

Piezoceramics: an introductory guide to their practical applications

F. Lionetto, A. Licciulli, F. Montagna, A. Maffezzoli
Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione,
Università di Lecce, Lecce

I piezoceramici sono usati per convertire energia meccanica in energia elettrica e viceversa. A causa della loro abilità ad essere adattati ai requisiti di particolari applicazioni, hanno sostituito i cristalli piezoelettrici naturali e sintetici in molti dispositivi e la loro gamma di applicazione si sta continuamente espandendo. Lo scopo di questo lavoro è fornire un'introduzione chiara ed utile ai piezoceramici, che possa orientare il lettore alla selezione del materiale più adatto per una specifica applicazione. Dopo una breve descrizione dello sviluppo dei materiali piezoelettrici, le proprietà dei piezoceramici saranno descritte e correlate con la struttura cristallina. Per concludere, saranno presentate come case study le varie fasi inerenti lo sviluppo di una sonda ultrasonora adatta per l'analisi dinamico-meccanica di polimeri ad alta frequenza ■

Piezoceramics are used to convert mechanical energy into electrical energy and vice versa. Due to their ability to be tailored towards the requirements of particular applications, they have replaced natural and synthetic piezo crystals in many devices and their application range is continuously expanding. The aim of this work is to provide a clear and useful introduction to piezoceramics that will orient the reader to the selection of the most suitable material for a specific application. After a brief description of the piezoelectric material development, the properties of piezoceramics will be described and correlated with the crystalline structure. Finally, as a case study the various developmental phases of an ultrasonic probe suitable for the dynamic mechanical analysis of polymers at high frequency will be presented ■

Piezoceramici: guida introduttiva al loro utilizzo

1. INTRODUZIONE

La piezoelettricità è una proprietà che esiste in molti materiali, i quali, sottoposti a forze meccaniche, sviluppano cariche elettriche sulla loro superficie (effetto piezoelettrico diretto) e, viceversa, sottoposti ad un campo elettrico, esibiscono una deformazione meccanica (effetto piezoelettrico inverso) (Figg. 1-2). La prima dimostrazione sperimentale di un collegamento tra i fenomeni piezoelettrici macroscopici e la struttura cristallografica è stata pubblicata nel 1880 da Pierre e Jacques Curie, i quali misurano la carica superficiale che compare su cristalli specificamente preparati (tormalina, quarzo e sale Rochelle), sottoposti a sforzo meccanico¹⁻².

La prima seria applicazione della piezoelettricità è stata realizzata durante la prima guerra mondiale da Langevin³, che costruì la prima sorgente ultrasuona subacquea (sonar) consistente in elementi piezoelettrici di quarzo interposti fra piastre d'acciaio. Il successo del sonar stimolò un'intensa attività di sviluppo su tutti i tipi di dispositivi piezoelettrici. Il controllo della frequenza del cristallo divenne essenziale per la crescente industria di radiodiffusione e radio comunicazione. Fra le due guerre

1. INTRODUCTION

The piezoelectricity is a property existing in many materials, which, subjected to mechanical forces, develop electrical charges on their surface (direct piezoelectric effect) and, conversely, subjected to an applied electric field, exhibit a mechanical deformation (inverse piezoelectric effect) (Figs. 1-2). The first experimental demonstration of a connection between macroscopic piezoelectric phenomena and crystallographic structure was published in 1880 by Pierre and Jacques Curie, who measured the surface charge appearing on specially prepared crystals (tourmaline, quartz and Rochelle salt) which were subjected to mechanical stress¹⁻².

The first serious application of the piezoelectricity was carried out during the First World War by Langevin³, who constructed the first underwater ultrasonic source (sonar) consisting of piezoelectric quartz elements sandwiched between steel plates. The success of sonar stimulated intense development activity on all kinds of piezoelectric devices. Crystal frequency control became essential for the growing broadcasting and radio

mondiali, la maggior parte delle applicazioni piezoelettriche classiche (microfoni, accelerometri, trasduttori ultrasonori, attuatori ad elemento flettente, pick-up di fonografi, filtri di segnale, ecc.) furono concepiti e sviluppati anche se i materiali allora disponibili spesso limitavano le prestazioni del dispositivo e, di conseguenza, il loro sfruttamento commerciale. Infatti, i monocristalli usati a quel tempo avevano basse proprietà piezoelettriche. La scoperta, durante la seconda guerra mondiale, della possibilità di indurre la piezoelettricità tramite l'applicazione di un forte campo elettrico ad ossidi metallici sinterizzati in modo da allineare i loro domini di dipolo, ha permesso nuove applicazioni piezo-elettriche ed aperto la via ad un'intensa ricerca sui piezoceramici³. Il primo piezoceramico è stato il titanato di bario (BaTiO_3), che esibisce costanti dielettriche fino a 100 volte superiori a quelle dei cristalli di taglio comune. La sua struttura cristallina è simile a quella del minerale perovskite (CaTiO_3). Al di sopra della temperatura di Curie (130°C), la cella elementare è cubica e simmetrica, mentre, al di sotto della temperatura di Curie è leggermente storta e tetragonale, esibendo un momento di dipolo diverso da zero. Il titanato di bario è stato ampiamente usato subito dopo la seconda guerra mondiale per la generazione di vibrazioni acustiche ed ultrasonore e per gli attuatori, ma oggi è stato sostituito generalmente dal titanato zirconato di piombo (PZT) per le sue superiori proprietà piezoelettriche e più alte temperature di funzionamento. Il BaTiO_3 mostra una resistenza maggiore degli altri piezoceramici come i PZT alla depolarizzazione causata da sollecitazioni di compressione e questa resistenza è particolarmente forte nel materiale drogato con cobalto, soprattutto dopo un periodo di invecchiamento. Per questo motivo, l'uso del BaTiO_3 drogato con cobalto per produrre alte potenze acustiche è continuato in alcune applicazioni malgrado la sua inferiore attività piezoelettrica⁴. La limitazione principale del titanato di bario, ossia le basse temperature operative, è stata superata negli anni '50 dalla scoperta degli effetti piezoelettrici nel titanato zirconato di piombo, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, e nel metaniobato di piombo, PbNb_2O_6 , che sono utilizzabili almeno fino a 250°C . Il titanato zirconato di piombo $\text{PbZrO}_3*\text{PbTiO}_3$, commercialmente denominato PZT, è una soluzione solida di PbZrO_3 ortorombico (52, 54%) e di PbTiO_3 tetragonale (48, 46%) con una struttura del tipo perovskite. Il confine morfotropico di fase tra la fase tetragonale e romboedrica, corrispondente al range di composizione ottimale in cui, a causa dell'accoppiamento fra due stati energetici equivalenti, le prestazioni piezoelettriche hanno un picco, è quasi verticale nel PZT (Fig. 3). Per composizioni vicine a questo confine (PbZrO_3 : PbTiO_3 = 43:47) è disponibile un gran numero di direzioni di polarizzazione, che porta ad alti valori dei coefficienti di accoppiamento elettromeccanici e della permittività elettrica (Fig. 4)⁵⁻⁸. Controllando la chimica e la produzione, una grande quantità di composizioni e forme geometriche possono essere ottimizzate per specifiche applicazioni. Aggiungendo differenti tipi di agenti droganti (donatori o accettori), le proprietà dei PZT possono essere fortemente modificate. Sul mercato sono

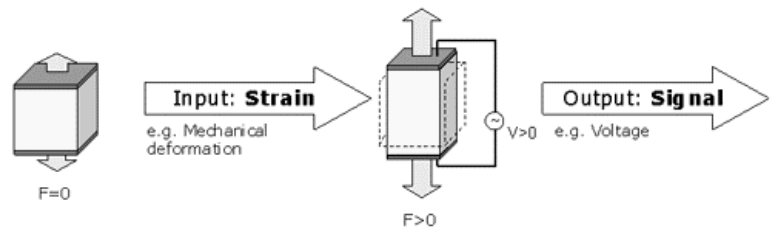


Figura 1
Effetto piezoelettrico diretto: un input meccanico (forza o vibrazione) produce una tensione elettrica in output

Figure 1
Direct piezoelectric effect: a mechanical input (force or vibration) produces an electric voltage in output

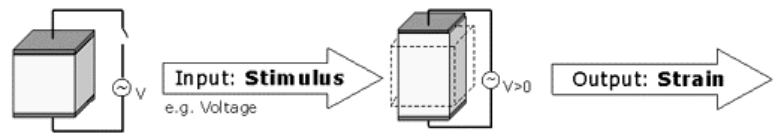


Figura 2
Effetto piezoelettrico inverso: un input elettrico (tensione) produce una deformazione in output

Figure 2
Inverse piezoelectric effect: an electric input (voltage) results in strain output

communication industry. Between the two world wars, most of the classic piezoelectric applications (microphones, accelerometers, ultrasonic transducers, bender element actuators, phonograph pick-ups, signal filters, etc.) were conceived and developed even if the materials available at the time often limited the device performances and thus the commercial exploitation. In fact, the single crystals used at that time had low piezoelectric properties. The discovery during the Second World War of the possibility to induce piezoelectricity, by applying a strong electric field to sintered metallic oxides to align their dipole domains, allowed new piezoelectric applications and opened the way to intense research on piezoceramics³.

The first piezoceramic was barium titanate (BaTiO_3), which exhibits dielectric constants up to 100 times higher than common cut crystals. Its crystalline structure is similar to that of perovskite mineral (CaTiO_3). Above the Curie temperature (130°C) the elementary cell is cubic and symmetric, while, below the Curie temperature it is slightly distorted and tetragonal, exhibiting a dipole momentum different from zero. Barium titanate was widely used soon after the Second World War for the generation of acoustic and ultrasonic vibrations and for actuators, but today it has been generally replaced by lead zirconate titanate (PZT) for its superior piezoelectric properties and higher operating temperatures. BaTiO_3 shows a greater resistance than other piezoceramics like PZT to depoling by compressive stresses and this resistance is particularly strong in cobalt-doped material, especially after a period of ageing. For this reason, the use of cobalt-doped BaTiO_3 for producing high acoustic powers has continued in some applications despite its inferior piezoelectric activity⁴. The major limitation of barium titanate, i.e. the low operating temperatures, was overcome in the 1950s by the discovery of piezoelectric effects in lead zirconate titanate, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, and lead metaniobate, PbNb_2O_6 , which can be used at least to 250°C .

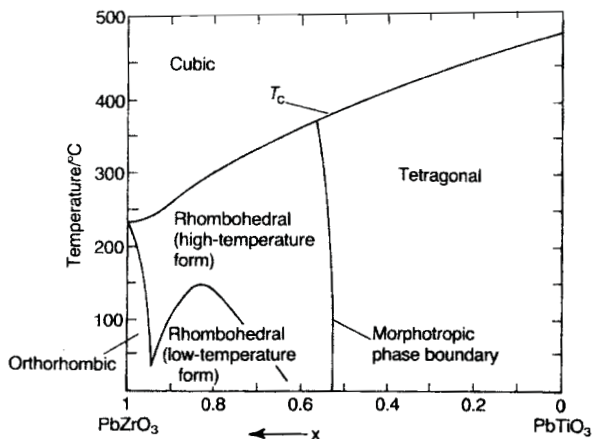


Figura 3
Stabilità di fase nel sistema
 $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ⁵

Figure 3
Phase stabilities in the system
 $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ⁵

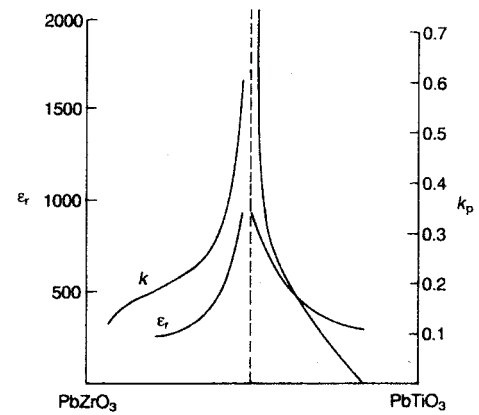


Figura 4
Coefficienti di accoppiamento k_p
e permittività ϵ_r dei PZT al
variare della composizione⁵

Figure 4
Coupling coefficient k_p and
permittivity ϵ_r values across the
PZT compositional range⁵

disponibili due classi di PZT, denominate soft e hard. Agenti droganti donatori causano vacanze di cationi nella struttura cristallina, le quali aumentano il riorientamento dei domini. Di conseguenza, i PZT soft hanno grandi coefficienti piezoelettrici, elevata costante dielettrica, alte perdite elettriche, grandi fattori di accoppiamento elettromeccanico, resistenza elettrica molto elevata, bassi fattori meccanici. I PZT soft sono più adatti a convertire le vibrazioni meccaniche in segnali elettrici. I droganti accettori causano vacanze di ossigeno, che ancorano le pareti di dominio, con i dipoli dei difetti che si allineano con la polarizzazione spontanea all'interno di un dominio. Ciò porta ad un PZT hard, caratterizzato da bassi coefficienti piezoelettrici, bassa permittività, basse perdite, bassa resistività elettrica e ad alto Q_m ⁹⁻¹².

Il titanato di piombo $PbTiO_3$, soluzione solida appartenente alla famiglia dei PZT, ha una temperatura di Curie di circa 470 °C e una struttura tetragonale simile al $BaTiO_3$. Come nel caso dei PZT, tantissime modifiche sono state sviluppate per ottimizzare le prestazioni elettriche e meccaniche specifiche. Molte composizioni commerciali sono ottenute per drogaggio con samario o calcio per applicazioni negli idrofoni, con l'effetto secondario di abbassamento della temperatura di Curie intorno ai 240 °C¹³. Le composizioni drogate con altri elementi hanno valori di temperatura di Curie intorno a 470 °C ed hanno trovato applicazione nei sensori di battito in testa per i motori automobilistici. Le elevate temperature operative del titanato di piombo gli consentono di essere montato molto vicino alla camera di combustione, dando così un tempo di risposta più veloce in confronto ai PZT^{6,14}.

Il metaniobato di piombo ($PbNb_2O_6$) appartiene alla famiglia del tungsteno-bronzo. A causa del suo basso Q_m (ampia larghezza di banda) e di un rapporto d_{33}/d_{31} relativamente alto (alto grado di anisotropia), esso trova grande uso nei trasduttori per i controlli non-distruttivi, diagnostica medica e per idrofoni a profonda immersione. È un materiale promettente per applicazioni a elevata temperatura in considerazione del suo alto punto di Curie (570 °C). Le composizioni commerciali sono modificate per aumentare le caratteristiche elettriche specifiche ma a scapito della temperatura di Curie. Una composizione comunemente usata contiene circa il 10% di bario ed ha

Lead zirconate titanate $PbZrO_3 * PbTiO_3$, commercialmente chiamata PZT, è una soluzione solida di ortorombico $PbZrO_3$ (52,54%) e tetragonale $PbTiO_3$ (48,46%) con una struttura perovskite. La morfotropa fase boundary tra la tetragonale e la fase romboedrica, corrispondente all'intervallo di composizione ottimale dove, a causa dell'accoppiamento tra due equivalenti stati di energia, le prestazioni piezoelettriche raggiungono il picco, è quasi verticale in PZT (Fig. 3). Per composizioni vicine a questa boundary ($PbZrO_3 : PbTiO_3 = 43 : 47$) un gran numero di direzioni di polarizzazione sono disponibili, portando ad alti valori di coefficienti di accoppiamento elettromeccanico e di permittività elettrica (Fig. 4)⁵⁻⁸.

Controllando la chimica e il processo, una grande quantità di composizioni e geometrie può essere ottimizzata per applicazioni specifiche. Aggiungendo diversi tipi di droganti (donatori o accettori), le proprietà dei PZT possono essere fortemente modificate. Due classi di PZT sono disponibili sul mercato, chiamate soft e hard PZT. I droganti donatori causano vacanze di cationi nella struttura cristallina che migliorano il riorientamento dei domini. Pertanto, i PZT soft hanno grandi coefficienti piezoelettrici, grande permittività, alte perdite elettriche, grandi fattori di accoppiamento elettromeccanico, alta resistenza elettrica, bassi fattori meccanici. I PZT soft sono più adatti per convertire le vibrazioni meccaniche in segnali elettrici. I droganti accettori causano vacanze di ossigeno, che ancorano le pareti dei domini, con i dipoli dei difetti che si allineano con la polarizzazione spontanea all'interno di un dominio. Ciò porta ad un PZT hard, caratterizzato da bassi coefficienti piezoelettrici, bassa permittività, basse perdite, bassa resistività elettrica e ad alto Q_m ⁹⁻¹².

Il titanato di piombo $PbTiO_3$, l'altro estremo della famiglia dei PZT, ha una temperatura di Curie di circa 470 °C e una struttura tetragonale simile al $BaTiO_3$. Come nel caso dei PZT, un gran numero di modifiche sono state sviluppate per ottimizzare le prestazioni elettriche e meccaniche specifiche. Molte composizioni commerciali sono ottenute per drogaggio con samario o calcio per applicazioni negli idrofoni, con l'effetto secondario di abbassamento della temperatura di Curie intorno ai 240 °C¹³. Le composizioni drogate con altri elementi hanno valori di temperatura di Curie intorno a 470 °C ed hanno trovato applicazioni nei sensori di battito in testa per i motori automobilistici. Le elevate temperature operative del titanato di piombo gli consentono di essere montato molto vicino alla camera di combustione, dando così un tempo di risposta più veloce in confronto ai PZT^{6,14}.

una temperatura di Curie di circa 400 °C. Anche se questa composizione resiste a depolarizzazione fino alla sua T_c , limitazioni sono imposte dalla sua alta conducibilità sopra i 300 °C. Altri problemi connessi con questo materiale sono il suo elevato livello di porosità e la sua resistenza meccanica relativamente bassa¹⁵⁻¹⁶.

Il titanato di bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) è il rappresentante principale dei ferroelettrici a struttura a strati di bismuto (BLSF). Un altro membro della famiglia, avente favorevoli proprietà piezoelettriche, alta resistività ed alta temperatura di Curie (>600 °C), è $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. È usato negli accelerometri funzionanti a temperature fino a 400 °C¹⁷⁻¹⁸. Le sue costanti d_{33} e g_{33} sono un po' più basse di quelle di molti ferroelettrici con struttura perovskite precedentemente discussi (si veda Tabella 1). Tutta-

allows it to be mounted closer to the combustion chamber, thus giving a faster response time compared to PZT^{6,14}. Lead metaniobate (PbNb_2O_6) belongs to the tungsten-bronze family. Because of its low Q_m (wide bandwidth) and relatively high d_{33} to d_{31} ratio (high degree of anisotropy), it finds large use in transducers for non-destructive testing, medical diagnostic imaging and for deep submergence hydrophones. It is a promise for high temperature applications in view of its high Curie point (570 °C). Commercial compositions are modified to enhance specific electrical characteristics but at the expense of the Curie temperature. A commonly used composition contains about 10% of barium and has a Curie temperature of about 400 °C. Although this composition resists depoling up to its T_c , limitations are imposed by its high

| | Barium Titanate BaTiO_3 | Lead Titanate PbTiO_3 | Soft PZT | Hard PZT | Modified Lead Metaniobate (BaPb) Nb_2O_6 | Bismuth Titanate $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ | Quartz SiO_2 |
|--|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|---|--|--------------------------|
| Structure | Perovskite | Perovskite | Perovskite | Perovskite | Tungsten-bronze | Bismuth | α -quartz |
| Curie temperature T_C [°C] | 120 | 430 | 220 | 350 | 400 | 675 | 573 |
| Dielectric constant K_3 | 1070 | 200 | 2700 | 1000 | 300 | 165 | 4.5 |
| Charge constants $*10^{-12}$ [C/N] | | | | | | | |
| d_{33} | 133 | 58 | 490 | 220 | 85 | ≥ 18 | - |
| d_{31} | -44 | -7 | -230 | -100 | -15 | - | - |
| d_{15} | - | 71 | 670 | 320 | 105 | 14 | - |
| Voltage constants 10^{-3} [V*m/N] | | | | | | | |
| g_{33} | 14 | 33 | 21 | 25 | 32 | 14.5 | 50 |
| g_{31} | -5 | -4 | -10 | -11 | -7 | -3 | - |
| g_{15} | - | 32 | 28 | 36 | 31 | 9 | - |
| Koupling factors % | | | | | | | |
| k_{33} | 44 | 48 | 70 | 61 | 30 | 15 | - |
| k_{31} | 15 | 6 | 36 | 30 | 1 | 2 | - |
| k_{15} | - | 35 | 67 | 54 | 2 | 8 | - |
| Q_M | 720 | 2000 | 75 | 900 | 15 | 100 | 10^6 |
| Dissipation $\tan\delta$ % | 0.5 | 0.6 | 2 | 0.4 | 0.01 | 0.01 | - |
| Reference | P-3 Murata [45] | P-4 Murata [45] | 532 PKI [47] | 802 PKI [47] | K-81 Keramos [17] | K-15 Keramos [17] | [9] |

Tabella 1
Proprietà a temperatura ambiente di piezoceramici commerciali e cristalli di quarzo

Table 1
Room temperature properties of commercial piezoceramics and quartz crystals

via, l'alta temperatura di Curie, l'alta resistività e l'alta stabilità delle proprietà piezoelettriche con la temperatura rendono il titanato modificato di bismuto un piezoelettrico attraente per le applicazioni a temperatura elevata.

Da ogni piezoceramico precedentemente descritto deriva una famiglia di materiali piezoceramici; in ogni famiglia una variazione controllata di composizione consente di ottenere una vasta gamma di proprietà. Grandi sforzi si stanno ancora facendo per ottimizzare la composizione e controllare il processo di produzione dei piezoceramici¹⁹⁻²². La possibilità di adattare la composizione e la forma dei piezoceramici per un'applicazione specifica è stata il motivo del loro successo. Confrontati con i monocristalli, i ceramici offrono anche il vantaggio di un'elevata resistenza, alta efficienza di trasformazione elettromeccanica, facile processamento, specialmente per forme complesse e grandi parti, e fabbricazione in serie, portandoli a diventare leader sul mercato. La Tabella 1 elenca le proprietà tipiche a temperatura ambiente dei piezoceramici usati in accelerometri commerciali e sensori di vibrazione.

Il processo di produzione convenzionale dei piezoceramici consiste nella miscelazione di ossidi metallici, calcinazione, macinazione per ottenere una predeterminata dimensione di particelle, formatura tramite pressatura a secco, o pressatura isostatica o slip casting e sinterizzazione. Dopo la sinterizzazione il ceramico piezoelettrico è lavorato per ottenere le dimensioni finali e lappato. Infine, il componente è elettrodizzato e polarizzato con un elevato campo elettrico. Tuttavia, alcuni svantaggi come eterogeneità di composizione derivante da incompleta reazione dei materiali di partenza, volatilizzazione dell'ossido di piombo a causa delle alte temperature di processamento ed impurezze possono influenzare severamente le prestazioni del piezoceramico²³⁻²⁴. Il processo sol-gel, tramite utilizzo di precursori metallo-organici, è stato proposto per la produzione dei piezoceramici soprattutto sotto forma di pellicola sottile²⁵⁻²⁸. Questa preparazione chimica umida permette la miscelazione degli ossidi a livello molecolare e produce materiali con alta omogeneità di composizione e una più bassa temperatura di sinterizzazione. La polvere è mescolata con un legante organico ed è asciugata a 100 °C in un forno arieggiato. Il legante organico è bruciato per alcune ore ed un processo di sinterizzazione a temperatura elevata è usato per addensare il ceramico. Più recentemente, una tecnica di processamento tramite microonde è stata applicata al riscaldamento ed alla sinterizzazione dei ceramici, permettendo un uniforme riscaldamento a temperature più basse e per periodi più brevi rispetto ai metodi di lavorazione convenzionali, risultando di conseguenza un processo più conveniente²⁹.

La produzione di piezocompositi, composti di polimero e piezoceramico, ha esteso la gamma di prestazioni e di applicazioni dei piezoceramici. La struttura 1-3, che al giorno d'oggi è la più usata come materiale di trasduttori, si riferisce a barrette ceramiche incorporate parallelamente in una matrice di resina epossidica (si veda Fig. 5). I piezocompositi hanno più alta efficienza dei ceramici puri cosicché si ottiene una più elevata ampiezza del segnale. Inoltre, l'impedenza acustica richiesta può essere modificata a seconda del rapporto di riempimento, senza che l'efficienza venga ridotta. Infine, il tipo di polimero usato influenza le caratteristiche meccaniche ed acustiche dell'elemento piezocomposito. A seconda dell'applicazione, si possono usare polimeri rigidi o flessibili per cambiare

conductivity above 300 °C. Other problems associated with this material are its high level of porosity and relatively low mechanical strength¹⁵⁻¹⁶.

Bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) is the main representative of bismuth layered structure ferroelectrics (BLSF). Another member of the family, having favourable piezoelectric properties, high resistivity and high T_c (>600 °C), is $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. It is used in accelerometers operating at temperatures up to 400°C^{17,18}. Its d_{33} and g_{33} constants are rather lower than those of many of the perovskite ferroelectrics previously discussed (see Table 1). Nevertheless, the high Curie temperature, high resistivity and high stability of the piezoelectric properties with the temperature make modified bismuth titanate an attractive piezoelectric for high-temperature applications.

From each piezoceramic previously described a family of piezoceramic materials is derived; in each family a controlled variation of composition allows wide range of properties. Big efforts have been still doing to optimise the composition and to control the manufacturing process of piezoceramics¹⁹⁻²². The possibility of tailoring the composition and shape of piezoceramics for a specific application has been the reason of their success. Compared to single crystals, ceramics offer also the advantage of high strength, high electromechanical transformation efficiency, easy processing, especially into complex shapes and large area pieces, and mass production, leading them to become leader in the market. Table 1 lists the typical room temperature properties of piezoceramics found in commercial accelerometers and vibration sensors.

The conventional manufacturing process of piezoceramics consists in the metal oxides mixing, calcinating, milling to a predetermined particle size, forming by means of dry press, or isostatic press or slip casting and sintering. After sintering the piezoelectric ceramic is machined to its target dimensions, grinded, lapped. Finally, the component is electroded and poled under high electric field. But a few disadvantages, such as compositional inhomogeneity resulting from the incomplete reaction of the starting materials, volatilisation of lead oxide due to the high processing temperatures, and impurities from the grinding media can severely affect the performances of the piezoceramic²³⁻²⁴. The sol-gel process, using metal-organic precursors, has been also proposed for the production of piezoceramics especially in the thin film form²⁵⁻²⁸. This wet chemical preparation allows the mixing of the oxides at a molecular level and results in materials with high compositional homogeneity and a lower sintering temperature. The powder is mixed with an organic binder and dried at 100 °C in a ventilated oven. The organic binder is burned out in a firing step for a few hours and a high temperature sintering process is used to densify the ceramic. More recently, microwave processing has been applied to the heating and sintering of ceramics, enabling an uniform heating at lower temperatures and for shorter times than the conventional processing methods, resulting in a more convenient process²⁹.

The set-up of piezocomposites, compounds of polymer and piezoceramic, has extended the range of piezoceramic performances and applications. The 1-3 structure, which is nowadays mostly used as a transducer material, refers to parallel ceramic rods incorporated in an epoxy-resin matrix (see Fig. 5). Piezocomposites have higher efficiency than pure ceramic so that a higher signal amplitude is obtained. Moreover,

lo smorzamento interno dell'elemento. I piezocompositi sono usati in quelle applicazioni in cui sono richiesti trasduttori a banda larga e alta capacità di penetrazione^{4, 30-34}.

A causa dell'accoppiamento reciproco fra energia meccanica ed elettrica, i materiali piezoelettrici sono usati in una vasta gamma di applicazioni, che sta continuamente aumentando con il miglioramento e lo sviluppo di nuovi materiali. Possono essere usati come sensori, convertendo l'energia meccanica in elettrica (in un range di frequenza da 1 Hz a parecchi MHz), o come attuatori, convertendo l'energia elettrica in meccanica (in un range di forza da mN a kN) o possono funzionare sia come sensori che come attuatori. Il numero di applicazioni piezoceramiche è così alto che non è possibile menzionarle tutte in un solo articolo. Alcuni esempi delle più comuni applicazioni sono qui riviste ed elencate in Tabella 2.

Nella vita quotidiana, l'effetto piezoelettrico è sfruttato nei riscaldatori e negli accendini, in cui una leva applica una pressione ad un piezoceramico, inducendo un campo elettrico, che è abbastanza forte da generare una scintilla, e nei filtri di segnale nei telecomandi.

Nell'ingegneria automobilistica, i piezosensori sono usati per la sicurezza dell'occupante e le soluzioni di controllo intelligente del motore, quali i sensori di retromarcia, che aiutano a parcheggiare, o i sensori di battito in testa, che controllano le vibrazioni del motore. Nelle applicazioni sottomarine, gli "echo sounder" variano dai piccoli trasmettitori individuali per i battelli da diporto ai sistemi professionali usati in grandi navi per indagare la profondità dell'acqua o individuare i banchi di pesci³⁵.

Nei motori aeronautici, i sensori ultrasonori delle turbine a gas e dei generatori di potenza sono utilizzati per il controllo dinamico. I sensori, montati strategicamente sulla macchina, rilevano le condizioni distruttive dello sbilanciamento o il carico

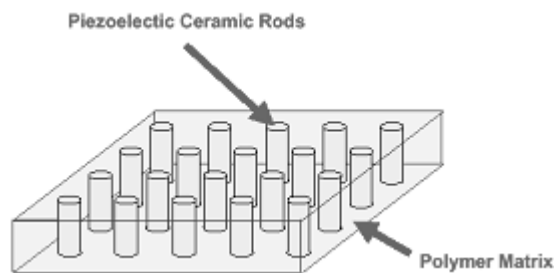


Figura 5
Schema di un
piezocomposito 1-3

Figure 5
Sketch of 1-3 piezocomposite

the required acoustic impedance can be adjusted according to the filling ratio, without the efficiency being reduced. Finally, the type of polymer used affects the mechanical and acoustical features of the piezocomposite element. Depending on the application, rigid or flexible polymers can be used in order to change the internal damping of the element. Piezocomposites are used in those applications where broadband transducers and high penetration capability are required^{4, 30-34}.

Because of the reciprocal coupling between mechanical and electrical energy, piezoelectric materials are used in a wide application range, which is continuously increasing with the improvement and development of new materials. They can be used as sensors, converting the mechanical into electrical energy (with a frequency range from 1 Hz to several MHz), or as actuators, converting the electric into mechanical energy (with force changes from mN to kN) or they function as both sensors and actuators. The number of piezoceramic applications is so

high that it is not possible to mention all in a single paper. A few examples of the most common applications are here overviewed and listed in Table 2. In the daily life, the piezoelectric effect is exploited in heaters and lighters, where a lever applies a pressure to a piezoceramic, inducing an electric field, which is strong enough to create a spark, and as signal filters in television remote control and communications.

In automotive engineering, piezosensors are used for occupant safety and intelligent engine control solutions, such as reversing sensors helping for parking or knock sensors to monitor the engine vibrations. In underwater applications, the echo sounders range from small individual transmitters for pleasure boats to professional systems used in large ships to sound the water depth or to

| Military | Commercial | Medical |
|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Hydrophones | Ultrasonic cleaners | Ultrasonic cataract removal |
| Depth sounders | Ultrasonic welders | Ultrasonic therapy |
| Range finders | Ultrasonic drilling | Ultrasonic transducers |
| Security systems | Ultrasonic degreasers | Insulin pumps |
| | Ultrasonic probes for NDT | Fetal heart detectors |
| Automotive | Level indicators | Flowmeters |
| Knock sensor | Flaw detection | Ultrasonic imaging |
| Airbag sensors | Seismic sensors | Nebulizers |
| Vibration control | Geophones | |
| Spark ignition | TV and radio resonators | <u>Consumer</u> |
| Keyless door entry | Ink printings | Gas igniters |
| fuel atomisation | Alarm systems | Cigarette lighters |
| | Strain gauges | Smoke detectors |
| Computer | Ignition systems | Phonograph cartridges |
| Microactuators for hard disk | Fish finders | Speakers |
| Transformers for notebook | Microphones | Musical instruments |

Tabella 2
Applicazioni dei ceramici piezoelettrici

Table 2
Applications of piezoelectric ceramics

disuguale del rotore, consentendo di implementare misure correttive. Il sensore converte l'energia meccanica della vibrazione in energia elettrica, che può essere amplificata e controllata^{6, 36}.

Nei sistemi ultrasonori, i dispositivi piezoceramici possono generare potenti onde ultrasonore usate per pulire, forare, saldare così come per stimolare processi chimici. Inoltre, essi fungono da trasmettitori e ricevitori di onde ultrasonore in apparecchiature diagnostiche mediche e di controllo non distruttivo dei materiali, essendo uno strumento importante per la localizzazione di difetti all'interno di una struttura. Durante un controllo non distruttivo un trasduttore piezoceramico genera un segnale acustico a frequenze ultrasonore, che è trasmesso attraverso il campione da testare. Quando l'onda acustica raggiunge un'interfaccia del campione, è riflessa indietro al trasmettitore/sensore, che, quindi, funge da ricevitore. Se, tuttavia, l'onda acustica incontra un difetto, una parte dell'onda è riflessa e così raggiunge il sensore prima dell'onda originale^{6, 37-39}.

L'effetto piezoelettrico inverso è usato nel microposizionamento, in cui un campo elettrico applicato ad un piezoceramico è usato per produrre un preciso movimento. Gli esempi di applicazioni sono: allineamento di fibre ottiche, allineamento di macchine utensili, smorzamento attivo, miglioramento di immagine tramite inclinazione di specchi e così via. Gli attuatori piezoceramici sono utilizzati inoltre in valvole idrauliche e pneumatiche ed in dispositivi medicali quali i litotrittori, le lame chirurgiche o gli inalatori con nebulizzatori ultrasonori^{6, 35}.

2. STRUTTURA CRISTALLINA E PROPRIETÀ PIEZOELETRICHE DEI PIEZOCERAMICI

La capacità dei materiali piezoelettrici di trasformare energia elettrica in meccanica e viceversa dipende dalla loro struttura cristallina. La condizione necessaria perché avvenga l'effetto piezoelettrico è l'assenza di un centro di simmetria nel cristallo, che è responsabile della separazione di carica fra ioni positivi e negativi e della formazione dei domini di Weiss, cioè di gruppi di dipoli con orientazione parallela. Applicando un campo elettrico ad un materiale piezoelettrico, i domini di Weiss si allineano proporzionalmente al campo (Fig. 6). Di conseguenza, le dimensioni del materiale cambiano, aumentando o diminuendo se la direzione dei domini di Weiss è la stessa o opposta al campo elettrico.

Dopo la fase di sinterizzazione, il piezoceramico policristallino consiste di un numero enorme di dipoli orientati casualmente senza proprietà piezoelettriche. In questi materiali isotropi la piezoelettricità è indotta tramite un processo di polarizzazione, consistente nell'applicazione di un forte campo elettrico ad alte temperature, che allinea i dipoli molecolari nella stessa direzione del campo applicato. Il momento di dipolo rimane invariato dopo che il campo elettrico è stato rimosso ed il ceramico esibisce proprietà piezoelettriche senza che una tensione eccessivamente elevata o un alto stress sia imposto o senza che sia riscaldato a temperature molto alte. Se si raggiunge una di queste condizioni, la quantità di energia fornita ai domini eccede la forza interna di legame che mantiene allineati i domini ed il materiale ancora una volta ritorna non

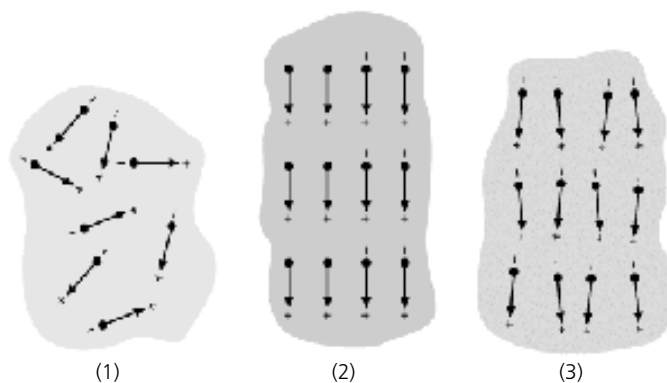


Figura 6
Dipoli elettrici nei domini di Weiss: (1) ceramico ferroelettrico non polarizzato, (2) durante polarizzazione, (3) dopo polarizzazione (ceramico piezoelettrico)³⁹

Figure 6
Electric dipoles in Weiss domains: (1) unpolarized ferroelectric ceramic, (2) during poling, (3) after poling (piezoelectric ceramic)³⁹

locate schools of fish³⁵.

In aircraft engines, gas turbines and power generators ultrasonic sensors are used for dynamic monitoring. Sensors strategically mounted on the machine detect destructive conditions of imbalance or unequal loading of the rotor, enabling the possibility of corrective measures to be implemented. The sensor converts the associated mechanical energy of the vibration into electrical energy, which can be amplified and monitored^{6, 36}.

In ultrasonic systems, piezoceramics devices can generate powerful ultrasonic waves used for cleaning, drilling and welding, as well as to stimulate chemical processes. Moreover, they act as transmitters and receivers of ultrasonic waves in medical diagnostic equipment and non-destructive material testing, being a valuable tool for locating defects within a structure. In a non-destructive testing, a piezoceramic transducer generates an acoustic signal at ultrasonic frequencies that is transmitted through the test specimen. When the acoustic wave reaches an interface of the sample, it is reflected back to the transmitter/sensor, which, therefore, acts as a receiver. If, however, the acoustic wave impinges upon a flaw, a portion of the wave is reflected and thus reaches the sensor ahead of the original wave^{6, 37-39}.

The reverse piezoelectric effect is used in micropositioning, where an electric field applied to a piezoceramic is used to produce precise motion. Examples of applications are: fibre optic alignment, machine tool alignment, active damping, image enhancement through mirror tilting and so on. Piezoceramic actuators are used also in hydraulic and pneumatic valves and in medical devices such as lithotripters, surgical knives or inhalators with ultrasonic nebulizers^{6, 35}.

2. CRYSTALLINE STRUCTURE AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF PIEZOCERAMICS

The ability of piezoelectric materials to transform electrical in mechanical energy and vice versa depends on their crystalline structure. The necessary condition for the occurrence of

- S = deformazione = costante (meccanicamente afferrato)
- T = sollecitazione = costante (non afferrato)
- E = campo = costante (corto circuito)
- D = spostamento elettrico = costante (circuito aperto)

Si noti che i coefficienti piezoelettrici qui descritti non sono costanti indipendenti ma variano con temperatura, pressione, campo elettrico, fattore di forma, condizioni al contorno meccaniche ed elettriche. I coefficienti descrivono soltanto le proprietà del materiale in condizioni di piccolo segnale.

Coefficiente piezoelettrico di Carica (o Deformazione) d.
Rappresenta la deformazione meccanica prodotta da un campo elettrico applicato:

$$d = \frac{\text{deformazione sviluppata}}{\text{campo elettrico applicato}} \left[\frac{\text{m}}{\text{V}} \right]$$

Grandi coefficienti d_{ij} si riferiscono a grandi spostamenti meccanici, che sono di solito desiderati in dispositivi con trasduttori di moto.

Viceversa, il coefficiente può essere visto come la carica raccolta sugli elettrodi in seguito alla sollecitazione meccanica applicata:

$$d = \frac{\text{densità di carica di corto circuito}}{\text{sollecitazione meccanica applicata}} \left[\frac{\text{C/m}^2}{\text{N/m}^2} \right]$$

A seconda dei modi con cui la deformazione può essere applicata, è possibile avere diversi coefficienti d :

- d_{33} (d diretto) è usato quando la forza è nella direzione 3 (lungo l'asse di polarizzazione) ed è impressa sulla stessa superficie su cui è raccolta la carica (Fig. 9.a); in questo caso la sollecitazione meccanica è parallela al momento di dipolo, producendo un aumento della polarizzazione spontanea lungo l'asse 3;
- d_{31} (d trasversale) è usato quando la carica è raccolta sulla stessa superficie di prima, ma la forza è applicata perpendicolarmente all'asse di polarizzazione (Fig. 9.b);
- d_{15} (d di taglio) è usato quando la carica è raccolta su elettrodi perpendicolari agli elettrodi originali di polarizzazione e la sollecitazione meccanica applicata è di taglio (Fig. 9.c).

Le tre condizioni precedenti sono chiamate rispettivamente effetti d_{33} , d_{31} and d_{15} e sono contributi intrinseci ai coefficienti piezoelettrici, risultando dalla distorsione della struttura cristallina^{3, 43-47}.

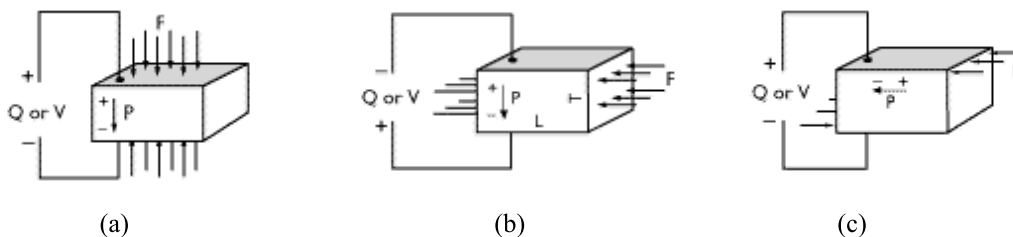


Figura 9
Relazioni tra forza e carica elettrica per diversi modi di vibrazione dei cristalli piezoelettrici³

place and produces an electric dipole with a single axis of symmetry⁴¹⁻⁴³.

In order to provide a deeper and more quantitative knowledge on the piezoelectric properties of piezoceramics, a number of interrelated coefficients, many of which have been standardized by the IEEE⁴ will be introduced. Because of the anisotropic nature of piezoceramics, the effects are strongly dependent upon the orientation with respect to the poled axis. This latter represents the direction of polarization and is generally designated as the z-axis of an orthogonal crystallographic system. The axes x, y and z are respectively represented as 1, 2 and 3 directions and the shear directions around these axes are represented as 4, 5 and 6 (Fig. 8).

To link electrical and mechanical quantities, double subscripts (e.g. d_{ij}) are introduced. The first subscript gives the direction of the electrical field associated with the voltage applied or the charge produced. The second subscript gives the direction of the mechanical stress or strain. Superscripts "S, T, E, D" describe an electrical or mechanical boundary condition:

S = strain = constant (mechanically clamped)

T = stress = constant (not clamped)

E = field = constant (short circuit)

D = electrical displacement = constant (open circuit)

It should be clearly understood that the piezoelectric coefficients described here are not independent constants but vary with temperature, pressure, electric field, form factor, mechanical and electrical boundary conditions etc. The coefficients only describe material properties under small signal conditions.

Piezoelectric Charge (or Strain) constant d. It represents the mechanical strain produced by an applied electric field:

$$d = \frac{\text{strain development}}{\text{applied electric field}} \left[\frac{\text{m}}{\text{V}} \right]$$

Large d_{ij} constants relate to large mechanical displacements, which are usually sought in motional transducer devices.

Conversely, the coefficient may be viewed as relating the charge collected on the electrodes, to the applied mechanical stress.

$$d = \frac{\text{short circuit charge density}}{\text{applied mechanical stress}} \left[\frac{\text{C/m}^2}{\text{N/m}^2} \right]$$

According to the different modes with which the stress can be applied, it is possible to have different d constants:

Figure 9
Relationships between force and electric charge for different vibration modes of piezoelectric crystals³

Coefficiente piezoelettrico di Tensione g. Rappresenta il campo elettrico prodotto a circuito aperto da una sollecitazione meccanica:

$$g = \frac{\text{campo elettrico a circuito aperto}}{\text{sollecitazione meccanica applicata}} \left[\frac{\text{V/m}}{\text{N/m}^2} \right]$$

La costante g è una misura della sensibilità di un materiale piezoelettrico, perché è proporzionale alla tensione a circuito aperto. La sensibilità deve essere sufficientemente alta in modo da potere rilevare il segnale generato al di sopra del rumore di fondo. La sensibilità è elevata quando il coefficiente g è elevato. Di conseguenza, elevati costanti g_{ij} sono richieste per i sensori.

Anche se i coefficienti g sono denominati coefficienti di tensione, è corretto dire anche che g_{ij} è il rapporto tra la deformazione sviluppata e la densità di carica applicata:

$$g = \frac{\text{deformazione sviluppata}}{\text{densità di carica applicata}} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{C}} \right]$$

A seconda dei modi con cui la tensione può essere applicata, è possibile avere diversi coefficienti g :

- g_{33} (g diretto) è usato quando il campo elettrico e lo stress meccanico sono entrambi lungo la direzione di polarizzazione (Fig. 9.a);
- g_{31} (g trasversale) è usato quando la pressione è applicata ortogonalmente all'asse di polarizzazione, ma la tensione appare sull'asse di polarizzazione 3 (Fig. 9.b);
- g_{15} (g di taglio) è usato quando la sollecitazione applicata è di taglio ed il campo elettrico risultante è perpendicolare all'asse di polarizzazione (Fig. 9.c) ^{3, 43-47}.

Coefficiente di accoppiamento elettromeccanico k. Esso descrive la conversione di energia da elettrica a meccanica o viceversa rappresentando una specie di efficienza piezoelettrica del materiale. Misura quanto è forte l'accoppiamento fra il modo di vibrazione e l'eccitazione. Poiché questo coefficiente è un rapporto di energia, è adimensionale. I pedici denotano le direzioni relative delle quantità elettriche e meccaniche e del tipo di movimento in questione.

Grandi coefficienti k_{ij} forniscono un trasferimento di energia più efficiente e sono richiesti negli attuatori piezoelettrici. Il coefficiente k_{ij} determina la larghezza di banda dei filtri e dei trasduttori ^{3, 43-47}.

$$k = \sqrt{\frac{\text{Energia elettrica accumulata}}{\text{Energia meccanica fornita}}} \quad \text{o} \quad k = \sqrt{\frac{\text{Energia meccanica accumulata}}{\text{Energia elettrica fornita}}}$$

Costante dielettrica K. La costante dielettrica relativa è il rapporto tra la permittività del materiale, ϵ , e la permittività nel vuoto, ϵ_0 , in condizione senza vincoli, cioè ben al di sotto della risonanza meccanica del componente.

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Grandi costanti dielettriche sono richieste per i sensori per superare le perdite associate con i cavi, ma un valore eccessivo di K fa diminuire i coefficienti di tensione e quindi la sensibilità secondo la relazione tra i coefficienti d e g ^{3, 43-47}:

- d_{33} (direct d) is used when the force is in the 3 direction (along the polarization axis) and is impressed on the same surface on which the charge is collected (Fig. 9.a); in this case the mechanical stress is parallel to the dipole moment, producing an enhancement of the spontaneous polarization along the 3 axis;
- d_{31} (transverse d) is used when the charge is collected on the same surface as before, but the force is applied perpendicularly to the polarization axis (Fig. 9.b);
- d_{15} (shear d) is used when the charge is collected on electrodes perpendicular to the original poling electrodes and the applied mechanical stress is shear that tilts the dipoles (Fig. 9.c).

The three previous conditions are called respectively as d_{33} , d_{31} and d_{15} effects and they are intrinsic contributions to the piezoelectric coefficients, coming from the distortions of the crystal structure ^{3, 43-47}.

Piezoelectric Voltage constant g. It represents the electric field produced at open circuit by a mechanical stress:

$$g = \frac{\text{open circuit electric field}}{\text{applied mechanical stress}} \left[\frac{\text{V/m}}{\text{N/m}^2} \right]$$

The g constant is a measure of the sensitivity of a piezoelectric material, because it is proportional to the open circuit voltage. The sensitivity needs to be sufficiently high so that the generated signal can be detected above the background noise. The sensitivity is maximized when the g coefficient is maximized. Therefore, high g_{ij} constants are required for sensors. Although the g coefficients are called voltage coefficients, it is also correct to say that g_{ij} is the ratio of strain developed over the applied charge density:

$$g = \frac{\text{strain developed}}{\text{applied charge density}} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{C}} \right]$$

According to the different modes with which the stress can be applied, it is possible to have different g constants:

- g_{33} (direct g) is used when the electric field and the mechanical stress are both along the polarization axis (Fig. 9.a);
- g_{31} (transverse g) is used when the pressure is applied at right angles to the polarization axis, but the voltage appears on the poling axis 3 (Fig. 9.b);
- g_{15} (shear g) is used when the applied stress is shear and the resulting electric field is perpendicular to the polarization axis (Fig. 9.c) ^{3, 43-47}.

Electromechanic coupling coefficient k. It describes the conversion of energy from electrical to mechanical form or vice versa representing a sort of piezoelectric efficiency of the material. It measures how strong the coupling is between the vibration mode and the excitation. Since this coefficient is an energy ratio, it is dimensionless. Subscripts denote the relative directions of electrical and mechanical quantities and the kind of motion involved.

Large k_{ij} coefficients provide a more efficient energy transfer and are required in the piezoelectric actuators. k_{ij} determines the bandwidth of filters and transducers ^{3, 43-47}.

$$k = \sqrt{\frac{\text{Accumulated Electrical Energy}}{\text{Supplied Mechanical Energy}}} \quad \text{or} \quad k = \sqrt{\frac{\text{Accumulated Mechanical Energy}}{\text{Supplied Electrical Energy}}}$$

$$g_{ij} = \frac{d_{ij}}{K\epsilon_0}$$

Temperatura di Curie. È la temperatura critica alla quale la struttura del cristallo cambia da una forma non simmetrica (piezoelettrica) ad una forma simmetrica (non-piezoelettrica) in cui le proprietà piezoelettriche sono perse. Durante un raffreddamento i dipoli non si riallineano a meno che non siano sottoposti ad un forte campo elettrico. Altre conseguenze di un aumento di temperatura sono i cambiamenti nel valore dei coefficienti elettromeccanici e il processo denominato invecchiamento termicamente attivato. Come regola pratica, la massima temperatura operativa di un piezoceramico è circa la metà della temperatura di Curie^{3, 43-48}.

Modulo di Young. Il modulo di Young di un materiale piezoelettrico, cioè il rapporto tra lo sforzo (forza per unità di superficie) e la deformazione (cambiamento di lunghezza per unità di lunghezza), varia con il carico elettrico. Poiché la sollecitazione meccanica del ceramico produce una risposta elettrica, che si oppone allo sforzo risultante, il modulo di Young efficace con gli elettrodi cortocircuitati è più basso di quello a circuito aperto. In più, la rigidità è differente nella direzione 3 rispetto a quella nella direzione 1 o 2. Di conseguenza, nell'esprimere tali quantità, devono essere specificate sia la direzione che le condizioni elettriche. Il modulo di Young di un piezoceramico è circa un quarto di quello dell'acciaio^{3, 43-47}.

Costante di frequenza N. E' usata per conoscere la velocità del suono in un cristallo piezoelettrico secondo la seguente equazione:

$$N = f_r * l = c/2$$

dove f_r è la frequenza di risonanza, l è la dimensione caratteristica del materiale piezoelettrico al punto di risonanza e c è la velocità del suono. Quest'ultima è diversa per ogni modo vibrazionale quando il piezoceramico è eccitato in modo tale che solo un modo vibrazionale sia in risonanza. Al contrario, la frequenza di risonanza può essere calcolata attraverso:

$$f_r = N/l \quad 3, 31-35.$$

Q_m meccanico. E' il rapporto tra la deformazione in fase con lo stress e la deformazione sfasata con lo stress nell'elemento vibrante, o in altre parole, l'energia elettrica che è convertita in energia meccanica rispetto a quella convertita in calore. Q_m rappresenta le perdite meccaniche ed è proporzionale al rapporto tra la frequenza di risonanza e la larghezza di banda. I materiali piezoelettrici con alti fattori Q_m sono caratterizzati da stretti picchi di risonanza, mentre quelli con bassi fattori Q_m hanno larghezze di banda maggiori. A seconda del materiale, i valori di Q_m sono molto differenti; i piezoceramici più comuni hanno valori di Q_m tra 50 e 1000, mentre i cristalli di quarzo hanno Q_m pari a 10^6 ^{3, 43-47, 49}.

Fattore di dissipazione dielettrica $\tan\delta$. E' il rapporto tra la potenza dissipata e quella reattiva in un campione soggetto a un'onda sinusoidale in ingresso ad una frequenza molto al di sotto della sua frequenza di risonanza.

Velocità di invecchiamento. La polarizzazione di un ceramico si riduce gradualmente col tempo e la velocità di questo processo, espressa in per cento per decade di tempo, è conosciuta come velocità di invecchiamento, che è una funzione logaritmica del tempo. Di conseguenza, il processo di

Dielectric constant K. The relative dielectric constant is the ratio of the permittivity of the material, ϵ , to the permittivity of free space, ϵ_0 , in the unconstrained condition, i.e., well below the mechanical resonance of the part.

$$K = \frac{\hat{\epsilon}}{\hat{\epsilon}_0}$$

Large dielectric constants are required for sensors in order to overcome the losses associated with the cables, but an excessive value of K decreases the voltage coefficients and thus the sensitivity according this relationship between d and g coefficients^{3, 43-47}:

$$g_{ij} = \frac{d_{ij}}{K\epsilon_0}$$

Curie Temperature. It is the critical temperature at which the crystal structure changes from a non-symmetrical (piezoelectric) to a symmetrical (non-piezoelectric) form in which the piezoelectric properties are lost. Upon cooling the dipoles don't realign unless they are subjected to a strong electric field. Other consequences of increasing temperature are changes in the value of electromechanical coefficients and the process called "thermally activated aging". As a practical rule, the maximum operating temperature of a piezoceramic is about half the Curie temperature^{3, 43-48}.

Young's modulus. The Young's modulus of a piezoelectric material, i.e. the ratio of stress (force per unit area) to strain (change in length per unit length), changes with the electric load. Because mechanical stressing of the ceramic produces an electrical response, which opposes the resultant strain, the effective Young's Modulus with electrodes short-circuited is lower than with the electrodes open circuited. In addition, the stiffness is different in the 3 direction from that in the 1 or 2 direction. Therefore, in expressing such quantities, both direction and electrical conditions must be specified. The Young's Modulus of a piezoceramic is about one quarter that of steel^{3, 43-47}.

Frequency constant N. It is used to know the sound velocity in a piezoelectric crystal according the following equation:

$$N = f_r * l = c/2$$

where f_r is the resonance frequency, l is the characteristic dimension of the piezoelectric material at the resonant point and c is the sound velocity. This latter is different for each vibrational mode when the piezoceramic is excited in such a way that only one vibrational mode is in resonance. Conversely, the resonant frequency may be calculated through:

$$f_r = N/l \quad 3, 31-35.$$

Mechanical Q_m . It is the ratio of strain in phase with stress to strain out of phase with stress in the vibrating element, or in other words, the electrical energy that is converted to mechanical energy as opposed to that which is lost as heat. Q_m represents the mechanical losses and is proportional to the ratio of resonant frequency to bandwidth. Piezoelectric materials with high Q_m factors are characterized by having narrow resonant peaks, whereas, those with low Q_m factors have broader bandwidths. Depending on the material, Q_m values are very different, the common piezoceramics have Q_m values between 50 and 1000, while the quartz crystals have

invecchiamento è la tendenza del ceramico a tornare indietro al suo stato originale prima della polarizzazione e può essere attribuito al rilassamento dei dipoli nel materiale^{3, 41, 43-45}.

Modi di vibrazione. Ogni piezoceramico ha una specifica frequenza elastica di vibrazione, che è una funzione del materiale e della sua forma. Quando una tensione alternata è applicata ad un piezoceramico con una frequenza uguale alla sua frequenza specifica di vibrazione, il piezoceramico esibisce risonanza. Questo fenomeno è sfruttato in molte applicazioni piezoelettriche, perché alla risonanza il coefficiente di accoppiamento elettromeccanico è massimo. I ceramici piezoelettrici possono avere diversi modi di vibrazione (modi risonanti), che dipendono dalla loro forma, dall'orientamento di polarizzazione e dalla direzione del campo elettrico. Ciascuno di questi modi di vibrazione ha frequenze di risonanza e caratteristiche piezoelettriche uniche. La Tabella 3 mostra i modi tipici di vibrazione in relazione alle forme dei materiali ceramici, la frequenza di risonanza in ogni modo di vibrazione ed i simboli costanti dei materiali. Barre, dischi e cilindri sono le forme più usate per i trasduttori elettromeccanici. I disegni sferici sono richiesti nel caso della ricezione unidirezionale^{3, 43-47}.

Piezoceramici e onde acustiche

I piezoceramici sono ampiamente usati per la generazione e la rilevazione di onde ultrasonore. Le onde ultrasonore sono vibrazioni meccaniche che si propagano in un materiale in conseguenza di una serie di spostamenti continui molto piccoli di atomi e segmenti di catena intorno alle loro posizioni di equilibrio. A causa delle forze all'interno di un segmento di catena e fra segmenti di catena adiacenti, gli spostamenti sono indotti alle zone vicine e così via, propagando un'onda di sforzo-deformazione. Diversi tipi di onde ultrasonore possono propagarsi in materiali solidi: onde longitudinali, di taglio, Rayleigh (o onde acustiche superficiali), Lamb (o onde piane). I metodi più comuni di generazione e rilevazione delle onde ultrasonore fanno uso di onde longitudinali³⁹ in cui i trasduttori piezoceramici si muovono come pistoni a frequenze molto alte (da 20 kHz a centinaia di MHz).

In senso acustico, un materiale è completamente caratterizzato da due parametri: la velocità ultrasonora c e l'attenuazione ultrasonora α . La prima è la velocità di propagazione di onde elastiche ed è calcolata in base al tempo di volo misurato, che è il tempo necessario al suono per attraversare il campione. L'attenuazione è una misura della perdita di energia quando l'onda attraversa il materiale in conseguenza dell'assorbimento e scattering delle onde ultrasonore.

Nel fascio ultrasonoro è possibile distinguere due zone, denominate campo vicino e lontano. Il campo vicino è la regione direttamente davanti al trasduttore, in cui c'è interferenza fra le onde prodotte per scattering in fase e fuori fase a causa del modo complesso di vibrazione del cristallo piezoceramico, che può essere descritto come mosaico di diversi cristalli molto piccoli, ciascuno vibrante nella stessa direzione ma leggermente fuori fase con i suoi vicini. Di conseguenza, nel campo vicino lungo l'asse centrale del fascio ultrasonoro, c'è una serie di minimi e massimi di pressione acustica che diventano più vasti e più largamente spazati appena la distanza dalla faccia del trasduttore aumenta (Fig. 10). La posizione dell'ultimo massimo è conosciuta come la distanza del campo vicino N ed è calcolata come segue³⁸⁻³⁹:

Q_m equal to 10^6 ^{3, 43-47, 49}.

Dielectric dissipation factor $\tan\delta$. It is the ratio of power loss to reactive power in a specimen subjected to a sine wave input at a frequency far below its self-resonant frequency.

Aging rate. The ceramic polarization gradually fades with time and the rate of this process, given in percent per decade of time, is known as aging rate, which is a logarithmic function of time. Therefore, the aging process is the tendency of the ceramic to change back to its original state prior to polarization and can be attributed to the relaxation of the dipoles in the material^{3, 41, 43-45}.

Vibration modes. Each piezoceramic has a specific elastic vibration frequency, which is a function of the material and its shape. When an alternating voltage is applied to a piezoceramic with a frequency equal to its specific vibration frequency, the piezoceramic exhibits resonance. This phenomenon is exploited in many piezoelectric applications, because at the resonance the electromechanical coupling coefficient is maximum. Piezoelectric ceramics may have various vibration modes (resonant modes), which depend on their shape, orientation of polarization and the direction of the electric field. Each of these vibration modes has unique resonant frequencies and piezoelectric characteristics. Table 3 shows typical vibration modes in relation to the shapes of ceramic materials, the resonant frequency in each vibration mode and the material constant symbols. Bars, disks and cylinders are the most used shapes for electromechanical transducers. Spherical designs are required in the case of unidirectional reception^{3, 43-47}.

Piezoceramics and acoustic waves

Piezoceramics are widely used for ultrasonic wave generation and detection. Ultrasonic waves are mechanical vibrations that propagate in a material as a consequence of a series of very small continuous displacements of atoms and chain segments around their equilibrium positions. Because of the forces within a chain segment and between adjacent chain segments, displacements are induced at neighbouring zones and so on, thus propagating a stress-strain wave. Several kinds of ultrasonic waves may propagate in solid materials: longitudinal waves, shear waves, Rayleigh waves (or surface acoustic waves), Lamb waves (or plate waves). The most common methods of ultrasonic wave generation and detection uses longitudinal waves³⁹ in which the piezoceramic transducers are required to move like pistons at very high frequencies (from 20 kHz to hundreds of MHz).

In an acoustic sense, a material is fully characterised by two parameters: the ultrasonic velocity v and the ultrasonic attenuation α . The first is the velocity of propagation of elastic waves and is calculated on the basis of the measured time of flight, that is the amount of time for the sound to travel through the sample.

The attenuation is a measure of energy loss as the wave travels through the material as a consequence of absorption and scattering of ultrasonic waves.

In the ultrasonic beam it is possible to distinguish two zones, called near and far field. The near field is the region directly in front of the transducer, where there is interference between scattered waves in phase and out of phase due to the complex vibrating manner of the piezoceramic crystal, that can be described as a mosaic of tiny individual crystals, each vibrating

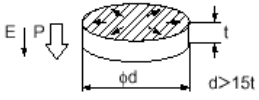
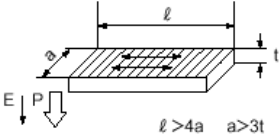
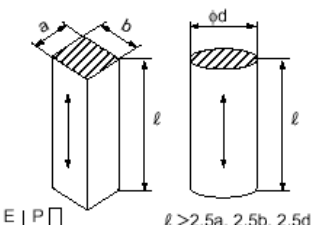
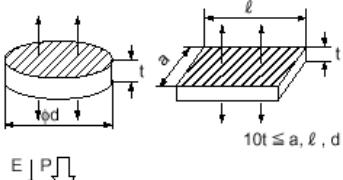
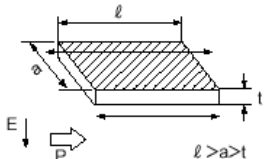
| Vibration Mode | Shape/Vibration Mode | Resonant Frequency (fr) |
|-------------------|--|-------------------------|
| Radial Mode |  <p>P : Direction of polarization E : Direction of electric field</p> <p>Thin disk with radial vibration mode. Polarization is oriented along the thickness of the disk.</p> | $\frac{Np}{d}$ |
| Length Mode |  <p>$\ell > 4a$ $a > 3t$</p> <p>Thin rectangular plate, with the direction of vibration orthogonal to the polarization axis and with a single point of resonance.</p> | $\frac{N_{31}}{\ell}$ |
| Longitudinal Mode |  <p>$\ell > 2.5a, 2.5b, 2.5d$</p> <p>Square and cylindrical columns. Vibration is oriented along the direction of polarization. Only a single point of resonance.</p> | $\frac{N_{33}}{\ell}$ |
| Thickness Mode |  <p>$10t \leq a, \ell, d$</p> <p>Disk and rectangular plates which are thin compared to their surface areas. They have multiple points of resonance in longitudinal vibration mode.</p> | $\frac{Nt}{t}$ |
| Shear Mode |  <p>$\ell > a > t$</p> <p>Disk or rectangular plates, with the electric field orthogonal to the direction of polarization, causing a shear vibration along the surface.</p> | $\frac{N_{15}}{t}$ |

Tabella 3
 Tipici modi di vibrazione e frequenze di risonanza di ceramiche piezoelettrici⁴¹

Table 3
 Typical vibration modes and resonant frequencies of piezoelectric ceramics⁴¹

in the same direction but slightly out of phase with its neighbours. Consequently, in the near field along the central axis of the ultrasonic beam, there are series of acoustic pressure minimums and maximums that become broader and more widely spaced as the distance from the transducer face increases (Fig. 10). The location of the last maximum is known as the near field distance N and is calculated as follows³⁸⁻³⁹:

$$N = \frac{D^2}{4\lambda}$$

where D is the active element diameter and λ the sound wavelength. The far field is the zone where the acoustic pressure slightly decreases to a plateau value (Fig. 10).

Increasing the distance from the transducer, the ultrasonic beam diverges (Fig. 11). The divergence angle from the central axis of the beam from a circular transducer is calculated as follows³⁸⁻³⁹:

$$\sin \theta = 0.514 \frac{\lambda}{D}$$

To summarise: important electrical parameters are the dielectric constants K and the dissipation $\tan \delta$. High dielectric constants are required for having low impedance. Low dissipations are required for having low electrical losses. Important electromechanical parameters are the electromechanical coupling k and piezoelectric d and g constants. Higher electro-mechanical coupling results in a more efficient transfer of electrical energy to mechanical energy. Fig. 12 shows the distribution of piezoelectric activity (expressed in terms of d_{33} constant) versus the Curie temperature among different piezoceramics. It is worth noting to point out that PZTs (both soft and hard) have the greatest variation range of their piezoelectric properties depending on the dopant they contain. Fig. 12 clearly shows that for each particular application requirement, the proper piezoelectric ceramic can be found. In order to help the readers in choosing the suitable piezoceramic for different uses, Table 4 correlates the requirements of a wide variety of common applications with the specific properties of the appropriate piezo-ceramic for that application.

It should be clearly understood that the piezoceramic properties described above are defined for ideal shapes measured under ideal mechanical and electrical boundary conditions. When put in use in practical device, the theoretic performances are approached but seldom achieved. Non-

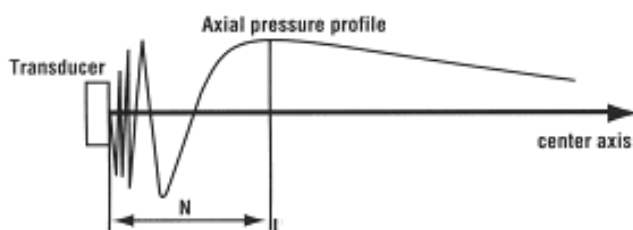


Figura 10
 Profilo di pressione assiale: il campo vicino N corrisponde al massimo di pressione acustica

Figure 10
 Axial pressure profile: the near field N corresponds at the maximum of the acoustic pressure

$$N = \frac{D^2}{4\lambda}$$

dove D è il diametro dell'elemento attivo e λ la lunghezza d'onda. Il campo lontano è la zona in cui la pressione acustica diminuisce leggermente fino ad un valore di plateau (Fig.10).

Con l'aumentare della distanza dal trasduttore, il fascio ultrasonoro diverge (Fig. 11). L'angolo di divergenza dall'asse centrale del fascio da un trasduttore circolare è calcolato come segue ³⁸⁻³⁹:

$$\sin \theta = 0.514 \frac{\lambda}{D}$$

Per ricapitolare: i parametri elettrici importanti sono le costanti dielettriche K ed il fattore di dissipazione $\tan \delta$. Alti costanti dielettriche sono richieste per avere basse impedenze. Basse dissipazioni sono richieste per avere basse perdite elettriche. Importanti parametri elettromeccanici sono l'accoppiamento elettromeccanico k e le costanti piezoelettriche d e g . Alti accoppiamenti elettromeccanici provocano un trasferimento più efficiente di energia elettrica in energia meccanica. La Fig. 12 mostra la distribuzione di attività piezoelettrica (espressa in termini di costanti d_{33}) in funzione della temperatura di Curie tra piezoceramici differenti. Vale la pena precisare che i PZT (sia soft che hard) hanno la più vasta gamma di variazione di proprietà piezoelettriche a seconda dei droganti contenuti. La Fig. 12 indica chiaramente che per ogni particolare applicazione, può essere trovato il ceramico piezoelettrico più adatto. Per aiutare i lettori nella scelta del piezoceramico adatto per usi differenti, la Tabella 4 correla i requisiti di un'ampia gamma di applicazioni comuni con le proprietà specifiche del piezoceramico adatto a quell'applicazione.

Si noti che le proprietà piezoceramiche descritte precedentemente sono definite per forme ideali misurate in condizioni al contorno meccaniche ed elettriche ideali. Una volta messe in uso in dispositivi pratici, le prestazioni teoriche sono sfiorate ma raramente raggiunte. Forme non-ideali e condizioni al contorno non-ideali contribuiscono alle perdite di traduzione dovute a modi di vibrazione interferenti, pseudo-afferraggi, resistenze elettriche e dielettriche. Poiché le possibilità sono infinite, il progettista deve valutare ogni componente nelle condizioni operative per cui è progettato.

Inoltre, si deve tener presente che i piezoceramici presentano alcune limitazioni di funzionamento. Quando sono esposti a calore eccessivo, azionamento elettrico o stress meccanico o ad una qualsiasi combinazione di essi, si può arrivare a depolarizzazione⁵⁰. La degradazione diventa evidente in una perdita di prestazioni piezoelettriche, costante dielettrica, cambiamento nel fattore di perdita ed in molti altri parametri. Di conseguenza, i fattori quali le tensioni di eccitazione accettabili e la durabilità meccanica stanno limitando seriamente il progresso dei piezoceramici.

3. CASE STUDY: SCELTA DI UN PIEZOCERAMICO DA APPLICARE IN UN SENSORE ULTRASONORO

Il controllo in-situ ed in linea del processo di cura di resine termoindurenti è di importanza rilevante sia per scopi di labo-

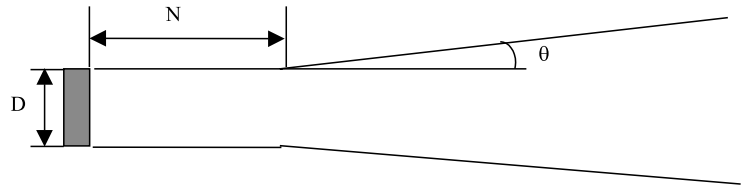


Figura 11 Apertura angolare di un fascio ultrasonoro generato da un sottile disco piezoelettrico di diametro D

Figure 11 Angle spread of an ultrasonic beam generated by a piezoelectric thin disk of diameter D

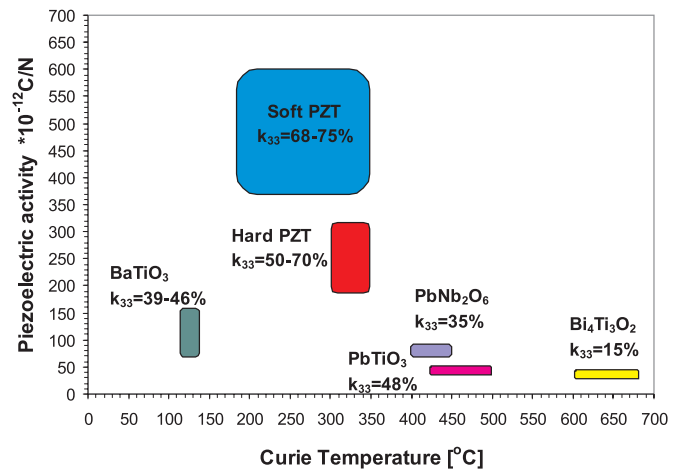


Figure 12 Distribution of piezoelectric activity and Curie temperature among different piezoceramics

Figura 12 Distribuzione di attività piezoelettrica e temperatura di Curie tra diversi piezoceramici

ideal shapes and non-ideal boundary conditions contribute to transduction losses due to such things as standing waves, interfering vibrational modes, pseudo-clamping, stray electric and dielectric resistances. Since the possibilities are infinite, the designer must evaluate each component under the operating conditions for which it is intended.

Moreover, one has to keep in mind that piezoceramics present some operating limitations. When they are exposed to excessive heat, electrical drive or mechanical stress or any combination of them, depolarisation can result⁵⁰. The degradation becomes evident in a loss in piezoelectric performance, permittivity, change in loss factor and many other parameters. Therefore, factors such as acceptable excitation voltages and mechanical durability are seriously hampering piezoceramic progress.

3. CASE STUDY: SELECTION OF A PIEZOCERAMIC FOR AN ULTRASONIC SENSOR APPLICATION

The in-situ and on line control of the cure process of thermosetting resins is relevant either for laboratory purposes either for practical applications, e.g. to optimise quality and productivity in the fabrication of composite materials. Among other control methods, the application of ultrasonic wave

| Function | Field of application | Required specification | Typical values | Appropriate Piezoceramic |
|------------------------|--|---|--|---|
| Ultrasonic transducers | Non destructing testing Medical diagnostic equipments Level indicators | High permittivity High piezoelectric activity <i>Broadband response</i> | $K_3 = 300 \div 2700$ $d_{33} > 400 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ $Q \geq 100$ | Soft PZT Lead titanate Lead Metaniobate |
| Sensor technology | Vibration control Knock sensors Seismic sensors Depth sounders | High permittivity High sensitivity Broadband response | $K_3 = 400 \div 1000$ $g_{33} \geq 27 \cdot 10^{-3}$ Vm/N $Q \leq 100$ | Soft PZT |
| Sonar Technology | Sonar Fish finders Hydrophones | Low dielectric losses High permittivity Narrowband response Relatively high piezoelectric activity | $\tan \delta \leq 0.5$ $Q = 500 \div 2000$ $d_{33} = 200 \div 300 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ | Hard PZT Barium Titanate |
| High power generation | Ultrasonic drilling " welding " cleaning | Low dielectric losses High permittivity Narrowband response Relatively high piezoelectric activity | $Q = 800 \div 1500$ $d_{33} = 250 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ $K_3 = 1000$ $\tan \delta \leq 0.5$ | Hard PZT |
| Actuators | Hard disk drivers Speakers Ink printers Phonograph pickup Micropositioning | High broadband response Relatively high permittivity Large mechanical displacements High coupling factor | $Q = 15 \div 150$ $K_3 = 2000 \div 4000$ $d_{33} = 500 \div 680 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ $k_{33} \geq 0.7$ | Soft PZT Lead Metaniobate |

Tabella 4
Requisiti e piezoceramici appropriati per applicazioni specifiche

Table 4
Requirements and appropriate piezoceramic for specific applications

ratorio sia per applicazioni pratiche, per esempio per ottimizzare la qualità e la produttività nella realizzazione di materiali compositi. Tra gli altri metodi di controllo, l'applicazione della propagazione di onde ultrasonore come tecnica di analisi termica per la caratterizzazione delle proprietà dei polimeri sta guadagnando popolarità in campo accademico anche se non sono ancora disponibili sul mercato strumenti dedicati⁵¹⁻⁶⁵. Nei laboratori di Materiali Polimerici e Ceramici presso l'Università di Lecce, la propagazione di onde ultrasonore è stata sfruttata per controllare le transizioni di fase che avvengono durante il processo di cura di resine termoindurenti attraverso i cambiamenti nella velocità ultrasonora e nell'attenuazione⁶⁶⁻⁶⁹. Nel nostro laboratorio è stato sviluppato un prototipo di sensore ultrasonoro per il controllo dei polimeri⁶⁹⁻⁷⁰. In questa parte dell'articolo sarà descritta la progettazione e la costruzione di questo trasduttore piezoceramico, trattando parecchi aspetti complessi quali le proprietà piezoelettriche del ceramico, la forma e la dimensione, la direzione dell'eccitazione elettrica e meccanica. La scelta del materiale del trasduttore deve rispondere a differenti esigenze quali affidabilità e riproducibilità a temperatura elevata ed alta sensibilità in un vasto range di temperature. I materiali polimerici sono caratterizzati da una forte attenua-

propagation as a thermal analysis technique for the characterization of polymer properties is gaining popularity in the academic field even if dedicated instruments are still not available on the market⁵¹⁻⁶⁵. In the laboratories of Polymer and Ceramic Materials at the University of Lecce, the ultrasonic wave propagation has been exploited to monitor the phase transitions occurring during the cure process of thermosetting resins through the changes occurring in ultrasonic velocity and attenuation⁶⁶⁻⁶⁹. A prototype of ultrasonic sensor for polymer testing has been created in our laboratory⁶⁹⁻⁷⁰. Here we will focus on design and construction of this piezoceramic transducer, dealing with several complex factors such as the piezoelectric properties of the ceramic, its size and shape, the direction of the electrical and mechanical excitation. The choice of the transducer material must satisfy different requirements such as reliability and reproducibility at high temperature and a high sensitivity in a wide temperature range. Polymeric materials are characterized by a strong attenuation of the acoustic waves, in particular when they are subjected to chemical reactions such as during the cure process, or in correspondence of phase transitions, such as glass transition, crystallization or melting. Therefore, the ultrasonic transducer

zione delle onde acustiche, in particolare quando sono soggetti a reazioni chimiche come durante il processo di cura, o in corrispondenza di transizioni di fase, come la transizione vetrosa, la cristallizzazione o la fusione. Di conseguenza, il trasduttore ultrasonoro deve fornire un'alta ampiezza di impulso che porti ad un buon rapporto segnale/rumore, il che significa alti coefficienti g . Inoltre, è richiesto un trasduttore a larga banda, cioè basso Q_m . Per questo motivo, i monocristalli, quali quarzo, solfato di litio e così via, non sono adatti a causa dei loro bassi coefficienti piezoelettrici e della stretta larghezza di banda.

Per la nostra applicazione, inizialmente sono stati considerati tutti i piezoceramici, compreso i comuni PZT. Purtroppo, la maggior parte dei PZT hanno basse temperature di Curie e quelli con alte T_c esibiscono un'isteresi di risposta della carica elettrica in funzione della forza. Questa instabilità di proprietà è dovuta principalmente al contributo estrinseco ai coefficienti piezoelettrici causati dai movimenti irreversibili delle pareti di dominio.

Per concludere, tra i piezoceramici con alta T_c , è stato scelto un cristallo di titanato di bismuto modificato, fornito dalla Keramos Inc. Questo materiale presenta proprietà di solito non osservate in altri tipi di ceramici piezoelettrici, quali un basso Q_m meccanico, un invecchiamento trascurabile, un vasto range di temperature operative, una T_c molto alta (675 °C) e piccoli valori per l'accoppiamento laterale e planare confrontato con l'accoppiamento longitudinale. Il basso Q_m migliora l'uso del titanato di bismuto nella costruzione di sensori a larga banda per le misure ad alta frequenza in modalità pulse-echo, che richiedono un impulso breve ed una risoluzione critica. Il suo trascurabile invecchiamento contribuisce a facilitare la progettazione del circuito. Grandi variazioni di temperatura hanno un effetto limitato sulle sue proprietà dielettriche e piezoelettriche che lo rendono ideale per applicazioni a temperatura elevata.

Il trasduttore ha la forma di un disco sottile che vibra lungo lo spessore e produce onde ultrasonore longitudinali. La frequenza f è scelta fra 1 e 10 MHz, il che porta ad uno spessore t del trasduttore connesso alla frequenza ed alla costante di frequenza N_t secondo questa espressione:

$$f = \frac{N_t}{t}$$

Per esempio, per $N_t = 2080 \text{ Hz} \cdot \text{m}^{17}$, lo spessore per un trasduttore operante a 2 MHz è:

$$t = \frac{N_t}{f} = \frac{2080 \text{ Hz} \cdot \text{m}}{2 * 10^6 \text{ Hz}} = 1 \cdot \text{mm}$$

Una volta scelti il materiale del trasduttore (titanato di bismuto), la frequenza (2 MHz) e la forma (disco sottile), si deve determinare la dimensione del trasduttore ed in particolare il suo diametro. Come già accennato nell'ultima sezione di questo articolo, il diametro del trasduttore piezoelettrico e la lunghezza d'onda delle onde acustiche nel materiale da esaminare determinano i valori del campo vicino N e dell'angolo di divergenza del fascio θ . Poiché il campione deve essere posizionato oltre la lunghezza del campo vicino, un'appropriata linea di ritardo deve essere aggiunta nel progetto del trasduttore. Tenendo conto dell'angolo di divergenza, le dimensioni e la forma della

must provide a high pulse amplitude leading to a good signal to noise ratio that means high g coefficients. Moreover, a large bandwidth transducer is also required, i.e. low Q_m . For this reason, single crystals, such as quartz, lithium sulphate and so on, are not suitable for their low piezoelectric coefficients and narrow bandwidth.

For our application, all piezoceramics, including the popular PZT, have been initially considered. Unfortunately, most PZTs have low Curie temperatures and those of them with high T_c exhibit a hysteretic charge vs. force response. This property instability is due mainly to the extrinsic contribution to the piezoelectric coefficients caused by the irreversible movements of domain walls.

Finally, among piezoceramics with high T_c , a modified bismuth titanate crystal, supplied by Keramos Inc., has been chosen. This material exhibits properties not usually observed in other types of piezoelectric ceramics, such as low mechanical Q_m , negligible aging, wide range of operating temperature, very high T_c (675 °C) and small values for lateral and planar coupling compared to longitudinal coupling. The low Q_m enhances the use of bismuth titanate in the construction of wide bandwidth sensors for high frequency pulse echo measurements that require a short pulse and critical resolution. Its negligible aging helps to simplify circuit design. Wide variations of temperature have a limited effect on its dielectric and piezoelectric properties making it ideal for high temperature applications. The transducer has the shape of a thin disk vibrating along the thickness and producing ultrasonic longitudinal waves. The frequency f is chosen between 1 and 10 MHz, leading to a transducer thickness t , related to the frequency and frequency constant N_t according to this expression:

$$f = \frac{N_t}{t}$$

For example, for $N_t = 2080 \text{ Hz} \cdot \text{m}^{17}$, the thickness for a 2 MHz transducer is:

$$t = \frac{N_t}{f} = \frac{2080 \text{ Hz} \cdot \text{m}}{2 * 10^6 \text{ Hz}} = 1 \cdot \text{mm}$$

Once the transducer material (bismuth titanate), the frequency (2 MHz) and the shape (thin disk) have been chosen, the transducer size must be determined and in particular its diameter. As already mentioned in the last section of this paper, the diameter of the piezoelectric transducer and the wavelength of the acoustic waves in the material to be tested, determine the values of the near field N and angle beam θ . Since the sample must be positioned beyond the near field length N , a proper delay line must be added in the transducer design. Taking into account the divergence angle, the delay line shape and size must be carefully designed to avoid the generation of multiple echoes from interfaces.

The piezoelectric crystal is mounted in a probe that must prevent the chemical reduction of the ceramic at temperatures around 300 °C, so altering its composition and consequently its piezoelectric properties. Particular attention has been devoted to avoid transducer breakage, since the piezoelectric crystal is brittle, like all ceramics. A common solution is to apply a compressive preload to the piezo-element.

The developed ultrasonic probes are then fitted into the

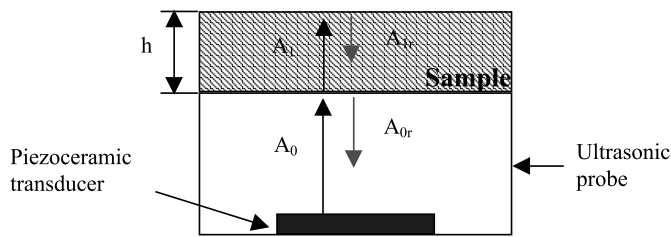


Figura 13 Viaggio dell'onda ultrasonora in modalità riflessione: la riflessione parziale dell'onda all'interfaccia sonda-campione genera il primo eco di ampiezza A_{0r} . La riflessione della restante parte dell'onda all'interfaccia campione/aria genera il secondo eco A_1 .

Figure 13 Ultrasonic wave travel in pulse-echo mode: the partial reflection of the wave at the interface probe-sample generates the first echo of amplitude A_{0r} . The reflection of the remaining part of the wave at the interface sample-air generates the second echo A_1 .

linea di ritardo devono essere stabilite attentamente per evitare la generazione di echi multipli alle interfacce.

Il cristallo piezoelettrico è montato in una sonda che deve impedire la riduzione chimica del ceramico a temperature intorno a 300°C, che può alterare la sua composizione e conseguentemente le sue proprietà piezoelettriche. Particolare attenzione è stata dedicata per evitare la rottura del trasduttore, poiché il cristallo piezoelettrico è fragile, come tutti i ceramici. Una soluzione comune consiste nell'applicare un precarico di compressione sull'elemento piezoelettrico.

Le sonde ultrasonore sviluppate sono inserite nei tool di un reometro a piatti paralleli (Ares, Rheometric Scientific) e sono collegate con una scheda pulser-receiver. Quest'ultima genera un treno di impulsi, amplifica il segnale trasmesso attraverso il campione e fornisce una conversione analogica/digitale del segnale, che, attraverso un software dedicato, è campionato e visualizzato sul video di un PC. Il tempo di eccitazione è regolato alla frequenza di risonanza del cristallo piezoceramico in modo che possa oscillare ottimamente. Se la lunghezza di impulso è troppo corta, l'eccitazione potrebbe essere troppo debole, altrimenti se la lunghezza di impulso è troppo lunga, l'oscillazione del piezoceramico è distorta e si estende nel tempo.

Le sonde ultrasonore qui descritte possono funzionare secondo due modalità impiegate negli esperimenti ultrasonori con la tecnica ad impulsi: riflessione e trasmissione³⁹. In modalità riflessione (Fig. 13) un'onda ultrasonora, generata dal trasduttore subisce una prima riflessione all'interfaccia fra la sonda ultrasonora ed il campione, che genera un primo eco di ampiezza A_{0r} . La restante parte dell'onda continua a viaggiare nel campione fino a che non raggiunge l'interfaccia fra il campione e l'aria, alla quale gran parte di essa ritorna indietro alla sonda. Le oscillazioni ricevute sono convertite dal trasduttore in impulso elettrico e visualizzate come un secondo eco (Fig. 14). Poiché ogni impulso è parzialmente trasmesso e parzialmente riflesso alle interfacce del campione, si osserva una serie di echi multipli. Lo stesso trasduttore funziona da trasmettitore e ricevitore di onde acustiche. La velocità ultrasonora ed il coefficiente di attenuazione sono determinati misurando il tempo fra due echi successivi (tempo di volo) e le loro ampiezze relative secondo le seguenti formule:

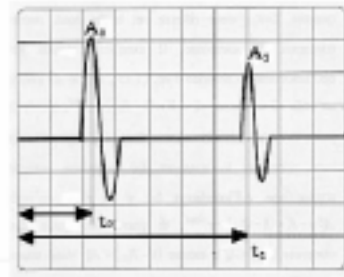


Figura 14 Ecogramma in modalità riflessione: il tempo di volo è calcolato come differenza tra i tempi t_1 e t_0 .

Figure 14 Echogram in pulse-echo mode: the time of flight is calculated as the difference between the times t_1 and t_0 .

disposable tools of a parallel plate rheometer (Ares, Rheometric Scientific) and connected with a pulser-receiver card. This latter generates a pulse train, amplifies the signal transmitted through the sample and provides an analogue/digital conversion of the signal, that, using a dedicated software, is sampled and displayed on the monitor of a PC. The excitation time is set to the resonant frequency of the piezoceramic crystal so that it can oscillate optimally. If the pulse length is too short, the excitation could be too weak, otherwise if the pulse length is too long, the piezoceramic oscillation is distorted and extends in time.

The ultrasonic probes above described can operate according two basic operating methods used in the ultrasonic experiments with pulse technique: the pulse-echo and the transmission mode³⁹. In the pulse-echo mode (Fig. 13) an ultrasonic wave, generated by the transducer undergoes a first reflection at the interface between the ultrasonic probe and the sample, generating a first echo of amplitude A_{0r} . The remaining part of the wave continues travelling in the sample until it reaches the interface between the sample and the air, where the great part of it returns back to the probe. The received oscillations are converted by the transducer into an electrical pulse and are displayed as a second echo (Fig. 14). Since each pulse is partially transmitted and partially reflected at the sample interfaces, a series of multiple echoes is observed. The same transducer works as a transmitter and receiver of acoustic waves. The ultrasonic velocity and attenuation coefficients are determined by measuring the time between successive echoes (time of flight) and their relative amplitudes according the following formulas:

$$v = \frac{2h}{t} \quad [\text{m/s}]$$

$$\alpha = \frac{1}{2h} * 20 * \log \frac{A_1}{A_0} \quad [\text{dB/mm}]$$

where h is the sample thickness, A_0 and A_1 the amplitudes of the two echoes and t is the time of flight calculated as the difference $t = t_1 - t_0$ (Fig. 14). The coefficient 2 in the velocity calculus is used because the sample thickness is covered two times (forth and back) by the ultrasonic wave.

Two probes are needed for the transmission mode (Fig. 15), one as a transmitter and the other as a receiver. The ultrasonic waves, generated by the emitter transducer, travel through

$$v = \frac{2h}{t} [\text{m/s}]$$

$$\alpha = \frac{1}{2h} * 20 * \log \left[\frac{A_i}{A_o} \right] [\text{dB/mm}]$$

dove h è lo spessore del campione, A_o e A_i le ampiezze dei due echi e t è il tempo di volo calcolato come la differenza $t = t_1 - t_0$ (Fig. 14). Il coefficiente 2 nel calcolo della velocità è usato poiché lo spessore del campione è percorso due volte (avanti e indietro) dall'onda ultrasonora.

Due sonde sono necessarie per la modalità in trasmissione (Fig. 15), una funzionante come trasmettitrice e l'altra come ricevitrice. Le onde ultrasonore, generate dal trasduttore emettitore, viaggiano attraverso il campione e raggiungono il secondo trasduttore piezoelettrico (ricevitore). Il segnale ricevuto è visualizzato come eco. Se l'accoppiamento fra le sonde ultrasonore ed il campione è buono, la parte dell'onda riflessa indietro al trasduttore emettitore alle due interfacce sonda-campione è molto piccola e trascurabile. Il tempo di volo del segnale (tempo impiegato dall'onda acustica per attraversare il campione) ed il coefficiente di attenuazione sono determinati confrontando l'eco rilevato con quello di riferimento salvato prima dell'esperimento. Le formule per il calcolo di velocità ed attenuazione sono le stesse di quelle usate in modalità riflessione ma senza il coefficiente 2, perché in questo caso il viaggio dell'onda è uguale allo spessore del campione in quanto l'onda rilevata è ora trasmessa e non riflessa indietro.

Le sonde ultrasonore sviluppate all'Università di Lecce sono visualizzate in Fig. 16 in configurazione riflessione e trasmissione. Uno schema dell'apparato sperimentale per l'indagine ultrasonora dei materiali polimerici in modalità trasmissione è riportato in Fig. 17. Il campione polimerico è disposto fra le linee di ritardo dei trasduttori ultrasonori, che sono montati nel forno del reometro. Le variazioni dello spessore della resina e la pressione di contatto sono controllate tramite il movimento verticale del trasduttore superiore, guidato dalla funzione del reometro di controllo dello spessore. La velocità e

the sample and reach the second piezoelectric transducer (receiver). The received signal is displayed as an echo. If the coupling between the ultrasonic probes and the sample is good, the portion of wave reflected back to the emitter transducer at the two interfaces probe-sample is very small and negligible. The time of flight of the echo signal (the time spent by the acoustic wave to go through the sample) and the attenuation coefficient are determined by comparing the detected echo with a reference signal stored prior to the experimental run. The formulas for calculating sound velocity and attenuation are the same as those used in pulse-echo mode but without the coefficient 2, because in this case the wave travel is equal to the sample thickness since the detected wave is now transmitted and not reflected back.

The ultrasonic probes developed at the University of Lecce are displayed in Fig. 16 in configuration both pulse-echo and transmission. A sketch of the experimental apparatus for ultrasonic evaluation of polymeric material in transmission mode is reported in Fig. 17. The polymeric sample is placed between the delay lines of ultrasonic transducers, which are fitted within the rheometer oven. The resin thickness changes and the contact pressure are controlled by the vertical movement of the upper transducer, driven by the gap control function of the rheometer. The longitudinal velocity and attenuation are determined by comparing the peak time and peak amplitude of the transmitted wave with those of a reference signal recorded without sample.

With this ultrasonic experimental apparatus the polymerisation process, also named cure, of a thermosetting resin, commonly used as a matrix in fibre-reinforced composites has been monitored. The goal of the analysis was to test the reliability of the developed ultrasonic probes to detect the phase transitions occurring in the resin during the cure.

The polymerisation of an unsaturated polyester resin is activated

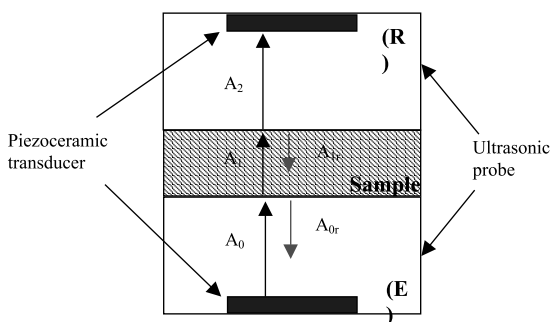


Figura 15 Viaggio dell'onda ultrasonora in modalità trasmissione: l'onda emessa dal trasduttore inferiore (E, emettitore) viaggia attraverso il campione ed è acquisita dal trasduttore superiore (R, ricevitore)

Figure 15 Ultrasonic wave travel in transmission mode: the wave, emitted by the lower transducer (emitter E), travels through the sample and is detected by the upper transducer (receiver R)

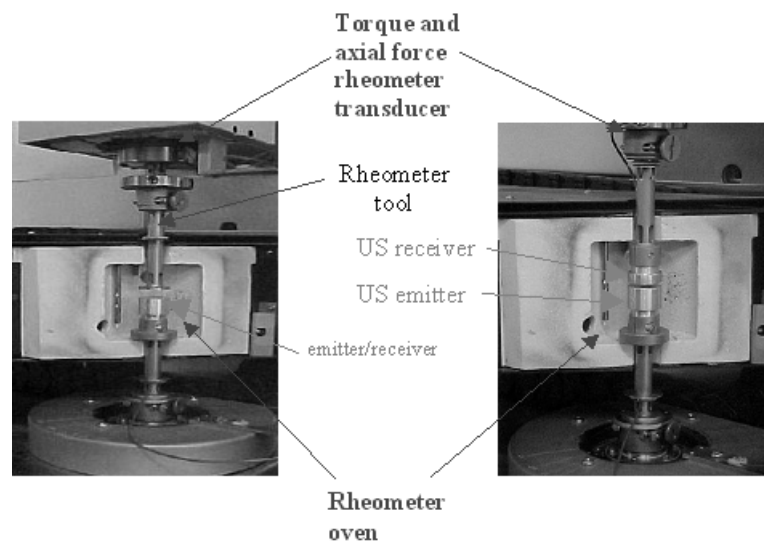


Figura 16 Sonde ultrasonore sviluppate all'Università di Lecce montate negli afferragli di un reometro a piatti paralleli (Rheometric Scientific): configurazione riflessione (sinistra) e trasmissione (destra)

Figure 16 Ultrasonic probes developed at the University of Lecce fitted into the fixture of a parallel plate rheometer (Rheometric Scientific): configuration pulse-echo (left) and transmission (right)

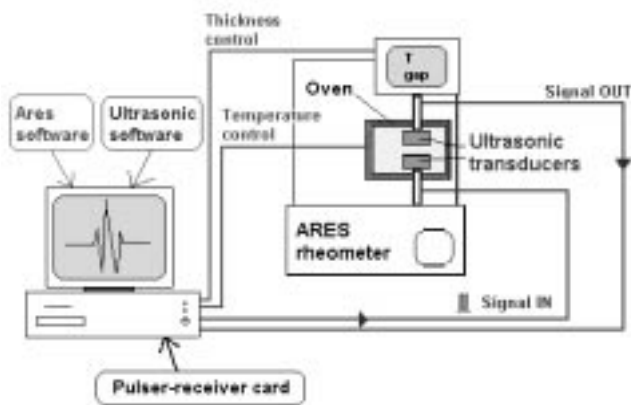


Figura 17
Schema dell'apparato
sperimentale per il monitoraggio
ultrasonoro della cura

Figure 17
Sketch of the experimental
apparatus for ultrasonic cure
monitoring

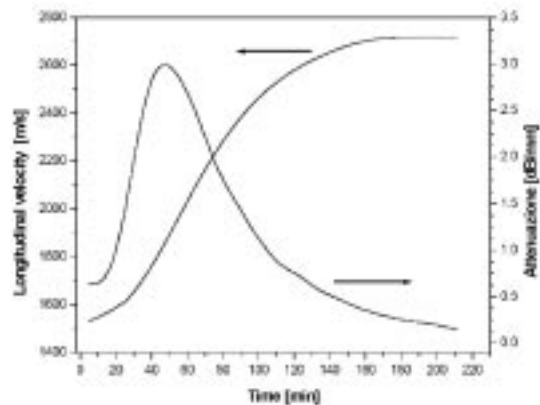


Figura 18
Velocità ultrasonora
longitudinale e attenuazione
misurata durante la cura
isoterma di una resina
poliestere insatura a 35 °C

Figure 18
Ultrasonic longitudinal velocity
and attenuation measured
during the isothermal cure of
an unsaturated polyester resin
at 35 °C

l'attenuazione longitudinali sono determinate paragonando il tempo e l'ampiezza del picco dell'onda trasmessa con quelle di un segnale di riferimento registrato senza campione.

Con questo apparato sperimentale ultrasonoro è stato monitorato il processo di polimerizzazione, chiamato anche cura, di una resina termoindurente, usata comunemente come matrice nei compositi fibro-rinforzati. L'obiettivo dell'analisi era di verificare l'affidabilità delle sonde ultrasonore realizzate per rilevare le transizioni di fase che avvengono nella resina durante la cura.

La polimerizzazione di una resina poliestere insatura è attivata dalla decomposizione dell'iniziatore in radicali liberi, che inizialmente reagiscono con l'inibitore (aggiunto alla resina per prolungarne il tempo di lavorabilità denominato "pot life") e poi, quando l'inibitore è consumato, con i monomeri presenti nella resina. Durante il processo di cura, la resina subisce due importanti transizioni di fase, chiamate gelificazione e vetrificazione. La gelificazione è definita come il punto in cui il sistema che sta polimerizzando si trasforma da liquido viscoso a gel elastico, la viscosità del sistema diventa infinita ed il modulo cresce da zero a valori finiti. In una polimerizzazione a radicali liberi il punto di gelo avviene nelle fasi iniziali della reazione per gradi di conversione molto bassi in conseguenza della formazione di microparticelle di gel. In seguito, la vetrificazione, che avviene quando la temperatura di transizione vetrosa, che aumenta continuamente durante la cura, si avvicina alla temperatura di cura, limita fortemente la mobilità dei gruppi reattivi portando all'arresto della polimerizzazione⁷¹.

Le proprietà ultrasonore della resina, cioè la velocità e l'attenuazione, essendo connesse con le proprietà meccaniche, sono sensibili a queste due transizioni di fase. In Fig. 18 è indicato il tipico comportamento della velocità ultrasonora e dell'attenuazione durante la cura isoterma a 35 °C di una resina poliestere insatura con 1.5 parti per cento parti di resina di una soluzione al 50% di etili metil chetone perossido usato come iniziatore e 0.5 parti per cento parti di resina di una soluzione al 6% di octoato di cobalto come accelerante. La curva della velocità ultrasonora è caratterizzata da tre zone.

by the decomposition of the initiator in free radicals that initially react with the inhibitor (added to the resin to ensure a working time called "pot life") and then, when the inhibitor is consumed, with the monomers present in the resin. During the cure process, the resin undergoes two important phase transitions, called gelation and vitrification. Gelation is defined as the point at which the curing system transforms from a viscous liquid to an elastic gel, the viscosity of the system becomes infinite and the modulus grows from zero to finite values. In a free radical polymerisation the gel point takes place in the early stages of curing reactions at very low degree of conversion as a consequence of the formation of micro gel particles. Then, the vitrification, occurring when the glass transition temperature, continuously increasing during the cure, approaches the cure temperature, strongly limits the mobility of the reactive groups leading to the polymerisation end⁷¹.

The ultrasonic properties of the resin, i.e. the velocity and the attenuation, being related with its mechanical properties, are sensitive to these two phase transitions. The typical behaviour of the ultrasonic velocity and attenuation during the isothermal cure at 35 °C of an unsaturated polyester resin with 1.5 parts per hundred resin of a 50% solution of methyl ethyl ketone peroxide as a initiator and 0.5 parts per hundred resin of a 6% solution of cobalt octoate as a promoter, is shown in Fig. 18. The ultrasonic velocity curve is characterised by three zones. In the first one, the velocity is constant during the induction time and until the gel point is reached since the mechanical properties of the resin before the gel point are scarcely affected by the growth of the molecular weight in the liquid reactive mixture. In the second zone, from the gelation to the vitrification, the velocity increases very quickly as the crosslinking density increases. In the third zone, close to vitrification, the velocity slows down because the mobility of the reactive groups is strongly decreased and the reaction rate depends no longer on a chemical-controlled mechanism but on a diffusion-controlled mechanism. The overall velocity increment is very high, indicating that the transition from a viscous liquid to a glassy solid is accompanied by strong modifications of the

Nella prima la velocità è costante durante il tempo di induzione e fino al punto di gelo poiché le proprietà meccaniche della resina prima del punto di gelo sono scarsamente influenzate dalla crescita di peso molecolare nella miscela liquida reattiva. Nella seconda zona, dalla gelificazione alla vetrificazione, la velocità aumenta molto rapidamente con la densità di reticolazione. Nella terza zona, vicino alla vetrificazione, la velocità rallenta perché la mobilità dei gruppi reattivi diminuisce fortemente e la velocità di reazione non dipende più da un meccanismo a controllo chimico ma da uno a controllo diffusivo. L'incremento generale di velocità è molto alto, indicando che la transizione da un liquido viscoso ad un solido vetroso è accompagnata da forti modifiche delle proprietà acustiche.

La curva dell'attenuazione (Fig. 18) ha una forma a campana, con un aumento iniziale durante la transizione sol-gel ed un picco distinto, che è associato con l'assorbimento molto forte di onde ultrasonore che avviene alla transizione gel-vetro in cui le perdite irreversibili di energia presentano un massimo. La vetrificazione è caratterizzata da un picco nel fattore di perdita e nell'attenuazione che è anticipata con l'aumentare della frequenza. La curva in Fig. 18 mostra la sensibilità dell'analisi dinamico-meccanica ultrasonora nel controllare le transizioni di fase che avvengono durante il processo di cura di una resina termoindurente.

4 - CONCLUSIONI

I materiali piezoelettrici svolgono un ruolo importante nella vita quotidiana, dalle applicazioni ultrasonore in medicina, alle comunicazioni ottiche, alle applicazioni in campo militare e civile ai sensori intelligenti nelle automobili, al controllo non distruttivo nell'industria. Essi continueranno ancora ad aumentare il loro impatto grazie a tecnologie emergenti, migliorate proprietà dei materiali e ad aumentati comprensione e controllo dei fenomeni piezoelettrici e ferroelettrici.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di fornire una guida pratica ed utile per i potenziali utenti di ceramiche piezoelettrici. Abbiamo evidenziato come le forze applicate (elettriche e meccaniche) e le risposte risultanti dipendano dalle proprietà piezoelettriche del ceramico, in primo luogo dalla loro microstruttura e poi da dimensione e forma del componente e dalla direzione di eccitazione elettrica e meccanica.

Come case study è stata presentata la progettazione e la costruzione di un sensore ultrasonoro tramite un piezoceramico per il controllo in-situ dei fenomeni di polimerizzazione ed è stato analizzato il controllo ultrasonoro del processo di cura di una resina termoindurente.

acoustic properties.

The attenuation curve (Fig. 18) has a bell shape, with an initial increase during the sol-gel transition and a distinct peak that is related with the very strong absorption of ultrasonic waves occurring at the gel-glass transition where the irreversible energy losses present a maximum. The vitrification is characterized by a peak in the loss factor and in the attenuation that is anticipated as the frequency increases.

The plot in Fig. 18 shows the sensitivity of the ultrasonic mechanical analysis to monitor the phase transitions occurring during the cure process of a thermosetting resin.

4 - CONCLUSIONS

Piezoelectric materials play an important role in the daily life, from ultrasonic applications in medicine, in optical communications, in military and civilian field to smart sensor systems in cars, to non-destructive testing in the industry. They will continue to increase their impact even further with emerging technologies, improved material properties and with an increased understanding and control of piezoelectric and ferroelectric phenomena.

The aim of this work was to provide a practical and useful guide for potential users of piezoelectric ceramics. We tried to single out how the applied forces (electric and mechanic) and the resultant responses depend upon the piezoelectric properties of the ceramic, first their microstructure and then the size and shape of the piece, the direction of the electrical and mechanical excitation. As a case study, the design and construction of a piezoceramic-based ultrasonic sensor for in situ monitoring of polymerisation phenomena has been presented and the ultrasonic monitoring of the cure process of a thermosetting resin has been analysed.

REFERENCES

1. W.P. Mason, *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics*, D. Van Nostrand, New York, 1956.
2. C.J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press, New York, 1993.
3. Piezo System Inc., Cambridge, MA, USA, Product literature 2002.
4. J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, Chapman and Hall, London, 1990.
5. B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, New York, 1971.
6. R.C. Turner, P.A. Fuieler, R.E. Newnham, T.R. Shrout, *Applied acoustics*, 41, 1994, 299-324.
7. T. Bove, W. Wolny, E. Ringgaard, A. Pedersen, *J. Europ. Ceram. Soc.* 21, 2001, 1469-1472.
8. D.S. Paik, S.E. Park, T.R. Shrout, W. Hackenberger, *J. Mater. Sci.* 34, 1999, 469-473.
9. J.F. Tressler, S. Alkoy, R.E. Newnham, *Journal of Electroceramics* 2, 1998, 257-272.
10. G.H. Haertling, in *Ceramic materials for electronics. Processing, properties and applications*, edited by R.C. Buchanan, Marcel Dekker, New York, 1986.

11. D. Damjanovic, W. Wolny, H. Engan, M. Lethiecq, L. Pardo, Proceed. IEEE International Frequency Control Symposium, 1998, 770-778.
12. F. Levassort, P. Tran-Huu-Hue, E. Ringgard, M. Lethiecq, Journal of the European Ceramic Society 21, 2001, 1361-1365.
13. S. Jiang, D. Zhou, S. Gong, W. Lu, Sensors and Actuators A 69, 1998, 1-4.
14. R. Helmschaw, *Non-destructive Testing*, (2nd edn). Edward Arnold publishing, London, 1991.
15. S. Ray, E. Gunther, H.J. Ritzhaupt-Kleissl, Journal of Materials Science 35, 2000, 6221-6224.
16. J.M. Herbet, *Ferroelectric Transducers and Sensors*, Gordon & Breach Science Publishers, New York, 1982.
17. Keramos Inc., Indianapolis, IN, USA, General Catalog, 2002.
18. P.A. Angleton, J.R. Hayer, US Pat. No. 3487238, 1967.
19. K. Sinko', K. Fel, J. Rohonczy, N. Husing, Smart Mater. Struct. 10, 2001, 1078-1084.
20. U. Simu, S. Johansson, J. Micromech. Microeng. 12, 2002, 582-589.
21. U. Rabe, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, J. Munoz Saldana, G.A. Schneider, W. Arnold, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 2002, 2621-2635.
22. E.C. Nelli Silva, N. Kikuchi, Smart Mater. Struct. 8, 1999, 350-364.
23. A. Wu, P. M. Vilarinho, I. M. M. Salvado, J. L. Baptista, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2000, 1379-1385.
24. S. Kim, G. S. Lee, T. R. Shrout, S. Venkataramani, J. Mat. Sci. 26, 1990, 4411-4415.
25. B. Guiffard, M. Troccaz, Mat. Res. Bull. 12, 1998, 1759-1768.
26. G. Yi, M. Sayer, J. Sol-Gel Technol. 6, 1996, 65-74.
27. L. Trubnikov, S. N. Svirskaja, Refractor. Industr. Ceram. 43, 2002, 136-140.
28. Y. Hu, J. Sol-Gel Sci. Technol. 18, 2000, 235-247.
29. P. K. Sharma, Z. Ounaies, V. V. Varadan, V. K. Varadan, Smart Mater. Struct. 10, 2001, 878-883.
30. Krautkramer, Agfa NDT GmbH, Hurth, Germany, product literature 2002.
31. G. Splitt, NDTnet 1, 1996, No. 7.
32. N. Yu, Composites: Part B 30, 1999, 709-712.
33. W. A. Smith, A. A. Shulov, Ferroelectrics 87, 1988, 309-320.
34. R. E. Newnham, Materials Engineering 2, 1980, 93-106.
35. Ceramtec AG, Lauf, Germany, Product literature 2002.
36. L. X. Li, Y. P. Shen, F. Gao, Smart Mater. Struct. 10, 2001, 421-426.
37. P. Hauptmann, R. Lucklum, A. Puttmer, B. Henning, Sensors and Actuators A 67, 1998, 32-48.
38. J. Krautkramer, H. Krautkramer, *Ultrasoning Testing of Materials*, Springer-Verlag, Berlino, 1977.
39. J. R. Davis et al., *Nondestructive evaluation and quality control*, Vol. 17, ASM, Metals Park, 1992.
40. A.V. Turik, J. Phys. D: Appl. Phys. 33, 2000, 738-743.
41. R.E. Newnham, MRS Bulletin 22, 1997, 20-33.
42. K. Uchino, Acta mater. 46, 1998, 3745-3753.
43. Physik Instrumente Ceramic AG, Lederhose, Germany, Product literature 2002.
44. IEEE Standard on Piezoelectricity, *ANSI/IEEE Standard 176-1978*, IEEE, New York, 1978.
45. Murata Manufacturing Co. Ltd., Kyoto, Japan, Product literature 2002.
46. Morgan Matroc Inc, Bedford, OH, USA, Product literature 2002.
47. Piezo Kinetics, Bellefonte, PA, USA, Product literature 2002.
48. D. Damjanovic, Current Opinion in Solid State & Mater. Sci. 3, 1998, 469-473.
49. Q. Wang, V.K. Varadan, Smart Mater. Struct. 11, 2002, 48-54.
50. C. W. Bert, V. Birman, Mechan. Res. Communic. 25, 1998, 165-169.
51. F. Lionetto, V.A.M. Luprano, A. Maffezzoli, "Characterization of polymers by ultrasonic dynamic mechanical analysis". In "Recent Research Developments in Applied Polymer Science", S.G. Pandalai Ed., Vol.1, 2002, 135-156.
52. I. Perepechko, *Acoustic Methods of Investigating Polymers*, Mir Publishers, Moscow, 1975.
53. K. Matsushige, N. Hiramatsu, H. Okabe, Advanced Polymer Science 125, 1996, 148-186.
54. D. Lairez, D. Durand, J.R. Emery, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 45, 1991, 31-41.
55. J. Tatibouet, L. Pichè, Polymer 32, 1991, 3147-3151.
56. G. Gendron, J. Tatibouet, J. Guevremont, M.M. Dumoulin, L. Pichè, Polymer Engineering and Science 35, 1995, 79-91.
57. M.G. Parthun, G.P. Johari, J. Chem. Phys. 102, 1995, 6301-6307.
58. M. Matsukawa, I. Nagai, J. Acoust. Soc. Am. 99, 1996, 2110-2115.
59. T. M. Whitney, R. E. Green Jr., Ultrasonics 34, 1996, 347-353.
60. Alig, D. Lellinger, G.P. Johari, J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics 30, 1992, 791-799.
61. Alig, S. Tadjbakhsh, J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics 36, 1998, 2949-2959.
62. Alig, S. Tadjbakhsh, A. Zosel, J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics 36, 1998, 1703-1711.
63. N.T. Nguyen, M. Lethiecq, J.F. Gerard, Ultrasonics 33, 1995, 323-329.
64. P.Y. Baillif, M. Tabellout, J.R. Emery, Macromolecules 32, 1999, 3432-3437.
65. M.H. Youssef, S.H. Mansor, S.Y. Tawfik, Polymer 41, 2000, 7815-7826.
66. Maffezzoli, V.A. Luprano, G. Montagna, L. Nicolais, J. Applied Polymer Science 67, 1998, 823-831.
67. Maffezzoli, E. Quarta, V.A.M. Luprano, G. Montagna, L. Nicolais, J. Applied Polymer Science 73, 1999, 1969-1977.
68. Maffezzoli, A. Tarzia, D. Cannoletta, G. Montagna, V.A.M. Luprano, Macromol. Symposium 138, 1999, 149-155.
69. C. Pindinelli, G. Montagna, V.A.M. Luprano, A. Maffezzoli, Macromolecular Symposia 180, 2002, 73-88.
70. F. Lionetto, R. Rizzo, V.A.M. Luprano, A. Maffezzoli, "Phase transformations in unsaturated polyester resins during the cure", Materials Science and Engineering: A, 370, 2004, 284-287.
71. J.M. Kenny, A. Maffezzoli, L. Nicolais, Composites Science and Technology 38, 1990, 339-358.