

## Dissertation

# Mikromechanische Modellierung morphotroper PZT-Keramiken

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

eingereicht an  
der Fakultät Maschinenwesen  
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Ing. Peter Neumeister  
geboren am 31. März 1979 in Karl-Marx-Stadt (Chemnitz)

Tag der Einreichung: 8. November 2010  
Tag der Verteidigung: 8. Juli 2011

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Herbert Balke  
Prof. Dr. rer. nat. Gerold Schneider



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur für Elastizitätstheorie/Bruchmechanik, später Professur für Mechanik multifunktionaler Strukturen, des Instituts für Festkörpermechanik an der Technischen Universität Dresden. Die Arbeit ging aus dem DFG-Forschungsprojekt BA 1412 „Elektromechanisch induzierte Polarisations-, Ladungs- und Umpolungseffekte in Ferroelektrika am Modellsystem des geöffneten Risses: Nichtlineare Modellierung“ hervor und lieferte wesentliche Beiträge zum Abschluss des parallel bearbeiteten DFG-Forschungsprojektes BA 1411 „Numerische Berechnung des ferroelektroelastischen Materialverhaltens mit Berücksichtigung von Domänenwandbewegungen“.

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. habil. Herbert Balke bin ich zu besonderem Dank für die Möglichkeit zur Durchführung sowie für die Betreuung und Begutachtung der Arbeit verpflichtet. Die mir von ihm eingeräumten Freiheiten über die ursprüngliche Problemstellung hinaus machten diese Arbeit erst möglich. Des Weiteren möchte ich diese Gelegenheit nutzen, um die aus meiner Erfahrung besondere wissenschaftliche Praxis von Prof. Balke hervorzuheben. Diese zeichnet sich insbesondere durch fachliche Diskussionen aus, die immer sachlich und unabhängig von den beteiligten Personen geführt werden. Sie sind von großem Respekt gegenüber der Arbeit anderer geprägt und tragen durch grundlegende kritische Hinterfragungen der eigenen Arbeiten maßgeblich zur Verbesserung dieser bei. Diese Arbeitsweise wird mir auch weiterhin ein Vorbild bleiben.

Prof. Dr. rer. nat. Gerold Schneider danke ich für die Begutachtung und die fruchtbare Kooperation in einem parallelen DFG-Forschungsprojekt. Die mit Hilfe seiner Arbeitsgruppe durchgeführten, unsere Arbeiten begleitenden Experimente, trugen wesentlich zum theoretischen Verständnis der untersuchten Materialien bei.

Bei Prof. Dr.-Ing. Thomas Wallmersperger bedanke ich mich für die Unterstützung zur Weiterführung meiner Promotion über die Dienstzeit von Prof. Balke hinaus.

Des Weiteren gilt mein Dank den Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe unserer Professur sowie der Arbeitsgruppe um Prof. Dr.-Ing. habil. Ulbricht. Die Zusammenarbeit war immer durch eine große Hilfsbereitschaft sowohl bei der Bewältigung von Lehraufgaben als auch bei der Lösung von Forschungsproblemen geprägt. Dr.-Ing. Martin Hofmann danke ich besonders für die fachlichen Diskussionen, die zu wichtigen Anregungen für die vorliegende Arbeit beitrugen. Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Dr. rer. nat. Hans-Achim Bahr, der mich über lange Zeit unterstützt und mit neuen Sichtweisen und Ansätzen vertraut gemacht hat.

Dank gilt auch meinen Eltern und Großeltern, die mich bereits früh gefördert haben. Den wichtigsten Platz in meinem Leben nimmt meine kleine Familie, Katrin und Mateo, ein. Dir Katrin möchte ich besonders für das entgegengebrachte Vertrauen und die aufopfernde Unterstützung in diesem für uns beide gleichartigem Lebensabschnitt danken. Mateo, deine Entwicklung ist für mich die spannendste Forschung.



## Abstrakt

Morphotrope PZT-Keramiken sind Festkörperlösungen aus Bleizirkonat und Bleititanat mit chemischen Zusammensetzungen um die 47% Ti-Anteil. Sie weisen im gepolten Zustand die größten piezoelektrischen Koppelkonstanten auf und sind daher von speziellem Interesse. Zur Vorhersage des Polungszustandes und der Bauteilfestigkeit in komplexen Bauteilen werden elektromechanisch gekoppelte Materialmodelle benötigt. In dieser Arbeit wird ein mikromechanischer Modellansatz aus der Literatur aufgegriffen. Ausgangspunkt ist ein dreidimensionales tetragonales Modell, welches ein repräsentatives Volumenelement des Kornverbundes und ein mikroskopisches Kornmodell vereint. Damit gelingt die Beschreibung der Korninteraktionen infolge unterschiedlicher Polungszustände der Körner. Die Domänenstruktur der Körner wird mittels der Volumenanteile der kristallographischen Varianten dargestellt. Ein vereinfachter Satz an mikroskopischen Materialkonstanten wird anhand experimenteller Daten und theoretischer Betrachtungen aus der Literatur abgeleitet. Die für zwei Lastfälle berechneten makroskopischen Materialantworten zeigen explizit, dass das tetragonale Modell nicht in der Lage ist, das Verhalten morphotroper PZT-Keramiken nachzubilden. Aus diesem Grund wird das Modell im Hinblick auf die besondere kristallographische Struktur morphotroper PZT-Keramiken um eine rhomboedrische Phase in veränderlichen Anteilen erweitert. Die somit berechneten makroskopischen Antworten stimmen sowohl quantitativ als auch qualitativ gut mit experimentellen Ergebnissen überein. Der Einfluss der im Modell berücksichtigten Kristallstruktur auf die makroskopische Materialantwort wird in der Arbeit ausführlich analysiert.

Morphotropic PZT ceramics are solid solutions made of lead zirconate and lead titanate with chemical composition around 47% Ti-content. When poled they possess the greatest piezoelectric coupling constants for which they are of special interest. Predicting the poling condition and the strength in complex devices requires electromechanically coupled material models. Within this work, a micromechanical modelling approach is utilised. Starting point is a three-dimensional tetragonal model, which combines a representative volume element of the grain compound together with a microscopic grain model. This allows the consideration of grain interaction due to different poling conditions of the grains. The domain structure of the grains is captured by volume fractions of the crystallographic variants. A simplified set of microscopic material constants is derived from experimental and theoretical data given in the literature. The macroscopic material response, which is computed for two load cases, shows explicitly that the tetragonal model is not capable of reproducing the behaviour of morphotropic PZT ceramics. Therefore, the model is extended by the rhombohedral phase in varying quantity with view of the specific crystallographic structure of morphotropic PZT ceramics. The so computed macroscopic response shows a quantitatively as well as qualitatively good agreement with experimental results. The effect of the crystallographic structure which is considered within the model on the macroscopic material response is extensively analysed.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur</b>	<b>vii</b>
<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1. Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1. PZT-Keramiken . . . . .	3
1.1.1. Perowskitische Elementarzelle . . . . .	3
1.1.2. Kristallografische Eigenschaften und wichtige ferroelektrische Phasen von PZT . . . . .	3
1.1.3. Einkristalliner Elementarzellenverbund und Domänen . . . . .	6
1.1.4. Polykristall . . . . .	9
1.1.5. Morphotrope PZT-Keramiken . . . . .	13
1.2. Kontinuumsbeschreibung . . . . .	15
1.2.1. Mikroskale . . . . .	16
1.2.2. Makroskale . . . . .	21
1.2.3. Mesoskale . . . . .	22
1.3. Modellierung des irreversiblen Verhaltens ferroelektrischer Keramiken . . . . .	22
<b>2. Tetragonales mikromechanisches Materialmodell</b>	<b>25</b>
2.1. Modellierungsansatz . . . . .	25
2.2. Mikroskale – Kornrepräsentation . . . . .	26
2.2.1. Darstellung der Domänenstruktur und effektive Eigenschaften . . . . .	26
2.2.2. Umklappprozess . . . . .	27
2.3. Mesoskale – Kornverbund . . . . .	33
2.4. Vereinfachungen . . . . .	35
2.5. Zeitdiskretisierung . . . . .	37
2.6. Geschwindigkeitsunabhängige Näherung . . . . .	38
2.7. Validierung der Modellumsetzung . . . . .	40
2.7.1. Zielstellung . . . . .	40
2.7.2. Validierungsrechnungen . . . . .	40
2.7.3. Materialparameter . . . . .	41
2.7.4. Wahl der Modellparameter . . . . .	43
2.7.5. Vergleich mit dem Modell von Pathak und McMeeking . . . . .	47
<b>3. Einfluss der Anfangsbedingungen auf die Erstbelastungsantwort</b>	<b>49</b>
<b>4. Mikroskopische Materialparameter</b>	<b>53</b>
4.1. Motivation . . . . .	53
4.2. Bereitstellung der Materialparameter . . . . .	54
4.3. Makroskopische remanente Materialantwort . . . . .	56

4.4.	Diskussion . . . . .	58
4.4.1.	Geometrisch möglicher Beitrag eines tetragonalen Korns zu den remanenten makroskopischen Größen . . . . .	58
4.4.2.	Abschätzung der Kornwechselwirkungen infolge remanenter Verzerrungsinkompatibilitäten in tetragonalen Keramiken . . . . .	61
4.5.	Schlussfolgerung . . . . .	65
<b>5.</b>	<b>Mikromechanisches Materialmodell mit erweiterter Phasenstruktur</b>	<b>67</b>
5.1.	Motivation . . . . .	67
5.2.	Modellerweiterung . . . . .	67
5.3.	Einfluss des Phasengemisches auf die makroskopische remanente Antwort . . . . .	69
5.4.	Diskussion . . . . .	72
5.4.1.	Kornbeitrag und Wirkungsmechanismus der Kornwechselwirkungen . . . . .	73
5.4.2.	Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	76
5.5.	Schlussfolgerung . . . . .	81
<b>6.</b>	<b>Bewertung der Modellansätze</b>	<b>83</b>
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>85</b>
<b>A.</b>	<b>Numerische Umsetzung</b>	<b>89</b>
A.1.	Kornorientierung und Dipolrichtung . . . . .	89
A.2.	Finite-Elemente-Formulierung und -Modell . . . . .	91
A.3.	Zeitschrittweitensteuerung . . . . .	93
<b>B.</b>	<b>Ergebnisse der Validierungsrechnung</b>	<b>97</b>
<b>C.</b>	<b>Numerischer Aufwand</b>	<b>101</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>105</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>107</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>





$\hat{\mathbf{P}}^S$	Vektor der spontanen Polarisation
$P^S$	spontane Polarisation (Betrag von $\hat{\mathbf{P}}^S$ )
$\hat{\mathbf{p}}^S$	Dipolmoment des intrinsischen Dipols ferroelektrischer Elementarzellen
$p$	mechanische und elektrostatische Gesamtleistungsdichte
$p^D$	Dissipationsleistungsdichte
$\mathbf{S}^E, S_{ijkl}^E$	mechanischer Nachgiebigkeitstensor bei konstantem elektrischen Feld und seine Koordinaten
$s^w$	Geschwindigkeit der Domänenwand
$T_C$	CURIE-Temperatur
$\mathbf{t}, t_i$	Spannungsvektor, Koordinaten
$t$	Zeit
$\mathbf{u}, u_i$	Vektor und Koordinaten der Verschiebung
$u^*$	Summe aus Verzerrungs- und elektrostatischer Energiedichte
$V^{EZ}$	Elementarzellenvolumen
$V^{EK}$	Einkristallvolumen
$v$	Volumenanteil
$\mathbf{x}, x_i$	kartesischer Ortsvektor und seine Koordinaten
$x, y, z$	alternative Schreibweise der kartesischen Koordinaten ( $[x_i] = [x \ y \ z]^T$ )
$Y$	isotroper Elastizitätsmodul
$\alpha$	Gitterkonstante
$\delta^{\Delta t}$	Modellparameter zur Steuerung der Zeitschrittweite (Zeitintegrationsparameter)
$\delta_{ij}$	KRONECKER-Symbol
$\theta$	Raumwinkel
$\boldsymbol{\kappa}^\sigma, \kappa_{ij}^\sigma$	Dielektrizitätstensor bei konstanter mechanischer Spannung und seine Koordinaten
$\kappa$	isotrope Dielektrizitätskonstante
$\boldsymbol{\varepsilon}, \varepsilon_{ij}$	Tensor und Koordinaten der Verzerrung
$\varepsilon$	Dehnung in Richtung der einachsigen Spannung $\sigma$
$\varepsilon^S$	spontane Dehnung
$\boldsymbol{\sigma}, \sigma_{ij}$	Tensor und Koordinaten der mechanischen Spannung
$\sigma$	einachsige Spannung
$\sigma_c$	mechanische Koerzitivspannung
$\varsigma$	Volumenanteilstrom
$\tau$	Zeitmaßstabsverhältnis
$\varphi$	elektrisches Skalarpotenzial
$\phi$	Raumwinkel
$\omega_S$	Oberflächenladung

## Indizierung

### Tiefgestellte Indizes

$( )_{\text{dec}}$	Gesamtvolumenabnahme
$( )_{\text{inc}}$	Gesamtvolumenzunahme
$( )_{\text{lim}}$	geometrische Grenze für ideal ausgerichteten Polykristall
$( )_{\text{max}}$	Maximum
$( )_{\text{min}}$	Minimum
$( )_{\text{ref}}$	Referenzzustand
lateinische Indizes	Tensorindizes 1, 2, 3 entsprechend der Koordinatenrichtungen $x_1, x_2, x_3$ bzw. $x, y, z$
$( )_{,i}$	Kurzform der partiellen Ableitung $\partial( )/\partial x_i$

### Hochgestellte Indizes

$( )^a$	von außen vorgegebene Größe
$( )^r$	remanente Größe
$( )^{\text{rh}}$	mit der rhomboedrischen Phase assoziierte Größe
$( )^t$	mit der tetragonalen Phase assoziierte Größe
$( )^w$	Größe assoziiert mit der Domänenwand
$( )^\alpha, ( )^\beta$	kristallografische Varianten zur Unterscheidung der intrinsischen Dipolrichtungen; 1...6 – sechs Richtungen der tetragonalen Phase, 7...14 – acht Richtungen der rhomboedrischen Phase
$( )^{\alpha \rightarrow \beta}$	mit dem Umklappsystem von $\alpha$ nach $\beta$ assoziierte Größe (Bezugsvariante $\alpha$ )
$( )^{\alpha \leftarrow \beta}$	mit dem Umklappsystem von $\beta$ nach $\alpha$ assoziierte Größe (Bezugsvariante $\alpha$ )

## Abkürzungen

FE-	Finite-Elemente-
MPB	morphotrope Phasengrenze (englisch: morphotropic phase boundary)
PIC151	weiche morphotrope PZT-Keramik von PI Ceramic GmbH
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
RVE	repräsentatives Volumenelement



# Einleitung

PZT-Keramiken sind polykristalline Verbände der Feststofflösung des Bleizirkonats und des Bleititanats in veränderlichen Anteilen. Wie viele andere ferroelektrische Keramiken besitzen sie unterhalb einer bestimmten Temperatur eine ferroelektrische Gitterstruktur, woraus im gepolten Zustand ihre makroskopischen piezoelektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften resultieren. Dies macht sie für vielfältige Sensorik- und Aktorikanwendungen in einem breiten Einsatzbereich interessant. Sie zeichnen sich dabei durch hohe Präzision und Schnelligkeit aus. Von besonderer technischer Bedeutung sind die sogenannten morphotropen PZT-Keramiken, die besonders gute dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften besitzen. Der Begriff morphotrop beschreibt die Gestaltänderung der Gitterstruktur in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Bei ferroelektrischen Keramiken wird er zur Beschreibung eines Phasenüberganges zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Phase verwendet. Morphotrope PZT-Keramiken weisen folglich ein Gemisch aus verschiedenen Gitterstrukturen auf.

Wie bereits erwähnt, bilden sich die gewünschten makroskopischen piezoelektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften erst durch das Polen der Keramik mit einem ausreichend hohen elektrischen Feld aus. Dieses Polen ist mit einer bleibenden Änderung der Mikrostruktur der Keramik verbunden und geht mit einer ferroelektrischen Materialantwort einher. Solches ferroelektrisches Verhalten kann auch während der Anwendung der Keramik durch hinreichend hohe mechanische oder elektrische Lasten hervorgerufen werden. Zum Beispiel kann eine Druckbelastung parallel zu der vorher eingebrachten Polungsrichtung den besonderen mikrostrukturellen Zustand, der die makroskopischen piezoelektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften hervorruft, wieder zerstören. Die Veränderung der Mikrostruktur wird also durch elektrische und mechanische Lasten gleichermaßen hervorgerufen, woraus ein elektromechanisch gekoppeltes Materialverhalten resultiert. Es besteht die Notwendigkeit, das ferroelektrische Verhalten wirklichkeitsgetreu zu beschreiben, um den Polungsprozess in komplexen Bauteilen simulieren sowie die Grenzen der Einsetzbarkeit der Keramiken zur Nutzung des piezoelektrischen oder pyroelektrischen Effekts unter komplexen Lastsituationen abschätzen zu können. Darüber hinaus gibt es Anwendungen, die sogenannten Großsignalanwendungen, die gezielt das ferroelektrische Materialverhalten ausnutzen. Deren modellhafte Beschreibung setzt die Modellierung des ferroelektrischen Materialverhaltens zwingend voraus. Zu diesem Zweck wurden bzw. werden ferroelektrische Materialmodelle entwickelt.

Einen möglichen Ansatz stellen mikromechanische Materialmodelle dar. Diese zielen nicht nur auf die Nachbildung sondern die Vorhersage des makroskopischen Materialverhaltens durch die Berücksichtigung grundlegender mikrostruktureller Eigenschaften des Materials ab. Neben der wirklichkeitsgetreuen Abbildung der Mikrostruktur ist dabei die Verwendung realistischer mikroskopischer Materialparameter notwendig. Die Beurteilung der Qualität eines solchen Modells kann nur anhand von Vergleichen zwischen berechneten und experimentell bestimmten makroskopischen Materialantworten, die nicht in die Modellbildung eingegangen sind, erfolgen.

Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines mikromechanischen Materialmodells zur Vorhersage des makroskopischen Großsignalverhaltens morphotroper PZT-Keramiken. Der Schwerpunkt der Modellgenerierung liegt dabei auf der Berücksichtigung der durch die Gitterstruktur vorgegebenen kristallographischen Varianten sowie der Abbildung der Wechselwirkungen zwischen

den unterschiedlich orientierten Körnern in der Keramik. Ein vorläufiges Modell ist aus dem mikromechanischen Modell von Bürmann [14, 57], welches eine rein tetragonale Gitterstruktur berücksichtigt, durch grundlegende Veränderungen hervorgegangen. Dazu zählen die Verwendung eines dreidimensionalen Kornverbundmodells, die Einführung von Volumenanteilen der kristallographischen Varianten, die Formulierung einer geschwindigkeitsabhängigen Umklappregel sowie die Verallgemeinerung der Triebkraftdefinition. Abgesehen von dem zur numerischen Darstellung des Kornverbundes verwendeten numerischen Ansatz und der vorgeschlagenen Umklappregel, entspricht es in dieser Version im Wesentlichen dem ebenfalls tetragonalen Modell von Liskowsky u. a. [68]. Die vergeblichen Versuche das experimentell beobachtete Verhalten typischer morphotroper PZT-Keramiken zu reproduzieren, machten die Erweiterung der in dem Modell berücksichtigten kristallographischen Struktur erforderlich. Die damit in ersten vorläufigen Rechnungen erreichte bereits qualitativ gute Übereinstimmung der vorhergesagten makroskopischen Materialantworten mit experimentellen Daten führte dazu, den Einfluss dieser erweiterten kristallographischen Struktur tiefgreifender zu untersuchen. Erste mit dem erweiterten Modell berechneten Ergebnisse wurden bereits in [83] veröffentlicht. Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen beziehen sich auf das konkrete Materialsystem PZT. Die Modellierung berücksichtigt keine Temperatureinflüsse und Alterungseffekte. PZT-Keramiken zeigen ein auch technisch relevantes lastgeschwindigkeitsabhängiges Verhalten. Es existiert jedoch ein Bereich moderater Lastgeschwindigkeiten, in dem diese Abhängigkeit nur schwach ausgeprägt ist. Obwohl das geschwindigkeitsabhängige Verhalten durch die Formulierung einer geschwindigkeitsabhängigen Umklappregel im Materialmodell prinzipiell berücksichtigt werden kann, wird hier eine geschwindigkeitsunabhängige Näherung für den oben genannten Lastgeschwindigkeitsbereich umgesetzt.

In Kapitel 1 werden die in diese Arbeit einfließenden Grundlagen aus materialwissenschaftlicher und kontinuumsmechanischer Sicht zusammengefasst. Des Weiteren wird ein Literaturrückblick über vorangegangene Arbeiten zur mikromechanischen Modellierung von ferroelektrischen Keramiken gegeben. Basierend auf Vorarbeiten und in der Literatur veröffentlichten Modellansätzen wird in Kapitel 2 das mikromechanische Materialmodell mit rein tetragonaler kristallographischer Struktur entwickelt. Besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf Vereinfachungen zur Reduzierung der Anzahl der notwendigen mikroskopischen Materialparameter sowie auf der Validierung des Modells hinsichtlich der verwendeten Modellparameter. Abschließend wird ein Vergleich des entwickelten Modells mit einem ähnlichen in der Literatur vorgestellten Modell präsentiert, der die Gültigkeit der numerischen Umsetzung und der getroffenen Vereinfachungen zeigt. In Kapitel 3 schließt sich eine kurze Diskussion zur Formulierung des strukturellen Anfangszustandes im Materialmodell und dessen Einflusses auf die Erstbelastungsantwort an. Zu Beginn des Kapitels 4 wird ein vereinfachter Satz realistischer mikroskopischer Materialkonstanten für morphotrope PZT-Keramiken abgeleitet bzw. abgeschätzt. Damit erfolgt dann die Überprüfung der Tauglichkeit des tetragonalen Modells zur Vorhersage des makroskopischen Verhaltens morphotroper PZT-Keramiken. Basierend auf den Ergebnissen von Kapitel 4 wird in Kapitel 5 die im Materialmodell berücksichtigte Mikrostruktur entsprechend der in morphotropen PZT-Keramiken gefundenen Gitterstrukturen erweitert. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mikrostruktur wird das makroskopische Verhalten berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. In Kapitel 6 werden die in anderen Arbeiten verwendeten Modellansätze auf Basis der in Kapitel 4 und 5 gewonnenen Erkenntnisse diskutiert und bewertet. Abschließend wird die Arbeit in Kapitel 7 zusammengefasst und ein kurzer Ausblick über mögliche weiterführende Arbeiten gegeben.

# 1. Grundlagen

## 1.1. PZT-Keramiken

PZT-Keramiken sind polykristalline Werkstoffe mit einer komplexen in mehrere Skalen zu unterteilenden Mikrostruktur, von der kleinsten Skala beginnend bestehend aus den Grundelementen Elementarzellen, Domänen und Körnern. Im Rahmen einer mikromechanischen Modellierung ihres makroskopischen Verhaltens ist eine genaue Kenntnis dieser Mikrostruktur zwingende Voraussetzung, um die im Material ablaufenden Prozesse abbilden zu können. In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Eigenschaften dieser Mikrostruktur und das daraus resultierende makroskopische Verhalten von ferroelektrischen Keramiken zusammengefasst, wie sie in den in dieser Arbeit vorgestellten Modellierungsansatz einfließen. Für weiterführende Informationen sind die Fachbücher [101, 24, 47] bzw. die Zeitschriftenartikel [76, 51, 109, 97, 100, 104] zu empfehlen.

### 1.1.1. Perowskitische Elementarzelle

Bei PZT-Keramiken handelt es sich um eine Festkörperlösung des Bleizirkonats  $\text{PbZrO}_3$  und des Bleititanats  $\text{PbTiO}_3$  in veränderlichen Anteilen. Die chemische Formel wird in der Form  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-u}\text{Ti}_u)\text{O}_3$  angegeben, wobei  $u$  den molaren Anteil an Titan beschreibt. Im Folgenden wird  $u$  als Ti-Anteil bezeichnet.

PZT kristallisiert, wie eine Vielzahl von technisch relevanten ferroelektrischen Keramiken, in einer Gitterstruktur vom Typ  $\text{ABO}_3$ , die unter dem Namen Perowskit-Struktur bekannt ist. Der Name leitet sich von der gebräuchlichen Bezeichnung „Perowskit“ für natürlich vorkommendes Calciumtitanoxid ab. Oberhalb einer bestimmten von der chemischen Zusammensetzung abhängigen Temperatur  $T_C$ , der CURIE-Temperatur, liegt eine kubische Ionenanordnung mit der Gitterkonstante  $a_0$  vor. Sie kann durch zwei verschiedene Elementarzellen beschrieben werden [101]. Die Ausführungen in der vorliegenden Arbeit beruhen auf der in Abb. 1.1 (a) dargestellten Variante. Im Fall von PZT nimmt entweder ein vierwertiges Titanion  $\text{Ti}^{4+}$  oder ein vierwertiges Zirkoniumion  $\text{Zr}^{4+}$  die Stelle des B-Ions ein und bildet das Zentrum der würfelförmigen Elementarzelle. Es wird umringt von einem Sauerstoffoktaeder aus sechs Sauerstoffionen  $\text{O}^{2-}$ , die sich auf die Würfelflächen verteilen. Die A-Positionen in den Würfelcken nehmen die zweiwertigen Bleiionen  $\text{Pb}^{2+}$  ein.

Anhand der Elementarzelle wird, wie in Abb. 1.1 (a) dargestellt, das kartesische Gitterbezugssystem  $x_{i'}$  mit  $i = 1, 2, 3$  ( $x_{1'}, x_{2'}, x_{3'}$ ) und den Achsen  $x', y'$  und  $z'$  definiert. Die Koordinatenachsen verlaufen parallel zu drei senkrecht aufeinander stehenden Elementarzellenkanten.

### 1.1.2. Kristallografische Eigenschaften und wichtige ferroelektrische Phasen von PZT

Beim Unterschreiten von  $T_C$  findet eine Phasenumwandlung statt. Im Gegensatz zu der paraelektrischen kubischen Phase oberhalb von  $T_C$  weisen die entstehenden Phasen eine geringere Symmetrie verbunden mit einer polaren Achse auf. Die Phasentransformation ist mit einer Verschiebung bestimmter Ionen und der Ausbildung eines intrinsischen elektrischen Dipols,

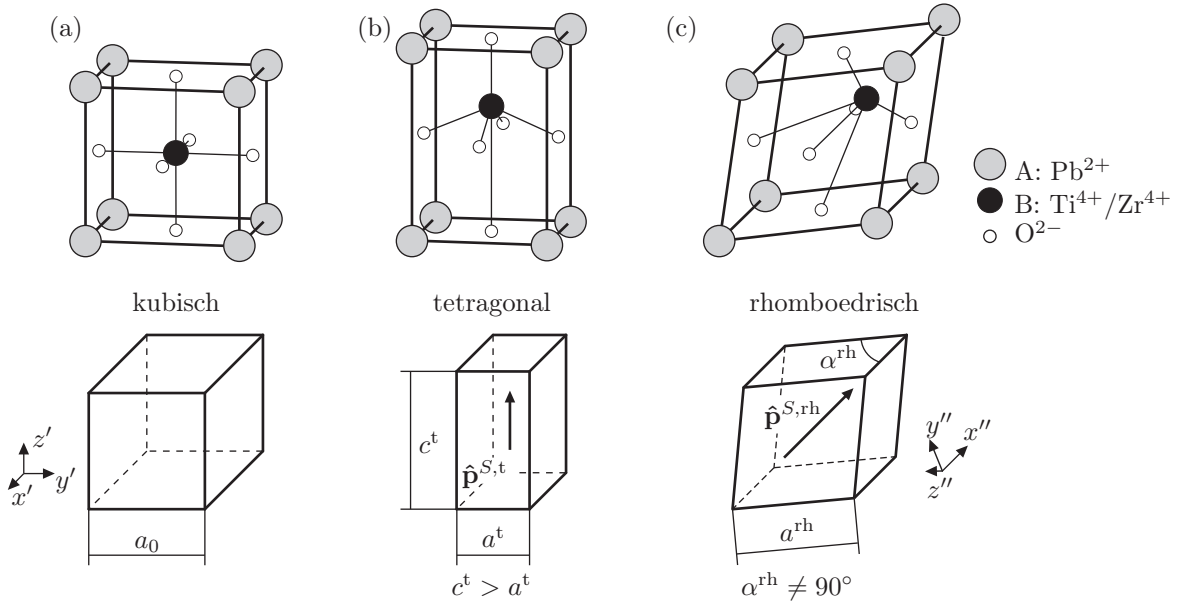


Abb. 1.1.: Auswahl kristallographischer Phasen von PZT-Keramiken: kubisch (a), tetragonal (b) und rhomboedrisch (c).

abgekürzt als intrinsischer Dipol bezeichnet, verbunden. Eine direkte Bestimmung des zugehörigen Dipolmoments  $\hat{\mathbf{p}}^S$  aus der Ionenverschiebung ist nicht möglich, da zusätzliche kovalente Bindungsanteile vorliegen. Durch die Ionenverschiebung ist die Elementarzelle parallel zur Dipolrichtung gestreckt. Je nach Symmetrie der vorliegenden Gitterstruktur existieren mehrere potentielle intrinsische Dipolrichtungen, wobei eine Umorientierung des intrinsischen Dipols zwischen diesen Richtungen infolge von mechanischen oder elektrischen Lasten, die auf die Elementarzelle wirken, möglich ist. Der intrinsische Dipol klappt also von einer Richtung in eine andere um. Diese Eigenschaft wird je nach Ursache für das Umklappen als ferroelastisch bzw. ferroelektrisch bezeichnet. Innerhalb dieser Arbeit wird der Begriff ferroelektrisch stellvertretend für beide Eigenschaften verwendet. Ausgehend vom Typ der Elementarzelle können verschiedene Umklapptypen unterschieden werden, die sich durch gleiche Winkeländerungen der intrinsischen Dipolrichtung infolge des Umklappens auszeichnen. Die verschiedenen durch die Kristallstruktur vorgegebenen intrinsischen Dipolrichtungen werden auch als kristallographische Varianten oder kurz Varianten bezeichnet.

Ausgehend von der speziellen Gitterstruktur leiten sich weitere Eigenschaften ab, die für die Anwendung von PZT-Keramiken eine herausragende Bedeutung haben. Führt eine mechanische Belastung lediglich zu einer Deformation der Elementarzelle längs des intrinsischen Dipols, ohne diesen ferroelastisch umzuorientieren, so ändert sich der Betrag des Dipols reversibel, womit eine reversible dielektrische Verschiebung einhergeht. Dieser Effekt wird als direkter piezoelektrischer Effekt bezeichnet und stellt eine lineare Kopplung zwischen elektrischen und mechanischen Feldern dar. In der Umkehrung beschreibt der inverse piezoelektrische Effekt die ebenfalls reversible Deformation der Elementarzelle infolge eines äußeren elektrischen Feldes. Des Weiteren nimmt der Betrag des dem intrinsischen Dipol zugeordneten Dipolmoments und somit auch die Streckung der Elementarzelle bei sich verringernder Temperatur zu, siehe [88], was als Pyroelektrizität bezeichnet wird. Unterhalb von  $T_C$  weist PZT auf der Gitterebene also ferroelektrische, pyroelektrische und piezoelektrische Eigenschaften auf.

Im Fall von PZT treten je nach dessen chemischer Zusammensetzung (Ti-Anteil) und der



vorliegenden Temperatur unterhalb von  $T_C$  verschiedene ferroelektrische Phasen auf. Für technische Anwendungen besonders wichtig sind dabei die tetragonale und die rhomboedrische Phase, deren Elementarzellen in Abb. 1.1 (b) und (c) schematisch dargestellt sind. Die Ionenverschiebung wird dabei anhand einer Verschiebung des positiven B-Ions veranschaulicht. In der Realität liegt zusätzlich eine Verschiebung der negativen Sauerstoffionen in umgekehrter Richtung vor. Die tetragonale Phase zeichnet sich durch einen intrinsischen Dipol und eine Streckung parallel zu einer Elementarzellenkante mit der Gitterkonstante  $c^t$  aus. Die zugehörige Basis mit der Gitterkonstante  $a^t$  ( $c^t > a^t$ ) ist quadratisch. Die Innenwinkel zwischen den Elementarzellenkanten betragen  $90^\circ$ . Bezogen auf das oben definierte kartesisches Gitterbezugssystem ergeben sich sechs mögliche Orientierungen des intrinsischen Dipols in den Richtungen  $\langle 100 \rangle$ . Änderungen der Orientierung des intrinsischen Dipols infolge Umklappens können entsprechend der Winkeländerung der Dipolorientierung in spezielle Umklapptypen eingeteilt werden. Demnach ist  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ -Umklappen möglich. Bei der rhomboedrischen Phase stellt sich der intrinsische Dipol entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle ein. Infolge der zugehörigen Streckung nimmt die Elementarzelle die Form eines Rhomboeders an. Während die Kanten der Elementarzelle die gleiche Länge  $a^{\text{rh}}$  besitzen, weichen alle Kantenwinkel um denselben Betrag von  $90^\circ$  ab. Üblicherweise wird zur Charakterisierung der Schiefstellung des Rhomboeders der Betrag des spitzen Innenwinkels  $\alpha^{\text{rh}}$  verwendet. Es ergeben sich acht verschiedene Richtungen des intrinsischen Dipols entlang der Raumdiagonalen  $\langle 111 \rangle$ . Ein Umklappen ist dabei mit einer Orientierungsänderung des intrinsischen Dipols von  $70,5^\circ$ ,  $109,5^\circ$  oder  $180^\circ$  verbunden. Die Länge der Elementarzellenkanten der vorgestellten Phasen liegt in PZT-Keramiken in der Größenordnung von 0,4 nm.

Das vereinfachte Phasendiagramm nach Jaffe u. a. [47] in Abb. 1.2 zeigt den Zusammenhang zwischen Temperatur, chemischer Zusammensetzung und Phasen für das PZT-System. Es ist zu erkennen, dass ein Gebiet mit rhomboedrischer Phase bei zirkoniumreichen Keramiken und ein Gebiet mit tetragonaler Phase bei titaniumreichen Keramiken durch eine Phasengrenze, der sogenannten morphotropen Phasengrenze (englisch: morphotropic phase boundary; MPB künftig als Abkürzung der deutschen Bezeichnung verwendet), abgegrenzt werden. Bei Raumtemperatur liegt die MPB bei etwa 47% Ti-Anteil [88]. Dabei darf die MPB nicht als eine harte Grenze zwischen den Phasengebieten verstanden werden. Sie gibt lediglich die chemische Zusammen-

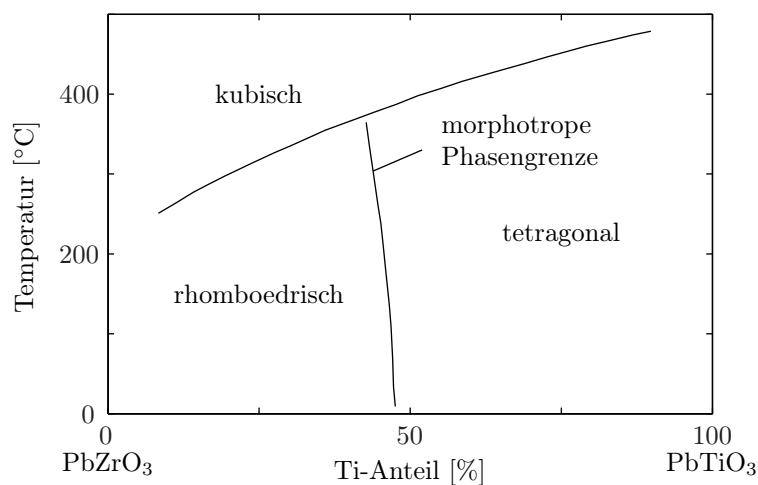


Abb. 1.2.: Vereinfachtes Phasendiagramm für das PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-System nach Jaffe u. a. [47].

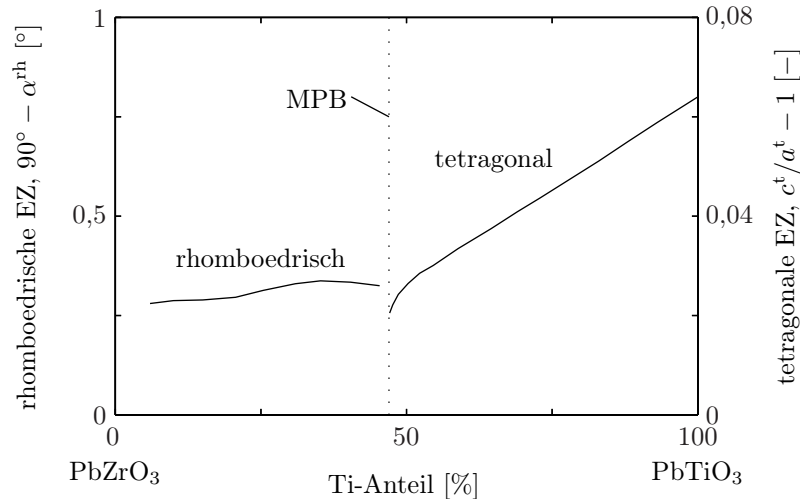


Abb. 1.3.: Gitterkonstanten der tetragonalen und rhomboedrischen Einheitszellen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der PZT-Keramik bei Raumtemperatur nach Jaffe u. a. [47].

setzung für eine konkrete Temperatur an, für die die rhomboedrische und die tetragonale Phase in gleichen Anteilen vorhanden sind. Da die Elementarzellen beider Phasen den gleichen chemischen Aufbau besitzen und die Elementarzellvolumen nur geringfügig voneinander abweichen, bezieht sich diese Aussage sowohl auf gleiche Volumen- und Masseanteile als auch die gleiche Elementarzellenanzahlen. Um die MPB herum existiert demnach ein Übergangsbereich, in dem tetragonale und rhomboedrische Elementarzellen gleichzeitig präsent sind.

Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen der Gitterstruktur lassen den Schluss zu, dass in der Nähe der MPB eine weitere Phase mit monokliner Kristallstruktur auftreten könnte [87, 28, 88, 89]. Aktuelle Versuche haben dies Annahme jedoch nicht bestätigt [59, 104]. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb von einer Phasenmischung aus rhomboedrischer und tetragonaler Phase in der Umgebung der MPB ausgegangen.

Mit Hilfe von experimentellen Verfahren können die Positionen der Ionen im Kristallgitter bestimmt werden. Dies dient zum einen der Klassifizierung der Gitterstruktur und ermöglicht zum anderen die Bestimmung der Gitterkonstanten. Abbildung 1.3 zeigt den Rhomboederwinkel  $\alpha^{\text{rh}}$  der rhomboedrischen Phase und das relative Längenverhältnis von verlängerter Elementarzellenkante  $c^{\text{t}}$  zur Basiskante  $a^{\text{t}}$  für die tetragonale Phase über dem Ti-Anteil bei Raumtemperatur. Während  $\alpha^{\text{rh}}$  über dem gesamten Bereich des rhomboedrischen Gebietes näherungsweise konstant bleibt, ist eine starke Änderung des Streckungsverhältnisses der tetragonalen Elementarzelle über dem Ti-Anteil zu erkennen.

### 1.1.3. Einkristalliner Elementarzellenverbund und Domänen

Als Einkristall bezeichnet man allgemein einen Elementarzellenverbund aus gleichartigen und gleichorientierten Elementarzellen. Für ferroelektrische Kristalle ergeben sich daraus verschiedene Möglichkeiten Einkristalle zu unterscheiden. In dieser Arbeit wird ein materielles Volumen, das oberhalb der CURIE-Temperatur einen solchen Elementarzellenverbund bildet, als Einkristall bezeichnet.

Liegt unterhalb der CURIE-Temperatur nur eine Phase vor, bilden sich beim Unterschreiten von  $T_C$  in einem wie oben definierten Einkristall erfahrungsgemäß Bereiche von Elementarzellen

gleicher intrinsischer Dipolrichtung aus. Diese Bereiche werden Domänen genannt. In der kontinuumsmechanischen Betrachtung werden die Elementarzellen nicht mehr einzeln unterschieden. Zur Charakterisierung der Dipolrichtung wird der spontane Polarisationsvektor  $\hat{\mathbf{P}}^S = \hat{\mathbf{p}}^S/V^{EZ}$  definiert, wobei  $V^{EZ}$  das Volumen der aktuellen Elementarzelle angibt. Der Betrag von  $\hat{\mathbf{P}}^S$  wird spontane Polarisation  $P^S$  genannt. Domänen besitzen also auch im äußerlich unbelasteten Zustand eine Polarisation, die als bleibende Polarisation bezeichnet wird. Die lokale Verteilung von  $\hat{\mathbf{P}}^S$  unterliegt dabei in Richtung und Betrag den Vorgaben der Gitterstruktur. Allgemein gelten Gebiete, in denen eine bleibende Polarisation vorliegt, als gepolt. Sie besitzen also eine Polung. Die Polungsrichtung beschreibt die Richtung der bleibenden Polarisation.

Untereinander sind Domänen durch Domänenwände getrennt. Es ist bekannt, dass sich in ferroelektrischen Keramiken je nach Kristallstruktur typische Domänengeometrien und Domänenmuster ausbilden. Dabei wird die Orientierung der Domänenwand vorrangig durch die Änderung der intrinsischen Dipolrichtung und der damit möglicherweise einhergehenden Änderung der Elementarzellengeometrie über die Domänenwand hinweg bestimmt. Zum Beispiel unterscheidet man in tetragonalen Einkristallen zwei verschiedene Wandtypen. Grenzen zwei Gebiete entgegengesetzter Polung aneinander, verläuft die Wand in der Regel parallel zur Polungsrichtung der angrenzenden Gebiete. Man bezeichnet eine solche Wand als  $180^\circ$ -Wand. An  $90^\circ$ -Wänden stehen die Polungsrichtungen der angrenzenden Domänen dagegen senkrecht aufeinander. In diesem Fall verläuft die Wand unter einem Winkel von näherungsweise  $45^\circ$  zu den Polungsrichtungen [69]. Typische Domänenformen sind Nadeln bzw. Schichten mit einem Nadeldurchmesser bzw. einer Schichtdicke in der Größenordnung von ca. 100 nm bis  $1 \mu\text{m}$  [76, 69, 108, 104]. Solche Nadeln bzw. Schichten werden in ihrer Längen- bzw. Flächenausdehnung durch andere Domänen oder die Ränder des Einkristalls begrenzt. Experimentelle und theoretische Untersuchungen haben ergeben, dass die Domänenwände eine Dicke in der Größenordnung der Abmessung einer Elementarzelle, also ca. 0,4 nm, haben [76, 58, 90, 77, 48]. Im Vergleich zu den typischen Abmessungen der Domänen handelt es sich demnach um sehr scharfe Übergänge. Eine Besonderheit stellen homogen gepolte Einkristalle dar, die lediglich eine Domäne besitzen.

Die Änderung der Polung eines Einkristalls ist durch das Umklappen von intrinsischen Dipolen möglich, womit eine Änderung der Domänenstruktur einhergeht. Dabei werden zwei prinzipielle Mechanismen unterschieden. Wird auf einen homogen gepolten Einkristall eine ausreichend hohe äußere Last aufgebracht, die eine andere Polungsrichtung begünstigt, bilden sich erfahrungsgemäß an den Rändern des Einkristalls neue Domänen. Solche Domänen schließen anfänglich nur eine geringe Anzahl von Elementarzellen ein und werden daher als Domänenkeime

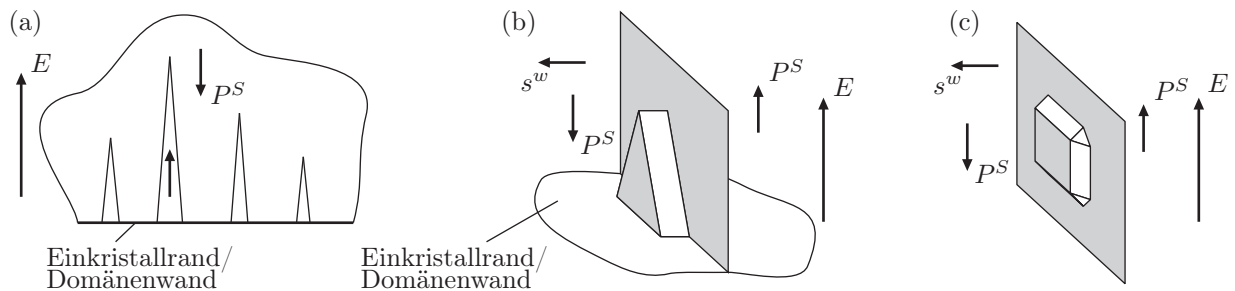


Abb. 1.4.: Veranschaulichung von Umklappvorgängen in Einkristallen infolge des elektrischen Feldes  $E$ : Bildung von Domänen umgekehrter Polarisation (a), Keimbildung bei Wandverschiebung mit dreiecksförmigem (b) und quadratischem Keim (c).

bezeichnet. Dieser Prozess ist in Abb. 1.4 (a) am Beispiel der Bildung von Domänen umgekehrter Polarisierung infolge des elektrischen Feldes  $E$  entgegen der anfänglichen Polungsrichtung veranschaulicht [76]. In nicht homogen gepolten Einkristallen ist eine solche Keimbildung auch an bereits vorhandenen Domänenwänden denkbar. Bestehende Domänen können bei entsprechender Last auf Kosten umliegender Domänen mit weniger begünstigten Polungsrichtungen durch Verschiebung der Domänenwände wachsen. Diese Verschiebung ist nicht mit Materialtransport verbunden. Am Rand der Domänen kommt es zum Umklappen, was den materiellen Bezug der Wand verschiebt. Untersuchungen deuten darauf hin, dass auch dieser Prozess auf der Bildung von Domänenkeimen beruht [80, 100]. Diese Keime bestehen wiederum aus einer sehr geringen Anzahl an Elementarzellen. Ihre Dicke, die dem Betrag der erzeugten Wandverschiebung entspricht, wird in der Größenordnung einer Elementarzelle vermutet. Erste Modelle gingen analog zur Domänenbildung von einer Keimbildung an den Rändern des Einkristalls oder an Schnittlinien der sich bewegenden Domänenwand mit anderen Domänenwänden aus [80], siehe Abb. 1.4 (b). Neuere Untersuchung auf der Basis von molekulardynamischen Simulationen zeigen, dass, wie in Abb. 1.4 (c) dargestellt, auch in ungestörten Wandregionen Keime möglich sind [100]. Demnach können Keime mit Abmessungen von lediglich  $6 \times 6 \times 1$  Elementarzellen bei realistischen Lasten weiter parallel zur Wand wachsen und somit eine Wandverschiebung hervorrufen.

Experimente haben gezeigt, dass ein Zusammenhang zwischen der Lasthöhe und der Geschwindigkeit des Umklappens, das heißt der Domänenkeimbildungsrate bzw. der Domänenwandgeschwindigkeit  $s^w$  in Abb. 1.4, besteht [76, 69, 78, 79, 15]. Mikroskopisch ist dies damit zu begründen, dass mit Lastzunahme der Antrieb auf die Elementarzellen steigt und somit die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten stabiler Keime in einem bestimmten Zeitraum zunimmt [46, 100].

Wie bereits im vorigen Abschnitt dargestellt, liegen in PZT mit chemischen Zusammensetzungen nahe der morphotropen Phasengrenze (MPB) Elementarzellen verschiedener Phasen vor. Welche räumlichen Strukturen sich in solchen mehrphasigen Einkristallen einstellen ist derzeit noch nicht abschließend geklärt. Kürzlich veröffentlichte experimentelle Untersuchungen zeigen, dass neben der aus einphasigen Einkristallen bekannten Domänenstruktur eine sogenannte Nanodomänenstruktur mit um mehrere Größenordnungen kleineren charakteristischen Abmessungen existiert [104]. Aufgrund extrem starker Kristallgitterdeformationen ist es bislang nicht gelungen, die in den Nanodomänen vorkommenden Phasen zu bestimmen. Wenn Gebiete unterschiedlicher Phasen nebeneinander existieren, dann sind diese durch eine räumliche Phasengrenze getrennt. Eine Verschiebung solcher Phasengrenzen wäre infolge einer Transformation zwischen den beteiligten Phasen prinzipiell möglich, unterliegt aber anderen kristallographischen Gesetzmäßigkeiten als ferroelektrisches Umklappen. Park und Shrout haben in [91] gezeigt, dass die extrem hohen Koppeligenschaften von morphotropen  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ -Relaxormaterial (PZN-PT) auf einer durch elektrische Felder hervorgerufenen Phasenumwandlung von rhomboedrischer zu tetragonaler Phase beruhen. Sani u. a. [95] weisen experimentell nach, dass auch in morphotropem PZT lastinduzierte Phasenumwandlungen prinzipiell möglich sind. Diese finden erst bei extrem großen hydrostatischen Drücken mit Druckspannungen über 2 GPa statt. Die Untersuchungen von Kungl u. a. [59] an morphotropen PZT-Proben vor und nach der Polung weisen gleich Anteile von rhomboedrischer und tetragonaler Phase auf. Eine umfassende gerichtete Phasentransformation wie in PZN-PT kann demnach ausgeschlossen werden. Des Weiteren soll an dieser Stelle vorausgreifend erwähnt werden, dass die räumliche Struktur solcher Phasemischungen in dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell nicht erfasst wird, weshalb darauf hier nicht näher eingegangen wird. Es sei noch ergänzt, dass die Herstel-

lung großer Einkristalle aus morphotropem PZT mit Abmessungen in der Größenordnung von Millimetern bisher nicht gelungen ist.

#### 1.1.4. Polykristall

Ferroelektrische Keramiken werden durch Sintern hergestellt und in den meisten Fällen direkt in die gewünschte Form gebracht. Dem eigentlichen Brennvorgang geht eine Reihe von Prozessschritten zur Herstellung der Körner voraus. Dazu gehören: Herstellung oder Gewinnung der Ausgangsmaterialien, Zerkleinern und Mischen, Kalzinieren, Herstellen des Pulvers durch Mahlen sowie Pressen. Der Brennvorgang findet je nach Material bei Temperaturen zwischen 1200 und 1500°C statt. In seiner Gesamtheit ist der Herstellungsprozess ein hoch komplexer Vorgang, dessen Gestaltung in einem hohen Maß auf Erfahrung beruht. Die exakte Durchführung eines jeden Schritts ist Voraussetzung für die Qualität der erzeugten Keramik in Bezug auf ihre mechanische Festigkeit, dielektrische Eigenschaft, Polarisierbarkeit und damit verbunden die erreichbaren piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften.

Die eigentliche Keramik ist demnach ein Polykristall aus einkristallinen Körnern, die durch Korngrenzen voneinander abgegrenzt werden. Jedes Korn besitzt eine zufällige Gitterorientierung. Bei ausreichend großer Anzahl von Körnern liegt eine gleichmäßige Orientierungsverteilung vor. Eine fabrikneue Keramik weist eine zufällige Domänenstruktur auf, so dass keine makroskopische Vorzugsrichtung existiert. Die Keramik besitzt in diesem Zustand isotrope Eigenschaften. In Abb. 1.5 sind die verschiedenen in der Keramik auftretenden Skalen am Beispiel einer tetragonalen Kristallstruktur schematisch zusammengefasst.

Ausreichend hohe makroskopische elektrische Felder und makroskopische mechanische Spannungen, die durch äußere Lasten in der Keramik hervorgerufen werden, führen zur lokalen Umorientierung der intrinsischen Dipole im Sinne von Domänenwandverschiebungen und Domänenkeimbildung in den Körnern. Entsprechend der Lastgeschichte stellt sich eine ausgerichtete Domänenstruktur ein. Die konkrete Gestalt der Domänen wird neben den makroskopischen Feldern maßgeblich durch die Gittereigenschaften selbst, durch die intrinsischen Eigenschaften der Domänenwände, der räumlichen Phasengrenzen (falls vorhanden) und der Korngrenzen sowie durch Kornwechselwirkungen beeinflusst. Letztere resultieren aus Inkompatibilitäten zwischen den Körnern, welche durch unterschiedliche remanente Verzerrungs- und Polarisationszustände benachbarter Körner hervorgerufen werden. Beim Erhitzen einer vorbelasteten Keramik über die CURIE-Temperatur geht die ausgerichtete Domänenstruktur in den Körnern verloren. Nach Abkühlen liegt wieder ein isotropes Material vor. Entsprechend diesem Vorgang sollen im Folgenden Keramiken mit einer zufälligen Domänenstruktur als getemperte Keramiken bezeichnet werden [97].

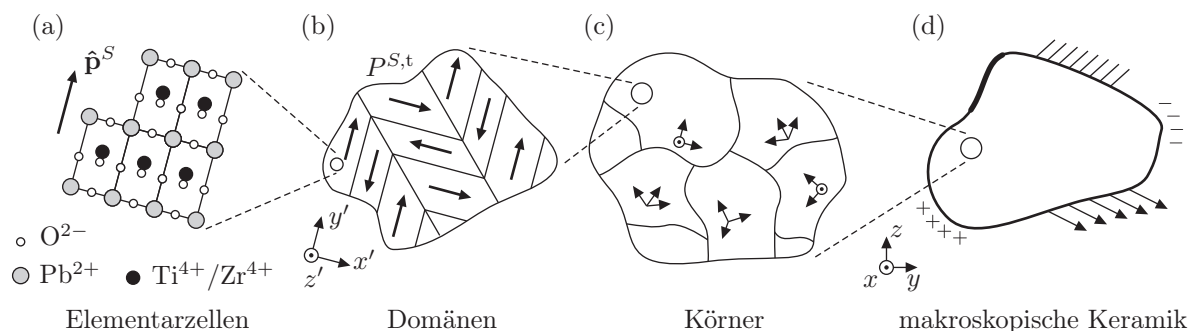


Abb. 1.5.: Materielle Skalen in einer tetragonalen ferroelektrischen Keramik.

Das Umklappen kann zu einer bleibenden makroskopischen Polarisation  $\tilde{\mathbf{P}}^r$  und zu einer bleibenden makroskopischen Verzerrung  $\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}^r$  führen. Anstelle von bleibend wird meist der Begriff remanent verwendet. Makroskopisch erscheint dieses Verhalten irreversibel. Unter zyklischen Lasten stellen sich also Hysteresen ein. Ausgehend von einer getemperten Keramik hängt die makroskopische Materialantwort nicht von der Lastrichtung ab. PZT-Keramiken sind damit ferroelektrisch isotrop. Diese Eigenschaft stellt einen prinzipiellen Unterschied zwischen Keramik und Einkristall dar, bei dem die Ausprägung der bleibenden Antwort maßgeblich von der Orientierung der Last bezüglich des Gitters bestimmt wird.

Das Einbringen einer remanenten Polarisation bezeichnet man als Polen. Es erfordert in jedem Fall eine ausreichend hohe elektrische Last. Dadurch erhält die Keramik die für die meisten Anwendungen gewünschten pyro- bzw. piezoelektrischen Eigenschaften. Der Polungsprozess unterscheidet sich je nach Material. In einigen Fällen ist ein zügiges Polen bei Raumtemperatur möglich, während andere Keramiken nur bei erhöhter Temperatur (unterhalb von  $T_C$ ) und langen Haltezeiten gepolt werden können. Die gepolte Keramik besitzt transversalisotrope Eigenschaften unabhängig von der zu Grunde liegenden Kristallstruktur. Makroskopisch liegt nur eine Vorzugsrichtung, die Polungsrichtung, vor. Die Richtungen in der Ebene senkrecht zur remanenten Polarisation sind wegen der statistischen Verteilung der Körner gleichberechtigt.

Das makroskopische Materialverhalten wird als gekoppeltes ferroelektrisch/ferroelastisches Verhalten bezeichnet. Je nach Bauteilgeometrie, Anfangszustand der Keramik und Lastart kann auch rein ferroelektrisches Verhalten bei Abwesenheit makroskopischer mechanischer Spannungen sowie rein ferroelastisches Verhalten bei Abwesenheit makroskopischer elektrischer Felder vorliegen. In der Literatur werden zwei Standardlastfälle angegeben, die zur Charakterisierung und Veranschaulichung dieser Sonderfälle herangezogen werden.

Zur Veranschaulichung des makroskopisch ferroelektrischen Verhaltens wird die Materialantwort auf das veränderliche homogene elektrische Feld  $\tilde{E}$  mit konstanter Richtung betrachtet. Abbildung 1.6 zeigt eine typische ferroelektrische Antwort am Beispiel der weichen morphotropen PZT-Keramik PIC151 (PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland) aufgenommen von Zhou [109]. Ausgehend von einer getemperten Keramik führt die Erhöhung des elektrischen Feldes in einer ersten Phase (Phase 1) zu einem moderaten und in einer zweiten Phase (Phase 2) zu einem sehr starken Anstieg der dielektrischen Verschiebung  $\tilde{D}$ , der in einer dritten Phase (Phase 3) wieder abflacht (Abb. 1.6 (a)). Unter Annahme einer additiven Zerlegung von  $\tilde{D}$  in einen reversiblen und den remanenten Anteil kann das Verhalten in den einzelnen Phasen wie folgt interpretiert werden. In Phase 1 sind die durch  $\tilde{E}$  hervorgerufenen Triebkräfte auf die intrinsischen Dipole noch relativ klein, so dass der Anteil der remanenten Polarisation an der Gesamtantwort klein ist. In Phase 2 ist dagegen ein sehr starker Zuwachs an remanenter Polarisation im Verhältnis zur reversiblen Polarisation zu verzeichnen. Dies kann damit begründet werden, dass in der gesamten Keramik Umklappprozesse aktiv sind. Das Abflachen der Kurve am Ende der Belastung (Phase 3) wird im Allgemeinen damit begründet, dass der mögliche Beitrag der Körner an der remanenten Polarisation aufgebraucht ist und somit der Zuwachs der dielektrischen Verschiebung vorwiegend durch den reversiblen Anteil bestimmt wird. Man bezeichnet dies als Sättigung. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass bei einer wirklichen Sättigung die Anstiege der Materialantwort von Be- und Entlastung am Lastumkehrpunkt identisch sein müssten. Die in Abb. 1.6 dargestellten Materialkurven widersprechen dieser Ansicht. Schlussfolgernd ist also zu bemerken, dass auch in Phase 3, der Zuwachs in  $\tilde{D}$  mit remanenten Beiträgen einhergeht. Aufgrund der elektromechanischen Kopplung folgt zusätzlich eine Dehnungsantwort  $\tilde{\varepsilon}$  parallel zu  $\tilde{E}$ , die in Abb. 1.6 (b) dargestellt ist. Der Verlauf der Erstbelastungskurve stimmt prinzipiell mit dem Verlauf der Erstbelastungskurve von  $\tilde{D}$

überein. In Phase 1 ist jedoch kein Zuwachs der Dehnung zu erkennen, da die isotrope Keramik keine piezoelektrischen Eigenschaften besitzt. Erst durch das Einbringen der remanenten Polarisation kommt es zu einer piezoelektrischen Kopplung. In Phase 2 und 3 sind somit ein reversibler Anteil infolge der piezoelektrischen Kopplung und ein remanenter Anteil aufgrund von Umklappen am Zuwachs von  $\tilde{\varepsilon}$  beteiligt. Abbildung 1.6 zeigt außerdem die ferroelektrische Antwort auf einen bipolaren Lastzyklus nach der Erstbelastung. Die Materialantwort kann dabei wiederum in die drei diskutierten Phasen eingeteilt werden. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Entlastungskurve nichtlinear ist, was auf bereits einsetzende Umklappprozesse, dem so genannten Rückklappen, hindeutet. Die Hysterese der dielektrischen Verschiebung wird Polarisationshysterese genannt. Die Dehnungshysterese wird wegen ihrer typischen Form als Schmetterlingskurve bezeichnet. Im eingeschwungenen Zustand ist die Polarisationshysterese antisymmetrisch, die Schmetterlingskurve symmetrisch bezüglich  $\tilde{E}$ . Der Schnittpunkt der Polarisationshysterese mit der positiven Abszisse wird als makroskopisches elektrisches Koerzitivfeld  $\tilde{E}_c$  bezeichnet.  $\tilde{E}_c$  gibt eine charakteristische Feldstärke an, in deren Umgebung der wesentliche Teil der Mikrostrukturumorientierung stattfindet (ohne Einwirken mechanischer Lasten). Folgt die Entlastung nach einer Belastung, während der ein deutliches Abflachen der Antwortkurve zu erkennen war, kann  $\tilde{E}_c$  als unabhängig von der maximalen elektrischen Feldstärke  $\tilde{E}_{\max}$  angesehen werden [97]. Die unterschiedlichen Formen beider Hysteresen lassen sich wie folgt erklären. Die Umkehr der intrinsischen Dipolrichtungen führt zum Vorzeichenwechsel der dielektrischen Verschiebung (Umpolen). Dabei bleibt die Richtung der gestreckten Elementarzellenachse jedoch unverändert, woraus auch nach dem Umpolen eine positive Dehnung resultiert. Die Polungsumkehr selbst geht nicht nur mit 180°-Klappen einher, womit die auf einen kleinen Lastbereich beschränkte Verringerung von  $\tilde{\varepsilon}$  erklärt werden kann. Das Minimum liegt bei  $|\tilde{E}| \approx \tilde{E}_c$ . Das rein ferroelektrische Verhalten bleibt auf einfache Bauteilgeometrien und Belastungen beschränkt, da aufgrund der piezoelektrischen Kopplung und der remanenten Dehnung in komplexen Bauteilen im Allgemeinen mechanische Spannungen induziert werden, die auf das Umklappen rückwirken.

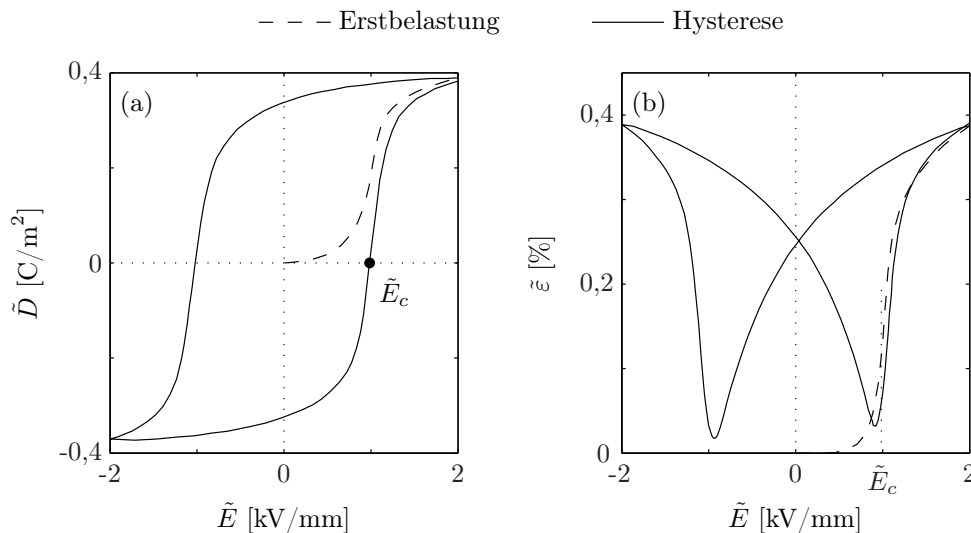


Abb. 1.6.: Makroskopische ferroelektrische Antwort des weichen morphotropen PZT PIC151 bei bipolarer elektrischer Belastung mit bereichsweise konstanter Lastgeschwindigkeit von  $\pm 0,08 \text{ kV}/(\text{mm}\cdot\text{s})$  [109]: (a) makroskopische dielektrische Verschiebung mit Polarisationshysterese und (b) makroskopische Dehnung mit Schmetterlingskurve.

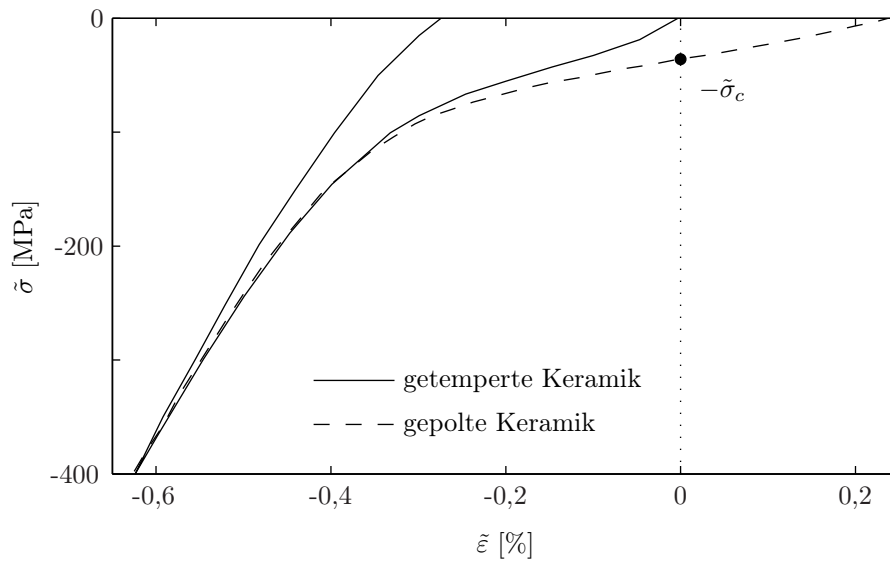


Abb. 1.7.: Makroskopische ferroelastische Antwort der weichen morphotropen PZT-Keramik PIC151 infolge mechanischer Kompression ausgehend von einer getemperten (durchgezogene Linie) und einer in Richtung der Spannung vorgepolten Keramik (Strichlinie) (aus [109]).

Das ferroelastische Verhalten wird durch die in Abb. 1.7 abgebildete makroskopische Materialantwort auf die veränderliche homogene einachsige Spannung  $\tilde{\sigma}$  konstanter Richtung charakterisiert. Experimentelle Untersuchungen von ausgeprägtem ferroelektrischen Verhalten beschränken sich dabei auf Druckbelastungen ( $\tilde{\sigma} \leq 0$ ), da die Keramiken aufgrund ihrer Sprödigkeit keine nennenswerten Zugspannungen ertragen. Selten verwendet eine maximale Zugspannung von 30 MPa [97]. Analog zur obigen Interpretation des ferroelektrischen Verhaltens kann die Erstbelastung einer getemperten Keramik in drei Phasen unterschieden werden. Die nichtlineare Entlastung weist ebenfalls auf Rückklappen hin. Die ferroelastische Antwort führt nicht zu einer Vergrößerung der remanenten Polarisation. Wird eine gepolte Keramik entgegen ihrer Polungsrichtung gedrückt, reduziert sich die remanente Polarisation. Gleichzeitig gehen die piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften der Keramik zurück. Man bezeichnet diesen Vorgang als mechanische Depolarisation. Gepolte Proben weisen im lastfreien Zustand üblicherweise eine remanente Dehnung größer null in Polungsrichtung auf (siehe Abb. 1.6 (b) und 1.7). Diese geht bei mechanischer Depolarisation ebenfalls zurück und wechselt bei ausreichend großer Druckspannung das Vorzeichen. Der Betrag der Spannung, für die die Gesamtdehnung null ist, definiert die makroskopische Koerzitivspannung  $\tilde{\sigma}_c = |\tilde{\sigma}(\tilde{\epsilon} = 0)|$ . Für  $|\tilde{\sigma}| \gg \tilde{\sigma}_c$  nähert sich die Spannungs-Dehnungs-Antwort der Antwort einer getemperten Keramik an. Rein ferroelastisches Verhalten ist ausgehend von einer getemperten Keramik auch in komplexen Bauteilen möglich, sofern ausschließlich mechanische Lasten aufgebracht werden.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass die hier erläuterte Definition des makroskopischen Materialverhaltens lediglich die Art der makroskopisch wirkenden Felder einschränkt. Es ist zu erwarten, dass auf die Elementarzellen bzw. Domänenwände aufgrund der Korninteraktionen in beiden Fällen elektrische Felder und mechanische Spannungen wirken. Mit Blick auf die mikromechanische Beschreibung des Umklappens im Rahmen dieser Arbeit wird das makroskopische Verhalten aus diesem Grund nicht explizit nach ferroelektrisch, ferroelastisch sowie gekoppelt ferroelektrisch/ferroelastisch unterschieden. Ausgenommen sind die makroskopischen Antwort-



ten der oben beschriebenen speziellen Lastfälle, auf die mit den Bezeichnungen ferroelektrische bzw. ferroelastische Materialantwort verwiesen wird.

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die makroskopische Materialantwort von der Geschwindigkeit der aufgebrachten Lasten abhängt [26, 112, 33, 109, 110, 111, 20, 50, 113]. Für eine Vielzahl von technisch interessanten PZT-Keramiken treten jedoch über einem großen Bereich von Lastgeschwindigkeiten bei ausreichend hohen Lastamplituden die typischen Materialantworten mit nur schwach ausgeprägter Geschwindigkeitsabhängigkeit auf. Die in [109] an PIC151 im Bereich von 0,02 bis 0,8 kV/(mm·s) gemessenen makroskopischen Polarisationshysteresen und Schmetterlingskurven weisen nur geringe Unterschiede auf. Deutlich wird dieser Umstand, wenn man das Verhältnis der schnellsten und langsamsten untersuchten Lastgeschwindigkeiten  $0,8/0,02 = 40$  mit dem reziproken Verhältnis der gemessenen remanenten Polarisierungen nach der Entlastung  $(\tilde{P}^r, 0,8 \text{ kV}/(\text{mm}\cdot\text{s}) / \tilde{P}^r, 0,02 \text{ kV}/(\text{mm}\cdot\text{s}))^{-1} = (0,327/0,357)^{-1} = 1,09$  vergleicht. Bei den Versuchen liegen die Geschwindigkeiten des elektrischen Feldes im Bereich von etwa  $0,01 \tilde{E}_c/\text{s}$  bis  $1 \tilde{E}_c/\text{s}$  ( $\tilde{E}_c = 0,985 \text{ kV}/\text{mm}$ , siehe Abb. 1.6). Noch deutlicher wird der geringe Einfluss der Lastgeschwindigkeiten in diesem Geschwindigkeitsbereich bei den in [111, 113] vorgestellten Kompressionsversuchen mit Lastgeschwindigkeiten zwischen 0,25 und 50 MPa/s ( $0,007 \dots 1,4 \tilde{\sigma}_c/\text{s}$  mit  $\tilde{\sigma}_c = 36 \text{ MPa}$ , siehe Abb. 1.7). Auch hier sind nur geringe Unterschiede erkennbar. Die mechanischen Depolarisationsversuche von Dong u. a. [20] an hartem PZT4 mit makroskopischen Spannungsgeschwindigkeiten über  $10^6 \text{ MPa}/\text{s}$  ergeben selbst bei diesen extrem hohen Lastgeschwindigkeiten signifikante Hysteresen und verdeutlichen die Geschwindigkeit des Umklappens. Gleichermaßen zeigen die Ergebnisse von Lupascu u. a. [73], dass ein Umpolen infolge sprunghafter Änderung der elektrischen Spannung von wenig vorbeanspruchtem PIC151 selbst bei moderaten elektrischen Feldstärken ( $2 \text{ kV}/\text{mm} \approx 2\tilde{E}_c$ ) in weniger als  $10^{-4} \text{ s}$  möglich ist. Dabei muss außerdem berücksichtigt werden, dass der maximale beim Umpolen fließende elektrische Strom mittels eines ohmschen Widerstands, der in Reihe zur untersuchten Probe geschaltet war, begrenzt wurde. Diese Schaltung führt zu einem verzögerten Aufbau des elektrischen Feldes in der Probe und somit sogar zu einer scheinbaren Verlangsamung des Polungsvorganges. Gegenstand dieser Arbeit ist die Modellierung des makroskopischen ferroelektrischen Verhaltens in dem oben genannten Lastgeschwindigkeitsbereich von  $0,01 \dots 1 \tilde{E}_c/\text{s}$  bzw.  $0,01 \dots 1 \tilde{\sigma}_c/\text{s}$ .

Anwendungen von ferroelektrischen Keramiken bei konstanten Temperaturen werden in Groß- bzw. Kleinsignalanwendungen unterschieden, je nachdem ob die ferroelektrischen oder lediglich die piezoelektrischen Eigenschaften ausgenutzt werden. Einer Kleinsignalanwendung geht dabei immer eine Großsignalanwendung, nämlich das Polen, voraus. Eine exakte Trennung der Anwendungsarten ist schwierig, da davon ausgegangen werden muss, dass das Umklappen schon bei sehr kleinen makroskopischen Feldänderungen auftritt. Desweiteren wird vermutet, dass Umklappprozesse einen direkten Beitrag zur makroskopischen linearen Materialantwort liefern [25]. Anbusathaiyah u. a. [3] konnten dies für dünne PZT-Filme experimentell nachweisen.

### 1.1.5. Morphotrope PZT-Keramiken

Als morphotrop werden PZT-Keramiken mit chemischen Zusammensetzungen nahe der morphotropen Phasengrenze (MPB) bezeichnet, die bei Raumtemperatur eine Mischung aus tetragonaler und rhomboedrischer Phase aufweisen. Sie besitzen aufgrund ihrer makroskopischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung für technische Anwendungen. Neben hohen Dielektrizitätskonstanten zählen dazu die gute Polarisierbarkeit und die damit verbundene verhältnismäßig starke piezoelektrische Kopplung.

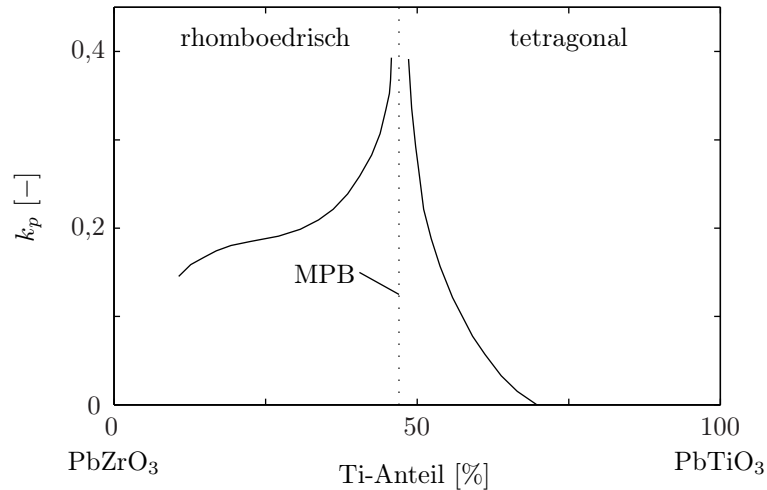


Abb. 1.8.: Koppelfaktor  $k_p$  für die Radialschwingung kreisrunder Scheiben in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der PZT-Keramik als Maß der piezoelektrischen Kopplung nach Jaffe u. a. [47].

Abbildung 1.8 stellt die Abhängigkeit der piezoelektrischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung stellvertretend anhand des polaren Koppelfaktors  $k_p$  dar. Koppelfaktoren geben die Quadratwurzel des Verhältnisses zwischen umgesetzter mechanischer Energie infolge elektrischer Anregung und der dazu aufgenommenen elektrostatischen Energie an [1]. Sie hängen von der Richtung des elektrischen Feldes (elektrische Anregung) zur Polungsrichtung und bei dynamischen Messungen von der Schwingform ab. Im Falle von  $k_p$  wird eine ebene Kreisscheibe zu einer Radialschwingung angeregt. Die Steigerung von  $k_p$  in der Nähe der MPB ist eindrucksvoll zu erkennen. Während über einen weiten Bereich des Ti-Anteils auf der rhomboedrischen Seite der MPB ein geringerer Koppelfaktor als in der Nähe der MPB vorliegt, scheint die piezoelektrische Kopplung bei rein tetragonalen Keramiken nicht vorhanden zu sein. Die guten ferroelektrischen Eigenschaften nahe der MPB werden im Allgemeinen mit der höheren Anzahl von möglichen intrinsischen Dipolrichtungen infolge der Phasemischung erklärt. Anstelle der sechs Varianten in rein tetragonalen oder acht Varianten in rein rhomboedrischen Keramiken sind in Keramiken mit einer Mischung aus rhomboedrischer und tetragonaler Phase 14 Richtungen vorhanden.

Mit Hilfe von experimentellen Untersuchungen auf der Basis von Röntgenbeugung und Neutronenstreuung können der kristallographische Typ der Elementarzellen in den Keramiken und die Gitterkonstanten ermittelt werden. Somit ist es möglich, die Anteile von tetragonaler und rhomboedrischer Phase zu bestimmen. Abbildung 1.9 gibt die Ergebnisse aus den Arbeiten [105, 102, 59] in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung (Ti-Anteil) der PZT-Keramik in der Nähe der MPB wieder. Die Zusammensetzung der Phasemischung hängt dabei nicht nur vom Ti-Anteil sondern auch von anderen Faktoren ab, wie zum Beispiel dem Herstellungsprozess oder der Korngröße [105]. Anhand der in Abb. 1.9 dargestellten Interpolation der Versuchspunkte von Steinhausen u. a. [102] lässt sich der zur MPB gehörende Ti-Anteil bei  $v^t = 0,50$  numerische bestimmen. Er folgt zu 46,14% und weicht damit um etwa 1% Ti-Anteil von der üblichen in der Literatur angegebenen Lage der MPB bei 47% Ti-Anteil [88] ab. Der Grund für diesen Unterschied ist nicht bekannt, die Untersuchungen von Kungl u. a. [59] bestätigen das Ergebnis aus [102].

Durch das Einbringen von Fremdionen in die Keramik, dem sogenannten Dotieren, kön-

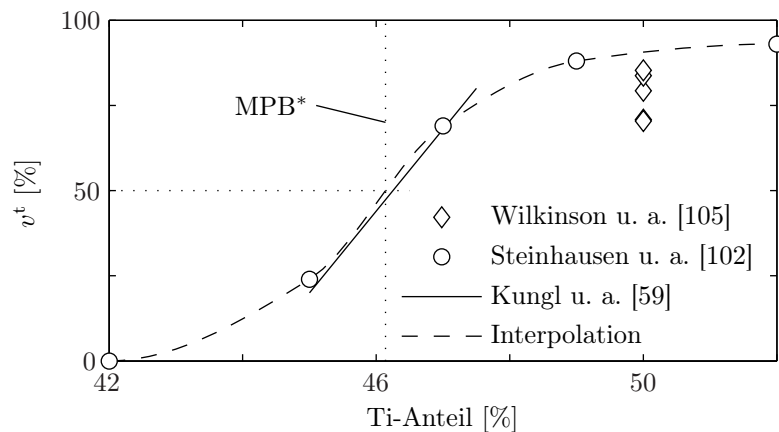


Abb. 1.9.: Experimentell bestimmte Anteile der tetragonalen Phase  $v^t$  in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der PZT-Keramik nahe der MPB (\* – Die Phasengrenze wurde hier anhand der im Bild angegebenen Interpolation bei  $v^t = 50\%$  bestimmt).

nen bestimmte Eigenschaften von PZT-Keramiken modifiziert werden. Neben einer günstigen Beeinflussung des Fertigungsprozesses [8] steht dabei die Anpassung des ferroelektrischen Verhaltens der Keramiken an die jeweiligen Einsatzanforderungen im Vordergrund. Dabei kommen Kationen unterschiedlicher Ladung zum Einsatz, die entweder Bleiionen ( $\text{Pb}^{2+}$ ) oder Titan- ( $\text{Ti}^{4+}$ ) bzw. Zirkoniumionen ( $\text{Zr}^{4+}$ ) ersetzen. Infolge des Einbringens von Ionen mit geringerer Wertigkeit (Akzeptoren) bilden sich Sauerstofflücken zur Kompensation der Ladung aus. Damit ist die Ausbildung eines intrinsischer Dipols (Defektdipol) verbunden, der die Bewegung der Domänenwände behindert [93]. Auf makroskopischer Ebene führt dies zu einem Anstieg der Koerzitivlasten. Man spricht daher von harten PZT-Keramiken. Im Gegensatz dazu zeigen PZT-Keramiken, die mit Ionen höherer Wertigkeit (Donatoren) dotiert wurden bereits bei Raumtemperatur ein deutlich ausgeprägtes ferroelektrisches Verhalten. Als Grund hierfür wird die Reduktion von Defektdipolen infolge der Dotierung und eine damit hervorgerufene Vergrößerung der Domänenwandbeweglichkeit genannt [97]. Diese weichen PZT-Keramiken weisen bei Raumtemperatur neben kleineren Koerzitivlasten auch eine stärkere piezoelektrische Kopplung auf. Vergleichende ferroelektrische Hysteresen für harte und weiche PZT-Keramiken unterschiedlicher Ti-Anteile und Dotierungen sind in der Literatur angegeben [16, 96, 23, 38]. Die Betrachtungen in dieser Arbeit konzentrieren sich auf das Verhalten undotierter PZT-Keramiken bei Raumtemperatur. Da jedoch nur wenige experimentelle Daten für diese vorliegen, werden auch Versuchsergebnisse von weichen PZT-Keramiken zur Bewertung der Simulationsergebnisse herangezogen.

## 1.2. Kontinuumsbeschreibung

Der folgende Abschnitt fasst die Grundgleichungen zur Lösung elektrostatischer und mechanostatischer Randwertprobleme zusammen. Es wird die Koordinatenschreibweise unter Verwendung der EINSTEINSchen Summennotation verwendet. Die Koordinatenwerte eines Tensors hängen vom gewählten Bezugssystem ab. Wie bereits in Abschnitt 1.1 angedeutet, werden aus Gründen der Übersichtlichkeit mehrere kartesische Bezugssysteme verwendet. Um den Bezug der angegebenen Vektorkoordinaten zu unterscheiden, werden (außer beim globalen Bezugssys-

tem) die Koordinatenindizes mit Symbolen versehen. Der Vektor  $\mathbf{p}$  lässt sich beispielhaft in der Form

$$\mathbf{p} = p_i \mathbf{e}_i = p_{i'} \mathbf{e}_{i'} \quad (1.1)$$

schreiben, wobei  $p_i$  mit  $i = 1, 2, 3$  die Vektorkoordinaten von  $\mathbf{p}$  mit Bezug auf die kartesische Basis  $\mathbf{e}_i$  des globalen Bezugssystems beschreibt. Analog symbolisiert  $p_{i'}$  die Vektorkoordinaten von  $\mathbf{p}$  mit Bezug auf die kartesische Basis  $\mathbf{e}_{i'}$  des oben eingeführten Gitterbezugssystems. Entsprechend der Transformationseigenschaft von Tensoren können die Koordinaten mit

$$p_{i'} = c_{i'j} p_j \quad (1.2)$$

ineinander umgerechnet werden. Der Transformationskoeffizient  $c_{i'j}$  entspricht dem Kosinus des durch die Basisvektoren  $\mathbf{e}_{i'}$  und  $\mathbf{e}_j$  eingeschlossenen Winkels. Die im Folgenden in Koordinatenschreibweise aufgeführten Formeln sind größtenteils mit globalem Bezug angegeben. Sie sind aber direkt auf andere kartesische Bezugssysteme anwendbar. Werden den Koordinaten spezielle Werte zugewiesen, geschieht dies in matrixähnlicher Schreibweise.

Bei der mikromechanischen Modellierung des makroskopischen Materialverhaltens werden verschiedene Skalen betrachtet. Um physikalische Größen, die in mehreren Skalen definiert sind, aber unterschiedliche Werte besitzen können, genau zu unterscheiden, werden diese mit zusätzlichen Symbolen gekennzeichnet. Diese Symbole werden über die entsprechende Größe geschrieben und sind von den Bezugssystemkennzeichnungen an den Indizes zu unterscheiden.

In PZT-Keramiken werden lediglich kleine Verzerrungen beobachtet. Zusammen mit der Forderung nach kleinen Rotationen liegen betragsmäßig kleine Verschiebungsgradienten vor, was die Verwendung von infinitesimalen Verzerrungen erlaubt. Die Erfüllung der Feldgleichungen wird an der unverformten Geometrie gefordert.

### 1.2.1. Mikroskale

Auf der Mikroskale werden hier die tatsächliche Korngeometrie, die Domänenstruktur und, falls vorhanden, die Geometrie der räumlichen Phasengebiete unterschieden (siehe Abb. 1.5 (b)). Infolge des Verhältnisses zwischen typischen Domänenabmessungen und der Domänenwanddicke können Domänenwände als scharfe Grenzflächen betrachtet werden, über die hinweg sich die spontane Polarisation und die Materialbeschreibung sprunghaft ändern. Im Volumen wird das verschmierte Gitter mit konstanter Gitterorientierung und konstanter spontaner Polarisation beschrieben. Die Anwendbarkeit der Kontinuumsmechanik ist auf Gebiete mit charakteristischen Abmessungen, die um mindestens eine Größenordnung größer als die charakteristischen Gitterabmessungen ( $\approx 0,4$  nm) sind, beschränkt.

#### *Mechanostatik*

Unter der Annahme, dass keine Volumenkräfte wirken und sich der Körper im statischen Gleichgewicht befindet, nehmen die Impuls- und Drehimpulsbilanzen die Gestalt

$$\hat{\sigma}_{ij,i} = 0 \quad \text{und} \quad \hat{\sigma}_{ij} = \hat{\sigma}_{ji} \quad (1.3)$$

an, wobei  $\hat{\sigma}_{ij}$  die Koordinaten der mikroskopischen Spannung angibt.  $(\ )_{,i}$  beschreibt die partielle Ableitung der Größe  $(\ )$  nach der Koordinate  $x_i$ .

Die linearisierte Verschiebungs-Verzerrungs-Beziehung zur Bestimmung der mikroskopischen Verzerrung  $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$  aus den mikroskopischen Verschiebungen  $\hat{\mathbf{u}}$  für betragsmäßig kleine Verschiebungsgradienten lautet

$$\hat{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{2} (\hat{u}_{i,j} + \hat{u}_{j,i}) . \quad (1.4)$$

Die oben angegebenen Differentialgleichungen verlieren an Unstetigkeitsflächen, an denen sich zum Beispiel die Materialeigenschaften sprunghaft ändern oder eine äußere Flächenkraftdichte  $t_i^a$  aufgebracht wird, ihre Gültigkeit. Zur Wahrung der Kompatibilität und zur Erfüllung der globalen Bilanzen müssen aus diesem Grund entlang solcher Flächen die Sprungbedingungen

$$\hat{u}_i^1 = \hat{u}_i^2 \quad \text{und} \quad \left( \hat{\sigma}_{ij}^2 - \hat{\sigma}_{ij}^1 \right) n_i = -t_i^a \quad (1.5)$$

erfüllt werden. Dabei bezeichnet  $\mathbf{n}$  den vom Gebiet 1 in Richtung des Gebietes 2 gerichteten Einheitsnormalenvektor. Der Rand  $\Gamma$  des betrachteten Körpers kann als eine spezielle Sprungfläche aufgefasst werden, entlang der das Gebiet 2 keine Beiträge liefert. Hierbei müssen zwei prinzipielle Fälle unterschieden werden, da entweder die Verschiebung  $u_i^a$  entlang des Randabschnittes  $\Gamma^u$  oder die Flächenkraftdichte  $t_i^a$  entlang  $\Gamma^t$  ( $\Gamma = \Gamma^u + \Gamma^t$ , für jede Raumrichtung unabhängig) vorgegeben werden können. Damit ergeben sich die mechanischen Randbedingungen in der Form

$$\hat{u}_i = u_i^a \quad \text{entlang } \Gamma^u \quad (1.6)$$

und

$$\hat{\sigma}_{ji} n_j = t_i^a \quad \text{entlang } \Gamma^t . \quad (1.7)$$

Der Einheitsnormalenvektor  $\mathbf{n}$  ist nach außen gerichtet.

### Elektrostatik

Die MAXWELLSchen Gleichungen liefern mit der Ladungsbilanz und dem Induktionsgesetz für den statischen Fall die Grundgleichungen der Elektrostatik. In volumenladungsfreien Gebieten lauten sie

$$\hat{D}_{i,i} = 0 \quad (1.8)$$

und

$$e_{kij} \hat{E}_{j,i} = 0 , \quad (1.9)$$

wobei  $\hat{\mathbf{D}}$  die mikroskopische dielektrische Verschiebung und  $\hat{\mathbf{E}}$  das mikroskopische elektrische Feld angeben. Zur Darstellung des Kreuzproduktes werden die Koordinaten  $e_{kij}$  des Permutationssymbols verwendet. Die Wirbelfreiheit des elektrischen Feldes erlaubt die Definition des mikroskopischen elektrostatischen Skalarpotenzials  $\hat{\varphi}$  mit

$$\hat{E}_i = -\hat{\varphi}_{,i} , \quad (1.10)$$

welches Gl. (1.9) identisch erfüllt. Verkürzt wird  $\hat{\varphi}$  als elektrisches Potenzial bezeichnet.

Analog zur Mechanostatik müssen an Sprungflächen besondere Bedingungen erfüllt werden. Neben der Stetigkeit des elektrischen Potentials

$$\hat{\varphi}^1 = \hat{\varphi}^2 \quad (1.11)$$

liefert die Ladungsbilanz unter Berücksichtigung der vorgegebenen freien Flächenladungsdichte  $\omega_S^a$

$$\left( \hat{D}_i^2 - \hat{D}_i^1 \right) n_i = \omega_S^a . \quad (1.12)$$

Analog zur Mechanostatik leiten sich die Randbedingungen der Elektrostatik ab: Entlang des Randabschnittes  $\Gamma^\varphi$  wird das elektrische Potenzial  $\varphi^a$  und entlang  $\Gamma^\omega$  die freie Flächenladungsdichte  $\omega_S^a$  vorgegeben ( $\Gamma = \Gamma^\varphi + \Gamma^\omega$ ). Somit erhält man

$$\hat{\varphi} = \varphi^a \quad \text{entlang } \Gamma^\varphi \quad (1.13)$$

und

$$\hat{D}_i n_i = -\omega_S^a \quad \text{entlang } \Gamma^\omega , \quad (1.14)$$

wobei Gl. (1.14) die Annahme enthält, dass die dielektrische Verschiebung in der Umgebung des Festkörpers normal zur Randfläche vernachlässigt werden kann. Im Allgemeinen handelt es sich hier um eine Sprungfläche. Können die Felder in der Umgebung des Festkörpers nicht vernachlässigt werden, so ist die Umgebung bei der Lösung des Randwertproblems mit einzu-beziehen.

### Konstitutive Gleichungen

Die Verzerrung und die dielektrische Verschiebung lassen sich unter der Annahme einer additiven Zerlegung jeweils als die Summe eines reversiblen Gitteranteils (Index  $L$ , englisch: lattice) und des spontanen Anteils (Index  $S$ ) schreiben:

$$\hat{D}_i = \hat{D}_i^L + \hat{P}_i^S \quad \text{und} \quad \hat{\varepsilon}_{ij} = \hat{\varepsilon}_{ij}^L + \hat{\varepsilon}_{ij}^S . \quad (1.15)$$

Der spontane Anteil der dielektrischen Verschiebung ist die bereits oben eingeführte spontane Polarisation  $\hat{\mathbf{P}}^S$ . Die Beschreibung der Elementarzellenstreckung als Folge der Ausbildung des intrinsischen Dipols wird mit Hilfe des spontanen Verzerrungstensors  $\hat{\varepsilon}^S$  beschrieben. Dazu wird eine fiktive kubische Bezugsgitterstruktur mit gleichem Volumen wie die Elementarzelle der jeweiligen ferroelektrischen Phase angenommen. Diese Betrachtung rührt von der Phasentransformation beim Überschreiten der CURIE-Temperatur her. Durch die Verwendung des kartesischen Bezugssystems  $x_{i''}$ , dessen  $x''$ -Achse in Richtung des intrinsischen Dipols zeigt (siehe Abb. 1.1 (c)), lassen sich die spontanen Größen, unabhängig davon ob die tetragonale oder rhomboedrische Phase betrachtet wird, in der Form

$$\left[ \hat{P}_{i''}^S \right] = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} P^S \quad \text{und} \quad \left[ \hat{\varepsilon}_{i''j''}^S \right] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix} \varepsilon^S \quad (1.16)$$

schreiben. Die skalaren Größen spontane Polarisation  $P^S$  und spontane Dehnung  $\varepsilon^S$  stellen dabei den Betrag des intrinsischen Dipols bezogen auf das Elementarzellenvolumen sowie die

Streckung der Elementarzelle in Richtung des intrinsischen Dipols bezogen auf das kubische Bezugsgitter für die jeweilige ferroelektrische Phase dar. Die spontane Dehnung lässt sich aus den Gitterkonstanten der ferroelektrischen Phasen bezogen auf das Bezugsgitter (Gitterkonstante  $a_0$ ) berechnen. Für die tetragonale Phase beschreibt sie die Verlängerung einer Bezugskante von der Länge  $a_0$  auf die Länge  $c^t$  womit unter Berücksichtigung der Volumengleichheit  $\varepsilon^{S,t}$  durch

$$\varepsilon^{S,t} = \frac{c^t - a_0}{a_0} \quad \text{mit} \quad a_0 = \sqrt[3]{c^t a^2} \quad (1.17)$$

gegeben ist. Für die rhomboedrische Phase ergibt sich  $\varepsilon^{S,rh}$  dagegen aus dem Elementarzellwinkel zu

$$\varepsilon^{S,rh} = \left| \frac{\pi}{2} - \alpha^{rh} \right| \quad \text{mit} \quad a_0 = a^{rh} . \quad (1.18)$$

Es muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Achse  $x''$  gegenüber dem Bezugsgitter gemäß der möglichen intrinsischen Dipolrichtungen, die durch die konkrete ferroelektrische Phase vorgegeben sind, nur spezielle Richtungen annehmen kann. Die spontanen Größen  $P^S$  und  $\varepsilon^S$  sind temperaturabhängige Materialkonstanten.

Bei der Betrachtung von Phasengemischen mit räumlich getrennten Phasengebieten muss das im Allgemeinen unterschiedliche Elementarzellvolumen beider Phasen berücksichtigt werden. Auf der mikroskopischen Skala führt dies zu geometrischen Inkompatibilitäten unabhängig von den unterschiedlichen ferroelektrischen Eigenschaften der Phasen. Werden Phasentransformationen zugelassen, kann eine Volumenänderung auftreten. Aus diesem Grund muss ein weiterer für alle Phasen gleicher kubischer Gitterbezug definiert werden. Die sich damit ergebende bleibende Volumendehnung kann in dem spontanen Verzerrungstensor als isotroper Dehnungsanteil erfasst werden. Wird beispielsweise ein kubischer Bezug mit dem Elementarzellvolumen  $V^{EZ,t}$  der tetragonalen Zelle gewählt, so bleibt die spontane Verzerrung der tetragonalen Phase unverändert, und die spontane Verzerrung der rhomboedrischen Phase (Elementarzellvolumen  $V^{EZ,rh}$ ) lässt sich mittels

$$\left[ \hat{\varepsilon}_{i''j''}^{S,rh} \right] = \begin{bmatrix} \varepsilon^{S,rh} + \varepsilon^V & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon^{S,rh}/2 + \varepsilon^V & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon^{S,rh}/2 + \varepsilon^V \end{bmatrix} \quad \text{mit} \quad \varepsilon^V = \frac{1}{3} \left( \frac{V^{EZ,rh}}{V^{EZ,t}} - 1 \right) \quad (1.19)$$

ausdrücken.

Die reversiblen Gitterbeiträge zur Gesamtverzerrung und dielektrischen Gesamtverschiebung werden mit Hilfe der konstitutiven Gleichungen

$$\hat{\varepsilon}_{ij}^L = \hat{\varepsilon}_{ij} - \hat{\varepsilon}_{ij}^S = \hat{S}_{ijkl}^E \hat{\sigma}_{kl} + \hat{d}_{kij} \hat{E}_k , \quad (1.20)$$

$$\hat{D}_i^L = \hat{D}_i - \hat{P}_i^S = \hat{d}_{ikl} \hat{\sigma}_{kl} + \hat{\kappa}_{ik}^\sigma \hat{E}_k . \quad (1.21)$$

durch die mechanische Spannung und das elektrische Feld ausgedrückt. Dabei beschreiben  $\hat{\mathbf{S}}^E$ ,  $\hat{\mathbf{d}}$  und  $\hat{\boldsymbol{\kappa}}^\sigma$  die mikroskopische mechanische Nachgiebigkeit bei konstantem elektrischen Feld, die piezoelektrischen Dehnungskonstanten sowie die Permittivität bei konstanter Spannung. Die Struktur dieser anisotropen Materialtensoren hängt von der jeweiligen Kristallstruktur ab. Die rhomboedrische Kristallstruktur ist transversalisotrop mit einer Vorzugsrichtung in Richtung der spontanen Polarisation. Die konstitutiven Größen  $\hat{\mathbf{S}}^E$ ,  $\hat{\mathbf{d}}$  und  $\hat{\boldsymbol{\kappa}}^\sigma$  enthalten demnach fünf, drei und zwei unabhängige Materialparameter [21]. Die Hauptachsendarstellung im Koordinatensystem  $x_{i''}$  ist von der genauen Orientierung der Achsen  $y''$  und  $z''$  unabhängig. Die

tetragonale Kristallstruktur besitzt eine noch geringere Symmetrie und ist daher orthotrop mit zwei Symmetrieebenen gleicher Eigenschaften. Aus diesem Grund weist die mechanische Nachgiebigkeit sechs unabhängige Materialparameter auf. Liegen die Achsen  $y''$  und  $z''$  parallel zu den Kanten der Elementarzellenrundfläche, fallen die Koordinatenebenen des Bezugssystems  $x_i''$  mit den Symmetrieebenen der Elementarzelle zusammen.

### *Modellierung von Umklappprozessen*

Im Rahmen der Kontinuumstheorie ist eine Beschreibung der Keimbildungsprozesse bei der Bildung neuer Domänen bzw. bei der Verschiebung von Domänenwänden nicht möglich. Die Modellierung von Umklappprozessen auf der mikroskopischen Skala gelingt lediglich durch die Darstellung effektiver Domänenwandverschiebungen. Die Bildung neuer Domänen kann nur durch die Annahme geometrisch vordefinierter Domänen bestehend aus einer Vielzahl von Elementarzellen untersucht werden. Wie bereits oben beschrieben, ist aufgrund des Größenverhältnisses Domänenwanddicke zu Domänenabmessung die Modellierung von Domänenwänden als Sprungflächen gegeben.

Einen oft verwendeten physikalischen Zugang stellt die Betrachtung der Änderung der Gesamtenergie des untersuchten Systems infolge der Änderung der Domänengeometrie bzw. der Entstehung neuer Domänen dar. Zusätzliche Effekte, wie zum Beispiel intrinsische Domänenwandenergien, die nicht durch kontinuumstheoretische Modelle bestimmt werden können, bilden zusätzliche Beiträge zur Gesamtenergie [76, 58, 90, 94, 57, 56, 27]. Die Betrachtung der Gesamtenergie stellt allerdings die besondere Bedingung an das System, dass alle vorhandenen Lasten einem Potenzial genügen müssen. Diese Einschränkung schließt eine Übertragung der Theorien auf Probleme mit beliebigen Lasten von vorn herein aus.

Zur Untersuchung der Entstehung neuer Domänen wird die Änderung der Gesamtenergie infolge des Erscheinens einer geometrisch vordefinierten Domäne betrachtet [76, 60, 13, 27, 49, 84]. Dies ist nicht zwangsläufig mit einer Energieverminderung verbunden. Infolge thermischer Fluktuationen können Energiebarrieren überwunden werden, was eine statistische Betrachtung der Domänenbildung erlaubt. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass solche Fluktuationen auf kleine Volumina in der Größenordnung weniger Einheitszellen beschränkt sind [41]. Eine neu gebildete Domäne gilt als stabil, wenn ein weiteres Wachstum der Domäne mit einer Gesamtenergieverringering einhergeht.

Die Beschreibung von Domänenwandverschiebungen, die keiner vordefinierten Geometrieänderung unterliegen, setzt die Definition von Flächentriebkräften verteilt auf den Domänenwänden und die Formulierung einer Beziehung zwischen Domänenwandgeschwindigkeit und Flächentriebkraft voraus. Ersteres gelingt durch die Betrachtung der Änderung der Gesamtenergie infolge differenzieller Wandverschiebungen [70, 54]. Die Formulierung von Kessler und Balke [54] berücksichtigt erstmals die Auswirkung der Änderung von Spannung und elektrischem Feld in den umklappenden Gebieten auf die Gesamtenergie. Diese Betrachtung setzt jedoch mechanisch geklemmte Ränder oder Totlasten voraus. Analog müssen konstante Oberflächenladungen oder ein konstantes elektrisches Potenzial an den Rändern vorherrschen. In der Literatur werden auch andere thermodynamische Potenziale zur Ableitung der Triebkräfte vorgeschlagen [81]. Deren physikalische Bedeutung bleibt jedoch oft ungeklärt. Die Formulierung einer Domänenwandgeschwindigkeitsbeziehung geht auf experimentelle Beobachtungen an einfachen Versuchsanordnungen zurück [78, 79, 15]. Neuere Arbeiten liefern auch theoretische Vorhersagen der Wandgeschwindigkeiten [100].

Die Modellierung der Domänenentwicklung auf der Mikroskala ist mit großem Aufwand ver-



bunden. Zum einen sind die wirklich ablaufenden Vorgänge nur begrenzt verstanden und können somit nur phänomenologisch nachgebildet werden. So ist zum Beispiel die beim Umpolen von anfangs homogen gepolten Einkristallen beobachtete Entstehung nadelförmiger Domänen umgekehrter Polarisation theoretisch nicht geklärt [60, 84]. Zum anderen besteht ein extrem großer Modellierungsaufwand, weshalb Untersuchungen üblicherweise auf einfache zweidimensionale Standardprobleme begrenzt bleiben [57, 55, 81]. Komplexere Anwendungen gelingen nur durch starke Vereinfachungen der Domänenwand- und Materialeigenschaften sowie der numerischen Darstellung der Domänengeometrie [85, 86].

Einen alternativen Zugang zur Modellierung der Domänenstruktur erlaubt die Phasenfeldmethode, bei der die Domänenwände nicht als scharfe Sprungflächen dargestellt werden, sondern eine stetige Änderung der spontanen Polarisation und damit der Elementarzellenstreckung über die Domänenwände hinweg zugelassen wird [106, 107, 103, 82]. Ein Vorteil der Phasenfeldmethode liegt darin, dass die Eigenschaften der Domänenwände direkt im Modellansatz enthalten sind und nicht, wie in der oben dargestellten auf Sprungflächen basierenden Beschreibung, postuliert werden müssen. Im Gegensatz dazu steht jedoch der prinzipielle Widerspruch, die Änderung der spontanen Größen über die Domänenwände, deren Dicke der Größe einer Elementarzelle entspricht, kontinuumstheoretisch aufzulösen. Desweiteren müssen aus praktischen Gründen bei der Modellierung "weichere" Übergänge zugelassen werden. Die wirkliche Domänenstruktur und deren Entwicklung sind aber gerade durch die besondere Schärfe der Domänenwände geprägt.

### 1.2.2. Makroskale

Bei gröberer Betrachtung des Materials werden geometrische Details der Mikrostruktur nicht mehr aufgelöst, sondern verschmiert berücksichtigt. Informationen über die Domänen gehen verloren, bis letztlich auch die Körner nicht mehr zu unterscheiden sind und das Material auf der Makroskale homogen erscheint. Schwankungen der mikroskopischen Felder infolge von Domänen-, Phasengebiets- und Korninteraktionen werden von den makroskopischen Feldern  $\tilde{\sigma}$ ,  $\tilde{\epsilon}$ ,  $\tilde{\mathbf{E}}$ ,  $\tilde{\mathbf{D}}$ ,  $\tilde{\mathbf{u}}$  und  $\tilde{\varphi}$  nicht mehr erfasst. Die Bilanzgleichungen im Volumen (1.3), (1.8) und (1.9) mit den kinematischen Beziehungen (1.4) und (1.10) sowie den Sprung- und Randbedingungen (1.5) - (1.7) und (1.11) - (1.14) bleiben unter Verwendung der makroskopischen Feldgrößen gültig. Die makroskopische remanente Verzerrung und die makroskopische remanente Polarisation der homogenisierten Keramik werden mit  $\tilde{\epsilon}^r$  bzw.  $\tilde{\mathbf{P}}^r$  beschrieben. Im Gegensatz zu den mikroskopischen spontanen Größen  $\hat{\epsilon}^S$  bzw.  $\hat{\mathbf{P}}^S$  sind diese nicht an bestimmte durch das Gitter vorgegebene Richtungen oder Beträge gebunden (siehe ferroelektrische Isotropie, Abschnitt 1.1.4). Unter der Annahme, dass die additive Zerlegung der Verzerrungen und der dielektrischen Verschiebung weiterhin gilt, nehmen die konstitutiven Gleichungen (1.20) und (1.21) unter Verwendung der makroskopischen konstitutiven Parameter  $\tilde{\mathbf{S}}^E$ ,  $\tilde{\mathbf{d}}$  und  $\tilde{\kappa}^\sigma$  die Form

$$\tilde{\epsilon}_{ij} = \tilde{S}_{ijkl}^E \tilde{\sigma}_{kl} + \tilde{d}_{kij} \tilde{E}_k + \tilde{\epsilon}_{ij}^r, \quad (1.22)$$

$$\tilde{D}_i = \tilde{d}_{ikl} \tilde{\sigma}_{kl} + \tilde{\kappa}_{ik}^\sigma \tilde{E}_k + \tilde{P}_i^r. \quad (1.23)$$

an. Die konstitutiven Parameter hängen dabei von  $\tilde{\epsilon}^r$  und  $\tilde{\mathbf{P}}^r$  ab. Demzufolge sind  $\tilde{\mathbf{S}}^E$ ,  $\tilde{\mathbf{d}}$  und  $\tilde{\kappa}^\sigma$  sowie  $\tilde{\epsilon}^r$  und  $\tilde{\mathbf{P}}^r$  Funktionen vom Ort und der Lastgeschichte. Sie erfassen die effektiven makroskopischen, aus der Mikrostruktur hervorgehenden Eigenschaften der Keramik. Wie bereits auf der Mikroskale ist die Anwendbarkeit der Kontinuumstheorie auch auf der Makroskale durch die Strukturabmessungen im Material begrenzt. Die größte Strukturlänge besitzen die Körner, so dass die kontinuumstheoretische Beschreibung auf Gebiete, die um mindestens eine Grö-

ßenordnung größer sind als die Korngrößen von typischerweise  $1 \dots 10 \mu\text{m}$  in PZT-Keramiken, beschränkt bleibt.

### 1.2.3. Mesoskale

Das in dieser Arbeit verwendete mikromechanische Materialmodell verwendet eine dritte, zwischen Mikro- und Makroskale angesiedelte Skale, die als Mesoskale bezeichnet wird [68]. Sie wird benötigt, um den Kornverbund in der polykristallinen Keramik zu modellieren. Einzelne Körner werden unterschieden, wobei sowohl deren Geometrie als auch die tatsächliche Domänenstruktur sowie, falls vorhanden, Gebiete unterschiedlicher Phase nicht realitätsgetreu abgebildet werden. Die mesoskopischen remanenten Größen  $\boldsymbol{\varepsilon}^r$  und  $\mathbf{P}^r$  sowie die mesoskopischen konstitutiven Parameter  $\mathbf{S}^E$ ,  $\mathbf{d}$  und  $\boldsymbol{\kappa}^\sigma$  geben die effektiven Eigenschaften der Körner an. Die Kontinuumsbeschreibung folgt den Gl. (1.3) - (1.21), wobei neben den mesoskopischen Materialtensoren die mesoskopischen Feldvariablen  $\boldsymbol{\sigma}$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{u}$  und  $\varphi$  verwendet werden.

## 1.3. Modellierung des irreversiblen Verhaltens ferroelektrischer Keramiken

Die Vorhersage des makroskopischen Verhaltens ferroelektrischer Keramiken infolge der Lastgeschichte ist das Ziel ferroelektrischer Materialmodelle. Dabei sind bezüglich der Berücksichtigung der Mikrostruktur zwei prinzipielle Ansätze zu unterscheiden. Makroskopische Materialmodelle stellen keinen Bezug zur Mikrostruktur her. Im Gegensatz dazu beziehen mikroelektromechanische Modelle die Eigenschaften und den Zustand der Mikrostruktur mit ein. Vereinfachend wird hier, wie auch im Titel der Arbeit, der Begriff mikromechanisch verwendet. Diese Modelle sind skalenübergreifend. Eine Modellierung der polykristallinen Keramik auf der Mikroebene ist derzeit aufgrund des enormen Modellierungsaufwandes nicht möglich. Aus diesem Grund muss die Mikrostruktur vereinfacht dargestellt werden.

Gegenüber makroskopischen Modellen versprechen mikromechanische Modelle infolge der Berücksichtigung grundlegender physikalischer Eigenschaften der Mikrostruktur eine bessere Vorhersage des makroskopischen Verhaltens mit einer geringeren Anzahl von Materialkonstanten. Besonders unter Belastungsbedingungen, die stark von den häufig einfachen, zur Anpassung der Materialmodelle verwendeten Lastregimen abweichen, werden bessere Ergebnisse erwartet. Der wohl größte Vorteil von mikromechanischen Materialmodellen besteht in der prinzipiellen Möglichkeit, mit ihnen die Auswirkung mikromechanischer im Material vorhandener Strukturen oder ablaufender Prozesse auf das makroskopische Verhalten zu untersuchen. Im Folgenden wird eine Auswahl an wichtigen Arbeiten zur mikromechanischen Modellierung des makroskopischen Materialverhaltens ferroelektrischer Keramiken vorgestellt. Die Arbeiten bis zum Jahr 2000 sind in dem Übersichtsartikel von Kamlah [51] ausführlich dargestellt.

Hwang u. a. stellen in [43] ein erstes mikromechanisches Materialmodell vor. Dieses beinhaltet eine große Anzahl nicht interagierender eindomäniger tetragonaler Körner, welche sich infolge der makroskopischen Lasten entlang der bevorzugten intrinsischen Dipolrichtung (kristallographische Variante) ausrichten können. Die beim Umklappen verrichtete spezifische Arbeit im Vergleich zu einer materialspezifischen Umklappbarriere wird als Umklappkriterium verwendet. Bereits mit diesem einfachen Modell konnte das grundlegende Verhalten wie Polarisationshysterese, Schmetterlingskurve und mechanische Depolarisation nachgebildet werden. Anstelle von diskreten Körnern verwenden Lu u. a. [71] Orientierungsverteilungsfunktionen zur Darstellung der Ausrichtung der intrinsischen Dipole in der Keramik. Huo und Jiang [39, 40] betrachten

ebenfalls diskrete Körner und bilden die Domänenstruktur im Innern der Körner anhand der Massenanteile (gleichbedeutend mit Volumenanteilen) der kristallographischen Varianten ab.

Zur Berücksichtigung der Kornwechselwirkungen wurden verschiedene Konzepte erarbeitet. In den bereits erwähnten Arbeiten von Huo und Jiang [39, 40] wird ein eindimensionaler Kornverbund betrachtet. Aufgrund der unterschiedlichen Polungszustände der einzelnen Körner und der Forderung nach homogener dielektrischer Verschiebung folgen lokale Schwankungen des elektrischen Feldes, welches als Antrieb für die Änderung der Volumenanteile der Varianten in den Körnern wirkt. Eine Verallgemeinerung dieses Vorgehens auf einen mehrdimensionalen Kornverbund sowie gekoppelte elektrische und mechanische Eigenschaften erscheint jedoch schwierig. Aufbauend auf dem monodomänigen Modell von Hwang u. a. [43] wurde von Hwang u. a. [42] sowie Chen und Lynch [17] ein Ansatz auf Basis der ESHELBY-Einschlussmethode [22] entwickelt, in den die remanenten Dehnungs- und Polarisationsinkompatibilitäten zwischen den Körnern und der gemittelten polykristallinen Matrix eingehen. Wie von den Autoren selbst beschrieben, ist dieser Ansatz nicht in der Lage, die räumlichen Schwankungen der elektrischen und mechanischen Felder zwischen angrenzenden Körnern zu erfassen, die jedoch, wie ebenfalls bereits von den Autoren vermutet, einen großen Einfluss auf die Ergebnisse hätten. Dieser Ansatz findet auch in den Arbeiten von Mauck und Lynch [74, 75] Verwendung, wobei dort die Anisotropie der Materialtensoren im Umklappkriterium berücksichtigt wird. Die Erfassung eines mittleren Einflusses benachbarter Körner gelang schließlich Hwang und McMeeking [44, 45] durch einen mittels finiter Elemente modellierten Kornverbundes. Infolge des diskreten Umklappens eines der dort angenommenen monodomänigen Körner treten sehr große Änderungen der im Korn wirkenden mechanischen Spannung und des elektrischen Feldes auf. Der Einfluss dieser Änderungen auf die beim Umklappen verrichtete Arbeit, die wiederum als Umklappkriterium verwendet wurde, wurde erstmals von Kessler und Balke [54] für geklemmte Ränder exakt erfasst und von Bürmann [14, 57] auf ein mikromechanisches Modell angewendet, welches sonst den Modellen aus [44, 45] gleicht.

Das Modell von Huber u. a. [37] kombiniert die Darstellung der Domänenstruktur im Korn mit Hilfe von Volumenanteilen und die ESHELBY-Einschlussmethode zur Beschreibung der Kornwechselwirkungen. Das Umklappkriterium basiert auf der Dissipationsleistung und ist damit frei von zusätzlichen Anforderungen bezüglich der Anzahl umklappender Varianten bzw. an die gestellten Randbedingungen. Das Modell wird in [35] um eine Entwicklungsgleichung für die Volumenanteile vom Typ Änderungsgeschwindigkeit der Volumenanteile in Abhängigkeit von der Triebkraft ergänzt, womit prinzipiell eine geschwindigkeitsabhängige Materialmodellierung möglich wird. Anwendung findet diese Beziehung jedoch zur numerisch günstigen geschwindigkeitsunabhängigen Beschreibung des Materialverhaltens in Verbindung mit einem Potenzansatz, wobei Exponenten viel größer als 1 angenommen werden. In [36] untersuchen Huber und Fleck den Einfluss verschiedener Modellparameter auf die vorhergesagte makroskopische Antwort. Darunter wird auch die Auswirkung anderer kristallographischer Strukturen (rhomboedrische Kristallstruktur sowie tetragonale Kristallstrukturen mit verringerter Anzahl an Varianten) betrachtet. Die Verwendung von Volumenanteilen der kristallographischen Varianten, der dissipationsleistungsbezogenen Triebkraft sowie der Entwicklungsgleichung für die Volumenanteile in Verbindung mit der Verwendung eines FE-Modells des Kornverbundes wurde in einer Vielzahl von Arbeiten verfolgt. Das so formulierte mikromechanische Materialmodell bildet derzeit eine Art mikromechanisches Standardmodell zur Simulation des makroskopischen Verhaltens ferroelektrischer Keramiken. Nach der 2D-Umsetzung in [52, 29, 30] wurde es von Liskowsky u. a. [68], Neumeister und Balke [83] sowie Pathak und McMeeking [92] auf einen dreidimensionalen Kornverbund erweitert.

Weitere Modellansätze beziehen zusätzliche Effekte in die Modellierung ein. Die Arbeitsgruppe um Arockiarajan [19, 4, 6, 5] wählt einen Ansatz mit monodomänen Körnern zur Modellierung des geschwindigkeitsabhängigen Verhaltens. Obwohl in den späteren Arbeiten ein FE-Modell des Kornverbundes verwendet wird, resultieren aus diesem keine Kornwechselwirkungen. Diese werden über Wahrscheinlichkeitsfunktionen, die die Wahrscheinlichkeit des Umklappens der Körner in einem vorgeschriebenen Zeitfenster angeben, empirisch berücksichtigt. Die Wahl der Wahrscheinlichkeitsfunktion definiert außerdem das geschwindigkeitsabhängige Verhalten des Modells. Auch in einer kürzlich erschienenen Arbeit [7], in der zwei Volumenanteile pro Korn zugelassen sind, resultieren die Korninteraktionen aus einem empirischen Ansatz. Huber und Fleck stellen in [35] ein geschwindigkeitsabhängiges Modell auf der Basis der Kristallplastizität und einer Vielzahl von Transformationssystemen vor. Damit ist eine Anordnung von mehreren in ihrer räumlichen Orientierung vordefinierten Körner ohne gegenseitige Wechselwirkung unter Berücksichtigung der Volumenanteile der kristallographischen Varianten zu verstehen. Der Ansatz von Belov und Kreher [11, 10, 12] erweitert dieses Modell um eine modifizierte Umklappregel, in der der Effekt der Temperatur auf die Änderungsgeschwindigkeit der Volumenanteile berücksichtigt wird.

Mit Ausnahme der Arbeit von Chen und Lynch [17] sowie Huber und Fleck [36] beschränken sich die oben genannten Arbeiten auf tetragonale Kristallstrukturen, obwohl eine Vielzahl der Modelle zur Beschreibung von morphotropen PZT-Keramiken entwickelt wurden. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in [17], wo neben einer Mischung aus tetragonaler und rhomboedrischer Phase auch lastinduzierte Transformationen zwischen beiden Phasen zugelassen, jedoch keine signifikanten Unterschiede in den berechneten makroskopischen Kurven beobachtet wurden. Mit Bezug auf die in Abschnitt 1.1.5 beschriebenen Eigenschaften morphotroper PZT-Keramiken ist diese Aussage in Frage zu stellen. Erste Ergebnisse der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen [83] deuten auf einen extrem großen Einfluss der Phasenzusammensetzung auf das makroskopische ferroelektrische Verhalten hin. Die Veröffentlichung von Li und Soh [64] bestätigt dies auf Basis eines ESHELBY-Einschlussmodells.

Ein weiterer zu hinterfragender Punkt in der Mehrzahl der beschriebenen Arbeiten liegt in den verwendeten mikroskopischen Materialkonstanten. Da es nicht gelingt, große PZT-Einkristalle herzustellen, ist eine direkte Bestimmung der Volumeneigenschaften der Einkristalle nicht möglich. Dieser Umstand erklärt, warum die mikromechanischen Parameter an die makroskopischen Kurven angepasst oder aber die an Keramiken bestimmten makroskopischen Parameter direkt auf die Mikroebene übertragen werden. Dabei wird der Einfluss der Parameter auf die Vorhersage der makroskopischen Materialantwort offenbar als gering eingeschätzt. Auf die Bedeutung realistischer mikroskopischer Materialparameter weisen wiederum [83, 64] hin. Während in [83] ein vereinfachter Satz mikroskopischer Materialparameter abgeleitet wird, verwendet [64] realistische spontane Dehnungen der vorliegenden Phasen. Bislang wurde der Einfluss realistischer mikroskopischer Materialparameter auf die Gültigkeit der entwickelten Materialmodelle auch für Materialien mit bekannter Mikrostruktur und vorliegenden mikroskopischen Materialparametern nicht untersucht [65].

## 2. Tetragonales mikromechanisches Materialmodell

### 2.1. Modellierungsansatz

Eine mögliche Methode zur Lösung eines makroskopischen Randwertproblems unter Berücksichtigung des ferroelektrischen Materialverhaltens auf Basis eines Mehrskalensatzes ist in Abb. 2.1 dargestellt. Ein mikromechanisches Materialmodell liefert die effektiven makroskopischen Materialparameter  $\tilde{\mathbf{S}}^E$ ,  $\tilde{\mathbf{d}}$  und  $\tilde{\kappa}^\sigma$  sowie  $\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}^r$  und  $\tilde{\mathbf{P}}^r$  der homogenisierten Keramik an definierten makroskopischen Entwicklungspunkten infolge der Geschichte der makroskopischen mechanischen Spannung  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$  und des makroskopischen elektrischen Feldes  $\tilde{\mathbf{E}}$ . Zudem hängt die Lösung des makroskopischen Randwertproblems von der Entwicklung der makroskopischen Materialparameter sowie der makroskopischen remanenten Größen in den makroskopischen Entwicklungspunkten ab, so dass eine Integration über der Zeit auf der Makroebene notwendig ist. Wie in Abschnitt 1.1.4 bereits dargestellt wurde, beschränkt sich die hier angestrebte Modellierung auf einen Lastgeschwindigkeitsbereich, innerhalb dessen nur eine geringfügige Abhängigkeit der makroskopischen ferroelektrischen Großsignalantwort von der Lastgeschwindigkeit beobachtet wird. Im Rahmen dieser geschwindigkeitsunabhängigen Modellierung übernimmt die Zeit die Rolle eines stetig anwachsenden Last- bzw. Prozessparameters. Ausgangspunkt der Modellierung ist dabei die Repräsentation einer fabrikneuen bzw. getemperten Keramik.

Das in diesem Kapitel vorgestellte Materialmodell ist aus dem mikromechanischen Modell von Bürmann [14, 57], welches auf tetragonalen Körnern basiert, durch grundlegende Modifikationen hervorgegangen. Zu diesen Modifikationen zählen die Verwendung eines dreidimensionalen Kornverbundes, die Einführung von Volumenanteilen der kristallographischen Varianten innerhalb der Körner, die Verallgemeinerung der Triebkraftdefinition sowie die Formulierung einer geschwindigkeitsabhängigen Umklappregel. Abgesehen von der numerischen Darstellung des Kornverbundes und der vorgeschlagenen Umklappregel, entspricht es im Wesentlichen dem ebenfalls tetragonalen Modell von Liskowsky u. a. [68] oder auch Pathak und McMeeking [92].

Das Materialmodell selbst erfasst grundsätzliche Eigenschaften der Mikrostruktur der Keramik auf zwei eingebetteten Skalen, wie aus Abb. 2.2 hervorgeht. Auf der Mesoskala wird ein repräsentatives Volumenelement (RVE) des Kornverbundes verwendet, um die mesoskopische

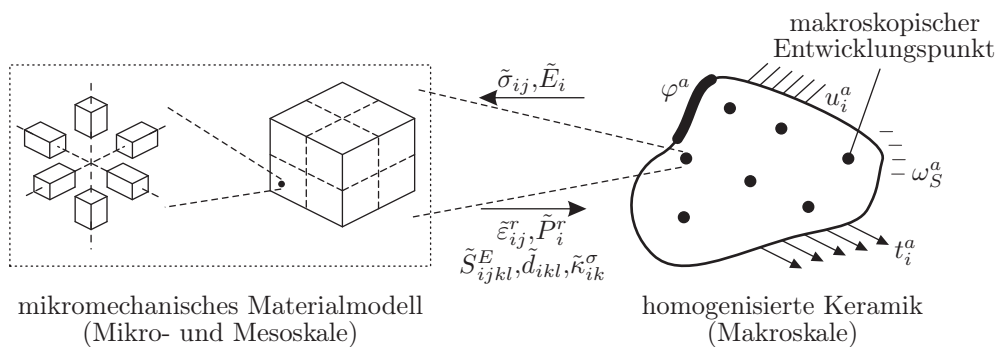


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der Mehrskalensatzes für ferroelektrische Keramiken.

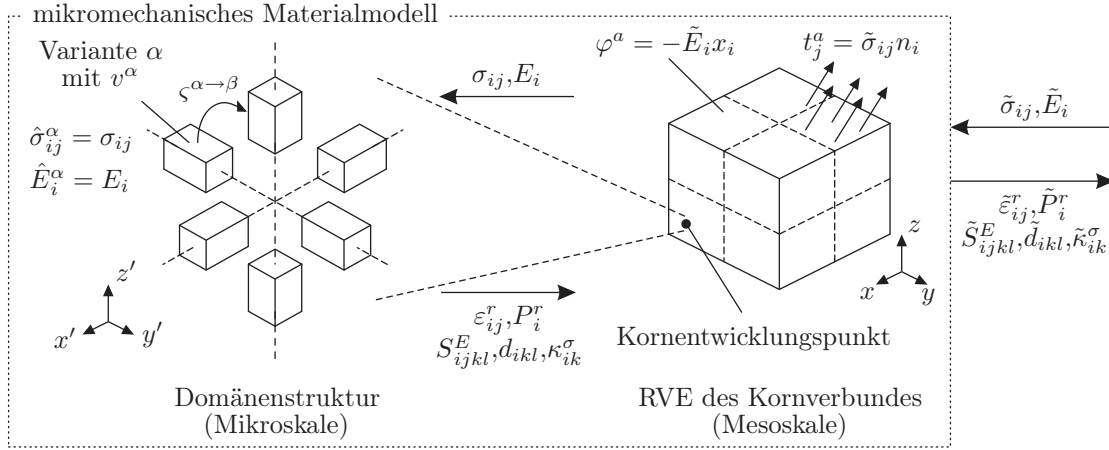


Abb. 2.2.: Zusammenwirken der Mikro- und Mesoskala im mikromechanischen Materialmodell.

Spannung  $\sigma$  und das mesoskopische elektrische Feld  $\mathbf{E}$  zu berechnen. Die Größen  $\sigma$  und  $\mathbf{E}$  charakterisieren die auf die Körner wirkenden mesoskopischen Lasten infolge der makroskopischen Lasten auf den Kornverbund  $\tilde{\sigma}$  und  $\tilde{\mathbf{E}}$  sowie infolge der Kornwechselwirkungen. Die effektiven Korneigenschaften sind durch die mesoskopischen remanenten Größen  $\varepsilon^r$  und  $\mathbf{P}^r$  sowie die mesoskopischen konstitutiven Parameter  $\mathbf{S}^E$ ,  $\mathbf{d}$  und  $\kappa^\sigma$  gegeben. Diese gehen aus einer vereinfachten Darstellung der Domänenstruktur der Körner hervor. Dabei wird die Geometrie der Domänen nicht berücksichtigt. Es werden lediglich die Volumenanteile  $v^\alpha$  der kristallographischen Varianten  $\alpha$  (kristallographisch vorgegebener intrinsischer Dipolrichtungen) verwendet. Die Änderungsgeschwindigkeit dieser Volumenanteile wird mit Hilfe einer empirischen Umklappregel in Abhängigkeit von einer geeigneten Triebkraft beschrieben.

## 2.2. Mikroskala – Kornrepräsentation

### 2.2.1. Darstellung der Domänenstruktur und effektive Eigenschaften

Die Domänenstruktur innerhalb eines Kornes wird durch die Volumenanteile  $v^\alpha$  der kristallographisch möglichen intrinsischen Dipolrichtungen  $\alpha$  (Varianten) erfasst. Dabei gilt:

$$\sum_{\alpha=1}^6 v^\alpha = 1 \quad \text{und} \quad v^\alpha \geq 0. \quad (2.1)$$

Eine geometrische Abbildung der Domänenstruktur ist demnach nicht vorgesehen. Für rein tetragonales Material existieren sechs kristallographische Varianten, so dass  $\alpha$  die Werte 1 bis 6 annimmt. Für jede Variante ist die Richtung des intrinsischen Dipols ( $x''$ -Achse) in dem Gitterbezugssystem  $x_i$  fest definiert (siehe dazu Appendix A.1 Tab. A.1 mit Abb. A.2).

Im Rahmen dieses Modells entsprechen die Volumenanteile den inneren Variablen. Sie definieren den ferroelektrischen Zustand des Materials. Ihre Entwicklung ist von der Lastgeschichte abhängig. Die Auswirkung der Lastgeschichte auf den Materialzustand bis zu einem bestimmten Zeitpunkt (Lastpunkt) ist durch die Volumenanteile zu diesem Zeitpunkt vollständig beschrieben. Ausgangszustand einer Modellierung ist die Darstellung einer getemperten Keramik. Die verwendeten anfänglichen Volumenanteile können auf verschiedene Arten definiert werden. Es hat sich gezeigt, dass die Materialantwort auf Lastgeschichten nach einer Erstbelastung weit

über die makroskopischen Koerzitivlasten hinaus nicht von der Wahl des Anfangszustandes abhängt. Der Einfluss des Anfangszustandes auf die Erstbelastungsantwort wird im Kapitel 3 separat diskutiert.

Zu jeder Variante gehört ein vollständiger Satz mikroskopischer Materialkonstanten  $\hat{\mathbf{S}}^{E,\alpha}$ ,  $\hat{\mathbf{d}}^\alpha$  und  $\hat{\boldsymbol{\kappa}}^{\sigma,\alpha}$  sowie  $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{S,\alpha}$  und  $\hat{\mathbf{P}}^{S,\alpha}$ . Die Koordinaten dieser Tensoren im zu jeder Variante gehörenden System  $x_{i''}$  sind jedoch für alle  $\alpha$  gleich. Diese Materialkonstanten geben die Eigenschaften homogen gepolter Einkristalle an.

Die effektiven Eigenschaften des Kornes, die mittels der mesoskopischen Materialparameter beschrieben werden, ergeben sich durch einfache Mittelung der mikroskopischen Materialkonstanten gewichtet mit den Volumenanteilen:

$$P_i^r = \sum_{\alpha=1}^6 \hat{P}_i^{S,\alpha} v^\alpha \quad (\varepsilon_{ij}^r, S_{ijkl}^E, d_{ikl}, \kappa_{ik}^\sigma \text{ analog}) . \quad (2.2)$$

### 2.2.2. Umklappprozess

#### Umklappkinematik

Infolge von Umklappen kommt es zu einer zeitlichen Änderung der Volumenanteile verbunden mit Volumenströmen zwischen den Varianten. Zu deren Beschreibung werden die Teilvolumenströme  $\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} \geq 0$  als Volumenanteilabnahmen pro Zeit einer Variante  $\alpha$  in Richtung einer Variante  $\beta$  ( $\beta = 1 \dots 6$ ) definiert. Die möglichen Kombinationen von  $\alpha$  und  $\beta$  werden dabei als Umklappsysteme bezeichnet. Ist  $\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} = 0$ , bedeutet dies nicht, dass zwischen den Varianten  $\alpha$  und  $\beta$  kein Volumenaustausch stattfindet. Es kann auch eine Volumenabnahme der Variante  $\beta$  in Richtung  $\alpha$  und damit eine Volumenzunahme der Variante  $\alpha$  vorliegen. Die sich entgegengerichteten Umklappsysteme werden als Umklappsystempaare bezeichnet.

Der Gesamtvolumenabnahmestrom  $\zeta_{\text{dec}}^\alpha$  einer Variante  $\alpha$  folgt aus der Summe aller Abströme

$$\zeta_{\text{dec}}^\alpha = \sum_{\beta=1}^6 \zeta^{\alpha \rightarrow \beta} . \quad (2.3)$$

Die Teilvolumenströme  $\zeta^{\alpha \leftarrow \beta} \geq 0$  von einer Variante  $\beta$  hin zur Variante  $\alpha$  mit

$$\zeta^{\alpha \leftarrow \beta} = \zeta^{\beta \rightarrow \alpha} \quad (2.4)$$

führen wie oben geschildert zu einer Zunahme von  $v^\alpha$ . Der Gesamtvolumenzustrom  $\zeta_{\text{inc}}^\alpha$  hin zur Variante  $\alpha$  ergibt sich demnach zu

$$\zeta_{\text{inc}}^\alpha = \sum_{\beta=1}^6 \zeta^{\alpha \leftarrow \beta} = \sum_{\beta=1}^6 \zeta^{\beta \rightarrow \alpha} . \quad (2.5)$$

Die resultierende Änderungsgeschwindigkeit der Volumenanteile  $\dot{v}^\alpha$  lässt sich somit durch die Addition von Zu- und Abströmen unter Berücksichtigung ihrer Richtung in der Form

$$\dot{v}^\alpha = -\zeta_{\text{dec}}^\alpha + \zeta_{\text{inc}}^\alpha \quad (2.6)$$

schreiben. Dabei gibt  $(\dot{\phantom{x}})$  die Zeitableitung  $d(\phantom{x})/dt$  an.

### Umklappkinetik

Der Antrieb auf das Umklappsystem  $\alpha \rightarrow \beta$  wird durch die Triebkraft  $f^{\alpha \rightarrow \beta}$  beschrieben, die wie in [37] mit Hilfe der mesoskopische Dissipationsleistungsdichte  $p^D$  definiert wird. Dazu wird  $p^D$  durch  $f^{\alpha \rightarrow \beta}$  und die Volumenströme  $\varsigma^{\alpha \rightarrow \beta}$  der Umklappsysteme ausgedrückt.  $p^D$  stellt die Differenz aus der mechanischen und elektrostatischen Gesamtleistungsdichte

$$p = \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} + E_i \dot{D}_i \quad (2.7)$$

sowie der Änderungsgeschwindigkeit der gespeicherten Verzerrungs- und elektrostatischen Energiedichte

$$u^* = \frac{1}{2} [\sigma_{ij} (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^r) + E_i (D_i - P_i^r)] \quad (2.8)$$

auf der Mesoskala dar:

$$p^D = p - \dot{u}^* = \left( \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} + E_i \dot{D}_i \right) - \frac{1}{2} [\sigma_{ij} (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^r) + E_i (D_i - P_i^r)] . \quad (2.9)$$

Mit Hilfe der konstitutiven Gleichungen (1.20) und (1.21) auf der Mesoskala lassen sich die Änderungsgeschwindigkeiten der Gesamtverzerrung und der dielektrischen Verschiebung eliminieren, so dass

$$p^D = \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^r + E_i \dot{P}_i^r + \frac{1}{2} \left( \sigma_{ij} \dot{S}_{ijkl}^E \sigma_{kl} + 2\sigma_{ij} \dot{d}_{kij} E_k + E_i \dot{\kappa}_{ik}^\sigma E_k \right) \quad (2.10)$$

gilt. Unter der Annahme gleicher mikroskopischer Felder  $\hat{\sigma}^\alpha$  und  $\hat{\mathbf{E}}^\alpha$  in allen Varianten (REUSS-Näherung)

$$\hat{\sigma}_{ij}^\alpha = \sigma_{ij} \quad \text{und} \quad \hat{E}_i^\alpha = E_i \quad (2.11)$$

kann die rechte Seite von Gl. (2.10) mit Gl. (2.2) durch die Änderungsgeschwindigkeit der Volumenanteile  $\dot{v}^\alpha$  ausgedrückt werden. Man erhält:

$$p^D = \sum_{\alpha=1}^6 \left[ \sigma_{ij} \hat{\varepsilon}_{ij}^{S,\alpha} + E_i \hat{P}_i^{S,\alpha} + \frac{1}{2} \left( \sigma_{ij} \hat{S}_{ijkl}^{E,\alpha} \sigma_{kl} + 2\sigma_{ij} \hat{d}_{kij}^\alpha E_k + E_i \hat{\kappa}_{ik}^{\sigma,\alpha} E_k \right) \right] \dot{v}^\alpha . \quad (2.12)$$

Da  $\dot{v}^\alpha$  nach Gl. (2.3) - (2.6) selber durch Summation über die Teilvolumenströme  $\varsigma^{\alpha \rightarrow \beta}$  der einzelnen Umklappsysteme definiert ist, folgt durch Einsetzen dieser Gleichungen in Gl. (2.12) eine Doppelsummation. Durch den Austausch der Summationsindizes  $\alpha$  und  $\beta$  in dem Summanden mit  $\varsigma^{\beta \rightarrow \alpha}$  können die diskreten Änderungen der mikroskopischen Materialparameter der Volumenanteile beim Umklappen von  $\alpha$  nach  $\beta$  mit  $\Delta(\ )^{\alpha \rightarrow \beta} = (\ )^\beta - (\ )^\alpha$  eingesetzt werden. Beispielhaft sei dies für das Produkt  $\hat{\varepsilon}_{ij}^{S,\alpha} \dot{v}^\alpha$  gezeigt:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^6 \dot{v}^\alpha \hat{\varepsilon}_{kl}^{S,\alpha} &= \sum_{\alpha,\beta=1}^6 \left( -\varsigma^{\alpha \rightarrow \beta} \hat{\varepsilon}_{kl}^{S,\alpha} + \varsigma^{\beta \rightarrow \alpha} \hat{\varepsilon}_{kl}^{S,\alpha} \right) \\ &= \sum_{\alpha,\beta=1}^6 \left( -\varsigma^{\alpha \rightarrow \beta} \hat{\varepsilon}_{kl}^{S,\alpha} + \varsigma^{\alpha \rightarrow \beta} \hat{\varepsilon}_{kl}^{S,\beta} \right) \\ &= \sum_{\alpha,\beta=1}^6 \varsigma^{\alpha \rightarrow \beta} \Delta \hat{\varepsilon}_{kl}^{S,\alpha \rightarrow \beta} . \end{aligned} \quad (2.13)$$



Damit folgt  $p^D$  in der Form

$$p^D = \sum_{\alpha, \beta=1}^6 f^{\alpha \rightarrow \beta} \zeta^{\alpha \rightarrow \beta} \quad (2.14)$$

mit der Triebkraft

$$f^{\alpha \rightarrow \beta} = \left( \sigma_{ij} \Delta \hat{\varepsilon}_{ij}^{S, \alpha \rightarrow \beta} + E_i \Delta \hat{P}_i^{S, \alpha \rightarrow \beta} \right) + \frac{1}{2} \left( \sigma_{ij} \Delta \hat{S}_{ijkl}^{E, \alpha \rightarrow \beta} \sigma_{kl} + 2 \sigma_{ij} \Delta \hat{d}_{kij}^{\alpha \rightarrow \beta} E_k + E_i \Delta \hat{\kappa}_{ik}^{\sigma, \alpha \rightarrow \beta} E_k \right) \quad (2.15)$$

auf das Umklappsystem  $\alpha \rightarrow \beta$  [63].

Die Triebkraft ist demnach nur durch die sprunghafte Änderung der mikroskopischen Eigenschaften zwischen den Varianten sowie die im Korn wirkende mesoskopische mechanische Spannung und das mesoskopische elektrische Feld bestimmt. Zusätzliche Beiträge von Domänenwänden und Korngrenzen oder durch Wechselwirkungen zwischen den Volumenanteilen untereinander werden nicht berücksichtigt. Es ist wichtig, nochmals darauf hinzuweisen, dass die oben geschilderte Herleitung von  $f^{\alpha \rightarrow \beta}$  auf Basis der mesoskopischen Dissipationsleistung nur unter der Festlegung in Gl. (2.11) möglich ist. Eine Verallgemeinerung der mesoskopischen Herangehensweise auf den Fall nicht gleicher  $\hat{\sigma}^\alpha$  und  $\hat{\mathbf{E}}^\alpha$  ist ausgeschlossen.

Wie oben bereits dargestellt wurde, werden die mesoskopische mechanische Spannung  $\sigma$  und das mesoskopische elektrische Feld  $\mathbf{E}$  wegen der Abhängigkeit der Triebkraft  $f^{\alpha \rightarrow \beta} = f^{\alpha \rightarrow \beta}(\sigma, \mathbf{E})$  als mesoskopische Lasten auf das Korn bezeichnet. Analog werden die makroskopische mechanische Spannung  $\tilde{\sigma}$  und das makroskopische elektrische Feld  $\tilde{\mathbf{E}}$  als makroskopische Lasten auf den Kornverbund zusammengefasst.

Für die in Gl. (2.11) definierte Gleichheit der auf die einzelnen Varianten wirkenden elektrischen Felder und mechanischen Spannungen fällt die oben eingeführte mesoskopische Triebkraftdefinition mit der mikroskopischen Triebkraftdefinition von Kessler und Balke [54] zusammen. Letztere beruht auf der Änderung der Gesamtenergie von Körper und Umgebung infolge lokaler Domänenwandverschiebungen.

Innerhalb eines Umklappsystempaares gilt  $f^{\alpha \rightarrow \beta} = -f^{\beta \rightarrow \alpha}$  wegen  $\Delta(\ )^{\alpha \rightarrow \beta} = -\Delta(\ )^{\beta \rightarrow \alpha}$  sowie der Festlegung in Gl. (2.11). Schließt man zudem die nicht vorhandenen Umklappsysteme  $\alpha = \beta$  aus, lässt sich Gl. (2.14) in der Form

$$p^D = \sum_{\alpha=1}^5 \sum_{\beta=\alpha+1}^6 f^{\alpha \rightarrow \beta} (\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} - \zeta^{\beta \rightarrow \alpha}) \quad (2.16)$$

schreiben.

### Umklappregel

Mit Hilfe der Umklappregel wird die Größe des Volumenstroms  $\zeta^{\alpha \rightarrow \beta}$  in Abhängigkeit von der Triebkraft  $f^{\alpha \rightarrow \beta}$ , vom aktuellen inneren Zustand des Materials (ausgedrückt durch die Volumenanteile) sowie von materialspezifischen Umklappparametern beschrieben. Eine sehr einfache Möglichkeit stellt der funktionelle Zusammenhang

$$\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} = f(f^{\alpha \rightarrow \beta}, \text{Materialparameter}, v^\alpha) \quad (2.17)$$

dar, bei dem lediglich der Volumenanteil der volumenabgebenden Variante  $\alpha$  eingeht. Mit den Gl. (2.3) - (2.6) liefert dieser Ansatz eine geschwindigkeitsabhängige Entwicklung der Volumenanteile und damit der makroskopischen konstitutiven Beziehungen. Unter bestimmten Voraussetzungen ist eine näherungsweise geschwindigkeitsunabhängige Modellierung, wie in dieser Arbeit angestrebt, möglich. Vorrangig muss dabei die Beschränkung auf hinreichend kleine Lastgeschwindigkeiten bezüglich des Zeitmaßstabes der Materialreaktion berücksichtigt werden.

Die Forderung nach thermodynamischer Zulässigkeit erlaubt kein Umklappen, das mit einer negativen Dissipationsleistung einhergeht. Daraus ergeben sich Bedingungen für die Umklappregel. Mit Gl. (2.16) folgt  $p^D \geq 0$  aus der hinreichenden Bedingung

$$f^{\alpha \rightarrow \beta} (\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} - \zeta^{\beta \rightarrow \alpha}) \geq 0 \quad (2.18)$$

für alle Umklappsystempaare. Mit der zusätzlichen Einschränkung

$$\zeta^{\beta \rightarrow \alpha} = 0 \quad \text{für} \quad \zeta^{\alpha \rightarrow \beta} \neq 0 \quad (2.19)$$

folgt

$$\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} f^{\alpha \rightarrow \beta} \geq 0 \quad (2.20)$$

für alle Umklappsysteme. Aus Gl. (2.20) und der kinematischen Bedingung  $\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} \geq 0$  lassen sich die Umklappbedingungen zur Gewährleistung einer nicht negativen Dissipationsleistung ableiten:

$$\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} \begin{cases} = 0 & \text{für } f^{\alpha \rightarrow \beta} \leq 0 \\ \geq 0 & \text{für } f^{\alpha \rightarrow \beta} > 0 . \end{cases} \quad (2.21)$$

Dabei ist die Annahme enthalten, dass ein Volumenstrom immer mit einer von Null verschiedenen Triebkraft einher geht.

Da eine geschlossene mikroskopische Beschreibung des Umklappens nicht vorliegt, müssen für die Umklappregel innerhalb der thermodynamischen Grenzen empirische Ansätze formuliert werden. Hierfür können Beobachtungen des makroskopischen Verhaltens der Keramiken aber auch Umklappprozesse in ferroelektrischen Einkristallen herangezogen werden. Die Wahl eines Ansatzes hängt aber außerdem vom konkreten makroskopischen Modellierungsziel ab. An dieser Stelle soll die Umklappregel anhand der Bewegung von Domänenwänden, wie sie in Einkristallen beobachtet wird, hergestellt werden. Existieren in einem Einkristall aktive Domänenwände zwischen den Domänenvarianten  $\alpha$  und  $\beta$ , folgt der auf das Einkristallvolumen  $V^{\text{EK}}$  bezogene Gesamtvolumenstrom  $\zeta^w$  zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  durch Integration der Domänenwandgeschwindigkeit  $s^w$  entlang der zugehörigen Domänenwand  $A^w$  aus

$$\zeta^w = \frac{1}{V^{\text{EK}}} \int_{A^w} s^w dA . \quad (2.22)$$

Dabei ist  $s^w$  für eine Verschiebung der Wand in Richtung der Variante  $\alpha$  positiv definiert, was zu einer Volumenabnahme der Variante  $\alpha$  und damit zu einer Volumenzunahme der Variante  $\beta$  führt. Im umgekehrten Fall,  $s^w < 0$ , nimmt das Volumen der Variante  $\alpha$  zu und das Volumen der Variante  $\beta$  ab. Die Wandgeschwindigkeit wird durch die lokale Wandverschiebungstriebkraft  $f^w$  bestimmt. Werden zusätzliche Domänenwandbeiträge zur Gesamtenergie vernachlässigt, ist  $f^w$ , ausgehend von der Definition der Triebkraft aus der Energiefreisetzungsrates in [54], nur von dem elektrischen Feld und der mechanischen Spannung auf beiden Seiten der Wand abhängig.

Wie bereits oben diskutiert, sind mit Gl. (2.11) die mikroskopische Definition der Triebkraft nach [54] ( $f^w$  beruhend auf der Energiefreisetzungsrate ohne zusätzliche Beiträge) und die hier abgeleitete mesoskopische Definition ( $f^{\alpha \rightarrow \beta}$  beruhend auf der mesoskopischen Dissipationsleistung) identisch. Des Weiteren folgt  $f^w = \text{konst.}$  in  $A^w$  und somit auch  $s^w = \text{konst.}$  in  $A^w$ , womit sich Gl. (2.22) zu

$$\zeta^w = s^w \frac{A^w}{V^{\text{EK}}} \quad (2.23)$$

vereinfachen lässt. Überträgt man diesen Ausdruck in die Notation, die für das mikromechanische Modell eingeführt wurde, folgen die Volumenabnahmestrome  $\zeta^{\alpha \rightarrow \beta}$  und  $\zeta^{\beta \rightarrow \alpha}$  zu

$$\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} = \begin{cases} \zeta^w & \text{für } s^w > 0 \\ 0 & \text{für } s^w \leq 0 \end{cases} \quad \text{und} \quad \zeta^{\beta \rightarrow \alpha} = \begin{cases} 0 & \text{für } s^w > 0 \\ -\zeta^w & \text{für } s^w \leq 0. \end{cases} \quad (2.24)$$

Zur Angabe einer Umklappregel müssen die Größen  $s^w$  und  $A^w/V^{\text{EK}}$  in Abhängigkeit von der mikroskopischen Größen  $f^{\alpha \rightarrow \beta}$  und  $v^\alpha$  sowie mikroskopischen Materialkonstanten beschrieben werden. Analog zu [70] wird ein Ansatz für  $s^w$  in der Form  $s^w = s^w(f^{\alpha \rightarrow \beta}, \text{Materialparameter})$  verwendet, der aus experimentellen Beobachtungen abgeleitet wird. Das rein geometrische Verhältnis  $A^w/V^{\text{EK}}$  wird in Abhängigkeit von  $v^\alpha$  ausgedrückt.

Eine experimentelle Bestimmung des Zusammenhangs zwischen  $s^w$  und  $f^w$  setzt einfache einkristalline Proben mit wohldefinierten Domänen voraus, welche für PZT nicht vorliegen. Eine solche Anordnung gelingt jedoch mit Barium-Titanat-Einkristallen. Barium-Titanat ist ebenfalls eine ferroelektrische Keramik mit perowskitischer Elementarzelle, die bei Raumtemperatur eine tetragonale Symmetrie aufweist. Im Gegensatz zur PZT-Keramiken können große Einkristalle aus Barium-Titanat hergestellt und zur Untersuchung von Domänenwandbewegungen verwendet werden. Aufgrund des gleichartigen kristallographischen Aufbaus, wird ein qualitativ ähnliches Verhalten wie in PZT erwartet, so dass die Übertragbarkeit der an Barium-Titanat-Einkristallen bestimmten Zusammenhänge auf PZT gegeben erscheint. In [78, 15] wurde die Geschwindigkeit von  $180^\circ$ -Wänden in Anordnungen ähnlich der in Abb. 2.3 (a) und (b) mit verschiedenen Wandanteilen dargestellten Kondensatorprobe untersucht. In Abhängigkeit von dem gemäß Abb. 2.3 (a) eingepprägten elektrischen Feld  $\hat{E}_\parallel$  ergab sich für  $s^w$  der exponentielle Zusammenhang

$$s^w = s_\infty^w \exp\left(-\frac{\delta^E}{\hat{E}_\parallel}\right). \quad (2.25)$$

Die Größen  $s_\infty^w$  und  $\delta^E$  sind temperaturabhängige Materialkonstanten. Unter Vernachlässigung der piezoelektrischen Kopplung stellt  $\hat{E}_\parallel$  den einzigen in der gesamten Probe gleich wirkenden

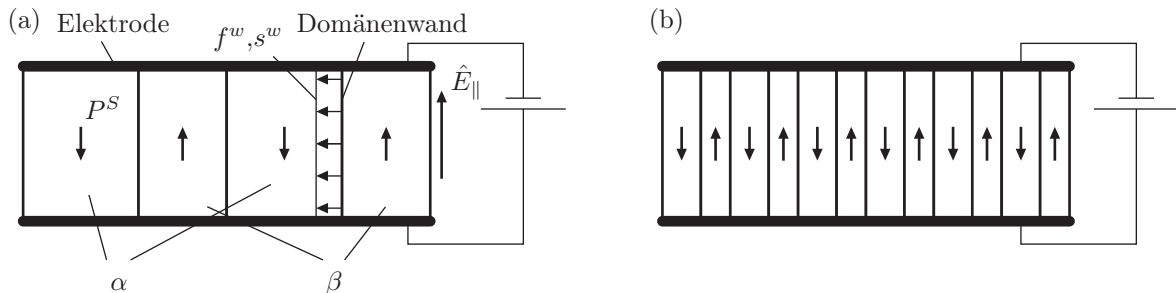


Abb. 2.3.: Einfache Domänenanordnung zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen Domänenvolumenanteilen und Domänenwandflächen.

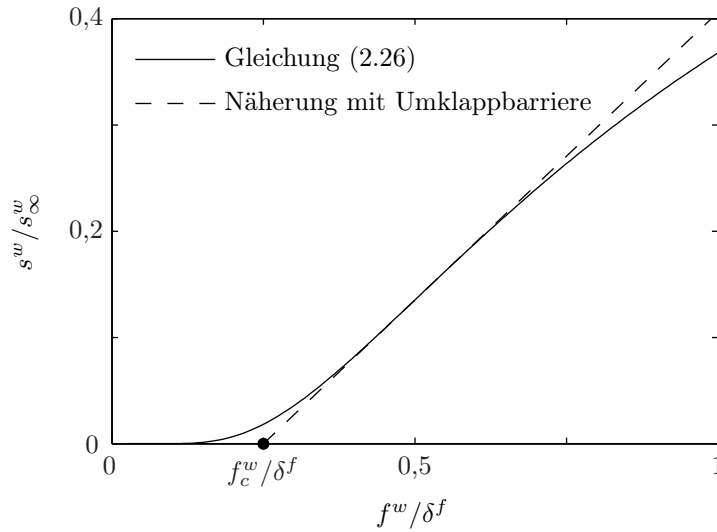


Abb. 2.4.: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der modifizierten Umklappregel.

Beitrag zur Triebkraft dar. Diese folgt nach Gl. (2.15) und den in Abb. 2.3 (a) angegebenen Bezeichnungen zu  $f^w = 2P^S \hat{E}_\parallel$ . Durch Einsetzen von  $f^w$  in Gl. (2.25) gelingt eine empirische Verallgemeinerung [41]:

$$s^w = s_\infty^w \text{sign}(f^w) \exp\left(-\frac{\delta^f}{|f^w|}\right) \quad \text{mit} \quad \delta^f = 2P^S \delta^E. \quad (2.26)$$

Dieser Ausdruck wird modifiziert, um eine einfache Simulation der Materialantwort in einer geschwindigkeitsunabhängigen Näherung zu ermöglichen. Die wichtigste Änderung ist dabei das Einführen einer Grenztriebkraft  $f_c^w$ , unterhalb derer kein Umklappen auftritt. Für  $|f^w| > f_c^w$  wird der Einfachheit halber ein linearer Zusammenhang zwischen  $s^w$  und  $f^w$  angenommen. Abbildung 2.4 zeigt, dass dadurch ein großer Bereich der durch Gl. (2.26) gegebenen Kurve für moderate Triebkräfte in der Größenordnung der Grenztriebkraft in guter Näherung abgebildet werden kann. Die Parameter des modifizierten Ansatzes wurden so gewählt, dass der Geradenabschnitt durch den Wendepunkt der Kurve nach Gl. (2.26) geht und den dort vorliegenden Anstieg besitzt. Die Bildung und anschließende Verlängerung nadelförmiger Domänen in Barium-Titanat-Einkristallen zeigt ein ähnliches Verhalten [76, 70], so dass der abgeleitete Ansatz auf die Domänenbildung übertragen werden kann.

Da die Domänenstruktur innerhalb eines Kornes im mikromechanischen Materialmodell lediglich durch die Volumenanteile der Varianten beschrieben wird, ist eine größenmäßige Zuordnung der Domänenwandfläche bezogen auf das Einkristallvolumen zu den Volumenanteilen der betreffenden Varianten nicht möglich. Dies gilt auch dann, wenn prinzipielle Aussagen über die Gestalt der Domänen getroffen werden können. Die in Abb. 2.3 dargestellten Anordnungen (a) und (b) besitzen die gleiche Domänenstruktur und gleiche Volumenanteile. Infolge der unterschiedlichen Domänenbreite ist die Domänenwandfläche jedoch verschieden. Aufgrund der geometrischen Unbestimmtheit wird  $A^w/V^{\text{EK}}$  direkt proportional dem Volumenanteil der volumenabgebenden Phase angenommen. Zur Verdeutlichung der Grobheit dieser Näherung sei erwähnt, dass damit je nach Umklapprichtung innerhalb eines Umklappsystempaares (assoziiert mit einer Domänenwand) zwei verschiedene „Wandflächen“ zugeordnet werden.

Schließlich ergibt sich die Umklappregel für das mikromechanische Modell mit der Umklappbarriere  $f_c^{\alpha \rightarrow \beta}$  und dem Anstieg des linearen Bereiches  $k_s^{\alpha \rightarrow \beta}$  zu

$$\zeta^{\alpha \rightarrow \beta} = \begin{cases} k_s^{\alpha \rightarrow \beta} \left( \frac{f^{\alpha \rightarrow \beta}}{f_c^{\alpha \rightarrow \beta}} - 1 \right) v^\alpha & \text{für } f^{\alpha \rightarrow \beta} \geq f_c^{\alpha \rightarrow \beta} \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases} \quad (2.27)$$

$k_s^{\alpha \rightarrow \beta}$  kann dabei als eine verallgemeinerte Kriechkonstante oder reziproke Viskosität interpretiert werden.

## 2.3. Mesoskale – Kornverbund

### *Repräsentatives Volumenelement*

Mit Hilfe eines repräsentativen Volumenelements (RVE) des Kornverbundes auf der Mesoskale werden die mesoskopischen Lasten  $\boldsymbol{\sigma}$  und  $\mathbf{E}$  auf die Körner infolge der makroskopischen Lasten  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$  und  $\tilde{\mathbf{E}}$  und der Kornwechselwirkungen berechnet. Die Kornwechselwirkungen folgen aus Inkompatibilitäten zwischen den Körnern, welche durch unterschiedliche effektive remanente Verzerrungs- und Polungszustände der einzelnen Körner hervorgerufen werden. Dies hat zur Folge, dass auch im makroskopisch unbelasteten RVE mesoskopische Lasten auf die Umklappsysteme vorhanden sein können.

### *Numerische Umsetzung und Kornimplementierung*

Der Kornverbund wird mittels der Methode der finiten Elemente (FE) diskretisiert. Dazu wird, wie in Abb. 2.2 angedeutet, ein würfelförmiges Modell bestehend aus gleich großen würfelförmigen finiten Elementen verwendet. Die Würfelkanten verlaufen dabei parallel zu den Achsen des globalen kartesischen Bezugssystems  $x_i$ . Die FE-Formulierung basiert auf der mechanischen Verschiebung  $\mathbf{u}$  und dem elektrischen Skalarpotenzial  $\varphi$  und beinhaltet die in Abschnitt 1.2 eingeführte Kontinuumsbeschreibung auf der Mesoebene. Es werden isoparametrische Elemente mit linearen Formfunktionen verwendet. Die numerische Integration erfolgt mit Hilfe der GAUSS-Integration mit acht Integrationspunkten (GAUSS-Punkte).

Die einzelnen im RVE eingebetteten Körner können dabei auf verschiedene Weisen implementiert werden. In Abb. 2.5 sind drei mögliche Varianten schematisch dargestellt. In einer ersten Variante (Abb. 2.5 (a)) wird jedem Element ein Korn zugeordnet. Der innere Zustand des Kornes wird mit Hilfe eines Kornentwicklungspunktes entsprechend der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Kornrepräsentation betrachtet. Dem liegt die Näherung zu Grunde, dass die mesoskopischen Lasten auf das Korn und die Struktur innerhalb des Kornes über das gesamte Kornvolumen homogen sind. In einer zweiten Variante (Abb. 2.5 (b)), bei der ebenfalls jedem finiten Element ein Korn zugeordnet wird, wird die Kornstruktur an jedem GAUSS-Punkt entwickelt. Dadurch können die durch die FE-Rechnungen bereitgestellten, im Allgemeinen nicht homogenen mesoskopischen Feldverteilungen berücksichtigt werden, was zu nicht homogenen effektiven mesoskopischen Eigenschaften des Kornes führt. In einer dritten Variante wird in jedem GAUSS-Punkt ein abstrakteres Korn platziert (Abb. 2.5 (c)). In diesem Fall sind insgesamt acht Körner in jedem finiten Element zusammengefasst. Das hat zur Folge, dass den einzelnen Körnern kein abgegrenztes Volumen innerhalb des RVE zugeordnet werden kann. Vielmehr werden die in einem finiten Element zusammengefassten Körner ineinander verschmiert. Der Vorteil dieser Variante liegt in der numerischen Effizienz, da für die Berücksichtigung einer bestimmten Anzahl von Körnern achtmal weniger finite Elemente benötigt werden.

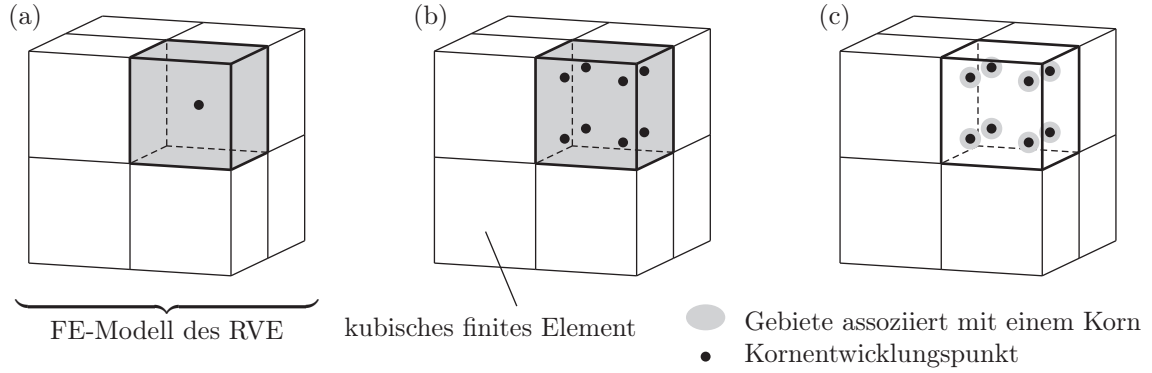


Abb. 2.5.: Verschiedene Varianten der Kornimplementierung im RVE: (a) finites Element entspricht einem Korn mit einem Entwicklungspunkt pro Korn; (b) wie (a) jedoch mit acht Entwicklungspunkten pro Korn; (c) jedem GAUSS-Punkt wird ein abstraktes Korn zugewiesen (acht abstrakte Körner pro finitem Element).

Jedem Korn wird eine zufällige Orientierung des kubischen Bezugsgitters  $x_i$  zugewiesen. Dazu werden ausgehend vom globalen Bezugssystem  $x_i$  für jedes Korn drei Drehwinkel so definiert, dass eine gleichmäßigen Verteilung der Kornorientierungen folgt [67] (siehe auch Appendix A.1).

Auf den Oberflächen des RVE wird der Spannungsvektor  $\mathbf{t}^a$  und das elektrische Skalarpotenzial  $\varphi^a$  entsprechend der makroskopischen mechanischen Spannung  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$  bzw. dem makroskopischen elektrischen Feld  $\tilde{\mathbf{E}}$  aufgebracht, wie sie im zugehörigen makroskopischen Entwicklungspunkt auf der Makroskala vorherrschen. Infolge der zufälligen Kornorientierung liegt keine periodische Struktur im RVE vor, so dass auf periodische Randbedingungen verzichtet werden kann. Die im makroskopischen Entwicklungspunkt wirkende makroskopische Spannung  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$  wird direkt über den Spannungsvektor  $\mathbf{t}^a$  auf das RVE aufgebracht. Mit Gl. (1.7) folgt:

$$t_j^a = \tilde{\sigma}_{ij} n_i . \quad (2.28)$$

Eine analoge Beziehung existiert für den elektrischen Fall wegen der gewählten unabhängigen Variable ( $\varphi$ ) nicht. Die makroskopische elektrische Belastung des RVE muss durch das elektrische Potenzial gemäß Gl. (1.13) angegeben werden. Mit der Forderung, dass  $\tilde{\mathbf{E}}$  homogen über das RVE wirken soll, folgt durch einfache Integration von Gl. (1.10) und Weglassen der bedeutungslosen Integrationskonstante

$$\varphi^a = -\tilde{E}_i x_i , \quad (2.29)$$

wobei  $x_i$  die Raumkoordinaten der Randknoten des RVE beschreibt. Infolge der zwischen den Körnern variierenden effektiven mesoskopischen konstitutiven Materialparameter treten trotz den an den Oberflächen homogen vorgegebenen Lasten Schwankungen der mesoskopischen Felder im RVE unabhängig von Kornwechselwirkungen auf. Eine detailliertere Darstellung der FE-Formulierung und der Definition der Kornorientierungen ist in Appendix A zu finden.

### Homogenisierung

Anhand einfacher Mittelung der effektiven mesoskopischen Korneigenschaften werden die effektiven makroskopischen Eigenschaften der Keramik berechnet:

$$\tilde{P}_i^r = \frac{1}{n_G} \sum_{n=1}^{n_G} P_i^{r,(n)} \quad \left( \tilde{\varepsilon}_{ij}^r, \tilde{S}_{ijkl}^E, \tilde{d}_{ikl}, \tilde{\kappa}_{ik}^\sigma \text{ analog} \right) . \quad (2.30)$$

$n_G$  gibt die Anzahl der im RVE implementierten Körner an.

## 2.4. Vereinfachungen

Das bis hierhin beschriebene Materialmodell benötigt neben den spontanen ferroelektrischen Parametern einen vollständigen Satz mikroskopischer anisotroper elastischer, piezoelektrischer und dielektrischer Konstanten der tetragonalen Phase. Für PZT-Keramiken sind diese Größen nicht bekannt. Bei der Bewertung der Anisotropie nimmt der dreistufige piezoelektrische Koppeltensor eine besondere Stellung ein. Durch eine Änderung der intrinsischen Dipolrichtung infolge Umklappens, kommt es bezogen auf das Gitterbezugssystem  $x_i'$  zu einer maßgeblichen Änderung der Koeffizienten des Koppeltensors in Bezug auf Betrag und Vorzeichen. Aus diesem Grund werden hier, wie in [36], wo die piezoelektrische Kopplung als die grundlegende Quelle für die Anisotropie der konstitutiven Parameter genannt wird, isotrope mikroskopische elastische und dielektrische Eigenschaften für die Materialmodellierung angenommen. Des Weiteren wird in [36] gezeigt, dass der Einfluss der mikroskopischen piezoelektrischen Kopplung auf die Entwicklung der Volumenanteile klein gegenüber dem Einfluss der spontanen Dehnung und der spontanen Polarisation ist. Aus diesem Grund werden in dem mikromechanischen Modell für die Vorhersage der Volumenanteilsentwicklung, das heißt bei der Berechnung der mesoskopischen Felder im RVE und bei der Berechnung der Triebkraft auf die Umklappsysteme, die mikroskopische piezoelektrische Kopplung vernachlässigt. Dies führt zu den vereinfachten mikroskopischen konstitutiven Parametern und mit Gl. (2.2) zu den vereinfachten effektiven mesoskopischen Korneigenschaften:

$$\begin{aligned} d_{ikl} &= \hat{d}_{ikl}^t = 0, \\ \kappa_{ik} &= \hat{\kappa}_{ik}^{\sigma,t} = \kappa \delta_{ik}, \\ S_{ijkl} &= \hat{S}_{ijkl}^{E,t} = -\frac{\nu}{Y} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1+\nu}{2Y} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}), \end{aligned} \quad (2.31)$$

wobei  $Y$ ,  $\nu$  und  $\kappa$  den Elastizitätsmodul, die Querkontraktionszahl und die Dielektrizitätskonstante für isotropes Material angeben. Im Rahmen dieser Arbeit werden die konstitutiven Parameter für isotropes Material abkürzend als isotrope Materialparameter bezeichnet.  $\delta_{ij}$  sind die Koordinaten des KRONECKER-Symbols.

Die Verwendung isotroper mikroskopischer konstitutiver Parameter für die Bestimmung der Volumenanteile in Abhängigkeit von der Geschichte der makroskopischen Lasten heißt nicht, dass mit dem mikromechanischen Modell keine anisotropen makroskopischen konstitutiven Parameter vorhergesagt werden können. Sind mikroskopische anisotrope konstitutive Parameter bekannt, können anisotrope makroskopische konstitutive Parameter durch Homogenisierung nach Gl. (2.2) und (2.30) berechnet werden. Bezüglich der Ausprägung der Anisotropie ist auch auf der Makroebene die piezoelektrische Kopplung besonders interessant, da diese erst durch Polen entsteht und bei Polungsumkehr ebenfalls Vorzeichenwechsel erfährt. Zur Berechnung der makroskopischen piezoelektrischen Kopplung steht noch eine andere Möglichkeit zur Verfügung. Diese beruht auf der makroskopischen Beziehung [37, 51, 61]

$$\tilde{d}_{kij} = \frac{\tilde{P}^r}{\tilde{P}_{\text{ref}}^r} \left[ \tilde{d}_{33,\text{ref}} n_k n_i n_j + \tilde{d}_{31,\text{ref}} n_k \alpha_{ij} + \frac{1}{2} \tilde{d}_{15,\text{ref}} (n_i \alpha_{jk} + n_j \alpha_{ik}) \right] \quad (2.32)$$

zwischen  $\tilde{\mathbf{d}}$  und der makroskopischen remanenten Polarisation  $\tilde{\mathbf{P}}^r$  unter Verwendung eines Referenzzustandes. Dabei beschreiben  $\tilde{P}^r$  und  $\mathbf{n}$  den Betrag und die Richtung von  $\tilde{\mathbf{P}}^r$ . Der zweistufige Tensor  $\boldsymbol{\alpha}$  folgt aus  $\alpha_{ij} = \delta_{ij} - n_i n_j$ . Der Referenzzustand ist durch eine remanente Polarisation

in die  $z$ -Richtung mit dem Betrag  $\tilde{P}_{\text{ref}}^r$  gekennzeichnet. Die Konstanten  $\tilde{d}_{33,\text{ref}}$ ,  $\tilde{d}_{31,\text{ref}}$  und  $\tilde{d}_{15,\text{ref}}$  sind die in diesem Referenzzustand experimentell bestimmten makroskopischen piezoelektrischen Koppelfaktoren in VOIGTScher Notation. Der lineare Zusammenhang zwischen  $\tilde{P}^r$  und  $\tilde{\mathbf{d}}$  wurde in [97, 98] am Beispiel von PIC 151 bestätigt. In [37, 51, 61] wird für den Referenzzustand der Zustand der Sättigung angegeben. Infolge des linearen Zusammenhangs kann jedoch auch jeder andere experimentell erreichte Zustand mit  $\tilde{P}_{\text{ref}}^r > 0$  zu Grunde gelegt werden. Zur Verringerung der Messungenauigkeiten ist jedoch ein Referenzzustand mit möglichst großem  $\tilde{P}_{\text{ref}}^r$  anzustreben.

Für einen festen Zustand (festgehaltene innere Variablen  $v^\alpha$ , keine Volumenströme) und mit der Beschränkung auf betragsmäßig kleinen Verschiebungsgradienten liegt auf der Mesoskala ein lineares Randwertproblem vor, so dass die mesoskopischen Felder  $\boldsymbol{\sigma}$  und  $\mathbf{E}$  mittels Superposition aus den Feldern  $\boldsymbol{\sigma}^e$  und  $\mathbf{E}^e$  ( $e$  - “extern”) infolge der makroskopischen Lasten  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$  und  $\tilde{\mathbf{E}}$  sowie  $\boldsymbol{\sigma}^i$  und  $\mathbf{E}^i$  ( $i$  - “innere”) infolge der Kornwechselwirkungen bestimmt werden können:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e + \sigma_{ij}^i \quad \text{und} \quad E_i = E_i^e + E_i^i . \quad (2.33)$$

Wegen der vereinfacht angenommenen Isotropie der mikroskopischen konstitutiven Parameter der kristallographischen Varianten nach Gl. (2.31) sind die mesoskopischen konstitutiven Parameter im RVE nicht von den Volumenanteilen abhängig und somit homogen. Zusammen mit der homogenen Einleitung der makroskopischen Lasten an den Rändern des RVE nach den Gl. (2.28) und (2.29) führt dies zu den homogenen Feldern

$$\sigma_{ij}^e = \tilde{\sigma}_{ij} \quad \text{und} \quad E_i^e = \tilde{E}_i . \quad (2.34)$$

Somit müssen lediglich die Wechselwirkungsfelder  $\boldsymbol{\sigma}^i$  und  $\mathbf{E}^i$  mit Hilfe von FE-Simulationen berechnet werden. In diesem Fall reduzieren sich die Bedingungen an den Rändern des RVE nach den Gl. (2.28) und (2.29) zu

$$t_i^a = 0 \quad \text{und} \quad \varphi^a = 0 . \quad (2.35)$$

Infolge der isotropen mikroskopischen konstitutiven Parameter nach Gl. (2.31) vereinfacht sich die Definition der Triebkraft aus Gl. (2.15) zu

$$f^{\alpha \rightarrow \beta} = \sigma_{ij} \Delta \hat{\epsilon}_{ij}^{S,\alpha \rightarrow \beta} + E_i \Delta \hat{P}_i^{S,\alpha \rightarrow \beta} . \quad (2.36)$$

Hwang u. a. [42] sowie Chen und Lynch [17] erzielten realitätsgetreuere Ergebnisse mit ihren tetragonalen mikromechanischen Materialmodellen, wenn direktes 180°-Klappen unterbunden wurde. Gleiches zeigte sich auch mit dem hier vorgestellten Modell, weshalb eine direkte Umkehr der kristallographisch möglichen intrinsischen Dipolrichtung durch die Definition

$$f_c^{t,180^\circ} = \infty \quad (2.37)$$

verhindert wird. Diese kann durch zwei hintereinander folgende Umklappschritte um jeweils 90° stattfinden. Folglich wird nur 90°-Klappen betrachtet, womit lediglich eine Kriechkonstanten  $k_s = k_s^{t,90^\circ}$  in Gl. (2.27) benötigt wird.

Da das Ziel der Arbeit nicht in der Lösung komplexer makroskopischer Randwertprobleme sondern in der mikromechanischen Simulation der makroskopischen ferroelektrischen Materialantwort liegt, werden die Untersuchungen auf makroskopisch homogene Probleme beschränkt. Das sind insbesondere bipolare elektrische Belastungen (ferroelektrische Antwort) sowie einachsige mechanische Zug-/Druckversuche (ferroelastische Antwort), bei denen  $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$  und  $\tilde{\mathbf{E}}$  gegeben sind. Aus diesem Grund muss lediglich ein makroskopischer Entwicklungspunkt verwendet werden. Eine Iteration zwischen Meso- und Makroskala ist nicht notwendig. Die Lasten werden rampenförmig mit zeitabschnittsweise konstanten Lastgeschwindigkeiten aufgebracht.



## 2.5. Zeitdiskretisierung

### *Diskretisierung und Integration*

Die Berechnung der zeitlich veränderlichen makroskopischen Antwort erfolgt mit Hilfe einer inkrementellen Beschreibung. Ausgehend von einer bekannten Konfiguration zum Zeitpunkt  $t$ , die durch die Volumenanteile  ${}^t v^\alpha$  eindeutig bestimmt ist, werden die Änderungen  $\Delta v^\alpha$  der Volumenanteile über einen diskreten Zeitschritt mit der Länge  $\Delta t$  berechnet. Dies erfolgt in zwei Teilschritten: Im ersten Schritt werden die mesoskopischen Felder  ${}^t \boldsymbol{\sigma}$  und  ${}^t \mathbf{E}$ , die als Antrieb auf die Umklappsysteine wirken, zum Zeitpunkt  $t$  mit Hilfe des RVE des Kornverbundes berechnet. Dabei werden keine Änderungen der Volumenanteile berücksichtigt. Es handelt sich also um eine Momentaufnahme mit konstanten mesoskopischen ferroelektrischen Eigenschaften der Körner. Die FE-Analyse zur Berechnung der Kornwechselwirkungen beruht daher auf einer linearen Rechnung. Im zweiten Schritt werden ausgehend von  ${}^t \boldsymbol{\sigma}$  und  ${}^t \mathbf{E}$  die Volumenanteiländerungsgeschwindigkeiten  ${}^t \dot{v}^\alpha$  berechnet. Unter Verwendung des Vorwärts-Differenzen-Quotienten entsprechend des expliziten EULER-Verfahrens

$${}^t \dot{v}^\alpha \approx \frac{\Delta v^\alpha}{\Delta t} = \frac{{}^{t+\Delta t} v^\alpha - {}^t v^\alpha}{\Delta t} \quad (2.38)$$

folgen die Änderungen der Volumenanteile aus

$$\Delta v^\alpha = {}^t \dot{v}^\alpha \Delta t, \quad (2.39)$$

womit sich die neuen Volumenanteile zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  mit

$${}^{t+\Delta t} v^\alpha = {}^t v^\alpha + \Delta v^\alpha \quad (2.40)$$

bestimmen lassen.

Infolge der diskreten Änderung  $\Delta v^{\alpha \rightarrow \beta}$  ist ein Verletzen der geometrischen Grenzen der Volumenanteile  $0 \leq v^\alpha \leq 1$  möglich. Um dies zu verhindern, werden zusätzlich die inkrementellen Volumenanteilabnahmen  $\Delta v_{\text{dec}}^\alpha = \dot{v}_{\text{dec}}^\alpha \Delta t$  berechnet. Ist für eine Variante  $\Delta v_{\text{dec}}^\alpha$  größer als  ${}^t v^\alpha$  selbst, werden die Volumenabnahmeströme, die von dieser Variante ausgehen, so skaliert, dass  $\Delta v_{\text{dec}}^{\alpha, \text{skaliert}} = {}^t v^\alpha$  vorliegt. Dieses Vorgehen kann als ein künstliches Verkürzen des Zeitschritts für die betreffenden Varianten verstanden werden.

Der Vorteil der oben genannten zweischrittigen Materialentwicklung liegt in der einfachen numerischen Umsetzung und der sich ergebenden numerischen Effizienz. Es muss zum Beispiel keine FE-Tangentensystemmatrix zur Verfügung gestellt werden. Mit den in Abschnitt 2.4 eingeführten Vereinfachungen folgt außerdem, dass die FE-Systemmatrix des RVE nicht von den Volumenanteilen abhängt und somit zeitlich konstant ist. Nach einmaligem Invertieren der FE-Systemmatrix folgt die Lösung jeder einzelnen Rechnung aus einer direkten Matrixmultiplikation. Infolge der in der Umklappregel verwendeten Umklappbarriere ist das explizite Verfahren bei der Verwendung ausreichend kleiner Zeitschrittweiten erfahrungsgemäß sehr stabil: Führen die diskreten Volumenanteiländerungen zu einer Überkompensation des Antriebes, so dass im nächsten Zeitschritt die Umklappbarriere unterschritten wird, wird das betreffende Umklappsystem einfach deaktiviert. Dies ist zwar mit einem numerischen Fehler verbunden, ein Aufschwingen der Antwort bleibt aber aus.

### Zeitschrittweitensteuerung

Bei der Verwendung expliziter Integrationsverfahren ist die Wahl der Schrittweite, hier Zeitschrittweite  $\Delta t$ , von entscheidender Bedeutung, um einerseits eine hinreichend genaue und stabile Lösung und andererseits kurze Rechenzeiten zu gewährleisten. Aus diesem Grund wird  $\Delta t$  während der Rechnung für jeden Lastschritt angepasst. Dies geschieht vor jeder numerischen Integration und beruht auf den Volumenänderungsgeschwindigkeiten des aktuellen Zeitschritts. Ziel ist die Sicherstellung hinreichend kleiner Änderungen von  $\dot{v}^\alpha$  über den Zeitschritt. Die Berechnung von  $\Delta t$  ist in Appendix A.3 dargelegt. In Gl. (A.25) wird der noch zu bestimmende Integrationsparameter  $\delta^{\Delta t} \ll 1$  eingeführt, mit dessen Hilfe die erlaubte Änderung von  $\dot{v}^\alpha$  über den Zeitschritt gesteuert werden kann.

## 2.6. Geschwindigkeitsunabhängige Näherung

Wie in Abschnitt 1.1.4 beschrieben wurde, werden in Experimenten typische Materialantworten in einem großen Lastgeschwindigkeitsbereich mit nur geringer Lastgeschwindigkeitsabhängigkeit beobachtet. Diese Materialantworten sollen in einer geschwindigkeitsunabhängigen Näherung nachgebildet werden. Die in Abschnitt 2.2.2 anhand von Domänenwandverschiebungen diskutierte Umklappregel führt jedoch zu einer geschwindigkeitsabhängigen Formulierung. Es müssen zusätzliche Annahmen getroffen werden, um die gewünschte Näherung umsetzen zu können. Daher wurde bereits die Umklappbarriere eingeführt. Nach Überschreiten dieser Barriere liegt bei Verwendung eines moderaten durch die Kriechkonstante  $k_s$  gegebenen Anstiegs des linearen Zusammenhangs zwischen Triebkraft und Volumenabnahmestrom nach wie vor ein geschwindigkeitsabhängiges Verhalten vor. Aus diesem Grund müssen die Zeitmaßstäbe der Materialantwort und der aufgebrachten Lasten diskutiert werden. Dabei gilt, dass quasi-geschwindigkeitsunabhängiges Umklappen vorliegt, wenn die Lasten sehr viel langsamer aufgebracht werden als das Material auf eine solche Laständerung reagiert. Eine allgemeine Abschätzung der zulässigen Lastgeschwindigkeiten ist jedoch schwierig, da die Geschwindigkeit der Materialantwort außer von  $k_s$  von der Entwicklung der Kornwechselwirkungen, von der Lasthöhe im Vergleich zu den kritischen Lasten sowie von den Volumenanteilen selbst abhängt. Hier soll eine notwendige Bedingung zur Gewährleistung einer quasi-geschwindigkeitsunabhängigen Antwort abgeleitet werden, die auf einer stark vereinfachten Anordnung beruht. Die Entwicklung einer tetragonalen Variante mit dem Volumenanteil  $v$  mit  $v(t=0) = v_0 > 0$ , welcher infolge eines speziellen  $90^\circ$ -Klappens abnimmt, wird für zwei verschiedene Lastfälle, (i) elektrische Last mit dem elektrischen Feld  $\tilde{E} > 0$  (oberer Index  $E$ ) sowie (ii) einachsige mechanische Kompression mit der mechanischen Spannung  $\tilde{\sigma} < 0$  (oberer Index  $\sigma$ ), analysiert. Es wird angenommen, dass keine Kornwechselwirkungen vorhanden sind, die makroskopischen Lasten wirken also allein auf die betrachtete Variante. Dabei ist im Lastfall (i) das elektrische Feld  $\hat{E} = E = \tilde{E}$  senkrecht zu der mit  $v$  assoziierten spontanen Polarisation gerichtet. Im Fall (ii) wirkt die mechanische Spannung  $\hat{\sigma} = \sigma = \tilde{\sigma}$  entlang der  $c$ -Achse. Zur Bestimmung der Triebkraft auf die Variante  $v$  nach Gl. (2.36) müssen die mikroskopischen remanenten Materialtensoren und mesoskopischen Lasttensoren aufgestellt werden. Mit der Festlegung, dass der intrinsische Dipol der betrachteten Variante in die globale  $x$ -Richtung und dass der intrinsische Dipol der infolge des  $90^\circ$ -Klappens

volumenzunehmenden Variante parallel zur  $y$ -Richtung zeigt, ergeben sich die Tensoren zu

$$[E_i] = [\tilde{E}_i] = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \tilde{E} \quad | \quad [\sigma_{ij}] = [\tilde{\sigma}_{ij}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tilde{\sigma} , \quad (2.41)$$

$$[P_i^{S,+x}] = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} P^{S,t} \quad | \quad [\varepsilon_{ij}^{S,+x}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & -0,5 \end{bmatrix} \varepsilon^{S,t} , \quad (2.42)$$

$$[P_i^{S,+y}] = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} P^{S,t} \quad | \quad [\varepsilon_{ij}^{S,+y}] = \begin{bmatrix} -0,5 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -0,5 \end{bmatrix} \varepsilon^{S,t} . \quad (2.43)$$

Die Triebkraft  $f$  für das  $90^\circ$ -Klappen von  $+x$  nach  $+y$  folgt durch Einsetzen der Tensoren in die Gl. (2.36) für beide Lastfälle mit

$$f^E = P^{S,t} \tilde{E} \quad | \quad f^\sigma = -\frac{3}{2} \varepsilon^{S,t} \tilde{\sigma} . \quad (2.44)$$

Mit  $f = f_c^{t,90^\circ}$  lassen sich die kritischen makroskopischen Lasten

$$\tilde{E}_c^{t,90^\circ} = \frac{f_c^{t,90^\circ}}{P^{S,t}} \quad | \quad \tilde{\sigma}_c^{t,90^\circ} = \left| -\frac{2}{3} \frac{f_c^{t,90^\circ}}{\varepsilon^{S,t}} \right| \quad (2.45)$$

für diese konkrete Anordnung ablesen. Die makroskopischen Lasten werden rampenförmig über der Zeit  $t$  aufgebracht. Da unterhalb  $\tilde{E}_c^{t,90^\circ}$  bzw.  $\tilde{\sigma}_c^{t,90^\circ}$  kein Umklappen stattfindet, wird der Belastungspfad bis zum Erreichen von  $\tilde{E}_c^{t,90^\circ}$  bzw.  $\tilde{\sigma}_c^{t,90^\circ}$  ausgeblendet. Zum Beginn der Betrachtung  $t = 0$  gilt also  $\tilde{E} = \tilde{E}_c^{t,90^\circ}$  bzw.  $\tilde{\sigma} = -\tilde{\sigma}_c^{t,90^\circ}$ . Mit der Festlegung  $f(t > 0) > f_c^{t,90^\circ}$  folgen die Last-Zeit-Funktionen unter Verwendung der Beträge der zeitlich konstanten Lastgeschwindigkeiten  $k^E$  und  $k^\sigma$  zu

$$\tilde{E}(t) = k^E t + \tilde{E}_c^{t,90^\circ} \quad | \quad \tilde{\sigma}(t) = -k^\sigma t - \tilde{\sigma}_c^{t,90^\circ} . \quad (2.46)$$

Die Änderungsgeschwindigkeit von  $v$  ergibt sich aus den Gl. (2.27), (2.3) und (2.6) für  $t > 0$  in der Form

$$\dot{v}(t) = -k_s^{t,90^\circ} \left( \frac{f(t)}{f_c^{t,90^\circ}} - 1 \right) v(t) \quad (2.47)$$

unter der bereits getroffenen Voraussetzung, dass kein weiteres Umklappsystem aktiv ist. Die Lösung der Differenzialgleichung (2.47) für beide Lastfälle unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen ergibt die Volumenanteil-Zeit-Funktionen  $v^E(t)$  und  $v^\sigma(t)$ . Durch Substitution von  $t$  mittels der Umkehrung der Last-Zeit-Funktionen (2.45) können die Volumenanteile

$$v^E(\tilde{E}) = v_0 \exp \left[ -\tau^E \left( \frac{\tilde{E}}{\tilde{E}_c^{t,90^\circ}} - 1 \right)^2 \right] \quad | \quad v^\sigma(\tilde{\sigma}) = v_0 \exp \left[ -\tau^\sigma \left( -\frac{\tilde{\sigma}}{\tilde{\sigma}_c^{t,90^\circ}} - 1 \right)^2 \right] \quad (2.48)$$

in Abhängigkeit von den makroskopischen Lasten mit den positiven dimensionslosen Konstanten

$$\tau^E = \frac{1}{2} \frac{k_s f_c^{t,90^\circ}}{k^E P^{S,t}} \quad | \quad \tau^\sigma = \frac{1}{3} \frac{k_s f_c^{t,90^\circ}}{k^\sigma \varepsilon^{S,t}} \quad (2.49)$$

geschrieben werden. Diese Konstanten können als das Verhältnis der Zeitkonstanten der Last und der Reaktionsgeschwindigkeit des Materials verstanden werden. Sie werden als Zeitkonstantenverhältnisse bezeichnet. Die aus Sicht der Materialantwort statische Lösung mit  $\dot{v} \rightarrow 0$  für alle  $t$  wird mit infinitesimalen Lastgeschwindigkeiten  $k^E \rightarrow 0$  bzw.  $k^\sigma \rightarrow 0$  erreicht. Dabei springt  $v$  von  $v_0$  zu null unmittelbar nachdem  $f$  die Prozessbarriere  $f_c^{t,90^\circ}$  überschreitet. Alle endlichen Lastgeschwindigkeiten bewirken dagegen eine stetige Abnahme von  $v$  in Richtung null und weisen somit große Abweichungen von der statischen Lösung auf. Das Lastintervall, in dem diese Abweichung signifikant ist, kann im Vergleich zu den kritischen Lasten als klein angesehen werden, wenn  $\tau^E \gg 1$  und  $\tau^\sigma \gg 1$  sind. Diese Forderungen müssen bei der Wahl der Geschwindigkeiten der makroskopischen Lasten und der Kriechkonstante  $k_s$  beachtet werden.

## 2.7. Validierung der Modellumsetzung

### 2.7.1. Zielstellung

Das Materialmodell enthält neben den mikroskopischen Materialparametern noch eine Reihe von Modellparametern, deren Wahl maßgeblich die Gültigkeit und Qualität der zu berechnenden makroskopischen Antworten beeinflusst. Dies sind der Integrationsparameter  $\delta^{\Delta t}$  zur Steuerung der Zeitschrittweite, die Anzahl der im RVE betrachteten Körner  $n_G$  und die Art der Kornimplementierung. Hinzu kommt die Bestimmung der Kriechkonstante  $k_s$ , bei der es sich um einen Materialparameter handelt. In der geschwindigkeitsunabhängigen Näherung muss diese so gewählt werden, dass in Verbindung mit den vorgegebenen Lastgeschwindigkeiten die in Abschnitt 2.6 erarbeiteten Bedingungen  $\tau^E \gg 1$  und  $\tau^\sigma \gg 1$  erfüllt werden. Bei guter Wahl von  $k_s$  hängen die berechneten makroskopischen Materialantworten nicht von einer Änderung von  $k_s$  ab. Aus diesem Grund wird die Kriechkonstante gleich einem Modellparametern bestimmt.

Im Folgenden wird eine Reihe von Rechnungen vorgestellt, anhand derer die Modellparameter bestimmt wurden. Die mikroskopischen Materialparameter wurden aus [92] übernommen bzw. aus den dort verwendeten Materialparametern abgeleitet. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich bei diesen Parametern nicht um realistisch mikroskopische Materialparameter für morphotrope PZT-Keramiken handelt. Die mit ihnen in diesem Abschnitt durchgeführten Rechnungen dienen lediglich der Bestimmung der Modellparameter und dem Modellvergleich. Es wird keine Vorhersage des makroskopischen Großsignalverhaltens von morphotropen PZT-Keramiken angestrebt.

Da das in [92] beschriebene Materialmodell dem hier verwendeten Modell sehr ähnelt, ist ein direkter Vergleich der berechneten makroskopischen Materialkurven möglich. Dieser dient zur Absicherung des entwickelten mikromechanischen Modells hinsichtlich der getroffenen Modellannahmen und der numerischen Umsetzung.

### 2.7.2. Validierungsrechnungen

Es werden zwei Fälle betrachtet: (i) ferroelastische Dehnungshysterese (ferroelastische Antwort) sowie (ii) Polarisationshysterese und Schmetterlingskurve (ferroelektrische Antwort) des ersten Lastwechselzyklus nach der Erstbelastung (im Folgenden als erster vollständiger Lastzyklus

bezeichnet). Für (i) wird das mechanische Spannungsintervall  $\tilde{\sigma} = -400 \dots 400$  MPa mit einer Lastgeschwindigkeit von  $\pm 5$  MPa/s und für (ii) ein elektrisches Feld  $\tilde{E} = -5 \dots 5$  kV/mm mit  $\pm 0,05$  kV/(mm · s) rampenförmig vorgegeben. Die Lastgeschwindigkeiten liegen in der Größenordnung typischer für Materialversuche verwendeter Lastgeschwindigkeiten (zum Beispiel in [109]). Die makroskopischen Felder werden mit Hilfe von skalaren Variablen beschrieben, die gleich der zugehörigen Tensor- bzw. Vektorkoordinaten in der zugehörigen Lastrichtung sind. Dieses Vorgehen ist möglich, da nur einachsige Lastfälle mit konstanter Lastrichtung betrachtet werden. Den oben beschriebenen vollständigen Lastzyklen gehen Erstbelastungssimulationen, ausgehend von einer isotropen Materialkonfiguration, die einer getemperten Keramik entspricht, voraus.

Das Materialmodell liefert durch Mittelung der mikroskopischen Eigenschaften über die Volumenanteile und Körner nach den Gl. (2.2) und (2.30) die makroskopischen remanenten und konstitutiven Parameter entsprechend Abb. 2.1. Die makroskopische Gesamtantwort auf die makroskopischen Lasten (hier  $\tilde{E}$  und  $\tilde{\sigma}$ ) muss auf makroskopischer Ebene noch berechnet werden. Unter Verwendung der konstitutiven Gleichungen (1.22) und (1.23) ergibt sich mit dem isotropen makroskopischen Elastizitätsmodul  $\tilde{Y} = Y$ , der isotropen makroskopischen Dielektrizitätszahl  $\tilde{\kappa} = \kappa$  und dem makroskopischen piezoelektrischen Koppelparameter  $\tilde{d}$  für den einachsigen Fall

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\tilde{\sigma}}{\tilde{Y}} + \tilde{d}\tilde{E} + \tilde{\varepsilon}^r \quad (2.50)$$

und

$$\tilde{D} = \tilde{d}\tilde{\sigma} + \tilde{\kappa}\tilde{E} + \tilde{P}^r . \quad (2.51)$$

Zur Bewertung der berechneten Materialantworten wurden spezielle Punkte der jeweiligen makroskopischen Kurven verwendet. In Abb. 2.6 sind diese grafisch veranschaulicht.

### 2.7.3. Materialparameter

Zwischen dem Modell von Pathak und McMeeking [92] und dem hier beschriebenen Modell besteht eine weitgehende Ähnlichkeit hinsichtlich des strukturellen Aufbaus und der Triebkraftdefinition. Dadurch ist eine einfache Übertragung der dort verwendeten Material- und Modellparameter auf das hiesige Modell möglich. Die übernommenen und zum Teil aus den in [92] angegebenen Daten abgeleiteten Parameter sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

In [92] werden mikroskopische konstitutive Parameter mit transversaler Symmetrie angenommen. Entsprechend den Vereinfachungen in Abschnitt 2.4 müssen die elastischen und dielektrischen Konstanten homogenisiert werden, um  $Y$ ,  $\nu$  und  $\kappa$  zu berechnen. Der Einfachheit halber und aufgrund der nur schwach ausgeprägten Anisotropie wird dazu ein Verbund aus drei gleich großen Anteilen gleichen Materials, aber mit jeweils um  $90^\circ$  zueinander verdrehten intrinsischen Dipolrichtungen, angenommen. Die effektiven konstitutiven Parameter werden durch Mittelung über diese drei Volumenanteile längs einer der drei intrinsischen Dipolrichtungen nach REUSS bestimmt. Die effektiven konstitutiven Parameter beschreiben näherungsweise isotropes Material. Der zur Kontrolle aus den homogenisierten isotropen elastischen Konstanten  $Y$  und  $\nu$  berechnete Kehrwert des Schubmoduls stimmt gut mit den Schubnachgiebigkeiten aus [92] überein. Die auf dielektrische Materialien erweiterte REUSS-Näherung nimmt das gleiche elektrische Feld in allen Anteilen an. Das Ergebnis der Homogenisierung ist in Tab. 2.1 angegeben.

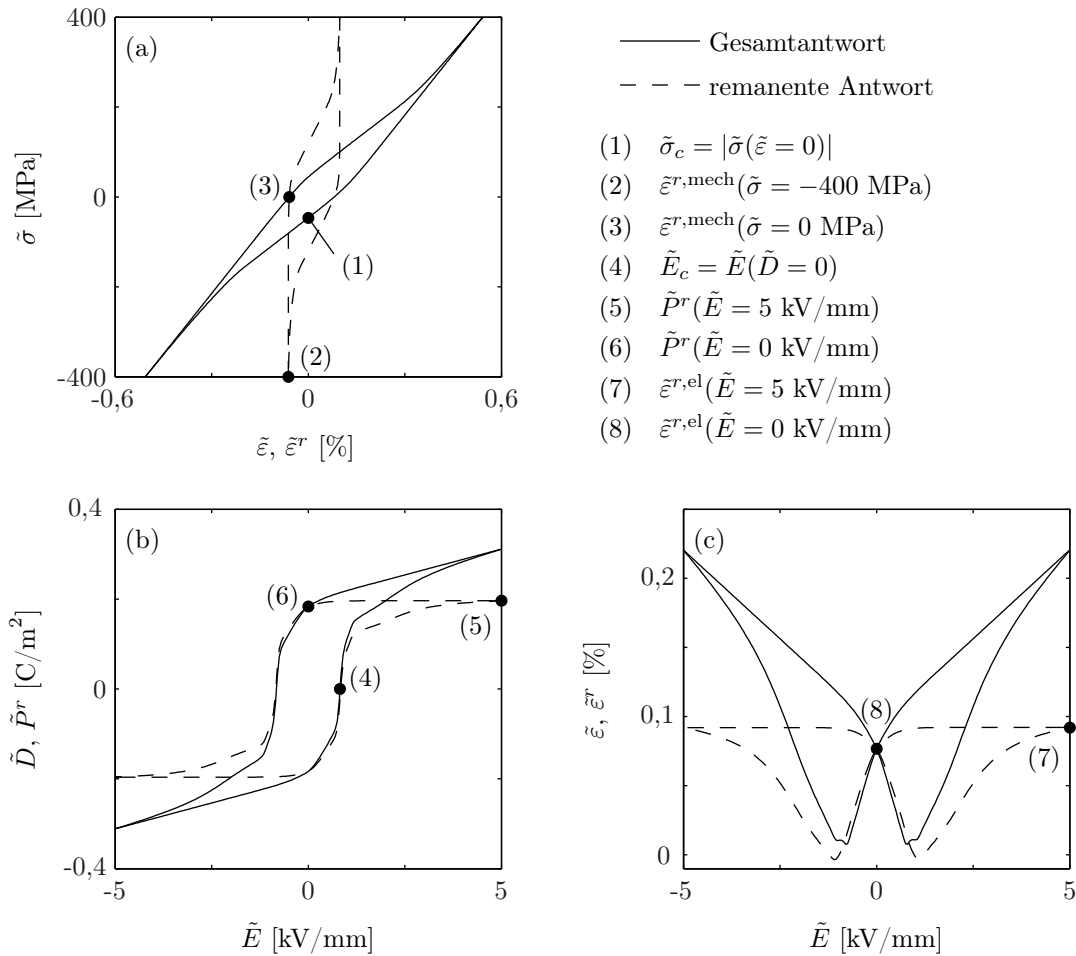


Abb. 2.6.: Veranschaulichung der speziellen zur Bewertung der Ergebnisse verwendeten Punkte für die Lastfälle (i) Dehnungshysterese der ferroelastischen Antwort (a) sowie (ii) Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c) der ferroelektrischen Antwort.

Der Einfluss der piezoelektrischen Konstanten auf die Entwicklung der Volumenanteile wird vernachlässigt. Die in [92] angegebenen piezoelektrischen Konstanten werden aber verwendet, um den makroskopischen piezoelektrischen Parameter  $\tilde{d}$  aus den berechneten Volumenanteilen in einem Nachbearbeitungsschritt zu bestimmen.

Ein grundlegender Unterschied zwischen beiden Modellen besteht in der verwendeten Umklappregel, die in [92] vom Typ Potenzgesetz ist. Mit der dort verwendeten Notation hat sie die Form

$$f^\alpha = B^\alpha \left| \frac{G^\alpha}{G_c^\alpha} \right|^{n-1} \left( \frac{G^\alpha}{G_c^\alpha} \right). \quad (2.52)$$

Dabei gibt  $f^\alpha$  gemäß [92] den Volumenanteilstrom des Umklappsystems  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Triebkraft  $G^\alpha$  und den Materialkonstanten kritische Triebkraft  $G_c^\alpha$ , Kriechexponent  $n$  und Skalierungsfaktor  $B^\alpha$  an. Für  $n \rightarrow \infty$  stellt dieser Ansatz die exakte Umsetzung des geschwindigkeitsunabhängigen Materialverhaltens dar. Er kann jedoch unter der Verwendung von gewöhnlichen Routinen zur Abbildung des geschwindigkeitsabhängigen Materialverhaltens numerisch nicht implementiert werden. Aus diesem Grund wird in [92] ein endlicher Exponent mit  $n = 50 \gg 1$  gewählt. Wie Abb. 2.7 verdeutlicht, ergibt sich dadurch ein Übergangsbe-

Tab. 2.1.: Zur Validierung der Modellumsetzung verwendete (unrealistische) mikroskopische Materialparameter eines homogen in die  $+z'$ -Richtung gepolten tetragonalen Kristalls von Pathak und McMeeking [92], Übertragung und Vereinfachung.

Pathak und McMeeking [92]		vereinfachter Datensatz	
mikroskopische elastische Konstanten			
$\hat{S}_{1'1'}$	$1,08 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$	$Y = \frac{3}{2\hat{S}_{1'1'} + \hat{S}_{3'3'}}$	90 GPa
$\hat{S}_{3'3'}$	$1,16 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$		
$\hat{S}_{1'2'}$	$-0,33 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$	$\nu = -\frac{\hat{S}_{1'2'} + 2\hat{S}_{1'3'}}{2\hat{S}_{1'1'} + \hat{S}_{3'3'}}$	0,30
$\hat{S}_{1'3'}$	$-0,34 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$		
$\hat{S}_{4'4'}$	$2,83 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$	$\hat{S}_{4'4'}^{\text{iso}} = \hat{S}_{6'6'}^{\text{iso}} = \frac{2(1+\nu)}{Y}$	$2,89 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$
$\hat{S}_{6'6'}$	$2,84 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$		
mikroskopische dielektrische Konstanten			
$\hat{\kappa}_{1'1'}$	$0,232 \times 10^{-7} \text{ F/m}$	$\kappa = \frac{2\hat{\kappa}_{1'1'} + \hat{\kappa}_{3'3'}}{3}$	$0,23 \times 10^{-7} \text{ F/m}$
$\hat{\kappa}_{3'3'}$	$0,220 \times 10^{-7} \text{ F/m}$		
mikroskopische piezoelektrische Konstanten			
$\hat{d}_{3'1'}$	$-0,128 \times 10^{-9} \text{ m/V}$		$-0,128 \times 10^{-9} \text{ m/V}$
$\hat{d}_{3'3'}$	$0,315 \times 10^{-9} \text{ m/V}$		$0,315 \times 10^{-9} \text{ m/V}$
$\hat{d}_{1'5'}$	$0,482 \times 10^{-9} \text{ m/V}$		$0,482 \times 10^{-9} \text{ m/V}$
ferroelastische/ferroelektrische Elementarzellenparameter			
$\varepsilon^{S,t}$	0,2%		0,2%
$P^{S,t}$	0,25 C/m <sup>2</sup>		0,25 C/m <sup>2</sup>
Umklappparameter			
$G_c^{90^\circ}$	0,25 mJ/mm <sup>3</sup>	$f_c^{t,90^\circ}$	0,25 mJ/mm <sup>3</sup>
$G_c^{180^\circ}$	0,50 mJ/mm <sup>3</sup>	$f_c^{t,180^\circ}$	$\infty$

reich in unmittelbarer Nähe von  $G_c^\alpha$ , in dem auch für  $G^\alpha < G_c^\alpha$  Umklappen stattfinden kann. Nichtsdestotrotz wird  $G_c^\alpha$  als Prozessbarriere interpretiert und  $f_c^{t,90^\circ} = G_c^{90^\circ}$  gesetzt. Abbildung 2.7 zeigt ebenfalls den hier verwendeten linearen Ansatz (Gl. (2.27)), bei dem unterhalb der kritischen Triebkraft kein Umklappen auftritt. Wie bereits oben beschrieben, wird kein direktes 180°-Klappen zugelassen.

#### 2.7.4. Wahl der Modellparameter

Für die Wahl der noch offenen Modellparameter wurden Materialkurven mit systematisch veränderten Parametern berechnet. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Rechnungen kommentiert und sofern eindeutig möglich, die entsprechenden Modellparameter abgeleitet. Die Rechnungen und deren Ergebnisse sind im Anhang B ausführlich dokumentiert.

##### *l* – Zeitschrittweitenparameter $\delta^{\Delta t}$

Die Wahl des Parameters  $\delta^{\Delta t}$  zur Steuerung der Zeitschrittweite hat maßgeblichen Einfluss auf die Genauigkeit der Zeitintegration einerseits sowie auf die Anzahl der benötigten Zeitschritte und damit auf die benötigten Rechenzeiten andererseits. Von vier Rechnungen mit jeweils um

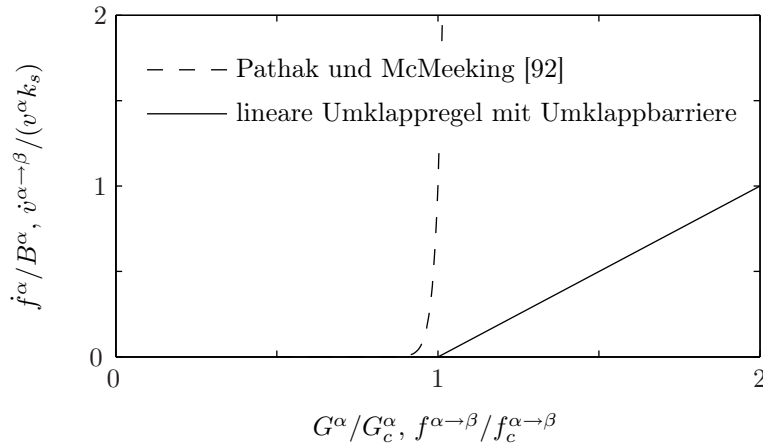


Abb. 2.7.: Vergleich der Umklappregeln nach Pathak und McMeeking [92] und dem hier verwendeten linearen Ansatz.

den Faktor zehn verschiedenen  $\delta^{\Delta t}$  wird die genaueste Rechnung mit dem kleinsten  $\delta^{\Delta t}$  ( $\delta^{\Delta t} = 0,001$ ) als Referenz verwendet (Tab. B.2). Bereits bei  $\delta^{\Delta t} = 0,1$  liegen lediglich kleine relative Abweichungen von der Referenzlösung in den nach Abb. 2.6 ausgewerteten Punkten vor. Die hier nicht gezeigten Kurven sind jedoch nicht glatt, was auf zu große Zeitschrittweiten im Bezug auf die explizite Zeitintegration hinweist. Für  $\delta^{\Delta t} = 0,01$  wird dies nicht mehr beobachtet. Die berechneten Werte für die speziellen Punkte und die entsprechenden Referenzwerte sind nahezu identisch. Mit Blick auf eine möglichst kurze Rechenzeit wird daher für alle weiteren Rechnungen  $\delta^{\Delta t} = 0,01$  gewählt.

## II – Kriechkonstante $k_s$

Da die Lastgeschwindigkeiten entsprechend üblicher, in Versuchen verwendeter Lastgeschwindigkeiten, die zu dem hier betrachteten Materialverhalten führen, gewählt wurden, soll der Zeitmaßstab des Materials hinsichtlich der Geschwindigkeit der Antwort auf Laständerungen mittels der Kriechkonstante  $k_s$  angepasst werden. Dazu wurden wiederum vier Rechnungen mit jeweils um den Faktor zehn verschiedenen  $k_s$  durchgeführt. Die Rechnung mit dem höchsten  $k_s$  ( $k_s = 100 \text{ s}^{-1}$ ), also mit der schnellsten Reaktionsgeschwindigkeit des Materials, wurde als Referenz herangezogen (Tab. B.3). Für  $k_s = 10 \text{ s}^{-1}$  liegen alle Werte außer der des elektrischen Koerzitivfeldes  $\tilde{E}_c$  innerhalb 1% Abweichung, was für eine gute Näherung des geschwindigkeitsunabhängigen Verhaltens spricht. Dieses Bild wird lediglich durch die große Abweichung von  $\tilde{E}_c$  mit knapp 6% Abweichung gestört. Zur Erklärung dieses Umstands können zwei Aspekte herangezogen werden. Zum einen wird in Abschnitt 2.6 gezeigt, dass mit der gewählten Umklappregel im Bereich der kritischen Lasten eine große Abweichung von der geschwindigkeitsunabhängigen Lösung zu erwarten ist. Zum anderen markiert  $\tilde{E}_c$  einen Bereich der Polungsumkehr, in dem eine Drehung der intrinsischen Dipole um  $180^\circ$  stattfindet. Da ein direktes  $180^\circ$ -Umklappen im Modell nicht zugelassen ist, geschieht dies durch zwei  $90^\circ$ -Schritte, die mehr Zeit in Anspruch nehmen. Damit kann auch die große Abweichung von  $\tilde{E}_c$  im Vergleich zur guten Übereinstimmung bei  $\tilde{\sigma}_c$  erklärt werden.

Die Höhe von  $k_s$  hat einen Einfluss auf die Zeitschrittweite (vgl. Abschnitt A.3 Gl. (A.36) und (A.40)), weshalb  $k_s = 10 \text{ s}^{-1}$  für alle weiteren Rechnungen gewählt wird. In Verbindung mit den hier verwendeten Materialkonstanten folgen damit die in Abschnitt 2.6 eingeführten



Zeitkonstantenverhältnisse zu  $\tau^E = 100 \gg 1$  und  $\tau^\sigma = 83 \gg 1$ .

### III – Anzahl der betrachteten Körner $n_G$

Zur Sicherung der Gültigkeit des Modells muss eine ausreichend große Anzahl von Körnern berücksichtigt werden. Nur so können eine gleichmäßige Orientungsverteilung der zufällig orientierten Körner und somit eine ferroelektrisch isotrope Darstellung des Materials sichergestellt werden. Zum anderen müssen genügend Körner vorhanden sein, um die Kornwechselwirkungen exakt abbilden zu können. Um beiden Gesichtspunkten Rechnung zu tragen, werden die oben beschriebenen Simulationen für Materialmodelle mit verschiedenen  $n_G$  und jeweils vier verschiedenen Lastrichtungen durchgeführt. Die Lasten wirken dabei in die  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen sowie die  $[111]$ -Richtung bezogen auf das globale Koordinatensystem bzw. die Kanten des würfelförmigen RVE.

Bei der Bewertung der notwendigen Kornanzahl anhand der berechneten Materialantworten muss beachtet werden, dass die Kornorientierungen mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators bestimmt werden, der für unendlich viele Körner die Gleichverteilung sichert. Für endliche Kornanzahlen können selbst bei einer relativ großen Anzahl von Körnern verschiedene Orientierungssätze große Unterschiede in der Qualität der Verteilung aufweisen. Sollen Modelle mit gleicher Kornanzahl aber unabhängig voneinander erzeugten Orientierungssätzen in jedem Fall numerisch gleiche Ergebnisse liefern, würde dies ein sehr großes  $n_G$  erfordern, was mit Blick auf Rechenaufwand und Rechenzeit nicht möglich ist. Zur Untersuchung des Einflusses von  $n_G$  wurden vier Modelle mit verschiedenen  $n_G$  (8, 64, 216 und 512) betrachtet. Dabei wurde jeweils der erste mit der Absicht der Validierung erzeugte Orientierungssatz unabhängig von seiner Qualität verwendet. Selbst bei  $n_G = 512$  traten unerwartet große Abweichungen zwischen den verschiedenen Lastrichtungen auf. Viele vorhergehende Rechnungen haben gezeigt, dass bereits mit 64 Körnern gute, meist sogar bessere Ergebnisse erreicht werden können. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Orientierungssatz für 512 Körner erzeugt, bei dem sich die erwartete Genauigkeit einstellte. Im Folgenden wird auf dieses Modell mit \* verwiesen.

Die Mittelwerte der mit \* berechneten speziellen Werte für die vier Lastrichtungen werden für die folgende Diskussion als Referenz verwendet (Tab. B.4). Zur Veranschaulichung der Konvergenz mit zunehmendem  $n_G$  werden die betragsmäßig maximalen Abweichungen von den Referenzwerten, die sich für die speziellen Werte aus den vier Lastrichtungsrechnungen ergeben, bezogen auf die Referenzwerte für die verschiedenen  $n_G$  betrachtet (Tab. B.5). Des Weiteren wird für jedes  $n_G$  der maximale betragsmäßige Unterschied zwischen den Ergebnissen der vier Lastrichtungsrechnungen bezogen auf die Referenzwerte diskutiert (Tab. B.6). Wie zu erwarten war, nehmen die relativen Abweichungen mit zunehmender Kornanzahl ab. Sehr deutlich werden auch die Unterschiede zwischen den verschiedenen Orientungsverteilungen der Modelle  $n_G = 512$  und  $n_G = 512^*$ .

Eine allgemeine Aussage bezüglich der Wahl der notwendigen Kornanzahl ist schwierig. Sie hängt stark von den Zielen der Untersuchung und der Menge der zu simulierenden Materialantworten ab, da die Kornanzahl einen maßgeblichen Einfluss auf den numerischen Aufwand und damit die Rechenzeit hat. Für spätere Anwendungen des Modells wäre es eventuell sinnvoll, durch die Vorauswahl eines Orientierungssatzes eine gute Modellkonfiguration mit deutlich weniger als 512 Körnern zu generieren. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht getan. Alle weiteren Simulationen nutzen einen der fünf hier betrachteten Orientierungssätze.

## IV – Kornimplementierung

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, können die einzelnen Körner auf verschiedene Weisen im RVE des Kornverbundes berücksichtigt werden. An dieser Stelle soll die Auswirkung der Implementierung auf die simulierte makroskopische Materialantwort qualitativ bewertet werden. Dazu wurden die ferroelastische und die ferroelektrische Antwort unter Verwendung der Modellkonfiguration  $n_G = 512^*$  für alle drei vorgestellten Kornimplementierungsvarianten berechnet. Abbildung 2.8 zeigt die makroskopischen remanenten Größen parallel zur aufgebrachten mechanischen bzw. elektrischen makroskopischen Last. Innerhalb der Auflösung der dargestellten Diagramme ist kein Unterschied zwischen den Varianten (a) und (b) nach Abb. 2.5 zu erkennen. Bei diesen Varianten wird jedem finiten Element im RVE ein Korn zugeordnet, wobei sich die Varianten durch die Anzahl der Kornentwicklungspunkte unterscheiden. Im Gegensatz zu Variante (a) (ein Kornentwicklungspunkt) ist mit (b) ein inhomogener ferroelektrischer Zustand innerhalb eines Kornes möglich (acht Kornentwicklungspunkte). Gemittelt über den gesamten Kornverbund stellen sich jedoch die gleichen makroskopischen Eigenschaften ein. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von Haug u. a. [30] überein, die die Körner in ei-

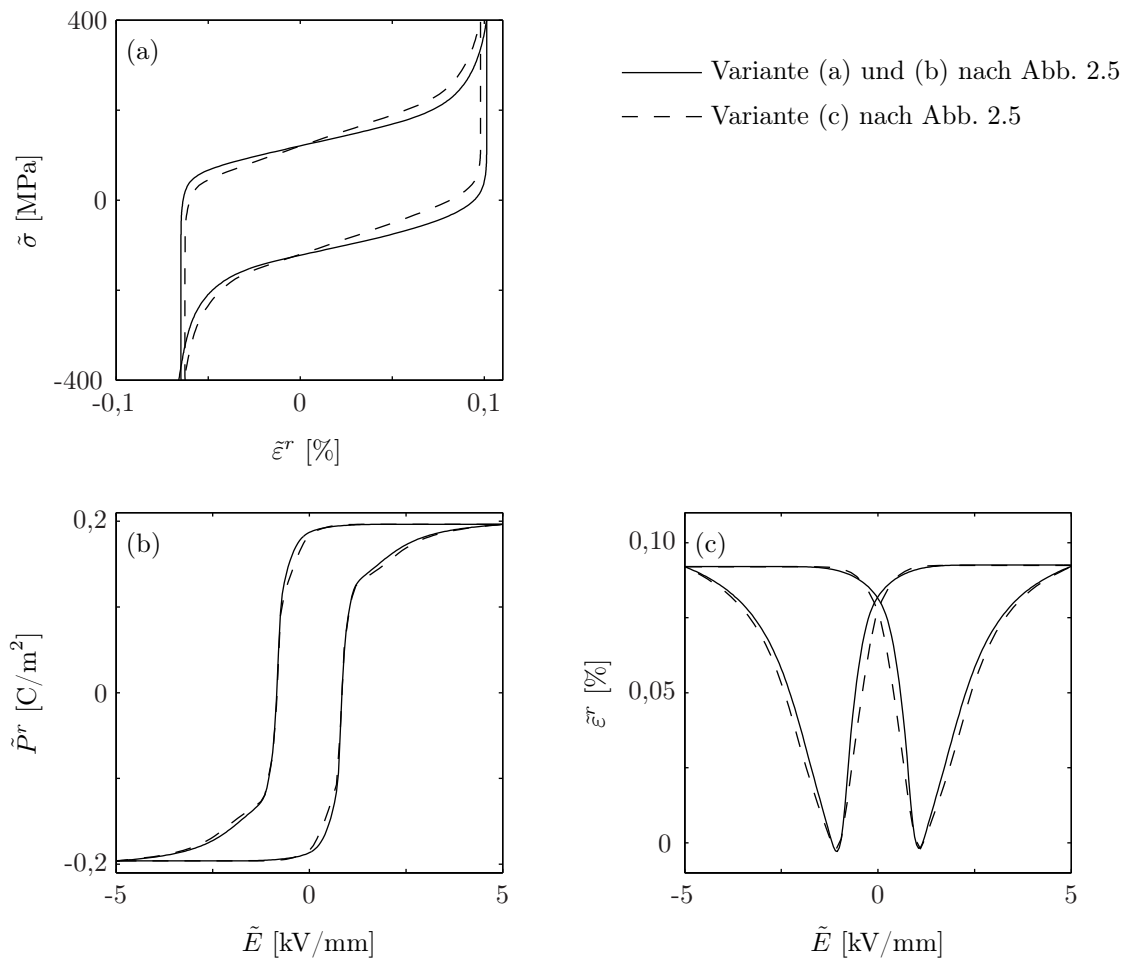


Abb. 2.8.: Gegenüberstellung der makroskopischen remanenten Antworten berechnet mit den in Abb. 2.5 dargestellten Varianten der Kornimplementierung: Ferroelastische Antwort (a) sowie ferroelektrische Antwort mit Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c).

nem ähnlichen 2D-Materialmodell zusätzlich in Form von regelmäßigen Waben, bestehend aus mehreren finiten Elementen, modellieren. Auch dort zeigt sich kein signifikanter Einfluss der geometrischen Berücksichtigung der Körner auf die simulierte makroskopische Antwort.

Anders sieht es bei Variante (c) nach Abb. 2.5 aus, bei der in jedem finiten Element acht Körner ineinander verschmiert berücksichtigt werden. Die Wechselwirkungen zwischen den Körnern basieren nicht nur auf den Wechselwirkungen der finiten Elemente, sondern werden bereits innerhalb eines jeden finiten Elements durch dessen beschränkte Freiwerte hervorgerufen. Dieser qualitative Unterschied zeigt sich auch in den makroskopischen Antworten, die von den mit den Varianten (a) und (b) berechneten Antworten in der Umgebung der makroskopischen Koerzitivlasten geringfügig abweichen.

Wie bereits die Wahl der Anzahl der betrachteten Körner hängt auch die Wahl der Kornimplementierungsvariante stark von den Zielen der Untersuchung ab. Ausgehend von den im Appendix C aufgelisteten Rechenzeiten bleiben Simulationen mit großem  $n_G$  unter Verwendung der Kornimplementierungsvarianten (a) oder (b) nach Abb. 2.5 auf einzelne Rechnungen beschränkt.

### 2.7.5. Vergleich mit dem Modell von Pathak und McMeeking

In Abb. 2.9 sind die ferroelektrischen und ferroelastischen Antworten, die mit dem hier vorgestellten Materialmodell (Modellkonfiguration  $n_G = 512^*$  und Kornimplementierungsvariante (b) nach Abb. 2.5) berechnet wurden, den Ergebnissen von Pathak und McMeeking [92] gegenübergestellt. Die aus den Kurven hervorgehenden speziellen Werte (siehe Abb. 2.6) sind in Tab. 2.2 zusammengefasst. Besonders die bildliche Darstellung in Abb. 2.9 verdeutlicht die gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Modelle. Die Modelle sind praktisch gleichwertig. Dies ist auch für die Simulation anderer Lastregime zu erwarten.

Tab. 2.2.: Vergleich der berechneten speziellen Werte mit den Ergebnissen von Pathak und McMeeking [92].

Kenngroße	Pathak u. a.	Neumeister
ferroelastische Antwort		
$\tilde{\sigma}_c$	57,7 MPa	48,2 MPa
$\tilde{\varepsilon}^{\text{mech}}(\tilde{\sigma} = -400 \text{ MPa})$	-0,497 %	-0,509 %
$\tilde{\varepsilon}^{\text{mech}}(\tilde{\sigma} = 0 \text{ MPa})$	-0,063 %	-0,063 %
ferroelektrische Antwort		
$\tilde{E}_c$	0,78 kV/mm	0,83 kV/mm
$\tilde{D}(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	0,301 C/m <sup>2</sup>	0,312 C/m <sup>2</sup>
$\tilde{D}(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	0,181 C/m <sup>2</sup>	0,187 C/m <sup>2</sup>
$\tilde{\varepsilon}^{\text{el}}(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	0,224 %	0,226 %
$\tilde{\varepsilon}^{\text{el}}(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	0,084 %	0,083 %

Neben der Kontrolle der Modellgenerierung und der programmtechnischen Umsetzung des Materialmodells kann auf der Grundlage des direkten Vergleichs die Gültigkeit der im hier beschriebenen Modell vorgeschlagenen Vereinfachungen diskutiert werden. Es zeigt sich, dass die Entwicklung der Volumenanteile auch unter Verwendung der isotropen mikroskopischen konstitutiven Parameter  $Y$ ,  $\nu$  und  $\kappa$  in guter Näherung gelingt und neben den makroskopischen

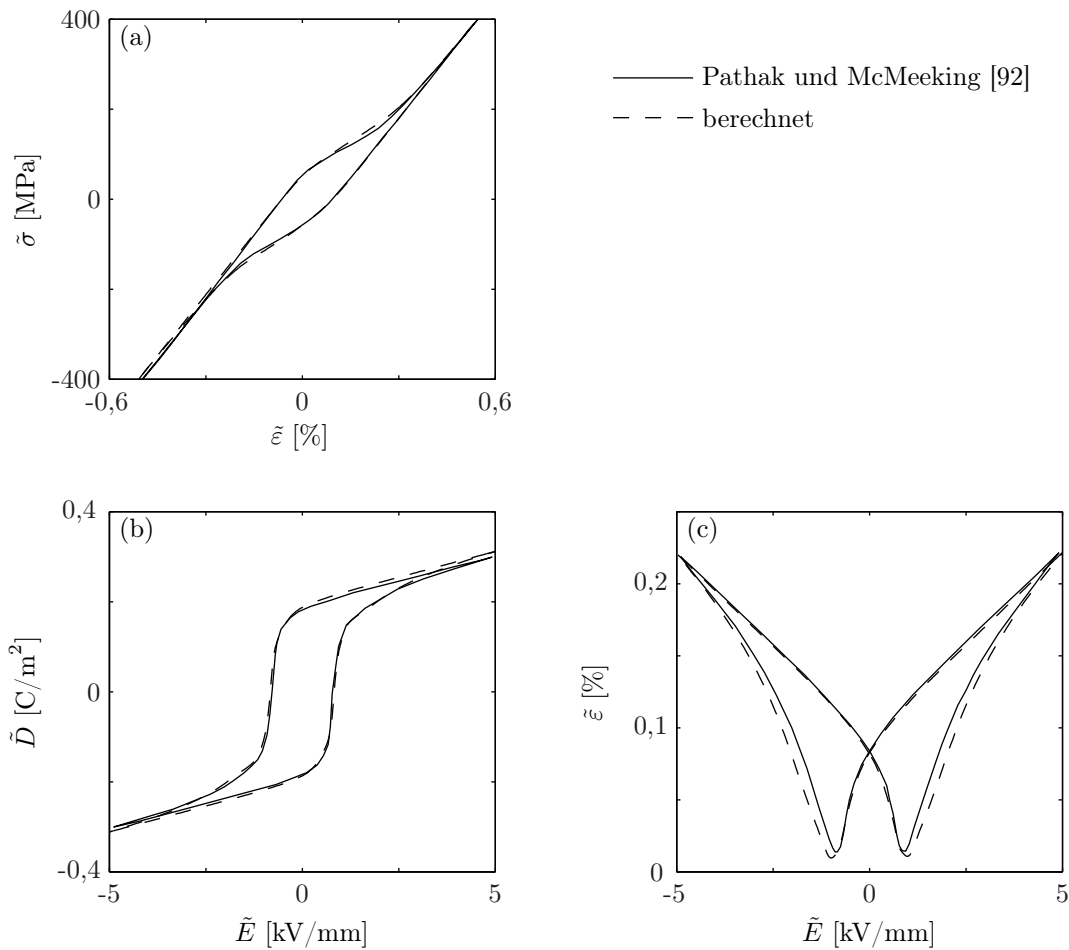


Abb. 2.9.: Gegenüberstellung der mit dem hier vorgestellten Modell berechneten makroskopischen remanenten Antworten und den Ergebnissen von Pathak und McMeeking [92]: Ferroelastische Antwort (a) sowie ferroelektrische Antwort mit Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c).

remanenten Größen auch die makroskopische piezoelektrische Kopplung vorhergesagt werden kann. Außerdem ist das Ergebnis von der Wahl der Umklappfunktion unabhängig, sofern die Lastgeschwindigkeiten im Verhältnis zum Zeitmaßstab der Materialantwort richtig gewählt werden. Im Anhang C werden beide Modelle hinsichtlich des von ihnen verursachten numerischen Aufwands diskutiert.

### 3. Einfluss der Anfangsbedingungen auf die Erstbelastungsantwort

Anfangspunkt einer Materialsimulation ist die Repräsentation einer fabrikneuen bzw. getemperten, also einer isotropen Keramik ohne makroskopische Remanenz. Im Zusammenhang mit der mikromechanischen Modellierung unter Verwendung von Volumenanteilen der ferroelektrischen Varianten kann dies durch die Zuweisung gleicher Anfangsvolumenanteile für alle Varianten [37, 52, 68, 92] realisiert werden. Daraus resultiert ein homogener Kornverbund ohne Kornwechselwirkungen mit in sich isotropen Körnern gleicher Eigenschaften. Solange kein Umklappen auftritt wird die Triebkraft auf die Umklappsysteime in diesem Zustand ausschließlich durch die makroskopischen Lasten hervorgerufen. Es tritt also so lange kein Umklappen auf, bis die makroskopischen Lasten die mikroskopischen Koerzitivlasten überschreiten. Beim Überschreiten der mikroskopischen Koerzitivlasten tritt ein abruptes Anwachsen der makroskopischen remanenten Größen in den berechneten Erstbelastungsantworten auf [52]. Dies steht im Widerspruch zu experimentellen Beobachtungen, in denen sofort nach Belastungsbeginn ein sanftes Anwachsen der makroskopischen remanenten Antwort verzeichnet wird, siehe Abb. 1.6 und 1.7.

Zur Beseitigung dieses Widerspruchs wird hier ein alternativer Anfangszustand zur Beschreibung der getemperten Keramik vorgeschlagen. Die diesen Zustand definierenden Volumenanteile werden aus dem in Abschnitt 1.1.4 skizzierten Herstellungsprozess von ferroelektrischen Keramiken gewonnen. Die während des Brennens auftretenden Rekristallisationsprozesse [47] erlauben die Relaxation der Eigenspannungen und die Kompensation der elektrischen Felder, die zum Beispiel nach dem Pressen zurückgeblieben sind. Es kann demnach angenommen werden, dass die Keramik zu Beginn der Abkühlung frei von mechanischen Spannungen und elektrischen Feldern ist. Dies bleibt wegen der isotropen thermischen Schrumpfung der kubischen paraelektrischen Elementarzelle unverändert, bis die CURIE-Temperatur erreicht wird. Beim Unterschreiten von  $T_C$  findet die Transformation der Elementarzellen von kubisch zu tetragonal oder rhomboedrisch statt. Die Größe der temperaturabhängigen spontanen ferroelektrischen Eigenschaften  $\varepsilon^S$  und  $P^S$  ist wenig unterhalb von  $T_C$  nahe null [32, 88]. Daraus lässt sich schließen, dass die Wechselwirkungen zwischen Domänen und Körnern sehr klein sind, was zur Ausbildung zufälliger Domänenstrukturen führt. Weiteres Abkühlen ist mit einem Anwachsen von  $\varepsilon^S$  und  $P^S$  und den damit verbundenen Wechselwirkungen verbunden, bis es zur Reorientierung der Domänenstruktur kommt. Somit ist die fertige Keramik nicht frei von mechanischen Spannungen und elektrischen Feldern. Die Größe der damit verbundenen Triebkräfte ist durch die Größe der Umklappbarrieren begrenzt. Es liegt auf der Hand, dass Umklappsysteime existieren, deren Triebkräfte gerade unterhalb der Umklappbarrieren liegen und die bereits bei kleinen äußeren Lasten weit unterhalb der makroskopischen Koerzitivfelder aktiviert werden können.

Zur Modellierung dieses Umstands wird die Verwendung von zufällig gewählten Anfangsvolumenanteilen im Gegensatz zum oben beschriebenen Vorgehen, bei dem gleiche Anfangsvolumenanteile für alle Varianten verwendet werden, vorgeschlagen. Für jede kristallographische Variante wird ein Zufallswert zwischen 0 und 1 mit den geometrischen Nebenbedingung nach Gl. (2.1) erzeugt. Im Allgemeinen geht dies in so erzeugten Kornverbund mit großen Wechselwirkungen und resultierenden Triebkräften oberhalb der Prozessbarrieren einher. Aus diesem Grund wird eine numerisch notwendige Vorrechnung ohne äußere Lasten durchgeführt, um eine

teilweise Relaxation der Wechselwirkungsfelder zu erwirken, so dass  $f^{\alpha \rightarrow \beta} \leq f_c^{\alpha \rightarrow \beta}$  für alle Umklappsysteme vorliegt. Der modellierte Kornverbund der getemperten Keramik ist also nicht frei von mechanischen Spannungen und elektrischen Feldern, was ein sanftes Einsetzen des Umklappens bei der Erstbelastung bewirkt.

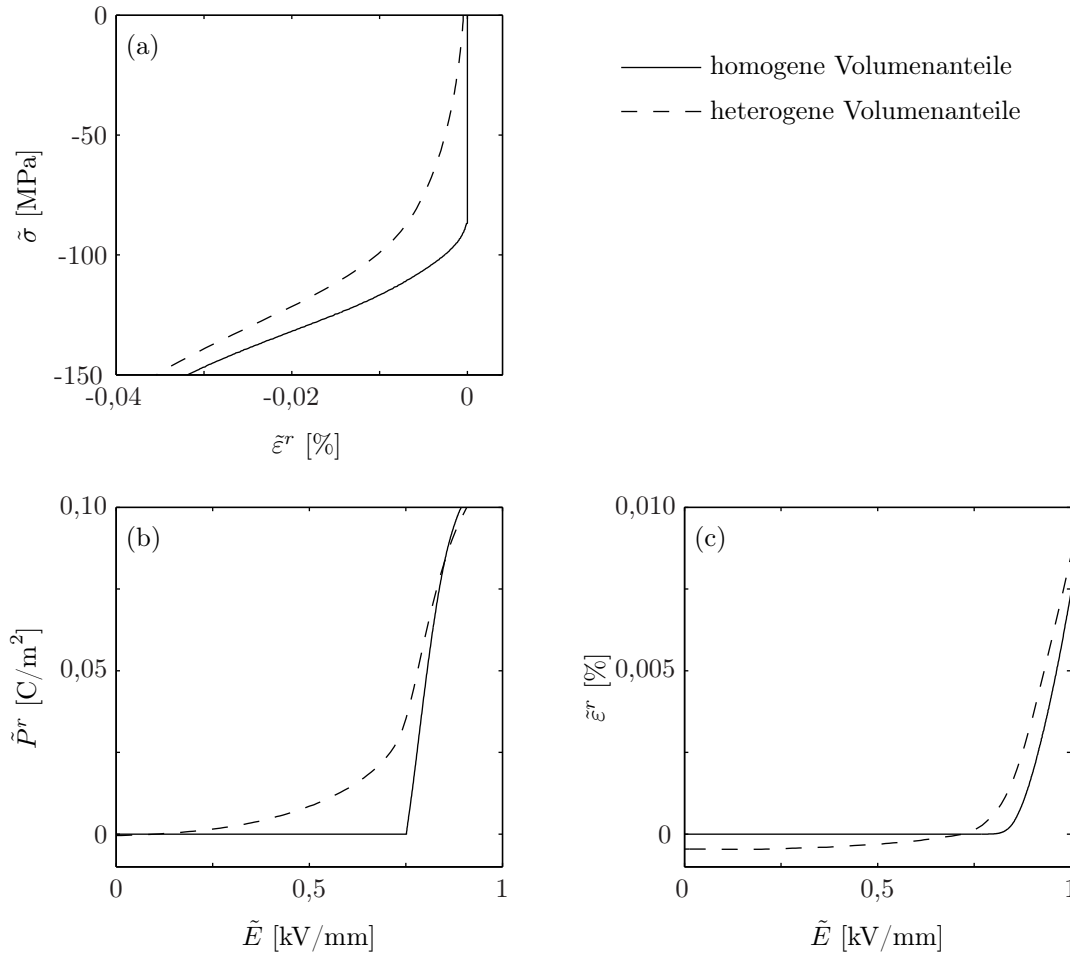


Abb. 3.1.: Auswirkungen der Wahl der Anfangsvolumenanteile (Anfangszustand) auf den Umklappbeginn während der Erstbelastung: Remanente ferroelastische Antwort (a) sowie remanente ferroelektrische Antwort mit Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c) (berechnet mit  $n_G = 512^*$  und Kornimplementierung nach Variante (b) Abb. 2.5, Belastungsrichtung [001]).

Abbildung 3.1 zeigt den Beginn der Erstbelastungskurve der remanenten ferroelastischen und ferroelektrischen Antwort für beide Zustandsdefinitionen. Die ausgehend von gleichen Volumenanteilen aller Varianten berechneten makroskopischen Erstbelastungskurven belegen das in [52] dargestellte Verhalten, welches zu Beginn der Belastung kein Anwachsen der remanenten Größen erkennen lässt. Erst nach Überschreiten spezieller Lasten bilden sich die remanenten Größen abrupt aus. Im Gegensatz dazu findet bei der Verwendung von zufälligen Anfangsvolumenanteilen bereits bei kleinen makroskopischen Lasten Umklappen statt. Dabei fällt auf, dass die remanente Dehnung beim Polen (Abb. 3.1 (c)) im Vergleich zur remanenten Polarisation (Abb. 3.1 (b)) vorerst zurückbleibt. Das anfängliche Anwachsen der remanenten Polarisation ist auf 180°-Klappen zurückzuführen. Dieses Verhalten kann auch in der von Zhou [109] experimentell bestimmten ferroelektrischen Antwort, die in Abb. 1.6 dargestellt ist, beobachtet

werden. Die Verwendung zufälliger Anfangsvolumenanteile zur Beschreibung der getemperten Keramik stellt also eine deutliche Verbesserung des Materialmodells zur Simulation der Erstbelastungsantwort dar.

Eine Vielzahl von Rechnungen hat gezeigt, dass der Einfluss der Wahl der Anfangsvolumenanteile auf die makroskopischen Antworten mit zunehmenden Lasten abnimmt. Das Verhalten nach einer ersten Belastung deutlich über die makroskopischen Koerzitivlasten hinaus ist von der Wahl der Anfangsvolumenanteile unabhängig.

Zu Beginn der Simulation sind die remanenten makroskopischen Größen wegen der zufälligen Anfangsvolumenanteile und der begrenzten Anzahl der im Modell berücksichtigten Körner nicht identisch null, siehe Abb. 3.1 (c). Zur Gewährleistung der numerischen ferroelektrisch isotropen Darstellung der Keramik müssen deren Beträge klein gegenüber den spontanen Größen  $P^S$  und  $\varepsilon^S$  sein. Die in Abb. 3.1 (c) infolge der starken Vergrößerung groß wirkende Abweichung von  $\tilde{\varepsilon}^r$  beträgt in etwa 0,25% von  $\varepsilon^{S,t}$  und ist somit vernachlässigbar klein.





## 4. Mikroskopische Materialparameter

### 4.1. Motivation

Die Verwendung eines 3D-FE-Modells des Kornverbundes entspricht im Rahmen der in Abschnitt 1.3 vorgestellten Modelle der realistischsten Modellierung der Kornwechselwirkungen, woraus sich die Erwartung ableiten lässt, dass diese Modellanordnung wirklichkeitsgetreue Voraussagen des makroskopischen Verhaltens ermöglicht. Wegen des Fehlens der mikroskopischen Materialkonstanten wurden bisher lediglich qualitative Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen vorgestellt [68, 92]. Damit fehlt der Nachweis der praktischen Tauglichkeit des mikromechanischen Modellansatzes zur Vorhersage des ferroelektrischen Materialverhaltens von PZT-Keramiken, insbesondere der technisch relevanten chemischen Zusammensetzungen nahe der MPB.

Ziel dieses Kapitels ist es, einen gemäß Abschnitt 2.4 Gl. (2.31) vereinfachten Satz realistischer mikroskopischer Materialparameter anhand in der Literatur veröffentlichter experimenteller und theoretischer Untersuchungen abzuleiten oder, wenn dies nicht möglich ist, abzuschätzen. Die damit berechneten makroskopischen remanenten Materialantworten werden dann zur Bewertung der Tauglichkeit des Modellansatzes herangezogen. Auf die Betrachtung der makroskopischen Gesamtantwort wird verzichtet, da die Voraussage der makroskopischen piezoelektrischen Kopplung wegen des Fehlens der mikroskopischen Koppelparameter sowie einer makroskopischen Referenz nicht möglich ist (vergleiche Abschnitt 2.4). In Tab. 4.1 sind die Parameterwerte zusammengestellt.

Tab. 4.1.: Mikroskopische Materialparameter für tetragonale PZT-Keramiken nahe der MPB.

mikroskopische elastische Konstanten	
$Y$	144 GPa
$\nu$	0,31
mikroskopische dielektrische Konstante	
$\kappa$	$8854,2 \times 10^{-12}$ F/m
ferroelastische/ferroelektrische EZ-Parameter	
$\varepsilon^{S,t}$	1,91%
$P^{S,t}$	0,5 C/m <sup>2</sup>
Umklappparameter	
$k_s$	10 s <sup>-1</sup>
$f_c^{t,90^\circ}$	0,5 mJ/mm <sup>3</sup>
$f_c^{t,180^\circ}$	$\infty$

## 4.2. Bereitstellung der Materialparameter

### Mikroskopische elastische Konstanten

Die mikroskopischen elastischen Konstanten  $Y$  und  $\nu$  werden mit Hilfe von einachsigen Kompressionsversuchen an morphotropen PZT-Keramiken, also Polykristallen, abgeleitet. Untersuchungen des Entlastungsverhaltens bei unterschiedlichen Lastniveaus zeigen eine große Abhängigkeit des unmittelbar zu Beginn der Entlastung beobachteten Anstiegs im Spannungs-Dehnungs-Diagramm vom Lastniveau [25, 97, 98, 111, 113]. Wird einer geringfügigen Entlastung eine sofortige Wiederbelastung angeschlossen, sind keine Hysteresen zu erkennen, so dass der genannte Anstieg als makroskopische elastische Nachgiebigkeit bzw. als Reziproke des makroskopischen Elastizitätsmoduls  $\tilde{Y}$  aufgefasst werden kann. Dabei nimmt  $\tilde{Y}$  Werte zwischen 60 GPa nahe des lastfreien Zustands und ungefähr 145 GPa für Druckspannungen über 300 MPa an [111]. Diese starke Zunahme kann nicht allein durch die Ausrichtung der anisotropen Elementarzellen infolge Umklappens und der damit verbundenen Änderung der effektiven aus der mikroskopischen Steifigkeit hervorgehenden makroskopischen Steifigkeit bei steigender Druckspannung erklärt werden [25]. Daraus kann geschlossen werden, dass selbst bei kleinen Lasten und Lastamplituden Umklappen stattfindet, und das Umklappen einen signifikanten Anteil an der Gesamtdehnungsantwort der Keramik liefert. Eine makroskopische Antwort, die durch die Gitterelastizität und damit durch die mikroskopischen elastischen Konstanten  $Y$  und  $\nu$  dominiert wird, wird im Bereich der Sättigung (hohe Druckspannung) erwartet. Dieser Bereich zeichnet sich dadurch aus, dass sich Be- und Entlastungsanstieg der Großsignalantwort nicht unterscheiden. Bei den in [109] für das weiche PZT PIC151 gemessenen und in Abb. 4.1 dargestellten ferroelastischen Antworten erscheint dies bei Druckspannungen größer 300 MPa in guter Näherung erfüllt. Die mikroskopischen elastischen Konstanten werden folglich aus den Beziehungen

$$Y \approx \tilde{Y}(\tilde{\sigma}_{33} = -400 \text{ MPa}) = \left. \frac{1}{\tilde{S}_{3333}} \right|_{\tilde{\sigma}_{33} = -400 \text{ MPa}} \quad (4.1)$$

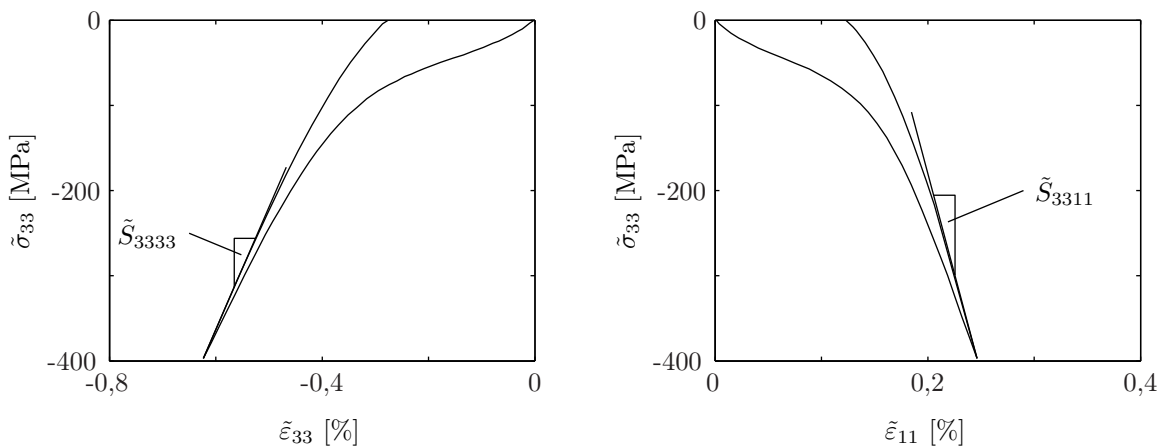


Abb. 4.1.: Makroskopische Längs- und Querdehnung,  $\tilde{\epsilon}_{33}$  und  $\tilde{\epsilon}_{11}$ , infolge einachsiger mechanischer Belastung mit  $\tilde{\sigma}_{33} < 0$  aus [109] zur Bestimmung der mikroskopischen elastischen Konstanten.

und

$$\nu \approx \tilde{\nu}(\tilde{\sigma}_{33} = -400 \text{ MPa}) = -\left. \frac{\tilde{S}_{3311}}{\tilde{S}_{3333}} \right|_{\tilde{\sigma}_{33} = -400 \text{ MPa}} \quad (4.2)$$

unter Verwendung der in Abb. 4.1 dargestellten Längs- und Querdehnungsantwort auf die einachsige Spannung  $\tilde{\sigma}_{33} < 0$  aus [109] zu  $Y = 144 \text{ GPa}$  und  $\nu = 0,31$  bestimmt.

Die in der obigen Diskussion getroffene Aussage, dass bereits bei zyklischen Lasten mit sehr kleiner Amplitude bei beliebigen Lastniveaus Umklappen ohne erkennbare Hysterese in den makroskopischen Antworten auftritt, bringt eine Reihe von Konsequenzen bezüglich der Beschreibung des Umklappens mit sich. Zum einen stellt dies die Existenz einer Umklappbarriere für diese Lastregime in Frage. Übertragen auf das Großsignalverhalten würde das Fehlen der Umklappbarriere in dem hier vorgestellten Modell zum Verschwinden der bekannten makroskopischen Hysterese führen. Zum anderen deuten fehlende Hysterese darauf hin, dass der Umklappprozess deutlich schneller als die im Experiment verwendete Lastgeschwindigkeit bei der teilweisen Entlastung zur Bestimmung des Moduls ist. Die Zeitkonstante des Umklappprozesses wäre damit um Größenordnungen kleiner, als bei Halteversuchen beobachtet wurde [26, 110]. Eine ausführliche Betrachtung dieser Aspekte ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich und bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten. An dieser Stelle seien aber zwei Anmerkungen eingeschoben:

1. Ein quasireversibles Umklappen bei kleinen Laständerungen sollte nicht nur durch mechanische Spannungen sondern auch durch elektrische Felder hervorgerufen werden, woraus quasireversible Beiträge zur Polarisierung resultieren würden. In einer gepolten Keramik wären außerdem Polarisationsbeiträge infolge mechanischer Lasten sowie Dehnungsbeiträge infolge elektrischer Lasten zu erwarten. Ein elektrisches Feld würde demnach zu einer makroskopisch reversiblen Dehnung führen, die sich aus einem piezoelektrischen und einem ferroelektrischen Anteil zusammensetzt. Entsprechend der obigen Diskussion müsste der ferroelektrische Beitrag mit zunehmender Feldstärke abnehmen. Zhou u. a. [113] bestimmen die makroskopischen piezoelektrischen Koppelkonstanten bei verschiedenen elektrischen Feldstärken. Sie stellen eine Abnahme der Koppelkonstante  $\tilde{d}_{333}$  mit steigender elektrischer Feldstärke in Polungsrichtung fest, was als Bestätigung der hier geschilderten Annahme gewertet werden kann. Gleiches gilt für die in [113] gemessene Dielektrizitätskonstante  $\tilde{\kappa}_{33}^{\sigma}$ .
2. Für andere ferroelektrische Keramiken existieren monodomänige Einkristalle, deren konstitutive Konstanten bekannt sind. Am Beispiel von Barium-Titanat lässt sich anhand der Materialparameter von Einkristall [66] und Keramik [53] zeigen, dass der Einkristall deutlich steifer als die Keramik ist. Grund hierfür könnten ebenfalls die oben beschriebenen Umklappbeiträge an der makroskopischen Dehnungsantwort der Keramik sein. Ein weiteres Indiz folgt aus dem Vergleich der Koppelkonstanten. Die an gepolten Keramiken bestimmten Koppelkonstanten könnten nur bei einer optimalen Ausrichtung aller Elementarzellen ausschließlich aus den piezoelektrischen Eigenschaften der Elementarzellen hervorgehen. Ein solcher Zustand wird technisch jedoch kaum erreicht, was zu der Vermutung führt, dass Umklappprozesse zu der makroskopischen piezoelektrischen Antwort beitragen.

### Mikroskopische dielektrische Konstante

Die Bestimmung der mikroskopischen dielektrischen Konstante  $\kappa$  im Sättigungsbereich ist prinzipiell analog zur Bestimmung der mikroskopischen elastischen Konstanten möglich. Dafür wären Versuche mit elektrischen Feldstärken um etwa eine Größenordnung größer als das makroskopische Koerzitivfeld  $\tilde{E}_c$  notwendig, die jedoch praktisch nicht realisierbar sind. Zhou u. a. [113] bestimmen  $\tilde{\kappa}$  bis zu einer elektrischen Feldstärke bis ca.  $2\tilde{E}_c$ . Der bei  $\tilde{E} \approx 2\tilde{E}_c$  zu etwa  $1000 \cdot 8,8542 \times 10^{-12}$  F/m bestimmte Wert ist um Faktor drei bis vier geringer als der entsprechende Wert bei  $\tilde{E} = 0$ . Folglich wird  $\kappa = \tilde{\kappa}^\sigma(\tilde{E} = 2 \text{ kV/mm}) = 1000 \cdot 8,8542 \times 10^{-12}$  F/m gesetzt.

### Spontane Größen

Wie bereits in Abschnitt 1.2 beschrieben, kann die spontane Dehnung  $\varepsilon^S$  aus den Gitterkonstanten der zu Grunde liegenden Elementarzellen berechnet werden. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe von verschiedenen Messmethoden wie zum Beispiel Röntgenbeugung oder Neutronenstreuung bestimmt [47, 88]. Dabei hat sich gezeigt, dass das für die spontane Dehnung relevante Verhältnis der Gitterkonstanten der tetragonalen Phase (die im mikromechanischen Materialmodell berücksichtigt wird) auch im morphotropen Bereich nahe der MPB von der chemischen Zusammensetzung der Keramik abhängt (siehe Abb. 1.3). Vereinfachend werden hier bezüglich der chemischen Zusammensetzung konstante Gitterkonstanten und somit ein konstantes Gitterkonstantenverhältnis angenommen. Dazu wurden die in [88] für Raumtemperatur (300 K) bei 50, 51 und 52% Ti-Anteil gemessenen Gitterkonstanten gemittelt. Es ergeben sich  $c^t = 4,146 \text{ \AA}$  und  $a^t = 4,030 \text{ \AA}$ , womit nach Gl. (1.17)  $\varepsilon^{S,t} = 1,91\%$  folgt.

Als Ergebnis der oben genannten Messverfahren können auch die Positionen der Ionen in den Elementarzellen bestimmt werden. Diese Information reicht jedoch nicht aus, das intrinsische Dipolmoment der Elementarzellen zu berechnen, da weitere Beiträge durch kovalente Bindungen existieren. In [31, 32] wird  $P^{S,t}$  in Abhängigkeit von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung der PZT-Keramik mit Hilfe eines thermodynamischen Modells auf der Basis der LANDAU-GINSBURG-Energie berechnet. Bei Raumtemperatur nahe der MPB ergibt sich  $P^{S,t} \approx 500 \text{ C/m}^2$ .

### Prozessbarriere

Die noch offene Prozessbarriere  $f_c^{t,90^\circ}$  ist der einzige verbleibende Parameter, mit dessen Hilfe die Gestalt der makroskopischen Antworten beeinflusst und damit an experimentelle Beobachtungen angepasst werden kann.  $f_c^{t,90^\circ}$  nimmt dabei direkten Einfluss auf die makroskopische Koerzitivfeldstärke und -spannung. Testrechnungen haben gezeigt, dass mit  $f_c^{t,90^\circ} = 0,5 \text{ mJ/mm}^3$  und den oben bestimmten Parametern ein für PZT-Keramiken typischer Wert für das elektrische Koerzitivfeld von  $\tilde{E}_c \approx 1 \text{ kV/mm}$  folgt.

## 4.3. Makroskopische remanente Materialantwort

Mit den oben bestimmten Materialparametern wurden die ferroelektrische und ferroelastische Antwort des jeweils ersten vollständigen Lastzyklus berechnet. Sie sind in Abb. 4.2 dargestellt. Die Werte für die speziellen Punkte nach Abb. 2.6 sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Zur Berechnung der ferroelastischen Antwort wurde ein Lastbereich von  $\tilde{\sigma} = -400 \dots 400 \text{ MPa}$  mit einer Lastgeschwindigkeit von  $\pm 5 \text{ MPa/s}$  vorgegeben. Die ferroelektrische Antwort wurde

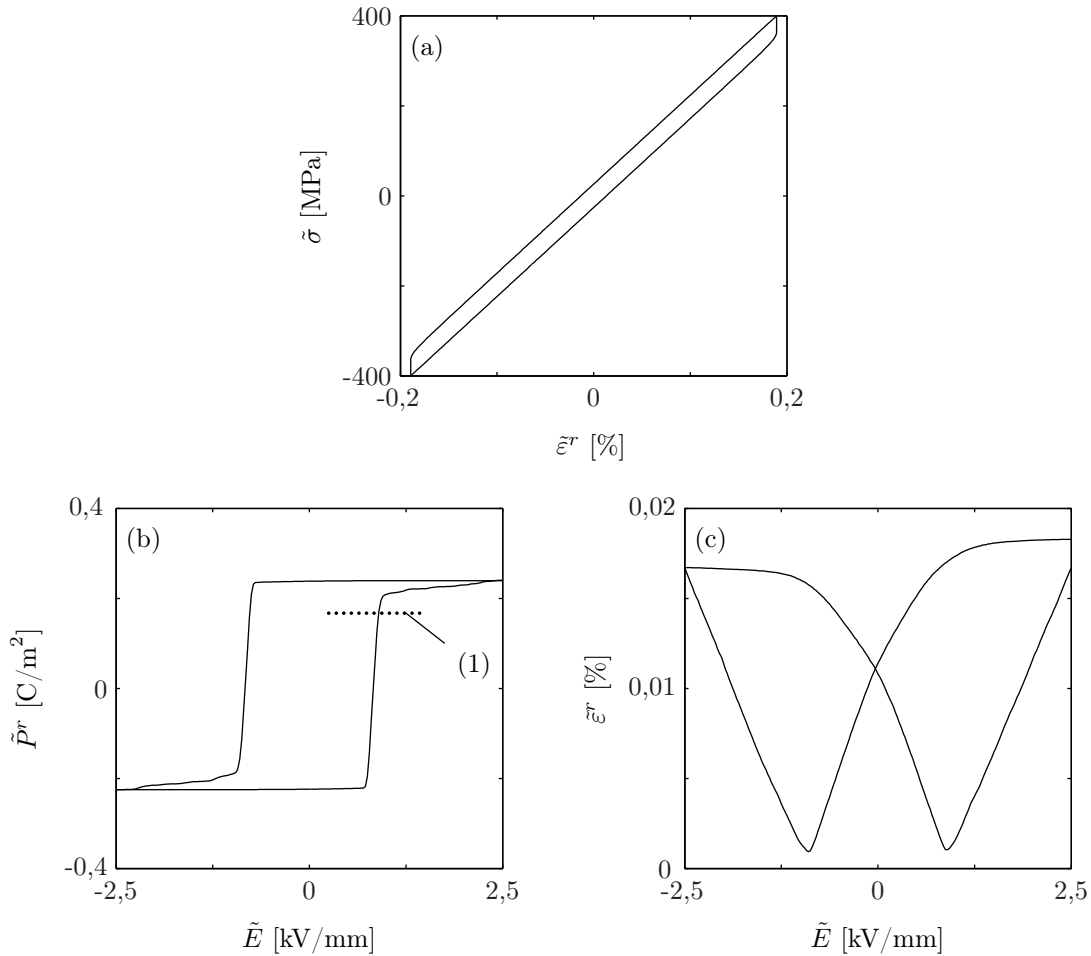


Abb. 4.2.: Remanente ferroelastische Antwort (a) sowie remanente ferroelektrische Antwort mit Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c) infolge des ersten vollständigen Lastzyklus berechnet mit realistischen mikroskopischen Materialkonstanten (bestimmt mit  $n_G = 64$  und Kornimplementierung nach Abb. 2.5 (c), Belastungsrichtung [001]).

für  $\tilde{E} = -2,5 \dots 2,5$  kV/mm mit  $\pm 0,05$  kV/(mm·s) berechnet. Die Modellparameter  $\delta^{\Delta t} = 0,01$  und  $k_s = 10$  s<sup>-1</sup> wurden aus Abschnitt 2.7 übernommen. Es wurde ein Modell mit 64 Körnern, die nach Kornimplementierungsvariante (c) nach Abb. 2.5 im RVE berücksichtigt wurden, verwendet. Die Lastrichtung entsprach der [001]-Richtung bezogen auf das globale Koordinatensystem. Mit den vorgegebenen Lastgeschwindigkeiten und dem gewählten  $k_s$  folgen nach Gl. (2.49) die Zeitkonstantenverhältnisse  $\tau^E = 100$  und  $\tau^\sigma = 17,5$ . Letzteres ist damit nicht mehr so groß wie bei der Modellvalidierung. Testrechnungen haben gezeigt, dass eine Vergrößerung von  $k_s$  kaum Änderungen in der makroskopischen Materialantwort zur Folge hat. Es liegt also weiterhin eine näherungsweise geschwindigkeitsunabhängige Beschreibung vor.

Die remanente ferroelastische Antwort (Abb. 4.2 (a)) erscheint nicht in der typischen geschwungenen Hystereseform. In dem mit Umklappen einhergehenden Lastbereich liegt ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen mechanischer Spannung und remanenter Dehnung vor. Selbst bei  $|\tilde{\sigma}| \approx 400$  MPa ist kein Einsetzen der Sättigung zu erkennen. Die durch die Belastung eingebrachte remanente Dehnung geht während der Entlastung fast vollständig zurück. Dieses Ergebnis, das dem bekannten Verhalten morphotroper PZT-Keramiken deutlich widerspricht,

Tab. 4.2.: Spezielle Werte der remanenten Größen für ferroelastische und ferroelektrische Antwort nach Abb. 2.6.

ferroelastische Antwort		ferroelektrische Antwort	
(2)	$\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = -400 \text{ MPa})$ $-0,189 \%$	(5)	$\tilde{P}^r(\tilde{E} = 2,5 \text{ kV/mm})$ $0,239 \text{ C/m}^2$
(3)	$\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = 0 \text{ MPa})$ $-0,013 \%$	(6)	$\tilde{P}^r(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$ $0,238 \text{ C/m}^2$
		(7)	$\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 2,5 \text{ kV/mm})$ $0,018 \%$
		(8)	$\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$ $0,011 \%$

wird anhand der Eigenschaften der im Modell berücksichtigten Mikrostruktur in Abschnitt 4.4 ausführlich diskutiert.

Im Gegensatz dazu erscheint die ferroelektrische Antwort mit Polarisationshysterese (Abb. 4.2 (b)) und Schmetterlingskurve (Abb. 4.2 (c)) auf den ersten Blick in gewohnter Gestalt. Bei näherer Betrachtung ist aber zu erkennen, dass das Dehnungsverhalten dem der ferroelastischen Antwort gleicht. Nach Überschreiten des Koerzitivfeldes  $\tilde{E}_c$  steigt  $\tilde{\varepsilon}^r$  linear mit  $\tilde{E}$  an. Selbst bei  $\tilde{E} \approx 2,5\tilde{E}_c$  ist noch keine Sättigung zu erkennen. Schon während der Entlastung tritt Rückklappen ein, so dass ein großer Teil der eingebrachten remanenten Dehnung wieder zurück geht. Im unbelasteten Zustand mit  $\tilde{E} = 0$  liegt eine makroskopische remanente Dehnung von  $\tilde{\varepsilon}^r = 0,011\%$  vor. Das entspricht in etwa einem Zwanzigstel der für PZT PIC151 in [109] gemessenen remanenten Dehnung von  $0,25\%$  nach dem Polen mit ca.  $2\tilde{E}_c$ . Die Polarisationshysterese (Abb. 4.2 (b)) ist durch einen sprunghaften Anstieg der remanenten Polarisation bei Erreichen von  $\tilde{E}_c$  gekennzeichnet. Durch Vergleich mit der Schmetterlingskurve kann geschlossen werden, dass dies mit  $180^\circ$ -Klappen einhergeht. Nach Aufbrauchen des dazu zur Verfügung stehenden Reservoirs an Dipolen bzw. Volumenanteilen ist nur noch eine geringe Änderung der remanenten Polarisation mit steigender Last zu verzeichnen. Analog zur remanenten Dehnungsantwort erscheint der Verlauf in diesem Bereich linear, ohne dass eine Sättigung zu erkennen ist. Mit  $\tilde{P}^r = 0,24 \text{ C/m}^2$  bei  $\tilde{E} = 0$  wird die im Versuch gemessene remanente Polarisation von ca.  $0,34 \text{ C/m}^2$  [109] nicht erreicht.

## 4.4. Diskussion

In diesem Abschnitt werden die in Abschnitt 4.3 vorgestellten Ergebnisse anhand grundlegender Betrachtungen der mikrostrukturellen Eigenschaften tetragonaler Keramiken diskutiert.

### 4.4.1. Geometrisch möglicher Beitrag eines tetragonalen Korns zu den remanenten makroskopischen Größen

Die mit den realistischen Materialparametern berechneten makroskopischen Materialantworten spiegeln das Verhalten von morphotropen PZT-Keramiken weder quantitativ noch qualitativ wider. Obwohl der fiktive mikroskopische Materialparametersatz von Pathak und McMeeking [92] eine um etwa Faktor zehn kleinere spontane Dehnung enthält, ist die mit diesen fiktiven Parametern berechnete makroskopische remanente Dehnung nach mechanischer und elektrischer Dehnung sogar größer als die, die mit den realistischen mikroskopischen Materialparametern vorhergesagt wurde. Eine erste qualitative Einschätzung der Rechenergebnisse lässt den Schluss zu, dass eine Ausrichtung der Körner, die mit remanenten Verzerrungen verbunden ist, stark unterdrückt wird. Als Ursache für dieses Verhalten werden Kornwechselwirkungen vermutet.

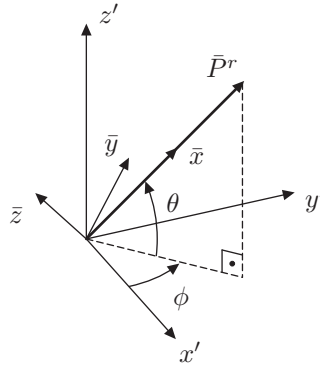


Abb. 4.3.: Definition der Raumwinkel  $\phi$  und  $\theta$  zur Beschreibung der Raumrichtung  $\bar{x}$ .

Innerhalb des mikromechanischen Materialmodells resultieren diese aus Inkompatibilitäten der remanenten Verzerrung bzw. Polarisation zwischen den Körnern und führen zu den mesoskopischen mechanischen Wechselwirkungsspannungen  $\sigma^i$  bzw. elektrischen Wechselwirkungsfeldern  $\mathbf{E}^i$ . Um abzuschätzen, welche der beiden Phänomene die Ausrichtung der Körnern maßgeblich beeinflusst, wird der geometrisch mögliche Beitrag eines Kornes in Form von mesoskopischer remanenter Dehnung bzw. Polarisation zur makroskopischen remanenten Dehnung bzw. Polarisation in beliebige Richtungen bezogen auf das Gitterbezugssystem  $x_i$  untersucht. Gemäß Abb. 4.3 beschreiben die Raumwinkel  $\phi$  und  $\theta$  die Orientierung der  $\bar{x}$ -Achse des Koordinatensystems  $x_{\bar{i}}$  mit den Achsen  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  und  $\bar{z}$  bezogen auf das Gitterbezugssystem  $x_i$ . Da die  $\bar{y}$ - und  $\bar{z}$ -Achse bei der folgenden Betrachtung nicht benötigt werden, bleibt deren Richtung unbestimmt. Die Größen  $\varepsilon_{\bar{1}\bar{1}}^r(v^\alpha, \phi, \theta)$  und  $P_{\bar{1}}^r(v^\alpha, \phi, \theta)$  beschreiben die Tensor- bzw. Vektor-Koordinate der mesoskopischen remanenten Verzerrung und Polarisation in der  $\bar{x}$ -Richtung als Funktion von der Orientierung von  $\bar{x}$  und von den Volumenanteilen  $v^\alpha$  des betrachteten Kornes gemäß Gl. (2.2). Die maximale mesoskopische remanente Dehnung  $\bar{\varepsilon}^r(\phi, \theta)$  und Polarisationen  $\bar{P}^r(\phi, \theta)$  werden durch Maximieren von  $\varepsilon_{\bar{1}\bar{1}}^r(v^\alpha, \phi, \theta)$  und  $P_{\bar{1}}^r(v^\alpha, \phi, \theta)$  über  $v^\alpha$  bestimmt. Infolge der linearen Abhängigkeit der Größen  $\varepsilon_{\bar{1}\bar{1}}^r$  und  $P_{\bar{1}}^r$  von  $v^\alpha$  liegt das Maximum auf den geometrischen Grenzen für die Volumenanteile.  $\bar{\varepsilon}^r$  und  $\bar{P}^r$  sind in Abb. 4.4 dargestellt. Dabei gibt der Abstand zwischen Koordinatenursprung und gezeichneter Fläche den Wert der betrachteten Größe in der entsprechenden Richtung an. Unter Ausnutzung der mehrfachen Symmetrie wird lediglich ein Ausschnitt mit  $\phi = 0 \dots \pi/2$  und  $\theta = 0 \dots \pi/2$  abgebildet.

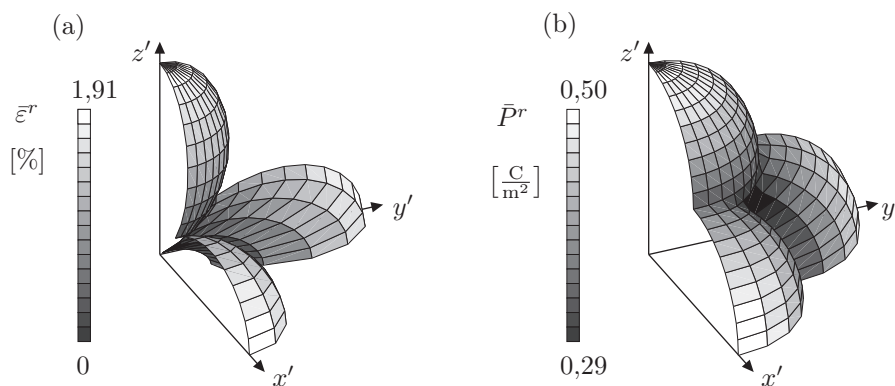


Abb. 4.4.: Geometrisch möglicher Beitrag eines tetragonalen Kornes an mesoskopischer remanenter Dehnung  $\bar{\varepsilon}^r$  und Polarisation  $\bar{P}^r$  in beliebigen Raumrichtungen bezogen auf das Gitterbezugssystem.

Aus Abb. 4.4 (a) wird ersichtlich, dass das tetragonale Korn nicht in alle Raumrichtungen einen Beitrag an  $\bar{\varepsilon}^r$  zur makroskopischen remanenten Dehnung leisten kann. In den  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen bezogen auf  $x_i$  ist  $\bar{\varepsilon}^r$  null. Da die Körner in der Keramik zufällig orientiert sind, existieren unabhängig von der Lastrichtung immer Körner, die nicht zu einer makroskopischen remanenten Dehnung beitragen können. Eine makroskopische remanente Dehnung ist demnach immer mit remanenten Verzerrungsinkompatibilitäten verbunden, woraus immer Wechselwirkungsspannungen resultieren.

Im Gegensatz zur inhomogenen remanenten Verzerrungsverteilung im RVE ist, wie Abb. 4.4 (b) zeigt, ein über alle Körner homogener remanenter Polarisierung von  $0,29 \text{ C/m}^2$  möglich, da die Körner in alle Raumrichtungen einen mesoskopischen remanenten Polarisationsbeitrag leisten können. Die in Abb. 4.4 (b) dargestellten Ergebnisse wurden ohne Berücksichtigung der sich mit  $\bar{P}^r$  einstellenden remanenten Dehnung berechnet. In Anbetracht, dass jeder remanente Dehnungszustand mit remanenten Verzerrungsinkompatibilitäten einher geht, ist die Überprüfung des maximalen in allen Richtungen möglichen remanenten Polarisationsbeitrag für  $\varepsilon^r = \mathbf{0}$  interessant. Dieser kann wie folgt berechnet werden. Die sechs Volumenanteile des tetragonalen Korns werden in drei Volumenanteilpaare eingeteilt. Die in einem solchen Paar zusammengefassten Volumenanteile zeichnen sich durch zueinander entgegengesetzte spontane Polarisationsrichtungen aus. Für einen Gesamtvolumenanteil für jedes Paar von  $1/3$  ist die mesoskopische remanente Dehnung des betrachteten Korns unabhängig von der Volumenaufteilung innerhalb der Paare null. Die Berechnung des geometrisch möglichen Beitrags des Korns in beliebige Raumrichtungen erfolgt unter Berücksichtigung dieser Bedingung für die Volumenanteilpaare wie oben für  $\bar{P}^r$  beschrieben und liefert  $\bar{P}_{\min}^r|_{\varepsilon^r=0} = P^{S,t}/3$ .

Zur Verdeutlichung der Auswirkung der Kornwechselwirkungen auf die Polarisierbarkeit der tetragonalen Keramik soll das Verhältnis zwischen den in der Simulation berechneten und den in einer ideal gepolten Keramik geometrisch maximalen makroskopischen remanenten Größen betrachtet werden. Letztere können aus der Fachliteratur (zum Beispiel [47]) entnommen oder durch Integration der in Abb. 4.4 dargestellten Flächen über alle Raumrichtungen berechnet werden. Für tetragonale Keramiken folgen  $\tilde{\varepsilon}_{\text{lim}}^{r,t} = 0,551\varepsilon^{S,t} = 1,053\%$  und  $\tilde{P}_{\text{lim}}^{r,t} = 0,831P^{S,t} = 0,416 \text{ C/m}^2$ . Damit ergibt sich das Verhältnis zwischen erreichter makroskopischer remanenter Größe und maximaler makroskopischer remanenter Größe, hier als Ausrichtungsgrad bezeichnet, zu  $\tilde{\varepsilon}^r/\tilde{\varepsilon}_{\text{lim}}^{r,\text{rh}} = 0,011$  sowie  $\tilde{P}^r/\tilde{P}_{\text{lim}}^{r,\text{rh}} = 0,573$ . Während eine ausgeprägte remanente Polarisierung  $\tilde{P}^r$  erreicht wird, beträgt die vorhergesagte remanente Dehnung  $\tilde{\varepsilon}^r$  gerade einmal  $1\%$  des geometrisch Möglichen.

Welchen Einfluss die Kornwechselwirkungen in Form von Wechselwirkungsspannungen und elektrischen Wechselwirkungsfeldern auf die Entwicklung der Volumenanteile haben, soll an einem einfachen Gedankenmodell veranschaulicht werden. Zu diesem Zweck wird ein wechselwirkungsfreier Kornverbund mit anfänglich isotropen Körnern (infolge gleichverteilter Volumenanteile) betrachtet, auf den eine äußere Last rampenförmig über der Zeit aufgebracht wird. Infolge der unterschiedlichen Raumorientierung der Körner resultieren aus der Last unterschiedliche Antriebskräfte. Mit steigender Last wird in einem Korn ein erstes Umklappsystem aktiviert. Im ersten gedachten Fall sei die Last derartig, dass daraus lediglich mesoskopische remanente Verzerrungen resultieren. Da zu diesem Zeitpunkt in nur einem Korn Umklappen stattfindet, folgen sofort remanente Verzerrungsinkompatibilitäten, die mit Wechselwirkungsspannungen einhergehen. Diese inneren mesoskopischen Spannungen wirken gegen ein weiteres Umklappen im aktivierten Korn. In den umliegenden Körnern führen die Wechselwirkungsspannungen prinzipiell zu einem zusätzlichen Antrieb zur Ausrichtung der Volumenanteile entsprechend der äußeren Last. Dies setzt aber voraus, dass die Körner zu dieser Ausrichtung beitragen können.



Wie in Abb. 4.4 (a) gezeigt ist, existieren aber immer Körner, für die das nicht zutrifft. In diesem Fall wirken die Kornwechselwirkungen also einer Ausrichtung des Kornverbundes entgegen. Weiteres Umklappen ist nur durch Erhöhung der äußeren Last möglich. Die Wechselwirkungsspannungen steigen linear mit den remanenten Verzerrungen der beitragenden Körner. Solange die geometrischen Grenzen der Ausrichtung der Volumenanteile nicht erreicht sind, folgt daraus ein linearer Zusammenhang zwischen den makroskopischen remanenten Verzerrungen und der äußeren Last, wie er in den dargestellten makroskopischen remanenten Dehnungsantworten in Abb. 4.2 (a) und (c) gut zu erkennen ist. Im zweiten gedachten Fall sei die Last derart, dass das anfängliche Umklappen zu einer mesoskopischen remanenten Polarisation führt. Die aufgrund der entstehenden remanenten Polarisationsinkompatibilität vorherrschenden elektrischen Wechselwirkungsfelder wirken zunächst analog zu den oben beschriebenen Wechselwirkungsspannungen gegen ein weiteres Umklappen im aktivierten Korn und als zusätzlicher Antrieb in den umliegenden Körnern. Im Unterschied zum ersten gedachten Fall können nun alle umliegenden Körner zu einer makroskopischen remanenten Polarisation beitragen. Bei einer ausreichend hohen Last stellen sich die Wechselwirkungsfelder so ein, dass alle Körner aktiv sind. In der geschwindigkeitsunabhängigen Näherung führt dieser Umstand zu einer sprunghaften Änderung der makroskopischen remanenten Polarisation, wie es bei der ferroelektrischen Antwort in Abb. 4.2 (b) gut zu erkennen ist. Diese sprunghafte Änderung kommt zum Erliegen, wenn (i) erste Körner keinen weiteren mesoskopischen remanenten Polarisationsbeitrag liefern können oder (ii) wenn weiteres Umklappen mit mesoskopischen remanenten Dehnungen einhergeht. In beiden Fällen bilden sich Kornwechselwirkungen aus, die das Umklappen behindern. Ein weiteres Polen ist nur durch Lasterhöhung möglich. Die zu (i) gehörende Grenze für die makroskopische remanente Polarisation liegt nach Abb. 4.4 (b) bei  $\tilde{P}^r = 0,29 \text{ C/m}^2$  und wird bei dem numerischen Polungsversuch nach Abb. 4.2 mit  $\tilde{P}_{\text{max}}^r = 0,24 \text{ C/m}^2$  nicht erreicht. Nach Gesichtspunkt (ii) wird das Einsetzen der Sättigung der remanenten Polarisation bei  $\tilde{P}^r = P^{S,t}/3 = 0,17 \text{ C/m}^2$  erwartet. Diese Grenze ist in Abb. 4.2 (b) durch die horizontale gepunktete Gerade (1) verdeutlicht. Sie stimmt gut mit dem Beginn des Abflachens der Polarisationsantwort überein.

Im Ergebnis der obigen Ausführungen kann geschlussfolgert werden, dass jede makroskopische remanente Verzerrung aufgrund der im mikromechanischen Materialmodell berücksichtigten kristallographischen Struktur mit remanenten Verzerrungsinkompatibilitäten verbunden ist, die ein Anwachsen dieser remanenten Verzerrungen stark beeinträchtigen. Dabei scheint die Beeinträchtigung der makroskopischen remanenten Dehnungsantwort bei Benutzung des realistischen mikroskopischen Materialparametersatzes wesentlich stärker zu sein als bei Benutzung der fiktiven Materialparameter aus [92].

#### 4.4.2. Abschätzung der Kornwechselwirkungen infolge remanenter Verzerrungsinkompatibilitäten in tetragonalen Keramiken

Eine allgemeine Abschätzung der Größenordnung der Wechselwirkungsspannungen und deren Bedeutung für die Entwicklung der Volumenanteile bzw. für das Umklappen im dreidimensionalen RVE ist sehr komplex. Aus diesem Grund wird die in Abb. 4.5 dargestellte einfache periodische Anordnung zweier Korntypen betrachtet, die sich durch die Orientierung ihrer Gitterbezugssysteme unterscheiden. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen den Elektroden wird in den gleich großen Körnern das homogene makroskopische elektrische Feld  $\tilde{E}_3$  eingebracht. Für ausreichend hohe  $\tilde{E}_3$  wird die Ausbildung der makroskopischen remanenten Dehnung  $\tilde{\varepsilon}_{33}^r$  erwartet. Das Gitterbezugssystem des Korntyps (1) liegt parallel zum globa-

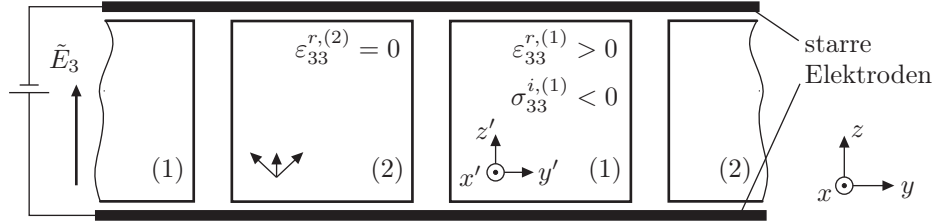


Abb. 4.5.: Periodische Anordnung von zwei speziell orientierten Kornarten zur Veranschaulichung der Kornwechselwirkungen infolge Inkompatibilitäten der remanenten Verzerrung in tetragonalen Keramiken.

len Koordinatensystem, sodass  $\tilde{E}_3$  in der  $[001]$ -Richtung bezogen auf  $x_{i'}^{(1)}$  wirkt. Kornart (1) kann demnach in vollem Umfang zu  $\tilde{\varepsilon}_{33}^r$  beitragen. Im Gegensatz dazu sind die Körner vom Typ (2) gerade so ausgerichtet, dass  $\tilde{E}_3$  in der  $[111]$ -Richtung bezogen auf  $x_{i'}^{(2)}$  wirkt. Es gilt  $\varepsilon_{33}^{r,(2)} = 0$  unabhängig von  $\tilde{E}_3$ . Direkte Wechselwirkungen zwischen benachbarten Körnern werden ausgeschlossen. Die Körner wechselwirken ausschließlich über die starren Elektroden, wobei die Verbindung von Körnern und Elektroden schubfrei sei. Somit stellen sich in den Körnern homogene Spannungen und Verzerrungen ein. Die starren Elektroden gehen für die unendlich fortgeführte periodische Anordnung in allen Körnern mit der kinematischen Bedingung gleicher mesoskopischer Gesamtdehnungen in  $z$ -Richtung

$$\varepsilon_{33}^{(1)} = \varepsilon_{33}^{(2)} \quad (4.3)$$

im vereinfachten Kornverbund einher. Infolge unterschiedlicher remanenter Dehnungsbeiträge der Körner werden in den Körnern die einachsigen homogenen Wechselwirkungsspannungen  $\sigma_{33}^{i,(1)}$  und  $\sigma_{33}^{i,(2)}$  induziert, die aufgrund der fehlenden makroskopischen mechanischen Last gleich den mesoskopischen Spannungen  $\sigma_{33}^{(1)}$  bzw.  $\sigma_{33}^{(2)}$  sind. Außerdem folgt aus dem Kräftegleichgewicht unter Berücksichtigung gleicher Querschnittsflächen in allen Körnern

$$\sigma_{33}^{(1)} + \sigma_{33}^{(2)} = 0 . \quad (4.4)$$

Da aus den Wechselwirkungen keine elektrischen Wechselwirkungsfelder hervorgehen, gilt  $E_3^{(1)} = E_3^{(2)} = \tilde{E}_3$ .

Im Folgenden soll die beim Polen des Kornverbundes erzeugte makroskopische remanente Dehnung  $\tilde{\varepsilon}_{33}^r$  in Abhängigkeit von  $\tilde{E}_3$  ausgehend von einer spannungsfreien Anordnung berechnet werden. Hierzu werden anfänglich gleichverteilte Volumenanteile  $v^\alpha = 1/6$  angenommen. Bei ausreichend großem elektrischen Feld  $\tilde{E}_3$  setzt Umklappen in den Körnern vom Typ (1) ein, woraus  $\varepsilon_{33}^{r,(1)} > 0$  resultiert. Da  $\varepsilon_{33}^{r,(2)}$  in den Körnern vom Typ (2) bei jedem  $\tilde{E}_3$  unverändert null bleibt, liegt eine remanente Dehnungsinkompatibilität vor, die in den Körnern vom Typ (1) zu der mesoskopischen Spannung

$$\sigma_{33}^{(1)} = -\frac{1}{2} Y \varepsilon_{33}^{r,(1)} \quad (4.5)$$

führt. Gleichung (4.5) folgt aus den Gl. (4.3) und (4.4) mit der konstitutiven Gleichung (1.20) auf der Mesoskala für isotropes Material und einachsigem Spannungszustand. Die Spannung verringert die Antriebskraft  $f_{\pm x', \pm y' \rightarrow +z', (1)}$  für das Umklappen ausgehend von den Varianten

quer zu  $\tilde{E}_3$  mit den spontanen Polarisationsrichtungen  $\pm x'$  und  $\pm y'$  hin zur Variante parallel zu  $\tilde{E}_3$  ( $+z'$ ). Mit Gl. (2.36) folgt:

$$f^{\pm x', \pm y' \rightarrow +z', (1)} = \tilde{E}_3 P^{S,t} + \frac{3}{2} \sigma_{33}^{(1)} \varepsilon^{S,t} . \quad (4.6)$$

Die Abnahme der Variante  $-z'$  wird nicht betrachtet, da damit letztlich  $180^\circ$ -Klappen verbunden ist, das keinen Einfluss auf die remanente Dehnung der Körner hat. Unter der Annahme, dass die Entwicklung von  $\varepsilon_{33}^{r,(1)}$  durch die Wechselwirkungsspannung und nicht durch den geometrisch möglichen Beitrag des Korntyps (1) begrenzt ist, folgt die remanente Dehnung  $\varepsilon_{33}^{r,(1)}$  in Abhängigkeit von  $\tilde{E}_3$  durch Kombinieren der Gl. (4.5) und (4.6) mit  $f^{\pm x', \pm y' \rightarrow +z', (1)} = f_c^{t,90^\circ}$  zu

$$\varepsilon_{33}^{r,(1)}(\tilde{E}_3) = \frac{4}{3} \frac{\tilde{E}_3 P^{S,t} - f_c^{t,90^\circ}}{Y_{\varepsilon^{S,t}}} . \quad (4.7)$$

Durch Mitteln der remanenten Dehnungsbeiträge aller Körner gemäß Gl. (2.30) ergibt sich die makroskopische remanente Dehnung:

$$\tilde{\varepsilon}_{33}^r(\tilde{E}_3) = \frac{1}{2} \varepsilon_{33}^{r,(1)} = \frac{2}{3} \frac{\tilde{E}_3 P^{S,t} - f_c^{t,90^\circ}}{Y_{\varepsilon^{S,t}}} . \quad (4.8)$$

Aus der anschaulichen Bedingung  $\varepsilon_{33}^{r,(1)}(\tilde{E}_3 > 0) \geq 0$  folgt die untere Grenze für die elektrische Last, die Umklappen hervorruft, zu  $\tilde{E}_3 = f_c^{t,90^\circ} / P^{S,t}$ . Demnach gelten die Gl. (4.7) und (4.8) für  $\tilde{E}_3 \geq f_c^{t,90^\circ} / P^{S,t}$ .

Neben der Frage wie groß die remanente Dehnung während des Polens werden kann, interessiert auch, wie groß die nach Entlastung verbleibende remanente Dehnung ist. Sowohl die anhand von Versuchen bestimmten als auch die numerisch berechneten makroskopischen Materialkurven zeigen, dass bei der Entlastung Rückklappen auftritt. In diesem Fall stellt sich die maximale makroskopische remanente Dehnung nach Entlastung ein, wenn die Triebkraft für das Rückklappen aus der  $+z'$ -Richtung  $f^{+z' \rightarrow \pm x', \pm y', (1)} = -f^{\pm x', \pm y' \rightarrow +z', (1)}$  gleich der Umklappbarriere  $f_c^{t,90^\circ}$  ist. Unter Verwendung der Gl. (2.30), (4.5) und (4.6) folgt für  $\tilde{E}_3 = 0$  nach Entlastung

$$\tilde{\varepsilon}_{33, \max}^{r, \text{Entlastung}} = \frac{2}{3} \frac{f_c^{t,90^\circ}}{Y_{\varepsilon^{S,t}}} . \quad (4.9)$$

Unter Verwendung der realistischen mikroskopischen Materialparameter (Tab. 4.1) ergeben sich die abgeschätzten remanenten Dehnungen  $\tilde{\varepsilon}_{33}^r(\tilde{E}_3 = 2,5 \text{ kV/mm}) = 0,018\%$  unter elektrischer Last und  $\tilde{\varepsilon}_{33, \max}^{r, \text{Entlastung}} = 0,011\%$  nach Entlastung. Beide Werte sind sehr viel kleiner als die geometrisch mögliche makroskopische remanente Dehnung der Kornanordnung von  $0,5\varepsilon^{S,t} = 0,96\%$ , die dem Mittelwert der geometrisch möglichen Beiträge beider Korntypen gemäß Abb. 4.4 (a) entspricht. Dieser Vergleich bestätigt die oben getroffene Annahme, dass das Umklappen durch die Wechselwirkungsspannungen begrenzt wird. Die abgeschätzten Werte zeigen, dass die Ausprägung signifikanter makroskopischer remanenter Dehnungen selbst bei großen makroskopischen Lasten um etwa eine Größenordnung kleiner ist, als es in realen Keramiken beobachtet wird.

Aufgrund der besonderen Wahl der in der periodischen Anordnung verwendeten Körner (Typ (1) vollständig beitragend, Typ (2) nicht beitragend) erscheint eine direkte Übertragung der Zusammenhänge auf den dreidimensionalen Kornverbund zunächst fraglich. Der Vergleich mit den Ergebnissen der numerischen Polungsrechnungen auf der Basis des mikromechanischen Materialmodells (Tab. 4.2 Werte (7) und (8)) zeigt jedoch eine sehr gute Übereinstimmung. Einen weiteren Hinweis auf eine gute Näherung stellt die maximale geometrisch mögliche makroskopische

remanente Dehnung dar. Im tetragonalen Polykristall beträgt diese  $0,551\varepsilon^{S,t}$  (siehe Abschnitt 4.4.1) und in der periodischen Anordnung  $0,5\varepsilon^{S,t}$ . Abschließend kann also festgehalten werden, dass die Gl. (4.8) und (4.9) einfache Beziehungen für die Begrenzung der makroskopischen remanenten Dehnung infolge Kornwechselwirkungen, die durch remanente Verzerrungsinkompatibilitäten in tetragonalen Keramiken verursacht werden, darstellen.

Die abgeleiteten Beziehungen (4.8) und (4.9) zeigen, dass die erreichbare makroskopische remanente Dehnung mit abnehmenden  $\varepsilon^{S,t}$  und  $Y$  bei festgehaltenem  $f_c^{t,90^\circ}$  zunimmt. Die Verringerung von  $\tilde{\varepsilon}^r$  bei Benutzung der realistischen Materialparameter im Vergleich zur Benutzung der fiktiven Materialdaten aus [92] ist also mit den größeren Werten für  $Y$  und  $\varepsilon^{S,t}$  zu erklären. Beide Parameter sind jedoch durch das Material vorgegeben. Eine Verringerung der Wechselwirkungen durch Anpassen der Umklappbarriere  $f_c^{t,90^\circ}$  ist nur sehr eingeschränkt möglich, da  $f_c^{t,90^\circ}$  bei gegebenem  $P^{S,t}$  die Koerzitivfeldstärke  $\tilde{E}_c$  stark beeinflusst.

Der Einfluss der Materialparameter auf die Entwicklung der makroskopischen remanenten Verzerrungen, sowohl in der vereinfachten Kornanordnung als auch im dreidimensionalen Kornverbund, kann folgendermaßen veranschaulicht werden. Wegen der remanenten Verzerrungsinkompatibilitäten bilden sich Wechselwirkungsspannungen für alle von null verschiedenen remanenten Verzerrungszustände aus. Ihre Beträge für ein gegebenes  $\varepsilon^r$ -Feld sind proportional zum Elastizitätsmodul der Keramik, was sich direkt auf die Größe der Triebkraft auswirkt. Des Weiteren skaliert die Auswirkung der Wechselwirkungsspannungen auf die Triebkraft mit  $\varepsilon^{S,t}$ , vergleiche Gl. (2.36). Eine Reduktion von  $Y$  und  $\varepsilon^{S,t}$  führt somit zur Reduktion des Einflusses der Wechselwirkungsspannungen auf den Umklappprozess. Der Einfluss der Materialparameter auf die remanente Dehnungsantwort soll am Beispiel des Einflusses von  $\varepsilon^{S,t}$  auf die durch Polen nach Entlastung erreichbare makroskopische remanente Dehnung überprüft werden. Dazu wird  $\tilde{\varepsilon}_{\max}^{r, \text{Entlastung}} = \tilde{\varepsilon}_{33, \max}^{r, \text{Entlastung}}$  nach dem Polen mit einer sehr großen elektrischen Feldstärke  $\tilde{E} = 50 \text{ kV/mm} \gg \tilde{E}_c$  für verschiedene  $\varepsilon^{S,t}$  zwischen 0 und 2% mit dem mikromechanischen Materialmodell berechnet. Der Prozess des Polens schließt die Entlastung nach dem Erreichen der maximalen elektrischen Feldstärke ein. Die übrigen Materialparameter bleiben unverändert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.6 dargestellt. Für  $\varepsilon^{S,t} < 0,15\%$  spielen die Wechselwirkungsspan-

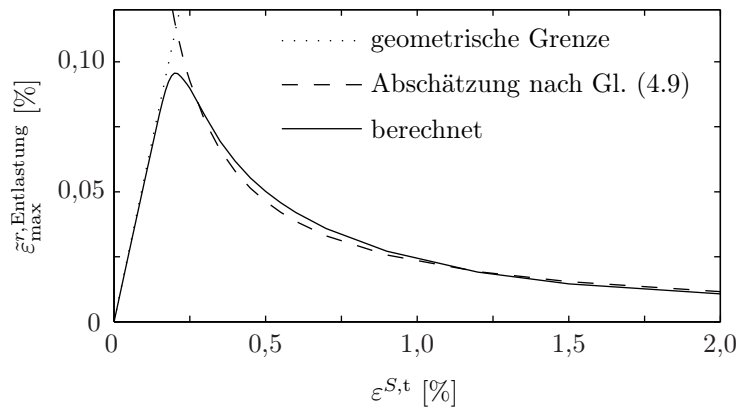


Abb. 4.6.: Vergleich der berechneten maximalen makroskopischen remanenten Dehnung  $\tilde{\varepsilon}_{\max}^{r, \text{Entlastung}}$  nach dem Polen und anschließender Entlastung mit der geometrischen Grenze der remanenten Dehnung bei idealer Ausrichtung der Körner und mit der Abschätzung nach Gl. (4.9). Berechnet mit  $n_G = 64$  und Kornimplementierung nach Variante (c) in Abb. 2.5.

nungen eine untergeordnete Rolle, so dass die Ausrichtung der Körner durch ihren maximalen geometrischen Beitrag begrenzt ist.  $\tilde{\varepsilon}_{\max}^{r, \text{Entlastung}}$  stellt sich entsprechend der geometrisch maximalen bei idealer Ausrichtung der Körner erreichbaren remanenten Dehnung von  $0,551\varepsilon^{S,t}$  ein. Mit zunehmendem  $\varepsilon^{S,t}$  über 0,15% hinaus wächst der Einfluss der Wechselwirkungen, womit das direkt proportionale Anwachsen von  $\tilde{\varepsilon}_{\max}^{r, \text{Entlastung}}$  mit  $\varepsilon^{S,t}$  gebremst und schließlich bei  $\varepsilon^{S,t} = 0,20\%$  ein Maximum von  $\tilde{\varepsilon}_{\max}^{r, \text{Entlastung}} = 0,096\%$  erreicht wird. Danach dominieren die Wechselwirkungsspannungen die Ausprägung der makroskopischen remanenten Dehnung. Ab  $\varepsilon^{S,t} = 0,30\%$  ist bereits die in Gl. (4.9) beschriebene  $1/\varepsilon^{S,t}$ -Abhängigkeit der Größe  $\tilde{\varepsilon}_{\max}^{r, \text{Entlastung}}$  deutlich zu erkennen. Dabei stimmt die Abschätzung auch quantitativ sehr gut mit dem Ergebnis des mikromechanischen Modells überein. Unabhängig von der Wahl der spontanen Dehnung wird die nach dem Polen der morphotropen PZT-Keramik PZT PIC151 gemessene makroskopische remanente Dehnung von 0,25% bei Weitem nicht erreicht.

## 4.5. Schlussfolgerung

Im Ergebnis der obigen Diskussion muss festgestellt werden, dass das in Kapitel 2 beschriebene mikromechanische Materialmodell mit tetragonaler Kristallstruktur nicht in der Lage ist, das makroskopische Materialverhalten morphotroper PZT-Keramiken auf der Basis von realistischen mikroskopischen Materialparametern vorherzusagen. Diese Aussage trifft wegen der strukturellen Ähnlichkeit auch auf das mikromechanische Materialmodell von Pathak und McMeeking [92] zu.



## 5. Mikromechanisches Materialmodell mit erweiterter Phasenstruktur

### 5.1. Motivation

Die Untersuchungen im vorherigen Kapitel haben gezeigt, dass das bislang betrachtete Materialmodell, welches auf einer rein tetragonalen Kristallstruktur basiert, nicht in der Lage ist, das makroskopische ferroelektrische Verhalten von morphotropen PZT-Keramiken vorherzusagen. Es erscheint aus diesem Grund unumgänglich, die kristallographische Besonderheit der Koexistenz von tetragonaler und rhomboedrischer Phase in morphotropen PZT-Keramiken im Modellansatz zu berücksichtigen. Wie in Abschnitt 1.1.2 beschrieben wurde, bildet sich in der rhomboedrischen Elementarzelle der intrinsische Dipol in Richtung einer Raumdiagonalen bezogen auf das Gitterbezugssystem  $x_i'$  aus. Es ist offensichtlich, dass die damit verbundene Verlängerung der zum intrinsischen Dipol parallelen Raumdiagonalen genau in der Richtung einen Beitrag zur makroskopischen remanenten Dehnung leistet, in der die tetragonale Elementarzelle nichts beitragen kann. In einem Gemisch aus tetragonaler und rhomboedrischer Phase sollte somit der umklapphemmende Effekt der Wechselwirkungsspannungen stark reduziert werden und eine ausgeprägte makroskopische remanente Dehnungsantwort vorhergesagt werden können.

### 5.2. Modellerweiterung

#### *Kornrepräsentation*

Eine Erweiterung des Materialmodells ist lediglich in der Kornrepräsentation auf der Mikroebene notwendig. Dazu muss die Anzahl der betrachteten Varianten von sechs um die acht rhomboedrischen intrinsischen Dipolrichtungen (Varianten) auf 14 erhöht werden. Demnach beschreiben die ersten sechs Varianten  $\alpha$  mit  $\alpha = 1 \dots 6$  weiterhin die Varianten der tetragonalen Phase. Die verbleibenden Varianten  $\alpha$  mit  $\alpha = 7 \dots 14$  repräsentieren die Varianten der rhomboedrischen Phase. Dabei gelten weiterhin die in Gl. (2.1) eingeführten Beschränkungen für die zugehörigen Volumenanteile  $v^\alpha$ . Die Gesamtvolumenanteile  $v^t$  und  $v^{rh}$  der tetragonalen bzw. rhomboedrischen Phase sind gleich der Summe der entsprechenden Volumenanteile

$$v^t = \sum_{\alpha=1}^6 v^\alpha \quad \text{und} \quad v^{rh} = \sum_{\alpha=7}^{14} v^\alpha, \quad (5.1)$$

wobei  $v^{rh} = 1 - v^t$  gilt. In der vollständigen Beschreibung der Domänenstruktur gehört zu jeder Variante ein vollständiger Satz an mikroskopischen Materialkonstanten  $\hat{\mathbf{S}}^{E,\alpha}$ ,  $\hat{\mathbf{d}}^\alpha$  und  $\hat{\boldsymbol{\kappa}}^{\sigma,\alpha}$  sowie  $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{S,\alpha}$  und  $\hat{\mathbf{P}}^{S,\alpha}$ . Deren Koordinaten bezogen auf das System  $x_i''$ , dessen  $x''$ -Achse parallel zur intrinsischen Dipolrichtung ist, sind dabei für die Varianten der gleichen Phase konstant. Die effektiven mesoskopischen Korneigenschaften ergeben sich entsprechend Gl. (2.2) durch Mittelung der mikroskopischen Eigenschaften gewichtet mit den Volumenanteilen für  $\alpha = 1 \dots 14$ .

Die Beschreibung des Umklappprozesses wird ebenfalls auf die neuen Volumenanteile übertragen. Eine direkte Anwendung der Triebkraftdefinition (2.15) und der Umklappregel (2.27) auf alle 14 Volumenanteile beschreibt formal auch die durch mechanische Spannungen bzw. elektrische Felder induzierte Transformation zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Phase. Obwohl eine solche Phasentransformation ähnlich wie das Umklappen mit einer diskreten Änderung der Dipolrichtung und damit des spontanen Polarisations- und Verzerrungszustandes verbunden ist, handelt es sich dabei um einen grundlegend anderen kristallographischen Prozess, welcher unabhängig diskutiert werden muss. Mit Bezug auf die Arbeit von Kungl u. a. [59], in der gleiche Phasenanteile für die tetragonale und die rhomboedrische Phase in ungepolten und gepolten Proben beobachtet wurden, werden hier keine Phasentransformationen zugelassen. Dazu werden die Umklappbarrieren aller "Umklappsysteme" zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Phase in der Umklappregel (2.27) hinreichend groß gesetzt ( $f_c^{t \leftrightarrow rh} \rightarrow \infty$ ), so dass diese Umklappsysteme nicht aktiviert werden können. Mit oben genannter Einschränkung bleiben die Gesamtvolumenanteile beider Phasen zeitlich konstant. Wird eine über alle Körner gleiche Phasenmischung angenommen, entspricht der Gesamtvolumenanteil  $v^t$  der tetragonalen Phase einem neuen Materialparameter, der die Phasenzusammensetzung charakterisiert.

### Materialparameter

Zusätzlich zu den in Kapitel 4 für die tetragonale Phase bestimmten Materialparameter müssen die entsprechenden Größen für die rhomboedrische Phase abgeleitet werden. Dazu zählen die mikroskopischen konstitutiven Konstanten, die spontanen Größen, die Umklappbarrieren und die Kriechkonstanten.

Die in Abschnitt 2.4 vorgestellten Vereinfachungen bezüglich der mikroskopischen Materialparameter werden auch auf die rhomboedrische Phase angewandt. Außerdem werden die gleichen mikroskopischen elastischen und dielektrischen Konstanten  $Y$ ,  $\nu$  und  $\kappa$  wie für die tetragonale Phase verwendet:

$$\begin{aligned} d_{ikl} &= \hat{d}_{ikl}^t = \hat{d}_{ikl}^{rh} = 0 , \\ \kappa_{ik} &= \hat{\kappa}_{ik}^{\sigma,t} = \hat{\kappa}_{ik}^{\sigma,rh} = \kappa \delta_{ik} , \\ S_{ijkl} &= \hat{S}_{ijkl}^{E,t} = \hat{S}_{ijkl}^{E,rh} = -\frac{\nu}{Y} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1+\nu}{2Y} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) . \end{aligned} \quad (5.2)$$

Die spontane Dehnung wird anhand der experimentell bestimmten Gitterkonstanten gemäß Gl. (1.18) berechnet. Dazu werden die in [88] im rhomboedrischen Phasengebiet nahe der MPB (42 und 45% Ti-Anteil) gemessenen Elementarzellenwinkel  $\alpha^{rh}$  gemittelt. Aus  $\alpha^{rh} = 89,685^\circ$  folgt die spontane Dehnung für die rhomboedrische Phase zu  $\varepsilon^{S,rh} = 0,55\%$ . Infolge der Einschränkung, dass die Gesamtvolumenanteile der Phasen in allen betrachteten Körnern gleich sind, resultieren im Rahmen des betrachteten Materialmodells keine Kornwechselwirkungen infolge unterschiedlicher Elementarzellenvolumina der Phasen (vergleiche Abschnitt 1.2.1 Gl. (1.19)). Aus diesem Grund wird für die Beschreibung beider Phasen dieselbe kubische Bezugszelle mit  $a_0 = a^{rh} = \sqrt[3]{c^t a^{t2}}$  verwendet.

Ebenso wie für tetragonale PZT-Keramiken liegt auch für die rhomboedrische Phase keine experimentell bestimmte Größe der spontanen Polarisation vor. Aus den theoretischen Betrachtungen von Haun [31, 32] folgt  $P^{S,rh} \approx 500 \text{ C/m}^2$ .

Für die rhomboedrische Phase werden drei verschiedene Umklapptypen unterschieden:  $70,5^\circ$ ,  $109,5^\circ$  sowie  $180^\circ$ . Dabei können die beiden letzteren Umklapptypen durch zwei- bzw. dreifaches  $70,5^\circ$ -Klappen realisiert werden. Analog zur Definition der Umklappbarrieren der tetragonalen



Phase wird auch hier nur der Umklapptyp mit der kleinsten Richtungsänderung der spontanen Polarisation betrachtet. Für die Umklappbarrieren  $f_c^{\text{rh},109,5^\circ}$  und  $f_c^{\text{rh},180^\circ}$  werden ausreichend große Werte angenommen, so dass kein Umklappen innerhalb der zugehörigen Umklappsysteme stattfindet. Die noch verbleibende Umklappbarriere  $f_c^{\text{rh},70,5^\circ}$  wird so gewählt, dass in beiden Phasen das Umklappen bei gleichem elektrischen Feld aktiviert wird. Das kleinste zur Aktivierung eines Umklappsystems  $\alpha \rightarrow \beta$  notwendige elektrische Feld (mikroskopisches elektrisches Koerzitivfeld  $\hat{E}_c^{\alpha \rightarrow \beta}$ ) wirkt parallel zu dem mit dem Umklappen einhergehenden spontanen Polarisationsänderungsvektor. Damit ist der größte Beitrag zur Triebkraft  $f^{\alpha \rightarrow \beta}$  verbunden. Sind keine mechanischen Spannungen vorhanden, folgt  $\hat{E}_c^{\alpha \rightarrow \beta}$  für  $f^{\alpha \rightarrow \beta} = f_c^{\alpha \rightarrow \beta}$  und Gl. (2.36) zu

$$\hat{E}_c^{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{f_c^{\alpha \rightarrow \beta}}{\sqrt{\Delta P_i^{S,\alpha \rightarrow \beta} \Delta P_i^{S,\alpha \rightarrow \beta}}} . \quad (5.3)$$

Die Auswertung von  $\Delta P^{S,\alpha \rightarrow \beta}$  für das  $90^\circ$ - und  $70,5^\circ$ -Klappen der tetragonalen bzw. rhomboedrischen Phase liefert die Koerzitivfelder

$$\hat{E}_c^{\text{t},90^\circ} = \frac{f_c^{\text{t},90^\circ}}{\sqrt{2} P^{S,\text{t}}} \quad \text{und} \quad \hat{E}_c^{\text{rh},70,5^\circ} = \frac{f_c^{\text{rh},70,5^\circ}}{\frac{2}{\sqrt{3}} P^{S,\text{rh}}} , \quad (5.4)$$

woraus sich unter der Bedingung  $\hat{E}_c^{\text{t},90^\circ} = \hat{E}_c^{\text{rh},70,5^\circ}$  die Beziehung

$$f_c^{\text{rh},70,5^\circ} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{P^{S,\text{rh}}}{P^{S,\text{t}}}} f_c^{\text{t},90^\circ} \quad (5.5)$$

für die Umklappbarrieren  $f_c^{\text{t},90^\circ}$  und  $f_c^{\text{rh},70,5^\circ}$  ergibt. Mit den bereits bestimmten Materialparametern folgt  $f_c^{\text{rh},70,5^\circ} = 0,41 \text{ mJ/mm}^3$ . Die zum  $70,5^\circ$ -Umklapptyp gehörende Kriechkonstante  $k_s^{\text{rh},70,5^\circ}$  wird gleich der zum  $90^\circ$ -Umklapptyp der tetragonalen Phase gehörenden Kriechkonstante gesetzt:  $k_s^{\text{rh},70,5^\circ} = k_s^{\text{t},90^\circ} = k_s$

In Tab. 5.1 sind die mikroskopischen Materialparameter beider Phasen zusammengefasst. Unbestimmt bleibt der Gesamtvolumenanteil der tetragonalen Phase  $v^{\text{t}}$ , der im Folgenden zur Definition der Phasemischung dient.

### Modellparameter

Entsprechend der Parameterstudien in Abschnitt 2.7 wurden die Parameter  $\delta^{\Delta t} = 0,01$  und  $k_s = 10 \text{ s}^{-1}$  gesetzt. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass es sich bei der Umklappkonstante  $k_s$  um einen Materialparameter handelt. Im Zusammenhang mit den hier verwendeten, aus Experimenten übernommenen Lastgeschwindigkeiten wurde  $k_s$  angepasst, um die Geschwindigkeitsunabhängigkeit der berechneten makroskopischen Materialantworten sicherzustellen. Die folgenden Rechnungen wurden mit einem Kornverbund bestehend aus 64 Körnern und der Kornimplementierung nach Variante (c) in Abb. 2.5 durchgeführt. Die makroskopische einachsige mechanische Spannung (ferroelastische Antwort) bzw. das makroskopische elektrische Feld (ferroelektrische Antwort) waren in  $[001]$ -Richtung bezogen auf das globale Bezugssystem orientiert.

## 5.3. Einfluss des Phasengemisches auf die makroskopische remanente Antwort

Zur Untersuchung des Einflusses des Phasengemisches auf die makroskopische remanente Materialantwort wurden die ferroelastischen und ferroelektrischen Antworten für verschiedene  $v^{\text{t}}$

Tab. 5.1.: Mikroskopische Materialparameter für die tetragonale und rhomboedrische Phase in PZT-Keramiken nahe der MPB.

mikroskopische elastische Konstanten	
$Y$	144 GPa
$\nu$	0,31
mikroskopische dielektrische Konstante	
$\kappa$	$8854,2 \times 10^{-12}$ F/m
ferroelastische/ferroelektrische EZ-Parameter	
$\varepsilon^{S,t}$	1,91%
$\varepsilon^{S,rh}$	0,55%
$P^{S,t}$	0,5 C/m <sup>2</sup>
$P^{S,rh}$	0,5 C/m <sup>2</sup>
Umklappparameter	
$k_s$	10 s <sup>-1</sup>
$f_c^{t,90^\circ}$	0,50 mJ/mm <sup>3</sup>
$f_c^{rh,70,5^\circ}$	0,41 mJ/mm <sup>3</sup>
$f_c^{t,180^\circ}, f_c^{rh,109,5^\circ}, f_c^{rh,180^\circ}$	$\infty$
$f_c^{t \leftrightarrow rh}$	$\infty$

( $v^t = 0 \dots 1$ ) berechnet. Der Grund für die Beschränkung auf die remanente Materialantwort ist wie im vorhergehenden Kapitel das Fehlen der mikroskopischen Koppelparameter bzw. geeigneter makroskopischer Referenzen.

### Ferroelastische Antwort

In Abb. 5.1 ist der Betrag der makroskopischen remanenten Dehnung  $\tilde{\varepsilon}^r$ , die sich nach einachsiger Druckbelastung bis  $\tilde{\sigma} = -400$  MPa und anschließender Entlastung (als mechanische Kompression bezeichnet) mit einer betragsmäßigen Lastgeschwindigkeit von 5 MPa/s einstellt, über  $v^t$  dargestellt. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Betrags der makroskopischen remanenten Dehnung von der Phasenzusammensetzung. Wie bei der rein tetragonalen Keramik ( $v^t = 1$ ) scheint die Ausprägung von  $|\tilde{\varepsilon}^r|$  auch für rein rhomboedrische Keramiken ( $v^t = 0$ ) unterdrückt zu sein. Der erreichte Wert von  $|\tilde{\varepsilon}^r(v^t = 0)| = 0,093\%$  liegt jedoch deutlich über den für  $v^t = 1$  berechneten Wert von  $|\tilde{\varepsilon}^r(v^t = 1)| = 0,013\%$ . Ausgehend von  $v^t = 1$  nimmt  $|\tilde{\varepsilon}^r|$  mit zunehmendem Anteil der rhomboedrischen Phase annähernd linear zu. Bei  $v^t = 0,24$  erreicht er ein Maximum mit  $|\tilde{\varepsilon}^r|_{\max} = 0,237\%$  und fällt danach stark ab.

Abbildung 5.2 zeigt die makroskopische Spannungs-Dehnungs-Hysterese für den ersten Lastzyklus nach der Erstbelastung (erster vollständiger Lastzyklus) unter einachsiger mechanischer Spannung von  $-400 \dots 400 \dots -400$  MPa mit  $\pm 5$  MPa/s für drei verschiedene Phasenzusammensetzung. Im Gegensatz zu der bereits im vorigen Kapitel vorgestellten ferroelektrischen Antwort für die rein tetragonale Keramik weist die Antwort der rein rhomboedrischen Keramik eine ausgeprägte Hysterese mit gut zu erkennender Sättigung auf. Während der Entlastung ist auch hier ein ausgeprägtes Rückklappen zu verzeichnen. Zur Verdeutlichung des Einflusses

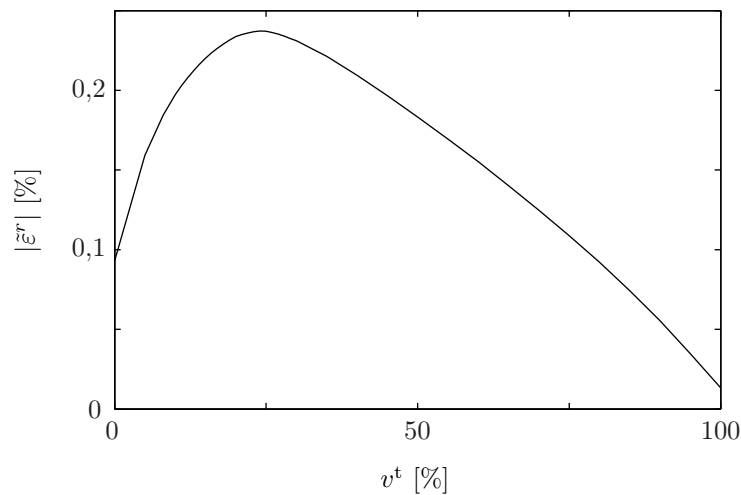


Abb. 5.1.: Betrag der makroskopischen remanenten Dehnung  $\tilde{\varepsilon}^r$  nach mechanischer Kompression bis  $\tilde{\sigma}_{\min} = -400$  MPa in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenanteil der tetragonalen Phase  $v^t$ .

der Phasenmischung auf die ferroelastische Antwort wird die remanente Dehnungshysterese für die Phasenmischung mit  $v^t = 0,24$  dargestellt, für die die größte remanente Dehnung nach Entlastung berechnet wurde (Abb. 5.1). Der Verlauf von  $\tilde{\varepsilon}^r$  ist von sehr großen, sprunghaften Änderungen in kleinen Lastbereichen in der Umgebung der Koerzitivspannungen geprägt. Im Vergleich zur rein tetragonalen oder rein rhomboedrischen Antwort wird während der Entlastung nur geringfügiges Rückklappen beobachtet.

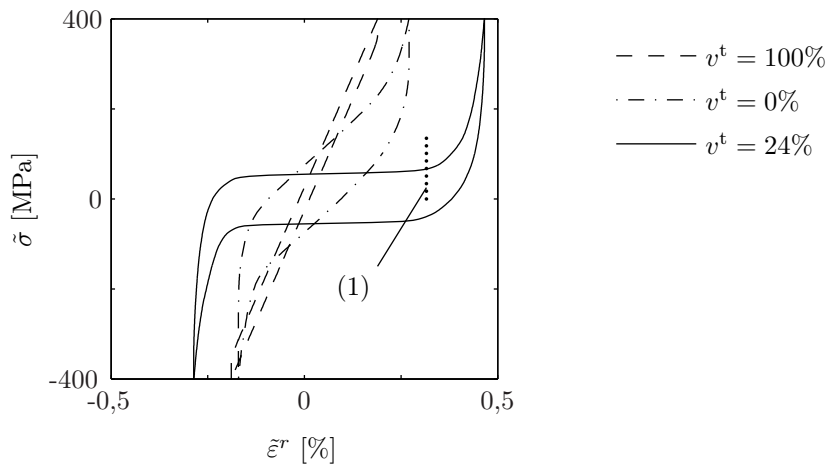


Abb. 5.2.: Makroskopische remanente Dehnungshysteresen für den ersten vollständigen mechanischen Lastzyklus für verschiedene  $v^t$ .

### Ferroelektrische Antwort

Die in Abhängigkeit von  $v^t$  nach dem Polen mit  $\tilde{E} = 0 \dots 2,5 \dots 0$  kV/mm ( $\pm 0,05$  kV/(mm·s)) vorliegende makroskopische remanente Polarisation  $\tilde{P}^r$  und Dehnung  $\tilde{\varepsilon}^r$  sind in Abb. 5.3 dargestellt. Insbesondere für  $\tilde{\varepsilon}^r$  zeigt sich ähnlich wie bei der ferroelastischen Antwort eine deutliche

Abhängigkeit von  $v^t$ . Das Maximum von  $\tilde{\varepsilon}^r$  befindet sich hier leicht verschoben bei  $v^t = 0,18$  mit  $\tilde{\varepsilon}_{\max}^r = 0,342\%$ . Im Gegensatz zu  $\tilde{\varepsilon}^r$  ist eine nennenswerte Polarisation bei  $v^t = 0$  und  $v^t = 1$  zu erkennen. Auch hier führt die Phasenmischung zu größeren  $\tilde{P}^r$ . Das Maximum liegt mit  $\tilde{P}_{\max}^r = 0,387 \text{ C/m}^2$  ebenfalls bei  $v^t = 0,18$ .

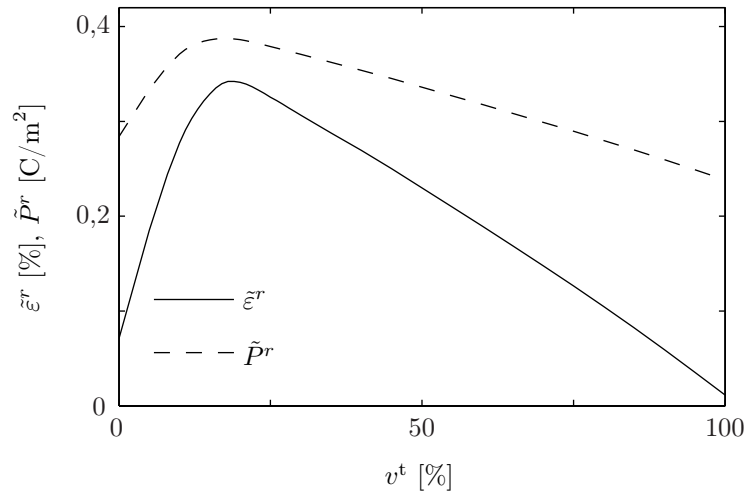


Abb. 5.3.: Makroskopische remanente Dehnung  $\tilde{\varepsilon}^r$  und Polarisation  $\tilde{P}^r$  nach dem Polen mit  $\tilde{E}_{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$  in Abhängigkeit von  $v^t$ .

In Abb. 5.4 sind die Polarisationshysteresen und die Schmetterlingskurven des ersten vollständigen Lastzyklus mit  $\tilde{E} = 2,5 \dots -2,5 \dots 2,5 \text{ kV/mm}$  ( $\pm 0,05 \text{ kV}/(\text{mm}\cdot\text{s})$ ) für die einphasigen Keramiken ( $v^t = 0$  und  $v^t = 1$ ) und für die Phasenmischung  $v^t = 0,18$  dargestellt. Wie aus Abb. 5.4 (a) hervorgeht, ist bei der Hysterese für die rein rhomboedrische Keramik im Vergleich zur rein tetragonalen Keramik ein deutlicheres Anwachsen von  $\tilde{P}^r$  im Anschluss an die sprunghafte Änderung von  $\tilde{P}^r$  zu erkennen. Bei Entlastung bzw. anschließender Lastumkehr tritt außerdem eine sichtbare Änderung von  $\tilde{P}^r$  auf, welche durch Rückklappen deutlich vor Erreichen von  $-\tilde{E}_c$  verursacht wird. Für die Phasenmischung  $v^t = 0,18$  ist die sprunghafte Änderung von  $\tilde{P}^r$  noch deutlicher ausgeprägt. Der Wellenschlag im Kurvenverlauf deutet auf eine kurzzeitige Behinderung dieser Entwicklung hin. Unmittelbar nach der sprunghaften Änderung setzt Sättigung ein. Während der Entlastung tritt kaum Rückklappen auf.

Die in Abb. 5.4 (b) dargestellte Schmetterlingskurve der rein rhomboedrischen Keramik ist im Vergleich zur Schmetterlingskurve der rein tetragonalen Keramik deutlicher ausgeprägt. Im Rahmen der hier betrachteten makroskopischen elektrischen Felder ist keine Sättigung zu erkennen. Für  $v^t = 0,18$  stellt sich in den Lastumkehrpunkten eine in etwa dreimal so große makroskopische remanente Dehnung wie für  $v^t = 0$  ein. Beim Umpolen geht die Dehnung in einem kleinen Lastbereich auf unter null zurück und vergrößert sich anschließend sprunghaft. Danach folgt ein Bereich moderaten Wachstums bei Lasterhöhung, der eine Sättigung erkennen lässt. Wie auch bei der Polarisationshysterese tritt beim Entlasten kaum Rückklappen auf.

## 5.4. Diskussion

In diesem Abschnitt werden die in Abschnitt 5.3 vorgestellten Ergebnisse anhand grundlegender Betrachtungen der mikrostrukturellen Eigenschaften morphotroper Keramiken diskutiert. Im Hinblick auf die Zielstellung der vorliegenden Arbeit, dem Vorhersagen des makroskopischen

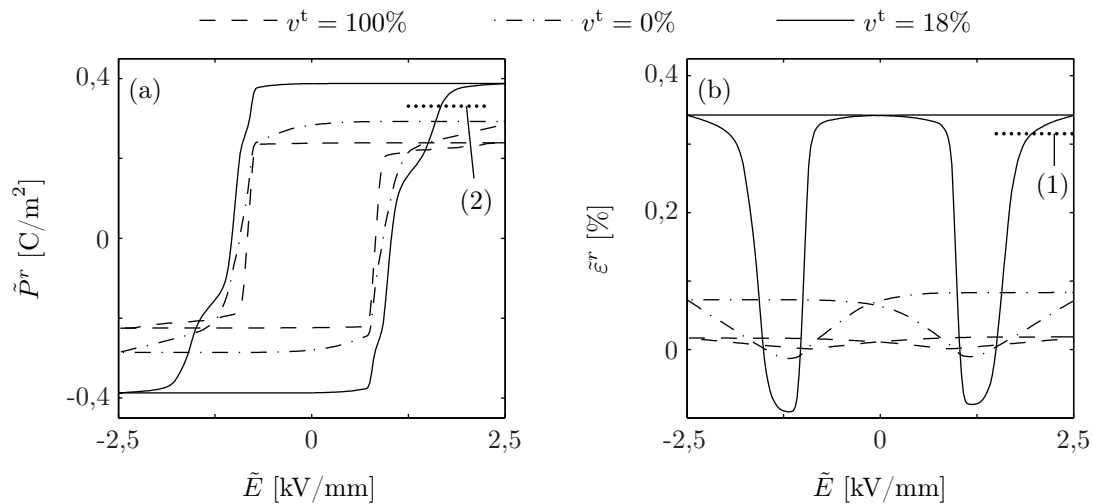


Abb. 5.4.: Makroskopische remanente Polarisationshysterese (a) und Schmetterlingskurve (b) für den ersten vollständigen elektrischen Lastzyklus für verschiedene  $v^t$ .

Verhaltens morphotroper PZT-Keramiken, steht die Bedeutung der Phasemischung in der mikromechanischen Modellierung im Vordergrund. Die Güte des Modells wird anhand in der Literatur verfügbarer experimenteller Ergebnisse kritisch hinterfragt.

#### 5.4.1. Kornbeitrag und Wirkungsmechanismus der Kornwechselwirkungen

Wie in Kapitel 4 sollen an dieser Stelle die geometrisch möglichen Beiträge eines Kornes an mesoskopischer remanenter Dehnung  $\tilde{\epsilon}^r$  und Polarisation  $\tilde{P}^r$  zu den makroskopischen remanenten Größen untersucht werden. Diese hängen jetzt nicht nur von der betrachteten Richtung bezüglich des Gitterbezugssystems, sondern auch von der Phasenzusammensetzung im Korn ab. Zu diesem Zweck wird das in Abschnitt 4.4.1 vorgestellte Verfahren zur Berechnung von  $\tilde{\epsilon}^r$  und  $\tilde{P}^r$  um die rhomboedrische Phase erweitert. Für jede Phase wird die Variante ermittelt, die in der betrachteten Raumrichtung mit dem größten Beitrag an  $\tilde{\epsilon}^r$  und  $\tilde{P}^r$  assoziiert ist. Der maximale Beitrag des Kornes wird erreicht, wenn die Volumenanteile dieser Varianten gleich den Gesamtvolumenanteilen der entsprechenden Phase sind. Die resultierende mesoskopische Größe folgt nach Gl. (2.2) aus der mit  $v^t$  und  $v^{rh}$  gewichteten Mittelung beider Beiträge. Abbildung 5.5 zeigt die geometrisch möglichen Kornbeiträge  $\tilde{P}^r(v^t, \phi, \theta)$  und  $\tilde{\epsilon}^r(v^t, \phi, \theta)$  eines Kornes für beliebige durch  $\phi$  und  $\theta$  festgelegte Raumrichtungen (siehe Abb. 4.3) bezogen auf das Gitterbezugssystem  $x_i$  für die drei verschiedenen Phasenzusammensetzungen  $v^t = 1$ ,  $v^t = 0$  und  $v^t = 0,20$ . Letztere liegt für beide untersuchten Lastfälle nahe der Phasenzusammensetzungen mit den größten remanenten Beiträgen nach der Entlastung und liefert nur marginal verringerte Ergebnisse.

##### Einphasige Keramiken

Die in Abb. 5.5 (a) dargestellten Flächen geben die Beiträge eines rein tetragonalen Kornes wieder. Sie sind mit Abb. 4.4 identisch und hier zum Vergleich mit dargestellt.

Die geometrisch möglichen Beiträge eines rein rhomboedrischen Kornes mit  $v^t = 0$  sind in Abb. 5.5 (b) gezeigt. Wie erwartet, sind die größten Beiträge in Richtung der Hauptdiagonalen zu finden, während entlang der Gitterbezugsachsen für  $\tilde{P}^r$  ein reduzierter und für  $\tilde{\epsilon}^r$  kein

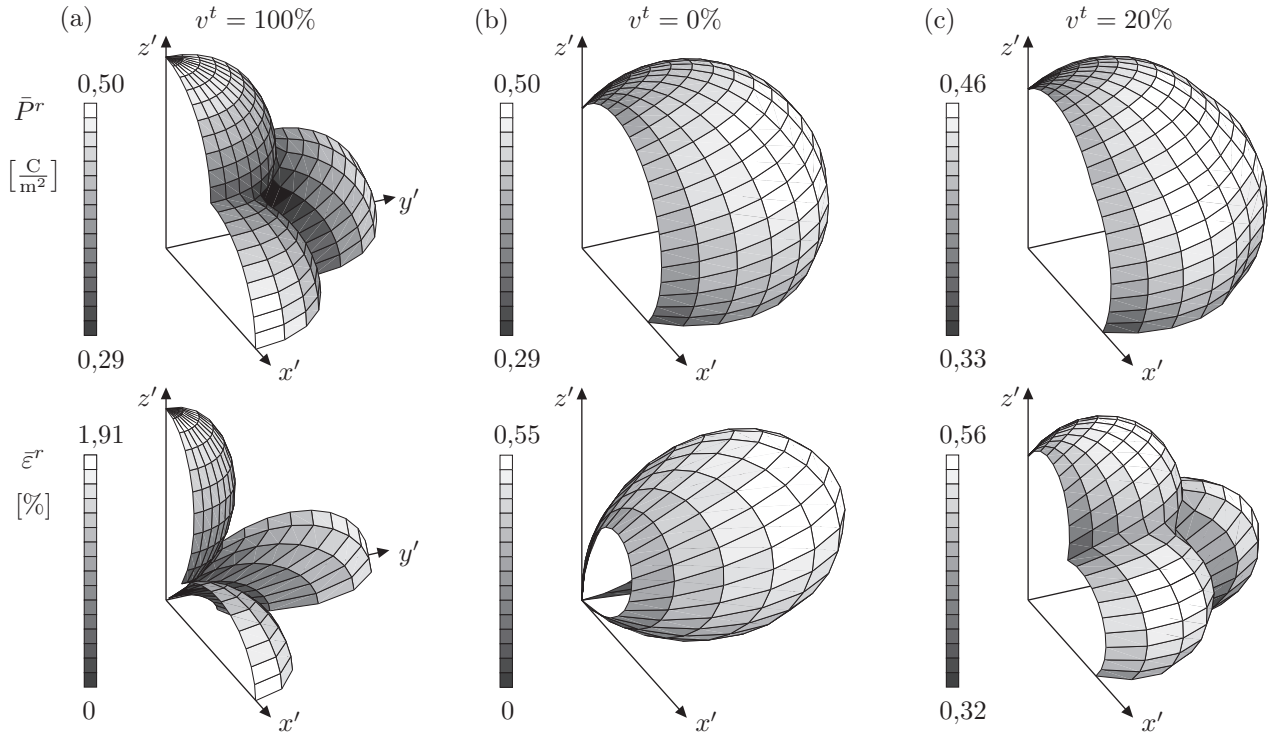


Abb. 5.5.: Geometrisch möglicher Beitrag eines Kornes an mesoskopischer remanenter Polarisati-  
on  $\bar{P}^r$  und Dehnung  $\bar{\epsilon}^r$  in beliebigen Raumrichtungen bezogen auf das Gitterbezugssystem für verschiedene Phasenzusammensetzungen: (a)  $v^t = 100\%$ , (b)  $v^t = 0\%$ , (c)  $v^t = 20\%$ .

Beitrag möglich ist. Damit kann die Form der in Abb. 5.2 und 5.4 für rein rhomboedrische Keramiken ( $v^t = 0$ ) dargestellten Hysteresen auf gleiche Weise wie die Form der Hysteresen rein tetragonaler Keramiken (Abschnitt 4.4) erklärt werden. Die deutlichere Ausbildung einer makroskopischen remanenten Dehnung, insbesondere nach Entlastung, ist demnach auf die kleinere spontane Dehnung  $\epsilon^{S,\text{rh}}$  gegenüber  $\epsilon^{S,t}$  zurückzuführen. Außerdem besitzt die rhomboedrische Phase acht Varianten, weshalb eine geringere Anzahl an nicht beitragenden Raumrichtungen als im tetragonalen Korn existiert. Dieser Umstand wirkt sich auch in den geometrisch maximalen makroskopischen remanenten Größen für einen ideal ausgerichteten Polykristall aus. Durch Integration von  $\bar{P}^r(v^t = 0, \phi, \theta)$  und  $\bar{\epsilon}^r(v^t = 0, \phi, \theta)$  über  $\phi$  und  $\theta$  bzw. aus der Fachliteratur (zum Beispiel [47]) erhält man  $\bar{\epsilon}_{\text{lim}}^{r,\text{rh}} = 0,636\epsilon^{S,\text{rh}} = 0,350\%$  sowie  $\bar{P}_{\text{lim}}^{r,\text{rh}} = 0,866P^{S,\text{rh}} = 0,433 \text{ C/m}^2$ . Bezieht man die nach dem Polen berechneten makroskopischen remanenten Größen auf diese Grenzen, ergibt sich  $\bar{\epsilon}^r(v^t = 0)/\bar{\epsilon}_{\text{lim}}^{r,\text{rh}} = 0,20$  sowie  $\bar{P}^r(v^t = 0)/\bar{P}_{\text{lim}}^{r,\text{rh}} = 0,66$ . Besonders deutlich wird der Unterschied zur rein tetragonalen Keramik bei  $\bar{\epsilon}^r$ . Während dort nur 1% der möglichen makroskopischen remanenten Dehnung umgesetzt werden konnte, erhält man für die rhomboedrische Keramik immerhin 20%.

### Keramiken mit Phasenmischung

Der Einfluss der Phasenmischung auf die geometrisch möglichen Beiträge  $\bar{P}^r$  und  $\bar{\epsilon}^r$  ist in Abb. 5.5 (c) am Beispiel von  $v^t = 0,20$  dargestellt. Auf den remanenten Polarisationsbeitrag hat die Phasenmischung nur einen geringen Einfluss. Während sich der maximale Beitrag geringfügig verringert, erhöht sich der minimale Beitrag genau um den Betrag der Änderung.

Der maßgebliche Unterschied zu den einphasigen Körnern ist in dem Beitrag zur makroskopischen remanenten Dehnung zu finden. Infolge der Phasemischung kann das Korn für alle Richtungen einen Beitrag zur makroskopischen remanenten Dehnung leisten. Das Minimum liegt bei 0,316% in der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen bezogen auf  $x_i$ . Überträgt man dieses Ergebnis auf einen Kornverbund mit zufällig orientierten Körnern, so können nun alle Körner zu einer makroskopischen remanenten Dehnung in jeder beliebigen Raumrichtung beitragen. Gemäß der Diskussion in Abschnitt 4.4 ist somit die Ausbildung einer ausgeprägten makroskopischen remanenten Dehnung ohne mesoskopische remanente Verzerrungsinkompatibilitäten und folglich ohne Wechselwirkungsspannungen möglich. Bei beginnender Ausrichtung einzelner Körner (zum Beispiel bei Lasterhöhung) agieren die Wechselwirkungsspannungen wie in Abschnitt 4.4.1 am Beispiel der makroskopischen remanenten Polarisation diskutiert: Anstatt die Ausrichtung der Körner im Kornverbund zu behindern, ermöglichen sie die gleichzeitige Aktivierung aller beitragenden Umklappsysteme und damit eine bei annähernd konstanter äußerer Last stattfindende Ausrichtung der Körner. Dies wird an der Form der Dehnungshysterese in Abb. 5.2 und der Schmetterlingskurve in Abb. 5.4 (b) für  $v^t = 0,20$  deutlich, die ein gleichzeitiges Umklappen aller Körner und damit einen sprunghaften Anstieg von  $\tilde{\varepsilon}^r$  erkennen lässt.

Die ungehinderte Ausbildung der makroskopischen remanenten Dehnung geht mit einer Erhöhung der erreichten makroskopischen remanenten Polarisation einher. Der Verlauf der Polarisationshysterese (Abb. 5.4 (a)) deutet dabei ein zweistufiges Ausrichten an. Der beim Umpolen beim Erreichen der elektrischen Koerzitivfeldstärke beobachtete Anstieg von  $\tilde{P}^r$  ist wie bei der einphasigen Keramik nicht mit einer Ausbildung von  $\tilde{\varepsilon}^r$  verbunden. Nach Erschöpfen des dafür zur Verfügung stehenden Reservoirs ist ein weiteres Anwachsen von  $\tilde{P}^r$  nur mit einem gleichzeitigen Anwachsen von  $\tilde{\varepsilon}^r$  möglich. Die Aktivierung aller dehnungsbeitragenden Umklappsysteme erfordert eine geringfügige weitere Erhöhung des elektrischen Feldes, womit der in Abb. 5.4 (a) zu erkennende Wellenschlag erklärt werden kann. Dieser Verlauf der Polarisationshysterese wird experimentell nicht beobachtet (vergleiche Abb. 1.6). Die Klärung dieses Widerspruchs, kann hier nicht gegeben werden.

Das Ende des sprunghaften Anwachsens der makroskopischen remanenten Größen wird beim Erreichen der kleinsten geometrisch möglichen Kornbeiträge erwartet, da ein weiteres Anwachsen der makroskopischen remanenten Größen über diese Grenzen hinaus mit Kornwechselwirkungen verbunden ist. Das weitere Anwachsen erfordert die Erhöhung der äußeren Last. Die Grenze für  $\tilde{\varepsilon}^r$  ist in Abb. 5.2 durch den Schnitt der vertikalen Linie (1) mit dem oberen Kurvenzug der Hysterese bei  $\tilde{\varepsilon}^r = 0,316\%$  gekennzeichnet. Wie man gut erkennen kann, nimmt ab diesem Punkt der Zuwachs von  $\tilde{\varepsilon}^r$  mit Vergrößerung von  $\tilde{\sigma}$  ab. Gleichmaßen ist diese Grenze im Diagramm der Schmetterlingskurven eingezeichnet (Abb. 5.4 (b)). Die Dehnungsantwort flacht aber schon vor Erreichen dieser Grenze ab. Der in allen Körnern homogen zur Verfügung stehende Beitrag von  $\tilde{\varepsilon}^r = 0,316\%$  wird nicht vollständig ausgeschöpft. Die Ursache ist in der Polarisationshysterese zu finden. Dort wird die Grenze des minimalen Kornbeitrags von  $\tilde{P}^r = 0,331 \text{ C/m}^2$ , die als horizontale Linie (2) in Abb. 5.4 (a) eingezeichnet ist, bereits bei einem kleineren  $\tilde{E}$  erreicht. Die ungehinderte Ausrichtung der Keramik wird für diesen Fall also durch den begrenzten Beitrag der Körner zu  $\tilde{P}^r$  beendet.

Zur Verdeutlichung der durch die Mischung beider Phasen ausgeprägtere Ausrichtung der Keramik werden die beim Polen berechneten makroskopischen remanenten Größen auf die geometrisch maximalen makroskopischen remanenten Größen  $\tilde{\varepsilon}_{\text{lim}}^r(v^t)$  und  $\tilde{P}_{\text{lim}}^r(v^t)$  in einer ideal ausgerichteten Keramik bezogen. Für die Keramiken mit gemischten Phasen ergeben sich diese

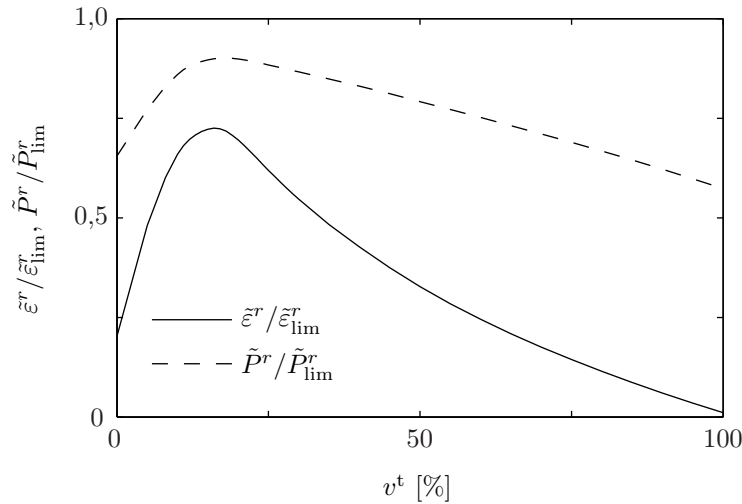


Abb. 5.6.: Makroskopische remanente Dehnung  $\tilde{\epsilon}^r$  und Polarisation  $\tilde{P}^r$  nach dem Polen mit  $\tilde{E}_{\max} = 2,5$  kV/mm in Abhängigkeit von  $v^t$  bezogen auf die in einer ideal ausgerichteten Keramik erreichbaren makroskopischen remanenten Dehnung  $\tilde{\epsilon}_{lim}^r$  und Polarisation  $\tilde{P}_{lim}^r$ .

durch gewichtete Mittelung der entsprechenden Grenzen für die einphasigen Keramiken nach

$$\tilde{\epsilon}_{lim}^r(v^t) = \tilde{\epsilon}_{lim}^{r,t} v^t + \tilde{\epsilon}_{lim}^{r,rh} (1 - v^t) \quad \left( \tilde{P}_{lim}^r(v^t) \text{ analog} \right). \quad (5.6)$$

Der beim Polen erreichte Ausrichtungsgrad ist in Abb. 5.6 über  $v^t$  dargestellt. Für die oben betrachtete Keramik mit  $v^t = 0,20$  erhält man  $\tilde{\epsilon}^r / \tilde{\epsilon}_{lim}^r|_{v^t=0,20} = 0,70$  sowie  $\tilde{P}^r / \tilde{P}_{lim}^r|_{v^t=0,20} = 0,90$ .

#### 5.4.2. Vergleich mit experimentellen Daten

Durch Interpolation der von Steinhausen [102] für PZT-Keramiken verschiedener chemischer Zusammensetzungen bestimmten Gesamtvolumenanteile der tetragonalen Phase (Abb. 1.9) ist eine Darstellung der berechneten Ergebnisse über den Ti-Anteil gegeben. Damit besteht die prinzipielle Möglichkeit des Vergleichs der berechneten makroskopischen remanenten Größen mit experimentellen Ergebnissen. Versuchsreihen mit reinem PZT variierender chemischer Zusammensetzung sind in der Literatur kaum zu finden. Weitere Ergebnisse existieren für weiche, also mit zusätzlichen Bestandteilen modifizierte, PZT-Keramiken, die hier herangezogen werden sollen. Ein Vergleich der Simulationsergebnisse ist mit der Annahme verbunden, dass die Dotierungen keinen oder einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Position der MPB im Phasendiagramm, insbesondere auf den Zusammenhang zwischen dem Ti-Anteil und dem Gesamtvolumenanteil der tetragonalen Phase, haben.

#### *Makroskopische remanente Dehnung nach dem Polen*

Kungl u. a. untersuchen in [59] die Dehnungsantwort beim Polen weicher mit La und Sr dotierten PZT-Keramiken sechs unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen (Ti-Anteile). Dabei wurde auch der Zusammenhang zwischen Ti-Anteil und dem Anteil der tetragonalen und rhomboedrigen Phase ermittelt, der sehr gut mit den Ergebnissen von Steinhausen u. a. [102] übereinstimmt (Abb. 1.9). Wie oben angenommen, hat die verwendete Dotierung also



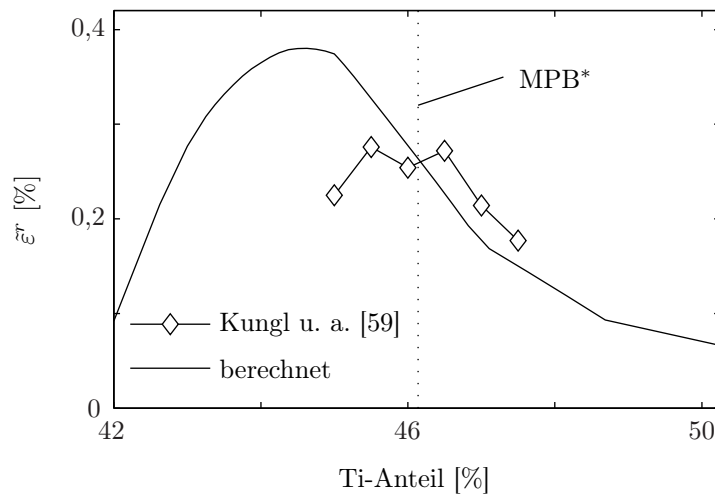


Abb. 5.7.: Vergleich der berechneten makroskopischen remanenten Dehnung  $\tilde{\varepsilon}^r$  nach dem Polen mit  $\tilde{E}_{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$  mit den Messergebnissen von Kungl u. a. [59] in Abhängigkeit vom Ti-Anteil (\* – siehe Abb. 1.9).

tatsächlich keinen nennenswerten Einfluss auf die Lage der MPB. In Abb. 5.7 sind die nach dem Polen mit  $\tilde{E}_{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$  gemessenen makroskopischen remanenten Dehnungen den hier berechneten  $\tilde{\varepsilon}^r$  gegenübergestellt. In Anbetracht der vielen Vereinfachungen bezüglich der Domänen- und Korndarstellung, der Berechnung der lokalen Felder sowie der Beschreibung des Umklappens stimmen die Werte sehr gut überein.

#### Makroskopische remanente Polarisation nach dem Polen

Jaffe u. a. [47] sowie Schäufele und Hårdtl [96] bestimmten die remanente Polarisation gepolter PZT-Keramiken unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung anhand des bei mechanischer

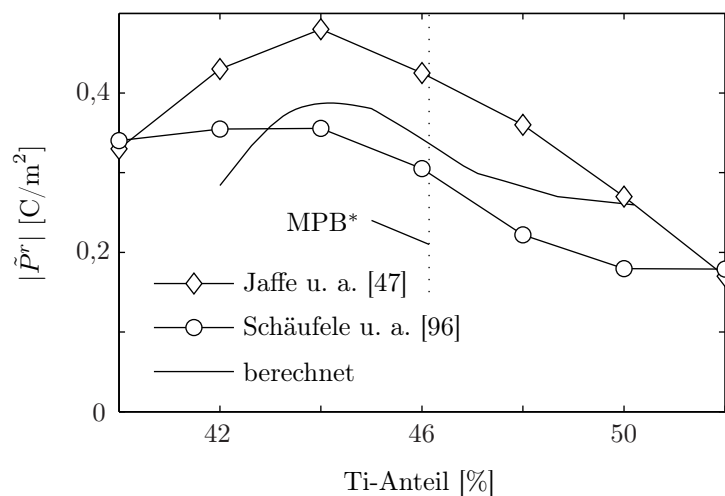


Abb. 5.8.: Vergleich der berechneten makroskopischen remanenten Polarisation  $\tilde{P}^r$  nach dem Polen mit  $\tilde{E}_{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$  mit den Messergebnissen von Jaffe u. a. [47] und Schäufele und Hårdtl [96] (\* – siehe Abb. 1.9).

Depolarisation geflossenen elektrischen Stroms. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.8 zusammen mit den hier berechneten makroskopischen remanenten Polarisationen nach dem Polen mit  $\tilde{E}_{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$  dargestellt. Bei der Diskussion der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass für die Versuche in [47] weder Ablauf des Polens noch der Ablauf der Depolarisationsexperimente bekannt sind. Für [96] ist dies zwar der Fall, dort wurden die Proben aber bei erhöhter Temperatur gepolt, was mit dem hier beschriebenen Modell nicht erfasst werden kann. Außerdem wurde mit Neodym angereichertes PZT untersucht. Der Vergleich zwischen berechneten und experimentell bestimmten Ergebnissen ist mit der Annahme verbunden, dass bei der mechanischen Kompression vollständig depolarisiert wird und dass der Ausgangspolungszustand der untersuchten Proben näherungsweise dem Polungszustand nach dem Polen mit  $\tilde{E}_{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$  bei Raumtemperatur entspricht. Trotz der vielen Unwägbarkeiten ist in Abb. 5.8 eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Die berechneten Werte zeigen die gleiche qualitative Abhängigkeit vom Ti-Anteil und liegen über weite Teile zwischen den experimentellen Werten. Insbesondere der zur maximalen makroskopischen remanenten Polarisation gehörende Ti-Anteil wird durch das Materialmodell sehr gut vorhergesagt.

#### *Remanente Dehnungsänderung infolge mechanischer Depolarisation*

Schäufele und Härdtl [96] geben die durch die mechanische Depolarisation verursachte Änderung der makroskopischen remanenten Dehnung an. Aus Versuchen ist allgemein bekannt, dass die sich infolge einer Druckbelastung mit großen Druckspannungen ( $|\tilde{\sigma}| > 200 \text{ MPa}$ , [109]) einstellende makroskopische remanente Dehnung nicht vom anfänglichen Polungszustand der Keramik abhängt, sofern die Dehnung auf den gleichen Referenzzustand bezogen wird (siehe auch Abb. 1.7). Damit ergibt sich die makroskopische remanente Dehnungsänderung  $\Delta\tilde{\varepsilon}^{r,\text{Depol}}$  infolge mechanischer Depolarisation aus der Differenz der remanenten Dehnung nach dem Polen  $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 0)$  und der remanenten Dehnung nach der mechanischen Kompression  $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = 0)$ . In Abb. 5.9 ist der Betrag von  $\Delta\tilde{\varepsilon}^{r,\text{Depol}}$  aus [96] und den hier durchgeführten Simulationen (ferroelektrische und ferroelastische Antwort) angegeben. Es ist ein qualitativ ähnlicher Verlauf

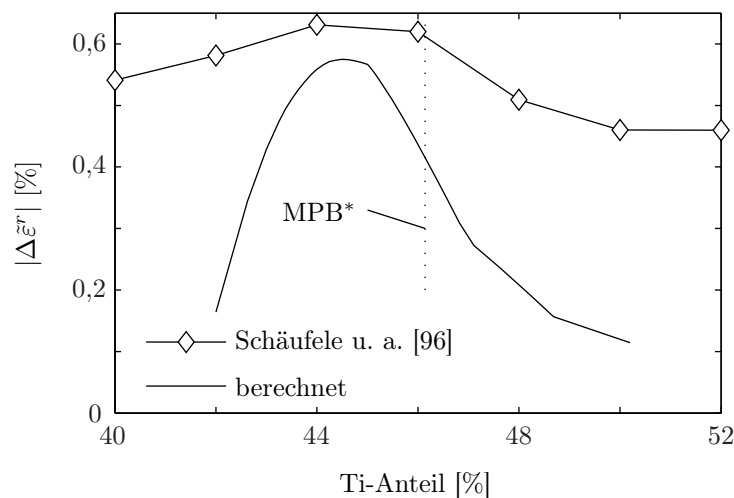


Abb. 5.9.: Vergleich der berechneten makroskopischen remanenten Dehnungsänderung infolge mechanischer Depolarisation einer mit  $\tilde{E}_{\max} = 2,5 \text{ kV/mm}$  gepolten Probe mit den Messergebnissen von Schäufele und Härdtl [96] (\* – siehe Abb. 1.9).

zu erkennen, wobei die Größe der in [96] bestimmten Dehnungsänderungen nicht erreicht wird. Eine gute Übereinstimmung ist wiederum für die Lage des Maximums zu erkennen.

#### *Vorhersage des makroskopischen Großsignalverhaltens der weichen morphotropen PZT-Keramik PIC151*

Abschließend soll die makroskopische ferroelastische und ferroelektrische Gesamtantwort von PIC151 infolge mechanischer Kompression bzw. bipolarer elektrischer Last ausgehend von einer getemperten Keramik vorhergesagt und mit den experimentellen Ergebnissen von Zhou [109] verglichen werden. Dazu muss zum einen die makroskopische piezoelektrische Koppelkonstante  $\tilde{d}_{333}$  in Abhängigkeit von der Lastgeschichte und zum anderen der Anteil der tetragonalen Phase abgeschätzt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.7 beschrieben, wird der makroskopische lineare Beitrag zur Gesamtantwort mit Hilfe der auf die Testbeispiele angepassten konstitutiven Gleichungen (2.50) und (2.51) separat berechnet. Im mikromechanischen Materialmodell werden unverändert die in Tab. 5.1 angegebenen Materialkonstanten verwendet.

PIC151 ist eine weiche durch Dotieren mit Nickel und Antimon modifizierte PZT-Keramik mit der chemischen Formel  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,47}(\text{Ni}_{0,33}\text{Sb}_{0,67})_{0,08}]\text{O}_3$  [72]. Untersuchungen der konstitutiven Eigenschaften von Helke und Kirsch [34] haben gezeigt, dass der Ti-Anteil der Keramiken mit der größten piezoelektrischen Kopplung nicht vom Anteil des  $(\text{Ni}_{0,33}\text{Sb}_{0,67})$ -Zusatzes abhängt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der zur MPB gehörende Ti-Anteil unabhängig von der Dotierungsmenge ist. Unter der Annahme, dass dies auch für den Zusammenhang zwischen Ti-Anteil und Anteil der tetragonalen Phase gilt, folgt der Anteil der tetragonalen Phase unter Verwendung der Daten von Steinhausen u. a. [102] zu  $v^t, [102] = v^t(47\% \text{ Ti-Anteil}) = 0,70$ . Bereits ein einfacher Vergleich der für  $v^t = 0,70$  berechneten makroskopischen remanenten Größen  $\tilde{P}^r$  und  $\tilde{\varepsilon}^r$  nach dem Polen (Abb. 5.3) sowie  $\tilde{\varepsilon}^r$  nach der mechanischen Kompression (Abb. 5.1) zeigt, dass die experimentell beobachteten Werte (Abb. 1.6 und 1.7) nicht erreicht werden. Grund hierfür könnte die durch die Interpolation der Daten aus [102] bestimmte Lage der MPB sein. Mit dem in der Literatur angegebenen Ti-Anteil der MPB bei Raumtemperatur von 47% [47, 88] folgt alternativ  $v^t, [47] = 0,50$ .

Die makroskopische piezoelektrische Koppelkonstante  $\tilde{d}$  wird mit Hilfe der makroskopischen Beziehung (2.32) in Abhängigkeit von der mit dem mikromechanischen Materialmodell bereitgestellten makroskopischen remanenten Polarisation und mit Hilfe eines Referenzzustandes berechnet. Für die Testbeispiele vereinfacht sich Gl. (2.32) zu

$$\tilde{d}(\tilde{P}^r) = \tilde{d}_{333}(\tilde{P}^r) = \frac{\tilde{d}_{333, \text{ref}}}{\tilde{P}_{\text{ref}}^r} \tilde{P}^r . \quad (5.7)$$

Die Referenzwerte  $\tilde{d}_{333, \text{ref}}$  und  $\tilde{P}_{\text{ref}}^r$  ergeben sich mit den Versuchsergebnissen von Selten [97] zu  $250 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  bzw.  $0,36 \text{ C/m}^2$ .

Es werden zwei Lastfolgen betrachtet: (i) mechanische Kompression ( $\tilde{\sigma} = 0 \dots -400 \dots 0 \text{ MPa}$  mit  $\pm 5 \text{ MPa/s}$ ) und (ii) erster vollständiger bipolarer elektrischer Zyklus ( $\tilde{E} = 2 \dots -2 \dots 2 \text{ kV/mm}$  mit  $\pm 0,05 \text{ kV}/(\text{mm}\cdot\text{s})$ ). Es wurden 64 Körner berücksichtigt, die nach Variante (c) in Abb. 2.5 im RVE implementiert wurden. Der Modellparameter  $\delta^{\Delta t}$  wurde wieder 0,01 gesetzt. Abbildung 5.10 zeigt die berechneten makroskopischen Antworten für beide  $v^t$  zusammen mit den experimentellen Ergebnissen von Zhou [109]. Die bei der mechanischen Kompression (Abb. 5.10 (a)) unter der maximalen Druckspannung vorhergesagten Dehnungen stimmen für beide Volumenanteile gut mit dem Experiment überein. Der übrige Kurvenverlauf deutet jedoch darauf hin, dass die Ausprägung der remanenten Dehnung in der Simulation durch

Kornwechselwirkungen stärker unterdrückt wird, als es im realen Material der Fall ist. Dies äußert sich bei der Belastung in einer gegenüber der aufgetragenen mechanischen Spannung verzögerten Dehnungsantwort, bei der Entlastung hingegen in verstärktem Rückklappen. Die Unterdrückung von  $\tilde{\varepsilon}$  erscheint für  $v^t, [47] = 0,50$  geringer als für  $v^t, [102] = 0,70$ . Mit Bezug auf die Diskussion in Abschnitt 5.4.1 ist dieser Umstand mit dem größeren Anteil der rhomboedrischen Phase bei  $v^t, [47]$  zu begründen. Die vorhergesagte Polarisationshysterese (Abb. 5.10 (b)) der ferroelektrischen Antwort zeigt eine quantitativ gute Übereinstimmung, insbesondere für  $v^t, [47]$ , liefert jedoch nicht die im Experiment beobachteten weichen Verläufe. Dieser Trend ist auch bei der zugehörigen Schmetterlingskurve zu erkennen (Abb. 5.10 (c)). Eine ausgeprägte remanente Dehnung über das durch die Phasenmischung hervorgerufene wechselwirkungsfreie Dehnungsniveau hinaus tritt nicht auf. Daraus resultiert auch ein zu kleiner Dehnungsbetrag, selbst für  $v^t, [47]$ . Zur Einschätzung der auf den ersten Blick nicht besonders gut erscheinenden Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Experiment sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass ausgenommen von den Umklappbarrieren  $f_c^t, 90^\circ$  und  $f_c^{rh, 70, 5^\circ}$  die oben abgeleiteten bzw. abgeschätzten realistischen mikroskopischen Materialparameter verwendet wurden. Die Ergebnisse stellen also eine echte Vorhersage der ferroelastischen und ferroelektrischen Materialantwort von PIC151 dar.

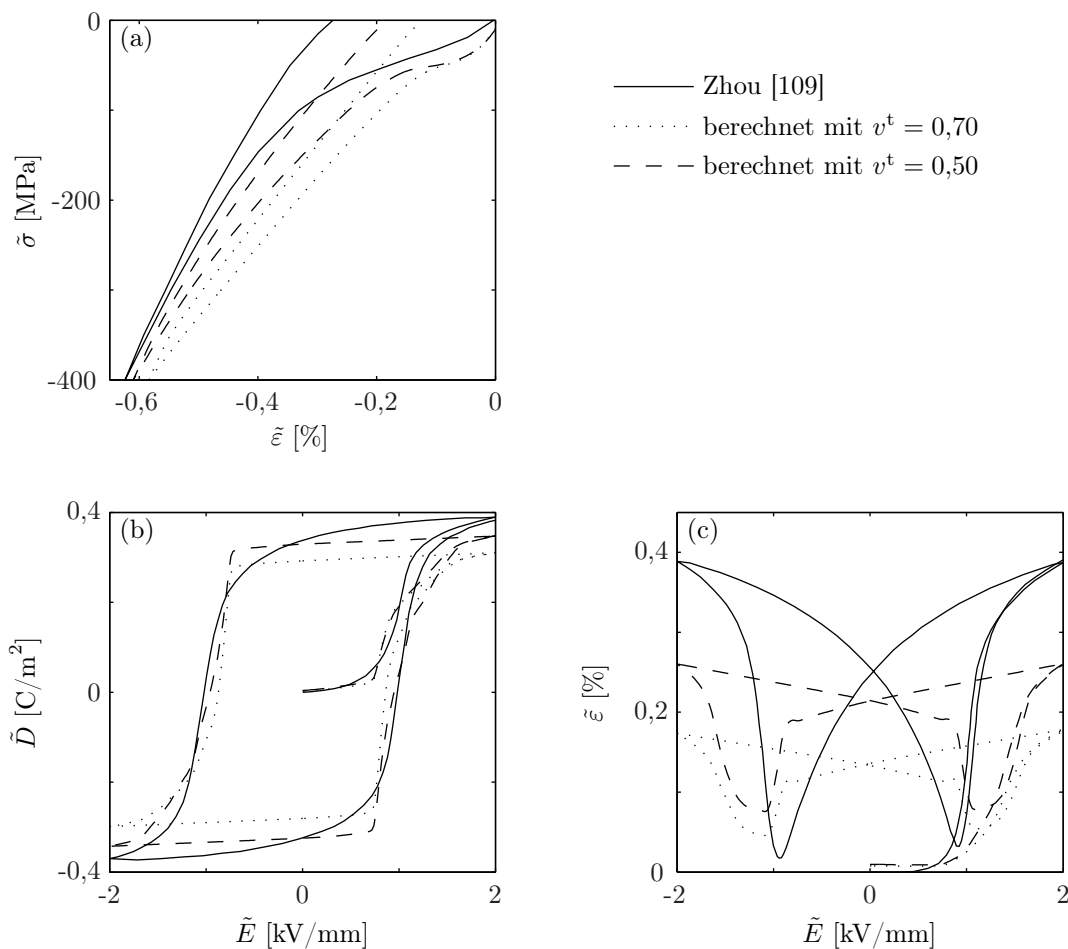


Abb. 5.10.: Vergleich der für PIC151 vorhergesagten makroskopischen ferroelastischen (a) und ferroelektrischen Gesamtantwort (Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c)) mit experimentellen Daten von Zhou [109].

## 5.5. Schlussfolgerung

Die Erweiterung der im mikromechanischen Materialmodell berücksichtigten kristallographischen Struktur ermöglicht die Vorhersage von realitätsnahen makroskopischen remanenten Größen unter Verwendung realistischer mikroskopischer Materialparameter. Der grundlegende Effekt der Phasenmischung ist die Erhöhung der kristallographischen Varianten, womit die Bereitstellung eines signifikanten remanenten Dehnungsbeitrags entlang der im tetragonalen Korn beitragsfreien Raumrichtungen verbunden ist. Dies führt zu einer dramatischen Reduktion der Wechselwirkungsspannungen zwischen den Körnern, die im tetragonalen Korn die Ausprägung einer remanenten Dehnung praktisch verhindern. Die vorhergesagten makroskopischen remanenten Größen stimmen gut mit experimentellen Daten aus der Literatur überein. Insbesondere die Abhängigkeit der makroskopischen Antworten von der chemischen Zusammensetzung der Keramik wird gut wiedergegeben. Die beschriebene Reduktion der Kornwechselwirkungen innerhalb des Kornverbundes hat jedoch zusätzliche Auswirkungen auf die berechneten makroskopischen Antworten. Zum Beispiel ist ein Rückklappen während der Entlastung stark verringert. Dieses Ergebnis widerspricht experimentellen Beobachtungen, insbesondere in Verbindung mit weichen morphotropen PZT-Keramiken, welche ausgeprägte nichtlineare Entlastungskurven aufweisen. Des Weiteren wird der bei der Polung berechnete Wellenschlag in der Polarisationshysterese experimentell nicht beobachtet.



## 6. Bewertung der Modellansätze

Das Ergebnis der in Kapitel 4 vorgestellten Simulationen, wonach die Ausbildung einer makroskopischen remanenten Dehnung in rein tetragonalem PZT fast vollständig unterdrückt ist, stimmt gut mit experimentellen Beobachtungen überein. Im Gegensatz dazu gibt es aber eine Reihe ähnlicher mikromechanischer Modelle, die zwar auch die tetragonale Gitterstruktur berücksichtigen sowie eine FE-Repräsentation des Kornverbundes und Volumenanteile der tetragonalen Varianten verwenden, aber trotzdem eine beträchtliche makroskopische remanente Dehnung vorhersagen [52, 29, 30, 92]. Dieser Umstand kann auf zwei prinzipielle Ursachen zurückgeführt werden:

1. Wie bereits in Kapitel 4 deutlich wurde, hat die Wahl der mikroskopischen Materialparameter einen entscheidenden Einfluss auf die Entwicklung der Volumenanteile und damit auf die mit dem Modell vorhergesagte makroskopische Materialantwort. Als besonders relevant für die Ausprägung der makroskopischen remanenten Verzerrung erwiesen sich dabei die spontane Dehnung  $\varepsilon^{S,t}$  sowie die mechanische Steifigkeit, letztere vereinfacht ausgedrückt durch den mikroskopischen Elastizitätsmodul  $\hat{Y}$ . Je größer diese Parameter sind, um so stärker wird das Ausbilden remanenter Verzerrungen infolge von Inkompatibilitäten in den mesoskopischen remanenten Verzerrungen zwischen anliegenden Körnern unterdrückt. Umgekehrt führen kleinere Werte zu einer besseren Ausbildung der remanenten Verzerrungen. Genau das ist der Fall, wenn makroskopische Materialparameter als mikroskopische Materialparameter verwendet werden. Zum einen kann dies dadurch erklärt werden, dass die Keramik nachgiebiger als der Einkristall des gleichen Materials ist, wie in Abschnitt 4.2 am Beispiel von Barium-Titanat diskutiert wurde. Zum anderen ist die makroskopische remanente Dehnung zum Beispiel nach dem Polen, bereits aus geometrischen Gründen deutlich kleiner als die realistische spontane Dehnung. Aus den Validierungsrechnungen in Abschnitt 2.4 geht hervor, dass zum Beispiel Pathak und McMeeking [92] eine spontane Dehnung von  $\varepsilon^{S,t} = 0,2\%$  und einen effektiven Elastizitätsmodul von  $\hat{Y} = 90$  GPa auf der Mikroebene verwenden. Die Folge sind die ebenfalls in Abschnitt 2.4 gezeigten ausgeprägten aber für tetragonale PZT-Keramiken unrealistischen makroskopischen Dehnungsantworten. Dieser Trend wird auch durch die Abschätzung mit Hilfe der in Abschnitt 4.4.2 vorgestellten periodischen Kornanordnung bestätigt. Nach Gl. (4.9) folgt für die in Tab. 2.1 gegebenen Materialparameter die maximale makroskopische remanente Dehnung nach dem Polen zu  $\tilde{\varepsilon}_{\max}^{r, \text{Entlastung}} = 0,093\%$ , was gut mit der in [92] berechneten Dehnung von  $\tilde{\varepsilon}_{\max}^{r, [92]} = 0,084\%$  nach dem Polen mit  $\tilde{E}_{\max} = 5$  kV/mm übereinstimmt.
2. Ein weiterer Grund liegt in der Anzahl der berücksichtigten Raumdimensionen im vereinfachten Kornverbund. In zweidimensionalen tetragonalen mikromechanischen Modellen, in denen zwei Achsen des Gitterbezugssystems (zum Beispiel  $x'$  und  $y'$ ) in der betrachteten Ebene liegen, treten die großen in 3D-Modellen beobachteten mesoskopischen remanenten Verzerrungsinkompatibilitäten nicht auf. Dies liegt daran, dass die Kornorientierung nur durch Drehung um die Flächennormale variiert wird. Das tetragonale Korn muss also nur in Richtungen in der  $x'$ - $y'$ -Ebene zu den makroskopischen remanenten Größen beitragen. Wie aus Abb. 4.4 (a) für  $\tilde{\varepsilon}^r$  hervorgeht, werden dadurch die Richtungen, in denen die

Körner keinen Beitrag zur makroskopischen remanenten Dehnung leisten können, nicht angesprochen. Der kleinste mögliche Beitrag tritt dann in der [110]-Richtung bezogen auf das Gitterbezugssystem  $x_i'$  auf und liefert  $\bar{\varepsilon}_{\min}^{r,2D} = \bar{\varepsilon}^r(\phi = 45^\circ, \theta = 0) = 0,25\varepsilon^{S,t}$  (siehe Abschnitt 4.4.1). Für rein tetragonales PZT nahe der MPB mit  $\varepsilon^{S,t} = 1,91\%$  entspricht dies  $\bar{\varepsilon}_{\min}^{r,2D} = 0,48\%$ . Im 2D-Kornverbund ist also eine wechselwirkungsspannungsfreie homogene mesoskopische remanente Dehnung von 0,48% möglich. Im Vergleich dazu liefert die Phasenmischung mit  $v^t = 0,20$  im 3D-Modell lediglich 0,32% (siehe Abb. 5.5 (c)).

Eine Bewertung der Gültigkeit der verschiedenen Modellansätze im Hinblick auf die Wahl der Dimensionalität des modellierten Kornverbundes, der berücksichtigten Gitterstrukturen und der verwendeten mikroskopischen Materialparameter hängt stark von den Anwendungszielen ab:

- Sollen lediglich gemessene makroskopische Materialantworten nachgebildet werden, ist die Verwendung des tetragonalen Modells und die freie Anpassung der darin enthaltenen mikroskopischen Materialparameter unabhängig von der tatsächlichen Mikrostruktur des betrachteten Materials denkbar. Der mikromechanische Modellansatz wäre dann als ein phänomenologisches Materialmodell zu verstehen, das elementare Eigenschaften des Materials beinhaltet und damit Erscheinungen wie die Sättigung und den Rückgang der makroskopischen remanenten Größen bei Lastreduktion abbilden kann. In dieses Konzept fügt sich auch die Berechnung des piezoelektrischen Tensors der Keramik anhand der in Gl. (2.32) vorgestellten phänomenologischen makroskopischen Näherung mit Hilfe eines makroskopischen Referenzzustandes ein. Unter Verwendung der in Abschnitt 2.4 vorgestellten Vereinfachungen sind für das tetragonale Modell lediglich sechs Modellparameter ( $Y, \nu, \kappa, \varepsilon^{S,t}, P^{S,r}$  und  $f_c^{t,90^\circ}$ ) zu formulieren. Mögliche Vorteile eines solchen Modells gegenüber rein makroskopischen phänomenologischen Materialmodellen liegen in dessen Einfachheit und der geringen Anzahl an Modellparametern. Des Weiteren ist aufgrund des Bezugs zur Mikrostruktur eine bessere Vorhersage von makroskopischen Antworten auf Lastgeschichten, die vom Anpassungsfall abweichen, zu erwarten. Die Anwendung solcher Modelle liegt in der Lösung makroskopischer Randwertaufgaben zum Beispiel mit Hilfe der Methode der finiten Elemente, wobei das Modell als Materialroutine eingebettet werden muss. Im Hinblick auf die numerische Effizienz erscheint das in Kapitel 2 vorgestellte tetragonale Ausgangsmodell besonders geeignet (siehe auch Anhang C).
- Steht die Untersuchung der Auswirkung der Mikrostruktur oder der chemischen Zusammensetzung auf das makroskopische Verhalten des Materials im Vordergrund, müssen die reale Mikrostruktur und deren Eigenschaften berücksichtigt werden. Die Untersuchungen in Kapitel 4 und 5 gehen in diese Richtung: Die Verwendung eines Satzes realistischer mikroskopischer Materialparameter und einer die Realität besser beschreibenden Mikrostruktur stellen einen ersten Schritt zur qualitativen mikromechanischen Vorhersage des makroskopischen ferroelektrischen Verhaltens morphotroper PZT-Keramiken dar.



## 7. Zusammenfassung

Im ersten Schritt der Arbeit wurde ein mikromechanisches Materialmodell zur Beschreibung des makroskopischen ferroelektrischen Verhaltens von ferroelektrischen Keramiken unter Berücksichtigung einer tetragonalen Gitterstruktur entwickelt. Das Modell stellt die Domänenstruktur innerhalb eines Kornes nicht geometrisch dar, sondern erfasst lediglich die Volumenanteile der kristallographischen Varianten, die durch die Gitterstruktur vorgegeben sind. Aus einer in der Literatur vorliegenden experimentell bestimmten Beziehung für die Geschwindigkeit von Domänenwänden wurde eine Umklappregel zur Beschreibung der Änderungsgeschwindigkeit der Volumenanteile in Abhängigkeit von einer Triebkraft hergeleitet. Letztere basiert auf der bei der Änderung der Volumenanteile dissipierten Leistung. Ein vereinfachter Kornverbund dient zur Ermittlung der Wechselwirkungen zwischen den Körnern infolge unterschiedlicher remanenter ferroelektrischer Korneigenschaften. Es wurden vereinfachende Annahmen bezüglich der mikroskopischen Materialeigenschaften getroffen, insbesondere um die Menge der mikroskopischen Materialparameter zu reduzieren. Das Modell wird in einer geschwindigkeitsunabhängigen Approximation verwendet. Eine einfache Abschätzung liefert notwendige Bedingungen für die Lastgeschwindigkeiten und für die Reaktionsgeschwindigkeit des Materials zur Sicherstellung einer guten Näherung. Mit Hilfe von Validierungsrechnungen wurden die offenen Modellparameter bestimmt. Die Ähnlichkeit des Modells mit einem anderen in der Literatur veröffentlichten Modell ermöglichte eine Kontrolle der hier eingeführten Modellannahmen und der Modellumsetzung.

Im Rahmen des mikromechanischen Modellansatzes wird ein Anfangszustand zur Beschreibung getemperter Keramiken formuliert. Die Auswirkung der Wahl der diesen Anfangszustand beschreibenden Volumenanteile auf die makroskopische Materialantwort bei Erstbelastung wurde untersucht. Durch die Vorgabe von zufällig generierten Volumenanteilen wird ein wechselwirkungsbehafteter Kornverbund erzeugt. Es existieren somit Umklappsysteme, die bereits bei kleinen makroskopischen Lasten aktiviert werden und ein allmähliches Einsetzen des Ausrichtungsvorganges der Keramik bei der Erstbelastung hervorrufen, wie es in Experimenten beobachtet wird. Testrechnungen haben gezeigt, dass die Materialantwort nach einer Belastung deutlich über die makroskopischen Koerzitivlasten hinaus nicht mehr von der Wahl des Anfangszustandes abhängt.

Zur Überprüfung des tetragonalen Modells hinsichtlich seiner Fähigkeit, das makroskopische Verhalten von morphotropen PZT-Keramiken vorherzusagen, wurde ein Satz realistischer mikroskopischer Materialparameter für PZT-Keramiken abgeleitet bzw. abgeschätzt. Testrechnungen ergaben, dass das beschriebene mikromechanische Materialmodell mit tetragonaler Kristallstruktur nicht in der Lage ist, das makroskopische Materialverhalten morphotroper PZT-Keramiken auf der Basis von realistischen mikroskopischen Materialparametern vorherzusagen. Die Ergebnisse bestätigen damit experimentelle Beobachtungen an rein tetragonalen PZT-Keramiken, die große spontane Dehnungen aufweisen und die ein sehr schlechtes oder kaum ausgeprägtes makroskopisches ferroelektrisches Verhalten zeigen. Als Grund hierfür wurde der richtungsabhängige geometrisch mögliche Beitrag der tetragonalen Körner zur makroskopischen remanenten Dehnung identifiziert. Es existieren Richtungen, in denen die Körner keinen Beitrag liefern können. Infolge der zufälligen Orientierung der Körner sowie des großen

mikroskopischen Elastizitätsmoduls und der großen spontanen Dehnung von tetragonalem PZT führt dies zu großen Kornwechselwirkungen, die eine nennenswerte Ausbildung der makroskopischen remanenten Dehnung verhindern. Mit Hilfe einer einfachen Kornanordnung konnte dieser Effekt verdeutlicht werden.

Diese Ergebnisse machten die Erweiterung des mikromechanischen Materialmodells notwendig. Entsprechend der Kenntnisse über die kristallographische Zusammensetzung morphotroper PZT-Keramiken wurde die im Modell berücksichtigte Mikrostruktur um die rhomboedrische Phase erweitert. Mit einem durch die Parameter dieser Phase ergänzten realistischen mikroskopischen Materialparametersatz wurde das makroskopische ferroelektrische Verhalten in Abhängigkeit von den Anteilen der tetragonalen und rhomboedrischen Phase untersucht. Es zeigte sich, dass unter Berücksichtigung der erweiterten Gitterstruktur ausgeprägte makroskopische remanente Dehnungen und Polarisierungen vorhergesagt werden können. Grund hierfür ist, dass die nicht zur makroskopischen remanenten Dehnung beitragenden Richtungen nicht mehr auftreten. Durch den Bezug des Phasenmischungsverhältnisses auf die chemische Zusammensetzung der Keramik gelang ein Vergleich der vorhergesagten makroskopischen Materialantwort mit experimentellen Daten. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung. Dies unterstreicht die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Phasenmischung bei der mikromechanischen Modellierung.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurden die rein tetragonalen Ansätze zur mikromechanischen Modellierung morphotroper PZT-Keramiken aus der Literatur erneut bewertet. Demnach können auch rein tetragonale Modelle Verwendung finden. Zur Beschreibung typischer Materialien müssen jedoch unrealistische mikroskopische Materialparameter benutzt werden. Damit geht der mikromechanische Anspruch der Modellierung verloren, da das makroskopische Materialverhalten nicht aus den mikroskopischen Eigenschaften heraus vorhergesagt wird. Vielmehr handelt es sich dann um eine Nachbildung des makroskopischen Materialverhaltens. Nichtsdestotrotz können solche Modelle für die Simulation komplexer Lastgeschichten sinnvoll sein, da immer noch wesentliche Eigenschaften des Materials, die aus der Mikrostruktur hervorgehen, im Modellansatz berücksichtigt werden. Im Gegensatz dazu stellt der hier gewählte Ansatz, der auf der realen Mikrostruktur und den realen Materialparametern basiert, einen ersten Schritt hin zu einer wirklichkeitsgetreuen mikromechanischen Modellierung morphotroper PZT-Keramiken dar.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit folgt eine Reihe von Anregungen bzw. Ansätzen für weiterführende Untersuchungen. Ein erster Themenkomplex zielt auf die Vertiefung des Verständnisses und die Modellierung der Umklappkinetik ab. Neben der Simulation von lastgeschwindigkeitsabhängigen makroskopischen Materialantworten steht die mikromechanische Klärung des vermuteten ferroelektrischen Beitrags zur makroskopischen reversiblen Materialantwort bei sehr kleinen und relativ schnellen Änderungen der makroskopischen Last im Vordergrund. Hier spielt auch die Frage nach der Bedeutung von Kristallgitterfehlern, Dotierungen und Korngrenzen eine Rolle. Eine zweite mikromechanische Fragestellung gilt der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen remanenter Dehnung und Polarisierung. Einfache Überlegungen am tetragonalen Korn und die hier berechneten Materialantworten zeigen, dass durch eine Drehung des intrinsischen Dipols um  $180^\circ$  die Ausprägung einer makroskopischen remanenten Polarisierung ohne eine makroskopische remanente Verzerrung möglich ist. Anhand von gezielten Experimenten könnte dieser Sachverhalt überprüft werden. Im zweiten Themenkomplex sollte die Möglichkeit zur phänomenologischen Modellierung des makroskopischen ferroelektrischen Materialverhaltens mit Hilfe eines einfachen, numerisch effektiven und mikromechanisch geprägten Materialmodells aufgegriffen werden. Durch die vorgeschlagenen Vereinfachungen liegt

ein Materialmodellansatz vor, der mit weiteren numerischen Optimierungen und im Zusammenspiel mit leistungsstarken FE-Programmen die Lösung von komplexen makroskopischen Randwertaufgaben ermöglichen sollte.



## A. Numerische Umsetzung

### A.1. Kornorientierung und Dipolrichtung

Zur Beschreibung der Kornorientierungen (Orientierung des Gitterbezugssystems  $x_{i'}$ ) in Bezug auf das globale Koordinatensystem  $x_i$  werden drei Drehwinkel verwendet. Diese stellen eine dreischrittige Drehung des Koordinatensystems dar. Ausgehend vom globalen Koordinatensystem findet im ersten Schritt eine Drehung um die  $z$ -Achse um den Winkel  $\psi$  statt. Danach folgt die Drehung um die negative  $y^*$ -Achse (Winkel  $\zeta$ ) und anschließend um die  $x^{**}$ -Achse (Winkel  $\xi$ ) der jeweiligen Zwischenbezugssysteme  $x_{i^*}$  und  $x_{i^{**}}$ . Die geometrische Bedeutung der Winkel ist in Abb. A.1 veranschaulicht. Die diese Drehungen beschreibenden Transformationskoeffizienten  $c_{i'j}$  können aus den einzelnen Schritten leicht abgeleitet werden. Zusammengefasst in der Transformationsmatrix  $\{\mathbf{C}\}^{x \rightarrow x'}$  folgen diese aus

$$\{\mathbf{C}\}^{x \rightarrow x'} = \{\mathbf{C}\}^\xi \cdot \{\mathbf{C}\}^\zeta \cdot \{\mathbf{C}\}^\psi \quad (\text{A.1})$$

mit

$$\{\mathbf{C}\}^\psi = \begin{bmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \{\mathbf{C}\}^\zeta = \begin{bmatrix} \cos \zeta & 0 & \sin \zeta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \zeta & 0 & \cos \zeta \end{bmatrix}, \quad \{\mathbf{C}\}^\xi = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \xi & \sin \xi \\ 0 & -\sin \xi & \cos \xi \end{bmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

Zur Darstellung einer zufälligen Orientierungsverteilung werden die Drehwinkel innerhalb ihrer Grenzen mit Hilfe von Zufallszahlen erzeugt. Sei  $\mathfrak{R}$  eine gleichverteilte, in jeder ihrer Anwendung neu generierte Zufallszahl zwischen 0 und 1, folgt entsprechend der Arbeit von Liskowsky [67]:

$$\psi = 2\pi\mathfrak{R}, \quad (\text{A.3})$$

$$\zeta = \cos^{-1}(1 - 2\mathfrak{R}) - \frac{\pi}{2}, \quad (\text{A.4})$$

$$\xi = 2\pi\mathfrak{R}. \quad (\text{A.5})$$

Die Zuordnung des Winkels  $\zeta$  wurde auf den hier anders gewählten Ursprung angepasst.

Die Beschreibung der intrinsischen Dipolrichtungen der kristallographischen Varianten innerhalb der Körner erfolgt mit Hilfe des Koordinatensystems  $x_{i''}$  ausgehend vom Gitterbezugssystem  $x_{i'}$  mit Hilfe der Raumwinkel  $\phi$  und  $\theta$  (siehe Abb. A.2). Die Transformationsmatrix ergibt sich zu

$$\{\mathbf{C}\}^{x' \rightarrow x''} = \{\mathbf{C}\}^\theta \cdot \{\mathbf{C}\}^\phi \quad (\text{A.6})$$

mit

$$\{\mathbf{C}\}^\phi = \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \{\mathbf{C}\}^\theta = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

Eine zusätzliche Verdrehung um die  $x''$ -Achse wird nicht benötigt. Mit der verwendeten Beschreibung liegen die  $y''$ - und die  $z''$ -Achse für die tetragonalen Varianten wie gefordert parallel

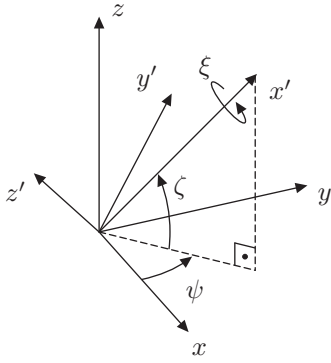


Abb. A.1.: Definition der Drehwinkel zur Beschreibung der Kornorientierung (Die Achsen der Zwischenbezugs-systeme wurde aus Übersichtsgründen nicht gezeichnet).

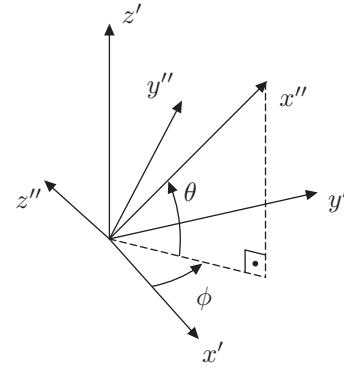


Abb. A.2.: Verwendung der Raumwinkel  $\phi$  und  $\theta$  zur Beschreibung der intrinsischen Dipolrichtung mittels des Koordinatensystems  $x_i''$ .

zu zwei Achsen des Gitterbezugssystems. Für die rhomboedrischen Varianten ist aufgrund der vorliegenden Transversalisotropie die genaue Orientierung der Achsen  $y''$  und  $z''$  ohne Bedeutung. Tabelle A.1 fasst die Zuordnung der Varianten  $\alpha$  zu den intrinsischen Dipolrichtungen und den zugehörigen Raumwinkeln zusammen.

Tab. A.1.: Zuordnung der intrinsischen Dipolrichtungen parallel zu  $x''$  zu den kristallographischen Varianten  $\alpha$  ausgehend vom Gitterbezugssystem  $x_i$ .

$\alpha$	Richtungsindex	$\phi$	$\theta$
1	[100]	0	0
2	[010]	$\pi/2$	0
3	$[\bar{1}00]$	$\pi$	0
4	$[0\bar{1}0]$	$3\pi/2$	0
5	[001]	0	$\pi/2$
6	$[00\bar{1}]$	0	$-\pi/2$
7	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$7\pi/4$	-0,6155
8	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$\pi/4$	-0,6155
9	$[\bar{1}1\bar{1}]$	$3\pi/4$	-0,6155
10	$[\bar{1}\bar{1}1]$	$5\pi/4$	-0,6155
11	$[1\bar{1}1]$	$7\pi/4$	0,6155
12	$[11\bar{1}]$	$\pi/4$	0,6155
13	$[\bar{1}11]$	$3\pi/4$	0,6155
14	$[\bar{1}\bar{1}1]$	$5\pi/4$	0,6155

## A.2. Finite-Elemente-Formulierung und -Modell

Ausgangspunkt der FE-Formulierung ist die schwache Formulierung von Allik und Hughes [2] auf der Mesoskala

$$\int_V (\delta \varepsilon_{ij} \sigma_{ij} - \delta E_j D_j) dV - \int_S (\delta u_j t_j^a - \delta \varphi \omega_S^a) dS = 0 \quad (\text{A.8})$$

zur Beschreibung gekoppelter elektromechanischer Randwertprobleme. Die Funktionen  $\delta \boldsymbol{\varepsilon}$ ,  $\delta \mathbf{E}$ ,  $\delta \mathbf{u}$  und  $\delta \varphi$  sind beliebige, kinematisch zulässige Testfunktionen, wobei  $\delta \mathbf{u}$  und  $\delta \varphi$  auf den Randabschnitten  $\Gamma^u$  bzw.  $\Gamma^\varphi$  null sind. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Gl. (A.8) nicht, wie in [2] behauptet, auf der virtuellen Arbeit beruht. Vielmehr stellt sie eine Mischung aus virtueller mechanischer Arbeit und virtueller elektrostatischer Ergänzungsarbeit dar [62, 99].

Im Unterschied zur Standardformulierung für piezoelektrische Materialien müssen hier die permanenten Felder  $\boldsymbol{\varepsilon}^r$  und  $\mathbf{P}^r$  berücksichtigt werden. Dies geschieht beim Eliminieren der mechanischen Spannung und dielektrischen Verschiebung mit Hilfe der teilinvertierten konstitutiven Gleichungen (1.20) und (1.21) auf der Mesoskala

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}^E (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^r) - e_{kij} E_k, \quad (\text{A.9})$$

$$D_i = e_{ikl} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^r) + \kappa_{ik}^\varepsilon E_k + P_i^r. \quad (\text{A.10})$$

Durch Einsetzen von Gl. (A.9) und (A.10) in Gl. (A.8) erhält man unter Verwendung der VOIGTschen Notation

$$\int_V [\delta \boldsymbol{\varepsilon}]^T \{\mathbf{C}\} [\boldsymbol{\varepsilon}] dV - \int_V [\delta \boldsymbol{\varepsilon}]^T \{\mathbf{C}^r\} [\boldsymbol{\varepsilon}^r] dV - \int_S [\delta \mathbf{u}]^T [\mathbf{t}^a] dS = 0 \quad (\text{A.11})$$

mit

$$[\mathbf{u}] = \begin{bmatrix} u_x & u_y & u_z & \varphi \end{bmatrix}^T, \quad (\text{A.12})$$

$$[\mathbf{t}^a] = \begin{bmatrix} t_x^a & t_y^a & t_z^a & -\omega_S^a \end{bmatrix}^T, \quad (\text{A.13})$$

$$[\boldsymbol{\varepsilon}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zz} & 2\varepsilon_{xy} & 2\varepsilon_{yz} & 2\varepsilon_{xz} & -E_x & -E_y & -E_z \end{bmatrix}^T, \quad (\text{A.14})$$

$$[\boldsymbol{\varepsilon}^r] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx}^r & \varepsilon_{yy}^r & \varepsilon_{zz}^r & 2\varepsilon_{xy}^r & 2\varepsilon_{yz}^r & 2\varepsilon_{xz}^r & -P_x^r & -P_y^r & -P_z^r \end{bmatrix}^T, \quad (\text{A.15})$$

$$\{\mathbf{C}\} = \begin{Bmatrix} \{\mathbf{C}^E\} & \{\mathbf{e}\}^T \\ \{\mathbf{e}\} & -\{\boldsymbol{\kappa}^\varepsilon\} \end{Bmatrix}, \quad (\text{A.16})$$

$$\{\mathbf{C}^r\} = \begin{Bmatrix} \{\mathbf{C}^E\} & \{\mathbf{0}\} \\ \{\mathbf{e}\} & \{\mathbf{1}\} \end{Bmatrix}. \quad (\text{A.17})$$

$$(\text{A.18})$$

Die Untermatrizen  $\{\mathbf{C}^E\}$ ,  $\{\mathbf{e}\}$  und  $\{\boldsymbol{\kappa}^\varepsilon\}$  entsprechen den gewöhnlichen VOIGTschen Darstellungen der Materialtensoren  $\mathbf{C}^E$ ,  $\mathbf{e}$  bzw.  $\boldsymbol{\kappa}^\varepsilon$ .

Dem bekannten Vorgehen [9, 18] folgend, wird das betrachtete Volumen  $V$  in finite Teilmolumina  $V_e$ , die finiten Elemente, unterteilt ( $V = \sum_e V_e$ ). Innerhalb dieser Volumen wird

das verallgemeinerte Verschiebungsfeld  $[\mathbf{u}]$  durch Funktionswerte  $[\mathbf{U}]$  an ausgewählten Punkten (Knoten) mittels Interpolationsfunktionen, die in der Interpolationsmatrix  $\{\mathbf{N}\}$  zusammengefasst sind, ausgedrückt. Die Wahl der Knoten und die Interpolationsfunktionen unterliegen dabei bestimmten Bedingungen, die die Stetigkeit des verallgemeinerten Verschiebungsfeldes zwischen den Elementen und die Starrkörperinvarianz gewährleisten. Als Ergebnis folgt das FE-Gleichungssystem

$$\{\mathbf{K}\} [\mathbf{U}] - [\mathbf{F}^r] - [\mathbf{F}^a] = 0 \quad (\text{A.19})$$

mit

$$\{\mathbf{K}\} = \sum_e \int_{V_e} \{\mathbf{B}\}^T \{\mathbf{C}\} \{\mathbf{B}\} dV, \quad (\text{A.20})$$

$$[\mathbf{F}^r] = \sum_e \int_{V_e} \{\mathbf{B}\}^T \{\mathbf{C}^r\} [\boldsymbol{\varepsilon}^r] dV, \quad (\text{A.21})$$

$$[\mathbf{F}^a] = \sum_e \int_{A_e} \{\mathbf{N}\}^T [\mathbf{t}^a] dS. \quad (\text{A.22})$$

Gegenüber der piezoelektrischen Standardformulierung mit Systemmatrix  $\{\mathbf{K}\}$  und äußerem Knotenlastvektor  $[\mathbf{F}^a]$  ist der äquivalente remanente Knotenlastvektor  $[\mathbf{F}^r]$  neu hinzugekommen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im Rahmen der hier verwendeten zweischrittigen Zeitintegrationsmethode bei der FE-Analyse keine Änderung der remanenten Größen berücksichtigt wird. Wie in Abschnitt 2.5 dargestellt ist, wird die Änderung des materiellen Zustandes in einem Nachbearbeitungsschritt im Anschluss an die FE-Analyse berechnet.  $[\mathbf{F}^r]$  ist also ein bekannter Knotenvektor. Die Matrix  $\{\mathbf{B}\}$  stellt den Zusammenhang zwischen den Knotenfreiwerten  $[\mathbf{U}]$  und dem verallgemeinerten Verzerrungsfeld  $[\boldsymbol{\varepsilon}]$  innerhalb der finiten Elemente her.

Zur Modellierung des Kornverbundes wird wie in Abschnitt 2.3 skizziert ein würfelförmiges Volumen in die benötigte Anzahl gleich großer, würfelförmiger finiter Elemente mit der Kantenlänge 1 mm unterteilt. Die tatsächliche Größe der Elemente, die mit der Größe der modellierten Körnern in Verbindung steht, ist dabei unbedeutend, da das Modell geometrisch skalierbar ist, ohne die mesoskopischen Felder zu beeinflussen. Die mögliche Anzahl  $n_e$  der finiten Elemente ist dabei auf  $n_e = k^3$  beschränkt ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ). Die Abmessungen des Kornverbundes passen sich der Kornanzahl an. Es werden lineare Interpolationsfunktionen für jede Raumrichtung verwendet. Diese sind für alle Elemente gleich in Abhängigkeit von den lokalen Elementkoordinaten  $x_e, y_e, z_e$  formuliert. Die Elementkoordinaten sind so gewählt, dass  $dx_e dy_e dz_e = dx dy dz$  sowie  $(\cdot)_{,x_e} = (\cdot)_{,x}$  (analog für  $y_e$  und  $z_e$ ), weshalb auf die üblicherweise notwendige Berechnung der JACOBI-Matrix verzichtet werden kann. Die Integration in den Gl. (A.20) bis (A.22) wird numerisch unter Verwendung der GAUSS-Integration mit acht Integrationspunkten (GAUSS-Punkten) innerhalb jedes Elements durchgeführt. Entlang der Oberfläche des Kornverbundmodells (RVE) werden gemäß Gl. (2.35) die Randbedingungen formuliert. Demnach werden das elektrische Potenzial und die Knotenkräfte an den Oberflächenknoten null gesetzt. Zusätzlich müssen zur Verhinderung von Starrkörperbewegungen sechs weitere Behinderungen für die mechanische Verschiebung definiert werden. Zur Lösung des FE-Gleichungssystems (A.19) wird  $[\mathbf{U}]$  nach bekannten und unbekanntem Knotenfreiwerten sortiert:

$$\begin{bmatrix} [\mathbf{F}^a]_{\text{bek.}} \\ [\mathbf{F}^a]_{\text{unb.}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} [\mathbf{F}^r]_1 \\ [\mathbf{F}^r]_2 \end{bmatrix} = \begin{Bmatrix} \{\mathbf{K}\}_{11} & \{\mathbf{K}\}_{12} \\ \{\mathbf{K}\}_{12}^T & \{\mathbf{K}\}_{22} \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} [\mathbf{U}]_{\text{unb.}} \\ [\mathbf{U}]_{\text{bek.}} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.23})$$



Jedem bekannten Knotenfreiwert steht eine unbekannte Knotenlast gegenüber und umgekehrt. Die noch unbekanntes  $[\mathbf{U}]_{\text{umb.}}$  ergeben sich durch teilweises Auflösen zu

$$[\mathbf{U}]_{\text{umb.}} = \{\mathbf{K}\}_{11}^{-1} ([\mathbf{F}^a]_{\text{bek.}} + [\mathbf{F}^r]_1 - \{\mathbf{K}\}_{12} [\mathbf{U}]_{\text{bek.}}). \quad (\text{A.24})$$

Infolge der in Abschnitt 2.4 eingeführten Vereinfachungen ist noch zu beachten, dass keine von null verschiedenen äußeren verallgemeinerten Knotenkräfte definiert werden. Es gilt also  $[\mathbf{F}^a]_{\text{bek.}} = [\mathbf{0}]$ . Ebenso werden keine von null verschiedenen verallgemeinerten Knotenverschiebungen vorgegeben:  $[\mathbf{U}]_{\text{bek.}} = [\mathbf{0}]$ . Des Weiteren ist die Matrix  $\{\mathbf{K}\}$  von den inneren Variablen  $v^\alpha$  unabhängig und damit über der Zeit konstant. Die Invertierung von  $\{\mathbf{K}\}_{11}$  muss nur einmal durchgeführt werden. Letztlich wird also lediglich der äquivalente remanente Knotenlastvektor  $[\mathbf{F}^r]$  für jeden Last- bzw. Zeitschritt neu berechnet.

Programmtechnisch wurde eine Sammlung von Routinen zur Modellerstellung, FE-Analyse und Ergebnisausgabe in Fortran90 entwickelt. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurden diese in einer Zeitintegrationsroutine zur Berechnung der makroskopischen Materialantwort auf gegebene, über der Zeit rampenförmige makroskopische Lasten  $(\vec{\sigma}, \vec{\mathbf{E}})$  zusammengefasst.

### A.3. Zeitschrittweitensteuerung

Die Näherung nach Gl. (2.38) liefert genaue Ergebnisse, wenn die Änderungsgeschwindigkeit der Volumenanteile  $\dot{v}^\alpha$  während des Zeitschrittes näherungsweise konstant bleibt. Aus der Definition von  $\dot{v}^\alpha$  anhand der Volumenabnahmeströme  $\zeta^{\alpha \rightarrow \beta}$  (Gl. (2.3) - (2.6)) und der Umklappregel (2.27), folgt dass die Änderung der Triebkraft  $\Delta f^{\alpha \rightarrow \beta}$  und  $\Delta v^\alpha$  selbst klein sein müssen. In der geschwindigkeitsunabhängigen Näherung gilt  $f^{\alpha \rightarrow \beta} \approx f_c^{\alpha \rightarrow \beta}$  für aktive Umklappsysteme, woraus die Bedingung für die Triebkraft

$$\Delta f^{\alpha \rightarrow \beta} \ll f_c^{\alpha \rightarrow \beta}. \quad (\text{A.25})$$

folgt. Eine allgemein gültige Festlegung von  $\Delta t$  anhand der Gesamtänderung von  $f^{\alpha \rightarrow \beta}$  ist schwierig, da verschiedene Einflüsse zusammenwirken. Einen Zugang ermöglicht die additive Zerlegung der mesoskopischen Felder nach Gl. (2.33), wodurch  $\Delta f^{\alpha \rightarrow \beta}$  mit der Änderung der mesoskopischen Felder infolge der Änderung der äußeren Lasten und der Änderung der Kornwechselwirkungen nach Gl. (2.36) in Zusammenhang gebracht werden kann:

$$\Delta f^{\alpha \rightarrow \beta} = (\Delta \sigma_{ij}^e + \Delta \sigma_{ij}^i) \Delta \hat{\varepsilon}_{ij}^{S, \alpha \rightarrow \beta} + (\Delta E_i^e + \Delta E_i^i) \Delta \hat{P}_i^{S, \alpha \rightarrow \beta}. \quad (\text{A.26})$$

An dieser Stelle sei auf die Doppeldeutung des  $\Delta$ -Symbols hingewiesen. In Verbindung mit den spontanen Größen gibt es nach wie vor deren diskrete und zeitlich konstante Änderung beim Umklappen an. Die übrigen  $\Delta$  beschreiben die Änderungen der zugehörigen Größen während eines Zeitschritts. Um Grenzen für die Änderung der einzelnen Beiträge zu  $f^{\alpha \rightarrow \beta}$  angeben zu können, werden außerdem geeignete Bezugsgrößen benötigt. Diese können für ein einzelnes speziell belastetes Umklappsystem im Sinne von kritischen Lasten, die notwendig sind um diese Umklappsystem zu aktivieren, abgeleitet werden. Betrachtet man eine tetragonale Elementarzelle, die mit einer einachsigen mechanischen Zugspannung quer zur  $c$ -Achse belastet ist, ergibt sich die mikroskopische Koerzitivspannung  $\hat{\sigma}_c^{t, 90^\circ}$ , die benötigt wird, um ein Umklappen der  $c$ -Achse um  $90^\circ$  hervorzurufen, aus Gl. (2.36) und  $f = f_c^{t, 90^\circ}$  zu

$$\hat{\sigma}_c^{t, 90^\circ} = \frac{f_c^{t, 90^\circ}}{\frac{3}{2} \varepsilon^{S, t}}. \quad (\text{A.27})$$

Analog folgt das mikroskopische elektrische Koerzitivfeld  $E_c^{t,90^\circ}$  quer zur anfänglichen spontanen Polung:

$$\hat{E}_c^{t,90^\circ} = \frac{f_c^{t,90^\circ}}{PS,t} . \quad (\text{A.28})$$

Die Zeitschrittweite  $\Delta t$  wird so gewählt, dass

$$|\Delta\sigma_{ij}^e|, |\Delta\sigma_{ij}^i| \leq \delta^{\Delta t} \hat{\sigma}_c^{t,90^\circ} \quad \text{und} \quad |\Delta E_i^e|, |\Delta E_i^i| \leq \delta^{\Delta t} \hat{E}_c^{t,90^\circ} \quad (\text{A.29})$$

für jeden Beitrag zu  $\Delta f^{\alpha \rightarrow \beta}$  gilt. Der Skalar  $\delta^{\Delta t}$  mit  $\delta^{\Delta t} \ll 1$  ist dabei ein noch zu wählender Zeitintegrationsparameter. Aus der Auswertung von Gl. (A.29) resultieren vier obere Schranken, die  $\Delta t$  nicht überschreiten darf:

$$\Delta t = \min \left( \Delta t^{\sigma^e}, \Delta t^{E^e}, \Delta t^{\sigma^i}, \Delta t^{E^i} \right) . \quad (\text{A.30})$$

Zusätzlich wird der Wert von  $\Delta t$  des aktuellen Lastschrittes auf das Doppelte von  $\Delta t$  des vorangegangenen Lastschrittes begrenzt. Bei der Betrachtung rampenförmiger Lasten und homogener makroskopischer Probleme können die maximal erlaubten Zeitschrittweiten infolge der Änderung der äußeren Lasten leicht abgeleitet werden. Unter Verwendung von Gl. (2.34) und den vorgegebenen Lastgeschwindigkeiten  $\dot{\boldsymbol{\sigma}}$  und  $\dot{\mathbf{E}}$  folgt somit

$$|\Delta\sigma_{ij}^e| = |\dot{\sigma}_{ij}^e| \Delta t \quad \rightarrow \quad \Delta t_{\max}^{\sigma^e} = \min \left( \frac{\hat{\sigma}_c^{t,90^\circ}}{|\dot{\sigma}_{ij}^e|} \delta^{\Delta t} \right) \quad (\text{A.31})$$

und

$$|\Delta E_i^e| = |\dot{E}_i^e| \Delta t \quad \rightarrow \quad \Delta t_{\max}^{E^e} = \min \left( \frac{\hat{E}_c^{t,90^\circ}}{|\dot{E}_i^e|} \delta^{\Delta t} \right) . \quad (\text{A.32})$$

Um den numerischen Aufwand zu reduzieren, werden lediglich die Spannungskordinaten bzw. die Koordinaten des elektrischen Feldes und nicht die Hauptspannungen bzw. der Betrag des elektrischen Feldes zusammen mit den zugehörigen Hauptrichtungen geprüft.

Eine Abschätzung der Änderung der Wechselwirkungsfelder ist schwieriger, da  $\boldsymbol{\sigma}^i$  und  $\mathbf{E}^i$  von der strukturellen Entwicklung der Körner infolge aller aktiver Umklappsyste abhängen. Aus diesem Grund wird hier die Änderung der mesoskopischen mechanischen Spannung und des mesoskopischen elektrischen Feldes anhand einer Modellkonfigurationen betrachtet. Dazu wird das in Abb. A.3 dargestellte, in der  $+z'$ -Richtung einachsig mechanisch und elektrisch geklemmte Korn betrachtet. Infolge der Triebkräfte  $f^{+z' \rightarrow \pm x', \pm y'} > f_c^{t,90^\circ}$  nimmt der Volumenanteil  $v^{+z'}$  mit  $\dot{v}_{\text{dec}}^{+z'}$  ab. Über den Zeitschritt mit der Weite  $\Delta t$  kommt es dabei zu einer Reduktion der permanenten Dehnung in  $z'$ -Richtung um  $\Delta \varepsilon_{3'3'}^r < 0$ , welche infolge der Verschiebungsbehinderung zum Zugspannungsinkrement  $\Delta \sigma_{3'3'}^i > 0$  führt, das mit Gl. (2.2) durch die spontane Dehnung und das Volumenabnahmeinkrement  $\Delta v_{\text{dec}}^{+z'}$  ausgedrückt werden kann:

$$\Delta \sigma_{3'3'}^i = -Y \Delta \varepsilon_{3'3'}^r = \frac{3}{2} Y \varepsilon^{S,t} \Delta v_{\text{dec}}^{+z'} . \quad (\text{A.33})$$

Durch Einführen der maximal erlaubten Änderung der Wechselwirkungsspannungen

$$\Delta \sigma_{3'3'}^i = \delta^{\Delta t} \hat{\sigma}_c^{t,90^\circ} \quad (\text{A.34})$$

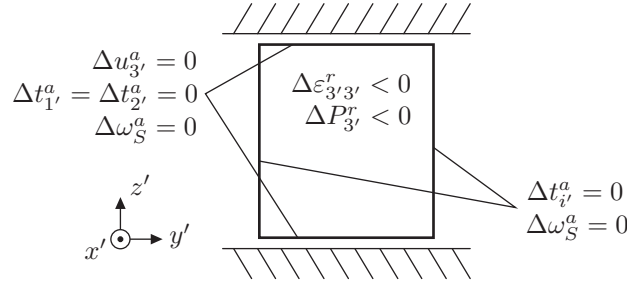


Abb. A.3.: Einachsig mechanisch und elektrisch geklemmtes Korn.

entsprechend der Grenze in Gl. (A.29) ergibt sich ein maximales Inkrement des Volumenanteils

$$\Delta v_{\max}^{\sigma} = \frac{2}{3} \frac{\delta^{\Delta t} \sigma_c^{t,90^\circ}}{Y_{\varepsilon^{S,t}}} . \quad (\text{A.35})$$

Mit Hilfe der Integrationsvorschrift aus Gl. (2.39) kann daraus die maximale Zeitschrittweite für die betrachtete Variante bestimmt werden. Angewendet auf alle Varianten im Kornverbund mit  ${}^t v^\alpha > \Delta v_{\max}^{\sigma}$  ergibt sich somit

$$\Delta t_{\max}^{\sigma i} = \min \left( \frac{\Delta v_{\max}^{\sigma}}{{}^t v_{\text{dec}}^{\alpha}} \right) \quad (\text{A.36})$$

für alle  $\alpha$  und Körner mit  ${}^t v^\alpha > \Delta v_{\max}^{\sigma}$ . Das oben beschriebene Umklappen führt außerdem zu einer Abnahme der remanenten Polarisation und infolge der fixierten Oberflächenladungen an Ober- und Unterseite (elektrische Klemmung) zur Änderung des elektrischen Feldes in  $z'$ -Richtung:

$$\Delta E_{3'}^i = -\frac{\Delta P_{3'}^r}{\kappa} = \frac{P^{S,t} \Delta v_{\text{dec}}^{+z'}}{\kappa} . \quad (\text{A.37})$$

Mittels der maximal zulässigen Änderung des elektrischen Wechselwirkungsfeldes

$$\Delta E_{3'}^i = \delta^{\Delta t} \hat{E}_c^{t,90^\circ} \quad (\text{A.38})$$

folgt die maximal erlaubte Volumenabnahme zur Sicherstellung kleiner Änderungen der elektrischen Wechselwirkungen

$$\Delta v_{\max}^E = \frac{\delta^{\Delta t} \hat{E}_c^{t,90^\circ} \kappa}{P^{S,t}} \quad (\text{A.39})$$

und damit die maximal mögliche Zeitschrittweite

$$\Delta t_{\max}^{E i} = \min \left( \frac{\Delta v_{\max}^E}{{}^t v_{\text{dec}}^{\alpha}} \right) \quad (\text{A.40})$$

für alle  $\alpha$  und Körner mit  ${}^t v^\alpha > \Delta v_{\max}^E$ .

Die maximalen Änderungen der Volumenanteile nach Gl. (A.35) und (A.39) zur Sicherstellung von  $\Delta f^{\alpha \rightarrow \beta} \ll f_c^{\alpha \rightarrow \beta}$  sind für übliche Materialparameter und  $\delta^{\Delta t} \ll 1$  ebenfalls sehr viel kleiner als eins. Damit ist die Voraussetzung  $\Delta v^\alpha \ll 1$  für eine genaue numerische Integration durch die Wahl von  $\Delta t$  nach dem oben beschriebenen Vorgehen ebenfalls erfüllt.



## B. Ergebnisse der Validierungsrechnung

In Tab. B.1 sind die Validierungsrechnungen zu den Punkten I-IV im Abschnitt 2.7.4 zur Bestimmung von  $\delta^{\Delta t}$ ,  $k_s$  und  $n_G$  sowie zur Untersuchung des Einflusses der Kornimplementierung zusammengefasst. Für die Punkte I-III werden die Körner nach Variante (c) in Abb. 2.5 im RVE berücksichtigt. Rechnungen mit gleichem  $n_G$  verwenden jeweils den gleichen Satz zufälliger Kornorientierungen. Für  $n_G = 512$  wurde ein zusätzlicher Orientierungssatz erzeugt, der mit dem Symbol \* gekennzeichnet ist. Die makroskopischen Lasten  $\tilde{\sigma}$  und  $\tilde{E}$  werden in verschiedenen Richtungen bezogen auf die Kanten des würfelförmigen RVE und damit bezogen auf das globale Bezugssystem  $x_i$  aufgebracht. Die Lastrichtung wird mit Hilfe von MILLERSchen Indizes bezüglich  $x_i$  angegeben (siehe Tab. B.1).

Tab. B.1.: Validierungsrechnungen zur Bestimmung der Modellparameter.

	Parameter	Werte	Lastrichtungen	übrige Parameter
I	$\delta^{\Delta t}$	0,001; 0,01; 0,1; 1	[001]	$k_s = 10 \text{ s}^{-1}$ ; $n_G = 4$
II	$k_s/\text{s}^{-1}$	0,1; 1; 10; 100	[001]	$\delta^{\Delta t} = 0,01$ ; $n_G = 4$
III	$n_G$	8; 64; 216; 512	[001], [010], [100], [111]	$\delta^{\Delta t} = 0,01$ ; $k_s = 10 \text{ s}^{-1}$
IV	Kornimplementierung		[001]	$\delta^{\Delta t} = 0,01$ ; $k_s = 10 \text{ s}^{-1}$ ; $n_G = 512$

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Validierungsrechnungen zusammengefasst.

### I – Zeitschrittweitenparameter $\delta^{\Delta t}$

Tab. B.2.: Konvergenzübersicht zur Wahl von  $\delta^{\Delta t}$ .

Kenngröße	Referenzwerte für $\delta^{\Delta t} = 0,001$	Betrag der relativen Abweichung in % bei $\delta^{\Delta t} =$		
		1	0,1	0,01
ferroelastische Antwort				
(1) $\tilde{\sigma}_c$	55,0 MPa	45,0	2,9	0,4
(2) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = -400 \text{ MPa})$	-0,066%	5,9	0,9	0,1
(3) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = 0 \text{ MPa})$	-0,063%	5,3	1,6	0,2
ferroelektrische Antwort				
(4) $\tilde{E}_c$	0,81 kV/mm	19,4	0,1	0,1
(5) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	0,200 C/m <sup>2</sup>	2,2	0,0	0,1
(6) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	0,193 C/m <sup>2</sup>	12,0	0,5	0,2
(7) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	0,097%	6,7	0,1	0,3
(8) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	0,088%	34,2	1,4	0,4

II – Kriechkonstante  $k_s$ Tab. B.3.: Konvergenzübersicht zur Wahl von  $k_s$ .

Kenngröße	Referenzwerte für $k_s = 100 \text{ s}^{-1}$	Betrag der relativen Abweichung in % bei $k_s =$		
		$0,1 \text{ s}^{-1}$	$1 \text{ s}^{-1}$	$10 \text{ s}^{-1}$
ferroelastische Antwort				
(1) $\tilde{\sigma}_c$	54,4 MPa	7,2	2,0	0,7
(2) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = -400 \text{ MPa})$	-0,066%	4,2	0,8	0,1
(3) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = 0 \text{ MPa})$	-0,063%	0,1	0,3	0,1
ferroelektrische Antwort				
(4) $\tilde{E}_c$	0,77 kV/mm	65,3	21,4	5,8
(5) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	0,200 C/m <sup>2</sup>	2,2	0,2	0,1
(6) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	0,192 C/m <sup>2</sup>	0,0	0,3	0,1
(7) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	0,097%	6,7	0,8	0,2
(8) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	0,088%	0,4	0,5	0,2

III – Anzahl der betrachteten Körner  $n_G$ 

Tab. B.4.: Referenzwerte zur Bestimmung der relativen Abweichungen in Tab. B.5 und B.6.

ferroelastische Antwort		ferroelektrische Antwort	
(1) $\tilde{\sigma}_c$	47,1 MPa	(4) $\tilde{E}_c$	0,82 kV/mm
(2) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = -400 \text{ MPa})$	-0,063 %	(5) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	0,197 C/m <sup>2</sup>
(3) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = 0 \text{ MPa})$	-0,060 %	(6) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	0,185 C/m <sup>2</sup>
		(7) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	0,093 %
		(8) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	0,078 %

Tab. B.5.: Konvergenzübersicht zur Untersuchung des Einflusses von  $n_G$  (1).

Kenngröße	maximale betragsmäßige relative Abweichung in % und zugehörige Belastungsrichtung bei $n_G =$				
	8	64	216	512	512*
ferroelastische Antwort					
(1) $\tilde{\sigma}_c$	33,3 [111]	13,1 [111]	5,1 [010]	3,5 [010]	1,0 [001]
(2) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = -400 \text{ MPa})$	19,5 [010]	5,4 [111]	3,9 [010]	5,0 [010]	1,8 [001]
(3) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = 0 \text{ MPa})$	17,4 [010]	7,9 [111]	4,3 [010]	4,6 [010]	1,6 [001]
ferroelektrische Antwort					
(4) $\tilde{E}_c$	4,6 [111]	0,5 [111]	0,6 [100]	0,5 [111]	0,2 [010]
(5) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	10,9 [111]	2,8 [111]	2,1 [010]	1,0 [010]	0,2 [001]
(6) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	14,2 [111]	4,5 [111]	2,0 [010]	1,1 [010]	0,5 [001]
(7) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	42,0 [111]	11,0 [111]	7,9 [010]	3,7 [010]	0,6 [001]
(8) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	54,8 [111]	17,5 [111]	8,5 [010]	4,5 [010]	1,5 [001]

Tab. B.6.: Konvergenzübersicht zur Untersuchung des Einflusses von  $n_G$  (2).

Kenngröße	maximale betragsmäßige relative Differenz zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Lastrichtungen in % bei $n_G =$				
	8	64	216	512	512*
ferroelastische Antwort					
(1) $\tilde{\sigma}_c$	26,2	15,0	4,1	5,6	1,6
(2) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = -400 \text{ MPa})$	28,6	9,3	7,2	4,7	2,7
(3) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{mech}}(\tilde{\sigma} = 0 \text{ MPa})$	31,6	11,4	7,4	4,5	2,6
ferroelektrische Antwort					
(4) $\tilde{E}_c$	5,7	1,0	1,1	0,5	0,4
(5) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	15,6	3,5	2,5	1,6	0,4
(6) $\tilde{P}^r(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	13,4	4,9	1,8	1,9	0,7
(7) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 5 \text{ kV/mm})$	60,5	14,1	10,3	6,2	1,2
(8) $\tilde{\varepsilon}^{r,\text{el}}(\tilde{E} = 0 \text{ kV/mm})$	59,9	20,3	9,5	8,3	2,2





## C. Numerischer Aufwand

In Tab. C.1 sind die Gesamtrechenzeiten<sup>1</sup> für die im Rahmen der Validierung des Materialmodells (Abschnitt 2.7) durchgeführten Simulationen der ferroelastischen und der ferroelektrischen Antwort für verschiedene Kornanzahlen und für die in Abb. 2.5 dargestellten Varianten der Kornimplementierung zusammengefasst. In den Zeiten sind die Erstellung des Modells, die für die Berechnung der vollständigen Lastzyklen notwendigen Erstbelastungen sowie die Ausgabe der Ergebnisse inbegriffen. Es ist klar zu erkennen, dass die Lösung einer komplexen makroskopischen Randwertaufgabe, für die eine große Anzahl an makroskopischen Materialentwicklungspunkten benötigt wird, mit einem Materialmodell mit 512 Körnern unter Verwendung der Kornimplementierungsvariante (a) nach Abb. 2.5 nicht möglich ist. Im Gegensatz dazu erscheint dies mit einem kleineren Modell von 64 Körnern und Variante (c) der Kornimplementierung durchaus gegeben, setzt man einen effektiven Mikro-Makro-Iterationsalgorithmus und leistungsstarke Computer voraus.

Tab. C.1.: Ausgewählte Rechenzeiten in Abhängigkeit von der Kornanzahl  $n_G$  und der Kornimplementierung nach Abb. 2.5 auf einem AMD Opteron 64 Bit mit 2,8 GHz.

$n_G$	Rechenzeit in s in Abhängigkeit von der Kornimplementierung		
	(a)	(b)	(c)
8			1
64			9
216			39
512	1363 ( $\approx$ 23 min)	1880 ( $\approx$ 31 min)	111 ( $\approx$ 2 min)

Für eine potenzielle Anwendung mikromechanischer Materialmodelle zur Lösung komplexer makroskopischer Randwertaufgaben ist auch ein Vergleich des numerischen Aufwands zwischen dem hier und dem in [92] von Pathak und McMeeking vorgestellten Modell zweckmäßig. In [92] werden keine Angaben zu den Rechenzeiten gemacht. Es liegen lediglich die verwendeten Lastschrittzahlen (entspricht den Zeitschritten) zur Simulation der Materialantwort auf rampenförmige Lasten vor. Demnach werden zur Simulation der ferroelektrischen Erstbelastung und anschließender Entlastung etwa 8000 Lastschritte verwendet, für die entsprechende ferroelastische Antwort 3000 Lastschritte. Im Gegensatz dazu benötigt das hier entwickelte Materialmodell lediglich 1300 bzw. 800 Lastschritte für diese Lastfolgen bei gleichen Materialparametern und Lasthöhen. Das in [92] verwendete Verfahren zur Zeitintegration nutzt effektive mesoskopische Steifigkeiten im Sinne von Tangentensteifigkeiten. Der Begriff Steifigkeit steht dabei synonym für den mechanischen Steifigkeitstensor, den piezoelektrischen Koppeltensor und den Dielektrizitätstensor. In den effektiven mesoskopischen Steifigkeiten wird die Änderung der inneren Variablen, also der Volumenanteile, bei einer Änderung der mesoskopischen

<sup>1</sup>Das für die Lastsimulationen und für die Ermittlung der Rechenzeiten verwendete Modell berücksichtigt die in Kapitel 5 betrachtete Phasenmischung, wobei lediglich die tetragonalen Volumenanteile von null verschieden sind. Das Modell ist nicht für die rein tetragonale Anwendung optimiert. Neben dem Umklappen der (nicht vorhandenen) rhomboedrischen Phase wird außerdem die Transformation zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Phase im Programmablauf formell berücksichtigt.

Unabhängigen ausgehend vom aktuellen Zustand berücksichtigt. Bei gleicher Materialformulierung verspricht dieses Vorgehen gleiche Genauigkeiten mit deutlich größeren Lastschrittweiten, also einer deutlich kleineren Anzahl an Lastschritten, wie das hier verwendete Zweischnittverfahren. Der Grund für die große Anzahl an benötigten Lastschritten in [92] ist demnach auf die Materialformulierung zurückzuführen. Die in [92] verwendete Umklappregel (siehe Gl. (2.52)) mit  $n \gg 1$  bewirkt bereits bei einem sehr kleinen Zuwachs der Triebkraft  $G^\alpha$ , zum Beispiel infolge der sprunghaften Änderung der makroskopischen Lasten von einem zum nächsten Lastschritt, für  $G^\alpha \approx G_c^\alpha$  extrem große Volumenanteiländerungsgeschwindigkeiten. Diese führen bei zu großen Lastschrittweiten zur Divergenz der Zeitintegration oder zu unphysikalischen Zuständen ( $v^\alpha < 0$ ). Eine Verringerung des Exponenten  $n$  stellt keinen Ausweg dar, da dadurch die definierte Prozessbarriere verschwindet, die wiederum Voraussetzung für die geschwindigkeitsunabhängige Simulation ist. Infolge der Notwendigkeit zu der Bereitstellung der effektiven Steifigkeiten und dem damit verbundenen vollständigen Lösen des FE-Gleichungssystems für jeden Lastschritt ist es offensichtlich, dass der numerische Aufwand und damit die Rechenzeit für jeden einzelnen Lastschritt für das Modell in [92] deutlich größer als mit der hier vorgestellten Lösungsmethode ist. Es wird deshalb erwartet, dass das hier vorgestellte Modell bei annähernd gleichen Ergebnissen deutlich weniger Rechenaufwand verursacht.

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Auswahl kristallographischer Phasen von PZT-Keramiken: kubisch (a), tetragonal (b) und rhomboedrisch (c). . . . .	4
1.2. Vereinfachtes Phasendiagramm für das $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ -System nach Jaffe u. a. [47]. . . . .	5
1.3. Gitterkonstanten der tetragonalen und rhomboedrischen Einheitszellen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der PZT-Keramik bei Raumtemperatur nach Jaffe u. a. [47]. . . . .	6
1.4. Veranschaulichung von Umklappvorgängen in Einkristallen infolge des elektrischen Feldes $E$ : Bildung von Domänen umgekehrter Polarisierung (a), Keimbildung bei Wandverschiebung mit dreiecksförmigem (b) und quadratischem Keim (c). . . . .	7
1.5. Materielle Skalen in einer tetragonalen ferroelektrischen Keramik. . . . .	9
1.6. Makroskopische ferroelektrische Antwort des weichen morphotropen PZT PIC151 bei bipolarer elektrischer Belastung mit bereichsweise konstanter Lastgeschwindigkeit von $\pm 0,08 \text{ kV}/(\text{mm}\cdot\text{s})$ [109]: (a) makroskopische dielektrische Verschiebung mit Polarisierungshysterese und (b) makroskopische Dehnung mit Schmetterlingskurve. . . . .	11
1.7. Makroskopische ferroelastische Antwort der weichen morphotropen PZT-Keramik PIC151 infolge mechanischer Kompression ausgehend von einer getemperten (durchgezogene Linie) und einer in Richtung der Spannung vorgepolten Keramik (Strichlinie) (aus [109]). . . . .	12
1.8. Koppelfaktor $k_p$ für die Radialschwingung kreisrunder Scheiben in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der PZT-Keramik als Maß der piezoelektrischen Kopplung nach Jaffe u. a. [47]. . . . .	14
1.9. Experimentell bestimmte Anteile der tetragonalen Phase $v^t$ in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der PZT-Keramik nahe der MPB (* – Die Phasengrenze wurde hier anhand der im Bild angegebenen Interpolation bei $v^t = 50\%$ bestimmt). . . . .	15
2.1. Schematische Darstellung der Mehrskalenrepräsentation für ferroelektrische Keramiken. . . . .	25
2.2. Zusammenwirken der Mikro- und Mesoskale im mikromechanischen Materialmodell. . . . .	26
2.3. Einfache Domänenanordnung zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen Domänenvolumenanteilen und Domänenwandflächen. . . . .	31
2.4. Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der modifizierten Umklappregel. . . . .	32
2.5. Verschiedene Varianten der Kornimplementierung im RVE: (a) finites Element entspricht einem Korn mit einem Entwicklungspunkt pro Korn; (b) wie (a) jedoch mit acht Entwicklungspunkten pro Korn; (c) jedem GAUSS-Punkt wird ein abstraktes Korn zugewiesen (acht abstrakte Körner pro finitem Element). . . . .	34

2.6.	Veranschaulichung der speziellen zur Bewertung der Ergebnisse verwendeten Punkte für die Lastfälle (i) Dehnungshysterese der ferroelastischen Antwort (a) sowie (ii) Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c) der ferroelektrischen Antwort. . . . .	42
2.7.	Vergleich der Umklappregeln nach Pathak und McMeeking [92] und dem hier verwendeten linearen Ansatz. . . . .	44
2.8.	Gegenüberstellung der makroskopischen remanenten Antworten berechnet mit den in Abb. 2.5 dargestellten Varianten der Kornimplementierung: Ferroelastische Antwort (a) sowie ferroelektrische Antwort mit Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c). . . . .	46
2.9.	Gegenüberstellung der mit dem hier vorgestellten Modell berechneten makroskopischen remanenten Antworten und den Ergebnissen von Pathak und McMeeking [92]: Ferroelastische Antwort (a) sowie ferroelektrische Antwort mit Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c). . . . .	48
3.1.	Auswirkungen der Wahl der Anfangsvolumenanteile (Anfangszustand) auf den Umklappbeginn während der Erstbelastung: Remanente ferroelastische Antwort (a) sowie remanente ferroelektrische Antwort mit Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c) (berechnet mit $n_G = 512^*$ und Kornimplementierung nach Variante (b) Abb. 2.5, Belastungsrichtung [001]). . . . .	50
4.1.	Makroskopische Längs- und Querdehnung, $\tilde{\varepsilon}_{33}$ und $\tilde{\varepsilon}_{11}$ , infolge einachsiger mechanischer Belastung mit $\tilde{\sigma}_{33} < 0$ aus [109] zur Bestimmung der mikroskopischen elastischen Konstanten. . . . .	54
4.2.	Remanente ferroelastische Antwort (a) sowie remanente ferroelektrische Antwort mit Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c) infolge des ersten vollständigen Lastzyklus berechnet mit realistischen mikroskopischen Materialkonstanten (bestimmt mit $n_G = 64$ und Kornimplementierung nach Abb. 2.5 (c), Belastungsrichtung [001]). . . . .	57
4.3.	Definition der Raumwinkel $\phi$ und $\theta$ zur Beschreibung der Raumrichtung $\bar{x}$ . . . . .	59
4.4.	Geometrisch möglicher Beitrag eines tetragonalen Korns an mesoskopischer remanenter Dehnung $\tilde{\varepsilon}^r$ und Polarisation $\bar{P}^r$ in beliebigen Raumrichtungen bezogen auf das Gitterbezugssystem. . . . .	59
4.5.	Periodische Anordnung von zwei speziell orientierten Korntypen zur Veranschaulichung der Kornwechselwirkungen infolge Inkompatibilitäten der remanenten Verzerrung in tetragonalen Keramiken. . . . .	62
4.6.	Vergleich der berechneten maximalen makroskopischen remanenten Dehnung $\tilde{\varepsilon}_{\max}^{r, \text{Entlastung}}$ nach dem Polen und anschließender Entlastung mit der geometrischen Grenze der remanenten Dehnung bei idealer Ausrichtung der Körner und mit der Abschätzung nach Gl. (4.9). Berechnet mit $n_G = 64$ und Kornimplementierung nach Variante (c) in Abb. 2.5. . . . .	64
5.1.	Betrag der makroskopischen remanenten Dehnung $\tilde{\varepsilon}^r$ nach mechanischer Kompression bis $\tilde{\sigma}_{\min} = -400$ MPa in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenanteil der tetragonalen Phase $v^t$ . . . . .	71
5.2.	Makroskopische remanente Dehnungshysteresen für den ersten vollständigen mechanischen Lastzyklus für verschiedene $v^t$ . . . . .	71

5.3.	Makroskopische remanente Dehnung $\tilde{\varepsilon}^r$ und Polarisation $\tilde{P}^r$ nach dem Polen mit $\tilde{E}_{\max} = 2,5$ kV/mm in Abhängigkeit von $v^t$ . . . . .	72
5.4.	Makroskopische remanente Polarisationshysterese (a) und Schmetterlingskurve (b) für den ersten vollständigen elektrischen Lastzyklus für verschiedene $v^t$ . . . . .	73
5.5.	Geometrisch möglicher Beitrag eines Korns an mesoskopischer remanenter Polarisation $\tilde{P}^r$ und Dehnung $\tilde{\varepsilon}^r$ in beliebigen Raumrichtungen bezogen auf das Gitterbezugssystem für verschiedene Phasenzusammensetzungen: (a) $v^t = 100\%$ , (b) $v^t = 0\%$ , (c) $v^t = 20\%$ . . . . .	74
5.6.	Makroskopische remanente Dehnung $\tilde{\varepsilon}^r$ und Polarisation $\tilde{P}^r$ nach dem Polen mit $\tilde{E}_{\max} = 2,5$ kV/mm in Abhängigkeit von $v^t$ bezogen auf die in einer ideal ausgerichteten Keramik erreichbaren makroskopischen remanenten Dehnung $\tilde{\varepsilon}_{\lim}^r$ und Polarisation $\tilde{P}_{\lim}^r$ . . . . .	76
5.7.	Vergleich der berechneten makroskopischen remanenten Dehnung $\tilde{\varepsilon}^r$ nach dem Polen mit $\tilde{E}_{\max} = 2,5$ kV/mm mit den Messergebnissen von Kungl u. a. [59] in Abhängigkeit vom Ti-Anteil (* – siehe Abb. 1.9). . . . .	77
5.8.	Vergleich der berechneten makroskopischen remanenten Polarisation $\tilde{P}^r$ nach dem Polen mit $\tilde{E}_{\max} = 2,5$ kV/mm mit den Messergebnissen von Jaffe u. a. [47] und Schäufele und Härdtl [96] (* – siehe Abb. 1.9). . . . .	77
5.9.	Vergleich der berechneten makroskopischen remanenten Dehnungsänderung infolge mechanischer Depolarisation einer mit $\tilde{E}_{\max} = 2,5$ kV/mm gepolten Probe mit den Messergebnissen von Schäufele und Härdtl [96] (* – siehe Abb. 1.9). . . . .	78
5.10.	Vergleich der für PIC151 vorhergesagten makroskopischen ferroelastischen (a) und ferroelektrischen Gesamtantwort (Polarisationshysterese (b) und Schmetterlingskurve (c)) mit experimentellen Daten von Zhou [109]. . . . .	80
A.1.	Definition der Drehwinkel zur Beschreibung der Kornorientierung (Die Achsen der Zwischenbezugssysteme wurde aus Übersichtsgründen nicht gezeichnet). . . . .	90
A.2.	Verwendung der Raumwinkel $\phi$ und $\theta$ zur Beschreibung der intrinsischen Dipolrichtung mittels des Koordinatensystems $x_i'$ . . . . .	90
A.3.	Einachsige mechanisch und elektrisch geklemmtes Korn. . . . .	95



# Tabellenverzeichnis

2.1. Zur Validierung der Modellumsetzung verwendete (unrealistische) mikroskopische Materialparameter eines homogen in die $+z'$ -Richtung gepolten tetragonalen Kristalls von Pathak und McMeeking [92], Übertragung und Vereinfachung. .	43
2.2. Vergleich der berechneten speziellen Werte mit den Ergebnissen von Pathak und McMeeking [92]. . . . .	47
4.1. Mikroskopische Materialparameter für tetragonale PZT-Keramiken nahe der MPB.	53
4.2. Spezielle Werte der remanenten Größen für ferroelastische und ferroelektrische Antwort nach Abb. 2.6. . . . .	58
5.1. Mikroskopische Materialparameter für die tetragonale und rhomboedrische Phase in PZT-Keramiken nahe der MPB. . . . .	70
A.1. Zuordnung der intrinsischen Dipolrichtungen parallel zu $x''$ zu den kristallographischen Varianten $\alpha$ ausgehend vom Gitterbezugssystem $x_i$ . . . . .	90
B.1. Validierungsrechnungen zur Bestimmung der Modellparameter. . . . .	97
B.2. Konvergenzübersicht zur Wahl von $\delta^{\Delta t}$ . . . . .	97
B.3. Konvergenzübersicht zur Wahl von $k_s$ . . . . .	98
B.4. Referenzwerte zur Bestimmung der relativen Abweichungen in Tab. B.5 und B.6.	98
B.5. Konvergenzübersicht zur Untersuchung des Einflusses von $n_G$ (1). . . . .	99
B.6. Konvergenzübersicht zur Untersuchung des Einflusses von $n_G$ (2). . . . .	99
C.1. Ausgewählte Rechenzeiten in Abhängigkeit von der Kornanzahl $n_G$ und der Kornimplementierung nach Abb. 2.5 auf einem AMD Opteron 64 Bit mit 2,8 GHz. . . . .	101





## Literaturverzeichnis

- [1] *Piezokeramische Materialien und Bauelemente*. PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland, 2004
- [2] ALLIK, H. ; HUGHES, T. J. R.: Finite element method for piezoelectric vibration. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 2 (1970), S. 151–157
- [3] ANBUSATHAIAH, V. ; JESSE, S. ; ARREDONDO, M. A. ; KARTAWIDJAJA, F. C. ; OVCHINNIKOV, O. S. ; WANG, J. ; KALININ, S. V. ; NAGARAJAN, V.: Ferroelastic domain wall dynamics in ferroelectric bilayers. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 5316–5325
- [4] AROCKIARAJAN, A. ; DELIBAS, B. ; MENZEL, A. ; SEEMANN, W.: Studies on rate-dependent switching effects of piezoelectric materials using a finite element model. In: *Computational Materials Science* 37 (2006), S. 306–317
- [5] AROCKIARAJAN, A. ; MENZEL, A.: On the modelling of rate-dependent domain switching in piezoelectric materials under superimposed stresses. In: *Computer Modeling in Engineering & Sciences* 20 (2007), S. 55–72
- [6] AROCKIARAJAN, A. ; MENZEL, A. ; DELIBAS, B. ; SEEMANN, W.: Computational modeling of rate-dependent domain switching in piezoelectric materials. In: *European Journal of Mechanics - A/Solids* 25 (2006), S. 950–964
- [7] AROCKIARAJAN, A. ; SIVAKUMAR, S. M. ; SANSOUR, C.: A thermodynamically motivated model for ferroelectric ceramics with grain boundary effects. In: *Smart Materials and Structures* 19 (2010), S. 015008
- [8] ATKIN, R. B. ; FULRATH, R. M.: Point defects and sintering of lead zirconate-zitanate. In: *Journal of the American Ceramic Society* 54 (1971), S. 265–270
- [9] BATHE, K. J.: *Finite-Elemente-Methoden*. Berlin : Springer-Verlag, 1986
- [10] BELOV, A. Y. ; KREHER, W. S.: Viscoplastic behaviour of perovskite type ferroelectrics. In: *Materials Science and Engineering B* 118 (2005), S. 7–11
- [11] BELOV, A. Y. ; KREHER, W. S.: Viscoplastic models for ferroelectric ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005), S. 2567–2571
- [12] BELOV, A. Y. ; KREHER, W. S.: Simulation of microstructure evolution in polycrystalline ferroelectrics-ferroelastics. In: *Acta Materialia* 54 (2006), S. 3463–3469
- [13] BRATKOVSKY, A. M. ; LEVANYUK, A. P.: Easy Collective Polarization Switching in Ferroelectrics. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), S. 4614
- [14] BÜRMAN, P.: *A Micromechanical Finite Element Model of the Ferroelastic/ Ferroelectric Material Behavior*, TU Dresden, Diplomarbeit, 2002

- [15] CALLABY, D. R.: Domain wall velocities and the surface layer in BaTiO<sub>3</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 36 (1965), S. 2751–2760
- [16] CAO, H. C. ; EVANS, A. G.: Nonlinear constitutive properties of piezoelectric ceramics. In: JARDINE, A. P. (Hrsg.) ; JOHNSON, G. C. (Hrsg.) ; CROWSON, A. (Hrsg.) ; ALLEN, M. (Hrsg.): *Materials for Smart Devices and Micro-Electro-Mechanical Systems* Bd. 276, 1992, S. 39–49
- [17] CHEN, W. ; LYNCH, C. S.: A micro-electro-mechanical model for polarization switching of ferroelectric materials. In: *Acta Materialia* 46 (1998), S. 5303–5311
- [18] COOK, R. D. ; MALKUS, D. S. ; PLESHA, M. E. ; WITT, R. J.: *Concepts and Applications of Finite Element Analyses*. Wiley, 2002
- [19] DELIBAS, B. ; AROCKIARAJAN, A. ; SEEMANN, W.: Rate dependent properties of perovskite type tetragonal piezoelectric materials using micromechanical model. In: *International Journal of Solids and Structures* 43 (2006), S. 697–712
- [20] DONG, X.-I. ; ZHOU, G.-Y. ; T.-I., Qi ; L.-I., Wang: Rate dependence of domain switching in PZT under static and dynamic compressive loading. In: J. CIRNE, et a. R. Dormeival D. R. Dormeival (Hrsg.): *Journal de Physique IV (Proceedings)* Bd. Vol. 134, 2006, S. 989–994
- [21] ERINGEN, A. C. ; MAUGIN, G. A.: *Electrodynamics of Continua I – Foundations and Solid Media*. Springer New-York, 1990
- [22] ESHELBY, J. D.: The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. In: *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* Bd. 241, 1957, S. 376 – 396
- [23] FAN, J. ; STOLL, W. A. ; LYNCH, C. S.: Nonlinear constitutive behavior of soft and hard PZT: experiments and modeling. In: *Acta Materialia* 47 (1999), S. 4415–4425
- [24] FATUZZO, E. ; MERZ, W. J. ; WOHLFARTH, E. P. (Hrsg.): *Ferroelectricity*. North-Holland Publishing Company, 1967
- [25] FETT, T. ; MUNZ, D. ; THUN, G.: Young's Modulus of Soft PZT from Partial Unloading Tests. In: *Ferroelectrics* 274 (2002), S. 67–81
- [26] FETT, T. ; THUN, G.: Determination of room-temperature tensile creep of PZT. In: *Journal of Materials Science Letters* 17 (1998), S. 1929–1931
- [27] GERRA, G. ; TAGANTSEV, A. K. ; SETTER, N.: Surface-Stimulated Nucleation of Reverse Domains in Ferroelectrics. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), S. 107602
- [28] GUO, R. ; CROSS, L. E. ; PARK, S.-E. ; NOHEDA, B. ; COX, D. E. ; SHIRANE, G.: Origin of the high piezoelectric response in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), S. 5423–5426
- [29] HAUG, A. ; HUBER, J. E. ; ONCK, P. R. ; VAN DER GIESSEN, E.: Multi-grain analysis versus self-consistent estimates of ferroelectric polycrystals. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55 (2007), S. 648–665

- [30] HAUG, A. ; ONCK, P. R. ; VAN DER GIESSEN, E.: Development of inter- and intragranular stresses during switching of ferroelectric polycrystals. In: *International Journal of Solids and Structures* 44 (2007), S. 2066–2078
- [31] HAUN, M. J. ; FURMAN, E. ; JANG, S. J. ; CROSS, L. E.: Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part I: phenomenology. In: *Ferroelectrics* 99 (1989), S. 13–25
- [32] HAUN, M. J. ; FURMAN, E. ; JANG, S. J. ; CROSS, L. E.: Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part V: theoretical calculations. In: *Ferroelectrics* 99 (1989), S. 63–86
- [33] HEILIG, C.: *Transiente Vorgänge in piezoelektrischen Keramiken für Aktoranwendungen*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 2001 (Fortschritt-Berichte VDI Reihe 5 Nr. 618)
- [34] HELKE, G. ; KIRSCH, W.: Dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften der ternären keramischen festen Lösungen  $\text{PB}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ . In: *Hermesdorfer Technische Mitteilungen* 32 (1971), S. 1010–1015
- [35] HUBER, J. E. ; FLECK, N. A.: Multi-axial electrical switching of a ferroelectric: theory versus experiment. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 49 (2001), S. 785–811
- [36] HUBER, J. E. ; FLECK, N. A.: Ferroelectric switching: a micromechanics model versus measured behaviour. In: *European Journal of Mechanics - A/Solids* 23 (2004), S. 203–217
- [37] HUBER, J. E. ; FLECK, N. A. ; LANDIS, C. M. ; McMEEKING, R. M.: A constitutive model for ferroelectric polycrystals. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 47 (1999), S. 1663–1697
- [38] HUBER, J. E. ; SHIEH, J. ; FLECK, N. A.: Multiaxial response of hard and soft ferroelectrics under stress and electric field. In: *Proceedings of SPIE: Characterization and Modeling of Active Materials* Bd. 4699, SPIE, 2002, S. 133–142
- [39] HUO, Y. ; JIANG, Q.: Modeling of domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *Smart Materials and Structures* 6 (1997), S. 441–447
- [40] HUO, Y. ; JIANG, Q.: Modeling of domain switching in ferroelectric ceramics: an example. In: *International Journal of Solids and Structures* 35 (1998), S. 1339–1353
- [41] HÜTTER, G.: *Mechanismen des belastungsgeschwindigkeitsabhängigen Verhaltens ferroelektroelastischer Keramiken*, TU Dresden, Diplomarbeit, 2008
- [42] HWANG, S. C. ; HUBER, J. E. ; McMEEKING, R. M. ; FLECK, N. A.: The simulation of switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), S. 1530–1540
- [43] HWANG, S. C. ; LYNCH, C. S. ; McMEEKING, R. M.: Ferroelectric/ferroelastic interactions and a polarization switching model. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995), S. 2073–2084

- [44] HWANG, S. C. ; MCMEEKING, R. M.: A finite element model of ferroelastic polycrystals. In: *International Journal of Solids and Structures* 36 (1999), S. 1541–1556
- [45] HWANG, S. C. ; MCMEEKING, R. M.: Finite element model of ferroelectric/ferroelastic polycrystals. In: *Proceedings of SPIE: Constitutive Modeling of Ferroelectric Ceramics* Bd. 3992, SPIE, 2000, S. 404–417
- [46] ISHIBASHI, Y. ; TAKAGI, Y.: Note on ferroelectric domain switching. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 31 (1971), S. 506–510
- [47] JAFFE, B. ; COOK, W. R. ; JAFFE, H.: *Piezoelectric Ceramics*. London, New York : Academic Press, 1971
- [48] JIA, C.-L. ; MI, S.-B. ; URBAN, K. ; VREJOIU, I. ; ALEXE, M. ; HESSE, D.: Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films. In: *Nature Materials* 7 (2008), S. 57–61
- [49] JO, J. Y. ; KIM, D. J. ; KIM, Y. S. ; CHOE, S.-B. ; SONG, T. K. ; YOON, J.-G. ; NOH, T. W.: Polarization switching dynamics governed by the thermodynamic nucleation process in ultrathin ferroelectric films. In: *Physical Review Letters* 97 (2006), S. 247602
- [50] KAMEL, T. M.: *Poling and Switching of PZT Ceramics: Field and Grain Size Effects*, Eindhoven University of Technology, Diss., 2007
- [51] KAMLAH, M.: Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics – modeling of electromechanical hysteresis phenomena. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 13 (2001), S. 219–268
- [52] KAMLAH, M. ; LISKOWSKY, A. C. ; MCMEEKING, R. M. ; BALKE, H.: Finite element simulation of a polycrystalline ferroelectric based on a multidomain single crystal switching model. In: *International Journal of Solids and Structures* 42 (2005), S. 2949–2964
- [53] KEMMER, G.: *Berechnung von elektromechanischen Intensitätsparametern bei Rissen in Piezokeramiken*, TU Dresden, Dissertation, 2000
- [54] KESSLER, H. ; BALKE, H.: On the local and average energy release in polarization switching phenomena. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 49 (2001), S. 953–978
- [55] KESSLER, H. ; BALKE, H.: A continuum analysis of charge induced ferroelectric domain wall motions. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 54 (2006), S. 86–112
- [56] KESSLER, H. ; BALKE, H.: A continuum analysis of the driving force of ferroelectric/ferroelastic domain wall motions. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 54 (2006), S. 113–127
- [57] KESSLER, H. ; BÜRMANN, P. ; BALKE, H.: A switching rule for local domain wall motions and for macroscopic material response of ferroelectrics. In: YANG, W. (Hrsg.): *Proceedings of the IUTAM symposium on mechanics and reliability of actuating materials*, 2004, S. 3–14

- [58] KINASE, W. ; TAKAHASI, H.: On the 180°-type domain wall of BaTiO<sub>3</sub> crystal. In: *Journal of the physical society of Japan* 12 (1957), S. 464–476
- [59] KUNGL, H. ; THEISSMANN, R. ; KNAPP, M. ; BAEHTZ, C. ; FUESS, H. ; WAGNER, S. ; FETT, T. ; HOFFMANN, M. J.: Estimation of strain from piezoelectric effect and domain switching in morphotropic PZT by combined analysis of macroscopic strain measurements and synchrotron X-ray data. In: *Acta Materialia* 55 (2007), S. 1849–1861
- [60] LANDAUER, R.: Electrostatic considerations in BaTiO<sub>3</sub> domain formation during polarization reversal. In: *Journal of Applied Physics* 28 (1957), S. 227–234
- [61] LANDIS, C. M.: Fully coupled, multi-axial, symmetric constitutive laws for polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50 (2002), S. 127–152
- [62] LANDIS, C. M.: A new finite element formulation for electromechanical boundary value problems. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 55 (2002), S. 613–628
- [63] LANDIS, C. M.: Non-linear constitutive modeling of ferroelectrics. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004), S. 59–69
- [64] LI, F. X. ; SOH, A. K.: An optimization-based computational model for domain evolution in polycrystalline ferroelastics. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 2207–2215
- [65] LI, Q. ; RICOEUR, A. ; ENDERLEIN, M. ; KUNA, M.: Evaluation of electromechanical coupling effect by microstructural modeling of domain switching in ferroelectrics. In: *Mechanics Research Communications* 37 (2010), S. 332–336
- [66] LI, Z. ; CHAN, S.-K. ; GRIMSDITCH, M. H. ; ZOUBOULIS, E. S.: The elastic and electro-mechanical properties of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> single crystals. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), S. 7327–7332
- [67] LISKOWSKY, A. C.: *Finite-Elemente-Modellierung des nichtlinearen elektromechanischen Materialverhaltens*, TU Dresden, Diplomarbeit, 2003
- [68] LISKOWSKY, A. C. ; SEMENOV, A. S. ; BALKE, H. ; MCMEEKING, R. M.: Finite element modeling of the ferroelectroelastic material behavior in consideration of domain wall motions. In: MCMEEKING, R.M. (Hrsg.) ; KAMLAH, M. (Hrsg.) ; SEELECKE, S. (Hrsg.) ; VIEHLAND, D. (Hrsg.): *Coupled Nonlinear Phenomena – Modeling and Simulation for Smart, Ferroic, and Multiferroic Materials* Bd. 881E, 2005, S. CC4.2
- [69] LITTLE, E. A.: Dynamic behavior of domain walls in barium titanate. In: *Physical Review* 98 (1955), S. 978–984
- [70] LOGE, R. E. ; SUO, Z.: Nonequilibrium thermodynamics of ferroelectric domain evolution. In: *Acta Materialia* 44 (1996), S. 3429–3438
- [71] LU, W. ; FANG, D. N. ; LI, C. Q. ; HWANG, K. C.: Nonlinear electric-mechanical behavior and micromechanics modelling of ferroelectric domain evolution. In: *Acta Materialia* 47 (1999), S. 2913–2926

- [72] LUPASCU, D. C. ; AULBACH, E. ; RÖDEL, J.: Mixed electromechanical fatigue in lead zirconate titanate. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), S. 5551–5556
- [73] LUPASCU, D. C. ; FEDOSOV, S. ; VERDIER, C. ; RÖDEL, J. ; SEGGERN, H. von: Stretched exponential relaxation in perovskite ferroelectrics after cyclic loading. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), S. 1386–1390
- [74] MAUCK, L. D. ; LYNCH, C. S.: Thermo-electro-mechanical behavior of ferroelectric materials part I: a computational micromechanical model versus experimental results. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 14 (2003), S. 587–602
- [75] MAUCK WEILAND, L. ; LYNCH, C. S.: Thermo-electro-mechanical behavior of ferroelectric materials part II: introduction of rate and self-heating effects. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 14 (2003), S. 605–621
- [76] MERZ, W. J.: Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> single crystals. In: *Physical Review* 95 (1954), S. 690–698
- [77] MEYER, B. ; VANDERBILT, D.: Ab initio study of ferroelectric domain walls in PbTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review B* 65 (2002), S. 104111
- [78] MILLER, R. C. ; SAVAGE, A.: Velocity of sidewise 180° domain-wall motion in BaTiO<sub>3</sub> as a function of the applied electric field. In: *Physical Review* 112 (1958), S. 755–762
- [79] MILLER, R. C. ; SAVAGE, A.: Further experiments on the sidewise motion of 180° domain walls in BaTiO<sub>3</sub>. In: *Physical Review* 115 (1959), S. 1176–1180
- [80] MILLER, R. C. ; WEINREICH, G.: Mechanism for the sidewise motion of 180° domain walls in barium titanate. In: *Physical Review* 117 (1960), S. 1460–1466
- [81] MUELLER, R. ; GROSS, D. ; LUPASCU, D. C.: Driving forces on domain walls in ferroelectric materials and interaction with defects. In: *Computational Materials Science* 35 (2006), S. 42–52
- [82] MÜLLER, R. ; GROSS, D. ; SCHRADER, D. ; XU, B.: Phase field simulation of domain structures in ferroelectric materials within the context of inhomogeneity evolution. In: *International Journal of Fracture* 147 (2007), S. 173–180
- [83] NEUMEISTER, P. ; BALKE, H.: 3-d microscopic model for PZT-ceramics accounting for different crystallographic phases. In: SCHRÖDER, J. (Hrsg.) ; LUPASCU, D. (Hrsg.) ; BALZANI, D. (Hrsg.): *Proceedings of the First Seminar on the Mechanics of Multifunctional Materials*, 2007, S. 103–106
- [84] NEUMEISTER, P. ; BALKE, H. ; LUPASCU, D. C.: Continuum analysis of the nucleus growth of reverse domains in large ferroelectric crystals. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), S. 084115
- [85] NEUMEISTER, P. ; KESSLER, H. ; BALKE, H.: Modelling ferroelastic domain switching at a stationary crack tip in a single crystal with account of transformation stresses due to domain reorientation. In: *Computational Materials Science* 42 (2008), S. 421–425

- [86] NEUMEISTER, P. ; KESSLER, H. ; BALKE, H.: Effect of switching stresses on domain evolution during quasi-static crack growth in a ferroelastic single crystal. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 2577–2584
- [87] NOHEDA, B. ; COX, D. E. ; SHIRANE, G. ; GONZALO, J. A. ; CROSS, L. E. ; PARK, S.-E.: A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 2059–2061
- [88] NOHEDA, B. ; COX, D. E. ; SHIRANE, G. ; GUO, R. ; JONES, B. ; CROSS, L. E.: Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ . In: *Physical Review B* 63 (2000), S. 014103
- [89] NOHEDA, B. ; GONZALO, J. A. ; CROSS, L. E. ; GUO, R. ; PARK, S.-E. ; COX, D. E. ; SHIRANE, G.: Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ . In: *Physical Review B* 61 (2000), S. 8687–8695
- [90] PADILLA, J. ; ZHONG, W. ; VANDERBILT, D.: First-principles investigation of  $180^\circ$  domain walls in  $\text{BaTiO}_3$ . In: *Physical Review B* 53 (1996), S. R5969
- [91] PARK, S.-E. ; SHROUT, T. R.: Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 1804–1811
- [92] PATHAK, A. ; MCMEEKING, R. M.: Three-dimensional finite element simulations of ferroelectric polycrystals under electrical and mechanical loading. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 56 (2008), S. 663–683
- [93] ROBELS, U. ; ARLT, G.: Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects. In: *Journal of Applied Physics* 73 (1993), S. 3454–3460
- [94] SALJE, E. K. H. ; ISHIBASHI, Y.: Mesoscopic structures in ferroelastic crystals: needle twins and right-angled domains. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 (1996), S. 8477–8495
- [95] SANI, A. ; NOHEDA, B. ; KORNEV, I. A. ; BELLAICHE, L. ; BOUVIER, P. ; KREISEL, J.: High-pressure phases in highly piezoelectric  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ . In: *Physical Review B* 69 (2004), S. 020105
- [96] SCHÄUFELE, A. B. ; HÄRDTL, K. H.: Ferroelastic properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics. In: *Journal of the American Ceramics Society* 79 (1996), S. 2637–2640
- [97] SELTEN, M.: *Konstitutives Werkstoffverhalten von PZT-Keramiken bei elektromechanischer Belastung*, TU Hamburg-Harburg, Dissertation, 2004
- [98] SELTEN, M. ; SCHNEIDER, G. A. ; KNOBLAUCH, V. ; MCMEEKING, R. M.: On the evolution of the linear material properties of PZT during loading history – an experimental study. In: *International Journal of Solids and Structures* 42 (2005), S. 3953–3966
- [99] SEMENOV, A. S. ; KESSLER, H. ; LISKOWSKY, A. ; BALKE, H.: On a vector potential formulation for 3D electromechanical finite element analysis. In: *Communications in Numerical Methods in Engineering*. 22 (2006), S. 357–375

- [100] SHIN, Y.-H. ; GRINBERG, I ; CHEN, I-W. ; RAPPE, A. M.: Nucleation and growth mechanism of ferroelectric domain-wall motion. In: *Nature* 449 (2007), S. 881–884
- [101] SONIN, A. S. ; STRUKOW, B. A.: *Einführung in die Ferroelektrizität*. Akademie-Verlag, 1974
- [102] STEINHAUSEN, R. ; HAUKE, T. ; BEIGE, H. ; WATZKA, W. ; LANGE, U. ; SPORN, D. ; GEBHARDT, S. ; SCHÖNECKER, A.: Properties of fine scale piezoelectric PZT fibers with different Zr content. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), S. 1459–1462
- [103] SU, Y. ; LANDIS, C. M.: Continuum thermodynamics of ferroelectric domain evolution: Theory, finite element implementation, and application to domain wall pinning. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55 (2007), S. 280–305
- [104] THEISSMANN, R. ; SCHMITT, L. A. ; KLING, J. ; SCHIERHOLZ, R. ; SCHONAU, K. A. ; FUESS, H. ; KNAPP, M. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J.: Nanodomains in morphotropic lead zirconate titanate ceramics: On the origin of the strong piezoelectric effect. In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), S. 024111
- [105] WILKINSON, A. P. ; XU, J. ; PATTANAİK, S. ; BILLINGE, S. J. L.: Neutron Scattering Studies of Compositional Heterogeneity in Sol-Gel Processed Lead Zirconate Titanates. In: *Chemistry of Materials* 10 (1998), S. 3611–3619
- [106] ZHANG, W. ; BHATTACHARYA, K.: A computational model of ferroelectric domains. Part I: model formulation and domain switching. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 185–198
- [107] ZHANG, W. ; BHATTACHARYA, K.: A computational model of ferroelectric domains. Part II: grain boundaries and defect pinning. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 199–209
- [108] ZHANG, Z. H. ; QI, X. Y. ; DUAN, X. F.: Direct determination of the polarization direction of domains in BaTiO<sub>3</sub> single crystal. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 242905–3
- [109] ZHOU, D.: *Experimental Investigation of Non-Linear Constitutive Behavior of PZT Piezoceramics*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2003
- [110] ZHOU, D. ; KAMLAH, M.: Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading. In: *Acta Materialia* 54 (2006), S. 1389–1396
- [111] ZHOU, D. ; KAMLAH, M. ; GAN, Y. ; LASKEWITZ, B.: Time-dependent nonlinear ferroelastic behaviour of soft lead zirconate titanate piezoceramics. In: *Advances in Science and Technology* 45 (2006), S. 2464–2471
- [112] ZHOU, D. ; KAMLAH, M. ; MUNZ, D.: Rate dependence of soft PZT ceramics under electric field loading. In: *Proceedings of SPIE: Characterization of Ferroelectrics* Bd. 4333, SPIE, 2001, S. 64–70
- [113] ZHOU, D. ; WANG, R. ; KAMLAH, M.: Determination of reversible and irreversible contributions to the polarization and strain response of soft PZT using the partial unloading method. In: *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010), S. 2603–2615