

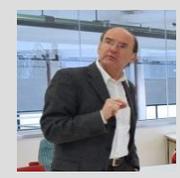
DFG- Forschungsgruppe FOR3022

# **Wandlerwerkstoffe und -konfigurationen für SHM**

Funktionswerkstoffe – Piezoelektrika – Piezokomposite –  
Elektroaktive Polymere – 4D Druck von Sensoren

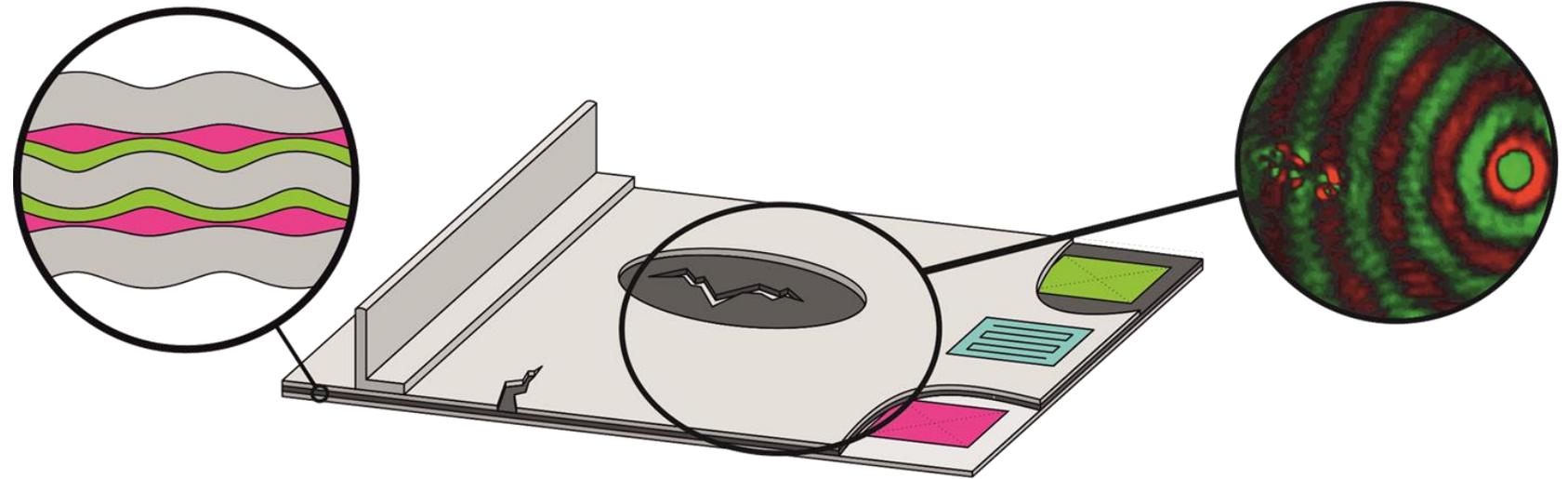
**Prof. Dr.-Ing. Michael Sinapius**

Ringvorlesung Uni Bremen, 2020

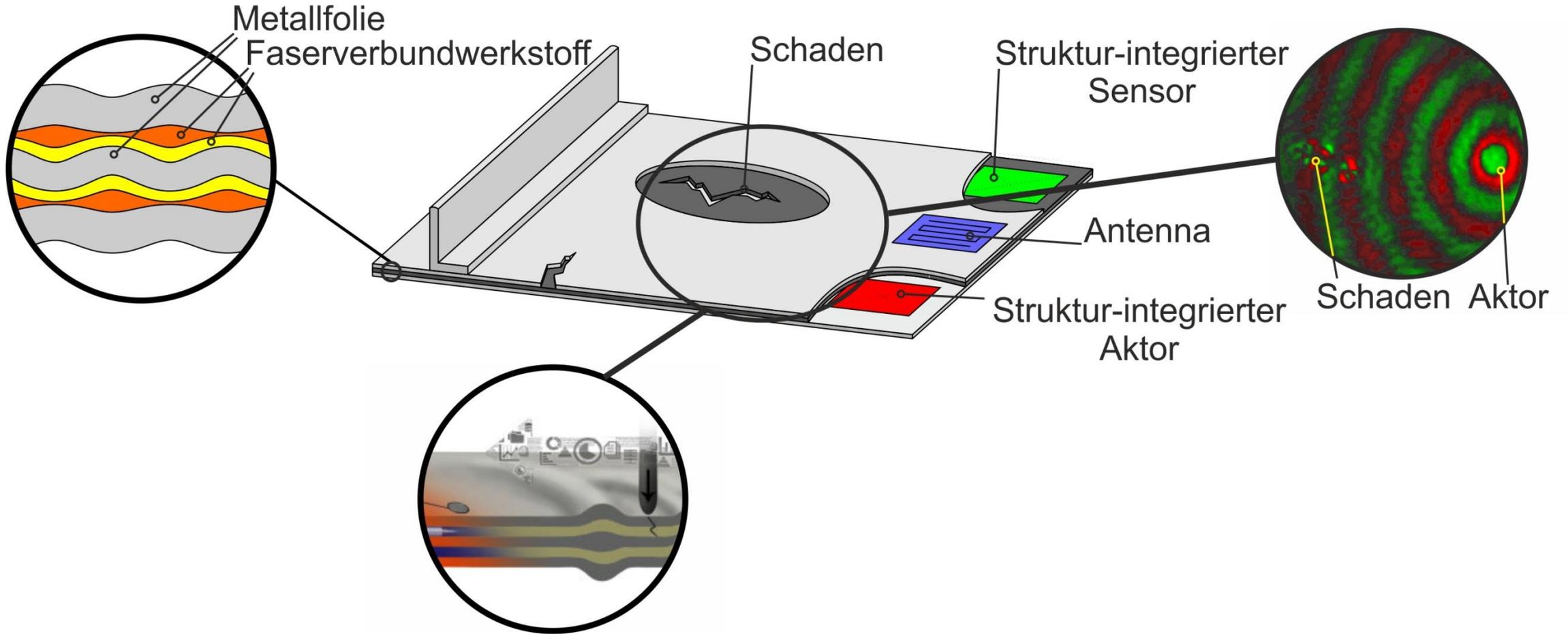


# Übersicht und Ziele

- Anforderungen an Wandler für SHM
- Funktionswerkstoffe
- Piezoelektrika
- Piezokomposite
- 3D-druckbare Wandlerwerkstoffe



# Anforderungen an Wandlerwerkstoffe für SHM



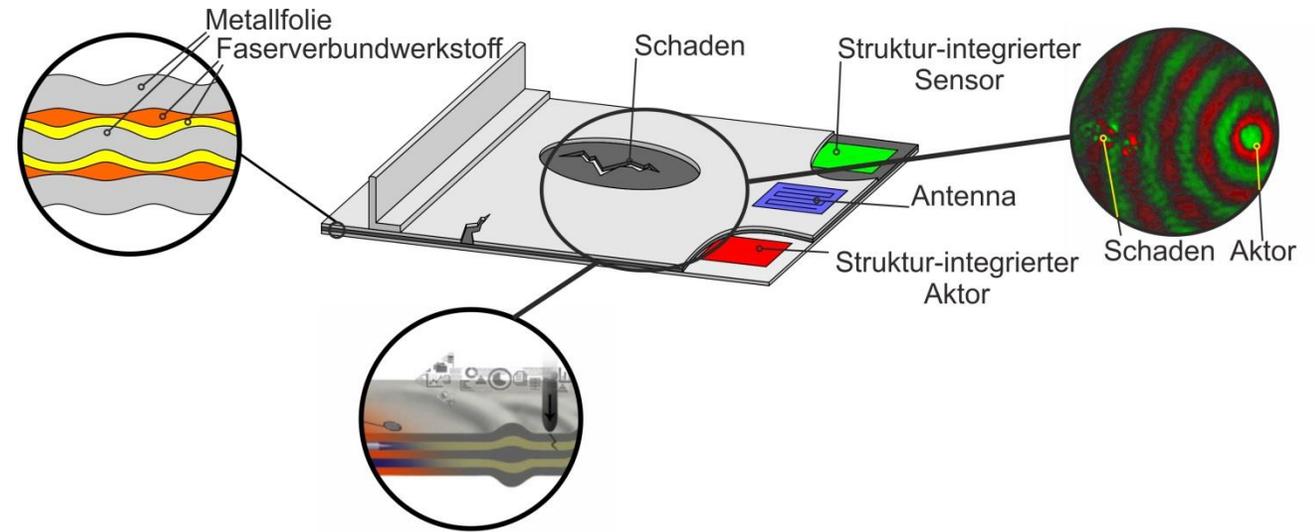
# Anforderungen an Wandlerwerkstoffe für SHM

- Hohe „Beweglichkeit“ und Reaktionsfähigkeit auf Energiezufuhr
- Integrationsfähigkeit in Bauteile
- Geringer Bauraum
- Hoher Kopplungsfaktor  $k_{il}$  (Verhältnis zwischen eingebrachter elektrischer zu mechanischer Energie):

$$k_{i\lambda}^2 = \frac{W_m}{W_e}$$

- Hohe Energiedichte  $W_E$ , Kenngröße der Leistungsfähigkeit eines Materials

$$W_E = \frac{1}{8} \Upsilon \varepsilon_0^2$$

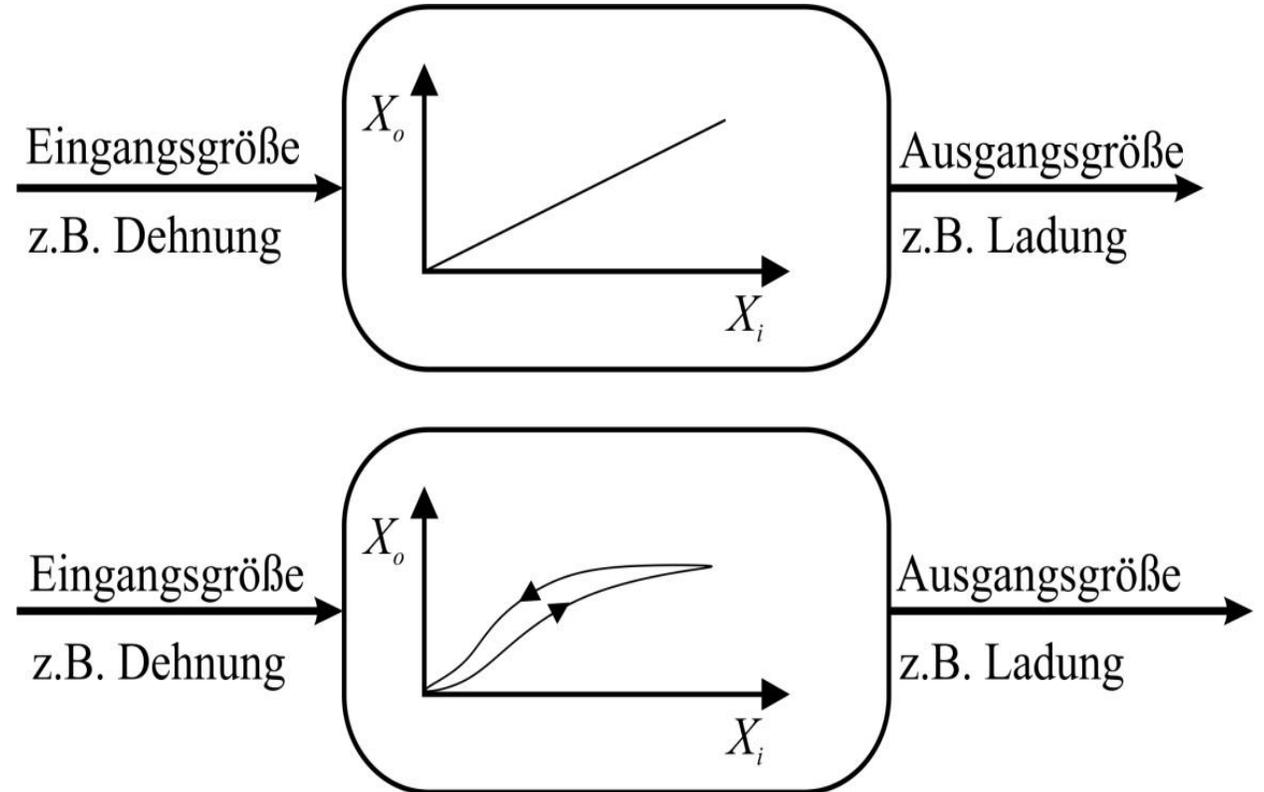




# Grundprinzip Wandlerwerkstoffe

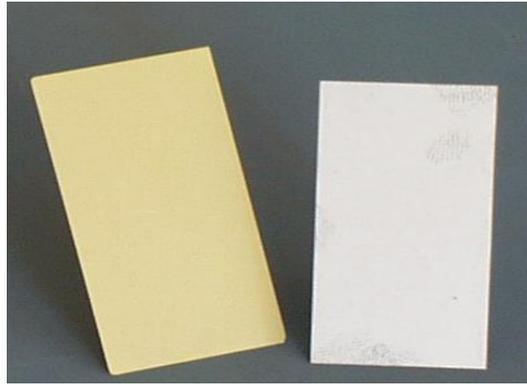
Sensorisch wirkendes Material wandelt eine physikalische Größe unabhängig von anderen äußeren Einflüssen in ein Signal, in der Regel ein elektrisches Signal. So wandeln sensorisch wirkenden Funktionsmaterialien z.B.

- Bewegungsgrößen in elektrische Signale
- thermische Veränderungen in elektrische Signale



# Beispiele sensorischer Materialien

Piezokeramiken  
(Fasern, Folien...)

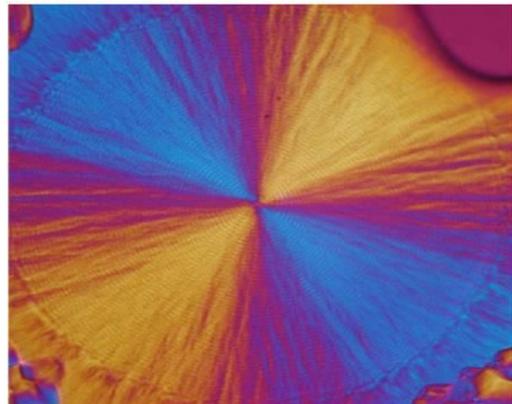


Piezokeramiken:

Mechanisch-elektrischer Wandler,  
d.h.

mechanische Spannung induziert  
eine elektrische Oberflächenladung.

Piezoelektrische  
Polymere



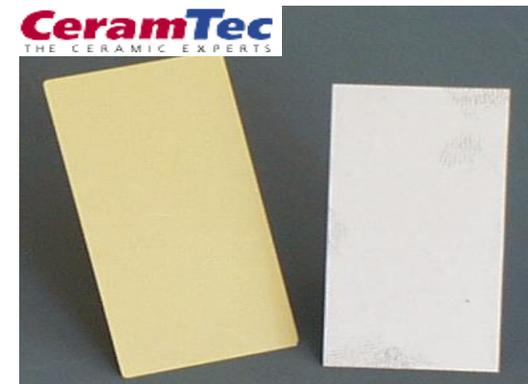
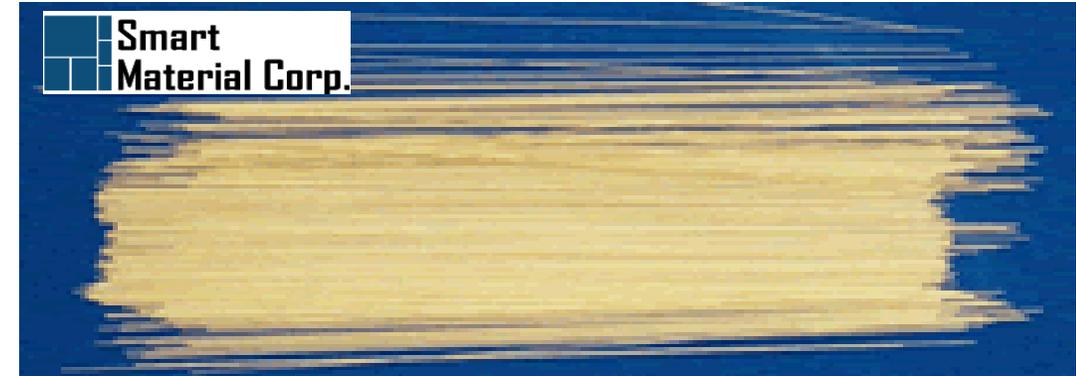
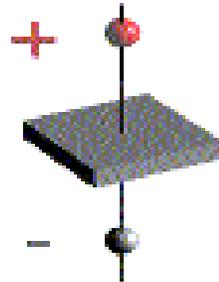
Piezoelektrische Polymere:

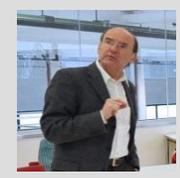
Mechanisch-elektrischer Wandler,  
d.h.

äußere Belastung erzeugt eine  
elektrischen Ladung an den  
Oberflächen.

# Piezelektrische Keramiken - PZT

- Piezoelektrischer Effekt wurde 1880 von Pierre Curie und seinem Bruder Jacques entdeckt.
- Bei piezoelektrischen Keramiken handelt es sich um elektro-mechanische Wandler.
- Heutzutage werden weitestgehend Keramiken bestehend aus Bleizirkonat-Titanat (PZT), 1971 entdeckt, verwendet.
- Anwendungsbeispiele: Piezofeuerzeuge, Schallköpfe von Ultraschallgeräten, Beschleunigungssensoren, Einspritzdüsen von Pkw.





# Elementarzelle – elektrisches Dipol

Phasenübergang des Kristallgitters bei der Curietemperatur  $T_C$

$T > T_C$

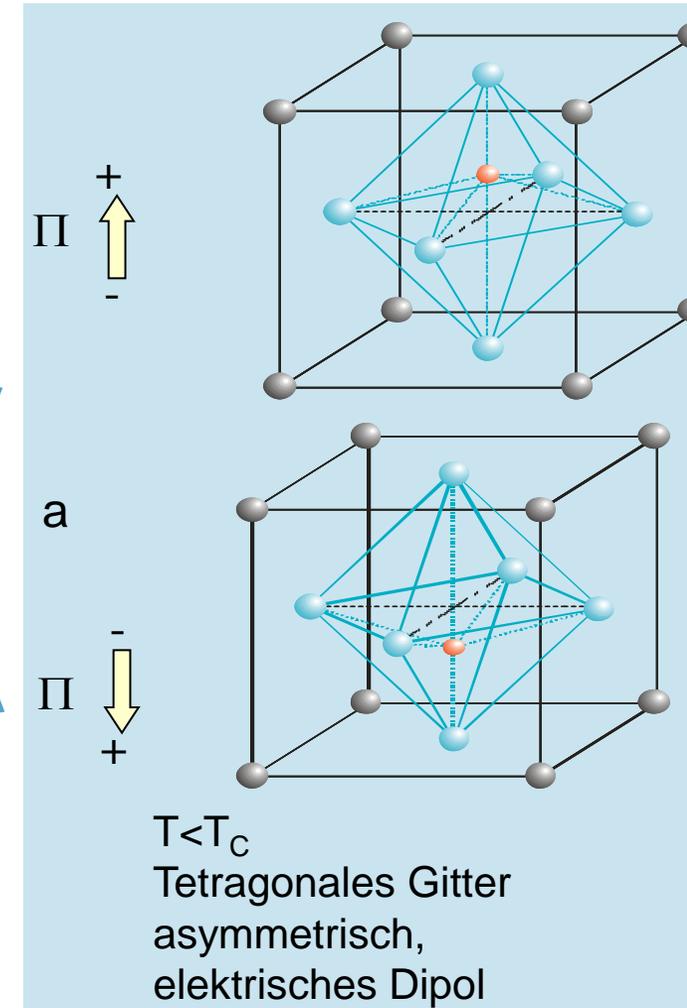
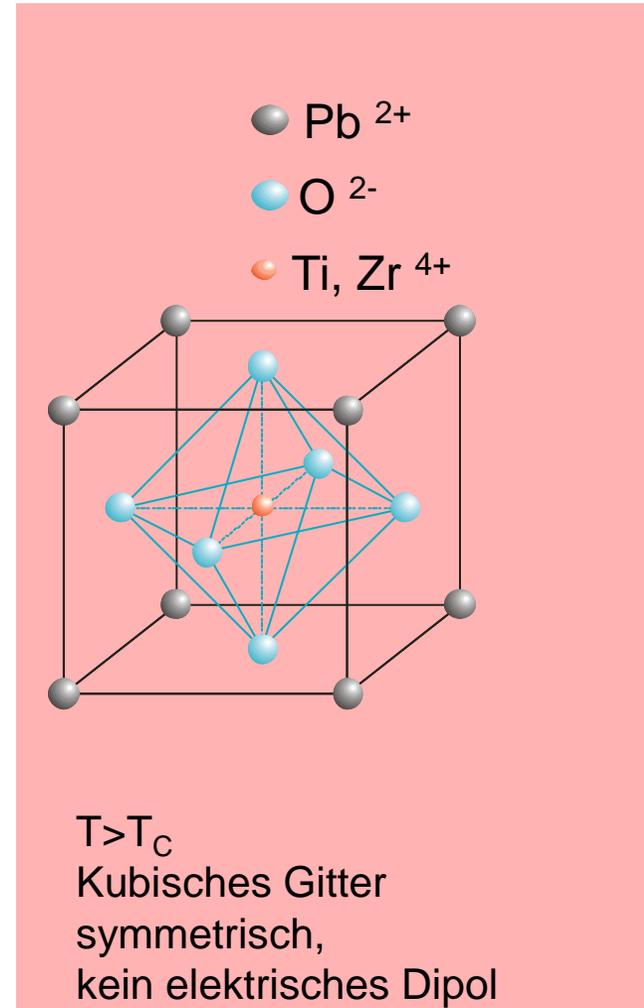
➤ Die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen zusammen, Symmetrie

$T < T_C$  (**spontane Polarisation**)

➤ Das Kristallgitter geht vom kubischen zum tetragonalen Zustand über.

➤ Ladungsschwerpunkte fallen nicht mehr zusammen, kein Symmetriezentrum.

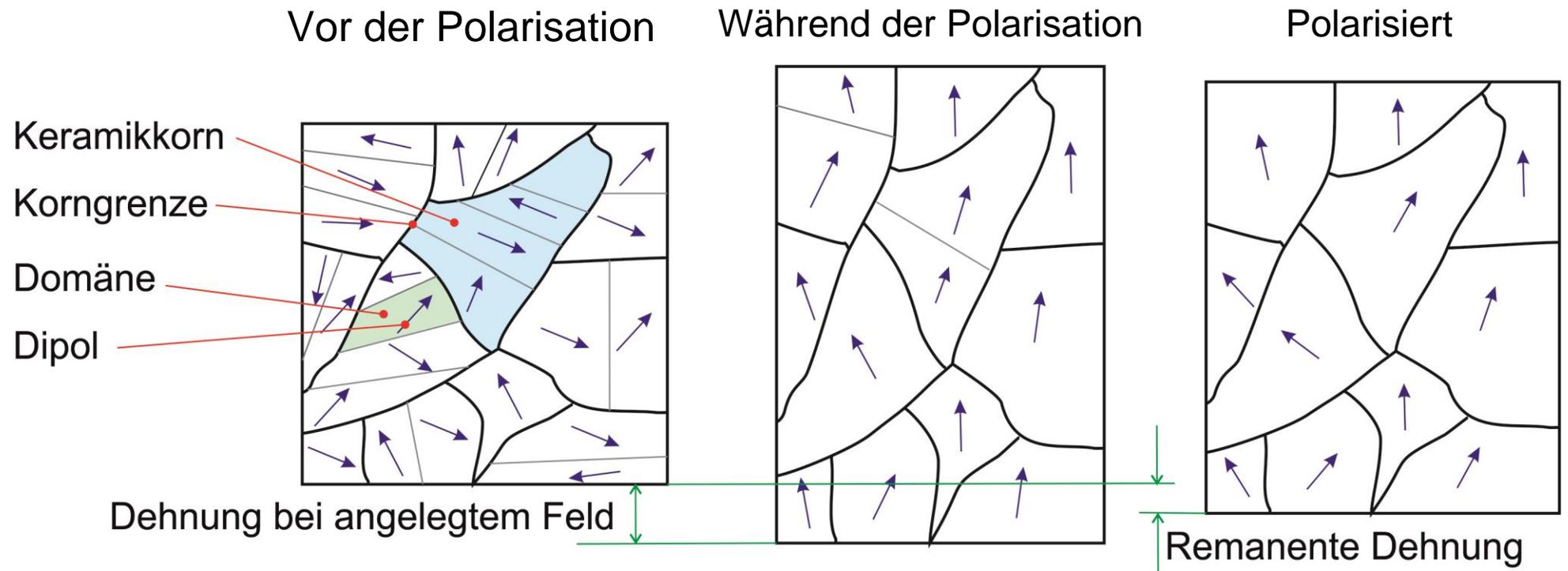
➤ Es bildet sich ein elektrisches Dipol aus.





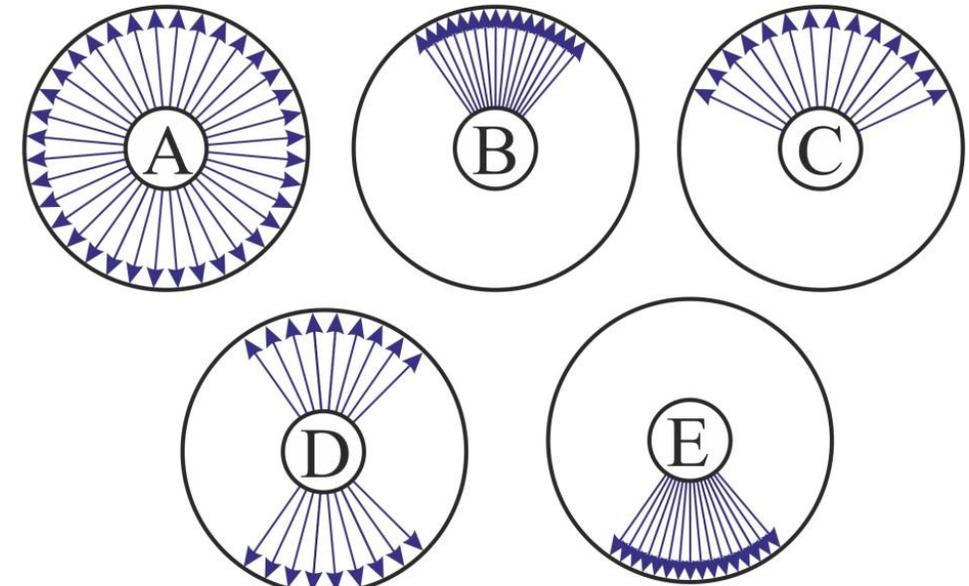
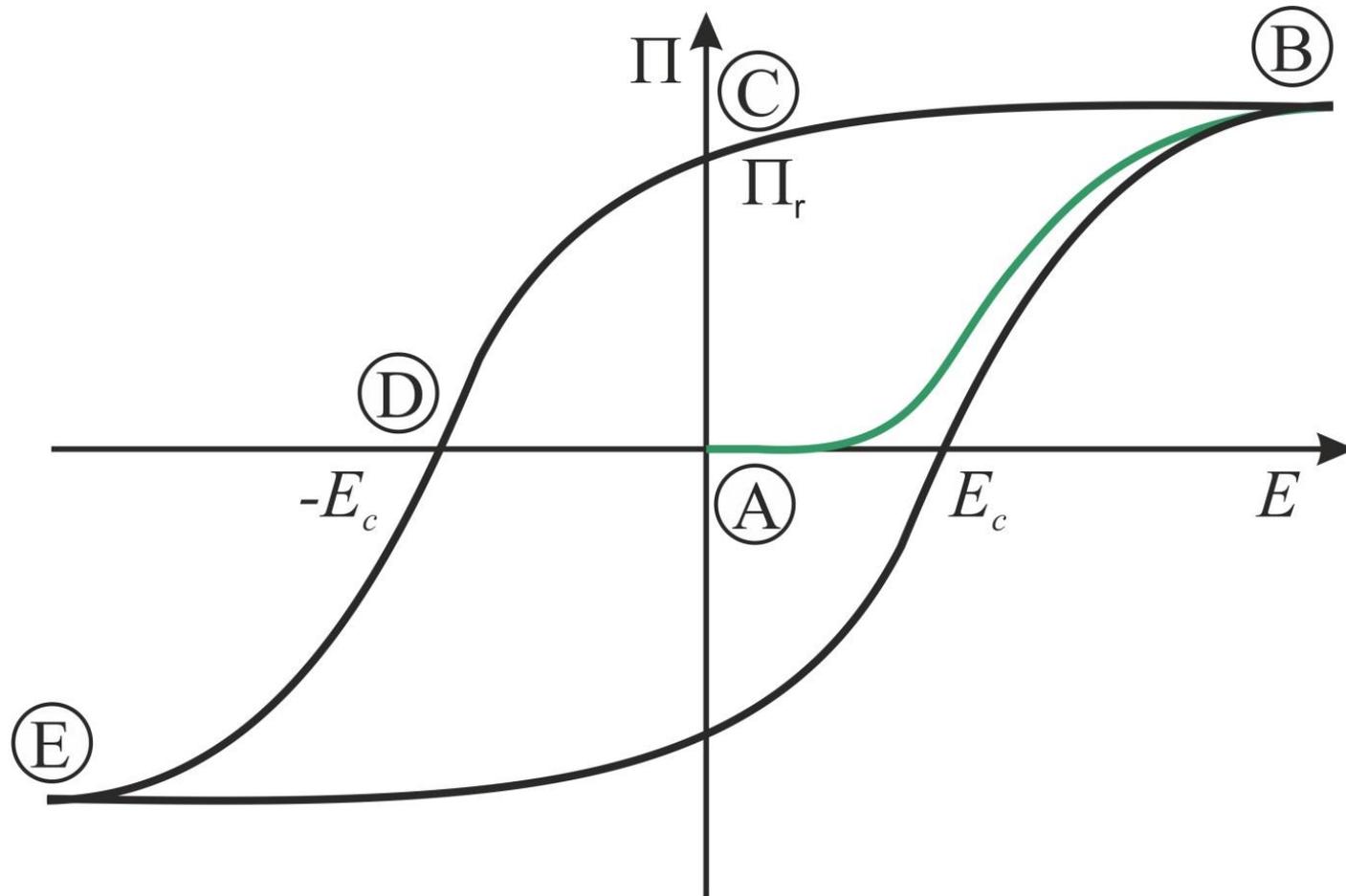
# Polarisation

- Vor der Polarisation sind piezoelektrische Keramiken elektrisch und mechanisch isotrop
- Nach der Polarisation zeigen piezoelektrische Keramiken ein elektrisch und mechanisch anisotropes Materialverhalten





# Dipolorientierungen entlang der Hysteresekurve

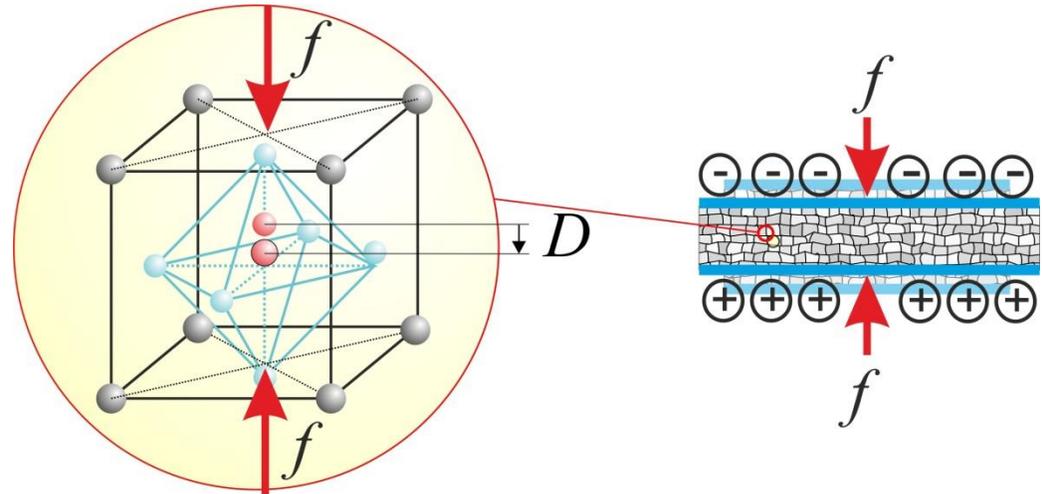




# Direkter und inverser piezoelektrischer Effekt

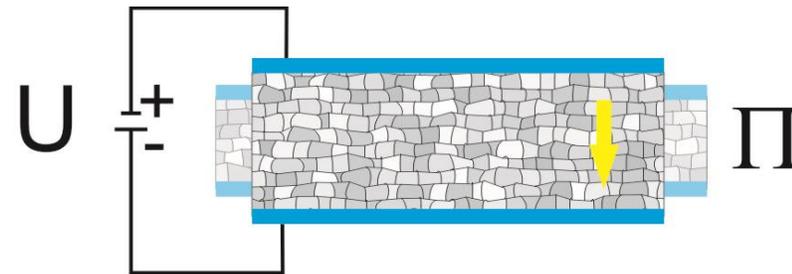
## Direkter piezoelektrischer Effekt:

- Mechanische Spannung induziert eine elektrische Oberflächenladung.
- Sensorprinzip



## Inverser piezoelektrischer Effekt:

- Elektrisches Feld führt zu einer mechanischen Deformation.
- Aktorprinzip

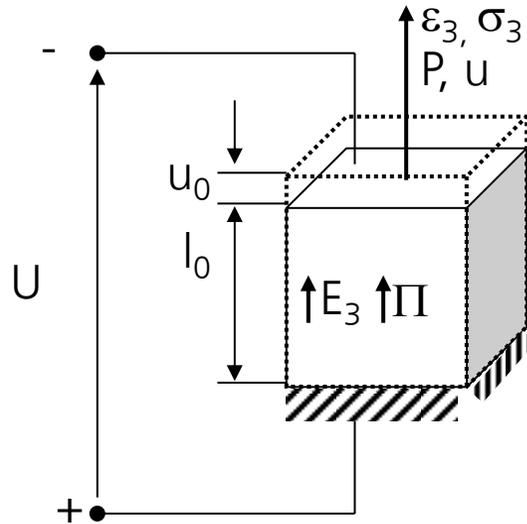


**Volumen bleibt konstant !**

# Piezoelektrisches Materialverhalten

## Longitudinaleffekt

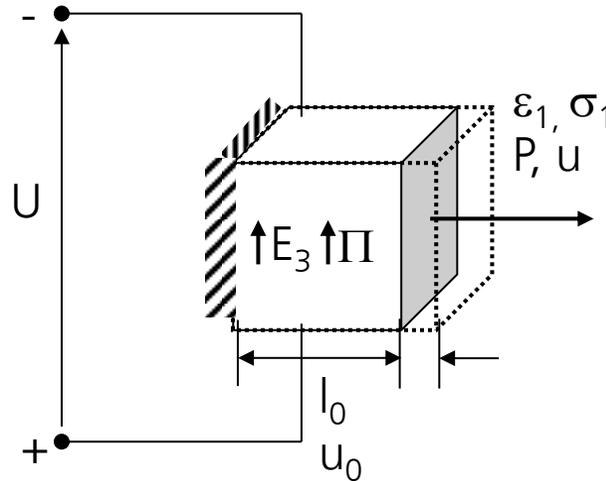
$$E \parallel \Pi \parallel P, u$$



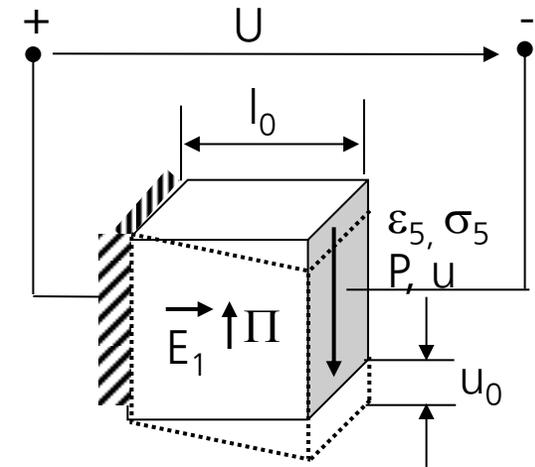
Mit dem Longitudinaleffekt sind freie Dehnungen in der Größenordnung von 0,1% erreichbar.

## Transversaleffekt Schnereffekt

$$E \parallel \Pi \perp P, u$$



Die freie Dehnung des Transversaleffekts liegt bei ca. 30% des Longitudinaleffekts.





# Piezokomposite

Eigenschaftsverbesserungen durch Kombination der Keramik mit duktilen Polymerwerkstoffen

- Piezokomposite bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Materialien durch Kombination der Einzelkomponenten, die auch als Phasen bezeichnet werden
- Veränderte oder völlig neue Werkstoffeigenschaften gegenüber den Einzelwerkstoffen
- Die räumliche Anordnung der Phasen spielt zueinander eine wesentliche Rolle.

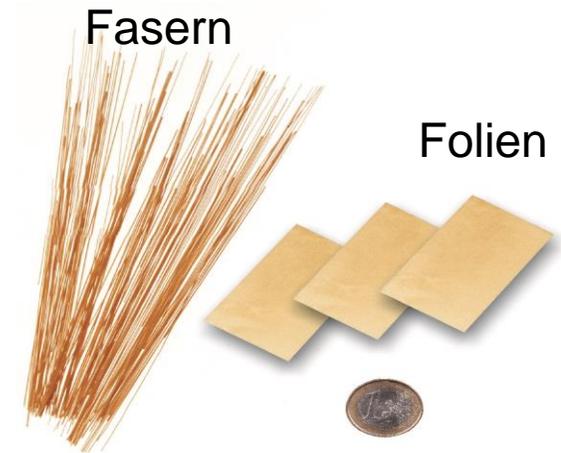
Piezokeramik



Polymer



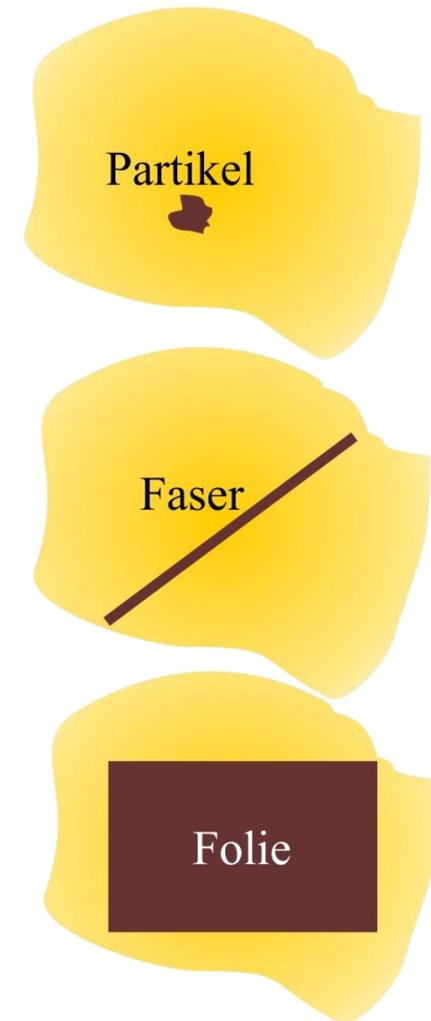
Piezokomposit





# Konnektivität

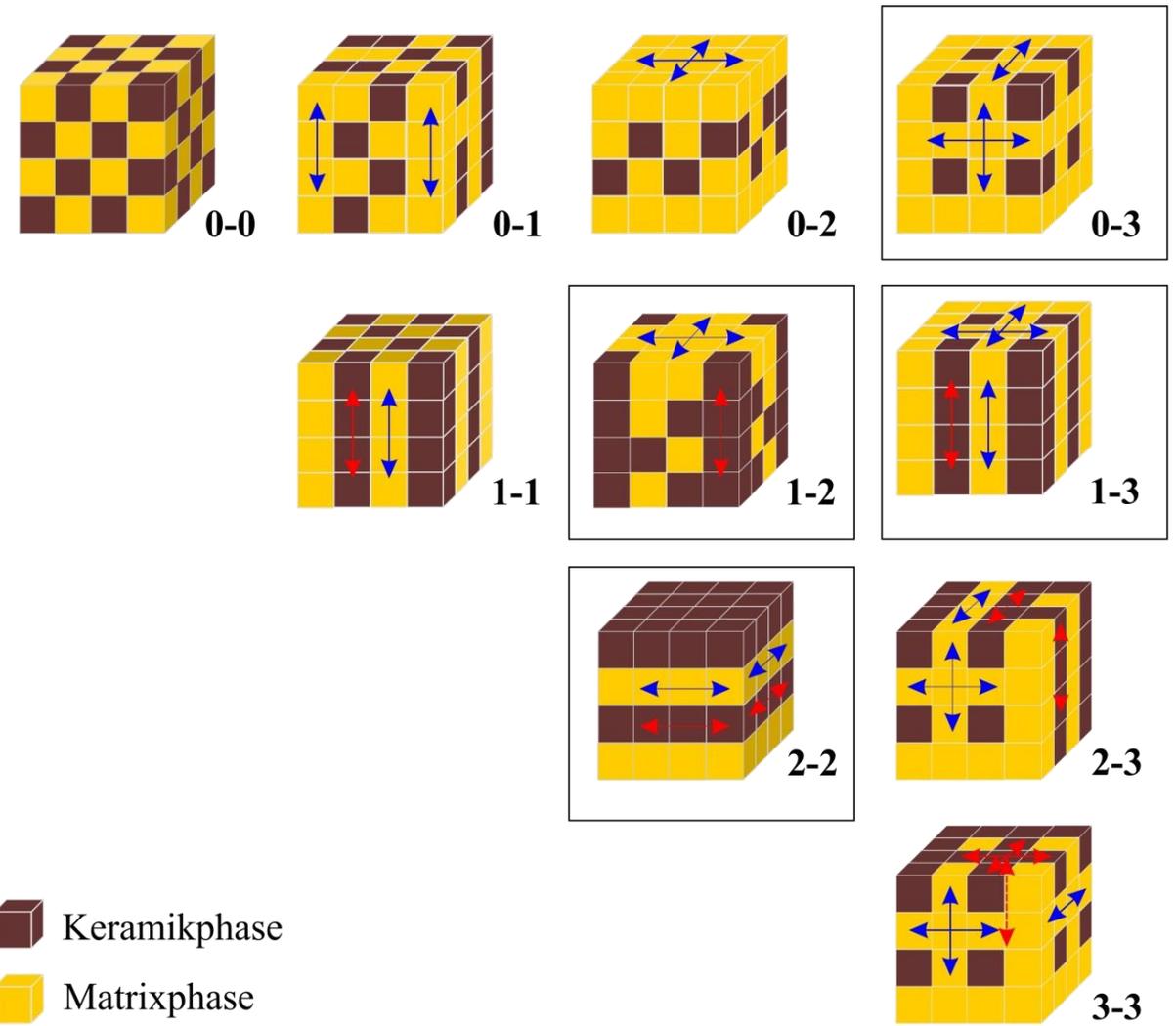
- „Konnektivität“ definiert die Anzahl der orthogonalen Richtungen (Dimensionen) einer Phase, die sich innerhalb eines Komposits kontinuierlich erstrecken:
- 0-Konnektivität: Partikel
- 1-Konnektivität: Faser
- 2-Konnektivität: Folie
- Die m-n Konnektivität beschreibt einen zweiphasigen Verbundwerkstoff, in dem sich die Phase 1 in m-Dimensionen und die Phase 2 in n-Dimensionen erstreckt.
- Bei Piezokompositen bezeichnet
  - Phase 1 die Keramikphase
  - Phase 2 die Matrixphase

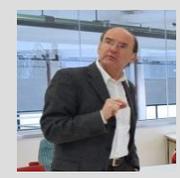




# Konnektivitäten für 2-Phasen Komposite

- Für ein 2-Phasen-Piezokomposit ergeben sich 10 Konnektivitätsmuster
- Piezokomposite mit 0-3-, 1-3- und 2-2-Konnektivität werden technisch häufig verwendet

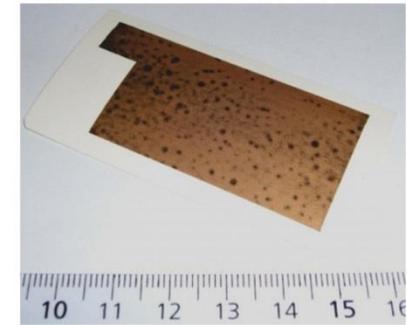
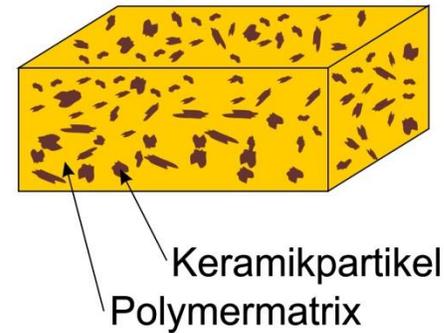
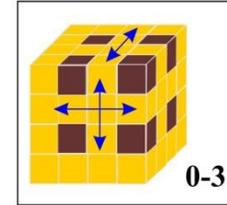




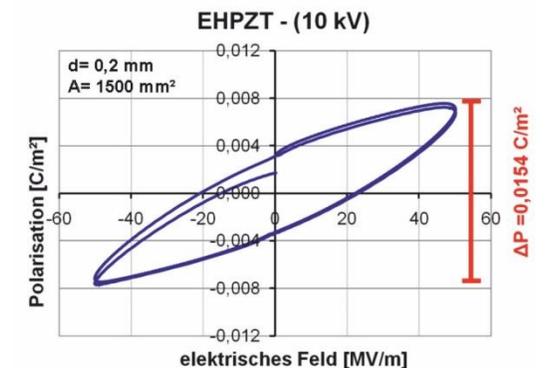
# 0-3 Komposite

- 0-3 Komposite bestehen aus
  - piezoelektrischen Partikeln
  - Thermoplastischer oder duromerer Matrix
- Das Verhältnis der Komponenten bestimmt die Wandlereigenschaften:
  - Dichte
  - Elastizitätsmodul
  - Dielektrizität
  - Piezoelektrischer Verzerrungskoeffizient

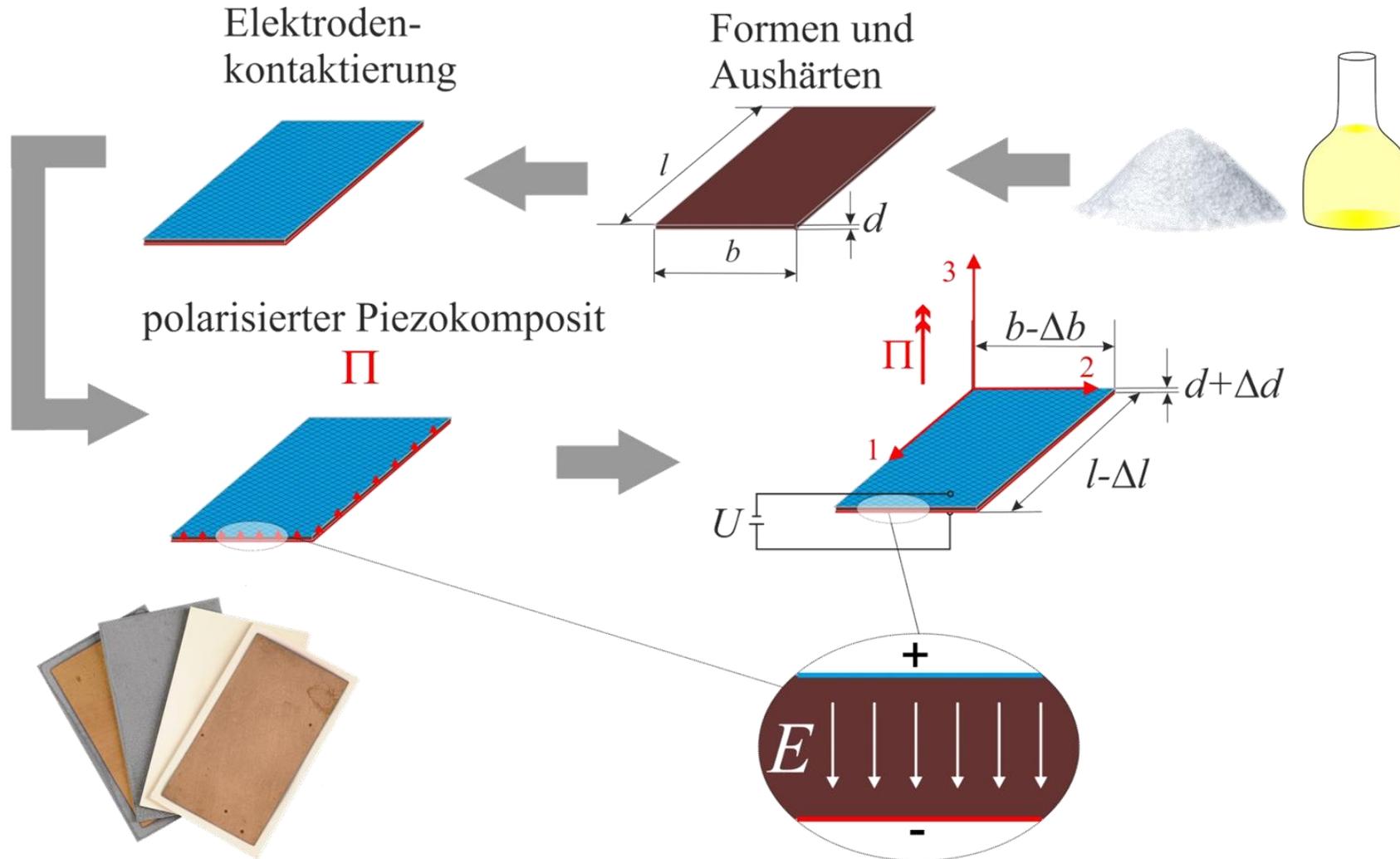
 Keramikphase  
 Matrixphase



Beispiel:  
Dünnschichtkomposit  
aus PZT-Keramikpulver  
und Epoxidharz

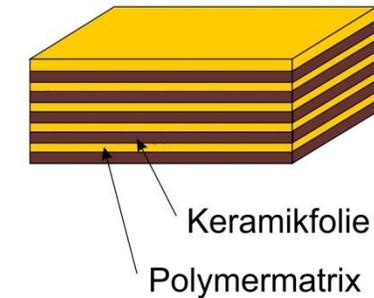
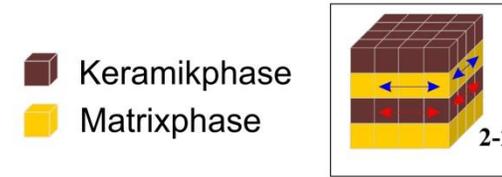


# 0-3 Komposite

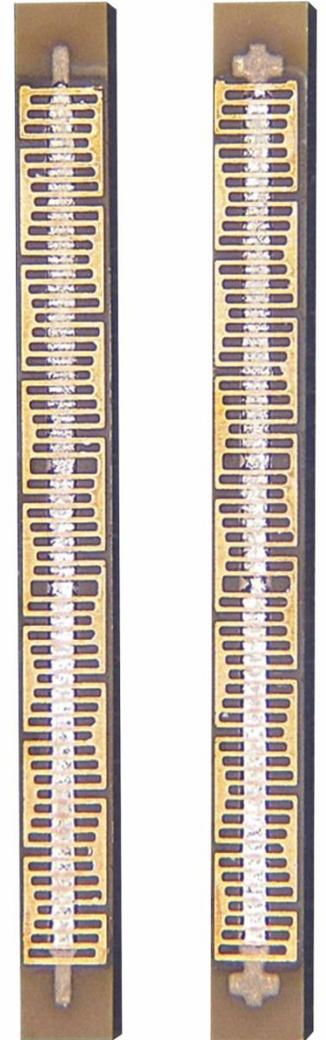


# 2-2 Komposite

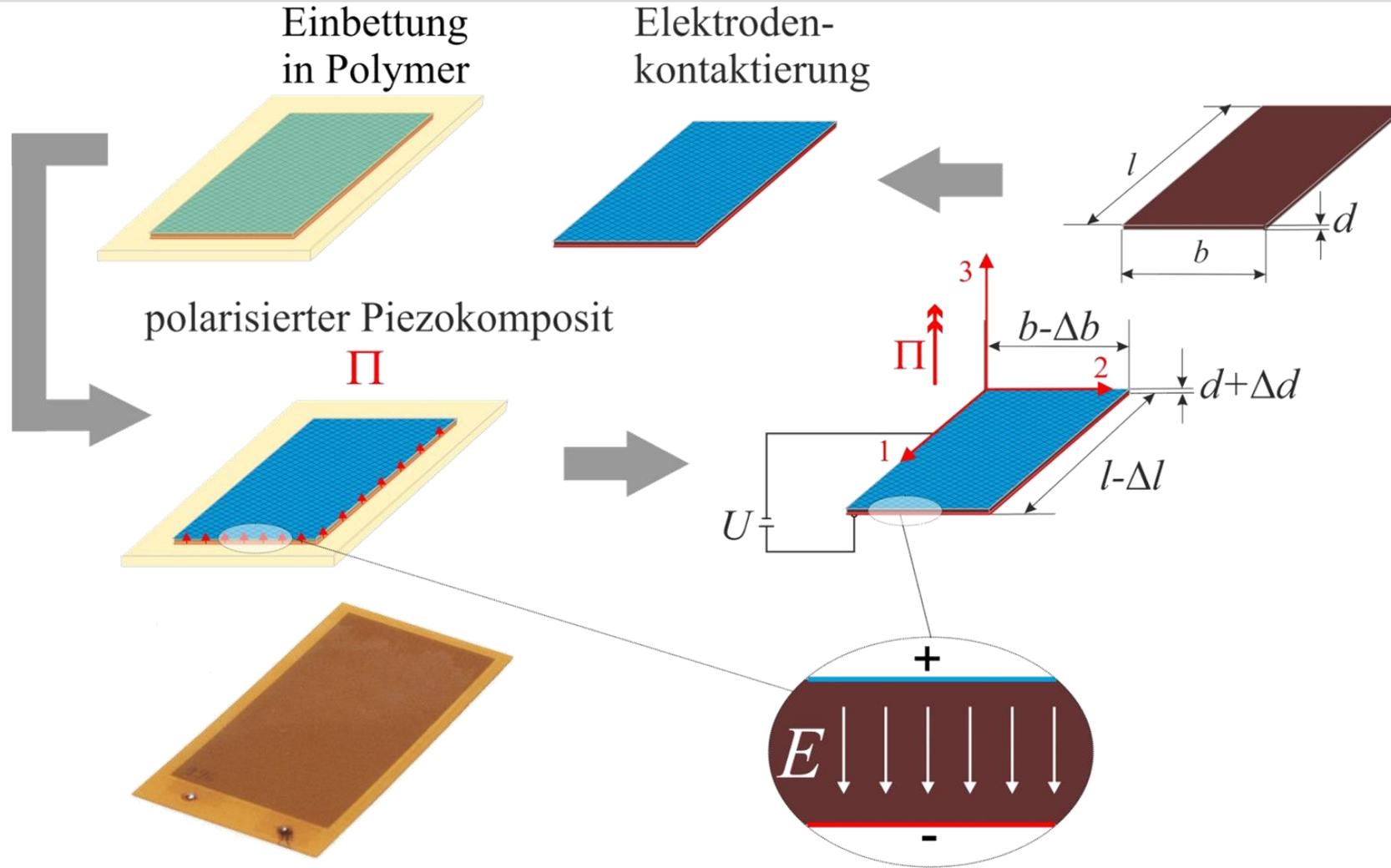
- 2-2 Komposite bestehen aus
  - piezoelektrischen Scheiben oder Folien
  - Thermoplastischer oder duromerer Matrix
- Bauform Piezostapelaktoren
  - Schichtung metallisierter piezokeramische Platten/Folien, wechselseitig elektrisch kontaktiert
  - Verklebung der Platten und durch elektrisch Kontaktierung mit Lötflächen
- Bauform Multilayeraktoren
  - Schichtung „grüne“ Folie mit dünnen (wenige  $\mu\text{m}$ ) Metallschichten
  - Sintern zu einem monolithischen Block



Beispiel:  
Multilayeraktoren  
aus  $50\mu\text{m}$  dicken  
Folien  
(PICMA-Aktoren  
PI-Ceramic)

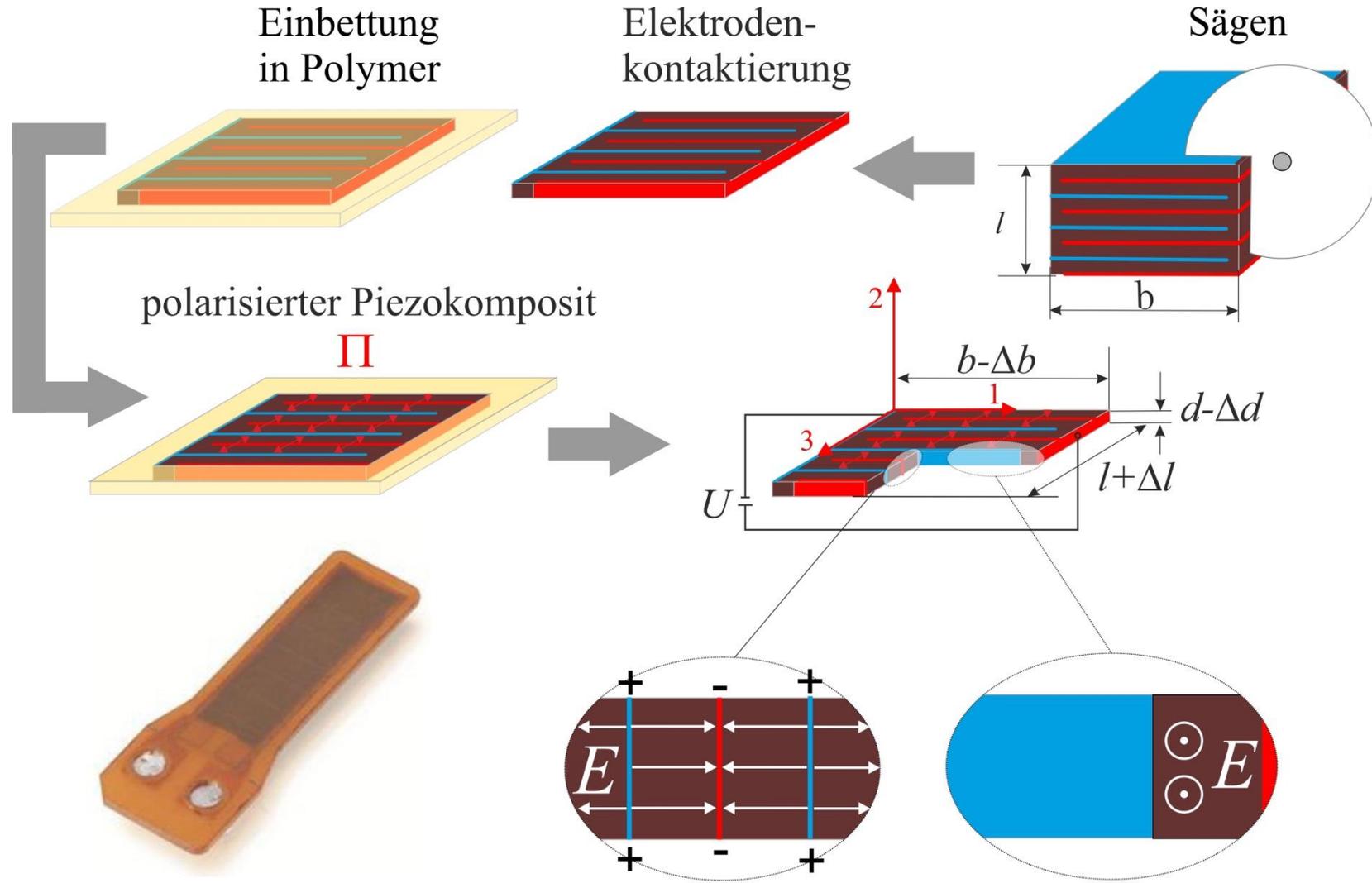


# 2-2 Komposite: $d_{31}$ -Flächenwandler





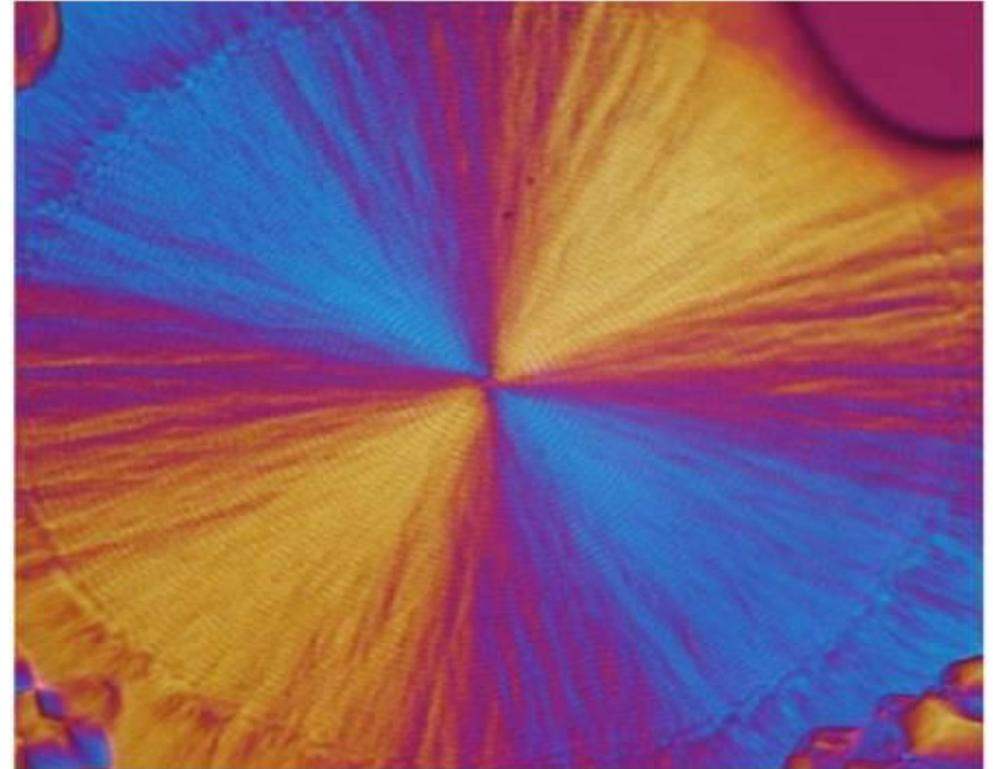
# 1-2 Komposite: $d_{33}$ -Flächenwandler





# Piezoelektrische Polymere

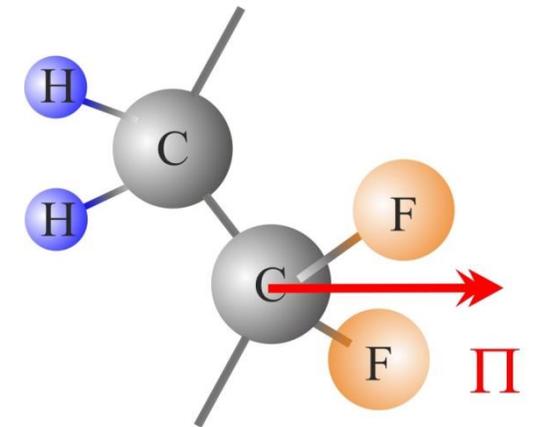
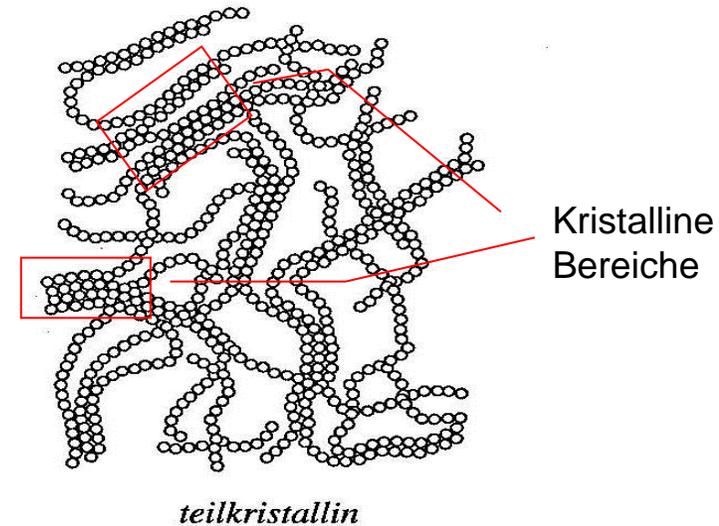
- Der piezoelektrische Effekt in Polymeren ist seit 1924 bekannt.
- Bei piezoelektrischen Polymeren handelt es sich um elektro-mechanische Wandler.
- 1969 entdeckte der Japaner H. Kawai einen starken piezoelektrischen Effekt in Polyvinylidenfluorid (PVDF).
- PVDF ist heutzutage das einzige kommerziell erhältliche piezoelektrische Polymer.
- Anwendungsbeispiele:  
Ultraschallsensoren, Mikrofone,  
Beschleunigungssensoren





# Polyvenyldenfluorid (PVDF)

- Polyvinylidenfluorid (Kurzzeichen PVDF) ist ein transparenter, teilkristalliner, thermoplastischer Fluorkunststoff.
- Phänomenologisch verhält sich Polyvenyldenfluorid (PVDF) wie PZT.
- Sensoreffekt: Eine äußere Belastung resultiert in einer elektrischen Ladung an den Oberflächen des PVDF.
- Es wird für den Sensor- und Aktuatoreffekt nur der  $d_{31}$ - und  $d_{32}$ -Effekt genutzt.
- PVDF wird hauptsächlich in Form von Folien als Sensor mit einem Frequenzbereich von 0,001 Hz bis mehreren GHz eingesetzt.



# Phasen des teilkristallinen PVDF

Die teilkristallinen Bereiche können in Phasen vorliegen, die sich durch parallele und entgegen gesetzte Dipole unterscheiden:

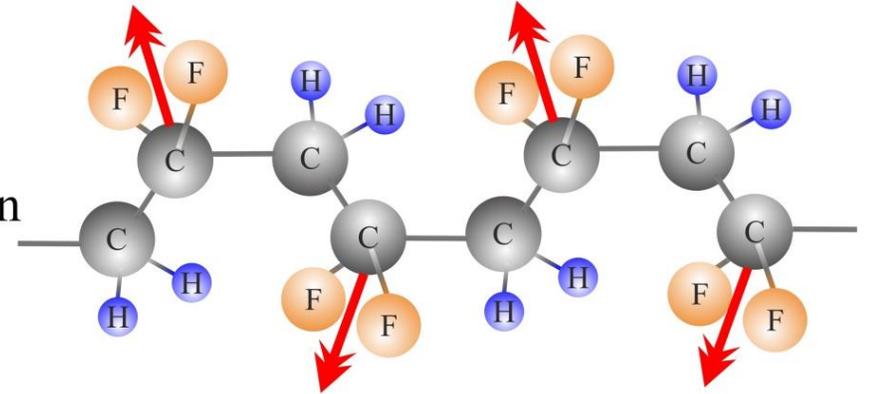
- a-phase (anti-parallele Dipole)
- b-phase (piezoelektrisch)

Durch Reckung wird die piezoelektrische  $\beta$ -Phase erzeugt.

Je nachdem, ob uni- oder biaxial gereckt wird, besitzt PVDF anisotrope oder isotrope elektrische und mechanische Eigenschaften

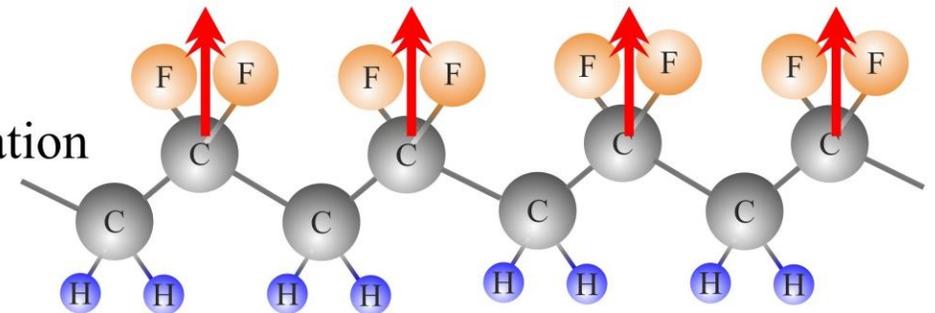
- Uniaxiale Reckung:  $d_{31} = 5-10 \cdot d_{32}$
- Biaxiale Reckung:  $d_{31} = d_{32}$

180°/±60°-  
Konfiguration



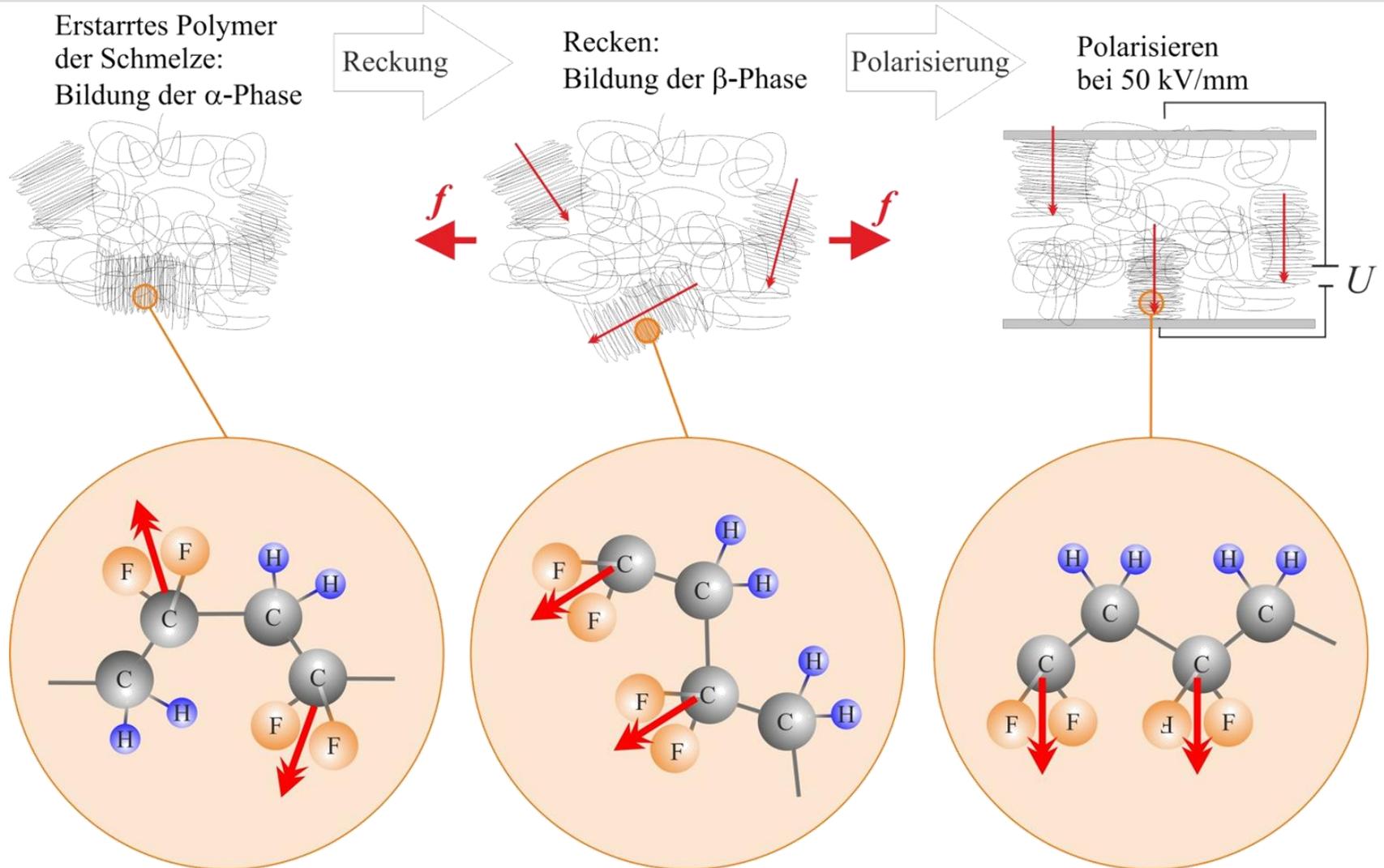
$\alpha$ -phase (anti-parallele Dipole)

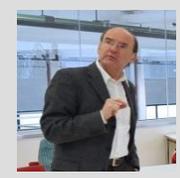
180°-  
Konfiguration



$\beta$ -phase (piezoelektrisch)

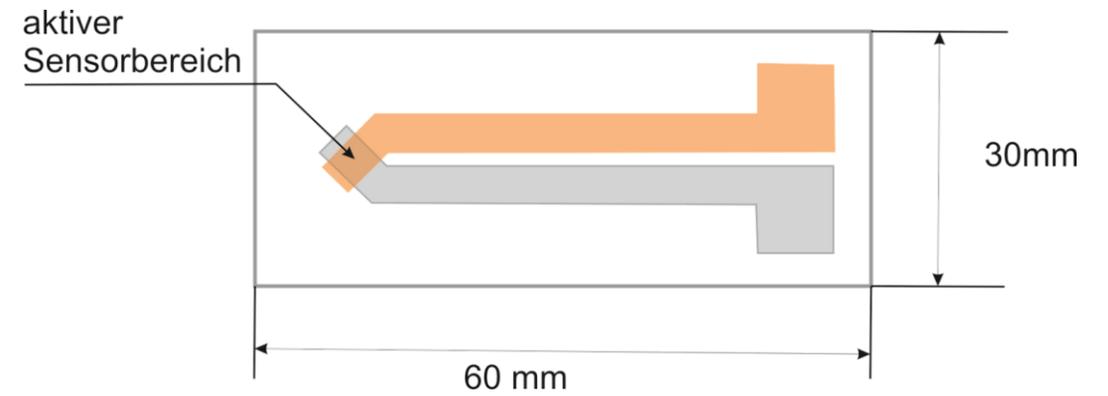
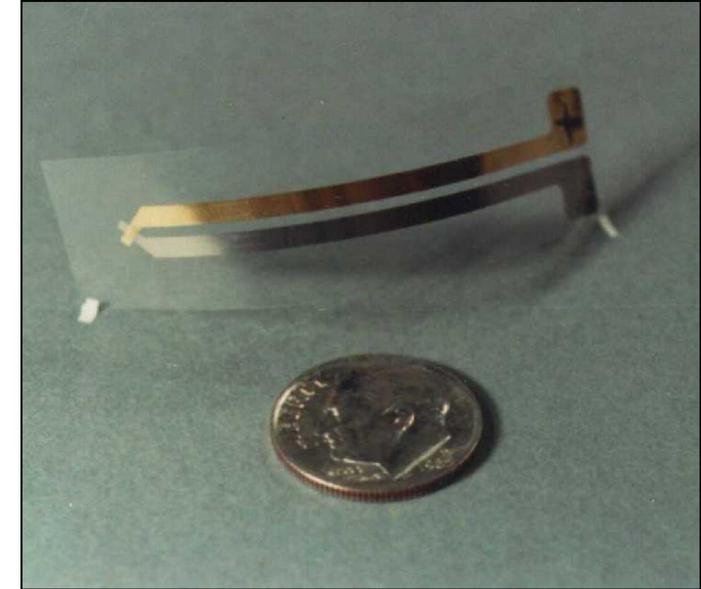
# Semikristallines Polymer (PVDF)

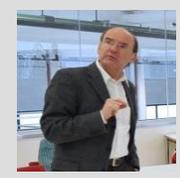




# PVDF Sensor

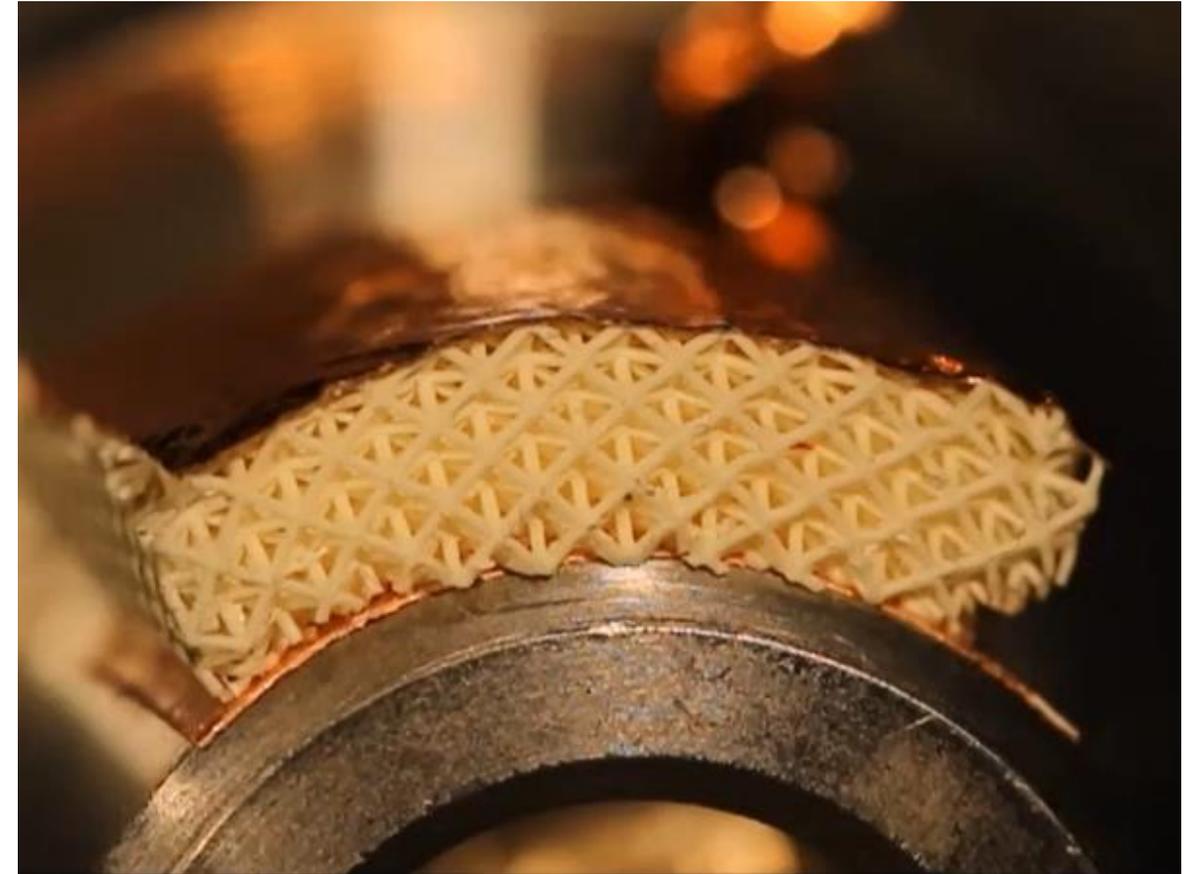
- PVDF Sensoren werden in Folienform realisiert.
- PVDF Sensoren sind sehr dünn (weniger als  $25\mu\text{m}$ ), und an komplexe Konturen anpassbar.
- PVDF Sensoren sind integrierbar.





# 3D-Druck von piezoelektrischen Kompositen

- Zielstellung: Flexible piezoelektrische Verbundwerkstoffe auf verschiedenen Oberflächen 3D zu drucken.
- Spezieller Druckkopf am Roboterarm
- Vorteile:
  - Komplexe Geometrien
  - Piezoelektrische Meso-Strukturen
  - Kontrollierbare Porosität
  - Flexible Strukturen
  - Erhöhte piezoelektrische Leistung aufgrund einer effektiveren Spannungsübertragung



Cui, Huachen et al 2019:  
Three-dimensional printing of piezoelectric materials with designed anisotropy and directional response



# Piezoelektrische Komposite für den 3D – Druck

- Untersuchung von 5 verschiedenen kommerziellen Photopolymeren
- Photopolymere mit unterschiedlicher:
  - Chemischer Zusammensetzung
  - Mechanischen Eigenschaften
  - Temperaturbeständigkeit
  - Viskositäten





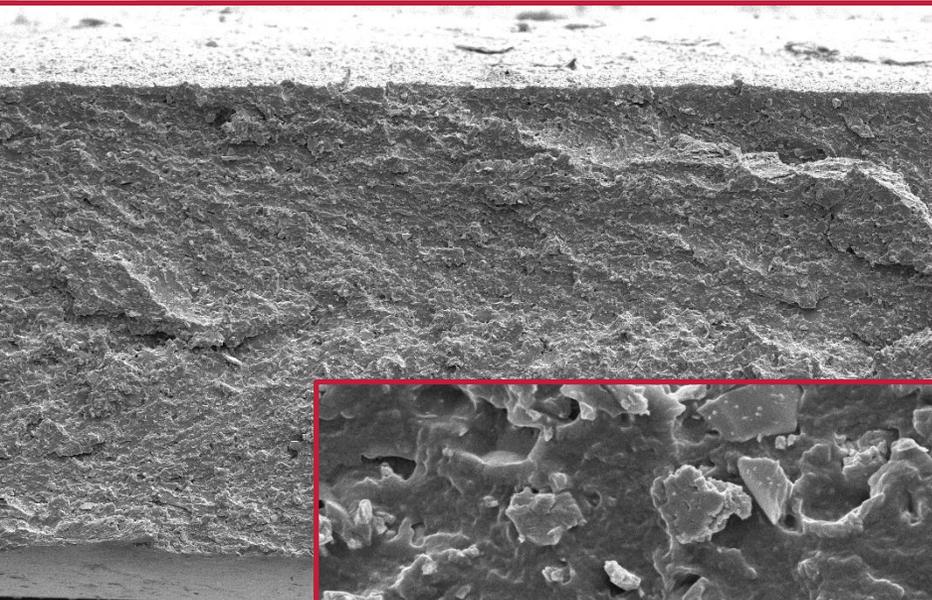
# Photopolymer + 10 vol% PZT

- Suspensionen auf Glas gegossen
- Mit UV-Licht gehärtet
- Elektrodiert und polarisiert
- Mikrostrukturen im REM untersucht

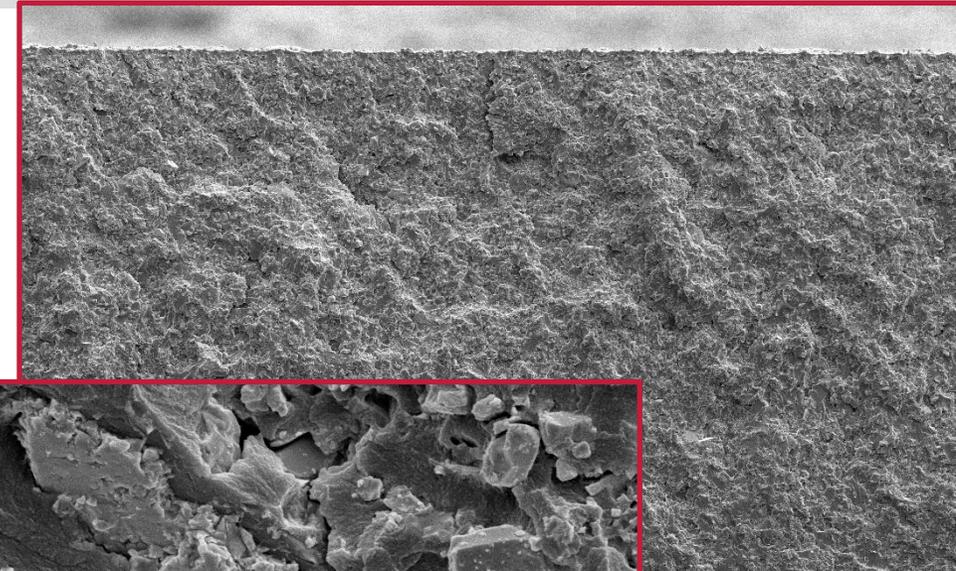




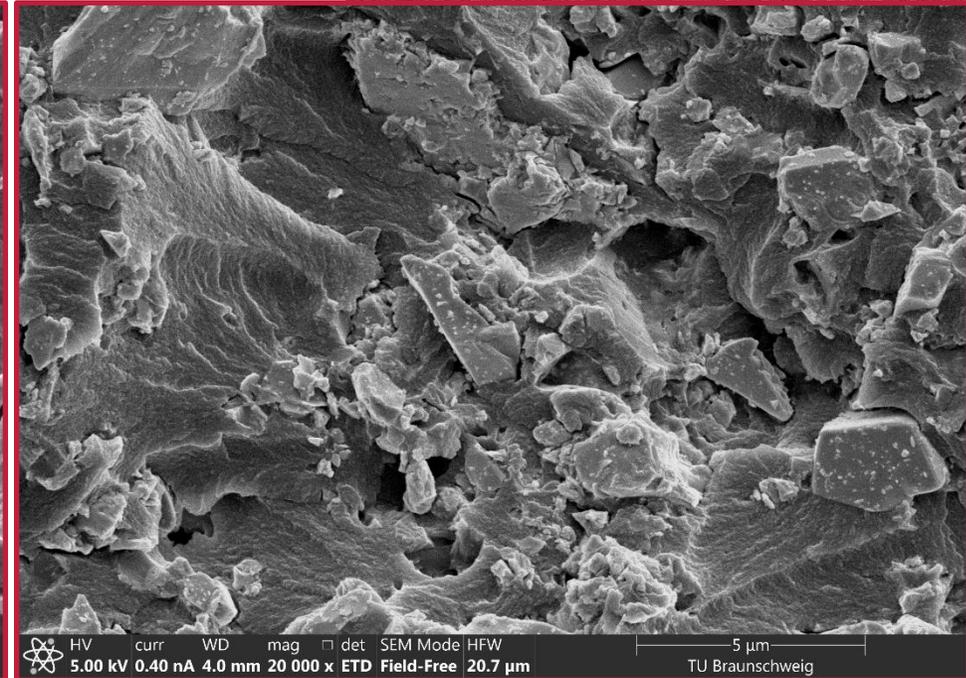
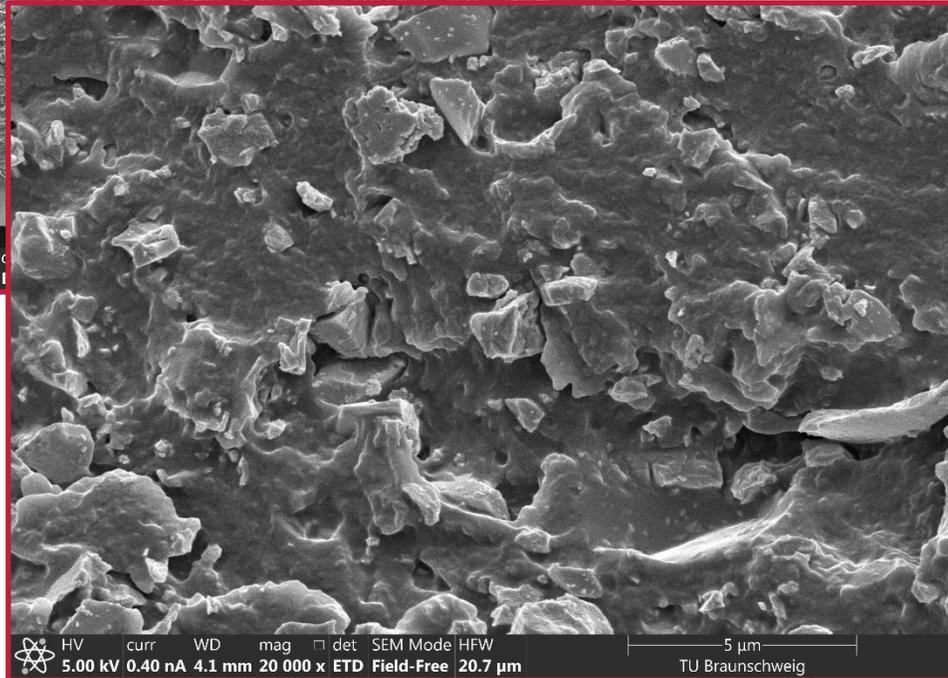
# 10 vol% PZT Piezoelektrische Komposite im REM



Widerstands-  
fähiges Harz

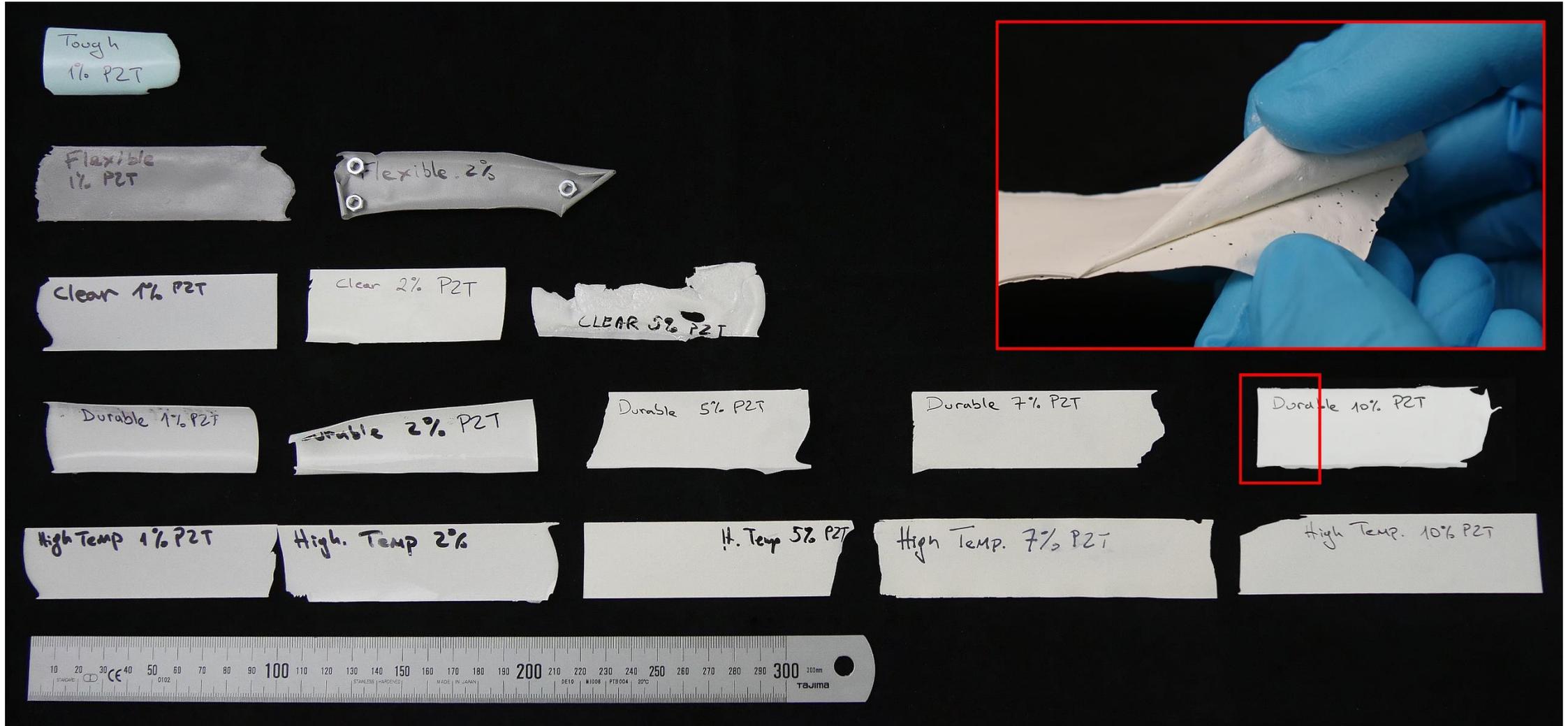


Hoch-  
temperatur-  
harz





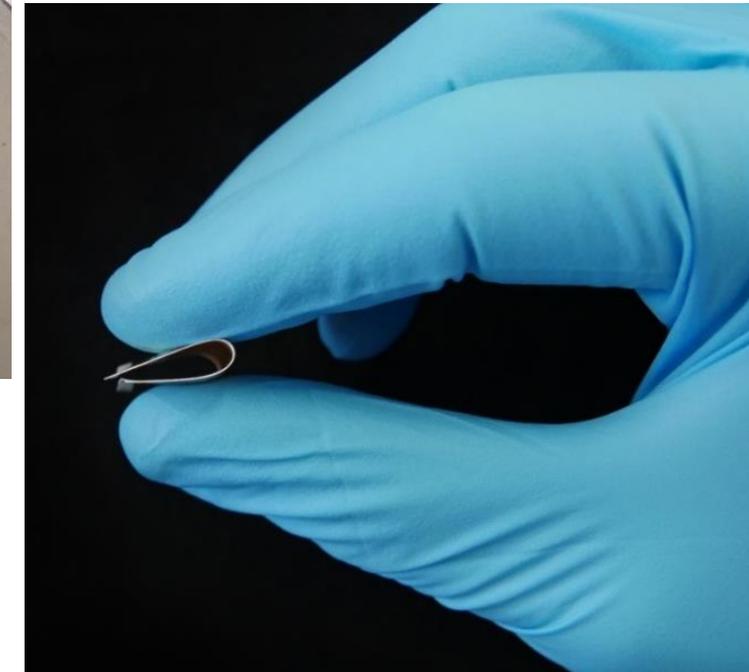
# Piezoelektrische Komposite aus Photopolymer und PZT





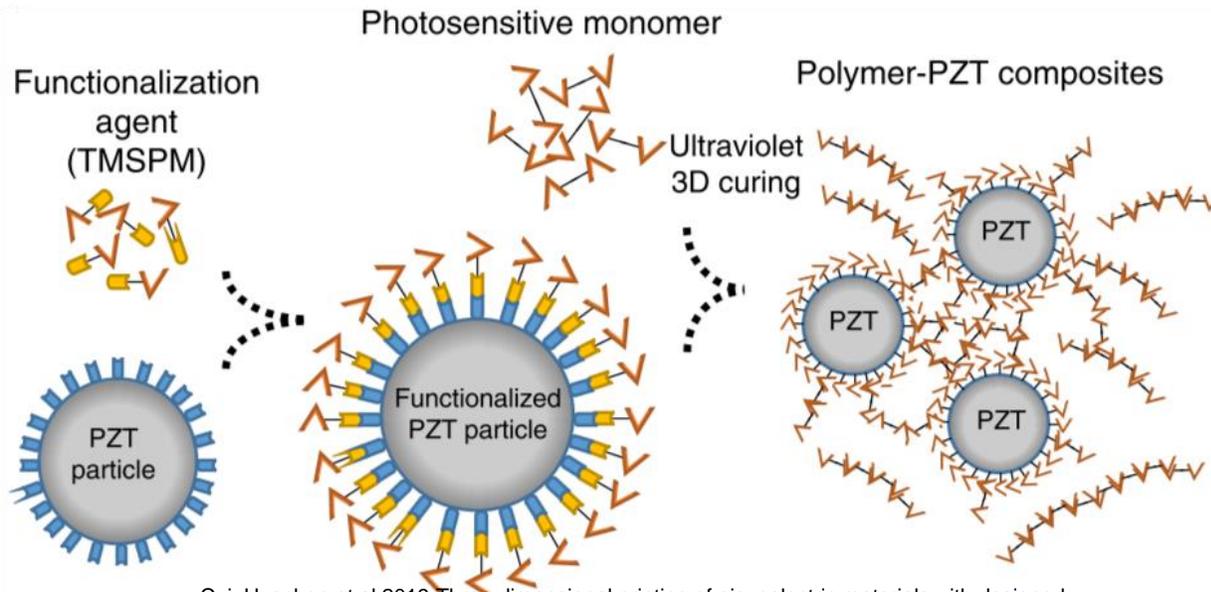
# Photopolymer + 10 vol% PZT

- Nur zwei Photopolymere ließen sich bis zu 10 vol% PZT aushärten
- Geringe Agglomeration
- Hohe Flexibilität
- Geringe Piezoelektrizität
- 3D-Druck mit kommerziellem SLA-Drucker ohne Modifikationen möglich

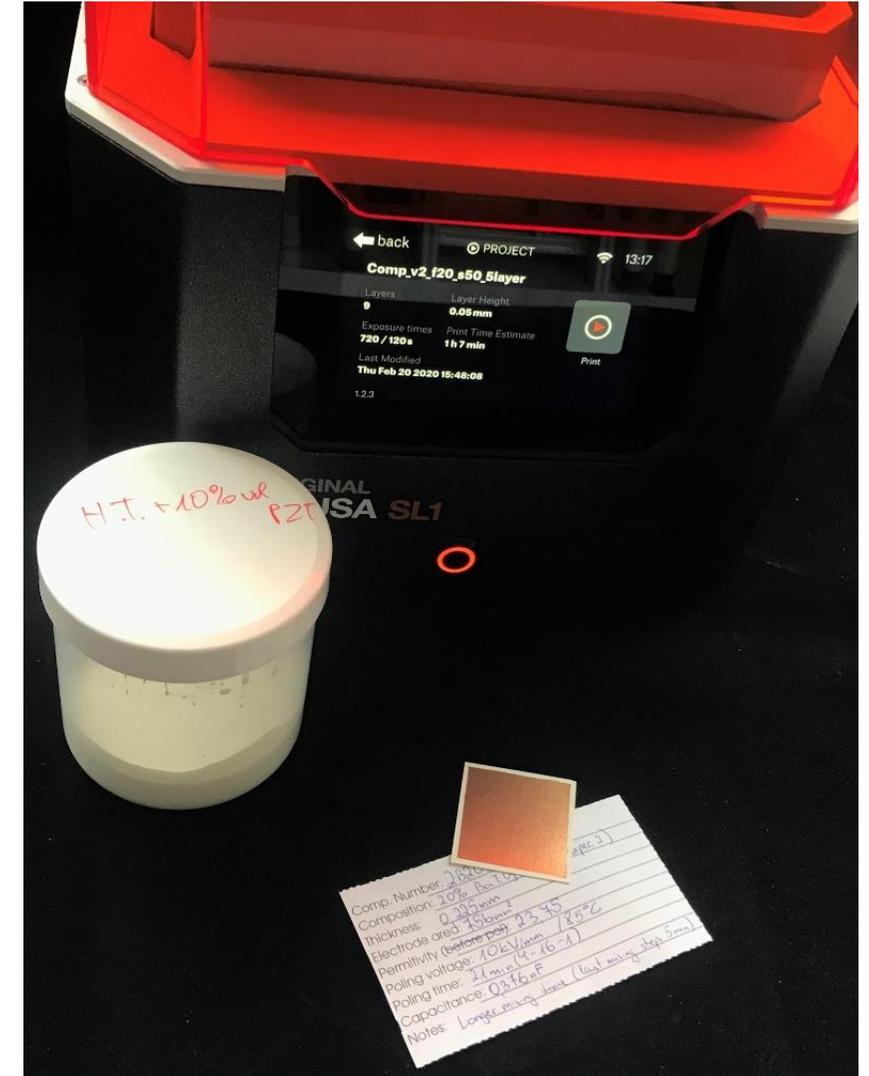


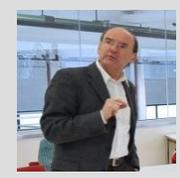
# Forschungsperspektive

- Chemische Funktionalisierung zur
  - Reduktion der Sedimentation
  - Reduktion der Agglomeration
  - Erhöhung der Piezoelektrizität
  - Erhöhung der Keramikkonzentration



Cui, Huachen et al 2019 Three-dimensional printing of piezoelectric materials with designed anisotropy and directional response





# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Literaturhinweis:

Ausführlichere Darstellung zu Funktionswerkstoffen und Funktionselementen, sowie zur integriertem Bauteilüberwachung sind in dem Buch

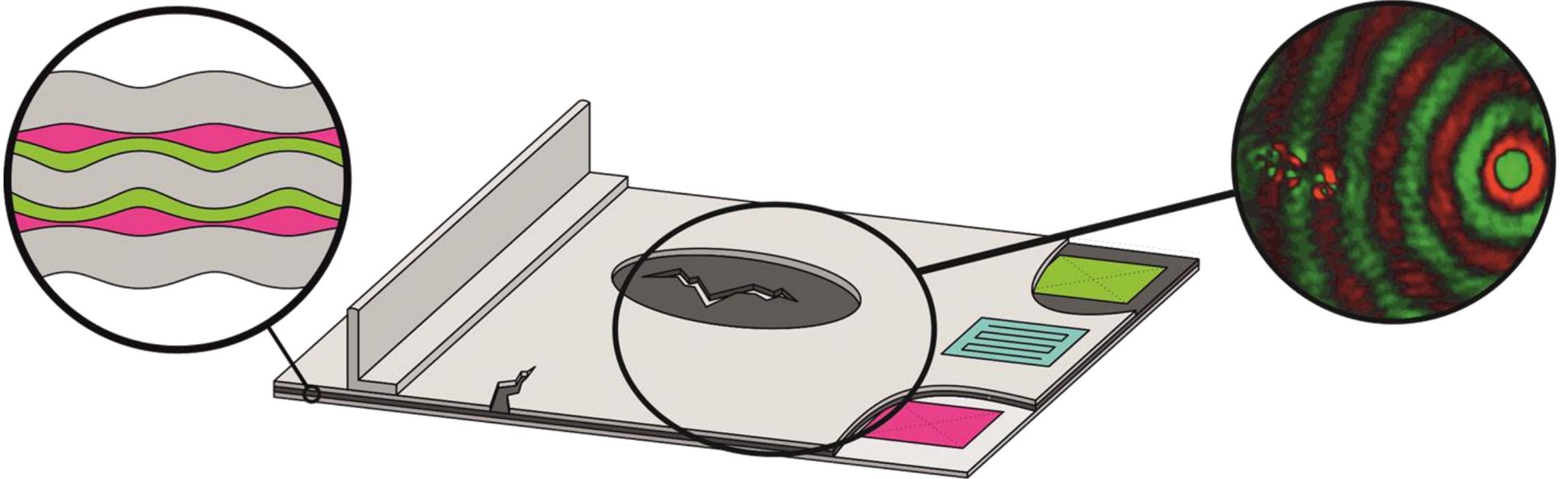
## Adaptronik

Prinzipie – Funktionswerkstoffe –  
Funktionselemente – Zielfelder mit  
Forschungsbeispielen

enthalten.



# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



**Prof. Dr.-Ing. Michael Sinapius**  
**Institut für Adaptronik und Funktionsintegration**  
**Technische Universität Braunschweig**  
**m.sinapius@tu-bs.de**