

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart

Mechanische Eigenschaften von BaTiO₃-Keramiken unter mechanischer und elektrischer Belastung

Axel Förderreuther

Dissertation an der **Universität Stuttgart**

Bericht Nr. 158 Dezember 2003

Mechanische Eigenschaften von BaTiO₃-Keramiken unter mechanischer und elektrischer Belastung

Dissertation

von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Axel Förderreuther

aus München

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. F. Aldinger Mitberichter: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Petzow

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2003

Institut für Nichtmetallische Anorganische Materialien der Universität Stuttgart und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

2003

Die vorliegende Dissertation wurde von September 1995 bis Dezember 1999 am Pulvermetallurgischen Laboratorium des Max-Planck-Institutes für Metallforschung in Stuttgart angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. F. Aldinger für die Förderung und Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Petzow danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts und die stetige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. G. Thurn möchte ich für die vielen wertvollen Anregungen und die gute allgemeine Zusammenarbeit danken.

Herrn Dr. T. Eschner, danke ich für die fruchtbaren Diskussionen zur Kristallographie und Bildanalyse sowie das Programm zur Orientierungsberechnung.

Herrn Prof. Dr. M. Kuna und Herrn Dr. A. Ricoeur danke ich für die vielen Anregungen und Diskussionen zum DCB-Versuch und zur Bruchzähigkeit.

Herrn R. Mager und Frau U. Täffner möchte ich für die technische Unterstützung und ihre stetige Hilfsbereitschaft danken.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	4
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	5
1 Kurzfassungen	7
1.1 Zusammenfassung	7
1.2 Short Version	9
2 Einleitung und Überblick über die Literatur	. 21
2.1 Einleitung	. 21
2.2 Literatur zur allgemeinen Bruchmechanik von Keramik	. 22
2.3 Literatur zur Bruchmechanik von Piezoelektrika	. 24
3 Grundlagen	. 29
3.1 Die Perowskit-Struktur von Bariumtitanat	. 29
3.2 Das Phasendiagramm BaO-TiO ₂	. 30
3.3 Ferroelektrizität und Piezoelektrizität	. 30
3.4 Domänen und die Entstehung der Prozesszone	. 31
3.5 Grundlagen der DCB-Versuche (Double Cantilever Beam)	. 32
3.6 Grundlagen der CT-Versuche (Compact Tension)	. 33
3.7 Risswiderstand und Bruchzähigkeit	. 33
3.8 Grundlagen der Torsionsexperimente an Dünnschliffen	. 34
4 Experimentelle Durchführung	. 38
4.1 Probenpräparation	. 38
4.2 DCB-Experimente	. 38
4.3 CT-Experimente	. 38
4.4 Torsionsexperimente an Dünnschliffen	. 38
5 Ergebnisse	. 38
5.1 DCB-Versuche an ungepoltem feinkörnigem BaTiO ₃	. 38
5.2 Inverser piezoelektrischer Effekt von grobkörnigem BaTiO ₃	. 38
5.3 DCB-Versuche an ungepoltem grobkörnigem BaTiO ₃	. 38
5.4 DCB-Versuche an gepoltem grobkörnigem BaTiO ₃	. 38
5.5 CT-Versuche an ungepoltem grobkörnigem BaTiO ₃	. 38
5.6 Dünnschlifftorsion	. 38
5.7 Rissmorphologie in fein- und grobkörnigem BaTiO ₃	. 38
5.8 Die Prozesszone in grobkörnigem BaTiO ₃	. 38
6 Diskussion	. 38
6.1 DCB-Versuche an ungepoltem feinkörnigem BaTiO ₃	. 38
6.2 Versuche an ungepoltem grobkörnigem BaTiO3 ohne Feld	. 38
6.3 Versuche an ungepoltem grobkörnigem BaTiO ₃ mit Feld	. 38
6.4 Versuche an gepoltem grobkörnigem BaTiO ₃ ohne Feld	. 38
6.5 Versuche an gepoltem grobkörnigem BaTiO ₃ mit Feld	. 38
6.6 Dünnschlifftorsion	. 38
6.7 Rissmorphologie in fein- und grobkörnigem BaTiO ₃	. 38
6.8 Die Prozesszone in grobkörnigem BaTiO ₃	. 38
7 Literaturverzeichnis	. 38
Lebenslauf	. 38

Symbolverzeichnis

A	Materialkonstante für das Curie-Weiß-Gesetz				
a, Δa	Risslänge, Rissverlängerung (Risslänge ab Kerbgrund)				
b	Dicke des Dünnschliff-Trägers				
В	Probenbreite				
c _T	elastische Konstante				
c/a	Achsenverhältnis der tetragonalen Elementarzelle				
δ_l	(halbe) Rissöffnung				
e	piezoelektrische Konstante				
ε _r	relative Dielektrizitätskonstante				
ε _s	beim Domänen-Umklappen erzielte Dehnung				
E	Elastizitäts-Modul				
E'	Elastizitäts-Modul im ebenen Dehnungs-Zustand E' = $E / (1-v^2)$				
f	Volumenanteil umklappender Domänen				
F	Kraft, Last				
g	Transformations-Matrix				
G	Schubmodul				
GI	Energiefreisetzungsrate bei Mode-I-Belastung				
G _{IC}	kritische Energiefreisetzungsrate bei Mode-I-Belastung				
G _m , G _e , G _{em}	mechanische, elektrische und elektro-mechanische Energiefreisetzungsrate				
h	halbe Proben-Höhe bzw. halbe Prozesszonen-Höhe				
κ	dielektrische Konstante				
K _I	Spannungsintensitätsfaktor bei Mode-I-Belastung				
K _{IC}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor bei Mode-I-Belastung				
K _{IV}	Intensitätsfaktor der dielektrischen Verschiebung				
ν	Querkontraktionszahl				
r	Abstand zur Rissspitze				
σ_{ij}	Spannungstensor				
σ_{c}	kritische mechanische Spannung				
τ	Schubspannung				
Т	Temperatur [K]				
θ	Verdrillung [rad]				
θ_c	Curietemperatur [K]				
V	Rissgeschwindigkeit				
W, W ₀	aktuelle Kerbweite, Ausgangs-Kerbweite (unbelastet)				
W	Bezugsgröße der Compact-Tension-Probe				

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Figure 1.1: Micrographs of coarse grained and fine grained BaTiO ₃	. 13
Figure 1.2: DCB set up for K _{IR} measurements	. 14
Figure 1.3: DCB set up for use in optical microscopes	. 15
Figure 1.4: Comparison of DCB results showing the influence of microstructure	. 16
Figure 1.5: Optical and SEM micrographs of typical crack paths in BaTiO ₃	. 16
Figure 1.6: Micrographs of a propagating crack causing domain switching	. 17
Figure 1.7: Distribution of switchings in a) unpoled and b) poled BaTiO ₃	. 18
Figure 1.8: Normalized distributions of switchings in a) unpoled and b) poled BaTiO ₃	. 18
Tabelle 2.1: Übersicht über die Literaturangaben	28
Abb. 3.1: Die Perowskit-Struktur von BaTiO3	. 29
Abb. 3.2: Das Phasendiagramm BaO-TiO ₂	. 30
Abb. 3.3: Skizze der DCB-Probe.	. 32
Abb. 3.4: Skizze der CT-Probe.	33
Abb. 3.5: a) Beispiel für ein Fischgrätenmuster, b) theoretische Domänenkonfiguration	. 34
Abb. 3.6: Der von {110}-Flächen begrenzte Körper ist ein Dodekaeder	35
Abb. 3.7: Schnitte des Dodekaeders mit einer Ebene	36
Abb. 3.8: Ausbildung der Seifenhaut; dies entspricht dem Verlauf der Schubdehnung	38
Abb. 3.9: Spannungszustand bei Dünnschlifftorsion.	. 38
Abb. 4.1: Gefüge einer grobkörnigen BaTiO ₃ -Keramik aus Ticon 50116	. 38
Abb. 4.2: Teilchengrößenverteilung des BaTiO3-Ausgangspulvers von Johnson Matthey	38
Abb. 4.3: Die mittlere Teilchengröße der Pulvergemische	38
Abb. 4.4: Sinterprofil für grobkörniges BaTiO ₃ .	. 38
Abb. 4.5: Gefüge der feinkörnigen DCB-Proben	. 38
Abb. 4.6: Zwei lichtmikroskopische Aufnahmen (Hell- und Dunkelfeld)	38
Tabelle 4.7: Zusammensetzungen von Matrix und Zwickeln	38
Abb. 4.8: Back Scattering Aufnahmen des grobkörnigen Bariumtitanats	38
Abb. 4.9 Skizze der DCB-Probe und verschiedene Ansichten einer kontaktierten Probe	. 38
Abb. 4.10: Die DCB-Anlage im Überblick	. 38
Abb. 4.11: Rückseite der eingespannten DCB-Probe	. 38
Abb. 4.12: Kern der DCB-Anlage	. 38
Abb. 4.13: Risseindringprüfung an einer DCB-Probe	. 38
Abb. 4.14: Messing-Rahmen	38
Abb. 4.15: DCB-Experiment im Differenzial-Interferenzkontrast bei V=100x	38
Abb. 4.16: Geometrie der CT-Proben mit Last P und Risslänge a	38
Abb. 4.17: Photomontage der Torsionsmaschine mit eingelegtem Dünnschliff	38
Abb. 4.18: Beispiele für Winkelmessungen an Domänenwänden	. 38

Abb. 5.1: Risswiderstandskurven aus drei DCB-Experimenten mit zusätzlichem E-Feld	38
Abb. 5.2: Feld-Dehnungs-Hysteresen	38
Abb. 5.3: Inverser Piezoeffekt bei Schaltvorgängen entsprechend DCB-Versuch	38
Abb. 5.4: Aufschnabeln der gepolten DCB-Probe Ba-6 unter elektrischer Belastung	38
Abb. 5.5: Aufschnabeln einer gepolten, grobkörnigen DCB-Probe	38
Abb. 5.6: Risswiderstandskurven der grobkörnigen Proben 3C, 4A und 4B	38
Abb. 5.7: Rissverlauf unter Feldeinfluss, Probe F2	38
Abb. 5.8: Risswiderstandskurve der ungepolten, grobkörnigen Proben F1 und F2	38
Abb. 5.9: Keilbewegung und Rissweite der gepolten Probe Ba-3.	38
Abb. 5.10: Risslänge und Rissgeschwindigkeit der gepolten Probe Ba-3.	38
Abb. 5.11: Risswiderstandskurve der gepolten, grobkörnigen Probe Ba-3	38
Abb. 5.12: Keilbewegung und Rissweite der gepolten Probe BAT 7	38
Abb. 5.13: Risslänge und Rissgeschwindigkeit der gepolten Probe BAT 7	38
Abb. 5.14: Risswiderstandskurve der grobkörnigen Probe Bat-7	38
Abb. 5.15: Kraftverlauf und Rissgeschwindigkeit bei CT-Versuchen	38
Abb. 5.16: Risswiderstandskurven dreier grobkörniger CT-Proben	38
Abb. 5.17: Polarisations-Durchlichtaufnahmen eines Torsionsexperiments	38
Abb. 5.18: Polarisations-Durchlichtaufnahmen eines Torsionsexperiments	38
Abb. 5.19: Untersuchtes Korn mit Zwilling, Übersicht und Winkelmessungen	38
Abb. 5.20: Änderungen der Domänenkonfiguration bei Torsion in beide Richtungen	38
Abb. 5.21: Quantitative Änderung der Gefügeanteile unterschiedlicher Typen	38
Abb. 5.22: Summenkurve der Änderungen aus Abb. 5.21	38
Abb. 5.23: Rissausbreitung in DCB-Proben	38
Abb. 5.24: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Risspfads in grobkörnigem BaTiO3	38
Abb. 5.25: Bruchfläche der grobkörnigen, gepolten Probe 2A	38
Abb. 5.26: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Prozesszone	38
Abb. 5.27: Prozesszone in ungepoltem BaTiO ₃	38
Abb. 5.28: Prozesszone in gepoltem BaTiO ₃	38
Abb. 5.29: Prozesszone in ungepoltem BaTiO ₃	38
Abb. 6.1: Modellvorstellung zur Auswirkung der Polung	38
Abb. 6.2: Durch numerische Iteration berechneter Verlauf der Rissfront	38
Abb. 6.3: Aus 3D FEM resultierende Korrektur der Risswiderstandswerte	38
Abb. 6.4: Vergleich zwischen zwei gepolten (rot) und drei ungepolten DCB-Proben	38
Abb. 6.5: Risswiderstandskurven der grobkörnigen Proben	38
Abb. 6.6: Intensitätsfaktor der dielektrischen Verschiebung	38
Abb. 6.7: Schematisches Fischgrätenmuster; ausschließlich 90°-Domänenwände	38

1 Kurzfassungen

1.1 Zusammenfassung

Auf der Grundlage werkstoffmechanischer Modelle wurde der Zusammenhang zwischen den mikrostrukturellen Mechanismen und den makroskopischen Kenngrößen beim Versagen piezoelektrischer Keramiken untersucht. Hierzu wurden bruchmechanische Experimente und Beobachtungen der Domänenstrukturen an selbst hergestellten Bariumtitanat-Keramiken mit unterschiedlicher Korngröße durchgeführt.

In DCB-Experimenten (Double Cantilever Beam) wurden die Risswiderstandskurven bei kombinierter elektrischer und mechanischer Beanspruchung in Abhängigkeit von Korngröße, Polungszustand und elektrischem Feld untersucht. Feinkörniges, lanthandotiertes BaTiO₃ erwies sich als linear-elastisch und zeigte kein R-Kurven-Verhalten. Die Bruchzähigkeit lag bei etwas über 1 MPa√m. Grobkörniges BaTiO₃ zeigte dagegen ausgeprägtes R-Kurven-Verhalten, der Risswiderstand stieg von etwa 1 MPa√m für kurze Risse bis auf 2,5 MPa√m für lange Risse an. Wurde bei "laufendem" Riss ein elektrisches Feld (1 kV/mm) an die Probe angelegt, so fiel der Risswiderstand bei ungepolten Proben um etwa 20 % ab. Bei gepolten Proben zeigte sich hingegen eine Steigerung des Risswiderstands durch das elektrische Feld von etwa 10 %. Die Steigerung war aufgrund von Umpolungsvorgängen weitgehend unabhängig von der Feldrichtung. CT-Experimente (Compact Tension) dienten als Referenz zu den DCB-Experimenten.

An grobkörnigem BaTiO₃ wurde die Prozesszone vor der Rissspitze mittels Differenzial-Interferenzkontrast in situ untersucht. Durch die Anwendung von digitaler Bild- und Video-Bearbeitung gelang es erstmals, die Größe und Form der Prozesszone an einem sich ausbreitenden Riss quantitativ zu erfassen. Durch eine Polung quer zur Rissausbreitungsrichtung wurde die Prozesszone in ihrer Form nicht wesentlich geändert. Bezogen auf die Fläche der charakteristischen Kernzone war die Prozesszone in gepoltem BaTiO₃ weniger als halb so groß wie die in ungepoltem BaTiO₃. Die Zahl der Domänenumklapp-Vorgänge bezogen auf die Risslänge betrug ebenfalls nur die Hälfte. Diese Ergebnisse geben Hinweise für den Beitrag der Prozesszone zu den gemessenen Risswiderstandskurven. Der Plateauwert des Risswiderstands von gepolten und ungepoltem BaTiO₃ unterscheidet sich nur um maximal 15 %. Für die Steigerung des Risswiderstands auf 2,5 MPa√m kann die Prozesszone deshalb nicht allein verantwortlich sein. Mechanismen wie Rissüberbrückung, Rissablenkung und Mikrorissbildung schirmen in grobkörnigem BaTiO₃ die Rissspitze zusätzlich ab. Sie wurden bei der Untersuchung der Bruchmorphologie nachgewiesen.

In Torsionsexperimenten an Dünnschliffen konnte das Umklappen der Domänen unter mechanischer Beanspruchung direkt beobachtet und die kristallographische Orientierung der Körner im Gefüge durch Winkelmessungen bestimmt werden.

Die Domänenorientierungen sind mit den Koordinatenachsen des Korns verknüpft. Daher konnte die mechanische Polarisation verschiedener Orientierungen in Abhängigkeit von der Schubdehnung dargestellt werden. Die untere Schwellspannung für Domänenbewegung liegt bei etwa 25 MPa. Dieser Wert lässt sich mit der Größe der Prozesszone korrelieren.

1.2 Englische Kurzfassung

1.2.1 Abstract

Based on micro-mechanical models, the correlation between micro-structural mechanisms and macroscopic characteristics was examined during failure of piezoelectric ceramics. To this end, barium titanate ceramics with defined microstructure were sintered, fracture-mechanical experiments were carried out and the domain structures were investigated.

In DCB (Double Cantilever Beam) experiments, the R-curves under combined electrical and mechanical load were examined with grain size, poling state and electrical field as variables. Coarse grained BaTiO₃ had an average grain size of 20 μ m compared to 0.4 μ m for fine grained material. Fine-grained BaTiO₃ doped with 3 mol% La₂O₃ was linear-elastic and showed no R-curve behavior. Fracture toughness was slightly above 1 MPa \sqrt{m} .

Coarse-grained BaTiO₃ doped with 0.5 mol% TiO₂ on the other hand showed distinct R-curve behavior with increasing crack resistance from about 1 MPa \sqrt{m} for short cracks to about 2,5 MPa \sqrt{m} for long cracks. An electric field of 1 kV/mm was applied to both unpoled and poled specimens during stable crack growth. Under applied field, the crack resistance of unpoled BaTiO₃ decreased by about 20 %, whereas poled BaTiO₃ exhibited an increase by about 10 %. A similar increase was observed during reversed polarity experiments, suggesting a field direction independence. CT (Compact Tension) experiments served as a reference for DCB experiments.

For coarse-grained BaTiO₃, the R-curve behavior can be contributed to mechanisms shielding the crack tip from applied loads, such as ferroelastic domain switching in a process zone ahead of the crack tip, which was observed in situ. Since domain switchings left a pattern on the polished surface of the DCB specimen, it was possible to visualize the domain switching during crack propagation using Nomarski differential interference contrast.

By applying digital video processing, the size and shape of the process zone in front of a propagating crack were registered quantitatively. Poling perpendicularly to the direction of crack propagation left the shape of the process zone essentially unaffected.

Using a characteristic 50 % core area as a reference, the process zone in poled BaTiO₃ was found to be less than half as large as the process zone in unpoled BaTiO₃. Furthermore, poling reduced the observable number of domain switchings per millimeter crack length by half.

These results led to an estimation of the contribution of the process zone to the measured crack resistance curves. Since the R-curve of poled and unpoled $BaTiO_3$ deviated only by 15 % at maximum, the increase of the crack resistance to 2,5 MPa \sqrt{m} could not be attributed solely to the process zone. Additional mechanisms like crack bridging, crack deflection and microcracking are shielding the crack tip in coarse-grained $BaTiO_3$, and influencing the crack morphology.

In torsion experiments on thin sections, domain switching under mechanical load was observed. Unlike bulk samples, thin sections allowed determination of crystallographic orientations of the grains by angle measurements.

Since the directions of polarization are tied to the coordinate axes of the grain, the mechanical polarization could be represented in terms of the applied shear strain. Domain switching occurred above a threshold of about 25 MPa. This value could in turn be correlated with the size of the process zone.

1.2.2 Introduction

Ferroelectric toughening has been observed in many investigations of BaTiO₃-Ceramics. Cook et al. showed that in the ferroelectric state, BaTiO₃ has an R-curve effect and a higher fracture toughness than in the paraelectric state /83 Coo/. Pohanka et al. observed that the fracture toughness of ferroelectric BaTiO₃ increased with increasing grain size, while the fracture toughness of cubic state was independent of the grain size /78 Poh/. Both concluded that domain wall movements could be the origin of the toughening mechanism. Lee and Auh showed that domain switching in BaTiO₃ under compressive stress depends on the grain size /95 Lee/. In fine grained BaTiO₃, the mobility of the domain walls is reduced. The domain wall movement under the influence of an electric field was first observed by Oh et al., using thin sections of BaTiO₃ /94 Oh/. When applying an electric field to the specimens, a 90° switching of the domains was reported. The domains did not switch back, unless an electric field in the opposite direction was applied. They concluded that the hysteresis between polarization and electric field might be responsible for the observed behavior.

Arlt described the domain pattern as a result of the minimization of the strain energy and the domain wall energy /90 Arl/. He assumed that the electric field energy and the surface energy can be neglected for coarse grained BaTiO₃. Based on these simplifications he developed equations for the energy density at the grain boundaries, the domain wall energy, as well as the dependence of the domain width from grain size. He calculated the critical grain size below which purely tetragonal domains cannot exist. It was shown that the domain distribution in thin sections with a thickness smaller than the grain size, is different from the domain structure of a grain inside a three-dimensional body. Therefore the domain wall movement in thin sections, which is easily observable using polarized light (e.g. /94 Oh/) does not necessarily correspond to the conditions in bulk specimens.

For PZT ceramics, a similar toughening mechanism was observed by Metha et al. /90 Meh/. They measured a texture of the fracture surface of PZT ceramics at room temperature. In the vicinity of the Curie temperature such a texture was no longer observed. Metha et al. showed that the texture depends on the velocity of the fracture. Texture of the fracture surface was only found at low fracture velocities, not after fast fracture. A correlation between the stress-strain behavior in a tensile/compression test and the size of a process zone was calculated within which a texture was observed after fracture. However the calculated toughening mechanism was smaller than the observed one. Therefore microcracking was suggested as an additional mechanism.

Anisotropy was observed in fracture mechanical experiments with poled ceramics using Vickers indenters. Higher fracture toughness was observed for crack propagation in poling direction when electric fields were used for the poling /90 Yam/. However, after mechanical poling the higher fracture toughness was observed perpendicular to the poling direction /90 Meh/. Zhang and Raj suggested that the magnitude of the strengthening effect only depends on the volume fraction of favorable oriented domains in the material /95 Zha/. Concerning the influence of poling it was assumed that the fraction of switchable domains was reduced in the case of poling perpendicularly to the crack and increased parallel to it.

Theoretical investigations on the influence of an electric field on the crack propagation were done by Suo et al., Pak and Kuna /92 Suo, 92 Pak, 95 Kun/: A non-conducting crack in a ferroelectric ceramic represents a significant discontinuity in the profile of the dielectric properties since its dielectric constant ε is several orders of magnitude smaller. An electric field applied perpendicularly to such a crack causes a field singularity at the crack tip which influences the crack propagation. This field singularity is considered as a fourth, electric intensity factor K_{IV} beside the three mechanical stress intensity factors K_I, K_{II}, and K_{III}. Due to the piezoelectric effect, the electric field intensity at the crack tip is coupled with the stress distribution. The loading of a crack tip can be evaluated using path-independent integrals which are expanded for combined electrical and mechanical loading, the so called J_k^{em} integrals.

The first experimental results on the influence of an electric field on the crack propagation were obtained by McHenry and Koepke /83 McH/. They investigated the influence of a static electric field on the crack propagation of poled and unpoled PZT ceramics and reported a toughening effect of the electric field.

The influence of electric fields on strength of PZT ceramics was investigated by Lim et al. /97 Lim/. They found a higher compressive strength parallel to an applied electric field than perpendicular to it. Wang and Singh investigated the crack propagation in poled and unpoled PZT with and without influence of an electric field with Vickers indentations /97 Wan/. For poled materials they showed an increase of the apparent fracture toughness under the influence of an electric field for cracks which propagate perpendicularly to the field. However, the contrary effect was observed for unpoled ceramics. A comparison between the Vickers indentation method and the SENB-method (Single Edged Notched Beam) revealed that the anisotropy of the fracture toughness is overestimated by the Vickers method because isotropic materials properties are assumed for the calculation of fracture toughness /97 Cal/. R-curve behavior of BaTiO₃ was investigated by Meschke et al. /97 Mes/. Under the influence of an electric field, the starting value of the R-curve as well as the plateau value were increased. A process zone model was applied to explain the results.

Cao et al. introduced Vickers indentations into PZT and PZLT ceramics and observed propagation of the cracks perpendicular to the electric field when a cyclic electric field was applied /94 Cao/. At field intensities above 90 % of the coercive field, they found that crack propagation depended only on field strength and not on crack length. Intergranular crack propagation was observed for a crack driven by an electric field, while cracks under mechanical loading propagated transgranularly.

Meschke et al. investigated the process zone in $BaTiO_3$ by Atomic Force Microscopy (AFM) /00 Mes/. They detected a depression around the crack tip which was attributed to inelastic domain switching. The half-width of the process zone was estimated to around 40 μ m.

The domain structure of barium titanate single crystals and ceramics was investigated using voltage-modulated AFM /98 Abp, 99 Eng/. This method has a very high resolution compared with other methods like the etching of the surface of a specimen or the application of polarized light on thin sections. It is possible to investigate the lowest hierarchy of the domain

pattern. However it is almost impossible to observe domain switching in situ with this method.

An interesting approach to estimate the possible size of the process zone ahead of a crack tip is the evaluation of stress strain curves. Domain switching causes a non-linear stress-strain relationship which was measured in compression tests on poled PZT ceramics by Schäufele and Härdtl /96 Sch/. However tensile stresses are dominant in the process zone and the stress strain behavior is unlikely to be the same in tension and compression. Therefore only a direct observation of the process zone can give insight into this phenomenon.

It is the objective of this work to present a new method to visualize the process zone in ferroelectric ceramics during crack propagation and to correlate these results with experimental data on the fracture toughness and the R-curve behavior.

1.2.3 Experimental

1.2.3.1 Investigated Materials

Johnson Mattey powder Nr. 88267 (99.9 % BaTiO₃, mean diameter $\leq 2\mu$ m) was used for the preparation of specimens. Coarse grained barium titanate was prepared using 0.5 mol% TiO₂ as sintering additive. To suppress grain growth, BaTiO₃ was doped with 1.5 mol% La₂O₃ and 3.3 mol% TiO₂. The powders were cold isostatically pressed at a pressure of 625 MPa and sintered for 2 hours in flowing oxygen atmosphere at a temperature of 1350°-1450°C. The coarse grained material showed an archimedes density of 5.91 Mg/m³ and the average grain size was determined to be 20 µm.



Figure 1.1: Micrographs of coarse grained and fine grained BaTiO₃.

In triple points a secondary phase consisting mainly of $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ and impurities of the powder were observed. Quantitative image analysis revealed a porosity of 1 % to 3 % and secondary phase content between 0.8 % and 1.8 %. The fine grained $BaTiO_3$ showed a density of 5.78 Mg/m³ and an average grain size of 0.4 µm.

Some of the specimens were poled in a silicon oil (Wacker TR50) bath. For the poling a 20 nm chrome layer and subsequently a 200 nm gold layer were sputtered as electrodes on the lateral surfaces of the specimens. The chrome layer acts as a diffusion barrier. The specimens were placed in the oil bath at room temperature. The oil was then heated to 130° C and a field of 1.5 kV/mm was applied to the specimens. The heating of the oil bath was switched off, and the specimens cooled down to room temperature with the voltage applied.



1.2.3.2 Measurement of the R-Curve Effect

Figure 1.2: DCB set up for K_{IR} measurements.

The R-curve effect was measured using double cantilever beam (DCB) specimens. The specimen size was $16 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$. All surfaces were ground and polished.

A notch with a depth of 2.3 mm was introduced into the middle of one of the square sides of the specimens. The notch was ground manually with a razor blade and 3 μ m diamond paste. A groove was cut at the backside of the specimens along the axis of the specimens to guide the cracks during crack propagation. The crack propagation was initiated by a ZrO₂ wedge which was introduced into the notch of the specimen (Figure 1.2). The crack mouth opening displacement (CMOD) was measured optically.

The crack propagation was observed with an optical long-distance microscope which was mounted on a stage with a two-axis displacement measuring system.

The microscope was equipped with a CCD camera which was connected to a digital video recorder and a monitor. The crack length was determined from the position of the crack tip on the screen and the displacement of the stage with the microscope. The wedge was driven by an actuator with a maximum displacement of 80 μ m into the specimens. The crack propagation was stable and the velocity of the crack was controlled by the displacement rate of the actuator.

From the crack length a, the CMOD δ_1 , the geometry of the specimen and the elastic properties, the apparent fracture toughness can be calculated using an analytical solution /87 Mur/:

$$K_{IR} = \frac{\delta_{I} \sqrt{3} E / (1 - v^{2})}{2\sqrt{h} \left(\frac{a}{h} + 0.64\right)^{2}}$$
(1)

1.2.3.3 Investigation of the Process Zone

The same DCB specimens which were used for the measurement of the R-curves were taken for the investigation of the process zone during crack propagation. Since the investigation of the process zone requires Nomarski contrast the testing equipment had to fit in a conventional light microscope. It therefore consisted of a slim brass frame which held the micrometer screw driving the wedge (Figure 1.3).

The crack was driven manually using the screw which in turn moved the wedge into the



notch. During crack propagation the crack tip was observed with an optical microscope (Leitz DM-RME) using Nomarski differential interference contrast with a magnification of 200x. To improve on the contrast a 10 nm gold layer was sputtered onto the surface.

Figure 1.3: DCB set up for use in optical microscopes.

A digital video recorder with 25 frames per second was used to record the crack propagation. All visible domain switching events were registered with respect to their relative position to crack tip using a grid with 39 x 39 elements, each element representing 5 x 5 μ m² on the sample's surface. During crack propagation, the grid was moved with the crack tip, so that the grid was always kept at the same position relatively to the crack tip.

1.2.4 Results

1.2.4.1 Crack Resistance and R-Curve Effect

Figure 1.4 shows R-curves of six BaTiO₃ specimens. The crack resistance of the coarse grained samples increases with crack length. The starting value of the R-curves is between 1.3



MPa \sqrt{m} and 1.4 MPa \sqrt{m} . A plateau value of 2.2 MPa \sqrt{m} was found for one specimen (- ∇ -) after a crack elongation of 2 mm, while the plateau was not reached with other unpoled specimen.

The crack resistance of fine grained BaTiO₃ showed no R-curve behavior at all, the fracture toughness was found be $1.05 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Figure 1.4: Comparison of DCB results showing the influence of microstructure and poling.

1.2.4.2 Crack Morphology

Figure 1.5 shows micrographs of typical crack paths found after DCB experiments. In both microstructures, intercrystalline as well as transcrystalline crack growth occurred. In coarse grained BaTiO₃ however, a myriad of side cracks (sometimes running backwards) together with crack deflection, switching events and crack bridging lead to very rough crack flanks. In fine grained BaTiO₃ the crack ran straight through, the surfaces of the fragments resembling broken glass.



Figure 1.5: Optical (left) and SEM micrographs of typical crack paths in coarse grained and fine grained BaTiO₃, respectively.

1.2.4.3 Process zone

Figure 1.6 shows two micrographs of the surface of an unpoled DCB specimen and its changes during crack propagation. The crack tip is located in the center of the circle and is indicated by an arrow. The circle has a radius of 150 μ m and indicates the area in which the switching events take place.

If the orientation of a number of domains changes, a surface relief develops due to the piezoelectric deformation of the material. Many such surface reliefs are visible in Figure 1.6, e. g. under the crack tip in the right image.



Figure 1.6: Micrographs of a propagating crack causing domain switching.

Die influence of poling on shape and size of the process zone is depicted in Figures 1.7 and 1.8. Figure 1.7 a) represents the process zone in an unpoled material. During a crack propagating 3.7 mm, 1696 switching events were registered. The highest density of switching events was measured at the crack tip, where 45 switching events were registered in a 5×5 μ m² area. Single switching events were observed even at a distance of up to 120 μ m from the crack tip. The maximum distance of switching events was observed under an angle of 45° with respect to the crack. A few switching events were found behind the crack tip.



Figure 1.7: Distribution of switchings in a) unpoled and b) poled $BaTiO_3$. The crack tip is at (0/0), the crack heads towards positive x-values.

Figure 1.7 b) shows the process zone of a poled specimen. The poling direction is indicated by an arrow, orientation was perpendicular to the crack. The rate of switching events was smaller than in the unpoled material. During 5.5 mm crack propagation only 1230 switching events were observed. The resulting spatial distribution was steeper in the case of the poled material. Single switching events could be detected at a distance of up to 110 μ m from the crack tip, which was almost the same as for unpoled materials (120 μ m).



Figure 1.8: Normalized distributions of switchings in a) unpoled and b) poled $BaTiO_3$. The crack tip is at (0/0), the crack heads towards positive x-values.

Figure 1.8 shows two normalized representations of the same distributions shown in Figure 1.7. In both cases, the core zone, where 50 % of the switching events take place, had the shape of an ellipse, with the long axis being oriented perpendicularly to the crack.

In the case of unpoled BaTiO₃, said ellipse had a height of 50 μ m and a width of 30 μ m. Poling led to a steeper distribution, the size of the 50 % core zone was reduced to 40 x 16 μ m².

1.2.5 Discussion

Figure 1.4 shows the R-curves of poled and unpoled coarse and fine grained BaTiO₃ samples. On one hand he R-curves of coarse grained BaTiO₃ vary within 10-15 % from one sample and another, independent of the poling state. On the other hand the size of the process zone in poled BaTiO₃ is less than half of the size in unpoled BaTiO₃. This holds for the number of switchings per crack length as well. Hence the influence of the process zone cannot be greater than the scattering of the results which is around 0.3 MPa \sqrt{m} .

The increase of the apparent fracture toughness from 1.3-1.4 to over 2 MPa \sqrt{m} should be attributed mostly to the influence of the microstructure. Shielding mechanisms such as crack bridging, micro cracking and crack deflection are all present and contribute to K_{IShield} causing the R-curve behavior, where the fracture toughness increases with crack length a. The critical stress intensity K_{ITip} at the crack tip remains constant.

$$K_{IR}(a) = K_{ITip} + K_{IShield}(a)$$
⁽²⁾

The stress field around the crack tip depends on K_{IcTip} . K_{ITip} is independent of the crack length, therefore the size of the process zone remains constant as well. The R-curve behavior should be attributed to the aforementioned shielding mechanisms integrated in $K_{IShield}$.

Since the average grain size of the fine grained BaTiO₃ is well below one micron, the grains consist mostly of single domains that cannot switch as easily as in coarse grained BaTiO₃. Therefore a process zone can not be developed and the material behaves linear-elastically. Furthermore the crack morphology shows an total absence of crack tip shielding mechanisms which are prominent in coarse grained BaTiO₃.

Since shielding mechanisms appear to be absent in the case of fine grained $BaTiO_3$, there is no contribution of $K_{IShield}$ to the fracture toughness. Therefore the fracture toughness of the

fine grained BaTiO₃ has to be compared to the stating value of the R-curve of coarse grained BaTiO₃ which corresponds to K_{ITip} . The difference between the two values amounts to 0.3 MPa \sqrt{m} . This would be an estimation of the effect of the process zone. This is in good accordance with /90 Meh/ where it was shown in a calculation that the increase of the fracture toughness of PZT ceramics during cooling from the Curie temperature cannot be explained by domain switching alone, but also by other mechanisms like microcracking.

While the majority of the switching events takes place in a small area around the crack tip, single events are also observed at a distance of more than 100 μ m. It can be assumed that intrinsic stresses vary from grain to grain and also within a grain. The exterior stresses from the crack propagation are superimposed to this random stress distribution in the material. Grains where the intrinsic state of stress and the exterior stresses are oriented in the same direction switch more easily than grains were the intrinsic stresses are oriented in the opposite direction. It is assumed that switching events which are far away from crack tip would also occur under a homogeneous stress state. Since the number of switchings in the far field is small, their contribution to the relief can be assumed to be negligible. Therefore the 50 % core zone is proposed as characteristic size of the process zone.

Switching events were also registered behind the crack tip. One explanation is that grains which were previously switched while under tensile stress, switch back behind the crack tip. Another possibility is that crack bridging introduces localized high stresses in the crack's wake.

2 Einleitung und Überblick über die Literatur

2.1 Einleitung

Die Piezoelektrizität wurde 1880 durch Pierre und Jacques Curie entdeckt /80 Cur/. Sie ist gekennzeichnet durch die Proportionalität zwischen angelegter mechanischer Spannung und resultierender elektrischer Ladung. Der umgekehrte Effekt, also das Hervorrufen einer Dehnung durch Anlegen einer elektrischen Spannung, wird als inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet /71 Jaf/.

Die Entdeckung des Bariumtitanats BaTiO₃ als Ferroelektrikum durch Wul und Goldmann 1945/46 /45 Wul, 46 Wul/ markierte einen Wendepunkt in der Geschichte der Piezoelektrika, da BaTiO₃ im Gegensatz zu bis dato bekannten Materialien wie Seignette-Salz (NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O) eine widerstandsfähige Keramik ist /77 Lin/. Hinzu kommt eine vergleichsweise einfache Kristallstruktur und Präparation. In den 1950er Jahren wurde die Ferroelektrizität im Mischkristallsystem Pb(Ti, Zr)O₃ (PZT) entdeckt /54 Jaf/, welches die Basis der heute technisch wichtigsten piezoelektrischen Werkstoffe ist.

Lange standen die elektrischen Eigenschaften der Piezoelektrika im Mittelpunkt. Aktuelle Entwicklungen wie die piezoelektrische Kraftstoff-Einspritzung mit bis zu 10⁹ Lastzyklen stellen jedoch auch hohe mechanische Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe. Aufgrund der piezoelektrischen Kopplung stehen piezoelektrische Bauteile stets unter kombinierter elektrischer und mechanischer Belastung. Selbst bei rein mechanischer Belastung (Abwesenheit eines äußeren elektrischen Felds) entstehen im Material elektrische Felder. Für diese kombinierten Belastungen existiert bisher kein allgemein akzeptiertes Versagenskriterium.

In aktorischen Anwendungen wird meist PZT verwendet, da es beim Anlegen eines elektrischen Felds im Vergleich zu BaTiO₃ eine zwei- bis dreifach höhere Dehnung aufweist /74 Wer/. Auch in sensorischen Anwendungen wie z.B. dem Klopfsensor im Motorbau wird PZT bevorzugt, da es einen höheren Curiepunkt aufweist als BaTiO₃. Für eine grundlegende Studie hingegen eignet sich BaTiO₃ besser, da es - im Gegensatz zu den technisch interessanten PZT-Werkstoffen an der morphotropen Phasengrenze - bei Raumtemperatur eindeutig tetragonal ist. Darüber hinaus kann die Sintertemperatur variiert werden, ohne dass sich durch verstärktes Abdampfen einer Spezies die Zusammensetzung ändert. Somit können Gefügeeinflüsse z.B. durch Einstellung verschiedener Korngrößen untersucht werden.

2.2 Literatur zur allgemeinen Bruchmechanik von Keramik

Evans gab einen Überblick über Verstärkungsmechanismen in Keramiken /90 Eva/. Er unterschied zwei Kategorien: Auf Prozesszonen basierende Mechanismen wie Umwandlungsverstärkung, Mikrorissbildung und Zwillingsbildung einerseits und auf der Überbrückung von Rissflanken basierende Mechanismen wie Faserverstärkung, duktile Zweitphasen, Whisker und große Körner andererseits. Dabei gab er Abschätzungen für die Steigerungen der Energiefreisetzungsrate an, die z.B. in Abhängigkeit der Prozesszonengröße erreichbar sind. Werden bei einer Rissausbreitung mehrere Verstärkungsmechanismen aktiv, so kann die resultierende Zähigkeitssteigerung größer sein als es der Summe der einzelnen Mechanismen entspricht.

Lutz und Claussen untersuchten das R-Kurvenverhalten von Duplex-Keramiken auf ZrO₂-Basis /91 Lut/. Sie lagerten umwandlungsfähige Teilchen in eine keramische Matrix ein. In Abhängigkeit von der Größe und Menge von eingelagerten Teilchen variierten in ihren Versuchen die Risspfade und die Größe der Prozesszone erheblich. Gerade, verzweigungsfreie Risspfade gingen mit einem niedrigen, konstanten Risswiderstand einher, während verzweigte, "mäandernde" Rissverläufe zu stark ausgeprägten R-Kurven-Effekten führten. Dies entspricht einer Steigerung der Energiefreisetzungsrate. Wiederhorn schätzte die mögliche Steigerung in einer früheren Arbeit auf das zwei- bis sechsfache ab /84 Wie/.

In den Versuchen von Lutz und Claussen stieg der Risswiderstand auch nach einer Risslänge von einigen Millimetern noch weiter an. Sie beschrieben weiter, dass der Verstärkungseffekt nicht nur von der Teilchengröße, sondern auch vom Volumenanteil der umwandlungsfähigen Teilchen abhängig ist. Bei einem abnehmenden Volumenanteil von eingelagerten Teilchen muss der Risswiderstand nicht entsprechend sinken, da die Ablenkwinkel und Schrittweiten von einem Teilchen zum anderen zunächst ansteigen. Erst wenn der Teilchenabstand die Schrittweite des Risses übersteigt bilden sich gerade Risse, und der Risswiderstand sinkt.

Kreher und Pompe untersuchten den Energieverzehr durch Mikro-Rissbildung vor der Rissspitze mit einem analytischen Ansatz /81 Kre/. Danach kann die Bruchzähigkeit durch Mikro-Rissbildung maximal um den Faktor zwei steigen.

Troczynski zeigte anhand eines stochastischen Modells der Rissflankenwechselwirkung, dass der R-Kurven-Effekt selbst ohne den Einfluss einer durch Umwandlungs-Prozesse hervorgerufenen Prozesszone sehr ausgeprägt sein kann /95 Tro/. Bei einer mittleren Korngröße von 10 µm erreichte die an Al₂O₃ gemessene R-Kurve ihren Plateauwert erst bei einer Rissverlängerung von 4 mm /99 Tra/, in guter Übereinstimmung mit von Troczynski berechneten R-Kurven. McMeeking und Evans untersuchten das R-Kurven-Verhalten aufgrund von Umwandlungsprozessen vor der Rissspitze /82 McM/. Ihrem Modell zufolge ist die Risslänge, bei der der Risswiderstand den Plateauwert erreicht, direkt proportional zur Größe der Prozesszone: Nach einer Rissverlängerung auf den vier- bis sechsfachen Wert der (halben) Prozesszonenhöhe bleibt der Risswiderstand konstant.

Heuer zeigte an umwandlungsverstärkten ZrO₂-Keramiken, dass eine hohe Zähigkeit deren Fehlertoleranz (z. B. gemessen am Weibull-Modul) verbessert. Die Festigkeit und das Versagen werden jedoch eher von der Steigung am Beginn der R-Kurve bestimmt als von der Höhe des Plateaus /87 Heu/. Diskontinuitäten in den vorgestellten R-Kurven wurden auf inhomogen verteilte Umwandlungszentren zurückgeführt. An diesen Zentren blieb der Riss kurzzeitig hängen und Nebenrisse wurden ausgelöst. Die so entstehenden Rissüberbrückungen resultierten in einer lang anhaltenden Steigerung des Risswiderstands über mehrere mm Rissverlängerung bis zum Erreichen des Plateaus. Daneben hat Heuer auf die Verwendung von Differenzial-Interferenz-Kontrast (Nomarski-Kontrast) zur Untersuchung umwandlungsverstärkter ZrO₂-Keramiken verwiesen, wodurch die lokale Umwandlung günstig orientierter Bereiche sichtbar gemacht werden konnte. Swain und Rose verwendeten ebenfalls den Differential-Interferenz-Kontrast, um die Größe der Prozesszone vor und nach einer Belastung zu bestimmen /86 Swa/.

Die Prozesszone konnte röntgenographisch /82 Gar/, mit Raman-Spektroskopie /89 Dau/, und mit AFM-Untersuchungen (Atomic Force Microscopy) nachgewiesen werden /98 Apb, 99 Zyb, 00 Mes/. Besonders AFM bietet aufgrund der hohen Ortsauflösung die Möglichkeit, Domänenkonfigurationen detailliert und quantitativ zu erfassen, da die lokale Polarisation gemessen werden kann /99 Eng/. Allerdings sind bei allen drei Verfahren die Messzeiten zu lang, um die dynamischen Vorgänge an einem sich ausbreitenden Riss in situ zu verfolgen. Daher bleibt nur der Vergleich der Zustände bevor und nachdem der Riss ein bestimmtes Gebiet durchlaufen hat, wodurch nur der kleinere remanente Teil der Effekte zugänglich ist.

Meschke untersuchte die Prozesszone in ungepoltem BaTiO₃ mit AFM an statisch belasteten CT-Proben /00 Mes/. Er fand eine halbe Prozesszonenhöhe von etwa 40 μ m. Kreher verwendete die Ergebnisse, um den Prozesszonen-Einfluss auf die Bruchzähigkeit von BaTiO₃ zu berechnen /02 Kre/. Er definiert die Prozesszone als denjenigen Bereich, in dem alle verfügbaren Domänen umklappen. Dadurch ergab sich die beste Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Ergebnissen für eine halbe Prozesszonenhöhe von 25 bis 35 μ m.

2.3 Literatur zur Bruchmechanik von Piezoelektrika

Zum Verhalten von piezoelektrischen Keramiken unter kombinierter mechanischer und elektrischer Belastung gibt es mehrere experimentelle Untersuchungen, deren Ergebnisse sich jedoch teilweise widersprechen. Tabelle 2.1 (S. 28) gibt eine Übersicht über die Ergebnisse. Pohanka et al. untersuchten an DCB-Proben (Double Cantilever Beam) aus BaTiO₃ die Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Korngröße /83 Poh/. Aus Messungen ober- und unterhalb des Curiepunkts konnten die einzelnen Beiträge zur Bruchzähigkeit isoliert werden. Danach sollten ausgehend von 0,6 MPa√m für feinkörniges Material Domänen-Umklapp-Prozesse bei einer Kornvergröberung zu einer Steigerung auf 0,8 MPa√m führen. Eine Hinzunahme von Beiträgen aus der Mikro-Rissbildung sollte eine weitere Erhöhung auf 1 MPa√m bewirken. Die gemessenen Bruchzähigkeiten liegen in guter Übereinstimmung damit bei maximal 1,2 MPa√m.

McHenry und Koepke untersuchten den Einfluss elektrischer Felder auf das unterkritische Risswachstum an Doppel-Torsions-Proben aus PZT /83 McH/. Sie fanden, dass im ungepolten Zustand sowohl elektrische Gleich- als auch Wechselspannung senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung das Risswachstum förderten. An gepolten Proben konnten keine Ergebnisse gewonnen werden, da die Risse abbogen, wofür Scherkräfte verantwortlich gemacht wurden. Mehta und Virkar verwendeten Beziehungen analog zu den oben dargelegten von Evans, um

ihre an tetragonalem PZT gewonnenen experimentellen Bruchzähigkeiten, die mit der SENB-Methode (Single Edged Notched Beam) gemessen wurden, zu erklären /90 Meh/. Sie zeigten, dass der Beitrag der Domänenumklapp-Vorgänge nicht ausreicht, um die beobachteten Unterschiede zwischen dem para- und ferroelektrischen Zustand zu erklären.

Cao und Evans untersuchten die Wirkung von Wechselfeldern auf zuvor eingebrachte Risse in ungepoltem und gepoltem PZT /94 Cao/. Risse, welche senkrecht zum elektrischen Feld verliefen, konnten allein durch elektrische Belastung vorangetrieben werden, sofern die angelegte Feldstärke die Koerzitivfeldstärke überschritt. Dieselben Autoren fanden in einer früheren Untersuchung, dass sich PZT unter einachsigem Druck bereits ab etwa 20 MPa nichtlinear verformt /93 Cao/. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Einsetzen der mechanischen Depolarisation unter einachsigem Druck /96 Sch/. Die beiden Vorgänge beruhen auf einsetzenden Domänenumklapp-Vorgängen.

Schneider et al. /94 Sch/ fanden bei DCB-Versuchen (Double Cantilever Beam) an feinkörnigem, ungepoltem BaTiO₃ einen Abfall des Risswiderstands durch ein senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung angelegtes elektrisches Feld. Dies ist in Übereinstimmung mit Berechnungen von Fulton und Gao /01 Fu1/. Sie simulierten ein Kollektiv von 64 Domänen um die Rissspitze.

Park und Sun beschrieben CT-Experimente (Compact Tension) an gepoltem PZT. Die Messungen wurden mit Finite-Element-Simulationen verglichen /95 Par/. Ein elektrisches Feld in Polungsrichtung (senkrecht zur Rissausbreitungs-Richtung) senkte den Risswiderstand, ein elektrisches Feld entgegen Polungsrichtung steigerte ihn. Als Bruchkriterium wurde die mechanische Energiefreisetzungsrate G_m favorisiert, da die Gesamt-Energiefreisetzungsrate G_{em} (Summe der mechanischen und elektrischen Energiefreisetzungsrate $G_{em} = G_m + G_e$) für beide Feldrichtungen fälschlicherweise eine Verstärkung vorhersagte.

Meschke et al. untersuchten das R-Kurven-Verhalten an CT-Proben (Compact Tension) aus BaTiO₃ in Abhängigkeit von der Korngröße und einem parallel zur Rissfront angelegten elektrischen Feld /97 Mes/. Feinkörniges BaTiO₃ zeigte einen Startwert der R-Kurve von 0,5 MPa \sqrt{m} . Nach einer Risslänge von 100 µm wurde der Plateauwert von 0,7 MPa \sqrt{m} erreicht. Mit steigender Korngröße stiegen sowohl der Startwert ($\approx 0,7$ MPa \sqrt{m}) und die zum Erreichen des Plateaus nötige Risslänge (≈ 800 µm), als auch der Plateauwert ($\approx 1,3$ MPa \sqrt{m}). Ein parallel zur Rissfront angelegtes elektrisches Feld bewirkte eine Steigerung des Startwerts der R-Kurve von 0,75 MPa \sqrt{m} auf 1 MPa \sqrt{m} , allerdings war der Feldeinfluss nur bei kurzen Risslängen deutlich erkennbar.

Heyer et al. untersuchten leitende Risse in gepoltem PZT mit SENB-Proben (Single Edged Notched Beam) unter Feldbelastung parallel zur Rissausbreitungs-Richtung /98 Hey/. Aus den Bruchlasten in Abhängigkeit von Ausgangs-Risslänge und Feldstärke wurde mittels linearer FEM (Finite Element Method) die kritischen Belastungsgrößen berechnet und in ein Versagens-Diagramm übertragen. Felder in Polungsrichtung wirkten auf die Rissausbreitung hemmend, Felder gegen Polungsrichtung hingegen fördernd. Bei konstanter Ausgangs-Risslänge brachen die Biegebalken bei einem angelegten Feld in Polungsrichtung erst bei höheren Bruchlasten. Als intrinsisches Bruchkriterium wurde eine lokale Gesamt-Energiefreisetzungsrate vorgeschlagen, deren Verlauf experimentelle Daten für kleine Feldstärken korrekt wiedergibt.

Eine Reihe von Autoren verwendete Vickers-Eindrücke zur Bestimmung der anisotropen Bruchzähigkeit gepolter Piezoelektrika. Die Eindrücke wurden meist so gesetzt, dass von den vier Rissen, die von den Ecken des Härteeindrucks ausgehen, zwei parallel zur Polungsrichtung, die beiden anderen senkrecht zur Polungsrichtung verliefen. Okazaki untersuchte die Bruchzähigkeit von ungepoltem und gepoltem tetragonalem PLZT verschiedener Zusammensetzung mittels Microindenter /84 Oka/. Er fand bei einer Rissausbreitung in Polungsrichtung deutlich höhere Bruchzähigkeitswerte als im ungepolten Material. Senkrecht zur Polungsrichtung waren dagegen die Werte am kleinsten. Außerdem gelang der Nachweis erheblicher innerer Spannungen, die vom Polungszustand abhängen.

Makino und Kamiya brachten Vickers-Eindrücke in die mit (dünnen) Elektroden versehenen Flächen von gepoltem PZT ein und bestimmten so die Bruchzähigkeit /94 Mak/. Sie fanden keine nennenswerten Feldeffekte. Dies beruhte wahrscheinlich auf der unglücklich gewählten Geometrie des Experiments, da das elektrische Feld hier senkrecht zu allen vier Rissen des Vickers-Eindrucks stand.

Guiu et al. verglichen die aus Vickers-Rissen berechnete Bruchzähigkeit von ungepoltem und gepoltem PZT /97 Gui/. Im Vergleich zum ungepolten Zustand erhöhte sich bei gepolten Proben die Bruchzähigkeit parallel zur Polungsrichtung, senkrecht dazu fiel sie ab.

Wang und Singh untersuchten Vickers-Risse in ungepoltem und gepoltem PZT mit bzw. ohne äußeres elektrisches Feld /97 Wan/. Im Vergleich zum ungepolten Zustand wurde durch die Polung der Risswiderstand parallel zur Polungsrichtung erhöht, senkrecht dazu fiel er ab. Ein zusätzliches Feld parallel zur Polungsrichtung wirkte auf die Rissausbreitung hemmend, ein Feld entgegen der Polungsrichtung hingegen fördernd.

Lynch berichtete über Vickers-Risse in gepoltem PLZT (Blei-Lanthan-Zirkonium-Titanat) /98 Lyn/. Ohne äußeres elektrisches Feld zeigten gepolte Proben ein deutlich anisotropes Verhalten. Risse senkrecht zur Polungsrichtung waren länger als in Polungsrichtung. Durch ein parallel zur Polungsrichtung angelegtes elektrisches Feld wurde diese Anisotropie noch verstärkt. Lynch verzichtete auf die Berechnung von Bruchzähigkeitswerten, da diese Auswertung nur für isotrope Materialien gültig ist.

Die theoretischen Betrachtungen zur Bruchmechanik der Piezoelektrika unterscheiden sich je nach den gewählten Randbedingungen (Riss als elektrisch leitend oder isolierend betrachtet), den verwendeten Ansätzen (lineare oder teilweise nicht-lineare Stoffgesetze) und Methoden (analytisch bzw. numerisch). Da in dieser Arbeit das elektrische Feld stets senkrecht zur Rissausbreitungs-Richtung verlief, wurden nur Aussagen zu dieser Geometrie berücksichtigt. Kumar und Singh untersuchten den nicht-leitenden Riss mittels linearer FEM (Finite Element Method) /96 Kum, 97 Ku2, 97 Ku3/. Bei rein mechanischer Belastung spielte die piezoelektrische Kopplung keine Rolle für den Rissfortschritt. Ein elektrisches Feld in Polungsrichtung wirkte für die Rissausbreitung hemmend, ein elektrisches Feld entgegen Polungsrichtung hingegen fördernd. Das steht in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen aus Vickers-Eindrücken /97 Wan/. In weiteren Arbeiten wurden die mechanischen Randbedingungen genauer untersucht /97 Ku1, 98 Kum/. Bei einem elektrischen Feld entgegen der Polungsrichtung waren die Rissflanken nicht - wie vielfach vorausgesetzt - kräftefrei, die Rissflanken schlossen sich.

Fulton und Gao integrierten elektrische Nicht-Linearität in ein analytisches Modell des nichtleitenden Risses /97 Ful, 97 Gao/. Ein elektrisches Feld in Polungsrichtung wirkte für die Rissausbreitung fördernd, ein elektrisches Feld entgegen der Polungsrichtung hingegen hemmend, in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen aus CT-Experimenten (Compact Tension) /95 Par/. Die zum Vergleich durchgeführten linearen Rechnungen ergaben eine Hemmung der Rissausbreitung für beide Feld-Richtungen. Als Bruchkriterium wurde die lokale Energiefreisetzungsrate vorgeschlagen /97 Gao/, die ähnliche Ergebnisse liefert wie die mechanische Energiefreisetzungsrate.

Zhang et al. untersuchten sowohl den leitenden als auch den nicht-leitenden Riss in einer linearen Analyse. Für den nicht-leitenden Riss wurde ein elektrisches Feld im Spalt und seine Wirkung auf die Rissöffnung betrachtet. Bei unveränderter Rissöffnung hat das Feld keinen Einfluss, erst nach Berücksichtigung der Deformation der Rissflanken folgte eine Behinderung der Rissausbreitung unabhängig von der Feldrichtung. Auf PZT angewendet bewirkte ein Feld von 1 kV/mm eine Erhöhung der für Rissfortschritt nötigen mechanischen Belastung um 17,5 %.

Ru verwendete Beziehungen analog zu Gao, um Nicht-Linearität beim nicht-leitenden Riss zu berücksichtigen /99 Ru/. Ein elektrisches Feld in Polungsrichtung steigerte die mechanische Spannungsintensität an der Rissspitze, wirkte also für die Rissausbreitung fördernd. Ein elektrisches Feld entgegen Polungsrichtung senkte die mechanische Spannungsintensität an der Rissspitze, wirkte also für die Rissausbreitung hemmend. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Park und Sun /95 Par/, sowie Fulton und Gao /01 Fu2/, jedoch im Widerspruch mit den Resultaten von Kumar und Singh /96 Kum/.

Kuna, Ricoeur und Shang untersuchten den nicht-leitenden Riss mittels linearer FEM /98 Kun, 99 Ric, 00 Kun, 03 Sha/. Für den Fall, dass das elektrische Feld senkrecht zur Rissausbreitung wirkte, konnten sie eine analytische Beziehung für den Zusammenhang zwischen den mechanischen und elektrischen Spannungsintensitätsfaktoren (K_I, K_{IV}) und Energiefreisetzungsraten (G_m, G_e, G_{em}) angeben und auf DCB-Experimente an BaTiO₃ anwenden. Als Bruchkriterium wurde die mechanische Energiefreisetzungsrate G_m favorisiert, da sie, im Gegensatz zur Gesamt-Energiefreisetzungsrate G_{em} , die Riss hemmende Wirkung eines in Polungsrichtung zugeschalteten elektrischen Feldes korrekt wiedergab.

Verwendete	Material	Wirkung der Polung auf	Wirkung eines elekt-	Quelle
Methode		die Rissausbreitung	rischen Feldes senk-	
			recht zum Riss auf	
			die Rissausbreitung	
Doppel-	PZT,	Keine Aussage	fördernd	/83 McH/
Torsion	ungepolt			
SENB	PZT,	senkrecht zur Polungs-	Fördernd in beiden	/94 Cao/
	ungepolt,	richtung fördernd	Fällen	
	gepolt			
DCB	BaTiO ₃ ,	Keine Aussage	fördernd	/94 Sch/
	ungepolt			
СТ	PZT,	Keine Aussage	In Polungsrichtung:	/95 Par/
	gepolt		fördernd; entgegen	
			Polungsrichtung:	
			hemmend	
Vickers	PZT,	In Polungsrichtung hem-	Keine Aussage	/84 Oka/,
	ungepolt,	mend, senkrecht zur Po-		/97 Gui/,
	gepolt	lungsrichtung fördernd		/97 Wan/
Vickers	PLZT,	Keine Aussage	Keine Wirkung	/94 Mak/
	gepolt			
Vickers	PLZT,	In Polungsrichtung hem-	Keine Aussage	/98 Lyn/
	gepolt	mend, senkrecht zur Po-		
		lungsrichtung fördernd		

Tabelle 2.1: Übersicht über die Literaturangaben zur Auswirkung der Polung auf die Rissausbreitung und zur Wirkung eines elektrischen Feldes senkrecht zum Riss.

3 Grundlagen

3.1 Die Perowskit-Struktur von Bariumtitanat



Abb. 3.1: Die Perowskit-Struktur von BaTiO₃. Von links nach rechts: Elementarzelle, Sauerstoffoktaeder und Ti-Positionen im tetragonalen BaTiO₃.

Bariumtitanat kristallisiert in der nach CaTiO₃ benannten Perowskit-Struktur. Hierbei werden die Ecken eines Würfels von Bariumionen belegt, Sauerstoffionen besetzen die Flächenmitten und Titanionen das Würfelzentrum. Die Sauerstoffionen bilden also Oktaeder, in deren zentraler Lücke sich Ti⁴⁺ befindet /26 Gol/.

Beim Abkühlen wandelt sich die kubische paraelektrische Phase bei etwa 130° C in die tetragonale piezoelektrische Phase um. Die c-Achse ist bei Raumtemperatur etwa 1 % länger als die beiden anderen Achsen /71 Jaf/. Im kubischen BaTiO₃ befindet sich das Ti⁴⁺-Ion nur im zeitlichen Mittel im Zentrum des Sauerstoffoktaeders, es wechselt die Position zwischen acht gleichwertigen Plätzen. Im tetragonalen BaTiO₃ wechselt das Ti⁴⁺-Ion zwischen vier Plätzen (Abb. 3.1 rechts) /68 Com, 87 Tho/. Im zeitlichen Mittel ist das Ti⁴⁺ dadurch aus der zentralen Position verschoben, die Ladungsschwerpunkte der positiven und der negativen Ionen fallen nicht mehr zusammen. Das so entstandene spontane elektrische Dipolmoment wirkt stets parallel zur x-, y-, oder z-Achse.

3.2 Das Phasendiagramm BaO-TiO₂





BaTiO₃-Pulver werden meist mit leichtem Titanüberschuss gesintert, wodurch oberhalb von 1320° C eine flüssige Phase entsteht. Diese flüssige Phase trägt maßgeblich zur Verdichtung bei, kann allerdings auch zu unerwünschtem sekundärem Kornwachstum führen /84 Sch/.

Beim Abkühlen zerfällt die flüssige Phase eutektisch zu BaTiO₃ und Ba₆Ti₁₇O₄₀. Reste der flüssigen Phase kristallisieren in den Kornzwickeln /81 Kna/ (siehe auch Abschnitt 4.1.4).

Abb. 3.2: Das Phasendiagramm BaO-TiO₂ nach /74 Neg/.

3.3 Ferroelektrizität und Piezoelektrizität

Die Ferroelektrizität beruht auf der erwähnten Polarität in der Kristallstruktur. Sie tritt im Allgemeinen nur in pyroelektrischen Kristallklassen auf. Pyroelektrika haben eine polare Achse entlang derer ein spontanes elektrisches Dipolmoment wirkt. In Ferroelektrika können die auftretenden elektrischen Dipolmomente beim Anlegen eines Feldes die Orientierung (stets mit kristallographischen Achsen verknüpft) reversibel wechseln. Alle Ferroelektrika sind gleichzeitig pyroelektrisch, aber nicht alle Pyroelektrika sind ferroelektrisch, z.B. wenn das theoretisch für den Orientierungswechsel benötigte Feld über der Durchschlagfestigkeit des Materials liegt. Beispiele hierfür sind Turmalin und hexagonales CdS. Für die meisten Ferroelektrika gilt, dass oberhalb des Curiepunkts die relative Dielektrizitätskonstante ε_r dem Curie-Weiß-Gesetz folgt:

$$\varepsilon_r = \frac{A}{T - \theta_C} \tag{3.1}$$

Darin steht A für eine Materialkonstante, T für die Temperatur und θ_c für die Curietemperatur. Die Curietemperatur ist eine phänomenologische Größe und normalerweise nicht mit dem Curiepunkt identisch /90 Mou/. Der Curiepunkt ist die Temperatur des Übergangs von ferroin die paraelektrische Phase /71 Jaf/.

Bei Piezoelektrika ist die elektrische Ladung der angelegten mechanischen Spannung proportional. Alle Piezoelektrika zeigen auch den inversen piezoelektrischen Effekt, dabei ist die mechanische Dehnung proportional zum angelegten elektrischen Feld. Piezoelektrizität tritt nur bei Einkristallen bzw. gepolten Polykristallen auf und ist vorzeichensensitiv bezüglich der Feldrichtung und der mechanischen Spannung /71 Jaf/.

3.4 Domänen und die Entstehung der Prozesszone

Beim Unterschreiten des Curiepunkts von ungefähr 130° C wandelt sich kubisches BaTiO₃ (Perowskit-Struktur) in eine tetragonale piezoelektrische Phase mit einem Achsenverhältnis von c/a = 1,011 um /71 Jaf/. Jedes Korn zerfällt unterhalb T_C in eine Vielzahl homogen polarisierter Bereiche, die Domänen. Das elektrische Dipolmoment wirkt parallel zur c-Achse. Innerhalb einer Domäne zeigen alle c-Achsen in dieselbe Richtung. Innerhalb eines Korns existieren drei mögliche Raumlagen der c-Achsen, was aufgrund des Vorzeichenunterschieds sechs möglichen Polarisationsrichtungen entspricht (parallel zu $\pm \vec{x}_{K}, \pm \vec{y}_{K}, \pm \vec{z}_{K}$) /80 Arl, 98 Huo, 99 Eng/. Im Gegensatz zur Wechselwirkung mit einer äußeren mechanischen Spannung ist der Vorzeichenunterschied für die Wechselwirkung der tetragonalen c-Achsen mit einem elektrischen Feld wichtig. Dies führt dazu, dass mechanische Spannungen im Unterschied zu elektrischen Feldern die Polarisation nicht um 180° drehen können /97 Zhu/.

Durch Anlegen eines elektrischen oder mechanischen Spannungsfeldes werden bestimmte Richtungen der Polarisation begünstigt. Hierbei dehnen sich Bereiche mit günstiger Orientierung auf Kosten von weniger günstig gelagerten Nachbarn aus.

Die Umorientierung der Domänen wird auch als Switching oder Umklappen bezeichnet. Dieses Phänomen ist die Voraussetzung für das Auftreten einer makroskopischen Polarisation, wie sie beim Polen einer polykristallinen Keramik durch Anlegen hoher Feldstärken erzeugt wird.

Senkrecht zur Ausbreitungsrichtung eines Risses herrscht an dessen Rissspitze eine Zugspannung, welche proportional zu $1/\sqrt{r}$ (r = Abstand von der Rissspitze) abfällt /89 Mun/. In einem bestimmten Abstand vor der Rissspitze ist die Zugspannung gerade noch stark genug, um die Domänen umzuklappen, d.h. die lokalen c-Achsen zur Zugachse hin zu drehen. Dieser Abstand entspricht (vereinfacht) dem Prozesszonenradius.

Durch das Polen wird ein Teil der Domänen ausgerichtet. Bei einer Rissausbreitung quer zur Polarisationsrichtung steht ein Teil der Domänen für ein Umklappen durch den Riss nicht mehr zur Verfügung, da sie sich bereits in der späteren Vorzugsrichtung befindet. Da beim Umklappen Energie verbraucht wird, ist die Bruchzähigkeit in gepolten Piezoelektrika anisotrop /84 Oka/.

3.5 Grundlagen der DCB-Versuche (Double Cantilever Beam)

Beim DCB-Experiment (siehe auch Abschnitt 4.2) wird ein Riss kontrolliert durch die Probe getrieben. Dies geschieht mittels eines Keils, der eine zuvor eingebrachte Kerbe öffnet. Zu jeder Rissöffnung stellt sich eine bestimmte Risslänge ein, bei zäheren Materialien ist die Risslänge bei gegebener Rissöffnung kürzer.

Aus den Messgrößen Rissöffnung und Risslänge wurde der Risswiderstand aus der analytischen Lösung für die DCB-Geometrie berechnet /87 Mur/:



Abb. 3.3: Skizze der DCB-Probe (siehe auch Abb.4.9). Die angegebene Lösung behandelt die DCB-Probe wie zwei Biegebalken, zur Ableitung siehe /73 Kan, 74 Kan, 83 Fic und 85 Foo/.

3.6 Grundlagen der CT-Versuche (Compact Tension)

Bei CT-Experimenten wird ebenfalls der Risswiderstand in Abhängigkeit von der Risslänge gemessen. Auch hier stellt sich ein Gleichgewicht aus Rissöffnung und Risslänge ein, beide sind über die Zähigkeit der Probe verknüpft. Im Unterschied zu DCB-Experimenten wird die Probe durch eine Zugkraft F belastet, welche gemessen wird und in die Auswertung einfließt. Die Risswiderstandskurve ergibt sich aus /86 Bro/:

$$K_{IR} = \frac{F \cdot \left(2 + \frac{a}{W}\right)}{B\sqrt{W} \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \left[0.886 + 4.64\frac{a}{W} - 13.32\left(\frac{a}{W}\right)^{2} + 14.72\left(\frac{a}{W}\right)^{3} - 5.6\left(\frac{a}{W}\right)^{4}\right]$$
(3.3)



mit: F Kraft

a momentane Risslänge

- W Bezugsgröße der Probengeometrie
- B Probenbreite

Abb. 3.4: Skizze der CT-Probe (siehe auch Abb. 4.16).

3.7 Risswiderstand und Bruchzähigkeit

Wie in den beiden vorangegangenen Abschnitten geschildert, liefern sowohl DCB- als auch CT-Versuche den Risswiderstand K_{IR} als Funktion der Risslänge. Die Bruchzähigkeit K_{IC} ist hingegen eine Materialeigenschaft, die von der Risslänge unabhängig ist. Nur wenn der Risswiderstand über der Risslänge konstant ist, sind beide Größen identisch /89 Mun/.

3.8 Grundlagen der Torsionsexperimente an Dünnschliffen

3.8.1 Domänenkonfiguration

Das in Abb. 3.5a abgebildete Korn ist (rein kristallographisch betrachtet) kein Einkristall, denn es lässt sich nicht durch Verschieben einer einzigen Elementarzelle darstellen. Der als Korn bezeichnete Bereich besteht vielmehr aus einer Vielzahl unterschiedlich orientierter Domänen.

Innerhalb der Domänen zeigen der Polarisationsvektor und die c-Achse in die gleiche Richtung. Diese Richtung ist jedoch nicht beliebig, sondern stets parallel zu den Koordinatenachsen (Richtungen vom Typ $\langle 100 \rangle$). Damit können in einem Korn insgesamt sechs verschiedene Domänen-Sorten existieren /80 Arl, 98 Huo/.

Die Domänen ordnen sich in charakteristischen Streifenmustern an, die als Fischgrätenmuster bezeichnet werden (Abb. 3.5a). Die horizontalen Streifen, die aus einzelnen Domänen bestehen, werden als erste Hierarchie bezeichnet. Sie verlaufen meist durch das ganze Korn und können in Typen eingeteilt werden, die sich im Korn wiederholen, z.B. nach dem Schema ABABAB. In Abb. 3.5b ist der schematische Aufbau der ersten Hierarchie angegeben. Beim Fischgrätenmuster enthält jeder Streifen zwei Domänensorten, deren Orientierung sich um 90° unterscheidet. Alle Streifen desselben Typs reagieren gleichartig auf äußere Belastungen, denn sie enthalten Domänen mit denselben Polarisationsrichtungen. Innerhalb der Streifen alternieren die Polarisationsrichtungen ebenfalls um 90°.



Abb. 3.5: *a)* Beispiel für ein Fischgrätenmuster in $BaTiO_3$, *b)* theoretische Domänenkonfiguration, beide aus /90 Arl/ (hier jedoch gedreht und um das Schema ABAB ergänzt).

3.8.2 Winkelmessung zur Orientierungsbestimmung

Bei der Ätzgrübchenmethode, die zur Texturuntersuchung an Metallen dient, kann die Kornorientierung aus Winkelmessungen in der Schliffebene berechnet werden /85 Hor/. Das Verfahren nutzt die Tatsache, dass die Wände der Ätzgrübchen parallel zu bestimmten kristallographischen Ebenen sind. Dieses Prinzip der Ätzgrübchenmethode lässt sich auf andere orientierungsgebundene Gefügemerkmale übertragen. In Polarisations-Durchlichtaufnahmen von Dünnschliffen zeichnen sich Domänenwände als dünne Linien ab, deren Winkel sich gut ausmessen lassen (siehe z.B. Abb. 4.18). Die Domänenwände in BaTiO₃ liegen stets parallel zu kristallografischen Ebenen vom Typ {110} /83 Opp, 90 Arl/. Die geringe Tetragonalität des Bariumtitanats von etwa 1 % /71 Jaf/ kann im Vergleich zu den durch innere Spannungen verursachten Streuungen der Messwerte der Winkelmessungen (typisch 1°-3°) vernachlässigt werden.

Falls nur Domänenwände betrachtet werden, lässt sich die Methode anhand eines Dodekaeders darstellen, der von {110}-Flächen gebildet wird (Abb. 3.6).



Abb. 3.6: Der von {110}-Flächen begrenzte Körper ist ein Dodekaeder, hier in [001]-Orientierung. Das Koordinatensystem entspricht dem Kornkoordinatensystem ($\vec{x}_K, \vec{y}_K, \vec{z}_K$).


Abb. 3.7: Schnitte des Dodekaeders aus Abb. 3.6 mit einer Ebene. Für die Orientierungen [001], [110] und [111] ergeben sich charakteristische Winkel in der Schnittebene. Obere Reihe: Dodekaeder perspektivisch, darunter die Sicht von oben mit den jeweiligen Schnittwinkeln.

Ein Schnitt des Dodekaeders mit einer Ebene entspricht der Situation eines BaTiO₃-Korns an einer freien Oberfläche oder als Teil eines Dünnschliffs. Die Schnittwinkel der Domänenwände sind durch die Orientierung des Korns zur Probenoberfläche bestimmt. Abb. 3.7 gibt Beispiele für drei Orientierungen und die auftretenden Schnittwinkel.

Die Probenebene schneidet das Korn unter einem bestimmten Winkel. Das Koordinatensystem des Korns ($\vec{x}_K, \vec{y}_K, \vec{z}_K$) ist im allgemeinen gegen das Koordinatensystem der Probe ($\vec{x}_P, \vec{y}_P, \vec{z}_P$) verdreht. Das Probenkoordinatensystem wurde wie folgt angenommen: \vec{x}_P verläuft horizontal nach rechts, \vec{y}_P verläuft vertikal nach oben, \vec{z}_P steht senkrecht auf der Probenoberfläche.

Aus drei Schnittwinkeln, die in einem Korn gemessen wurden und zu Domänen aus verschiedenen Streifen der ersten Hierarchie gehören, kann die Kornorientierung berechnet werden /80 Arl/. Das zugehörige Gleichungssystem ist numerisch lösbar, ein entsprechendes Programm stand zur Verfügung. Es wurde im Verlauf der Arbeit so erweitert, dass auch andere orientierungsabhängige Gefügemerkmale verwendet werden konnten, z.B. Zwillinge. In

36

BaTiO₃ sind Zwillinge parallel zu kristallographischen Ebenen vom Typ [111] /83 Opp, 87 Eib/.

Als Ergebnis erhält man eine 3x3-Transformationsmatrix (g), welche zwischen dem Kornkoordinatensystem ($\vec{x}_K, \vec{y}_K, \vec{z}_K$) und dem Probenkoordinatensystem ($\vec{x}_P, \vec{y}_P, \vec{z}_P$) vermittelt. Die Transformationsmatrix erfüllt die Bedingungen:

$$g^{-1} = g^{T}; \ \vec{x}_{K} = g \times \vec{x}_{P}; \ \vec{x}_{P} = g^{-1} \times \vec{x}_{K};$$
 (3.4)

analog für die anderen Richtungen. Als Orientierung wurde die zur Probenoberfläche senkrechte Achse \vec{z}_p im Koordinatensystem des Korns angegeben, welche die dritte Zeile der Transformationsmatrix bildet. Beispiele zur Winkelmessung und Orientierungsberechnung werden in den Abschnitten 4.4.3 und 5.6 gegeben.

3.8.3 Schubdehnungszustand bei Dünnschlifftorsion

Die 25 µm dicke Probe wurde zusammen mit dem 1,5 mm starken Träger verdrillt. Die Dehnung der Trägeroberfläche und der Probe sind gleich. Wegen der unterschiedlichen elastischen Moduli (E-Modul von BaTiO₃: 105 GPa, E-Modul des Acrylglas-Trägers: 5 GPa) ist die mechanische Schubspannung in der Probe sehr viel größer als im Träger. Bei Annahme linear-elastischen Verhaltens lässt sich die Schubspannung berechnen /87 Bei/.

$$\tau = \mathbf{G} \cdot \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\vartheta} \tag{3.5}$$

Hierbei bezeichnet τ die Schubspannung, G den Schubmodul von BaTiO₃, b die Dicke des Trägers und ϑ die Verdrillung.

Sobald Domänen-Umklappen einsetzt, wird der Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung nichtlinear. Daher lässt sich zwar die untere Schwellspannung für Domänen-Umklappen aus der Dehnung berechnen, bei höheren Dehnungen setzt jedoch Relaxation ein. Bei der verwendeten Probengeometrie (siehe Abschnitt 4.4.2) wurde der Dünnschliff mit einem homogenen Schubdehnungszustand belastet. Die Dicke des Acrylglasträgers betrug mit 1,5 mm nur 1/25 der Trägerbreite. Für diese Geometrie folgt der Verlauf der Schubdehnung



über die Probenbreite aus der Seifenhautgleichung. Die angelegte Schubdehnung im Bereich der Probe ist konstant, ein Abfall erfolgt lediglich im Randbereich (Abb. 3.8).

Abb. 3.8: Ausbildung der Seifenhaut; dies entspricht dem Verlauf der Schubdehnung über die Breite des Trägers /93 Bor/. Im grauen Bereich, der etwa 80 % der Breite abdeckt, ist der Schubdehnungszustand homogen.

3.8.4 Spannungszustand bei Dünnschlifftorsion

Der Spannungstensor lässt sich nach einer Hauptachsentransformation als Summe einer Zugund einer Druckkomponente darstellen. Diese Darstellung ist besser geeignet, um Wechselwirkungen des Belastungszustands mit bestimmten Domänenorientierungen zu diskutieren. Die tetragonale c-Achse ist beim BaTiO₃ länger als die anderen Achsen, daher führt der in Abb. 3.9 skizzierte Spannungszustand zu einer Favorisierung der Richtung [$\overline{1}10$].



Abb. 3.9: Spannungszustand bei Dünnschlifftorsion. Die Hauptachsentransformation entspricht einer Rotation des Koordinatensystems um 45° um die z-Achse.

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Probenpräparation

Um die Gefügeabhängigkeit der Eigenschaften zu ermitteln, wurden ein feinkörniges und ein grobkörniges Bariumtitanat hergestellt. Das feinkörnige Bariumtitanat wurde mit 1,5 mol% Lanthanoxid und 3,3 mol% Titandioxid dotiert, das grobkörnige mit 0,5 mol% Titandioxid. Es ist bekannt, dass Lanthanoxid in dieser Konzentration das Kornwachstum behindert /71 Jaf/, und dass Titandioxid oberhalb von 1320° C zur Bildung einer flüssigen Phase führt, welche die Verdichtung beschleunigt und das Kornwachstum fördert /80 Arl, 87 Eib/. Durch die Wahl geeigneter Sinterbedingungen gelang die Herstellung von dichten Proben mit Korngrößen von 0,4 µm bis über 20 µm.

4.1.1 Charakterisierung der Ausgangspulver

Die ersten Versuche zur Herstellung der verschiedenen BaTiO₃-Keramiken wurden mit Ticon 50116 von Tam Ceramics Inc. als Ausgangspulver unternommen. Das BaTiO₃-Pulver enthielt laut Hersteller unter anderem Siliziumverbindungen und Restcarbonate als Verunreinigungen. Die chemische Analyse mittels XRF (X-Ray Fluorescence Analysis) ergab 0,29 Gew.% Kohlenstoff im Ausgangspulver. Nach der Attritormahlung betrug der Kohlenstoffanteil sogar 0,38 Gew.%, wahrscheinlich durch Eintrag von Polyamid durch Abrieb. Während die Herstellung feinkörniger, lanthandotierter Proben auf Anhieb mit dem gewünschten Gefüge bei sehr geringer Porosität gelang, wiesen die grobkörnigen Proben zunächst eine dichte



Randschicht und einen stark porösen Kern auf (Abb. 4.1). Die Variation verschiedener Prozessparameter wie Pressdruck, Aufheiz- und Abkühlrampen, Sintertemperatur und –dauer sowie der Ofenatmosphäre brachte zwar Verbesserungen, jedoch keine völlig homogenen Proben. Aus diesem Grund wurde das Ticon-Pulver nicht weiter verwendet.

*Abb. 4.1: Gefüge einer grobkörnigen BaTiO*₃-Keramik aus Ticon 50116.

Abgesehen von den erwähnten Vorversuchen wurden alle in dieser Arbeit untersuchten Proben aus einem "metal based" Bariumtitanatpulver von Johnson Matthey GmbH (Nr. 88267, $\leq 2 \mu m$) hergestellt. Dieses hat laut Hersteller eine Reinheit von 99,7 %. Die chemische



Analyse mittels XRF (X-Ray Fluorescence) ergab einen Siliziumgehalt von 0,1 bis 0,2 und einen Strontiumgehalt von etwa 0,6 Gew.%. Restcarbonate waren nicht nachweisbar. Abb. 4.2 zeigt die Teilchengrößenverteilung laut Messung mit Cilas 850 HR. Die mittlere Teilchengröße betrug 0,55 μm.

Abb. 4.2: Teilchengrößenverteilung des BaTiO₃-Ausgangspulvers von Johnson Matthey.

Für das feinkörnige Bariumtitanat wurde Lanthanoxid von Johnson Matthey GmbH (Nr. 87755) als Additiv verwendet. Da Lanthan(III)-Oxid stark hygroskopisch ist, musste vor dem Einwiegen des Pulvers eine Calcination bei 800° C für 1,5 Stunden durchgeführt werden. Bei einer Temperatur von 600° C wurde das Pulver aus dem Ofen entnommen und im heißen Zustand eingewogen. Als weiteres Additiv diente Titandioxid (TS41805 von TiOxide Group PLC, England), das auch beim grobkörnigen BaTiO₃ in einer Konzentration von 0,5 mol% eingesetzt wurde.

4.1.2 Pulveraufbereitung

Die Pulvergemische wurden in Ansätzen zu 150 g jeweils 4 Stunden lang bei einer Drehzahl von 1000 min⁻¹ in Ethanol attritiert. Eine Teilchengrößenmessung mit Cilas 850 HR ergab nach 4 Stunden eine mittlere Teilchengröße von $0,31 \mu m$ (Abb. 4.3).

Anschließend wurden die ZrO₂-Mahlkugeln abgetrennt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Nach einer Trocknung über Nacht bei 65° C wurde das Pulver durch ein Sieb der Maschenweite 150 µm gesiebt. Das granulierte Pulver konnte ohne weitere Hilfsmittel kaltisostatisch bei einem Druck von 625 MPa zu Grünkörpern kompaktiert werden (KIP 100 E, Paul Weber Maschinen und Apparatebau, Remshalden-Grunbach).



Abb. 4.3: Die mittlere Teilchengröße der Pulvergemische wurden durch die Attritormahlung gesenkt und die Pulver homogenisiert.

4.1.3 Sintern

Zum Sintern wurde ein Rohrofen der Firma Heraeus verwendet. Der Ofen besaß ein Aluminiumschutzrohr mit einem Innendurchmesser von 35 mm. Als Probenauflage dienten Platinbleche. Der Sintervorgang erfolgte unter Sauerstoff-Fluss, um eine konstante, oxidierende Atmosphäre zu gewährleisten /87 Bas/.

Das feinkörnige BaTiO₃ wurde bei 1400° C in fünf Stunden in Sauerstoffatmosphäre dichtgesintert. Für das Dichtsintern des grobkörnigen BaTiO₃ musste ein spezielles Sinterprofil entwickelt werden. Dazu wurden Dilatometerläufe unter Verwendung von Rate-Controlled-Sintering durchgeführt und die Gefüge untersucht. Beim Rate-Controlled-Sintering wird die Ofentemperatur so geregelt, dass eine möglichst konstante Sinterrate eingehalten wird,



Abb. 4.4: Sinterprofil für grobkörniges BaTiO₃.

wodurch eine hohe Verdichtung (>97 %) erzielt wird. Das so optimierte Sinterprofil wurde dann auf den später verwendeten Rohrofen übertragen (Abb. 4.4).

Die Schrumpfung setzte zwischen 1030° C und 1060° C ein. Beim Erreichen der eutektischen Temperatur (1320° C) betrug sie bereits 11,4 %. Die gesamte Schrumpfung belief sich auf knapp 14 %.

4.1.4 Charakterisierung der Sinterkörper

Die Probenpräparation für die Gefügeuntersuchungen erfolgte durch Trennen, Schleifen, Läppen und Polieren. Die Proben aus feinkörnigem Bariumtitanat wurden im letzten Schritt mit OP-CHEM Mastermed (< 1 μ m) poliert. Bei grobkörnigen Proben wurde Diamantpolitur (1 μ m) verwendet. Für die Untersuchung der Domänenstruktur im Rasterelektronenmikroskop wurden die Proben mit einer Mischung aus destilliertem Wasser, Salzsäure (32 %ig) und Flusssäure (40 %ig) (im Verhältnis 90/8/2 ml) geätzt. Die Ätzung wurde in Intervallen mit 5 s Länge durchgeführt und dazwischen am Lichtmikroskop kontrolliert. Die Bestimmung der



Dichte der feinkörnigen BaTiO₃-Proben nach Archimedes ergab 5,78 Mg/m³, entsprechend 98.6 % der theoretischen Dichte. Die mittlere Korngröße betrug 0,4 μ m (Abb. 4.5). Der E-Modul und die Poissonzahl wurden mit der Impuls-Echo-Methode bestimmt: E = (103±1) GPa, v = (0,34±0,01).

Abb. 4.5: Gefüge der feinkörnigen DCB-Proben (BaTiO₃ / 1,5 mol% La₂O₃ / 3,3 mol% TiO₂).

Die Charakterisierung des grobkörnigen, titandotierten Bariumtitanats ergab eine Archimedes-Dichte von 5,91 Mg/m³, entsprechend 98 % der theoretischen Dichte. Der E-Modul und die Poissonzahl betrugen E = (105 ± 1) GPa bzw. v = (0,315 ± 0,01). Die mittlere Korngröße betrug 20 μ m.

Das Gefüge des grobkörnigen Bariumtitanats zeigt im Lichtmikroskop eine dunkel erscheinende Zweitphase in den Kornzwickeln, die im Hellfeld (Abb. 4.6 links) von den Poren nur schwer zu unterscheiden ist. In der Dunkelfeldaufnahme erscheinen nur Poren hell, Matrix und Zweitphase bleiben dunkel. Durch den Vergleich von Hell- und Dunkelfeldaufnahme derselben Stelle konnten die Zweitphasen in den Kornzwickeln von ebenfalls auftretenden Poren unterschieden werden. Die quantitative Auswertung ergab eine Porosität von 1 bis 3 % und einen Zweitphasenanteil von 0,8 bis 1,8 %.



Abb. 4.6: Zwei lichtmikroskopische Aufnahmen (Hell- und Dunkelfeld) derselben Stelle im Gefüge des grobkörnigen Bariumtitanats. Rote Pfeile weisen auf Poren, grüne Pfeile auf Zweitphasen in den Kornzwickeln hin.

Die Zweitphase entsteht aus dem zugegebenen TiO₂ und Verunreinigungen des Ausgangspulvers, sie trägt während des Sinterns als flüssige Phase maßgeblich zur Verdichtung bei. Die Zusammensetzung sowohl der Matrix als auch der Zwickel wurde mittels EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) untersucht (Tabelle 4.7).

Element	Matrix	Zwickel	reines	reines	reines	
			Ba ₂ TiO ₄	BaTiO ₃	$Ba_6Ti_{17}O_{40}$	
Ba	18,5	8,4	28,6	20	9,5	
Ti	21,5	1,5	14,3	20	27	
0	60	62,6	57,1	60	63,5	
Al	-	14,5	-	-	-	
Si	-	12,92	-	-	-	

Tabelle 4.7: Zusammensetzungen von Matrix und Zwickeln, sowie zum Vergleich die Zusammensetzungen der reinen, im Phasendiagramm auftretenden Phasen. (Alle Angaben in Mol-Prozent.)

Der Titanüberschuss aus der Einwaage führte zu einer Erhöhung des Titangehalts der Matrix. Die Zwickel erwiesen sich als titanarm (Abb. 4.8). Dies steht im Gegensatz zur Untersuchung von Knauer /81 Kna/. Er beschrieb die Zwickel als überwiegend kristallin, mit einer Zusammensetzung von annähernd $Ba_6Ti_{17}O_{40}$.



*Abb. 4.8: Back Scattering Aufnahmen des grobkörnigen Bariumtitanats. Die Zwickel enthalten vorwiegend leichtere Elemente und erscheinen daher dunkler als die BaTiO*₃-Körner.

4.2 DCB-Experimente

4.2.1 Herstellung der DCB-Proben

Zur Untersuchung der Bruchzähigkeit wurden DCB-Proben aus feinkörnigem und grobkörnigem Bariumtitanat hergestellt. Die Abmessungen der feinkörnigen Proben waren 4 x 4 x 14 mm^3 , die der grobkörnigen waren 4 x 4 x 16 mm^3 . Alle Oberflächen wurden geschliffen und mit 3 μ m Diamantpolitur poliert. Als Elektroden wurde Gold auf einer Chromunterlage auf zwei gegenüberliegende Seitenflächen aufgedampft. Die Chromschicht diente als Diffusionsbarriere. Die Schichtdicken betrugen 20 nm Chrom und 200 nm Gold.

Ein Teil der Proben wurde gepolt. Dazu wurden die Proben bei Raumtemperatur in ein Ölbad (Silikonöl TR 50, Wacker-Chemie GmbH, München) gegeben, das Bad auf 130° C aufgeheizt und eine Feldstärke von 1,5 kV/mm angelegt. Anschließend wurde die Heizung des Ölbads abgeschaltet und die Proben unter Feld abgekühlt. Bei 1,5 kV/mm und 130° C wurden Ströme von über 100 μ A beobachtet. Die mit der Temperatur zunehmende Leitfähigkeit tritt bei BaTiO₃ mit verschiedenen Dotierstoffen und Verunreinigungen auf /74 Tho/. Die Leitfähigkeit ging jedoch beim Unterschreiten der Curietemperatur rasch zurück, bei Raumtemperatur war kein Strom mehr messbar.

Um eine homogene Polung zu gewährleisten wurde die Führungsnut mit einer Breite von 400 μ m und einer Tiefe von 2 mm erst nach der Polung mit einer Diamantsäge in die Probenrückseite eingebracht. In die Probenoberseite wurde eine Kerbe mit einer Breite von w₀=250 μ m und einer Tiefe von 2,5 mm gesägt. Abschließend wurde die Kerbe mit einer 150 μ m dicken Rasierklinge und 3 μ m Diamantschleifpaste um 30-50 μ m vertieft. Durch dieses Verfahren wurden die Kerbradien auf 10 bis 15 μ m verkleinert. Dadurch stieg die Spannungskonzentration im Kerbgrund an und das Risswachstum setzte bei wesentlich kleineren Lasten ein. Die Rissgeschwindigkeit zu Beginn der Messung war kleiner, wodurch kürzere Risse der Messung zugänglich waren (ab etwa 50 μ m Risslänge). Ohne diese Behandlung wäre die Rissgeschwindigkeit bei kurzen Risslängen zu groß für eine genaue Messung.

4.2.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Der DCB-Versuch ermöglichte eine Untersuchung der Risswiderstandskurve unter kombinierter mechanischer und elektrischer Belastung. Im Vergleich zur CT-Probe erlaubt die DCB-Probe ein gut kontrollierbares Risswachstum über größere Risslängen, so dass der Einfluss des elektrischen Feldes an einem sich ausbreitenden Riss untersucht werden konnte. Weiterhin lagen die Elektroden nur vier Millimeter voneinander entfernt, wodurch hohe Feldstärken schon bei niedrigeren angelegten Spannungen erreicht wurden (Abb. 4.9). Dies ermöglichte die Durchführung der DCB-Versuche an Luft.



Abb. 4.9 Skizze der DCB-Probe und verschiedene Ansichten einer kontaktierten Probe. Die Zuleitungen wurden mit Silberleitkleber befestigt.

Auf die parallel zur Rissebene liegenden Außenflächen der Probe wurden Elektroden aufgedampft, so dass senkrecht zur Rissebene ein elektrisches Feld erzeugt werden konnte. Die Risserzeugung erfolgte durch einen ZrO₂-Keil, der von einem Piezoaktor in die eingebrachte Kerbe getrieben wurde. Die eigentliche Messung begann, nachdem ein scharfer Anriss erzeugt worden war. Der ZrO₂-Keil öffnete die Flanken der Kerbe und die Probe wurde durch einen kontrolliert wachsenden Riss gespalten. Die Vorschubrate des Keils kontrollierte die Rissgeschwindigkeit. Dabei wurden die Risslänge und die Rissöffnung laufend optisch gemessen: die Risslänge mit einem Long-Distance-Mikroskop, und die Rissweite mit einem optischen Extensiometer der Firma Zimmer, Roßdorf. Aus diesen beiden Werten konnte der aktuelle Risswiderstand mit der analytischen Lösung (Gleichung 3.2, S. 32) berechnet werden. Durch Zu- und Abschalten des elektrischen Felds während des Risswachstums konnte der Einfluss des elektrischen Felds untersucht werden. Abb. 4.10 zeigt den Versuchsaufbau.



Abb. 4.10: Die DCB-Anlage im Überblick. Von links nach rechts: a) Spannungsgenerator, b) Videorecorder, c) optische Rissweitenmessung, d) steifer Rahmen mit Aktor und Probe, e) Long-Distance-Mikroskop Leica M420 mit CCD-Kamera, f) Monitor und Computer zur Aufzeichnung. Der Kern der Anlage ist auf einem schwingungsisolierenden Tisch g) montiert.



Die optische Rissweitenmessung wertete von der Probenrückseite reflektiertes Licht aus. Die Kerbe zeichnete sich als dunkler Bereich ab, dessen Breite bestimmt wurde. Auf die Probenrückseite wurden zwei Spiegel aus einer isolierenden, metallbedampften Kunststofffolie aufgeklebt, um den Kontrast zu erhöhen (Abb. 4.11).

Abb. 4.11: Rückseite der eingespannten DCB-Probe: a) Teflonband zur Isolation, b) Spiegel aus metallisierter Kunststofffolie.

Abb. 4.12 zeigt den Kern der DCB-Anlage. Die Probe ist in einem elektrisch isolierenden Schraubstock aus Al₂O₃ eingespannt, der zur Verhinderung von Querkräften beweglich gelagert ist.



Abb. 4.12: Kern der DCB-Anlage. Von links nach rechts: a) optische Rissweitenmessung, b) Lichtquelle, c) ZrO₂-Keil, d) DCB-Probe, e) Long-Distance Mikroskop.

Die hohe Lichtausbeute und Auflösung des Leica M420 Mikroskops ermöglichten die Durchführung von Risseindringprüfungen. Dabei wurde nach Versuchsende eine fluoreszierende Flüssigkeit (UV-Fluoreszin von H. Klumpf Techn. Chemie KG) auf die Probe gesprüht. Nach dem Trocknen wurde die Probe aufgebrochen. Im ultravioletten Licht fluoreszierten die benetzten Flächen grün (Abb. 4.13).

Abb. 4.13: Risseindringprüfung an einer DCB-Probe. Eine Hälfte der aufgebrochenen DCB-Probe liegt waagrecht im Fluoreszenzlicht. In der oberen Bildhälfte ist die Führungsnut zu sehen. Der Riss verlief in der unteren Bildhälfte von links nach rechts. Der grüne Pfeil zeigt die Blickrichtung während der Messung. Die weißen Pfeile zeigen die letzte Position der Rissfront im Experiment. Sie verlief leicht schief, der Riss war im Probeninneren etwas länger (gelb markiert) als an der Oberfläche. Zur Untersuchung der Prozesszone wurde der Polarisations-Interferenzkontrast (Nomarski-Kontrast) /85 Met/ verwendet. Da dieses Abbildungsverfahren nur mit einem konventionellen



Auflichtmikroskop (Leitz DM-RME) möglich ist, musste das DCB-Experiment abgewandelt werden. Im Gegensatz zur DCB-Anlage lag die Probe waagrecht in einem flachen Rahmen aus Messing (Abb. 4.14).

Abb. 4.14: Messing-Rahmen mit einer Höhe von 7,5 mm für DCB-Experimente im Mikroskop.

Die Abmessungen der DCB-Proben und die Probenpräparation waren identisch mit den konventionellen DCB-Experimenten. Die Risserzeugung erfolgte durch einen Keil aus ZrO₂, der manuell mit Hilfe einer Mikrometerschraube bewegt und in die Kerbe geschoben wurde. Zur Verbesserung des Oberflächenkontrasts wurde die Probenoberseite mit 10 nm Gold besputtert. Eine Ätzung der Oberfläche erwies sich als abträglich, da das entstehende Relief die zu beobachtenden Effekte überlagerte.

Verglichen mit anderen Verfahren zur Untersuchung der Prozesszone (z.B. AFM) liefert das Lichtmikroskop Bilder in Echtzeit, ist jedoch in der Lateral-Auflösung auf etwa 0,6 µm beschränkt. Mittels Differenzial-Interferenzkontrast erreicht das Lichtmikroskop eine z-Auflösung in der Größenordnung einiger Nanometer /85 Met/. Finden Umklapp-Vorgänge aus der Schliffebene heraus bzw. in die Schliffebene hinein statt, so führt dies zu sichtbaren Änderungen der polierten Oberfläche: Zuvor glatte Körner zeigen dann eine Treppenstruktur (Abb. 4.15).

Während des DCB-Experiments wurde ein Riss kontrolliert durch das Material getrieben und der Bildausschnitt der "laufenden" Rissspitze nachgeführt. Die Rissausbreitung wurde als digitales Video mit 25 Bildern pro Sekunde aufgezeichnet. Wegen der hohen zeitlichen Auflösung waren auch schnelle Vorgänge erfassbar. Die digitale Verarbeitung erlaubte es, bei der Auswertung verzögerungsfrei zwischen verschiedenen Risspositionen in Inkrementen von 0,04 s bis 1 s hin- und herzuschalten. Dadurch waren Änderungen auf der glatten, mit 1 μ m Schleifmittel polierten Probenoberfläche gut sichtbar.

Alle sichtbaren Domänenumklapp-Vorgänge wurden relativ zur momentanen Rissspitzenposition als Ereignisse in einem Messraster gezählt. Das Messraster bestand aus 1521 Zellen mit einer auf die Probenoberfläche übertragenen Größe von jeweils $5x5 \ \mu m^2$. Bei den verwendeten Vergrößerungen von 200x entsprach die Auflösung des Messrasters (5 μ m) einem Viertel der mittleren Korngröße des grobkörnigen BaTiO₃. Das Messraster wurde mit dem Rissfortschritt verschoben. Durch Akkumulation der Ereignisse wurden Verteilungsdichten der Domänenumklapp-Vorgänge um die Rissspitze gewonnen. Diese Verteilungen geben die Anzahl der Domänenumklapp-Vorgänge als z-Wert in Abhängigkeit des Orts (x, y) an.

Um die Verteilungen der verschiedenen Proben miteinander vergleichen zu können wurde eine Normierung durchgeführt. Dazu wurden alle z-Werte aufsteigend sortiert und akkumuliert. Bezogen auf die Gesamtzahl aller Ereignisse konnten dann die Grenzen für eine kumulative Wahrscheinlichkeit von 10 %, 20 % und 50 % verschiedenen z-Werten zugeordnet werden. Diese Grenzwerte dienten als Iso-Linien der Verteilungen.

Digitale Bildverarbeitung wurde zur Kontrolle herangezogen. Hierbei wurde eine Sequenz von Einzelbildern in Differenzbilder überführt. Diese Differenzbilder gaben die Änderungen vom n-ten zum (n+1)-ten Einzelbild an. Anschließend wurden die Differenzbilder als Zahlenmatrizen entsprechend der Rissspitzenbewegung verschoben, aufsummiert, auf 256 Graustufen normiert und wieder als Bild dargestellt. Abb. 4.15 zeigt dieses Vorgehen anhand von zwei Einzelbildern. Durch Verwendung von 40 Einzelbildern konnte die Prozesszone in ihrer Form und Größe dargestellt werden (Abb. 5.29).

Versuche, das Verfahren der Differenzbild-Superposition auf längere Sequenzen auszudehnen, scheiterten am schlechter werdenden Signal-Rauschverhältnis. Die beim Versuch auftretenden minimalen Bewegungen der beiden Probenschenkel wurden als Veränderung interpretiert und konnten von der Prozesszone nicht unterschieden werden.



Abb. 4.15: DCB-Experiment im Differenzial-Interferenzkontrast bei V=100x. Das Bild links oben zeigt den Ausgangszustand. Die rote Linie markiert den Rissverlauf. Das Bild rechts oben ist 0,2 s später aufgenommen und weist mehrere umgeklappte Domänen auf, z.B. vor dem roten Pfeil. Das dritte Bild zeigt die Differenz der beiden oberen als Graubild. Hierbei bleiben identische Bereiche schwarz, Unterschiede führen zu Aufhellungen. Das Bild rechts unten ist eine Fehlfarbendarstellung dieser Differenzinformation.

4.3 CT-Experimente

4.3.1 Herstellung der CT-Proben

Zur unabhängigen Überprüfung der an der DCB-Anlage erzielten Ergebnisse wurden CT-Proben aus grobkörnigem, mit 0,5 mol% TiO₂ dotiertem Bariumtitanat hergestellt. Die Abmessungen der Proben sind in Abb. 4.16 zu erkennen. Alle Oberflächen wurden geschliffen und die großen Seitenflächen mit 1 µm Diamantpolitur poliert.



Anschließend wurde eine Kerbe mit einer Breite von etwa 420 µm und einer Tiefe von 13 mm mit einer Diamantsäge eingebracht. Diese Kerbe wurde mit einer Rasierklinge und 3 µm Diamantschleifpaste vertieft, um kleiner Kerbradien zu erzielen. Zur Verbesserung des Kontrasts wurde die dem Mikroskop zugewandte Fläche mit ca. 25 nm Gold besputtert.

Abb. 4.16: Geometrie der CT-Proben mit Last F und Risslänge a.

4.3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Die CT-Versuche wurden in einer Universalprüfmaschine des Typs Zwick 1476 durchgeführt. Die CT-Proben wurden dehnungskontrolliert mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1,2 µm/min bis zum Bruch belastet. Dabei wurden die Kraft und der Traversenweg gemessen und die Risslänge mittels eines Long-Distance-Mikroskops, einer CCD-Videokamera und eines Videorecorders bestimmt.

4.4 Torsionsexperimente an Dünnschliffen

4.4.1 Herstellung der Dünnschliffe

Aus einer Platte Polymethylmetacrylat (Hans Kaim GmbH, Warmbronn) wurden Dünnschliffträger mit den Maßen 45,5 x 25 mm² gesägt. Das extrudierte Acrylglas hatte eine Dichte von 1,128 g/cm³ und einen E-Modul von 5,6 GPa. Die Dünnschliffträger hatten eine Ausgangsdicke von ca. 1,8 mm und wurden mittels einer Diamanttopfscheibe auf 1,50 mm plangeschliffen. Aus BaTiO₃/0,5 mol% TiO₂ wurden Proben mit grobkörnigem Gefüge hergestellt. Daraus wurden Scheiben von etwa 1,5 mm Dicke kalt in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und poliert. Die BaTiO₃-Schliffe wurden im Vakuum mit Epoxidkleber bedeckt, um eventuell vorhandene Poren zu füllen. Dann konnten die Schliffe auf die vorbereiteten Acrylglasträger geklebt werden. Nach drei Tagen Aushärtung wurden die Dünnschliffe mit einer Diamantsäge auf eine Dicke von ca. 0,5 mm abgesägt. Weiteres Dünnen auf der Diamanttopfscheibe ergab eine Dicke von 150 μ m. Anschließend wurden die Dünnschliffe von Hand mit SiC-Schleifmedien der Körnung 1200, 2400 und 4000 auf eine Dicke von 50 μ m geschliffen und mit Diamantpolitur auf die Enddicke von ca. 25 μ m poliert.

4.4.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Dünnschliffe wurden in einer im Haus gebauten Torsionsmaschine getestet. Durch vier Mikrometerschrauben konnten die beweglichen Achsen, in denen der Dünnschliffträger steckt, in beide Richtungen gegeneinander verdreht werden (Abb. 4.17). Dabei stellte sich im Dünnschliff ein reiner, homogenen Schubspannungszustand ein /93 Bor/.

Vier Referenzpunkte wurden mit einem Folienschreiber in einem Rechteck um den Dünnschliff auf den Träger aufgemalt. Die Änderungen der z-Positionen der Referenzpunkte wurden optisch mit einer Genauigkeit von 3 μ m gemessen. Da die Referenzpunkte symmetrisch zur Drehachse gelegt wurden, konnte aus vier Höhenmessungen die jeweilige Verdrillung θ [°/m] des Dünnschliffs erhalten werden, die als Maß der Belastung dient.



Abb. 4.17: Photomontage der Torsionsmaschine mit eingelegtem Dünnschliff. Die Torsionsversuche wurden in situ am Polarisationsmikroskop im Durchlicht verfolgt. Die gelb dargestellten Referenzpunkte dienten zur optischen Erfassung des Dehnungszustands.

4.4.3 Winkelmessung zur Orientierungsbestimmung

Um die Orientierung der untersuchten Körner zu bestimmen wurden die mit der (willkürlich ausgewählten) positiven x-Achse eingeschlossenen Winkel am elektronischen Bild vermessen. Dabei wurden jeweils 5 Messungen gemittelt. Es wurde von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

- Domänenwände entsprechen kristallografischen {110}-Ebenen.
- Zwillingsgrenzen entsprechen kristallografischen {111}-Ebenen.
- Die maximale Auslöschung bei gekreuzten Polarisatoren entspricht der kristallografischen (100)-Richtung.

Aus drei unabhängigen Winkeln konnte die Orientierung des betreffenden Korns berechnet werden (Abb. 4.18).



				,	<i>i</i>		
	-0,015	0,983	0,182		0,55	0,589	0,592
g =	-1,0	-0,011	-0,028	g =	-0,343	3 -0,487	0,803
	0,025	0,183	-0,983		[-0,76]	l 0,646	0,066

Abb. 4.18: Beispiele für Winkelmessungen an Domänenwänden, jeweils gegen die positive x-Achse gemessen. Darunter die berechneten Transformationsmatrizen.

Die dritte Zeile der Transformationsmatrix gibt die Orientierung des Korns an. Vektoriell entspricht die Zeile dem normierten z-Vektor des Probenkoordinatensystems \vec{z}_p (die Senkrechte auf die Probenoberfläche) im Koordinatensystem des Korns (zur Definition der Koordinatensysteme und der Transformationsmatrix siehe Abschnitt 3.8.2, S. 35).

Das linke Korn in Abb. 4.18 hat demnach etwa die Orientierung [051], das rechte etwa [111].

Um die Torsionsexperimente quantitativ auswerten zu können, müssen die beteiligten Orientierungen sowohl der Körner als auch der einzelnen Domänen bekannt sein. Aus Winkelmessungen der Domänenwände in einem Korn ist die Orientierung des Korns bestimmbar, jedoch nicht die Orientierungen einzelner Domänen. Kennt man jedoch die Kornorientierung, so sind die in diesem Korn möglichen Domänenorientierungen ebenfalls bekannt.

5 Ergebnisse

5.1 DCB-Versuche an ungepoltem feinkörnigem BaTiO₃

Die Abbildung 5.1 zeigt die Ergebnisse von drei DCB-Experimenten unter mechanischer und elektrischer Belastung. Aufgetragen ist der Risswiderstand gegen die Rissverlängerung Δa , welche der Risslänge abzüglich der Kerbtiefe entspricht. Die elektrische Feldstärke betrug 750 bzw. 1000 V/mm und der Aktorvorschub konstant 0,5 µm/s. Bei sich ausbreitendem Riss wurde das elektrische Feld ein- oder ausgeschaltet.

Die Probe 2-5 wurde zunächst rein mechanisch belastet. Bei einer Rissverlängerung von 4,4 mm wurde das Feld von 1000 V/mm eingeschaltet. Dabei beschleunigte sich die Rissausbreitung zwar kurzzeitig von 40 μ m/s auf eine Geschwindigkeit von über 130 μ m/s; nach wenigen Sekunden fiel jedoch die Geschwindigkeit wieder auf das ursprüngliche Niveau ab. Die



K_{IR}-Kurve zeigte keinen Hinweis auf das Anlegen des elektrischen Felds. Die Proben 2-4 bzw. 2-2, bei denen das Feld während des Versuchs ausgeschaltet wurde, zeigten ein ähnliches Verhalten: kurzzeitige Rissbeschleunigung, jedoch keine merkliche Änderung des Risswiderstands.

Abb. 5.1: Risswiderstandskurven aus drei DCB-Experimenten mit zusätzlichem E-Feld.

Der Risswiderstand der Probe 2-2 war mit etwa 1,3 MPa \sqrt{m} ca. 20 % höher als bei den anderen Proben. Dies ist jedoch eher auf Probleme der Messung zurückzuführen als auf bessere Probeneigenschaften, denn die Probe 2-2 wurde aus demselben gesinterten Block entnommen wie die Proben 2-4 und 2-5. Bei der Messung konnten schon geringe Lageänderungen der Proben (z.B. beim Einführen des Keils) zu Änderungen des Startwerts w₀ der optisch gemessenen Rissöffnung $\delta_1 = w \cdot w_0$ führen. Da die Rissöffnung δ_1 linear in die Berechnung von K_{IR} eingeht, wird durch einen verschobenen Startwert w₀ die gesamte K_{IR}-Kurve parallel verschoben, in ihrem Verlauf jedoch nicht geändert.

5.2 Inverser piezoelektrischer Effekt von grobkörnigem BaTiO₃

Die Messung des inversen piezoelektrischen Effekts erfolgte an ungepolten und gepolten DCB-Proben, die ungekerbt und mechanisch unbelastet waren. Bei kontinuierlicher Feldänderung ergaben sich Feld-Dehnungs-Hysteresen in Form typischer Schmetterlingskurven (Abb. 5.2).



Abb. 5.2: Feld-Dehnungs-Hysteresen einer ungepolten (links) und einer gepolten grobkörnigen DCB-Probe (rechts). Die Dehnung wurde über die gesamte Breite (4mm) der Probe hinweg gemessen. Die maximale Feldstärke betrug ± 1 kV/mm. Die Polung der gepolten Probe erfolgte zuvor bei +6 kV.

Die ungepolte Probe erreichte eine etwa 60 % höhere Dehnung, was vor allem auf 90°-Domänen-Umklapp-Prozesse zurückzuführen ist. Bei der gepolten Probe erzeugte die ursprüngliche Polung eine leichte Asymmetrie der Schmetterlingskurve. Die Dehnung bei +4 kV fiel mit 5*10⁻⁴ etwas höher aus als die bei –4 kV. Dieser Effekt trat nur bei den ersten beiden Feld-Zyklen deutlich hervor. Bei Spannungen von 8 kV (entsprechend 2 kV/mm) erreichten gepolte Proben lineare Dehnungen von etwa 0,9 ‰, ungepolte 1,1 ‰.

Beim DCB-Versuch wurde das elektrische Feld nicht kontinuierlich variiert, sondern mit einem Schalter ein- oder ausgeschaltet, um die eventuelle Reaktion der Probe eindeutig zuordnen zu können. In einer die DCB-Versuche nachahmenden Versuchsführung wurde der inverse Piezoeffekt bei Schaltvorgängen verfolgt (Abb. 5.3).



Beim Einschalten des Feldes reagierten die in Polungsrichtung belasteten Proben innerhalb von 0,1-0,2 s auf die angelegte Spannung. Beim Abschalten dauerte das Abklingen der Spannung (und damit auch der Dehnung) zwischen 4 bis 7 s. Dieser Abkling-Effekt zeigte sich auch bei den Risswiderstandsmessungen in den DCB-Versuchen.

Abb. 5.3: Inverser Piezoeffekt bei Schaltvorgängen entsprechend DCB-Versuch an einer gepolten, ungekerbten DCB-Probe.

Eine wichtige Messgröße im DCB-Versuch ist die Rissöffnung (Abb. 3.3 und 4.11). Sie geht linear in den berechneten Risswiderstand ein (Gleichung 3.2).

Das Anlegen des elektrischen Feldes führte bei gepolten Proben durch den inversen piezoelektrischen Effekt zu einer zusätzlichen Rissöffnung. Dieses sogenannte Aufschnabeln der



DCB-Probe ist der durch den Keil vorgegebenen Rissöffnung überlagert. Ein sehr ausgeprägtes Beispiel dieses Verhaltens zeigt Abb. 5.4. Unter dem Einfluss des Feldes (zwischen den beiden hellblauen Linien) weicht die rote Kurve der Rissweite stark von dem linearen Verlauf der Aktorvorgabe (schwarz) ab.

Abb. 5.4: Aufschnabeln der gepolten DCB-Probe Ba-6 unter elektrischer Belastung. Die grüne Linie stammt aus einer Regression der vom Feld unbeeinflussten Bereiche.

Bei der Berechnung des Risswiderstands würde das Aufschnabeln als eine scheinbare zusätzliche Belastung der Probe eingehen (Gleichung 3.2, S. 32). Dies wäre jedoch falsch, da es sich um eine Reaktion der Probe auf das angelegte elektrische Feld handelte. Unter Feldeinfluss wurden daher bei gepolten Proben stets die Werte einer linearen Regression (z.B. grüne Linie in Abb. 5.4) für die Auswertung verwendet.

Eine quantitative Darstellung des Aufschnabelns gibt Abb. 5.5. Sie ermöglicht den direkten Vergleich mit dem rechten Ast der rechten Schmetterlingskurve in Abb. 5.2. Die "Dehnung"



ist beim Aufschnabeln jedoch um etwa eine Größenordnung höher, da der Abstand zwischen dem feldbelastetem Kerbgrund und der Messposition als Hebel wirkt.

Die Änderung der Spaltweite durch Feldeinfluss ist größer als die Änderung der Spaltweite durch Risswachstum (Vgl. Abb. 5.4 und 5.5).

Abb. 5.5: Aufschnabeln einer gepolten, grobkörnigen DCB-Probe: Änderung der Rissweite als Funktion der angelegten Spannung bei verschiedenen Risslängen. Der Keil wurde zur Messung herausgezogen.

5.3 DCB-Versuche an ungepoltem grobkörnigem BaTiO₃

5.3.1: Versuche ohne elektrisches Feld

Abb. 5.6 zeigt die aus DCB-Versuchen gewonnenen Risswiderstandskurven mehrerer grobkörniger Proben. Aufgetragen ist der Risswiderstand gegen die Rissverlängerung, die der Risslänge abzüglich der Tiefe der Kerbe entspricht. Diese Auftragung ermöglicht den direkten Vergleich mehrerer Proben.

Die Risswiderstandskurven des grobkörnigen BaTiO₃ zeigten ein ausgeprägtes R-Kurven-Verhalten. Beginnend bei einem Wert von etwa 1,3 MPa \sqrt{m} stieg der Risswiderstand bis fast 2,5 MPa \sqrt{m} an. Ein eindeutiges Plateau wurde im Messbereich nicht erreicht, doch wurde vor allem die Kurve der Probe 4B mit zunehmender Risslänge deutlich flacher.



Abb. 5.6: Risswiderstandskurven der grobkörnigen Proben 3C, 4A und 4B.



Wie beim feinkörnigen $BaTiO_3$, zeigte sich auch beim grobkörnigen Material eine deutliche Beschleunigung des Risses beim Zuschalten des Feldes. Die Rissgeschwindigkeit stieg beim Einschalten kurzzeitig auf mehr als das Dreifache an, erreichte bis zu 150 μ m/s, fiel jedoch nach ca. 10 s auf das ursprüngliche Niveau zurück (Abb. 5.7)

Abb. 5.7: Rissverlauf unter Feldeinfluss, Probe F2. Probe F1 zeigte ein analoges Verhalten.



Die zunächst ohne Feld ansteigenden Risswiderstandskurven knickten bei den ungepolten Proben F1 und F2 beim Einschalten des Felds ab (Abb. 5.8). Bezogen auf eine R-Kurve ohne Feldeinfluss fiel der K_{IR}-Wert im Feld um bis zu 25 % ab.

Abb. 5.8: Risswiderstandskurve der ungepolten, grobkörnigen Proben F1 und F2 unter Einfluss eines elektrischen Felds.

Die Risswiderstandskurve der Probe F1, die bei einem Feld von 750 V/mm gemessen wurde, zeigte nach etwa 10 s eine Erholung auf den Wert ohne Feldeinfluss. Bei Probe F2, die mit 1000 V/mm belastet wurde, fiel der Risswiderstand bis zum Ende der Messung kontinuierlich ab.

5.3.2: Versuche mit elektrischem Feld

5.4 DCB-Versuche an gepoltem grobkörnigem BaTiO₃



5.4.1 Elektrisches Feld in Polungsrichtung

Die bei 1,5 kV/mm gepolte Probe Ba-3 wurde während des DCB-Versuchs zeitweise zusätzlich mit einem Feld von 750 V/mm belastet (Abb. 5.9). Das dadurch verursachte Aufschnabeln zeigte sich in einem überproportionalen Anstieg der Rissweite.

Abb. 5.9: Keilbewegung und Rissweite der gepolten Probe Ba-3.

Für die Berechnung des Risswiderstands wurde für die Dauer der Feldwirkung die in Abb. 5.9 grün eingezeichnete Regressions-Gerade verwendet. Nach dem Abschalten des elektrischen Feldes verlief die rote Kurve der Rissöffnung wieder linear.

Kurz nach dem Einschalten des elektrischen Feldes fiel die Rissgeschwindigkeit (rote Kurve



in Abb. 5.10) deutlich ab. Solange das Feld eingeschaltet war wuchs der Riss langsamer als zuvor und danach. Nach dem Abschalten des Feldes erhöhte sich die Rissgeschwindigkeit vorrübergehend. Das Maximum der Rissgeschwindigkeit trat nach ca. 12 s bei einer Risslänge von 7,98 mm auf (gestrichelte Linie in Abb. 5.10).

Abb. 5.10: Risslänge und Rissgeschwindigkeit der gepolten Probe Ba-3.



Die resultierende Risswiderstandskurve zeigte eine Überhöhung im Bereich des Feldeinflusses, diese Überhöhung endete jedoch nicht unmittelbar mit dem Abschalten des Feldes. Nach dem Abschalten dauerte das Abklingen etwa 12 s, was einer Risslänge von 7,98 mm entsprach (gestrichelte Linie in Abb. 5.11).

Abb. 5.11: Risswiderstandskurve der gepolten, grobkörnigen Probe Ba-3 unter Feldeinfluss.

Ein elektrisches Feld in Polungsrichtung bremste den Riss und führte zu einer Erhöhung des Risswiderstands. Die Wirkung des elektrisches Feldes reichte etwa 12 s über den Zeitpunkt des Abschaltens hinaus.

5.4.2 Elektrisches Feld entgegengesetzt zur Polungsrichtung

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes entgegen der ursprünglichen Polungsrichtung zeigte sich ein dem Aufschnabeln entsprechendes Verhalten mit umgekehrtem Vorzeichen (Abb.



5.12). Die rote Kurve der Rissweite blieb im Bereich des Feldes unter einem linearen Verlauf (grün). Wie im Abschnitt 5.2 erläutert, wurde zur späteren Berechnung der Risswiderstandskurve eine lineare Regression verwendet. Wegen der höheren Neigung zu Überschlägen wurde bei einer Feldstärke von 625 V/mm gemessen.

Abb. 5.12: Keilbewegung und Rissweite der gepolten Probe BAT 7.

63



Während die mittlere Rissgeschwindigkeit bei angelegtem Feld um die 5 μ m/s betrug, erreichte der Riss kurz nach dem Ausschalten eine Geschwindigkeit von bis zu 730 μ m/s.

Abb. 5.13: Risslänge und Rissgeschwindigkeit der gepolten Probe BAT 7.

Die Risswiderstandskurve (Abb. 5.14) zeigte einen ähnlichen Verlauf die von Abb. 5.11. Die darin zu erkennende Überhöhung war noch etwas ausgeprägter.



In der Zeit der überhöhten Rissgeschwindigkeit nach dem Ausschalten erreichte der Riss in 7 s eine Länge von 5,82 mm, gekennzeichnet durch die gestrichelte hellblaue Linie. In dieser Zeitspanne klang die Feldwirkung ab (siehe Abb. 5.3).

Abb. 5.14: Risswiderstandskurve der grobkörnigen Probe Bat-7 unter Feldeinfluss, Feld entgegen Polungsrichtung.

Ein elektrisches Feld entgegen der Polungsrichtung bremste den Riss und führte zu einer Erhöhung des Risswiderstands. Die Wirkung des elektrisches Feldes reichte etwa 7 s über den Zeitpunkt des Abschaltens hinaus.

Unter dem Einfluss des Feldes wurde das Risswachstum deutlich verlangsamt. Beim Aus-

schalten stieg die Rissgeschwindigkeit vorübergehend extrem an (Abb. 5.13).

5.5 CT-Versuche an ungepoltem grobkörnigem BaTiO₃:

Die CT-Versuche (Compact Tension) dienten zur Kontrolle und Absicherung der Ergebnisse aus den DCB-Versuchen. Die Proben wurden mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von



1,2 μ m/min belastet. Je nach der Tiefe der Kerbe setzte das Risswachstum bei Lasten zwischen 55 und 75 N ein. Die Rissgeschwindigkeiten betrugen anfangs nur 2-6 μ m/s. Bei einer Risslänge von 10,5-11 mm stieg die Rissgeschwindigkeit so stark an, dass eine weitere Auswertung unmöglich wurde. Gleichzeitig fiel die Last ab (Abb. 5.15).

Abb. 5.15: Kraftverlauf und Rissgeschwindigkeit bei CT-Versuchen am Beispiel CT-BT 3.

Die Risswiderstandskurven stimmten in ihrem Verlauf gut mit den DCB-Ergebnissen überein (siehe Abb. 5.6). Sie zeigten ebenfalls ein ausgeprägtes R-Kurvenverhalten. Für kurze Risse



lag K_{IR} bei 0,9 MPa \sqrt{m} und stieg für lange Risse bis auf 1,5 MPa \sqrt{m} an (Abb. 5.16). Wegen des starken Anstiegs der Rissgeschwindigkeit war die Auswertung nur bis zu Rissverlängerungen (ab Kerbgrund) von etwa 2,5 mm möglich. In diesem Bereich wurde zwar kein Plateau erreicht, die Kurven wurden jedoch eindeutig flacher.

Abb. 5.16: Risswiderstandskurven dreier grobkörniger CT-Proben.

5.6 Dünnschlifftorsion

In Torsionsexperimenten an Dünnschliffen konnte das Umklappen der Domänen unter mechanischer Beanspruchung gut beobachtet werden (Abb. 5.17). Sofern die kristallographische Lage der beteiligten Spezies und die äußere Beanspruchung bekannt sind, können grundlegende quantitative Aussagen über den Zusammenhang zwischen angelegter mechanischer Spannung und der Reaktion der Domänen gemacht werden. Diese können die Basis für ein später zu entwickelndes Modell der Prozesszone vor der Rissspitze bilden, deren Größe z.B. direkt mit der unteren Schwellspannung für Domänenbewegung korreliert ist /91 Lut/.



Abb. 5.17: Polarisations-Durchlichtaufnahmen eines Torsionsexperiments: Links neutral, rechts unter Spannung bei einer Verdrillung $\theta = 125$ °/m. Die Drehachse verlief horizontal. Rote Pfeile zeigen Domänenwandbewegungen an. Das Korn in der Bildmitte zeigte [111]-Orientierung (siehe auch Abb. 4.18 rechts, S. 55).

Im linken Bild von Abb. 5.17 erkennt man als Teil des typischen Fischgrätenmusters purpurfarbene Streifen, die ihrerseits wieder Domänen enthalten. Diese Streifen, welche die erste Hierarchie der Domänenstruktur bildeten, wurden bei angelegter Schubspannung (rechtes Bild) eingeschnürt, während sich die dazwischen liegenden Bereiche ausdehnten. Über die Größen der Domänen innerhalb der zweiten Hierarchie kann aufgrund der beschränkten Ortsauflösung keine Aussage gemacht werden. Der Begriff "Umklappen" suggeriert einen schlagartigen, plötzlichen Vorgang, dies war jedoch die Ausnahme. Ein plötzliches Umklappen aller Domänen eines Korns wurde nur bei kleineren (unter 2 μ m), homogenen Körnern und auch nur bei höheren Schubspannungen (> 100 MPa) beobachtet.



Abb. 5.18: Polarisations-Durchlichtaufnahmen eines Torsionsexperiments bei unterschiedlichen Belastungszuständen (1-6) aufgrund zunehmender Verdrillung θ . Vom neutralen Zustand (1) wurde bis $\theta = +125$ % verdrillt (3), entlastet (4) und entgegengesetzt bis $\theta = -125$ % tordiert (6). Die Drehachse verlief im Bild horizontal. Rote Pfeile zeigen auf bewegliche, weiße Pfeile zeigen auf unbewegliche Domänenwände. Die angegebenen Verdrillungen entsprechen linear-elastischen Spannungen von bis zu 167 MPa (berechnet aus Gleichung 3.5).

Die Gefügeaufnahmen in Abb. 5.18 zeigen eine Vielzahl von Änderungen der Domänenkonfiguration in Abhängigkeit vom Grad der Verdrillung.

Eine linear-elastische Umrechnung der Verdrillung in Schubspannungen ergab, dass erste Änderungen der Domänenkonfiguration bei einem Schwellwert von etwa 25 MPa begannen. Aus diesem Schwellwert und lässt sich die Größe der Prozesszone vor einer Rissspitze abschätzen /91 Lut/:

$$h = \frac{\sqrt{3}}{12\pi} (1+\nu)^2 \left(\frac{K_{Tip}}{\sigma_c}\right)^2$$
(5.1)

Die Größe h bezeichnet die halbe Prozesszonenhöhe. Mit angenommenen Werten für die Querkontraktion v = 0,315, die Spannungsintensität an der Rissspitze $K_{Tip} = 1$ MPa \sqrt{m} , die Schwellspannung $\sigma_c = 25$ MPa folgt:

als Abschätzung der Prozesszonengröße.

Ein analoger Prozess der Einschnürung wie in Abb. 5.17 fand in einem Korn statt, das in Abb. 5.18 rechts oben zu erkennen ist. Durch den Vergleich der beiden maximal belasteten Zustände (3 und 6) wird die Symmetrie deutlich: Streifen, die sich bei Verdrillung zu positiven Winkeln ausdehnten, wurden bei Verdrillung zu negativen Winkeln eingeschnürt. Ein weiteres Zustellen hätte zum völligen Verschwinden dieser Orientierungen geführt.

Bei zunehmender Torsionsbelastung bewegten sich die meisten Domänenwände, allerdings nicht alle. Ein Beispiel für eine unbewegliche Domänenwand zeigen die weißen Pfeile in Abb. 5.18. Daneben fanden sich Zwillingsgrenzen, die ebenfalls unbeweglich waren (Abb. 5.19).



Abb. 5.19: Untersuchtes Korn mit Zwilling, Übersicht und Winkelmessungen. Die gekreuzten Pfeile geben die Stellung der Polarisatoren an.



Abb. 5.20: Änderungen der Domänenkonfiguration bei Torsion in beide Richtungen sowie Dehnungszustand nach Hauptachsentransformation analog zu Abb. 3.9. Unterhalb der horizontal verlaufenden Zwillingsgrenze treten drei Typen der ersten Hierarchie auf, im weiteren mit weiß, blau und türkis bezeichnet. Darunter eine perspektivische Ansicht des tordierten Trägers zur Verdeutlichung der Verdrillung sowie das Probenkoordinatensystem ($x_py_pz_p$).

Aus den Winkeln der Zwillingsgrenze $\{111\}$, der Domänenwände $\{110\}$ und der Dunkelstellung $\langle 100 \rangle$ ergab sich die Orientierung des Korns in Abb. 5.20 zu $[1\overline{17}]$. In der unteren Hälfte des Korns zeigten sich genau drei verschiedene Typen der ersten Hierarchie, die als weiße, blaue und türkise Streifen in Erscheinung treten (Abb. 5.20 Mitte). Die Streifen reagierten unterschiedlich auf die Torsion, z.B. dehnten sich türkise Streifen in Abb. 5.20 rechts aus und sind links beinahe verschwunden. Die im Korn auftretenden Streifen wurden mittels quantitativer Metallographie für die verschiedenen Dehnungszustände ausgemessen (Abb. 5.21). Die Flächenanteile entsprechen dabei den Volumenanteilen.



Abb. 5.21: Quantitative Änderung der Gefügeanteile unterschiedlicher Typen in Abhängigkeit zur angelegten Schubdehnung. Darunter eine perspektivische Ansicht des tordierten Trägers zur Verdeutlichung der Verdrillung.

Aus der Summe der Beträge ergibt sich eine mechanische Polarisationskurve für alle drei Typen. Das Ergebnis erinnert an eine Hystereseschleife. Allerdings ist die Aufspaltung klein, verglichen mit der Messungenauigkeit.



Abb. 5.22: Summenkurve der Änderungen aus Abb. 5.21. Darunter eine perspektivische Ansicht des tordierten Trägers zur Verdeutlichung der Verdrillung.
5.7 Rissmorphologie in fein- und grobkörnigem BaTiO₃

Im fein- wie im grobkörnigen BaTiO₃ traten sowohl trans- als auch interkristallines Risswachstum auf. Die Rissmorphologie war jedoch sehr verschieden. Beim feinkörnigen BaTiO₃ war der Rissverlauf glatt und gerade, die Bruchflächen wirkten makroskopisch betrachtet glasartig (Abb. 5.23 links). Beim grobkörnigen BaTiO₃ zeigten sich Seitenrisse, Rissablenkung, Rissüberbrückung sowie Domänenumklapp-Vorgänge (Abb. 5.23 rechts). Die entstandenen Brücken entlasteten die Rissspitze. Der Rissverlauf war zwar gezackt, der Rissfortschritt war jedoch - von kurzen Haltezeiten an Hindernissen abgesehen - gleichmäßig.



Abb. 5.23: Rissausbreitung in DCB-Proben. Die linke rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt den glatten und geraden Rissverlauf im feinkörnigen BaTiO₃. Im Gegensatz dazu sind auf der rechten Aufnahme (Laser-Scanning-Mikroskop Zeiss LSM 310) eines Risses im grobkörnigen BaTiO₃ Rissverzweigungen und Rissablenkung zu erkennen.

Abb. 5.24 zeigt einen Risspfad in niedriger Vergrößerung über ca. 1,5 mm hinweg. Neben vielen Seitenrissen, die z.B. das helle Korn in der Bildmitte aus dem Gefüge herausgehoben haben, ist das "Mäandern" des Risses gut zu erkennen, das auch bei umwandlungsverstärkten Keramiken auftreten kann /91 Lut/. Die lokale Rissausbreitungsrichtung schwankt um mehr als 90°.



Abb. 5.24: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Risspfads in grobkörnigem BaTiO₃.

Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Bruchmorphologie wurde anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchoberflächen vor und nach dem Einschalten des elektrischen Feldes untersucht (Abb. 5.25). Die linke Aufnahme entstand bei einer Risslänge von 3,96 mm, die rechte bei einer Risslänge von 7 mm. Das Feld wurde dazwischen bei einer Risslänge von 5 mm eingeschaltet.

Der Bruchverlauf war in beiden Fällen überwiegend transkristallin. In Bereichen großer Rissgeschwindigkeit, also kurz nach dem Zuschalten des Feldes, erschien die Bruchfläche glatter, ein eindeutiger Wechsel des Bruchmodus wurde jedoch nicht gefunden.



Abb. 5.25: Bruchfläche der grobkörnigen, gepolten Probe 2A. Die Feldrichtung verlief parallel zur Polungsrichtung, senkrecht zur abgebildeten Bruchfläche.

5.8 Die Prozesszone in grobkörnigem BaTiO₃

Bei DCB-Experimenten, die im Auflichtmikroskop durchgeführt wurden, konnte – wie bereits dargelegt - mittels Differenzial-Interferenzkontrast die Prozesszone auf der Probenoberfläche in situ beobachtet werden (Abb. 5.26).



Durch die hohe z-Auflösung des Differenzial-Interferenzkontrasts wurde die geringfügige Reliefbildung auf der ungeätzten Oberfläche sichtbar. Eine erste Abschätzung für die Größe der Prozesszone lieferte einen Radius von etwa 150 µm. Dieser Wert stimmt in seiner Größenordnung mit der Abschätzung aus der Dünnschlifftorsion überein.

An feinkörnigem, lanthandotiertem BaTiO₃ wurde keine Prozesszone gefunden. Dies ist wahrscheinlich auf die mittlere Korngröße von nur 0,4 µm zurückzuführen.

Abb. 5.26: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Prozesszone in grobkörnigem, ungepoltem BaTiO₃. Die Korngröße der Keramik betrug etwa 20 µm. Von oben nach unten wuchs der rot markierte Riss von links nach rechts. Die Einzelbilder hatten einen zeitlichen Abstand von einer Sekunde. Der rote Pfeil markiert die momentane Position der Rissspitze. Innerhalb der schwarzen Kreise mit einen Radius von 150 µm fanden sich durch den sich ausbreitenden Riss verursachte streifige Strukturen an zuvor glatten Stellen. Diese entstanden durch das Umklappen von Domänen. Zur genaueren Bestimmung der Größe und Form der Prozesszone wurde an ungepoltem und gepoltem, grobkörnigem BaTiO₃ die Prozesszone - wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben - ausgemessen. Das Ergebnis der manuellen Auszählungen sind Verteilungen der Umklapp-Ereignisse auf der Probenoberfläche. Die Rissspitze (weißer Pfeil) liegt im Ursprung bei (0;0).



Abb. 5.27: Prozesszone in ungepoltem BaTiO₃. Die Legende im linken Bild gibt die den Zahlen der Ereignissen pro Messzelle zugeordneten Farben an. Das Maximum (rot) wird bei der Rissspitze erreicht. Das rechte Bild stellt eine Normierung auf die Gesamtzahl aller Ereignisse dar. Innerhalb des roten Bereichs liegen 50 % aller Domänenumklapp-Vorgänge. Es wurden insgesamt 1696 Umklapp-Vorgänge bei einer Risslänge von 0 bis 3,7 mm erfasst, d.h. 458 pro mm.

Die Häufigkeitsverteilung (Abb. 5.27 links) reichte in ihrem Streubereich (blau) bis zu einer Höhe von 75 µm (entsprechend h in Gl. 5.1). Allerdings waren hier nur noch einzelne Domänenumklapp-Vorgänge zu beobachten, wodurch der äußere Rand zufällige Ein- und Ausbauchungen aufweist. Zur Angabe einer reproduzierbaren und vergleichbaren Geometrie der Prozesszone eignet sich der äußere Rand daher nicht.

Abhilfe schaffte erst eine geeignete Normierung. Abb. 5.27 zeigt rechts dieselbe Verteilung nach einer Normierung bezüglich der Gesamtzahl aller Ereignisse. Innerhalb der roten Kernzone fanden 50 % aller Umklapp-Vorgänge statt. Die Grenzlinie der Kernzone verläuft bei 5,3 Einzelereignissen pro Rasterzelle und definiert die Prozesszone erheblich besser als deren äußerster Rand. Die rote Kernzone um die Rissspitze hatte die Form einer Ellipse, die Länge der Halbachsen betrug 15 bzw. 25 μ m. Das Zentrum der Ellipse lag knapp 10 μ m vor der Rissspitze. Von der Rissspitze aus betrachtet lag der maximale Radius bei 30 μ m unter einem Winkel von etwa 45° nach vorn.

Um den Einfluss der Polung zu ermitteln wurde die Prozesszone - unter ansonsten identischen Bedingungen - an mit 1,5 kV/mm gepoltem BaTiO₃ ausgemessen (Abb. 5.28). Es wurden 1230 Domänenumklapp-Vorgänge auf einer Risslänge von 0 bis 5,5 mm erfasst, entsprechend 223 pro mm.



Abb. 5.28: Prozesszone in gepoltem BaTiO₃. Die Polung erfolgte quer zur Rissausbreitungsrichtung. Ansonsten wie Abb.5.27.

Das Maximum (rot) wurde wie zuvor an der Rissspitze erreicht, war jedoch höher und fiel steiler nach außen ab. Die maximale Höhe des Streubereichs betrug wie zuvor 75 μ m. Die Kernzone mit 50 % aller Domänenumklapp-Vorgänge war deutlich kleiner. Sie hatte ebenfalls die Form einer Ellipse mit den Halbachsenlängen 8 und 20 μ m. Von der Rissspitze aus betrachtet lag der maximale Radius bei 23 μ m unter einem Winkel von etwa 45° nach vorn.

Die Größe der Prozesszone in gepoltem BaTiO₃ war deutlich kleiner als in ungepoltem BaTiO₃. Bezogen auf die Fläche der Kernzonen war die Prozesszone in gepolten BaTiO₃ weniger als halb so groß wie die Prozesszone in ungepolten BaTiO₃. Die Zahl der Domänenumklapp-Vorgänge bezogen auf die Risslänge betrug ebenfalls nur die Hälfte. Zur Kontrolle der Prozesszonenauswertung wurde eine Sequenz von 40 Einzelbildern mittels digitaler Bildverarbeitung untersucht. Die Einzelbilder stammten von einem DCB-Versuch an ungepoltem BaTiO₃. Aus einer Superposition der Differenzbilder wurde das in Abb. 5.29 wiedergegebene Ergebnis berechnet.



Abb. 5.29: Prozesszone in ungepoltem BaTiO₃. Fehlfarbenaufnahme aus Bildverarbeitung entsprechend Abb. 4.15 unten, jedoch aus 40 Einzelbildern. Die Legende gibt den Betrag der akkumulierten Änderungen in einer Skala von 0 (keine Änderung) bis 255 an. Der Rissverlauf und die Rissspitze sind durch den weißen Pfeil angezeigt. Zum Vergleich die 50 %-Kernzone aus Abb. 5.27 im gleichen Maßstab.

Die ermittelte gelb-rote Prozesszone war elliptisch mit Halbachsenlängen von etwa 23 μ m und 15 μ m. Damit entsprach sie in Form und Größe weitgehend der 50 %-Kernzone aus Abb. 5.27, die Halbachsenlängen von 25 μ m bzw. 15 μ m aufwies.

6 Diskussion

6.1 DCB-Versuche an ungepoltem feinkörnigem BaTiO₃

Die aus den Messungen an relativ feinkörnigem Material (0,4 µm) ohne elektrisches Feld gewonnenen R-Kurven verliefen im Rahmen der Messgenauigkeit waagrecht, d.h. die Proben zeigten kein R-Kurven-Verhalten. Damit entspricht der gemessene Risswiderstand von 1 MPa√m der Bruchzähigkeit dieses Materials. Der in Abb. 5.1 gezeigte Verlauf stimmt mit den CT-Ergebnissen von Meschke et al. weitgehend überein, welche an Proben mit einer mittleren Korngröße von 0,7 µm und etwas höherer Porosität gemessen wurden /97 Mes/. Der dort beobachtete kleine R-Kurven-Effekt beschränkte sich auf die ersten 100 µm Risslänge. Es ist fraglich, ob bei einer fast halbierten Korngröße überhaupt noch ein R-Kurven-Effekt auftritt, da so kurze Risse bei der DCB-Messung nicht erzeugt werden konnten. Der Initial-Riss war meist deutlich länger als 100 µm. Nach /90 Arl/ liegen die Körner unterhalb einer Größe von 1 µm zunehmend als ein-domänige Teilchen vor. Domänenprozesse vor der Rissspitze spielen dann praktisch keine Rolle mehr, da hierfür sehr viel höhere Spannungen erforderlich wären. Das Umklappen ein-domäniger Körner wurde bei Dünnschlifftorsion erst bei hohen Spannungen beobachtet, bei denen bereits Mikro-Rissbildung einsetzte.

Beim Zu- und Abschalten des elektrischen Feldes wurde eine vorübergehende Rissbeschleunigung festgestellt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Rostek an BaTiO₃-Kondensatorkeramik /96 Ros/. Die Tatsache, dass sich Zu- und Abschalten gleich auswirken, deutet auf einen Schalteffekt hin. Dies stünde im Gegensatz zur Erklärung von Cao und Evans /94 Cao/. Sie vermuteten eine Proportionalität des elektrischen Spannungsintensitätsfaktors zum angelegten Feld. Demzufolge müsste sich Zu- und Abschalten unterschiedlich auswirken. Das Abschalten des elektrischen Feldes sollte die Spannungsintensität an der Rissspitze verringern und so den Rissfortschritt bremsen. Das Gegenteil scheint jedoch eingetreten zu sein. Eine mögliche Erklärung bot Zickgraf an /96 Zic/. Er untersuchte den Einfluss der Wellenform der angelegten Spannung bei zyklischem Risswachstum in Multilayer-Aktoren. Bei Verwendung einer trapezförmigen Spannungskurve statt einer Sinusschwingung zeigte sich erhöhtes Risswachstum. Demnach beeinflusste der zeitliche Verlauf der angelegten Spannung die Rissausbreitung.

Ein zusätzliches elektrisches Feld bewirkte – trotz kurzzeitiger Rissbeschleunigung - keine signifikanten Änderungen der Risswiderstandskurven.

6.2 Versuche an ungepoltem grobkörnigem BaTiO₃ ohne Feld

Beim grobkörnigen BaTiO₃ betrug die mittlere Korngröße etwa 20 µm. Dadurch kommt es vor der Rissspitze zur Ausbildung einer Prozesszone, und auch die Rissmorphologie ändert sich im Vergleich zu feinkörnigen Proben drastisch. Somit wirken Verstärkungsprozesse sowohl vor der Rissspitze, als auch entlang den Rissflanken.

Die Beiträge der Prozesszone und der Rissflanken-Wechselwirkung zur Risswiderstandserhöhung lassen sich abschätzen:

McMeeking und Evans untersuchten, wie sich die Prozesszonengröße auf die R-Kurve auswirkt /82 McM/. Danach führt eine Prozesszone mit der (halben) Höhe h zu einem ansteigenden Risswiderstand, bis die Risslänge 4-6 h erreicht. Setzt man für h = 75 μ m an (die maximale Ausdehnung in Querrichtung der Verteilung aus Abb. 5.27), so sollte die R-Kurve des ungepolten BaTiO₃ bei einer Risslänge von maximal 450 μ m in ein Plateau münden. Tatsächlich steigt die R-Kurve jedoch auch nach mehreren Millimetern noch an (siehe Abb. 5.6). Der anhaltende Anstieg kann also nicht allein durch die Prozesszone bewirkt worden sein.

Mit den in /90 Meh, 90 Eva/ verwendeten Beziehungen lässt sich der Einfluss der Prozesszone auf den Risswiderstand abschätzen und so von anderen Mechanismen isolieren. Für die mechanische Energiefreisetzungsrate G_{IC} gilt:

$$G_{IC} = G_{IC}^0 + 2f h \sigma_c \varepsilon_s \tag{6.1}$$

mit G_{IC}^0 der Energiefreisetzungsrate ohne Prozesszoneneinfluss, f dem Volumenanteil umklappender Domänen, h der (halben) Prozesszonenhöhe, σ_c der Schwellspannung für den Umklapp-Prozess sowie ε_s der beim Umklappen erzielten Dehnung.

Die Energiefreisetzungsrate ohne Prozesszone lässt sich aus den DCB-Ergebnissen des feinkörnigen BaTiO₃ mit 25 J/m² entnehmen, wenn man die Beziehung

$$G_{IC}^{0} = \frac{\left(K_{IC}^{0}\right)^{2}}{E}$$
(6.2)

verwendet, mit $K_{IC}^0 = 1$ MPa \sqrt{m} und E = 105 GPa. Die (halbe) Prozesszonenhöhe h lässt sich aus Abb. 5.27 entnehmen (h = 75 µm). Die Schwellspannung für den Umklapp-Prozess wurde bei der Dünnschlifftorsion bestimmt: $\sigma_c = 25$ MPa, in guter Übereinstimmung mit Werten für PZT /90 Meh, 93 Cao, 96 Sch/. Die beim Umklappen erzielte Dehnung ergibt sich aus dem Achsenverhältnis der Elementarzelle zu $\varepsilon_s = \frac{c}{a} - 1 = 0,01$. Der Volumenanteil umklappender Domänen f, beträgt bei ungepoltem BaTiO₃ unter Annahme einer Zugbelastung maximal 2/3. Dies würde jedoch (vereinfacht) bedeuten, das alle Domänen umklappen, die nicht bereits senkrecht zum Riss orientiert sind, d.h. ein Riss würde alle verfügbaren Domänen ausrichten, was unwahrscheinlich ist. Einen realistischeren Wert für f kann man dem Experiment entnehmen (siehe Abb. 5.27):

Die gesamte Risslänge betrug hier 3,7 mm, was 740 Messzellen des verwendeten Rasters von $5x5 \ \mu\text{m}^2$ entsprach. Die maximale Breite des beeinflussten Streifens betrug 150 μm oder 30 Messzellen (entspricht 2 h). Insgesamt hätten also Umklapp-Vorgänge in 22200 Zellen registriert werden können, gefunden wurden jedoch nur 1696, was etwa 8 % entspricht. Setzt man

diesen Wert in (6.1) ein, dann ergibt sich: $G_{IC} = 25 \frac{J}{m} + 2 \cdot 0,08 \cdot 75 \cdot 25 \cdot 0,01 \frac{J}{m} = 28 \frac{J}{m}$,

woraus für den Risswiderstand folgt, dass die Prozesszone allein eine Steigerung von 1 MPa√m auf 1,18 MPa√m bewirkt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen z.B. von Mehta und Virkar für tetragonales PZT /90 Meh/. Um die im Experiment beobachteten höheren Risswiderstände zu erklären, schlugen sie Mikrorissbildung als zusätzlichen Mechanismus vor. Die in den DCB- und CT-Experimenten gemessenen Risswiderstände sind durch die Prozesszone allein jedenfalls nicht zu erklären, hierfür kommen vor allem Rissflanken-Wechselwirkungen in Frage. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Kopplung beider Mechanismen, sofern das Auftreten der Prozesszone die Risssausbreitung ändert und somit die Rissflankenwechselwirkung erhöht.

Wie in Abb. 5.24 ersichtlich verläuft die Rissausbreitung nicht geradlinig, vielmehr mäandert der Riss mit einer "Wellenlänge" von einigen hundert µm. Dies könnte durch die Prozesszone verursacht werden. Finden Umklapp-Prozesse in einem Korn statt, so betreffen sie meist das gesamte Korn, da die erste Hierarchie von Domänen meist das gesamte Korn durchläuft (siehe z.B. Abb. 3.5 a).

Klappen die Domänen eines einzelnen Korns durch die vor der Rissspitze herrschende Zugspannung um, so wird die Zugspannung dadurch lokal abgesenkt. Ein solches Korn würde rissablenkend wirken (Abb. 6.1 links). Wird die Zahl der Umklapp-Vorgänge durch eine Polung reduziert, so steigen dadurch die Schrittweite und die Ablenkwinkel an, der R-Kurven-Effekt bliebe aber zunächst erhalten. Erst wenn der Abstand zwischen den umklappenden Körnern zu groß wird, verläuft der Riss weitgehend unbeeinflusst und gerade (Abb. 6.1 rechts). Ein ähnliches Verhalten wurde von Lutz und Claussen für Komposit-Keramiken mit eingelagerten umwandlungsfähigen Teilchen beschrieben /91 Lut/.



Abb. 6.1: Modellvorstellung zur Auswirkung der Polung

Die an CT-Proben gemessenen R-Kurven ergaben Startwerte für K_{IC} von 0,9 MPa \sqrt{m} . Der Risswiderstand stieg bis auf 1,5 MPa \sqrt{m} bei einer Risslänge von 2 mm. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Meschke et al., die einen Startwert von 0,9 MPa \sqrt{m} und einen Plateauwert von 1,3 MPa \sqrt{m} angaben, welche allerdings an Proben mit etwas höherer Porosität (ca. 5 %) gemessen wurden /97 Mes/.

Die Risswiderstandskurven der CT-Proben stimmten in ihrem Verlauf gut mit den Ergebnissen der DCB-Versuche überein. Die Absolutwerte des Risswiderstands lagen jedoch in allen Fällen etwa 25 % unter den Ergebnissen der DCB-Experimente. Diese systematische Abweichung konnte erst durch eine 3D-Finite-Element-Simulation der Rissfront der DCB-Probe (zumindest teilweise) geklärt werden.



Abb. 6.2: Durch numerische Iteration berechneter Verlauf der Rissfront in einer DCB-Probe mit Führungsnut /00 Kun/.

Dabei wurde die genaue Belastungs-Situation berücksichtigt und iterativ diejenige Geometrie der Rissfront berechnet, die eine konstante Spannungsintensität über den Verlauf der Rissfront aufweist /00 Kun/. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abb. 6.2 dargestellt. Für die DCB-Probe ergab sich eine schräge Rissfront, wodurch die an der Oberfläche gemessenen Risslängen zu kurz ausfielen (siehe auch Abb. 4.13).

Bezieht man die schräge Rissfront in die Auswertung ein /00 Kun/, so erniedrigen sich vor allem die K_{IR}-Werte für kurze Risslängen. Hier zeigt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen DCB- und CT-Ergebnissen (Abb. 6.3). Für Risslängen größer als ca. 1mm differieren die Resultate allerdings nach wie vor, weshalb die Korrektur nur beispielhaft bei der Probe 3C implementiert wurde.



Abb. 6.3: Aus 3D FEM resultierende Korrektur der Risswiderstandswerte einer DCB-Messung (Probe 3C aus Abb. 5.6). Zum Vergleich die drei CT-Messungen aus Abb. 5.16.

6.3 Versuche an ungepoltem grobkörnigem BaTiO₃ mit Feld

Beim Einschalten des elektrischen Feldes änderte sich der Proben-Zustand aufgrund von 90°-Domänen-Umklapp-Prozessen, die einen zusätzlichen, ferroelastischen Dehnungsbeitrag lieferten (siehe Abb. 5.2). Dieser zusätzliche Beitrag war bei 1 kV/mm noch nicht erschöpft, wie die bei 2 kV/mm erzielten Dehnungen belegen (siehe Abschnitt 5.2).

Es wäre zu erwarten, dass durch die In-Situ-Polung bei laufendem Riss die Prozesszone vor der Rissspitze analog zu Abb. 5.27 bzw. 5.28 verkleinert wird, wodurch allerdings der R-Kurven-Verlauf nicht erklärt werden kann.

Das Abknicken der Risswiderstands-Kurven in Abb. 5.8 deutet auf eine die Rissausbreitung fördernde Wirkung des elektrischen Felds bei ungepolten Proben hin, ganz im Gegensatz zu den Ergebnissen bei gepolten Proben. Der Verlauf bei der mit 750 V/mm belasteten Probe zeigt einen kurzzeitigen Einschalt-Effekt, der nach einigen Sekunden wieder abklang. Das Gleichgewicht zwischen Rissöffnung und Risslänge, das durch Gleichung 3.2 (S. 32) beschrieben wird, wurde durch die In-Situ-Polung kurzzeitig gestört. Dabei traten hohe Rissgeschwindigkeiten auf (Abb. 5.7).

Erreicht der Riss in dieser Phase zu große Risslängen, kann er aufgrund der beschränkten Laufstrecke des Aktors nicht mehr kritisch belastet werden und verläuft unterkritisch. Dies könnte bei der mit 1000 V/mm belasteten Probe passiert sein, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von McHenry und Koepke an ungepolten Proben, die ebenfalls bei laufendem Riss unter elektrisches Feld gesetzt wurden /83 McH/.

Vor der Rissspitze des nicht-leitenden Risses gibt es eine Zone mit deutlicher Feld-Überhöhung, die bei laufendem Riss durch die Probe wandert /97 Gao/. Dabei durchquert die Zone Bereiche der Probe, die zuvor nur einem niedrigeren, homogenen Feld ausgesetzt waren. Wählt man das außen angelegte Feld so, dass die Polung im Volumen nur teilweise stattfindet, finden vor der Rissspitze ständig weitere 90°-Domänen-Umklapp-Prozesse statt. Diese kontinuierliche Polung könnte das Erreichen eines Gleichgewichts innerhalb üblicher Proben-Abmessungen ebenfalls verhindern. Zwischen Gleich- und Wechselspannungsfeldern besteht insofern kein Unterschied, solange die Domänen der angelegten Spannung mit der gewählten Frequenz folgen können, was bei den Experimenten von Cao und Evans der Fall war /94 Cao/.

6.4 Versuche an gepoltem grobkörnigem BaTiO₃ ohne Feld

Der Einfluss einer Polung quer zur Rissausbreitungs-Richtung auf die R-Kurven ist in Abb. 6.4 dargestellt.

Einerseits lagen die R-Kurven für gepoltes und ungepoltes BaTiO₃ innerhalb einer Schwankungsbreite von 10-15 %, unterschieden sich also um maximal 0,3 MPa \sqrt{m} . Andererseits unterschied sich die Prozesszonengröße (bezogen auf die 50-%-Zone in Abb. 5.27 bzw. 5.28) um mehr als die Hälfte. Die Zahl der Umklapp-Vorgänge pro mm Risslänge halbierte sich durch die Polung. Daher kann der Einfluss der Prozesszone auf die R-Kurve nicht größer sein als etwa 0,6 MPa \sqrt{m} .



*Abb. 6.4: Vergleich zwischen zwei gepolten (rot) und drei ungepolten DCB-Proben aus grobkörnigem BaTiO*₃.

Der Anstieg des Risswiderstands von 1,3-1,4 MPa \sqrt{m} auf 2,5 MPa \sqrt{m} ist daher vor allem durch die Rissmorphologie und das grobkörnige Gefüge zu erklären (siehe Abb. 5.23 und 5.24). Die verschiedenen Rissflanken-Wechselwirkungen führen zu einer mit zunehmender Risslänge stärker werdenden Abschirmung der Rissspitze. Um die Abschirmung zu überwinden, muss die außen angelegte Belastung erhöht werden, die an der Rissspitze herrschende Spannungsintensität K_{ITip} bleibt jedoch konstant. Diese Betrachtung erlaubt die Diskussion der einzelnen Beiträge, entsprechend /84 Wie/ bzw. /97 Bar/.

$$K_{IR}(a) = K_{ITip} + K_{IShield}(a)$$
(6.3)

Das Spannungsfeld vor der Rissspitze ist für die Prozesszone verantwortlich, die somit unabhängig von der Risslänge sein sollte. Der R-Kurven-Effekt entsteht durch die oben erwähnten Abschirmungs-Mechanismen, die mit steigender Risslänge zunehmen und Beiträge zu K_{IShield} liefern. Beim feinkörnigen BaTiO₃ sollte K_{IShield} keine Rolle spielen, K_{ITip} enthält hier auch keine Beiträge der Prozesszone. Somit kann der reine Prozesszonen-Beitrag aus einem Vergleich der Startwerte der R-Kurven des fein- und grobkörnigen BaTiO₃ entnommen werden. Es ergibt sich eine Differenz von 0,3 MPa√m als Maß für den Prozesszonen-Beitrag, in sehr guter Übereinstimmung mit /90 Meh/. Der Beitrag der Rissflanken-Wechselwirkungen zur R-Kurve beträgt für lange Risse etwa 1,2 MPa√m.

6.5 Versuche an gepoltem grobkörnigem BaTiO₃ mit Feld

In den Abb. 5.3 bis 5.5 wurde das Aufschnabeln einer DCB-Probe der linear gemessenen piezoelektrischen Dehnung gegenübergestellt. Die gemessene Rissweitenänderung bei der maximalen Feldstärke von 750 V/mm lag bei 13 µm. Dieser hohe Wert kann mit dem inversen piezoelektrischen Effekt nicht erklärt werden, der Unterschied beträgt etwa eine Größenordnung. Bei 3 kV (entspricht 750 V/mm bei 4 mm Probendicke) bewirkt der inverse piezoelektrische Effekt eine Änderung von lediglich 0,3-0,4 ‰ entsprechend einer Dehnung von 1,3-1,6 µm. Wahrscheinlich kommt es durch die Führungsnut sowie das inhomogene elektrische Feld zu einer Deformation der gesamten Probe, die außerdem auf der Probenrückseite stärker ausfällt als auf der Vorderseite. Dabei behält der Keil den Kontakt zur Probe. Es handelt sich aber nur um eine scheinbare Rissöffnung, die nicht durch den Vortrieb des Keiles bedingt wird und daher der Rissöffnung, welche ein Maß für die mechanische Belastung der Probe ist, nicht zugerechnet werden darf. Für den feld-belasteten Bereich der Rissweitenmessung wurde eine lineare Regression aus den feld-unbelasteten Bereichen verwendet.

Bei gepolten grobkörnigen Proben bremste ein elektrisches Feld die Rissausbreitung, unabhängig von der ursprünglichen Polungsrichtung (Abb. 5.10 bzw. 5.13). Dies führte zu einer Steigerung des Risswiderstands durch das elektrische Feld, im Gegensatz zu den Versuchen an ungepolten Proben. Gegenüber Versuchen ohne Feld zeigte sich der Risswiderstand in beiden Fällen erhöht.



Zur Verdeutlichung des Einflusses der ursprünglichen Polungsrichtung wurden in Abb. 6.5 hypothetische Verläufe ohne Feld eingezeichnet (grüne Linien).

Abb. 6.5: Risswiderstandskurven der grobkörnigen Proben Ba-3 (Feld in Polungsrichtung) und Bat-7 (Feld entgegen Polungsrichtung).

Die Zunahme des Risswiderstands unter dem Einfluss eines Feldes betrug in und entgegen der Polungsrichtung bezüglich einer hypothetischen Kurve ohne Feld 6 % bzw. 16 %. Eine solche quantitative Aussage ist jedoch problematisch, da der Maximalwert der Risswiderstandskurven im Moment des Ausschaltens erreicht wurde, d.h. ein länger andauerndes Feld hätte wahrscheinlich noch höhere Risswiderstände bewirkt.

Die beiden Risswiderstandskurven in Abb. 6.5 sind in ihrem Verlauf sehr ähnlich, weil der Effekt des Aufschnabelns durch die lineare Regression außen vor bleibt. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden K_{IR}-Kurven liegt im Verhalten beim Einschalten des Feldes: Während bei Ba-3 das Feld in Polungsrichtung zu einer monotonen Steigerung der Risswiderstandskurve führt, knickt sie bei der entgegen der Polungsrichtung belasteten Probe Bat-7 zunächst nach unten ab. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf eine Umpolung der Probe zurückzuführen, denn vor der Spitze des nicht-leitenden Risses entstehen hohe Feldstärken. Die Risswiderstandskurve ähnelt diesbezüglich den Risswiderstandskurven von ungepolten Proben, jedoch ist der Effekt deutlich schwächer.

Nach erfolgter Umpolung verhält sich Bat-7 wie die in Polungsrichtung belastete Probe Ba-3. Im Unterschied zum ungepolten BaTiO₃ ist eine Umpolung im gepolten BaTiO₃ nach Ende der Domänen-Prozesse dehnungs-neutral (siehe Abb. 5.2). Selbst bei Feldstärken von 1 kV/mm blieb die Polung zumindest teilweise erhalten. Wie in Abb. 5.2 rechts zu sehen ist, zeigte der rechte Ast der Schmetterlingskurve (in Polungsrichtung) höhere Dehnungen als der linke.

Ricoeur und Kuna entwickelten Methoden zur bruchmechanischen Analyse der DCB-Versuche /98 Kun, 99 Ric, 00 Kun/. Hierbei wurden die in Abb. 5.11 dargestellten K_I-Werte verwendet. Aus einer linearen 2-D-FEM Analyse konnten die Werte des Intensitätsfaktors der dielektrischen Verschiebung K_{IV} berechnet werden. Für den speziellen Belastungsfall, dass das elektrische Feld senkrecht zur Rissausbreitungs-Richtung verläuft, existiert eine analytische Lösung, die die Berechnung der mechanischen und elektrischen Energiefreisetzungsraten unter elektromechanischer Belastung ermöglicht /00 Kun/:

$$G_{em} = G_m + G_e = \frac{1}{2} \left(\frac{K_I^2}{c_T} + \frac{K_I K_{IV}}{e} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{K_I K_{IV}}{e} + \frac{K_{IV}^2}{\kappa} \right)$$
(6.3)

mit der Gesamt-Energiefreisetzungsrate G_{em} , der mechanischen bzw. elektrischen Energiefreisetzungsraten G_m bzw. G_e , den mechanischen bzw. elektrischen Intensitätsfaktoren K_I bzw. K_{IV} und den elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Materialkonstanten c_T, e und κ .



Abb. 6.6: Intensitätsfaktor der dielektrischen Verschiebung (links) sowie mechanische (schwarz) und elektro-mechanische Energiefreisetzungs-Raten (blau) für die parallel zur Polungsrichtung belastete Probe Ba-3.

Der Intensitätsfaktor der dielektrischen Verschiebung K_{IV} zeigt im Bereich der Feldwirkung einen deutlichen Anstieg, was einer zusätzlichen Belastung durch das elektrische Feld entspricht. Die mechanische Energiefreisetzungsrate (schwarze Kurve in Abb. 6.6 rechts) steigt an, während die Gesamt- Energiefreisetzungsrate (blaue Kurve in Abb. 6.6 rechts) abfällt. Der Anstieg der mechanischen Energiefreisetzungsrate lässt sich als Anstieg der Zähigkeit bei angelegtem Feld interpretieren, was mit dem beobachteten Abfall der Rissgeschwindigkeit korrespondiert /00 Kun/. Der Abfall der Gesamt-Energiefreisetzungsrate entspräche hingegen einer Verringerung der Belastung.

Die Energiefreisetzungsraten verlaufen vor und hinter dem Bereich der Feldwirkung ungefähr auf einer Linie. Ohne elektrisches Feld wird die Rissausbreitung also durch die mechanische Belastung bestimmt, die Kopplung über den piezoelektrischen Effekt spielt keine Rolle. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit /96 Kum/.

Das Verhalten der Energiefreisetzungsraten ist vor allem hinsichtlich eines möglichen elektromechanischen Bruchkriteriums interessant. Mehrere Autoren favorisieren die mechanische Energiefreisetzungsrate als Bruchkriterium /95 Par, 97 Gao, 98 Hey/. Die Tatsache, dass im Bereich der Feldwirkung eine deutliche Risshemmung beobachtet wurde, die nach Abschalten des elektrischen Feldes zurückging (Rissbeschleunigung), spricht ebenfalls für ein Kriterium auf der Basis der mechanischen Energiefreisetzungsrate. Allerdings muss diese noch unbekannte Funktion zumindest vom elektrischen Feld abhängen, eventuell auch von der Risslänge.

6.6 Dünnschlifftorsion

Abb. 5.17 bzw. 5.20 zeigen als Teil des typischen Fischgrätenmusters farbige Streifen, die ihrerseits wieder Domänen gleicher Orientierung enthalten. Dies wurde durch Einstellen der Auslöschungswinkel im U-Tisch bestätigt. Gleichfarbige Streifen (in einem Korn) reagierten gleichartig auf die angelegte Schubspannung. Die purpurfarbigen Streifen wurden bei angelegter Schubspannung (rechtes Bild) eingeschnürt, während sich die dazwischen liegenden Bereiche ausdehnten.



Der Spannungszustand bei Dünnschlifftorsion ist in Abb. 3.9 dargestellt. Eine qualitative Modellvorstellung der Vorgänge geht von einer Domänenkonfiguration aus, wie sie schematisch in Abb. 6.7 wiedergegeben wird. Daraus lassen sich auch Hinweise auf die Sichtbarkeit der Prozesszone vor der Rissspitze ziehen, s. u.

Abb. 6.7: Schematisches Fischgrätenmuster; ausschlieβlich 90°-Domänenwände. Der Spannungszustand (rote Pfeile) bewirkt eine Einschnürung der purpurfarbigen Streifen.

Bei der Hälfte aller Domänen in Abb. 6.7 liegt die Polarisationsrichtung (und damit die lokale c-Achse) senkrecht zur Papierebene (\otimes und \odot), somit beeinflusst sie der ebene Spannungszustand nicht. Bei den Domänen mit Polarisationsrichtungen in der Papierebene gibt es zwei Fälle: Die orange gefärbten Streifen enthalten Domänen, deren Polarisationsrichtung bereits parallel zur angreifenden Zugspannung liegt (\aleph), die Polarisationsrichtung der Domänen in den purpurfarbene Streifen steht genau senkrecht hierzu (\nearrow). Orange gefärbte Streifen enthalten demnach nur neutral (\otimes) bzw. günstig (\aleph) orientierte Domänen; purpurfarbene entsprechend nur neutral (\odot) bzw. ungünstig (\checkmark) orientierte. Somit ist jede Domäne in einem orange gefärbten Streifen beim Anlegen der Schubspannung günstiger orientiert als ihre Nachbardomäne darüber oder darunter.

Die orangefarbenen Streifen werden sich deshalb beim Anlegen einer Schubspannung auf Kosten der purpurfarbenen ausdehnen. Letztere werden sich mit steigender Zustellung immer weiter einschnüren und schließlich ganz verschwinden. Dies bedeutet eine mechanische Polarisation. Bei elektrischer Polarisation wurden analoge Domänen-Prozesse elektronenmikroskopisch beobachtet und mit den verschiedenen Abschnitten der Hysteresekurven korreliert /74 Wer/.

Die Beobachtung der Prozesszone ist auf Umklapp-Vorgänge aus der Schliffebene heraus oder in die Schliffebene hinein angewiesen, denn nur solche verursachen Dehnungen in z-Richtung, welche mit dem Nomarski-Kontrast abgebildet werden können. Wenn aber die Grenze der ersten Hierarchie (waagrechte Domänenwände in Abb. 6.7) bewegt wird, finden in den überstrichenen Gebieten stets solche Umklapp-Vorgänge statt und werden als Treppenstruktur sichtbar (siehe Abb. 5.26).

Arlt berichtete von komplexen Domänenwänden mit gemischtem Charakter, die abschnittsweise 90°- und 180°-Grenzen darstellen und zwischen zwei von ihm als α - bzw. β -Typ bezeichneten Grundstrukturen auftreten /80 Arl/. Solche komplexen Grenzen sollen sich ähnlich wie Korngrenzen verhalten /87 Arl/ und wären somit unbeweglich. Die unbewegliche Grenze in Abb. 5.18 (weiße Pfeile) stellt möglicherweise eine solche komplexe Domänenwand dar. Eine 180°-Domänenwand wäre zwar ebenfalls unbeweglich, allerdings im polarisierten Licht nicht sichtbar und scheidet daher als Erklärung aus.

Yamada et al. untersuchten das Verhalten der ferroelektrischen Domänen in tetragonalem PZT beim Anlegen eines elektrischen Feldes /96 Yam/. Mittels elektrischer und röntgenographischer Messungen wurden die Anteile der 180°- bzw. 90°-Domänen separiert und in Modellkonfigurationen übertragen.

In den Abb. 5.19 bis 5.23 wurde versucht, die mechanische Polarisation in einem Dünnschliff quantitativ zu erfassen, soweit dies mittels Lichtmikroskopie möglich ist. Das Ergebnis erinnert qualitativ an eine Hystereseschleife z.B. aus /74 Tho/. Im Ast links unten zeigt sich möglicherweise bereits eine Sättigung. Der exakte Null-Durchgang und die geringe Aufspaltung belegen die gute Reproduzierbarkeit in Abhängigkeit von der äußeren Last.

Um tatsächlich die mechanische Polarisation über Volumenanteile mit bekannter Orientierung zu berechnen, müssten zusätzlich die Domänen der zweiten Hierarchie ausgemessen werden, da sie ihre Größe ebenfalls ändern /80 Arl, 87 Arl/.

6.7 Rissmorphologie in fein- und grobkörnigem BaTiO₃

Die in den Abb. 5.23 bzw. 5.24 dargestellten Rissverläufe zeigen den starken Gefüge-Einfluss auf die Rissausbreitung. Das feinkörnige BaTiO₃ zeigte ein Verhalten, das weitgehend mit typischen Modell-Annahmen theoretischer Betrachtungen übereinstimmt. Die Annahme der Kräfte-Freiheit z.B. in /97 Ku1, 98 Kum/ war hier angesichts der geraden Rissverläufe realistisch, bei grobkörnigem Material jedoch nicht. Hier wurden nennenswerte Kräfte über die Rissflanken übertragen, welche die Rissspitze abschirmten (zur Quantifizierung der einzelnen Beiträge siehe Abschnitt 6.4). Die Einschränkung auf eine Mode-I-Belastung ist für den DCB-Versuch gleichbedeutend mit der Forderung nach einem geraden Rissverlauf. Diese Annahme war nur bei feinkörnigem BaTiO₃ vollständig erfüllt, ein "mäandernder" Riss wie in Abb. 5.24 stellt jedoch eine Mixed-Mode-Belastung dar, die mit dafür geeigneten Ansätzen behandelt werden müsste /98 Kun, 95 Par/.

6.8 Die Prozesszone in grobkörnigem BaTiO₃

Die Prozesszonen in ungepoltem (Abb. 5.27) und gepoltem BaTiO₃ (Abb. 5.28) zeigen eine Häufung der Domänenumklapp-Vorgänge in einem ellipsenförmigen Bereich vor der Rissspitze. Mit zunehmende Entfernung von der Rissspitze fällt die Verteilung der Domänenumklapp-Vorgänge stark ab. Beim Umklappen der Domänen wirken mehrere Faktoren zusammen:

Der Eigenspannungszustand des Gefüges wird von dem Spannungsfeld vor der Rissspitze überlagert. Die lokalen Spannungen können durch Dehnungen, die mit dem Umklappen der Domänen einhergehen, teilweise relaxiert werden. Allerdings kommen hierfür nicht alle Domänen in Frage. Diejenigen Domänen, die sich bereits in einer optimalen Lage befinden, stehen für ein Umklappen nicht zu Verfügung.

Für die risshemmende Wirkung der Umklapp-Vorgänge ist die an der Rissspitze erzielte Dehnung relevant. In diesem Sinne wird die Wirkung einer Prozesszone durch die Zahl der Switchings in möglichst geringer Entfernung von der Rissspitze bestimmt. Domänenumklapp-Vorgänge, die in geringer Zahl und großer Entfernung von der Rissspitze entfernt auftreten, sollten die Bruchzähigkeit entsprechend geringer beeinflussen. Aufgrund dieser Überlegungen wurde die Normierung auf die 50 %-Zonen durchgeführt. Die in diversen Abschätzungen zur Charakterisierung verwendete halbe Prozesszonenhöhe ist – zumindest für Keramiken - eher ungeeignet.

In Abb. 5.29 ist eine mittels Bildverarbeitung gewonnene Prozesszone wiedergegeben. Im Bereich vor der Rissspitze zeigt sich eine Prozesszone, die mit der in Abb. 5.27 zu erkennenden vergleichbar ist.

Die Auswertung diente zur methodischen Absicherung der durch Auszählen gewonnenen Ergebnisse. Über die Form des Streubereichs konnte bei diesem Verfahren leider keine Aussage gemacht werden. Das Signal-Rauschverhältnis war zu niedrig. Der Grund hierfür waren kleinste Bewegungen der ganzen Probe bzw. der Rissflanken, die als Veränderung interpretiert wurden und in die Auswertung eingingen.

Der Polungs-Einfluss auf die Prozesszone wird aus einem Vergleich der Abb. 5.27 bzw. 5.28 deutlich. Betrachtet wird die rote 50%-Kernzone:

- Die Form der Prozesszone war in beiden Fällen elliptisch.
- Die Größe der Prozesszone bei gepolten Material war deutlich kleiner als bei ungepoltem.
 Die Fläche der Kernzone des ungepolten BaTiO₃ war weniger als halb so groß wie die Kernzone des gepolten BaTiO₃.
- Die Zahl der Domänenumklapp-Vorgänge pro Risslänge betrug ebenfalls nur die Hälfte.

Die elektrische Polung bewirkte eine Ausrichtung der Domänen senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung. Die vor der Rissspitze herrschende Zugspannung wirkte in dieselbe Richtung. Die bereits ausgerichteten Domänen befanden sich zu einem gewissen Anteil in optimaler Orientierung und standen somit für Domänenumklapp-Vorgänge bei niedrigen mechanischen Spannungen nicht mehr zur Verfügung, wodurch die Zahl der Switchings abnahm und sich die Prozesszone verkleinerte.

Zhu und Yang berechneten die theoretische Form und Größe der Prozesszone vor einer statischen Rissspitze in einem idealisierten Ferroelektrikum /97 Zhu/. Alle Umklapp-Prozesse sollten demnach hinter der Rissspitze stattfinden, wahrscheinlich weil das Material als eindomänig angesetzt wurde. In einer späteren Arbeit wurde der Einfluss der Polungsrichtung auf die Größe der Prozesszone berechnet. Bei Polungsrichtung quer zur Rissausbreitungs-Richtung wurde eine kleinere Prozesszone vorhergesagt /98 Yan/.

7 Literaturverzeichnis

/80 Cur/

/26 Gol/	Goldschmidt, V. M.: Shrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I: MatNaturv.
	Kl. No. 2, 8, 1926.
/45 Wul/	Wul, B. M.; Goldmann, I. M.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, Vol. 46, pp. 139-142,
	Vol. 49, pp. 177-180, 1945.
/46 Wul/	Wul, B. M.; Goldmann, I. M.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, Vol. 51, p. 21, 1946.
/54 Jaf/	Jaffe, B.; Roth, R. S.; Marzullo, S.: J. appl. Phys., Vol. 25, pp. 809-810, 1954.
/68 Com/	Comes, R.; Lambert, M.; Guinier, A.: Solid State Communic., Vol. 6 pp. 715-
	719, 1968.
/71 Jaf/	Jaffe, B.; Cook, W. R. Jr.; Jaffe, H.: Piezoelectric Ceramics. Academic Press,
	1971.
/73 Kan/	Kanninen M.F: An Augmented Double Cantilever Beam Model For Studying
	Crack Propagation And Arrest: Int. J. Fracture, Vol. 9, pp. 83-92, 1973.
/74 Kan/	Kanninen M.F.: A Dynamic Analysis Of Unstable Crack Propagation And Ar-
	rest In DCB Test Specimen. Int. J. Fracture, Vol. 10, pp. 415-430, 1974.
/74 Neg/	Negas, T.; Roth, R. S.; Parker, H. S.; Minor, D.: Subsolidus Phase Relations In
	The BaTiO ₃ -TiO ₂ System. Journal of Solid State Chemistry, Vol.9, no.3, pp.
	297-307, March 1974.
/74 Tho/	Thomann H.: BaTiO ₃ Ceramics Without Hysteresis. Ferroelectrics, Vol. 7, pp.
	357-358, 1974.
/74 Wer/	Wersing W.: Hystereseeigenschaften ferroelektrischer Keramiken: Ber. Dt.
	Keram. Ges. 51, Nr.11, 1974.
/77 Lin/	Lines, M. E.; Glass, A. M.: Principles And Applications Of Ferroelectrics And
	Related Materials. Clarendon Press, Oxford, 1977.
/78 Poh/	Pohanka, R. C.; Freimann, S. W.; Bender, B. A.: Effect of the Phase
	Transformation on the Fracture Behavior of BaTiO ₃ . J. Am. Ceram. Soc. Vol.
	61, pp. 72-74, 1978.
/80 Arl/	Arlt, G.; Sasko, P.: Domain Configuration And Equilibrium Size Of Domains
	In BaTiO ₃ Ceramics. J. Appl. Phys. 51, Vol. 9, pp. 4956-4960, 1980.
/81 Kna/	Knauer, U.: On The Composition And Crystallinity Of The Titanium-Rich Sec-
	ond Phase In BaTiO ₃ Ceramics. Physica Status Solidi (a) 65 K1 09, 1981.

Curie, J.; Curie, P.: C. R. Acad. Sci. Paris, Vol. 91, p. 294, 1880.

/81 Kre/	Kreher W.; Pompe W.: Increased Fracture Toughness Of Ceramics By Energy-
	Dissipative Mechanisms. J. Mat. Sci., Vol. 16, pp. 694-706, 1981.
/82 Gar/	Garvie R.C.; Hannink R.H.J.; Swain M.V.: X-ray Analysis Of The Trans-
	formed Zone In Partially Stabilized Zirconia (PZT). J. Mat. Sci. Let., Vol. 1,
	pp. 437-440, 1982.
/82 McM/	McMeeking, R. M.; Evans, A. G.: Mechanics Of Transformation-Toughening
	In Brittle Materials. J. Am. Ceram. Soc. 65 [5], pp. 242-246, 1982.
/83 Coo/	Cook, R. F.; Freimann, S. W.; Lawn, R. B.: Fracture in Ferroelectric Ceramics.
	Ferroelectrics, Vol. 50, pp. 267-272, 1983.
/83 Fic/	Fichter W.B.: The Stress Intensity Factor For The Double Cantilever Beam.
	Int. J. Fracture, Vol. 22, pp. 133-143, 1983.
/83 McH/	McHenry, K. D.; Koepke, B. G.: Electric Field Effects On Subcritical Crack
	Growth. Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 5, pp. 337-352, 1983.
/83 Opp/	Oppolzer, H.; Schmelz, H.: Investigation Of Twin Lamellae In BaTiO ₃ Ceram-
	ics. J. Am. Ceram. Soc. 66 [6], pp. 444-46, 1983.
/83 Poh/	Pohanka, R. C.; Freimann, S. W.; Okazaki, K.; Tashiro, S.: Fracture Of Piezo-
	electric Materials. Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 5, pp. 353-357, 1983.
/84 Oka/	Okazaki K.: Mechanical Behavior Of Ferroelectric Ceramics. Ceramic Bulle-
	tin, Vol. 63 (9), 1984.
/84 Sch/	Schmelz, H.; Thomann, H.: Twinning In BaTiO ₃ Ceramics. Ceram. Forum Int.,
	Vol. 61, pp. 199-204, 1984.
/84 Wie/	Wiederhorn, S. M.: Annual Review of Material Science, Vol. 14, pp. 373-403,
	1984.
/85 Foo/	Foote, R.M.L.; Buchwald, V.T.: An Exact Solution For The Stress Intensity
	Factor For A Double Cantilever Beam. Int. J. Fracture, Vol. 29, pp. 125-134,
	1985.
/85 Hor/	Horn E.; Lotter U.: Bestimmung der Kornorientierung an der Oberfläche von
	Elektroblechen mit Hilfe von Ätzgrübchen Teil 1 und 2. Praktische Metal-
	lographie 22, 1985.
/85 Met/	Metals Handbook Ninth Edition, Vol. 9: Metallographie & Microstructures, pp.
	150-52, 1985.
/86 Bro/	Broek, D.: Elementary Engineering Fracture Mechanics. Kluwer Academic
	Publishers, Dordrecht, 1986.

/86 Swa/	Swain, M. V.; Rose, L. R. F.: Strength Limitations of Transformation-Tough-
	ened Zirconia Alloys. J. Am. Ceram. Soc., 69 [7], pp. 511-18, 1986.
/87 Arl/	Arlt, G.: The Role Of Domain Walls On The Dielectric, Elastic And Piezoelec-
	tric Properties Of Ferroelectric Ceramics. Ferroelectrics, Vol. 76, pp. 451-458,
	1987.
/87 Bas/	Bast, U.: Phase Transformations And Microstructural Changes In Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀
	Ceramics Under Reducing Conditions. High Tech Ceramics, Elsevier Science
	Publishers B.V., Amsterdam, 1987.
/87 Bei/	Beitz, W.: Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau. Springer, 1987.
/87 Eib/	Eibl, O.; Pongratz, P.; Skalicky, P.; Schmelz, H.: Formation Of (111) Twins In
	BaTiO ₃ Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 70 [8] C-195-C-197, 1987.
/87 Heu/	Heuer, A. H.: Transformation Toughening In ZrO2-Containing Ceramics. J.
	Am. Ceram. Soc. 70 [10], pp. 689-98, 1987.
/87 Mur/	Murakami, Y.: Stress Intensity Factors Handbook, Pergamon Press, 1987.
/87 Tho/	Thomann, H.: A Covalency Model Of Ferroic Phase Transitions In
	Perovskites. Ferroelectrics, Vol. 73, pp. 183-199, 1987.
/89 Dau/	Dauskardt, R. H.; Veirs, D. K.; Ritchie, R. O.: Spatially Resolved Raman Spec-
	troscopy Study Of Transformed Zones In Magnesia-Partially-Stabilized Zirco-
	nia. J. Am. Ceram. Soc. 72 [7], pp. 1124-30, 1989.
/89 Mun/	Munz, D.; Fett, T.: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe. Springer
	Verlag, 1989.
/90 Arl/	Arlt, G.: Twinning In Ferroelectric And Ferroelastic Ceramics: Stress Relief.
	Journal of Materials Science 25, pp. 2655-66, 1990.
/90 Eva/	Evans A. G.: Perspective On The Development Of High-Toughness Ceramics.
	J. Am. Ceram. Soc. 73 [2], pp. 187-206, 1990.
/90 Meh/	Mehta, K.; Virkar, A. V.: Fracture Mechanism In Ferroelectric-Ferroelastic
	Lead Zirconate Titanate (Zr:Ti = 0.54:0.46) Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 73
	[3], pp. 567-74, 1990.
/90 Mou/	Moulson, A. J.; Herbert, J. M.: Electroceramics. Chapman & Hall, 1990.
/90 Yam/	Yamamoto, T.; Igarashi, H.; Okazaki, K.: Internal Stress Anisotropies Induced
	by Electric Field in Lanthanum Modified PbTiO ₃ Ceramics. Ferroelectrics 50,
	pp. 567-574, 1990.
/91 Lut/	Lutz, E. H.; Claussen, N.: K _R -Curve Behavior Of Duplex Ceramics. J. Am.
	Ceram. Soc. 74 [1], pp. 11-18, 1991.

/92 Pak/ Pak, Y. E.: Linear Electro-Elastic Fracture Mechanics of Piezoelectric Materials. Int. J. Fracture 54, pp. 79-100, 1992. /92 Suo/ Suo, Z.; Kuo, C. M.; Barnett, D. M.; Willies, J. R.: Fracture Mechanics of Piezoelectric Ceramics. J. Mech. Phys. Solids 40, pp. 739-765, 1992. /93 Bor/ Boresi, A. P.; Schmidt, R. J.; Sidebottom, O. M.: Advanced Mechanics Of Materials, John Wiley & Sons Inc., New York, 1993. /93 Cao/ Cao, H.; Evans, A.: Nonlinear Deformation Of Ferroelectric Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 76 [4], pp. 890-96, 1993. /94 Cao/ Cao, H., Evans, A. G.: Electric-Field-Induced Fatigue Crack Growth In Piezoelectrics. J. Am. Ceram. Soc. 77 [7], pp. 1783-86, 1994. /94 Mak/ Makino H.; Kamiya N.: Effects of DC Electric Field On Mechanical Properties Of Piezoelectric Ceramics: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, pp. 5323-27, 1994. /94 Oh/ K.-Y. Oh, Uchino, L. E. Cross, Optical Study of Domains in Ba(Ti, Sn)O3 Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 77(1994) 2809-2816. /94 Sch/ Schneider, G. A.; Rostek, A.; Zickgraf, B.; Aldinger, F.: Crack Growth In Ferroelectric Ceramics Under Mechanical And Electrical Loading. Electroceramics IV, Part vol.2, pp.1211-16, Verlag der Augustinus Buchhandlung, Aachen, Germany, 1994. /95 Kun/ Kuna, M.: Energiebilanzintegrale für Risse in piezoelektrischen Werkstoffen unter elektrischen und mechanischen Beanspruchungen. Technische Mechanik 15, pp. 195-204, 1995. /95 Lee/ Lee, B. W.; Auh, K. H.: Effects of Grain Size and Mechanical Processing on the Dielectric Properties of BaTiO₃. J. Mater. Res. Vol. 10, pp. 1418-1423, 1995. /95 Par/ Park, S.; Sun, C.-T.: Fracture Criteria For Piezoelectric Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 78 [6], pp. 1475-80, 1995. /95 Tro/ Troczynski, T.: Stochastic Model Of An R-Curve Due To Crack Bridging. Acta metal. mater. Vol. 43 No. 11, pp. 4131-4140, 1995. /95 Zha/ Zhang, Z.; Raj, R.: Influence of the Grain Size on Ferroelastic Toughening and Piezoelectric Behavior of Lead Zirconate Titanate. J. Am. Ceram. Soc. 78, pp. 3363-3368, 1995. /96 Kum/ Kumar, S.; Singh, R.N.: Crack Propagation In Piezoelectric Materials Under Combined Mechanical And Electrical Loadings. Acta mater. Vol. 44. No. 1, pp. 173-200, 1996.

- /96 Sch/ Schäufele, A. B.; Härdtl, K. H.: Ferroelastic Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 79 [10], pp. 2637-40, 1996.
- /96 Ros/ Rosteck, A.: Bruchmechanische Untersuchungen an ferroelektrischen Keramiken. Dissertation, Universität Stuttgart, pp. 95-97, 1996.
- /96 Yam/ Yamada, A.; Chung, Y.-K.; Takahashi, M.; Ogawa, T.: Poling Field Dependence Of Ferroelectric Domains In Tetragonal Lead Zirconate Titanate Ceramics. Jpn. J. Appl. Phys. Vol 35, pp. 5232-5235, 1996.
- /96 Zic/ Zickgraf, B.: Ermüdungsverhalten von Multilayer-Aktoren aus Piezokeramik.VDI Fortschrittsberichte Reihe 18, Nr. 191, 1996.
- /97 Bar/ Barsoum, M. W.: Fundamentals Of Ceramics. Mc Graw-Hill International Editions, 1997.
- /97 Cal/ Calderon-Moreno, J. M.; Guiu, F.; Meredith, M.; Reece, M.J.: Fracture Toughness Anisotropy of PZT. Mater. Sci. Eng. A234-236, pp. 1062-1066, 1997.
- /97 Ful/ Fulton, C.C.; Gao, H.: Electrical Nonlinearity In Fracture Of Piezoelectric Ceramics. Mechanics Pan-America, Vol. 50 No 11 Part 2, 1997.
- /97 Gao/ Gao, H.; Zhang, T.-Y.; Tong, P.: Local And Global Energy Release Rates For An Electrical Yielded Crack In A Piezoelectric Ceramic. J. Mech. Phys. Solids., Vol. 45 No. 4, pp. 491-510, 1997.
- /97 Gui/ Guiu, F.; Hahn, B. S.; Lee, H. L.; Reece; M. J.: Growth Of Indentation Cracks In Poled And Unpoled PZT: Journal of the European Ceramic Society 17, pp. 505-512, 1997.
- /97 Ku1/ Kumar, S.; Singh, R.N.: Influence Of Applied Electric Field And Mechanical Boundary Condition In The Stress Distribution At The Crack Tip In Piezoelectric Materials. Material Science & Engineering, A231, 1997.
- /97 Ku2/ Kumar, S.; Singh, R.N.: Energy Release Rate And Crack Propagation In Piezoelectric Materials Part I: Mechanical/Electrical Load. Acta mater., Vol. 45. No. 2, pp. 849-857, 1997.
- /97 Ku3/ Kumar, S.; Singh, R.N.: Energy Release Rate And Crack Propagation In Piezoelectric Materials Part II: Combined Mechanical and Electrical Loads. Acta mater., Vol. 45. No. 2, pp. 859-868, 1997.
- /97 Lim/ Lim, J.-H.; Cho, S.-H.; Saiki, A.; Mizutani, N.: Effects of Applied Electric Fields on the Piezoelectric Properties and Compressive Strength of PZT. J. Ceram. Soc. Jap. 105, pp. 214-217, 1997.

- Meschke, F.; Kolleck, A.; Schneider, G. A.: R-Curve Behaviour Of BaTiO₃
 Due To Stress-Induced Ferroelastic Domain Switching. Journal of the European Ceramics Society 17, pp. 1143-1149, 1997.
- /97 Wan/ Wang, H.; Singh, R.N.: Crack Propagation In Piezoelectric Ceramics: Effects Of Applied Electric Field. American Institute of Physics 81 (11), 1997.
- /97 Zhu/ Zhu, T.; Yang, W.: Toughness Variation Of Ferroelectrics By Polarization Switch Under Non-Uniform Electric Field. Acta mater., Vol. 45 No. 11, pp. 4695-4702, 1997.
- /98 Abp/ Abplanalp, M.; Eng, L. M.; Günter, P.: Mapping The Domain Distribution At Ferroelectric Surfaces By Scanning Force Microscopy. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 66A, p. 231, 1998.
- /98 Hey/ Heyer V.; Schneider G. A.; Balke H.; Drescher J.; Bahr H.-A.: A Fracture Criterion For Conducting Cracks In Homogeneously Poled Piezoelectric PZT-PIC Ceramics: Acta mater., Vol. 46, No. 18, pp. 6615-6622, 1998.
- /98 Huo/ Huo, Y.; Jiang, Q.: Modelling Of Domain Switching In Ferroelectric Ceramics: An Example. Int. J. Solids Structures, Vol. 35, No. 13, 1339-1353, 1998.
- /98 Kun/ Kuna, M.: Finite Element Analyses Of Crack Problems In Piezoelectric Structures. Computational Materials Science 13, pp. 67-80, 1998.
- /98 Kum/ Kumar, S.; Singh, R.N.: Effect Of The Mechanical Boundary At The Crack Surfaces On The Stress Distribution At The Crack Tip In Piezoelectric Materials. Material Science & Engineering, A252, pp. 64-77, 1998.
- /98 Lyn/ Lynch, C.S.: Fracture Of Ferroelectric And Relaxor Electro-Ceramics: Influence Of Electric Field. Acta mater., Vol. 46, No. 2, pp. 599-608, 1998.
- /98 Yan/ Yang, W.; Zhu, T.: Switch-Toughening Of Ferroelectrics Subjected To Electric Fields. J. Mech. Phys. Solids., Vol. 46, No. 2, pp. 291-311, 1998.
- /98 Zha/ Zhang, T., Qian, C., Tong, P.: Linear Electro-Elastic Analysis Of A Cavity Or A Crack In A Piezoelectric Material. Int. J. Solids Structures, Vol. 35, No. 17, pp. 2121-2149, 1998.
- /99 Eng/ Eng, L. M.; Güntherodt, H. J.; Schneider, G. A.; Köpke, U.; Munoz Saldana, J.: Nanoscale Reconstruction Of Surface Crystallography From Three-Dimensional Polarization Distribution In Ferroelectric Barium-Titanate Ceramics. Appl. Phys. Letters Vol. 74 No. 2 pp. 233-235, 1999.
- /99 Tra/ Tran, K. D.; Kobayashi, A.S.; White, K.W.: Process Zone Of Polycrystalline Alumina. Experimental Mechanics, Vol. 39, No. 1, 1999.

/99 Ric/	Ricoeur, A.; Kuna, M.; Förderreuther, A.; Thurn, G.: Konzeption und Inter-
	pretation elektromechanischer DCB- und CT-Versuche an Funktionskerami-
	ken. DVM-Bericht 231, Bruchmechanische Bewertungskonzepte im Leichtbau,
	1999.
/99 Ru/	Ru, C.Q.: Effect Of Electrical Polarization Saturation On Stress Intensity Fac-
	tors In A Piezoelectric Ceramic. International Journal of Solids and Structures
	36, pp. 869-883, 1999.
/99 Zyb/	Zybill, C. E.; Boubekeur, H.; Radojkovic, P.: Direct Observation Of Single
	Domains In Poled (111) PZT (PbZr _{0.25} Ti _{0.75} O ₃) Films. Surface Science 440, pp.
	221-230, 1999.
/00 Kun/	Kuna, M.; Ricoeur, A.: Theoretical Investigations On The Cracking Of
	Ferroelectric Ceramics. Smart Structures and Materials 2000: Active Materials.
	Ed: C.S. Lynch. Proceedings of SPIE Vol. 3992, pp. 185-196, 2000.
/00 Mes/	Meschke, F.; Raddatz, O.; Kollek, A.; Schneider, G.A.: R-Curve Behavior and
	Crack-Closure Stresses in Barium Titanate and (Mg, Y)-PSZ Ceramics. J. Am.
	Ceram. Soc., 83 [2], pp. 353-361, 2000.
/01 Fu1/	Fulton, C.C.; Gao, H.: Microstructural Modelling of Ferroelectric Fracture.
	Acta Mater. 49, pp. 2039-2054, 2001.
/01 Fu2/	Fulton, C.C.; Gao, H.: Effect of local polarization switching on piezoelectric
	fracture. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 49, pp. 927-952, 2001.
/02 Kre/	Kreher, W. S.: Influence of domain switching zones on the fracture toughness
	of ferroelectrics. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 50, pp. 1029-
	1050, 2002.
/03 Sha/	Shang, F.; Kuna, M.; Abendroth, M.: Finite element analyses of three-
	dimensional crack problems in piezoelectric structures. Engineering Fracture
	Mechanics 70, pp. 143-160, 2003.

Lebenslauf



Name:	Axel Förderreuther
Geboren:	3. 4. 1968 in München
1978 - 1987:	Besuch des Eduard-Spranger-Gymnasiums in Filderstadt.
	Abitur mit Auszeichnung.
1988 - 1989:	Grundwehrdienst als Sanitäter in München und Stuttgart-Bad
	Cannstatt am Untersuchungsinstitut der Bundeswehr.
1989 – 1994:	Studium der Metallkunde in Stuttgart und Oxford. Zusätzlich
	zum vorgeschriebenen Studienumfang wurden Vorlesungen
	in Betriebswirtschaft und Lasertechnik besucht. Lasertechnik
	ist neben Keramik zusätzliches zweites Wahlfach. Abschluss
	mit Auszeichnung.
Praktische Tätigkeit wäh-	Von 1991 bis 1994 wissenschaftliche Hilfskraft am Max-
rend des Studiums:	Planck-Institut für Werkstoffwissenschaft, bis 1992 am Insti-
	tut für Materialphysik, danach im Pulvermetallurgischen
	Laboratorium (PML).
	Im Sommer 1992 Ferienarbeit bei Daimler-Benz im zentralen
	Forschungsbereich Werkstoffe, Abteilung Keramik. Im
	Sommer 1994 Praktikum im Allianz Zentrum Technik in
	München im Bereich Schadensforschung / Werkstoffe.
Oktober '94-Mai 95	Diplomarbeit ("Aluminate Interlayers for Use in Ceramic
	Matrix Composites") am Department of Materials in Oxford
	als Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdiens-
	tes, DAAD. Mitglied des Corpus Christi College, Oxford.
September 1995-2000	Dissertation auf dem Gebiet der Bruchmechanik von Barium-
	titanat am Max-Planck Institut für Metallforschung im Pul-
	vermetallurgischen Laboratorium (PML). Untersucht wurde
	das Verhalten unter kombinierter mechanischer und elektri-
	scher Belastung.
1.5.2000-heute	Tätigkeit als Projektingenieur mit Schwerpunkt Werkstoffe
	und Technologie bei Alcoa Automotive Engineering in Ess-
	lingen.