



## MODELO CONTÍNUO PARA DISSOLUÇÃO EM SÓLIDOS ELÁSTICOS SOB TENSÃO

Suelen dos Santos Sobrinho

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  
Março de 2019

MODELO CONTÍNUO PARA DISSOLUÇÃO EM SÓLIDOS ELÁSTICOS SOB  
TENSÃO

Suelen dos Santos Sobrinho

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. Adriano Maurício de Almeida Côrtes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
MARÇO DE 2019

Sobrinho, Suelen dos Santos

Modelo contínuo para dissolução em sólidos elásticos sob tensão/Suelen dos Santos Sobrinho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

VIII, 51 p. 29, 7cm.

Orientador: Fernando Pereira Duda

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Mecânica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 43 – 45.

1. Dissolução. 2. Forças Configuracionais. 3. Interface bem Definida. I. Duda, Fernando Pereira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

# Agradecimentos

Agradeço...

... a Deus acima de tudo por estar sempre guiando os meus caminhos, por ser minha força, minha luz.

... ao meu orientador, Fernando Pereira Duda pela sua disponibilidade, pelos ensinamentos e sobretudo pela sua paciência.

... ao meu noivo, Joel Pires Viana Jr, por todo apoio desde o início deste novo começo. Pelo incentivo, pelos ouvidos e pelas palavras. Agradeço por ter estado ao meu lado em todos os momentos, sendo meu apoio nos momentos difíceis, compartilhando sorrisos nos momentos de felicidade, não medindo esforços para tornar meus sonhos possíveis.

... aos meus pais que mesmo sem saber nem a razão, nem o porquê, sempre apoiaram as minhas decisões.

... aos meus amigos de longa data pela torcida, compreensão e apoio.

... aos meus colegas de laboratório, Ingrid, Ronaro, Thiago, Rodolfo, Jeferson e Joan, pela companhia, pelas trocas de conhecimento e por tornar os meus dias mais leves.

... ao amigo Gabriel M. Guerra Bernadá que foi fundamental para finalização deste trabalho, me ajudando na implementação dos problemas no COMSOL. E por toda ajuda desde a graduação.

... aos professores Antônio Guilherme Cruz e Adriano Maurício Côrtes pela disponibilidade de revisar a programação em Python.

... a todos os meus professores, muito obrigada pelo conhecimento transmitido, muita admiração pelo trabalho de vocês.

... aos funcionários da COPPE, ao Tito e a Vera que sempre estiveram dispostos a ajudar.

... ao CNPQ pelo apoio financeiro que foi muito importante para o início desta caminhada.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para esta dissertação se tornar possível.

Muito obrigada!

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

## MODELO CONTÍNUO PARA DISSOLUÇÃO EM SÓLIDOS ELÁSTICOS SOB TENSÃO

Suelen dos Santos Sobrinho

Março/2019

Orientador: Fernando Pereira Duda

Programa: Engenharia Mecânica

Sabemos que tensões mecânicas interferem na taxa de dissolução dos materiais. Neste trabalho vamos explorar como esta influência ocorre na solubilidade. Embora nossa motivação seja o problema de corrosão, a dissolução é um problema que tem aplicação em diversas áreas.

Para isso, desenvolvemos o modelo de dissolução tendo como base a Mecânica e Termodinâmica do Contínuo. Além disso, incluímos o balanço de forças configuracionais com objetivo de obter uma expressão para a concentração de saturação. Esta forma de estruturar o problema nos permite a inclusão de outros efeitos que influenciam no processo de dissolução. Além de nos fornecer um modelo versátil que permite aplicação não apenas no problema de corrosão, mas em qualquer problema de dissolução.

Sendo assim, como forma de ilustrar como a concentração de saturação se comporta em um corpo submetido a tensões mecânicas e como a taxa de dissolução é afetada propomos a solução de alguns exemplos.

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

## CONTINUOUS MODEL FOR DISSOLUTION IN ELASTIC SOLIDS UNDER TENSION

Suelen dos Santos Sobrinho

March/2019

Advisor: Fernando Pereira Duda

Department: Mechanical Engineering

Mechanical stresses can influence on dissolution rate of materials. In this work we will explore how this influence occurs in solubility. Even though our motivation is the problem of corrosion, dissolution is a problem that has application in several areas.

For this, we developed the dissolution model based on the Mechanics and Thermodynamics of Continuum. In addition, we include the balance of configurational forces in order to obtain an expression for the saturation concentration. This way of structuring the problem allows us to include other effects that influence the dissolution process. In addition, this is a versatile model that allows application not only in the problem of corrosion, but in any problem of dissolution.

Thus, as a way of illustrating how the saturation concentration behaves in a body subjected to mechanical stresses and how the rate of dissolution is affected we propose the solution of some examples.

# Sumário

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Revisão Bibliográfica</b>                                    | <b>3</b>  |
| <b>3</b> | <b>O Modelo</b>   | <b>6</b>  |
| 3.1      | Definição do Problema . . . . .                                 | 7         |
| 3.2      | Formulação . . . . .  | 7         |
| 3.2.1    | Leis Básicas . . . . .  | 7         |
| 3.3      | Teoria Constitutiva . . . . .                                   | 11        |
| 3.4      | Consequências do Balanço de Forças Configuracionais . . . . .   | 15        |
| 3.4.1    | Equação de Movimento na Interface e a Solubilidade . . . . .    | 15        |
| 3.4.2    | Equações de Governo . . . . .                                   | 16        |
| <b>4</b> | <b>Resultados</b>   | <b>19</b> |
| 4.1      | Influência do Estado de Tensões na Solubilidade . . . . .       | 19        |
| 4.1.1    | Concentração de Saturação . . . . .                             | 19        |
| 4.1.2    | Exemplos . . . . .  | 21        |
| 4.2      | Influência do Estado de Tensões na Taxa de Dissolução . . . . . | 26        |
| 4.2.1    | Cilindro Submetido a Pressão Interna e Externa . . . . .        | 26        |
| 4.2.2    | Chapa com Entalhe Submetida a um Esforço Axial . . . . .        | 28        |
| 4.2.3    | Componente Mecânico com Geometria Complexa . . . . .            | 30        |
| <b>5</b> | <b>Modelo de Campo de Fase</b>                                  | <b>32</b> |
| 5.1      | Interface bem Definida e Interface Difusa . . . . .             | 32        |
| 5.2      | Equações de Balanço . . . . .                                   | 34        |
| 5.2.1    | Balanço de Massa . . . . .                                      | 34        |
| 5.2.2    | Equação de Transporte . . . . .                                 | 34        |
| 5.2.3    | Balanço de Microforças . . . . .                                | 34        |
| 5.2.4    | Versão Mecânica da Segunda Lei da Termodinâmica . . . . .       | 35        |
| 5.3      | Equações Constitutivas . . . . .                                | 35        |
| 5.4      | Modelo KKS . . . . .  | 36        |
| 5.5      | Simulação . . . . .   | 38        |

|          |                                       |           |
|----------|---------------------------------------|-----------|
| <b>6</b> | <b>Conclusões e Discussões</b>        | <b>41</b> |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>     | <b>43</b> |
| <b>A</b> | <b>Deduções</b>                       | <b>46</b> |
| <b>B</b> | <b>Implementação no COMSOL</b>        | <b>47</b> |
| <b>C</b> | <b>Implementação no <i>FEniCS</i></b> | <b>48</b> |

# Capítulo 1

## Introdução

O ato de misturarmos um soluto em um solvente obtendo uma solução consiste no que conhecemos como dissolução[1]. Várias áreas de conhecimento possuem problemas relacionados com o problema de dissolução. Na farmacologia por exemplo, o problema de dissolução é de grande importância no estudo da liberação de drogas no nosso organismo. Por exemplo, [2] e [3] buscam uma previsão da dissolução de fármacos no nosso organismo através do tempo de vida dessas substâncias.

Na metalurgia a dissolução de partículas é também muito estudada devido a relevância científica e industrial de poder prever a cinética da dissolução. Como por exemplo o estudo feito por [4] da dissolução de partículas em 3D.

A dissolução também está presente na corrosão, onde a deterioração do metal ocorre por meio da dissolução do material. Neste trabalho, embora o modelo proposto tenha aplicabilidade em várias áreas, buscamos motivação no problema da corrosão. Especialmente no problema de corrosão por pite classificada com um tipo de corrosão localizada que se inicia com a ruptura da camada de óxido conhecida como camada passiva. A dissolução anódica dos metais é um processo eletroquímico no qual íons metálicos são transferidos de uma rede metálica para uma solução [5].

Na indústria, a corrosão é a responsável por perdas de material, paradas de processos e até graves acidentes quando ocorre de forma inesperada. Para corrosão uniforme já existem métodos que conseguem monitorar e prever parada de manutenção ou troca de equipamentos. Porém, quando a corrosão ocorre de forma localizada sua detecção se torna mais complicada, dificultando a previsão de possíveis falhas. Dentre as formas de corrosão localizada, a corrosão por pite é uma das mais destrutivas [6], por isso seu estudo e compreensão são de fundamental importância para o desenvolvimento eficaz de formas de prevenção e controle.

Um assunto muito importante, alvo de muitos estudos antigos e recentes, é o problema de corrosão sob tensão (CST) que é um mecanismo de falha caracterizado pela combinação de uma carga mecânica, ambiente corrosivo e suscetibilidade do material [7]. Sabendo que tensões mecânicas são capazes de influenciar na corrosão

de materiais, buscamos neste trabalho estabelecer uma ligação entre tais tensões e a solubilidade do material. Entendemos por solubilidade a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em um solvente sob condições específicas. E com o objetivo de buscar esta relação entre as tensões num corpo e a solubilidade utilizaremos o balanço de forças configuracionais.

Sendo importante ressaltar que não é apenas no problema de corrosão que podemos encontrar relação entre dissolução e tensões mecânicas. Um problema que tem tomado grande destaque nos últimos anos e que envolve o problema de dissolução sendo afetado por tensões mecânicas é o problema de *drug delivery*. Onde a dissolução do fármaco injetado na corrente sanguínea se dá ao encontrar uma região de altas tensões cisalhantes, como podemos ver nos trabalhos de [8] e [9].

O problema de dissolução consiste basicamente de um problema de interface móvel com transporte de massa. O sólido é separado da solução por uma interface e a medida que os íons de sólido se desprendem e difundem na solução há uma variação da posição da interface. Dois modelos serão abordados neste trabalho: o modelo de interface bem definida e o modelo de interface difusa. O modelo com interface bem definida foi originalmente desenvolvido por Gibbs representando a interface como uma superfície onde as propriedades de uma e outra fase mudam de forma descontínua [10]. Neste modelo a dificuldade está em mapear a interface que muda de posição com o tempo [7]. Sendo assim, o modelo de campo de fase, onde a interface é difusa, tem sido usado para simular uma variedade de problemas que possuem interface móvel, como por exemplo problemas de solidificação, escoamento bifásico, crescimento de grão, transformações de fase, propagação de trinca. Apesar das dificuldades na solução numérica, é no modelo de interface bem definida onde toda física do problema é descrita [11].

Esta dissertação encontra-se estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 faremos uma breve revisão bibliográfica a respeito dos assuntos que serão abordados neste trabalho. No capítulo 3 vamos desenvolver a formulação do modelo de dissolução utilizando o balanço de forças configuracionais para obter o conjunto de equações de governo a serem resolvidas. No capítulo 4 mostraremos a influência de tensões mecânicas na solubilidade apresentando alguns resultados numéricos para ilustrar o modelo proposto. No capítulo 5 faremos uma breve abordagem a respeito do modelo de campo de fase mostrando a sua formulação sem a adição de tensões mecânicas. No capítulo 6 estão as conclusões obtidas e sugestões de trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

A busca de uma melhor compreensão do processo de corrosão é antiga, por isso hoje já existe uma considerável quantidade de informações a respeito [12]. Porém, ainda há muito a ser descoberto, principalmente com relação à influência que tensões mecânicas exercem no processo de corrosão. O problema de corrosão se torna extremamente complexo uma vez que existem muitos fenômenos acoplados, como influências ambientais, químicas, mecânicas e elétricas. Compreender como estes fenômenos se acoplam e gerar um modelo que se aproxime da realidade ainda é um desafio. Nos últimos anos, tem crescido o interesse na modelagem deste problema, com modelos que acoplam alguns fenômenos físicos. E a dissolução é um dos mecanismos fundamentais por trás do processo de corrosão [13].

Com objetivo de explicar e prever a propagação estável do pite governado pelo transporte de íons em soluções eletrolíticas, utilizando o modelo de interface bem definida, [14] utiliza a conservação de massa no corpo juntamente com a lei de Fick para difusão. Neste trabalho é analisado apenas o processo de dissolução controlado pela difusão, nenhum efeito a mais é incluído.

Mais tarde, o mesmo autor em seu artigo [15] inclui em seu modelo anterior o mecanismo de corrosão controlado por ativação. Para isso ele utiliza a lei de conservação de massa, combinada com as leis de difusão e as leis da cinética química para dissolução. São feitas simulações de problemas 1D e 2D utilizando o método de volumes finitos.

Dos trabalhos mais recentes que se propõem relacionar o problema de corrosão por pite com tensões mecânicas podemos citar [7] e [16] que utilizam o modelo de campo de fase. Em [16] os efeitos mecânicos são introduzidos através da relação entre o parâmetro cinético da interface com a intensidade do fator de tensão e o campo de tensões na ponta da trinca. Este artigo é uma expansão de [17] que adotou o modelo de campo de fase de Kim-Kim-Suzuki (KKS) [18] para simular a corrosão por pite no aço inoxidável numa solução eletrolítica.

Com base em [17], [7] desenvolve uma nova formulação utilizando o modelo de

campo de fase para modelar o problema de corrosão sob tensão induzido por dissolução anódica. Neste trabalho o autor introduz os efeitos mecânicos diretamente no funcional de energia livre, com objetivo de estudar a competição entre a contribuição mecânica e eletroquímica na ocorrência da fratura.

Mais recentemente, [19] incorporou ao modelo de campo de fase apresentado em [17] os efeitos do potencial elétrico e distribuição de corrente. Para isso utilizaram a equação de Laplace como equação de governo para avaliar o potencial elétrico, que determina a distribuição de densidade usando a lei de Ohm.

Em [13] é proposto simular a dissolução que ocorre na corrosão durante longos períodos de tempo. Para isto é utilizado o modelo de campo de fase a fim de modelar o transporte iônico e as alterações na superfície da liga em questão, como este último é um processo muito mais lento que o primeiro, um desafio neste caso é trabalhar com as diferentes escalas de tempo.

Para que seja possível resolver o problema de interface móvel utilizando um modelo de interface bem definida é necessária uma condição extra na interface. No problema de corrosão por pite esta condição é a concentração de saturação que representa a solubilidade do soluto no solvente. Na solução usando o modelo de campo de fase, embora não seja necessária a introdução de uma condição de contorno, este valor entra na formulação. Nos trabalhos discutidos até agora este valor é uma constante obtida experimentalmente. Para encontrar esta condição extra será necessário incluir uma equação de balanço extra, por isso incluímos o balanço de forças configuracionais [20].

Sendo assim, uma das propostas deste trabalho é propor uma equação governante para calcular esta concentração de saturação. Além disso, relacionar este parâmetro com os esforços mecânicos que solicitam o corpo utilizando um modelo de interface bem definida, uma vez que na literatura só encontramos publicações que incluem o problema mecânico no modelo de interface difusa (campo de fase). Com isso, poderemos resolver as equações de governo do problema e encontrar a taxa com que a interface se propaga, ou seja, a taxa de dissolução. É importante não confundir taxa de dissolução com solubilidade. Taxa de dissolução é a quantidade de sólido liberado na solução por unidade de tempo e a solubilidade é a quantidade máxima de soluto no solvente na condição de equilíbrio.

O trabalho de [21] tem interesse em apresentar a formulação de aspectos fundamentais dos processos de solução e precipitação em rochas. Nele encontramos o desenvolvimento da teoria que relaciona tensão com solubilidade. Então, com base no proposto neste artigo, desenvolveremos a teoria de como tensões mecânicas influenciam na solubilidade de um corpo sólido com a proposta de, diferentemente do visto até agora, sugerir uma equação governante para a concentração de saturação. Para isso, utilizaremos o balanço de forças configuracionais conforme desenvolvido

por [20].

Em linhas gerais, utilizaremos o modelo com interface bem definida desenvolvido por [14] como base para o desenvolvimento do nosso modelo. Adicionaremos a ele o proposto por [21], desenvolvendo toda formulação dentro dos moldes da Termodinâmica do contínuo [22]. Para o modelo de campo de fase estamos nos baseando no trabalho desenvolvido em [17], porém utilizando o balanço de microforças [23].

# Capítulo 3

## O Modelo

O objetivo deste capítulo se concentra no desenvolvimento de um modelo para dissolução em sólidos elásticos, tratando a interface entre o sólido e a solução como uma superfície de descontinuidade.

Para desenvolvimento deste modelo utilizaremos as forças configuracionais que tem uma natureza física muito diferente das forças newtonianas clássicas. Elas não entram nas leis de equilíbrio de momento padrão, nem afetam a maneira pela qual as forças padrão executam o trabalho [24] e [20]. Uma grande diferença entre o sistema de forças padrão e o sistema de forças configuracionais é que neste último temos a presença de uma força interna. Esta força está conectada com a estrutura do material, cada configuração de um corpo tem uma distribuição de material e as forças configuracionais internas agem para mater o material no lugar, nesta configuração. Tais forças caracterizam a resistência do material a mudanças estruturais.

Na mecânica do contínuo clássica a resposta de um corpo a deformações é descrita pelas forças padrão, consistentes com as leis de balanço de quantidade de momento linear e angular. Já as forças configuracionais, como definido por [24], são menos intuitivas, elas estão relacionadas à coerência intrínseca da estrutura material do corpo e realizam trabalho na adição e remoção de material e na evolução de defeitos estruturais.

Na primeira parte deste capítulo faremos uma breve abordagem a respeito do problema de dissolução. Na segunda parte deste capítulo serão apresentadas as equações de balanço para o problema de dissolução com a inclusão das forças configuracionais. Na terceira parte deste capítulo trataremos da teoria constitutiva. E, por fim, na quarta parte deste capítulo trataremos das consequências do balanço de forças configuracionais obtendo a equação de movimento da interface, estudando a solubilidade e obtendo as equações que governam o problema.

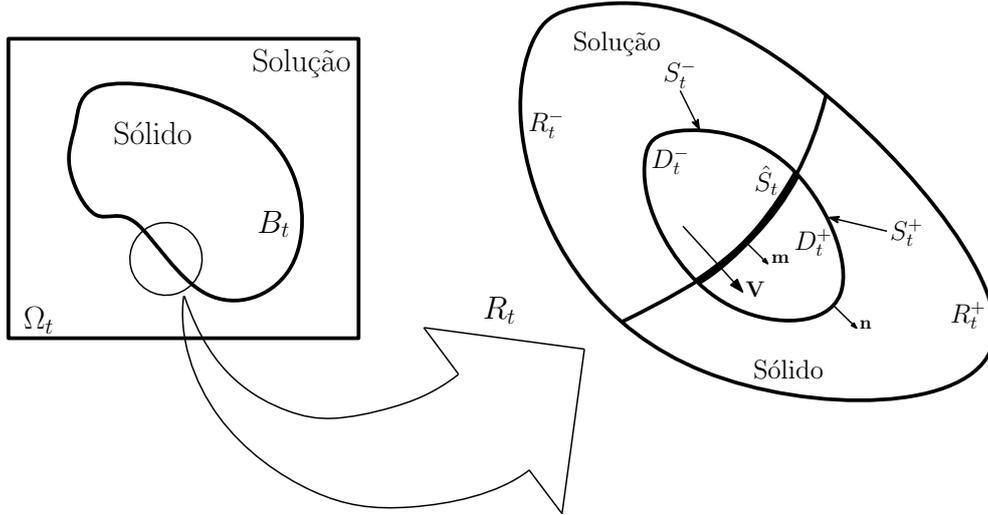


Figura 3.1: Uma subregião arbitrária  $D_t$  que intersecta a interface  $S_t$ .  $D_t = D_t^+ \cup D_t^-$ . O segmento de  $S_t$  contido em  $D_t$  é chamado  $\hat{S}_t$ . Note que  $\partial D_t = S_t^+ \cup S_t^-$ ,  $\partial D_t^+ = S_t^+ \cup \hat{S}_t$  e  $\partial D_t^- = S_t^- \cup \hat{S}_t$ . O vetor unitário  $\mathbf{n}$  é normal a  $\partial D_t$  e  $\mathbf{m}$  é normal a interface  $S_t$ . E  $V$  é a velocidade com que a interface evolui.  *FONTE: Figura adaptada de [25]*

### 3.1 Definição do Problema

Para analisar o problema selecionamos um corpo ( $R_t$ ) composto por uma fase sólida ( $R_t^+$ ) e uma fase líquida ( $R_t^-$ ) separados por meio de uma interface ( $S_t$ ). Íons metálicos estão migrando do lado do sólido para o líquido através desta interface. Para formulação do problema localizamos ainda mais a nossa seleção e selecionamos uma região  $D_t$  que intersecta a interface (ver figura 3.1).

Para simplificar a formulação do problema, consideraremos um modelo isotérmico. A difusão no lado do sólido, em geral, é muito pequena e pode ser desconsiderada ([26], [17]).

### 3.2 Formulação

#### 3.2.1 Leis Básicas

Vamos trabalhar com o problema dividido em três regiões: o sólido, a solução e a interface. As leis básicas serão escritas em cada uma dessas três regiões.

#### No Sólido

Na figura 3.1 vemos que o sólido é compreendido pela região  $D_t^+$ . As equações de balanço para massa, momento linear e angular, transporte e versão mecânica da segunda lei, na forma integral são escritas como:

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t^+} \rho_S(\mathbf{x}, t) dV = 0, \quad (3.1)$$

onde  $\rho_S$  é a massa específica do sólido,  $\mathbf{x}$  é a posição do corpo e  $t$  o instante de tempo.

$$\int_{\partial D_t^+} \mathbf{T}_S(\mathbf{x}, t) \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA + \int_{D_t^+} \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) dV = 0, \quad (3.2)$$

onde  $\mathbf{T}_S$  é o tensor de tensões e  $\mathbf{b}$  é a força de corpo generalizada que é dada por  $\mathbf{b} = \mathbf{b}_o - \rho_S \dot{\mathbf{v}}$ .

$$\int_{\partial D_t^+} \mathbf{x} \times \mathbf{T}_S(\mathbf{x}, t) \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA + \int_{D_t^+} \mathbf{x} \times \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) dV = 0, \quad (3.3)$$

onde  $\mathbf{n}$  é o vetor unitário normal a  $\partial D_t$ .

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t^+} \rho_S(\mathbf{x}, t) c_S(\mathbf{x}, t) dV = 0, \quad (3.4)$$

onde  $c_S$  é a fração mássica no sólido.

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t^+} \rho_S(\mathbf{x}, t) \psi_S(\mathbf{x}, t) dV - \int_{\partial D_t^+} \mathbf{T}_S(\mathbf{x}, t) \mathbf{n}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) dA - \int_{D_t^+} \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) dV \leq 0, \quad (3.5)$$

onde  $\psi_S$  é a energia livre de Helmholtz.

Aplicando o teorema do transporte, o teorema da divergência e da localização às equações de balanço dadas para o sólido, chegamos nas formas locais das equações de balanço [22].

$$\dot{\rho}_S(\mathbf{x}, t) + \rho_S \operatorname{div} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (3.6)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{T}_S(\mathbf{x}, t) + \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (3.7)$$

$$\mathbf{T}_S(\mathbf{x}, t) = \mathbf{T}_S^T(\mathbf{x}, t), \quad (3.8)$$

$$\overline{\dot{\rho}_S(\mathbf{x}, t) c_S(\mathbf{x}, t)} + \rho_S(\mathbf{x}, t) c_S(\mathbf{x}, t) \operatorname{div} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (3.9)$$

$$\rho_S(\mathbf{x}, t) \dot{\psi}_S(\mathbf{x}, t) - \mathbf{T}_S(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) \leq 0. \quad (3.10)$$

A inequação 3.10 é a versão mecânica da segunda lei da Termodinâmica e  $\mathbf{D}(\mathbf{x}, t)$  é a parte simétrica do tensor  $\mathbf{L} = \operatorname{grad} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ , onde  $\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W}$ .

## Na Solução

A solução, região  $D_t^-$  destacada na figura 3.1, é composta por dois elementos: os íons de sólido dissolvidos e o líquido. As equações de balanço para massa, momento linear e angular, transporte (para os íons de sólido e para o líquido) e versão mecânica da segunda lei, na forma integral são escritas como:

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t^-} \rho_F(\mathbf{x}, t) dV = 0, \quad (3.11)$$

onde  $\rho_F$  é a massa específica da solução.

$$\int_{\partial D_t^-} \mathbf{T}_F(\mathbf{x}, t) \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA + \int_{D_t^-} \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) dV = 0, \quad (3.12)$$

onde  $\mathbf{T}_F$  é o tensor de tensões na solução.

$$\int_{\partial D_t^-} \mathbf{x} \times \mathbf{T}_F(\mathbf{x}, t) \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA + \int_{D_t^-} \mathbf{x} \times \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) dV = 0, \quad (3.13)$$

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t^-} \rho_F(\mathbf{x}, t) c_{SL}(\mathbf{x}, t) dV + \int_{\partial D_t^-} \mathbf{J}_{SL}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA = 0, \quad (3.14)$$

onde  $c_{SL}$  é a fração mássica dos íons de sólido dissolvidos no líquido e  $\mathbf{J}_{SL}$  é o fluxo mássico de íons de sólido dissolvidos.

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t^-} \rho_F(\mathbf{x}, t) c_L(\mathbf{x}, t) dV + \int_{\partial D_t^-} \mathbf{J}_L(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA = 0, \quad (3.15)$$

onde  $c_L$  é a fração mássica de líquido e  $\mathbf{J}_L$  é o fluxo mássico do líquido.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{D_t^-} \rho_F(\mathbf{x}, t) \psi_F(\mathbf{x}, t) dV + \int_{\partial D_t^-} \mu_{SL} \mathbf{J}_{SL}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA + \int_{\partial D_t^-} \mu_L \mathbf{J}_L(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA \\ - \int_{\partial D_t^-} \mathbf{T}_F(\mathbf{x}, t) \mathbf{n}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) dA - \int_{D_t^-} \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) dV \leq 0, \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde  $\mu_{SL}$  é o potencial químico dos íons de sólido dissolvidos no líquido e  $\mu_L$  o potencial químico do líquido.

Aplicando o teorema do transporte, teorema da divergência e da localização às equações de balanço do lado do fluido podemos escrever as equações de balanço em sua forma local por:

$$\dot{\rho}_F(\mathbf{x}, t) + \rho_F \operatorname{div} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (3.17)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{T}_F(\mathbf{x}, t) + \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (3.18)$$

$$\mathbf{T}_F(\mathbf{x}, t) = \mathbf{T}_F^T(\mathbf{x}, t), \quad (3.19)$$

$$\overline{\dot{\rho}_F(\mathbf{x}, t) c_{SL}(\mathbf{x}, t)} + \rho_F(\mathbf{x}, t) c_{SL}(\mathbf{x}, t) \operatorname{div} \mathbf{v} + \operatorname{div} \mathbf{J}_{SL}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (3.20)$$

$$\overline{\dot{\rho}_F(\mathbf{x}, t) c_L(\mathbf{x}, t)} + \rho_F(\mathbf{x}, t) c_L(\mathbf{x}, t) \operatorname{div} \mathbf{v} + \operatorname{div} \mathbf{J}_L(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned}
& \overline{\rho_F(\mathbf{x}, t)\psi_F(\mathbf{x}, t)} + \rho_F(\mathbf{x}, t)\psi_F(\mathbf{x}, t)\operatorname{div}\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + \mu_{SL}(\mathbf{x}, t)\operatorname{div}\mathbf{J}_{SL}(\mathbf{x}, t) \\
& + \mathbf{J}_{SL}(\mathbf{x}, t)\operatorname{grad}\mu_{SL}(\mathbf{x}, t) + \mu_L(\mathbf{x}, t)\operatorname{div}\mathbf{J}_L(\mathbf{x}, t) + \mathbf{J}_L(\mathbf{x}, t)\operatorname{grad}\mu_L(\mathbf{x}, t) \\
& - \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)\operatorname{div}\mathbf{T}_F(\mathbf{x}, t) - \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) - \mathbf{T}_F(\mathbf{x}, t) \cdot \operatorname{grad}\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \leq 0.
\end{aligned} \tag{3.22}$$

### Na Interface

Como os íons metálicos estão migrando do sólido para a solução a interface  $S_t$  está mudando sua posição com o tempo. Com isso, considero que tenho um novo grau de liberdade a ser descrito e incluo um sistema de forças independente que é o balanço de forças configuracionais.

Então, na interface, além das equações de balanço de massa, momento linear e angular, transporte e versão mecânica da segunda lei, consideramos também um balanço de forças configuracionais.

Tomando uma parte do corpo  $D_t$  que compreende a interface  $\hat{S}_t$ , as equações de balanço são escritas em sua forma integral como:

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} \rho(\mathbf{x}, t) dV = 0, \tag{3.23}$$

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} \rho(\mathbf{x}, t)\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) dV - \int_{\partial D_t} \mathbf{T}(\mathbf{x}, t)\mathbf{n}(\mathbf{x}) dA = 0, \tag{3.24}$$

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} \mathbf{x} \times \rho(\mathbf{x}, t)\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) dV - \int_{\partial D_t} \mathbf{x} \times \mathbf{T}(\mathbf{x}, t)\mathbf{n}(\mathbf{x}) dA = 0, \tag{3.25}$$

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} \rho(\mathbf{x}, t)c(\mathbf{x}, t) dV + \int_{\partial D_t} \mathbf{J}_F(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA = 0, \tag{3.26}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{d}{dt} \int_{D_t} \rho(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t) dV + \int_{\partial D_t^-} \mu_{SL}(\mathbf{x}, t)\mathbf{J}_{SL}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA \\
& + \int_{\partial D_t^-} \mu_L(\mathbf{x}, t)\mathbf{J}_L(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA - \int_{\partial D_t} \mathbf{T}(\mathbf{x}, t)\mathbf{n}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) dA \\
& - \int_{S_t^-} f^e(\mathbf{x}, t) \cdot (V(\mathbf{x}, t) - \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x})) dA \leq 0,
\end{aligned} \tag{3.27}$$

onde  $V$  é a velocidade de propagação da interface (também representado na figura 3.1),

$$-f^i(\mathbf{x}, t) + f^e(\mathbf{x}, t) = 0, \tag{3.28}$$

onde  $f^i$  são as forças configuracionais internas e  $f^e$  são as forças configuracionais externas.

As equações 3.23 a 3.27 são válidas em qualquer subregião regular  $D_t$  e permitem

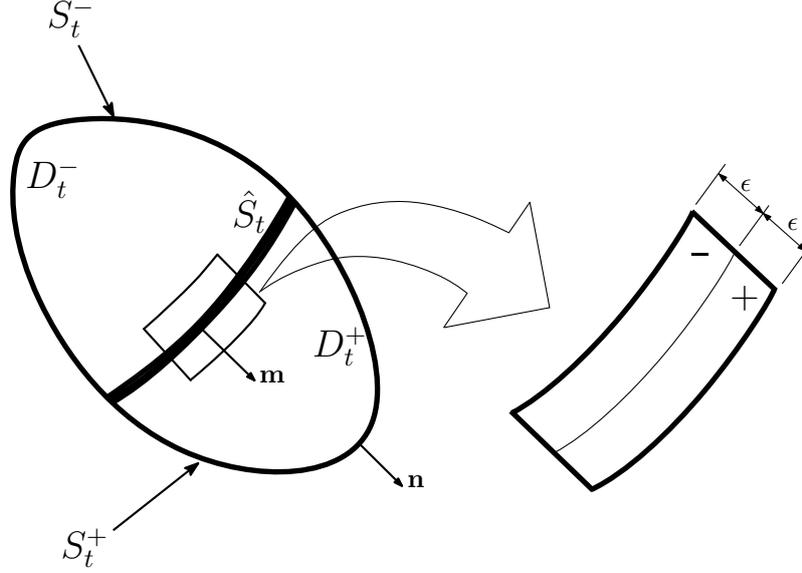


Figura 3.2: Representação de uma vizinhança tubular de espessura  $\epsilon$  na interface.  
 FONTE: Própria autoria.

descontinuidades de salto em vários campos na interface  $\hat{S}_t$ . Temos que  $D_t = D_t^+ \cup D_t^-$ ,  $\partial D_t = S_t^+ \cup S_t^-$  e  $\mathbf{m}$  é o vetor normal a  $\hat{S}_t$ . Em uma espessura  $\epsilon$  em torno de um ponto na interface  $\hat{S}_t$  (Fig. 3.2), ao aplicarmos o teorema do transporte [25], chegamos as seguintes condições de salto na interface para as equações 3.23 a 3.27 respectivamente:

$$[\rho(V - \mathbf{v} \cdot \mathbf{m})] = 0, \quad (3.29)$$

$$[\rho \mathbf{v}(V - \mathbf{v} \cdot \mathbf{m}) + \mathbf{Tm}] = 0, \quad (3.30)$$

$$[\rho c(V - \mathbf{v} \cdot \mathbf{m})] = -\mathbf{J}_F \cdot \mathbf{m}, \quad (3.31)$$

$$-[\rho \psi(V - \mathbf{v} \cdot \mathbf{m})] - [\mathbf{Tm} \cdot \mathbf{v}] - (\mu_{SL} \mathbf{J}_{SL} \cdot \mathbf{m} + \mu_L \mathbf{J}_L \cdot \mathbf{m}) + f^i \cdot (V - \mathbf{v} \cdot \mathbf{m}) \leq 0. \quad (3.32)$$

### 3.3 Teoria Constitutiva

Com as equações de balanço da seção anterior, fazendo as devidas escolhas constitutivas, podemos obter as equações constitutivas para solução do problema através da utilização do procedimento de Coleman-Noll [22]. A partir desta seção omitiremos as dependências da posição  $\mathbf{x}$  e do tempo  $t$  a fim de simplificar a escrita das equações, no entanto devemos lembrar que esta dependência existe.

#### No Sólido

Os campos básicos da teoria do contínuo, isto é, velocidade, densidade, o tensor de tensões de Cauchy e a energia livre de Helmholtz devem satisfazer as equações

3.6 a 3.10.

No nosso caso, estamos trabalhando com um sólido elástico linear deformável e no campo das pequenas deformações. E uma escolha constitutiva pode ser:

$$\psi_S = \hat{\psi}_S(\mathbf{F}), \quad (3.33)$$

$$\mathbf{T}_S = \hat{\mathbf{T}}_S(\mathbf{F}), \quad (3.34)$$

onde  $\mathbf{F} = \text{Grad}(\mathbf{x})$ .

E como solução do procedimento de Coleman-Noll temos:

$$\hat{\mathbf{T}}_S(\mathbf{F}) = \rho_S \mathbf{F}^T \frac{\partial \hat{\psi}_S(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} \quad (3.35)$$

### Na Solução

Os campos básicos da teoria do contínuo para a solução devem satisfazer as equações 3.17 a 3.22.

Estamos trabalhando com um fluido compressível, invíscido numa solução diluída e binária. Admitindo que a solução está a uma pressão hidrostática  $p$  podemos assumir que  $\mathbf{T}_F$ :

$$\mathbf{T}_F = -p\mathbf{I} \quad (3.36)$$

Assim, substituindo na versão mecânica de segunda lei da termodinâmica (desigualdade 3.22) e agrupando os termos que acompanham o  $\text{div}\mathbf{v}$  temos que:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_F(\psi_F - \mu_{SL}c_{SL} - \mu_Lc_L) + \rho_F \text{div}\mathbf{v}(\psi_F - \mu_{SL}c_{SL} - \mu_Lc_L + \frac{p}{\rho_F}) \\ + \rho_F \dot{\psi}_F - \mu_{SL}\rho_F \dot{c}_{SL} + \mathbf{J}_{SL}\nabla\mu_{SL} - \rho_F\mu_L\dot{c}_L + \mathbf{J}_L\nabla\mu_L \leq 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

O que nos leva a concluir que:

$$\psi_F = \mu_{SL}c_{SL} + \mu_Lc_L - \frac{p}{\rho_F}, \quad (3.38)$$

que é uma importante relação obtida por Gibbs, sendo  $\psi_F + \frac{p}{\rho_F} = g^F$  o potencial específico de Gibbs [21]. E que será utilizada mais tarde na subseção 3.4.1.

Antes de fazer uma escolha constitutiva adequada, por se tratar de uma solução binária, as seguintes relações para fração mássica e fluxo são válidas:

$$c_{SL} + c_L = 1 \quad \rightarrow \quad c = c_{SL} = 1 - c_L \quad (3.39)$$

$$\mathbf{J}_{SL} + \mathbf{J}_L = 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{J} = \mathbf{J}_{SL} = -\mathbf{J}_L, \quad (3.40)$$

Utilizando estas relações e a relação de Gibbs 3.38, a versão mecânica da segunda

lei, equação 3.22, pode ser reescrita como:

$$-\dot{\rho}_F \frac{p}{\rho_F} + \rho_F \dot{\psi}_F + \mathbf{J} \cdot \text{grad}\mu - \rho_F \dot{c}\mu \leq 0, \quad (3.41)$$

onde  $\mu = \mu_{SL} - \mu_L$  é o potencial químico do sólido dissolvido no líquido em relação ao potencial químico do líquido.

Com isso, uma escolha constitutiva adequada é dada por:

$$\psi_F = \hat{\psi}_F(\rho_F, c, \text{grad}\mu) \quad (3.42)$$

$$\mu = \hat{\mu}(\rho_F, c, \text{grad}\mu) \quad (3.43)$$

$$\mathbf{J} = \hat{\mathbf{J}}(\rho_F, c, \text{grad}\mu) \quad (3.44)$$

Utilizando as escolhas constitutivas em 3.41 e aplicando o procedimento de Coleman-Noll, obtemos as seguintes conclusões:

1.  $\frac{\partial \hat{\psi}_F}{\partial \nabla \mu} = 0 \quad \rightarrow \quad \hat{\psi}_F = \hat{\psi}_F(\rho_F, c)$
2.  $\hat{\mu} = \frac{\partial \hat{\psi}_F}{\partial c}$
3.  $p = \rho_F^2 \frac{\partial \hat{\psi}_F}{\partial \rho_F}$
4.  $\mathbf{J} \cdot \text{grad}\mu \leq 0$

Do item 4 uma escolha simples para o fluxo que satisfaz a segunda lei da termodinâmica é:

$$\mathbf{J} = -M \text{grad}\mu, \quad (3.45)$$

onde  $M$  é o coeficiente fenomenológico conhecido como mobilidade. E como mostrado por [21], para uma solução diluída,  $\mathbf{J}$  pode ser escrito conforme a lei de Fick como:

$$\mathbf{J} = -\rho_F D \text{grad}c, \quad (3.46)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão.

## Na Interface

Tendo as equações constitutivas determinadas anteriormente precisaremos encontrar uma equação constitutiva para as forças configuracionais. Com o objetivo de simplificar a condição de salto 3.32 consideramos o movimento da interface quase-estático e desprezamos qualquer força cisalhante que o fluido possa exercer sobre o sólido. Ao longo da interface  $\mathbf{T}_F \cdot \mathbf{m} = -p\mathbf{m}$  em que  $p$  é a pressão na solução. Do salto do balanço da quantidade de movimento linear reduzido a condição de

equilíbrio  $[\mathbf{Tn}] = 0$  podemos concluir que:

$$\mathbf{T}_S \cdot \mathbf{m} = -p\mathbf{m}, \quad (3.47)$$

e em particular temos que:

$$[\mathbf{Tm} \cdot \mathbf{v}] = \dot{m}p\left[\frac{1}{\rho}\right], \quad (3.48)$$

onde  $\dot{m}$  é dado por, conforme 3.29:

$$\dot{m} = \rho(V - v \cdot n)^+ = \rho(V - v \cdot n)^- \quad (3.49)$$

Logo, a inequação 3.32 pode ser reescrita como:

$$-\dot{m}[\psi] - \dot{m}p\left[\frac{1}{\rho}\right] - \mu_{SL}\mathbf{J}_{SL} \cdot \mathbf{m} - \mu_L\mathbf{J}_L \cdot \mathbf{m} + f^i \cdot \dot{m} \leq 0 \quad (3.50)$$

Fazendo uso das relações 3.40 e 3.31:

$$-\dot{m}([\psi] + p\left[\frac{1}{\rho}\right] - \mu[c] - f^i) \leq 0 \quad (3.51)$$

Para escrever uma equação constitutiva para  $f^i$  chamamos de uma função  $g$  a expressão  $([\psi] + p[1/\rho] - \mu[c] - f^i)$  e fazemos a hipótese de que ela depende de  $\dot{m}$ :

$$-\dot{m}g \leq 0 \quad (3.52)$$

$$g = \hat{g}(\dot{m})$$

Sendo assim,

$$\hat{g}(\dot{m}) \cdot \dot{m} \geq 0 \quad (3.53)$$

Uma escolha simples para  $\hat{g}(\dot{m})$  é uma variação linear com  $\dot{m}$ :

$$\hat{g}(\dot{m}) = \beta\dot{m} \quad \beta \geq 0 \quad (3.54)$$

Com isso, uma escolha constitutiva para  $f^i$  é:

$$f^i = \beta\dot{m} - ([\psi] + p\left[\frac{1}{\rho}\right] - \mu[c]) \quad (3.55)$$

Esta escolha será importante na próxima seção tanto para obtenção da equação de movimento na interface quanto para o estudo de solubilidade.

## 3.4 Consequências do Balanço de Forças Configuracionais

### 3.4.1 Equação de Movimento na Interface e a Solubilidade

Com a equação constitutiva 3.55, obtida na seção anterior para a força configuracional interna podemos obter a equação de movimento da interface, dada por:

$$\dot{m} = \frac{1}{\beta} \left( f^i + [\psi] + p \left[ \frac{1}{\rho} \right] - \mu[c] \right) \quad (3.56)$$

Como hipótese vamos propor que não existem forças configuracionais externas atuando ( $f^e = 0$ ). Consequentemente, as forças internas também serão nulas a fim de satisfazer o balanço de forças 3.28. Com isso, concluímos que:

$$\dot{m} = \frac{1}{\beta} \left( [\psi] + p \left[ \frac{1}{\rho} \right] - \mu[c] \right) \quad (3.57)$$

Que é a equação de governo para a evolução da interface conforme as hipóteses propostas. Onde  $\frac{1}{\beta}$  é sempre positivo, logo será o termo entre parênteses que determinará se o corpo está dissolvendo.

A parcela dissipativa da propagação da interface está relacionada com o parâmetro  $\beta$ . Considerando que a interface se propaga sem dissipação de energia,

$$\beta = 0, \quad (3.58)$$

logo:

$$[\psi] + p \left[ \frac{1}{\rho} \right] - \mu[c] = 0 \quad (3.59)$$

Esta relação é usualmente utilizada para estudo de solubilidade, no entanto ela é convenientemente reescrita utilizando a equação 3.38, conforme demonstrado no apêndice A. Sendo reescrita como:

$$\psi_S + \frac{p}{\rho_S} = \mu_{SL} \quad (3.60)$$

Que é um resultado conhecido, descoberto por Gibbs em 1906 [21]. Porém, a forma como foi obtida aqui, utilizando o conceito de forças configuracionais, difere da forma da aproximação clássica variacional utilizada por Gibbs e também da forma utilizada por [21].

É importante ressaltar que a relação 3.60 foi obtida conforme a relação de Gibbs pois optamos pela simplificação das forças configuracionais externas nulas. Porém, esta força poderia estar representando algum fenômeno físico, levando assim a ob-

tenção de uma outra expressão.

A equação 3.60 nos permite, tendo os dados apropriados do sólido, determinar a sua solubilidade no local dado. Este resultado refere-se apenas ao equilíbrio local na vizinhança da região selecionada.

Então a relação 3.57 para equação de governo de evolução da interface pode ser escrita como:

$$\dot{m} = \frac{1}{\beta} \left( \psi_S + \frac{p}{\rho_S} - \mu_{SL} \right). \quad (3.61)$$

É conveniente escrever estas relações em função do potencial químico do íon na solução  $\mu_{SL}$ , uma expressão para este potencial pode ser obtido da teoria das soluções, conforme [21] e é dada por:

$$\mu_{SL} = \mu_{SL}^*(p, T) + \frac{RT}{M_{SL}} \ln \gamma_{SL} x_{SL}, \quad (3.62)$$

onde  $x_{SL}$  é a fração molar,  $\gamma_{SL}$  é o coeficiente de atividade,  $R$  a constante universal dos gases ideais,  $M_{SL}$  é a massa molar,  $\mu_{SL}^*$  é o potencial químico de referência que não depende da concentração e  $T$  é a temperatura.

Se a solução está localmente em equilíbrio com a fase sólida nos pontos da interface,  $\mu_{SL}$  em 3.62 deve satisfazer 3.60, então,

$$\psi_S + \frac{p}{\rho_S} = \mu_{SL}^*(p, T) + \frac{RT}{M_{SL}} \ln \gamma_{SL} x_{SL} \quad (3.63)$$

Que será utilizada no próximo capítulo para encontrarmos a relação entre a concentração de saturação e as tensões no corpo.

### 3.4.2 Equações de Governo

Se quisermos saber qual a taxa de dissolução de um material devemos resolver o conjunto de equações de governo que compreendem as equações de transporte. Além disso, se esforços estão sendo aplicados ao corpo sólido, precisamos resolver a equação elástica.

#### No Sólido

As equações que serão resolvidas no lado do sólido são as equações 3.7 e 3.9. Para o caso especial onde desconsideramos as forças de corpo e trabalhamos com pequenas deformações, tais equações podem ser reescritas, respectivamente, por:

$$\text{div} \mathbf{T}_S = 0 \quad (3.64)$$

$$\dot{c}_S = 0 \quad (3.65)$$

É importante ressaltar que a difusão no sólido está sendo desprezada.

### Na Solução

Na solução as equações de transporte dadas por 3.20 e 3.21 podem ser simplificadas quando desprezamos o movimento do fluido. Além disso, é possível escrevê-las de forma equivalente utilizando as relações 3.39 e 3.40. Logo,

$$\rho_F \dot{c} - \text{div} \mathbf{J} = 0 \quad (3.66)$$

Para o fluxo  $\mathbf{J}$  temos a expressão dada em 3.46, desta forma a equação a ser resolvida na solução pode ser reescrita como:

$$\dot{c} - D \nabla^2 c = 0 \quad (3.67)$$

### Na Interface

O intervalo de tempo que o sistema leva para atingir o equilíbrio termodinâmico é chamado tempo de relaxação. É conveniente discutir processos de relaxamento em termos da evolução de um potencial químico de equilíbrio e de uma fração molar de equilíbrio definida como:

$$\mu_{SL}^e = \mu_{SL}^*(p, T) + \frac{RT}{M_{SL}} \ln \gamma_{SL}^e x_{SL}^e \equiv \psi_S + \frac{p}{\rho_S}, \quad (3.68)$$

onde o expoente  $e$  indica uma condição de equilíbrio.

Com esta definição e a definição 3.62, a equação para o movimento da interface (3.61) pode ser escrita como:

$$\dot{m} = \frac{1}{\beta} (\mu_{SL}^e - \mu_{SL}) = \frac{RT}{\beta M_{SL}} \ln \frac{\gamma_{SL}^e x_{SL}^e}{\gamma_{SL} x_{SL}} \quad (3.69)$$

Na interface, temos a condição de salto para a equação de transporte dada em 3.31 que juntamente com a equação 3.46 para o fluxo e com o salto do balanço de massa 3.29 nos fornece a equação de movimento da interface.

$$D \text{grad} c \cdot \mathbf{m} = (1 - c_{SL}) \dot{m}, \quad (3.70)$$

onde o  $\dot{m}$  foi obtido em 3.69, logo:

$$D \text{grad} c \cdot \mathbf{m} = (1 - c_{SL}) \frac{RT}{\beta M_{SL}} \ln \frac{\gamma_{SL}^e x_{SL}^e}{\gamma_{SL} x_{SL}} \quad (3.71)$$

Quando a concentração de íons de sólido dissolvidos no líquido se aproxima da concentração de equilíbrio ( $c_{SL} \approx c_{SL}^e$ ), então  $|(c_{SL}^e - c_{SL})/c_{SL}^e| \ll 1$  e com

$\gamma_{SL}^e x_{SL}^e \approx \gamma_{SL} x_{SL}$  é possível aproximar  $\ln((\gamma_{SL}^e x_{SL}^e)/(\gamma_{SL} x_{SL})) \approx (c_{SL}^e - c_{SL})/c_{SL}^e$  e a equação 3.71 será escrita por ([21]):

$$D \text{grad} c \cdot \mathbf{m} = K(1 - c_{SL})(1 - c_{SL}/c_{SL}^e) \quad (3.72)$$

e  $K = (RT)/(\beta M_{SL})$

A relação 3.72 contém a chave da questão de quem controla o processo de dissolução. Se a condição de contorno para o transporte difusivo de soluto no solvente torna  $K/D$  muito grande em relação a  $\text{grad} c \cdot \mathbf{m}$ , então a cinética interfacial é comparativamente rápida e a concentração de soluto na interface desvia-se pouco do valor de equilíbrio. Então o processo de controle será a difusão e a condição na interface será dada por 3.70 em que  $c$  será substituído por  $c^e$ , que é a fração mássica de íons de sólido dissolvidos no líquido na condição de equilíbrio. Neste trabalho fazemos a hipótese de que  $c^e = c_{sat}$ , onde  $c_{sat}$  é a concentração de saturação que é a quantificação da solubilidade do material. Mesmo que a solubilidade seja uma propriedade relacionada com o equilíbrio, o nosso sistema como um todo não está em equilíbrio. Então a equação de movimento na interface, considerando o fluido estacionário, será dada por:

$$D \text{grad} c \cdot \mathbf{m} = (1 - c_{sat})V \quad (3.73)$$

Então as equações a serem resolvidas, podem ser resumidas em:

$$\dot{c}_S = 0 \quad \text{no sólido} \quad (3.74)$$

$$\text{div} \mathbf{T}_S = 0 \quad \text{no sólido} \quad (3.75)$$

$$\dot{c} - D \nabla^2 c = 0 \quad \text{na solução} \quad (3.76)$$

$$D \text{grad} c \cdot \mathbf{m} - (1 - c_{sat})V = 0 \quad \text{na interface} \quad (3.77)$$

O resultado de 3.74 é uma constante, ou seja, no sólido a concentração de íons permanece constante. A solução da equação 3.75 nos fornece as tensões no corpo devido as solicitações mecânicas. A equação 3.76 é a equação de difusão, para obter sua solução precisamos das condições de contorno do problema. Uma das condições de contorno deve ser dada na interface sólido-solução e é o valor da concentração de saturação. Como veremos no capítulo seguinte este valor da concentração de saturação depende das tensões geradas no corpo, resultado da solução de 3.75. Tendo a solução destas equações, a equação 3.77 nos permite encontrar a taxa com a qual a interface estaria se propagando, assunto que será melhor abordado no capítulo seguinte através da solução de alguns exemplos.

# Capítulo 4

## Resultados

Resolvendo as equações obtidas no capítulo anterior é possível investigar a influência que as tensões terão na solubilidade de um material. E também verificar a taxa com a qual a interface se propaga num problema de dissolução.

A solubilidade está relacionada com um estado de equilíbrio, quando partículas de soluto param de migrar, portanto trata-se de um problema estacionário. Para resolver o problema de dissolução, que não é estacionário, utilizamos a hipótese de que a concentração de equilíbrio é uma concentração de saturação ( $c_{sat}$ ). Porém, isto não significa que o sistema como um todo está em equilíbrio.

Este capítulo está dividido em duas partes. Na primeira trataremos do problema de solubilidade quando um corpo está submetido a esforços mecânicos. Mostramos a formulação do problema chegando a uma expressão para a concentração de saturação, apresentando alguns resultados de como este parâmetro pode variar com o carregamento. Na segunda parte faremos uma avaliação, através da taxa de dissolução, de como a interface irá se propagar quando um corpo está submetido a esforços mecânicos. Estes resultados serão ilustrados por meio de simulações numéricas realizadas utilizando o COMSOL.

### 4.1 Influência do Estado de Tensões na Solubilidade

#### 4.1.1 Concentração de Saturação

A solução das equações de governo nos possibilita estudar a taxa com a qual a dissolução ocorre. Mas, como dito no final do capítulo anterior, para que possamos resolver as equações de 3.74 a 3.76 precisamos de condições de contorno e condições iniciais. Uma das condições de contorno é a concentração de saturação dada na interface sólido-solução. Dos artigos que tratam de corrosão por pite ([14], [15],

[7], [16]) este valor é uma constante e é obtido experimentalmente. Sendo assim, vamos propor nesta seção, como decorrência da introdução do balanço de forças configuracionais, uma formulação para encontrar esta concentração de saturação, relacionando este parâmetro com as tensões atuantes no corpo.

Os trabalhos de [21] e [27] mostram, em um outro contexto, que a solubilidade de um material pode variar conforme as solicitações mecânicas a ele aplicadas. No capítulo anterior, com base nesta ideia e já tendo os resultados dos artigos citados, buscamos chegar na relação 3.60 estruturando o problema com base na Termodinâmica do Contínuo e introduzindo o balanço de forças configuracionais. Com a introdução da relação 3.62 para o potencial químico é possível verificar a influência das tensões na solubilidade, conforme [27].

Para verificar o efeito que as tensões geradas no sólido provocam na dissolução, excluimos o efeito hidrostático causado pela pressão do fluido. Para isso, comparamos o valor do potencial químico do sólido dissolvido dado por 3.62 com o potencial químico ( $\mu_{SL}^p$ ) de uma solução em equilíbrio local com o sólido, quando este está sujeito a tensão hidrostática ( $\mathbf{T}_S = -p\mathbf{I}$ ), para os mesmos valores de pressão e temperatura e onde  $\mathbf{I}$  é o tensor unitário,  $\mu_{SL}^p$  é dado por:

$$\mu_{SL}^p = \mu_{SL}^*(p, \theta) + \frac{RT}{M_{SL}} \ln \gamma_{SL}^p x_{SL}^p \equiv \psi_S^p + \frac{p}{\rho_S^p} \quad (4.1)$$

Subtraindo 4.1 de 3.63 obtemos:

$$\gamma_{SL} x_{SL} = \gamma_{SL}^p x_{SL}^p \exp \left( \frac{(\Delta\psi_S + p\Delta\nu_S)M_{SL}}{RT} \right), \quad (4.2)$$

onde,

$$\Delta\psi_S = \psi_S - \psi_S^p \quad \text{e} \quad \Delta\nu_S = 1/\rho_S - 1/\rho_S^p,$$

são, respectivamente, a energia livre e a variação de volume dados em função das tensões principais por:

$$\psi_S = \frac{v_S^0}{2E} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - 2\nu(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_1\sigma_3)) \quad (4.3)$$

$$v_S - v_S^0 = v_S^0 \left( \frac{1 - 2\nu}{E} \right) (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3), \quad (4.4)$$

onde  $v_S^0$  é o volume específico do sólido no estado sem tensão,  $\nu$  é o coeficiente de Poisson e  $E$  é o módulo de Young.

Para o problema controlado pela difusão onde  $\frac{\gamma_{SL} x_{SL}}{\gamma_{SL}^p x_{SL}^p} \approx \frac{c_{sat}}{c_p}$  como dado em [21]. O  $c_{sat}$  representa a concentração de equilíbrio do sólido sob tensão, diferente da pressão hidrostática do fluido, e  $c_p$  representa a concentração com o sólido a uma

pressão igual a pressão hidrostática do fluido. Desta forma:

$$\frac{\gamma_{SL}x_{SL}}{\gamma_{SL}^p x_{SL}^p} = \frac{c_{sat}}{c_p} = \exp\left(\frac{(\Delta\psi_S + p\Delta\nu_S)M_{SL}}{RT}\right) \quad (4.5)$$

Que é a expressão que nos permite calcular a concentração de saturação para um corpo sob tensões em relação a concentração de saturação de um corpo livre de tensões.

### 4.1.2 Exemplos

Com o resultado 4.5 temos como a concentração de saturação varia com as tensões que atuam no corpo. Nesta seção apresentamos alguns exemplos para ilustrar melhor de que forma essa variação ocorre em algumas situações com diferentes carregamentos e geometrias.

O objetivo aqui é mostrar de forma qualitativa como é o comportamento da concentração de saturação quando o esforço mecânico no corpo aumenta. Para obtenção destes resultados, os parâmetros necessários para solução destes exemplos foram obtidos em [21].

#### Corpo Submetido a Tensão Uniaxial

Primeiramente vamos analisar um caso bem simples, também apresentado em [21] e [27], de um sólido homogêneo e isotrópico submetido a uma tensão uniaxial  $\sigma$  (figura 4.1) e com a pressão no fluido desprezada.

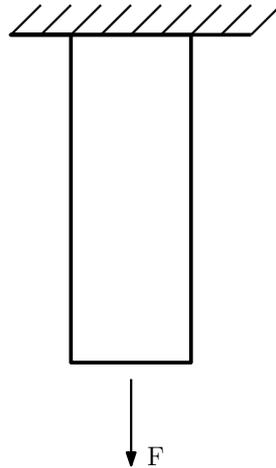


Figura 4.1: Barra submetida a uma força uniaxial. *FONTE: Figura de própria autoria.*

Analisando a face de contato entre o sólido e o fluido teremos que a expressão para a concentração de saturação será dada por:

$$\frac{c_{sat}}{c_p} = \exp\left(\frac{v_S^0 \sigma^2 M_{SL}}{2ERT}\right) \quad (4.6)$$

Analisando este resultado graficamente temos no gráfico 4.2 a variação da concentração de saturação com o aumento do carregamento uniaxial.

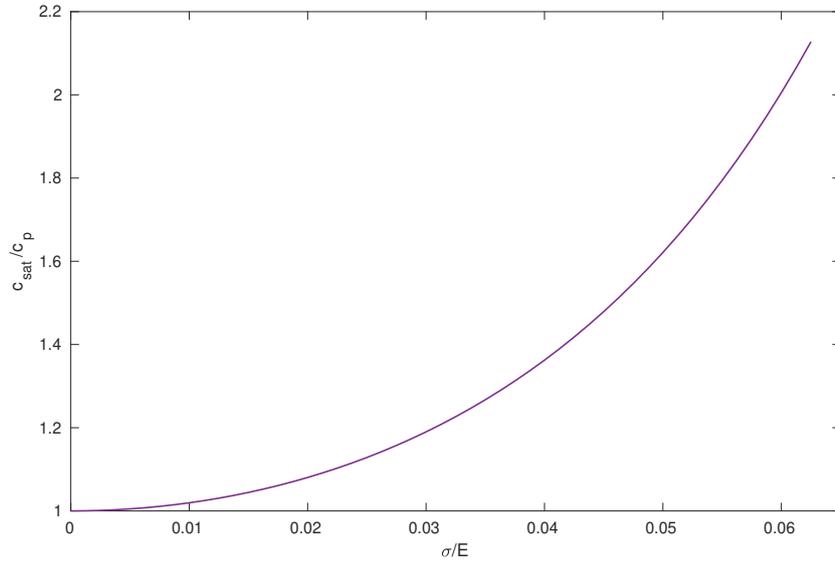


Figura 4.2: Variação do  $c_{sat}$  com o carregamento uniaxial. *FONTE: Figura de própria autoria.*

### Cilindro Submetido a Pressão Interna e Externa

Neste exemplo temos um cilindro (um sólido elástico linear, isotrópico e homogêneo) submetido a uma pressão interna  $p_i$ , imerso numa solução estacionária e que exerce uma pressão  $p_e$  sobre ele. Logo a parede exterior estará sofrendo um processo de dissolução e a concentração de saturação deste material no meio em que ele se encontra irá variar conforme variação da pressão interna. Na figura 4.3 temos uma representação esquemática do problema.

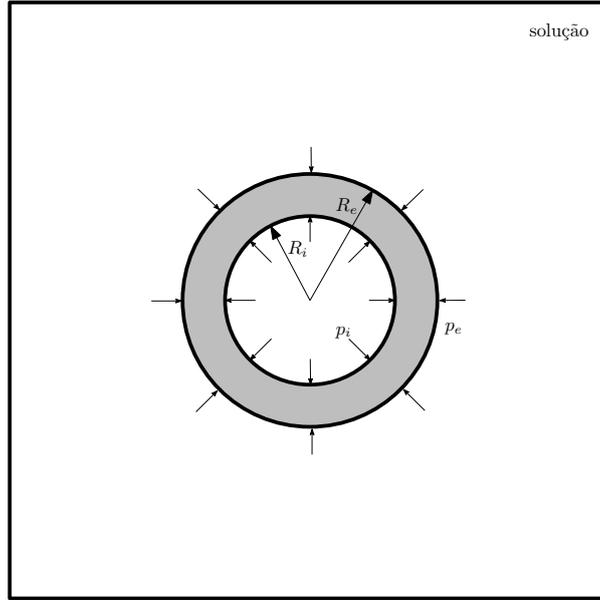


Figura 4.3: Cilindro submetido a uma pressão interna  $p_i$  imerso em uma solução com pressão  $p_e$ . *FONTE: Figura de própria autoria.*

O valor de  $c_{sat}$  é dado pela expressão 4.5. As tensões principais atuantes no cilindro são conhecidas, dadas por:

$$\sigma_r = \frac{(p_i R_i^2 - p_e R_e^2)}{(R_e^2 - R_i^2)} - \frac{(p_i - p_e) R_i^2 R_e^2}{(R_e^2 - R_i^2) r^2} \quad (4.7)$$

$$\sigma_\theta = \frac{(p_i R_i^2 - p_e R_e^2)}{(R_e^2 - R_i^2)} + \frac{(p_i - p_e) R_i^2 R_e^2}{(R_e^2 - R_i^2) r^2} \quad (4.8)$$

Com estes valores podemos calcular os valores das expressões 4.3 e 4.4. Substituímos estes valores em 4.5 e encontramos o  $c_{sat}$ .

No gráfico 4.4 vemos como varia a concentração de saturação com a relação entre a pressão interna, mantendo a pressão externa constante, para diferentes relações entre espessura e raio interno do tubo. É possível observar que quanto menor a espessura do tubo maior é o aumento do valor de  $c_{sat}$  quando a relação entre a pressão interna e externa aumenta.

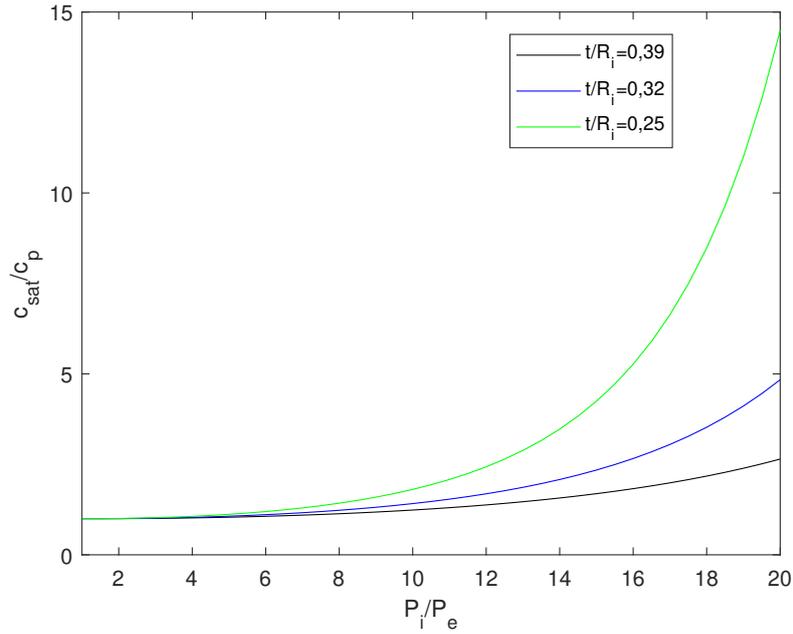


Figura 4.4: Variação da concentração de saturação com a relação de pressões para diferentes relações de espessura com o raio interno do tubo. *FONTE: Figura de própria autoria.*

### Chapa com Entalhe Submetida a um Esforço Axial

Neste exemplo temos uma chapa de material elástico e isotrópico com entalhes circulares laterais. Ela está imersa numa solução onde a pressão e a velocidade estão sendo desprezadas. Uma de suas faces está fixa enquanto a outra está sendo tracionada por uma carga  $F$  por unidade de área. Na figura 4.5 temos uma representação deste problema.

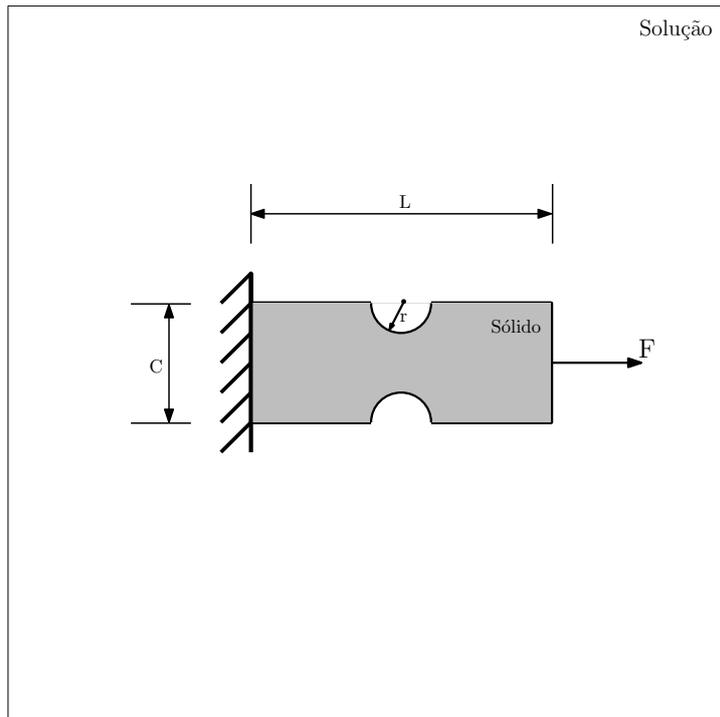


Figura 4.5: Corpo de prova submetido a um carregamento axial  $F$ , em unidade de força por área. *FONTE: Figura de própria autoria.*

Na interface entre o entalhe e a solução (figura 4.6) analisamos como a concentração de saturação varia com a sollicitação  $F$  para diferentes raios de entalhe (ver gráfico 4.7). E vemos que quanto maior o raio do entalhe mais aumenta a concentração de saturação quando cargas maiores são aplicadas.

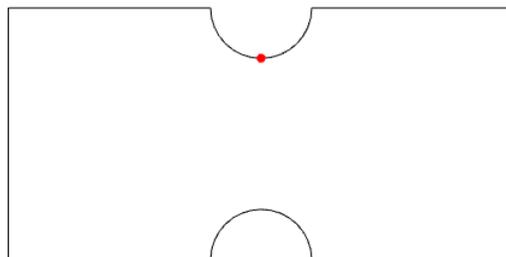


Figura 4.6: Ponto na interface para avaliação da taxa de dissolução. *FONTE: Figura de própria autoria.*

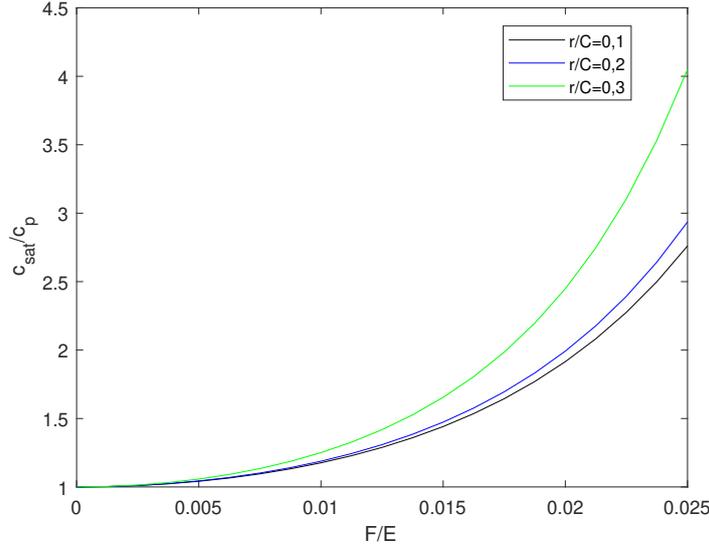


Figura 4.7: Variação da concentração de saturação na interface entalhe/solução. *FONTE: Figura de própria autoria.*

## 4.2 Influência do Estado de Tensões na Taxa de Dissolução

Do capítulo anterior, utilizando a equação 3.77 chegamos a uma expressão que nos fornece a taxa com a qual a interface irá propagar ( $V$ ):

$$V = \frac{D \text{grad} c \cdot \mathbf{m}}{(1 - c_{sat})} \quad (4.9)$$

Nos exemplos do cilindro e da chapa da seção anterior iremos analisar a variação da taxa de dissolução. Para solução destes problemas primeiro resolvemos o problema elástico no sólido. Em seguida, com os resultados de tensão calculamos o  $c_{sat}$  que é utilizado como condição de contorno para solução do problema de difusão. No apêndice B encontramos uma breve descrição de como os exemplos seguintes foram implementados no COMSOL Multiphysics.

### 4.2.1 Cilindro Submetido a Pressão Interna e Externa

No exemplo apresentado na figura 4.3 resolvemos o problema elástico para encontrar a concentração de saturação, conforme a seção anterior. Em seguida resolvemos o problema de difusão considerando um fluido estacionário. Para uma geometria cilíndrica podemos equacionar o problema de difusão da seguinte forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.10)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$c(R_e, t) = c_{sat} \quad (4.11)$$

$$c(\infty, t) = 0 \quad (4.12)$$

E a seguinte condição inicial:

$$c(R_e, 0) = 0 \quad (4.13)$$

Tendo calculado previamente o valor da concentração de saturação podemos resolver o problema de difusão. Na figura 4.8 podemos verificar a evolução da difusão. Temos representada a variação da concentração na solução, no tempo zero temos apenas a concentração de saturação na interface e a medida que o tempo avança uma extensão maior atinge esta mesma concentração.

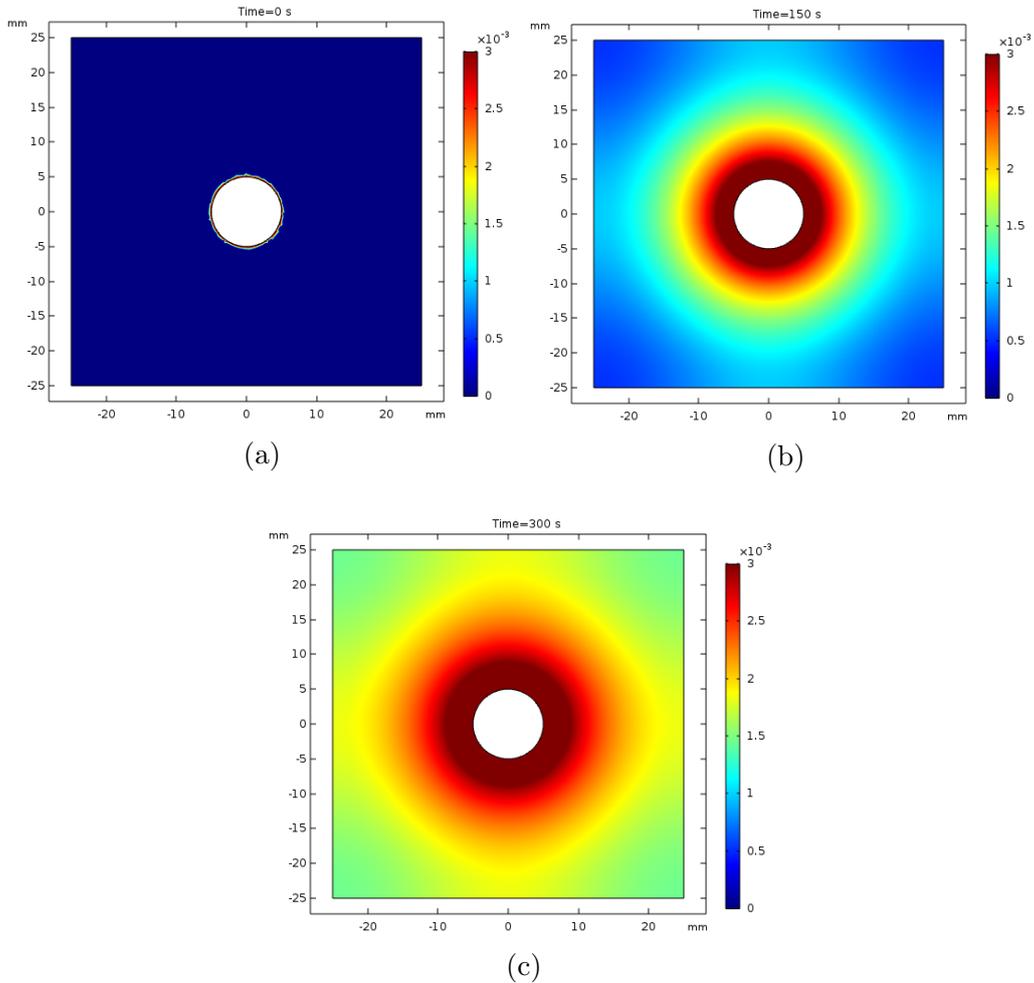


Figura 4.8: (a)t=0s; (b)t=150s; (c)t=300s. *FONTE: Figura de própria autoria.*

No gráfico 4.9 podemos verificar a influência do aumento da pressão interna na taxa de dissolução do material. A medida que a pressão interna aumenta a dissolução

é mais rápida.

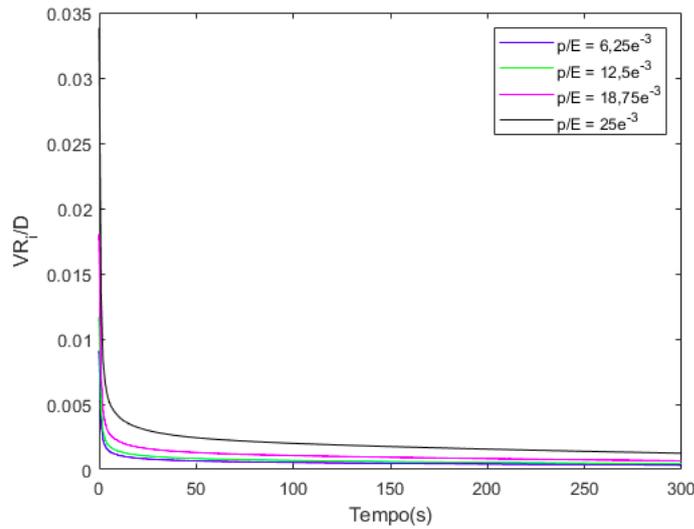


Figura 4.9: Gráfico da taxa de dissolução do corpo na interface entre o entalhe circular e a solução. Onde  $V$  é a taxa de propagação da interface,  $r$  o raio do entalhe e  $D$  o coeficiente de difusão. *FONTE: Figura de própria autoria.*

Este exemplo simples nos permite entender um pouco melhor como as tensões influenciam na taxa de dissolução, porém não é possível identificar o que aconteceria se houvessem pontos de concentração de tensões. No próximo exemplo incluiremos pontos de concentração de tensão e poderemos analisar melhor o que acontece nestes casos.

#### 4.2.2 Chapa com Entalhe Submetida a um Esforço Axial

Utilizando o mesmo procedimento, resolvemos primeiro o problema elástico para possibilitar o cálculo do  $c_{sat}$  e depois o problema de difusão. Na figura 4.10 a solução do problema elástico e de difusão foram colocadas sobrepostas, com isso podemos identificar que as regiões de maior concentração de tensão são as regiões de maior concentração de saturação.

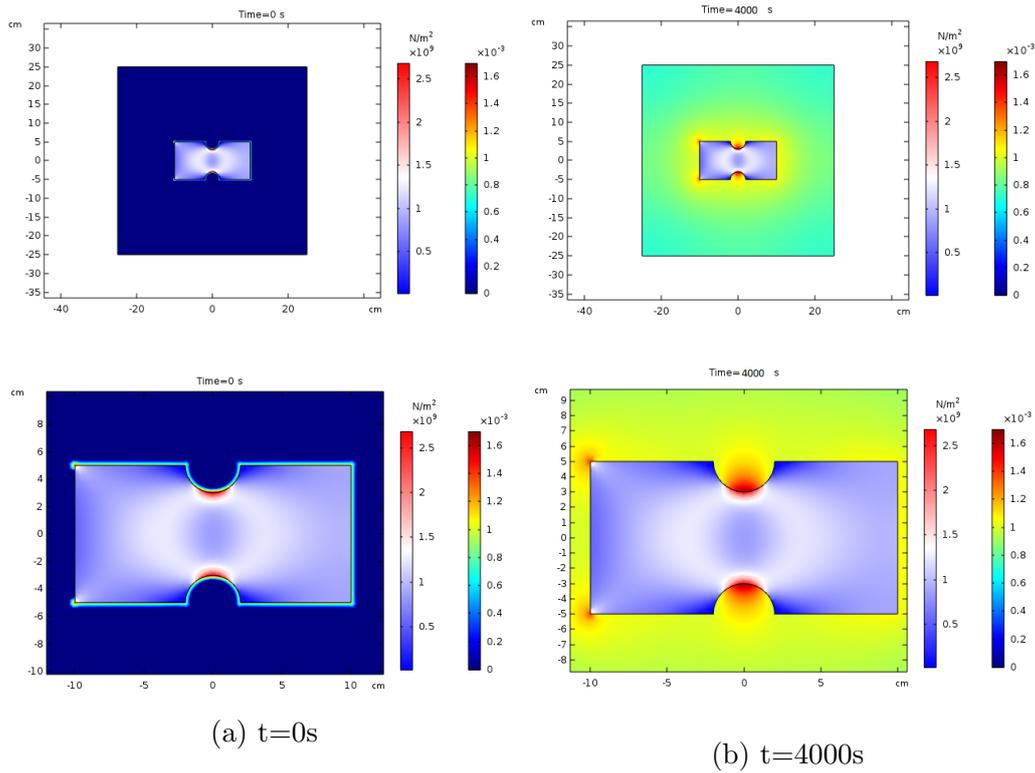


Figura 4.10: Na figura (a) e (c) a distribuição de tensões e concentração no tempo zero. Em (b) e (d) após 4000s. *FONTE: Figura de própria autoria.*

Vamos então analisar um ponto na interface entre o sólido e a solução (figura 4.6) plotando o gráfico 4.11 da variação da taxa de dissolução com o tempo. Assim, verificamos que o aumento da carga  $F$  faz com que a concentração de saturação naquela região seja maior e com isso a taxa de dissolução será maior.

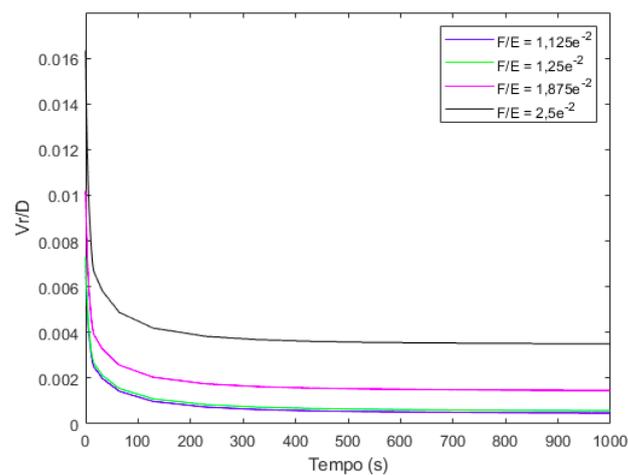


Figura 4.11: Gráfico da taxa de dissolução do corpo na interface entre o entalhe circular e a solução. Onde  $V$  é a taxa de propagação da interface,  $r$  o raio do entalhe e  $D$  o coeficiente de difusão. *FONTE: Figura de própria autoria.*

### 4.2.3 Componente Mecânico com Geometria Complexa

Além dos exemplos anteriores, vamos analisar uma geometria mais complexa com objetivo de ilustrar como varia a taxa de dissolução e mostrar que é possível aplicar este modelo em problemas diversos. A geometria escolhida está representada na figura 4.12 e foi retirada de <https://www.laserdesign.com/bracket-3d-scan>, nela também estão representados a aplicação dos esforços. Assumimos que esta peça está num ambiente onde podemos desprezar a pressão externa e a velocidade do fluido. E aplicamos a ela um esforço mecânico.

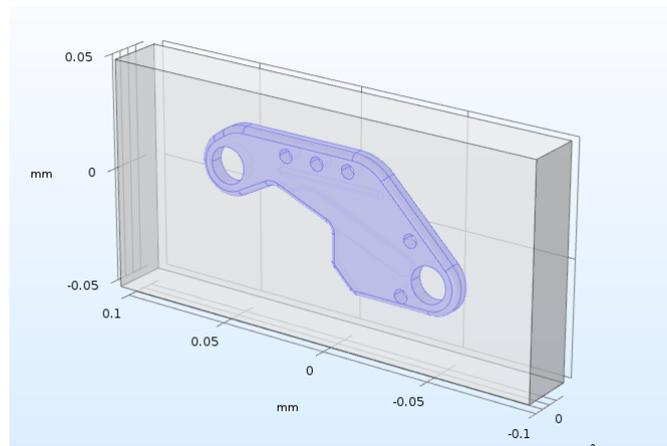


Figura 4.12: Peça submetida a um esforço mecânico. *FONTE:* Figura de própria autoria.

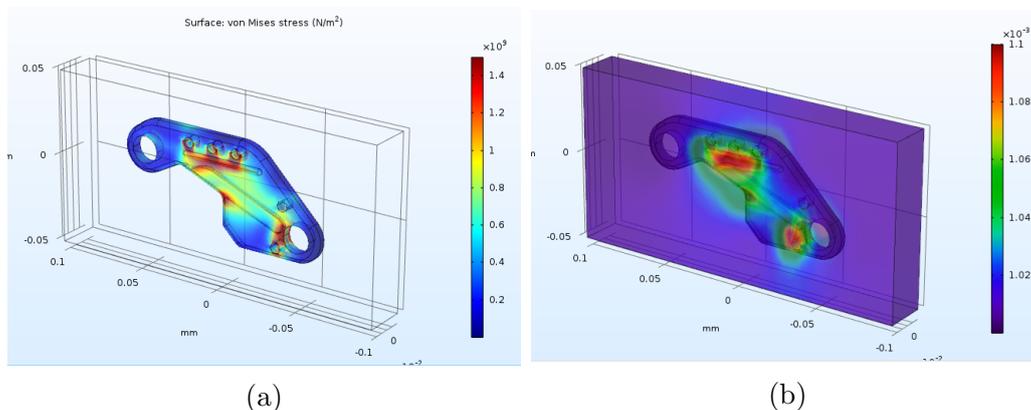


Figura 4.13: (a)Resultado das tensões; (b)Resultado da difusão.*FONTE:* Figura de própria autoria.

As tensões distribuídas na peça como solução do problema elástico podem ser vistas na figura 4.13 (a). E a difusão nesta peça na figura 4.13 (b). Comparando estes dois resultados é possível verificar que exatamente nos pontos de maior tensão a concentração atinge valores maiores. Levando a concluir que a taxa de dissolução nestes pontos é maior que nos demais.

A importância deste exemplo é ilustrar a complexidade do problema, pois temos um domínio complexo, com condições de contorno variando de forma complicada. Sendo importante ressaltar que neste problema, assim como nos demais apresentados anteriormente, estamos fazendo uma avaliação instantânea do problema. Ou seja, a interface está fixa no tempo, embora o corpo sólido esteja sofrendo um processo de dissolução. Se estivessemos considerando o movimento da interface o problema se tornaria ainda mais complexo.

A solução de um problema em que a interface varia com o tempo por meio do modelo apresentado até agora é complexo. Como alternativa a esta dificuldade existe o modelo de campo de fase que tem como uma de suas vantagens facilitar o rastreamento desta interface através da introdução de um parâmetro de ordem. No capítulo seguinte vamos tratar deste modelo, porém sem a introdução de efeitos mecânicos.

# Capítulo 5

## Modelo de Campo de Fase

O modelo de campo de fase consiste na introdução de um parâmetro de ordem  $\phi$  que é um campo cujos valores descrevem a fase do sistema em consideração. No caso em estudo,  $\phi = 1$  representa a fase sólida e  $\phi = 0$  a fase líquida, a interface fica num intervalo  $0 \leq \phi \leq 1$ . Sendo assim, o processo de dissolução pode ser acompanhado através da evolução deste parâmetro.

Como visto no modelo apresentado nos capítulos anteriores, é necessário introduzir uma condição extra na interface ( $c(\mathbf{x}, t) = c_{sat}$ ) para encontrar a sua velocidade de propagação. No modelo do campo de fase isto não é mais necessário. O parâmetro de ordem  $\phi$  fará uma transição suave entre o sólido e a solução.

No modelo de campo de fase é definida a energia livre do sistema e a transição entre as fases é prevista através da minimização desta energia.

Essa teoria é descrita em [23] pelos seguintes campos:

$\xi$  : vetor de microtensão

$\pi$  : densidade de microforça

Na primeira seção deste capítulo faremos uma breve comparação entre o modelo apresentado nos capítulos anteriores e o modelo de campo de fase. Em seguida, na segunda seção, serão apresentadas as equações de balanço. Na terceira seção desenvolveremos uma teoria constitutiva a fim de obter as equações que governam o problema. Na seção seguinte, mostraremos o modelo Kim-Kim-Suzuki (KKS) para determinação da energia. E por fim a simulação de um problema de corrosão por pite apresentado em [17].

### 5.1 Interface bem Definida e Interface Difusa

Em [28] são postas algumas características dos modelos utilizados para descrever a interface. Nesta seção daremos um breve resumo a respeito.

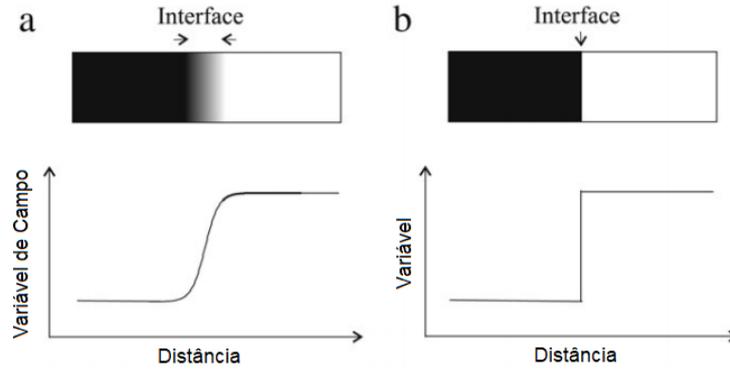


Figura 5.1: (a)Interface difusa. (b)Interface bem definida. *FONTE: Figura adaptada de [31]*

O modelo de campo de fase é uma técnica de aproximação por interface difusa que tem sido usada para estudar, por exemplo, crescimento dendrítico [29], decomposição spinoidal [30] e o crescimento de grão. Neste modelo a microestrutura é descrita por um ou mais campos contínuos. Estes campos variam suavemente dentro do domínio da interface e podem descrever tanto características físicas do problema quanto ser apenas uma descrição fenomenológica.

A aproximação por uma interface bem definida pode ser muito eficiente numericamente quando simulamos a evolução de geometrias microestruturais simples. Entretanto, rastrear a interface de uma geometria complexa representa um grande desafio em termos numéricos. Como recurso a esta dificuldade, a aproximação por uma interface difusa, na qual a interface é representada por uma espessura finita, pode evitar este tipo de problema. Porém, em geral, ela requer um recurso computacional maior pois a interface muitas vezes possui espessura na ordem de nanômetros.

Na figura 5.1 podemos ver uma representação da diferença entre uma interface difusa e uma interface bem definida.

A evolução das fases dentro do sistema é impulsionada pela redução da energia livre que é descrita por um funcional das variáveis de campo, dependendo do problema descrito as variáveis de campo podem ser conservadas ou não.

Quando um modelo de campo de fase é desenvolvido, é importante garantir que ele tenha relação com o modelo onde a interface é bem definida. Existem algumas formas de mostrar isso, uma delas é por meio do balanço de forças configuracionais. Para que os dois modelos sejam equivalentes a largura da interface deve ser significativamente menor que as outras dimensões e quanto menor essa largura mais os modelos se tornam equivalentes.

## 5.2 Equações de Balanço

Para desenvolver o modelo de campo de fase escrevemos as equações de balanço para todo o corpo  $D_t$ , inserimos o parâmetro de ordem  $\phi$  e o balanço de microforças. Neste momento estamos desprezando a parte mecânica. Vamos apresentar as equações de balanço em sua forma integral, com as dependências de posição e tempo, já na forma local estas dependências serão omitidas a fim de simplificação da escrita.

### 5.2.1 Balanço de Massa

O balanço de massa é dado por:

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} \rho(\mathbf{x}, t) dV = 0, \quad (5.1)$$

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0. \quad (5.2)$$

### 5.2.2 Equação de Transporte

A equação de transporte é dada por:

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} \rho(\mathbf{x}, t)(c_S(\mathbf{x}, t) + c(\mathbf{x}, t)) dV + \int_{\partial D_t} \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA = 0. \quad (5.3)$$

Sendo  $c_S = 1$ , lembrando que  $\mathbf{J}$  e  $c$  são dados por 3.40 e 3.39 e usando a equação de transporte de massa:

$$\rho \dot{c} + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0. \quad (5.4)$$

### 5.2.3 Balanço de Microforças

$$\int_{\partial D_t} \xi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA + \int_{D_t} \pi(\mathbf{x}, t) dV = 0, \quad (5.5)$$

$$\operatorname{div} \xi + \pi = 0, \quad (5.6)$$

onde  $\pi = \pi_i + \pi_e$ , sendo  $\pi_i$  a microforça interna e  $\pi_e$  a microforça externa.

## 5.2.4 Versão Mecânica da Segunda Lei da Termodinâmica

$$\frac{d}{dt} \int_{D_t} \rho(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t) dV + \int_{\partial D_t} \mu \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA - \int_{\partial D_t} \xi \dot{\phi}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}) dA + \int_{D_t} \pi_e \cdot \dot{\phi}(\mathbf{x}, t) dV \leq 0, \quad (5.7)$$

$$\rho \dot{\psi} - \mu \rho \dot{c} + \mathbf{J} \cdot \nabla \mu - \xi \cdot \overline{\nabla \dot{\phi}} + \pi_i \dot{\phi} \leq 0. \quad (5.8)$$

## 5.3 Equações Constitutivas

Tendo a restrição imposta pela segunda lei da Termodinâmica podemos encontrar as equações constitutivas para  $\psi$ ,  $\mathbf{J}$ ,  $\mu$ ,  $\pi$  e  $\xi$ . Sendo assim, podemos escrever as seguintes funções constitutivas, fazendo a escolha das variáveis com base na versão mecânica da segunda lei da termodinâmica, equação 5.8:

$$\begin{aligned} \psi &= \hat{\psi}(c, \dot{c}, \nabla \mu, \phi, \dot{\phi}, \nabla \phi), \\ \mathbf{J} &= \hat{\mathbf{J}}(c, \dot{c}, \nabla \mu, \phi, \dot{\phi}, \nabla \phi), \\ \mu &= \hat{\mu}(c, \dot{c}, \nabla \mu, \phi, \dot{\phi}, \nabla \phi), \\ \pi_i &= \hat{\pi}_i(c, \dot{c}, \nabla \mu, \phi, \dot{\phi}, \nabla \phi), \\ \xi &= \hat{\xi}(c, \dot{c}, \nabla \mu, \phi, \dot{\phi}, \nabla \phi). \end{aligned}$$

Utilizando o procedimento de Coleman-Noll são obtidas as seguintes conclusões:

1.  $\hat{\psi} = \hat{\psi}(c, \phi, \nabla \phi)$
2.  $\hat{\mu} = \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial c}$
3.  $\hat{\pi}_i = -\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \phi^i} - \beta V$
4.  $\hat{\xi} = \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \nabla \phi}$
5.  $\hat{\mathbf{J}} \cdot \nabla \mu \leq 0$

Onde  $\beta$  está relacionado a parcela dissipativa da densidade de microforça. Uma escolha comum para a energia livre [17] contempla uma parcela correspondente a contribuição da região difusa da interface e uma parcela correspondente as demais regiões ( $f(c, \phi)$ ):

$$\hat{\psi} = \frac{\alpha_\phi}{2} (\nabla \phi)^2 + f(c, \phi) \quad (5.9)$$

E é a minimização desta energia que é a força motriz para que ocorra a dissolução do material, a mudança de fase. Tendo a expressão 5.9 podemos calcular as conclusões obtidas através do procedimento de Coleman-Noll.

1.  $\hat{\mu} = \frac{\partial f(c, \phi)}{\partial c}$
2.  $\hat{\pi}_i = -\frac{\partial f(c, \phi)}{\partial \phi} - \beta V$
3.  $\hat{\xi} = \alpha_\phi \nabla \phi$

Utilizando a equação de balanço de microforças chegamos a equação de evolução para o campo de fase, conhecida como equação de Allen-Cahn, onde  $\frac{1}{\beta}$  é o parâmetro cinético da interface.

$$\dot{\phi} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial f(c, \phi)}{\partial \phi} - \alpha_\phi \nabla^2 \phi \right) \quad (5.10)$$

Com a equação de transporte de massa é possível obter a equação de difusão, onde  $M$  é a mobilidade:

$$\dot{c} = \nabla \cdot M \nabla \left( \frac{\partial f(c, \phi)}{\partial c} \right) \quad (5.11)$$

Relacionando a equação 5.11 com a lei de difusão de Fick podemos escrever que:

$$M = \frac{D}{2A}, \quad (5.12)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $A$  é a curvatura da densidade de energia livre.

## 5.4 Modelo KKS

Para determinar  $f(c, \phi)$  utilizamos, assim como [17] e [32], o modelo Kim-Kim-Suzuki(KKS) em que cada ponto material é uma mistura de duas ou mais fases com concentrações diferentes, mas com potenciais químicos iguais (equilíbrio local entre as fases é sempre considerado). E introduzindo a concentração normalizada  $c'$ , como sugerido por [17], que é a concentração dividida pela concentração do sólido ( $c_{sólido}$ ), a fim de incorporar os efeitos da concentração de íons e satisfazer a consistência de unidades. Temos as seguintes expressões:

$$c' = h(\phi)c'_s + [1 - h(\phi)]c'_f \quad (5.13)$$

$$\frac{\partial f_s(c'_s)}{\partial c_s} = \frac{\partial f_f(c'_f)}{\partial c'_f}, \quad (5.14)$$

onde  $c'_s$  e  $c'_f$  são as concentrações normalizadas das fases sólida e líquida, respectivamente,  $f_s(c'_s)$  e  $f_f(c'_f)$  são as densidades de energia livre correspondente a cada fase e  $h(\phi)$  é uma função de interpolação contínua em  $C^\infty$  tal que  $h(\phi = 0) = 0$  e

$h(\phi = 1) = 1$  e será dado, conforme [17] por  $h(\phi) = -2\phi^3 + 3\phi^2$ . As densidades de energia livre, considerando uma solução diluída são dadas por:

$$f_s(c'_s) = A(c'_s - c'_{se})^2 \quad (5.15)$$

$$f_L(c'_f) = A(c'_f - c'_{le})^2, \quad (5.16)$$

onde  $c'_{se} = \frac{c_{solido}}{c_{solido}}$  e  $c'_{le} = \frac{c_{sat}}{c_{solido}}$ . E  $A$  é a curvatura da densidade de energia livre.

E a densidade de energia livre local pode ser calculada conforme:

$$f(c', \phi) = h(\phi)f_s(c'_s) + [1 - h(\phi)]f_f(c'_f) + wg(\phi) \quad (5.17)$$

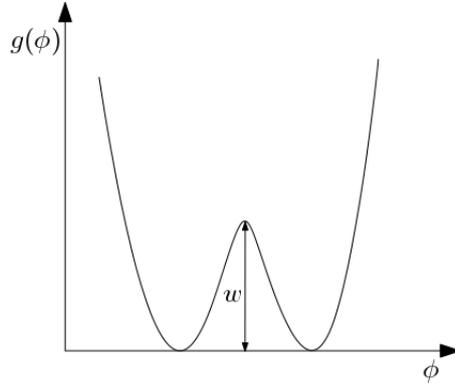


Figura 5.2: Função. *FORTE: Figura de própria autoria.*

Onde  $g(\phi)$  é uma função de dois poços e é dada por  $g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2$  assim como em [17]. E  $w$  é a altura do potencial entre os dois poços, a figura 5.2 mostra  $g(\phi)$  e  $w$ . O coeficiente do gradiente de energia ( $\alpha_\phi$ ) e a altura do potencial ( $w$ ) podem ser obtidos através das seguintes relações, conforme proposto por [17], onde  $\sigma$  é a tensão superficial e  $l$  a espessura da interface:

$$\sigma \approx \sqrt{16w\alpha_\phi} \quad (5.18)$$

$$l = \alpha \sqrt{\frac{2\alpha_\phi}{w}}, \quad (5.19)$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro constante correspondente à definição da região de interface  $0,05 < \phi < 0,95$ .

Com a determinação de  $f(c, \phi)$  podemos através das equações de Allen-Cahn e difusão verificar a evolução do campo de fase e da concentração.

## 5.5 Simulação

O modelo apresentado neste capítulo foi desenvolvido em Python utilizando o FEniCS. O código está apresentado no apêndice C.

A proposta é reproduzir um problema apresentado em [17] que consiste na evolução de um pite, representado na figura 5.3, onde estão representadas as condições de contorno e iniciais. Este é um problema simples e que demonstra a capacidade do modelo de campo de fase para simular o fenômeno de corrosão controlado por ativação e por difusão. O controle desta transição se dá através da calibração do parâmetro  $L = \frac{1}{\beta}$ . Quanto maior o valor de  $L$  mais rápida é a transição entre as fases controladas por ativação e difusão. Podemos notar que não é necessário indicar condição de contorno na interface.

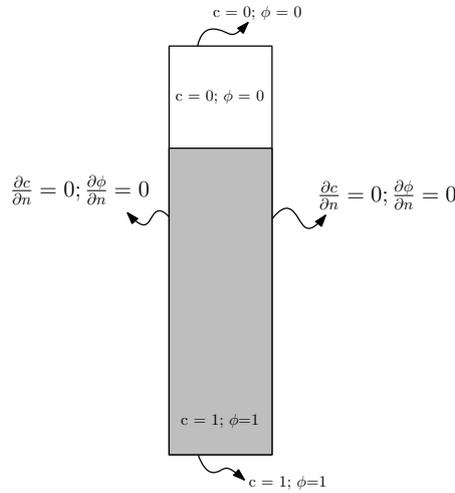


Figura 5.3: Esquema para problema de corrosão. Condição de contorno de Dirichlet  $c = 1$ ,  $\phi = 1$  e  $c = 0$ ,  $\phi = 0$  são aplicadas a superfície inferior e superior, respectivamente. E nas laterais são utilizadas condições de contorno de Neumann ( $\partial c/\partial n=0$ ) e ( $\partial \phi/\partial n=0$ ). *FONTE: Figura adaptada de [17]*

Para este problema podemos encontrar resultados experimentais que estão reproduzidos em [14] junto com sua solução analítica. A solução para ele utilizando o modelo de campo de fase está no artigo de [17] e é consistente com estas soluções, como podemos ver na figura 5.4.

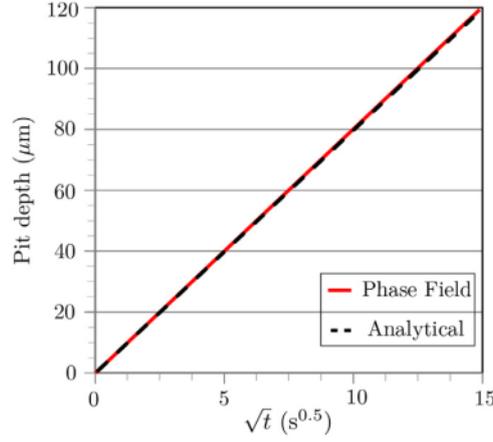


Figura 5.4: Comparação entre o resultado do modelo de campo de fase e da solução analítica obtido em [17]. *Fonte:[17]*

Na simulação deste problema as equações 5.10 e 5.11 foram introduzidas em sua forma fraca, respectivamente como:

$$\int \dot{\phi} v dx = -L \int 2A(c + c_{le}[h(\phi) - 1] - h(\phi)) \frac{dh(\phi)}{d\phi} (c_{le} - 1) v dx - Lw \int \frac{dg(\phi)}{d\phi} v dx - L\alpha_\phi \int \frac{d\phi}{dx} \frac{dv}{dx} dx \quad (5.20)$$

$$\int \dot{c} q dx = -D \int \frac{dc}{dx} \frac{dq}{dx} dx + 2D(c_{le} - 1) \int \frac{d\phi^3}{dx} \frac{dq}{dx} dx - 3D(c_{le} - 1) \int \frac{d\phi^2}{dx} \frac{dq}{dx} dx, \quad (5.21)$$

onde  $v$  e  $q$  são as funções de teste.

## Resultados Obtidos

Em nossa simulação, utilizando os parâmetros encontrados na literatura, foi possível verificar que, embora os resultados obtidos não estejam numericamente consistentes com os encontrados na literatura, o comportamento dos resultados se aproxima do comportamento esperado.

Analisando a evolução da interface através do gráfico 5.5, onde o parâmetro de ordem está representado pela linha contínua vermelha e o  $c'$  pela pontilhada preta, temos que a difusão avança junto com o parâmetro de ordem. O  $c'$  avança até o ponto em que atinge a concentração de saturação (ponto azul no gráfico) e observamos que a interface evolui junto.

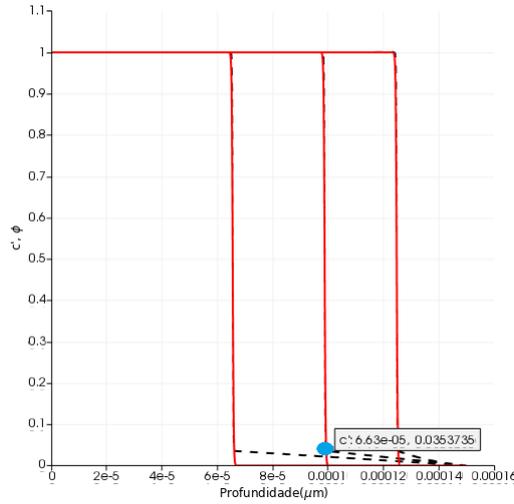


Figura 5.5: Evolução de  $c'$  e  $\phi$  na interface. O ponto marcado corresponde ao valor de  $c_{sat}/c_{solido}$ , indicando que o valor de  $c_{sat}$  foi atingido na interface. *FONTE: Figura de própria autoria.*

Porém, não obtivemos o resultado esperado na reprodução do resultado obtido no gráfico 5.4. Pudemos observar apenas uma tendência no resultado que aumentando o valor do parâmetro  $L$  a solução tende a ficar próxima da solução analítica, como mostra a figura 5.6.

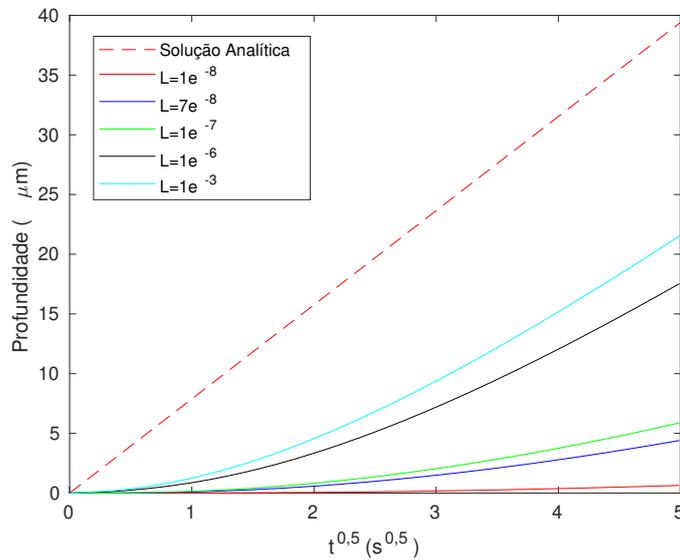


Figura 5.6: Gráfico comparando a solução analítica do problema com os resultados das simulações realizadas. *FONTE: Figura de própria autoria.*

Sendo assim, ainda é necessário ajustar os parâmetros para que o resultado do modelo seja compatível com a solução analítica e experimental. E só depois, diante de resultados consistentes com a literatura, incluir os efeitos mecânicos.

# Capítulo 6

## Conclusões e Discussões

A análise que foi apresentada nesta dissertação propôs uma equação para o cálculo da concentração de saturação com a introdução de efeitos mecânicos que são capazes de influenciar no processo de dissolução. Como ponto de partida tomamos o problema de corrosão por pite. No entanto, foi visto que a formulação apresentada pode ser utilizada em outros contextos, para solução de outros problemas que envolvam a dissolução.

Os efeitos mecânicos foram acoplados com a solubilidade por meio da introdução do balanço de forças configuracionais e o problema foi estruturado com base na Termodinâmica do Contínuo. Foi por meio da utilização do balanço de forças configuracionais que obtivemos a condição extra necessária na interface, ou seja, a concentração de saturação. Que no caso mais simples, quando consideramos nulas as forças configuracionais externas, obtemos a equação 6.1 que é utilizada no estudo de solubilidade e foi obtida por Gibbs para uma situação de equilíbrio. Contudo, apesar de termos obtido a solução para um caso simplificado, a estruturação do problema nos permitiria a introdução de outros efeitos tornando o problema mais complexo.

$$\psi_S + \frac{p}{\rho_S} = \mu_{SL} \quad (6.1)$$

A partir deste resultado (equação 6.1), após algumas manipulações, foi possível obter a expressão para a concentração de saturação (equação 6.2), que será utilizada como condição de contorno para equações de governo da tabela 6.1.

$$\frac{c_{sat}}{c_p} = \exp\left(\frac{(\Delta\psi_S + p\Delta\nu_S)M_{SL}}{RT}\right) \quad (6.2)$$

A solução destas equações nos permitiu encontrar a taxa com a qual a interface estaria variando e através dos exemplos dados foi possível verificar, mesmo que de forma qualitativa, a influência do estado de tensões na taxa de dissolução. Chegando a conclusão que em pontos onde há uma maior concentração de tensão, a

Tabela 6.1: Equações de governo

|              | Equação   |
|--------------|---|
| No sólido    | $\dot{c}_S = 0$<br>$\text{div}\mathbf{T}_S = 0$       |
| Na solução   | $\dot{c} - D\nabla^2 c = 0$                           |
| Na interface | $D\text{grad}c \cdot \mathbf{m} - (1 - c_{sat})V = 0$ |

concentração de saturação será maior aumentando assim a taxa de propagação da interface. Ou seja, a dissolução ocorre mais rápido em pontos de concentração de tensão.

Para o modelo de campo de fase os resultados não convergiram com os resultados encontrados na literatura. Foram encontradas dificuldades no ajuste dos parâmetros para a simulação.

Sendo assim, como sugestões para continuidade deste trabalho, outros efeitos que influenciem no processo de dissolução podem ser inseridos no modelo apresentado. Outra sugestão é utilizar o conceito do balanço de forças configuracionais, introduzido para obtenção da equação 6.2, para mostrar a equivalência entre os modelos de campo de fase e de interface bem definida. Dessa forma será possível relacionar os parâmetros do modelo de campo de fase e melhor definí-los.

Por fim, ao se conseguir relacionar os modelos de interface bem definida com o modelo de campo de fase, ajustando os parâmetros do modelo será possível incluir os efeitos mecânicos também no modelo de campo de fase. E então simular o problema utilizando o modelo de campo de fase que é computacionalmente mais vantajoso.

# Referências Bibliográficas

- [1] FERREIRA, A. B. D. H. “Dicionário do Aurélio online”. 2012.
- [2] RICE, R., DO, D. “Dissolution of a solid sphere in an unbounded, stagnant liquid”, *Chemical engineering science*, v. 61, n. 2, pp. 775–778, 2006.
- [3] HRISTOV, J. “Lifetime of a soluble solid particle in a stagnant medium: approximate analytical modelling involving fractional (half-time) derivatives”, *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 15, n. 3, pp. 74–77, 2013.
- [4] VERMOLEN, F., JAVIERRE, E., VUIK, C., et al. “A three-dimensional model for particle dissolution in binary alloys”, *Computational materials science*, v. 39, n. 4, pp. 767–774, 2007.
- [5] TSURU, T. “Anodic dissolution mechanisms of metals and alloys”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 146, n. 1-2, pp. 1–14, 1991.
- [6] SHARLAND, S. “A review of the theoretical modelling of crevice and pitting corrosion”, *Corrosion science*, v. 27, n. 3, pp. 289–323, 1987.
- [7] NGUYEN, T., BOLIVAR, J., SHI, Y., et al. “A Phase field method for modelling anodic dissolution induced stress corrosion crack propagation”, *Corrosion Science*, 2017.
- [8] KORIN, N., KANAPATHIPILLAI, M., MATTHEWS, B. D., et al. “Shear-activated nanotherapeutics for drug targeting to obstructed blood vessels”, *Science*, v. 337, n. 6095, pp. 738–742, 2012.
- [9] BRUNEAU, M., BENNICI, S., BRENDLE, J., et al. “Systems for stimuli-controlled release: Materials and applications”, *Journal of Controlled Release*, 2018.
- [10] THORNTON, K., ÅGREN, J., VOORHEES, P. “Modelling the evolution of phase boundaries in solids at the meso-and nano-scales”, *Acta Materialia*, v. 51, n. 19, pp. 5675–5710, 2003.

- [11] PROVATAS, N., ELDER, K. *Phase-field methods in materials science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [12] FRANKEL, G. “Pitting corrosion of metals a review of the critical factors”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, n. 6, pp. 2186–2198, 1998.
- [13] SARKAR, S., WARNER, J. E., AQUINO, W. “A numerical framework for the modeling of corrosive dissolution”, *Corrosion Science*, v. 65, pp. 502–511, 2012.
- [14] SCHEINER, S., HELLMICH, C. “Stable pitting corrosion of stainless steel as diffusion-controlled dissolution process with a sharp moving electrode boundary”, *Corrosion science*, v. 49, n. 2, pp. 319–346, 2007.
- [15] SCHEINER, S., HELLMICH, C. “Finite volume model for diffusion- and activation-controlled pitting corrosion of stainless steel”, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 198, n. 37-40, pp. 2898–2910, 2009.
- [16] MAI, W., SOGHRATI, S. “A phase field model for simulating the stress corrosion cracking initiated from pits”, *Corrosion Science*, v. 125, pp. 87–98, 2017.
- [17] MAI, W., SOGHRATI, S., BUCHHEIT, R. G. “A phase field model for simulating the pitting corrosion”, *Corrosion Science*, v. 110, pp. 157–166, 2016.
- [18] KIM, S. G., KIM, W. T., SUZUKI, T. “Phase-field model for binary alloys”, *Physical review e*, v. 60, n. 6, pp. 7186, 1999.
- [19] MAI, W., SOGHRATI, S. “New phase field model for simulating galvanic and pitting corrosion processes”, *Electrochimica Acta*, v. 260, pp. 290–304, 2018.
- [20] GURTIN, M. E. *Configurational forces as basic concepts of continuum physics*, v. 137. Springer Science & Business Media, 1999.
- [21] LEHNER, F., BATAILLE, J. “Nonequilibrium thermodynamics of pressure solution”, *Pure and Applied Geophysics*, v. 122, n. 1, pp. 53–85, 1984.
- [22] GURTIN, M. E., FRIED, E., ANAND, L. *The mechanics and thermodynamics of continua*. Cambridge University Press, 2010.

- [23] GURTIN, M. E. “Generalized Ginzburg-Landau and Cahn-Hilliard equations based on a microforce balance”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 92, n. 3-4, pp. 178–192, 1996.
- [24] FRIED, E., GURTIN, M. E. “Coherent solid-state phase transitions with atomic diffusion: a thermomechanical treatment”, *Journal of Statistical Physics*, v. 95, n. 5-6, pp. 1361–1427, 1999.
- [25] ABEYARTNE, R. “Continuum Mechanics Volume II of Lecture Notes on The Mechanics of Elastic Solids Cambridge, http”, *web. mit.edu/abeyartne/lecture\_notes.html*, v. 11, 2012.
- [26] XU, Z., MEAKIN, P. “Phase-field modeling of solute precipitation and dissolution”, *The Journal of chemical physics*, v. 129, n. 1, pp. 014705, 2008.
- [27] PATERSON, M. “Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications”, *Reviews of Geophysics*, v. 11, n. 2, pp. 355–389, 1973.
- [28] JOKISAARI, A., VOORHEES, P. W., GUYER, J. E., et al. “Benchmark problems for numerical implementations of phase field models”, *Computational Materials Science*, v. 126, pp. 139–151, 2017.
- [29] KOBAYASHI, R. “Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 63, n. 3-4, pp. 410–423, 1993.
- [30] ISHIGURO, Y., TSUKADA, Y., KOYAMA, T. “Phase-field simulation of spinodal decomposition and its effect on stress-induced martensitic transformation in Ti-Nb-O alloys”, *Computational Materials Science*, v. 151, pp. 222–230, 2018.
- [31] MOELANS, N., BLANPAIN, B., WOLLANTS, P. “An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution”, *Calphad*, v. 32, n. 2, pp. 268–294, 2008.
- [32] ANSARI, T. Q., XIAO, Z., HU, S., et al. “Phase-field model of pitting corrosion kinetics in metallic materials”, *npj Computational Materials*, v. 4, n. 1, pp. 38, 2018.

# Apêndice A

## Deduções

Tendo a relação:

$$[\psi] + p \left[ \frac{1}{\rho} \right] - \mu[c] = 0 \quad (\text{A.1})$$

Abrindo os termos termos de salto:

$$\psi_S - \psi_F + p \left( \frac{1}{\rho_S} - \frac{1}{\rho_F} \right) - \mu(c_S - c) = 0, \quad (\text{A.2})$$

onde  $\mu = \mu_{SL} - \mu_L$ ,  $c_S = 1$  e  $c = c_{SL} - c_L$ .

Sendo assim,

$$\psi_S - \psi_F + p \left( \frac{1}{\rho_S} - \frac{1}{\rho_F} \right) - (\mu_{SL} - \mu_L)(1 - c_{SL}) = 0. \quad (\text{A.3})$$

Lembrando que numa solução binária a relação 3.39 é válida. A expressão anterior será reescrita como:

$$\psi_S - \psi_F + \frac{p}{\rho_S} - \frac{p}{\rho_F} - \mu_{SL} + \mu_{SL}c_{SL} + \mu_Lc_L = 0. \quad (\text{A.4})$$

Utilizando a relação de Gibbs encontrada em 3.38 encontramos:

$$\psi_S + \frac{p}{\rho_S} = \mu_{SL} \quad (\text{A.5})$$

# Apêndice B

## Implementação no COMSOL

Os exemplos apresentados no capítulo 4 foram implementados no COMSOL e seguiram a seguinte lógica de implementação:

**Passo 1:** Seleção das físicas que serão utilizadas para solução do problema. Nos exemplos resolvidos utilizamos as seguintes físicas: *Solid Mechanics* e *Transport of Diluted Species*.

**Passo 2:** Desenhar a geometria desejada. No caso do exemplo de geometria complexa importamos o arquivo disponível em <https://www.laserdesign.com/bracket-3d-scan>.

**Passo 3:** Definir as propriedades do sólido e as variáveis do problema.

**Passo 4:** Definir condições de contorno e inicial para o problema elástico e de difusão.

**Passo 5:** Escolher a malha.

**Passo 6:** Selecionar o estudo em dois passos, estacionário e dependente do tempo. O objetivo é primeiro resolver o problema elástico que é estacionário e com os resultados de tensão calcular o  $c_{sat}$ . Com isso, resolver o problema de difusão que é dependente do tempo.

# Apêndice C

## Implementação no *FEniCS*

Os parâmetros para implementação foram obtidos em [17]. E estão reproduzidos na tabela C.1

Tabela C.1: Parâmetros para simulação

| Parâmetro    | Interpretação física                    | Valor          |
|--------------|---|----------------|
| $\sigma$     | Energia interfacial                     | $10J/m^2$      |
| $l$          | Espessura da interface                  | $1\mu m$       |
| $D$          | Coefficiente de difusão                 | $8,5e-10m^2/s$ |
| $L$          | Parâmetro cinético da interface         | $2m^3/(Js)$    |
| $A$          | Curvatura da densidade de energia livre | $5,35e^7J/m^3$ |
| $c_{solido}$ | Concentração do sólido                  | $143mol/l$     |
| $c_{sat}$    | Concentração de saturação               | $5,1mol/l$     |

Embora o valor de  $L$  sugerido pelo artigo para encontrar a solução compatível com a solução analítica seja o exposto na tabela acima, não conseguimos obter resultados para este valor de parâmetro.

Nossa implementação no FEniCS está transcrita a seguir:

```
from fenics import*
# Malha
mesh = IntervalMesh(2200, 0, 150E - 6)
V1 = FiniteElement("CG", mesh.ufl_cell(), 1)
V2 = FiniteElement("CG", mesh.ufl_cell(), 1)
ME = FunctionSpace(mesh, MixedElement([V1, V2]))

# Função de avaliação
# Função de teste
q, p = TestFunctions(ME)

# Parâmetros do problema
## Coeficiente de difusão
```

```

D = 8.5E - 10
##Curvatura
A = 5.35E7
## Coeficiente cinético
L = 1E - 8
## Tensão superficial
sigma = 10
## Espessura da interface
l = 1E - 6
## Constantes
alpha = 2.94
c_solid = 143
c_sat = 5.1
c_le = c_sat/c_solid

alpha_phi = (sqrt(2) * sigma * l)/(8 * alpha)
w_ = (sigma * alpha * sqrt(2))/(l * 4)

# Definição das condições de contorno
tol = 1E - 14
def top(x) :
return near(x[0], 150E - 6, tol)
def bottom(x) :
return near(x[0], 0, tol)
bc1 = DirichletBC((ME.sub(0)), Constant((0.)), top) # condição de contorno
para c
bc2 = DirichletBC((ME.sub(1)), Constant((0.)), top) # condição de contorno
para phi
bc3 = DirichletBC((ME.sub(1)), Constant((1.)), bottom) # condição de contorno
para phi
bc4 = DirichletBC((ME.sub(0)), Constant((1.)), bottom) # condição de contorno
para c
bcs = [bc1, bc2, bc3, bc4]

# FUNCOES
# Função h(phi)
def H(y) :
return - 2. * y * *3 + 3. * y * *2
# Função g(phi)

```

```

def G(y) :
return(1. - y) ** 2 * y ** 2
# Derivada da função h(φ)
def derH(y) :
return 6. * (y - y ** 2)
# Derivada da função g(φ)
def derG(y) :
return 2. * y * (1. - y) * (1. - 2. * y)

# Guardar valores para o cálculo de w e para o valor anterior w0
w = Function(ME)
w0 = Function(ME)

# Condições iniciais
tol = 1E - 14
c_0 = Expression("x[0] <= 125E - 6 + tol?1 : 0", tol = tol, degree = 1)
phi_0 = Expression("x[0] <= 125E - 6 + tol?1 : 0", tol = tol, degree = 1)
a0 = interpolate(c_0, ME.sub(0).collapse())
b0 = interpolate(phi_0, ME.sub(1).collapse())
assign(w0, [a0, b0])

# Separação das variáveis das listas
c, phi = split(w)
c0, phi0 = split(w0)

# Transiente
dt = 1.0E - 4
t = float(dt)
Tf = 250000 * dt

# Forma fraca
F = +D * inner(grad(c)[0], grad(q)[0]) * dx
- 6. * D * (c.le - 1.) * inner(phi * (phi - 1.) * grad(phi)[0], grad(q)[0]) * dx
+ inner((2 * L * A * (c + c.le * (H(phi) - 1.) - H(phi)) * derH(phi) * (c.le - 1.)), p) * dx
+ L * alpha_phi * inner(grad(phi)[0], grad(p)[0]) * dx
+ L * w_ * inner(derG(phi), p) * dx
+ inner(((phi - phi0)/dt), p) * dx
+ inner(((c - c0)/dt), q) * dx

```

```

# Pós-processamento no Paraview
folder0 = "L_18/c.pvd"
folder1 = "L_18/phi.pvd"
file0 = File(folder0)
file1 = File(folder1)

# Loop no tempo
contador = 0
while t <= Tf + DOLFIN_EPS :
    solve(F == 0, w, bcs) # Resolver pelo default, Newton
    w0.assign(w) # Copiar para w0 para o passo seguinte
    t+ = float(dt) # Somar dt a t para o while
    contador+ = 1 # Passo
    if not contador%1000 :
        file0 << w.sub(0), t # Grava os resultados de c para o Paraview
        file1 << w.sub(1), t # Grava os resultados de  $\phi$  para o Paraview

```