

PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS CON NANOTUBOS DE CARBONO MEDIANTE ENFOQUE MULTI-ESCALA

Labanda, Nicolás Agustín^{a,b} y Luccioni, Bibiana María^{a,b}

^a*Instituto de Estructuras, Universidad Nacional de Tucumán, Av. Independencia 1800, 4000 - San Miguel de Tucumán, Argentina, nlabanda@facet.unt.edu.ar, bluccioni@herrera.unt.edu.ar, <http://www.herrera.unt.edu.ar/iest>*

^b*CONICET, Av. Rivadavia 1917, CABA, Argentina*

Palabras Clave: Multi-escala, Homogeinización numérica, nanocompuestos.

Resumen.

Los compuestos de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono (CNT) han atraído considerablemente la atención en la ingeniería de materiales. Debido a su gran superficie y a las pequeñas distancias intercapas, los nanoelementos, en principio, pueden alterar las propiedades de la matriz polimérica debido a cambios en la morfología del polímero y la conformación de las cadenas. Tanto el diseño como la fabricación de estos materiales se realizan en la escala nanométrica con el fin de obtener una alta prestación a escala macroscópica. El problema de elegir un modelo estructural correcto para un nanocompuesto representa aún un verdadero desafío para la mecánica ya que los modelos desarrollados a nivel de mecánica cuántica o molecular tienen un costo computacional altísimo si se los quiere usar a escala estructural. En este trabajo se analiza mediante un modelo multi-escala implementado en MATLAB[®], la respuesta mecánica del compuesto de matriz epoxy con nanotubos de carbono y se comparan los resultados obtenidos utilizando homogeinización numérica con algunos resultados experimentales. Se analiza el comportamiento de una celda básica de matriz epoxy (elemento de volumen representativo o RVE), con distintas proporciones y propiedades de nanotubos de carbono, buscando además determinar el tamaño óptimo de dicha celda. Se pretende obtener resultados que permitan analizar el efecto de la proporción de nanotubos y características de los mismos a la vez de evaluar la bondad de los distintos enfoques numéricos desarrollados, buscando siempre un bajo costo computacional.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos reforzados con nanotubos de carbono, se han convertido en uno de los nuevos paradigmas dentro de la modelación en ingeniería de materiales. La evaluación de la propiedades de estos, comprende grandes desafíos que combinan de forma concurrente conceptos de alto nivel de todas las ciencias básicas. Debido a su estructura de forma jerárquica, los fenómenos que ocurren en la nanoescala tienen una incidencia no despreciable en la macro escala, aunque se manifiestan en diferentes escalas de longitud y tiempo.

Se ha reportado en la literatura disponible (Fischer (2003) y Fiedler et al. (2006)), una gran cantidad de datos que sugieren el incremento de la rigidez, resistencia y tenacidad de una matriz cuando se refuerza con nanotubos. Además, otros investigadores han utilizado estos nanorefuerzos para la generación de materiales con fibras en múltiples escalas de longitud logrando un buen rendimiento mecánico (Kulkarni et al. (2010)).

Una exitosa aplicación de estos materiales requiere de modelos capaces de tener en cuenta los fenómenos que se dan en las diferentes sub escalas, para poder evaluar su influencia en su comportamiento macroscópico. Hasta el momento, los principales marcos teóricos con los que se ha estudiado estos materiales son: Modelos moleculares, de buena precisión pero alto costo computacional (Dinámica molecular Yang et al. (2012), Mecánica molecular Ayatollahi et al. (2011)); modelos nanoestructurales, enfocados a estudiar la transferencia de esfuerzos entre el filler y la matriz (Shokrieh y Rafiee (2010)); modelos de homogeneización más sencillos, que modelan en forma aproximada el compuesto pero requieren menos volumen de cálculo como los basados en la teoría de Mori-Tanaka (Yang et al. (2012)), o en modificaciones de la teoría de mezclas (Otero et al. (2010)).

Debido a la escala nanométrica de los CNT, numerosos investigadores han considerado en su estudio a la interfaz fibra-matriz como un material aparte con propiedades específicas, caracterizado mediante ensayos pull-out. Cuando se logran unir mediante enlaces covalentes, la interfaz tiene un buen comportamiento logrando resistencias superiores a 1.5 TPa como predicen Chowdhury y Okabe (2007). En caso contrario, la interacción es comparativamente débil y solo se manifiesta mediante fuerzas de Van der Waals, llegándose a tensiones máximas del orden de 550 Mpa y 310 MPa como muestran Lu et al. (2008) y Chowdhury y Okabe (2007). Sin embargo, se observa que los resultados obtenidos con este tipo de caracterizaciones presentan grandes dispersiones, habiéndose publicado valores de resistencia de entre 20 y 80 Mpa (Barber et al. (2003)).

En este trabajo, se evalúa el comportamiento mecánico en pequeñas deformaciones de nanocompuestos basado en formulaciones de homogeneización de primer orden descrita en forma general por distintos autores (Giusti et al. (2008), Souza Neto y Feijó (2008)). Para la matriz epoxy se desarrolla un modelo elasto-plástico obtenido a partir del modelo de Tschoegl (1971). Adicionalmente, se estudia el problema de mal condicionamiento dado por el efecto rigidizador del CNT en el RVE.

2. FORMULACIÓN MULTI-ESCALA.

La formulación multi-escala utilizada está basada en cuatro axiomas fundamentales que son: El principio de Hill-Mandel (Hill (1965); Mandel (1971)), el equilibrio del elemento representativo de volumen, el principio de promedio volumétrico de los tensores de tensión y deformación, y la presunción de que el espacio de desplazamientos fluctuantes cinemáticamente admisibles del RVE es un subespacio del espacio de desplazamientos fluctuantes mínimamente restringido, compatible con la hipótesis del promedio de las deformaciones. Dentro de este marco teórico,

cualquier modelo constitutivo queda definido mediante el espacio funcional de desplazamientos virtuales del RVE (teniendo en cuenta las restricciones cinemáticas del mismo). El principio de Hill-Mandel permite ver las cargas externas como reacciones o restricciones al RVE. Así, se pueden definir cuatro tipos de modelos multi-escala, dependiendo de las condiciones aplicadas a la subestructura que son: El modelo clásico de Taylor o teoría de mezclas; el modelo de los desplazamiento lineales; el modelo de fluctuaciones periódicas; y el modelo tensión en los bordes.

2.1. Espacios cinemáticamente admisibles

Se consideran para este trabajo los axiomas de determinismo constitutivo y acción local, los que permiten expresar las tensiones de un punto del continuo en función de su historia de deformaciones, como se expresa en la ec.1 donde \mathcal{F} es el funcional constitutivo y ε^t es la historia de deformaciones:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \mathcal{F}(\boldsymbol{\varepsilon}^t), \quad \text{con} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \nabla^s \mathbf{u} \quad (1)$$

El marco teórico presentado, se basa en la hipótesis de que las tensiones y deformaciones de un punto material cualquiera \mathbf{x} de un continuo, son el promedio volumétrico de las tensiones y deformaciones de una región $\Omega_\mu^s = \bigcup_i \Omega_\mu^i$ de longitud característica $l_\mu \ll l$ (en la notación, μ refiere a la escala microscópica en el sistema de coordenadas \mathbf{y}) (Ver Fig.1) denominado elemento representativo de volumen (RVE).

La formulación constitutiva multiescala está basada en el supuesto de que el tensor de deformaciones $\boldsymbol{\varepsilon}$ en el punto \mathbf{x} de la macro estructura, es un promedio volumétrico del campo de deformaciones $\boldsymbol{\varepsilon}_\mu$ de la micro estructura asociada al punto \mathbf{x} (ec. 2)

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{V_\mu} \int_{\Omega_\mu} \boldsymbol{\varepsilon}_\mu(\mathbf{y}, t) dV \quad (2)$$

donde V_μ es el volumen del RVE y $\boldsymbol{\varepsilon}_\mu = \nabla^s \mathbf{u}_\mu$ es el campo de deformaciones de la micro estructura. La hipótesis dada en ec.2 genera restricciones en el campo de desplazamientos cinemáticamente admisibles de la subestructura \mathbf{u}_μ . Siguiendo la notación dada por Souza Neto y Feijó (2008), se dice que la condición necesaria para que \mathbf{u}_μ sea cinemáticamente admisible, se debe cumplir:

$$\mathbf{u}_\mu \in \mathcal{K}_\mu^*, \quad \text{con} \quad \mathcal{K}_\mu^* = \left\{ \mathbf{v} \text{ suficientemente regular} \mid \int_{\Omega_\mu} \nabla^s \mathbf{v} = V_\mu \boldsymbol{\varepsilon} \right\} \quad (3)$$

donde \mathcal{K}_μ^* se conoce como el conjunto de los desplazamientos microscópicos mínimamente restringidos cinemáticamente admisibles. Se puede demostrar que la ec. 2 se puede escribir de manera equivalente como:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{V_\mu} \int_{\partial\Omega_\mu} \mathbf{u}_\mu \otimes_s \mathbf{n} dA \quad \text{con} \quad \mathbf{u}_\mu \otimes_s \mathbf{n} = \frac{1}{2} (\mathbf{u}_\mu \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \mathbf{u}_\mu) \quad (4)$$

Cualquier desplazamiento microscópico, puede ser desdoblado de la siguiente forma:

$$\mathbf{u}_\mu(\mathbf{y}, t) = \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}, t) \mathbf{y} + \tilde{\mathbf{u}}_\mu(\mathbf{y}, t) \quad (5)$$

donde el primer término representa un desplazamiento lineal, y el segundo un campo de fluctuaciones respecto al primero. Del mismo modo se puede escribir:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\mu(\mathbf{y}, t) = \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}, t) + \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_\mu(\mathbf{y}, t) \quad (6)$$

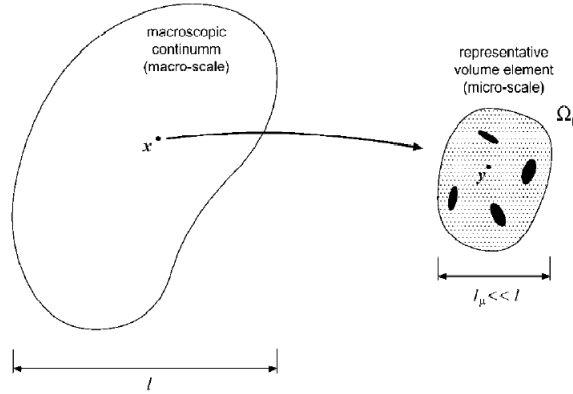


Figura 1: Elemento representativo de volumen, asociado a la macro-estructura (Giusti et al. (2008))

Por Ecs. 5 y 3 se puede decir que el espacio de mínima restricción para las fluctuación $\tilde{\mathbf{u}}_\mu$ satisfase:

$$\tilde{\mathbf{u}}_\mu \in \tilde{\mathcal{H}}_\mu^* \quad \text{con} \quad \tilde{\mathcal{H}}_\mu^* \left\{ \mathbf{v} \text{ suficientemente regular} \mid \int_{\partial\Omega_\mu} \mathbf{v}_\mu \otimes_s \mathbf{n} \, dA = 0 \right\} \quad (7)$$

Con lo expuesto, se puede redefinir el conjunto de desplazamientos cinemáticamente admisibles minimamente restringidos de la ec. 3 como sigue:

$$\mathcal{H}_\mu^* = \left\{ \mathbf{u}_\mu = \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{y} + \tilde{\mathbf{u}}_\mu \mid \tilde{\mathbf{u}}_\mu \in \tilde{\mathcal{H}}_\mu^* \right\} \quad (8)$$

En ec.8 se puede ver que \mathcal{H}_μ^* es una translación de $\tilde{\mathcal{H}}_\mu^*$. Se define el subespacio \mathcal{H}_μ , llamado conjunto de desplazamientos cinemáticamente admisibles actual del RVE, como una translación del espacio $\tilde{\mathcal{H}}_\mu$ dada por:

$$\mathcal{H}_\mu = \left\{ \mathbf{u}_\mu = \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{y} + \tilde{\mathbf{u}}_\mu \mid \tilde{\mathbf{u}}_\mu \in \tilde{\mathcal{H}}_\mu \right\} \quad \text{donde} \quad \tilde{\mathcal{H}}_\mu \subset \tilde{\mathcal{H}}_\mu^* \quad (9)$$

El conjunto \mathcal{H}_μ junto con \mathcal{V}_μ (espacio de desplazamientos virtuales cinemáticamente admisibles del RVE), juegan un rol importante en la caracterización y respuesta del modelo variacional. \mathcal{V}_μ se define como:

$$\mathcal{V}_\mu = \left\{ \boldsymbol{\eta} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 \mid \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \in \mathcal{H}_\mu \right\} \quad (10)$$

Por ecs. 9 y 10, Souza Neto y Feijó (2008) deducen que $\mathcal{V}_\mu = \tilde{\mathcal{H}}_\mu$.

2.2. Equilibrio del RVE. Forma fuerte y forma débil

Sea $\sigma_\mu = \sigma_\mu(\mathbf{y}, t)$ la historia del campo de tensiones en el RVE. Si $\mathbf{b} = \mathbf{b}(\mathbf{y}, t)$ son las fuerzas de volumen y $\mathbf{t} = \mathbf{t}(\mathbf{y}, t)$ son las fuerzas superficiales sobre el RVE, $\partial\Omega_\mu^{\text{neumann}}$, la forma diferencial del problema es:

$$\begin{cases} \text{div } \sigma_\mu(\mathbf{y}, t) = \text{div } (\mathbb{C}(\mathbf{y}) \nabla^s \mathbf{u}_\mu(\mathbf{y}, t)) = -\mathbf{b}(\mathbf{y}, t) & \forall \mathbf{y} \in \Omega_\mu \\ \sigma_\mu(\mathbf{y}, t) \cdot \mathbf{n} = \mathbf{t}(\mathbf{y}, t) & \forall \mathbf{y} \in \partial\Omega_\mu^{\text{neumann}} \end{cases} \quad (11)$$

la forma variacional puede obtenerse a través del Principio de Trabajos Virtuales como:

$$\int_{\Omega_\mu} \sigma_\mu(\mathbf{y}, t) : \nabla^s \boldsymbol{\eta} dV - \int_{\Omega_\mu} \mathbf{b}(\mathbf{y}, t) \cdot \boldsymbol{\eta} dV - \int_{\partial\Omega_\mu} \mathbf{t}(\mathbf{y}, t) \cdot \boldsymbol{\eta} dV = 0 \quad \forall \boldsymbol{\eta} \in \mathcal{V}_\mu \quad (12)$$

De forma analoga a los expresado en la Ec.2, se puede formular otra hipótesis importante en las formulaciones multi-escala que supone la tensión de la macro estructura en el punto x , es el promedio volumétrico del campo σ_μ que actúa sobre el RVE asociado a x :

$$\boldsymbol{\sigma}(x, t) = \frac{1}{V_\mu} \int_{\Omega_\mu} \sigma_\mu(\mathbf{y}, t) dV \quad (13)$$

Definido de esta forma, $\boldsymbol{\sigma}$ representa la tensión macroscópica homogeneizada.

2.3. Principio de compatibilidad de Hill-Mandel

El principio de macro-homogeneidad de Hill-Mandel ((Hill, 1965); (Mandel, 1971)), tiene un rol de gran importancia en la formulación de modelos constitutivos multi escala. Se establece que la potencia de las tensiones en la macro estructura, debe ser igual al promedio volumétrico de la potencia de las tensiones en la micro-estructura definida por el RVE. Esto es:

$$\boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{1}{V_\mu} \int_{\Omega_\mu} \sigma_\mu : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_\mu dV \quad (14)$$

Se debe cumplir para cualquier razón de cambio del campo microscópico cinemáticamente admisible, $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_\mu$. Este principio se cumple, si y sólo si, el trabajo virtual de las tensiones externas \mathbf{t} , y el de las fuerzas de volumen \mathbf{b} en el RVE, son nulos:

$$\int_{\partial\Omega_\mu} \mathbf{t}(\mathbf{y}, t) \cdot \boldsymbol{\eta} dV = 0, \quad y \quad \int_{\Omega_\mu} \mathbf{b}(\mathbf{y}, t) \cdot \boldsymbol{\eta} dV = 0 \quad \forall \boldsymbol{\eta} \in \mathcal{V}_\mu \quad (15)$$

lo que permite reescribir la Ec.12 de la siguiente manera:

$$\int_{\Omega_\mu} \sigma_\mu(\mathbf{y}, t) : \nabla^s \boldsymbol{\eta} dV = 0 \quad \forall \boldsymbol{\eta} \in \mathcal{V}_\mu \quad (16)$$

Uniendo las Ecs. 1 y 16, teniendo también en cuenta las restricciones dadas por el principio de Hill Mandel, el problema del equilibrio microscópico consiste en dada una historia de deformaciones para el macro problema, $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}(x, t)$, en el punto macroscópico x , encontrar el campo de desplazamiento microscópico cinemáticamente admisible $\mathbf{u}_\mu \in \mathcal{K}_\mu$ tal que:

$$\int_{\Omega_\mu} \mathcal{F}_y \{ \nabla^s \mathbf{u}_\mu(\mathbf{y}, t) \} : \nabla^s \boldsymbol{\eta} dV = 0 \quad \forall \boldsymbol{\eta} \in \mathcal{V}_\mu \quad (17)$$

o de forma equivalente:

$$\int_{\Omega_\mu} \mathcal{F}_y \{ \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}, t) + \nabla^s \tilde{\mathbf{u}}_\mu(\mathbf{y}, t) \} : \nabla^s \boldsymbol{\eta} dV = 0 \quad \forall \boldsymbol{\eta} \in \mathcal{V}_\mu \quad (18)$$

2.4. Acoplamiento Macro-Micro. Sobre la elección del espacio \mathcal{V}_μ

La elección del espacio \mathcal{V}_μ debe asegurar la hipótesis del promedio de deformaciones Ec.2, por lo que también debe cumplir que $\mathcal{V}_\mu \subset \tilde{\mathcal{K}}_\mu^*$. Además, el espacio seleccionado debe garantizar que el problema microscópico esté bien planteado, es decir, tenga solución.

Para este trabajo se utilizaron los siguientes espacios, que corresponden a distintos modelos multi-escala:

- Modelo de Taylor, también conocido como teoría de mezcla.
- Modelo de desplazamientos de contorno lineales del RVE.
- Modelo de fluctuaciones de desplazamientos periodicos en el contorno del RVE.

También existe el modelo de tracción uniforme en el contorno del RVE, no tratado en este trabajo. La diferencia en cada modelo constitutivo multi escala está en la definición del espacio $\mathcal{V}_\mu \subset \tilde{\mathcal{K}}_\mu^*$. Para cada caso, se lo define de la siguiente manera:

1. $\mathcal{V}_\mu =^{Taylor} \mathcal{V}_\mu = \{ \mathbf{0} \}$
2. $\mathcal{V}_\mu =^{Lineal} \mathcal{V}_\mu = \{ \tilde{\mathbf{u}}_\mu \in \tilde{\mathcal{K}}_\mu^* | \tilde{\mathbf{u}}_\mu(\mathbf{y}, t) = \mathbf{0} \quad \forall \mathbf{y} \in \partial\Omega_\mu \}$
3. $\mathcal{V}_\mu =^{Per} \mathcal{V}_\mu = \{ \tilde{\mathbf{u}}_\mu \in \tilde{\mathcal{K}}_\mu^* | \tilde{\mathbf{u}}_\mu(\mathbf{y}^+, t) = \tilde{\mathbf{u}}_\mu(\mathbf{y}^-, t) \quad \forall \text{ par } \{ \mathbf{y}^-, \mathbf{y}^+ \} \}$

2.4.1. Modelo de Taylor

Suponiendo que el dominio microscópico está dividido en k materiales de la forma $\Omega_\mu = \bigcup_{i=1}^k \Omega_\mu^i$, y que además $V_\mu = \sum_{i=1}^k V_\mu^i$ donde V_μ^i son los volúmenes parciales en la microestructura. Cada material tienen un funcional constitutivo \mathcal{F}^i , de la definición del espacio de Taylor obtenemos que:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) =^{Taylor} \mathcal{F}(\boldsymbol{\varepsilon}^t) = \frac{1}{V_\mu} \int_{\Omega_\mu} \mathcal{F}(\boldsymbol{\varepsilon}^t) dV = \sum_{i=1}^k v_i \mathcal{F}^i(\boldsymbol{\varepsilon}^t) = \sum_{i=1}^k v_i \boldsymbol{\sigma}_\mu^i, \quad \text{donde } v_i = \frac{V_\mu^i}{V_\mu} \quad (19)$$

Finalmente, la tensión macroscópica es sencillamente el promedio ponderado de las tensiones en las diferentes fases.

2.4.2. Modelo de desplazamiento lineal en el contorno del RVE

Para este espacio, los desplazamientos en el contorno de la micro celda son:

$$\mathbf{u}_\mu(\mathbf{y}, t) = \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{y}, \quad \text{en } \partial\Omega_\mu \quad (20)$$

Aplicando esta condición como un desplazamiento prescrito en el contorno de la celda, queda definida la solución del problema.

2.4.3. Modelo de desplazamiento periódico en el contorno del RVE

Sea el rectángulo de la Fig.2 representando la micro celda, y siguiendo la notación utilizada por Miehe et al. (1999), cada par de nodos $\{\mathbf{y}_i^+, \mathbf{y}_i^-\}$ de lados opuestos Γ_i^+ y $\Gamma_i^- \subset \partial\Omega_\mu$, con normales unitarias $\mathbf{n}_i^+ = -\mathbf{n}_i^-$, los desplazamientos fluctuaciones deben tener la siguiente restricción:

$$\tilde{\mathbf{u}}_\mu(\mathbf{y}^+, t) = \tilde{\mathbf{u}}_\mu(\mathbf{y}^-, t) \quad (21)$$

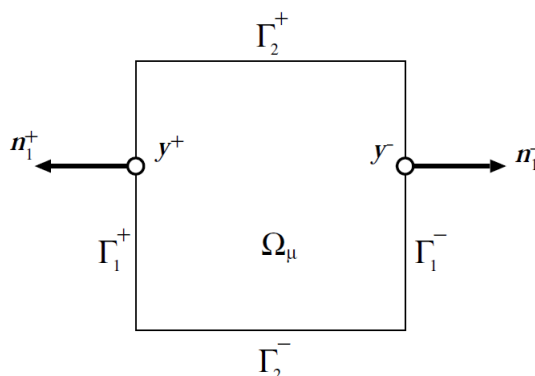


Figura 2: Restricción periódica sobre el RVE. (Giusti et al. (2008))

Reescribiendo la integral de Ec.7, obtenemos:

$$\sum_i \left(\int_{\Gamma_i^+} \tilde{\mathbf{u}}_\mu \otimes_s \mathbf{n}_i^+ dA + \int_{\Gamma_i^-} \tilde{\mathbf{u}}_\mu \otimes_s \mathbf{n}_i^- dA \right) = 0 \quad (22)$$

que se satisface trivialmente por la definición en la Ec.21. La tensión superficial sobre $\partial\Omega_\mu$ es ortogonal al espacio de desplazamientos virtuales admisibles $\mathbf{t}^e \perp^{per} \mathcal{V}_\mu$.

$$\int_{\partial\Omega_\mu} \mathbf{t}_\mu \cdot \boldsymbol{\eta} dA = 0 \quad \forall \boldsymbol{\eta} \in^{per} \mathcal{V}_\mu \quad (23)$$

lo que implica que \mathbf{t}_μ es anti periódica en $\partial\Omega_\mu$, es decir:

$$\mathbf{t}^e(\mathbf{y}^+, t) = -\mathbf{t}^e(\mathbf{y}^-, t) \quad \forall \text{ par } \{\mathbf{y}^+, \mathbf{y}^-\} \in \partial\Omega_\mu \quad (24)$$

Las fuerzas de volumen, ortogonales a \mathcal{V}_μ tanto para el caso periódico como para el modelo de desplazamientos lineales en el borde del RVE, se reducen a $\mathbf{b}(\mathbf{y}, t) = \mathbf{0}$ en Ω_μ .

En la figura 3 se muestra un algoritmo del modelo constitutivo multi escala, implementado en un código de elementos finitos no lineal clásico:

3. MODELOS CONSTITUTIVOS

En la siguiente sección se describen los modelos constitutivos utilizados para la matriz y la fase dispersa.

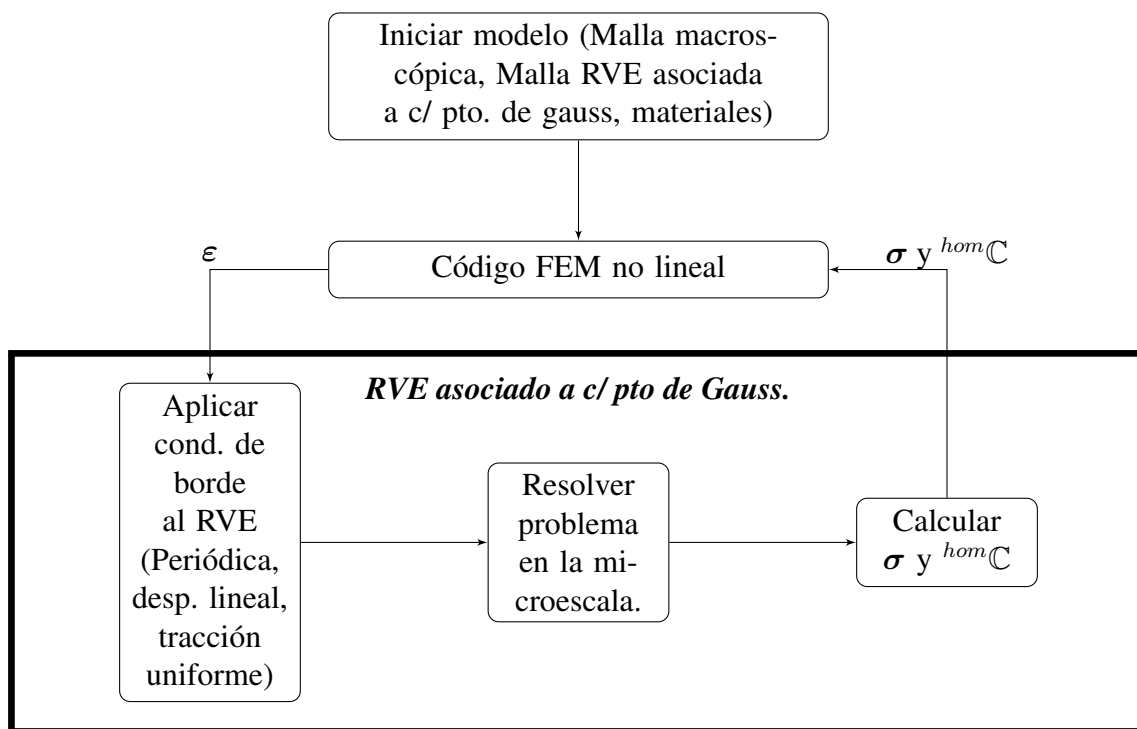


Figura 3: Diagrama de flujo. Código de elementos finitos multiescala.

3.1. Matriz epoxy

Para modelar el comportamiento mecánico de la matriz epoxy, se utiliza un modelo elasto-plástico, con plasticidad no asociada como describen las siguientes ecuaciones:

Ecuación constitutiva secante.

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbb{C} : (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^p) \quad (25)$$

Donde \mathbb{C}^e es el tensor de elasticidad de cuarto orden y $\boldsymbol{\varepsilon}^e = \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^p$ es la componente elástica de la deformación.

Se utiliza el criterio de fluencia paraboloide propuesto por [Tschoegl \(1971\)](#). La función de fluencia se define como:

$$\Psi(\boldsymbol{\sigma}; \sigma_c; \sigma_t) = 6J_2 + 2I_1(\sigma_c - \sigma_t) - 2\sigma_c\sigma_t = 0 \quad (26)$$

donde σ_c y σ_t son los umbrales de fluencia en compresión y tensión respectivamente, $J_2 = \frac{1}{2} \mathbf{S} : \mathbf{S}$ es el segundo invariante del tensor desviador de tensiones \mathbf{S} , $I_1 = tr(\boldsymbol{\sigma})$ es el primer invariante del tensor de tensiones. Para definir la evolución de las deformaciones plásticas se utiliza una regla de flujo no asociada $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \dot{\gamma} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \boldsymbol{\sigma}}$, donde $\dot{\gamma}$ es la derivada temporal del multiplicador plástico, y la función de potencial \mathcal{G} se define como:

$$\mathcal{G} = \sigma_{vm}^2 + \alpha p^2 \quad (27)$$

donde $\sigma_{vm} = \sqrt{3J_2}$ es la tensión de von Mises, $p = \frac{1}{3}I_1$ es la presión hidrostática, y α es un parámetro del material para la correcta definición de la componente volumétrica del flujo plástico. [Melro et al. \(2013\)](#) definen $\alpha = \frac{9}{2} \frac{1-2\nu_p}{1+\nu_p}$. El parámetro ν_p se determina mediante un

ensayo de tracción estandar (para este trabajo, se adopta $\nu_p = 0,3$), de esta manera α queda unívocamente definido. Las condiciones de carga y descarga están dadas por ec.28:

$$\dot{\gamma} \geq 0, \quad \Psi \leq 0, \quad \dot{\gamma}\Psi = 0. \quad (28)$$

Los términos σ_c y σ_t se definen mediante una ley de endurecimiento/ablandamiento obtenida de ensayos uniaxiales de compresión y tracción.

$$\sigma_t = \sigma_t(\kappa_e^p), \quad \sigma_c = \sigma_c(\kappa_e^p) \quad (29)$$

La regla de evolución de la variable interna de endurecimiento plástico κ_e^p , tiene en cuenta el comportamiento diferenciado en compresión y en tracción. Esta modificación se introdujo teniendo en cuenta el trabajo de [Luccioni et al. \(1996\)](#).

$$\dot{\kappa}_e^p = \left[\frac{r}{g_f^{*p}} + \frac{1-r}{g_c^{*p}} \right] \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}^p \quad (30)$$

donde:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^3 \langle \sigma_i \rangle}{\sum_{i=1}^3 |\sigma_i|} \geq 0, \quad \text{con} \quad \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{2} [\sigma_i + |\sigma_i|] \quad (31)$$

σ_i son las tensiones principales, y:

$$g_f^{*p} = \left(\frac{\sum_{i=1}^3 |\sigma_i|}{\sigma_t} \right) g_f^p, \quad \text{y} \quad g_c^{*p} = \left(\frac{\sum_{i=1}^3 |\sigma_i|}{\sigma_c} \right) g_c^p \quad (32)$$

g_f^p y g_c^p son las máximas densidades de energía disipadas por el proceso plástico en tracción y compresión uniaxial respectivamente. Estas se evalúan como:

$$g_f^p = \frac{G_f}{l_c}, \quad \text{y} \quad g_c^p = \frac{G_c}{l_c} \quad (33)$$

donde l_c es la longitud característica del elemento finito, introducido para lograr objetividad en la respuesta respecto al tamaño de la malla. G_f y G_c son las energías de fractura y aplastamiento, respectivamente.

Para la integración de la ecuación constitutiva se utilizó un algoritmo retorno mapeado, como muestra el algoritmo 1:

3.2. CNT

En el modelo desarrollado, se considera al nanotubo de carbono como una inclusión con comportamiento elástico lineal mucho más rígida que la matriz. Como se comentó en la introducción, los CNT tienen módulos de rigidez hasta 1000 veces mayor que el de la matriz ([Shenderova et al. \(2002\)](#)). Esta clase de problemas, genera sistemas de ecuaciones mal condicionados. Para sortear este inconveniente, algunos investigadores recurren a teorías de homogeneización basadas en el tensor de Eshelby como en [Yang y Cho \(2008\)](#) o en la teoría de mezclas como [Otero et al. \(2010\)](#). Como en este trabajo las fases se consideran diferenciadas, donde los CNT están representados por inclusiones continuas rectangulares inmersas en la matriz, se utiliza un método de preconditionamiento implementado en un algoritmo de gradientes conjugados, para resolver el sistema de ecuaciones. La matriz de preconditionamiento tiene

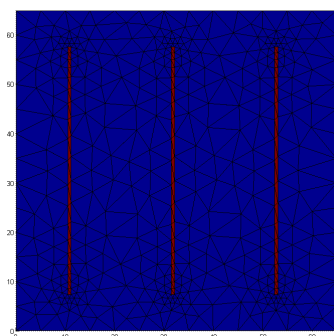
Algorithm 1 Retorno mapeado: Integración de la ecuación constitutiva

-
- 1: **Entrada:** Dado un predictor de deformaciones $\Delta\varepsilon$, para cada punto de gauss hacer:
 - 2: $\sigma_{n+1}^{tr} = \sigma_{n+1} + \mathbb{C}^e \Delta\varepsilon$
 - 3: Con J_{2n+1}^{tr} , I_{1n+1}^{tr} , σ_{tn} y σ_{cn} , evaluar $\Psi(\sigma; \sigma_c; \sigma_t)$
 - 4: **if** $\Psi > 0$ **then**
 - 5: Iniciar $\Delta\lambda^0 = 0$ y $H_i = 0$
 - 6: **while** $\Psi > 0$ **do**
 - 7: $\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k = 6\mathbf{S}^{k-1} + 2\mathbf{I}(\sigma_c^{k-1} - \sigma_t^{k-1})$
 - 8: $\left(\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k = 3\mathbf{S}^{k-1} + \frac{2}{9}\alpha I_1^{k-1} \mathbf{I}$
 - 9: $\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma_t}\right)_{n+1}^k = -2I_1^{k-1} - 2\sigma_c^{k-1}$
 - 10: $\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma_c}\right)_{n+1}^k = 2I_1^{k-1} - 2\sigma_t^{k-1}$
 - 11: Con κ_{en+1}^{pk-1} , computo σ_c^k , σ_t^k , $\frac{d\sigma_c^k}{d\kappa_e^p}$ y $\frac{d\sigma_t^k}{d\kappa_e^p}$.
 - 12:
$$\Delta\lambda^k = \frac{\Psi^{k-1}}{\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k \mathbb{C}^e \left(\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k - \left(\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma_t}\right)_{n+1}^k \frac{d\sigma_t^k}{d\kappa_e^p} + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma_c}\right)_{n+1}^k \frac{d\sigma_c^k}{d\kappa_e^p}\right) H_i}$$
 - 13: $\varepsilon_{n+1}^{pk} = \varepsilon_{n+1}^{pk-1} + \Delta\lambda^k \left(\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k$
 - 14: $\sigma_{n+1}^k = \sigma_{n+1}^{k-1} - \Delta\lambda^k \mathbb{C}^e \left(\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k$
 - 15: Actualizar I_{1n+1}^k , J_{2n+1}^k y la variable interna H_i según algoritmo 2. Luego $\Delta\kappa_{en+1}^{pk} = \Delta\lambda^k H_i$
 - 16: $\kappa_{en+1}^{pk} = \kappa_{en+1}^{pk-1} + \Delta\kappa_{en+1}^{pk}$
 - 17: Actualizar Ψ^k
 - 18: **end while**
 - 19:
$$\mathbb{C}^t = \mathbb{C}^e - \frac{\left(\mathbb{C}^e \left(\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k\right) \otimes \left(\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k \mathbb{C}^e\right)}{\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k \mathbb{C}^e \left(\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k - \left(\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma_t}\right)_{n+1}^k \frac{d\sigma_t^k}{d\kappa_e^p} + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\sigma_c}\right)_{n+1}^k \frac{d\sigma_c^k}{d\kappa_e^p}\right) H_i}$$
 - 20: **end if**
-

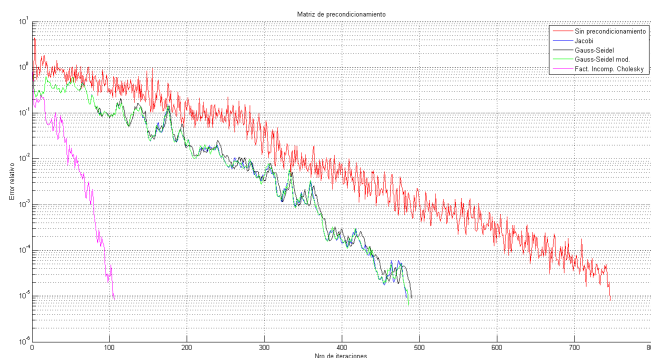
Algorithm 2 Variable interna

-
- 1: **Entrada:** Dado σ_{n+1}^k , $\left(\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k$, σ_t^k y σ_c^k
 - 2: Calcular tensiones principales σ_i con $i = 1, 2, 3$.
 - 3: Evaluar $r = \frac{\sum_{i=1}^3 \langle \sigma_i \rangle}{\sum_{i=1}^3 |\sigma_i|}$
 - 4: g_f^{*p} y g_c^{*p} según ec.32.
 - 5: $H_i = \left[\frac{r}{g_f^{*p}} + \frac{1-r}{g_c^{*p}} \right] \sigma_{n+1}^k : \left(\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\sigma}\right)_{n+1}^k$
-

gran dependencia del tamaño del sistema y varía de problema en problema. Para la elección de la matriz, se procede mediante un experimento numérico comparando el preconditionamiento de Jacobi, Gauss-Seidel, Gauss-Seidel Modificado, factorización incompleta de Cholesky (Chen (2005)), para dos matrices cuadradas, simétricas y definidas positivas de dimensiones 840 (Fig.4) y 9196 (Fig.5) respectivamente. Los gráficos de la derecha muestran como varía el error relativo del método, en función del número de iteraciones. De los resultados obtenidos, se ve que la matriz de preconditionamiento mas conveniente en este caso, es la de factorización incompleta de Cholesky.

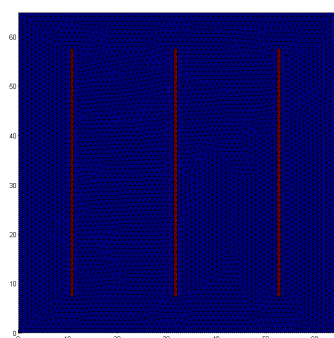


(a) Malla 1. Dimensión 840.

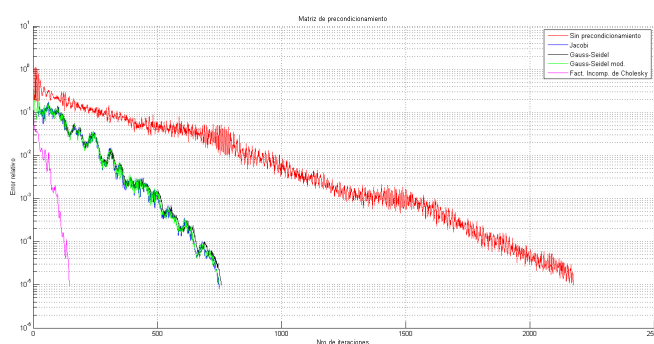


(b) Nro de iteraciones Vs. Error relativo

Figura 4: Análisis de preconditionamiento. $E_{matriz} = 3,43MPa$ y $E_{fibra} = 1,0TPa$.



(a) Malla 2. Dimensión 9196.



(b) Nro de iteraciones Vs. Error relativo

Figura 5: Análisis de preconditionamiento. $E_{matriz} = 3,43GPa$ y $E_{fibra} = 1,0TPa$.

4. COMPORTAMIENTO ELÁSTICO DEL COMPUESTO.

Utilizando la formulación multi-escala descrita anteriormente, se estudia como influye el agregado de CNT en el compuesto. En primera instancia, se definen los RVE como fibras isótropas unidireccionales sumergidas en la matriz como muestra la figura 6 con distintas proporciones volumétricas, y utilizando como espacio de desplazamientos virtuales $Taylor \mathcal{V}_\mu$, $Linear \mathcal{V}_\mu$ y $per \mathcal{V}_\mu$. Obtenidos los resultados numéricos, se los compara con los resultados experimentales de [Montazeri et al. \(2010\)](#). La comparación se muestra en la figura 7. Los valores utilizados para definir el comportamiento elástico de cada material son $E_{Matriz} = 3,43GPa$, $\nu_{Matriz} = 0,39$, $E_{Fibra} = 35,0GPa$ y $\nu_{Fibra} = 0,063$.

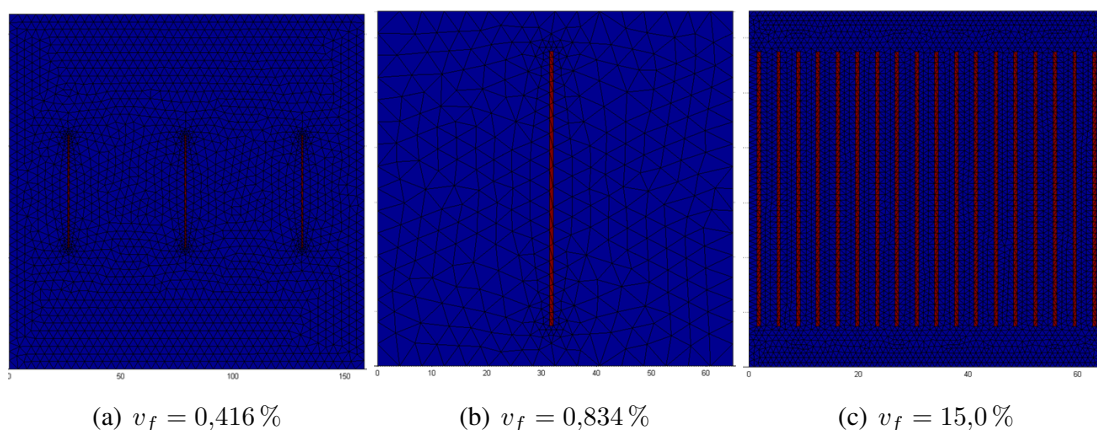


Figura 6: RVE utilizados para el cálculo de propiedades elásticas.

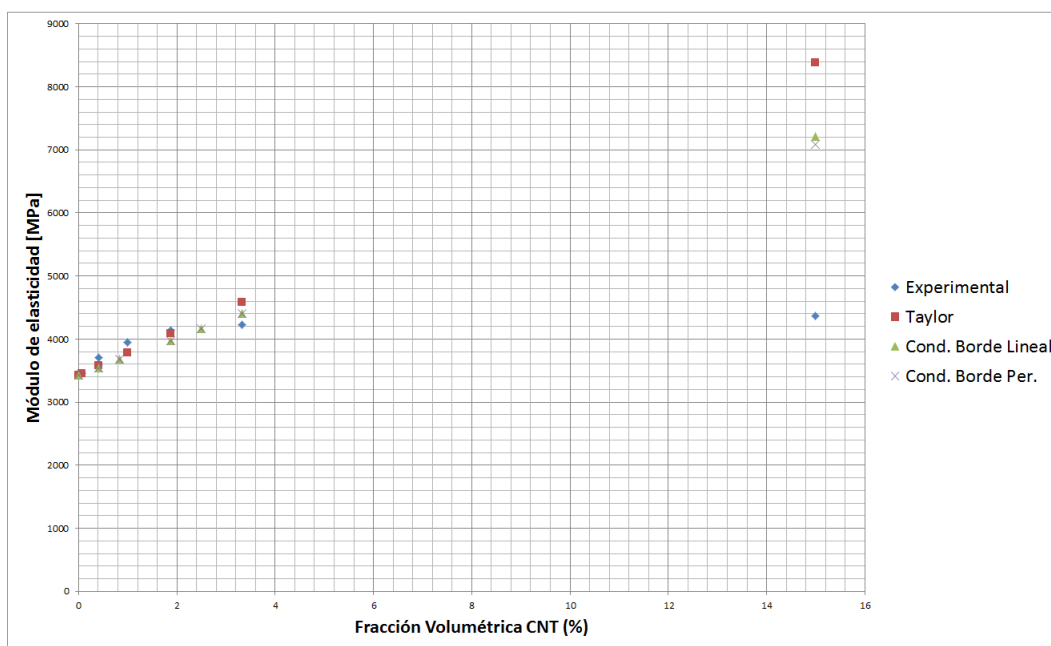


Figura 7: Respuesta elástica de RVE con fibras unidireccionales. Comparación con ensayo experimental de [Montazeri et al. \(2010\)](#).

Se observa que para proporciones de volumen bajas (aproximadamente 2%), los resultados obtenidos ajustan bien a los experimentales. Para concentraciones de CNT mas altas, se observa mayor dispersión lo que sugiere que la orientación de las fibras toma mayor incidencia en el comportamiento macroscópico de la estructura.

Para los casos donde esa diferencia es mas notoria ($v_f = 3,334\%$ y $v_f = 15,0\%$), se hace un modelo para considerar la distribución aleatoria en el ordenamiento de los CNT. Para ello, se redefinen los RVE como se ve en la figura 10. Para cada punto x de la macro-estructura, se genera un valor pseudo aleatorios en el intervalo $[0, 180)$ según una distribución normal estandar, el cual hace las veces de la orientación de fibra, es decir el angulo de rotación entre el sistema de referencia x y el sistema de referencia y . Cuando se aproxima el campo de deformación macroscópico ε , este se rota en cada punto según el valor asignado transformando el tensor de deformaciones ε de el sistema de referencia global al sistema de referencia local. Resuelto el problema de la microestructura, los tensores homogeneizados se rotan en sentido contrario para volver al sistema global de referencia. Para estos ejemplos, el espacio de desplazamientos virtuales utilizado para la micro-estructura fue ${}^{per} \mathcal{V}_\mu$. Ver algoritmo de la figura 13.

Las matrices \mathbf{A} , \mathbf{A}_C y \mathbf{R} se definen como:

$$\mathbf{A}(\phi) = \begin{bmatrix} \cos^2(\phi) & \sen^2(\phi) & 2\sen(\phi)\cos(\phi) \\ \sen^2(\phi) & \cos^2(\phi) & -2\sen(\phi)\cos(\phi) \\ -\sen(\phi)\cos(\phi) & \sen(\phi)\cos(\phi) & \cos^2(\phi) - \sen^2(\phi) \end{bmatrix} \quad (34)$$

$$\mathbf{A}_C(\phi) = \begin{bmatrix} \cos(\phi) & \sen(\phi) & 0 \\ -\sen(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (35)$$

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \quad (36)$$

Para cada malla utilizada en la estructura macroscópica, se realizan sucesivas simulaciones con distintos valores aleatorios de orientación generados. Siendo J , el número de realización, E_{comp} es módulo de elasticidad se lo obtuvo mediante:

$${}^J E_{comp} = \frac{1}{J} \sum_{i=1}^J E_{comp_i} \quad (37)$$

En la figura 11 se grafica ${}^J E_{comp}$ en función del número de realización para los casos de fracciones de volumen $v_f = 3,334\%$ y $v_f = 15,0\%$. Se observa que para el primer caso los resultados se condicen de buena manera con el experimental. En el segundo, si bien se acerca, todavía sobreestima el experimento. Esto puede generarse porque la proporción volumétrica de la interfaz es también mayor, lo que genera una pérdida de rigidez de la matriz en las inmediaciones de la nanofibra (Tsai et al. (2010)). Este aspecto debe estudiarse con detalle y escapa a los alcances de este trabajo.

5. ESTUDIO DE LA PLASTICIDAD DE UN RVE DEL COMPUESTO.

Se analizó un RVE del material compuesto, conformado por una matriz elasto plástica con comportamiento en tracción y compresión como muestra la figura 12 calibrado según los ensayos de Fiedler et al. (2006), con un CNT de comportamiento elástico como inclusión. La proporción volumétrica utilizada en este ejemplo es de $v_f = 0,416\%$.

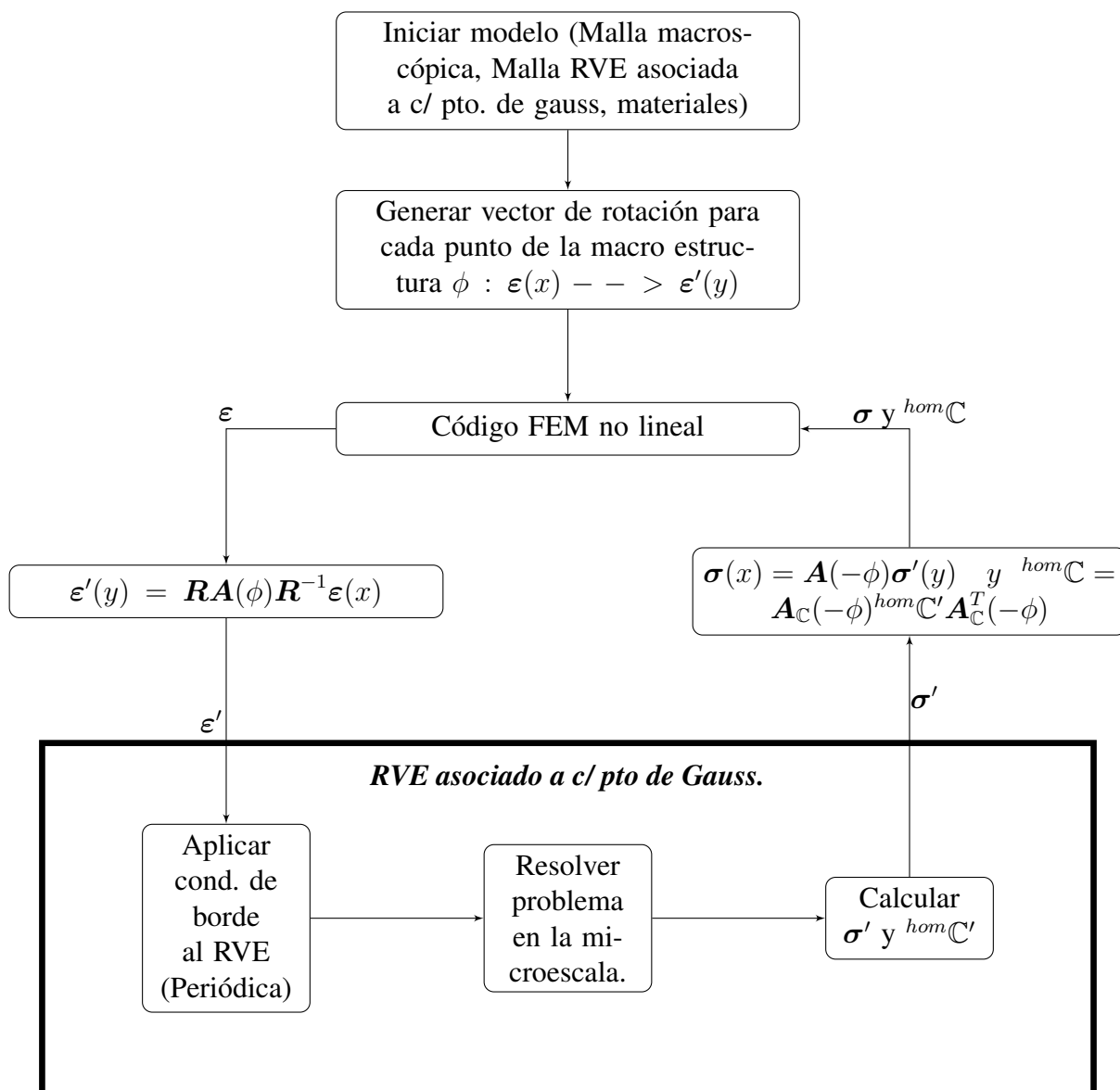


Figura 8: Diagrama de flujo. Código de elementos finitos multiscala para considerar orientación aleatoria de fibras.

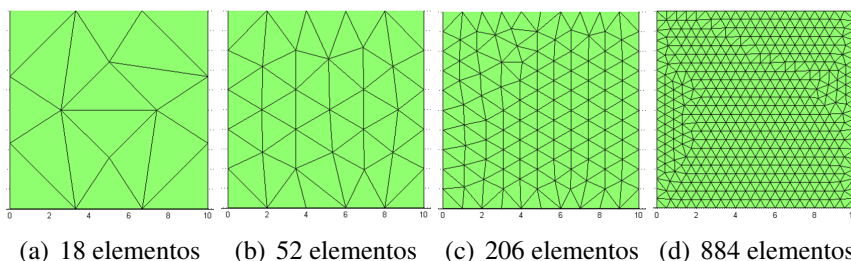


Figura 9: Mallas macroscópica utilizadas.

Al ser sometido a solicitaciones de tracción y compresión (control de desplazamientos), el RVE responde según se observa en las figuras 13 y 14, donde la curva roja representa la

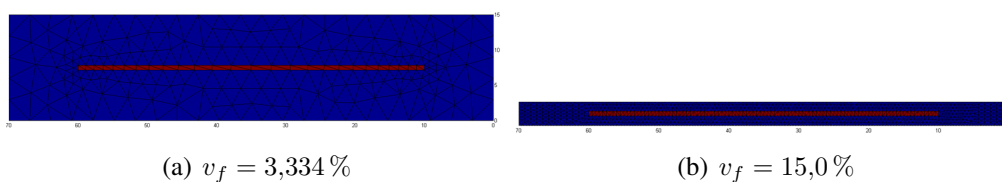
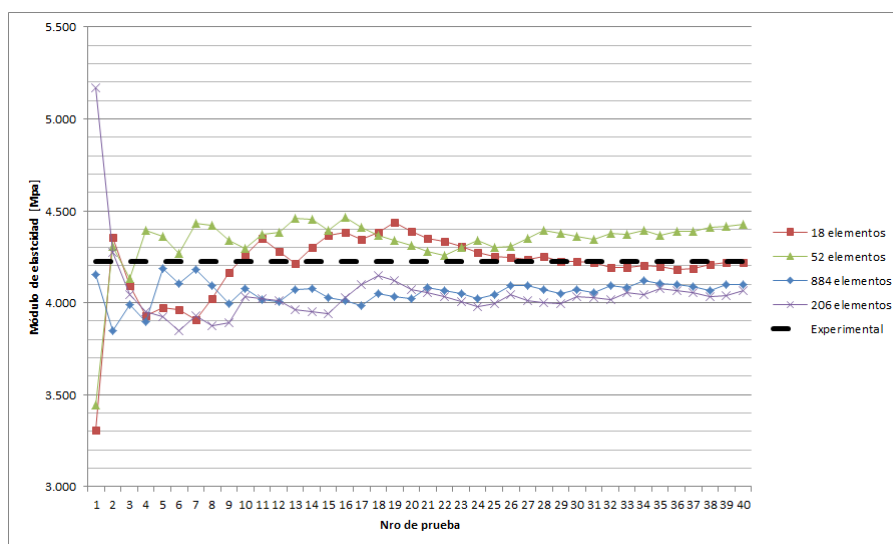
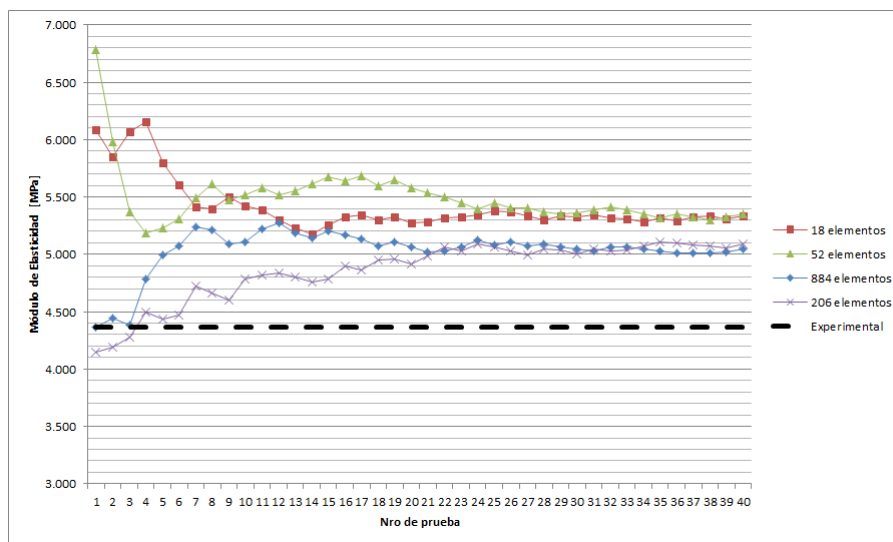


Figura 10: RVE utilizados para el cálculo de propiedades elásticas.



(a) $v_f = 3,334\%$



(b) $v_f = 15,0\%$

Figura 11: Módulo de elasticidad considerando ordenamiento aleatorio de fibras.

deformación versus la tensión calculadas con las ecuaciones 2 y 13 que es comparada con las curvas correspondientes a la matriz sin refuerzo, y al comportamiento del compuesto mediante teoría de mezclas.

Al considerar fases diferenciada, distinto a lo que ocurre en teoría de mezclas, el efecto ri-

gidizador del CNT genera una concentración de tensiones en la matriz sobre el extremo de la fibra, agotando totalmente la resistencia. Al no liberarse el elemento agotado, se imposibilita el equilibrio de fuerzas globales por lo que el residuo crece indefinidamente, dándose por finalizada la simulación para una deformación algo menor a 9,0 % en compresión y 1,75 % en tracción. No obstante, se observa que el agregado de CNT a la matriz aumenta la tenacidad del compuesto, aunque no de forma pronunciada ya que la proporción utilizada en este ejemplo es muy baja.

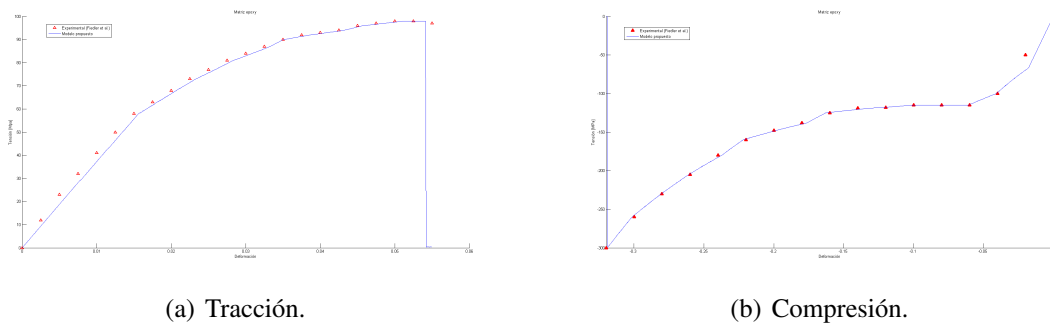


Figura 12: Respuesta del modelo constitutivo plástico frente a sollicitaciones uniaxiales.

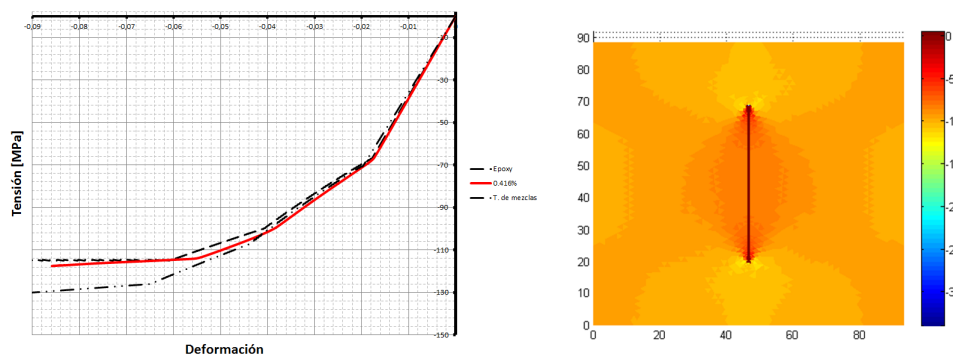


Figura 13: Respuesta del RVE sometido a compresión uniaxial.

6. CONCLUSIONES

Teniendo en vista estos resultados preliminares, el modelo multiescala propuesto tiene un buen ajuste para la predicción de las propiedades macroscópicas del nanocompuesto aunque para grandes volúmenes debe hacerse un análisis más detallado sobre la interfaz CNT-matriz. Entre las posibles soluciones, se puede considerar la implementación de código de X-FEM para considerar la fractura en la interfaz, o bien una matriz modelada mediante fuerzas de van der Waals adaptativas. El modelo de plasticidad propuesto tiene un buen funcionamiento para esfuerzos uniaxiales, aunque debe hacerse un estudio detallado sobre su comportamiento en corte con ensayos y simulaciones específicas. Se ha observado que el tiempo consumido para el análisis multiescala es muy elevado, por lo que se debe estudiar la paralelización del algoritmo para el análisis de problemas más grandes y con modelos de materiales más complejos.

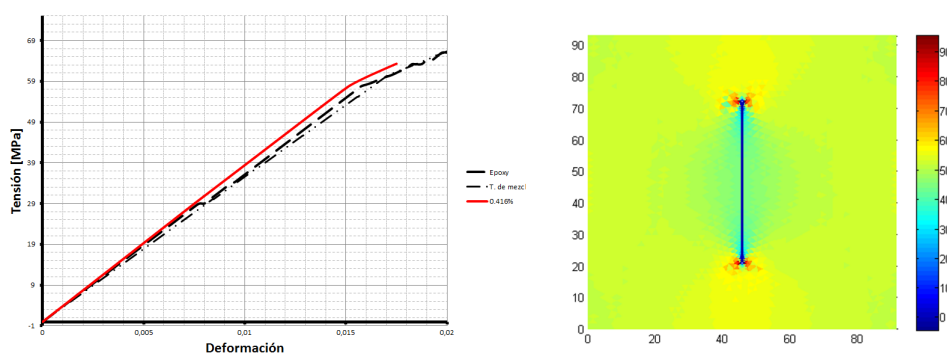


Figura 14: Respuesta del RVE sometido a tracción uniaxial.

REFERENCIAS

- Ayatollahi M., Shadlou S., y Shokrieh M. Multiscale modeling for mechanical properties of carbon nanotube reinforced nanocomposites subjected to different types of loading. *Composites structures*, 93:2250–2259, 2011.
- Barber A., Cohen S., y Wagner H. Measurement of carbon nanotube polymer interfacial strength. *Computational methods in applied mechanics and engineering*, 82:4140–4142, 2003.
- Chen K. *Matrix preconditioning techniques and applications*, volumen xx. Cambridge monographs on applied and computational mathematics, 2005.
- Chowdhury S. y Okabe T. Computer simulation of carbon nanotube pull-out from polymer by the molecular dynamics method. *Composites: Part A*, 38:747–754, 2007.
- Fiedler B., Gojny F., Wichmann M., Nolte M., y Schulte K. Fundamental aspects of nano reinforced composites. *Composites science and technology*, 13:699–715, 2006.
- Fischer H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Material science engineering C*, 23:763–772, 2003.
- Giusti S., Blanco P., Souza Neto E., y Feijó R. An assessment of the gurson yield criterion by a computational multiscale approach. *International journal of computed-aided engineering and software*, 26:281–301, 2008.
- Hill R. A self consistent mechanics of composites materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 12:213–222, 1965.
- Kulkarni M., Carnahan D., Kulkarni K., Qian D., y Abot J. Elastic response of a carbon nanotube fiber reinforced polymeric composite: a numerical and experimental study. *Composites: Part B*, 41:414–421, 2010.
- Lu W., Wu S., Hwang K., Jiang L., y Huang Y. A cohesive law for interfaces between multi-wall carbon nanotubes and polymers due to the van der waals interactions. *Computational methods in applied mechanics and engineering*, 197:3261–3267, 2008.
- Luccioni B., Oller S., y Danesi R. A plastic damage approach for confined concrete. 83:2238–2256, 1996.
- Mandel J. *Plasticité Classique et viscoplasticité*, volumen xx. CISM lecture notes, 1971.
- Melro A., Camanho P., Andrade Pires F., y Pinho S. Micromechanical analysis of polymer composites reinforced by unidirectional fibres: Part i - constitutive modelling. *International journal of solids and structures*, páginas xxx–xxx, 2013.
- Miehe C., Shoette J., y Schröder J. Computational micro macro transitions and overall moduli in the analysis of polycrystals at large strains. 16:372–382, 1999.

- Montazeri A., Javadpour J., Khavandi A., Tcharkhtchi A., y Mohajeri A. Mechanical properties of multi walled carbon nanotube/epoxy composites. 31:4202–4208, 2010.
- Otero F., Martínez X., Oller S., y Salomón O. Study and prediction of the mechanical performance of nanotube reinforced composites. *Composites structures*, 92:647–652, 2010.
- Shenderova O., Zhirnov V., y Brenner D. Carbon nanostructures. 27:227–356, 2002.
- Shokrieh M. y Rafiee R. On the tensile behavior of an embedded carbon nanotube in polymer matrix with non-bonded interphase region. *Composites structures*, 92:647–652, 2010.
- Souza Neto E. y Feijó R. *Variational foundations of multiscale constitutive models of solids: Small and large strain kinematical formulation*, volumen xx. xxx, 2008.
- Tsai J.L., Tzeng S.H., y Chiu Y.T. Characterizing elastic properties of carbon nanotubes/polyimide nanocomposites using multi-scale simulation. 41:106–115, 2010.
- Tschoegl N. Failure surface in principal stress space. *Journal of polymer science Part C: Polymer symposia*, 32:239–267, 1971.
- Yang S. y Cho M. Scale bridging method to characterize mechanical properties of nanoparticles/polymer nanocomposites. 93:043111–3, 2008.
- Yang S., Yu S., Kyoung W., Han D., y Cho M. Multiscale modeling of size-dependent elastic properties of carbon nanotube/polymer nanocomposites with interfacial imperfections. *Polymer*, 53:623–633, 2012.