TERCER SEMINARIO DE ECAMAT

Fenómenos de transporte en sólidos deformables: Teorías de Homogenización



Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles"

TERCER SEMINARIO DE ECAMAT

Fenómenos de transporte en sólidos deformables: Teorías de Homogenización

Seminario organizado por el Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles" y su Sección ECAMAT, de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, el 12 de junio de 2015



Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles" Buenos Aires, 2015

Ferreri, Juan Carlos

Tercer Seminario de Ecamat Fenómenos de transporte en sólidos deformables: teorías de homogenización / Juan Carlos Ferreri; compilado por Mauricio Chocrón; Cecilia Conti. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, 2016.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online ISBN 978-987-537-136-1

1. Ingeniería. I. Chocrón, Mauricio, comp. II
. Conti, Cecilia, comp. III. Título. CDD $620\,$

Fecha de catalogación: 14/01/2016

Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires

Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles" Director: Dr. Fausto Tulio Gratton

El presente trabajo se encuentra disponible sólo en versión electrónica

© Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires Av. Alvear 1711, 3º piso – 1014 Ciudad de Buenos Aires – Argentina

www.ciencias.org.ar

correo-e: info@ciencias.org.ar

La publicación de los trabajos de los Académicos y disertantes invitados se realiza bajo el principio de libertad académica y no implica ningún grado de adhesión por parte de otros miembros de la Academia, ni de ésta como entidad colectiva, a las ideas o puntos de vista de los autores.

ISBN 978-987-537-136-1

ÍNDICE

Ing. María Cecilia Conti: Apertura	.5
Dr. Martin I. Idiart: Breve introducción a la teoría de homogenización	6
In Memoriam: Dr. Roberto Gratton Ing. Juan C. Ferreri	16
Dres. Cristian J. Bottero y Martin I. Idiart: Propiedades Piezoeléctricas de Ferrocerámicos Microestructurados	19
Dres. Juan e. Ramos Nervi y Martín I. Idiart: Respuesta plástica de materiales policristalinos con Microporosidad presurizada	35
Ing. María Cecilia Conti: Palabras de Cierre	47
Galería de Imágenes del evento	48

APERTURA

MARÍA CECILIA CONTI

Buenas tardes,

En primer lugar, queremos agradecerles a todos los aquí presentes por haberse acercado a la Academia y sobre todo un agradecimiento muy especial al Dr. Martín Idiart y sus colaboradores por este Seminario que promete ser muy interesante y constituye un aporte muy valioso a las actividades del ECAMAT. A todos ustedes, una cordial bienvenida.

Queríamos comentarles estamos muy contentos porque hoy iniciamos nuestro Segundo Ciclo de conferencias del presente año. Y nada menos que con este grupo de profesionales tan destacado y de un espectro de disciplinas tan abarcativo. Y como mucho de ustedes saben, y en esto quiero hacer hincapié porque constituye uno de los principales objetivo del ECAMAT, hemos planteado este espacio como un lugar de intercambio de ideas y opiniones entre profesionales, científicos y tecnólogos con el propósito de favorecer los vínculos entre especialistas de diversas áreas promoviendo el conocimiento en el área de los fenómenos de transporte en calor y materia.

Ahora sí, sin quitarles más tiempo, damos comienzo a esta jornada.

El Dr. Idiart estará a cargo de la apertura del Seminario y nos brindará una introducción a la teoría de la homogenización. Luego el Ing. Ignacio Curto nos presentará el tema relacionado con el transporte iónico en electrolitos sólidos microestructurados.

Pasaremos a una pausa y comenzaremos la segunda parte del Seminario con unas palabras homenaje al Dr. Roberto Gratton a cargo del Ing. Juan Carlos Ferreri para luego continuar con el Ing. Cristian Bottero y su trabajo en propiedades piezoeléctricas de ferrocerámicos microestructurados.

Finalizaremos con la exposición del Ing. Juan Nervi sobre deformación plástica en materiales policristalinos con microporosidad presurizada.

Permítanme una vez más agradecerles a todos ustedes por la participación y desde ECAMAT les deseamos una agradable jornada.

5

¹ Ingeniera. CNEA. mconti@cnea.gov.ar

BREVE INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE HOMOGENIZACIÓN

Por MARTÍN I. IDIART¹

Resumen:

La teoría de homogenización provee un formalismo matemático que permite relacionar de manera rigurosa las propiedades macroscópicas de los materiales con sus propiedades microscópicas y microestructurales subyacentes. Se ofrece aquí una breve introducción a la teoría a través de su aplicación al problema de transferencia de calor.

Abstract:

The theory of homogenization provides a mathematical formalism that allows relating in a rigorous manner the macroscopic properties of materials with their underlying microscopic and microstructural properties. A brief introduction to the theory is presented here through its aplication to the problem of heat transfer.

1 Introducción

A escala macroscópica, la mayor parte de los materiales de uso tecnológico parecen espacialmente homogéneos. Sin embargo, a una escala inferior —típicamente del orden de los micrómetros— casi todos ellos exhiben complejas microestructuras conformadas por múltiples fases químicas. Piénsese, por ejemplo, en los aceros duales constituídos por una fase ferrítica y otra martensítica, en los hormigones constituídos por un agregado y un aglomerante, en los elastómeros compuestos constituídos por una matriz polimérica reforzada con partículas duras, o en espumas metálicas constituídas por una matriz metálica y poros. El comportamiento manifestado por estos materiales a escala macroscópica es pues una consecuencia del comportamiento propio de cada una de sus fases constitutivas y de la distribución espacial de las mismas. La teoría de homogenización provee un formalismo matemático que permite relacionar de manera rigurosa las propiedades macroscópicas de los materiales con sus propiedades microscópicas y microestructurales subyacentes.

Existen múltiples razones por las cuales resulta de sumo interés establecer relaciones entre propiedades macroscópicas y microscópicas. En primer lugar, tales relaciones multiescala permiten cualificar y cuantificar el rol que juegan las diversas características microscópicas en el comportamiento macroscópico e identificar así sistemas materiales con propiedades deseadas u optimizadas. En segundo lugar, el contar con relaciones multiescala facilita la descripción de respuestas complejas difíciles de describir de manera puramente fenomenológica. Es el caso de las respuestas hereditarias —tales como la elastoplasticidad y la ferroelectricidad— y de las respuestas dependientes de propiedades microestructurales que evolucionan en el tiempo, ya sea como consecuencia de fenómenos internos —tales como reacciones químicas— o externos —tales como la irradiación neutrónica.

¹Dr. Ing. Departamento de Aeronáutica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. martin.idiart@ing.unlp.edu.ar

La presente contribución ofrece una breve introducción a la teoría de homogenización a través de su aplicación al problema de transferencia de calor. La descripción matemática del problema a homogenizar se presenta en la Sección 2 y la homogenización propiamente se presenta luego en la Sección 3. La Sección 4 provee, a modo de ejemplo, expresiones explícitas para la conductividad térmica homogenizada de dos clases específicas de materiales heterogéneos, y, finalmente, la Sección 5 concluye la presentación con algunos comentarios finales. El lector interesado en exposiciones más detalladas de la teoría puede consultar las obras de Braides y Defranceschi (1998), Cioranescu y Donato (2000) y Milton (2002).

2 Transferencia de calor

Considérese un elemento estructural hecho de un material heterogéneo compuesto por N fases químicamente diferenciadas capaces de conducir calor siguiendo la ley de Fourier. Dicho elemento ocupa cierto dominio $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ que puede expresarse como la unión de los dominios $\Omega^{(r)}$ (r=1,...,N) ocupados por cada una de las fases constitutivas de suerte que $\Omega = \bigcup_{r=1}^N \Omega^{(r)}$. La distribución espacial de las distintas fases, o *microestructura*, puede describirse formalmente mediante funciones características definidas por

$$\chi^{(r)}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{x} \in \Omega^{(r)} \\ 0 & \text{caso contrario,} \end{cases}$$
 (1)

donde \mathbf{x} indica el vector posición de cada partícula del elemento estructural respecto a un sistema de referencia. Luego, la conductividad térmica del elemento estructural puede expresarse en términos de las conductividades térmicas $\mathbf{k}^{(r)}$ de cada una de las fases y del vector posición como

$$\mathbf{k}(\mathbf{x}) = \sum_{r=1}^{N} \chi^{(r)}(\mathbf{x}) \,\mathbf{k}^{(r)}.$$
 (2)

Para simplificar la exposición consideraremos el caso en que la temperatura en todo el borde del elemento estructural se mantiene constante mientras opera una distribución continua de fuentes y sumideros de calor dentro del elemento, la cual es independiente de la microestructura. Más aún, asumiremos condiciones estacionarias. Las ecuaciones de transferencia de calor para este caso son

$$\nabla \cdot \mathbf{q}(\mathbf{x}) = h(\mathbf{x}) \qquad \text{en } \Omega, \tag{3}$$

$$\mathbf{q}(\mathbf{x}) = -\mathbf{k}(\mathbf{x})\nabla T(\mathbf{x}) \qquad \text{en } \Omega, \tag{4}$$

$$T(\mathbf{x}) = 0$$
 en $\partial \Omega$, (5)

donde ∇ es el operador diferencial nabla, $\partial\Omega$ el borde del elemento estructural, \mathbf{q} el vector flujo de calor, T la temperatura y h la distribución de intensidades de las fuentes/sumideros. Por conveniencia, el valor de la temperatura en el borde del elemento se ha fijado en cero. Asumiremos que la distribución $h(\mathbf{x})$ es tal que la distribución de temperatura en el elemento es una función continua y acotada en $H^1(\Omega)$.

Evidentemente, la distribución de temperatura dentro del elemento estructural depende de la microestructura del material a través de las funciones características (1). Típicamente, estas funciones oscilan de manera muy complicada e inducen similares oscilaciones en el flujo de calor y en la distribución de temperatura. El período de estas oscilaciones está gobernado por la talla característica de las heterogeneidades del material. En la práctica, dicha talla suele ser mucho menor que la talla característica del elemento estructural. Piénsese, por ejemplo, en una viga metálica con dimensiones características del orden del metro, cuya microestructura está compuesta por granos monocristalinos y partículas de segundas fases con dimensiones características del orden del micrométro.

3 Homogenización

La teoría de homogenización permite derivar de manera rigurosa un problema aproximadamente equivalente al problema definido por las ecuaciones (3)-(5) pero con una conductividad térmica homogénea que no depende de la posición. El primer paso en la homogenización
de un problema consiste en identificar un *elemento de volumen representativo* del material
original que posea las principales características microestructurales del mismo. Este elemento
representativo puede ser tan complicado como se requiera. Luego, se asume que el elemento estructural en su totalidad consiste en una distribución *periódica* de dicho elemento de
volumen, y se evalúa la solución del problema estructural en el límite cuando la relación entre el período microestructural y la talla característica del elemento estructural tiende a cero
—véase la figura 1.

Formalmente, sea $\mathbf{k}(\mathbf{x})$ una conductividad térmica periódica cuya celda unitaria $\Omega_{\#}$ corresponde al elemento de volumen representativo, y sea $\mathbf{k}^{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \mathbf{k}(\mathbf{x}/\varepsilon)$ una sucesión de conductividades parametrizada por ε . La talla de la celda unitaria asociada a cada $\mathbf{k}^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ es pues $\varepsilon |\Omega_{\#}|$. Es decir que el período de oscilación espacial de las conductividades $\mathbf{k}^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ decrece conforme decrece el parámetro ε . Para cada valor de ε , el flujo de calor y la distribución de temperatura dentro del elemento estructural son solución de las ecuaciones de transferencia de calor

$$\nabla \cdot \mathbf{q}^{\varepsilon}(\mathbf{x}) = h(\mathbf{x}) \qquad \text{en } \Omega, \tag{6}$$

$$\mathbf{q}^{\varepsilon}(\mathbf{x}) = -\mathbf{k}^{\varepsilon}(\mathbf{x})\nabla T^{\varepsilon}(\mathbf{x}) \qquad \text{en } \Omega, \tag{7}$$

$$T^{\varepsilon}(\mathbf{x}) = 0$$
 en $\partial\Omega$. (8)

Evaluar la solución de este sistema de ecuaciones diferenciales en el límite $\varepsilon \to 0$ no es trivial. Para ello se han propuestos diversas herramientas matemáticas. En este trabajo utilizaremos la denominada *convergencia en dos escalas* propuesta por Allaire (1992). Esta herramienta se apoya en un teorema que establece que toda sucesión de funciones acotadas en un determinado espacio funcional converge en dos escalas a una función límite y, más aún, que la sucesión de los gradientes correspondientes también converge en dos escalas a un gradiente límite. La definición de convergencia en dos escalas es la siguiente:

Definición. Una sucesión de funciones $T^{\varepsilon}(\mathbf{x}) \in L^{2}(\Omega)$ converge en dos escalas a un límite $T^{0}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \in L^{2}(\Omega \times \Omega_{\#})$ si satisface la igualdad

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int_{\Omega} T^{\varepsilon}(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x}, \mathbf{x}/\varepsilon) \, d\mathbf{x} = \int_{\Omega} \langle T^{0}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle \, d\mathbf{x}, \tag{9}$$

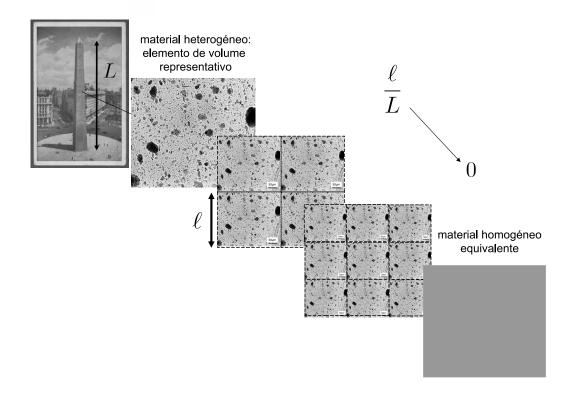


Figura 1: Transferencia de calor en un elemento estructural heterogéneo: proceso de homogenización.

donde

$$\langle f(\mathbf{y}) \rangle = \frac{1}{|\Omega_{\#}|} \int_{\Omega_{\#}} f(\mathbf{y}) \, d\mathbf{y},$$
 (10)

para toda función suave $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ $\Omega_{\#}$ -periódica en \mathbf{y} .

La convergencia en dos escalas significa pues que una sucesión de funciones de una sola variable espacial $T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ converge — en el sentido de la igualdad (9)— a una función límite $T^{0}(\mathbf{x},\mathbf{y})$ de dos variables espaciales. Nótese que la operación (10) arroja el valor promedio de una función sobre la celda unitaria $\Omega_{\#}$ asociada a la periodicidad de las funciones φ en la segunda variable.

Con esta definición formal de convergencia en dos escalas, el teorema arriba mencionado puede enunciarse de la siguiente manera:

Teorema. Sea $T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ una sucesión acotada en $H^{1}(\Omega)$. Luego, $T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ converge en dos escalas a un límite $T^{0}(\mathbf{x}) \in H^{1}(\Omega)$ y $\nabla T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ converge en dos escalas a un límite $\nabla T^{0}(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{y}}T^{1}(\mathbf{x},\mathbf{y})$ con $T^{1}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \in L^{2}[\Omega;H^{1}_{\#}(\Omega_{\#})]$.

Nótese que, de acuerdo a este teorema, el límite de la sucesión de gradientes de $T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ no es el gradiente del límite de la sucesión de $T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$. En efecto, mientras que la sucesión de funciones $T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ converge en dos escalas a una función $T^{0}(\mathbf{x})$ de una sola variable espacial, la sucesión de gradientes $\nabla T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ converge en dos escalas a una función vectorial $\nabla T^{0}(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{y}} T^{1}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ de dos variables espaciales, con $T^{1}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ $\Omega_{\#}$ -periódica en \mathbf{y} .

Este teorema permite evaluar la solución del problema definido por las ecuaciones (6)-(8) en el límite $\varepsilon \to 0$. Para ello, comenzamos por escribir el problema en su formulación débil:

$$\int_{\Omega} \left\{ \nabla \cdot \left[\mathbf{k}^{\varepsilon}(\mathbf{x}) \nabla T^{\varepsilon}(\mathbf{x}) \right] + h(\mathbf{x}) \right\} \varphi(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} = 0 \quad \forall \varphi(\mathbf{x}) \in H_0^1(\Omega).$$
 (11)

Vale decir, la distribución de temperatura $T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ que anula la integral para toda función $\varphi(\mathbf{x})$ perteneciente al espacio funcional $H_0^1(\Omega)$ es aquella que satisface el sistema de ecuaciones diferenciales (6)-(8). Utilizando el teorema de la divergencia y el hecho de que la conductividad térmica $\mathbf{k}^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ es un tensor simétrico, la ecuación (11) puede escribirse como

$$\int_{\Omega} \nabla T^{\varepsilon}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{k}^{\varepsilon}(\mathbf{x}) \nabla \varphi(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} = \int_{\Omega} h(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \quad \forall \varphi(\mathbf{x}) \in H_0^1(\Omega).$$
 (12)

En vistas de que esta igualdad debe cumplirse para toda función $\varphi(\mathbf{x}) \in H_0^1(\Omega)$, debe cumplirse para la subclase de funciones

$$\varphi(\mathbf{x}) = \varphi_0(\mathbf{x}) + \varepsilon \varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}/\varepsilon), \tag{13}$$

donde las funciones φ_1 son $\Omega_\#$ -periódicas en la segunda variable. El gradiente de esta clase de funciones está dado por

$$\nabla \varphi(\mathbf{x}) = \nabla \varphi_0(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{v}} \varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}/\varepsilon) + \varepsilon \nabla_{\mathbf{x}} \varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}/\varepsilon), \tag{14}$$

donde $\nabla_{\mathbf{x}}$ y $\nabla_{\mathbf{y}}$ denotan el gradiente parcial de la función φ_1 respecto a la primera y a la segunda variable, respectivamente. Nótese que, como consecuencia de la regla de la cadena, el gradiente $\nabla_{\mathbf{x}}\varphi_1$ está multiplicado por ε pero no así el gradiente $\nabla_{\mathbf{y}}\varphi_1$. Nótese también que la periodicidad de las funciones φ_1 es la misma que la de la conductividad $\mathbf{k}^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ del medio. Introduciendo la expresión (13) en la expresión (12) obtenemos

$$\int_{\Omega} \nabla T^{\varepsilon}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{k}(\mathbf{x}/\varepsilon) \left[\nabla \varphi_{0}(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{y}} \varphi_{1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}/\varepsilon) + \varepsilon \nabla_{\mathbf{x}} \varphi_{1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}/\varepsilon) \right] d\mathbf{x} =$$

$$\int_{\Omega} h(\mathbf{x}) \left[\varphi_{0}(\mathbf{x}) + \varepsilon \varphi_{1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}/\varepsilon) \right] d\mathbf{x}, \quad (15)$$

que en el límite $\varepsilon \to 0$ implica la igualdad

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int_{\Omega} \nabla T^{\varepsilon}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{k}(\mathbf{x}/\varepsilon) \left[\nabla \varphi_0(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{y}} \varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}/\varepsilon) \right] d\mathbf{x} = \int_{\Omega} h(\mathbf{x}) \varphi_0(\mathbf{x}) d\mathbf{x}.$$
 (16)

De acuerdo al teorema arriba mencionado, la sucesión de temperaturas $T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ converge en dos escalas a un límite $\overline{T}(\mathbf{x})$, y la sucesión de gradientes $\nabla T^{\varepsilon}(\mathbf{x})$ converge en dos escalas a un límite $\nabla \overline{T}(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{y}} T'(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ con $T'(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ $\Omega_{\#}$ -periódica en la segunda variable. Luego, en vistas de que $\mathbf{k}(\mathbf{y})$ y $\varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ son $\Omega_{\#}$ -periódicas en \mathbf{y} , la igualdad (16) implica que

$$\int_{\Omega} \left\langle \left[\nabla \overline{T}(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{y}} T'(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \right] \cdot \mathbf{k}(\mathbf{y}) \left[\nabla \varphi_0(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{y}} \varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \right] \right\rangle d\mathbf{x} = \int_{\Omega} h(\mathbf{x}) \varphi_0(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (17)$$

donde se ha evaluado el límite. Resta determinar las funciones límites $\overline{T}(\mathbf{x})$ y $T'(\mathbf{x}, \mathbf{y})$. Para ello, escribimos esta última igualdad como

$$\int_{\Omega} \langle \mathbf{k}(\mathbf{y}) \nabla_{\mathbf{y}} \left[\nabla \overline{T}(\mathbf{x}) \mathbf{y} + T'(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \right] \cdot \left[\nabla \varphi_0(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{y}} \varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \right] \rangle d\mathbf{x} = \int_{\Omega} h(\mathbf{x}) \varphi_0(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (18)$$

donde se ha utilizado una vez más la simetría de la conductividad térmica k. Luego, denotando

$$T(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \nabla \overline{T}(\mathbf{x})\mathbf{y} + T'(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad \mathbf{y} \quad \mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\mathbf{k}(\mathbf{y})\nabla_{\mathbf{y}}T(\mathbf{x}, \mathbf{y}),$$
 (19)

la igualdad (18) puede escribirse como

$$\int_{\Omega} \left[\langle \mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle \cdot \nabla \varphi_0(\mathbf{x}) + \langle \mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \cdot \nabla_{\mathbf{y}} \varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle + h(\mathbf{x}) \varphi_0(\mathbf{x}) \right] d\mathbf{x} = 0.$$
 (20)

Finalmente, integrando por partes se obtiene

$$\int_{\Omega} \left[\nabla \cdot \langle \mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle - h(\mathbf{x}) \right] \varphi_0(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} + \int_{\Omega} \langle \nabla_{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \, \varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle \, d\mathbf{x} = 0.$$
 (21)

El hecho de que esta igualdad deba cumplirse para toda función φ_0 y para toda función φ_1 implica dos sistemas de ecuaciones para las distribuciones de temperatura macroscópica $\overline{T}(\mathbf{x})$ y microscópica $T(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ que se describen a continuación.

Distribución de temperatura microscópica. En virtud de las identidades (19) y del hecho de que la igualdad (21) deba cumplirse para toda función φ_1 se deduce que la distribución de temperatura microscópica dentro de cada celda unitaria es solución del sistema de ecuaciones

$$\nabla_{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \qquad \text{en } \Omega \times \Omega_{\#}, \tag{22}$$

$$\mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\mathbf{k}(\mathbf{y}) \nabla_{\mathbf{y}} T(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \qquad \text{en } \Omega \times \Omega_{\#}, \tag{23}$$

$$T(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \nabla \overline{T}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{y} + T'(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \qquad \text{en } \Omega \times \Omega_{\#}, \tag{24}$$

$$T'(\mathbf{x}, \cdot) \Omega_{\#}$$
-periódica. (25)

Este sistema de ecuaciones describe un problema de transferencia de calor a través de un medio heterogéneo periódico e infinitamente extenso sujeto a un gradiente de temperatura macroscópico $\nabla \overline{T}(\mathbf{x})$. Nótese que este problema local debe integrarse en la variable espacial y solamente y que no depende explícitamente de las fuentes de calor ni de las condiciones de borde presentes en el problema original definido por las ecuaciones (6)-(8).

La linealidad del sistema implica que la función $T'(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ depende linealmente de $\nabla \overline{T}(\mathbf{x})$. En consecuencia, el gradiente de temperatura microscópico puede escribirse en términos del gradiente de temperatura macroscópico como

$$\nabla_{\mathbf{y}} T(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \nabla \overline{T}(\mathbf{x}) + \nabla_{\mathbf{y}} T'(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{A}(\mathbf{y}) \nabla \overline{T}(\mathbf{x}), \tag{26}$$

donde $\mathbf{A}(\mathbf{y})$ es un tensor de concentración que depende exclusivamente de la conductividad térmica microscópica $\mathbf{k}(\mathbf{y})$ y del vector posición \mathbf{y} dentro de la celda unitaria. De la misma manera, el flujo de calor microscópico puede escribirse como

$$\mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\mathbf{k}(\mathbf{y})\mathbf{A}(\mathbf{y})\nabla \overline{T}(\mathbf{x}). \tag{27}$$

Distribución de temperatura macroscópica. La periodicidad de la función $T'(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ implica que

$$\langle \nabla_{\mathbf{y}} T'(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle \nabla_{\mathbf{y}} T(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle = \nabla \overline{T}(\mathbf{x}).$$
 (28)

Vale decir, el gradiente de temperatura macroscópico en un punto x del elemento estructural es igual al promedio volumétrico local del gradiente de temperatura microscópico asociado a dicho punto. Por otro lado, el promedio local del flujo de calor microscópico (27) puede escribirse como

$$\langle \mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle = -\langle \mathbf{k}(\mathbf{y}) \mathbf{A}(\mathbf{y}) \rangle \nabla \overline{T}(\mathbf{x}).$$
 (29)

Esta igualdad representa una ley de Fourier macroscópica u homogenizada del material heterogéneo. En efecto, el promedio del flujo de calor microscópico representa el flujo de calor macroscópico $\overline{\mathbf{q}}(\mathbf{x})$ y el tensor que relaciona dicho flujo con el gradiente de temperatura macroscópico representa una conductividad térmica macroscópica \mathbf{k} :

$$\overline{\mathbf{q}}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{q}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rangle \quad \mathbf{y} \quad \widetilde{\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k}(\mathbf{y}) \mathbf{A}(\mathbf{y}) \rangle.$$
 (30)

Finalmente, en virtud de las igualdades (30) y del hecho de que la igualdad (21) deba cumplirse para toda función φ_0 se deduce que la distribución de temperatura macroscópica en el elemento estructural es solución del sistema de ecuaciones

$$\nabla \cdot \overline{\mathbf{q}}(\mathbf{x}) = h(\mathbf{x}) \qquad \text{en } \Omega, \tag{31}$$

$$\overline{\mathbf{q}}(\mathbf{x}) = -\widetilde{\mathbf{k}}\nabla \overline{T}(\mathbf{x}) \qquad \text{en } \Omega, \tag{32}$$

$$\overline{T}(\mathbf{x}) = 0$$
 en $\partial\Omega$. (33)

Este sistema de ecuaciones describe un problema de transferencia de calor a través de un elemento estructural homogéneo con conductividad térmica \mathbf{k} sujeto a una distribución continua de fuentes y sumideros con intensidad $h(\mathbf{x})$ y una temperatura constante e igual a cero en todo el borde del elemento. Este sistema debe integrarse en la variable espacial \mathbf{x} . En consecuencia, la homogenización aproxima el problema original definido por las ecuaciones (6)-(8) con coeficientes fuertemente oscilantes por dos problemas acoplados definidos en dos escalas espaciales separadas. Nótese que la conductividad térmica \mathbf{k} dada por la expresión (30)₂ no depende de las fuentes de calor ni de las condiciones de borde presentes en el problema macroscópico. Este tensor puede considerarse pues una propiedad constitutiva del material homogenizado.

Conductividad térmica macroscópica u homogenizada. A diferencia del flujo de calor y del gradiente de temperatura, la conductividad térmica macroscópica *no es igual* al simple

promedio volumétrico de las conductividades microscópicas sino a un promedio ponderado (30)₂. Este promedio puede reescribirse como

$$\widetilde{\mathbf{k}} = \sum_{r=1}^{N} c^{(r)} \mathbf{k}^{(r)} \mathbf{A}^{(r)}, \tag{34}$$

donde $c^{(r)} = \langle \chi^{(r)}(\mathbf{y}) \rangle$ es la fracción volumétrica de la fase r y $\mathbf{A}^{(r)} = \langle \chi^{(r)}(\mathbf{y}) \mathbf{A}(\mathbf{y}) \rangle$ es el promedio volumétrico del tensor de concentración $\mathbf{A}(\mathbf{y})$ sobre dicha fase. Nótese que estas magnitudes satisfacen las igualdades

$$\sum_{r=1}^{N} c^{(r)} = 1 \quad \mathbf{y} \quad \sum_{r=1}^{N} c^{(r)} \mathbf{A}^{(r)} = \mathbf{I},$$
 (35)

donde I denota el tensor identidad.

La determinación de la conductividad macroscópica se reduce pues a la determinación de los N tensores de concentración $\mathbf{A}^{(r)}$ asociados a cada fase constitutiva del elemento de volumen representativo. Esto último requiere resolver el problema de transferencia de calor microscópico definido por las ecuaciones (22)-(25). En la práctica, este problema suele resolverse mediante el uso de técnicas numéricas tales como el método de los elementos finitos o el método de transformada rápida de Fourier. Sin embargo, en muchas ocasiones la microestructura real puede idealizarse con suficiente precisión como una microgeometría tal que el problema de transferencia de calor microscópico pueda ser resuelto de manera analítica. En ese caso se dice que la microgeometría es "resoluble". En la sección siguiente se dan dos ejemplos de este tipo de modelos de particular importancia para la ciencia y la técnica.

4 Ejemplos

A modo de ejemplo, en esta sección se consideran dos tipos de materiales bifásicos compuestos por fases isótropas con conductividades $\mathbf{k}^{(r)} = k^{(r)}\mathbf{I}$ (r = 1, 2).

4.1 Materiales estratificados: laminado bifásico

Un laminado bifásico es un elemento de volumen representativo en el que dos fases se disponen en láminas planas con un vector normal $\mathbf n$ común —véase la figura 2a—, muy utilizado para modelar materiales estratificados. Esta microgeometría posee isotropía transversa alrededor de la dirección $\mathbf n$. Luego, si las conductividades térmicas de las fases son isótropas, la conductividad térmica del laminado es isótropa transversa. En este caso, puede demostrarse que el gradiente de temperatura microscópico (26) debe ser constante por fase y los tensores $\mathbf A^{(r)}$ pueden calcularse de manera analítica —véase, por ejemplo, Milton (2002). La conductividad térmica macroscópica resultante está dada por

$$\widetilde{\mathbf{k}} = \widetilde{k}_n \, \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} + \widetilde{k}_t \, (\mathbf{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}),$$
 (36)

donde

$$\widetilde{k}_n = \left(\frac{c^{(1)}}{k^{(1)}} + \frac{c^{(2)}}{k^{(2)}}\right)^{-1} \quad \text{y} \quad \widetilde{k}_t = c^{(1)}k^{(1)} + c^{(2)}k^{(2)}$$
(37)

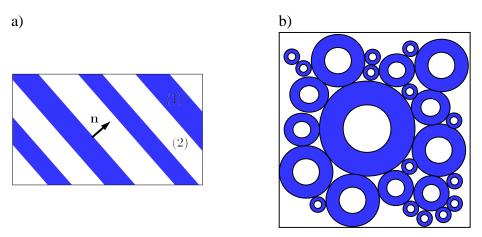


Figura 2: Algunas microestructuras: a) laminado, b) ensamblaje de esferas.

representan las conductividades del laminado en las direcciones normal y transversal a las láminas. En estas expresiones, $c^{(r)}$ y $k^{(r)}$ denotan la concentración volumétrica y la conductividad térmica de cada fase. Las conductividades macroscópicas normal y transversal corresponden pues al promedio armónico y aritmético, respectivamente, de las conductividades locales. Esto es consecuencia de que en el primer caso las láminas se combinan en serie mientras que en el segundo lo hacen en paralelo. Si una de las fases es térmicamente aislante, la conductividad normal del laminado es nula pero la conductividad transversal permanece finita.

4.2 Materiales con dispersión de segunda fase: ensamblaje de esferas

El "ensamblaje de esferas" es un elemento de volumen representativo, originalmente propuesto por Hashin & Shtrikman (1962), muy utilizado para modelar materiales con dispersiones de segundas fases. Consiste en un conjunto infinito de esferas compuestas homotéticas de todos los tamaños posibles que llenan completamente el elemento de volumen —véase la figura 2b. En este caso, los tensores $\mathbf{A}^{(r)}$ pueden calcularse de manera analítica a partir del analísis de una sola esfera compuesta —véase, por ejemplo, Milton (2002). La conductividad térmica macroscópica resultante está dada por

$$\widetilde{k} = k^{(1)} + \frac{3k^{(1)}(k^{(2)} - k^{(1)})c^{(2)}}{3k^{(1)} + (k^{(2)} - k^{(1)})c^{(1)}},$$
(38)

donde la matriz ha sido identificada como la fase r=1 y las inclusiones como la fase r=2. Este resultado es independiente de la posición específica de cada esfera, de manera que puede considerarse representativo de materiales con una dispersión aleatoria y polidispersa de inclusiones de segunda fase. Nótese que la expresión (38) se reduce a las conductividades de cada fase en los límites $c^{(1)}=1-c^{(2)}=1$ y $c^{(2)}=1-c^{(1)}=1$. En consecuencia, este modelo predice que las inclusiones percolan al ocupar una concentración volumétrica del ciento por ciento. De cualquier modo, las predicciones arrojadas por este modelo pueden diferir notoriamente del simple promedio volumétrico de las conductividades locales, aproximación comunmente denominada "regla de las mezclas", siendo la diferenciación más notoria conforme aumenta el contraste constitutivo entre las dos fases. En el caso de un material compuesto

por inclusiones térmicamente aislantes ($k^{(2)} = 0$) la expresión (38) se reduce a

$$\widetilde{k} = \frac{1 - c^{(2)}}{1 + c^{(2)}/2} k^{(1)},$$
(39)

mientras que en el caso de un material compuesto por inclusiones idealmente conductoras $(k^{(2)} \to \infty)$ la expresión se reduce a

$$\widetilde{k} = \frac{1 + 2c^{(2)}}{1 - c^{(2)}} k^{(1)}. (40)$$

5 Comentarios finales

La teoría de homogenización en sus formulaciones más generales permite estudiar una amplia gama de respuestas materiales de diversa complejidad. El problema de la transferencia de calor considerado en esta contribución es probablemente el más sencillo. La aplicación de la teoría de homogenización a dos problemas complejos que involucran respuestas materiales no lineales es precisamente el objeto de las contribuciones que se presentan a continuación.

Apéndice: espacios funcionales

Los espacios funcionales utilizados en las derivaciones son

- $L^2(\Omega) = \{ T(\mathbf{x}) \mid T : \Omega \to \mathbb{R} \land T(\mathbf{x}) \text{ es medible } \land \int_{\Omega} T(\mathbf{x})^2 d\mathbf{x} < \infty \}$
- $L^2(\Omega \times \Omega_\#) = \{ T(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \mid T : \Omega \times \Omega_\# \to \mathbb{R} \wedge T(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \text{ es medible } \wedge \int_{\Omega} \int_{\Omega_\#} T(\mathbf{x}, \mathbf{y})^2 \mathrm{d}\mathbf{y} \mathrm{d}\mathbf{x} < \infty \}$
- $H^1(\Omega) = \{ T(\mathbf{x}) \mid T(\mathbf{x}) \in L^2(\Omega) \land \partial T / \partial x_i(\mathbf{x}) \in L^2(\Omega), \ i = 1, 2, 3 \}$
- $\bullet \ H^1_0(\Omega) = \{T(\mathbf{x}) \in H^1(\Omega) \mid T(\mathbf{x}) = 0 \quad \text{on} \quad \partial \Omega \}$

Reconocimientos. Este trabajo fue parcialmente financiado por la Universidad Nacional de La Plata a través del proyecto I-2013-179 "Determinación de correlaciones microestructura-macropropiedades en materiales heterogéneos mediante métodos multiescala".

Referencias

- [1] Allaire, G., 1992. Homogenization and two-scale convergence. SIAM Journal of Mathematical Analysis 23, 1482–1518.
- [2] Braides, A., Defranceschi, A., 1998. Homogenization of multiple integrals. Oxford University Press, Oxford, Reino Unido.
- [3] Cioranescu, D., Donato, P., 2000. An introduction to homogenization. Oxford University Press, Oxford, Reino Unido.
- [4] Hashin, Z., Shtrikman, S., 1962. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. Journal of Applied Physics 33, 3125–3131.
- [5] Milton, G.W., 2002. The theory of composites. Cambridge Unviersity Press, Cambridge, Reino Unido.

In Memoriam

Dr. Roberto Gratton



El Dr. Roberto Gratton, quien fuera colega y amigo, falleció el 7 de noviembre de 2014, día del cierre de la XIII versión de la reunión Fluidos realizada en el IFAS, UNCPBA en Tandil, la que él cofundara. Aun cuando estaba jubilado desde hacía ya un par de años, él siguió sus tareas con nuevas ideas y pensando siempre en el desarrollo profesional de quienes lo rodeaban. Porque así era Roberto: imaginaba, creaba, convocaba, trabajaba codo a codo, y luego, cuando ya el proyecto y la gente había madurado lo suficiente, dejaba que otros así formados pudieran continuar y progresar con el mismo, para dedicarse a buscar una nueva vacancia o una nueva necesidad ya sea en el ambiente científico como

institucional.

Roberto fue hijo de un destacado astrofísico italiano que vino a nuestro país y desarrolló parte de su trabajo en los observatorios de Córdoba y La Plata, donde pasó parte de su infancia. Volvió posteriormente a Italia, donde completó sus estudios doctorales en la Universidad de Roma y mantuvo siempre profundos vínculos afectivos con esa Universidad. Sus trabajos en confinamiento inercial de plasmas por láser para producir fusión nuclear controlada le ganaron reconocimiento internacional en un área en aquél entonces incipiente. Decide volver a la Argentina. Su retorno, no exento de dificultades y problemas, que él nunca mencionaba, fue gran parte debido a su deseo de contribuir al progreso de la ciencia en nuestro país. Luego de su retorno, se desempeñó como profesor en la Universidad de Buenos Aires donde dirigió el trabajo experimental del Laboratorio de Física del Plasma de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA, actualmente INFIP, un instituto del CONICET. Allí formó un importante número de discípulos, muchos de los cuales irían con él a Tandil, donde se radicó en 1981. En ese momento se deseaba promover de esta manera el desarrollo de laboratorios de investigación en Física en la Facultad de Ciencias Exactas. Como parte de esa iniciativa se construyó en 1983 un edificio y creó y dirigió el centro de investigación, que hoy se denomina Instituto de Física Arroyo Seco (IFAS). A partir de entonces su compromiso y voluntad de trabajo se encaminaron a desarrollar y apoyar una amplia serie de acciones en los varios cargos que ocupó dentro de la Universidad. Entre estos cargos podemos mencionar los siguientes de manera casi cronológica y no exhaustiva: a) Director del Departamento de Física de la FCEx (1987-1992), b) Decano de la FCEx (1992-1998), c) Secretario de Ciencia, Arte y Tecnología de la UNCPBA (2001-2006), d) Consejero Superior (2007-2008), y e) desde 1988 a 1999 integró el Directorio de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. Desde 1974 fue miembro de la Carrera del Investigador del CONICET, donde llegó a ser Investigador Superior.

Pero más allá de los cargos que desempeñó, fue la cantidad de iniciativas e impacto de las mismas lo que caracterizó su actividad. Algunas de éstas son las siguientes:1) Fundó y dirigió el actual IFAS-UNCPBA (1990-1998); 2) Fue mentor de varias líneas de investigación, que van desde la física del plasma, los fluidos y los láseres, hasta la física ambiental; 3) Dirigió 13 tesis doctorales, y formó decenas de investigadores en

varios temas de la física actual; 4) Promovió la creación de otros institutos de investigación en la FCEx, tales como el Isistan, el Pladema y el de Ecosistemas; 5) Organizó las actividades de investigación en toda la UNCPBA bajo un esquema de Núcleos de Investigación. Esto permitió establecer un sistema equitativo de financiación de estas actividades, el cual hoy permanece en vigencia; 6) Promovió la creación del Doctorado en Física. Este fue el primer doctorado de la UNCPBA; 7) Promovió el desarrollo de la unidad de extensión universitaria de Quequén; 8) Creó en 1989 la revista "Anales de la AFA", la cual condujo con gran dedicación y esfuerzo hasta 2010; 9) En 1989 creóe impulsó, junto a otros investigadores, la Reunión Bienal de Fluidos, cuya XIIIedición se realizara nuevamente en Tandil en 2014 y 10) Conjuntamente con quien habla organizó la ECAMAT'92, Primera Escuela de Posgrado en Transferencia de Calor y Materia en la UNCPBA, como acredita el extracto que sigue. Por ello y aquí este homenaje.





Además de haber llevado adelante muchas iniciativas en su carrera, el Dr. Roberto Gratton también ha dejado una impronta imborrable en todos los que tuvimos la fortuna de conocerlo personalmente. Su actitud franca e intelectualmente honesta siempre dio lugar a una relación afectuosa con quienes lo conocieron. *Era una buena persona.*

Todo su accionar fue siempre innovador y fundacional. Su humildad y dedicación al trabajo lo llevó siempre a apoyar y poner en marcha proyectos e iniciativas a los que su clara visión consideró como de relevancia para construir un sólido futuro para las instituciones a las que perteneció, la ciencia en general y para nuestro país. Toda su actividad la hizo pensando más en los demás que en la búsqueda de logros y reconocimientos personales.

Es por todo esto que la vida y obra del Dr. Roberto Gratton trasciende y se proyecta hacia las generaciones siguientes. Su grandeza moral y humildad ante sus importantes logros son un espejo inspirador para los que deben continuar en el

trabajo de desarrollar la ciencia en nuestro país. Desde el 23 de abril de 2015 el IFAS lleva su nombre.

Semblanza basada parcialmente en palabras de su discípulo, el Dr. Javier Diez, el 23/04/2015 en el acto de imposición del nombre "Dr. Roberto Gratton" al IFAS-UNCPBA.

Ingeniero Juan C. Ferreri

PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS DE FERROCERÁMICOS MICROESTRUCTURADOS

Por CRISTIAN J. BOTTERO¹ y MARTÍN I. IDIART²

Resumen:

En este trabajo se establecen relaciones entre la histéresis 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 todos las características comunmente deseadas 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 al estudio de la influencia de las partículas magnéticas y de microcavidades en la electrodeformabilidad de titanato zirconato de plomo. En particular, se evalúa el rol de las fluctuaciones en la polarización remanente en las propiedades piezoeléctricas de los compuestos.

Abstract:

Theoretical estimates are given for the overall dissipative response of ferroelectric ceramics with second-phase inclusions, under arbitrary electromechanical 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. By way of example, the theory is used to study the influence of metallic particles and of microcavities on the electro-deformability of a lead zirconate titanate. In particular, the role of remanent polarization fluctuations on the piezoelectric properties is assessed.

¹Mag. Ing., Departamento de Aeronáutica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). cristian.bottero@ing.unlp.edu.ar

²Dr. Ing., Departamento de Aeronáutica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). martin.idiart@ing.unlp.edu.ar

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 (BaTiO₃) y el titanato zirconato de plomo (PbZr $_x$ Ti $_{1-x}$ 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 cerámicas ferroeléctricas con inclusiones metálicas (ej., Duan et al., 2000; Zhang et al., 2010; Ning et al., 2012) y de cerámicos ferroeléctricos con porosidad controlada (ej., Piazza et al., 2010). En la práctica, si se desea utilizar estos materiales en el rango piezoeléctrico, es necesario realizar un proceso de polarización de los especímenes a partir del estado virgen. Este proceso consiste generalmente en la aplicación de un campo eléctrico por un tiempo determinado. Al ser expuestos a intensidades de campo eléctrico suficientemente altas, todos estos materiales compuestos manifiestan una gran histéresis y disipación eléctrica como consecuencia del cambio de polarización espontánea producido en la fase ferroeléctrica (véase, por ejemplo, Damjanovic, 2006).

En general, los materiales ferroeléctricos son modelados como aislantes aunque en realidad son semiconductores con una alta resistencia eléctrica. Defectos en la red cristalina como átomos de impurezas y vacancias tienden a acumularse en los bordes de grano del cerámico dieléctrico (Randle et al., 2006; Priester et al., 2013), favoreciendo la conductividad eléctrica. El efecto de la conductividad eléctrica en la dispersión y atenuación de ondas acústicas en materiales semiconductores piezoeléctricos es un fenómeno bien conocido y estudiado (Auld, 1969; Wauer et al., 1997; Yang et al., 2005). Además, el movimiento de los defectos cargados estabilizan cierta configuración de dominio, lo que genera un campo eléctrico residual que se opone al cambio de la polarización cuando se aplica un campo eléctrico externo. La polarización y las cargas eléctricas interactúan a través del potencial electroestático en el material de manera no trivial.

Si bien existen estudios que intentan introducir la influencia de la conductividad y la presencia de cargas libres en el material, por ejemplo, introduciendo la densidad de carga en el material como una variable del problema (Xias y Bhattacharya, 2008; Schwaab y Kamlah, 2013) o considerando la conductividad en el borde de grano (Wang y Kamlah, 2014), este trabajo no considera el efecto de las cargas libres y se centra en el estudio de la relación de los procesos disipativos en los materiales compuestos a partir de su composición y microestructura, estudiando dicha dependencia mediante una teoría de homogenización basada en 'microgeometrías resolubles'. Particularmente, el foco de los resultados se centra en la obtención de los coeficientes piezoeléctricos para distintas configuraciones materiales.

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 constituído por una matriz continua y 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 $\Omega^{(r)}\subset\Omega$ (r=1,2) tal que $\Omega=\cup_{r=1}^2\Omega^{(r)}$. 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 electromecánicas únicamente. Estas interacciones pueden representarse por un potencial electroestático $\hat{\phi}$ aplicado via un electrodo ubicado en una porción $\partial\Omega_v$ de la superficie del cuerpo $\partial\Omega$ y via un desplazamiento $\hat{\bf u}$ de la porción $\partial\Omega_u$ de la superficie del cuerpo.

Por simplicidad, se desprecian la posible presencia de cargas libres dentro del material en la respuesta ferroeléctrica local. Las ecuaciones que gobiernan el problema son pues —véase, por ejemplo, Kamlah (2001)—

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

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad \mathbf{y} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \nabla \otimes_{s} \mathbf{u} \quad \text{in } \Omega, \tag{2}$$

junto con

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

con las condiciones de borde

$$\phi = \hat{\phi} \quad \text{on } \partial\Omega_v \quad \mathbf{y} \quad [\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}] = 0 \quad \text{on } \partial\Omega \setminus \partial\Omega_v,$$
 (4)

$$\mathbf{u} = \hat{\mathbf{u}} \quad \text{on } \partial \Omega_u \quad \mathbf{y} \quad [\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}] = \mathbf{0} \quad \text{on } \partial \Omega \setminus \partial \Omega_u.$$
 (5)

En estas expresiones, ϕ y u son campos continuos que representan el potencial electroestático y el desplazamiento, \mathbf{D} , \mathbf{E} , \mathbf{P} , $\boldsymbol{\sigma}$ y $\boldsymbol{\varepsilon}$ son, respectivamente, los vectores de desplazamiento eléctrico, el campo eléctrico, la polarización eléctrica y los tensores de tensión y deformación, [·] denota el salto de un campo a través de la superficie $\partial\Omega$, \mathbf{n} es el versor normal saliente a $\partial\Omega$, y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío. A su vez, ∇ es el operador diferencial nabla estándar y el símbolo \otimes_s representa la parte simétrica del producto tensorial. Por otro lado, a lo largo de las superficies de discontinuidad internas del cuerpo heterogéneo, los campos deben satisfacer las condiciones de salto

$$[\phi] = 0,$$
 $[\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}] = 0,$ $[\mathbf{u}] = 0,$ $[\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}] = \mathbf{0},$ (6)

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

Estas ecuaciones de campo deben suplementarse con relaciones constitutivas que describen la respuesta electromecánica de cada fase constitutiva del cuerpo. Siendo de 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 $\bf p$ que juega el rol de una variable interna, y se asume que los procesos reversibles pueden caracterizarse por la diferencia $\bf P-p$. 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 y Rosato (2011).

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

$$\mathcal{E} = \int_{\Omega} \varepsilon(\mathbf{x}, \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) \, dV + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}^2 \, dV$$
 (7)

donde el primer término corresponde a la energía almacenada en el cuerpo heterogéneo, mientras que el segundo término corresponde a la energía electroestática asociada al campo eléctrico en todo el espacio. La densidad de energía ε se asume convexa en **P** y **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

$$\mathcal{D} = \int_{\Omega} \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\mathbf{p}}}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{p}}) \cdot \dot{\mathbf{p}} \, dV, \tag{8}$$

donde φ es una función convexa y positiva de la tasa de polarización irreversible $\dot{\mathbf{p}}$, tal que $\varphi(\cdot, \mathbf{0}) = 0$, que puede utilizarse para caracterizar los procesos de disipación tales como la alineación de los microdominios ferroeléctricos. La forma (8) garantiza que la disipación es siempre positiva.

Dadas la energía (7) y la disipación (8), los argumentos termodinámicos de Bassiouny et al. (1988) implican que las relaciones constitutivas de los materiales que componen el cuerpo deben ser

$$\mathbf{E} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{P}}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{P}, \mathbf{p}), \quad \boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) \quad \mathbf{y} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) + \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\mathbf{p}}}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{p}}) = \mathbf{0}, \quad (9)$$

donde las primeras dos expresiones constituyen la relación entre el campo eléctrico y la tensión con la polarización, y la última expresión constituye una ley de evolución para la polarización irreversible \mathbf{p} . Cuando los potenciales no son suaves, las derivadas en (9) deben interpretarse como el subdiferencial convexo. Por su forma analítica, estas relaciones constitutivas se ajustan al modelo llamado 'material estándar generalizado' si la energía $\epsilon(\mathbf{x},\cdot,\cdot,\cdot)$ es convexa (Germain et al., 1983). En ese caso, la polarización puede eliminarse de la relación constituva en favor de la intensidad de campo eléctrico, introduciendo la energía libre

$$\psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) \doteq \sup_{\mathbf{P}, \boldsymbol{\varepsilon}} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \varepsilon(\mathbf{x}, \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) \right] + \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}^2, \tag{10}$$

donde el primer término corresponde a la transformada de Legendre de ϵ con respecto a ${\bf P}$. Nótese que la función ψ es por tanto convexa en ${\bf E}$ pero cóncava en ${\bf p}$. Con esta definición, las relaciones constitutivas (9) pueden escribirse como

$$\mathbf{D} = \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{E}}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}), \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) \quad \mathbf{y} \quad \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) - \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\mathbf{p}}}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{p}}) = \mathbf{0}. \quad (11)$$

Finalmente, utilizando las funciones características $\chi^{(r)}$, los potenciales ψ y φ pueden expresarse como

$$\psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) = \sum_{r=1}^{2} \chi^{(r)}(\mathbf{x}) \ \psi^{(r)}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}), \quad \varphi(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{p}}) = \sum_{r=1}^{2} \chi^{(r)}(\mathbf{x}) \ \varphi^{(r)}(\dot{\mathbf{p}}), \quad (12)$$

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)-(6), junto con las relaciones constitutivas (11)-(12) y condiciones iniciales apropiadas, definen completamente la respuesta electromecánica del sistema en estudio.

2.2 Algunos modelos constitutivos

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

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

$$\varepsilon^{(r)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbb{C}^{(r)}\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2}\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\kappa}^{(r)}\mathbf{P} \quad \mathbf{y} \quad \varphi^{(r)}(\dot{\mathbf{p}}) = 0, \tag{13}$$

donde $\kappa^{(r)} = \kappa^{(r)} \mathbf{I} \, \mathbf{y} \, \mathbb{C}^{(r)} = \lambda^{(r)} \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} + 2\mu^{(r)} \mathbb{I}$. Aquí, $\mathbf{I} \, \mathbf{y} \, \mathbb{I}$ son los tensores identidad de segundo y cuarto orden con simetría mayor y menor, y $\kappa^{(r)}$, $\lambda^{(r)} \, \mathbf{y} \, \mu^{(r)}$ representan, respectivamente, la polarizabilidad y las constantes de Lamé del material; la energía libre correspondiente está dada por

$$\psi^{(r)}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbb{S}^{(r)}\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{2}\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^{(r)}\mathbf{E}, \tag{14}$$

donde $\epsilon^{(r)} = \epsilon_0 \mathbf{I} + \kappa^{(r)^{-1}}$ y $\mathbb{S}^{(r)} = (\mathbb{C}^{(r)})^{-1}$ representan, respectivamente, la permitividad y el tensor flexibilidad del material. Un conductor perfecto donde el campo eléctrico debe ser siempre nulo puede caracterizarse como el caso límite $\kappa^{(r)} \to 0$ ($\epsilon^{(r)} \to \infty$).

ii) Por otra parte, los materiales polares policristalinos que muestran ferroelectricidad isótropa suelen caracterizarse mediante potenciales de la forma —véase, por ejemplo, Kamlah (2001), McMeeking y Landis (2002), Miehe y Rosato (2011)—

$$\epsilon^{(r)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{P}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} (\boldsymbol{\varepsilon} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(r)}) \cdot \mathbb{C}^{(r)}(\boldsymbol{\varepsilon} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(r)}) + \frac{1}{2} (\mathbf{P} - \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\kappa}^{(r)}(\mathbf{P} - \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\varepsilon} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(r)}) \cdot \mathbf{h}^{(r)}(\mathbf{p})(\mathbf{P} - \mathbf{p}) + \epsilon_{st}^{(r)}(\mathbf{p}) \tag{15}$$

y

$$\varphi^{(r)}(\dot{\mathbf{p}}) = e_c^{(r)}|\dot{\mathbf{p}}| + \frac{e_0^{(r)}\dot{p}_0^{(r)}}{1 + m^{(r)}} \left(\frac{|\dot{\mathbf{p}}|}{\dot{p}_0^{(r)}}\right)^{1 + m^{(r)}},\tag{16}$$

con

$$\mathbb{C}^{(r)} = \lambda^{(r)} \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} + 2\mu^{(r)} \mathbb{I}, \quad \boldsymbol{\kappa}^{(r)} = \kappa^{(r)} \mathbf{I}, \tag{17}$$

$$\varepsilon_{st}^{(r)}(\mathbf{p}) = -h_0^{(r)} p_s^{(r)^2} \left[\ln \left(1 - \frac{|\mathbf{p}|}{p_s^{(r)}} \right) + \frac{|\mathbf{p}|}{p_s^{(r)}} \right], \tag{18}$$

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(r)}(\mathbf{p}) = \frac{3}{2} \varepsilon_s^{(r)} \left(\frac{|\mathbf{p}|}{p_s^{(r)}} \right)^2 \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \otimes_d \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|}, \tag{19}$$

$$\mathbf{h}^{(r)}(\mathbf{p}) = \left(\alpha_0^{(r)} \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \otimes \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \otimes \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} + \alpha_{\perp}^{(r)} \mathbf{I} \otimes \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} + \alpha_{=}^{(r)} \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \otimes_s \mathbf{I}\right) \frac{|\mathbf{p}|}{p_s^{(r)}},\tag{20}$$

donde $\varepsilon_{st}^{(r)}$ y $\varphi^{(r)}$ representan la energía almacenada y disipada por alineación de los microdominios, y $\hat{\varepsilon}$ es la deformación remanente inducida por esta alineación. En el potencial de disipación (15), $\mathbf{h}^{(r)}$ representa al tensor de acoplamiento piezoeléctrico y los $\alpha_i^{(r)}$ representan los coeficientes piezoeléctricos. En el potencial de disipación (16), $e_c^{(r)}$ 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 $p_0^{(r)}$ 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. En la densidad de energía almacenada (18), a su vez, $p_s^{(r)}$ es la polarización de saturación y $h_0^{(r)}$ es un parámetro que caracteriza la pendiente de la histéresis. En la deformación remanente (19), $\varepsilon_s^{(r)}$ es la deformación a la polarización de saturación, el símbolo \otimes_d denota la partes desviadora del producto tensorial, y el símbolo \otimes_s indica la simetrización en los primeros dos índices. Se refiere al lector al trabajo de Miehe y Rosato (2011) para un detalle de los diversos parámetros de material. Nótese que la conexión (19) entre la deformación remanente y la polarización simplifica la descripción dado que permite el utilizar una única variable interna p. Sin embargo, el modelo resultante no es capaz de capturar ferroelasticidad, es decir, la alineación de dominios inducida por tensiones mecánicas, e introduce una dependencia no convexa de $\varepsilon^{(r)}$ en **p** que restringe el rango de validez del modelo a bajas tensiones mecánicas.

La energía libre correspondiente en el rango de convexidad es de la forma

$$\psi^{(r)}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{S}}^{(r)}(\mathbf{p})\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{2}\mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(r)}(\mathbf{p})\mathbf{E} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{h}}^{(r)}(\mathbf{p})\mathbf{E} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(r)}(\mathbf{p}) + \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} - \varepsilon_{st}^{(r)}(\mathbf{p}),$$
(21)

con

$$\hat{\mathbf{S}}^{(r)}(\mathbf{p}) = \left(\mathbf{C}^{(r)} - \mathbf{h}^{(r)} \boldsymbol{\kappa}^{(r)-1} \mathbf{h}^{(r)T}\right)^{-1},\tag{22}$$

$$\hat{\boldsymbol{\kappa}}^{(r)} = \boldsymbol{\kappa}^{(r)} - \mathbf{h}^{(r)T} \mathbb{C}^{(r)^{-1}} \mathbf{h}^{(r)}, \tag{23}$$

$$\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(r)}(\mathbf{p}) = \hat{\boldsymbol{\kappa}}^{(r)^{-1}} + \epsilon_0 \mathbf{I},\tag{24}$$

$$\hat{\mathbf{h}}^{(r)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{S}}^{(r)} \mathbf{h}^{(r)} \boldsymbol{\kappa}^{(r)^{-1}} + \mathbf{S}^{(r)} \mathbf{h}^{(r)} \hat{\boldsymbol{\kappa}}^{(r)^{-1}} \right); \tag{25}$$

aquí, el supríndice T indica transposición entre el primer par de índices y el último índice. Sin embargo, los parámetros materiales asociados con materiales cerámicos ferroeléctricos más

usuales son tales que

$$\hat{\mathbb{S}}^{(r)} \approx \mathbb{S}^{(r)}, \quad \hat{\kappa}^{(r)} \approx \kappa^{(r)}, \quad \hat{\epsilon}^{(r)} \approx \epsilon^{(r)}, \quad \hat{\mathbf{h}}^{(r)} \approx \mathbb{S}^{(r)} \mathbf{h}^{(r)} \kappa^{(r)^{-1}},$$
 (26)

lo que simplifica la expresión (25) considerablemente. En efecto, las relaciones constitutivas acopladas toman entonces la forma

$$\varepsilon = \mathbb{S}^{(r)} \sigma + \hat{\varepsilon}^{(r)} - \hat{\mathbf{h}}^{(r)} \mathbf{E} \quad \mathbf{y} \quad \mathbf{D} = \boldsymbol{\epsilon}^{(r)} \mathbf{E} + \mathbf{p} - \hat{\mathbf{h}}^{(r)T} \sigma,$$
 (27)

mientras que la ley de evolución para la polarización irreversible toma la forma

$$\mathbf{E} - h_0^{(r)} \frac{\mathbf{p}}{1 - \frac{|\mathbf{p}|}{p_s^{(r)}}} + \frac{3\varepsilon_s^{(r)}}{(p_s^{(r)})^2} \boldsymbol{\sigma}_d \mathbf{p} - \frac{1}{|\mathbf{p}|} \left[[\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{h}}^{(r)}(\mathbf{p}) \mathbf{E}] \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} + \frac{|\mathbf{p}|}{p_s^{(r)}} \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \otimes \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \right) \frac{\mathbf{v}}{\kappa^{(r)}} \right] =$$

$$= \left[e_c^{(r)} + e_0^{(r)} \left| \frac{\dot{\mathbf{p}}}{\dot{p}_0^{(r)}} \right|^m \right] \frac{\dot{\mathbf{p}}}{|\dot{\mathbf{p}}|}, \tag{28}$$

donde σ_d es la parte desviadora del tensor de tensiones y el vector v está dado por

$$\mathbf{v} = 2\alpha_0 \left(\frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \cdot \mathbf{E} \right) (\mathbb{S}^{(r)} \boldsymbol{\sigma}) \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} + \alpha_0 \left(\frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \cdot (\mathbb{S}^{(r)} \boldsymbol{\sigma}) \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \right) \mathbf{E} + \alpha_{\perp} \operatorname{tr}(\mathbb{S}^{(r)} \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{E} + 2\alpha_{\parallel} (\mathbb{S}^{(r)} \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{E}.$$
(29)

iii) En general, en los estudios micromecánicos de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestpos ferroeléctricos se asume que la polarización irreversible es uniforme en todo el material (por ejemplo, Dunn y Taya, 1993; Spinelli y Lopez-Pamies, 2015). Esta aproximación de polarización uniforme equivale a considerar

$$\varepsilon^{(r)}(\varepsilon, \mathbf{P}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2}\varepsilon \cdot \mathbb{C}^{(r)}\varepsilon + \frac{1}{2}\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\kappa}^{(r)}\mathbf{P} + \varepsilon \cdot \mathbf{h}^{(r)}\mathbf{P} \quad \mathbf{y} \quad \varphi^{(r)}(\dot{\mathbf{p}}) = 0, \tag{30}$$

con

$$\mathbf{h}^{(r)} = \alpha_0^{(r)} \, \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} + \alpha_{\perp}^{(r)} \, \mathbf{I} \otimes \mathbf{n} + \alpha_{=}^{(r)} \, \mathbf{n} \otimes_s \mathbf{I}, \tag{31}$$

donde ε y $\mathbf P$ se refieren a la configuración de referencia del sólido polarizado completamente, y el vector unitario $\mathbf n$ denota la dirección de la polarización remanente. La densidad de energía libre está dada por

$$\psi^{(r)}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{S}}^{(r)} \boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}^{(r)} \mathbf{E} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{h}}^{(r)} \mathbf{E},$$
(32)

donde los tensores con acento circunflejo corresponden a expresiones análogas a (22)-(25).

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).

Utilizamos la representación variacional de la respuesta macroscópica propuesta por Miehe y Rosato (2011) para materiales heterogéneos, las ecuaciones de campo definidas en el EVR se discretizan en el tiempo ($t_0 = 0, t_1, ..., t_n, t_{n+1}, ..., t_N = T$) de acuerdo a un esquema de Euler implícito, y las relaciones constitutivas (11) se pueden expresar como

$$\mathbf{D}_{n+1} = \frac{\partial w}{\partial \mathbf{E}}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}_{n+1}, \mathbf{E}_{n+1}; \mathbf{p}_n) \quad \mathbf{y} \quad \boldsymbol{\varepsilon}_{n+1} = \frac{\partial w}{\partial \boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}_{n+1}, \mathbf{E}_{n+1}; \mathbf{p}_n), \tag{33}$$

donde w es un potencial incremental definido por

$$w(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}; \mathbf{p}_n) = \sum_{r=1}^{2} \chi^{(r)}(\mathbf{x}) w^{(r)}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}; \mathbf{p}_n)$$
(34)

con

$$w^{(r)}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}; \mathbf{p}_n) = \sup_{\mathbf{p}} \left[\psi^{(r)}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}, \mathbf{p}) - \Delta t \, \varphi^{(r)} \left(\frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}_n}{\Delta t} \right) \right]. \tag{35}$$

En esta expresión, $\Delta t = t_{n+1} - t_n$ es el paso de tiempo. El maximizador **p** en (35) es la polarización irreversible en el tiempo t_{n+1} que satisface la ley de evolución discretizada (11)₂.

Dada la estructura potencial de las relaciones constitutivas discretizadas (33), las cantidades macroscópicas correspondientes están relacionadas por

$$\overline{\mathbf{D}}_{n+1} = \frac{\partial \widetilde{w}}{\partial \overline{\mathbf{E}}} (\overline{\boldsymbol{\sigma}}_{n+1}, \overline{\mathbf{E}}_{n+1}; \mathbf{p}_n) \quad \mathbf{y} \quad \overline{\boldsymbol{\varepsilon}}_{n+1} = \frac{\partial \widetilde{w}}{\partial \overline{\boldsymbol{\sigma}}} (\overline{\boldsymbol{\sigma}}_{n+1}, \overline{\mathbf{E}}_{n+1}; \mathbf{p}_n), \tag{36}$$

donde

$$\widetilde{w}(\overline{\boldsymbol{\sigma}}, \overline{\mathbf{E}}; \mathbf{p}_n) = \min_{\mathbf{E} \in \mathcal{K}(\overline{\mathbf{E}})} \min_{\boldsymbol{\sigma} \in \mathcal{S}(\overline{\boldsymbol{\sigma}})} \langle w(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{E}; \mathbf{p}_n) \rangle$$
(37)

es un potencial incremental efectivo. En esta expresión, $\langle \cdot \rangle$ denota el promedio volumétrico sobre Ξ , $\mathcal{K}(\overline{E})$ denota el conjunto de campos eléctricos compatibles con promedio volumétrico \overline{E} , y $\mathcal{S}(\overline{\sigma})$ denota el conjunto de los campos estáticamente admisibles con promedio volumétrico $\overline{\sigma}$. A su vez, las variables conjugadas macroscópicas son tales que $\overline{D} = \langle D \rangle$ y $\overline{\varepsilon} = \langle \varepsilon \rangle$. La expresión (36) constituye la respuesta global instantánea del sólido, que se caracteriza completamente por el potencial efectivo \widetilde{w} . La respuesta macroscópica completa se obtiene finalmente resolviendo el problema de minimización (37) en cada instante de tiempo e integrando (36) en el tiempo. Nótese también que a pesar de su apariencia, los potenciales efectivos 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 w que caracteriza el comportamiento local depende del campo \mathbf{p}_n , el cual, en general, será heterogéneo incluso dentro de cada fase constitutiva.

A priori, esto se contradice con uno de los objetivos prácticos de las técnicas de homogenización, que radica en generar una descripción sencilla de las respuesta global en términos de un número reducido de variables macroscópicas. Sin embargo, la clase especial de sistemas materiales considerados en la próxima sección son precisamente particulares porque los campos locales \mathbf{p}_n exhiben una distribución discreta y, consecuentemente, la respuesta global depende de un número finito de variable macroscópicas.

2.4 Microgeometrías resolubles

El cálculo del potencial macroscópico \widetilde{w} para un dado potencial local w 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 \widetilde{w} 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 (2014) construyó microgeometrías cuyo potencial \widetilde{w} definido en la subsección precedente puede calcularse en forma exacta. Estas microgeometrías se obtienen iterando laminaciones simples y son capaces de reproducir microestructuras de tipo matrizinclusiones con cualquier grado de simetría. La expresión para \widetilde{w} 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. En el contexto de ferroeléctricos elásticos, microestructuras similares fueron utilizadas por Bottero e Idiart (2015). Las expresiones y los detalles correspondientes pueden encontrarse en la citada publicación.

3 Resultados representativos

Las microestructuras recientemente descriptas se utilizaron para estudiar 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 (15)-(21). Por otro lado, las inclusiones metálicas se caracterizan como perfectamente conductoras y con comportamiento elástico, mientras que las microcavidades se asumen como huecos vacíos. 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 y Rosato (2011) y los valores para las partículas metálicas corresponden al platino. Se asume que las inclusiones están aleatoriamente distribuidas y que las microestructuras son isótropas (véase Idiart (2014)).

Tabla 1: Valores numéricos utilizados para los parámetros materiales. Los valores para la matriz ferroeléctrica reproducen aproximadamente la respuesta de un PZT policristalino a bajas frecuencias; los valores para partículas metálicas corresponde a platino.

Símbolo	Parámetro	Unidades	Valor	
Matriz ferroeléctrico				
ϵ	permitividad eléctrica	$C/(V \cdot m)$	$1800\epsilon_0$	
p_s	polarización de saturación	C/m^2	0.25	
h_0	pendiente de la histéresis	$MV \cdot m/C$	0.1	
m	exponente de sensibilidad a la tasa		0.2	
\dot{p}_0	tasa de polarización de referencia	$C/(m^2 \cdot s)$	100	
e_c	campo eléctrico coercitivo	MV/m	0.35	
e_0	campo eléctrico de referencia	MV/m	0.35	
μ	Parámetro de Lamé	GPa	45	
λ	Parámetro de Lamé	GPa	70	
$arepsilon_s$	Deformación de saturación		10^{-3}	
$lpha_0$	Expansión piezoeléctrica axial	MN/C	12,6	
$lpha_{\perp}$	Expansión piezoeléctrica lateral	MN/C	276	
$\alpha_{=}$	Corte piezoeléctrico	MN/C	-1460	
Inclusiones metálicas				
ϵ	permitividad eléctrica	$C/(V \cdot m)$	∞	
μ	Parámetro Lamé	GPa	60	
λ	Parámetro Lamé	GPa	225	
Microcavidades				
ϵ	permitividad eléctrica	$C/(V \cdot m)$	ϵ_0	
μ	Parámetro Lamé	GPa	0	
$\stackrel{\cdot}{\lambda}$	Parámetro Lamé	GPa	0	

Se consideran especímenes sometidos a una señal eléctrica triangular con una amplitud pico de $4e_c$ y una frecuencia f_0 de 1Hz. El material es ciclado desde su estado inicial despolarizado hasta que la respuesta macroscópica alcanza un ciclo estacionario y luego se retira la carga hasta que alcanzan su estado de polarización permanente completamente relajado 1 . El paso de tiempo empleado en los cálculos es $\Delta t = 5 \times 10^{-3}$ s.

Al reportar las propiedades piezoeléctricas, se emplea la siguiente notación estándar para sistemas transversalmente isótropos: $d_{33}=\partial\varepsilon_{\parallel}/\partial E,\,d_{31}=d_{32}=\partial\varepsilon_{\perp}/\partial E,\,d_h=d_{33}+d_{31}+d_{32},\,g_{33}=\partial\varepsilon_{\parallel}/\partial D,\,g_{31}=g_{32}=\partial\varepsilon_{\perp}/\partial D,\,$ y $g_h=g_{33}+g_{31}+g_{32}.$ Los símbolos ε_{\parallel} y ε_{\perp} en estas expresiones se refieren a las deformaciones normales a lo largo de las direcciones paralelas y perpendiculares al campo aplicado.

¹Se requiere cierto tiempo hasta alcanzar el estado de equilibrio debido a la viscosidad eléctrica.

3.1 Ferrocerámicos con partículas metálicas

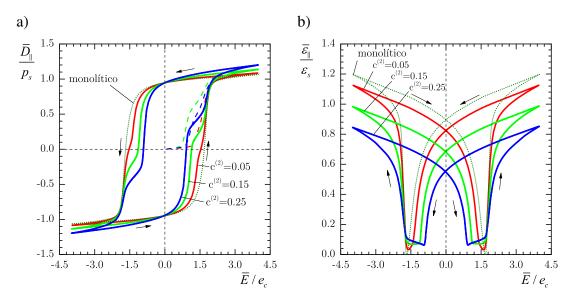


Figura 1: Respuesta macroscópica para un ferrocerámico con partículas metálicas en varias fracciones volumétricas $(c^{(2)}=0.05;0.15;0.25)$: (a) desplazamiento eléctrico (\overline{D}) y b) deformación axial $(\overline{\varepsilon})$ como función de la intensidad de campo eléctrico aplicado (\overline{E}) . Valores normalizados con la polarización de saturación (p_s) , la deformación de saturación (ε_s) , y la resistencia coercitiva de la matriz (e_c) .

La figura 1 muestra las predicciones para la respuesta estabilizada para varias fracciones volumétricas de partículas metálicas ($c^{(2)}=0.05,0.15,0.25$). La respuesta del material ferroeléctrico monolítico se incluye como referencia. En la parte (a) se muestran las curvas del desplazamiento eléctrico macroscópico en la dirección del campo eléctrico aplicado en función de la intensidad de campo eléctrico aplicado, normalizado por la polarización de saturación y la resistencia coercitiva de la matriz, respectivamente. Se observa que la resistencia coercitiva macroscópica del compuesto disminuye al aumentar la fracción volumétrica de partículas, 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. La polarización macroscópica remanente, por otro lado, resulta ser relativamente insensible a la adición de partículas. Esto resulta ser consistente con las observaciones experimentales de Duan et al. (2000) en compuestos de PZT con partículas de platino. Además, estas predicciones son cualitativamente identicas a aquellas obtenidas por Idiart (2014) para dieléctricos rígidos.

Por otro lado, la parte (b) muestra la deformación axial en la dirección del campo eléctrico aplicado, normalizada por la deformación de saturación, en función de la intensidad de campo eléctrico aplicado. La amplitud del ciclo de deformación representa la electro-deformabilidad del compuesto. Se observa que la electro-deformabilidad disminuye al aumentar la fracción volumétrica de partículas. Esta deformación inducida por el campo eléctrico puede dividirse en una parte piezoeléctrica y una parte debido al cambio de dominios, como puede verse en la expresión (27). Para la condición de carga considerada aquí, sin embargo, la parte ferroeléctrica es dominante. La disminución de la electro-deformabilidad macroscópica es una consecuencia de que la deformación ferroeléctrica en la matriz, dada por la expresión (19), es proporcional a la polarización al cuadrado y tiene a la deformación de saturación como valor

límite. Entonces, si bien la adición de partículas metálicas aumenta el campo eléctrico en la matriz, no se produce un aumento en la electro-deformación de esa fase y, al mismo tiempo, se reduce la cantidad de material que exhibe acoplamiento electromecánico. Este mecanismo no depende de las propiedades elásticas de la inclusión.

En la figura 2 se muestran las predicciones para los coeficientes piezoeléctricos macroscópicos para un espécimen polarizado permanentemente al final del ciclo de carga, en función de la fracción volumétrica de partículas. Estos coeficientes fueron calculados derivando numéricamente la deformación macroscópica con respecto al campo eléctrico macroscópico. Los resultados se comparan con la popular aproximación de polarización uniforme —línea punteada— utilizando el mismo tipo de microgeometrías y parámetros de material. El agregado de partículas metálicas resulta ser perjudicial para todos los coeficientes piezoeléctricos con la excepción del coeficiente hidroestático d_h . Las tendencias que se predicen para las curvas son consistentes con aquellas observadas experimentalmente por Li et al. (2001) en PZT con partículas de platino. La principal observación en el contexto de esta figura es, sin embargo, que la aproximación con polarización uniforme no necesariamente captura adecuadamente la influencia de las partículas metálicas en todo el conjunto de coeficientes piezoeléctricos. Ciertamente, mientras que la influencia en los coeficientes \widetilde{g} es capturada adecuadamente, la influencia en los coeficientes d_{33} y d_{31} es subestimada considerablemente. En efecto, la aproximación con polarización uniforme no detecta la influencia en el coeficiente \tilde{d}_{33} , el cual es, casualmente, uno de los coeficientes más relevantes para ciertas aplicaciones. Las diferencias mencionadas pueden atribuirse a las fluctuaciones de la polarización en la matriz, las cuales se desprecian en la aproximación mencionada anteriormente.

Se concluye la discusión de estos resultados notándose que, a diferencia de la matriz ferroeléctrica monolítica, el material compuesto de la figura 1a tiene una respuesta que satura en dos etapas, efecto que se acentúa con el aumento de la fracción volumétrica de partículas. Este fenómeno se debe a que la distribución del campo eléctrico en la matriz es bimodal, como fue demostrado por Bottero e Idiart (2015).

3.2 Ferrocerámicos con microcavidades

En la figura 3 se muestran las predicciones para varios niveles de porosidad ($c^{(2)} = 0.05, 0.15, 0.25$). Nuevamente se agrega la respuesta del ferrocerámico monolítico como referencia. En la parte (a) se muestran las curvas normalizadas del desplazamiento eléctrico macroscópico en la dirección del campo eléctrico aplicado, como función de la intensidad del mismo. Se observa que la resistencia coercitiva macroscópica es relativamente insensible a la porosidad, mientras que la polarización macroscópica remanente disminuye al aumentar la porosidad. Este comportamiento es exactamente opuesto al observado con la inclusión de partículas metálicas del apartado anterior, y es consistente con las observaciones experimentales de Zeng et al. (2007) y Nie et al. (2010) en cerámicos de PZT porosos. Además, las predicciones son cualitativamente idénticas a las reportadas por Idiart (2014) para dieléctricos rígidos, lo que confirma que el acoplamiento electromecánico no influye en la respuesta eléctrica macroscópica de especímenes libres de deformar.

Por otro lado, la parte (b) muestra curvas normalizadas para la deformación axial en la dirección del campo eléctrico aplicado, como función de la intensidad mismo. A diferencia del caso de las partículas metálicas, la electro-deformabilidad aparenta ser insensible a la porosidad.

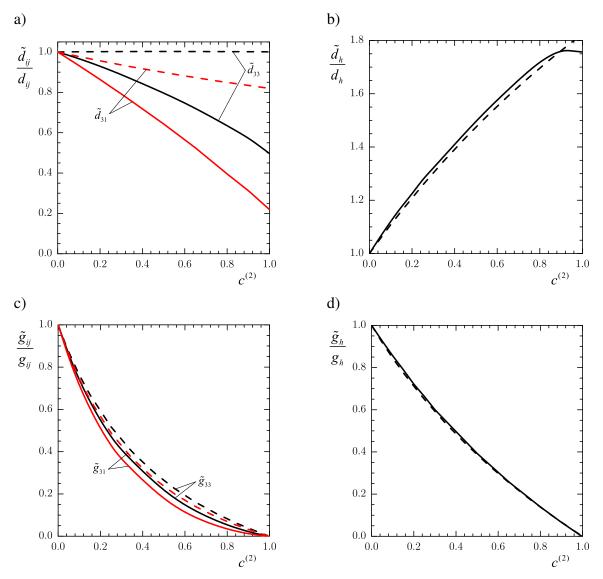


Figura 2: Coeficientes piezoeléctricos macroscópicos para un ferrocerámico polarizado permanentemente en función de la fracción volumétrica de particulas metálicas. Las líneas punteadas corresponden a la aproximación con polarización uniforme.

Sin embargo, los coeficientes piezoeléctricos de los especímenes polarizados permanentemente varían fuertemente con la porosidad, como puede verse en la figura 4. La presencia de porosidad resulta ser beneficiosa para todos los coeficientes \tilde{g} y el coeficiente hidroestático \tilde{d}_h . Las tendencias de las curvas son consistentes con los resultados experimentales disponibles para ferrocerámicos con porosidad cerrada (Topolov y Bowen, 2009). Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que estos resultados no son aplicables a sistemas materiales con porosidad abierta, donde se espera que exista una influencia más marcada de la porosidad en las propiedades macroscópicas (Barolin et al., 2014). Finalmente, se observa que, como en el caso de partículas metálicas, la aproximación con polarización uniforme captura adecuadamente las tendencias, pero subestima la influencia de la porosidad en los coeficientes \tilde{d}_{33} y \tilde{d}_{31} . Por consiguiente, esto último parece ser un error común introducido por esta aproximación, al menos en el

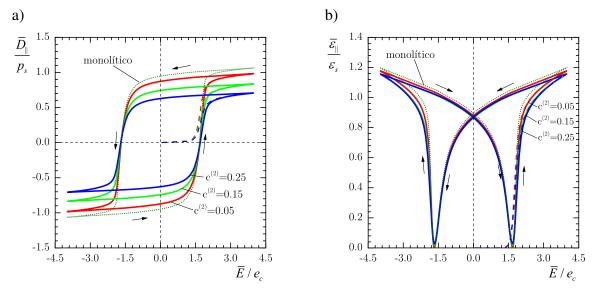


Figura 3: Respuesta macroscópica para un ferrocerámico con microcavidades en varias fracciones volumétricas $(c^{(2)}=0.05;0.15;0.25)$: (a) desplazamiento eléctrico (\overline{D}) y b) deformación axial $(\overline{\varepsilon})$ como función de la intensidad de campo magnético aplicado (\overline{E}) . Valores normalizados con la polarización de saturación (p_s) , la deformación de saturación (ε_s) , y la resistencia coercitiva de la matriz (e_c) .

contexto de materiales particulados.

Reconocimientos. Este trabajo fue parcialmente financiado por la ANPCyT a través del proyecto PICT-2011-0167 (M.I.I.) y por el CONICET a través de una beca doctoral (C.J.B.). Se reconoce también el apoyo de la Universidad Nacional de La Plata a través del proyecto I-2013-179.

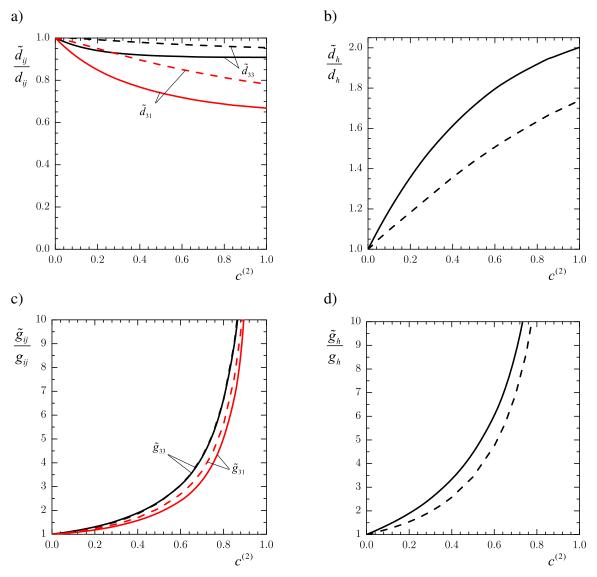


Figura 4: Coeficientes piezoeléctricos macroscópicos para un ferrocerámico polarizado permanentemente en función de la fracción volumétrica de microcavidades $(c^{(2)})$. Las líneas punteadas corresponden a la aproximación con polarización uniforme.

Referencias

- [1] Auld, B.A., 1969. Application of microwave concepts to the theory of acoustic fields and waves in solids. IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 17, 800–811.
- [2] Barolin, S.A., De La Rubia, M.A., Terny, S., Rubio-Marcos, F., De Sanctis, O., Alonso, R.E., Fernández Lozano, J.F., De Frutos, J., 2014. Respuesta Ferro-Piezoelélectrica de (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ Poroso. Blt. Soc. Esp. Cer. Vid. 53, 48–52.
- [3] 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.
- [4] Bottero, C.J., Idiart, M.I., 2015. Influence of a second phase on the electro-deformation of ferroelectric ceramics. Int. J. Solids Struct. En proceso de publicación.

- [5] Dunn, M.L., Taya, M., 1993. Micromechanics predictions of the effective electroelastic moduli of piezoelectric composites. Int. J. Solids Struct 30, 161–175.
- [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] Germain, P., Nguyen, Q., Suquet, P., 1983. Continuum thermodynamics. J. Appl. Mech. 50, 1010–1020.
- [8] Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. J. Mech. Phys. Solids 11, 357–372.
- [9] Idiart, M.I., 2014. Modeling two-phase ferroelectric composites by sequential laminates. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 22, 025010.
- [10] Kamlah, M., 2001. Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics modelling of electromechanical hysteresis phenomena. Continuum Mech. Thermodyn. 13, 219–268.
- [11] McMeeking, R.M., Landis, C.M., 2002. A phenomenological multi-axial constitutive law for switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. Int. J. Eng. Sci. 40, 1553–1577.
- [12] Miehe, C., Rosato, D., 2011. A rate-dependent incremental variational formulation of ferroelectricity. Int. J. Eng. Sci. 49, 466–496.
- [13] Milton, G.W., 2002. The Theory of Composites. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Piazza, D., Galassi, C., Barzegar, A., Damjanovic, D., 2010. Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics with anisotropic porosity. J. Electroceram. 24, 170–176.
- [17] Spinelli, S.A., Lopez-Pamies, O., 2014. A general closed-form solution for the overall response of piezoelectric composites with periodic and random particulate microstructures. Int. J. Solids Struct. 51, 2979–2989.
- [18] Priester L., 2013. Grain Boundaries-From Theory to Engineering. Springer Series in Materials Science vol 172
- [19] Randle V., Owen G., 2006. Mechanisms of grain boundary engineering Acta Mater. 54 7, 1777–1783
- [20] Topolov, V.Y., Bowen, C.R., 2009. Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics. Springer-Verlag, London, U.K.
- [21] Wang, J.,Shu, W., Fang H., Kamlah M., 2014. Phase field simulations of the poling process and nonlinear behavior of ferroelectric polycrystals with semiconducting grain boundaries, Smart Mater. Struct. 23.
- [22] Wauer, J., Suherman, S., 1997. Thickness vibrations of a piezo-semiconducting plate layer. Int. J. Eng. Sci. 35, 1387–1404.
- [23] Yang, J.S., Zhou, H.G., 2005. Amplification of acoustic waves in piezo electric semiconductor plates. Int. J. Solids Struct. 42, 3171–3183.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.

RESPUESTA PLÁSTICA DE MATERIALES POLICRISTALINOS CON MICROPOROSIDAD PRESURIZADA

Por JUAN E. RAMOS NERVI¹ y MARTÍN I. IDIART²

Resumen:

Los elementos estructurales internos y elementos combustibles de reactores nucleares de potencia están constituídos por sistemas materiales policristalinos cuya morfología microestructural evoluciona durante su vida útil como consecuencia de la irradiación a la que están sometidos. En este trabajo se determinan relaciones entre la respuesta plástica macroscópica de un sistema policristalino y sus características microestructurales, tales como la textura cristalográfica y la microporosidad, mediante un método de homogenización no lineal.

Abstract:

The internal and fuel elements of nuclear power reactors are composed of polycrystalline material systems whose microstructural morphology evolves during their life time as a result of in reactor–irradiation. In this work we determine relationships between the macroscopic plastic response of polycrystalline systems and their microstructural characteristics, such as crystallographic texture and microporosity, by means of a nonlinear homogenization method.

1 Introducción

La radiación presente en el núcleo de los reactores nucleares de potencia produce cambios microestructurales tanto en elementos estructurales internos como en elementos combustibles. Entre dichos cambios se destacan la nucleación y crecimiento de microcavidades presurizadas a distintas escalas. Esta evolución microestructural produce, a su vez, cambios en las dimensiones y en la respuesta mecánica de los elementos estructurales que pueden comprometer la integridad estructural del sistema a largo plazo.

La figura 1 muestra micrografías a distintas escalas de una pastilla de uranio enriquecido fuertemente irradiada. La pastilla en cuestión es un cerámico policristalino con simetría cúbica que durante el quemado nuclea microporosidad a distintas escalas. Los poros contienen, a su vez, gases compuestos por productos de fisión —véase, por ejemplo, Blair (2008). Durante situaciones incidentales de operación se produce un aumento de reactividad y temperatura localizados en virtud del cual aumenta la presión dentro de los poros —véase, por ejemplo, Julien (2008). En consecuencia la pastilla se dilata y solicita la vaina que la contiene al punto tal que puede comprometer su integridad estructural afectando el elemento combustible. Procesos similares de nucleación de microporosidad presurizada se observan en los internos de acero inoxidable y aleaciones base níquel —véase, por ejemplo, Maziasz (1987, 1992, 1993), Edwards (2003a, 2009), Nomoto (2014), Soneda (2015).

¹Ing., Nucleoeléctrica Argentina S.A. – Departamento de Aeronáutica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. jnervi@na-sa.com.ar

²Dr. Ing., Departamento de Aeronáutica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). martin.idiart@ing.unlp.edu.ar

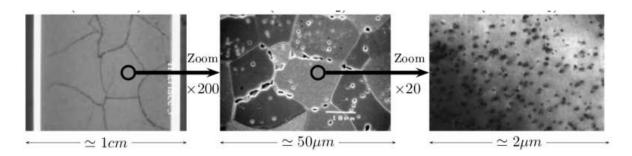


Figura 1: Pastilla de uranio enriquecido irradiada a altas dosis. Se muestran las distintas poblaciones de poros a distintas escalas bien separadas. Extraído de Dherbey et al. (2002).

El análisis teórico de un proceso de deformación como el descripto requiere modelos micromecánicos que relacionen los estados de tensiones macroscópicos con las deformaciones plásticas microscópicas en los sistemas policristalinos con porosidad presurizada. Una simple aproximación ampliamente utilizada para este tipo de problemas, consiste en idealizar la respuesta mecánica de los granos individuales como elásticamente rígida y plásticamente perfecta —vale decir, sin endurecimiento—, y en emplear técnicas de homogeneización para derivar la resistencia plástica macroscópica en términos de la resistencia plástica de los cristales simples, de la estadística, de la morfología y orientación y distribución de los granos y poros —véase la monografía de Kocks *et al.* (1998). Debido a su naturaleza microestructural inherentemente aleatoria, policristales semejantes con la misma estadística no exhibirán una respuesta macroscópica única sino un rango de respuestas. Se puede pues desarrollar estimaciones que produzcan una única respuesta representativa o derivar cotas para el rango de posibles respuestas. El interés de este trabajo es el de obtener cotas. Las cotas son también útiles por dos razones adicionales: proveen *benchmarks* para probar estimaciones y pueden ser utilizadas, ellas mismas, como estimaciones.

Existen varias técnicas de homogeneización disponibles para acotar la resistencia plástica de sólidos policristalinos. Su utilización, sin embargo, se restringe casi exclusivamente a sistemas materiales densos, vale decir, sin microporosidad. La cota externa más simple es la de Taylor (1938), la cual depende únicamente de estadísticas de primer orden. Esta cota elemental ha resultado sumamente útil en el contexto de sólidos con gran simetría cristalográfica donde el contraste entre la resistencia plástica de los distintos sistemas de deslizamiento es bajo. Pero al incrementarse la anisotropía cristalina estas cotas son muy imprecisas. Haciendo uso del concepto de "medio lineal de comparación", se han derivado cotas más estrictas que incorporan estadísticas de orden superior (Dendievel et al. 1991, deBotton & Ponte Castañeda 1995). Las predicciones obtenidas con estos métodos pueden mejorar significativamente las predicciones elementales de Taylor. Recientemente, Idiart & Ponte Castañeda (2007a, 2007b) demostraron que la técnica lineal de comparación de deBotton & Ponte Castañeda (1995) hace uso implícito de una relajación en el esquema variacional que debilita las cotas resultantes. Eliminando esa relajación se llega a cotas aún más estrictas a expensas de incrementar la complejidad computacional. El propósito de este trabajo es evaluar el comportamiento de los métodos de homogeneización no lineal mencionados en el contexto de policristales con microporosidad presurizada.

2 Marco teórico

2.1 Hipótesis fundamentales

Los policristales porosos se idealizan como una distribución *aleatoria* de cavidades y cristales simples perfectamente cohesionados. Se asume que el elemento de volumen representativo es un agregado estadísticamente uniforme y ergódico. La respuesta plástica se estudia convenientemente adoptando una descripción Euleriana del movimiento; por lo tanto el presente análisis se refiere a la configuración *actual* del agregado en un estado de deformación general.

Las orientaciones de los granos en la configuración actual se caracterizan por un conjunto de N tensores de rotación $\mathbf{Q}^{(r)}$ (r=1,...,N) relativos a una orientación de referencia. Todos los granos con una dada orientación $\mathbf{Q}^{(r)}$ ocupan un dominio no-conexo $\Omega^{(r)}$ y se denominan colectivamente como 'fase' r. Por otro lado, todas las cavidades ocupan un dominio no-conexo $\Omega^{(0)}$ y se denominan colectivamente como 'fase' r=0. Los dominios $\Omega^{(r)}$ ocupados por cada fase r pueden describirse con un conjunto de funciones características $\chi^{(r)}(\mathbf{x})$, las cuales toman el valor 1 si el vector posición \mathbf{x} pertenece al dominio $\Omega^{(r)}$ y 0 en caso contrario.

Se asume que los granos (r=1,...,N) se deforman por múltiples deslizamientos a lo largo de K sistemas de deslizamiento presentando una respuesta elásticamente rígida y perfectamente plástica. Por simplicidad, los efectos de la elasticidad de los granos y efectos de maclado se desprecian en la presente formulación. De acuerdo a la teoría estándar de plasticidad cristalina, los dominios de resistencia plástica están dados por conjuntos convexos

$$P^{(r)} = \left\{ \boldsymbol{\sigma} : |\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu}_{(k)}^{(r)}| \le \tau_0^{(k)}, k = 1, ..., K \right\},$$
(1)

donde $au_0^{(k)}>0$ es la resistencia a la fluencia del k-ésimo sistema de deslizamiento en un cristal de referencia y

$$\boldsymbol{\mu}_{(k)}^{(r)} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{n}_{(k)}^{(r)} \otimes \mathbf{m}_{(k)}^{(r)} + \mathbf{m}_{(k)}^{(r)} \otimes \mathbf{n}_{(k)}^{(r)} \right)$$
(2)

son los tensores de Schmid de segundo orden definidos en términos de vectores unitarios $\mathbf{n}_{(k)}^{(r)}$ y $\mathbf{m}_{(k)}^{(r)}$ que representan, respectivamente, la dirección normal al plano de deslizamiento y la dirección tangencial de deslizamiento del k-ésimo sistema de la fase r. Todos los tensores de Schmid pueden expresarse en términos de un tensor $\boldsymbol{\mu}_{(k)}$ para el cristal de referencia como

$$oldsymbol{\mu}_{(k)}^{(r)} = \mathbf{Q}^{(r)^T} oldsymbol{\mu}_{(k)} \mathbf{Q}^{(r)}.$$

Nótese que los tensores de Schmid poseen traza nula y por lo tanto los dominios de resistencia plástica (1) son insensibles a las tensiones hidrostáticas. El conjunto $P^{(r)}$ es un polihedro convexo formado por el conjunto de hyperplanos (o caras) cuyas ecuaciones están dadas por las igualdades (1). El conjunto de vértices de $P^{(r)}$ se denotará $\hat{P}^{(r)}$. El borde $\partial P^{(r)}$ del conjunto $P^{(r)}$ representa la *superficie de fluencia* de la fase r. La normal a la superficie de fluencia dicta la dirección de la tasa de deformación plástica.

La fase porosa (r=0), por otra parte, se asume sometida a una presión interna p_0 de igual valor en todas las cavidades. Caracterizaremos esta fase como una familia adicional de 'granos' con

$$P^{(0)} = \{-p_0 \mathbf{I}\}.$$

Los promedios volumétricos sobre el elemento de volumen representativo y sobre cada fase $\Omega^{(r)}$ se denotarán como $\langle \cdot \rangle$ y $\langle \cdot \rangle^{(r)}$, respectivamente. Debido al caracter aleatorio de la microestructura, las funciones $\chi^{(r)}$ son variables estocásticas que deben ser caracterizadas en términos de promedios estadísticos (Willis, 1982). El promedio estadístico de $\chi^{(r)}(\mathbf{x})$ representa la probabilidad total de primer orden $p^{(r)}(\mathbf{x})$ de hallar la fase r en la posición \mathbf{x} ; el promedio del producto $\chi^{(r)}(\mathbf{x})\chi^{(s)}(\mathbf{x}')$ representa las probabilidades de segundo orden $p^{(rs)}(\mathbf{x},\mathbf{x}')$ de hallar simultáneamente la fase r en la posición \mathbf{x}' . Similarmente se pueden definir probabilidades de orden superior. Debido a la uniformidad estadística y la ergodicidad asumidas, las probabilidades de primer orden $p^{(r)}(\mathbf{x})$ pueden identificarse con las fracciones de volumen (o concentraciones) $c^{(r)} = \langle \chi^{(r)}(\mathbf{x}) \rangle$ de cada fase r, la probabilidad de segundo orden $p^{(rs)}(\mathbf{x},\mathbf{x}')$ puede identificarse con el volumen promedio $\langle \chi^{(r)}(\mathbf{x})\chi^{(s)}(\mathbf{x}') \rangle$, y así sucesivamente. Nótese que $\sum_{r=0}^N c^{(r)} = 1$. Por otro lado, al describir policristales porosos resulta conveniente utilizar el conjunto alternativo de concentraciones (Lebensohn et al. 2011):

$$f = c^{(0)}, \quad \text{y} \quad c_g^{(r)} = \frac{c^{(r)}}{1 - f} \quad \text{for } r = 1, ..., N.$$
 (3)

La variable microestructural f representa la fracción en volumen de las cavidades, o porosidad, en el policristal con cavidades, mientras que las concentraciones de granos re-escaladas $c_g^{(r)}$ representan la fracción volumétrica de los granos con una dada orientación $\mathbf{Q}^{(r)}$ dentro de la matriz policristalina, las concentraciones son tales que $\sum_{r=1}^N c_g^{(r)} = 1$. El conjunto de fracciones de volumen $c_g^{(r)}$ caracterizan la textura cristalográfica del agregado alrededor de los poros, mientras que las funciones de correlaciones de orden superior caracterizan la textura morfológica del agregado, la relación de aspecto y distribución de cavidades.

La resistencia plástica macroscópica del agregado policristalino corresponde al conjunto de estados de tensiones que pueden producir flujo plástico. Homogeneizando las ecuaciones de campo apropiadas, Suquet (1983) y Bouchitté & Suquet (1991) demostraron que el dominio efectivo de resistencia plástica está dado por

$$\widetilde{P} = \{ \overline{\sigma} : \exists \sigma(\mathbf{x}) \in \mathcal{S}(\overline{\sigma}) \text{ y } \sigma(\mathbf{x}) \in P^{(r)} \text{ en } \Omega^{(r)}, r = 0, ..., N \},$$
 (4)

donde $\overline{\sigma}$ representa el estado de tensiones macroscópico que puede producir flujo plástico y

$$S(\overline{\sigma}) = \{ \sigma(\mathbf{x}) : \operatorname{div}\sigma(\mathbf{x}) = \mathbf{0} \text{ en } \Omega, \ \langle \sigma(\mathbf{x}) \rangle = \overline{\sigma} \}$$
 (5)

es el conjunto de campos de tensiones microscópicos estáticamente admisibles con promedio volumétrico $\overline{\sigma}$. Nótese que la convexidad de los conjuntos $P^{(r)}$ implica convexidad de \widetilde{P} . El borde $\partial\widetilde{P}$ del conjunto \widetilde{P} representa la *superficie de fluencia efectiva* del sólido policristalino poroso, superficie que se busca acotar.

2.2 Algunos sistemas cristalinos

En la Sección 3 se estudiarán en particular sistemas cristalinos con las siguientes simetrías cúbicas:

- sólidos fcc que se deforman por deslizamiento plástico en un conjunto de cuatro planos de deslizamiento del tipo {111} a lo largo de tres direcciones de deslizamiento (por plano) del tipo (110), lo cual constituye un conjunto de doce sistemas de deslizamiento (K = 12). Este conjunto de sistemas de deslizamiento define una superficie de fluencia con 56 vértices.
- sólidos bcc que deforman por deslizamiento plástico a lo largo de las direcciones (111) en los planos (110) y (112) —el trepado a lo largo de los planos (123) no es considerado—, lo cual constituye un conjunto de veinticuatro sistemas de deslizamiento (K = 24). Este conjunto de sistemas de deslizamiento define una superficie de fluencia con 132 vértices.
- sólidos iónicos que deforman por deslizamiento plástico en tres diferentes familias de planos de deslizamiento: $\{110\} \langle 110 \rangle$, $\{100\} \langle 110 \rangle$, $\{111\} \langle 110 \rangle$. Las tres familias proveen veinticuatro sistemas de deslizamiento (K=24). Este conjunto de sistemas de deslizamiento define una superficie de fluencia con 312 vértices.

2.3 Efecto de la presión interna de los poros en la superficie de fluencia del policristal

La resistencia plástica efectiva del policristal con cavidades presurizadas se puede obtener a partir de la resistencia plástica del policristal con cavidades vacías realizando un simple cambio de variables. En efecto, sea $\sigma(\mathbf{x})$ un campo de tensiones admisible en (4) y sea $\sigma'(\mathbf{x}) = \sigma(\mathbf{x}) + p_0 \mathbf{I}$. Luego, el campo $\sigma'(\mathbf{x})$ satisface las condiciones

$$\operatorname{div} \sigma'(\mathbf{x}) = \mathbf{0} \quad \mathbf{y} \quad \overline{\sigma}' = \overline{\sigma} + p_0 \mathbf{I}, \tag{6}$$

y en consecuencia

$$\sigma'(\mathbf{x}) \in \mathcal{S}(\overline{\sigma} + p_0 \mathbf{I}).$$
 (7)

Vale decir que $\sigma'(\mathbf{x})$ es estáticamente admisible y su promedio volumétrico es $\overline{\sigma} + p_0 \mathbf{I}$. Además se cumple que las proyecciones de ambos campos de tensiones sobre los planos de deslizamiento coinciden ya que éstos difieren únicamente en una componente hidrostática:

$$\boldsymbol{\sigma}'(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\mu}_{(k)}^{(r)} = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\mu}_{(k)}^{(r)}.$$
 (8)

En consecuencia $\sigma'(\mathbf{x}) \in P^{(r)}$ en $\Omega^{(r)}$ (r=1,...,N) y $\sigma'(\mathbf{x})=\mathbf{0}$ en las cavidades. Por lo tanto,

$$\widetilde{P}(p_0) = \left\{ \overline{\boldsymbol{\sigma}} : \overline{\boldsymbol{\sigma}} = \overline{\boldsymbol{\sigma}}' - p_0 \mathbf{I}, \overline{\boldsymbol{\sigma}}' \in \widetilde{P}(0) \right\}.$$
 (9)

Es decir que el dominio $\widetilde{P}(p_0)$ de un policristal presurizado es una traslación del dominio $\widetilde{P}(0)$ del policristal sin presión interna, véase la figura 2.

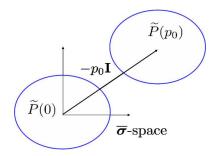


Figura 2: Efecto de la porosidad en la superficie de fluencia: en el espacio de tensiones, la superficie de fluencia se traslada una magnitud equivalente a p_0 **I** por efecto de la presurización de las cavidades.

2.4 Cotas para superficies de fluencia de policristales porosos

Las cotas externas para la superficie de fluencia (4) se obtienen en este trabajo utilizando el método de Idiart & Ponte Castañeda (2007a,b) basado en el concepto de "policristal lineal de comparación". La idea principal detrás de este método es introducir un policristal con los mismos dominios microestructurales $\chi^{(r)}$ presentes en el policristal (no lineal) en estudio pero con una relación local lineal entre la tensión y la tasa de deformación. Esta relación lineal se caracteriza por un tensor de flexibilidad de cuarto orden positivo semidefinido y simétrico. El resultado puede escribirse como (Idiart 2012)

$$\widetilde{P} \subset \widetilde{P}_{+} = \left\{ \overline{\boldsymbol{\sigma}} : \widetilde{u}_{0}(\overline{\boldsymbol{\sigma}}; \mathbb{S}^{(s)}) \leq v(\mathbb{S}^{(s)}), \forall \mathbb{S}^{(r)} \geq 0 \ (r = 1, ..., N) \right\},$$
 (10)

donde para el caso de policristales porosos

$$\widetilde{u}_0(\overline{\boldsymbol{\sigma}}; \mathbb{S}^{(s)}) = (1-f) \min_{\boldsymbol{\sigma} \in \mathcal{S}^*(\overline{\boldsymbol{\sigma}})} \sum_{r=1}^N c_g^{(r)} \left\langle \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbb{S}^{(r)} \boldsymbol{\sigma} \right\rangle^{(r)},$$
 (11)

$$v\left(\mathbb{S}^{(s)}\right) = (1-f)\sum_{r=1}^{N} c_g^{(r)} v^{(r)}(\mathbb{S}^{(r)}), \tag{12}$$

y

$$v^{(r)}\left(\mathbb{S}^{(r)}\right) = \sup_{\boldsymbol{\sigma} \in P^{(r)}} \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbb{S}^{(r)} \boldsymbol{\sigma} = \max_{\boldsymbol{\sigma} \in \hat{P}^{(r)}} \left\{ \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbb{S}^{(r)} \boldsymbol{\sigma} \right\}. \tag{13}$$

El conjunto $\mathcal{S}^*\subset\mathcal{S}$ denota el subconjunto de campos de tensiones estáticamente admisibles con tracción cero en las superficies $\partial\Omega^{(0)}$ de los poros. La ventaja de escribir las funciones $v^{(r)}$ como en la primera igualdad de la ecuación (13) es que su cálculo se reduce al conocido problema de hallar el máximo de una función convexa en un espacio convexo. De hecho, puede demostrarse –véase el corolario 32.3.2 en Rockafellar (1970)– que el máximo en la expresión (13) se alcanzará en uno o más de los puntos extremos o vértices del conjunto $P^{(r)}$. En el caso de las fases cristalinas el número de vértices de $P^{(r)}$ es finito de manera que la optimización se reduce a la evaluación de la función objetivo en un conjunto finito de puntos. El borde de \widetilde{P}_+ representa la superficie en el espacio de tensiones macroscópicos que acota

 $^{^1}$ La característica de un tensor de flexibilidad $\mathbb S$ de cuarto orden de ser positivo semidefinido $\mathbb S$ se indica por la desigualdad $\mathbb S \geq 0$.

desde el exterior la superficie de fluencia efectiva del sólido policristalino poroso; el mismo puede escribirse como

$$\partial \widetilde{P}_{+} = \left\{ \overline{\boldsymbol{\sigma}} : \overline{\boldsymbol{\sigma}} = \Lambda \overline{\boldsymbol{\Sigma}} \operatorname{con} ||\overline{\boldsymbol{\Sigma}}|| = 1 \operatorname{y} \Lambda = \inf_{\mathbb{S}^{(r)} \geq 0} \left(\frac{\widetilde{u}_{0}(\overline{\boldsymbol{\Sigma}}; \mathbb{S}^{(s)})}{v(\mathbb{S}^{(s)})} \right)^{-1/2} \right\}, \tag{14}$$

donde $||\cdot||$ representa la norma Euclídea del tensor. El lector puede encontrar los detalles de su derivación en el trabajo de Idiart & Ponte Castañeda (2007a).

Para calcular la cota externa (14) debemos pues determinar el potencial de tensiones efectivo \widetilde{u}_0 en términos de la estadística de $\chi^{(r)}$ y los tensores de fase de flexibilidad $\mathbb{S}^{(r)}$. En vista de la linealidad local, este potencial puede ser escrito como

$$\widetilde{u}_0(\overline{\boldsymbol{\sigma}}; \mathbb{S}^{(s)}) = \frac{1}{2} \overline{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \widetilde{\mathbb{S}}(\mathbb{S}^{(s)}) \overline{\boldsymbol{\sigma}},$$
(15)

donde $\widetilde{\mathbb{S}}$ es el tensor efectivo de flexibilidad del policristal lineal de comparación. En la práctica, el tensor $\widetilde{\mathbb{S}}$ no puede ser calculado exactamente y debe ser acotado por debajo —en el sentido de formas cuadráticas— de manera tal que el conjunto (14) aún acota externamente la superficie de fluencia efectiva de los policristales. Los resultados presentados en este trabajo hacen uso de la cota inferior de Hashin-Shtrikman derivada por Willis (1982), la cual toma la forma

$$\widetilde{\mathbb{S}} = \left[(1 - f) \sum_{r=1}^{N} c_g^{(r)} \left(\mathbb{S}^{(r)} + \mathbb{S}^* \right)^{-1} \right]^{-1} - \mathbb{S}^*, \tag{16}$$

donde $\mathbb{S}^* = \mathbb{Q}_0^{-1} - \mathbb{S}_0$, \mathbb{S}_0 es un tensor de flexibilidad de referencia, y \mathbb{Q}_0 es un tensor micorestructural que depende de \mathbb{S}_0 y de la forma de las funciones de correlación de segundo orden $p^{(rs)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ para la distribución de orientación de granos dentro del agregado. El tensor de referencia \mathbb{S}_0 debe ser elegido tal que la desigualdad $\mathbb{S}^{(r)} - \mathbb{S}_0 \geq 0$ se mantenga para r = 1, ..., N. Nótese que los tensores óptimos $\mathbb{S}^{(r)}$ deben ser incompresibles; una simple elección es

$$\mathbb{S}_0 = \frac{1}{2\mu_0} \mathbb{K},\tag{17}$$

donde \mathbb{K} es el tensor identidad incompresible estándar de cuarto orden y $(2\mu_0)^{-1}$ se identifica con el menor autovalor de todos los tensores $\mathbb{S}^{(r)}$. Con la elección (17), la superficie (14) acota externamente la superficie de fluencia para todos los policristales con estadística de primer y segundo orden prescripta. El resultado (16) también sirve para generar cotas para *subclases* de policristales con una estadística prescripta; eligiendo

$$\mathbb{S}_0 = \widetilde{\mathbb{S}},\tag{18}$$

el $\widetilde{\mathbb{S}}$ resultante reproduce exactamente la estimación llamada Autoconsistente. Esta estimación es particularmente precisa para sólidos policristalinos como los considerados en este trabajo —véase, por ejemplo, Lebensohn *et al.* (2004)—, pero más importante aún, es conocido que es exacta para una subclase especial de policristales con una estadística prescripta de primer y segundo orden, la cual consiste en microestructuras jerárquicas con una amplia separación de escalas. Por lo tanto, la superficie resultante (14) acota externamente el dominio elástico de todos los policristales que pertenecen a esa subclase particular —véase Nebozhyn *et al.* (2001).

2.4.1 Relajaciones variacionales

El cálculo de la cota (14) puede simplificarse restringiendo el conjunto de tensores $\mathbb{S}^{(r)}$ a aquellos de la forma

$$\mathbb{S}^{(r)} = 2\sum_{k=1}^{K} \alpha_{(k)}^{(r)} \boldsymbol{\mu}_{(k)}^{(r)} \otimes \boldsymbol{\mu}_{(k)}^{(r)}, \quad \alpha_{(k)}^{(r)} \ge 0, \tag{19}$$

donde $\mu_{(k)}^{(r)}$ son los tensores de Schmid de la fase cristalina r y las variables escalares $\alpha_{(k)}^{(r)}$ representan las flexibilidades de los sistemas de deslizamiento. Esta clase de tensores de flexibilidad surge naturalmente en las cotas de deBotton & Ponte Castañeda (1995); ellas facilitan el cálculo de la función v y la optimización con respecto a las propiedades lineales de comparación. Como resultado de la restricción (19) obtenemos una cota más débil \widetilde{P}'_+ tal que $\widetilde{P}_+ \subset \widetilde{P}'_+$. Nos referiremos a ella como relajada.

Una segunda simplificación resulta del uso de la desigualdad

$$v^{(r)}(\mathbb{S}^{(r)}) = \sup_{\boldsymbol{\sigma} \in P^{(r)}} \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbb{S}^{(r)} \boldsymbol{\sigma} \le \sum_{k=1}^{K} \alpha_{(k)}^{(r)} (\tau_0^{(k)})^2 \doteq v^{(r)''} \left(\alpha_{(k)}^{(r)}\right)$$
(20)

para reemplazar la función v en (14) por la función relajada v'' similarmente definida en términos de las funciones $v^{(r)''}$; el resultado se puede escribir como

$$\partial \widetilde{P}''_{+} = \left\{ \overline{\boldsymbol{\sigma}} : \overline{\boldsymbol{\sigma}} = \Lambda \overline{\boldsymbol{\Sigma}} \operatorname{con} ||\overline{\boldsymbol{\Sigma}}|| = 1 \operatorname{y} \Lambda = \inf_{\alpha_{(k)}^{(r)} \ge 0} \left(\frac{\widetilde{u}(\overline{\boldsymbol{\Sigma}}; \alpha_{(k)}^{(s)})}{v''(\alpha_{(k)}^{(s)})} \right)^{-1/2} \right\}.$$
(21)

El sentido de la desigualdad implica que la cota resultante \widetilde{P}''_+ es tal que $\widetilde{P}_+ \subset \widetilde{P}'_+ \subset \widetilde{P}'_+$. Esta cota *completamente relajada* es precisamente la cota derivada originalmente —siguiendo una ruta diferente— por deBotton & Ponte Castañeda (1995). Nótese que la desigualdad en (20) se vuelve una igualdad cuando el número total de sistemas de deslizamiento a nivel de cristal-simple es cinco y todos ellos son linealmente independientes. En ese caso, las cotas $\partial \widetilde{P}'_+$ y $\partial \widetilde{P}''_+$ coinciden.

3 Resultados para sistemas materiales específicos

Las cotas lineales de comparación presentadas en el capítulo anterior se aplican aquí a varias clases de sólidos policristalinos isótropos y porosos. En todos los casos se asume que tanto la textura morfológica como la cristalográfica son estadísticamente isótropas, por lo tanto los agregados exhiben una isotropía plástica global. Esto es equivalente a asumir que las funciones de correlación de segundo orden $p^{(rs)}$ son isótropas y que $c_g^{(r)} = 1/N$ (r, s = 1, ..., N). En vista de la isotropía global la superficie de fluencia efectiva puede ser expresada en términos de los tres invariantes isótropos del tensor de tensiones definidos por

$$\overline{\sigma}_m = \frac{1}{3} \text{tr} \overline{\sigma}, \quad \overline{\sigma}_e = \sqrt{\frac{3}{2} \overline{\sigma}_d \cdot \overline{\sigma}_d}, \quad \text{y} \quad \cos(3\overline{\theta}) = \frac{27}{2} \det\left(\frac{\overline{\sigma}_d}{\overline{\sigma}_e}\right), \tag{22}$$

donde $\overline{\sigma}_d$ es la parte desviadora de $\overline{\sigma}$. El invariante de tensiones $\overline{\theta}$ es una función homogénea de grado cero en $\overline{\sigma}$ y caracteriza la 'dirección' de las tensiones de corte macroscópicas en el espacio desviador: los valores particulares $\overline{\theta}=0$ y $\overline{\theta}=\pi/6$ corresponden a cargas de corte axisimétrico y simple respectivamente. En este trabajo sólo consideraremos el caso de cargas axisimétricas. Por último, la triaxilidad del estado tensional se define como $\overline{X}_{\sigma}=\overline{\sigma}_m/\overline{\sigma}_e$.

Los resultados que se presentan a continuación corresponden a sistemas materiales con doscientas orientaciones cristalinas (N=200). Estas orientaciones se fijan mediante el algoritmo de Sobol (1967) para lograr texturas aproximadamente isótropas. Los algoritmos utilizados en varios otros aspectos del cálculo han sido descriptos por Idiart (2012). De aquí en adelante, las cotas no relajadas de Hashin-Shtrikman y Autoconsistentes se designarán por HS y SC, respectivamente, mientras que sus versiones relajadas se designarán por HS" y SC". Las cotas intermedias relajadas no han sido consideradas en este estudio.

La figura 3 muestra las cotas para las superficies de fluencia de varios sólidos cúbicos con moderado nivel de porosidad (f = 0.05) y una resistencia a la fluencia τ_0 para todos los sistemas de deslizamiento. Se observa que la cota elemental de Taylor produce una superficie cilíndrica abierta paralela al eje de tensiones hidrostáticas, mientras que las cotas de Hashin-Shtrikman y Autoconsistente producen superficies suaves, cerradas y convexas dentro de la superficie de Taylor, como es de esperarse. La principal observación en el contexto de esta figura, sin embargo, es que en todos los casos la relajación variacional produce un detrimento considerable en las cotas lineales de comparación. El impacto global puede ser cuantificado por comparación de las normas de los dominios elásticos encerrados por la resistencia plástica. Se encontró para sólidos cristalinos cúbicos fec y iónicos un modesto valor de $\sim 15\,\%$ pero mayor en el caso de los sólidos bcc llegando al $\sim 25 \%^2$. Sin embargo, el impacto varía ampliamente con la triaxilidad en tensiones considerada. El impacto observado en las cotas para la resistencia al corte es menor al 2% en sólidos fcc y bcc, del $\sim 7\%$ en sólidos iónicos, mientras que para la resistencia hidrostática es del $\sim 22\,\%$ en sólidos fcc, $\sim 29\,\%$ en sólidos iónicos y $\sim 40\,\%$ en sólidos bcc. En todos los casos, el impacto es significativamente mayor que el observado previamente por Idiart (2012) en policristales sólidos sin porosidad. Además, se observa que las diferencias entre las cotas no relajadas correspondientes para fcc y bcc son mayores que aquellas entre sus contrapartes relajadas. Por lo tanto, la relajación pareciera reducir la sensibilidad de las cotas a la cristalinidad de la matriz.

Más notable aún es el hecho de que las cotas no relajadas de HS son más estrictas que las totalmente relajadas SC" por encima de cierta triaxilidad de tensiones en sólidos iónicos y bcc; este hecho no ha sido observado en el contexto de sistemas sólidos sin porosidad. Recordando que los resultados para HS no relajado constituyen cotas superiores rigurosas para todos los demás resultados incluyendo los resultados de SC" –se recuerda al lector que las cotas Autoconsistentes son un resultado exacto para una clase muy especial de cristales. Esto es indicativo de que la pérdida resultante por la relajación (20) depende más fuertemente de los parámetros materiales tales como la heterogeneidad en el contraste que del número de sistemas de deslizamiento de los cristales del agregado. Recordemos que las técnicas lineales de comparación como las consideradas en este trabajo arrojan predicciones bastante realistas para bajas y moderadas triaxialidades pero predicciones irrealistas bajo grandes triaxialidades

²Los porcentajes corresponden a la diferencia entre las cotas relajadas y no relajadas relativos al resultado no relajado.

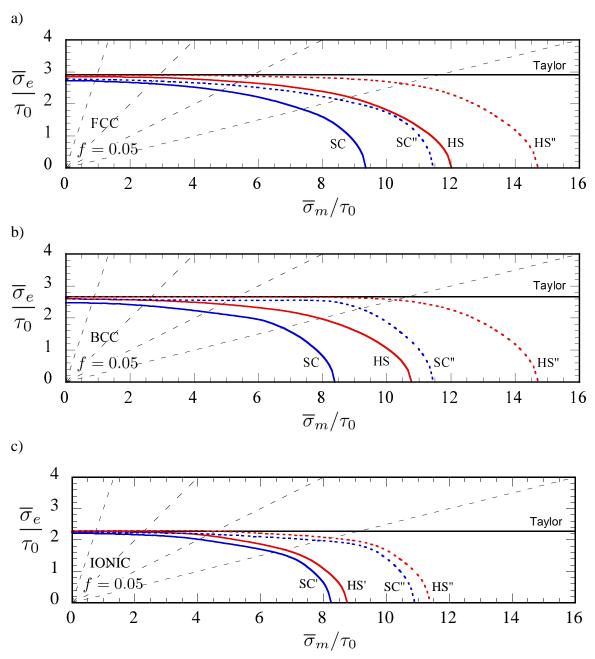


Figura 3: Cotas para la superficie de fluencia de policristales cúbicos isótropos con porosidad moderada (f=0,05), sometidos a cargas axisimétricas. Las líneas discontinuas indican direcciones de triaxilidad constante ($\overline{X}_{\sigma}=1/3,1,2,4$).

—véase, por ejemplo, Lebensohn et al. (2011), Idiart & Ramos Nervi (2014). Mientras que no se espera que las mejoras significantes halladas en este trabajo provean predicciones realistas para altas triaxialidades, sí se espera que aumenten el rango de triaxialidades en tensiones para el cual las mismas son precisas.

Reconocimientos. Este trabajo fue parcialmente financiado por la ANPCyT a través del proyecto PICT-2011-0167. Se reconoce también el apoyo de la Universidad Nacional de La Plata a través del proyecto I-2013-179.

Referencias

- [1] Blair, P., 2008. Modelling of fission gas behaviour in high burnup nuclear fuel. École polytechnique fédérale de lausanne, Tesis de Doctorado.
- [2] Bouchitté, G. & Suquet, P., 1991. Homogenization, plasticity and yield design. En: Composite media and homogenization theory (G. Dal Maso & G. Dell'Antonio, eds.). Birkhäuser, Basel, pp. 107–133.
- [3] deBotton, G. & Ponte Castañeda, P., 1995. Variational estimates for the creep behavior of polycrystals. Proc. R. Soc. Lond. A 448, 121–142.
- [4] Dendievel, R., Bonnet, G., Willis, J. R., 1991. Bounds for the creep behaviour of polycrystalline materials. En: Dvorak, G.J. (Ed.), Inelastic Deformation of Composite Materials, Springer, New York, pp. 175–192.
- [5] Dherbey F., Louchet F., Mocellin A., Leclercq S., 2002. Elevated temperature creep of polycrystalline uranium dioxide: from microscopic mechanisms to macroscopic behaviour, Acta Mater. 50, 1495–1505.
- [6] Edwards, D. J., Garner, F. A., Bruemmer, S. M., Efsing, P., 2009. Nano-cavities observed in a 316 SS PWR flux thimble tube. J. Nucl. Mat. 384, 249–255.
- [7] Edwards, D. J., Simonen, E. P., Bruemmer, S. M., 2003a. Evolution of fine-scale defects in stainless steels neutron-irradiated at 275°C. J. Nucl. Mat. 317, 13–31.
- [8] Idiart, M. I., 2012. Bounding the plastic strength of polycrystalline solids by linear-comparison homogenization methods. Proc. R. Soc. Lond. A. 468, 1136–1153.
- [9] Idiart, M. I., Ponte Castañeda, P., 2007a. Variational principles and bounds for nonlinear composites with anisotropic phases. I. General results. Proc. R. Soc. Lond. A. 463, 907–924.
- [10] Idiart, M. I., Ponte Castañeda, P., 2007b. Variational principles and bounds for nonlinear composites with anisotropic phases. II. Crystalline materials. Proc. R. Soc. Lond. A. 463, 925–943.
- [11] Idiart, M. I., Ramos Nervi, J. E., 2014. Bounds on the hydrostatic plastic strength of voided polycrystals and implications for linear-comparison homogenization techniques. C.R. Mecanique. 342, 25–31.
- [12] Kocks, U. F., Tomé, C. N., Wenk, H.-R., 1998. Texture and anisotropy. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press.
- [13] Julien, J., 2008. Modélisation multi-échelles du couplage physico-chimie-mecánique du comportement du combustible à haute température des réacteurs à eau sous pression. Université de Provence Aix Marseille I. Tesis de Doctorado.
- [14] Lebensohn, R. A., Liu, Y., Ponte Castañeda, P., 2004. On the accuracy of the self-consistent approximation for polycrystals: comparison with full-field numerical simulations. Acta Mater. 52, 5347–5361.
- [15] Lebensohn, R. A., Idiart, M.I., Ponte Castañeda, P., Vincent, P.-G., 2011. Dilatational viscoplasticity of polycrystalline solids with intergranular cavities. Phil. Mag. 91, 3038–3067.
- [16] Maziasz, P. J., Mc Hargue, C.J., 1987. Microstructural evolution in annealed austenitic steels during neutron irradiation. Int. Mat. Reviews 32, 190-219.

- [17] Maziasz, P. J., 1992. Temperature dependence of the dislocation microstructure of PCA austenitic stainless steel irradiated in ORR spectrally-tailored experiment. J. Nucl. Mat. Vol.191-194 parte B, 701-705.
- [18] Maziasz, P. J., 1993. Overview of microstructural evolution in neutron irradiated austenitic stainless steels. J. Nucl. Mat. 205, 118-145.
- [19] Nebozhyn, M. V., Gilormini, P., Ponte Castañeda, P., 2001. Variational self-consistent estimates for cubic viscoplastic polycrystals: the effects of grain anisotropy and shape. J. Mech. Phys. Solids. 49, 313–340.
- [20] Nomoto, A., 2014. Understanding on the mechanisms of irradiation embrittlement of RPV steels and development of embrittlement correlation method. IAEA training workshop. WR flux thimble tube. J. Nucl. Mat. 384, 249–255.
- [21] Rockafellar, T., 1970. Convex analysis. Princeton, NJ: Princeton University Press.
- [22] Sobol, I. M., 1967. On the distribution of points in a cube and the approximate evaluation of integrals. USSR Comput. Math. Phys. 7, 86–112.
- [23] Soneda, N., 2015. Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in Nuclear Power Plants. 1st Edition. A volume in Woodhead Publishing Series in Energy.
- [24] Suquet, P., 1983. Analyse limite et homogénéisation. C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II 296. 1355-1358
- [25] Taylor, G. I., 1938. Plastic strain in metals. J. Inst. Metals. 62, 307–324.
- [26] Willis, J. R., 1982. Elasticity theory of composites. En: Hopkins, H. G., Sewell, M. J. (Eds.), Mechanics of Solids, The Rodney Hill 60th Anniversary Volume. Pergamon Press, 653–686.

PALABRAS DE CIERRE

Así damos cierre a las actividades de este Seminario y queremos agradecerles una vez más al Dr. Martín Idiart y sus colaboradores por los trabajos y por la dedicación y predisposición en la realización de las exposiciones presentadas en el marco del Tercer Seminario de ECAMAT. Nuestro reconocimiento por tan valioso aporte.

También queríamos hacer llegar nuestro agradecimiento a los directivos de esta Institución, al Presidente de la Academia el Dr. Marcelo Salerno y al Director del Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles" el Dr. Fausto Gratton por brindarnos la posibilidad de llevar a cabo estas actividades y al personal administrativo de la Academia por su constante apoyo.

A los presentes agradecemos su asistencia y esperamos haya sido de su interés y contar con ustedes en la próxima jornada.

GALERÍA DE IMÁGENES DEL EVENTO















