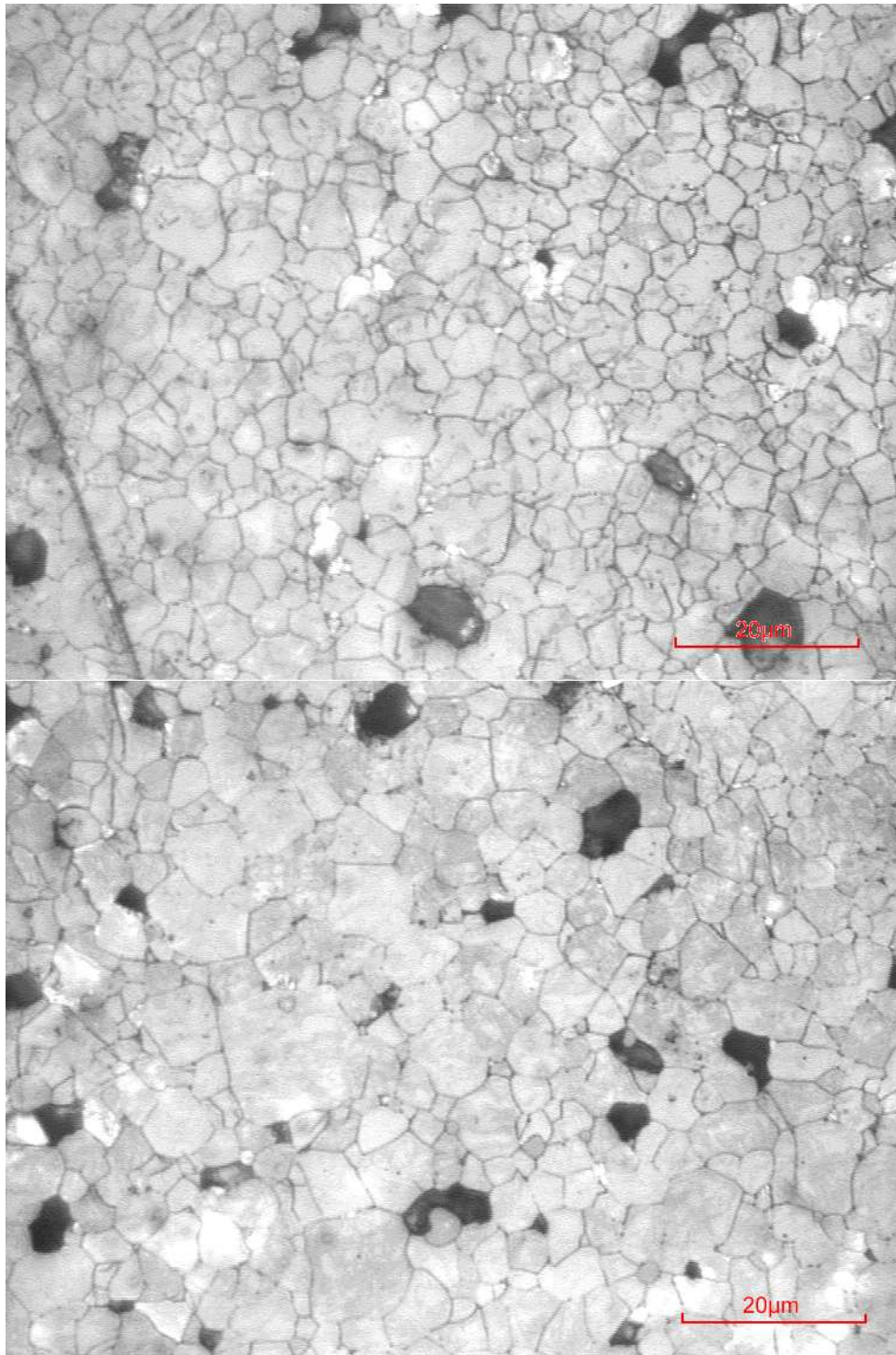


Abbildung D.4: Gefügaufnahmen der beiden Lieferungen. Oben: 1. Lieferung. Unten: 2. Lieferung

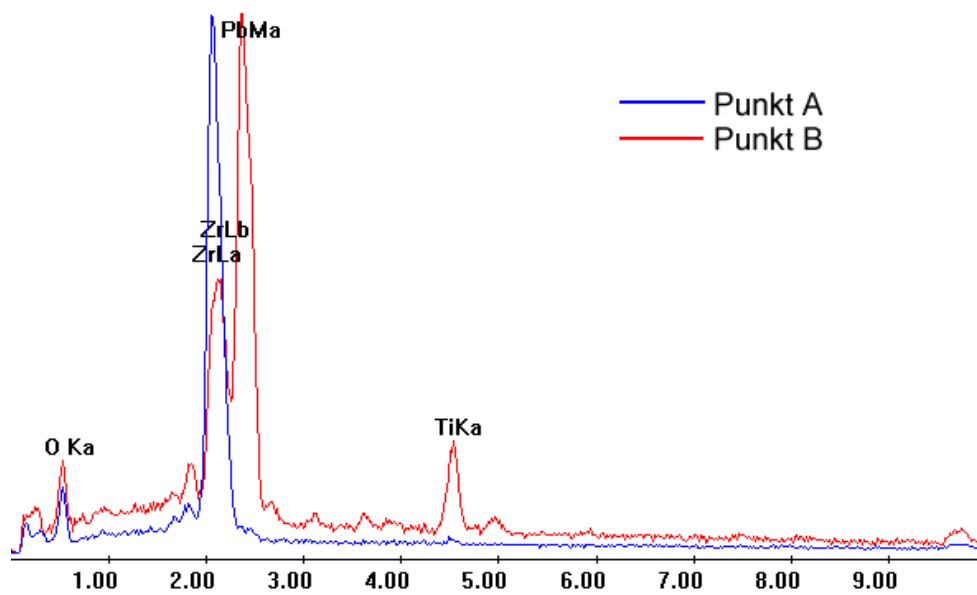
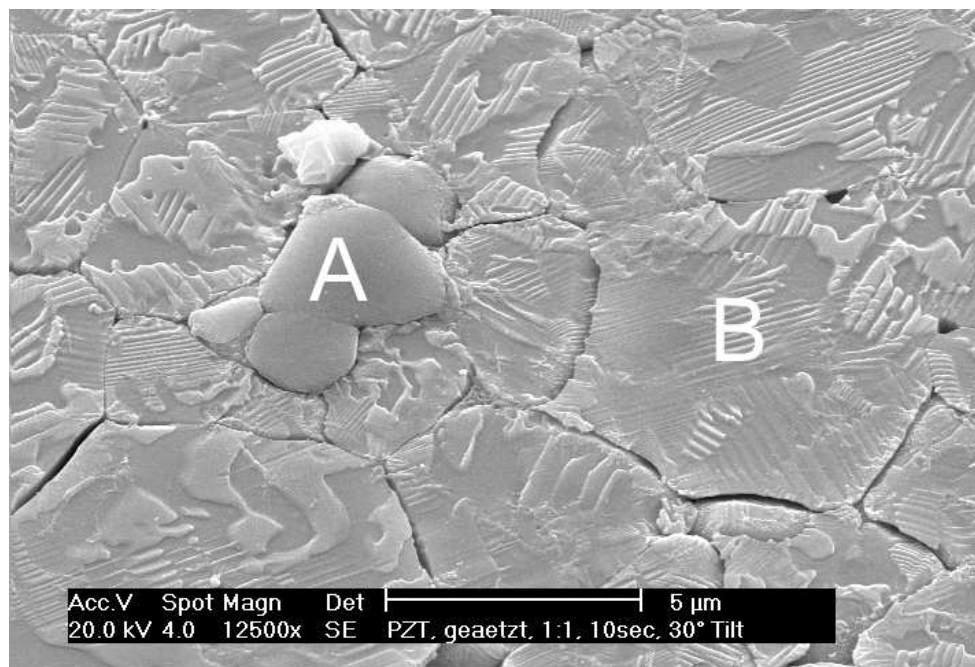


Abbildung D.5: EDAX-Untersuchung des Gefüges

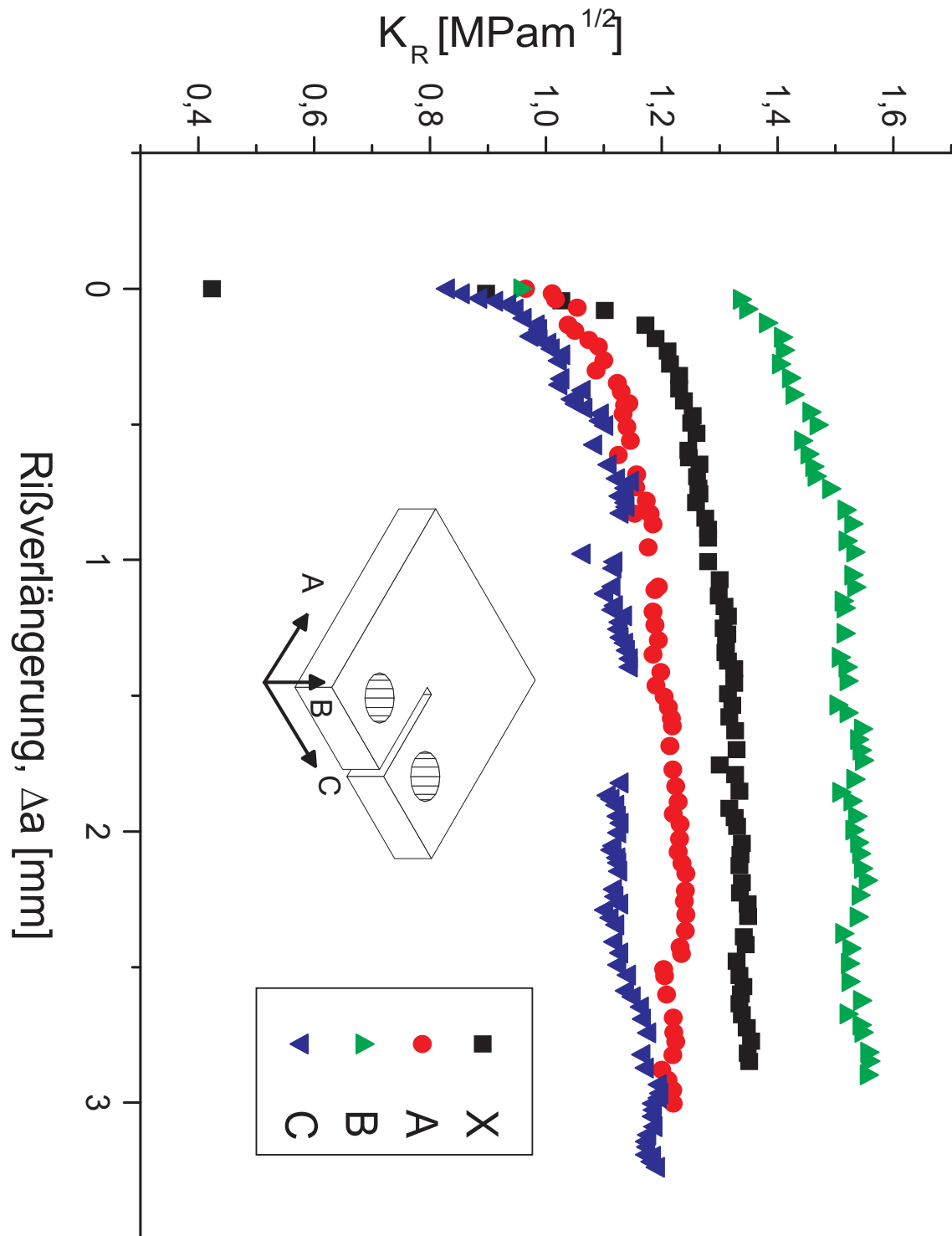


Abbildung D.6: Vergleich der R-Kurven für unterschiedliche Polungsrichtungen

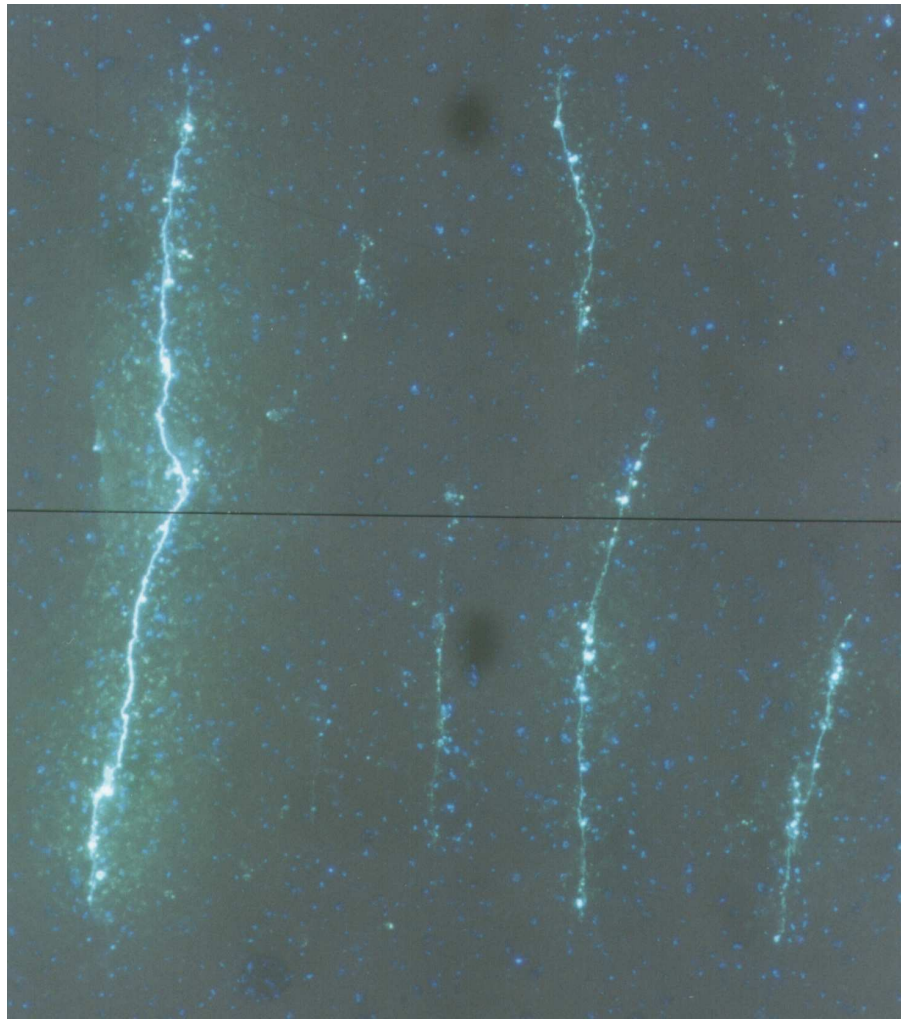


Abbildung D.7: Bei geringen Geschwindigkeiten entstandene Risse



Abbildung D.8: Übersicht über die bei geringen Geschwindigkeiten entstandenen Risse

Literaturverzeichnis

- [1] A. G. Tobin, Y. E. Pak. Effect of electric fields on fracture behavior of PZT ceramics. *SPIE*, 1916 S. 78–86, 1993.
- [2] W. Borchardt-Ott. Kristallographie. *Springer-Verl.*, 7. Aufl., 1997.
- [3] H. T. Chung, H. G. Kim. Characteristics of domain in tetragonal phase PZT ceramics. *Ferroelectrics*, 76 S. 327–333, 1987.
- [4] G. Arlt. Review, twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief. *J. Mat. Sci.*, 25 S. 2655–2666, 1990.
- [5] ASTM. Standard test method for plain-strain fracture toughness of metallic materials, E399-90. *Annual Book of ASTM standards*, 3.03 S. 407–437, 1996.
- [6] J. E. Srawley. Wide range stress intensity factor expressions for ASTM 399 standard fracture toughness specimens. *Int. J. Fract. Mech.*, 12 S. 475–476, 1976.
- [7] H. Tada, P. C. Paris, G. R. Irwin. The stress analysis of cracks handbook. *Paris Prod. Inc.*, 1985.
- [8] S. M. Wiederhorn. Subcritical crack growth in ceramics. *Frac. Mech. Cer.*, 2 S. 613–646, 1973.
- [9] T. Fett. A fracture-mechanical theory of subcritical crack growth in ceramics. *Int. J. Fract. Mech.*, 54 S. 117–130, 1992.
- [10] S. M. Wiederhorn. Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass. *J. Am. Cer. Soc.*, 50(8) S. 407–414, 1967.
- [11] M. C. Knechtel, D. E. Garcia, J. Rödel, N. Claussen. Subcritical crack growth in Y-TZP and Al₂O₃-toughened Y-TZP. *J. Am. Cer. Soc.*, 76(10) S. 2681–2684, 1993.

- [12] K. Mehta, A. V. Virkar. Fracture mechanisms in ferroelectric-ferroelastic lead zirconate titanate (Zr:Ti=0,54:0,46) ceramics. *J. Am. Cer. Soc.*, 73(3) S. 567–574, 1990.
- [13] S. W. Freimann, R. C. Pohanka. Review of mechanically related failures of ceramic capacitors and capacitor materials. *J. Am. Cer. Soc.*, 72(12) S. 2258–2263, 1989.
- [14] V. M. Rudyak. Viscosity phenomena and switching process in ferroelastics. *Ferroelectrics*, 48 S. 131–141, 1983.
- [15] K. Okazaki. Mechanical behaviour of ferroelectric ceramics. *Cer. Bul.*, 63(9) S. 1150–1152, 1984.
- [16] G. G. Pisarenko, V. M. Chushko, S. P. Kovalev. Anisotropy of fracture toughness of piezoelectric ceramics. *J. Am. Cer. Soc.*, 68(5) S. 259–265, 1985.
- [17] L. E. Cross. Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications. *J. Appl. Phys.*, 34(5b) S. 2525–2532, 1995.
- [18] R. E. Newnham. Molecular mechanisms in smart materials. *MRS Bulletin*, (5) S. 20–33, 1997.
- [19] ASTM. Standard test method for crack-tip opening displacement (CTOD) fracture toughness measurement, E1290-89. *Annual Book of ASTM standards*, 3.03 S. 913–924, 1996.
- [20] T. Fett. Direct determination of weight functions from reference loading cases and geometrical conditions. *Eng. Fract. Mech.*, 42(3) S. 435–444, 1992.
- [21] T. Fett, D. Munz. Stress intensity factors and weight functions for one-dimensional cracks. *KfK*, 5290, 1994.
- [22] T. Fett. Evaluation of the bridging relation from crack-opening-displacement measurements by use of the weight function. *J. Am. Cer. Soc.*, 78(4) S. 915–948, 1995.
- [23] T. Fett, D. Munz. Determination of bridging stresses in reinforced Al_2O_3 . *J. Am. Cer. Soc.*, 77(12) S. 3267–3269, 1994.
- [24] F. Weller. Numerische Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. *Vieweg-Verlag*, 1996.

- [25] T. Fett, D. Munz. The relation between stress intensity factor and energy release in the presence of r-curve behaviour. *Fat. & Frac. Eng. Mat. & Struct.*, 17(10) S. 1157–1173, 1994.
- [26] T. Fett, D. Munz, J. Seidel, M. Stech, J. Rödel. Correlation between long and short crack r-curves in alumina using the crack opening displacement and fracture mechanical weight function approach. *J. Am. Cer. Soc.*, 79(5) S. 1189–1196, 1996.
- [27] S. L. dos Santos e Lucato. Lince v2.4 - Linear Intercept. *TUD, FB 21, NAW*, 1999.
- [28] ASTM. Standard test methods for determining average grain size, E112-88. *Annual Book of ASTM standards*, 3.03 S. 228–253, 1996.
- [29] J. I. Goldstein. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis - a text for biologists, materials scientists, and geologists. *Plenum Press*, 2nd. Ed., 1992.
- [30] R. Le Bihan. Study of ferroelectric and ferroelastic domain structures by scanning electron microscopy. *Ferroelectrics*, 97 S. 19–46, 1989.
- [31] A. A. Sogr. Domain structure of ferroelectrics observed in the scanning electron microscope. *Ferroelectrics*, 97 S. 47–57, 1989.
- [32] B. Lawn. Fracture of brittle solids. *Cambridge Univ. Press.*, 2nd. Ed., 1993.
- [33] C. S. Lynch. Fracture of ferroelectric and relaxor electro-ceramics: Influence of electric field. *Act. Mater.*, 46(2) S. 599–608, 1998.
- [34] L. J. M. G. Dortmans, R. Morell, G de With. Round robin on grain size measurement for advanced technical ceramics. *J. Europ. Cer. Soc.*, 12 S. 205–213, 1993.
- [35] T. Fett, D. Munz, G. Thun. Fracture toughness and r-curve behaviour of PZT. *KfK*, 6058, 1998.
- [36] F. Meschke, A. Kolley, G. A. Schneider. R-curve behaviour of BaTiO₃ due to stress-induced ferroelastic domain switching. *J. Europ. Cer. Soc.*, 17 S. 1143–1149, 1997.
- [37] Mathematica. Online Hilfe zur Version 3.0. *Wolfram Research*, 1998.
- [38] T. Fett. Mechanische Ermüdung an weicher PZT-Keramik. *DVM-Arbeitskreis Bruchmechanik*, 1998.

- [39] O. Raddatz, G. A. Schneider, N. Claussen. Modelling of r-curve behaviour in ceramic/metal composites. *Act. Mater.*, 46(18) S. 6381–6395, 1998.
- [40] Dr. M. Hoffmann. Gespräche.
- [41] Dr. D. Lupascu. Gespräche.
- [42] S. Wolfram. Das Mathematica-Buch. *Addison-Wesley*, 3. Aufl., 1997.
- [43] J. Stoer. Einführung in die numerische Mathematik. *Springer-Verlag*, 2. Aufl., 1978.

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ausgeführt habe.

Darmstadt, 15. Februar 1999

Sergio Luis dos Santos e Lucato