



MODELAGEM DE FRATURA ATRAVÉS DO MÉTODO DE CAMPO DE FASE VISANDO APLICAÇÕES EM GÉIS POLIMÉRICOS

Thiago Barreto de Aguiar

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Fernando Pereira Duda

Rio de Janeiro
Agosto de 2018

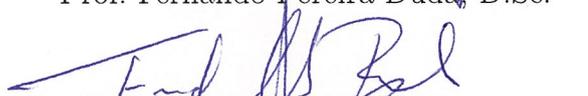
MODELAGEM DE FRATURA ATRAVÉS DO MÉTODO DE CAMPO DE
FASE VISANDO APLICAÇÕES EM GÉIS POLIMÉRICOS

Thiago Barreto de Aguiar

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
MECÂNICA.

Examinada por:


Prof. Fernando Pereira Duda, D.Sc.


Prof. Fernando Alves Rochinha, D.Sc.


Prof. Pablo Javier Blanco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
AGOSTO DE 2018

Aguiar, Thiago Barreto de

Modelagem de fratura através do método de campo de fase visando aplicações em géis poliméricos/Thiago Barreto de Aguiar. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIII, 64 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Fernando Pereira Duda

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Mecânica, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 54 – 58.

1. Modelagem de fratura. 2. Campo de fase. 3. Géis poliméricos. 4. Elementos finitos. I. Duda, Fernando Pereira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

*Aos meus amados pais,
Cecy de Fátima e José Carlos*

Agradecimentos

Primeiramente e acima de tudo, agradeço aos meus pais, Cecy de Fátima e José Carlos, por todo amor e apoio que me deram durante toda vida, além de todo incentivo e suporte incondicional aos estudos. Tudo que pude e poderei conquistar na vida foi e será graças a eles.

Agradeço à todos os colegas do Laboratório de Mecânica dos Sólidos, local onde fiz muitos amigos e pude aprender profundamente com estes grandes profissionais dedicados à excelência do mundo acadêmico. Agradeço também à todos os colegas e professores de outros laboratórios da COPPE que de alguma maneira impactaram meu desenvolvimento para a realização desta dissertação.

Gostaria de agradecer ao meu inestimável orientador Professor Fernando Duda pelas incontáveis horas dedicadas às nossas conversas. Desde esclarecer dúvidas e trazer sugestões até demonstrar brilhantes raciocínios e ideias, sempre muito humilde, amigo e solícito, uma eterna inspiração acadêmica.

Agradeço por fim à CAPES pelo apoio financeiro fornecido através da bolsa de mestrado para a realização dos estudos expostos nesta dissertação.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM DE FRATURA ATRAVÉS DO MÉTODO DE CAMPO DE FASE VISANDO APLICAÇÕES EM GÉIS POLIMÉRICOS

Thiago Barreto de Aguiar

Agosto/2018

Orientador: Fernando Pereira Duda

Programa: Engenharia Mecânica

Apresenta-se nesta dissertação as modelagens teórica e numérica que descrevam o processo de fratura em corpos elásticos, desde sua nucleação até a propagação e ramificação de trincas. A motivação deste trabalho reside nas potencialidades de aplicações que possuem os géis poliméricos, que assim como outros materiais com conteúdo fluido interno à sua rede sólida, quando são postos a secar, podem vir a fraturar devido as tensões residuais do processo. A formulação teórica do problema se apoia no arcabouço da termodinâmica do contínuo, gerando assim equações de balanço e constitutivas termodinamicamente consistentes para corpos contínuos sob efeitos mecânicos, difusivos e microestruturais. Para a descrição da teoria de mudanças microestruturais, utiliza-se como base os recentes modelos de campo de fase para fratura, que representam um grande avanço para a solução numérica destes problemas. Finalizada a base teórica, definem-se os problemas a serem superados para atingir o objetivo do trabalho partindo da hipótese que o processo de secagem geraria tensões residuais no corpo. O primeiro deles se baseia no problema padrão do primeiro modo de fratura em que verifica-se numericamente a intensa regeneração do corpo em regiões afastadas da trinca. Sabendo que uma hipótese comum deste processo é a irreversibilidade do dano, desenvolve-se uma formulação própria que reduza as taxas de regeneração da simulação. Ao avaliar a aplicabilidade desta formulação, define-se o problema final de fratura sob tensões residuais em corpos reais, que possuem heterogeneidade em sua composição. Descreve-se numericamente tal característica, ao se considerar condições iniciais aleatórias de dano na variável adicional do problema microestrutural. Para resolver computacionalmente todos os problemas definidos, desenvolve-se um código numérico próprio baseado em um pacote aberto de elementos finitos escrito em Python.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

FRACTURE MODELING THROUGH PHASE FIELD METHOD AIMING APPLICATIONS IN POLYMERIC GELS

Thiago Barreto de Aguiar

August/2018

Advisor: Fernando Pereira Duda

Department: Mechanical Engineering

This dissertation presents theoretical and numerical modeling that describes the fracture process in elastic bodies, from their nucleation to the propagation and branching of cracks. The motivation of this work lies in the potential of applications that polymer gels have, which like other materials with fluid content internal to their solid network, when they are put to dry, may suffer fracture due to residual stresses of the process. The theoretical formulation of the problem rests on the framework of the continuum thermodynamics, thus generating thermodynamically consistent balance and constitutive equations for continuous bodies under mechanical, diffusive and microstructural effects. For the description of the theory of microstructural changes, the recent phase-field models for fracture, which represent a major advance for the numerical solution of these problems, are used as a basis. After finishing the theoretical basis, the problems to be overcome to reach the objective of the work are defined, assuming that the drying process would generate residual stresses in the body. The first one of them is based on the standard problem of fracture mode I, where the intense regeneration of the body in regions far from the crack is verified numerically. To overcome this theoretical inconsistency, a formulation is developed that takes into account the hypothesis of irreversibility of the damage in the body. To evaluate the applicability of this formulation, the final fracture problem is defined under residual stresses in real bodies, which have heterogeneity in their composition. Numerically, such characteristic is described by considering initial random conditions of damage in the additional variable of the microstructural problem. To solve computationally all the problems defined, a personal numerical code is developed based on an open package of finite elements written in Python.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Símbolos	xii
1 Introdução	1
1.1 Motivação do trabalho	2
1.2 Objetivo	4
1.3 Organização da dissertação	5
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Permeação em géis poliméricos	6
2.2 Modelo de campo de fase para fratura frágil	8
3 Modelos contínuos de deformação, permeação e fratura frágil	12
3.1 Deformação e permeação	12
3.1.1 Leis de balanço e dissipação	12
3.1.2 Teoria constitutiva	14
3.1.3 Densidade de energia livre	16
3.2 Fratura frágil	18
3.2.1 Leis de balanço e dissipação	18
3.2.2 Teoria constitutiva	19
3.2.3 Densidade de energia livre	20
4 Definição e formulação do problema	22
4.1 Primeiro modo de fratura	23
4.2 Irreversibilidade do dano	23
4.3 Corpo unidimensional sob tensões residuais	25
4.4 Corpo bidimensional sob tensões residuais	26
4.5 Estados de equilíbrio do gel	27
4.5.1 Intumescimento livre	27
4.5.2 Secagem restrita	29
4.5.3 Tensões residuais devido a secagem	33

4.6	Fratura sob pequenas perturbações no gel	34
5	Simulação computacional e resultados	37
5.1	Considerações em elementos finitos	37
5.2	Primeiro modo de fratura	38
5.3	Regeneração	41
5.4	Barra unidimensional engastada	43
5.5	Corpo bidimensional sob tensões residuais	45
6	Conclusões e recomendações	52
	Referências Bibliográficas	54
A	Aspectos da modelagem numérica	59
A.1	Malha não estruturada: modo 1 de fratura	59
A.2	Código agregado: modo 1 de fratura, regeneração e tensões residuais .	60

Lista de Figuras

1.1	Ligações cruzadas de uma rede polimérica com fluido intersticial. Retirado de HORKAY e MCKENNA (2007)	1
1.2	Intumescência de uma esfera de gel polimérico depositada em um recipiente com fluido. Adaptado de BERTRAND <i>et al.</i> (2016)	2
1.3	Trincas induzidas pela secagem em materiais diversos. Retirado de GOEHRING <i>et al.</i> (2015)	3
1.4	Vista lateral esquemática de uma placa de gel polimérico sob secagem apoiada em uma superfície	3
1.5	Esfoliação devido a secagem de uma semiesfera de gel polimérico. Adaptado de CHUNG <i>et al.</i> (2016)	4
2.1	Microestrutura com duas fases (α e β) e o perfil do parâmetro de ordem φ representando a interface como fina e como difusa	8
3.1	Decomposição do gradiente de deformação	14
3.2	Ponto material em um gel polimérico	15
4.1	Esboço da simulação de fratura	23
4.2	Penalização do coeficiente cinético β para simulação numérica	24
4.3	Gráficos representando a variação dos parâmetros (a) β^- e (b) k na formulação para a hipótese de irreversibilidade	24
4.4	Barra unidimensional resfriando	25
4.5	Corpo bidimensional sob tensões residuais	26
4.6	Esboço das etapas que descrevem o processo de secagem no gel	27
4.7	(a) Fração polimérica de equilíbrio após o intumescimento livre em géis de boa absorção ($\chi < 0.5$); (b) Continuação em géis de má absorção ($\chi > 0.5$)	29
4.8	Gradiente de deformação do processo de secagem, após o intumescimento livre para a configuração seca	30
4.9	(a) Fração polimérica de equilíbrio após a secagem restrita em géis de $\chi = 0, 4$; (b) Ampliação do resultado em regiões de baixa diferença de pressão	32

4.10	(a) Fração polimérica de equilíbrio após a secagem restrita em géis de $c_s = 100 \text{ mol/m}^3$; (b) Ampliação do resultado em regiões de baixa diferença de pressão	32
4.11	Tensão residual após a secagem restrita em géis de $\chi = 0.4$ constante.	33
5.1	Mapeamento do parâmetro de ordem $0 \leq \varphi \leq 1$ com os diferentes valores de l : (a) 0.005mm ; (b) 0.01mm ; (c) 0.015mm ; (d) 0.03mm .	39
5.2	Mapeamento do parâmetro de ordem $0 \leq \varphi \leq 1$ para $u_y^* = 0.1\text{mm}$ e $u_y^* = 0.125\text{mm}$ (esquerda e direita, respectivamente) após decorrido os seguintes intervalos de tempo: (a) $t = 2s$; (b) $t = 4s$; (c) $t = 6s$ com passo de tempo $\Delta t = 0.01s$	40
5.3	Campo de deslocamento vertical u_y para $u_y^* = 0.125\text{mm}$ nos instantes inicial (a) $t = 0.00s$ e final (b) $t = 6.00s$ com passo de tempo $\Delta t = 0.01s$	41
5.4	Resultados retirados de MIEHE <i>et al.</i> (2010) para valores do parâmetro de ordem φ durante a fratura.	41
5.5	Mapeamento da parâmetro de ordem de dano φ nos passos 300 e 600 com (a) regeneração livre; (b) regeneração restrita	42
5.6	Mapeamento da parâmetro de ordem de dano φ ao longo do eixo $y(x = 2\text{mm})$ nos passos 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 e 650, com e sem penalização.	43
5.7	(a) Condição inicial no meio da barra do parâmetro de ordem $\varphi = 0.55$ entre $0.45 \leq x \leq 0.55\text{mm}$; (b) Evolução do dano φ em $x = 0.5\text{mm}$ ao longo do tempo até a fratura completa $\varphi = 1.0$	44
5.8	Mapeamento ao longo do eixo x , nos passos de tempo $t(s) = 300, 600, 900, 1000, 1100, 1200, 1300$, das variáveis do problema: (a) deslocamento; (b) parâmetro de ordem de dano φ	44
5.9	Condição inicial aleatória do parâmetro de ordem $0 \leq \varphi \leq 0,5$ para cada ponto da malha	45
5.10	Mapeamento do parâmetro de ordem φ no equilíbrio após $t = 10000s$	46
5.11	Quatro mapeamentos da variável do parâmetro de ordem φ próximo ao início da nucleação em $t = 2000s$	47
5.12	Continuação dos mapeamentos da variável φ em $t = 2500s$	48
5.13	Continuação dos mapeamentos da variável φ em $t = 3000s$	48
5.14	Mapeamentos da variável φ próximo ao equilíbrio em $t = 5000s$	49
5.15	Evolução do número de elementos da malha em que $\varphi > 0.95$	49
5.16	Análise de sensibilidade dos resultados à malha para diferentes valores de refinamento; (a) ampliação nas regiões assinaladas em (b)	50

Lista de Símbolos

φ	Parâmetro de ordem do campo de fase, p. 8
∇	Operador gradiente na configuração material, p. 12
\mathbf{F}	Gradiente de deformação, p. 12
\mathbf{S}	Tensor de tensões de Piola, p. 13
\mathbf{j}	Fluxo de solvente em relação a rede polimérica, p. 13
μ	Potencial químico do solvente, p. 13
c	Concentração de solvente, p. 13
ψ	Densidade de energia livre total, p. 13
ν	Volume de uma molécula de solvente, p. 14
q	Multiplicador de Lagrange, p. 15
T	Temperatura absoluta, p. 15
c_S	Densidade de ligações cruzadas, p. 15
χ	Parâmetro de interação do gel de Flory-Huggins, p. 15
k_B	Constante de Boltzmann, p. 15
ϕ	Fração volumétrica de polímero, p. 15
p	Pressão do solvente, p. 16
ω	Pressão osmótica da mistura, p. 16
π	Escalar de microforça, p. 17
ξ	Vetor de microtensão, p. 17
β	Coefficiente cinético da fronteira do campo de fase, p. 18

l	Parâmetro de escala da interface difusa, p. 19
λ	Primeiro parâmetro de Lamé, p. 20
\mathbf{E}	Tensor infinitesimal de deformação, p. 20
G	Módulo de cisalhamento, p. 20
Λ	Estiramento, p. 22
α	Coefficiente de dilatação térmica, p. 32

Capítulo 1

Introdução

Géis poliméricos são caracterizados como elastômeros capazes de absorver, expelir e permear fluido internamente. Este elastômero é composto de uma rede tridimensional de longas cadeias poliméricas em ligações cruzadas (Figura 1.1). Tal característica o torna capaz de grandes e reversíveis deformações ao entrar em contato com um solvente, sem romper suas cadeias poliméricas, mantendo assim suas funções. Estes géis também são capazes de reagir a diferentes estímulos, como alterações no pH, na temperatura, campo elétrico, tipo de solvente e luz.

Por causa destas características e de sua biocompatibilidade com o corpo humano, os géis poliméricos estão sendo intensamente estudados e usados em diversas tecnologias: transporte de medicamentos dentro do corpo (DUNCAN, 2003; LANGER, 1998), regeneração e engenharia de tecidos celulares (LEE e MOONEY, 2001), atuadores, sensores e controladores de fluxos sensíveis a estímulos elétricos (HARMON *et al.*, 2003; BEEBE *et al.*, 2000) entre outras aplicações cujos estudos estão se convertendo em patentes e produtos comerciais (CALÓ e KHUTORYANSKIY, 2015).

O processo de absorção de um fluido para dentro da rede, que causa aumento de volume do gel, é comumente chamado de *swelling* ou intumescência (Figura 1.2). O processo inverso, de expelir o fluido de dentro da rede para o meio externo devido a diferença de potencial, é comumente chamado de *deswelling*, *drying* ou secagem.

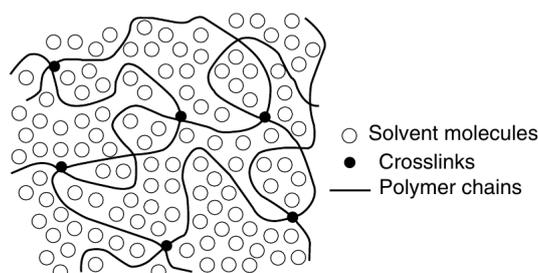


Figura 1.1: Ligações cruzadas de uma rede polimérica com fluido intersticial. Retirado de HORKAY e MCKENNA (2007)

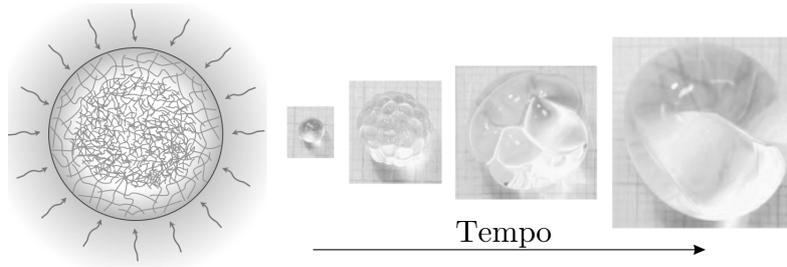


Figura 1.2: Intumescência de uma esfera de gel polimérico depositada em um recipiente com fluido. Adaptado de BERTRAND *et al.* (2016)

1.1 Motivação do trabalho

Apesar do fenômeno de absorção de fluidos em géis ser amplamente estudado na literatura, a expulsão deste conteúdo fluido, menos estudada, também cumpre um papel crucial nas funções às quais o gel é e pode vir a ser aplicado. Por exemplo, em uma de suas aplicações que é o transporte de medicamentos dentro do corpo, é necessário que o material expulse o fármaco interno no ponto exato aonde o mesmo foi projetado. Esse processo de expulsão pode ser feito de duas formas, controlando o momento de fratura do material, conforme estudado por WANG *et al.* (2016) ou ao atingir as características do meio externo exatas que forcem a expulsão do fármaco por difusão. No segundo caso, é preciso garantir que ele não frature antes do momento desejado perdendo sua funcionalidade. Para ambos os casos, é importante conseguir descrever o comportamento do material ante as tensões às quais ele está sujeito, garantindo sua integridade e ao mesmo tempo possibilitando controlar o nível de fratura desejado.

O fenômeno de expelir o conteúdo fluido de um gel pode gerar trincas muito semelhantes as que ocorrem devido a secagem em diversos materiais como nos solos áridos. Estas possuem a forte característica visual de múltiplas trincas poligonais ao longo de sua superfície. O estudo destes padrões geométricos em diferentes materiais (Figura 1.3) começa a se intensificar e gerar diversas implicações. Cada material sob secagem pode gerar diferentes formatos de trinca, através do mapeamento delas é possível, por exemplo, analisar a composição do material (NAG *et al.*, 2009). Desta forma, se torna possível também realizar diagnósticos médicos através da análise de uma gota de sangue trincando devido a secagem (BRUTIN *et al.*, 2011). Em materiais compósitos com partículas metálicas, já é possível utilizar campos elétricos (KHATUN *et al.*, 2013) e magnéticos (PAUCHARD *et al.*, 2008) para induzir formatos específicos de trincas. Também é possível observar em situações do cotidiano pequenas trincas devido a secagem, como em pinturas artísticas e móveis de madeira.

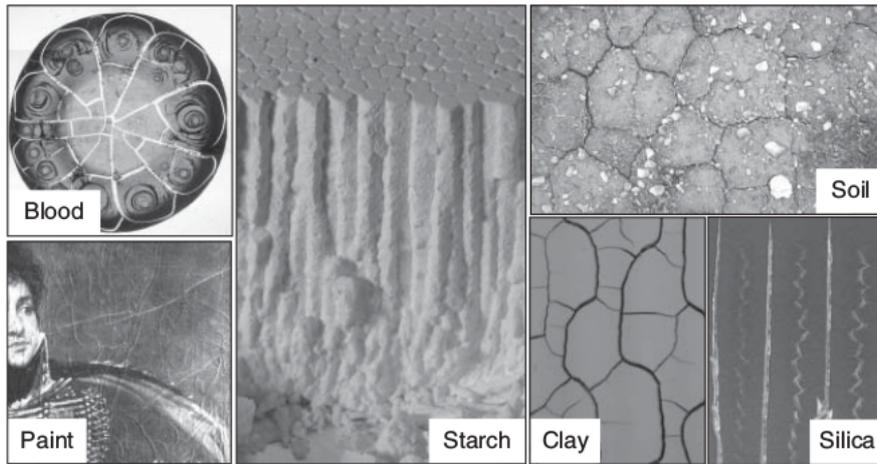


Figura 1.3: Trincas induzidas pela secagem em materiais diversos. Retirado de GOEHRING *et al.* (2015)

No caso do gel polimérico, durante o processo de secagem, o fluido intersticial é expelido da rede, porém não de forma uniforme. Por exemplo na Figura 1.4, suponha que uma placa deste material, totalmente preenchido por fluido, esteja secando apoiada em uma superfície e em contato com o ar. A camada superior, irá expelir o fluido primeiro, enquanto a camada inferior irá transportá-lo para a camada superior para depois ser expelido. Com essa diferença de tempo entre as camadas para extraírem seus fluidos, haverá um gradiente de retração das redes poliméricas, uma vez que a rede superior, que já secou, tenderá a retrair para ocupar o espaço vazio deixado pelo fluido, enquanto a rede inferior reagirá para ficar em uma configuração menos deformada pois há ainda fluido dentro dela. Desta forma, a camada superior estará sob tensões de tração que restrinjam seu nível de retração para compatibilizar com a configuração da camada interna ainda inchada. (ver Figura 1.4). Quando grandes o suficientes, estas tensões trativas podem vir a nuclear e propagar trincas no gel polimérico, conforme observado pelos experimentos de CHUNG *et al.* (2016) em um gel posto a secar (Figura 1.5).

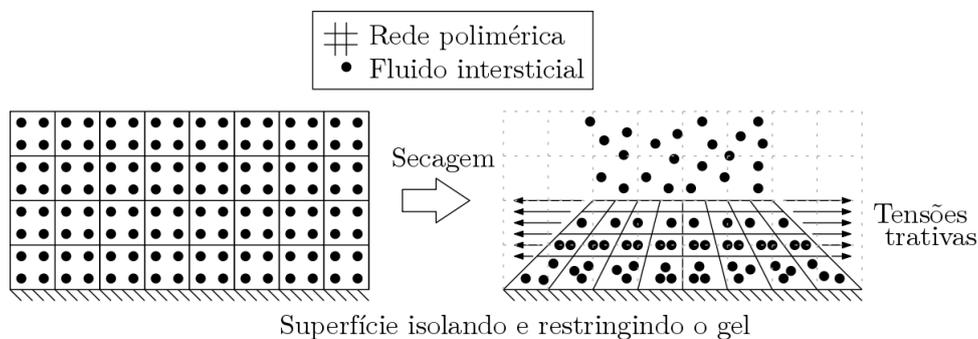


Figura 1.4: Vista lateral esquemática de uma placa de gel polimérico sob secagem apoiada em uma superfície

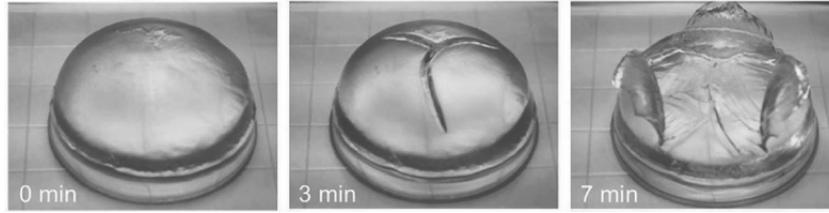


Figura 1.5: Esfoliação devido a secagem de uma semiesfera de gel polimérico. Adaptado de CHUNG *et al.* (2016)

Uma hipótese razoável que será adotada é que o processo de difusão ocorre mais lentamente que o processo de fratura. Dessa forma, quando o corpo atingir tensões suficientemente grandes para a fratura, o processo de difusão é interrompido e o corpo estará sob tensões residuais evoluindo dano interno rumo a fratura. Por isso, além da intenção de aplicar este estudo em géis poliméricos, este ajuda principalmente a entender, através da modelagem teórica e numérica, o comportamento em relação a fraturas de corpos elásticos sob tensões residuais.

1.2 Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é estudar e propor a partir de dois modelos (DUDA *et al.*, 2010; DA SILVA *et al.*, 2013) uma forma de descrever e avaliar numericamente a nucleação e a propagação de trincas ocasionadas pelas tensões residuais do processo secagem em géis poliméricos. O primeiro modelo descreve o transporte de fluidos em géis poliméricos e o segundo descreve o fenômeno microestrutural de fratura utilizando uma abordagem teórica e numérica de campo de fase. Após desenvolvidos, ambos os modelos serão utilizados como base para solucionar analiticamente e numericamente os problemas desenvolvidos necessários para o trabalho em busca de resultados que ajudem na maior compreensão do fenômeno estudado e por consequência abrindo maiores possibilidades de aplicações para géis poliméricos e outros corpos que possuam algum caráter elástico. Na busca de atingir este objetivo algumas etapas precisaram ser realizadas:

1. Formular o problema de geração de trincas no gel devido as tensões residuais do processo de secagem no gel avaliando como os parâmetros característicos do gel impactam no processo;
2. Com base no modelo de fratura frágil utilizado, desenvolver um código numérico e avaliá-lo sob condições similares aos da literatura existente em que verifica-se a evolução do dano a partir de um entalhe no modo 1 de fratura em um corpo elástico linear, sendo necessário desenvolver uma formulação teórica e numérica para a hipótese de irreversibilidade da fratura;

3. Adaptar o código desenvolvido no modo 1 de fratura para um problema elástico linear similar ao do gel secando, em que tensões residuais seriam a força motriz para a geração de trincas. No caso desta dissertação, aplicou-se aos problemas de uma barra unidimensional bi-engastada sendo resfriada e um corpo bidimensional sob as mesmas tensões residuais;

1.3 Organização da dissertação

Esta dissertação é composta por seis capítulos seguidos dos apêndices necessários para a compreensão do trabalho desenvolvido. No Capítulo 1 foram expostos: uma breve introdução do tema, a motivação e o objetivo do trabalho. O Capítulo 2 busca elucidar os estudos necessários para se atingir o modelo de gel polimérico utilizado nesta dissertação. Junto a isso, o capítulo apresenta uma breve introdução sobre o surgimento do modelo de campo de fase e seu estado da arte aplicado em fratura frágil. No Capítulo 3 serão expostos os modelos contínuos desenvolvidos para permeação, deformação e fratura frágil que formam a base teórica necessária para a solução do problema proposto pela dissertação. No Capítulo 4 é formulado o problema principal que se deseja resolver neste trabalho e todos os outros problemas subsequentes necessários para o cumprimento do mesmo. O Capítulo 5 explicita primeiramente o modelo numérico utilizado para resolver os problemas propostos e em seguida os resultados com suas devidas argumentações. As conclusões e recomendações necessárias para a continuidade de trabalhos estarão expostas no Capítulo 6. No apêndice é exposta a malha não estruturada para o primeiro problema e o código numérico agregado desenvolvido como partes necessárias para a simulação computacional.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Permeação em géis poliméricos

Para o desenvolvimento do modelo de permeação de fluidos em géis poliméricos utilizado neste trabalho, muitos estudos anteriores foram necessários. Uma das bases começa a ser moldada por GIBBS (1879) que desenvolveu um tratamento termodinâmico para o equilíbrio em sólidos elásticos capazes de absorver fluidos. Nele é reconhecido que o gradiente de potencial químico é a força motora para difusão. Sua abordagem é de extrema relevância na ciência de materiais poliméricos em que diversos desafios surgem em conexão com a capacidade da rede de absorver fluidos. Do pioneirismo desta abordagem desenvolveu-se a teoria clássica de intumescência e permeação em géis poliméricos (FLORY, 1953; TRELOAR, 1975).

A partir da teoria clássica diversos modelos começam a surgir e o primeiro consenso entre a maioria deles é que a hipótese de incompressibilidade, dos componentes do gel, é uma importante restrição cinemática para sua caracterização. Esta hipótese é utilizada nos trabalhos de BERTRAND *et al.* (2016); DUDA *et al.* (2010); DURNING e MORMAN JR (1993); BARRIÈRE e LEIBLER (2003); HONG *et al.* (2008); DOI (2009); CHESTER e ANAND (2010). Outra hipótese comum entre os autores é a de Frenkel-Flory-Rehner em que a densidade de energia livre do gel é separada para cada um dos seus constituintes. Ambas estão descritas na seção 3.1.2.

Entre estes autores, DURNING e MORMAN JR (1993) desprezam a inércia e efeitos de memória para descrever o estado de tensões que surge devido a intumescência no gel. Ao considerar o gel incompressível, foi possível acoplar o processo mecânico e químico. Para comparar o modelo com resultados experimentais foram utilizadas geometrias esférica, cilíndrica e de placa, livres de carregamento e imersas em fluido. Os resultados do modelo se mostraram em geral consistentes, porém com algumas discrepâncias que o autor justifica ser devido a constante de difusividade, utilizada na Lei de Fick para o conteúdo de fluido em equilíbrio, não contabilizar

não-linearidades.

BARRIÈRE e LEIBLER (2003) desenvolveram seu modelo formulando um balanço de quantidade de movimento da rede polimérica e outro do fluido constituinte do gel. Em seguida ele os acopla admitindo atrito entre a rede e o fluido desprezando efeitos inerciais. O estado de tensão é obtido através da hipótese de densidade de energia livre de Frenkel-Flory-Rehner. Como verificação de seu modelo, ele analisa a intumescência para géis esféricos e a permeação em membranas.

HONG *et al.* (2008), DOI (2009) e CHESTER e ANAND (2010) desenvolveram modelos semelhantes de permeação em géis para grandes deformações também considerando-os incompressíveis. As equações de estado foram obtidas através da versão mecânica da segunda lei da termodinâmica, no formato de FRIED e GURTIN (1994), escrita a partir das leis de balanço da quantidade de movimento para a rede e para o fluido. Considerou-se que a densidade de energia livre escrita na segunda lei dependesse do gradiente de deformação e da concentração do fluido. O fluxo de fluido relativo ao sólido foi modelado com um coeficiente difusivo linear e com o gradiente do potencial químico. Novamente a densidade de energia livre é descrita pela hipótese de Frenkel-Flory-Rehner. HONG *et al.* (2008) analisou o modelo para géis submetidos a ensaios de fluência uniaxial e indentação, enquanto DOI (2009) avaliou a cinética de intumescência não-linear para deformações induzidas pelo fluido, avaliando aplicações de filtração e intumescência de membranas, esferas e cilindros de géis poliméricos. CHESTER e ANAND (2010) analisam seu modelo para duas situações: o equilíbrio de intumescência livre de forças mecânicas aplicadas; e a cinética para processos difusivos unidimensionais em membranas submetidas a difusão devido a diferença de pressão comparando os resultados do modelo desenvolvido com resultados experimentais.

O modelo desenvolvido por DUDA *et al.* (2010), utilizado como uma das principais bases deste trabalho (ver seções 3.1.1, 3.1.2), segue o formato da segunda lei desenvolvido por FRIED e GURTIN (1994) mas trata as leis de balanço de forma diferente, deduzindo-as a partir de potências virtuais do processo, formato proposto por PODIO-GUIDUGLI (2009). Seu modelo compartilha a visão de um único corpo contínuo constituído da mistura fluido e sólido com DURNING e MORMAN JR (1993); HONG *et al.* (2008), nas bases da mecânica do contínuo. Ambos autores supõem que o corpo está totalmente imerso em um banho fluido. Esta suposição impõe limitações para a aplicação de seus modelos pois restringem os tipos de carregamento aplicáveis enquanto o modelo de DUDA *et al.* (2010) é mais generalizado e possui uma maior gama de aplicações de carregamento possíveis. A partir de seu modelo é possível chegar nos dos outros dois autores assumindo condições específicas. Para ilustrar a aplicação de seu modelo, o autor compara resultados teóricos aos resultados experimentais de PAUL e EBRA-LIMA (1970) para permeação de tolueno

internamente ao gel.

Um dos trabalhos mais recentes de permeação em géis poliméricos é o de BERTRAND *et al.* (2016). Nele, o autor faz duas análises: uma verificando formatos transientes enrugados de um gel esférico sob intumescência; e outra verificando a possibilidade de fratura devido a secagem. Em ambas, ele varia diversos parâmetros característicos do gel e o potencial químico do meio externo comparando-os com resultados experimentais. O modelo teórico utilizado foi de HONG *et al.* (2008) para grandes deformações, que como já dito também envolve as duas hipóteses: incompressibilidade e densidade de energia livre descrita por Frenkel-Flory-Rehner.

2.2 Modelo de campo de fase para fratura frágil

Para o estudo da nucleação e propagação da trinca no gel, o modelo de simulação de fratura utilizado será o *phase-field model* ou modelo de campo de fase. Este modelo vem crescendo como uma escolha para simular o fenômeno de formação e evolução de diferentes padrões de interface em diversas áreas. Uma das primeiras e principais aplicações do modelo de campo de fase tem sido em problemas de ciência dos materiais em que a evolução de interfaces e defeitos no interior ou na superfície de um material tem impactos em seu comportamento (CHEN, 2002). Tais impactos modelados utilizando o campo de fase podem ser vistos em trabalhos que estudam a solidificação de ligas (BOETTINGER *et al.*, 2002), nucleação de cristais (GRÁNÁSY *et al.*, 2002) e fratura (ARANSON *et al.*, 2000; KARMA *et al.*, 2001). Sendo o modelo para fratura parte do escopo desta dissertação.

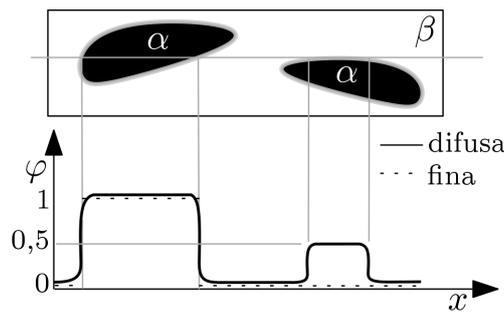


Figura 2.1: Microestrutura com duas fases (α e β) e o perfil do parâmetro de ordem φ representando a interface como fina e como difusa

O maior atrativo deste modelo de campo de fase é evitar a necessidade de mapear explicitamente os contornos finos entre duas fases. Para isso é introduzido um parâmetro de ordem φ que varia suavemente de um valor, que representa uma fase, a outro valor que represente a outra fase ao longo do corpo, conforme Figura 2.1. Ou seja, a interface deixa de ser modelada como fina e descontínua e passa a ser difusa e contínua. O campo definido pela variação do parâmetro de ordem consegue

distinguir as fases e converter os problemas de simular o avanço de uma interface fina móvel para um mais simples de resolver um sistema de equações diferenciais parciais que governam o corpo e ao mesmo tempo a evolução da interface.

Os modelos teóricos e numéricos do método do campo de fase, que consideram as interfaces difusas, por serem muito recentes e terem poucos autores que tenham trabalhado neles, começam a se estabelecer na modelagem da ciência da fratura. Este tipo de modelo de interface difusa se mostra muito vantajoso numericamente para descrever a evolução da mudança microestrutural pois a interface difusa entre duas fases adjacentes passa a ser mapeada por um gradiente, sem a necessidade de rastrear esta interface, a cada passo de tempo da simulação numérica que geraria um custo computacional muito maior. Para os casos de fratura, adiciona-se um problema, a necessidade de se estabelecer uma malha adaptativa que acompanhe a ponta da trinca para problemas resolvidos por elementos finitos utilizando estes modelos clássicos de fratura (TRÄDEGÅRD *et al.*, 1998). Neste modelos, tanto na nucleação quanto na propagação de uma trinca a solução é restrita ao entorno de sua ponta. Por isso não levam em consideração defeitos microestruturais de outras regiões, como danos ao longo do corpo que ainda não tenham nucleado uma trinca. A força motriz de propagação nestes casos pode ser calculada por uma integral de linha, por exemplo, pela integral J, desenvolvida por RICE (1968), que coincide com a taxa de dissipação de energia naquela região durante o processo de nucleação. Outra desvantagem deste modelo dependente do cálculo da integral J é a não previsão de ramificações de mais trincas em torno de uma ponta.

Por outro lado, o modelo de campo de fase mapeia detalhadamente cada ponto do corpo com uma variável adicional independente que representa o dano acumulado, sem a necessidade de restringir a análise à ponta da trinca. Por isso, é possível descrever efeitos microestruturais de dano que levem em consideração a perda parcial de rigidez e a incapacidade em absorver energia elástica. Sendo possível assim mapear ramificações e diversos pontos de nucleação diferentes no corpo com um custo computacional inferior dado a dispensabilidade de uma malha adaptativa e de descontinuidades substituídas por gradientes do dano.

Da literatura, o primeiro modelo de campo de fase para fratura parece ser de ARANSON *et al.* (2000). A partir de um balanço mecânico, cujo tensor de tensões difere da forma tradicional levando em conta um parâmetro de ordem φ , acopla-se uma equação a mais que descreve a evolução deste mesmo parâmetro, levando em consideração a dinâmica da fratura. Seu modelo procura capturar todos os efeitos fenomenológicos importantes para a propagação da trinca, em uma configuração que reproduz o primeiro modo de fratura: nucleação, propagação, instabilidades dinâmicas, emissão sonora, ramificação e fragmentação.

O segundo modelo a surgir é de KARMA *et al.* (2001) que possui uma abordagem

muito semelhante a de ARANSON *et al.* (2000) mas com algumas importantes alterações. Ambos trabalham com campos contínuos e duas equações governantes: mecânica e microestrutural para fratura considerando o parâmetro de ordem $\varphi = 1$ para o material fraturado e $\varphi = 0$ para o material intacto. Porém, em desacordo com a teoria clássica para propagação de trincas no primeiro modo de fratura de fratura, que prevê que o deslocamento da abertura da trinca varia linearmente com o comprimento dela, o modelo de ARANSON *et al.* (2000) produz uma dependência logarítmica ao invés de linear. Com esse desacordo físico em vista, KARMA *et al.* (2001) propõe algumas alterações no modelo. A primeira é impor restrições na modificação do tensor de tensões pelo parâmetro de ordem. A segunda é que para obter a equação de evolução, ele parte de um funcional de energia e impõe uma restrição que a variação do parâmetro de ordem não deve aumentar o valor deste funcional. Para mostrar que seu modelo corrige o resultado do deslocamento da abertura da trinca para uma variação linear como prevê a teoria clássica, KARMA *et al.* (2001) simula seu modelo numericamente em cisalhamento para o terceiro modo de fratura.

Trabalhos seguintes no campo contínuo como os de MARCONI e JAGLA (2005); EASTGATE *et al.* (2002); WANG *et al.* (2002); SPATSCHEK *et al.* (2006) que descrevem a fratura como difusa, e de forma generalizada, como o relaxamento do módulo de elasticidade em grandes deformações, comprovam a utilidade das diversas simulações numéricas do método do campo de fase já implementadas.

Baseado na abordagem de FRIED e GURTIN (1996) para um modelo de solidificação utilizando campo de fase, DA SILVA *et al.* (2013) procura estabelecer uma correspondência de convergência entre uma versão apropriada das equações de governo do seu modelo de campo de fase para fratura e as equações da teoria de interface fina para fratura desenvolvida por GURTIN e PODIO-GUIDUGLI (1996) através de forças configuracionais, ambos assumindo que não há regeneração da fratura. Para isso ele introduz um campo vetorial de microtensão e um escalar de microforça implicando então em uma lei de balanço adicional para o corpo, como descrito na seção 3.2.1.

HAKIM e KARMA (2009) e SPATSCHEK *et al.* (2011) levantam diversos questionamentos e desafios futuros sobre modelos já propostos do método do campo de fase para fratura. Pesquisadores da área de mecânica dos sólidos computacional começaram a intensificar simulações numéricas para fratura (MIEHE *et al.*, 2010; KUHN e MÜLLER, 2010). Julgando pelo crescente desenvolvimento destes modelos em diversas áreas de engenharia de materiais (como solidificação de ligas, múltiplas fases em evolução, cristalização, entre outros), é provável que com o tempo os modelos de campo de fase para fratura possam competir mais intensamente com outras abordagens numéricas já estabelecidas na ciência.

Durante a implementação computacional da formulação do problema desta dissertação, dois primeiros estudos de fratura em géis poliméricos utilizando o modelo de campo de fase foram publicados, demonstrando a relevância da fronteira atual que representa o tema. BÖGER *et al.* (2017) realiza um estudo com foco computacional utilizando os princípios de ponto de sela e minimização para avaliar a sensibilidade dos parâmetros da simulação, como diferentes passos de tempo, densidade de malha e largura da fronteira difusa. Para isso ele considera três problemas com condições de contorno e geometrias distintas em um corpo elástico sob difusão induzida.

MAO e ANAND (2018) formula uma teoria termodinamicamente consistente para fratura em géis poliméricos levando em consideração dois aspectos importantes. O primeiro deles é que a equação constitutiva da energia livre do gel leva em consideração o estiramento individual das cadeias poliméricas do gel; e o segundo que o dano e a fratura do gel ocorre por cisão da cadeia, processo conduzido pelas mudanças internas da energia do gel distorcido. Em seguida, o autor simula numericamente o problema de um gel fraturando no primeiro modo e avalia a importância do processo de difusão durante a fratura. Embora o estudo realizado nesta dissertação não envolva simulações numéricas durante o processo de difusão, ele leva em consideração seus impactos na geração de tensões que podem ser suficientes para a fratura.

Capítulo 3

Modelos contínuos de deformação, permeação e fratura frágil

A metodologia adotada para a realização desta dissertação de mestrado é composta da adequação de dois modelos da literatura ao estudo da possibilidade de fratura em géis poliméricos devido ao acúmulo de tensões residuais provenientes de um processo de secagem. Feita as devidas adequações e desenvolvimentos destes modelos serão implementadas simulações computacionais para verificar a compatibilidade da teoria desenvolvida e da sensibilidade de parâmetros importantes nos processos.

3.1 Deformação e permeação

O objetivo deste modelo é acoplar deformações com permeação de solventes fluidos em géis poliméricos. Para isso, partiu-se das equações de balanço em um corpo, sob processos de deformação e permeação de fluidos. Em seguida criou-se hipóteses para especificar esse corpo elástico como um gel polimérico que satisfizessem a segunda lei da termodinâmica, conforme feito por DUDA *et al.* (2010).

3.1.1 Leis de balanço e dissipação

Com base na estrutura da formulação de mecânica do contínuo, considere um corpo sólido \mathcal{B} em uma configuração fixa indeformada de referência que esteja sujeito a dois processos interdependentes, um mecânico devido a sua deformação e um químico devido a sua habilidade de permeação de fluido dentro dele. A cinética do primeiro processo pode ser descrito por um campo vetorial \mathbf{y} e a do segundo por um campo escalar α . Desta forma, considerando para qualquer parte \mathcal{P} de \mathcal{B} as velocidades virtuais $(\delta\mathbf{y}, \delta\alpha)$ continuamente diferenciáveis, as potências virtuais das forças interna e externa serão, respectivamente:

$$W_i = \int_{\mathcal{P}} (\mathbf{S} \cdot \nabla \delta \mathbf{y} + \mathbf{h} \cdot \nabla \delta \alpha) dv \quad (3.1)$$

$$W_e = \int_{\partial \mathcal{P}} (\mathbf{s}_{\partial \mathcal{P}} \cdot \delta \mathbf{y} + h_{\partial \mathcal{P}} \delta \alpha) da + \int_{\mathcal{P}} (\mathbf{b}^e \cdot \delta \mathbf{y} + h^e \delta \alpha) dv \quad (3.2)$$

sendo \mathbf{S} e \mathbf{h} interações internas, $\mathbf{s}_{\partial \mathcal{P}}$ e $h_{\partial \mathcal{P}}$ interações de contato, \mathbf{b}^e e h^e interações a distância dos processos mecânico e químico respectivamente.

As interações a distância podem ser decompostas em parcelas inerciais e não-inerciais:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}^e &= \mathbf{b} - \dot{\mathbf{p}} \\ h^e &= h - \dot{c} \end{aligned} \quad (3.3)$$

em que as parcelas não-inerciais \mathbf{b} e h são relativas as interações observáveis do corpo com o meio externo, enquanto a inercial $\dot{\mathbf{p}}$ e \dot{c} se referem ao restante das interações do corpo com o universo. Tal que \mathbf{p} é o momento linear por unidade de volume de referência e c a quantidade de fluido por unidade de volume de referência.

De (3.1), (3.2), (3.3) e do Princípio das Potências Virtuais, tem-se a forma local para o balanço mecânico e químico em uma parte \mathcal{P} de \mathcal{B}

$$\begin{aligned} \text{Div} \mathbf{S} + \mathbf{b} &= \dot{\mathbf{p}} \\ \text{Div} \mathbf{h} + h &= \dot{c} \end{aligned} \quad (3.4)$$

e no contorno $\partial \mathcal{P}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \mathbf{n} &= \mathbf{s}_{\partial \mathcal{P}} \\ \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} &= h_{\partial \mathcal{P}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Na procura por um modelo termodinamicamente consistente, evoca-se a versão mecânica da segunda lei como a seguinte inequação de dissipação:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{P}} e dv \leq W_e^{ni} \quad (3.6)$$

em que e é a densidade de energia por unidade de volume de referência. Esta afirma que a energia de uma parte \mathcal{P} de \mathcal{B} não pode aumentar a uma taxa maior que a potência consumida em \mathcal{P} pelas forças não-inerciais aplicadas.

Utilizando novamente (3.2), na sua decomposição não-inercial, para o par de velocidade reais (\mathbf{v}, μ) no lugar das virtuais $(\delta \mathbf{y}, \delta \alpha)$ e considerando o gradiente de deformação $\mathbf{F} = \nabla \mathbf{y}$, então:

$$\dot{e} - \mu \dot{c} - \dot{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{v} - \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{F}} + \mathbf{j} \cdot \nabla \mu \leq 0 \quad (3.7)$$

tal que define-se que $\mathbf{j} = -\mathbf{h}$ é o fluxo de referência de fluido relativo ao sólido.

Como a densidade de momento linear pode ser escrita $\mathbf{p} = \rho \mathbf{v}$ e pode-se separar a densidade de energia em uma parcela cinética $\kappa = \rho |\mathbf{v}|^2 / 2$ e uma parcela de energia

livre $e = \psi + \kappa$, como $\dot{\rho} = 0$, de (3.7):

$$\dot{\psi} - \mu\dot{c} - \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{F}} + \mathbf{j} \cdot \nabla\mu \leq 0 \quad (3.8)$$

Desta forma, chegou-se para um corpo qualquer \mathcal{B} sujeito a dois processos interdependentes, um mecânico e um químico, nas equações de balanço (3.4),(3.5) e na forma mecânica da segunda lei da termodinâmica (3.8). A partir delas, será feitas hipóteses e procedimentos que obedecem a segunda lei para criar-se uma teoria constitutiva para este sistema.

3.1.2 Teoria constitutiva

Para acoplar os processos mecânico e químico no corpo, a primeira hipótese adotada será decompor o gradiente de deformação, conforme a Figura 3.1 em uma parte devido ao processo mecânico e outra devido ao químico:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_m \mathbf{F}_d \quad (3.9)$$

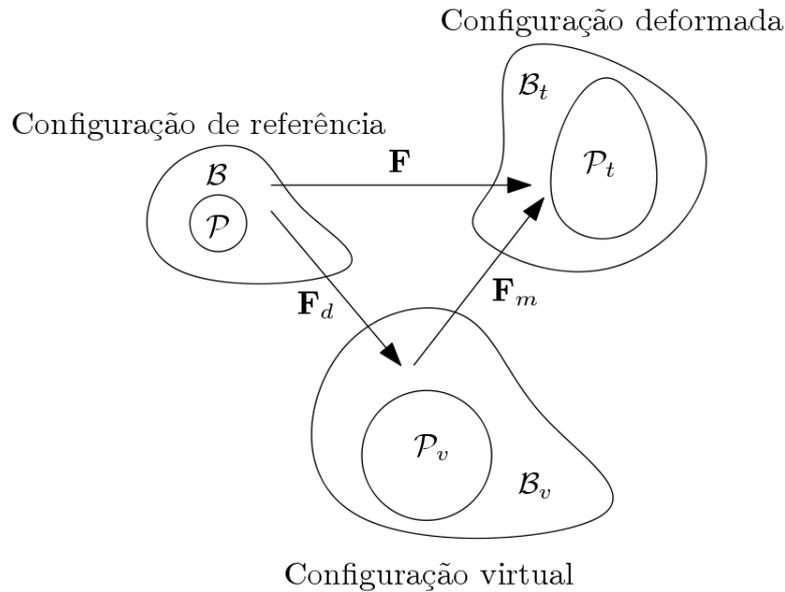


Figura 3.1: Decomposição do gradiente de deformação

Para as próximas hipóteses, será necessário especificar o corpo de estudo, no caso deste trabalho, os géis poliméricos. Considere agora que um ponto material do corpo contínuo é constituído de um pequeno aglomerado de moléculas de solvente e da rede polimérica, conforme Figura 3.2. Neste, a próxima hipótese é que a deformação mecânica é isocórica, ou seja, a mudança de volume do corpo se deve apenas a parte química regida pela quantidade de fluido por volume de referência que entra ou sai do corpo, tal que:

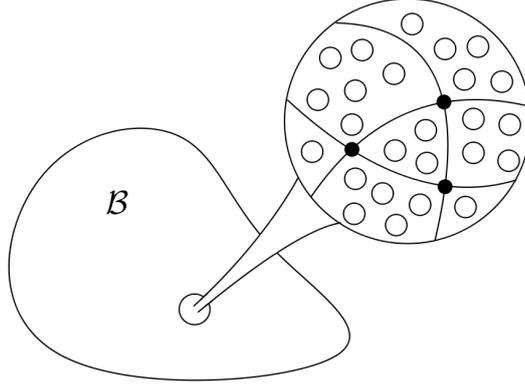


Figura 3.2: Ponto material em um gel polimérico

$$\begin{aligned}
 \det \mathbf{F}_m &= 1 \\
 \det \mathbf{F} &= \det \mathbf{F}_d \\
 \mathbf{F}_d &= \hat{\mathbf{F}}_d(c)
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

assim sendo, a parte mecânica rege apenas a mudança de forma do corpo, conforme Figura 3.1.

Considerando que a configuração de referência do corpo \mathcal{B} está no estado seco do gel polimérico, ou seja, não há moléculas de fluido dentro da rede a hipótese seguinte é que a rede polimérica se expande de forma homogênea nas três direções e os constituintes do gel são incompressíveis (FLORY, 1953), (TRELOAR, 1975):

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{F}}_d(c) &= (\det \mathbf{F}_d)^{1/3} \mathbf{I} \\
 \det \mathbf{F}_d &= 1 + \nu c
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

em que \mathbf{I} é matriz identidade e ν é o volume de uma molécula do fluido.

De posse destas hipóteses, é necessário impor tais restrições na segunda lei buscando uma teoria constitutiva que obedeça tanto a restrição de incompressibilidade quanto a segunda a lei da termodinâmica. Para obedecer esta restrição será inserido um multiplicador de Lagrange e para respeitar a segunda lei será realizado o procedimento de COLEMAN e NOLL (1963).

Derivando a hipótese de incompressibilidade (3.11)₂ de ambos os lados:

$$\begin{aligned}
 \overline{\dot{\det \mathbf{F}}} &= \mathbf{F}^* \cdot \dot{\mathbf{F}} \\
 \overline{\dot{1 + \nu c}} &= \nu \dot{c}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

em que \mathbf{F}^* é o cofator do tensor \mathbf{F} , tal que $\mathbf{F}^* = \det \mathbf{F} \mathbf{F}^{-T}$. Dessa forma, conclui-se que:

$$\mathbf{F}^* \cdot \dot{\mathbf{F}} = \nu \dot{c} \tag{3.13}$$

Utilizando um multiplicador de Lagrange para inserir (3.13) na segunda lei (3.8):

$$\dot{\psi} - (\mu + q\nu)\dot{c} - (\mathbf{S} - q\mathbf{F}^*) \cdot \dot{\mathbf{F}} + \mathbf{j} \cdot \nabla\mu \leq 0 \quad (3.14)$$

De posse da inequação (3.14) e das características de um gel polimérico, considera-se as seguintes equações constitutivas para a densidade de energia livre, a parcela ativa do tensor de tensões $\mathbf{S}_A = \mathbf{S} - q\mathbf{F}^*$, a parcela ativa do potencial químico $\mu_A = \mu + q\nu$ e o fluxo do fluido:

$$\begin{aligned} \psi &= \hat{\psi}(\mathbf{F}, c, \nabla\mu) \\ \mathbf{S}_A &= \hat{\mathbf{S}}_A(\mathbf{F}, c, \nabla\mu) \\ \mu_A &= \hat{\mu}_A(\mathbf{F}, c, \nabla\mu) \\ \mathbf{j} &= \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{F}, c, \nabla\mu) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Realizando o procedimento de COLEMAN e NOLL (1963) em (3.14) e (3.15) chega-se que:

1. A densidade de energia livre independe do gradiente do potencial químico:

$$\psi = \hat{\psi}(\mathbf{F}, c) \quad (3.16)$$

2. O tensor de tensões, potencial químico e o fluxo são:

$$\mathbf{S}_A = \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{F}, c)}{\partial \mathbf{F}} - q\mathbf{F}^* \quad (3.17)$$

$$\mu_A = \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{F}, c)}{\partial c} + q\nu \quad (3.18)$$

$$\mathbf{j} = -\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{F}, c, \nabla\mu)\nabla\mu \quad (3.19)$$

em que $\hat{\mathbf{M}}$ é um tensor mobilidade, positivo definido, relativo ao fluxo do fluido.

3.1.3 Densidade de energia livre

Resta então especificar a densidade de energia livre, para isto será utilizada a hipótese de Frenkel-Flory-Rehner conforme descrita em FLORY (1953):

$$\hat{\psi}(\mathbf{F}, c) = \mu_0 c + \hat{\psi}_e(\mathbf{F}) + \hat{\psi}_m(c) \quad (3.20)$$

em que se separa a energia livre em três contribuições: $\mu_0 c$ relativa a energia do solvente puro; a energia elástica devido a deformação da rede polimérica conforme TRELOAR (1975); e a energia da mistura conforme FLORY (1953), tal que:

$$\hat{\psi}_e(\mathbf{F}) = \frac{1}{2}c_S k_B T (|\mathbf{F}|^2 - 3) \quad (3.21)$$

$$\hat{\psi}_m(c) = k_B T c (\ln(1 - \phi) - \chi\phi) \quad (3.22)$$

onde c_S é a densidade de ligações cruzadas por unidade de volume de referência, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins entre o polímero e o solvente, ϕ a fração volumétrica de polímero:

$$\phi = \frac{1}{1 + \nu c} \quad (3.23)$$

Combinando (3.17), (3.18) com (3.21) e (3.22) temos que o tensor de tensões de Piola e o potencial químico que descrevem o gel são dados por:

$$\mathbf{S} = c_S k_B T \mathbf{F} - q \mathbf{F}^* \quad (3.24)$$

$$\mu = \mu_0 + k_B T (\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2) + \nu q \quad (3.25)$$

Isolando o multiplicador de Lagrange q na equação do potencial químico (3.25), tem-se que:

$$q = \frac{\mu - \mu_0}{\nu} - \frac{k_B T}{\nu} (\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2) \quad (3.26)$$

Lembrando que, caso se considere uma substância fluida pura, sua pressão pode ser descrita por:

$$p = \frac{\mu - \mu_0}{\nu} \quad (3.27)$$

então, a primeira parcela de (3.26) pode ser interpretada como a pressão de fluido dentro da rede polimérica do gel.

Quanto a segunda parcela, que está ligada a energia da mistura $\hat{\psi}_m$ entre fluido e rede (3.22), pode ser interpretada como uma pressão osmótica ω , então:

$$q = p + \omega \quad (3.28)$$

em que:

$$\omega = -\frac{k_B T}{\nu} (\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2) \quad (3.29)$$

3.2 Fratura frágil

O objetivo deste modelo é acoplar deformações, com mudanças microestruturais, caracterizadas neste caso como fratura. É importante ressaltar que apesar do nome microestrutural, nesta dissertação é exposta a teoria para modelar o fenômeno através da mecânica dos corpos contínuos. Dessa forma, a abordagem experimental e verificação da microestrutura, como ligações no nível atômico e rompimento das cadeias poliméricas não é abordada, cabendo para isso outras áreas do conhecimento mais próximas às engenharias de materiais e química. Dada a distinção entre as abordagens sobre o fenômeno, o modelo utilizado busca adicionar uma variável de dano que mensure a perda de capacidade de absorver energia elástica de cada ponto do corpo contínuo ao longo do tempo devido a diferentes carregamentos mecânicos.

A formulação seguida nesta seção é análoga à desenvolvida anteriormente para o modelo de deformação e permeação de fluidos com base no arcabouço teórico da termodinâmica do contínuo desenvolvida por COLEMAN e GURTIN (1967). Parte-se portanto, de um caso geral de mudanças microestruturais em um corpo elástico, conforme feito por DUDA e SOUZA (2004) e DA SILVA *et al.* (2013), para então se especializar no caso de fratura em gel polimérico com devidas adaptações.

3.2.1 Leis de balanço e dissipação

De forma análoga a seção 3.1.1, considere novamente uma sub-região \mathcal{P} de um corpo \mathcal{B} sob efeitos mecânicos e microestruturais. As potências virtuais das forças interna e externa serão:

$$W_i = \int_{\mathcal{P}} (\mathbf{S} \cdot \nabla \delta \mathbf{y} + \xi \cdot \nabla \delta \alpha + \pi^i \delta \alpha) dv \quad (3.30)$$

$$W_e = \int_{\partial \mathcal{P}} (\mathbf{s}_{\partial \mathcal{P}} \cdot \delta \mathbf{y} + \xi_{\partial \mathcal{P}} \cdot \delta \alpha) da + \int_{\mathcal{P}} (\mathbf{b}^e \cdot \delta \mathbf{y} + \pi^e \delta \alpha) dv \quad (3.31)$$

sendo ξ e π^i interações internas de contato, $\xi_{\partial \mathcal{P}}$ de contato e π^e a distância do processo microestrutural.

Desconsiderando forças a distância, ou externas, através do Princípio das Potências Virtuais, tem-se a forma local para o balanço mecânico e microestrutural:

$$\text{Div } \mathbf{S} = 0 \quad (3.32)$$

$$\text{Div } \xi + \pi = 0 \quad (3.33)$$

em que ξ será o vetor de microtensão e π o escalar de microforças internas.

Utilizando novamente a inequação de dissipação (3.6), tem-se a versão mecânica

da segunda lei da termodinâmica para o problema acoplado:

$$\dot{\psi} - \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{F}} + \pi \dot{\varphi} - \xi \cdot \nabla \dot{\varphi} \leq 0 \quad (3.34)$$

que mostra a associação direta das microtensões e microforças ao parâmetro de ordem do campo de fases ($0 \leq \varphi \leq 1$) e seu impacto na energia livre.

3.2.2 Teoria constitutiva

Uma hipótese comum é considerar que mudanças microestruturais são irreversíveis, que no caso de fratura significa que uma vez parcialmente danificado $\varphi > 0$ ou totalmente fraturado $\varphi = 1$ o material não se regenera em direção a $\varphi = 0$, então surgiria a restrição $\dot{\varphi} \geq 0$. A formulação desta hipótese estará exposta na seção seguinte, por ora, o problema é formulado com a possibilidade de regeneração.

Para descrever as relações constitutivas as mudanças microestruturais, novamente será separado os campos em parcelas ativas e reativas conforme realizado em (3.14). A partir de (3.34), separando $\xi = \xi_a + \xi_r$, $\pi = \pi_a + \pi_r$ e $\mathbf{S} = \mathbf{S}_a + \mathbf{S}_r$ e assumindo as seguintes relações constitutivas para a densidade de energia livre e as seguintes parcelas ativas:

$$\begin{aligned} \psi &= \hat{\psi}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi, \dot{\varphi}) \\ \xi_a &= \hat{\xi}_a(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi, \dot{\varphi}) \\ \pi_a &= \hat{\pi}_a(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi, \dot{\varphi}) \\ \mathbf{S}_a &= \hat{\mathbf{S}}_a(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi, \dot{\varphi}) \end{aligned} \quad (3.35)$$

e em seguida realizando o procedimento de COLEMAN e NOLL (1963) para verificar se há de fato a dependência de todas estas variáveis, chega-se nas novas equações de estado:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi)}{\partial \mathbf{F}} \\ \xi &= \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi)}{\partial \nabla \varphi} \\ \pi &= -\frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi)}{\partial \varphi} - \hat{\beta}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi) \dot{\varphi} \end{aligned} \quad (3.36)$$

tal que $\hat{\beta}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi)$ é o coeficiente cinético da fronteira da mudança microestrutural.

Então, a partir de (3.36) e do balanço microestrutural (3.33) chega-se na equação de evolução do parâmetro de ordem:

$$\hat{\beta}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi) \dot{\varphi} = \text{Div} \left(\frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi)}{\partial \nabla \varphi} \right) - \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla \varphi)}{\partial \varphi} \quad (3.37)$$

caso $\dot{\varphi} = 0$ significa que a microestrutura de \mathcal{B} permanece congelada, sem haver mudanças microestruturais ou propagação da fronteira de dano, desta forma o corpo se comporta elasticamente apenas.

3.2.3 Densidade de energia livre

De DUDA e SOUZA (2004), assume-se que a função resposta $\hat{\psi}$ que determina a densidade de energia livre ψ é dada por

$$\hat{\psi}(\mathbf{F}, \varphi, \nabla\varphi) = \psi_e(\mathbf{F})g(\varphi) + f(\varphi) + \kappa|\nabla\varphi|^2 \quad (3.38)$$

em que ψ_e é a energia elástica do material intacto ($\varphi = 0$), um parâmetro $\kappa > 0$ e

$$g(\varphi) = \begin{cases} 1, & \text{se } \varphi = 0 \\ 0, & \text{se } \varphi = 1 \end{cases}, \text{ tal que } g'(\varphi) < 0 \quad (3.39)$$

$$f(0) = f'(0) = 0, \text{ tal que } f'(\varphi) > 0 \quad (3.40)$$

Desta forma, as hipóteses para a função $g(\varphi)$ mostram que o corpo perde a capacidade de armazenar energia elástica na região fraturada e perto dela. Quanto ao potencial f , este tem o mínimo em $\varphi = 0$ e desta forma dá preferências energéticas às regiões do corpo em que $\varphi = 0$, enquanto o gradiente $\kappa|\nabla\varphi|^2$ penaliza para $0 < \varphi < 1$.

Então, de (3.38), as equações governantes dos processos mecânico e de fratura (3.4), (3.37), desconsiderando forças de corpo externas, se tornam:

$$\text{Div} \left(g(\varphi) \frac{\partial \psi_e(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \right) = \rho \ddot{\mathbf{y}} \quad (3.41)$$

$$\kappa \Delta \varphi - f'(\varphi) - \psi_e(\mathbf{F})g'(\varphi) = \beta \dot{\varphi} \quad (3.42)$$

Para descrever as três contribuições da densidade de energia livre (3.38) respeitando as restrições constitutivas (3.39) e (3.40) definem-se:

$$g(\varphi) = (1 - \varphi)^2 \quad (3.43)$$

$$f(\varphi) = \frac{g_f}{2l} \varphi^2 \quad (3.44)$$

sendo g_f um parâmetro de resistência de fratura relacionado ao critério de Griffith, l um comprimento característico da interface difusa do modelo de campo de fase e $\kappa = l/2$. Dessa forma, a descrição da densidade de energia livre se torna:

$$\psi(\mathbf{F}, \varphi, \nabla\varphi) = (1 - \varphi)^2 \psi_e + \frac{g_f}{2l} (\varphi^2 + l^2 (\nabla\varphi)^2) \quad (3.45)$$

em que $\frac{g_f}{2l}(\varphi^2 + l^2(\nabla\varphi)^2)$ seria a densidade de energia livre de fratura ψ_f .

Para a descrição da densidade de energia livre elástica em um gel polimérico será utilizada (3.21) de TRELOAR (1975). Porém, na literatura já há alguns poucos resultados considerando um corpo sólido elástico isotrópico sob pequenas deformações para verificar a aplicação desta formulação de fratura, como feito por MIEHE *et al.* (2010) e KUHN e MÜLLER (2010). Então, para este tipo de corpo, a densidade de energia elástica pode ser descrita por:

$$\psi_e(\mathbf{E}, \varphi, \nabla\varphi) = \frac{\lambda}{2}(\text{tr } \mathbf{E})^2 + G|\mathbf{E}|^2 \quad (3.46)$$

em que λ é o primeiro parâmetro de Lamé, G o módulo de cisalhamento e \mathbf{E} o tensor infinitesimal de deformação:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^\top] \quad (3.47)$$

sendo \mathbf{u} o vetor deslocamento.

Logo, das equações de estado (3.36), para um corpo elástico isotrópico tem-se:

$$\mathbf{S} = (1 - \varphi)^2(\lambda(\text{tr } \mathbf{E})\mathbf{I} + 2G\mathbf{E}) \quad (3.48)$$

$$\xi = g_f l \nabla\varphi \quad (3.49)$$

$$\pi = \frac{g_f}{l}\varphi - (1 - \varphi)(\lambda(\text{tr } \mathbf{E})^2 + 2G|\mathbf{E}|^2) + \beta\dot{\varphi} \quad (3.50)$$

Enquanto que, para um gel polimérico, considerando a energia livre elástica (3.21), tem-se:

$$\mathbf{S} = (1 - \varphi)^2(c_S k_B T \mathbf{F} - q\mathbf{F}^*) \quad (3.51)$$

$$\pi = \frac{g_f}{l}\varphi - (1 - \varphi)c_S k_B T(|\mathbf{F}|^2 - 3) + \beta\dot{\varphi} \quad (3.52)$$

e o vetor de microtensão ξ é descrito da mesma forma que no caso anterior (3.49).

Capítulo 4

Definição e formulação do problema

Dado os objetivos 1.2 que busca-se atingir nesta dissertação, será exposto neste capítulo a definição seguida de uma formulação para cada etapa do problema com base nos modelos de deformação, permeação e fratura descritos anteriormente. Pode ser interessante para o leitor, ao ser apresentado em cada seção deste capítulo uma formulação, verificar seus resultados no capítulo seguinte antes de passar para o problema subsequente, gerando uma melhor lógica de construção da problematização. A partir desta lógica, primeiramente, busca-se verificar a aplicabilidade do modelo de fratura, para isso define-se e formula um problema padrão da literatura de propagação de trinca no modo 1 de fratura em um corpo elástico sob deslocamento prescrito. Junto a ele, é necessário formular um modelo que descreva a hipótese de irreversibilidade do dano.

Em seguida, para se aproximar do problema de tensões residuais em géis poliméricos, será formulado o problema de fratura em uma barra elástica unidimensional engastada sendo resfriada. Este caso aparentemente simples, é necessário para ajudar a elucidar como o modelo se comporta numericamente quando termos de tensões residuais são adicionados, o que não acontece no caso 1 de fratura. Seguindo as etapas necessárias, será formulado o caso de fratura de um corpo bidimensional elástico sob tensões residuais sem deslocamento prescrito mas com condições de contorno periódicas. Estas condições são necessárias pois busca-se modelar os efeitos de fratura longe das regiões de influência das bordas.

Por último, será necessário caracterizar este corpo elástico como um gel polimérico. Para isso mais etapas de formulação são necessárias, uma vez que para descrever suas tensões residuais não pode-se apenas utilizar a mesma teoria de um corpo elástico resfriando. Sendo assim, necessário descrever e formular o processo de intumescimento e secagem do gel como responsáveis pelo surgimento de tensões residuais.

4.1 Primeiro modo de fratura

Para verificar como o modelo de fratura e o código numérico desenvolvido se comportam, escolhe-se primeiramente descrever um caso comum da literatura que é o modo 1 de fratura de um corpo elástico. Neste caso, esboça-se a Figura 4.1 em que uma placa quadrada unitária com um entalhe possui a condição de contorno de Dirichlet sob um deslocamento prescrito na aresta superior u_y^* , enquanto a inferior estará presa para deslocamentos verticais.

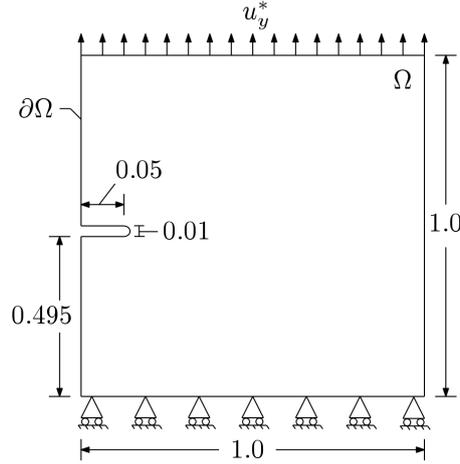


Figura 4.1: Esboço da simulação de fratura

Sendo esta governada por um balanço mecânico e microestrutural:

$$\begin{cases} \text{Div } \mathbf{S} = 0 & \text{em } \Omega, \\ \text{Div } \xi + \pi = 0 & \text{em } \Omega, \end{cases} \quad (4.1)$$

em que os tensores de tensão, de microtensão e o escalar de microforça podem ser descritos conforme (3.48), (3.49) e (3.50) respectivamente.

Antes de se apresentar a subsequente formulação, pode ser de interesse do leitor verificar os resultados previamente deste problema no capítulo seguinte.

4.2 Irreversibilidade do dano

Para inserir a hipótese de irreversibilidade do dano no material ($\dot{\varphi} \geq 0$) será formulada numericamente uma forma de descrever um amortecimento no valor do coeficiente cinético da fronteira β quando $\dot{\varphi} < 0$, portanto separa-se:

$$\beta(\dot{\varphi}) = \begin{cases} \beta^+, & \text{se } \dot{\varphi} \geq 0 \\ \beta^-, & \text{se } \dot{\varphi} < 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

A partir desta separação, busca-se penalizar o valor do termo multiplicativo $\beta\dot{\varphi}$ no escalar de microforça quando o material tende a regenerar $\dot{\varphi} < 0$, para isso pode-se utilizar a seguinte descrição para β^+ e β^- :

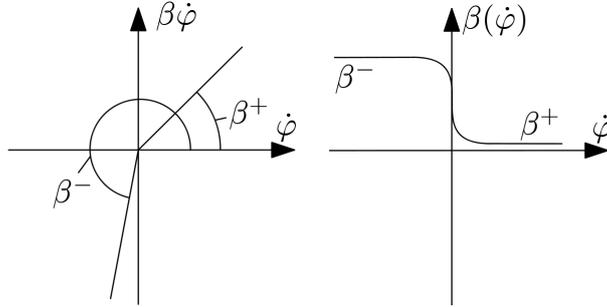


Figura 4.2: Penalização do coeficiente cinético β para simulação numérica

Sendo o coeficiente β sempre positivo conforme Figura 4.2a, também é necessário que $\beta\dot{\varphi}$ seja contínuo, portanto uma forma de descrever a função esboçada na Figura 4.2b é utilizando uma tangente hiperbólica deslocada verticalmente:

$$\beta(\dot{\varphi}) = \frac{\beta^+ + \beta^-}{2} + \left(\frac{\beta^+ - \beta^-}{2} \right) \tanh(k\dot{\varphi}) \quad (4.3)$$

sendo o coeficiente k o quão próximo a uma transição brusca em $\dot{\varphi} = 0$ deseja-se.

Para atender a penalização na hipótese de irreversibilidade, é necessário entender o papel dos parâmetros da formulação desenvolvida. Para isso, na Figura 4.3 são expostos os comportamentos das funções $\beta\dot{\varphi}$ (termo de evolução do escalar de microforça π , conforme 3.36₃) e β , ambos com $\beta^+ = 1$.

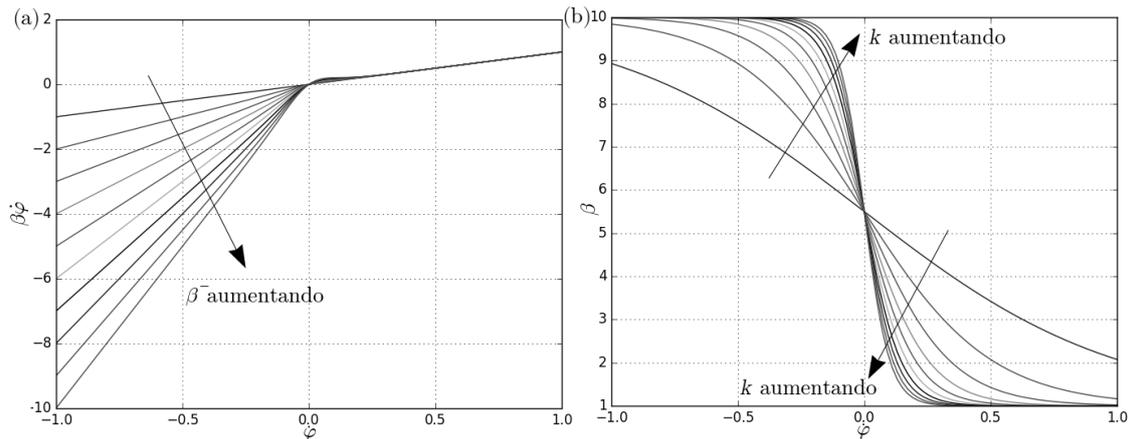


Figura 4.3: Gráficos representando a variação dos parâmetros (a) β^- e (b) k na formulação para a hipótese de irreversibilidade

4.3 Corpo unidimensional sob tensões residuais

Como o problema de fratura a ser descrito no gel não envolve deslocamentos prescritos mas sim a hipótese de que a secagem é responsável pelo surgimento de tensões residuais, é necessário verificar como um corpo elástico se comporta sob tais efeitos. Para isso, o problema do modo 1 de fratura se torna insuficiente, então descreve-se um primeiro caso simplificado e comum na engenharia mecânica que está relacionado as tensões residuais que surgem ao se resfriar uma barra engastada, que fisicamente seria semelhante as tensões relacionadas a restringir a contração do gel ao se secar. Para simular este caso, considerou-se com uma condição inicial de dano em uma pequena região no centro, conforme Figura 4.4, de forma a verificar como uma pequena heterogeneidade no material pode vir a propagar uma fratura no mesmo.

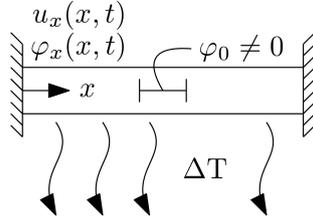


Figura 4.4: Barra unidimensional resfriando

Considerando então, o sistema governado por um balanço mecânico e microestrutural unidimensional:

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} = 0 ; \quad \frac{\partial \xi_x}{\partial x} + \pi_x = 0 \quad (4.4)$$

que, conforme a teoria constitutiva exposta em (3.36), define-se:

$$\sigma_x = (1 - \phi)^2 E \varepsilon_x \quad (4.5)$$

$$\xi_x = g_f l \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (4.6)$$

$$\pi_x = -(1 - \phi) E \varepsilon_x^2 + \frac{g_f}{l} \phi + \beta \dot{\phi} \quad (4.7)$$

e sabendo que para uma barra engastada a deformação pode ser decomposta em uma parte elástica e outra térmica:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_{xe} + \varepsilon_{xt} = \frac{\partial u_x}{\partial x} ; \quad \varepsilon_{xt} = \alpha \Delta T \quad (4.8)$$

Da Figura 4.4, tem-se a condição de contorno engastada $u(0, t) = u(1, t) = 0$ e a condição inicial de dano centralizada $\varphi(\bar{x}, 0) = \{\varphi_0 \mid \varphi_0 = 0.55; \bar{x} \in [0.45, 0.55]\}$.

4.4 Corpo bidimensional sob tensões residuais

Para se aproximar mais da análise desejada do problema, busca-se então o entendimento deste mesmo processo simplificado em duas dimensões para um corpo elástico isotrópico. Para este caso considerou-se, conforme Figura 4.5, condições iniciais aleatórias, para cada ponto do corpo, de dano ($0 \leq \varphi \leq 0.5$) no corpo que seriam uma aproximação, ao menos qualitativa, para a heterogeneidade encontrada em materiais, sendo esta uma das fontes de concentração de tensão e por consequência dano no mesmo. Considera-se também condições de contorno periódica, isto quer dizer que as variáveis encontradas em um contorno, serão idênticas no contorno oposto da simulação. Desta forma, caracteriza-se uma região da placa que esteja suficientemente longe de bordas, podendo assim verificar padrões periódicos de fratura que não fossem influenciados pelas dimensões laterais do material.

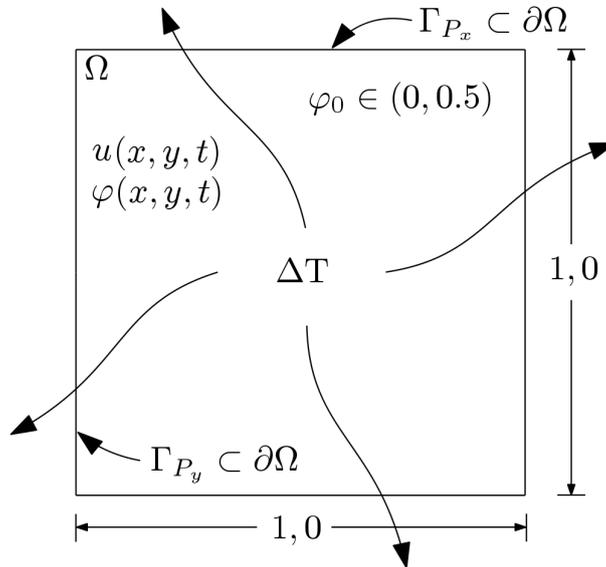


Figura 4.5: Corpo bidimensional sob tensões residuais

Portanto, para o problema mecânico e microestrutural busca-se resolver o seguinte sistema composto de dois balanços, duas condições de contorno e uma condição inicial:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Div } \mathbf{S} = 0 & \text{em } \Omega, \\ \text{Div } \xi + \pi = 0 & \text{em } \Omega, \\ \varphi(x, 0, t) = \varphi(x, 1, t); \mathbf{u}(x, 0, t) = \mathbf{u}(x, 1, t) & \text{em } \Gamma_{P_x}, \\ \varphi(0, y, t) = \varphi(1, y, t); \mathbf{u}(0, y, t) = \mathbf{u}(1, y, t) & \text{em } \Gamma_{P_y}, \\ \varphi(x, y, 0) = \varphi_0 & \text{em } t = 0 \end{array} \right. \quad (4.9)$$

em que $\Gamma_{P_x} = \{(0, y) \cup (1, y) \subset \partial\Omega\}$, $\Gamma_{P_y} = \{(x, 0) \cup (x, 1) \subset \partial\Omega\}$, $\varphi_0 = \{\varphi_0 \in \mathbb{R} \mid \varphi_0 \in (0, 0.5)\}$ e os tensores de tensão, de microtensão e o escalar de microforça podem ser descritos conforme (3.48), (3.49) e (3.50) respectivamente, substituindo

pela parte elástica do tensor de deformação infinitesimal. Sendo desta vez a deformação total descrita por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_t = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^\top] ; \quad \mathbf{E}_t = (\alpha \Delta T) \mathbf{I} \quad (4.10)$$

Finalizada as etapas necessárias para um melhor entendimento de como o modelo se comporta para um corpo elástico sob tensões residuais, torna-se necessário agora adaptá-lo para descrever o problema em um gel polimérico.

4.5 Estados de equilíbrio do gel

Para descrever o surgimento de tensões residuais no gel algumas etapas são necessárias. Primeiro, considera-se que antes de secar o gel precisa estar inchado. Dessa forma, será primeiramente formulado o processo de intumescimento em busca de um estado de equilíbrio que seja a condição inicial para a secagem.

Para isso, será necessário descrever os estados de equilíbrio, definidos pelas frações poliméricas ϕ_1 e ϕ_2 , e em seguida inserir pequenas perturbações nas equações linearizadas para verificar a possibilidade de fratura conforme esboça-se na Figura 4.6.

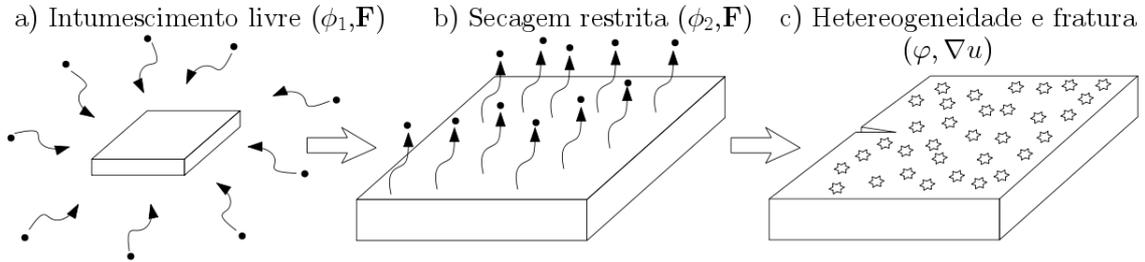


Figura 4.6: Esboço das etapas que descrevem o processo de secagem no gel

4.5.1 Intumescimento livre

Considerando um corpo livre para se expandir, conforme esboçado na Figura 4.6a, pode-se descrever o gradiente de deformação deste primeiro processo como $\mathbf{F}_1 = \Lambda_1 \mathbf{I}$, em que Λ_1 seria um estiramento constante nas três direções.

Ao alocar este corpo dentro de um recipiente com solução líquida pura e caracterizá-lo como um gel polimérico descrito na seção (3.1.2), tem-se a condição de contorno, o potencial químico do ambiente e o equilíbrio químico ao final do processo descritos, respectivamente como:

$$\mathbf{S}\mathbf{n} = -(p_a \mathbf{F}_1^*)\mathbf{n} \quad (4.11)$$

$$\mu_a = \mu_0 + p_a \nu \quad (4.12)$$

$$\mu = \mu_a \quad (4.13)$$

em que $\mathbf{F}_1^* = \Lambda_1^2 \mathbf{I}$, \mathbf{n} é o vetor normal a superfície e p_a é a pressão do fluido definida na configuração espacial, sendo devidamente transformada para a configuração de referência material.

Como o tensor de tensões de um gel é descrito por (3.24) e neste processo o potencial químico do ambiente (4.12), tem-se que a condição de contorno (4.11) será:

$$[c_S k_B T \mathbf{F}_1 - q \mathbf{F}_1^*] \mathbf{n} = - \left[\frac{\mu_a - \mu_0}{\nu} \mathbf{F}_1^* \right] \mathbf{n} \quad (4.14)$$

Utilizando-se de (3.27), (3.29), (3.28) e considerando que o final do processo de intumescimento livre, ou *free swelling*, se dá no equilíbrio químico (4.13), então:

$$\left[c_S k_B T \mathbf{F}_1 + \frac{k_B T}{\nu} (\ln(1 - \phi_1) + \phi_1 + \chi \phi_1^2) \mathbf{F}_1^* \right] \mathbf{n} = \mathbf{0} \quad (4.15)$$

Sendo $\det \mathbf{F}_1 = \Lambda_1^3$, da hipótese de incompressibilidade (3.11)₂ e da descrição da fração volumétrica de polímero no gel (3.23), tem-se a relação:

$$\Lambda_1^3 = \frac{1}{\phi_1} \quad (4.16)$$

Relembrando que $\mathbf{F}_1 = \Lambda_1 \mathbf{I}$, ao substituir (4.16) em (4.15), tem-se a seguinte equação a ser resolvida em busca da fração volumétrica de equilíbrio ϕ_1 do final do processo, seguida de sua versão simplificada:

$$c_S k_B T \phi_1^{-\frac{1}{3}} + \frac{k_B T}{\nu} (\ln(1 - \phi_1) + \phi_1 + \chi \phi_1^2) \phi_1^{-\frac{2}{3}} = 0 \quad (4.17)$$

$$c_S \nu \phi_1^{\frac{1}{3}} + \ln(1 - \phi_1) + \phi_1 + \chi \phi_1^2 = 0 \quad (4.18)$$

Perceba que $\phi_1 = \hat{\phi}_1(c_S, \nu, \chi)$ independe das condições do ambiente, dependendo apenas das características do gel. Para entender como a fração polimérica de equilíbrio do gel se comporta após o intumescimento com a variação de dois dos seus parâmetros característicos (c_S, χ) é necessário resolver a equação (4.18). Para isso geram-se as curvas da Figura 4.7 para o volume ocupado por um mol de solvente de polímero $\nu = 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$, valor extraído dos estudos de DUDA *et al.* (2010); PAUL e EBRA-LIMA (1970); MAO e ANAND (2018).

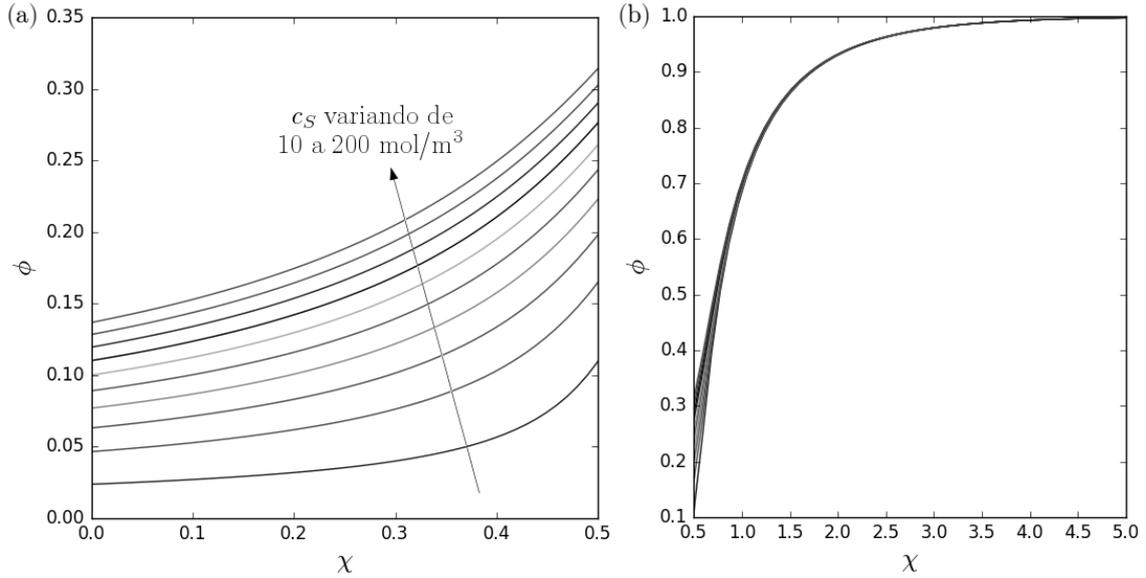


Figura 4.7: (a) Fração polimérica de equilíbrio após o intumescimento livre em géis de boa absorção ($\chi < 0.5$); (b) Continuação em géis de má absorção ($\chi > 0.5$)

Conforme caracterizado por PEPPAS e BRANNON-PEPPAS (1990), géis de boa absorção possuem o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ) menor que 0.5, portanto, após deixados em intumescimento livre, acabam por absorver mais conteúdo líquido (em que fração volumétrica de polímero ϕ é pequena), conforme observado na Figura 4.7. Quando tal parâmetro se torna muito elevado a tendência é que o corpo deixe de se caracterizar como um gel e seja apenas a rede polimérica, incapaz de absorver fluido se tornando assim apenas um corpo sólido, conforme observado na Figura 4.7b em que ϕ tende a 1. Vale ressaltar que em a) é demonstrado que quanto maior a densidade de ligações poliméricas cruzadas, menor a capacidade do gel absorver fluido, com valores de c_S variando dentro do admissível para caracterização de gel polimérico na literatura.

4.5.2 Secagem restrita

Considere agora o mesmo corpo, no estado inchado descrito anteriormente, sendo posto para secar sobre uma superfície isolante, capaz de expelir fluido para o ambiente apenas pela superfície superior conforme a Figura 4.6b. Considere também que o corpo é suficientemente longo no plano sob o qual está apoiado e está sendo observado portanto apenas uma região longe das bordas. O gradiente de deformação para este processo partindo de um estado deformado será:

$$\mathbf{F}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_2 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

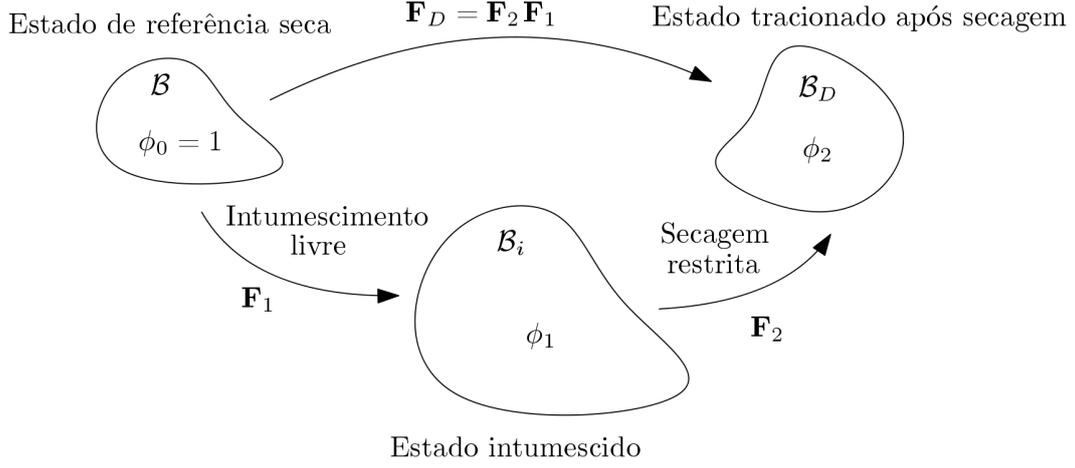


Figura 4.8: Gradiente de deformação do processo de secagem, após o intumescimento livre para a configuração seca

Como as equações constitutivas do gel e as leis de balanço foram descritas e serão utilizadas na configuração de referência indeformada ou seca do material, conforme Figura 4.8, é conveniente reescrever o gradiente de deformação do processo de secagem na mesma configuração da seguinte forma:

$$\mathbf{F}_D = \mathbf{F}_2 \mathbf{F}_1 = \begin{bmatrix} \Lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_1 \Lambda_2 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

sendo interessante calcular previamente \mathbf{F}_D^* que será constantemente utilizado em sequência e na formulação por elementos finitos em capítulos posteriores:

$$\mathbf{F}_D^* = \begin{bmatrix} \Lambda_1^2 \Lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_1^2 \Lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_1^2 \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

Como o meio externo agora será considerado composto por uma solução pura de gás ideal com temperatura e pressão constantes, pode-se descrever o potencial químico do ambiente como:

$$\mu_a = \mu_0 + k_B T \ln \left(\frac{p_a}{p_0} \right) \quad (4.22)$$

Então, considerando novamente o equilíbrio químico (4.13) no final do processo de secagem sob restrição, a mesma condição de contorno (4.11) na superfície exposta superior se tornará:

$$\left[c_S k_B T \mathbf{F}_D - \frac{k_B T}{\nu} \ln \left(\frac{p_a}{p_0} \right) \mathbf{F}_D^* + \frac{k_B T}{\nu} (\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2) \mathbf{F}_D^* \right] \mathbf{n} \quad (4.23)$$

$$= [-p_a \mathbf{F}_D^*] \mathbf{n}$$

Como $\mathbf{n} = [0 \ 0 \ 1]$ nesta condição de contorno, então:

$$c_S k_B T \Lambda_1 \Lambda_2 - \frac{k_B T}{\nu} \ln \left(\frac{p_a}{p_0} \right) \Lambda_1^2 + \frac{k_B T}{\nu} (\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2) \Lambda_1^2 = -p_a \Lambda_1^2 \quad (4.24)$$

Análoga a relação encontrada em (4.16), tem-se para este processo que:

$$\det \mathbf{F}_D = \frac{1}{\phi_2} = \Lambda_1^3 \Lambda_2 \quad (4.25)$$

Então, substituindo ϕ_1 encontrado na relação (4.16) em (4.25), tem-se a seguinte relação:

$$\Lambda_2 = \frac{\phi_1}{\phi_2} \quad (4.26)$$

Portanto, (4.24) se torna a equação a ser resolvida em busca da fração de equilíbrio do processo de secagem ϕ_2 :

$$c_S k_B T \phi_1^{\frac{2}{3}} \phi_2^{-1} + \left[\frac{k_B T}{\nu} (\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2) - \frac{k_B T}{\nu} \ln \left(\frac{p_a}{p_0} \right) + p_a \right] \phi_1^{-\frac{2}{3}} = 0 \quad (4.27)$$

ou simplificando:

$$c_S \nu \phi_1^{\frac{4}{3}} + \left[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2 - \ln \left(\frac{p_a}{p_0} \right) + \frac{\nu}{k_B T} p_a \right] \phi_2 = 0 \quad (4.28)$$

Perceba que $\phi_2 = \hat{\phi}_2(\phi_1, c_S, \nu, \chi, p_a)$ depende tanto das características do próprio gel, como do ambiente em que foi posto a secar, uma vez que depende de p_a que possui relação com seu potencial químico (4.12), diferente do caso de intumescimento (4.18). Por isso, é conveniente gerar as curvas das Figuras 4.9 e 4.10. Manteve-se o mesmo volume ocupado por mol de solvente e variou-se a pressão do ambiente p_a e os parâmetros (χ, ν) do gel para entender o impacto na fração polimérica após o equilíbrio do processo de secagem.

Em uma análise generalizada da solução analítica da equação (4.28), gerada em Python, verifica-se a compatibilidade da aproximação da fração polimérica a 1 quando a pressão do ambiente tende ao vácuo, que extrairia todo fluido da rede. Para uma análise mais profunda do impacto dos parâmetros c_S e ν , verifica-se que o primeiro possui apenas impactos significativos de sua variação para ambientes menos

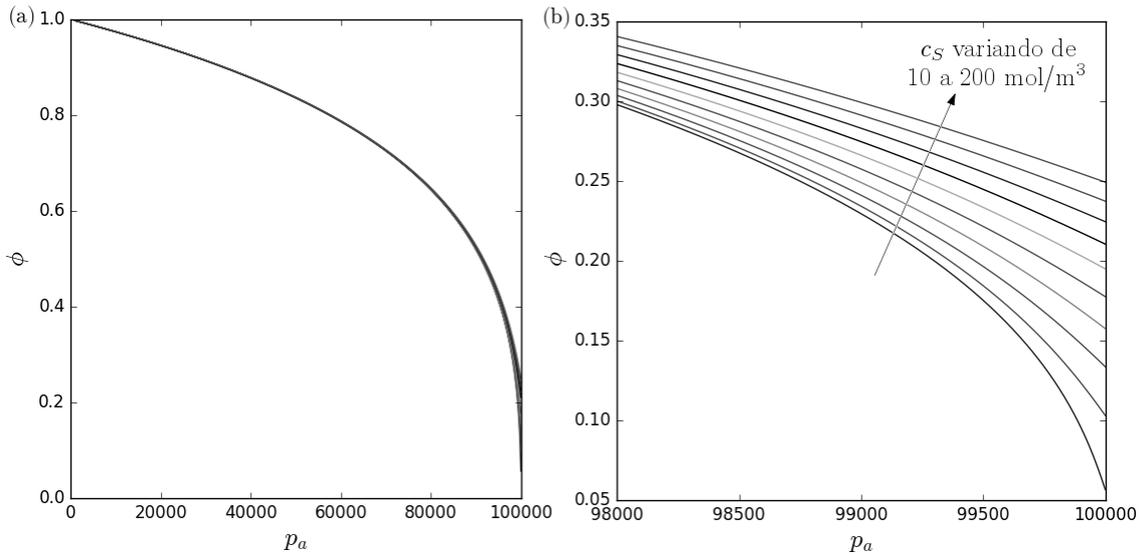


Figura 4.9: (a) Fração polimérica de equilíbrio após a secagem restrita em géis de $\chi = 0, 4$; (b) Ampliação do resultado em regiões de baixa diferença de pressão

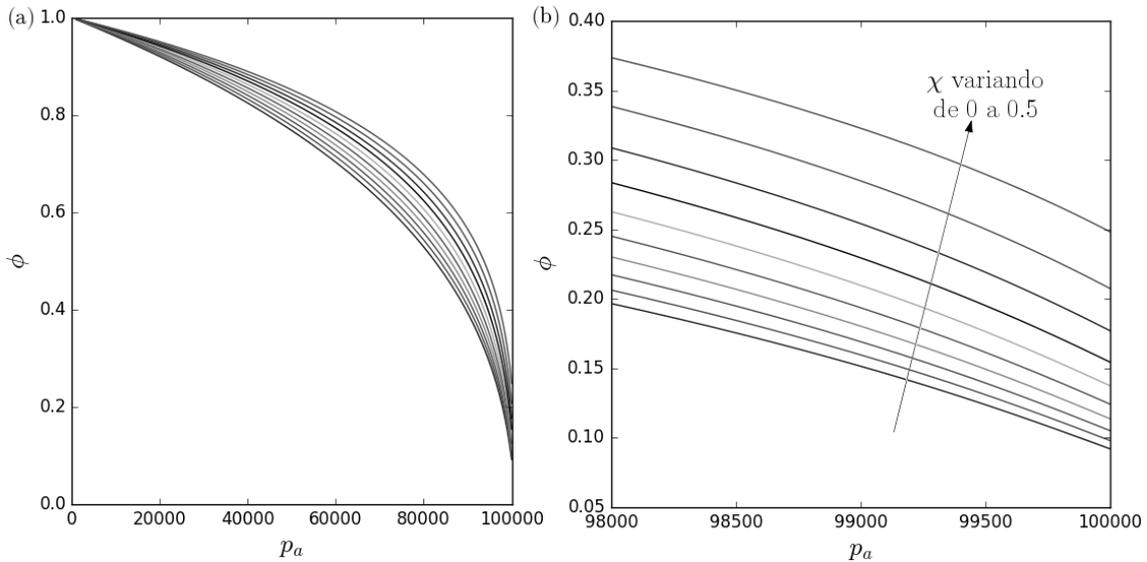


Figura 4.10: (a) Fração polimérica de equilíbrio após a secagem restrita em géis de $c_s = 100 \text{ mol/m}^3$; (b) Ampliação do resultado em regiões de baixa diferença de pressão

agressivos com pequenas variações de pressão, ou potencial químico, em relação a pressão de referência $p_0 = 10^5$, vide Figura 4.9. Enquanto que ν mostra um maior impacto ao longo de toda variação de pressão, vide Figura 4.10a. Vale notar também que em pressões próximas a atmosfera (4.9), a variação da fração polimérica ϕ ao longo da pressão, é maior quanto menor for c_s , mostrando maior sensibilidade em géis de baixa densidade polimérica. Os valores $\nu = 0.4$ e $c_s = 100$, escolhidos para fixar nas figuras foi baseado nos mais comuns da literatura já citados.

4.5.3 Tensões residuais devido a secagem

Para verificar a possibilidade de fratura do gel, é importante, e interessante, saber a ordem de grandeza das tensões geradas no processo de secagem restrita descrita na seção anterior. Para isso, evoca-se o tensor de tensões (3.51) na configuração de referência seca substituindo o gradiente de deformação (4.20) também na configuração de referência seca, após o processo de secagem.

De forma análoga, a análise realizada nas Figuras 4.9 e 4.10, será fixado, primeiramente, $\chi = 0.4$ e variado a fração polimérica de equilíbrio de secagem ϕ_2 desde a fração polimérica de equilíbrio do intumescimento livre até valores de elevada secagem próximos a 1. Desta forma, será possível analisar o quão intensa são as tensões que surgem no gel baseado no quanto se deseja secá-lo. Junto a esta variação, será expostas curvas com c_S variando de 10 a 200 mol/m³.

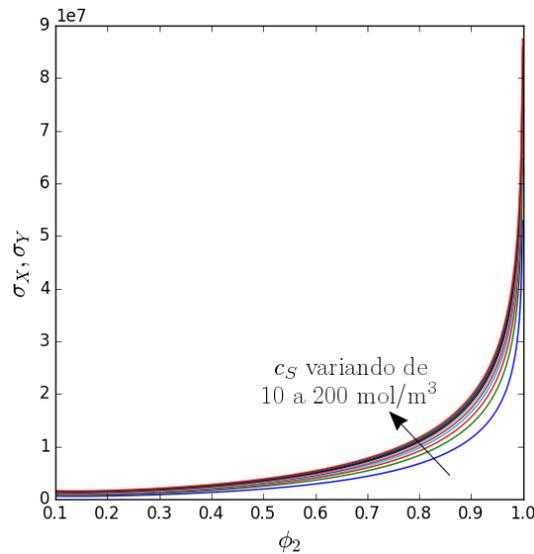


Figura 4.11: Tensão residual após a secagem restrita em géis de $\chi = 0.4$ constante.

Da Figura 4.11, nota-se alguns pontos interessantes sobre o processo de secagem e sobre o impacto dos parâmetros do gel no estado final pós-secagem:

1. Considerando que após o intumescimento livre, conforme Figura 4.7, a fração de equilíbrio ϕ_1 varia em torno de 0.05 e 0.3, dependendo das características do gel, verifica-se que a ordem de grandeza das tensões para secagens mais intensas ($\phi_2 > 0.8$) é de 10^7 Pa, crescendo rapidamente em percentual perto do estado totalmente seco $\phi_2 = 1$, conforme Figura 4.11. Enquanto que para secagens mais próximas do estado inicial ϕ_1 atingem em torno de 10^5 e 10^6 Pa.
2. Verifica-se, ainda na Figura 4.11, que quanto maior a densidade de ligações cruzadas, maiores são as tensões geradas ao final do processo de secagem.

4.6 Fratura sob pequenas perturbações no gel

Para verificar a possibilidade de fratura no gel, será considerada pequenas perturbações de deslocamento em torno de um estado de equilíbrio após a secagem com o processo difusivo parado. Com esta razoável hipótese simplificadora, torna-se possível desacoplar o problema mecânico e microestrutural do problema de permeação, considerando o último constante durante toda evolução da fratura. Sendo assim, será necessário linearizar as equações constituintes do corpo desenvolvidas no Capítulo 3.

A partir os modelos para deformação, permeação e fratura expostos, tem-se as seguintes relações constitutivas:

$$\mathbf{S} = \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{F}, \mu, \varphi) \quad (4.29)$$

$$\xi = \hat{\xi}(\nabla\varphi) \quad (4.30)$$

$$\pi = \hat{\pi}(\mathbf{F}, \mu, \varphi) \quad (4.31)$$

Como as perturbações a serem impostas serão de pequenos deslocamentos \mathbf{u} em torno da configuração de referência deformada representada pelo estado de equilíbrio após a secagem \mathbf{F}_D , em que a concentração c no corpo é constante pois o processo de difusão foi considerado parado, então:

$$\mathbf{F}' = \mathbf{F}_D + \text{grad } \mathbf{u} \quad (4.32)$$

em que 'grad' é o operador gradiente na configuração espacial deformada, tal que $\nabla\mathbf{u} = (\text{grad } \mathbf{u})\mathbf{F}$ representa a transformação para a configuração material indeformada.

Mantendo o parâmetro de ordem φ livre nas relações constitutivas, haverá necessidade de linearizar apenas no deslocamento da seguinte forma:

$$\mathbf{S}(\mathbf{F}') = \mathbf{S}(\mathbf{F}_D) + D\mathbf{S}(\mathbf{F}_D)[\text{grad } \mathbf{u}] \quad (4.33)$$

$$\pi(\mathbf{F}') = \pi(\mathbf{F}_D) + D\pi(\mathbf{F}_D)[\text{grad } \mathbf{u}] \quad (4.34)$$

em que o operador D , conforme GURTIN (1982), representa a derivada do tensor \mathbf{S} e do escalar π em torno do estado de equilíbrio \mathbf{F}_D com $\text{grad } \mathbf{u} \rightarrow 0$.

Desenvolvendo primeiro o tensor de tensões com base em (3.51) e omitindo por simplicidade o termo dependente de φ tem-se que:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{F}') = c_S k_B T \mathbf{F}_D - q(\mathbf{F}_D) \mathbf{F}_D^* + c_S k_B T \text{grad } \mathbf{u} - Dq(\mathbf{F}_D)[\text{grad } \mathbf{u}] \mathbf{F}_D^* + \\ - q(\mathbf{F}_D) D\mathbf{F}_D^*[\text{grad } \mathbf{u}] \end{aligned} \quad (4.35)$$

Sendo necessário derivar os dois últimos termos. Sabe-se que a pressão intersticial p do gel independe do gradiente de deformação:

$$q(\mathbf{F}_D) = p + \omega(\mathbf{F}_D) \quad (4.36)$$

portanto:

$$Dq(\mathbf{F}_D)[\text{grad } \mathbf{u}] = D\omega(\mathbf{F}_D)[\text{grad } \mathbf{u}] \quad (4.37)$$

Como $\omega(\mathbf{F}_D)$ envolve a variável $\phi = \hat{\phi}(\mathbf{F})$, então calcula-se:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{F}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{F}} \left(\frac{1}{\det \mathbf{F}} \right) = -(\det \mathbf{F})^{-2} \mathbf{F}^* \quad (4.38)$$

Derivando então $\omega(\mathbf{F}_D)$ descrito por (3.29), tem-se que:

$$D\omega(\mathbf{F}_D)[\text{grad } \mathbf{u}] = -\frac{k_B T}{\nu} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{F}_D} \left[-\frac{1}{1 - \phi_2} + 1 + 2\nu\phi_2 \right] \cdot \text{grad } \mathbf{u} \quad (4.39)$$

em que para simplificar a notação posterior será substituído:

$$\omega'(\mathbf{F}_D) = -\frac{k_B T}{\nu} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{F}_D} \left[-\frac{1}{1 - \phi_2} + 1 + 2\nu\phi_2 \right] \quad (4.40)$$

Restando derivar o último termo de (4.35):

$$\begin{aligned} D\mathbf{F}_D^*[\text{grad } \mathbf{u}] &= D \det \mathbf{F}_D [\text{grad } \mathbf{u}] \mathbf{F}_D^{-\top} + \det \mathbf{F}_D D\mathbf{F}_D^{-\top}[\text{grad } \mathbf{u}] \\ &= (\mathbf{F}_D^* \cdot \text{grad } \mathbf{u}) \mathbf{F}_D^{-\top} - \det \mathbf{F}_D (\mathbf{F}_D^{-\top}(\text{grad } \mathbf{u})^\top) \mathbf{F}_D^{-\top} \end{aligned} \quad (4.41)$$

Portanto a forma linearizada do tensor de tensões, será:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{F}') &= c_S k_B T \mathbf{F}_D - q(\mathbf{F}_D) \mathbf{F}_D^* + c_S k_B T \text{grad } \mathbf{u} - [\omega'(\mathbf{F}_D) \cdot \text{grad } \mathbf{u}] \mathbf{F}_D^* + \\ &\quad - q(\mathbf{F}_D) [(\mathbf{F}_D^* \cdot \text{grad } \mathbf{u}) \mathbf{F}_D^{-\top} - (\mathbf{F}_D^*(\text{grad } \mathbf{u})^\top) \mathbf{F}_D^{-\top}] \end{aligned} \quad (4.42)$$

lembrando que foi omitido o termo dependente de φ no desenvolvimento para simplificação, portanto:

$$\mathbf{S}(\mathbf{F}', \varphi) = (1 - \varphi)^2 \mathbf{S}(\mathbf{F}') \quad (4.43)$$

Da equação (4.42), os termos $c_S k_B T \mathbf{F}_D - q(\mathbf{F}_D) \mathbf{F}_D^*$ representam as tensões residuais do estado pós-secagem, e o restante como as tensões no corpo irão evoluir a partir deste instante.

A linearização do escalar de microforça (4.34), com base em sua descrição (3.52)

é mais simples e será:

$$\pi(\mathbf{F}', \varphi) = \frac{gf}{l} \varphi - (1 - \varphi) c_S k_B T (|\mathbf{F}_D|^2 - 3) + \beta \dot{\varphi} - 2(1 - \varphi) c_S k_B T \mathbf{F}_D \cdot \text{grad } \mathbf{u} \quad (4.44)$$

ou simplificando:

$$\pi(\mathbf{F}', \varphi) = \frac{gf}{l} \varphi - (1 - \varphi) c_S k_B T (|\mathbf{F}_D|^2 - 3 + 2\mathbf{F}_D \cdot \text{grad } \mathbf{u}) + \beta \dot{\varphi} \quad (4.45)$$

Dado então o desenvolvimento para a forma linearizada do tensor de tensões 4.42, do escalar de microforça 4.45 e do tensor de microtensão que permanece inalterado 3.49, procura-se simular numericamente um problema com geometria, condições de contorno e condições iniciais e equações governantes iguais ao do corpo bidimensional elástico descrito na seção 4.4. Porém, dada a limitação temporal e abrangência deste trabalho, os resultados numéricos não serão apresentados, restando apenas a contribuição da formulação desenvolvida. Um estudo importante que também adiciona complexidade ao problema seria retirar a hipótese simplificadora que desacopla o problema de permeação, verificando os impactos da fratura no processo de difusão do gel.

Capítulo 5

Simulação computacional e resultados

Todos os problemas formulados na dissertação foram simulados computacionalmente desenvolvendo um código próprio através do pacote FEniCS (versão 2017.2.0) (ALNAES *et al.*, 2015) baseado na teoria de elementos finitos escrito em Python (versão 3.5.2) conforme código agregado transcrito no anexo A.2.

Para o pós processamento de resultados foi utilizada a plataforma aberta Paraview (versão 5.0.1) (AHRENS *et al.*, 2005) da qual todas as figuras dos resultados foram retiradas.

5.1 Considerações em elementos finitos

Uma vez que todas as simulações possuem as mesmas variáveis (\mathbf{u}, φ) e não possuem forças de corpo, a seguinte formulação fraca foi considerada:

$$\int_{\Omega} \mathbf{S} \cdot \nabla \tilde{\mathbf{u}} \, dv + \int_{\Omega} \xi \cdot \nabla \tilde{\varphi} \, dv + \int_{\Omega} \pi \tilde{\varphi} \, dv = 0; \quad (5.1)$$

Para a discretização espacial, a plataforma FEniCS ainda não trabalha com elementos quadrangulares, portanto foram utilizados elementos triangulares linear para o cálculo do escalar parâmetro de ordem φ e triangulares quadrático para cálculo do vetor deslocamento u conforme realizado por KUHN e MÜLLER (2010) e MIEHE *et al.* (2010).

Para a discretização temporal, por questões de simplicidade e estabilidade, seguindo a mesma literatura para simulações parecidas, foi utilizado o método de Euler implícito e aproximado o termo da derivada do parâmetro de ordem como

$$\dot{\varphi}^{n+1} = \frac{\varphi^{n+1} - \varphi^n}{\Delta t} \quad (5.2)$$

Para a escolha do tamanho do elemento da malha, não há uma regra estabelecida, portanto, levou-se em consideração os estudos de MIEHE *et al.* (2010) que afirma: para haver convergência numérica em regiões perto da trinca é necessário que o tamanho do elemento h em relação ao comprimento característico da interface difusa l seja:

$$h < l/2 \tag{5.3}$$

5.2 Primeiro modo de fratura

Neste primeiro caso simulado em um notebook pessoal de 4GB RAM, com um núcleo de 2.6GHz, por cerca de duas horas, buscou-se atingir resultados parecidos com o da literatura para verificar se o código escrito para esta dissertação, utilizando as funções do pacote FEniCS de elementos finitos, era capaz de prever com sucesso a nucleação e a propagação da trinca, a partir da teoria já descrita.

Para gerar a malha deste caso, foi utilizado o Gmsh (versão 2.10.1), que também é uma plataforma aberta. De forma a capturar apropriadamente o formato da trinca, a malha foi refinada na região central onde se esperava que a mesma se propagasse, conforme anexo A.1. O tamanho do elemento foi de $h = 0.005mm$ nestas regiões e $h = 0.05mm$ em regiões afastadas do centro, uma vez que será considerado valores de $l = 0.015mm$ na previsão da trinca propagando, seguindo a regra (5.3).

Em busca de verificar como a simulação se comporta dado o modelo descrito, as constantes utilizadas não representam nenhum material específico, considerou-se então parâmetros do corpo para que o sistema reaja a condição de contorno imposta u_y^* .

A primeira comparação busca entender como se comporta o parâmetro de ordem φ , de 0 a 1, no corpo, quando varia-se o parâmetro de escala da curva difusa do campo de fase para a fratura com os parâmetros da Tabela 5.1. Da geometria exposta na Figura 4.1, considerou-se o deslocamento prescrito na aresta superior de $u_y^* = 0.125mm$. No primeiro resultado exposto na Figura 5.1 mapeia-se, em uma região ampliada para melhor visualização, o parâmetro de ordem φ nos mesmos instantes de tempo. Observa-se que quanto maior l , maior o espalhamento do parâmetro de dano φ em torno da trinca. Portanto para que o modelo se comporte o mais próximo de uma interface fina, mesmo sendo esta difusa, é importante utilizar valores pequenos de l que em contrapartida exigirá maior refinamento da malha conforme citado (5.3).

E (kN/mm ²)	ps	g_f (kN/mm)	Δt (s)	β (kN.s/mm ²)
1.0	0.3	0.001	0.01	0.1

Tabela 5.1: Parâmetros da simulação 5.2

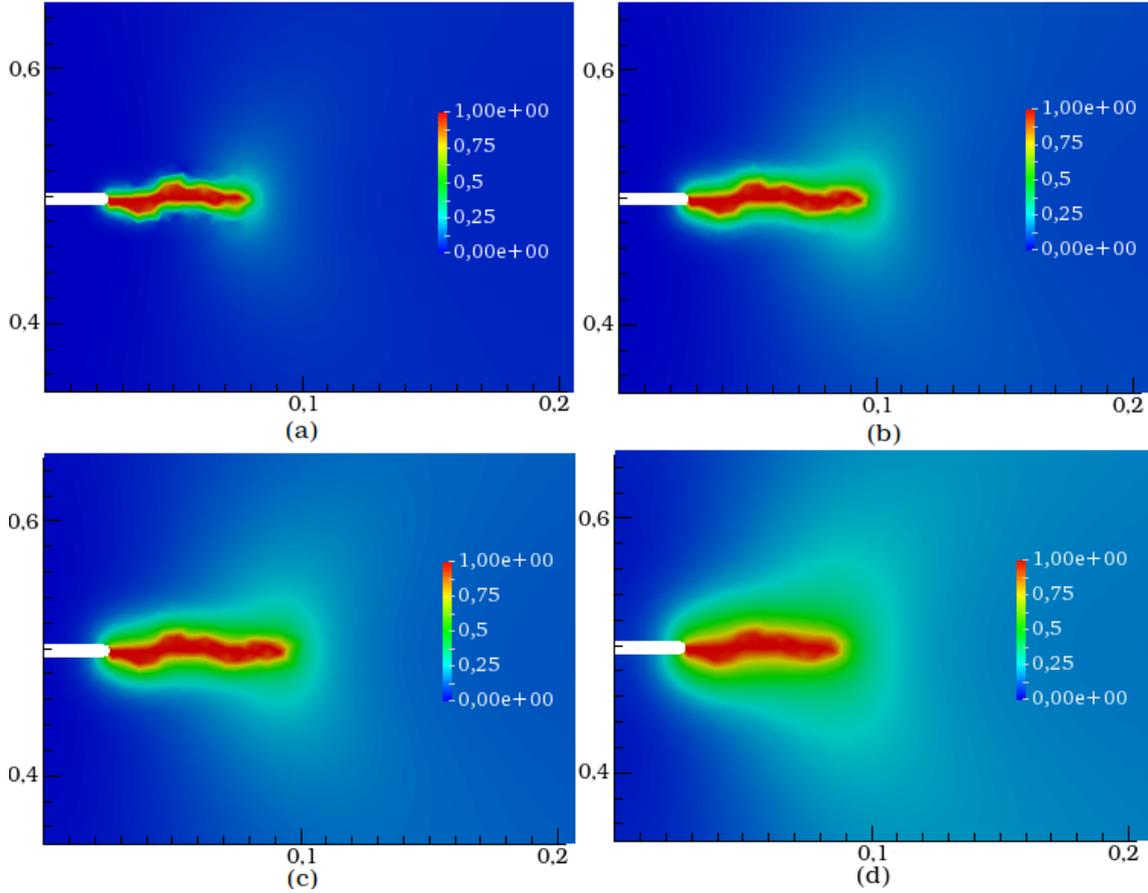


Figura 5.1: Mapeamento do parâmetro de ordem $0 \leq \varphi \leq 1$ com os diferentes valores de l : (a) 0.005mm ; (b) 0.01mm ; (c) 0.015mm ; (d) 0.03mm

A comparação seguinte da Figura 5.2, novamente amplificada para visualização busca confirmar se o modelo detecta que para menores deslocamentos prescritos u_y^* , mais devagar será a propagação da trinca. Para isso, mapeou-se o parâmetro de ordem φ de 0 a 1, utilizando os mesmos parâmetros da Tabela 5.1 com $l = 0.015mm$ fixado, sendo p_s o coeficiente de Poisson. Como resultado o modelo capturou uma demora maior na propagação da trinca para um valor inferior de u_y^* . Vale ressaltar que foi testado para valores de ordem de grandeza menores no deslocamento u_y^* não houve nucleação de trinca, corroborando a necessidade de grandes carregamentos para que haja resposta do sistema.

A última comparação (Figura 5.3), ainda explorando o modo 1 de fratura, busca mapear o deslocamento vertical no corpo nos instantes inicial e após propagada a trinca para verificar se há a descontinuidade em deslocamento entre as regiões separadas pela trinca prevista pela ideia do problema físico. Para isso, mapeou-se no corpo os deslocamentos u_y^* no intervalo das condições de contorno de 0.0 a 0.125 mm. Como resultado o modelo capturou que nas regiões acima e abaixo da trinca os deslocamentos se tornam os valores prescritos nos contornos, enquanto na região

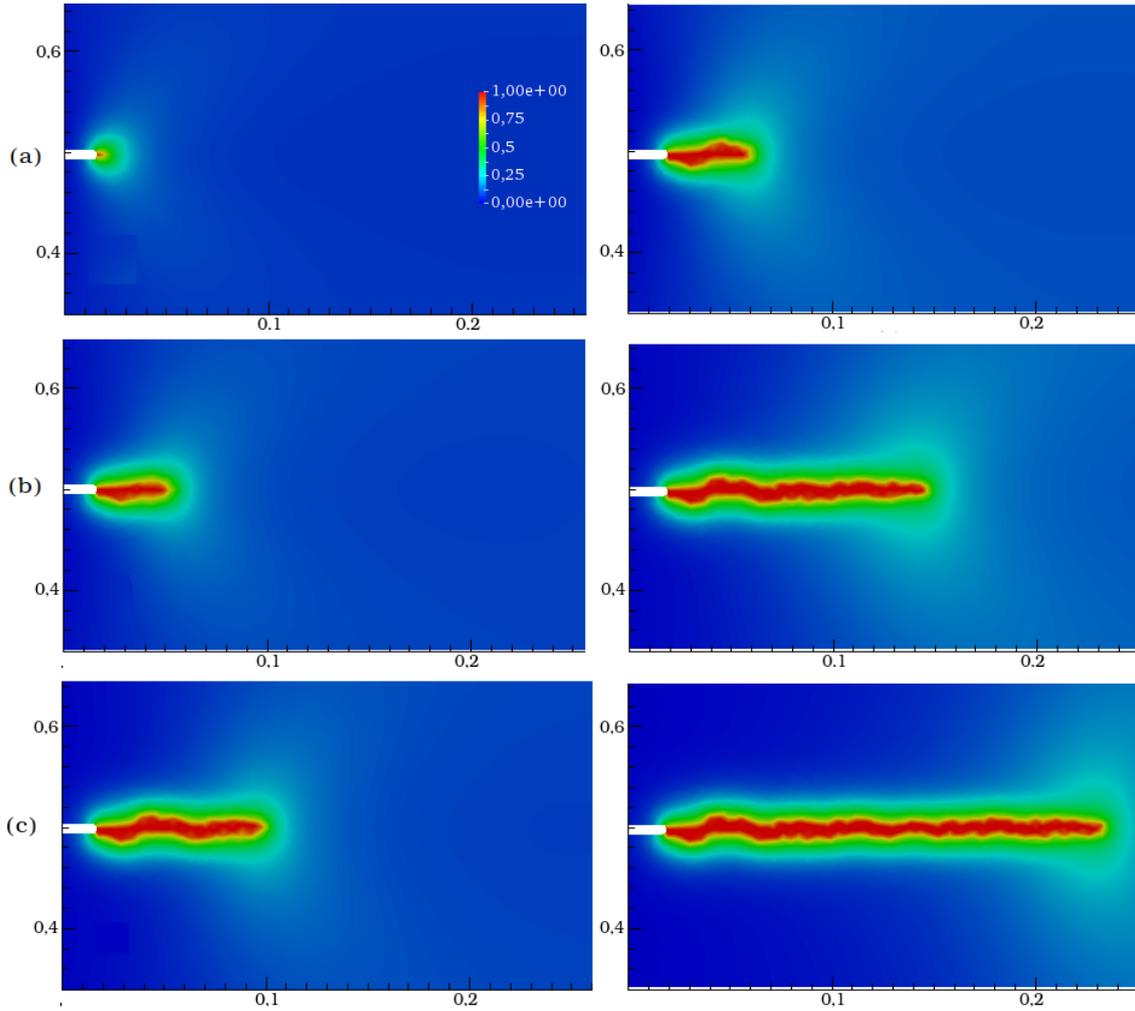


Figura 5.2: Mapeamento do parâmetro de ordem $0 \leq \varphi \leq 1$ para $u_y^* = 0.1mm$ e $u_y^* = 0.125mm$ (esquerda e direita, respectivamente) após decorrido os seguintes intervalos de tempo: (a) $t = 2s$; (b) $t = 4s$; (c) $t = 6s$ com passo de tempo $\Delta t = 0.01s$

ainda não trincada ainda há o transição do deslocamento como no instante inicial.

Para efeitos de comparação com a literatura, a Figura 5.4 mostra os resultados encontrados por MIEHE *et al.* (2010) para um problema semelhante de deslocamento prescrito na borda superior e inferior, porém, o autor utiliza um entalhe na geometria mais longo e mais fino. Em ambos os casos é utilizada a teoria de campo de fases acoplada ao problema mecânico, sendo as únicas variáveis deslocamento u e dano φ . Devido a essas pequenas diferenças e valores nos parâmetros, torna-se possível apenas uma validação qualitativa sem precisão numérica. Soma-se também, o fato do nível de refinamento da malha do autor ser maior pois teve a acesso a maior capacidade computacional para tal processamento em comparação as que foram utilizadas, na época, para a realizada nesta dissertação.

A partir da verificação destes resultados que corroboram a aplicabilidade deste modelo de fratura simulado numericamente com código próprio, a teoria será apli-

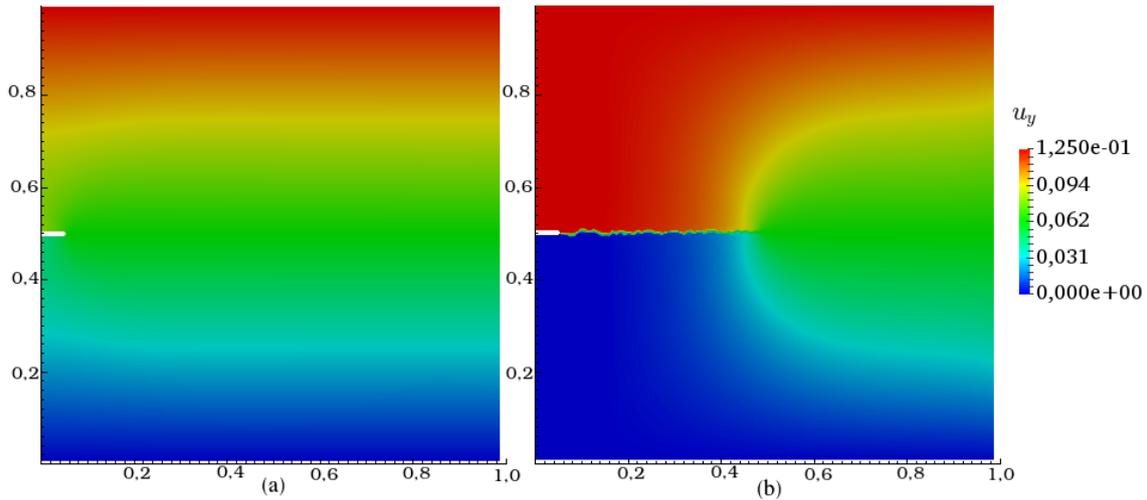


Figura 5.3: Campo de deslocamento vertical u_y para $u_y^* = 0.125mm$ nos instantes inicial (a) $t = 0.00s$ e final (b) $t = 6.00s$ com passo de tempo $\Delta t = 0.01s$

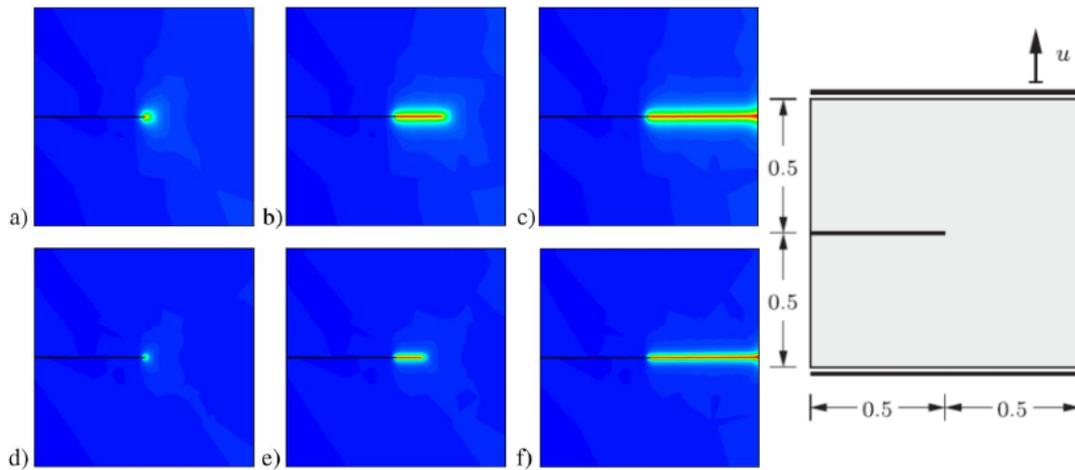


Figura 5.4: Resultados retirados de MIEHE *et al.* (2010) para valores do parâmetro de ordem φ durante a fratura.

cada e desenvolvida para casos mais próximos à formulação do problema a ser resolvido nesta dissertação.

5.3 Regeneração

Verificou-se nos resultados do problema que em regiões mais afastadas da trinca, o dano estava se regenerando com o tempo, por isso, será inserida numericamente a formulação de penalização desenvolvida na seção 4.2 atingindo os resultados comparativos, com e sem regeneração, da Figura 5.5. Levou-se em consideração os parâmetros da Tabela 5.2 para descrever a penalização na regeneração descrita pela equação (4.2).

Para comparar os resultados obtidos, mapeia-se no corpo todo o parâmetro de

β^+ (kN.s/mm ²)	β^- (kN.s/mm ²)	k
0.1	10.0	10.0

Tabela 5.2: Parâmetros da simulação 5.3

dano φ em diferentes instantes de tempo. O item a) da Figura 5.5 é a base de comparação com uma escala de 0 a 0.5 em φ para verificar como a fronteira do dano se propaga ao longo do corpo. Percebe-se que passado o tempo de propagação da trinca, as regiões afastadas anteriormente mais verdes, se regeneraram para tons mais azulados, ou seja, regeneraram. Após implementado o código de penalização na regeneração, verificou-se no item b), com a mesma escala, que a intensidade de regeneração reduziu-se significativamente.

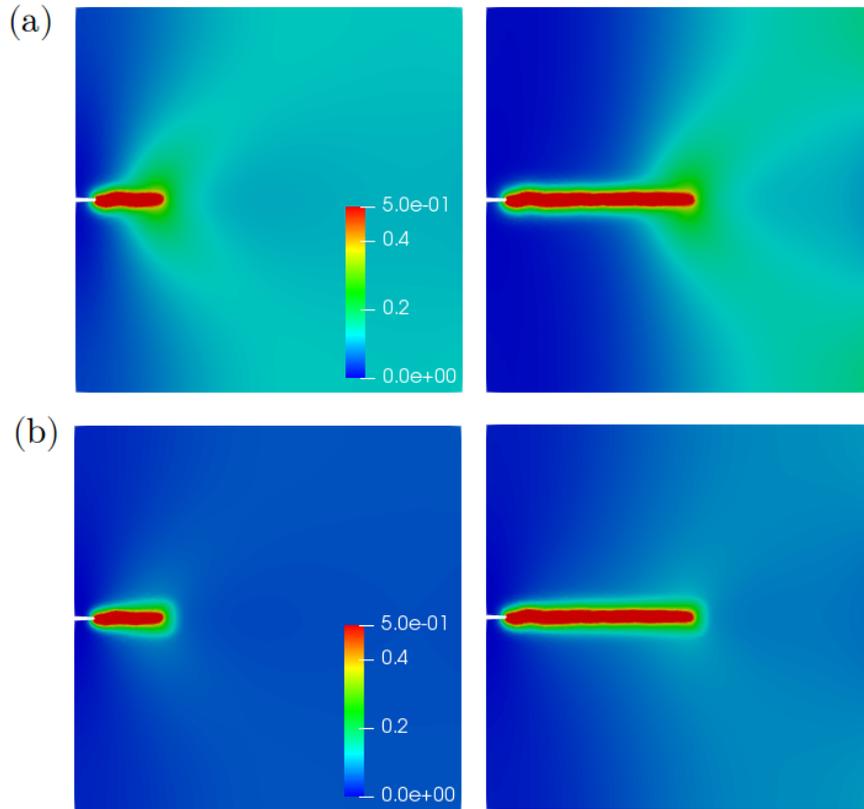


Figura 5.5: Mapeamento da parâmetro de ordem de dano φ nos passos 300 e 600 com (a) regeneração livre; (b) regeneração restrita

Para corroborar o resultado visual, gera-se o gráfico da Figura 5.6 que é o dano φ ao longo de uma linha traçada em $x = 0.2mm$ ao longo do corpo, passando pela trinca, ao longo do tempo. O gráfico é amplificado na região de φ entre 0 e 0.5 para ver as mudanças na regeneração do dano nas regiões no entorno da trinca, sendo desnecessário verificar a região já trincada com φ . Verifica-se então que em c) a regeneração, após a implementação (em tracejado), é significativamente menor que sem implementá-la (em linhas cheias ao invés de tracejadas).

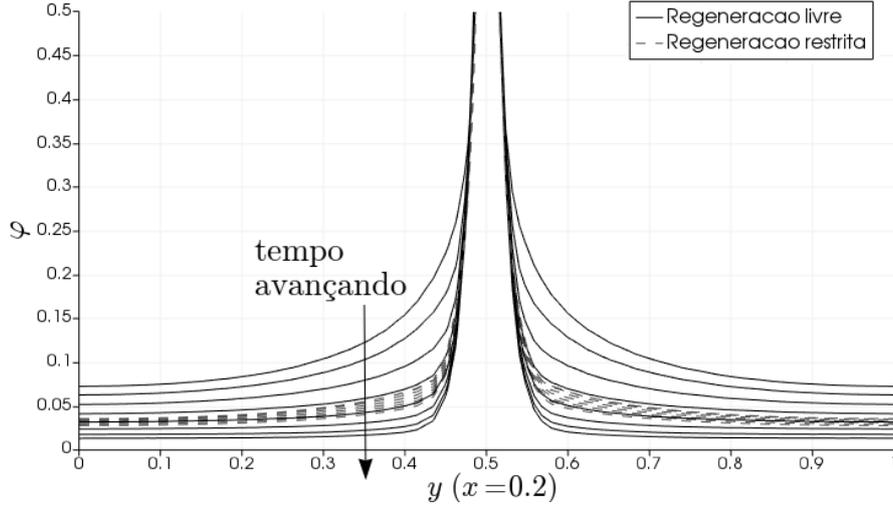


Figura 5.6: Mapeamento da parâmetro de ordem de dano φ ao longo do eixo $y(x = 2mm)$ nos passos 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 e 650, com e sem penalização.

5.4 Barra unidimensional engastada

Os resultados desta seção buscam resolver o problema proposto na seção 4.3 em que uma barra elástica é biengastada e resfriada. O objetivo é verificar se as tensões residuais resultantes desse resfriamento são suficientes para propagar o dano inserido na região central da barra, como condição inicial, conforme Figura 5.7a, até a fratura total, que deve gerar uma descontinuidade no deslocamento conforme previsto fisicamente. Esse objetivo busca ser uma abordagem física inicial para entender o problema da modelagem das tensões residuais do processo de secagem no gel. Para essa simulação, os parâmetros da Tabela 5.3 são utilizados junto as considerações da seção inicial deste capítulo 5.1. A malha foi gerada internamente no código utilizando uma função própria do pacote FEniCS, sendo a mesma com 500 elementos unidimensionais.

$E(\text{kN/mm}^2)$	$g_f(\text{kN/mm})$	$\Delta t(\text{s})$	$l(\text{mm})$	$\beta^+; \beta^-(\text{kN.s/mm}^2)$	k	$\alpha\Delta T$
1.0	0.001	1.0	0.1	0.01;100.0	10.0	1.0

Tabela 5.3: Parâmetros da simulação 5.4

Nos resultados expostos na Figura 5.8 que representam a evolução temporal do deslocamento e do dano ao longo do corpo unidimensional, verifica-se em a) que há contração em ambos os lados afastados do centro danificado, conforme esperado fisicamente do problema de resfriamento com relaxamento de energia elástica na região central danificada. Quanto mais o tempo avança, e chega perto de alcançar a fratura completa $\varphi = 1.0$ no centro, mais rápido é o crescimento do deslocamento e do dano, conforme Figura 5.7b). Neste item é representado a evolução no tempo do dano em $x = 0.5mm$, atingindo ao final do processo a descontinuidade

no deslocamento devido a ruptura, conforme corroborado pela brusca transição de deslocamento no item a).

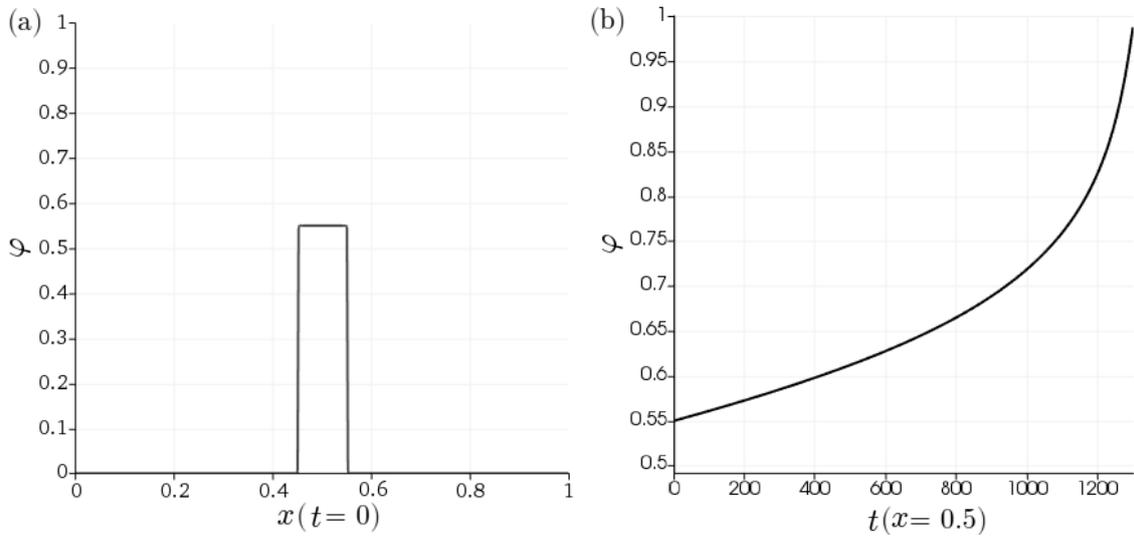


Figura 5.7: (a) Condição inicial no meio da barra do parâmetro de ordem $\varphi = 0.55$ entre $0.45 \leq x \leq 0.55mm$; (b) Evolução do dano φ em $x = 0.5mm$ ao longo do tempo até a fratura completa $\varphi = 1.0$.

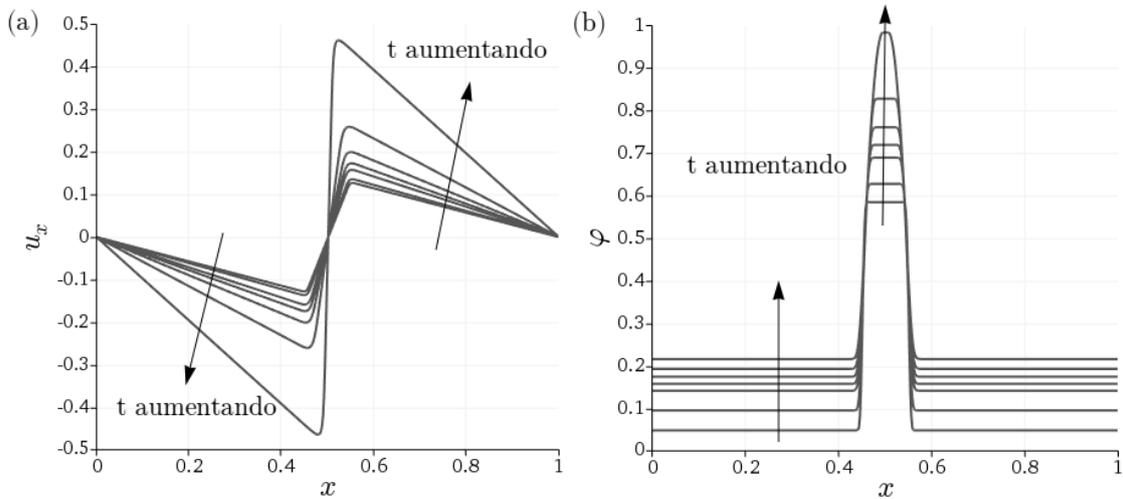


Figura 5.8: Mapeamento ao longo do eixo x , nos passos de tempo $t(s) = 300, 600, 900, 1000, 1100, 1200, 1300$, das variáveis do problema: (a) deslocamento; (b) parâmetro de ordem de dano φ .

5.5 Corpo bidimensional sob tensões residuais

Conforme o problema formulado na seção 4.4 que busca aproximar o problema do gel sob tensões residuais, utilizou-se nesta simulação os parâmetros da Tabela 5.4 para um corpo elástico, caracterizado por um quadrado unitário e dividido em uma malha com 20000 elementos triangulares gerada pelo próprio pacote FEniCS (ou seja, $h = 0.01mm$ que representa uma divisão de 100 por 100 quadrados da malha em que cada um possui 2 elementos triangulares). Cada simulação foi calculada em paralelo utilizando quatro núcleos paralelos de 3.4GHz em um computador de 8GB de RAM, demorando cerca de quatro horas para conclusão de 5000 passos em cada uma delas.

$E(kN/mm^2)$	ps	$g_f(kN/mm)$	Δt	$l(mm)$	$\beta^+; \beta^-(kN.s/mm^2)$	k	$\alpha\Delta T$
1.0	0.3	0.001	1.0	0.02	0.1; 1500.0	10.0	1.0

Tabela 5.4: Parâmetros da simulação 5.5

As condições iniciais buscam simular a heterogeneidade dos materiais encontrados na natureza. Para isso é considerado que cada ponto da malha começa com pequenos valores de dano aleatórios entre ($0 \leq \varphi \leq 0.5$) como mostrado na Figura 5.9.

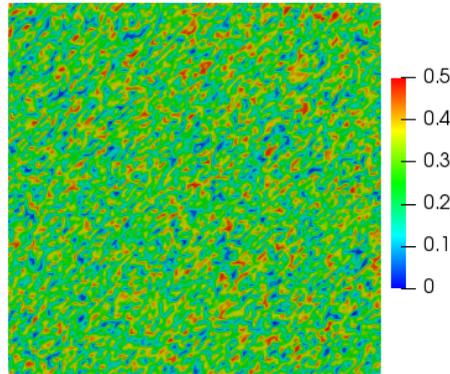


Figura 5.9: Condição inicial aleatória do parâmetro de ordem $0 \leq \varphi \leq 0,5$ para cada ponto da malha

O parâmetro numérico de penalização da irreversibilidade β^- , formulado na seção 4.2, é escolhido de forma a descrever um nível de regeneração satisfatório que caracterize o material sem perder convergência numérica. Para isso, foi necessário simular numericamente diversos valores de β^- aumentando-o aos poucos até a perda de convergência e ao mesmo tempo mantendo um nível mínimo de regeneração. O item a) da Figura 5.10 explicita quatro mapeamentos do dano φ , em uma escala de 0 a 1 sendo 1 a trinca. Utilizou-se quatro diferentes valores de penalização e

verificou-se como o corpo estaria em $t = 10000$, ou seja, após o equilíbrio da propagação das trincas que se dá em torno de $t = 5000$ como será visto posteriormente. Quanto ao item b), este representa o mapeamento destes valores ao longo de um segmento de reta traçado em $y = 0.5mm$. Uma vez que para valores superiores a $\beta^- = 2500kN.s/mm^2$ a simulação perde convergência numérica, e para valores inferiores a $1000kN.s/mm^2$ o nível de regeneração é elevado conforme verificado no item b), a escolha satisfatória do parâmetro de penalização é entre 1500 e $2000kN.s/mm^2$, que convergiram numericamente e apresentaram baixos níveis de regeneração muito similares.

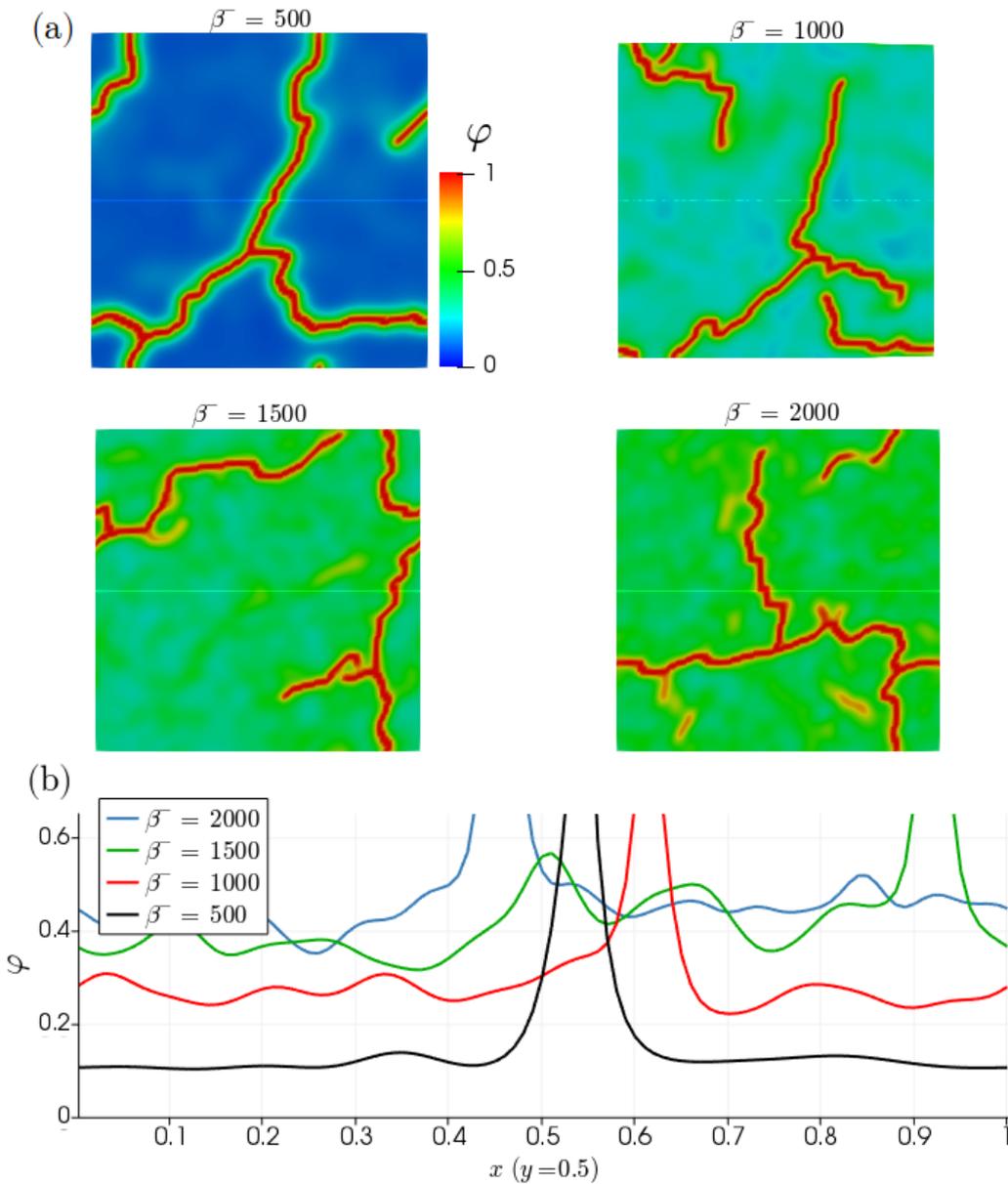


Figura 5.10: Mapeamento do parâmetro de ordem φ no equilíbrio após $t = 10000s$

Para verificar como se comporta a nucleação e propagação do dano ao longo do tempo nas condições iniciais aleatórias calculou-se a mesma simulação novamente

quatro vezes, verificando-se o início da nucleação dos primeiros pontos de trinca entre 1500 e 2000 passos conforme Figura 5.11 que mapeia o parâmetro de ordem de dano φ . Esta constatação é corroborada pela Figura 5.15 que mapeia a evolução no tempo do número de elementos da malha que atingiram valores acima de $\varphi > 0.95$, ou seja, na iminência de trincar ou já fraturado. É importante ressaltar que cada simulação gera condições iniciais aleatórias diferentes, portanto o perfil final não será o mesmo.

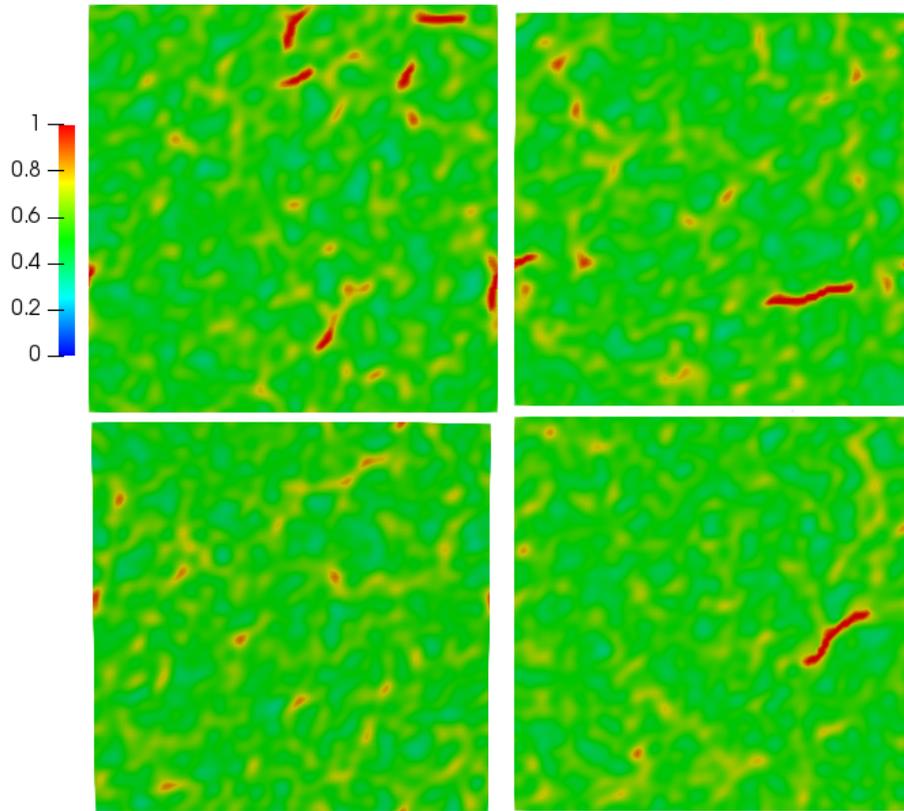


Figura 5.11: Quatro mapeamentos da variável do parâmetro de ordem φ próximo ao início da nucleação em $t = 2000s$

Ao analisar a simulação evoluindo em busca do equilíbrio, verificou-se a propagação das trincas iniciais em direção aos pontos de nucleação de outras trincas, formando trincas contínuas maiores, conforme as Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 que representam o mapeamento da variável de dano φ nos passos de tempo 2500, 3000 e 5000 segundos.

A escolha do salto de tempo ($t = 3000s$ e $t = 5000s$) entre as Figuras 5.13 e 5.14, se deve a um fator importante que precisa ser estudado mais profundamente em trabalhos futuros. Este fator está ligado a velocidade de crescimento do que seria a área totalmente fraturada no material, ou seja, a aproximação de um estado de equilíbrio fraturado do material. Conforme o gráfico da Figura 5.15, que mostra a evolução ao longo do tempo do número de elementos da malha em que $\varphi > 0.95$, verifica-se a desaceleração do crescimento do número de elementos na iminência do

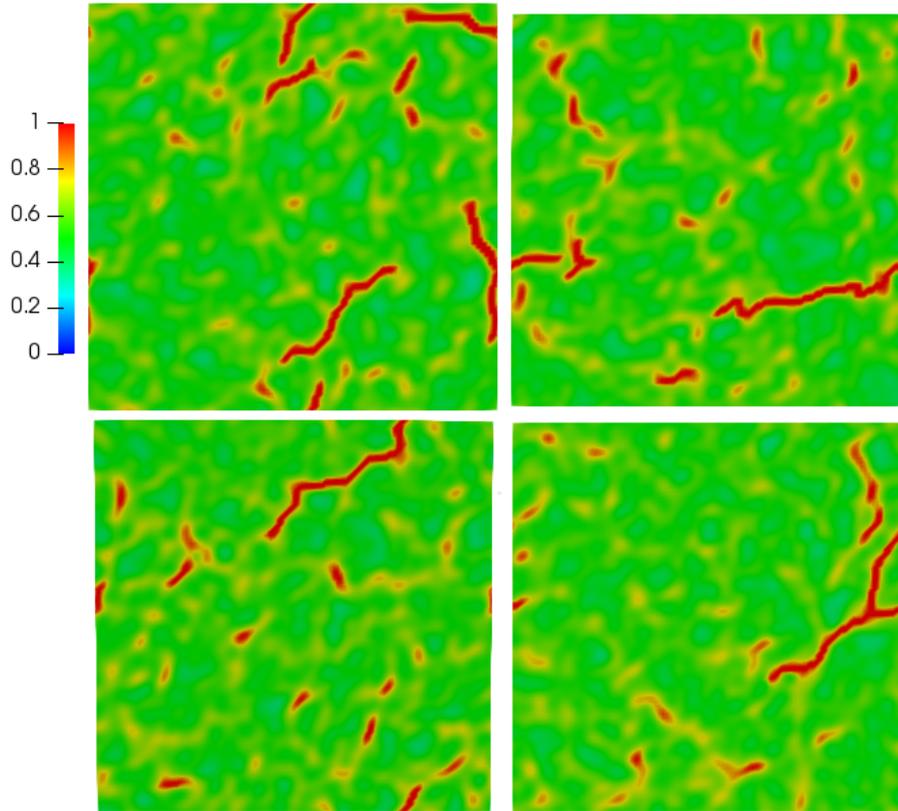


Figura 5.12: Continuação dos mapeamentos da variável φ em $t = 2500s$

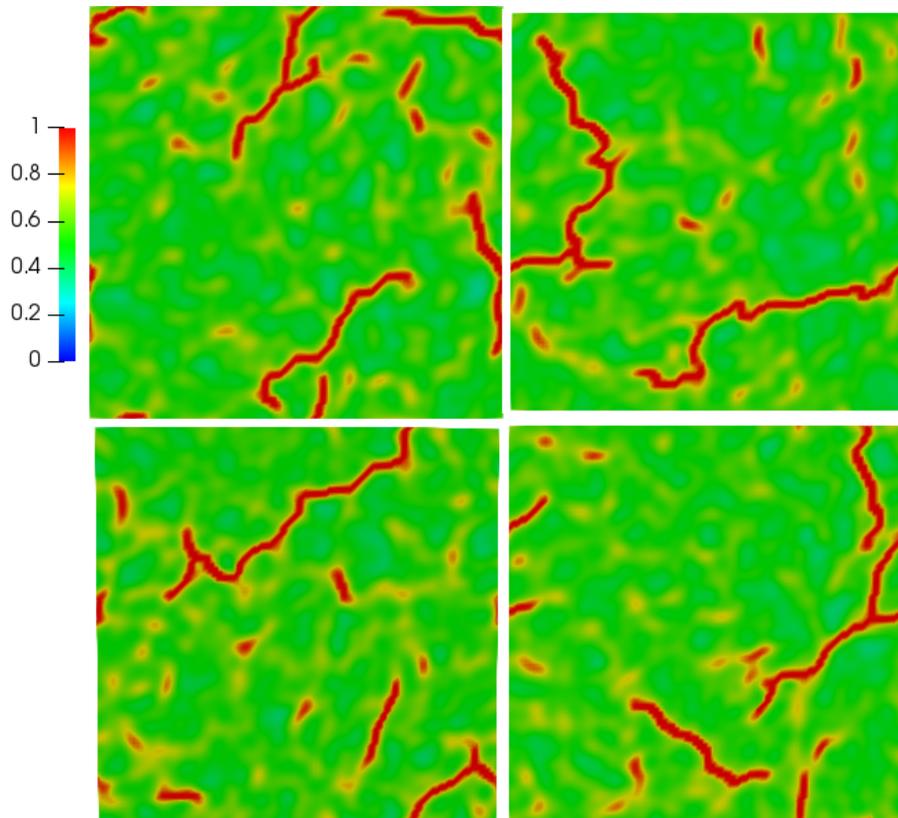


Figura 5.13: Continuação dos mapeamentos da variável φ em $t = 3000s$

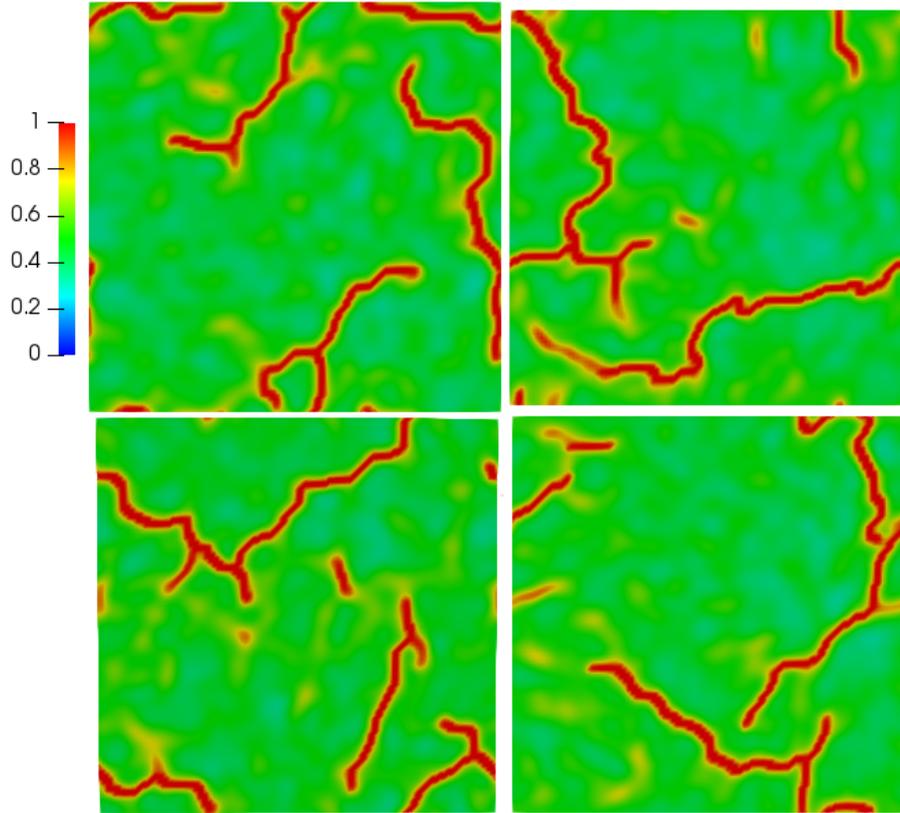


Figura 5.14: Mapeamentos da variável φ próximo ao equilíbrio em $t = 5000s$

dano total até um estado de praticamente equilíbrio após 4500 passos, sem o surgimento de novas regiões totalmente fraturadas. A partir deste intervalo de tempo o material entra em um estado de regeneração nas regiões que não foram totalmente fraturadas, sendo esta penalizada pelo parâmetro β^- . Quanto ao intervalo de crescimento mais acelerado das trincas, este encontra-se no intervalo entre $t = 1700s$ e $t = 3000s$.

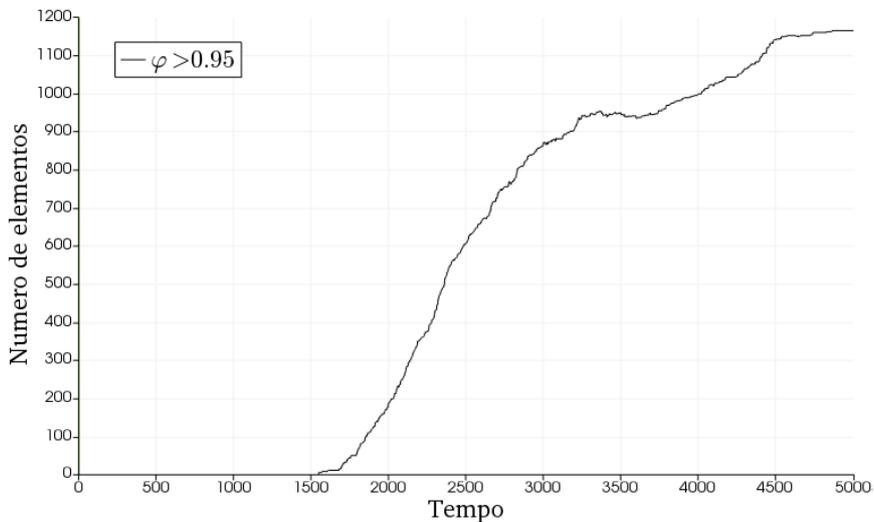


Figura 5.15: Evolução do número de elementos da malha em que $\varphi > 0.95$

Outro aspecto importante a ser verificado na solução numérica, é a análise da sensibilidade dos resultados a diferentes refinamentos da malha. Partindo do princípio que cada simulação gera condições iniciais aleatórias diferentes, a análise de convergência necessária não pode ser realizada da forma convencional convergindo resultados. Como forma de contornar esse empecilho, simulou-se computacionalmente três malhas com diferentes refinamentos, o padrão de 20000 elementos triangulares (representado pela divisão de 100 por 100 segmentos laterais no quadrado unitário), e depois refinamentos mais finos com 45000 elementos (150 x 150) e 80000 elementos (200 x 200). O aumento do tempo de simulação escalou aproximadamente de forma linear, levando então respectivamente quatro, oito e doze horas rodando com os mesmos quatro núcleos em paralelo. Os parâmetros utilizados foram os mesmos das quatro simulações anteriores extraídos da Tabela 5.4. Na Figura 5.16a) estão expostas as regiões ampliadas, na mesma escala, uma para cada simulação.

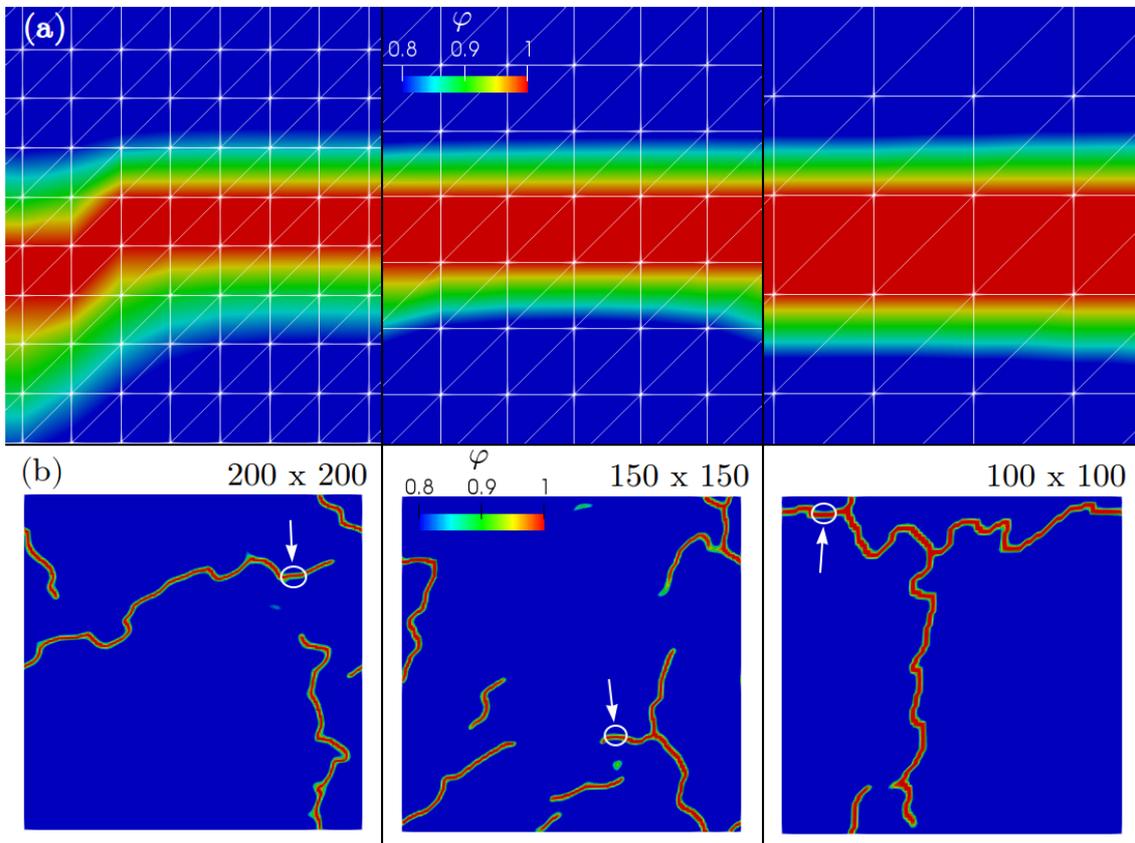


Figura 5.16: Análise de sensibilidade dos resultados à malha para diferentes valores de refinamento; (a) ampliação nas regiões assinaladas em (b)

É possível verificar, no item (a) como o parâmetro de escala $l = 0.02mm$ impacta no cálculo do dano φ em torno dos elementos fraturados $\varphi = 1$. A escala de cor utilizada entre 0.8 e 1.0 foi o ajuste necessário para que houvesse percepção de diferença neste nível de ampliação. No item b) da mesma figura, estão assinaladas, por um círculo e uma seta, as regiões escolhidas para serem ampliadas. Tal escolha

foi feita apenas com o intuito que fossem trincas na direção horizontal (eixo x) para que a comparação visual no item a) fosse mais clara. De forma geral, ambos os itens corroboram, a princípio, a independência do resultado ao refino da malha nesta região entre 20000 e 80000 elementos. Para menor número de elementos o resultado perde convergência numérica, já exposto pelos resultados de MIEHE *et al.* (2010) no item 5.3, assim como para refinamentos muito finos.

Portanto, a partir dos problemas formulados no Capítulo 4, e ao se analisar o conjunto de todos os resultados expostos neste capítulo, verificou-se a utilidade e como se comporta o modelo teórico de mudança microestrutural, especializado ao caso de fratura frágil, exposto na seção 3.2. Primeiro foi confirmado sua sensibilidade aos deslocamentos prescritos em um corpo entalhado, caracterizado pelo problema do modo 1 de fratura. Em seguida, verificou-se os impactos no corpo entalhado da formulação numérica para a hipótese de irreversibilidade desenvolvida na seção 4.2. De forma, a se aproximar de problemas com tensões residuais a mesma teoria de mudanças microestruturais foi aplicada em problemas uni e bidimensionais sob tais estados tensionados. A partir da eficácia do modelo, verificou-se novamente a sensibilidade da formulação de irreversibilidade variando seus valores de maior importância. Por último, realizou-se uma análise da sensibilidade dos resultados à variação do refinamento da malha sob a perspectiva das restrições que condições iniciais aleatórias impunham sob resultados idênticos.

Capítulo 6

Conclusões e recomendações

Essa dissertação apresentou as formulações necessárias para descrever um problema de fratura devido a tensões residuais motivadas pelo processo de secagem de um gel polimérico. Para isso, descreveu-se inicialmente, a teoria termodinamicamente compatível de um corpo elástico qualquer sob processos difusivo, mecânico e microestrutural, sendo posteriormente aplicado em géis poliméricos, material este com extrema relevância no cenário científico atual. Verificou-se analiticamente a intensidade das tensões resultados do processo de secagem para géis mais comuns na literatura, variando seus principais parâmetros característicos.

Buscou-se simular numericamente os problemas formulados através do método de elementos finitos em softwares abertos da comunidade científica. Primeiramente foi necessário verificar se o código desenvolvido era capaz de prever fratura para casos comuns na literatura, como uma placa com um entalhe lateral sendo tracionada, cujas variáveis seriam deslocamento e dano a partir da teoria de campo de fases. Verificou-se então nos resultados, que para este caso característico de modo 1 de fratura, uma taxa elevada de regeneração estava ocorrendo. Para aproximar a razoável hipótese de irreversibilidade do dano, formulou-se uma penalização para o coeficiente cinético da interface de propagação, atingindo resultados satisfatórios e muito inferiores na regeneração que corroboram esta contribuição do trabalho.

Validado então o código para o modo 1 de fratura com regeneração restrita, buscou-se adaptá-lo para um problema mais próximo ao formulado de gel polimérico. Para isso foi necessário começar formulando e simulando numericamente um problema que levasse em conta a possibilidade de fratura devido a tensões residuais ao invés de deslocamentos prescritos. Para isso, inseriu-se na formulação tensões residuais devido a restrições cinemáticas.

Foi escolhido então, o caso de um corpo bidimensional sob tensões residuais, com variável de deslocamento, acrescido então da possibilidade de dano, apresentando suas devidas formulações pela teoria de campo de fase. Apresentou-se primeiro a formulação e os resultados do problema para um corpo unidimensional, verificando-se

a consistência física que após seu rompimento haveria descontinuidade no deslocamento. Ao se expandir o problema para a segunda dimensão, buscou-se assimilar a heterogeneidade encontrada em materiais reais, considerando danos aleatórios iniciais em cada ponto do corpo, com o propósito de caracterizar concentradores de tensão, e deixando o processo evoluir sob as tensões residuais impostas. Os resultados encontrados, demonstram a capacidade da formulação e do código desenvolvido em prever tanto múltiplas nucleações quanto a propagação e ramificação de trincas devido a tensões residuais no problema bidimensional, quanto a propagação de uma trinca única do caso entalhado. Para finalizar o arcabouço necessário de simulações numéricas deste tipo, realizou-se uma análise de sensibilidade dos resultados à variação da malha, levando-se em consideração as dificuldades impostas pelas condições iniciais aleatórias.

É importante frisar que o problema de fratura formulado a partir da teoria de campo de fases e simulado numericamente é um desenvolvimento recente na literatura, como citado na revisão bibliográfica, porém quando considera-se condições iniciais aleatórias, cuja força motriz de propagação é a tensão residual, é um estudo que aparentemente ainda não foi realizado. Por isso, torna-se necessário tomar mais alguns cuidados e recomendações que não tiveram tempo hábil nesta dissertação de mestrado dada a complexidade do problema e as dificuldades da simulação numérica. Dentre as dificuldades numéricas, estão dois pontos principais: o fato de ter sido a primeira vez em que o laboratório, onde foram realizados estes estudos, utiliza o pacote aberto de elementos finitos FEniCS. Isto leva a uma curva de aprendizado mais lenta necessária para dominar todas as funcionalidades necessárias para a simulação do problema, tanto em Python quanto em relação as funções do pacote. Enquanto a segunda dificuldade encontra-se na convergência numérica do problema, tanto do aspecto de capacidade computacional disponível quanto aos parâmetros do processo que necessitam de um estudo mais aprofundado de todos seus impactos.

Quanto aos cuidados necessários para terminar o estudo proposto por este trabalho estão: resolver numericamente a formulação desenvolvida para o cálculo de tensões residuais e a possibilidade de fratura em géis poliméricos. Dada sua aplicabilidade numericamente, restaria validá-la experimentalmente tanto para géis, quanto para corpos elásticos cujos resultados numéricos já foram expostos nesta dissertação. Outra opção para a sequência de validação seria através de métodos multi escala.

Um estudo imediato, para trabalhos futuros, que pode se desencadear a partir da modelagem teórica e numérica desenvolvida nesta dissertação está em variar os parâmetros das simulações para entender o papel de cada termo que descreve o processo físico e numérico no resultado. Isto envolve, por exemplo, a intensidade das tensões residuais, os níveis de regeneração e as características do corpo. Sendo necessário para isto, tempo e capacidade computacional.

Referências Bibliográficas

- HORKAY, F., MCKENNA, G. B. “Polymer Networks and Gels”. In: Mark, J. E. (Ed.), *Physical Properties of Polymers Handbook*, pp. 497–523, New York, NY, Springer New York, 2007.
- BERTRAND, T., PEIXINHO, J., MUKHOPADHYAY, S., et al. “Dynamics of swelling and drying in a spherical gel”, *Physical Review Applied*, v. 6, n. 6, pp. 064010, 2016.
- GOEHRING, L., NAKAHARA, A., DUTTA, T., et al. *Desiccation cracks and their patterns: formation and modelling in science and nature*. John Wiley & Sons, 2015.
- CHUNG, J. Y., REGEV, I., MAHADEVAN, L. “Spontaneous exfoliation of a drying gel”, *Soft matter*, v. 12, n. 37, pp. 7855–7862, 2016.
- MIEHE, C., HOFACKER, M., WELSCHINGER, F. “A phase field model for rate-independent crack propagation: Robust algorithmic implementation based on operator splits”, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 199, n. 45, pp. 2765–2778, 2010.
- DUNCAN, R. “The dawning era of polymer therapeutics”, *Nature reviews. Drug discovery*, v. 2, n. 5, pp. 347, 2003.
- LANGER, R. “Drug delivery and targeting”, *Nature*, v. 392, n. 6679, pp. 5–10, 1998.
- LEE, K. Y., MOONEY, D. J. “Hydrogels for tissue engineering”, *Chemical reviews*, v. 101, n. 7, pp. 1869–1880, 2001.
- HARMON, M. E., TANG, M., FRANK, C. W. “A microfluidic actuator based on thermoresponsive hydrogels”, *Polymer*, v. 44, n. 16, pp. 4547–4556, 2003.
- BEEBE, D. J., MOORE, J. S., BAUER, J. M., et al. “Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels”, *Nature*, v. 404, n. 6778, pp. 588, 2000.

- CALÓ, E., KHUTORYANSKIY, V. V. “Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products”, *European Polymer Journal*, v. 65, pp. 252–267, 2015.
- WANG, J., KAPLAN, J. A., COLSON, Y. L., et al. “Stretch-Induced Drug Delivery from Superhydrophobic Polymer Composites: Use of Crack Propagation Failure Modes for Controlling Release Rates”, *Angewandte Chemie*, v. 128, n. 8, pp. 2846–2850, 2016.
- NAG, S., SINHA, S., SADHUKHAN, S., et al. “Crack patterns in desiccating clay–polymer mixtures with varying composition”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 1, pp. 015402, 2009.
- BRUTIN, D., SOBAC, B., LOQUET, B., et al. “Pattern formation in drying drops of blood”, *Journal of Fluid Mechanics*, v. 667, pp. 85–95, 2011.
- KHATUN, T., DUTTA, T., TARAFDAR, S. “Crack formation under an electric field in droplets of laponite gel: Memory effect and scaling relations”, *Langmuir*, v. 29, n. 50, pp. 15535–15542, 2013.
- PAUCHARD, L., ELIAS, F., BOLTENHAGEN, P., et al. “When a crack is oriented by a magnetic field”, *Physical Review E*, v. 77, n. 2, pp. 021402, 2008.
- DUDA, F. P., SOUZA, A. C., FRIED, E. “A theory for species migration in a finitely strained solid with application to polymer network swelling”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 58, n. 4, pp. 515–529, 2010.
- DA SILVA, M. N., DUDA, F. P., FRIED, E. “Sharp-crack limit of a phase-field model for brittle fracture”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 61, n. 11, pp. 2178–2195, 2013.
- GIBBS, J. W. “On the equilibrium of heterogeneous substances”, 1879.
- FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- TRELOAR, L. R. G. *The physics of rubber elasticity*. Oxford University Press, USA, 1975.
- DURNING, C., MORMAN JR, K. “Nonlinear swelling of polymer gels”, *The Journal of chemical physics*, v. 98, n. 5, pp. 4275–4293, 1993.
- BARRIÈRE, B., LEIBLER, L. “Kinetics of solvent absorption and permeation through a highly swellable elastomeric network”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 41, n. 2, pp. 166–182, 2003.

- HONG, W., ZHAO, X., ZHOU, J., et al. “A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 56, n. 5, pp. 1779–1793, 2008.
- DOI, M. “Gel dynamics”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 78, n. 5, pp. 052001–052001, 2009.
- CHESTER, S. A., ANAND, L. “A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 58, n. 11, pp. 1879–1906, 2010.
- FRIED, E., GURTIN, M. E. “Dynamic solid-solid transitions with phase characterized by an order parameter”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 72, n. 4, pp. 287–308, 1994.
- PODIO-GUIDUGLI, P. “A virtual power format for thermomechanics”, *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, v. 20, n. 8, pp. 479–487, 2009.
- PAUL, D., EBRA-LIMA, O. “Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 14, n. 9, pp. 2201–2224, 1970.
- CHEN, L.-Q. “Phase-field models for microstructure evolution”, *Annual review of materials research*, v. 32, n. 1, pp. 113–140, 2002.
- BOETTINGER, W. J., WARREN, J. A., BECKERMANN, C., et al. “Phase-field simulation of solidification”, *Annual review of materials research*, v. 32, n. 1, pp. 163–194, 2002.
- GRÁNÁSY, L., BÖRZSÖNYI, T., PUSZTAI, T. “Nucleation and bulk crystallization in binary phase field theory”, *Physical review letters*, v. 88, n. 20, pp. 206105, 2002.
- ARANSON, I., KALATSKY, V., VINOKUR, V. “Continuum field description of crack propagation”, *Physical review letters*, v. 85, n. 1, pp. 118, 2000.
- KARMA, A., KESSLER, D. A., LEVINE, H. “Phase-field model of mode III dynamic fracture”, *Physical Review Letters*, v. 87, n. 4, pp. 045501, 2001.
- TRÄDEGÅRD, A., NILSSON, F., ÖSTLUND, S. “FEM-remeshing technique applied to crack growth problems”, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 160, n. 1-2, pp. 115–131, 1998.

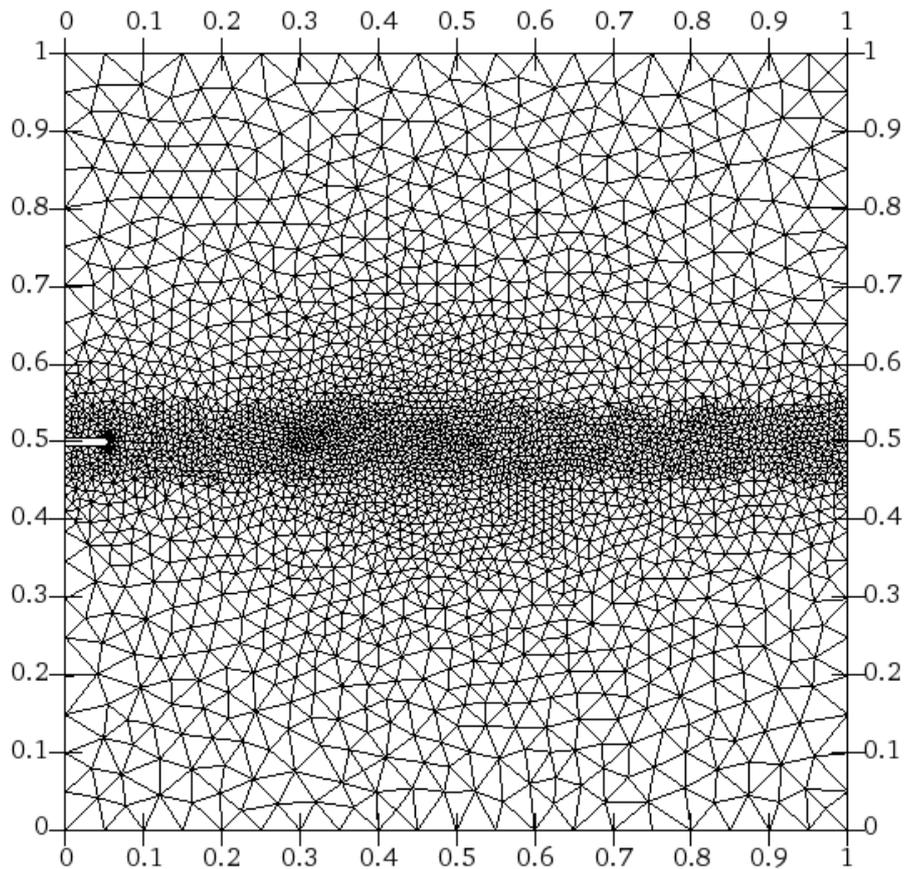
- RICE, J. R. “A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks”, *Journal of applied mechanics*, v. 35, n. 2, pp. 379–386, 1968.
- MARCONI, V., JAGLA, E. “Diffuse interface approach to brittle fracture”, *Physical Review E*, v. 71, n. 3, pp. 036110, 2005.
- EASTGATE, L., SETHNA, J. P., RAUSCHER, M., et al. “Fracture in mode I using a conserved phase-field model”, *Physical Review E*, v. 65, n. 3, pp. 036117, 2002.
- WANG, Y. U., JIN, Y. M., KHACHATURYAN, A. G. “Phase field microelasticity theory and modeling of elastically and structurally inhomogeneous solid”, *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 3, pp. 1351–1360, 2002.
- SPATSCHEK, R., HARTMANN, M., BRENER, E., et al. “Phase field modeling of fast crack propagation”, *Physical review letters*, v. 96, n. 1, pp. 015502, 2006.
- FRIED, E., GURTIN, M. E. “A phase-field theory for solidification based on a general anisotropic sharp-interface theory with interfacial energy and entropy”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 91, n. 1-2, pp. 143–181, 1996.
- GURTIN, M. E., PODIO-GUIDUGLI, P. “Configurational forces and the basic laws for crack propagation”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 44, n. 6, pp. 905–927, 1996.
- HAKIM, V., KARMA, A. “Laws of crack motion and phase-field models of fracture”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 57, n. 2, pp. 342–368, 2009.
- SPATSCHEK, R., BRENER, E., KARMA, A. “Phase field modeling of crack propagation”, *Philosophical Magazine*, v. 91, n. 1, pp. 75–95, 2011.
- KUHN, C., MÜLLER, R. “A continuum phase field model for fracture”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 77, n. 18, pp. 3625–3634, 2010.
- BÖGER, L., KEIP, M.-A., MIEHE, C. “Minimization and saddle-point principles for the phase-field modeling of fracture in hydrogels”, *Computational Materials Science*, v. 138, pp. 474–485, 2017.
- MAO, Y., ANAND, L. “A theory for fracture of polymeric gels”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 115, pp. 30–53, 2018.

- COLEMAN, B. D., NOLL, W. “The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity”, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. 13, n. 1, pp. 167–178, 1963.
- COLEMAN, B. D., GURTIN, M. E. “Thermodynamics with internal state variables”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 2, pp. 597–613, 1967.
- DUDA, F. P., SOUZA, A. C. C. D. “On a continuum theory of brittle materials with microstructure”, *Computational & Applied Mathematics*, v. 23, n. 2-3, pp. 327–343, 2004.
- PEPPAS, N. A., BRANNON-PEPPAS, L. “Hydrogels at critical conditions. Part 1. Thermodynamics and swelling behavior”, *Journal of membrane science*, v. 48, n. 2-3, pp. 281–290, 1990.
- GURTIN, M. E. *An introduction to continuum mechanics*, v. 158. Academic press, 1982.
- ALNAES, M. S., BLECHTA, J., HAKE, J., et al. “The FEniCS Project Version 1.5”, *Archive of Numerical Software*, v. 3, n. 100, 2015. doi: 10.11588/ans.2015.100.20553.
- AHRENS, J., GEVECI, B., LAW, C., et al. “36-paraview: An end-user tool for large-data visualization”, *The visualization handbook*, v. 717, 2005.

Apêndice A

Aspectos da modelagem numérica

A.1 Malha não estruturada: modo 1 de fratura



A.2 Código agregado: modo 1 de fratura, regeneração e tensões residuais

```
from fenics import* #Importando pacote de elementos finitos
import random

#####
##### MALHA #####
#####
#Gerada internamente
mesh = RectangleMesh(Point(0,0),Point(1,1),100, 100)

#Ou importando malha criada no Gmsh
#aux="malha_refinada"
#meshW=aux+".xml"
#subdomainsW=aux+"_physical_region.xml"
#boundariesW=aux+"_facet_region.xml"
#mesh = Mesh(meshW)

#####
##### DOMINIO DAS FUNCOES #####
#####
#Espaco de funcoes
V1 = VectorElement("P", mesh.ufl_cell(), 2)
V2 = FiniteElement("P", mesh.ufl_cell(), 1)
W = FunctionSpace(mesh, MixedElement([V1,V2]),
constrained_domain=PeriodicBoundary())

#subdomains = MeshFunction("size_t", mesh, subdomainsW)
#boundaries = MeshFunction("size_t", mesh, boundariesW)

#Funcao de avaliacao e de teste
u,phi_u = TrialFunctions(W)
v,phi_v = TestFunctions(W)

#####
##### PARAMETROS - CAMPO DE FASE #####
#####
#Irreversibilidade
```

```

bM = 0.1
bm = 1500.0
e = 10.

def beta(hiponto):
    return (bM+bm)/2. + ((bM-bm)/2.)*tanh(e*hiponto)
betac=1.0E-2 #Provisorio para acelerar simulacao (regenerando)

#Comprimento caracteristico
l = 1.0E-2
#Energia de fratura
gf = 1.0E-3

#####
##### PARAMETROS - CORPO ELASTICO #####
#####
#Modulo de elasticidade
E = 1.0E-0
nu = 0.3
#Coeficiente de dilatacao
alpha = 1.0E-1
#Dilatacao
T = -1.0E+0
#Parametros de Lamé
lmbda = E*nu/((1.0 + nu)*(1.0-2.0*nu))
mu = E/(2*(1.0+nu))

#####
##### CONDICAO DE CONTORNO #####
#####
#Periodica
class PeriodicBoundary(SubDomain):
    # Left boundary is "target domain" G
    def inside(self, x, on_boundary):
        return bool((near(x[0], 0) or near(x[1], 0)) and
                    (not ((near(x[0], 0) and near(x[1], 1)) or
                          (near(x[0], 1) and near(x[1], 0)))))) and
                    on_boundary)
    # Map right boundary (H) to left boundary (G)

```

```

def map(self, x, y):
    if near(x[0], 1) and near(x[1], 1):
        y[0] = x[0] - 1.
        y[1] = x[1] - 1.
    elif near(x[0], 1):
        y[0] = x[0] - 1.
        y[1] = x[1]
    else: # near(x[1], 1)
        y[0] = x[0]
        y[1] = x[1] - 1. #Como entra na malha, trocar para inicio

#Engastada
#def clamped_boundary(x, on_boundary):
#    return on_boundary and near(x[1],0)
#bc = DirichletBC((W.sub(0)), Constant((0.0,0.0)), clamped_boundary)

#Condicao de contorno essencial
#Adicionando objeto ds para os segmentos
#ds = Measure("ds", domain=mesh, subdomain_data=boundaries)
#Deslocamento prescrito
#inferior_uy = DirichletBC((W.sub(0)).sub(1),Constant(0),
boundaries, 4)
#superior_uy = DirichletBC((W.sub(0)).sub(1),Constant(1.25E-1),
boundaries, 3)
#BCS = [inferior_uy,superior_uy]

#####
##### EQUACOES CONSTITUTIVAS #####
#####

#Phasefield factor
def factor(phi):
    return (1.-phi)**2

#Pequena deformacao
def epsilon(u):
    return 0.5*(grad(u) + grad(u).T)

#Microforca
def Pii(phi):

```

```

    return gf/l*phi - (1.-phi)*(lmbda*tr(epsilon(u))**2 +
        2.0*mu*(epsilon(u)**2))

#Microtensao
def Qsi(phi):
    return gf*l*grad(phi)

#Tensor de tensoes
def sigma(u):
    return lmbda*tr(epsilon(u))*Identity(2) + 2.0*mu*epsilon(u) +
        E*alpha*T*Identity(2)

#####
##### CONDICAO INICIAL #####
#####
#Guardar valores para o calculo de w e para o valor anterior w0
w = Function(W)
w0 = Function(W)

#Aleatoria
class InitialConditions(Expression):
    def __init__(self, **kwargs):
        random.seed()
    def eval(self, values, x):
        values[2] = 0.5*random.random()
    def value_shape(self):
        return (3,)

w_random = InitialConditions(degree=1)
w0.interpolate(w_random)

#Concentrada
#Tol=1.E-6
#e_p0=Expression("x[0]<=0.55+Tol and x[0]>0.45+Tol ? 0.55 : 0",
Tol=Tol, degree=1)
#e_u0=Expression(('0.0'), degree=1)
#u0=interpolate(e_u0,W.sub(0).collapse())
#phi0_u=interpolate(e_p0,W.sub(1).collapse())

```

```

#assign(w0,[u0,phi0_u])

#####
##### SOLUCAO - FORMA FRACA - RESULTADOS #####
#####
#Separacao das variaveis das listas
u, phi_u = split(w)
u0, phi0_u = split(w0) #precisa vir depois das condicoes iniciais

#Transiente
dt = 1.0E+0 #Passo
t = float(dt)
Tf = 5000*dt #Total de interacoes

#Forma fraca
F = inner(factor(phi_u)*sigma(u),grad(v))*dx \
    + inner(Qsi(phi_u),grad(phi_v))*dx \
    + inner(Pii(phi_u),phi_v)*dx \
    + inner(beta((phi_u-phi0_u)/dt)*((phi_u-phi0_u)/dt),phi_v)*dx
#+ betac*(1.0/dt)*inner(phi_u-phi0_u, phi_v)*dx
#+ dot(b,v)*dx
#+ dot(s,v)*ds(1) - dot(s,v)*ds(2)

#Pos-processamento no Paraview
folder0="resultados/u.pvd"
folder1="resultados/phi.pvd"
file0 = File(folder0)
file1 = File(folder1)

#Looping no tempo
while t <= Tf + DOLFIN_EPS:
    solve(F == 0, w) # Resolver pelo default, Newton
    w0.assign(w)    # Copiar para w0 para o passo seguinte
    t += float(dt)  # Somar dt a t para o while
    file0 << w.sub(0) , t # Grava os resultados para o Paraview
    file1 << w.sub(1) , t

```