

DETERMINACION TEORICA DE LA HISTERESIS ELECTRICA EN MATERIALES COMPUESTOS FERROELECTRICOS

Martin I. Idiart ^{a,b}

^aDepartamento de Aeronáutica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata,
Avda. 1 esq. 47 S/N, La Plata B1900TAG, Argentina

^bConsejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), CCT La Plata, Calle 8 N° 1467, La Plata
B1904CMC, Argentina.

RESUMEN

En este trabajo se establecen relaciones entre la histeresis eléctrica macroscópica y el comportamiento de las fases constitutivas en materiales compuestos ferroeléctricos con microestructuras complejas y sometidos a historias de carga arbitrarias. El comportamiento ferroeléctrico de cada fase se describe mediante una densidad de energía almacenada y un potencial de disipación en el marco de los 'materiales estándar generalizados'. Discretizando en el tiempo las ecuaciones diferenciales correspondientes siguiendo un esquema implícito, se obtiene una representación variacional de la respuesta macroscópica del compuesto que involucra un solo potencial incremental. Las estimaciones teóricas se obtienen luego mediante ciertas 'microgeometrías resolubles' cuyo potencial incremental macroscópico puede determinarse en forma exacta. Por ser exactas para una clase de materiales, estas estimaciones satisfacen automáticamente todas las características comúnmente buscadas en una aproximación teórica:

estar de acuerdo con restricciones materiales, satisfacer todas las cotas pertinentes, y poseer todas las propiedades de convexidad correspondientes. La metodología propuesta se aplica a sistemas materiales representativos y los resultados se discuten a la luz de observaciones experimentales existentes.

ABSTRACT

Theoretical estimates are given for the overall hysteretic response of two-phase ferroelectric composites with complex particulate microstructures under arbitrary loading histories. The ferroelectric behavior of the constituent phases is described via a stored energy density and a dissipation potential in accordance with the theory of generalized standard materials. An implicit time-discretization scheme is used to generate a variational representation of the overall response in terms of a single incremental potential. Estimates are then generated by constructing sequentially laminated microgeometries of particulate

type whose overall incremental potential can be computed exactly. Because they are realizable, by construction, these estimates are guaranteed to conform with any material constraints, to satisfy all pertinent bounds, and to exhibit the required convexity properties with no duality gap. Predictions for composites and porous ferroelectrics are reported and discussed in the light of existing experimental data.

1. INTRODUCCIÓN

La ferroelectricidad se refiere a la capacidad de ciertos dieléctricos polares de mantener una polarización eléctrica espontánea que puede ser alterada mediante la aplicación de un campo eléctrico externo (Lines y Glass, 1977). Debido a que el cambio en la polarización suele estar acompañado de una deformación mecánica, los materiales ferroeléctricos son electrodeformables, y como tales, pueden utilizarse como sensores y actuadores (ej., Xu, 1991; Capsal et al., 2012), recolectores de energía (ej., van den Ende et al., 2012), amortiguadores materiales (ej., Asare et al., 2012) y otros micro-dispositivos. El titanato de bario (BaTiO_3) y el titanato zirconato de plomo ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) son dos de los materiales ferroeléctricos más utilizados.

La búsqueda de materiales electro-deformables con propiedades específicas no disponibles en materiales ferroeléctricos monolíticos ha motivado el desarrollo de una creciente variedad de materiales compuestos ferroeléctricos bifásicos con microestructuras de tipo matriz-inclusión. Tal es el caso de matrices poliméricas apolares con inclusiones micrométricas de cerámicos ferroeléctricos (ej., Lam et al., 2005;

Olmos et al., 2012; Capsal et al., 2012), de matrices cerámicas ferroeléctricas con inclusiones metálicas (ej., Duan et al., 2000; Zhang et al., 2010; Ning et al., 2012) y de matrices poliméricas ferroeléctricas con inclusiones cerámicas ferroeléctricas (Mao et al., 2010; Petchsuk, 2011). Incluso se han desarrollado cerámicos ferroeléctricos con porosidad controlada (ej., Piazza et al., 2010). Al ser expuestos a intensidades de campo eléctrico suficientemente altas, todos estos materiales compuestos manifiestan una gran histéresis y disipación eléctrica. La principal fuente de disipación radica en el cambio de polarización espontánea producido en la fase ferroeléctrica —el cual es consecuencia de ciertos procesos irreversibles ocurridos a nivel atómico (ej., Damjanovic, 2006)— y su magnitud depende de la respuesta dieléctrica de cada una de las fases que constituyen el compuesto y de su disposición geométrica. En este trabajo se determina dicha dependencia mediante una teoría de homogenización basada en ‘microgeometrías resoluables’.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Hipótesis fundamentales

El sistema material en estudio se idealiza como un cuerpo heterogéneo que ocupa un dominio Ω y está constituido por una matriz continua que contiene una dispersión uniforme de inclusiones. Se consideran sistemas en los que la talla característica de las inclusiones es mucho menor que la talla característica del cuerpo. En adelante, la matriz se identifica con el índice $r = 1$ mientras que el conjunto de inclusiones se

identifica con el índice $r = 2$. Cada fase ocupa un dominio $\Omega^{(r)}$ ($r = 1, 2$) tal que $\Omega = \bigcup_{r=1}^2 \Omega^{(r)}$. Los dominios $\Omega^{(r)}$ pueden describirse mediante funciones características $\chi^{(r)}(\mathbf{x})$ que toman el valor 1 si el vector posición \mathbf{x} corresponde a un punto de $\Omega^{(r)}$ y el valor 0 en caso contrario.

En este trabajo se restringe el análisis a procesos isotérmicos producidos por interacciones electroestáticas únicamente. Estas interacciones pueden representarse por un potencial electroestático ϕ aplicado via un electrodo ubicado en una porción Ω_v de la superficie del cuerpo Ω . Por simplicidad, se desprecian la posible presencia de cargas libres dentro del material y los efectos de acoplamiento electromecánico en la respuesta ferroeléctrica local. Las ecuaciones que gobiernan el campo eléctrico son pues —véase, por ejemplo, Kovetz (2000)—

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad \text{y} \quad \mathbf{E} = -\nabla \phi \quad \text{en } \mathbb{R}^3, \quad (1)$$

$$\phi = \hat{\phi} \quad \text{en } \partial\Omega_v \quad \text{y} \quad [\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}] = 0 \quad \text{en } \partial\Omega \setminus \partial\Omega_v, \quad (2)$$

junto con

$$\mathbf{D} = \begin{cases} \epsilon_0 \mathbf{E} & \text{en } \mathbb{R}^3 \setminus \Omega \\ \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} & \text{en } \Omega. \end{cases} \quad (3)$$

En estas expresiones, ϕ es el potencial electroestático, \mathbf{D} , \mathbf{E} y \mathbf{P} son los vectores de desplazamiento eléctrico, campo eléctrico y polarización eléctrica respectivamente, $[\]$ denota el salto de un campo a través de la superficie $\partial\Omega$, \mathbf{n} es el versor normal saliente a Ω , y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío. Por otro lado, a lo largo de las superficies de discontinuidad internas del cuerpo heterogéneo, los campos deben satisfacer

las condiciones de salto

$$[\phi] = 0, \quad [\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}] = 0, \quad (4)$$

donde \mathbf{n} denota el versor normal de la superficie. A su vez, el potencial electroestático debe tender a cero en el infinito, es decir, $\phi \rightarrow 0$ cuando $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$.

Estas ecuaciones de campo deben suplementarse con relaciones constitutivas que describen la respuesta dieléctrica de cada fase constitutiva del cuerpo. Siendo nuestro interés los compuestos ferroeléctricos, utilizamos para ello el marco termodinámico de Bassiouny et al. (1988). Asumimos pues que la respuesta dieléctrica observada es consecuencia de la combinación de ciertos procesos reversibles e irreversibles que almacenan y disipan energía, respectivamente. Para caracterizar los procesos irreversibles se introduce una polarización irreversible \mathbf{p} que juega el rol de una variable interna, y se asume que los procesos reversibles pueden caracterizarse por la diferencia $\mathbf{P} - \mathbf{p}$. Este marco es suficientemente general como para caracterizar respuestas simples, tales como la polarización lineal, y respuestas complejas tales como la ferroelectricidad—véase, por ejemplo, Kamlah (2001) y Miehe & Rosato (2011).

Con estas hipótesis, la energía total del sistema y sus alrededores se asume de la forma

$$\mathcal{E} = \int_{\Omega} \varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) \, dV + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}^2 \, dV, \quad (5)$$

donde el primer término corresponde a la energía almacenada en el cuerpo heterogéneo, mientras que el segundo término corresponde a la energía elec-

troestática asociada al campo eléctrico en todo el espacio. La densidad de energía se asume convexa en \mathbf{P} y \mathbf{p} ; se asume también que depende explícitamente de la posición debido a la heterogeneidad del cuerpo. Por su parte, la disipación del sistema se asume de la forma

$$\mathcal{D} = \int_{\Omega} \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\mathbf{p}}}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{p}}) \cdot \dot{\mathbf{p}} dV, \quad (6)$$

donde es una función convexa y positiva de la tasa de polarización irreversible \mathbf{p} , tal que $(\cdot, 0) = 0$, que puede utilizarse para caracterizar los procesos de disipación tales como la alineación de los microdominios ferroeléctricos. La forma (6) garantiza que la disipación es siempre positiva.

Dadas la energía (5) y la disipación (6), los argumentos termodinámicos de Bassiouny et al. (1988) implican que las relaciones constitutivas de los materiales que componen el cuerpo deben ser

$$\mathbf{E} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{P}}(\mathbf{x}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) \quad \text{y} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{x}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) + \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\mathbf{p}}}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{p}}) = \mathbf{0}, \quad (7)$$

donde la primera expresión constituye la relación entre el campo eléctrico y la polarización, y la segunda expresión constituye una ley de evolución para la polarización irreversible. Por su forma analítica, estas relaciones constitutivas se ajustan al modelo llamado 'material estándar generalizado' de Rice (1971) y Halphen & Nguyen (1975). Cuando los potenciales no son suaves, las derivadas en (7) deben interpretarse como el subdiferencial convexo.

En el planteo de problemas de electroestática suele ser más conveniente trabajar con una energía libre definida como

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) \doteq \sup_{\mathbf{P}} [\mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{P}, \mathbf{p})] + \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}^2, \quad (8)$$

donde el primer término corresponde a la transformación de Legendre de con respecto a \mathbf{P} . Nótese que la función ψ es por tanto convexa en \mathbf{E} pero cóncava en \mathbf{p} . Con esta definición, las relaciones constitutivas (7) pueden escribirse como

$$\mathbf{D} = \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{E}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) \quad \text{y} \quad \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) - \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\mathbf{p}}}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{p}}) = 0, \quad (9)$$

donde la polarización \mathbf{P} ha sido eliminada en favor del campo eléctrico \mathbf{E} . Finalmente, utilizando las funciones características $\chi^{(r)}$, los potenciales ψ y pueden expresarse como

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) = \sum_{r=1}^2 \chi^{(r)}(\mathbf{x}) \psi^{(r)}(\mathbf{E}, \mathbf{p}) \quad \text{y} \quad \varphi(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{p}}) = \sum_{r=1}^2 \chi^{(r)}(\mathbf{x}) \varphi^{(r)}(\dot{\mathbf{p}}), \quad (10)$$

donde $\psi^{(r)}$ y $\varphi^{(r)}$ denotan, respectivamente, la densidad de energía libre y el potencial de disipación de cada fase r .

Las ecuaciones de campo y condiciones de contorno (1)-(4), junto con las relaciones constitutivas (9)-(10) y condiciones iniciales apropiadas, definen completamente la respuesta electroestática del sistema en

estudio.

2.2. Algunos modelos constitutivos

Si bien la metodología utilizada en este trabajo admite cualquier forma funcional de los potenciales $\epsilon^{(r)}$ y $\varphi^{(r)}$, es conveniente documentar aquí algunas formas específicas de uso frecuente.

Numerosos materiales apolares pueden caracterizarse como dieléctricos ideales isotrópicos con respuesta lineal sin disipación; en ese caso, los potenciales son de la forma

$$\epsilon^{(r)}(\mathbf{P}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \kappa^{(r)} \mathbf{P}^2 \quad \text{y} \quad \varphi^{(r)}(\dot{\mathbf{p}}) = 0, \quad (11)$$

donde $\kappa^{(r)}$ es un parámetro positivo que caracteriza la polarizabilidad del material; la energía libre correspondiente está dada por

$$\psi^{(r)}(\mathbf{E}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \epsilon^{(r)} \mathbf{E}^2, \quad (12)$$

donde $\epsilon^{(r)} = \epsilon_0 + \kappa^{(r)-1}$ representa la permitividad del material. Un conductor perfecto donde el campo eléctrico debe ser siempre nulo puede caracterizarse como el caso límite $\kappa^{(r)} \rightarrow 0$ ($\epsilon^{(r)} \rightarrow \infty$).

Por otra parte, los materiales polares policristalinos que muestran ferroelectricidad isotrópica suelen caracterizarse mediante potenciales de la forma —véase, por ejemplo, Kamlah (2001) y Miehe & Rosato (2011)—

$$\epsilon^{(r)}(\mathbf{P}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \kappa^{(r)} (\mathbf{P} - \mathbf{p})^2 + \epsilon_{st}^{(r)}(\mathbf{p}),$$

$$\varphi^{(r)}(\dot{\mathbf{p}}) = e_c^{(r)} |\dot{\mathbf{p}}| + \frac{e_0^{(r)} \dot{p}_0^{(r)}}{1 + m^{(r)}} \left(\frac{|\dot{\mathbf{p}}|}{\dot{p}_0^{(r)}} \right)^{1+m^{(r)}} \quad (13)$$

con

$$\epsilon_{st}^{(r)}(\mathbf{p}) = -h_0^{(r)} p_s^{(r)2} \left[\ln \left(1 - \frac{|\mathbf{p}|}{p_s^{(r)}} \right) + \frac{|\mathbf{p}|}{p_s^{(r)}} \right], \quad (14)$$

donde $\epsilon_{st}^{(r)}$ y $\varphi^{(r)}$ representan la energía almacenada y disipada por alineación de los microdominios. En el potencial de disipación (13), $e_c^{(r)}$ es el campo coercitivo del material —es decir, la intensidad del campo eléctrico sobre la cual se produce la alineación de los microdominios—, $e_0^{(r)}$ y $\dot{p}_0^{(r)}$ son valores de referencia que caracterizan la dependencia del proceso de alineación con la tasa de variación de campo eléctrico, y $m^{(r)}$ es un exponente que caracteriza la sensibilidad de la respuesta a dicha tasa. Por lo tanto, en la densidad de energía almacenada (14), $p_s^{(r)}$ es la polarización de saturación y $h_0^{(r)}$ es un parámetro que caracteriza la pendiente de la histéresis. La energía libre correspondiente es de la forma

$$\psi^{(r)}(\mathbf{E}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \epsilon^{(r)} \mathbf{E}^2 + \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} - \epsilon_{st}^{(r)}(\mathbf{p}), \quad (15)$$

donde, nuevamente, $\epsilon^{(r)} = \epsilon_0 + \kappa^{(r)-1}$ representa la permitividad del material. En el límite $e_c^{(r)} \rightarrow \infty$, este modelo se reduce al de un dieléctrico ideal.

2.3. La respuesta macroscópica

Cuando las tallas características del cuerpo y de las inclusiones difieren en varios órdenes de magnitud, puede definirse una respuesta macroscópica del material compuesto como la relación entre los promedios volumétricos de los campos conjugados sobre un ‘elemento de volumen representativo’ (EVR). El EVR es un volumen que contiene un número suficiente de inclusiones como para que la respuesta macroscópica sea independiente de las condiciones de contorno presentes en su superficie. Esta noción fue precisada originalmente en el contexto de la elasticidad lineal por Hill (1963) y en el contexto más amplio de materiales estándar generalizados, por Germain et al. (1983). Una definición matemática rigurosa del concepto de EVR surge de la teoría de homogenización —véase, por ejemplo, Milton (2002).

La determinación de la respuesta macroscópica requiere por tanto la resolución de las ecuaciones de campo en el EVR para alguna condición de contorno. Aquí utilizamos la condición de contorno afín (Hill, 1963)

$$\phi = \bar{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{x}, \quad (16)$$

donde $\bar{\mathbf{E}}$ es un vector constante. Esta condición es particularmente conveniente porque el teorema de Gauss luego implica que el promedio volumétrico del campo \mathbf{E} en el dominio ocupado por el EVR es precisamente $\bar{\mathbf{E}}$. Una consecuencia adicional de la condición (16) es que los campos electrostáticos dentro de son independientes del campo eléctrico exterior a .

Ahora utilizamos la representación variacional de la respuesta macroscópica propuesta por Miehe (2002) en el contexto de materiales compuestos elastoplásticos. En ella, las ecuaciones de campo (1)-(16) definidas en el EVR se discretizan en el tiempo ($t_0 = 0, t_1, \dots, t_n, t_{n+1}, \dots, t_N = T$) de acuerdo a un esquema de Euler implícito, de manera tal que los campos \mathbf{e}_{n+1} y \mathbf{p}_{n+1} en el instante t_{n+1} son solución del sistema

$$\mathbf{E}_{n+1} = -\nabla \phi_{n+1}, \quad \nabla \cdot \mathbf{D}_{n+1} = \mathbf{0} \quad \text{en } \Xi, \quad (17)$$

$$\mathbf{D}_{n+1} = \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{E}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}_{n+1}, \mathbf{p}_{n+1}) \quad \text{y}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}_{n+1}, \mathbf{p}_{n+1}) - \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{p}}\left(\mathbf{x}, \frac{\mathbf{p}_{n+1} - \mathbf{p}_n}{\Delta t}\right) = \mathbf{0} \quad \text{en } \Xi, \quad (18)$$

$$\phi_{n+1} = -\bar{\mathbf{E}}_{n+1} \cdot \mathbf{x} \quad \text{en } \partial \Xi, \quad (19)$$

donde \mathbf{e}_n y \mathbf{p}_n son los valores conocidos de los campos en el instante previo t_n y Δt es el paso de tiempo utilizado, el cual se ha asumido constante —es decir, independiente de n — por simplicidad. La observación clave en estas ecuaciones es que las relaciones constitutivas (18) pueden escribirse de la forma

$$\mathbf{D}_{n+1} = \frac{\partial w}{\partial \mathbf{E}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}_{n+1}; \mathbf{p}_n), \quad (20)$$

donde w es un potencial incremental definido por

$$w(\mathbf{x}, \mathbf{E}; \mathbf{p}_n) \doteq \sup_{\mathbf{p}} \left[\psi(\mathbf{x}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) - \Delta t \varphi\left(\mathbf{x}, \frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}_n}{\Delta t}\right) \right]. \quad (21)$$

Esto es consecuencia del hecho de que ψ es cóncava en \mathbf{p} y es convexa en \mathbf{p} , y que las ecuaciones de

Euler-Lagrange asociadas al supremum de (21) en \mathbf{E}_{n+1} son precisamente las relaciones (18)₂ para \mathbf{p}_{n+1} . Que la derivada de w con respecto al campo eléctrico arroja el desplazamiento eléctrico \mathbf{D}_{n+1} es consecuencia de (18)₁ y la estacionaridad de (21) con respecto a \mathbf{p} . Puede demostrarse fácilmente que el potencial incremental w es convexo en \mathbf{E} .

El potencial incremental w admite, obviamente, la forma

$$w(\mathbf{x}, \mathbf{E}; \mathbf{p}_n) = \sum_{r=1}^2 \chi^{(r)}(\mathbf{x}) w^{(r)}(\mathbf{E}; \mathbf{p}_n), \quad (22)$$

donde los $w^{(r)}$ son los potenciales incrementales de cada fase constitutiva, definidos en términos de los potenciales $\psi^{(r)}$ and $\phi^{(r)}$ de manera análoga. En particular, cuando el potencial $\psi^{(r)}$ es de la forma (15), el potencial incremental $w^{(r)}$ está dado por

$$w^{(r)}(\mathbf{E}; \mathbf{p}_n) = \frac{1}{2} \epsilon^{(r)} \mathbf{E}^2 + \sup_{\mathbf{p}} \left[\mathbf{E} \cdot \mathbf{p} - \epsilon_{st}^{(r)}(\mathbf{p}) - \Delta t \varphi^{(r)} \left(\frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}_n}{\Delta t} \right) \right], \quad (23)$$

el cual es estrictamente convexo en \mathbf{E} . Nótese que el segundo término en esta expresión es la transformada de Legendre de la función $(\phi_{st}^{(r)} + t \varphi^{(r)})$ con respecto a \mathbf{p} . Cuando la función $\phi_{st}^{(r)}$ es estrictamente convexa, la polarización óptima \mathbf{p} es única.

Dada la relación (20), las ecuaciones (17)-(19) adoptan la forman

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi, \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad \mathbf{D} = \frac{\partial w}{\partial \mathbf{E}}(\mathbf{x}, \mathbf{E}; \mathbf{p}_n) \text{ en } \Xi, \quad (24)$$

$$\phi = -\bar{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{x} \text{ en } \partial \Xi, \quad (25)$$

donde el subíndice $n+1$ ha sido eliminado para simplificar la notación. Para un dado campo de polarización irreversible \mathbf{p}_n y campo eléctrico exterior $\bar{\mathbf{E}}$, estas ecuaciones arrojan los campos electrostáticos en el instante t_{n+1} . Ahora bien, el sistema (24)-(25) corresponde a las ecuaciones de Euler-Lagrange del problema variacional (Miehe, 2002)

$$\bar{w}(\bar{\mathbf{E}}; \mathbf{p}_n) = \min_{\mathbf{E} \in \mathcal{K}(\bar{\mathbf{E}})} \langle w(\mathbf{x}, \mathbf{E}; \mathbf{p}_n) \rangle \quad (26)$$

donde \bar{w} denota el promedio volumétrico de una cantidad en Ξ , y $\bar{\mathbf{E}}$ denota el conjunto de campos $\mathbf{E} : \Xi \rightarrow \mathbb{R}^3$ tales que existe un campo continuo $\mathbf{p} : \Xi \rightarrow \mathbb{R}^3$ que satisface (24)₁ en Ξ y (25) en $\partial \Xi$.

El lema de Hill luego implica que

$$\bar{\mathbf{D}} = \frac{\partial \bar{w}}{\partial \bar{\mathbf{E}}}(\bar{\mathbf{E}}; \mathbf{p}_n), \quad (27)$$

donde $\bar{\mathbf{D}} = \langle \mathbf{D} \rangle$ y $\bar{\mathbf{E}} = \langle \mathbf{E} \rangle$. Se observa pues que esta expresión relaciona los promedios del desplazamiento eléctrico y el campo eléctrico en Ξ , y por lo tanto, constituye la respuesta macroscópica del material compuesto. El potencial macroscópico \bar{w} representa el promedio volumétrico del potencial local w , y caracteriza completamente la respuesta macroscópica instantánea en el instante de tiempo t_{n+1} . Puede demostrarse que la convexidad (estricta) del potencial local w en \mathbf{E} implica la convexidad (estricta) del potencial macroscópico \bar{w} en $\bar{\mathbf{E}}$ (Ponte Castañeda & Willis, 1988). Es más, la convexidad estricta de \bar{w} implica que el campo $\bar{\mathbf{E}}$ es único y localmente acotado. Cuando los potenciales locales son de la forma (23),

el campo \mathbf{p} es también único y localmente acotado.

La respuesta macroscópica completa se obtiene finalmente resolviendo el problema de minimización (26) en cada instante de tiempo e integrando (27) en el tiempo. Nótese que este proceso requiere en cada instante de tiempo el campo de polarización irreversible completo del instante previo. Nótese también que a pesar de su apariencia, las ecuaciones (22)-(24) no corresponden estrictamente a un compuesto bifásico sino que corresponden a un material con una infinidad de fases. Esto es consecuencia del hecho de que el potencial ϕ que caracteriza el comportamiento local depende del campo \mathbf{p}_n , el cual, en general, será heterogéneo incluso dentro de cada fase constitutiva.

2.4. Microgeometrías resolubles

El cálculo del potencial macroscópico ϕ para un dado potencial local ϕ representativo de un material real es extremadamente complicado debido a la compleja geometría de las microestructuras típicas. La estrategia basada en ‘microgeometrías resolubles’ consiste en identificar microgeometrías idealizadas tales que, por un lado, son capaces de representar las características geométricas esenciales de la microestructura en estudio, y por otro lado, son suficientemente simples como para permitir el cálculo exacto del potencial ϕ de manera semianalítica. Esta estrategia fue inicialmente utilizada por Maxwell (1873) para estimar la resistividad óhmica de conductores bifásicos, y se ha utilizado mucho desde entonces para estimar propiedades lineales de materiales compuestos —véase, por ejemplo, Milton (2002). Sin embargo, su uso

en el contexto de materiales alineales como los estudiados en este trabajo ha sido muy limitado debido a las dificultades adicionales características de los problemas matemáticos alineales.

Recientemente, Idiart (2013) construyó microgeometrías cuyo potencial ϕ definido en la subsección precedente puede calcularse en forma exacta. Estas microgeometrías—que ya han sido utilizadas en otros contextos—se obtienen iterando laminaciones simples y son capaces de reproducir microestructuras de tipo matriz-inclusiones con cualquier grado de simetría. La expresión para ϕ que resulta depende de las orientaciones y ciertas fracciones volumétricas utilizadas en cada laminación. Su cálculo involucra una minimización convexa respecto a un número finito de variables escalares de fácil resolución numérica. Las expresiones pueden encontrarse en la citada publicación.

3. Resultados representativos

La teoría presentada en la sección precedente se aplicó a dos tipos de materiales compuestos ferroeléctricos de particular interés: *i)* matrices ferroeléctricas con una dispersión de inclusiones perfectamente conductoras, y *ii)* matrices ferroeléctricas con porosidad. En ambos casos, el material ferroeléctrico se caracteriza mediante potenciales de la forma (13)-(15). La tabla 1 muestra los valores numéricos adoptados para los diversos parámetros; estos valores reproducen aproximadamente la respuesta de un titanato zirconato de plomo policristalino a bajas frecuencias —véase, por ejemplo, Zhou et al. (2001) y Miehe & Rosato (2011). Por otro lado, las inclusiones perfecta-

mente conductoras se caracterizan mediante potenciales de la forma (11)-(12) con una permitividad infinita ($\epsilon^{(r)} \rightarrow \infty$), mientras que los poros se asumen vacíos ($\epsilon^{(r)} = \epsilon_0$). A los efectos de demostrar las capacidades de la teoría se consideran aquí materiales con microestructuras isótropas. Los parámetros microestructurales utilizados se dan en el apéndice. La concentración volumétrica de la matriz se fijó en $c^{(1)} = 0.75$.

La Figura 1 muestra las relaciones desplazamiento eléctrico-campo eléctrico obtenidas para materiales sin polarización espontánea inicial ($\mathbf{p} = 0$) sometidos a una señal eléctrica triangular con una amplitud pico de $4e_c$ y una frecuencia de 1Hz. El paso de tiempo utilizado en los cálculos fue $t = 5 \times 10^{-3}$ s. La figura incluye la respuesta del material ferroeléctrico monolítico como referencia.

Las predicciones muestran que la adición de inclusiones conductoras —véase parte (a)— reduce la resistencia coercitiva macroscópica —es decir, el valor de \bar{E} para el cual $\bar{D} = 0$ — tal cual es de esperar por el hecho de que el campo eléctrico en las inclusiones es nulo y por ende el campo eléctrico promedio en la matriz es mayor que el aplicado, pero produce cambios mínimos en la polarización residual macroscópica —es decir, el valor de \bar{D} para $\bar{E} = 0$. Estas características son consistentes con las observaciones experimentales de Duan et al. (2000) en compuestos de PZT con inclusiones de Pt. Las predicciones también muestran que, a diferencia de la matriz ferroeléctrica monolítica, el compuesto tiene una respuesta que satura en dos etapas a partir de un desplazamiento eléctrico aproximadamente igual a la mitad del des-

plazamiento totalmente saturado. Resultados adicionales indican que esta saturación en dos etapas desaparece conforme decrece la fracción volumétrica de inclusiones y se incrementa la tasa de campo eléctrico aplicado. Es interesante señalar que una respuesta similar ha sido observada en simulaciones numéricas de campo completo y medidas experimentales en cerámicos ferroeléctricos bajo niveles de carga mecánica adecuados (Burcsu et al., 2004; Zhang and Bhattacharya, 2005a,b). Esos materiales son ferroelásticos, y por ende la carga mecánica —en lugar de las inclusiones— promueve la nucleación heterogénea de polarización espontánea. Las predicciones obtenidas en este trabajo sugieren, justamente, que las fluctuaciones del campo de polarización espontánea en la matriz pasan por un máximo cuando la respuesta macroscópica exhibe la primera saturación. Sin embargo, el mecanismo preciso que produce la saturación en dos etapas no ha sido identificado aún.

Por otro lado, las predicciones para el sistema poroso muestran que la presencia de porosidad en un material ferroeléctrico —véase parte (b)— reduce la polarización residual macroscópica pero produce cambios mínimos en la resistencia coercitiva macroscópica. Este efecto es exactamente opuesto al efecto producido por la adición de inclusiones conductoras. Ello está de acuerdo con las observaciones experimentales de Zeng et al. (2007) y Nie et al. (2010) en cerámicos PZT porosos. Nótese que la respuesta macroscópica del material poroso no muestra una polarización en dos etapas como la encontrada en los compuestos con inclusiones conductoras. Sin embargo, esta característica aparece a mayores valores de porosidad.

Símbolo	Parámetro	Unidades	Valor
ϵ	permitividad eléctrica	C/(V·m)	1800 ϵ_0
p_s	polarización de saturación	C/m ²	0.25
h_0	pendiente de la histéresis	MV·m/C	0.1
m	exponente de sensibilidad a la tasa	—	0.2
\dot{p}_0	tasa de polarización de referencia	C/(m ² ·s)	100
e_c	campo eléctrico coercitivo	MV/m	0.35
e_0	campo eléctrico de referencia	MV/m	0.35

Tabla 1: Valores numéricos utilizados para los parámetros del material ferroeléctrico. Estos valores reproducen aproximadamente la respuesta de un PZT policristalino a bajas frecuencias (véase, por ejemplo, Zhou et al., 2001; Miehe & Rosato, 2011).

Los resultados aquí obtenidos para materiales compuestos isótropos son cualitativamente iguales a los resultados obtenidos por Iliadi (2013) para materiales compuestos isótropos transversos cargados en el plano.

En suma, la teoría presentada en este trabajo permite cuantificar la influencia de la microestructura en la histéresis macroscópica de materiales compuestos ferroeléctricos. Dado que el interés tecnológico en estos materiales radica en su electrodeformabilidad, se busca actualmente incorporar a la teoría el acoplamiento electromecánico.

Reconocimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por la ANPCyT a través del proyecto PICT-2011-0167.

Apéndice: parámetros microestructurales

Los parámetros microestructurales utilizados en la Sección 3 son

$$\nu_i = \frac{1}{M}, \quad (28)$$

$$\mathbf{n}^{(i)} = \sin\psi_i \sin\phi_i \mathbf{e}_1 + \cos\psi_i \sin\phi_i \mathbf{e}_2 + \cos\phi_i \mathbf{e}_3, \quad (29)$$

donde los ángulos ψ_i and ϕ_i —que determinan la dirección de la i -ésima ($i = 1, \dots, M$) laminación relativa a una base $\{\mathbf{e}\}$ — están dados por

$$\phi_{j+kM_\eta} = \arccosh h_j, \quad h_j = 2 \frac{j-1}{M_\eta-1} - 1 \quad (30)$$

con $j = 1, \dots, M_\eta$ y $k = 0, \dots, \eta-1$, y

$$\psi_{j+kM_\eta} = \left(\psi_{j-1} + \frac{3.6}{\sqrt{M_\eta}} \frac{1}{\sqrt{1-h_j^2}} \right) \text{mod } 2\pi \quad (31)$$

con $j = 2, \dots, M-1$ y $\psi_1 = \psi_M = 0$. En estas expresiones, j y M son dos números enteros tales que el rango del laminado $M = M_\eta \cdot \eta$. El conjunto de ángulos (30)-(31) corresponde a M direcciones de laminación uniformemente distribuidas en la esfera unitaria, con laminaciones por cada dirección. Los resultados de la Sección 3 fueron obtenidos con $M = 50$ y $\eta = 5$.

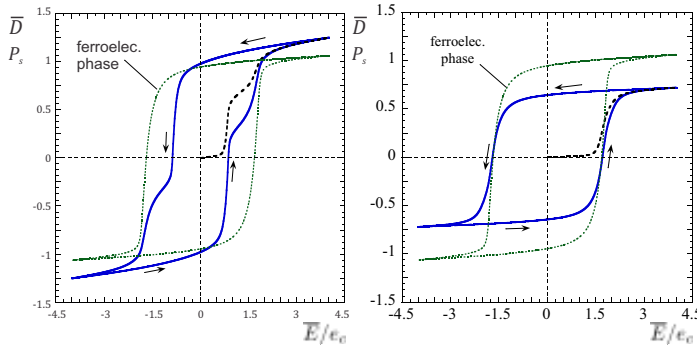


Fig. 1: Predicciones para una matriz ferroeléctrica con: **a)** inclusiones perfectamente conductoras, **b)** porosidad. El material está sometido a una señal triangular con una amplitud pico de $4\epsilon_c$ y una frecuencia de 1Hz. Desplazamiento eléctrico macroscópico en la dirección del campo aplicado vs. intensidad del campo aplicado. Fracción volumétrica de matriz $c^{(1)} = 0.75$.

REFERENCES

[1] Asare, T.A., Poquette, B.D., Shultz, J.P., Kampe, S.L., 2012. Investigating the vibration damping behavior of barium titanate (BaTiO_3) ceramics for use as a high damping reinforcement in metal matrix composites. *J. Mater. Sci.* 47, 2573–2582.

[2] Bassiouny, E., Ghaleb, A.F., Maugin, G.A., 1988. Thermodynamical formulation for coupled electromechanical hysteresis effects. I. Basic equations. *Int. J. Eng. Sci.* 26, 1279–1295.

[3] Burcsu, E., Ravichandran, G., Bhattacharya, K., 2004.

Large electrostrictive actuation of barium titanate single crystals. *J. Mech. Phys. Solids* 52, 823–846.

[4] Capsal, J.-F., Charlotte, D., Dantras, E., Lacabanne, C., 2012. Piezoelectric sensing coating for real time impact detection and location on aircraft structures. *Smart Mater. Struct.* 21, 055021.

[5] Damjanovic, D., 2006. Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials. In: *The Science of Hysteresis Vol. 3*, I. Mayergoyz and G. Bertotti (Eds.), Elsevier.

[6] Duan, N., ten Elshof, J.E., Verweij, H., 2000. Enhancement of dielectric and ferroelectric properties by addition of Pt particles to a lead zirconate titanate matrix. *App. Phys. Lett.* 77, 3263–3565.

[7] van den Ende, D.A., van de Wiel, H.J., Groen, W.A., van der Zwaag, S., 2012. Direct strain energy harvesting in automobile tires using piezoelectric PZT-polymer composites. *Smart Mater. Struct.* 21, 015011.

[8] Germain, P., Nguyen, Q., Suquet, P., 1983. Continuum thermodynamics. *J. Appl. Mech.* 50, 1010-1020.

[9] Halphen, B., Nguyen, Q., 1975. Sur les matériaux standard généralisés. *J. M'ec.* 14, 39-63.

[10] Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. *J. Mech. Phys. Solids* 11, 357–372.

[11] Idiart, M.I., 2013. On the overall dissipative response of two-phase ferroelectric composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, en prensa.

[12] Kamlah, M., 2001. Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics – modelling of electromechanical hysteresis phenomena. *Continuum Mech. Thermodyn.* 13, 219–268.

[13] Kovetz, A., 2000. *Electromagnetic Theory*. Oxford, New York.

[14] Lam, K.S., Zhou, Y., Wong, Y.W., Shin, F.G., 2005. Electrostriction of lead zirconate titanate/polyurethane com-

posites. *J. Appl. Phys.* 97, 104112.

[15] Lines, M.E., Glass, A.M., 1977. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, Oxford, U.K.

[16] Mao, Y.P., Mao, S.Y., Ye, Z.-G., Xie, Z.X., Zheng, L.S., 2010. Size-dependences of the dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride nanocomposites. *J. Appl. Phys.* 108, 014102/1–6.

[17] Maxwell, J.C., 1873. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Claderon Press, Oxford, U.K.

[18] Miehe, C., 2002. Strain-driven homogenization of inelastic microstructures and composites based on an incremental variational formulation. *Int. J. Numer. Meth. Engng.* 55, 1285–1322.

[19] Miehe, C., Rosato, D., 2011. A rate-dependent incremental variational formulation of ferroelectricity. *Int. J. Eng. Sci.* 49, 466–496.

[20] Milton, G.W., 2002. *The Theory of Composites*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

[21] Nie, H.C., Dong, X.L., Feng, N.B., Chen, X.F., Wang, G.S., Gu, Y., He, H.L., Liu, Y.S., 2010. Quantitative dependence of the properties of Pb_{0.99}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{0.98}Nb_{0.02}O₃ ferroelectric ceramics on porosity. *Mater. Res. Bull.* 45, 564–567.

[22] Ning, X., Ping, P.Y., Zhuo, W., 2012. Large dielectric constant and Maxwell-Wagner effects in BaTiO₃/Cu composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 999–1003.

[23] Olmos, D., Martínez-Tarifa, J.M., González-Gaitano, G., González-Benito, J., 2012. Uniformly dispersed submicrometre BaTiO₃ particles in PS based composites. Morphology, structure and dielectric properties. *Polymer Test.* 31, 1121–1130.

[24] Petchsuk, A., Supmak, W., Thanaboonsombut, A., 2011. Effects of size of spray-dried PZT powder and dipole density of polymer matrix on the electrical properties of

PZT/odd–odd nylons 0–3 composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 2126–2134.

[25] Piazza, D., Galassi, C., Barzegar, A., Damjanovic, D., 2010. Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics with anisotropic porosity. *J. Electroceram.* 24, 170–176.

[26] Ponte Castañeda, P., Willis, J. R., 1988. On the overall properties of nonlinearly viscous composites. *Proc. R. Soc. Lond. A* 416, 217–244.

[27] Rice, J., 1971. Inelastic constitutive relations for solids: an internal-variable theory and its application to metal plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 19, 433–455.

[28] Xu, Y., 1991. *Ferroelectric Materials and their applications*. North-Holland Elsevier Science, Amsterdam.

[29] Zeng, T., Dong, X.L., Mao, C.L., Zhou, Z.Y., Yang, H., 2007. Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 2025–2029.

[30] Zhang, W., Bhattacharya, K., 2005a. A computational model of ferroelectric domains. Part I: model formulation and domain switching. *Acta Mater.* 53, 185–198.

[31] Zhang, W., Bhattacharya, K., 2005b. A computational model of ferroelectric domains. Part II: grain boundaries and defect pinning. *Acta Mater.* 53, 199–209.

[32] Zhang, H., Yang, S., Zhang, B.-P., Li, J.-F., 2010. Electrical properties of Ni-particle-dispersed alkaline niobate composites sintered in a protective atmosphere. *Mater. Chem. Phys.* 122, 237–240.

[33] Zhou, D., Kamlah, M., Munz, D., 2001. Rate dependence of soft PZT ceramics under electric field loading. *Proc. SPIE 4333: Smart Struct. Mater.*, C.S. Lynch (Ed.), 64–70.