

Propiedades dieléctricas de cerámicas porosas con fuerte acoplamiento dieléctrico y mecánico entre sus componentes

T. E. GÓMEZ ALVAREZ-ARENAS Y F. MONTERO DE ESPINOSA

Instituto de Acústica (CSIC) Serrano 144, Madrid 28006

En este trabajo presentamos una nueva aproximación teórica para el estudio de las propiedades dieléctricas de cerámicas porosas y materiales compuestos. Esta nueva aproximación permite explicar la fuerte influencia que sobre las propiedades de una cerámica porosa saturada con un polímero, ejerce el acoplamiento entre ambas fases. El modelo teórico propuesto, se basa en la hipótesis de la existencia de un cierto acoplamiento dieléctrico entre los componentes que modifica notablemente las propiedades que se podrían esperar de un promediado de las de cada fase.

Palabras clave: Cerámicas porosas, propiedades dieléctricas, acoplamiento.

Dielectric properties of porous ceramics having a strong dielectric and mechanical coupling between the components

We present a new theoretical approach to study the dielectric properties of porous ceramics and composite materials and explain the experimentally observed notable influence of the coupling between the components of a polymer embedded in a porous ceramic on the final behaviour of the sample. This new model is based on the assumption of a dielectric coupling between the components that modifies the expected averaged properties of the material.

Keywords: Porous ceramics, dielectric properties, coupling.

1. INTRODUCCION

Durante los últimos años, los materiales hetero-estructurados, tales como materiales compuestos (1), cerámicas porosas (2) y (3) y nanocomposites (4) se han convertido en un claro foco de atención debido a la mejora de las propiedades que presentan en comparación con los materiales mono-fásicos.

Cuando los efectos cuánticos pueden ser ignorados, las propiedades eléctricas, mecánicas y piezoeléctricas de este tipo de materiales, se obtienen por modelos teóricos basados en modelos de promediados: serie o paralelo (5) o combinaciones de ambos (6). De esta forma, el comportamiento global del material compuesto viene determinado por los de cada componente y por la microestructura. El primero de los problemas que se encuentra viene originado por la dificultad que conlleva la determinación y descripción de la microestructura, que en muchos casos es fuente de importantes discrepancias entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas. Sin embargo, la principal limitación de estos modelos radica en la consideración de que no existe ningún tipo de interacción entre ambas fases y que por tanto el comportamiento final viene determinado por un puro promediado de las propiedades de los componentes.

En el caso del comportamiento elástico de este tipo de materiales, la teoría desarrollada por M.A. Biot en 1956 (7) tiene en cuenta la interacción mecánica o acoplamiento entre los componentes de un medio constituido por un sólido poroso saturado por un fluido (un composite 3-3 sólido-fluido). Esta teoría nos

introduce una nueva concepción del problema: la poroelasticidad. Sin embargo, para el estudio de las propiedades dieléctricas no existe una aproximación de características similares.

2. TEORIA: RELACIONES CONSTITUTIVAS ACOPLADAS

El punto central de este desarrollo es la obtención de las ecuaciones constitutivas de un material dieléctrico compuesto de dos fases (como una cerámica porosa saturada por un fluido o un composite). Si consideraremos únicamente el rango lineal y despreciaremos las pérdidas (estas pueden ser incluidas posteriormente de forma sencilla como se hace habitualmente), entonces la energía libre de Helmholtz viene dada por la forma cuadrática de la expresión (1). Hemos elegido esta función termodinámica pues el trabajar con el vector polarización como variable independiente simplifica la visualización física del problema, como se verá más tarde.

$$F = \frac{1}{2} P^* \chi_{nm} P_n P_m + \beta_{nm} P_n^* P_m + \frac{1}{2} P \chi_{nm}^* P_n^* P_m^* \quad [1]$$

donde P es el vector polarización promediado sobre un volumen mucho mayor que el correspondiente a las dimensiones típicas de la microestructura del composite, χ es la inversa de la permitividad dieléctrica de cada componente cuando la polarización en el otro permanece constante y β es, claramente, un acoplamiento

to entre ambos. El asterisco sobre P y χ se empleará a lo largo de todo el trabajo para distinguir entre las dos fases del medio.

La diferencial exacta de F viene dada por:

$$dF = E_n dP_n + E_n^* dP_n^*$$

de forma que se ha definido:

$$E_n^* = \left[\frac{\partial F}{\partial P_n^*} \right]_P \quad [2.a]$$

$$E_n = \left[\frac{\partial F}{\partial P_n} \right]_{P^*} \quad [2.b]$$

De esta forma, resulta inmediato derivar las ecuaciones constitutivas para este medio, que vienen definidas por un par de ecuaciones acopladas:

$$E_n = P^* \chi_{nm} P_m + \beta_{nm} P_m^* \quad [3]$$

$$E_n^* = P \chi_{nm}^* P_m^* + \beta_{nm} P_m$$

o bien las relaciones inversas:

$$P_n^* = E k_{nm}^* E_m^* + \alpha_{nm} E_m \quad [4]$$

$$P_n = E^* k_{nm} E_m + \alpha_{nm} E_m^*$$

donde $k = \epsilon - \epsilon_0$, ϵ es la permitividad dieléctrica y ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío. Los parámetros que aparecen en las ecuaciones [4] se relacionan de la siguiente forma:

$$P^* K = E K^* - \frac{\alpha^2}{E^* K} \quad [5]$$

$$P^* K = E^* K - \frac{\alpha^2}{E K^*}$$

donde $P^* k (E^* k)$ es el parámetro dieléctrico adecuado de uno de los componentes medido a polarización (campo eléctrico) constante para el otro componente.

Si se considera que el campo eléctrico es igual en ambas fases lo cual puede hacerse para muchos de los casos de interés (por ejemplo, el caso en el que se aplica una metalización uniforme sobre la muestra que cubre igualmente ambas fases), entonces el parámetro dieléctrico global que se medirá vendrá determinado por:

$$\epsilon - \epsilon_0 = E^* K + E K^* + 2 \alpha \quad [6]$$

Un primer paso para la verificación de este nuevo modelo vendrá dado por el hecho de que el efecto de este nuevo acoplamiento sobre las propiedades del composite no pueda ser justificado o interpretado mediante los procedimientos clásicos (teorías de promediados, variaciones estructurales, etc.)

3. METODO EXPERIMENTAL

Para el trabajo experimental, resulta de vital importancia tener diferentes muestras de las que se esperen diferentes condiciones de acoplamiento, pero en las que mantegamos constantes las demás variables, estructura, concentración volumétrica, etc, para así poder determinar sin lugar a dudas el efecto de los mencionados acoplamientos.

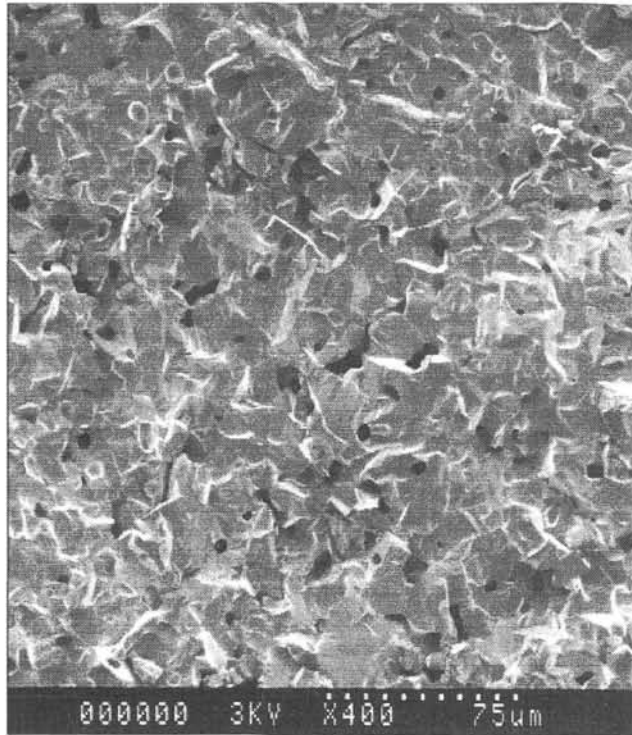


Fig. 1: Micrografía (por SEM) de la cerámica porosa.

Para esto se emplearon cerámicas porosas de poros interconectados, que se saturaron con diferentes fluidos. Las cerámicas eran metaniobatos de plomo comerciales. La porosidad (en volumen) se determinó mediante medidas de peso antes y después de la saturación obteniéndose un valor que variaba entre muestras entre un 6.5 % y un 9.5 %. Estos valores, así como la estructura interconectada fueron verificados mediante inspecciones por microscopía electrónica de barrido, como se muestra en la figura 1.

Los fluidos empleados fueron dos resinas epoxy diferentes (Eccogel 1365 y Araldite H comercializadas por Emerson & Cuming y Ciba & Geigy respectivamente) y un aceite de silicona. La saturación se realizaba en vacío, para verificar la ausencia de burbujas de aire atrapadas en los poros. Dicha saturación se verificaba por medidas de peso con una precisión de 10^{-4} gr y un error relativo de 10^{-2} %. La permitividad dieléctrica de las resinas variaba entre 6.8 y 3.2 al solidificarse, y las pérdidas dieléctricas $\tan \delta = 1/Q$ se mantenían por debajo de 10^{-2} . En primer lugar, se medía la permitividad dieléctrica de la cerámica vacía (P^*k) y posteriormente se saturaba con el fluido elegido. Las permitividades dieléctricas de la cerámica saturada y del fluido empleado se medían independientemente. De esta forma, de las expresiones [5] y [6] se obtiene que la variación de la permitividad dieléctrica al rellenar los poros con un material viene dada por:

$$\Delta \epsilon = E^* k + 2 \alpha + \frac{\alpha^2}{E^* k} \quad (7)$$

4. RESULTADOS

La figura 2, muestra la evolución del incremento relativo de la permitividad dieléctrica de la cerámica saturada con respecto al caso inicial (poros vacíos) al producirse el curado de la resina con-

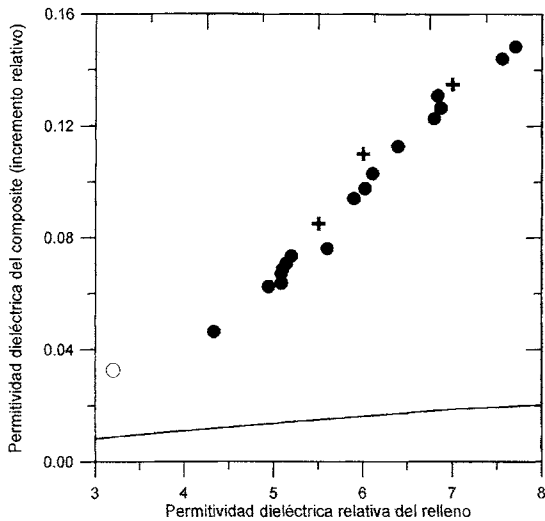


Fig. 2: Incremento relativo de la permitividad dieléctrica del composite al infiltrar una segunda fase en los poros: - - : Predicciones teóricas del modelo de Banno. Resultados experimentales: ● : Araldite-H ○ : Silicon oil + : Eccogel 1365

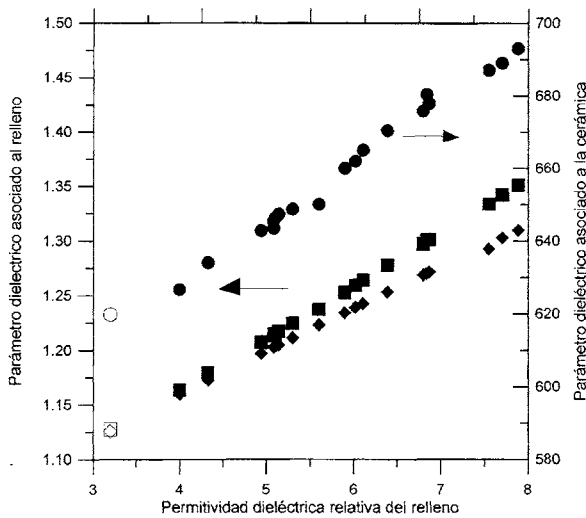


Fig. 3: Parámetro dieléctrico del relleno $((E^*k + \epsilon_0)/\epsilon_0)$; ■, Araldite-H, □, Aceite de silicona y $((E^*k + \epsilon_0)/\epsilon_0)$; ◆, Araldite-H y de la cerámica saturada $((E^*k + \epsilon_0)/\epsilon_0)$; ●, Araldite-H, ○, Aceite de silicona en función de la permitividad dieléctrica del material empleado para saturar los poros.

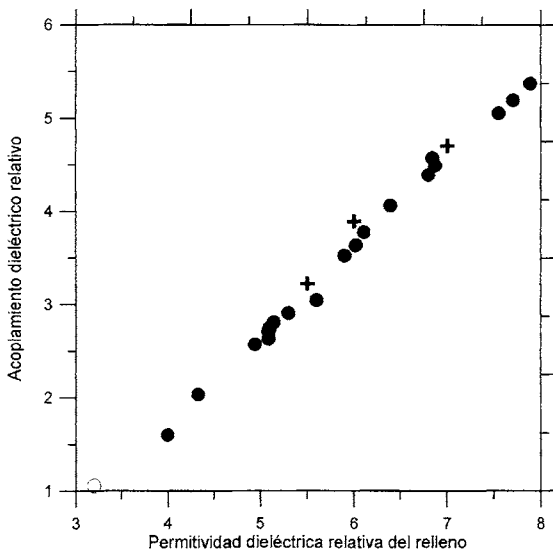


Fig. 4: Acoplamiento dieléctrico relativo (α/ϵ_0) en función de la permitividad dieléctrica relativa del material infiltrado en los poros (●: Araldite-H, +: Eccogel y ○: Aceite de silicona).

tenida en los poros, así como el incremento medido al saturar la cerámica con un aceite de silicona. De acuerdo con los datos conocidos de la microestructura, hemos calculado el incremento de la permitividad dieléctrica según el modelo de los cubos modificado (H. Banno ref. 8) ampliamente utilizado y aceptado. De la figura 2 resulta obvio las claras limitaciones de este modelo para predecir el fuerte incremento que experimenta la permitividad dieléctrica de la cerámica saturada cuando la permitividad dieléctrica de la sustancia que satura los poros aumenta. Experimentalmente esta variación sucede cuando la resina cura. Al producirse esto en el interior de la muestra se garantiza que ningún otro parámetro (conectividad, microestructura, concentración etc.) varía, debiéndose la variación medida a la variación de los acoplamientos (fundamentalmente).

Utilizando el valor medido de P^*k^* , el que se puede calcular para P^*k (en este caso al no haber acoplamientos dieléctricos, sí pueden aplicarse teorías de promediados) y el sistema de ecuaciones [5] y [7] se obtiene el valor del acoplamiento dieléctrico, así como el valor de los nuevos parámetros introducidos: E^*k^* and E^*k . La figura 3 muestra los valores empleados de P^*k^*/ϵ_0 así como los valores obtenidos para E^*k^*/ϵ_0 and E^*k/ϵ_0 .

La figura 4 muestra el resultado que se ha obtenido para el acoplamiento dielectrico correspondiente a los casos mostrados en la figura 3. Con estos valores se explica el fuerte incremento de la constante dielectrica del composite cuando una segunda fase se infiltra en los poros. Puede observarse que el acoplamiento y el desacuerdo con las teorías clásicas de promediados aumenta al aumentar la constante dieléctrica de la fase adicional.

5. CONCLUSIONES

Hemos presentado unas medidas experimentales que muestran de forma clara el incremento de la constante dieléctrica de una cerámica porosa cuando se introducen en el interior de los poros otras fases. Igualmente, se ha mostrado la incapacidad de las teorías basada en modelos de promediados para explicar las variaciones observadas. Para poder hacer esto, hemos desarrollado un nuevo marco teórico que considera la existencia de un cierto acoplamiento entre las fases componentes del material. Con esta nueva aproximación hemos sido capaces de dar una interpretación al aumento observado en la permitividad dieléctrica de una cerámica porosa al introducir una segunda fase en los poros. ◆

BIBLIOGRAFIA

1. R.E. Newnham, D.P. Skinner and L.E. Crox, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites" *Mat. Res. Bull.* **13**, 525, (1978).
2. L.T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers" *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046, (1990).
3. T. E. Gómez Alvarez-Arenas and F. Montero de Espinosa. "Highly coupled dielectric behavior of porous ceramics embedding a polymer" *Appl. Phys. Lett.* (aceptado para publicación).
4. R.R. Oberle, M.R. Scanlon, R.C. Cammarata and P.C. Searson, "Processing and hardness of electrodeposited Ni/Al₂O₃" *Appl. Phys. Lett.* **66**, 19, (1995)
5. H. Banno, "Theoretical equations for dielectric, piezoelectric and elastic properties of a 0-3 composite based on modified cubes model -A general solution-" *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, Supplement 28-2, 190, (1989)
6. H. Banno, "Theoretical equations for dielectric, elastic and piezoelectric constants of diphasic composite changing its connectivity from 3-0 to 0-3 via 3-3" *Proc. of 8th Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (IEEE-ISAF'94)* P1-55, (1994).
7. M.A. Biot, "Theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid. I. Low-frequency range" *J. Acoust. Soc. Am.* **28**, 168, (1956).
8. H. Banno, "Effects of porosity on dielectric, elastic and electromechanical properties of Pb (Zr,Ti)O₃ ceramics with open pores: A theoretical approach". *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4214, (1993)