

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



Formulación de métodos numéricos para
problemas termomecánicos con transporte
de masa

TESIS DOCTORAL

Presentada para optar al título de Doctor por:

Ángel Ortiz-Toranzo Morais
Ingeniero Industrial

Madrid, 2024



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales

Doctorado en Ingeniería Mecánica

**Formulación de métodos numéricos para
problemas termomecánicos con transporte
de masa**

TESIS DOCTORAL

Presentada para optar al título de Doctor por:

Ángel Ortiz-Toranzo Morais
Ingeniero Industrial

Bajo la dirección de:
Dr. Ignacio Romero Olleros

Madrid, 2024

Título: Formulación de métodos numéricos para problemas termomecánicos con transporte de masa

Autor: Ángel Ortiz-Toranzo Morais

Programa de Doctorado: Doctorado en Ingeniería Mecánica

Dirección de Tesis:

Ignacio Romero Olleros, Catedrático de Universidad, Universidad Politécnica de Madrid

Revisores Externos:

Tribunal de Tesis:

Fecha de Defensa de Tesis:

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han contribuido de manera en mayor o menor medida a la realización de esta tesis doctoral. En primer lugar, quiero agradecer profundamente a mi Director de Tesis, Ignacio Romero, por su invaluable guía, apoyo continuo y sabios consejos a lo largo de este proyecto. Su dedicación, conocimiento y profesionalidad han sido fundamentales para el éxito de esta investigación.

Asimismo, agradezco a mis compañeros de investigación Juan Luis de Pablos y Eva Andrés a los que siempre les ha sobrado voluntad para ayudarme. A David Portillo, por regalarme una enorme cantidad de tiempo y conocimiento. Todos han hecho de este proceso una experiencia enriquecedora y motivadora.

A mi mujer, mi compañera en la vida, cuya paciencia y comprensión han sido mi mayor fuente de fortaleza. Gracias por creer en mí y apoyarme incondicionalmente, incluso en los momentos más difíciles. A mi hija, por ser una inspiración constante, mi luz en los momentos de oscuridad y por su bondad infinita.

Finalmente, a mis padres, quienes me han brindado siempre su apoyo incondicional. Sus enseñanzas, valores y sacrificios han sido el pilar sobre el cual he construido mi camino. No hay palabras suficientes para expresar mi gratitud por todo lo que han hecho por mí.

Este logro es tan suyo como mío. ¡Gracias a todos!

Abstract

In the present work, framed within the thermo-mechanics of continuous media, a discretization of the thermal-diffusive mechanical problem is presented using the finite element method. The problem considers heat transfer, mass transport, and mechanical equilibrium, taking into account all possible couplings among the intervening fields. Additionally, the formulation is suitable for cases with large deformations.

This type of problem, where the mechanical, thermal, and mass transport fields are strongly interrelated, is recurrent in engineering. Solving these problems is especially complex when deformations are finite. Therefore, numerical approximations are often used to determine all the involved fields, their effects, and their interactions.

The proposed model shows how the constitutive equations derive from a free energy, giving the approach a great generality. The formulation using the finite element method for spatial and temporal discretization of the three coupled problems is described. As a novelty compared to other works, the implementation of the equations is detailed, including all the terms of the linearization necessary for their resolution using the Newton-Raphson method. Additionally, an incremental variational discretization is proposed for this type of three-field coupled problems, the first of its kind. This latter formulation is of interest for the mathematical analysis of the problem, leading as well to extremely efficient implementations.

The obtained formulation is used to simulate several different problems. First, it is applied to elastomeric gel problems. Then, it is employed in an example related to lithium-ion batteries, considering the ion diffusion processes in the anode that deform it, causing thermal and stress field variations. Finally, an example of hydrogen diffusion in solids is presented. In this last example, the CPU time per iteration is compared as a function of mesh size using the standard and variational formulations, illustrating the performance advantages of the variational formulation, which produces symmetric

tangents in all cases, reducing computational costs.

The thesis presents the theoretical foundations for the description of thermo-diffusive-mechanical problems in continuous media and their numerical approximation. This framework, along with the details provided for the implementation of its equations, will be useful in future finite element formulations to solve this type of problems, unifying and complementing the information available in the literature.

Resumen

En el presente trabajo, enmarcado en la termo-mecánica de medios continuos, se presenta una discretización del problema térmico-difusivo mecánico mediante el método de los elementos finitos. El problema contempla la transmisión de calor, el transporte de masa y el equilibrio mecánico, considerando todos los acoplamientos posibles. Además, la formulación es adecuada para casos con grandes deformaciones.

Este tipo de problemas, donde el campo mecánico, térmico y de transporte de masa están fuertemente interrelacionados, es recurrente en ingeniería. Resolver estos problemas es especialmente complejo cuando las deformaciones son significativas. Por ello, se suelen utilizar aproximaciones numéricas que permiten determinar todos los campos involucrados, sus efectos y sus interacciones.

El modelo planteado muestra cómo las ecuaciones constitutivas derivan de una energía libre, otorgando al planteamiento una gran generalidad. Se describe la formulación por el método de los elementos finitos para una discretización espacial y temporal de los tres problemas acoplados. Como novedad respecto a otros trabajos, se detalla la implementación de las ecuaciones, incluyendo todos los términos de la linealización necesaria para su resolución mediante el método de Newton-Raphson. Además, se propone una discretización incrementalmente variacional para este tipo de problemas acoplados de tres campos, el primero que se conoce para este tipo de problemas. Esta segunda formulación es interesante como punto de inicio para análisis matemático y además conduce a implementaciones extremadamente eficientes.

La formulación obtenida se utiliza para simular varios problemas diferentes. Primero, se aplica a problemas de geles elastoméricos. Luego, se emplea en un ejemplo relacionado con baterías de ion litio, considerando los procesos de difusión de iones en el ánodo que lo deforman, provocando variaciones térmicas y del campo de tensiones. Finalmente, se presenta un ejemplo de difusión de hidrógeno en sólidos. En este último ejemplo, se

compara el tiempo de CPU por iteración en función del tamaño de malla utilizando la formulación estándar y la variacional, ilustrando las ventajas de rendimiento de la formulación variacional, que produce tangentes simétricas en todos los casos, reduciendo los costos computacionales.

La tesis se presentan los fundamentos teóricos para la descripción de los problemas termo-difusivo-mecánicos de medios continuos y su aproximación numérica. Este marco, junto con los detalles proporcionados para la implementación de sus ecuaciones, resultarán útiles en futuras formulaciones de elementos finitos para resolver este tipo de problemas, unificando y complementando la información que está disponible en la literatura.

Tabla de Contenido

Agradecimientos	iii
Abstract	iv
Resumen	vi
Lista de Figuras	x
Lista de Tablas	xiii
1 Introducción	1
1.1 Motivación	1
1.2 Objetivos específicos de la tesis	13
1.3 Estructura de la tesis	14
1.4 Contribución científica y académica derivada de la tesis	15
2 El problema termo-difusivo-mecánico con grandes deformaciones	17
2.1 Planteamiento del problema	18
2.1.1 Forma local de las ecuaciones de balance	30
2.1.2 Forma débil de las ecuaciones de balance	34
2.1.3 Ecuaciones constitutivas del material	36
2.1.4 Discretización de las ecuaciones y linealización	40
2.2 Un método incrementalmente variacional	44
3 Resultados	55
3.1 Ejemplo de aplicación: geles elastoméricos	56

3.1.1	Geles elastoméricos con dos campos acoplados	56
3.1.2	Geles elastoméricos con tres campos acoplados	61
3.2	Ejemplo de aplicacion: baterías de ion litio	63
3.2.1	Baterías de ion litio con tres campos apoplados	63
3.3	Ejemplo de aplicación: difusión de hidrógeno en sólidos	66
3.3.1	Difusión en sólidos con tres campos acoplados. Formulación variacional	66
4	Conclusiones	73
4.1	Líneas futuras de investigación	74
	Referencias	77
	Anexos	95

Lista de Figuras

1.1	Comparación de las diferentes tecnologías de baterías en términos de densidad de energía volumétrica y gravimétrica (Tarascon y Armand, 2001).	6
1.2	Previsión de la demanda global de baterías de iones de litio por región geográfica (figura superior) y por aplicación (figura inferior) (Ricci et al., 2023).	8
1.3	Búsqueda en Scopus de artículos relacionados con baterías de ion litio entre los años 2000 y 2023.	9
1.4	El ciclo de vida de la innovación (Ibáñez, 2000). Siendo los momentos señalados los siguientes: T_0 : se presenta una oportunidad. T_P : se percibe la oportunidad. T_B : empieza el proyecto. T_D : se define el concepto de producto. T_F : se empieza a fabricar. T_A : se empiezan a tener los primeros clientes satisfechos. T_{BE} : se recupera la inversión. T_E : extinción del producto.	10
1.5	Fases en el proceso de desarrollo de productos con ingeniería secuencial (Hambali et al., 2009).	11
1.6	Fases en el proceso de desarrollo de productos con ingeniería concurrente (Hambali et al., 2009).	11

1.7	Representación de una celda de una batería de iones de litio durante la carga (izquierda) y durante la descarga (derecha). Los iones de litio se mueven a través del electrolito y cruzan el separador, mientras que los electrones viajan por los colectores de corriente a través del circuito externo (Culverhouse, 2024).	12
2.1	Campo de deformación de un medio continuo.	18
2.2	Definición geométrica del gradiente de deformación.	22
2.3	El modelo de cuerpo deformable.	27
3.1	De arriba a abajo, evolución de la concentración para $t = 0, 300, 600, 900$ s. De izquierda a derecha, geometrías 1, 2 y 3 de la tabla 3.1.	58
3.2	De arriba a abajo, evolución de la tensión de von Mises [Pa] para $t = 0, 300, 600, 900$ s. De izquierda a derecha, geometrías 1, 2 y 3 de la tabla 3.1.	59
3.3	Evolución de la temperatura [K] para $t = 0, 100, 200, 300$ s.	62
3.4	Evolución de la tensión de von Mises [Pa] para $t = 0, 100, 200, 300$ s. Se ha aplicado un factor de escala para apreciar la deformación de los puntos que no están situados en la superficie exterior.	62
3.5	Cuarto de corona cilíndrica: geometría y discretización.	64
3.6	Evolución de la temperatura [K] para $t = 0, 300, 900, 1000$ s	65
3.7	Evolución de la tensión de von Mises [Pa] para $t = 0, 300, 900, 1000$ s	65
3.8	De arriba a abajo, evolución de la magnitud del desplazamiento (mm), de la temperatura (K) y de la concentración mol/mm^3 para $t = 200, 400, 600, 800$ y 1000 s	69

3.9	Tiempo de CPU invertido por iteración en función del tamaño de malla en cálculos de tres campos. Los datos corresponden al tiempo de CPU empleado por la Formulación estándar relativa al tiempo empleado por la solución variacional para la solución del mismo problema (de Romero et al., 2021).	71
-----	--	----

Lista de Tablas

2.1	Recuento ecuaciones e incognitas del problema termo-mecánico con transporte de masa	41
3.1	Dimensiones tubo cilíndrico de diámetro exterior D , altura h y espesor t	61
3.2	Propiedades de material para los ejemplos relativos a geles.	61
3.3	Propiedades material del electrodo para el ejemplo de baterías (Dal y Mieke, 2015 ; Malave, 2014 ; X. Zhang et al., 2020)	66
3.4	Propiedades material utilizado en el ejemplo de difusión en sólidos . . .	67
3.5	Comparación distintos tamaños de malla	70

Capítulo 1

Introducción

En este primer capítulo, se presenta un análisis del estado del arte en el campo de estudio de esta tesis, permitiendo enmarcar el contexto y la relevancia de los temas abordados.

Además se explicarán los motivos fundamentales que han llevado a seleccionar cuidadosamente los ejemplos que se simulan en este trabajo, explicando su pertinencia y capacidad para ilustrar los fenómenos y principios estudiados.

También, se describe la estructura de la tesis. Cada capítulo está diseñado para llevar al lector a través del desarrollo teórico y práctico del trabajo, desde la fundamentación teórica inicial hasta los resultados y conclusiones finales.

Finalmente, se destacará la contribución científica y académica derivada del presente trabajo.

1.1 Motivación

Los problemas de varios campos acoplados que involucran deformación mecánica, transmisión de calor y transporte de masa son trascendentes en multitud de aplicaciones

de tecnología avanzada e ingeniería, tales como las relacionadas con materiales compuestos reforzados con fibras (Gangwar et al., 2024; Pan y Zhong, 2014a, 2014b, 2015), dispositivos de almacenamiento de energía (Brassart y Suo, 2012; Cui et al., 2012; Haftbaradaran y Qu, 2015; Haftbaradaran et al., 2011; Huang y Guo, 2021; Pistorio et al., 2023; M. Wang et al., 2021; X. Zhu et al., 2020), mezclas porosas de geomateriales como por ejemplo el hormigón (Coussy, 2004; Gawin et al., 2006; Hu et al., 2022; Klemczak et al., 2024; Lecampion, 2013; M. Zhang et al., 2024), tejidos biológicos (Ateshian, 2007; Frijns et al., 2003; Peradzyński, 2010), procesos de fragilización del acero por el hidrógeno, importantes para aplicaciones de ingeniería involucradas con el almacenamiento y transporte de petróleo, gas e hidrógeno (Elmukashfi et al., 2020; Gangloff, 2003), estudios relacionados con los geles poliméricos (Brunner et al., 2024; Chester y Anand, 2011; Hong et al., 2008; Romero et al., 2021; Wallmersperger et al., 2004), en el desarrollo de portadores para la administración de fármacos y en el estudio de tejidos (G. Chan y Mooney, 2008), y en otras aplicaciones de la medicina y la biología (Jayakumar et al., 2020; Peppas et al., 2006). El acoplamiento de los campos térmico, químico y mecánico es el común denominador de todos estos problemas y, por lo tanto, son el origen de multitud de estudios, tanto para el desarrollo de nuevos sistemas, optimizados y más robustos, como para predecir el comportamiento y los potenciales problemas que pueden surgir en el ciclo de vida de estructuras y componentes de máquinas.

En los últimos años se han efectuado un buen número de investigaciones sobre los problemas de acoplamiento entre tensiones mecánicas, transporte de masa y campo térmico. Estos problemas pueden ser conceptualizados de forma abstracta como un sólido deformable poroso que actúa de huésped y que se encuentra embebido en líquidos, mezclas gaseosas o átomos o iones de soluto que pueden moverse dentro o fuera del sólido huésped provocando dilatación o contracción y modificación del campo térmico. Existe una amplia literatura referente a los problemas de acoplamiento de dos o más campos, desde las investigaciones de Gibbs sobre la difusión de fluidos en sólidos (Gibbs,

1906), los estudios de Biot sobre el asentamiento de suelos bajo consolidación (análogos en muchos casos al proceso de exprimir agua en un medio poroso elástico (Biot, 1941) seguido de sus estudios sobre problemas termoelásticos y termoviscoelásticos acoplados (Biot, 1956; Biot, 1958)) hasta las investigaciones más recientes sobre geles poliméricos y materiales elastoméricos (Brunner et al., 2024; Chester, 2012; Chester y Anand, 2010; Hong et al., 2008; Romero et al., 2021), materiales porosos (Huyghe y Janssen, 1999; C. Jiang y Zhong, 2023; Keilegavlen et al., 2021; Q.-S. Yang et al., 2010), fenómenos de difusión en los procesos de fragilización de aceros por difusión de hidrógeno (Gobbi et al., 2019; Ogita et al., 2021; Sheng y Prahll, 2021) donde se desarrolla una implementación acoplada del campo mecánico y fenómenos de difusión y tejidos biológicos (Ateshian, 2007; Frijns et al., 2003; Peradzyński, 2010).

Por otra parte, impulsado por el desarrollo y mejora de baterías y celdas de combustible, el problema de la difusión en sólidos acoplado con el comportamiento mecánico y térmico ha sido también profusamente estudiado (Haftbaradaran y Qu, 2014, 2015; Malaeke y Asghari, 2023; Swaminathan y Qu, 2007; Swaminathan et al., 2007; R. Wang et al., 2024; Y. Wu y Guo, 2021; X. Zhu et al., 2020), siendo el daño que produce el proceso de litación en los electrodos el principal escollo en el desarrollo de baterías y uno de los retos tecnológicos existentes para desarrollar baterías con larga vida útil y gran capacidad energética (Choi et al., 2012).

Todas estas aplicaciones, y otras no mencionadas, demandan el uso de métodos numéricos para poder obtener soluciones aproximadas. Su objetivo es comprender y diseñar sistemas robustos y que tengan en cuenta todas las posibles interacciones entre los campos que modelan, sin ignorar aquellas que — obviadas en simplificaciones habituales — puedan ser de relevancia.

Dada la complejidad de las ecuaciones completas del problema termo-mecánico-difusivo, su aproximación numérica no está exenta de complicaciones. Es habitual, por ejemplo, ignorar algunos de los efectos de acoplamiento, sobre todo si estos son débiles o no se

dispone de datos experimentales para la calibración de los modelos constitutivos. Estas simplificaciones, justificadas a menudo por razones prácticas, destruyen inadvertidamente la estructura termodinámica del problema. Si bien las consecuencias de estas desviaciones pueden ser pequeñas, pueden también ser origen de errores de bulto que los modelos excesivamente simplistas no pueden capturar.

Motivado por las razones aducidas, en esta tesis doctoral se presentan nuevos métodos numéricos que permiten aproximar la solución de problemas termo-mecánico-difusivos en el rango no lineal y de grandes deformaciones, incluyendo todos los posibles acoplamientos y en base a un formalismo termodinámico que fundamente las ecuaciones de evolución del problema. Para ello, se presentarán con detalle la derivación (a partir de principios termodinámicos) las leyes de balance y relaciones constitutivas. Después, se describirá la discretización por elementos finitos del problema acoplado de tres campos, mecánico, térmico y transporte de masa, en el rango no lineal de deformación, teniendo en cuenta todos los acoplamientos posibles entre los campos y considerando procesos inelásticos en el comportamiento mecánico. Para poder modelar procesos transitorios, se estudiará también la discretización temporal de los problemas correspondientes, aunque ignorando los efectos inerciales en la ecuación de balance de cantidad de movimiento pues sus escalas son, normalmente, mucho más pequeñas que las escalas de tiempo del transporte de masa y calor.

En aras de destacar la generalidad y flexibilidad del modelo planteado en el presente estudio, se presentarán tres ejemplos de aplicación en los que la interrelación entre temperatura, difusión de masa y deformación resultan especialmente relevantes, en primer lugar simulando el comportamiento de geles elastoméricos, en segundo lugar aplicándolo a baterías y por último un ejemplo de difusión de hidrógeno en sólidos.

Los geles elastoméricos presentan unas características que les hacen especialmente útiles en gran número de campos científicos debido a sus propiedades que incluyen una alta capacidad de hinchamiento al absorber un fluido, no toxicidad, biodegradabilidad

y biocompatibilidad . En biotecnología y medicina, los geles elastoméricos se investigan para ser utilizados en dispositivos médicos, sistemas de liberación controlada de fármacos y el prótesis (J. Wu et al., 2024, W. Jiang et al., 2022). En ingeniería de tejidos biológicos el interés en los hidrogeles ha aumentado significativamente a lo largo de los años debido a su alto contenido de agua y su facilidad de síntesis para producir estructuras de similares al tejido natural (Ghanbari et al., 2022, Maharjan et al., 2021). Así mismo, hay estudios relativos al uso de los geles como apósitos para heridas y materiales antibacterianos (J. Zhu et al., 2018). En las industrias del petróleo y el gas, se pueden aplicar para aumentar la recuperación mejorada de petróleo (EOR) y para controlar la generación de agua no deseada en pozos (Asadizadeh et al., 2021, Rajaei et al., 2017, Bhavsar et al., 2008). También se pueden utilizar en el desarrollo de dispositivos microfluídicos (Beebe et al., 2000, Olaizola-Rodrigo et al., 2024, K. Liu et al., 2024). Desde la perspectiva de la presente tesis, los geles no solo resultan interesantes por su capacidad de hincharse al absorber un fluido, si no que hay muchos de estudios relativos a geles termosensibles (Chen et al., 2024, Anggelia et al., 2024, Daneshvar et al., 2024) en los que existe una dependencia mutua entre su capacidad de absorción y la temperatura, resultando idóneos como ejemplo de aplicación de modelos como el que se plantea en el presente estudio.

De todos los desafíos tecnológicos en los que los que está presente el acoplamiento de los campos termo-quimo-mecánicos, la aplicación al caso de baterías se ha considerado especialmente relevante en el presente trabajo fundamentalmente por tres motivos.

El primer motivo, es que probablemente se trate del problema de acoplamiento de transporte de masa y de deformación mecánica en el que el la incorporación adicional del acoplamiento térmico resulta más trascendente. No sólo la fractura mecánica del ánodo (D. Wang et al., 2005, Christensen y Newman, 2006) y los cambios morfológicos (Takamura et al., 2004, C. K. Chan et al., 2008) asociados a los procesos cíclicos de carga y descarga de baterías suponen un reto tecnológico, si no que también es un problema igualmente presente la generación de calor (X. Zhang et al., 2008b, G. Liu et al., 2014).

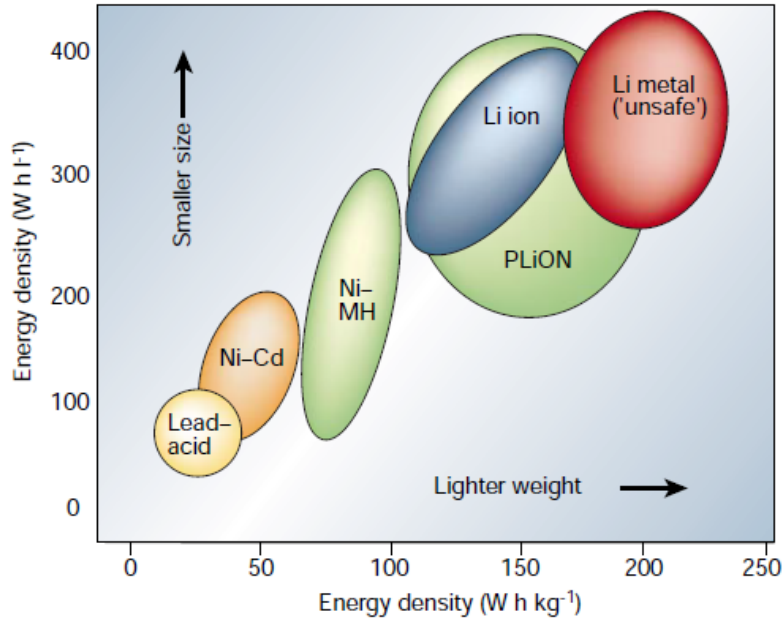


Figura 1.1: Comparación de las diferentes tecnologías de baterías en términos de densidad de energía volumétrica y gravimétrica (Tarascon y Armand, 2001).

Pero es más, la variación en las condiciones térmicas tiene impacto en el funcionamiento de las baterías (Ouyang et al., 2019, Ma et al., 2018). En segundo motivo, es que el desarrollo de baterías cada vez más eficientes es un objetivo especialmente importante en el momento actual. De todas las tecnologías existentes (figura 1.1) las baterías de ión-litio se caracterizan por su alta densidad de energía.

Con el auge de de los vehículos que utilizan tecnologías eléctricas, las baterías de ion litio se han convertido en el estándar empleado para la motorización de estos vehículos (Armand y Tarascon, 2008; Martins et al., 2021; Opitz et al., 2017; Scrosati y Garche, 2010; Stampatori et al., 2020; Thakur et al., 2020; Whittingham, 2008, 2012; Xu et al., 2023; Zubi et al., 2018a), además de ser los sistemas de almacenamiento más utilizados para equipos eléctricos y electrónicos de tamaño reducido (Armand et al., 2020; Armand y Tarascon, 2008; Morita et al., 2021; Tarascon y Armand, 2001; Whittingham, 2008), componentes microelectrónicos autoalimentados e implantes biomédicos (Hassija et al., 2021; Li y Bashirullah, 2007; Tarascon y Armand, 2001; S. Wang et al., 2022; Y. Wang

et al., 2015), aplicaciones en el ámbito aeroespacial (Clarke y Alonso, 2021; Zubi et al., 2018a). Adicionalmente, las baterías de ion litio, se utilizan en redes de distribución, nivelación de carga y energía renovables (Román y Coello, 2008; Stecca et al., 2020), pudiendo considerarse que son una tecnología con un papel clave para conseguir un futuro energético más limpio (Goodenough et al., 2007; Krishnan y Gopan, 2024).

De cara a los próximos años, los objetivos de descarbonización de la UE contemplan proyecciones detalladas sobre el aumento de la generación de energía renovable, la expansión de la red eléctrica, la adición de capacidades de almacenamiento de energía, y la electrificación del transporte por carretera, entre otros (Moss et al., 2011). Cabe destacar el papel que pueden desempeñar las baterías de ión-litio en la reducción de emisiones de carbono y la contribución a la sostenibilidad energética suscitado por su papel dominante en la electrificación del transporte rodado, pero también en su papel potencial para apoyar la integración en las redes eléctricas de las fuentes de energía renovables.

En el año 2022, hubo una demanda mundial de energía de baterías de iones de litio de aproximadamente 700 GWh. El país con una demanda mayor fue China, con aproximadamente de 370 GWh, seguido de la UE y EE.UU., con en torno a 150 y 120 GWh, respectivamente (Fleischmann et al., 2023).

En los últimos años, la demanda está creciendo de forma exponencial, como se muestra en la Figura (1.2). Se pronostica que el requerimiento mundial de energía derivada de baterías de litio llegará a aproximadamente 50 TWh en 2040, de los que el sector de la movilidad eléctrica se prevé requerirá 30 TWh. Este incremento supone la introducción de numerosas baterías en el mercado, lo que conlleva un aumento en la demanda de materias primas esenciales (Ricci et al., 2023). Estas previsiones halagüeñas para las baterías de iones de litio suscitan un interés investigador creciente. Con fecha 28 de julio de 2024 se accedió a la base de datos Scopus (<https://www.scopus.com/>) para recopilar datos bibliográficos deseados para realizar la revisión sistemática de la

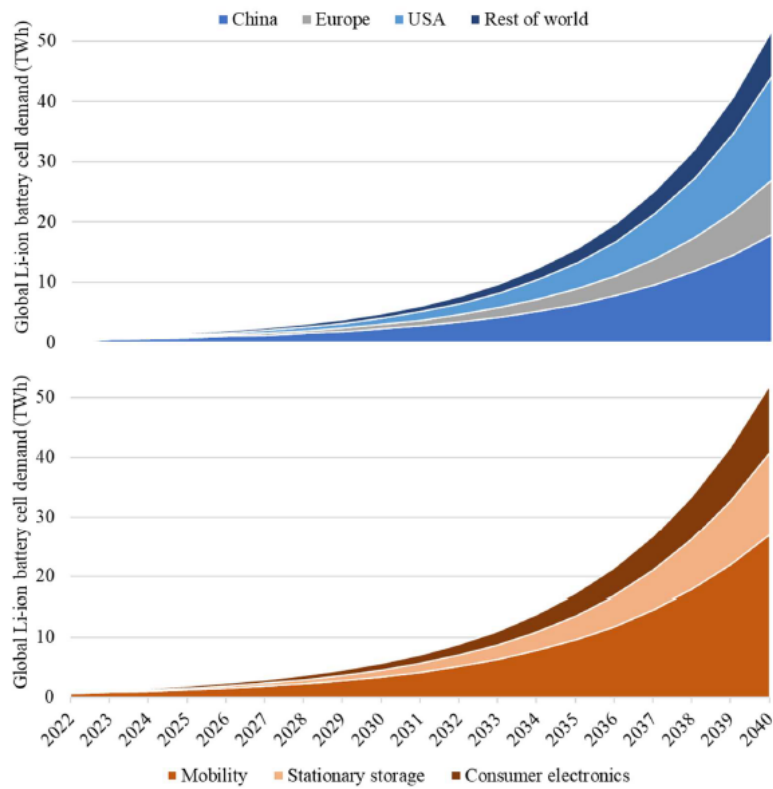


Figura 1.2: Previsión de la demanda global de baterías de iones de litio por región geográfica (figura superior) y por aplicación (figura inferior) (Ricci et al., 2023).

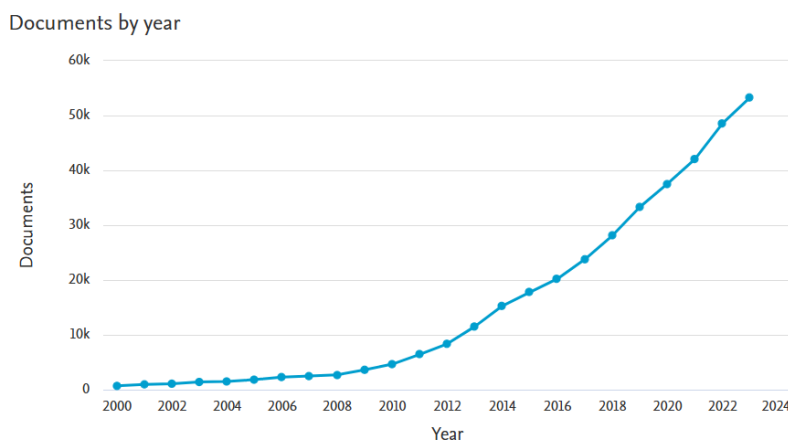


Figura 1.3: Búsqueda en Scopus de artículos relacionados con baterías de ion litio entre los años 2000 y 2023.

literatura y el análisis bibliométrico de este estudio. La selección de Scopus como fuente para recuperar artículos relevantes para este estudio se debe a su conocida base de datos indexada que contiene una gran cantidad de citas, resúmenes, artículos, revistas, artículos de conferencias y libros. Las palabras clave seleccionadas en la búsqueda bibliográfica incluyen las palabras “battery” y “lithium-ion” con fechas desde el año 2000 hasta el año 2023, obteniéndose los datos de la figura (1.3).

El tercer motivo es que las simulaciones mediante métodos numéricos pueden resultar de gran ayuda en el proceso de desarrollo de baterías cada vez más duraderas y eficientes. En la actualidad el “time to market” o tiempo de ciclo de la innovación ($TA - T_0$ en la figura 1.4, Ibáñez, 2000) es un factor definitivo en la subsistencia empresarial en mercados en constante evolución. Especialmente dinámicos resultan los mercados correspondientes a la electrónica portátil y el mercado de automoción con el desarrollo de vehículo eléctrico. En ambos las baterías son un componente clave.

Tanto en el sector de automoción (Gao et al., 2000), principal mercado de las baterías de litio en la actualidad (Zubi et al., 2018b), como en el de electrónica de gran consumo y en el propio desarrollo de baterías de litio (Cicconi y Kumar, 2023), se utilizan procesos de desarrollo de producto basados en ingeniería concurrente, para reducir el

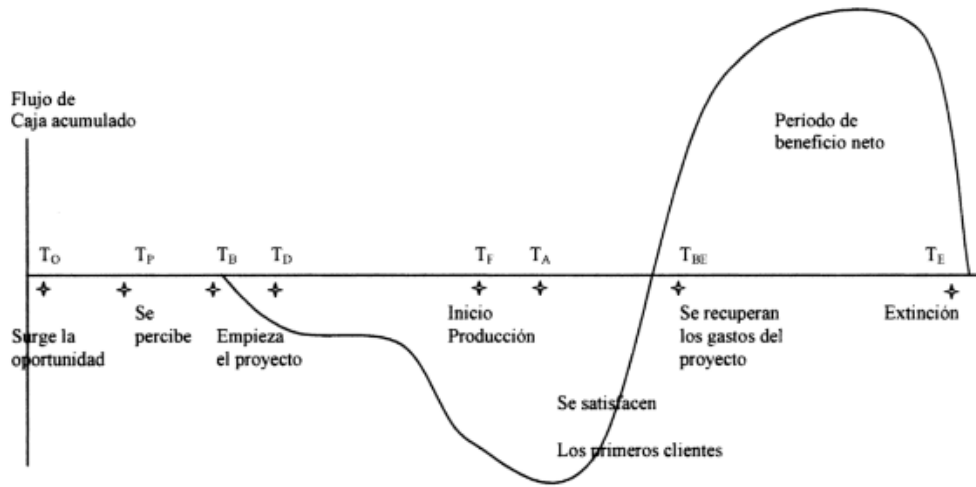


Figura 1.4: El ciclo de vida de la innovación (Ibáñez, 2000). Siendo los momentos señalados los siguientes: T_0 : se presenta una oportunidad. T_P : se percibe la oportunidad. T_B : empieza el proyecto. T_D : se define el concepto de producto. T_F : se empieza a fabricar. T_A : se empiezan a tener los primeros clientes satisfechos. T_{BE} : se recupera la inversión. T_E : extinción del producto.

tiempo total de entrega mediante la superposición de actividades (ver figura 1.6), en lugar de efectuarlas de forma secuencial (ver figura 1.5).

El tiempo del proyecto de desarrollo es el intervalo $T_F - T_B$ (ver figura (Ibáñez, 2000)), siendo T_F el momento en que se empieza a fabricar el producto. Parte de este tiempo se invierte en el desarrollo y prueba de prototipos, el cual puede verse reducido con la utilización de un software de simulación que permita predecir el comportamiento de determinadas formas geométricas, materiales, etc. en muy corto espacio de tiempo, favoreciéndose la puesta en marcha de procesos concurrentes durante la fase de diseño y adelantando la puesta en producción y por ende la puesta en el mercado y el tiempo T_{BE} que es el tiempo en que se recupera la inversión (Break-even point o umbral de rentabilidad). Además se minimiza la asunción de riesgos inherentes a la superposición de actividades dependientes (Bogus et al., 2011).

Además, la simulación de métodos numéricos, permite obtener predicciones en el comportamiento, variando geometrías, modificando propiedades físico-químicas de

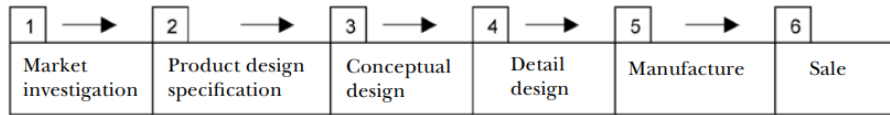


Figura 1.5: Fases en el proceso de desarrollo de productos con ingeniería secuencial (Hambali et al., 2009).

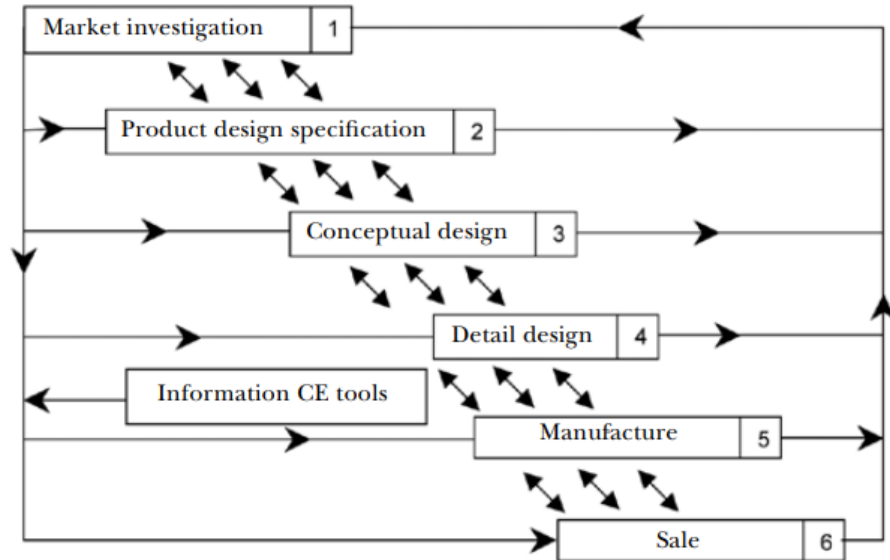


Figura 1.6: Fases en el proceso de desarrollo de productos con ingeniería concurrente (Hambali et al., 2009).

materiales, etc. en base a las ecuaciones que rigen el fenómeno físico, sin necesidad de contar con datos históricos.

Una batería de iones de litio está compuesta por celdas electroquímicas conectadas en serie o en paralelo. Una celda es la unidad mínima de una batería con capacidad para convertir energía química en eléctrica mediante reacciones electroquímicas. Cada celda se compone de cuatro elementos fundamentales principales: un electrodo positivo o cátodo, un electrodo negativo o ánodo, el electrolito y un separador que se encarga de impedir el flujo de electrones permitiendo el paso de iones de litio. Esta estructura puede verse en la figura (1.7). Durante el proceso de descarga de la celda en el ánodo se produce una reacción de oxidación que tiene como resultado la liberación de iones de

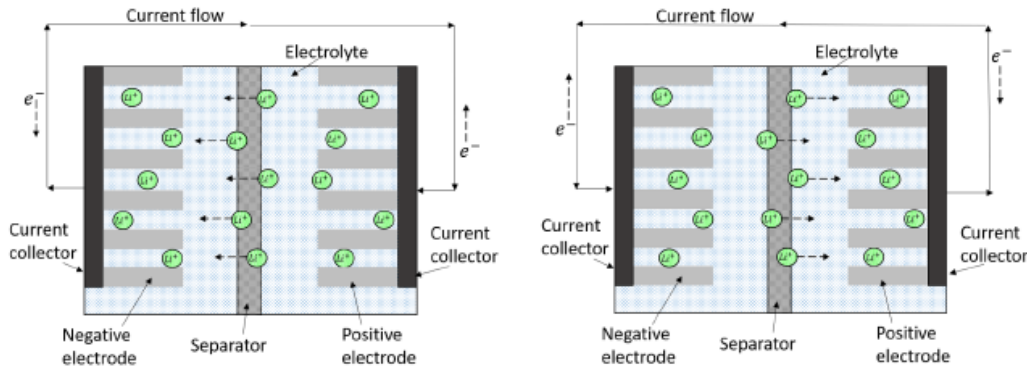


Figura 1.7: Representación de una celda de una batería de iones de litio durante la carga (izquierda) y durante la descarga (derecha). Los iones de litio se mueven a través del electrolito y cruzan el separador, mientras que los electrones viajan por los colectores de corriente a través del circuito externo (Culverhouse, 2024).

litio que se difunden a través del electrolito hacia el cátodo donde los iones se intercalan en el electrodo. Mientras tanto, los electrones que equilibran la carga transfieren la carga desde el ánodo a través del circuito externo hasta el cátodo de la batería dando lugar a la corriente eléctrica. Durante la carga ocurre el proceso inverso (Aifantis et al., 2010, Reddy, 2011).

Para finalizar los casos de aplicación, se simulará un ejemplo de difusión de hidrógeno en sólidos. El hidrógeno muestra un efecto de fragilización sobre el hierro y los materiales a base de hierro ya se observó a principios del siglo XX (Pfeil, 1926). Se han publicado varias teorías para discutir la causa exacta de la fragilización por hidrógeno (Beachem, 1972; Dayal y Parvathavarthini, 2003; Oriani, 1972). Sin embargo, todas las teorías se basan en el supuesto fundamental de que el hidrógeno, el más pequeño de todos los elementos, puede difundirse dentro y a través de los metales. En la actualidad, el proceso de difusión de hidrógeno en metales se considera especialmente trascendente ya que, dado que la combustión del hidrógeno produce únicamente agua como producto de combustión, se prevé que el hidrógeno desempeñe un papel importante como combustible en el futuro como resultado de las demandas de sostenibilidad (Hempel et al., 2023). Sin embargo, el hecho de que se disuelva con facilidad y sea permeable a través de

la mayoría de los materiales, constituye un importante desafío (Züttel et al., 2010). La disolución y permeación del hidrógeno pueden ser significativas a altas presiones, que pueden acercarse a los 100 MPa en algunos casos, y dado que el hidrógeno puede quebrar los materiales, puede afectar la integridad de los componentes estructurales utilizados para el almacenamiento y la distribución de hidrógeno (Anand, 2011). Por lo tanto, es crucial entender y modelar la reacción de la mecánica de difusión acoplada de los elementos metálicos empleados para contener este gas, dado su relevancia potencial en el desarrollo de la tecnología emergente para la producción, almacenamiento y distribución a gran escala de hidrógeno (Dadfarnia et al., 2010; San Marchi et al., 2007).

1.2 Objetivos específicos de la tesis

A partir del objetivo principal de la tesis enunciado en la sección 1.1 se definen objetivos parciales, más específicos, resumidos en los siguientes puntos:

- Desarrollar un modelo analítico, basado en los conceptos fundamentales de la mecánica de medios continuos, del comportamiento del problema termo-químico-mecánico, que permita modelar algunos problemas relevantes de la ingeniería en los que el campo mecánico está fuertemente acoplado con el de temperatura y el de transporte de masa.
- Resolver dichos problemas acudiendo a métodos numéricos basados en una discretización espacial por el método de los elementos finitos del problema de tres campos en el rango no lineal de deformación. La formulación tiene en cuenta todos los acoplamientos posibles y se proporciona los detalles para su implementación.
- La evolución en el tiempo de los campos estudiados se abordará empleando una discretización temporal. Para ello, se propondrán dos alternativas: la primera — más clásica — usará el llamado *método de las líneas* que utiliza una discretización por diferencias finitas en el tiempo de los derivadas temporales. En segundo

lugar, se identificará un *integrador variacional*, es decir, un método de integración temporal que permite obtener todas las ecuaciones de evolución (de todos los campos) a partir de las condiciones de estacionariedad de un único funcional.

- Mediante una implementación en C++, se mostrará la generalidad de la formulación presentando la simulación de varios procesos de interés en ingeniería como el comportamiento de baterías de ion litio, geles elastoméricos y difusión de hidrógeno en sólidos.

1.3 Estructura de la tesis

El presente trabajo está organizado de la siguiente forma: en el capítulo 2 se comenzará presentando los conceptos básicos de la mecánica de medios continuos sobre los que se cimienta el presente trabajo. La sección 2.1 se destinará a un enfoque estándar de elementos finitos, comenzando, en la sección 2.1.1, por el planteamiento de las ecuaciones que rigen el comportamiento acoplado de los cuerpos deformables bajo los efectos de la temperatura y el transporte de masa, considerando un modelo de difusión de una sola especie. El modelo tendrá en cuenta los acoplamientos bidireccionales existentes entre los tres campos: mecánico, térmico y difusión de masa. Posteriormente, en la sección 2.1.3, se presentará un conjunto de relaciones constitutivas para la energía libre de Helmholtz, el flujo másico de acuerdo con los postulados del principio de disipación y el flujo de calor. En la sección 2.1.4, se presenta la discretización espacio-temporal de las ecuaciones diferenciales parciales resultantes y una vía para su resolución numérica basada en la formulación de elementos finitos tipo Galerkin. En la sección 2.2 se presentará una alternativa variacional. En el capítulo 3, se presentarán algunos ejemplos de aplicación del modelo planteado. Para ilustrar la generalidad del modelo se simularán tres problemas completamente diferentes: en primer lugar, en la sección 3.1, se presentarán sendos ejemplos de geles elásticos con acoplamiento en dos y tres campos; posteriormente, en la sección 3.2, un ejemplo de baterías de ion

litio y por último, en la sección 3.3, un ejemplo de difusión en sólidos utilizando la formulación variacional. Por último, el capítulo 4 resumirá las principales aportaciones de la tesis y añadirá comentarios finales sobre las conclusiones obtenidas.

1.4 Contribución científica y académica derivada de la tesis

Los resultados científicos de esta tesis doctoral se han presentado en varios congresos – nacionales e internacionales – y publicados en dos artículos de revistas con revisión por pares. Las ponencias en congresos son:

- Andrés, E. M. and Ortiz-Toranzo, A. and Romero, I. (2018). *Novel variational updates for strongly coupled thermomechanical problems including mass transport*, European Solid Mechanics Conference, Bologna, Italy. July 2-6, 2018.
- Andrés, E. M. and Ortiz-Toranzo, A. and Romero, I. (2018). *Variational updates for strongly coupled thermomechanical problems including mass transport*, 6th European Conference on Computational Mechanics, Glasgow, Scotland. 11-15 June, 2018.
- Andrés, E. M. and Ortiz-Toranzo, A. and Segurado, J. and Romero, I. (2018). *A novel variational formulation of the strongly coupled thermomechanical problem including mass transport*, SES 55th Technical Meeting, Madrid, October 9-12.

Los artículos científicos que resumen los principales resultados de la tesis son:

- Romero, I. and Andrés, E. M. and Ortiz-Toranzo, Á. (2021). *Variational updates for general thermo–chemo–mechanical processes of inelastic solids*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 385, 114013.
- Ortiz-Toranzo, Á. and Romero, I. (Aceptado para su publicación). *Discretización por elementos finitos del problema termo-difusivo-mecánico con grandes deforma-*

ciones, Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería.

Capítulo 2

El problema

termo-difusivo-mecánico con grandes deformaciones

En este capítulo se abordan varios temas clave, comenzando con el planteamiento general de un problema mecánico acoplado con fenómenos de transporte de masa y conducción de calor estableciendo la forma local de las ecuaciones de balance que gobiernan el problema. Para poder resolver el problema mediante el método de los elementos finitos, resulta necesario reescribir el problema en su forma débil, más adecuada para estudiar la existencia de soluciones del problema de valores iniciales.

Posteriormente, se se presentan las ecuaciones constitutivas, que son aquellas que caracterizan específicamente cada tipo concreto de material, completando con ello el conjunto de ecuaciones necesarias para la resolución del problema.

A continuación se dará paso a la resolución numérica del problema formulando el problema algebraico discreto vinculado a las ecuaciones que gobiernan el problema planteado y que resultan de la discretización espacial y temporal de las mismas.

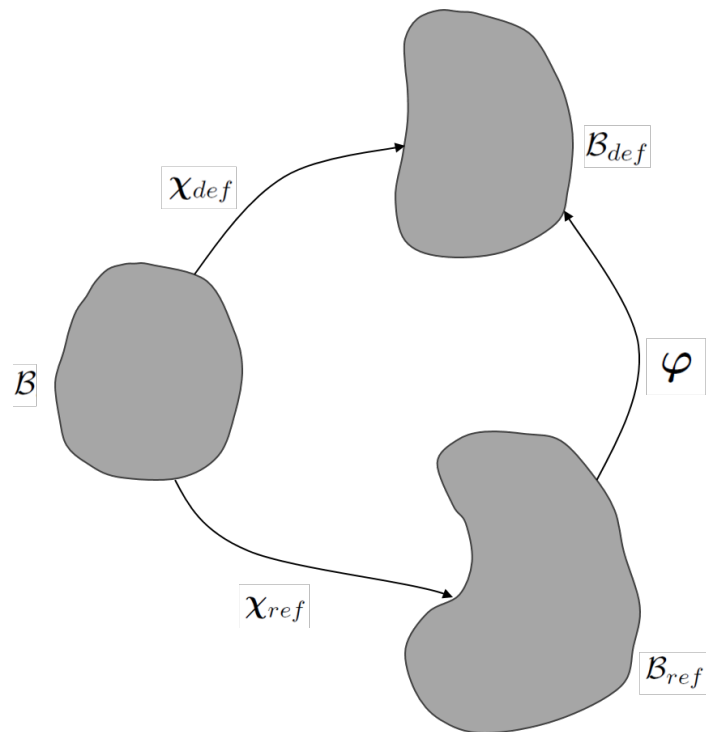


Figura 2.1: Campo de deformación de un medio continuo.

Para finalizar el capítulo, se presentará un enfoque de resolución variacional del problema.

2.1 Planteamiento del problema

En este apartado se expone el problema mecánico acoplado con el fenómeno de conducción de calor y transporte de masa. El objetivo es elaborar un modelo matemático, termodinámicamente consistente, para el medio continuo con grandes deformaciones que permita describir la interacción termoquímico-mecánica en sólidos capaces de absorber y transportar especies químicas. Posteriormente, la solución del modelo se aproximará mediante una discretización por el método de elementos finitos, cuya implementación se detallará.

A continuación, se considerará un sólido que se considerará *medio continuo*, entendido como un conjunto infinito de partículas que se estudiará macroscópicamente admitiendo

que no existen discontinuidades entre las partículas que lo constituyen y considerando que sus propiedades pueden ser formuladas matemáticamente con funciones continuas en el espacio y en el tiempo. Esto se trata de una aproximación, pues realmente la materia está compuesta por partículas que están unidas entre sí mediante fuerzas siendo, por tanto, la estructura microscópica de la materia realmente discontinua. Sin embargo, la aproximación del medio continuo es suficientemente adecuada para analizar el comportamiento macroscópico de los cuerpos, sin necesidad de profundizar en un análisis a nivel atómico.

Desde un punto de vista puramente matemático, un medio continuo se define como un conjunto de partículas $\mathcal{B} = \{P_1, P_2, P_3, \dots\}$, de tal manera que existe un conjunto de aplicaciones inyectivas $\mathcal{K} = \{\boldsymbol{\chi}\}$ que transforman el conjunto \mathcal{B} en conjuntos abiertos del espacio \mathbb{R}^3 . Esto es, para toda partícula $P \in \mathcal{B}$

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{\chi}(P) \in \mathbb{R}^3; \quad \boldsymbol{\chi}(\mathcal{B}) = \mathcal{O} \subseteq \mathbb{R}^3, \text{ abierto,} \quad \text{y} \quad \boldsymbol{\chi}^{-1}(\mathcal{O}) = \mathcal{B}, \quad (2.1)$$

cumpléndose que para cualquier par de aplicaciones $\boldsymbol{\chi}_1, \boldsymbol{\chi}_2 \in \mathcal{K}$ su composición

$$\boldsymbol{\varphi}_{12} : \boldsymbol{\chi}_1(\mathcal{B}) \subseteq \mathbb{R}^3 \rightarrow \boldsymbol{\chi}_2(\mathcal{B}) \subseteq \mathbb{R}^3, \quad \boldsymbol{\varphi}_{12} = \boldsymbol{\chi}_2 \circ \boldsymbol{\chi}_1^{-1}, \quad (2.2)$$

es diferenciable. Se denomina *configuración* a cada una de las aplicaciones $\boldsymbol{\chi}$ (infinitas). Esa definición supone que a cada partícula del cuerpo se puede asociar a un punto de \mathcal{O} , un subconjunto de \mathbb{R}^3 , y viceversa. Como \mathbb{R}^3 es continuo, lo anterior implica la continuidad de la materia que constituye \mathcal{B} , siendo esta la principal la hipótesis de la Mecánica de Medios Continuos.

Para el cuerpo \mathcal{B} , el número de configuraciones posibles es infinito. Como ocurre habitualmente, se tomará como *configuración de referencia*, $\boldsymbol{\chi}_{ref}$, la configuración sin deformar. Se utilizará el término “configuración” para referirse al conjunto imagen de una de ellas, esto es, $\boldsymbol{\chi}(\mathcal{B})$ (este abuso de lenguaje es tan extendido que en este trabajo

también se empleará). La configuración de referencia establece una relación biunívoca entre las partículas del cuerpo y los puntos de un conjunto abierto $\mathcal{B}_{ref} := \chi_{ref}(\mathcal{B}) \subseteq \mathbb{R}^3$. Por ello, dado cualquier sistema de coordenadas para \mathbb{R}^3 , a cada partícula P del cuerpo le corresponde un tríó único de coordenadas (X_1, X_2, X_3) y viceversa. Cada tríó (X_1, X_2, X_3) identifica unívocamente a la partícula P del cuerpo y se denominan coordenadas *lagrangianas* o coordenadas *materiales* del punto P en cuestión.

Las configuraciones de referencia y deformada establecen una aplicación entre \mathcal{B}_{ref} y \mathcal{B}_{def} denominada *deformación* (véase la figura 2.1):

$$\varphi : \mathcal{B}_{def} \rightarrow \mathcal{B}_{ref}, \quad \varphi := \chi_{def} \circ \chi_{ref}^{-1}. \quad (2.3)$$

La deformación φ definida en la expresión 2.3 se puede ser considerada como una función vectorial de variable vectorial. Denotando con letras mayúsculas las posiciones de los puntos materiales y con letras minúsculas sus posiciones en la configuración deformada, se puede escribir

$$\mathbf{x} = \varphi(\mathbf{X}), \quad \mathbf{X} \in \mathcal{B}_{def} \quad (2.4)$$

o equivalentemente, empleando coordenadas cartesianas y notación indicial

$$x_i = \varphi_i(X_1, X_2, X_3), \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.5)$$

Las funciones φ que definen los campos de deformación de los medios continuos deben cumplir una serie de restricciones. Primeramente, como composición de dos configuraciones, deben de ser funciones diferenciables. Por otra parte, además, deben ser inyectivas. Esto es, si \mathbf{X} e \mathbf{Y} son dos puntos distintos de la configuración de referencia entonces $\varphi(\mathbf{X}) \neq \varphi(\mathbf{Y})$. Lo que implica que la materia es impenetrable,

esto es, que dos puntos no pueden deformarse de tal forma que acaben coincidiendo en la misma posición. En el ámbito de la teoría de deformaciones infinitesimales, resulta de utilidad utilizar el campo de *desplazamientos*. Este campo se define:

$$\mathbf{u}(\mathbf{X}) := \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{X}) - \mathbf{X} = \mathbf{x} - \mathbf{X}. \quad (2.6)$$

Derivado de la deformación, se tiene es el *gradiente de deformación*, que se trata de un tensor de segundo orden y que se define como

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial X_i} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_i. \quad (2.7)$$

Este tensor establece la relación entre elementos diferenciales de la configuración sin deformar y los de la configuración deformada. Si $d\mathbf{X}$ es un vector diferencial situado en el punto \mathbf{X} de la configuración considerada de referencia y $d\mathbf{x}$ es el vector resultante de la deformación de $d\mathbf{x}$ se tiene que

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F}(\mathbf{X})d\mathbf{X}. \quad (2.8)$$

A continuación se define el gradiente del desplazamiento \mathbf{u} :

$$\frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{X}) - \mathbf{X}}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{F}(\mathbf{X}) - \mathbf{1}. \quad (2.9)$$

Habida cuenta que el gradiente de deformación tiene determinante positivo, se deduce el conocido como el teorema de descomposición polar, según el cual el tensor \mathbf{F} se puede descomponer como:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{R}(\mathbf{X})\mathbf{U}(\mathbf{X}) = \mathbf{V}(\mathbf{X})\mathbf{R}(\mathbf{X}), \quad (2.10)$$

donde \mathbf{R} un tensor ortogonal propio y los tensores \mathbf{U} , \mathbf{V} son simétricos, definidos

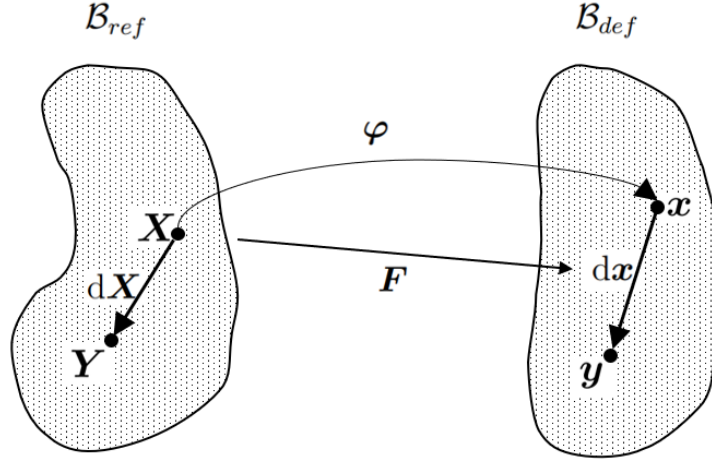


Figura 2.2: Definición geométrica del gradiente de deformación.

positivos. El tensor \mathbf{R} se denomina *gradiente de rotación* y los tensores \mathbf{U} y \mathbf{V} son los *tensores de alargamiento derecho e izquierdo*, respectivamente.

El gradiente de deformación \mathbf{F} consta, en general, de una deformación \mathbf{U} y una rotación posterior \mathbf{R} , o equivalentemente, de una rotación \mathbf{R} y una deformación \mathbf{V} , como se deduce de la expresión 2.10. Debido a que los tensores de alargamiento son simétricos siempre tienen tres autovalores reales que se denominan *alargamientos principales* y se denotarán $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. Como estos tensores son definidos positivos los tres autovalores serán siempre positivos.

Aunque el gradiente de deformación contiene toda la información sobre la deformación local de un cuerpo, en Mecánica de medios continuos, con frecuencia se emplean otras medidas locales de la deformación, además del gradiente de deformación y de los tensores de alargamiento. El tensor *derecho de Cauchy-Green* es de segundo orden y se define como

$$\mathbf{C}(\mathbf{X}) = \mathbf{F}(\mathbf{X})^T \mathbf{F}(\mathbf{X}). \quad (2.11)$$

De donde se deduce que se trata de un tensor simétrico y definido positivo. Utilizando

la descomposición polar del gradiente de deformaciones es trivial que

$$\mathbf{C}(\mathbf{X}) = \mathbf{U}(\mathbf{X})^2. \quad (2.12)$$

La descomposición espectral del tensor derecho de Cauchy-Green se puede deducir de la del tensor derecho de alargamiento \mathbf{U} . Denotando los alargamientos principales se denotan como $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ y las direcciones principales de \mathbf{U} como $\boldsymbol{\nu}_1, \boldsymbol{\nu}_2, \boldsymbol{\nu}_3$ se tiene

$$\mathbf{C} = \sum_{a=1}^3 \lambda_a^2 \boldsymbol{\nu}_a \otimes \boldsymbol{\nu}_a. \quad (2.13)$$

Se define el tensor *izquierdo de Cauchy-Green* como

$$\mathbf{b}(\mathbf{x}) = \mathbf{F}(\mathbf{X})\mathbf{F}(\mathbf{X})^T. \quad (2.14)$$

Otro tensor de deformación que se emplea con frecuencia en la construcción de modelos constitutivos es el denominado *tensor de Green-Lagrange*:

$$\mathbf{E}(\mathbf{X}) = \frac{1}{2}(\mathbf{C}(\mathbf{X}) - \mathbf{1}), \quad (2.15)$$

cuya descomposición espectral puede escribirse:

$$\mathbf{E} = \sum_{a=1}^3 \frac{1}{3}(\lambda_a^2 - 1)\boldsymbol{\nu}_a \otimes \boldsymbol{\nu}_a. \quad (2.16)$$

Por definición un movimiento es una familia de configuraciones $\boldsymbol{\varphi}_t$ que depende de t (el tiempo), de forma diferenciable. Esto es, si $\mathcal{K}(\mathcal{B})$ es el espacio de configuraciones posibles de un medio continuo \mathcal{B} , entonces $\boldsymbol{\varphi}_t$ es una curva en $\mathcal{K}(\mathcal{B})$. La notación habitual para cada una de estas configuraciones es $\boldsymbol{\varphi}_t(\mathbf{X})$ o $\boldsymbol{\varphi}(\mathbf{X}, t)$.

La familia de configuraciones $\boldsymbol{\varphi}_t$, definen el movimiento de un cuerpo continuo. Además, en un instante de tiempo t estas configuraciones definen una aplicación biyectiva entre

\mathcal{B}_0 y \mathcal{B}_t . Esto implica que, en ese instante, cada partícula material $\mathbf{X} \in \mathcal{B}_0$ ocupa un punto del espacio $\mathbf{x} \in \mathcal{B}_t$ y que además cada punto de la región $\mathcal{B}_t \in \mathbb{R}^3$ es la imagen de una y solo una partícula material. Dado una posición $\mathbf{x} \in \mathcal{B}_t$ se puede determinar cuál es la partícula que ocupa ese lugar en el instante t a través de la función inversa $\mathbf{X} = \varphi_t^{-1}(\mathbf{x})$.

Tomando en consideración un campo, tensorial, vectorial o escalar \mathbf{Y} definido para todo instante t sobre las partículas materiales de la configuración de referencia. La expresión de esta función es $\mathbf{Y}(\mathbf{X}, t)$ y devuelve, para cada instante t el valor del campo \mathbf{Y} de la partícula \mathbf{X} . En tal caso, se dice que \mathbf{Y} es un campo *material*.

Utilizando la relación biyectiva establecida por la deformación podemos expresar el campo \mathbf{Y} en función de la posición \mathbf{x} en lugar de la partícula \mathbf{X} . Para lo cual basta sustituir \mathbf{X} por $\varphi_t^{-1}(\mathbf{x}, t)$:

$$\mathbf{y}(\mathbf{x}, t) := \mathbf{Y}(\varphi_t^{-1}(\mathbf{x}, t), t). \quad (2.17)$$

El campo \mathbf{y} , se denomina *espacial*, y depende del tiempo y de la posición. Los dos campos \mathbf{Y} e \mathbf{y} dan el mismo resultado cuando son evaluados en el mismo instante de tiempo y si $\mathbf{x} = \varphi_t(\mathbf{Y})$. Adicionalmente, cuando se conoce uno cualquiera de ellos y se conoce la función φ_t resulta posible calcular el otro.

Los conceptos de *push-forward* y *pull-back*, se utilizan para expresar las relaciones entre las magnitudes de las descripciones material y espacial. El push-forward es una operación que transforma una magnitud tensorial o vectorial expresada en la configuración material a la configuración espacial. El pull-back es la operación inversa, consecuentemente transforma una magnitud expresada en la configuración espacial a la material.

Hasta este momento, todas las definiciones realizadas se pueden encontrar en cualquier tratado de Mecánica de los Medios Continuos. Sin embargo, estos conceptos no son

suficientes para describir la cinemática de un medio continuo donde hay deformaciones de origen mecánico, térmico y de difusión de masa. Para facilitar dicha descripción, en esta tesis se adoptará la hipótesis de que el gradiente de deformación \mathbf{F} admite una descomposición multiplicativa en tres partes, \mathbf{F}^m , \mathbf{F}^s y \mathbf{F}^t , tal que:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^m \mathbf{F}^s \mathbf{F}^t \quad \text{con} \quad \mathbf{F}^s = \lambda^s \mathbf{1}, \quad \mathbf{F}^t = \lambda^t \mathbf{1}; \quad \lambda^s > 0 \quad \lambda^t > 0. \quad (2.18)$$

En esta expresión \mathbf{F}^s está vinculada a la deformación del material debida a las moléculas absorbidas por la estructura base, λ^s es el estiramiento correspondiente, \mathbf{F}^t está asociado con la deformación del material debido a la temperatura, λ^t es su correspondiente estiramiento y \mathbf{F}^m está asociado a la deformación mecánica.

Se suele atribuir a Flory (Flory, 1950, 1953) esta descomposición multiplicativa del tensor gradiente de deformación. Su uso resulta frecuente (Boyce y Arruda, 2001; Chester, 2015; Chester et al., 2015; Duda et al., 2010). En otras situaciones tales como termoelasticidad, elastoplasticidad y biomecánica, (Lubarda, 2004), también se utilizan descomposiciones multiplicativas del tensor gradiente de deformación.

Se define como $J = \det(\mathbf{F})$, el jacobiano de la transformación. Se tiene que $J^m = \det(\mathbf{F}^m)$, $J^s = \det(\mathbf{F}^s)$ y $J^t = \det(\mathbf{F}^t)$. Consecuentemente, a la vista de la descomposición multiplicativa del gradiente de deformación en (2.18), el jacobiano de la transformación puede escribirse:

$$J = J^s J^m J^t \quad \text{con} \quad J^s = (\lambda^s)^3, \quad J^t = (\lambda^t)^3. \quad (2.19)$$

Se denotará como Ω el volumen de un mol de moléculas de soluto, y se supondrá que es constante y que cualquier cambio por unidad de volumen de referencia se debe al cambio de concentración de las moléculas de soluto en la estructura base. En este caso, entonces:

$$J^s = 1 + \Omega g \quad \Rightarrow \quad \dot{J}^s = \Omega \dot{g}, \quad (2.20)$$

siendo g la concentración del soluto por unidad de volumen de referencia de la estructura huésped en seco. A partir de la relación entre J^s y λ^s planteada en (2.19), la primera ecuación de (2.20) puede expresarse también como

$$\lambda^s = (1 + \Omega g)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.21)$$

En el modelo habitual de sólido deformable se consideran dos tipos de fuerzas: *fuerzas volumétricas* y *fuerzas superficiales*. Las volumétricas son las que actúan sobre cada diferencial de volumen del cuerpo (o sobre cada diferencial de masa). El ejemplo tradicional es el de la fuerza de la gravedad, que actúa sobre cada elemento diferencial de volumen. Las fuerzas volumétricas se describen matemáticamente con un campo vectorial $\mathbf{f}_v : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^3$ de forma que sobre el diferencial del punto $P \in \Omega$ actúa una fuerza diferencial $\mathbf{f}_v dv$. La fuerza resultante de todas las fuerzas volumétricas que actúan sobre un cuerpo es

$$\mathbf{R}_v = \int_{\Omega} \mathbf{f}(P) dv \quad (2.22)$$

Las fuerzas de contacto o de superficie, están aplicadas sobre el cuerpo a través de su contorno Γ . Se expresan matemáticamente como un campo vectorial $\mathbf{f}_s : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}^3$ definido sobre el contorno de fuerzas por unidad de superficie. En el punto $P \in \Gamma$, sobre un diferencial de área, actúa una fuerza de valor $\mathbf{f}_s dA$, y consecuentemente, la resultante de todas las fuerzas de superficie sobre el cuerpo es:

$$\mathbf{R}_s = \int_{\Gamma} \mathbf{f}_s(P) dA \quad (2.23)$$

Frecuentemente se estudian sólidos deformables sujetos en una parte de su contorno que denominaremos Γ_u , de forma que $\Gamma = \Gamma_u \cup \Gamma_t$ con $\Gamma_u \cap \Gamma_t = \emptyset$. En el contorno es sólido deformable tiene sus desplazamientos bloqueados y para ello la sustentación ejerce unas fuerzas de superficie de valor desconocido a priori que se encargan de satisfacer dicha restricción. Sin embargo, Γ_t o bien es una superficie libre o bien hay

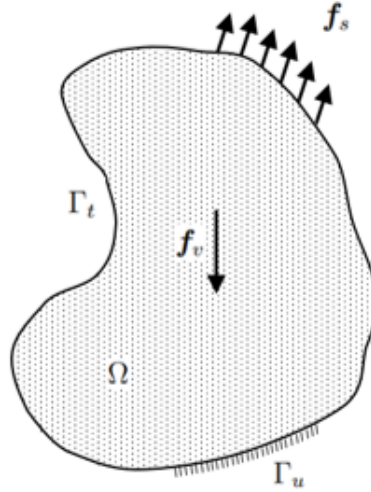


Figura 2.3: El modelo de cuerpo deformable.

fuerzas de superficie conocidas, de tal forma que los desplazamientos de sus puntos son desconocidos cuando se establece el problema (ver figura 2.3).

Se llamará *reacción* sobre el cuerpo, a la resultante de las fuerzas de superficie sobre Γ_t y su valor no es conocido hasta que no se resuelva el problema de contorno.

El concepto de *fuerza interna* es crucial para analizar los sólidos deformables. El teorema de Cauchy establece que la tensión existente en un punto \mathbf{x} del cuerpo deformado a través de una superficie de normal \mathbf{n} es

$$\mathbf{t}(\mathbf{x}, \mathbf{n}) = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{x} \mathbf{n} , \quad (2.24)$$

siendo $\boldsymbol{\sigma}$ el tensor de tensiones de Cauchy, un tensor espacial.

Definido en la configuración deformada, el tensor de tensiones de Cauchy es un tensor simétrico. Para ciertas aplicaciones tales como elasticidad no lineal, grandes deformaciones, etc. como es el caso que nos ocupa, es conveniente escribir el tensor de tensiones con respecto a la configuración no deformada. En este caso, se habla del *primer tensor*

de tensiones de Piola-Kirchhoff, denotado con \mathbf{P} . De forma análoga a las expresiones 2.24 razonando sobre la configuración de referencia y denominando \mathbf{T} al vector de Piola-Kirchhoff definido en la configuración de referencia y $\bar{\mathbf{T}}$ el campo de fuerzas superficiales en la misma configuración, se tiene:

$$\begin{aligned}\mathbf{T}(P, \mathbf{N}) &= \mathbf{P}(P)^T \mathbf{N}, \quad \text{si } P \in \Omega \\ \bar{\mathbf{T}}(P) &= \mathbf{P}(P)^T \mathbf{N}, \quad \text{si } P \in \Gamma\end{aligned}\tag{2.25}$$

Teniendo en cuenta la fórmula de Nanson

$$ds = J\mathbf{F}^{-T}dS\tag{2.26}$$

el primer tensor de Piola-Kirchhoff puede ser escrito como:

$$\mathbf{P} = J\boldsymbol{\sigma}\mathbf{F}^{-T}.\tag{2.27}$$

De la simetría del tensor de tensiones de Cauchy, $\boldsymbol{\sigma}$, y de la expresión 2.27 se deduce

$$\mathbf{P}\mathbf{F}^T = \mathbf{F}\mathbf{P}^T\tag{2.28}$$

lo que implica que, en general, el primer tensor de tensiones de Piola Kirchhoff no es simétrico.

Con frecuencia, resulta útil emplear el *tensor de tensiones de Kirchhoff*, un tensor espacial relacionado con el tensor de tensiones de Cauchy a través del determinante del tensor gradiente de deformaciones

$$\boldsymbol{\tau} = J\boldsymbol{\sigma}.\tag{2.29}$$

En ocasiones se utiliza otro tensor de tensiones sin interpretación física en términos de una fuerza que actúa sobre una determinada superficie. Sin embargo, debido a

que se trata de un tensor simétrico expresado en coordenadas materiales, representa una medida de tensión útil en mecánica computacional de medios continuos y en la formulación de ecuaciones constitutivas. Este tensor, denominado *segundo tensor de Piola-Kirchhoff*, se obtiene cuando se realiza la operación de pull-back sobre el tensor espacial $\boldsymbol{\tau}$, según la ecuación:

$$\mathbf{S} = \mathbf{F}^{-1} \boldsymbol{\tau} \mathbf{F}^{-1}, \quad (2.30)$$

o bien, en términos del tensor de tensiones de Cauchy o del primer tensor de Piola-Kirchhoff

$$\mathbf{S} = J \mathbf{F}^{-1} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{F}^{-T} = \mathbf{F}^{-1} \mathbf{P}, \quad (2.31)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = J^{-1} \mathbf{F} \mathbf{S} \mathbf{F}^T \quad (2.32)$$

Consecuentemente, el primer tensor de tensiones de Piola-Kirchhoff, \mathbf{P} , está relacionado con el segundo tensor de Piola-Kirchhoff \mathbf{S} mediante la expresión

$$\mathbf{P} = \mathbf{F} \mathbf{S} \quad (2.33)$$

Se define tensión media como el valor medio de las tensiones principales:

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3). \quad (2.34)$$

Se define el campo de presión como el escalar igual al opuesto de la tensión media, es decir,:

$$\bar{p} = -\sigma_m = -\frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3). \quad (2.35)$$

El tensor de tensiones $\boldsymbol{\sigma}$ se puede descomponer en una parte o componente esférica $\boldsymbol{\sigma}_{esf}$ y una parte desviadora $\boldsymbol{\sigma}'$:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{esf} + \boldsymbol{\sigma}', \quad (2.36)$$

donde la parte esférica se define como:

$$\boldsymbol{\sigma}_{esf} = \frac{1}{3}Tr(\boldsymbol{\sigma})\mathbf{1} = \sigma_m\mathbf{1}. \quad (2.37)$$

La componente desviadora del tensor de tensiones será:

$$\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_{esf}. \quad (2.38)$$

Existen tres invariantes fundamentales del tensor de tensiones (o invariantes I) son:

$$I_1 = Tr(\boldsymbol{\sigma}) \quad (2.39)$$

$$I_2 = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\sigma} - I_1^2), \quad (2.40)$$

$$I_3 = \det(\boldsymbol{\sigma}). \quad (2.41)$$

A continuación se acometerá la descripción matemática de las leyes fundamentales de la física que rigen el comportamiento de un medio continuo: las ecuaciones de balance.

2.1.1 Forma local de las ecuaciones de balance

La *ecuación de la cantidad de movimiento*, junto con la *ecuación de balance de energía* y la *ecuación de balance de masa* constituyen el sistema local de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que, con la restricción impuesta por el segundo principio de la termodinámica, gobiernan el problema acoplado termo-químico-mecánico.

Para un cuerpo con configuración de referencia \mathcal{B}_{ref} y contorno Γ , la forma local (material) de las tres ecuaciones de balance puede escribirse como (Gurtin et al., 2010;

Holzapfel, 2001; Truesdell y Noll, 2004):

$$\left. \begin{aligned} \text{DIV}(\mathbf{P}) + \rho_0 \mathbf{B} &= \rho_0 \dot{\mathbf{V}} \\ \dot{E} &= \mathbf{P} : \dot{\mathbf{F}} + Q - \text{DIV}(\mathbf{Q}) + \mu \dot{g} - \mathbf{h} \text{GRAD}(\mu) \\ \dot{g} &= -\text{DIV}(\mathbf{h}) \end{aligned} \right\} \text{ en } \mathcal{B}_{ref}, t \in [0, T], \quad (2.42)$$

en las expresiones anteriores \mathbf{P} representa el primer tensor de Piola-Kirchhoff, \mathbf{B} la descripción material del campo vectorial de fuerzas por unidad de masa, ρ_0 la densidad material, \mathbf{V} la velocidad material $\mathbf{V} = \frac{d}{dt}\boldsymbol{\varphi}$, $\dot{\mathbf{V}} = \frac{d}{dt}\mathbf{V}$ es la aceleración material, E es la energía interna por unidad de volumen, \mathbf{Q} el vector flujo de calor y Q es el calor generado por las fuentes internas por unidad de volumen en la configuración de referencia y por unidad de tiempo, g es la concentración, \mathbf{h} es el flujo másico y μ el potencial químico. Se denota con $\text{GRAD}(\cdot)$ y $\text{DIV}(\cdot)$ el gradiente y la divergencia materiales, respectivamente.

Las ecuaciones planteadas (2.42) establecen un problema inicial de valores de contorno con las siguientes condiciones de frontera:

$$\left. \begin{aligned} \boldsymbol{\varphi} &= \bar{\boldsymbol{\varphi}} \text{ en } \Gamma_{\boldsymbol{\varphi}}, & \Theta &= \bar{\Theta} \text{ en } \Gamma_{\Theta}, & \mu &= \bar{\mu} \text{ en } \Gamma_{\mu}, \\ \mathbf{PN} &= \bar{\mathbf{t}} \text{ en } \Gamma_t, & \mathbf{QN} &= \bar{\mathbf{q}}_n \text{ en } \Gamma_q, & \mathbf{hN} &= \bar{\mathbf{h}}_n \text{ en } \Gamma_h, \end{aligned} \right\} t \in [0, T], \quad (2.43)$$

y con las siguientes condiciones iniciales:

$$\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\varphi}_0, \quad \mathbf{V} = \mathbf{V}_0, \quad \Theta = \Theta_0, \quad \mu = \mu_0, \quad \text{para } t = 0, \quad (2.44)$$

siendo \mathbf{N} la normal unitaria hacia el exterior de Γ . Se ha utilizado la notación $(\bar{\cdot})$ y $(\cdot)_0$ para valores conocidos de las funciones en sus respectivos dominios y el contorno Γ

se ha descompuesto como:

$$\begin{aligned}\Gamma &= \overline{\Gamma_\varphi \cup \Gamma_t} = \overline{\Gamma_\Theta \cup \Gamma_\mu} = \overline{\Gamma_\mu \cup \Gamma_h} \\ \text{con } \Gamma_\varphi \cap \Gamma_t &= \Gamma_\Theta \cap \Gamma_q = \Gamma_\mu \cap \Gamma_h = \emptyset.\end{aligned}\tag{2.45}$$

Notese que físicamente no se es posible imponer la concentración en la frontera; tan sólo puede imponerse el potencial electroquímico. Sin embargo, sí que es posible imponer el flujo de masa en el contorno, mientras que no existen dispositivos para imponer el flujo de potencial electroquímico. Este es el motivo por el que la variable fundamental del problema de transporte de masa es el potencial electroquímico μ y no la concentración g , que es su variable conjugada. Ver, por ejemplo, (Anand, 2011; Andrés y Romero, 2024).

Se significa también que puede establecerse una dualidad entre el problema térmico, de conducción de calor en sólidos, y el de transporte de masa, de difusión de un soluto en un sólido anfitrión, entre las variables temperatura y potencial electroquímico y entre la entropía y la concentración (Baierlein, 2001, Naterer y Camberos, 2008). Así, cuando se reemplaza la temperatura por el potencial electroquímico, los problemas iniciales de contorno que representan el transporte de masa y calor son idénticos formalmente.

El postulado II de la termodinámica establece la existencia de una función, denominada entropía s , de los parámetros extensivos, definida para todos los estados de equilibrio y que tiene la siguiente propiedad: en ausencia de ligaduras internas, los valores que toman los parámetros extensivos, son aquellos que maximizan la entropía respecto al conjunto de los estado de equilibrio. Además se considerará que el estado termodinámico estará unívocamente determinado por el tensor gradiente de deformación \mathbf{F} , la entropía s y la concentración g . La energía interna, que es una función de estado termodinámico, podrá escribirse como $E = E(\mathbf{F}, s, g)$.

Utilizando la transformada de Legendre pueden establecerse otros potenciales termodinámicos que pueden resultar útiles en determinados problemas. Por ejemplo, la energía

libre de Helmholtz Ψ es la transformada de Legendre de la energía con respecto a la entropía, es decir,

$$\Psi(\mathbf{F}, \Theta, g) = E(\mathbf{F}, s, g) - s\Theta. \quad (2.46)$$

El potencial gran canónico \mathfrak{G} es la transformada de Legendre de la energía libre con respecto a la concentración:

$$\mathfrak{G}(\mathbf{F}, \Theta, \mu) = \Psi(\mathbf{F}, \Theta, g) - g\mu. \quad (2.47)$$

Teniendo en consideración que la entropía s se puede definir como:

$$s = -\frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial \Theta}, \quad (2.48)$$

mediante la regla de la cadena aplicada en el primer término de la segunda ecuación de (2.42), y considerando que el material no tiene variables internas, la ecuación del balance de energía también se puede escribir

$$\underbrace{\frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}}}_{\mathbf{P}} \dot{\mathbf{F}} + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial s}}_{\Theta} \dot{s} + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial g}}_{\mu} \dot{g} = \mathbf{P} : \dot{\mathbf{F}} + Q - \text{DIV}(\mathbf{Q}) + \mu \dot{g} - \mathbf{h} \text{GRAD}(\mu), \quad (2.49)$$

o de forma equivalente:

$$\Theta \dot{s} = Q - \text{DIV}(\mathbf{Q}) - \mathbf{h} \text{GRAD}(\mu). \quad (2.50)$$

Las ecuaciones correspondientes al balance de la energía, balance de la cantidad de movimiento y balance de masa están completadas por el segundo principio de la termodinámica por expresión material:

$$\dot{s} \geq \frac{Q}{\Theta} - \text{DIV}\left(\frac{\mathbf{Q}}{\Theta}\right). \quad (2.51)$$

Si se multiplica ambos términos de la ecuación (2.51) por Θ y llamando $\mathbf{G} =$

$-\frac{1}{\Theta}\text{GRAD}(\Theta)$, se llega a:

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{G} - \mathbf{h} \cdot \text{GRAD}(\mu) \geq 0. \quad (2.52)$$

En este razonamiento se ha omitido la dependencia de la energía sobre variables internas como la deformación plástica o la viscosa. Esta simplificación permite razonar de manera más breve y encontrar el resultado fundamental (2.52). La incorporación de variables internas daría lugar a otros términos entrópicos en la ecuación referida.

Insistimos que la ecuación (2.52) restringe, pero no determina, las posibles relaciones funcionales entre el flujo de calor y \mathbf{G} , y entre el gradiente de potencial electroquímico y el flujo másico. Esta se la interpretación habitual de la segunda ley de la termodinámica que acota las relaciones entre flujos termodinámicos y sus afinidades. En general, se suele suponer que estas relaciones siguen leyes cinéticas basadas en potenciales disipativos convexos de tal manera que (2.52) siempre se satisfaga.

2.1.2 Forma débil de las ecuaciones de balance

Para poder emplear el método de los elementos finitos y aproximar la solución de problemas acoplados de tres campos resulta imprescindible reescribir el problema inicial de valores en forma débil o variacional. Esta nueva forma de escribir el problema no es rigurosamente equivalente a la forma diferencial, o fuerte, de la sección anterior. La forma débil aumenta el tamaño del espacio de solución y es por tanto más adecuado para estudiar la existencia de soluciones del problema de valores iniciales.

Con anterioridad a establecer la formulación débil del problema, resulta imprescindible definir dos conjuntos de funciones. Primeramente, se tienen las *funciones de prueba*, que son aquellas que pertenecen al espacio de funciones de cuadrado integrable cuyas derivadas también son de cuadrado integrable (espacio de Hilbert H^1) y cumplen la primera de las condiciones de contorno establecidas en (2.43). Consecuentemente se

tiene que los espacios de funciones de prueba para los tres campos del problema son

$$\begin{aligned}
 \mathcal{S}_1 &= \{\boldsymbol{\varphi} | \boldsymbol{\varphi} \in [H^1(\mathcal{B})]^3, \boldsymbol{\varphi} = \bar{\boldsymbol{\varphi}} \text{ en } \Gamma_\varphi\}, \\
 \mathcal{S}_2 &= \{\Theta | \Theta \in H^1(\mathcal{B}), \Theta = \bar{\Theta} \text{ en } \Gamma_\Theta\}, \\
 \mathcal{S}_3 &= \{\mu | \mu \in H^1(\mathcal{B}), \mu = \bar{\mu} \text{ en } \Gamma_\mu\},
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

y, en segundo lugar, se tienen las las *funciones de ponderación*:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{W}_1 &= \{\delta\boldsymbol{\varphi} | \delta\boldsymbol{\varphi} \in [H^1(\mathcal{B})]^3, \delta\boldsymbol{\varphi} = 0 \text{ en } \Gamma_t\}, \\
 \mathcal{W}_2 &= \{\delta\Theta | \delta\Theta \in H^1(\mathcal{B}), \delta\Theta = 0 \text{ en } \Gamma_q\}, \\
 \mathcal{W}_3 &= \{\delta\mu | \delta\mu \in H^1(\mathcal{B}), \delta\mu = 0 \text{ en } \Gamma_h\}.
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

La formulación débil correspondiente a la ecuación del balance de la cantidad de movimiento, primera ecuación de (2.42), denotando con \mathbf{S} el *segundo tensor de Piola-Kirchhoff*, puede escribirse como

$$\langle \mathbf{S}, \mathbf{F}^T \text{GRAD}(\delta\boldsymbol{\varphi}) \rangle + \langle \rho_0 \dot{\mathbf{V}}, \delta\boldsymbol{\varphi} \rangle = \langle \rho_0 \mathbf{B}, \delta\boldsymbol{\varphi} \rangle + \langle \mathbf{T}, \delta\boldsymbol{\varphi} \rangle_{\Gamma_t}. \tag{2.55}$$

En esta ecuación, y a partir de ahora, se ha utilizado la notación $\langle \cdot, \cdot \rangle_{\Xi}$ indicando el producto L_2 de dos campos vectoriales o tensoriales sobre un conjunto Ξ . En los casos en los que no se indique ningún conjunto se sobreentenderá que el producto escalar se extiende a toda la configuración de referencia. Posteriormente se considerará el caso en el que las fuerzas inerciales son despreciables frente al resto. En este caso la forma débil de la ecuación del balance de cantidad de movimiento queda:

$$\langle \mathbf{S}, \mathbf{F}^T \text{GRAD}(\delta\boldsymbol{\varphi}) \rangle = \langle \rho_0 \mathbf{B}, \delta\boldsymbol{\varphi} \rangle + \langle \mathbf{T}, \delta\boldsymbol{\varphi} \rangle_{\Gamma_t}. \tag{2.56}$$

En relación a la ecuación correspondiente al balance de la energía, segunda ecuación de (2.42), multiplicando dicha ecuación por una función de ponderación $\delta\Theta \in \mathcal{W}_2$,

integrando y aplicando el teorema de Gauss, se tiene que:

$$\langle \Theta \dot{s}, \delta \Theta \rangle - \langle \mathbf{Q}, \text{GRAD}(\delta \Theta) \rangle + \langle \mathbf{h} \text{GRAD}(\mu), \delta \Theta \rangle = \langle Q, \delta \Theta \rangle - \langle \mathbf{Q} \mathbf{N}, \delta \Theta \rangle_{\Gamma_q}, \quad (2.57)$$

que es la formulación débil del balance de la energía en coordenadas materiales. Referente al balance de masa, tercera ecuación de (2.42), multiplicando dicha ecuación por una función de ponderación $\delta \mu \in \mathcal{W}_3$ y posteriormente integrando por partes se llega a:

$$\langle \dot{g}, \delta \mu \rangle = \langle -\text{DIV}(\mathbf{h}), \delta \mu \rangle. \quad (2.58)$$

Considerando la expresión $\text{DIV}(\mathbf{h} \delta \mu) = \text{DIV}(\mathbf{h}) \delta \mu + \mathbf{h} \text{GRAD}(\delta \mu)$ y aplicando el teorema de la divergencia, se tiene:

$$\langle \dot{g}, \delta \mu \rangle - \langle \mathbf{h}, \text{GRAD}(\delta \mu) \rangle = -\langle \mathbf{h} \cdot \mathbf{N}, \delta \mu \rangle_{\Gamma_h}. \quad (2.59)$$

Obteniéndose la forma débil del *balance de masa*.

2.1.3 Ecuaciones constitutivas del material

En las secciones previas se han revisado las relaciones entre los movimientos de las partículas del medio y las deformaciones, estableciéndose las ecuaciones cinemáticas y definiendo el tensor de deformaciones. Asimismo, se ha analizado la situación tensional del medio frente a la actuación de cargas externas obteniéndose el tensor de tensiones de cada punto y las variables termodinámicas conjugadas al potencial electroquímico y a la temperatura. Finalmente, se han postulado las ecuaciones de balance de los problemas termo-químico-difusivos.

Sin embargo, las ecuaciones presentadas hasta ahora son insuficientes para cerrar los problemas estudiados. Este no resulta sorprendente pues todo lo que se ha postulado o derivado se puede aplicar sin modificación a todos los materiales. Por tanto, motivado desde el punto de vista matemático o práctico, es necesario que se incorpore la respuesta

específica de cada material en los procesos de estudio, esto es, la respuesta constitutiva.

En Mecánica de Medios Continuos los modelos constitutivos elásticos más estudiados son los *modelos hiperelásticos* también llamados *modelos elásticos de Green*. En estos modelos se considera la hipótesis de existencia de una función de energía libre de Helmholtz Ψ definida por unidad de volumen, de forma que el primer tensor de tensiones de Piola-Kirchhoff se puede obtener por derivación de la función de energía libre de Helmholtz. Para efectuar el modelado del comportamiento del material considerado, se plantea extender el modelo hiperelástico de tal forma que también exista un funcional, la *energía libre de Helmholtz*, cuyas derivadas den lugar a los campos conjugados.

En relación a los campos de potencial electroquímico y temperatura, las restricciones más razonables para cualquier modelo constitutivo son dos: en primer lugar, la energía libre de Helmholtz (o cualquier otro potencial termodinámico) ha de ser invariante frente a movimientos de sólido rígido; en segundo lugar, la entropía no puede crecer en ningún punto y para ningún proceso de transporte.

Para satisfacer la primera restricción de la energía libre basta con que esta dependa exclusivamente de objetos *convectivos*, es decir, definidos en la configuración de referencia y con valor en la configuración de referencia. Estos son, por ejemplo, el tensor de derecho de Cauchy-Green, el gradiente material del campo de temperatura y el gradiente material del potencial electroquímico. Para satisfacer la restricción de la generación entrópica se podrán emplear únicamente modelos cinéticos para definir el flujo de calor y de masa que garanticen que la segunda ley de la termodinámica se cumpla.

Para realizar el modelado de los procesos termo-químico-mecánicos y sus acoplamientos, se supondrá que la energía libre estará formada por una expresión aditiva. Una parte establece la relación de acoplamiento termo-mecánico (Ψ^{t-m}), otra parte correspondiente a la relación de acoplamiento térmico-difusivo (Ψ^{t-d}) y otra difusivo-mecánico (Ψ^{d-m}), además de las contribuciones puramente mecánica, térmica y difusiva (Ψ^m , Ψ^t , Ψ^d).

Según lo anterior, la energía libre tendría el aspecto indicado a continuación:

$$\Psi(\mathbf{F}, \Theta, g) = \Psi^m(\mathbf{F}) + \Psi^t(\Theta) + \Psi^d(\mu) + \Psi^{t-d}(\Theta, g) + \Psi^{t-m}(\mathbf{F}, \Theta) + \Psi^{d-m}(\mathbf{F}, g). \quad (2.60)$$

Considerando que el material es hiperelástico, la energía libre de Helmholtz puede expresarse $\Psi = \Psi(\mathbf{F}(\mathbf{X}, t), \Theta, g, \mathbf{X})$, y el tensor de tensiones de Piola-Kirchhoff:

$$\mathbf{P} = \frac{\partial \Psi(\mathbf{F}, \Theta, g, \mathbf{X})}{\partial \mathbf{F}}. \quad (2.61)$$

La definición de un material hiperelástico establecida de la ecuación (2.61) no tiene en cuenta el principio de objetividad del modelo constitutivo, que determina que las relaciones constitutivas deben de ser válidas para todo observador. Siendo \mathbf{S} el *segundo tensor de Piola-Kirchhoff* y $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F}$ el *tensor derecho de Cauchy-Green*, una forma alternativa de definir el material hiperelástico, que incorpora intrínsecamente el principio de objetividad, sería:

$$\mathbf{S} = 2 \frac{\partial \Psi(\mathbf{C}, \Theta, g, \mathbf{X})}{\partial \mathbf{C}}, \quad (2.62)$$

La ecuación constitutiva de la conducción de calor establece que el flujo de calor es linealmente dependiente del gradiente material de la temperatura:

$$\mathbf{Q} = -\mathbf{K} \text{GRAD}[\Theta], \quad (2.63)$$

donde \mathbf{K} es el *tensor material de conductividad térmica*, que en el caso que se considerará de un medio isótropo, puede escribirse como $\mathbf{K} = K \mathbf{I}$, siendo K la *constante de conductividad térmica*.

La Ley de Fick establecerá la ecuación constitutiva correspondiente al flujo difusivo, que en el contexto de esta tesis establece que el flujo del soluto depende linealmente

del gradiente material del potencial químico (Gurtin et al., 2010, ec. 66.23):

$$\mathbf{h} = -\mathbf{M} \text{GRAD}[\mu], \quad (2.64)$$

donde \mathbf{M} es el tensor de movilidad. Teniendo en cuenta, como se ha indicado, que se considerará un medio isotrópico, el tensor de movilidad puede escribirse como $\mathbf{M} = m \mathbf{I}$ siendo m el coeficiente de movilidad, que es un escalar. La ecuación anterior puede expresarse:

$$\mathbf{h} = -m \text{GRAD}[\mu], \quad (2.65)$$

donde se considerará que el coeficiente de movilidad dependerá de la temperatura según la expresión:

$$m = \frac{Dg}{R\Theta J}, \quad (2.66)$$

siendo D el coeficiente de difusión, R es la constante universal de los gases ideales y Θ la temperatura absoluta.

El *potencial químico* podrá calcularse como derivada de primera del potencial (2.60) mediante:

$$\mu = \frac{\partial \Psi}{\partial g}. \quad (2.67)$$

En lo referente a la capacidad térmica, se tiene:

$$c = -\Theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Theta^2}. \quad (2.68)$$

Como la temperatura absoluta es positiva, la positividad estricta de la capacidad térmica equivale a expresar que la función entropía es estrictamente creciente con la temperatura Θ y, por tanto, equivale a indicar que $\frac{\partial \Psi^2}{\partial \Theta^2} < 0$ para todo valor de Θ , es decir, que Ψ , considerando la variable Θ , es estrictamente cóncava.

En lo que referencia a las derivadas de segundo orden del potencial termodinámico correspondiente a la *energía libre de Helmholtz*, se define el tensor de acoplamiento

termo-mecánico, \mathbf{M} , y su correspondiente parte simétrica, \mathbf{M}^s de la siguiente manera:

$$\mathbf{M} = \Theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{F} \partial \Theta}, \quad \mathbf{M}^s = \Theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Theta \partial \mathbf{C}}. \quad (2.69)$$

Para calcular \mathbf{M} se tendrá en consideración que:

$$\mathbf{M}^s = \Theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Theta \partial \mathbf{C}} = \frac{\Theta}{2} \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \Theta} = \frac{\Theta}{2} \frac{\partial (\mathbf{F}^{-1} \mathbf{P})}{\partial \Theta} = \frac{\Theta}{2} \mathbf{F}^{-1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Theta \partial \mathbf{F}} = \frac{1}{2} \mathbf{F}^{-1} \mathbf{M}, \quad (2.70)$$

y, por tanto,

$$\mathbf{M} = 2\mathbf{F}\mathbf{M}^s. \quad (2.71)$$

También, resulta necesario definir un tensor de acoplamiento difusivo-mecánico dado por:

$$\mathbf{L} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{F} \partial \mu} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mu}. \quad (2.72)$$

Del mismo modo, por existir acoplamiento entre tres campos, también puede definirse un acoplamiento difusivo-térmico, esta vez un escalar, definiendo el coeficiente de acoplamiento difusivo-térmico:

$$T = \Theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Theta \partial g}. \quad (2.73)$$

En la tabla 2.1 se presenta un recuento del número de ecuaciones y de incógnitas del problema planteado.

2.1.4 Discretización de las ecuaciones y linealización

En el presente apartado de esta tesis, se va a establecer la formulación del problema algebraico discreto asociado a las ecuaciones que gobiernan el problema de sólidos que se ha venido estudiando y que resulta de la discretización espacial y temporal de dichas ecuaciones.

Para ello, se partirá de la formulación débil del problema expresado mediante las ecuaciones (2.56), (2.57) y (2.59). Primeramente, se dividirá el dominio en el que se

Ecuación	Ecuación N°	N° incog.	N° ec.
Balance cant. de mov.	1° ec. de 2.42	$\boldsymbol{\sigma}(6)$	3
Conservación de masa	3° ec. de 2.42	$\mathbf{h}(3)+g(1)$	1
Balance de la energía	2° ec. de 2.42 \Rightarrow 2.50	$\Theta(1)+\mathbf{Q}(3)+\mu(1)$	1
Flujo de calor	Ec.2.63		3
Flujo difusivo	Ec.2.64		3
Relación tensión-deformación	Ec. 3.7	$\mathbf{B}(6)$	6
Potencial electroquímico	Ec. 2.67		1
Compatib. tensión-def.	Ecs. compatib.	$\mathbf{u}(3)$	6
TOTAL		24	24

Tabla 2.1: Recuento ecuaciones e incognitas del problema termo-mecánico con transporte de masa

ha definido el problema, Υ , en n elementos o subdominios $\Upsilon^{(h)}$ y se reemplazan los espacios de dimensión infinita \mathcal{S}_1 , \mathcal{S}_2 y \mathcal{S}_3 a los cuales pertenecen las soluciones $\boldsymbol{\varphi}$, Θ y μ , por los espacios de dimensión finita \mathcal{S}_1^h , \mathcal{S}_2^h y \mathcal{S}_3^h , tales que $\mathcal{S}_1^h \subset \mathcal{S}_1$, $\mathcal{S}_2^h \subset \mathcal{S}_2$ y $\mathcal{S}_3^h \subset \mathcal{S}_3$ a los cuales pertenecen, respectivamente, las funciones aproximadas $\boldsymbol{\varphi}^h$, Θ^h y μ^h . Además, los espacios de dimensión infinita \mathcal{W}_1 , \mathcal{W}_2 y \mathcal{W}_3 , a los cuales pertenecen las funciones de ponderación $\delta\boldsymbol{\varphi}$, $\delta\Theta$ y $\delta\mu$, se reemplazan por los de dimensión finita \mathcal{W}_1^h , \mathcal{W}_2^h y \mathcal{W}_3^h , de tal forma que $\mathcal{W}_1^h \subset \mathcal{W}_1$, $\mathcal{W}_2^h \subset \mathcal{W}_2$ y $\mathcal{W}_3^h \subset \mathcal{W}_3$, a los cuales pertenecen las funciones aproximadas $\delta\boldsymbol{\varphi}^h$, $\delta\Theta^h$ y $\delta\mu^h$, respectivamente.

Considerando que cada miembro de \mathcal{S}_1^h , \mathcal{S}_2^h y \mathcal{S}_3^h se puede expresar:

$$\boldsymbol{\varphi}^h = \boldsymbol{\varphi}_v^h + \boldsymbol{\varphi}_g^h, \quad \Theta^h = \Theta_v^h + \Theta_g^h, \quad \mu^h = \mu_v^h + \mu_g^h, \quad (2.74)$$

donde $\boldsymbol{\varphi}_v^h \in \mathcal{W}_1^h$, $\Theta_v^h \in \mathcal{W}_2^h$ y $\mu_v^h \in \mathcal{W}_3^h$ satisfacen, respectivamente, las condiciones de contorno $\boldsymbol{\varphi}_g^h = \boldsymbol{\varphi}^h$, $\Theta_g^h = \Theta^h$ y $\mu_g^h = \mu^h$ en Γ_φ , Γ_Θ y Γ_μ .

Las funciones de ponderación $\delta\boldsymbol{\varphi}^h$, $\delta\Theta^h$ y $\delta\mu^h$, por pertenecer a espacios lineales de dimensión finita, se pueden escribir como una combinación de n funciones de forma, N_i con $i = 1, 2, \dots, n$, linealmente independientes. La expresión discretizada del balance de la cantidad de movimiento se consigue sustituyendo en su formulación débil $\delta\boldsymbol{\varphi}$ por su

aproximación $\delta\varphi^h$, formulada como una combinación lineal de las funciones de forma N_i , esto es:

$$\langle \mathbf{S}, \mathbf{F}^T (\sum_a \nabla N^a \delta\varphi^a) \rangle = \langle \rho_0 \mathbf{B}, \sum_a N^a \delta\varphi^a \rangle + \langle \mathbf{T}, \sum_a N^a \delta\varphi^a \rangle_{\Gamma_t}. \quad (2.75)$$

De igual manera, reemplazando $\delta\Theta$ por $\delta\Theta^h = \sum_{a=1}^{N_{nd}} N^a(\mathbf{X})\delta\Theta^a$ en la ecuación de la formulación débil del balance de la energía, se obtiene la ecuación del balance de la energía discretizada:

$$\begin{aligned} \langle \Theta^h \dot{s}, \sum_a N^a \delta\Theta^a \rangle - \langle \mathbf{Q}, \sum_a \nabla N^a \delta\Theta^a \rangle + \langle \mathbf{h} \text{GRAD}(\mu^h), \sum_a N^a \delta\Theta^a \rangle \\ = \langle Q, \sum_a N^a \delta\Theta^a \rangle - \langle \mathbf{Q}\mathbf{N}, \sum_a N^a \delta\Theta^a \rangle_{\Gamma_q}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Análogamente, partiendo de la formulación débil del balance de masa, reemplazando $\delta\mu$ por su aproximación $\delta\mu^h$ expresada como combinación lineal de las funciones de forma, esto es, $\delta\mu^h = \sum_{a=1}^{N_{nd}} N^a(\mathbf{X})\delta\mu^a$, se llega a la expresión correspondiente al balance de masa discretizada:

$$\langle \dot{g}, \sum_a N^a \delta\mu^a \rangle - \langle \mathbf{h}, \sum_a \nabla N^a \delta\mu^a \rangle = -\langle \mathbf{h}\mathbf{N}, \sum_a N^a \delta\mu^a \rangle_{\Gamma_h}. \quad (2.77)$$

Se ha obtenido la discretización espacial de las ecuaciones de evolución, consiguiendo así las ecuaciones (2.75), (2.76) y (2.77) procedentes de la aplicación del balance de la cantidad de movimiento, balance de la energía y principio de conservación de la masa respectivamente. Sin embargo, en las ecuaciones (2.76) y (2.77) aparecen las derivadas respecto del tiempo $\dot{\Theta}$, $\dot{\mathbf{F}}$ y \dot{g} , por lo que, igualmente, dichas ecuaciones también deben ser discretizadas temporalmente. A tal efecto, se realizará una partición del intervalo de integración $[0, T]$ en N subintervalos del tipo $[t_n, t_{n+1}]$, con $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_N = T$

tal que $\Delta t = t_{n+1} - t_n$ y se utilizará el método implícito de Euler, según el cual:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{n+1} &\approx \mathbf{F}_n + \Delta t \cdot \dot{\mathbf{F}}_{n+1}, \\ s_{n+1} &\approx s_n + \Delta t \cdot \dot{s}_{n+1}, \\ g_{n+1} &\approx g_n + \Delta t \cdot \dot{g}_{n+1},\end{aligned}\tag{2.78}$$

donde los subíndices n y $n + 1$ denotan el instante de la evaluación, ya sea t_n o t_{n+1} . Se significa que en estas ecuaciones, y en las anteriores, tanto el gradiente de deformación como los campos de entropía y los de concentración no pertenecen *a priori* a ningún espacio de las funciones de elementos finitos. Estos campos son obtenidos, en cada punto, mediante de la definición $\mathbf{F} = \text{GRAD}\varphi$ y gracias a las relaciones termodinámicas que conectan los campos principales $(\mathbf{F}, \mu_h, \Theta_h)$ con g y s .

Sustituyendo los valores de $\dot{\Theta}$, $\dot{\mathbf{F}}$ y \dot{g} , de las expresiones (2.78), en la ecuación (2.76) se tiene:

$$\begin{aligned}\langle \Theta \frac{s_{n+1} - s_n}{\Delta t}, \sum_a N^a \delta \Theta^a \rangle - \langle \mathbf{Q}, \sum_a \nabla N^a \delta \Theta^a \rangle + \\ + \langle \mathbf{h} \text{GRAD}(\mu^h), \sum_a N^a \delta \Theta^a \rangle = \langle Q, \sum_a N^a \delta \Theta^a \rangle - \langle \mathbf{Q} \mathbf{N}, (\sum_a N^a \delta \Theta^a) \rangle_{\Gamma_q}.\end{aligned}\tag{2.79}$$

Sustituyendo el valor de \dot{g} , de la última expresión de (2.78), en la ecuación (2.77):

$$\langle \frac{g_{n+1} - g_n}{\Delta t}, \sum_a N^a \delta \mu^a \rangle - \langle \mathbf{h}, \sum_a \nabla N^a \delta \mu^a \rangle = -\langle \mathbf{h} \mathbf{N}, \sum_a N^a \delta \mu^a \rangle_{\Gamma_h}.\tag{2.80}$$

Las ecuaciones de conservación-balance planteadas, constituyen un sistema de ecuaciones no lineales que deben ser previamente linealizadas para acometer su resolución numérica por las técnicas estándar de resolución de sistemas de ecuaciones lineales basadas, por ejemplo, en el método de Newton-Raphson. La linealización de las tres ecuaciones de balance no es trivial y, de hecho, no se pueden encontrar de forma completa en la literatura. Una de las contribuciones de esta tesis es la documentación de

dicho proceso y su publicación para que puedan ser empleadas por otros investigadores. Remitimos a los anexos de este documento para los detalles que no se presentan aquí.

2.2 Un método incrementalmente variacional

En las secciones precedentes se han descrito las ecuaciones de los problemas termo-difusivo-mecánicos, incluyendo deformaciones finitas, que gobiernan el comportamiento acoplado de cuerpos deformables elásticos bajo los efectos de la temperatura y el transporte de masa, ignorando todos los efectos inerciales. Más específicamente, en relación con el fenómeno de la masa, se ha considerado por simplicidad la difusión de una única especie. Además, se ha planteado una discretización estándar por el método de los elementos finitos del problema.

El enfoque presentado es clásico: para discretizar un problema inicial de valores de contorno se emplea el método de los elementos finitos para obtener una discretización en el espacio y las tasas se reemplazan por diferencias finitas. Esta metodología se conoce con el nombre del *método de las líneas*. En esta sección exploramos un enfoque algo distinto: buscamos un funcional que definido en el campo de solución, y quizá extendido, satisfaga que sus condiciones de estacionariedad coincidan con la forma débil de todas las ecuaciones del problema acoplado, pero discretizadas en el espacio y el tiempo. Este funcional se modificará después de obtener la solución en un instante de tiempo y se conoce, por tanto, como un funcional *incremental* que da lugar, paso a paso, a las ecuaciones algebraicas que definen la solución del problema.

El uso de métodos variacionales tiene varias ventajas: para empezar, el problema se reformula de una forma que facilita el análisis matemático del problema. En segundo lugar, dado que las ecuaciones de actualización derivan de un potencial escalar la matriz de rigidez tangente (por el teorema de Schwarz) es simétrica. Este resultado lleva, sin más consideraciones, a un ahorro sustancial del tiempo de cálculo y la memoria de almacenamiento. Así, el tiempo de cálculo se reduce (asintóticamente) a la mitad

y también el almacenamiento en memoria de la matriz de rigidez. Para problemas pequeños estos ahorros en tiempo de cálculo y memoria no se notan mucho porque el resto de tareas del código de cálculo dominan el coste total. Sin embargo, en problemas grandes, la resolución del sistema de ecuaciones linealizadas domina todo el coste computacional de un problema y es en ellos donde los métodos incrementalmente variacionales brillan.

A pesar de las ventajas obvias que tienen estos métodos, no es fácil encontrar un funcional incremental que dé lugar a las ecuaciones de actualización. Esto es especialmente cierto para problemas acoplados y los resultados que se presentan a continuación (y recogidos en el artículo (Romero et al., 2021)) son los primeros que demuestran que existe un funcional con las propiedades deseadas. Aunque en esta tesis la parte mecánica de los modelos estudiados es (hiper)elástica, el principio variacional encontrado sigue siendo válido en el rango inelástico.

El primer paso para formular un método incrementalmente variacional del tipo descrito es la reformulación de las ecuaciones de balance de cantidad de movimiento, masa y energía en una forma más conveniente. Comenzamos, rescribiendo la forma fuerte de estas ecuaciones como:

$$\mathbf{0} = \text{DIV}[\mathbf{P}] + \rho_0 \mathbf{B}, \quad (2.81a)$$

$$\dot{g} = -\text{DIV}[\mathbf{h}], \quad (2.81b)$$

$$\dot{E} = \mathbf{P} \cdot \dot{\mathbf{F}} + Q - \text{DIV}[\mathbf{Q}] - \text{DIV}[\mu \mathbf{h}], \quad (2.81c)$$

donde se han empleado los mismos símbolos que en secciones anteriores de este capítulo. Se define

$$\mathbf{G} = \text{GRAD} \left[\log \frac{\Theta}{\Theta_0} \right] \quad \text{y} \quad \mathbf{D} = -\text{GRAD}[\mu]. \quad (2.82)$$

y la ecuación de disipación reducida (2.52) puede quedaría:

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{G} \geq 0, \quad (2.83)$$

Además, para completar el problema, deben añadirse las ecuaciones cinéticas que relacionen las fuerzas termodinámicas (\mathbf{D}, \mathbf{G}) y los flujos termodinámicos (\mathbf{h}, \mathbf{Q}) . Una manera fácil de formular estas reglas es definir las ecuaciones cinéticas en términos de un potencial de disipación de la forma

$$\Omega = \Omega(\mathbf{h}, \mathbf{Q}; \Theta, \mu) \quad (2.84)$$

y plantear las relaciones

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \partial_1 \Omega(\dot{\boldsymbol{\xi}}, \mathbf{h}, \mathbf{Q}; \Theta, \mu) , \\ \mathbf{G} &= \partial_2 \Omega(\dot{\boldsymbol{\xi}}, \mathbf{h}, \mathbf{Q}; \Theta, \mu). \end{aligned} \quad (2.85)$$

La notación ∂_i es la derivada parcial con respecto al i -ésimo argumento de una función. Si la función Ω es convexa en sus dos primeros argumentos y satisface $\Omega(\mathbf{0}, \mathbf{0}; \Theta, \mu) = 0$ entonces la ecuación (2.83) se verifica siempre.

A continuación, mediante la transformada de Legendre, definimos un potencial dual Ω^*

$$\Omega^*(\mathbf{D}, \mathbf{G}; \Theta, \mu) = \min_{\mathbf{h}, \mathbf{Q}} (\Omega(\mathbf{h}, \mathbf{Q}; \Theta, \mu) - \mathbf{D} \cdot \mathbf{h} - \mathbf{G} \cdot \mathbf{Q}). \quad (2.86)$$

Empleando la siguiente transformada de Legendre, el potencial Ω puede ser recuperado:

$$\Omega(\mathbf{h}, \mathbf{Q}; \Theta, \mu) = \max_{\mathbf{D}, \mathbf{G}} (\Omega^*(\mathbf{D}, \mathbf{G}; \Theta, \mu) + \mathbf{D} \cdot \mathbf{h} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{Q}), \quad (2.87)$$

y las relaciones cinéticas (2.85) pueden escribirse utilizando el nuevo potencial como

$$\begin{aligned} \mathbf{h} &= -\partial_1 \Omega^*(\mathbf{D}, \mathbf{G}; \Theta, \mu) , \\ \mathbf{Q} &= -\partial_2 \Omega^*(\mathbf{D}, \mathbf{G}; \Theta, \mu). \end{aligned} \quad (2.88)$$

Las ecuaciones cinéticas, deben asegurar el cumplimiento de desigualdad (2.83) incondicionalmente. Sin embargo, no son la única manera para realizar la formulación de

este tipo de modelos materiales. En lo que sigue, se propone una alternativa más conveniente.

En primer lugar se realizará una nueva definición de las fuerzas termodinámicas que son conjugadas a las variables internas. Estas fuerzas se obtienen a partir de la energía interna, aunque se puede verificar fácilmente que pueden calcularse alternativamente a partir de la densidad de energía libre. En cualquiera de los dos casos, la definición transmite la idea de que las derivadas de la energía son las que impulsan los mecanismos disipativos. Al estudiar el fundamento termodinámico de los sólidos disipativos estándar y su cinética, Mielke ha argumentado que este generador debería ser la entropía libre (Mielke, 2011) definida como

$$\mathcal{E}(\mathbf{F}, g, \Theta) = \max_E (s(\mathbf{F}, g, E) - \frac{E}{\Theta}) . \quad (2.89)$$

Se define un flujo de masa escalado por la temperatura como $\bar{D} = \frac{D}{\Theta}$ y reescribiendo la desigualdad de disipación reducida expresada vista con anterioridad en (2.83) como

$$\bar{D} \cdot \Theta \mathbf{J} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{H} \geq 0 . \quad (2.90)$$

Del mismo modo que en el procedimiento habitual se plantean relaciones cinéticas entre gradientes y afinidades, se debe dar una relación constitutiva que establezca la relación de (\bar{D}, \mathbf{G}) con (\mathbf{h}, \mathbf{Q}) . Para construir dicha relación cinética, se supondrá de nuevo la existencia de un nuevo potencial que tiene dos argumentos y depende temperatura y el potencial químico, es decir,

$$\bar{\Omega} = \bar{\Omega}(\mathbf{y}, \mathbf{z}; \Theta, \mu). \quad (2.91)$$

A continuación, se considerará que este potencial define las fuerzas disipativas mediante

las relaciones

$$\bar{\mathbf{D}} = \partial_1 \bar{\Omega}(\Theta \mathbf{h}, \mathbf{Q}; \Theta, \mu), \quad (2.92a)$$

$$\mathbf{G} = \partial_2 \bar{\Omega}(\Theta \mathbf{h}, \mathbf{Q}; \Theta, \mu). \quad (2.92b)$$

Se garantiza que se cumpla la desigualdad de disipación (2.90), si este nuevo potencial es convexo en sus dos primeros argumentos y se anula cuando son cero.

Utilizando la transformada de Legendre (2.86) sobre la función $\bar{\Omega}$, se puede obtener un potencial de disipación dual. La función resultante es:

$$\bar{\Omega}^* = \bar{\Omega}^*(\bar{\mathbf{D}}, \mathbf{G}; \Theta, \mu), \quad (2.93)$$

y las relaciones inversas entre las variables termodinámicas quedan

$$\Theta \mathbf{J} = -\partial_1 \bar{\Omega}^*(\Theta \dot{\xi}, \bar{\mathbf{D}}, \mathbf{G}; \Theta, \mu), \quad (2.94a)$$

$$\mathbf{H} = -\partial_2 \bar{\Omega}^*(\Theta \dot{\xi}, \bar{\mathbf{D}}, \mathbf{G}; \Theta, \mu). \quad (2.94b)$$

A continuación supondremos una forma particularmente conveniente del potencial de disipación en la que la dependencia de sus argumentos se divide de forma aditiva como en

$$\bar{\Omega}^*(\bar{\mathbf{D}}, \mathbf{G}; \Theta, \mu) = \bar{\Omega}_c^*(\bar{\mathbf{D}}; \Theta, \mu) + \bar{\Omega}_t^*(\mathbf{G}; \Theta, \mu). \quad (2.95)$$

La función $\bar{\Omega}_c^*$ y $\bar{\Omega}_t^*$ modelan la cinética con el transporte de masa y calor, respectivamente.

El potencial Ω^* puede expresarse como la suma de una contribución química y una

contribución térmica, es decir,

$$\Omega^*(\mathbf{D}, \mathbf{G}; \Theta, \mu) = \Omega_c^*(\mathbf{D}; \Theta, \mu) + \Omega_t^*(\mathbf{G}; \Theta, \mu). \quad (2.96)$$

De las ecuaciones (2.85) y (2.94), se tiene que

$$\mathbf{J} = -\partial\Omega_c^*(\mathbf{D}; \Theta, \mu), \quad \Theta\mathbf{J} = -\partial\bar{\Omega}_c^*(\bar{\mathbf{D}}; \Theta, \mu). \quad (2.97)$$

Usando la definición de $\bar{\mathbf{D}}$ se deduce que

$$\Omega_c^*(\mathbf{D}; \Theta, \mu) = \bar{\Omega}_c^*(\mathbf{D}/\Theta; \Theta, \mu). \quad (2.98)$$

Finalmente, comparando las ecuaciones (2.85)-(2.94), se verifica que $\Omega_t^* = \bar{\Omega}_t^*$.

Por lo que dado un potencial de disipación con la forma dividida estándar (2.96) es sencillo construir el potencial de disipación modificado (2.95). Explicitamente, se tiene

$$\bar{\Omega}^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \Theta, \mu) = \Omega_c^*(\Theta\mathbf{x}; \Theta, \mu) + \Omega_t^*(\mathbf{y}; \Theta, \mu) \quad (2.99)$$

para argumentos arbitrarios (\mathbf{x}, \mathbf{y}) .

Estando el estado del cuerpo descrito por los campos (φ, g, S) buscamos, un principio variacional cuya solución proporcione los valores $(\dot{\varphi}, \dot{g}, \dot{S})$ del problema descrito. Para ello, se considerará esas incógnitas, dos nuevos campos (Θ, μ) , y el problema variacional siguiente: encontrar $(\dot{\varphi}, \dot{g}, \mu, \dot{S}, \Theta)$ tal que

$$\mathcal{F}[\dot{\varphi}, \dot{g}, \mu, \dot{S}, \Theta](\delta\dot{\varphi}, \delta\dot{g}, \delta\mu, \delta\dot{S}, \delta\Theta) = 0, \quad (2.100)$$

para todas las variaciones admisibles $(\delta\dot{\boldsymbol{\varphi}}, \delta\dot{g}, \delta\mu, \delta\dot{S}, \delta\Theta)$, con el funcional

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}[\dot{\boldsymbol{\varphi}}, \dot{g}, \mu, \dot{S}, \Theta](\delta\dot{\boldsymbol{\varphi}}, \delta\dot{g}, \delta\mu, \delta\dot{S}, \delta\Theta) &= \int_B (\mathbf{P} \cdot \text{GRAD}[\delta\dot{\boldsymbol{\varphi}}] - \rho_0 \mathbf{B} \cdot \delta\dot{\boldsymbol{\varphi}}) \, dV \\
 &- \int_{\partial_T B} \bar{\mathbf{T}} \cdot \delta\dot{\boldsymbol{\varphi}} \, dA \\
 &+ \int_B \left(-\dot{S} \delta\Theta - \partial_1 \bar{\Omega}^* \cdot \mathbf{D} \frac{\delta\Theta}{\Theta^2} - \partial_2 \bar{\Omega}^* \cdot \text{GRAD} \left[\frac{\delta\Theta}{\Theta} \right] + \rho_0 H \frac{\delta\Theta}{\Theta} \right) \, dV \\
 &+ \int_B \left(-\dot{g} \delta\mu - \frac{\partial_1 \bar{\Omega}^*}{\Theta} \cdot \text{GRAD}[\delta\mu] + \rho_0 M \delta\mu \right) \, dV \\
 &- \int_{\partial_H B} \bar{H} \frac{\delta\Theta}{\Theta} \, dA + \int_{\partial_C B} \bar{M} \delta\mu \, dA \\
 &+ \int_B \left(\left(\frac{\partial E}{\partial S} - \Theta \right) \delta\dot{S} + \left(\frac{\partial E}{\partial g} - \mu \right) \delta\dot{g} \right) \, dV
 \end{aligned} \tag{2.101}$$

El enunciado variacional planteado (2.100) resulta de sumar las ecuaciones de balance multiplicadas, respectivamente, por variaciones arbitrarias $\delta\dot{\boldsymbol{\varphi}}, \delta\mu, \delta\Theta$, así como el producto de las identidades

$$\Theta = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad \mu = \frac{\partial E}{\partial g}, \tag{2.102}$$

respectivamente, con las variaciones arbitrarias $\delta\dot{S}, \delta\dot{g}$. Es trivial comprobar que la linealización de esta forma débil es simétrica y, por lo tanto, por el teorema de Vainberg, existe un funcional Φ tal que $\mathcal{F} = \delta\Phi$. Dicho funcional puede identificarse fácilmente como

$$\begin{aligned}
 \Phi[\dot{\boldsymbol{\varphi}}, \dot{\boldsymbol{\xi}}, \dot{g}, \mu, \dot{S}, \Theta] &= \int_B \left(\dot{E} - \Theta \dot{S} - \mu \dot{g} + \bar{\Omega}^*(\bar{\mathbf{D}}, \mathbf{G}) \right) \, dV \\
 &+ \int_B \left(\rho_0 H \log \frac{\Theta}{\Theta_0} + \rho_0 M \mu - \rho_0 \mathbf{B} \cdot \dot{\boldsymbol{\varphi}} \right) \, dV \\
 &- \int_{\partial_H B} \bar{H} \log \frac{\Theta}{\Theta_0} \, dA + \int_{\partial_M B} \bar{M} \mu \, dA - \int_{\partial_T B} \bar{\mathbf{T}} \cdot \dot{\boldsymbol{\varphi}} \, dA.
 \end{aligned} \tag{2.103}$$

En lo que sigue se van a presentar los métodos numéricos para la solución aproximada de del problema planteado, para lo que se deberá proceder a discretizar el intervalo

de tiempo de interés en un número finito de instantes de tiempo, y actualizando la solución de un instante al siguiente de forma recursiva.

A tal fin, se consideran $K + 1$ instantes de tiempo $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_n < t_{n+1} < \dots < t_K$ en el intervalo $[0, T]$ de análisis y se denotará como x_n el valor aproximado de la variable x en el tiempo t_n . Un método de avance temporal para el problema considerado consiste en una regla para obtener el estado en el cuerpo en el tiempo t_{n+1} a partir de los datos en el paso de tiempo anterior y de información dada de los estímulos externos en el intervalo de tiempo $[t_n, t_{n+1}]$. De forma más concreta, para el problema termo-quimo-mecánico, el estado del cuerpo es $\Xi_n = (\varphi_n, g_n, \mu_n, S_n, \Theta_n)$ y esta regla debería definir, de manera explícita o implícita la aplicación $\Xi_n \mapsto \Xi_{n+1}$.

Las actualizaciones variacionales pueden derivarse de principios de minimización, calculando caminos minimizadores Q. Yang et al., 2006, es decir, las trayectorias en el espacio termodinámico que minimizan la integral del funcional Φ . Sin embargo, un enfoque más práctico consiste en postular potenciales incrementales que aproximen, de manera consistente, el valor de la integral sobre un intervalo de tiempo del funcional de velocidad. En el caso considerado, una posible cuadratura del funcional (2.103) sobre $[t_n, t_{n+1}]$ que define el *potencial incremental* es

$$\begin{aligned}
 \Phi_n[\Xi_{n+1}] &= \int_B (E_{n+1} - E_n - \Theta_{n+1}(S_{n+1} - S_n) - \mu_{n+1}(g_{n+1} - g_n)) \, dV \\
 &+ \int_B \Delta t \bar{\Omega}^*(\bar{\mathbf{D}}_{n+1}, \mathbf{G}_{n+1}; \Theta_n, \mu_n) \, dV \\
 &+ \int_B \Delta t \left(\rho_0 H \log \frac{\Theta_{n+1}}{\Theta_0} + \rho_0 M \mu_{n+1} - \rho_0 \mathbf{B} \cdot \frac{\varphi_{n+1} - \varphi_n}{\Delta t} \right) \, dV \quad (2.104) \\
 &- \int_{\partial_H B} \Delta t \bar{H} \log \frac{\Theta_{n+1}}{\Theta_0} \, dA + \int_{\partial_M B} \Delta t \bar{M} \mu_{n+1} \, dA \\
 &- \int_{\partial_T B} \Delta t \bar{\mathbf{T}} \cdot \frac{\varphi_{n+1} - \varphi_n}{\Delta t} \, dA,
 \end{aligned}$$

donde $\Delta t = t_{n+1} - t_n$.

Las ecuaciones de Euler-Lagrange corresponden a la condición de estacionaridad de

primer orden de este funcional, es decir,

$$D\Phi_n(\Xi_{n+1}) \cdot \delta\Xi_{n+1} = \mathbf{0}, \quad (2.105)$$

Desarrollando la ecuación (2.105), obtenemos seis ecuaciones variacionales independientes, esto es,

$$\begin{aligned} D\Phi_n \cdot \delta\varphi_{n+1} &= \int_B \left[\frac{\partial E_{n+1}}{\partial \mathbf{F}} \cdot \text{GRAD}[\delta\varphi_{n+1}] - \mathbf{B} \cdot \delta\varphi_{n+1} \right] dV \\ &\quad - \int_{\partial_T B} \bar{\mathbf{T}} \cdot \delta\varphi_{n+1} dA = 0, \end{aligned} \quad (2.106a)$$

$$\begin{aligned} D\Phi_n \cdot \delta\Theta_{n+1} &= \int_B \left[(S_n - S_{n+1})\delta\Theta_{n+1} \right. \\ &\quad \left. - \Delta t \partial_1 \bar{\Omega}^* \cdot \mathbf{D}_{n+1} \frac{\delta\Theta_{n+1}}{\Theta_{n+1}^2} - \Delta t \partial_2 \bar{\Omega}^* \cdot \text{GRAD} \left[\frac{\delta\Theta_{n+1}}{\Theta_{n+1}} \right] \right. \\ &\quad \left. + \Delta t \rho_0 \frac{H}{\Theta_{n+1}} \right] dV + \int_{\partial_{HB}} \Delta t \frac{\bar{H}}{\Theta_{n+1}} \delta\Theta_{n+1} dA = 0, \end{aligned} \quad (2.106b)$$

$$\begin{aligned} D\Phi_n \cdot \delta\mu_{n+1} &= \int_B \left[(g_n - g_{n+1}) \delta\mu_{n+1} - \Delta t \frac{\partial_1 \bar{\Omega}^*}{\Theta_{n+1}} \text{GRAD}[\delta\mu_{n+1}] \right] dV \\ &\quad + \int_{\partial_{MB}} \Delta t \bar{M} \delta\mu_{n+1} dA = 0, \end{aligned} \quad (2.106c)$$

$$D\Phi_n \cdot \delta S_{n+1} = \int_B \left(\frac{\partial E_{n+1}}{\partial S_{n+1}} - \Theta_{n+1} \right) \delta S_{n+1} dV = 0, \quad (2.106d)$$

$$D\Phi_n \cdot \delta g_{n+1} = \int_B \left(\frac{\partial E_{n+1}}{\partial g_{n+1}} - \mu_{n+1} \right) \delta g_{n+1} dV = 0. \quad (2.106e)$$

Nótese que las ecuaciones (2.106a)-(2.106c) son los enunciados débiles del balance de momento lineal, energía y masa, respectivamente. Además, la ecuación (2.106e) la definición débil del potencial químico y la ecuación (2.106d) corresponde a la definición de temperatura.

La relación (2.105) establece que la actualización de la solución puede obtenerse como la solución de cinco ecuaciones variacionales ((2.106)). Las ecuaciones (2.106d)-(2.106e) pueden resolverse en cada punto, proporcionando el valor de S_{n+1} y g_{n+1} como funciones de los campos desconocidos restantes. Una nueva función, que depende únicamente de

tres campos, se puede definir como

$$\begin{aligned}\Psi_n &= \Psi_n(\varphi_{n+1}, \mu_{n+1}, \Theta_{n+1}) \\ &= \min_{S_{n+1}, \xi_{n+1}, g_{n+1}} \Phi_n(\varphi_{n+1}, g_{n+1}, \mu_{n+1}, S_{n+1}, \Theta_{n+1}),\end{aligned}\tag{2.107}$$

con lo que se reduce la actualización a un problema variacional de tres campos.

Las actualizaciones definidas anteriormente discretizan el problema acoplado solo en el tiempo. Una discretización completa implicará una discretización espacial utilizando, por ejemplo, elementos finitos. Si se denota como $\varphi_n^h, \mu_n^h, \Theta_n^h$ las funciones de elementos finitos que aproximan la deformación, el potencial químico y la temperatura en el tiempo t_n , la actualización puede formularse como

$$(\varphi_{n+1}^h, \mu_{n+1}^h, \Theta_{n+1}^h) = \arg \min_{\mathbf{u}^h} \max_{\eta^h, \alpha^h} \Psi_n(\mathbf{u}^h, \eta^h, \alpha^h)\tag{2.108}$$

entre todas las temperaturas admisibles α^h , deformaciones admisibles \mathbf{u}^h y potenciales químicos η^h . Cabe destacar que los elementos finitos mixtos formulados en términos de principios variacionales de múltiples campos para la parte mecánica, química y térmica, pueden ajustarse sin dificultad en el marco presentado.

Las dos formulaciones presentadas en este capítulo para problemas de acoplados de tres campos ofrecen dos alternativas para la solución de éstos. La primera de ellas — clásica — es más fácil de definir y se puede describir como una aplicación directa — aunque compleja — del método de líneas. La segunda alternativa — la formulación variacional — es novedosa y tiene ventajas evidentes desde el punto de vista computacional, pero es más compleja y requiere para su comprensión algunos conceptos más elaborados de cálculo variacional.

Capítulo 3

Resultados

El objetivo de este capítulo es ilustrar las posibilidades que ofrecen los métodos propuestos de cara a resolver diferentes problemas acoplados, destacando además la generalidad del método propuesto que es capaz de resolver problemas no lineales complejos que involucran tres campos, o únicamente uno o dos campos, bloqueando la variación de las variables correspondientes mediante la imposición de las correspondientes condiciones de contorno.

El código correspondiente a la implementación del elemento termo-mecánico acoplado ha sido incorporado a IRIS, un programa de elementos finitos de propósito general implementado en C++ desarrollado en el Grupo de Simulación y Modelado en Ingeniería Mecánica de la Universidad Politécnica de Madrid. El código está estructurado de manera que ofrece un marco de trabajo comprensible, flexible y extensible de forma modular.

El modelo constitutivo correspondiente al material termomecánico se ha implementado en una librería externa a IRIS incorporándose como un material más en MUESLI, que es una librería de acceso abierto con modelos constitutivos de material para problemas de mecánica del medio continuo. Incluye modelos comunes para sólidos elásticos e inelásticos en regímenes de pequeñas y grandes deformaciones, así como los materiales

fluidos estándar. MUESLI está escrita en C++ y ha sido diseñada para una fácil extensibilidad e integración con códigos de simulación existentes. Además, MUESLI posee un interfaz con los software comerciales LS-Dyna y Abaqus, de manera que los modelos de materiales implementados en ella pueden ser utilizados en estos códigos comerciales sin necesidad de modificación.

Cabe recalcar que el propósito de las simulaciones que a continuación se presentan no es estudiar en profundidad ninguno de los problemas acoplados seleccionados, sino más bien utilizarlos como ilustración de las posibilidades de aplicabilidad del modelo planteado.

3.1 Ejemplo de aplicación: geles elastoméricos

3.1.1 Geles elastoméricos con dos campos acoplados

Para ilustrar la confluencia del modelo de tres campos a un modelo de dos campos, se planteará un primer ejemplo, consistente en resolver un problema de acoplamiento tensión-difusión, imponiendo en cada punto el valor de la temperatura. Se trata de los problemas resueltos mediante modelos tradicionales de dos campos tensión-difusión (Chester et al., 2015), variacionales (Romero et al., 2021), y sobre los que existen estudios experimentales (Lee et al., 2012).

Concretamente, se considerará un tubo cilíndrico de gel, con diámetro exterior D , espesor t y longitud h al que se le bloquea una de sus bases mientras se introduce fluido por la cara opuesta mediante la imposición de un potencial químico, utilizando el modelo de tres campos presentado impidiendo las variaciones de la temperatura. La expresión del potencial químico en el contorno es:

$$\mu(t) = \mu^0 + \mu_0 \exp(-t/t_d) \quad \text{con } t_d = 60 \text{ s.} \quad (3.1)$$

Para el modelar el comportamiento del material, se va a plantear un modelo constitutivo hipereelástico a partir un funcional, *energía libre de Helmholtz*, dada por la expresión:

$$\begin{aligned} \Psi_R = & \mu_0 g + R \Theta g \left(\ln \left(\frac{\Omega g}{1 + \Omega g} \right) + \chi(\Theta) \left(\frac{1}{1 + \Omega g} \right) \right) \\ & + \frac{1}{2} G(\Theta) \left(3(\bar{\lambda}^2 - 1) - 2 \ln J \right) + J^s \left(\frac{1}{2} K (\ln J^e)^2 \right) + c_0 \left((\Theta - \Theta_0) - \Theta \ln \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right) \right) \\ & - 3\alpha K (\Theta - \Theta_0) \ln J - 3\beta K (g - g_0) \ln J. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Donde μ_0 es el potencial químico de referencia, g es la concentración de fluido en moles de fluido por unidad de volumen de estructura base seca correspondiente al fenómeno difusivo, Ω denota el volumen de un mol de moléculas de fluido, R es la constante universal de los gases ideales, χ es un parámetro adimensional que determina una medida de la entalpía de la mezcla conocido como parámetro de Flory-Huggins, θ es la temperatura absoluta, $G(\theta) = N_R k_B \theta$ es el módulo de cizalladura, que se considerará dependiente de la temperatura, de la constante de Boltzman (k_B) y del número de cadenas de polímero por volumen de referencia, K es el módulo de rigidez volumétrica de la estructura anfitriona, α y β son, respectivamente, los coeficientes de expansión térmica y química, y $\bar{\lambda}$ es el alargamiento, definido como (Gurtin et al., 2010):

$$\bar{\lambda} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{1}{3}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)} = \sqrt{\frac{1}{3} \text{tr} \mathbf{B}} = \sqrt{\frac{1}{3} \text{tr} \mathbf{C}}, \quad (3.3)$$

siendo λ_i $i = 1, 2, 3$, los estiramientos principales. Se ha tenido en consideración que $\mathbf{B} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T$, y la propiedad conmutativa de la traza del producto.

El material en cuestión se trata de un gel, sus constantes y energía libre están sacados de la literatura (Chester y Anand, 2011; Chester et al., 2015), ampliadas con el coeficiente de expansión difusivo y con el coeficiente de expansión térmica. Vease en la tabla 3.2, las propiedades del material.

De acuerdo a las referencias mencionadas, se considerará una dependencia del parámetro

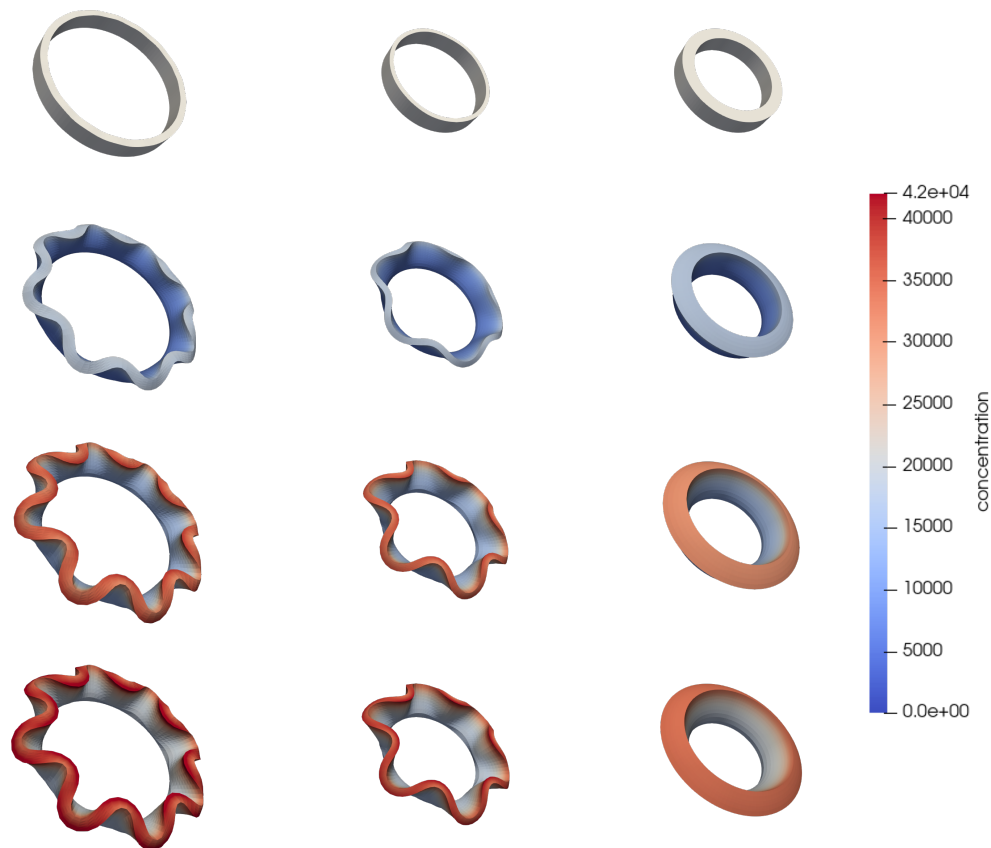


Figura 3.1: De arriba a abajo, evolución de la concentración para $t = 0, 300, 600, 900$ s. De izquierda a derecha, geometrías 1, 2 y 3 de la tabla 3.1.

de Flory-Huggins con la temperatura dada por la siguiente expresión:

$$\chi(\Theta) = \frac{1}{2}(\chi_L + \chi_H) - \frac{1}{2}(\chi_L - \chi_H) \tanh\left(\frac{\Theta - \Theta_T}{\Delta}\right), \quad (3.4)$$

donde Θ_T es la temperatura de transición del gel, χ_L es el parámetro de Flory-Huggins a temperaturas inferiores a la temperatura de transición, χ_H es el valor de dicho parámetro a temperaturas superiores y Δ es la anchura de la zona de transición de temperatura entre χ_L y χ_H .

Partiendo de la *energía libre de Helmholtz*, primeramente, puede obtenerse el segundo

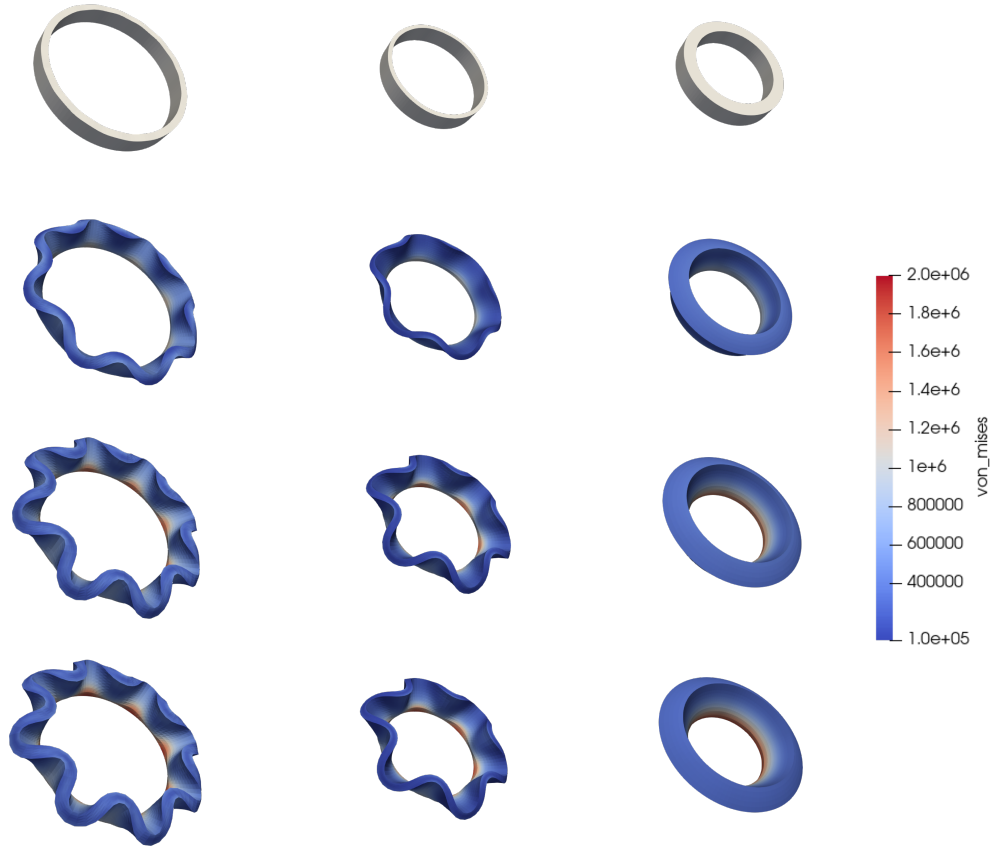


Figura 3.2: De arriba a abajo, evolución de la tensión de von Mises [Pa] para $t = 0, 300, 600, 900$ s. De izquierda a derecha, geometrías 1, 2 y 3 de la tabla 3.1.

tensor de Piola-Kirchhoff:

$$\mathbf{S} = 2 \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{C}} = G(\mathbf{I} - \mathbf{C}^{-1}) + K J^s \ln J^e \mathbf{C}^{-1} - 3\alpha K(\theta - \theta_0) \mathbf{C}^{-1} - 3\beta K(g - g_0) \mathbf{C}^{-1}, \quad (3.5)$$

una vez conocido éste, mediante las conocidas relaciones $\mathbf{P} = \mathbf{F} \mathbf{S}$ y $\boldsymbol{\sigma} = J^{-1} \mathbf{F} \mathbf{S} \mathbf{F}^T$, pueden obtenerse el primer tensor de Piola-Kirchhoff y el tensor de tensiones de Cauchy, quedando:

$$\mathbf{P} = G(\mathbf{F} - \mathbf{F}^T) + J^s K J^e \mathbf{F}^{-T} - 3\alpha K(\theta - \theta_0) \mathbf{F}^{-T} - 3\beta K(g - g_0) \mathbf{F}^{-T}, \quad (3.6)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = J^{-1} [G(\mathbf{B} - \mathbf{I}) + K J^s \ln J^e \mathbf{I} - 3\alpha K(\theta - \theta_0)\mathbf{I} - 3\beta K(g - g_0)\mathbf{I}]. \quad (3.7)$$

Por derivación respecto a la concentración de la expresión de energía libre de Helmholtz propuesta, puede obtenerse el *potencial químico*:

$$\mu = \frac{\partial \Psi}{\partial g} = \mu_0 + R\Theta[\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2] + \Omega \frac{1}{2} K (\ln J^e)^2 - K \Omega \ln J^e - 3\beta K \ln J, \quad (3.8)$$

siendo:

$$\phi = \frac{1}{1 + \Omega g}. \quad (3.9)$$

En cuanto a la obtención de las derivadas segundas del potencial termodinámico, la parte simétrica del tensor de acoplamiento termo-mecánico puede obtenerse como:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^s &= \Theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Theta \partial \mathbf{C}} = \frac{\Theta}{2} \frac{1}{2} \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \Theta} = \frac{\Theta}{2} \frac{\partial}{\partial \Theta} [G(\mathbf{I} - \mathbf{C}^{-1}) + K J^s \ln J^e \mathbf{C}^{-1}] = \\ &= \frac{\Theta}{2} \left[\frac{\partial G}{\partial \Theta} (\mathbf{I} - \mathbf{C}^{-1}) + K \frac{\partial J^s}{\partial \Theta} \ln J^e \mathbf{C}^{-1} + K J^s \frac{\partial \ln J^e}{\partial \Theta} \mathbf{C}^{-1} \right] = \\ &= \frac{\Theta}{2} \left[\frac{\partial G}{\partial \Theta} (\mathbf{I} - \mathbf{C}^{-1}) + K \Omega \frac{\partial g}{\partial \Theta} \ln J^e \mathbf{C}^{-1} + K J^s \left(\frac{-\Omega \frac{\partial g}{\partial \Theta}}{(1 + \Omega g)} \right) \mathbf{C}^{-1} \right]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

El tensor de acoplamiento termo-mecánico \mathbf{M} se puede obtener con la ecuación (2.71) a partir de su parte simétrica (3.10).

El coeficiente de acoplamiento difusivo-térmico, definido en la ecuación (2.73) y el *tensor material de acoplamiento difusivo-mecánico*, definido en la ecuación (2.72), se calcularán numéricamente en la implementación computacional.

Los resultados de la simulación se muestran en las figuras 3.1 y 3.2 muestran, respectivamente, que muestran los valores de la concentración y la tensión de von Mises. En todos los casos el fluido se inyecta en el fluido desde el exterior por la cara contraria a su base, a la que se han bloqueado los desplazamientos. Los tubos con geometrías 1 y 2 se pandean como resultado del hinchamiento presentado, 8 y 6 pétalos. El tubo con la geometría 3 es de mayor grosor y no pandea. Todo ello coincidiendo con los resultados

Geometría	D(mm)	t(mm)	h(mm)
1	4.636	0.206	0.6
2	3.191	0.118	0.6
3	3.191	0.355	0.6

Tabla 3.1: Dimensiones tubo cilíndrico de diámetro exterior D , altura h y espesor t

Propiedad	valor
μ^0	0 J/mol
K	100 MPa
Ω	$10^{-4} \text{m}^3/\text{mol}$
D	$5 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$
N_r	$2.43 / \text{m}^3$
G	1 MPa (a la temp. de ref.)
χ_L	0.1 (adimensional)
χ_H	0.7 (adimensional)
Δ	5.0 K
c_0	$10^7 \text{J}/(\text{m}^3 \text{K})$
K	$0.5 \text{W}/(\text{m K})$
α	10^{-5}K^{-1}
β	$6 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3/\text{mol}$

Tabla 3.2: Propiedades de material para los ejemplos relativos a geles.

experimentales (Lee et al., 2012).

3.1.2 Geles elastoméricos con tres campos acoplados

A continuación se presenta un segundo ejemplo con el objetivo de ilustrar el acoplamiento triple de los campos mecánico, térmico y químico describiéndose la respuesta mecánica, térmica y química del sólido.

Para la simulación, se ha empleado una corona cilíndrica con las dimensiones correspondientes a la geometría 1 de la tabla 3.1, manteniendo las propiedades del material de la tabla 3.2. En cuanto a las condiciones de contorno, el desplazamiento de los puntos de la superficie exterior han sido retenidos impidiendo la deformación de la misma, pero se han permitido los desplazamientos de los puntos interiores. Además se ha inyectado fluido por una de las bases mediante la imposición del potencial químico indicado en la

expresión (3.1).

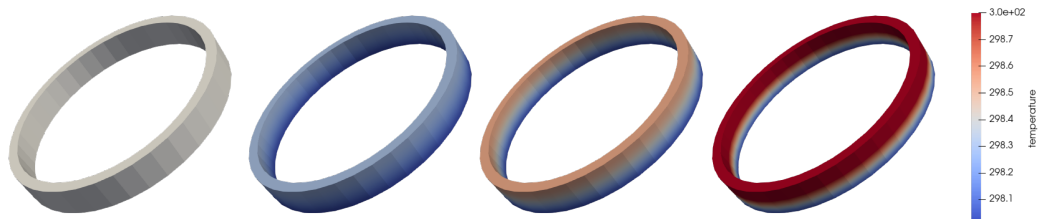


Figura 3.3: Evolución de la temperatura [K] para $t = 0, 100, 200, 300$ s.

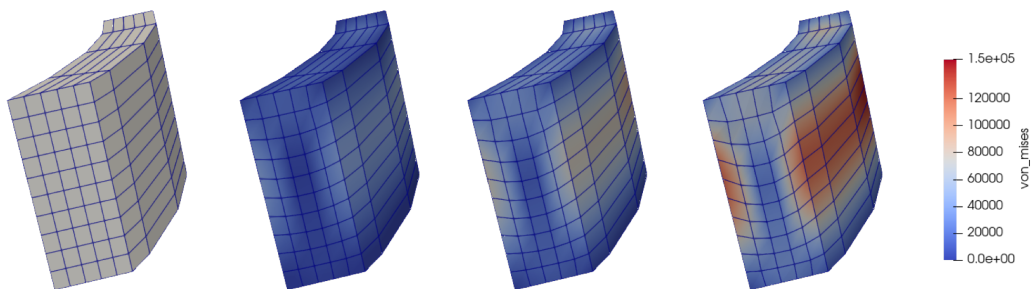


Figura 3.4: Evolución de la tensión de von Mises [Pa] para $t = 0, 100, 200, 300$ s. Se ha aplicado un factor de escala para apreciar la deformación de los puntos que no están situados en la superficie exterior.

Los resultados de la simulación se presentan en las figuras 3.3 y 3.4 donde puede verse la temperatura y la tensión de von Mises en varios instantes de la simulación. En la figura 3.4 se ha practicado una sección radial en la corona cilíndrica para apreciar el detalle de los puntos interiores y se ha aplicado un factor de escala que permita apreciar su desplazamiento.

3.2 Ejemplo de aplicacion: baterías de ion litio

3.2.1 Baterías de ion litio con tres campos acoplados

A continuación se presenta un tercer ejemplo, se ha tomado como base el ejemplo del artículo Dal y Miehe, 2015 relacionado con baterías de ion litio, introduciendo además el acoplamiento térmico, involucrando, por tanto, deformación mecánica, transmisión de calor y transporte de masa, con todos los campos acoplados. Se analizará un cuarto de corona cilíndrica, cuya geometría y condiciones de contorno se muestran en la figura 3.5. Como condición de contorno se mantendrá un potencial prefijado en la superficie exterior utilizando una expresión similar a la empleada en Di Leo et al., 2014

$$\mu(t) = \mu^0 + (\mu^0 - \mu^f) \frac{t}{T}, \quad (3.11)$$

de manera que el potencial químico se incrementa linealmente desde un valor μ^0 hasta un valor μ^f , siendo $\mu^0 = -5.800$ kJ/mol, $\mu^f = 5.800$ kJ/mol y $T = 30$ minutos.

En el modelo se ha utilizado la la siguiente *energía libre de Helmholtz* constituida con una expresión aditiva de una parte que establece la relación de acoplamiento térmico-químico (Ψ^{t-d}), otra parte correspondiente al acoplamiento termo-mecánico (Ψ^{t-m}), otra químico-mecánico (Ψ^{c-m}), además de las partes puramente térmicas, mecánicas y químicas (Ψ^t , Ψ^m , Ψ^c respectivamente).

$$\begin{aligned} \Psi_R = & \underbrace{\mu_0 g}_{\Psi^c} + \underbrace{\frac{1}{2}G \left(3 \left(\bar{\lambda}^2 - 1 \right) - 2 \ln J \right)}_{\Psi^m} + \underbrace{J^s \left(\frac{1}{2}K \left(\ln J^e \right)^2 \right)}_{\Psi^t} + \underbrace{c_0 \left((\Theta - \Theta_0) - \Theta \ln \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right) \right)}_{\Psi^t} \\ & \underbrace{R \Theta g \left(\ln \left(\frac{\Omega g}{1 + \Omega g} \right) - 1 \right)}_{\Psi^{t-c}} - \underbrace{3\alpha k (\Theta - \Theta_0) \ln J}_{\Psi^{t-m}} - \underbrace{3\beta k (g - g_0) \ln J}_{\Psi^{c-m}}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

La expresión anterior es análoga a la planteada en la expresión (3.2), con algunas diferencias. Primeramente, se ha considerado que el módulo elasticidad transversal

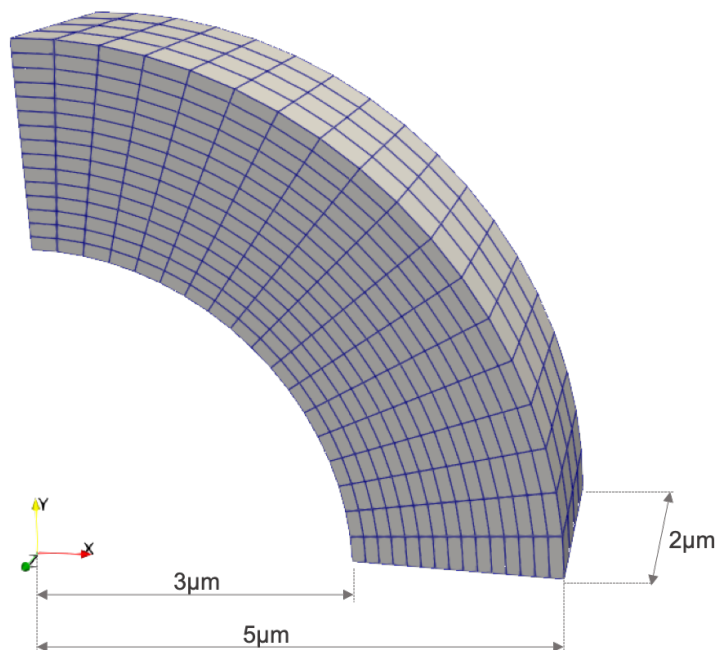


Figura 3.5: Cuarto de corona cilíndrica: geometría y discretización.

no tiene dependencia de la temperatura dentro del rango térmico previsto en el problema en cuestión. Por otra parte, en el término de acoplamiento térmico difusivo ha desapareciendo el término que involucraba el parámetro de Flory-Huggins en los ejemplos de geles, quedando una expresión similar a la utilizada en (Romero et al., 2021).

El *potencial químico* puede escribirse:

$$\mu = \frac{\partial \Psi}{\partial g} = \mu_0 + R \Theta [\ln(1 - \phi) + \phi] + \Omega \frac{1}{2} K (\ln J^e)^2 - K \Omega \ln J^e - 3\beta K \ln J. \quad (3.13)$$

Se mantienen invariables respecto a los ejemplos anteriores las expresiones analíticas correspondientes a los tensores de Piola-Kirchhoff y tensor de tensiones de Cauchy ((3.5), (3.6), (3.7)) y a las expresiones correspondientes a las derivadas segundas de la energía libre de Helmholtz. En la tabla 3.3 (Dal y Miehe, 2015; Malave, 2014; X. Zhang

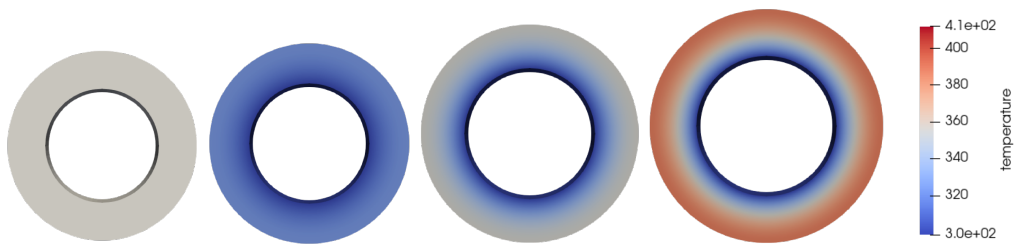


Figura 3.6: Evolución de la temperatura [K] para $t = 0, 300, 900, 1000$ s

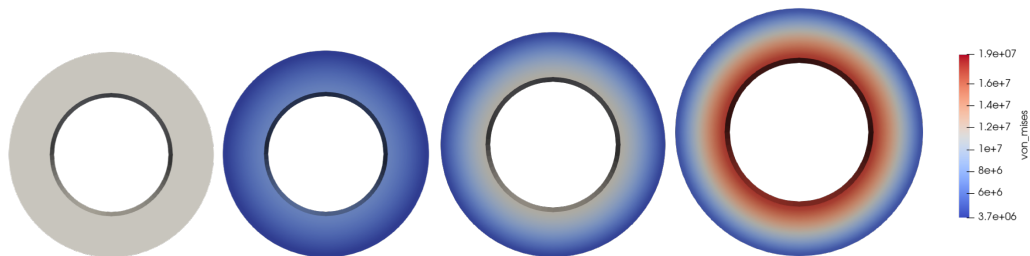


Figura 3.7: Evolución de la tensión de von Mises [Pa] para $t = 0, 300, 900, 1000$ s

et al., 2020) se presentan las propiedades del material del material del electrodo.

Los resultados de la simulación se presentan en la figura 3.6, en la que puede verse la evolución de la deformación y de la temperatura. En la figura 3.7 se presenta la tensión de von Mises obteniéndose valores máximos similares a los de diversos estudios (Seo et al., 2010; Xiao et al., 2010; X. Zhang et al., 2008a).

Propiedad	valor
μ^0	0 J/mol
K	$6.94 \cdot 10^4$ MPa
Ω	$3.5 \cdot 10^{-6}$ m ³ /mol
D	10^{-14} m ² /s
G	$3.97 \cdot 10^4$ MPa
c_0	$0.5 \cdot 10^7$ J/(m ³ K)
K	0.5 W/(mK)
α	10^{-5} K ⁻¹
β	$6 \cdot 10^{-5}$ mm ³ /mol

Tabla 3.3: Propiedades material del electrodo para el ejemplo de baterías (Dal y Miehe, 2015; Malave, 2014; X. Zhang et al., 2020)

3.3 Ejemplo de aplicación: difusión de hidrógeno en sólidos

3.3.1 Difusión en sólidos con tres campos acoplados. Formulación variacional

Por último presentaremos un ejemplo aplicado a la difusión de hidrógeno en sólidos tomando como punto de partida un modelo introducido por Anand (Anand, 2011) considerando la difusión de una sola especie y restringiendo la respuesta mecánica al régimen elástico. Se utilizará en la simulación la formulación variacional.

Se considerará que se energía libre del material viene dada por:

$$\begin{aligned}
 \Psi_R = & \underbrace{\mu_0 g}_{\Psi^c} + \underbrace{\frac{G}{2} \left(\text{tr}[\mathbf{C}] - 2 \log J \right) + \frac{\lambda}{2} \log^2 J}_{\Psi^m} + \underbrace{c_0 \left((\Theta - \Theta_0) - \Theta \ln \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right) \right)}_{\Psi^t} \\
 & \underbrace{R \Theta g \left(\ln \left(\frac{g}{N_M} \right) - 1 \right)}_{\Psi^{t-c}} - \underbrace{3\alpha k (\Theta - \Theta_0) \ln J}_{\Psi^{t-m}} - \underbrace{3\beta k (g - g_0) \ln J}_{\Psi^{c-m}}.
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Donde α y β son, respectivamente los coeficientes de expansión térmico y difusivo;

$k = \lambda + \frac{2}{3}G$ es el módulo de elasticidad; λ y G son los coeficientes de Lamé; Θ_0 , g_0 y μ_0 son los valores de temperatura, concentración y potencial químico de referencia; c_0 es la capacidad térmica por unidad de volumen de referencia; R es la constante de los gases ideales; N_M es el número de moles de la especie anfitriona por unidad de volumen de referencia. En la tabla 3.4 pueden verse los valores numérico que se han empleado en la simulación para los parámetros mencionados.

Propiedad	valor
α	$10^{-5} K^{-1}$
β	$6 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{mol}$
λ	577,0 MPa
G	384,6 MPa
Θ_0	300 K
g_0	$3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/\text{mm}^3$
μ_0	$4,84 \cdot 10^7 \text{ mJ}/\text{mol}$
c	$3,5 \text{ mJ}/(\text{K mm}^3)$
R	8310 mJ/(mol K)
N_M	$3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{mm}^3$
Δ	80 mW/(K mm)
δ	$5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/(\text{N s mm}^2)$

Tabla 3.4: Propiedades material utilizado en el ejemplo de difusión en sólidos

La implementación del método variacional se basa en las variables (φ, Θ, μ) , consecuentemente, el potencial termodinámico más lógico para esta descripción no es la energía libre (3.14) sino el gran potencial canónico \mathfrak{G} :

$$\mathfrak{G} = \min_g (\Psi(\mathbf{C}, \Theta, g) - g \mu) \quad (3.15)$$

Para finalizar, se deben dar expresiones cinéticas para los procesos térmicos y de difusión de masa. Siendo δ la movilidad de las especies y Δ la conductividad, los potenciales cinéticos empleados se pueden definir como

$$\Omega_c^* = \frac{-\delta}{2} |\mathbf{D}|^2; \quad \Omega_t^* = \frac{-\Delta}{2} |\mathbf{G}|^2 \quad (3.16)$$

Los valores numéricos para las difusividades empleadas en los ejemplos numéricos también se dan en la Tabla 3.4.

Para la simulación se ha empleado un sólido con forma de medio toroide. La sección transversal presenta un radio de 10 mm y la longitud de la curva de centroides es de 120 mm. Inicialmente, el potencial químico y la concentración tienen valores μ_0 , g_0 , respectivamente y el cuerpo está a una temperatura Θ_0 . En una superficie plana, los desplazamientos, la temperatura y el potencial químico están bloqueado. En la otra superficie plana, se ha impuesto un incremento de temperatura con valor $\Delta\Theta_0 = t/100$, mientras que el potencial químico también se limita a su valor inicial. La superficie curva del semitoro está aislada.

La Fig. 3.8 representa la magnitud de la deformación, la temperatura y la concentración en 5 instantes de una simulación, donde se ha empleado un modelo de elementos finitos formado por 9216 tetraedros.

Para comparar el coste computacional de la simulación de una solución estándar del problema de tres campos frente a la formulación variacional, analizand los efectos de la simetría de esta última. Se circunscribirá el análisis a métodos directos de solución del sistema lineal de ecuaciones resultante en cada iteración del método de Newton Raphson. Para estos casos, el coste computacional tiene dos componentes principalmente. La primera componente asociada al cálculo y ensamblaje de la matriz de rigidez tangente global y el vector de residuos y la segunda componente asociada a la factorización de la matriz y la resolución del sistema de ecuaciones, siendo esta última dominante en problemas grandes.

La formulación estándar de termomecánica, da lugar a un sistema de ecuaciones que, cuando se linealiza, produce tangentes no simétricas. Por el contrario, la alternativa variacional planteada da lugar a tangentes simétricas siempre y esto puede aprovecharse para reducir el coste de cómputo. En cuanto a la fase de ensamblaje de la matriz, la simetría de la tangente se puede utilizar para reducir la cantidad de términos que se

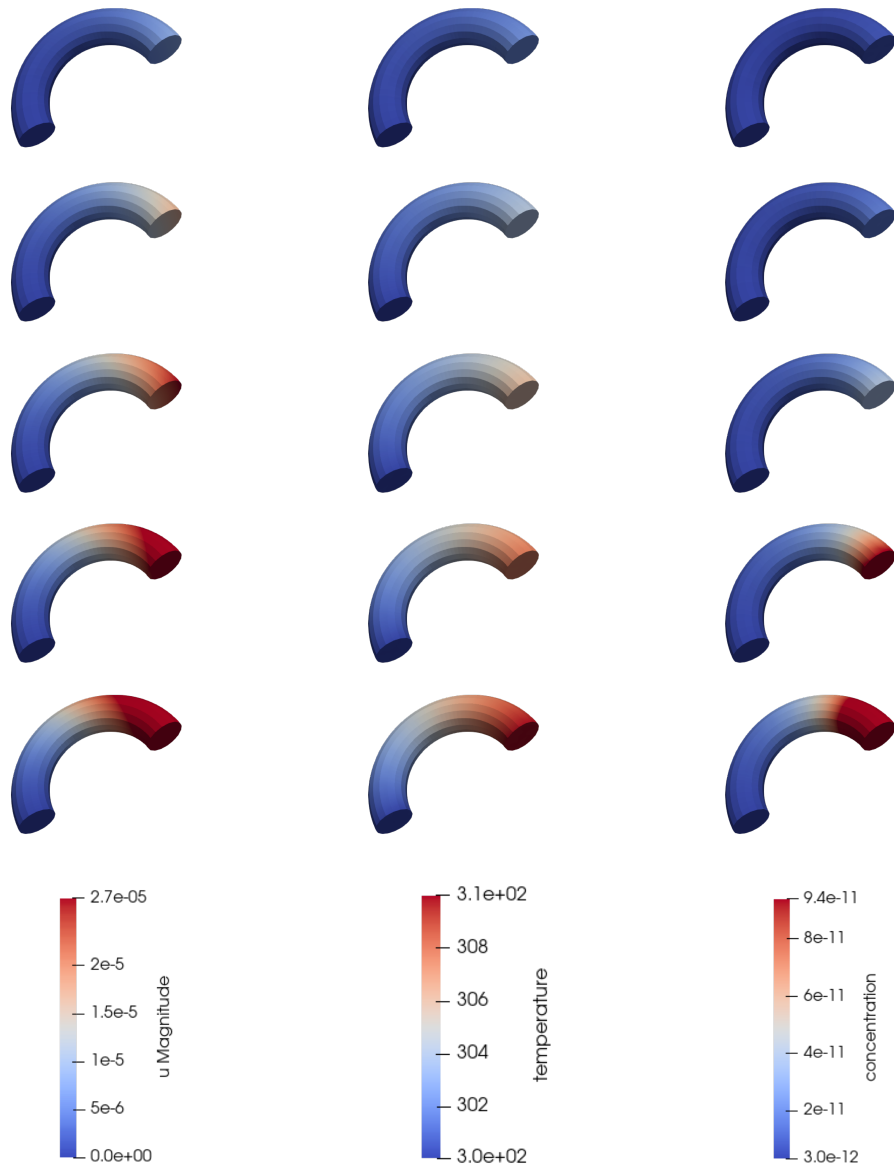


Figura 3.8: De arriba a abajo, evolución de la magnitud del desplazamiento (mm), de la temperatura (K) y de la concentración mol/mm^3 para $t = 200, 400, 600, 800$ y 1000 s

calculan y también para reducir la cantidad de componentes que deben ensamblarse en la la matriz tangente global. Estos ahorros son importantes son importantes tanto más cuanto mayor sea el tamaño del problema.

Malla	num.elementos	num.nodos
1	1152	1547
2	9216	9799
3	73728	69455
4	589824	522655

Tabla 3.5: Comparación distintos tamaños de malla

Para ilustrar estas ventajas en cuanto al coste computacional, se empleará el mismo medio toroide y se calcularán soluciones con condiciones de frontera de Dirichlet en temperatura y potencial químico en una cara y con condiciones de frontera de Dirichlet de desplazamiento en la otra cara. En la tabla 3.5 se resume el tamaño de cuatro mallas.

Como solucionador lineal directo, se han empleado versiones de memoria compartida de la biblioteca Pardiso (C. Petra et al., 2014; C. G. Petra et al., 2014). Para el caso de la solución estandar del problema se ha empleado un solucionador que tiene en cuenta que el patrón de la tangente es simétrico, aunque sus entradas no lo sean. Para el planteamiento variacional, se ha utilizado un método que aprovecha la simetría completa de la tangente. Todas las simulaciones se han ejecutado en IRIS, utilizando un procesador con 10 núcleos a 2,2 GHz de frecuencia de reloj (Intel Xeon e5-2630).

Los resultados se presentan en la figura 3.9, donde se muestra el tiempo promedio relativo entre la formulación estándar y la variacional, en una iteración de Newton-Raphson. El método variacional es más rápido debido a que únicamente necesita ensamblar del orden de la mitad de las entradas de la matriz tangente.

Los ratios representados en la figura 3.9 pueden cambiar de una implementación a otra, debido a que los tiempos de ensamblaje y solución dependen del código implementado. Sin embargo, en términos generales los métodos variacionales pueden resolver problemas

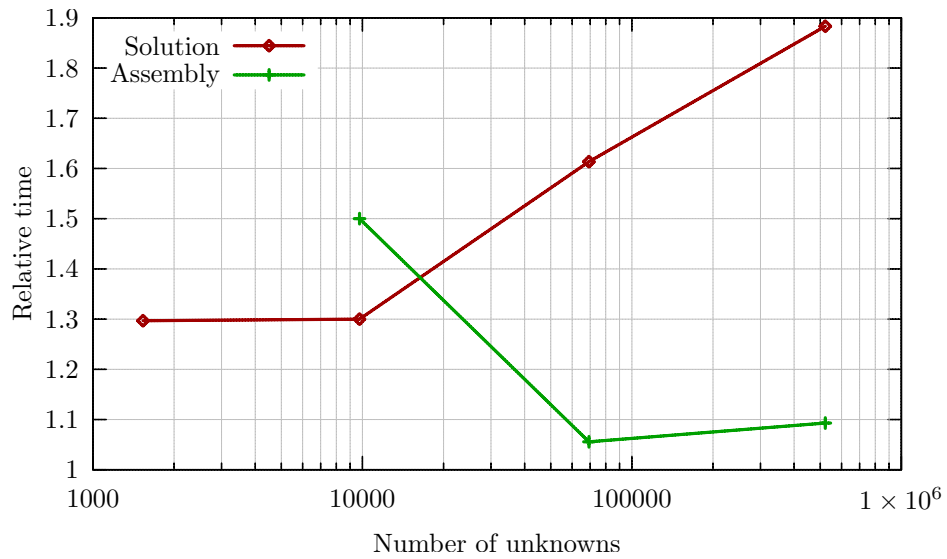


Figura 3.9: Tiempo de CPU invertido por iteración en función del tamaño de malla en cálculos de tres campos. Los datos corresponden al tiempo de CPU empleado por la Formulación estándar relativa al tiempo empleado por la solución variacional para la solución del mismo problema (de Romero et al., 2021).

acoplados de una manera más eficiente que las formulaciones estándar.

Capítulo 4

Conclusiones

En la presente tesis se ha presentado una discretización por el método de los elementos finitos del problema de tres campos térmico-difusivo-mecánico mediante una formulación adecuada para grandes deformaciones. El problema contempla el equilibrio mecánico, el transporte de masa y la transmisión de calor, habiéndose tenido en cuenta todos los acoplamientos posibles entre campos.

El modelo de tres campos se ha encuadrado dentro del marco de la termo-mecánica de medios continuos, mostrándose como las ecuaciones constitutivas derivan de una energía libre, lo que confiere al planteamiento una gran generalidad. En contraposición al enfoque de multitud de trabajos, en esta tesis se emplea el potencial electroquímico como variable fundamental del problema de transporte de masa, justificando esta elección tanto desde el punto de vista matemático como físico/experimental.

Después, la tesis describe la formulación por el método de los elementos finitos de una discretización espacial y temporal de los tres problemas acoplados. Como novedad adicional frente a otros trabajos de la literatura, se describe detalladamente la implementación de las ecuaciones, incluyendo los térmicos de la linealización necesaria para su resolución por el método de Newton-Raphson. Además de la formulación por el método de las líneas, la tesis presenta la primera formulación (incrementalmente)

variacional del problema termo-difusivo-mecánico, formulación que permite obtener todas las ecuaciones discretas del problema a partir de las condiciones de estacionariedad de un único funcional que se actualiza después de cada solución. Esta formulación, además de su interés como punto de partida para análisis de existencia de soluciones y convergencia del método, resulta en una implementación numérica que reduce el tiempo de cálculo de una solución al problema de tres campos a la mitad.

Se ha empleado la formulación planteada para simular problemas de geles elastoméricos y un ejemplo relacionado con baterías de ion litio, donde se consideran los procesos de difusión de iones en el interior del ánodo que lo deforman, provocando variaciones térmicas y del campo de tensiones y finalmente se ha simulado un ejemplo de difusión de hidrógeno en sólidos, empleando tanto la formulación estándar como la variacional.

La tesis proporciona los fundamentos teóricos para estudiar los problemas térmico-químico-mecánicos de medios continuos y su correspondiente aproximación numérica, unificando y complementando la información disponible en la literatura, lo que junto con todos los detalles que se proporcionan para la implementación de sus ecuaciones, resultarán muy útiles a los investigadores que deseen desarrollar formulaciones de elementos finitos.

Todos los resultados de la tesis se han obtenido implementando las ecuaciones de los elementos finitos en el código IRIS, un código para investigación desarrollado en el Grupo de Simulación y Modelado de la UPM. Además, el comportamiento de los materiales termo-químico-mecánicos se ha implementado en MUESLI Portillo et al., 2017, una biblioteca de funciones en C++, desarrollada en el mismo grupo y que está disponible en código libre en un repositorio público.

4.1 Líneas futuras de investigación

Como se ha explicado en esta tesis, los problemas acoplados en Mecánica de Medios Continuos son complejos, y más en el rango no lineal, pero necesarios para aplicaciones

avanzadas de ingeniería. En gran medida, todas estas aplicaciones podrán desarrollarse de manera fiable y óptima siempre que estos problemas acoplados se puedan resolver con precisión y robustez, incorporándolos al proceso de cálculo y diseño.

Dado que los métodos numéricos son, en gran medida, la única alternativa existente para resolver estos problemas, resulta acuciante encontrar métodos eficientes y fiables. Métodos como los que se han propuesto en esta tesis son necesarios y la descripción detallada de su implementación ha de ser de ayuda para otros investigadores. Sin embargo, queda por estudiar algunos aspectos matemáticos de los métodos numéricos planteados que, si bien son complejos, se abordarán próximamente, inicialmente para problemas lineales. En particular, es necesario evaluar la estabilidad de los métodos monolíticos que se han empleado, cuándo estos son incondicionalmente estables y si fuera necesario modificar la formulación para garantizar dicha propiedad.

Las ecuaciones que se han desarrollado en esta tesis se han implementado en el código IRIS y resuelto de manera monolítica mediante el método de Newton-Raphson. Los métodos monolíticos son más robustos que los de paso fraccionado, pero también más caros desde el punto de vista computacional. En un futuro se implementará este segundo tipo de métodos para reducir el coste. Si bien los métodos de paso fraccionado (o *staggered*), son bien conocidos, también es sabido que la forma de descomponer los pasos individuales puede tener un efecto dramático en la estabilidad del método numérico. Como en esta tesis se estudian problemas de tres campos, existen varias alternativas para la selección y secuencia de pasos fraccionados, lo cual será investigado. Un aspecto relevante de dichos métodos de paso fraccionado es su efecto en la producción de entropía. Para asegurarse de que esta propiedad se preserva tras la discretización será necesario investigar cotas para la disipación en cada paso del esquema.

Por último, el esfuerzo empleado en esta tesis cristaliza en ecuaciones y un código que se ha validado con ejemplos sencillos. En un futuro esta implementación se utilizará para estudiar más detalladamente problemas más realistas. En particular, y en consonancia

con la motivación original para este trabajo, el estudio detallado de problemas de litación en ánodos de baterías sigue siendo un objetivo prioritario para una línea de investigación futura.

Referencias

- Aifantis, K. E., Hackney, S. A., & Kumar, R. V. (2010). *High energy density lithium batteries*. Wiley Online Library.
- Anand, L. (2011). A thermo-mechanically-coupled theory accounting for hydrogen diffusion and large elastic–viscoplastic deformations of metals. *International Journal of Solids and Structures*, *48*(6), 962-971. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.11.029>
- Andrés, E., & Romero, I. (2024). A variational method for the simulation of hydrogen diffusion in metals. *Mechanics of Materials*, 105166. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2024.105166>
- Anggelia, M. R., Cheng, H.-Y., & Lin, C.-H. (2024). Thermosensitive Hydrogels as Targeted and Controlled Drug Delivery Systems: Potential Applications in Transplantation. *Macromolecular Bioscience*, 2400064.
- Armand, M., et al. (2020). Lithium-ion batteries—Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*, *479*, 228708. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>
- Armand, M., & Tarascon, J.-M. (2008). Building Better Batteries. *Nature*, *451*, 652-7. <https://doi.org/10.1038/451652a>
- Asadizadeh, S., Ayatollahi, S., & ZareNezhad, B. (2021). Fabrication of a highly efficient nanocomposite polymer gel for controlling the excess water production in petroleum reservoirs and increasing the performance of enhanced oil recovery

- processes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.12.023>
- Ateshian, G. A. (2007). On the theory of reactive mixtures for modeling biological growth. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*, 6, 423-445. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10237-006-0070-x>
- Baierlein, R. (2001). The elusive chemical potential. *American Journal of Physics - AMER J PHYS*, 69, 423-434. <https://doi.org/10.1119/1.1336839>
- Beachem, C. D. (1972). A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3, 441-455.
- Beebe, D., Moore, J., Bauer, J., Yu, Q., Liu, R., Devadoss, C., & Jo, B.-H. (2000). Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels. *Nature*, 404, 588-90. <https://doi.org/10.1038/35007047>
- Bhavsar, R., Vaidya, N., Ganguly, P., Humphreys, A., Robisson, A., Tu, H., Wicks, N., McKinley, G., & Pauchet, F. (2008). Intelligence in novel materials. *Oilfield Review*, 20, 32-41.
- Biot, M. A. (1941). General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics*, 12(2), 155-164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1712886>
- Biot, M. A. (1956). Thermoelasticity and irreversible thermodynamics. *Journal of Applied Physics*, 27(3), 240-253. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1722351>
- Biot, M. A. (1958). *Linear thermodynamics and the mechanics of solids* (inf. téc.). Cornell Aeronautical Lab., Inc., Buffalo.
- Bogus, S., Diekmann, J., Molenaar, K., Harper, C., Patil, S., & Lee, J. (2011). Simulation of overlapping design activities in concurrent engineering. *Journal of Construction Engineering and Management*, 137(11), 950-957. [https://doi.org/https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CO.1943-7862.0000363](https://doi.org/https://doi.org/10.1061/(ASCE)CO.1943-7862.0000363)

- Boyce, M., & Arruda, E. (2001). Swelling and Mechanical Stretching of Elastomeric Materials. *Mathematics and Mechanics of Solids*, 6, 641-659. <https://doi.org/10.1177/108128650100600605>
- Brassart, L., & Suo, Z. (2012). Reactive flow in large-deformation electrodes of lithium-ion batteries. *International Journal of Applied Mechanics*, 4(03), 1250023. <https://doi.org/10.1142/S1758825112500238>
- Brunner, F., Seidlhofer, T., & Ulz, M. H. (2024). A numerical model for chemo-thermo-mechanical coupling at large strains with an application to thermoresponsive hydrogels. *Computational Mechanics*, 1-28. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00466-024-02443-x>
- Chan, C. K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. A., & Cui, Y. (2008). High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, 3(1), 31-35. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>
- Chan, G., & Mooney, D. J. (2008). New materials for tissue engineering: towards greater control over the biological response. *Trends in Biotechnology*, 26(7), 382-392. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.03.011>
- Chen, H., Xu, J., Sun, J., Jiang, Y., Zheng, W., Hu, W., & Qian, H. (2024). Recent advances on thermosensitive hydrogels-mediated precision therapy. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 19(3), 100911. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ajps.2024.100911>
- Chester, S. A. (2012). A constitutive model for coupled fluid permeation and large viscoelastic deformation in polymeric gels. *Soft Matter*, 8(31), 8223-8233. <https://doi.org/DOIhttps://doi.org/10.1039/C2SM25372K>
- Chester, S. A. (2015). Gel mechanics: A Thermo-mechanically coupled theory for fluid permeation in elastomeric materials. *Procedia IUTAM*, 12, 10-19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.piutam.2014.12.003>

- Chester, S. A., & Anand, L. (2010). A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58(11), 1879-1906. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmps.2010.07.020>
- Chester, S. A., & Anand, L. (2011). A thermo-mechanically coupled theory for fluid permeation in elastomeric materials: Application to thermally responsive gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(10), 1978-2006. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmps.2011.07.005>
- Chester, S. A., Di Leo, C. V., & Anand, L. (2015). A finite element implementation of a coupled diffusion-deformation theory for elastomeric gels. *International Journal of Solids and Structures*, 52, 1-18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.08.015>
- Choi, N.-S., Chen, Z., Freunberger, S. A., Ji, X., Sun, Y.-K., Amine, K., Yushin, G., Nazar, L. F., Cho, J., & Bruce, P. G. (2012). Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(40), 9994-10024. <https://doi.org/10.1002/anie.201201429>
- Christensen, J., & Newman, J. (2006). Stress generation and fracture in lithium insertion materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 293-319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10008-006-0095-1>
- Cicconi, P., & Kumar, P. (2023). Design approaches for Li-ion battery packs: A review. *Journal of Energy Storage*, 73, 109197. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109197>
- Clarke, M., & Alonso, J. J. (2021). Lithium-ion battery modeling for aerospace applications. *Journal of Aircraft*, 58(6), 1323-1335. <https://doi.org/https://doi.org/10.2514/1.C036209>
- Coussy, O. (2004). *Poromechanics*. John Wiley & Sons.
- Cui, Z., Gao, F., & Qu, J. (2012). A finite deformation stress-dependent chemical potential and its applications to lithium ion batteries. *Journal of the Mechanics*

-
- and Physics of Solids*, 60, 1280-1295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmps.2012.03.008>
- Culverhouse, E. (2024). *Modelling charge transport in lithium-Ion batteries* [Tesis doctoral, University of Southampton].
- Dadfarnia, M., Novak, P., Ahn, D., Liu, J., Sofronis, P., Johnson, D., & Robertson, I. (2010). Recent advances in the study of structural materials compatibility with hydrogen. *Advanced materials*, 22(10), 1128-1135.
- Dal, H., & Miehe, C. (2015). Computational electro-chemo-mechanics of lithium-ion battery electrodes at finite strains. *Computational Mechanics*, 55, 303-325. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00466-014-1102-5>
- Daneshvar, A., Farokhi, M., Bonakdar, S., & Vossoughi, M. (2024). Synthesis and characterization of injectable thermosensitive hydrogel based on Pluronic-grafted silk fibroin copolymer containing hydroxyapatite nanoparticles as potential for bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 277, 134412.
- Dayal, R., & Parvathavarthini, N. (2003). Hydrogen embrittlement in power plant steels. *Sadhana*, 28, 431-451. <https://doi.org/10.1007/BF02706442>
- Di Leo, C. V., Rejovitzky, E., & Anand, L. (2014). A Cahn–Hilliard-type phase-field theory for species diffusion coupled with large elastic deformations: Application to phase-separating Li-ion electrode materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 70, 1-29. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmps.2014.05.001>
- Duda, F. P., Souza, A. C., & Fried, E. (2010). A theory for species migration in a finitely strained solid with application to polymer network swelling. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58(4), 515-529. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmps.2010.01.009>
- Elmukashfi, E., Tarleton, E., & Cocks, A. C. (2020). A modelling framework for coupled hydrogen diffusion and mechanical behaviour of engineering components.

- Computational Mechanics*, 66(1), 189-220. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00466-020-01847-9>
- Fleischmann, J., Hanicke, M., Horetsky, E., Ibrahim, D., Jautelat, S., Linder, M., Schaufuss, P., Torscht, L., & van de Rijt, A. (2023). Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular. *McKinsey & Company*, 2-18.
- Flory, P. J. (1950). Statistical mechanics of swelling of network structures. *The Journal of Chemical Physics*, 18(1), 108-111. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1747424>
- Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press.
- Frijns, A., Huyghe, J., Kaasschieter, E., & Wijlaars, M. (2003). Numerical simulation of deformations and electrical potentials in a cartilage substitute. *Biorheology*, 40(1-3), 123-131.
- Gangloff, R. (2003). Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys. *Comprehensive Structural Integrity*, 6.
- Gangwar, A., Kumar, V., Yaylaci, M., & Panda, S. K. (2024). Computational modelling and mechanical characteristics of polymeric hybrid composite materials: An extensive review. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 1-21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11831-024-10097-4>
- Gao, J., Manson, B., & Kyratsis, P. (2000). Implementation of concurrent engineering in the suppliers to the automotive industry. *Journal of Materials Processing Technology*, 107(1-3), 201-208. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(00\)00669-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00669-5)
- Gawin, D., Pesavento, F., & Schrefler, B. (2006). Hygro-thermo-chemo-mechanical modelling of concrete at early ages and beyond. Part I: Hydration and hygro-thermal phenomena. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 67, 299-331. <https://doi.org/10.1002/nme.1615>
- Ghanbari, M., Salavati-Niasari, M., Mohandes, F., & Firouzi, Z. (2022). Modified silicon carbide NPs reinforced nanocomposite hydrogels based on alginate-gelatin by

- with high mechanical properties for tissue engineering. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(1), 103520. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103520>
- Gibbs, J. W. (1906). *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Ph.D. Ll.D., Formerly Professor of Mathematical Physics in Yale University: Thermodynamics* (Vol. 1). Longmans, Green; Company.
- Gobbi, G., Colombo, C., Miccoli, S., & Vergani, L. (2019). A fully coupled implementation of hydrogen embrittlement in FE analysis. *Advances in Engineering Software*, 135, 102673. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.advengsoft.2019.04.004>
- Goodenough, J. B., Abruna, H., & Buchanan, M. (2007). Basic research needs for electrical energy storage. *Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Electrical Energy Storage*, 2-4. <https://doi.org/10.2172/935429>
- Gurtin, M. E., Fried, E., & Anand, L. (2010). *The Mechanics and Thermodynamics of Continua*. Cambridge University Press.
- Haftbaradaran, H., & Qu, J. (2014). A path-independent integral for fracture of solids under combined electrochemical and mechanical loadings. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 71, 1-14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmps.2014.06.007>
- Haftbaradaran, H., & Qu, J. (2015). Two-dimensional chemo-elasticity under chemical equilibrium. *International Journal of Solids and Structures*, 56-57, 126-135. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.11.025>
- Haftbaradaran, H., Song, J., Curtin, W., & Gao, H. (2011). Continuum and atomistic models of strongly coupled diffusion, stress, and solute concentration. *Journal of Power Sources*, 196(1), 361-370. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.080>
- Hambali, A., Sapuan, S., Ismail, N., Nukman, Y., & Karim, M. A. (2009). The important role of concurrent engineering in product development process. *Pertanika J. Sci. & Technol*, 17(1), 9-20.

- Hassija, V., Chamola, V., Bajpai, B. C., Naren & Zeadally, S. (2021). Security issues in implantable medical devices: Fact or fiction? *Sustainable Cities and Society*, 66, 102552. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scs.2020.102552>
- Hempel, C., Mandel, M., Schröder, C., Quitzke, C., Schimpf, C., Wendler, M., Volkova, O., & Krüger, L. (2023). Influence of microstructure on hydrogen trapping and diffusion in a pre-deformed TRIP steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(12), 4906-4920. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.017>
- Holzappel, G. (2001). *Nonlinear solid mechanics. A Continuum Approach for Engineering* (second print). John Wiley & Sons.
- Hong, W., Zhao, X., Zhou, J., & Suo, Z. (2008). A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56(5), 1779-1793. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmps.2007.11.010>
- Hu, Z., et al. (2022). Experiment study of stress and pore pressure in setting cement paste. *ARMA US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*, ARMA-2022. <https://doi.org/https://doi.org/10.56952/ARMA-2022-0386>
- Huang, P., & Guo, Z. (2021). Li-ion distribution and diffusion-induced stress calculations of particles using an image-based finite element method. *Mechanics of Materials*, 157, 103843. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2021.103843>
- Huyghe, J., & Janssen, J. (1999). Thermo-chemo-electro-mechanical formulation of saturated charged porous solids. *Transport in Porous Media*, 34, 129-141. <https://doi.org/10.1023/A:1006509424116>
- Ibáñez, E. B. (2000). *Ingeniería concurrente: guía para su implantación en la empresa diagnóstico y evaluación*. Grupo Planeta (GBS).
- Jayakumar, A., Jose, V. K., & Lee, J.-M. (2020). Hydrogels for medical and environmental applications. *Small Methods*, 4(3), 1900735. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smtd.201900735>

- Jiang, C., & Zhong, Z. (2023). A thermo-electro-chemo-mechanically coupling theory considering species diffusion and electrochemical reaction. *International Journal of Solids and Structures*, *267*, 112147. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2023.112147>
- Jiang, W., Hou, F., Gu, Y., Saiding, Q., Bao, P., Tang, J., Wu, L., Chen, C., Shen, C., Pereira, C. L., Sarmiento, M., Sarmiento, B., Cui, W., & Chen, L. (2022). Local bone metabolism balance regulation via double-adhesive hydrogel for fixing orthopedic implants. *Bioactive Materials*, *12*, 169-184. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.10.017>
- Keilegavlen, E., et al. (2021). Porepy: An open-source software for simulation of multiphysics processes in fractured porous media. *Computational Geosciences*, *25*, 243-265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10596-020-10002-5>
- Klemczak, B., Smolana, A., & Jdrzejewska, A. (2024). Modeling of Heat and Mass Transfer in Cement-Based Materials during Cement Hydration—A Review. *Energies*, *17*(11), 2513. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/en17112513>
- Krishnan, R., & Gopan, G. (2024). A Comprehensive Review of Lithium Extraction: From Historical Perspectives to Emerging Technologies, Storage, and Environmental Considerations. *Cleaner Engineering and Technology*, 100749. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clet.2024.100749>
- Lecampion, B. (2013). A macroscopic poromechanical model of cement hydration. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, *17*(3), 176-201. <https://doi.org/10.1080/19648189.2013.768554>
- Lee, H., Zhang, J., Jiang, H., & Fang, N. X. (2012). Prescribed pattern transformation in swelling gel tubes by elastic instability. *Phys. Rev. Lett.*, *108*, 214304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.214304>
- Li, P., & Bashirullah, R. (2007). A wireless power interface for rechargeable battery operated medical implants. *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, *54*(10), 912-916. <https://doi.org/10.1109/TCSII.2007.901613>

- Liu, G., Ouyang, M., Lu, L., Li, J., & Han, X. (2014). Analysis of the heat generation of lithium-ion battery during charging and discharging considering different influencing factors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *116*, 1001-1010. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10973-013-3599-9>
- Liu, K., Ding, H., Chong, Z., Zeng, Y., Niu, Y., Zhang, J., Kang, Y., Du, X., & Gu, Z. (2024). Direct laser writing photonic crystal hydrogel sensors for in-situ sensing in microfluidic device. *Chemical Engineering Journal*, *482*, 148679.
- Lubarda, V. A. (2004). Constitutive theories based on the multiplicative decomposition of deformation gradient: Thermoelasticity, elastoplasticity, and biomechanics. *Appl. Mech. Rev.*, *57*(2), 95-108.
- Ma, S., Jiang, M., Tao, P., Song, C., Wu, J., Wang, J., Deng, T., & Shang, W. (2018). Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, *28*(6), 653-666. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.11.002>
- Maharjan, B., Park, J., Kaliannagounder, V. K., Awasthi, G. P., Joshi, M. K., Park, C. H., & Kim, C. S. (2021). Regenerated cellulose nanofiber reinforced chitosan hydrogel scaffolds for bone tissue engineering. *Carbohydrate Polymers*, *251*, 117023. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117023>
- Malaeke, H., & Asghari, M. (2023). A mathematical formulation for analysis of diffusion-induced stresses in micropolar elastic solids. *Archive of Applied Mechanics*, *93*(8), 3093-3111. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00419-023-02427-y>
- Malave, V. (2014). *Chemo-elastic behavior of reconstructed Li-ion battery cathode particles with phase transformation: a numerical and analytical investigation* [Tesis doctoral]. Colorado School of Mines.
- Martins, L. S., Guimarães, L. F., Botelho Junior, A. B., Tenório, J. A. S., & Espinosa, D. C. R. (2021). Electric car battery: An overview on global demand, recycling and future approaches towards sustainability. *Journal of Environmental Mana-*

- gement, 295, 113091. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113091>
- Mielke, A. (2011). Formulation of thermoelastic dissipative material behavior using GENERIC. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 23(3), 233-256.
- Morita, Y., Saito, Y., Yoshioka, T., & Shiratori, T. (2021). Estimation of recoverable resources used in lithium-ion batteries from portable electronic devices in Japan. *Resources, Conservation and Recycling*, 175, 105884. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105884>
- Moss, R., Tzimas, E., Kara, H., Willis, P., & Kooroshy, J. (2011). Critical metals in strategic energy technologies. *Publications Office of the European Union, Luxembourg*.
- Naterer, G. F., & Camberos, J. A. (2008). *Entropy based design and analysis of fluids engineering systems*. CRC press.
- Ogita, G., Matsumoto, K., Mochizuki, M., Mikami, Y., & Ito, K. (2021). Evaluation of hydrogen-induced cracking behavior in duplex stainless steel by numerical simulation of stress and diffusible hydrogen distribution at the microstructural scale. *ISIJ International*, 61(4), 1135-1142.
- Olaizola-Rodrigo, C., Palma-Florez, S., Randelović, T., Bayona, C., Ashrafi, M., Samitier, J., Lagunas, A., Mir, M., Doblare, M., Ochoa, I., et al. (2024). Tuneable hydrogel patterns in pillarless microfluidic devices. *Lab on a Chip*, 24(7), 2094-2106.
- Opitz, A., Badami, P., Shen, L., Vignarooban, K., & Kannan, A. (2017). Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 685-692. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.019>
- Oriani, R. (1972). A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 76(8), 848-857.

- Ouyang, D., He, Y., Weng, J., Liu, J., Chen, M., & Wang, J. (2019). Influence of low temperature conditions on lithium-ion batteries and the application of an insulation material. *RSC advances*, *9*(16), 9053-9066. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C9RA00490D>
- Pan, Y., & Zhong, Z. (2014a). Modeling of the mechanical degradation induced by moisture absorption in short natural fiber reinforced composites. *Composites Science and Technology*, *103*, 22-27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.08.010>
- Pan, Y., & Zhong, Z. (2014b). A nonlinear constitutive model of unidirectional natural fiber reinforced composites considering moisture absorption. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, *69*, 132-142. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmps.2014.04.007>
- Pan, Y., & Zhong, Z. (2015). The effect of hybridization on moisture absorption and mechanical degradation of natural fiber composites: An analytical approach. *Composites Science and Technology*, *110*, 132-137. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.02.005>
- Peppas, N. A., Hilt, J. Z., Khademhosseini, A., & Langer, R. (2006). Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology. *Advanced Materials*, *18*(11), 1345-1360. <https://doi.org/10.1002/adma.200501612>
- Peradzyński, Z. (2010). Diffusion of calcium in biological tissues and accompanying mechano-chemical effects. *Archives of Mechanics*, *62*(6), 423-440.
- Petra, C., Schenk, O., & Anitescu, M. (2014). Real-Time Stochastic Optimization of Complex Energy Systems on High-Performance Computers. *Computing in Science and Engineering*, *16*, 32-42. <https://doi.org/10.1109/MCSE.2014.53>
- Petra, C. G., Schenk, O., Lubin, M., & Gäertner, K. (2014). An Augmented Incomplete Factorization Approach for Computing the Schur Complement in Stochastic Optimization. *SIAM Journal on Scientific Computing*, *36*(2), C139-C162. <https://doi.org/10.1137/130908737>

- Pfeil, L. B. (1926). The Effect of Occluded Hydrogen on the Tensile Strength of Iron. *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 112, 182-195.
- Pistorio, F., Clerici, D., Mocera, F., & Soma, A. (2023). Review on the numerical modeling of fracture in active materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 566, 232875. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232875](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232875)
- Portillo, D., del Pozo, D., Rodríguez-Galán, D., Segurado, J., & Romero, I. (2017). MUESLI - a Material UnivErSal LIbrary. *Advances in Engineering Software*, 105, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.advengsoft.2017.01.007>
- Rajaei, S., Salehi, M., Moghadam, A., Sefti, M., & Mohammadi, S. (2017). Nanocomposite hydrogels adsorption: Experimental investigation and performance on sandstone core. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.034>
- Reddy, T. B. (2011). *Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill Education.
- Ricci, V., Romano, P., & Stampone, N. (2023). Estimate of Economic Impact of EVs Li-ion Batteries Recovery. *Clean Energy and Sustainability*, 1(1), 10005.
- Román, R. A., & Coello, J. L. T. (2008). Materiales para el almacenamiento y conversión de la energía. *DYNA-Ingeniería e Industria*, 83(1).
- Romero, I., Andrés, E. M., & Ortiz-Toranzo, Á. (2021). Variational updates for general thermo-chemo-mechanical processes of inelastic solids. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 385, 114013. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cma.2021.114013>
- San Marchi, C., Somerday, B. P., & Robinson, S. L. (2007). Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(1), 100-116.

- Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *Journal of Power Sources*, 195, 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
- Seo, J., Chung, M., Park, M., Han, S., Zhang, X., & Sastry, A. (2010). Generation of Realistic Particle Structures and Simulations of Internal Stress: A Numerical/AFM Study of LiMn_2O_4 particles. *ECS Meeting Abstracts*, MA2010-03, 625-625. <https://doi.org/10.1149/MA2010-03/1/625>
- Sheng, Z., & Prael, U. (2021). Numerical simulation of hydrogen distribution around a crack tip in a high-Mn steel. *Materials Today Communications*, 28, 102647. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102647>
- Stampatori, D., Raimondi, P. P., & Noussan, M. (2020). Li-ion batteries: A review of a key technology for transport decarbonization. *Energies*, 13(10), 2638. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/en13102638>
- Stecca, M., Elizondo, L. R., Soeiro, T. B., Bauer, P., & Palensky, P. (2020). A comprehensive review of the integration of battery energy storage systems into distribution networks. *IEEE Open Journal of the Industrial Electronics Society*, 1, 46-65. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w>
- Swaminathan, N., & Qu, J. (2007). Interactions Between Non-Stoichiometric Stresses and Defect Transport in a Tubular Electrolyte. *Fuel Cells*, 7(6), 453-462. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/fuce.200700027>
- Swaminathan, N., Qu, J., & Sun, Y. (2007). An electrochemomechanical theory of defects in ionic solids. I. Theory. *Philosophical Magazine*, 87(11), 1705-1721. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/14786430601102973>
- Takamura, T., Ohara, S., Uehara, M., Suzuki, J., & Sekine, K. (2004). A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life. *Journal of power sources*, 129(1), 96-100. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.014>

-
- Tarascon, J., & Armand, M. (2001). Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, *414*, 359-67. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- Thakur, A. K., et al. (2020). A state of art review and future viewpoint on advance cooling techniques for Lithium-ion battery system of electric vehicles. *Journal of Energy Storage*, *32*, 101771. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101771>
- Truesdell, C., & Noll, W. (2004). *The Non-Linear Field Theories of Mechanics*. Springer.
- Wallmersperger, T., Kröplin, B., & Gülch, R. W. (2004). Coupled chemo-electro-mechanical formulation for ionic polymer gels—numerical and experimental investigations [Coupled Chemo-Mechanical Phenomena]. *Mechanics of Materials*, *36*(5), 411-420. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-6636\(03\)00068-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-6636(03)00068-1)
- Wang, D., Wu, X., Wang, Z., & Chen, L. (2005). Cracking causing cyclic instability of LiFePO₄ cathode material. *Journal of Power Sources*, *140*(1), 125-128. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.059>
- Wang, M., Ye, H., Zhai, C., & Yang, G. (2021). Stress-Dependent Chemo-Mechanical Performance of Amorphous Si Anodes for Li-Ion Batteries upon Lithiation. *ACS Applied Energy Materials*, *4*(12), 14718-14726.
- Wang, R., Wang, L., Liu, R., Li, X., Wu, Y., & Ran, F. (2024). “Fast-Charging” Anode Materials for Lithium-Ion Batteries from Perspective of Ion Diffusion in Crystal Structure. *Acs Nano*, *18*(4), 2611-2648.
- Wang, S., Cheng, T., Zhang, Y. Z., Wu, X., Xiao, S., & Lai, W.-Y. (2022). Deformable lithium-ion batteries for wearable and implantable electronics. *Applied Physics Reviews*, *9*(4). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/5.0117252>
- Wang, Y., Liu, B., Li, Q., Cartmell, S., Ferrara, S., Deng, Z. D., & Xiao, J. (2015). Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review. *Journal of Power Sources*, *286*, 330-345. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.164>

- Whittingham, M. (2008). Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage. *MRS Bulletin*, 33. <https://doi.org/10.1557/mrs2008.82>
- Whittingham, M. (2012). History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *Proceedings of The IEEE - PIEEE*, 100, 1518-1534. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190170>
- Wu, J., Xue, W., Yun, Z., Liu, Q., & Sun, X. (2024). Biomedical applications of stimuli-responsive “smart” interpenetrating polymer network hydrogels. *Materials Today Bio*, 25, 100998. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2024.100998>
- Wu, Y., & Guo, Z.-S. (2021). Concentration distribution and stresses in porous electrodes with particle-particle contact. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(9), 090507.
- Xiao, X., Wu, W., & Huang, X. (2010). A multi-scale approach for the stress analysis of polymeric separators in a lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 195, 7649-7660. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.020>
- Xu, J., et al. (2023). High-energy lithium-ion batteries: recent progress and a promising future in applications. *Energy & Environmental Materials*, 6(5), e12450. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/eem2.12450>
- Yang, Q., Stainier, L., & Ortiz, M. (2006). A variational formulation of the coupled thermo-mechanical boundary-value problem for general dissipative solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54, 401-424.
- Yang, Q.-S., Qin, Q.-H., Ma, L.-H., Lu, X.-Z., & Cui, C.-Q. (2010). A theoretical model and finite element formulation for coupled thermo-electro-chemo-mechanical media. *Mechanics of Materials*, 42(2), 148-156. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2009.10.003>
- Zhang, M., Lin, D., He, Z., & Yang, R. (2024). Modeling the ionic diffusion coefficient of unsaturated hardened cement paste: A micromechanical approach. *Cement and Concrete Research*, 177, 107415. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107415>

- Zhang, X., Sastry, A. M., & Shyy, W. (2008a). Intercalation-Induced Stress and Heat Generation within Single Lithium-Ion Battery Cathode Particles. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(7), A542. <https://doi.org/10.1149/1.2926617>
- Zhang, X., Sastry, A. M., & Shyy, W. (2008b). Intercalation-induced stress and heat generation within single lithium-ion battery cathode particles. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(7), A542.
- Zhang, X., Chumakov, S., Li, X., Klinsmann, M., Kim, S. U., Linder, C., & Christensen, J. (2020). An electro-chemo-thermo-mechanical coupled three-dimensional computational framework for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(16), 160542. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd1f2>
- Zhu, J., Li, F., Yu, J., & Wu, D. (2018). Hyaluronic Acid and Polyethylene Glycol Hybrid Hydrogel Encapsulating Nanogel with Hemostasis and Sustainable Antibacterial Property for Wound Healing. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18927>
- Zhu, X., Chen, Y., Chen, H., & Luan, W. (2020). The diffusion induced stress and cracking behaviour of primary particle for Li-ion battery electrode. *International Journal of Mechanical Sciences*, 178, 105608. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.105608>
- Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M., & Pasaoglu, G. (2018a). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 292-308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>
- Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M., & Pasaoglu, G. (2018b). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and sustainable energy reviews*, 89, 292-308. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>
- Züttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A., & Friedrichs, O. (2010). Hydrogen: The future energy carrier. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 368, 3329-42. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0113>

Anexos

La linealización de los términos de la ecuación (2.75), correspondiente al balance de la cantidad de movimiento, quedaría:

$$\begin{aligned}
 Lin[\langle \mathbf{S}, \mathbf{F}^T (\sum_a \nabla N^a \delta \varphi^a) \rangle] &= \langle \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{C}} 2\mathbf{F}^T (\sum_b \nabla N^b \Delta \varphi^b), \mathbf{F}^T (\sum_a \nabla N^a \delta \varphi^a) \rangle + \\
 &+ \langle \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \Theta} (\sum_b N^b \Delta \Theta^b), \mathbf{F}^T (\sum_a \nabla N^a \delta \varphi^a) \rangle + \\
 &+ \langle \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mu} (\sum_b N^b \Delta \mu^b), \mathbf{F}^T \sum_a \nabla N^a \delta \varphi^a \rangle + \langle \mathbf{S}, \Delta \mathbf{F}^T (\sum_a \nabla N^a \delta \varphi^a) \rangle. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta la definición del tensor de acoplamiento difusivo-mecánico \mathbf{L} (véase (2.72)), y del tensor de acoplamiento termo-mecánico \mathbf{M} (según la expresión (2.69)), la linealización de la expresión (1) puede expresarse:

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\sum_{a,b} \delta \varphi^a \langle \mathbf{F} \mathbb{C} \mathbf{F}^T \nabla N^a, \nabla N^b \rangle \Delta \varphi^b}_{\varphi-\varphi} &+ \underbrace{\sum_{a,b} \delta \varphi^a \langle N^b, \frac{\mathbf{M}}{\Theta} \nabla N^a \rangle \Delta \Theta^b}_{\varphi-\Theta} + \\
 \underbrace{\sum_{a,b} \delta \varphi^a \langle \nabla N^a, \mathbf{S} \nabla N^b \rangle \Delta \varphi^b}_{\varphi-\varphi} &+ \underbrace{\sum_{a,b} \delta \varphi^a \langle N^b, \mathbf{L} \nabla N^a \rangle \Delta \mu^b}_{\varphi-\mu}. \quad (2)
 \end{aligned}$$

La linealización de la ecuación (2.76) correspondiente al balance de la energía resulta

en los siguientes bloques:

$$\begin{aligned}
 \text{Lin}[\langle \Theta \dot{s}, \sum_a N^a \delta \Theta^a \rangle] &= \langle \sum_a N^a \delta \Theta^a, \Delta \Theta \dot{s} \rangle + \langle \sum_a N^a \delta \Theta^a, \Theta \Delta \dot{s} \rangle = \\
 &= \langle \sum_a N^a \delta \Theta^a, \Delta \Theta \dot{s} \rangle + \\
 &+ \langle \sum_a N^a \delta \Theta^a, \Theta \frac{1}{\Delta t} [-\frac{\partial^2 \mathfrak{G}}{\partial \mathbf{F} \partial \Theta} \Delta \mathbf{F} - \frac{\partial^2 \mathfrak{G}}{\partial^2 \Theta} \Delta \Theta - \frac{\partial^2 \mathfrak{G}}{\partial \Theta \partial \mu} \Delta \mu] \rangle = \\
 &= \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle N^a, N^b \dot{s} \rangle \Delta \Theta^b}_{\Theta-\Theta} + \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle N^a, \Theta \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial s}{\partial \mathbf{F}} \nabla N^b \rangle \delta \varphi^b}_{\Theta-\varphi} + \\
 &+ \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle N^a, \Theta \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial s}{\partial \Theta} N^b \rangle \Delta \Theta^b}_{\Theta-\Theta} + \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle N^a, \Theta \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial s}{\partial \mu} N^b \rangle \Delta \mu^b}_{\Theta-\mu}
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Lin}[\langle -\mathbf{Q}, \sum_a \nabla N^a \delta \Theta^a \rangle] &= \langle \Delta(\mathbf{F}^{-1} K_0 \mathbf{F}^{-T}) \text{GRAD} \Theta, \sum_a \nabla N^a \delta \Theta^a \rangle = \\
 &\langle \mathbf{F}^{-1} K_0 \mathbf{F}^{-T} \text{GRAD} \Delta \Theta, \sum_a \nabla N^a \delta \Theta^a \rangle + \\
 &\langle \Delta(\mathbf{F}^{-1} K_0 \mathbf{F}^{-T}) \text{GRAD} \Theta, \sum_a \nabla N^a \delta \Theta^a \rangle = \\
 &= \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle \nabla N^a, \mathbf{F}^{-1} K_0 \mathbf{F}^{-T} \nabla N^b \rangle \Delta \Theta^b}_{\Theta-\Theta} + \\
 &\underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle \nabla N^a, K_0 \frac{\partial \mathbf{C}^{-1}}{\partial \mathbf{C}} 2 \mathbf{F}^T \nabla N^b \text{GRAD} \Theta \rangle \Delta \varphi^b}_{\Theta-\varphi}. \tag{4}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & Lin[\langle \mathbf{h} \text{ GRAD}(\mu), (\sum_a N^a \delta \Theta^a) \rangle] = \\
 & \langle (\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{C}} \Delta \mathbf{C} + \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mu} \Delta \mu + \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \Theta} \Delta \Theta) \text{ GRAD}(\mu) + \mathbf{h} \text{ GRAD}(\Delta \mu), \sum_a N^a \delta \Theta^a \rangle = \\
 & = \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle \frac{g D}{R \Theta \det \mathbf{F}} \text{ GRAD}(\mu) \mathbf{F}^{-1} \nabla N^b \text{ GRAD}(\mu), N^a \rangle \Delta \varphi^b}_{\Theta-\varphi} - \\
 & - \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle \frac{2 D}{R \Theta \det \mathbf{F}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{C}} \text{ GRAD}(\mu) \mathbf{F}^T \nabla N^b \text{ GRAD}(\mu), N^a \rangle \Delta \varphi^b}_{\Theta-\varphi} - \\
 & - \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle \frac{D}{R \Theta \det \mathbf{F}} \frac{\partial g}{\partial \mu} \text{ GRAD}(\mu) N^b \text{ GRAD}(\mu), N^a \rangle \Delta \mu^b}_{\Theta-\mu} - \\
 & - \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle \frac{D g}{R \Theta \det \mathbf{F}} \nabla N^b \text{ GRAD}(\mu), N^a \rangle \Delta \mu^b}_{\Theta-\mu} - \\
 & - \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle \frac{D}{R \Theta \det \mathbf{F}} \text{ GRAD}(\mu) \frac{\partial g}{\partial \Theta} N^b \text{ GRAD}(\mu), N^a \rangle \Delta \Theta^b}_{\Theta-\Theta} + \\
 & + \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle \frac{D g}{R \Theta \det \mathbf{F}} \frac{1}{\Theta} \text{ GRAD}(\mu) N^b \text{ GRAD}(\mu), N^a \rangle \Delta \Theta^b}_{\Theta-\Theta} - \\
 & - \underbrace{\sum_{a,b} \delta \Theta^a \langle \frac{D g}{R \Theta \det \mathbf{F}} \text{ GRAD}(\mu) \nabla N^b, N^a \rangle \Delta \mu^b}_{\Theta-\mu}. \quad (5)
 \end{aligned}$$

En cuanto a la linealización de los términos de la ecuación correspondiente a la conservación de masa (2.77), los términos resultantes son:

$$Lin[\underbrace{\langle \dot{g}, (\sum_a N^a \delta \mu^a) \rangle}_1 - \underbrace{\langle \mathbf{h}, (\sum_a \nabla N^a \delta \mu^a) \rangle}_2]. \quad (6)$$

La linealización del término 1 de la expresión anterior puede escribirse como

$$\begin{aligned} \langle \Delta \dot{g}, \sum_a N^a \delta \mu^a \rangle &= \left\langle \frac{\partial \dot{g}}{\partial \mathbf{C}} \Delta \mathbf{C}, \sum_a N^a \delta \mu^a \right\rangle + \\ &+ \left\langle \frac{\partial \dot{g}}{\partial \Theta} \Delta \Theta, \sum_a N^a \delta \mu^a \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \dot{g}}{\partial \mu} \Delta \mu, \sum_a N^a \delta \mu^a \right\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

En cuanto al primer término del miembro de la derecha de la expresión (7), se tiene:

$$\left\langle \frac{\partial \dot{g}}{\partial \mathbf{C}} \Delta \mathbf{C}, \sum_a N^a \delta \mu^a \right\rangle = \underbrace{\sum_{a,b} \delta \mu^a \langle f \frac{\partial g}{\partial \mathbf{F}} \nabla N^b, N^a \rangle}_{\mu-\varphi} \Delta \varphi^b. \quad (8)$$

En cuanto al segundo término del miembro de la derecha de la expresión (7), se tiene:

$$\left\langle \frac{\partial \dot{g}}{\partial \Theta} \Delta \Theta, \sum_a N^a \delta \mu^a \right\rangle = \underbrace{\sum_{a,b} \delta \mu^a \langle f \frac{\partial g}{\partial \Theta} N^b, N^a \rangle}_{\mu-\Theta} \Delta \Theta^b. \quad (9)$$

En cuanto al tercer término del miembro de la derecha de la expresión (7), se tiene:

$$\left\langle \frac{\partial \dot{g}}{\partial \mu} \Delta \mu, \sum_a N^a \delta \mu^a \right\rangle = \underbrace{\sum_{a,b} \delta \mu^a \langle f \frac{\partial g}{\partial \mu} N^b, N^a \rangle}_{\mu-\mu} \Delta \mu^b. \quad (10)$$

La linealización del término 2 de la expresión (6) puede escribirse:

$$\begin{aligned}
 - \langle \Delta \mathbf{h}, (\sum_a \nabla N^a \delta \mu^a) \rangle &= - \langle \frac{\partial h}{\partial \mathbf{C}} \Delta \mathbf{C} + \frac{\partial h}{\partial \mu} \Delta \mu + \frac{\partial h}{\partial \Theta} \Delta \Theta, (\sum_a \nabla N^a \delta \mu^a) \rangle = \\
 &= - \underbrace{\sum_{a,b} \delta \mu^a \langle \frac{g D}{R \Theta \det \mathbf{F}} \text{GRAD}(\mu) \mathbf{F}^{-1} \nabla N^b, \nabla N^a \rangle \Delta \varphi^b}_{\mu-\varphi} + \\
 &+ \underbrace{\sum_{a,b} \delta \mu^a \langle \frac{2 D}{R \Theta \det \mathbf{F}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{C}} \text{GRAD}(\mu) \mathbf{F}^T \nabla N^b, \nabla N^a \rangle \Delta \varphi^b}_{\mu-\varphi} + \\
 &+ \underbrace{\sum_{a,b} \delta \mu^a \langle \frac{D}{R \Theta \det \mathbf{F}} \frac{\partial g}{\partial \mu} \text{GRAD}(\mu) N^b, \nabla N^a \rangle \Delta \mu^b}_{\mu-\mu} + \\
 &+ \underbrace{\sum_{a,b} \delta \mu^a \langle \frac{D}{R \Theta \det \mathbf{F}} g \nabla N^b, \nabla N^a \rangle \Delta \mu^b}_{\mu-\mu} + \\
 &+ \underbrace{\sum_{a,b} \delta \mu^a \langle \frac{D}{R \Theta \det \mathbf{F}} \text{GRAD}(\mu) \frac{\partial g}{\partial \Theta} N^b, \nabla N^a \rangle \Delta \Theta^b}_{\mu-\Theta} - \\
 &\underbrace{\sum_{a,b} \delta \mu^a \langle \frac{D g}{R \Theta \det \mathbf{F}} \frac{1}{\Theta} \text{GRAD}(\mu) N^b, \nabla N^a \rangle \Delta \Theta^b}_{\mu-\Theta}. \quad (11)
 \end{aligned}$$

Las ecuaciones linealizadas correspondientes al balance de la cantidad de movimiento, balance de la energía y balance de masa, pueden escribirse matricialmente como un sistema de ecuaciones $\mathcal{K} \mathbf{d} = \mathbf{F}$, siendo \mathcal{K} la matriz tangente, \mathbf{d} el vector de desplazamientos y \mathbf{F} el vector de cargas, esto es:

$$\begin{bmatrix} K_{\varphi,\varphi} & K_{\varphi,\mu} & K_{\varphi,\Theta} \\ K_{\mu,\varphi} & K_{\mu,\mu} & K_{\mu,\Theta} \\ K_{\Theta,\varphi} & K_{\Theta,\mu} & K_{\Theta,\Theta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_\varphi \\ d_\mu \\ d_\Theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_\varphi \\ \mathbf{F}_\mu \\ \mathbf{F}_\Theta \end{bmatrix}, \quad (12)$$

siendo:

$$\begin{aligned}\delta\varphi^h K_{\varphi,\varphi}\varphi^h &= \sum_{a,b} \delta\varphi^a \langle \mathbf{F} \mathbb{C} \mathbf{F}^T \nabla N^a, \nabla N^b \rangle \Delta\varphi^b \\ &\quad + \sum_{a,b} \delta\varphi^a \langle \nabla N^a \mathbf{S}, \nabla N^b \rangle \Delta\varphi^b\end{aligned}$$

$$\varphi^h K_{\varphi,\Theta}\Theta^h = \sum_{a,b} \delta\varphi^a \langle N^b, \frac{M}{\Theta} \nabla N^a \rangle \Delta\Theta^b$$

$$\varphi^h K_{\varphi,\mu}\mu^h = \sum_{a,b} \delta\varphi^a \langle N^b, \mathbf{L} \nabla N^a \rangle \Delta\mu^b$$

$$\begin{aligned}\mu^h K_{\mu,\mu}\mu^h &= \sum_{a,b} \delta\mu^a \langle f \frac{\partial g}{\partial \mu} N^b, N^a \rangle \Delta\mu^b \\ &\quad + \sum_{a,b} \delta\mu^a \langle \frac{D}{R\Theta \det \mathbf{F}} \frac{\partial g}{\partial \mu} \text{GRAD}(\mu) N^b, \nabla N^a \rangle \Delta\mu^b \\ &\quad + \sum_{a,b} \delta\mu^a \langle \frac{D}{R\Theta \det \mathbf{F}} g \nabla N^b, \nabla N^a \rangle \Delta\mu^b\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu^h K_{\mu,\varphi}\varphi^h &= \sum_{a,b} \delta\mu^a \langle f \frac{\partial g}{\partial \mathbf{F}} \nabla N^b, N^a \rangle \Delta\varphi^b \\ &\quad - \sum_{a,b} \delta\mu^a \langle \frac{g D}{R\Theta \det \mathbf{F}} \text{GRAD}(\mu) \mathbf{F}^{-1} \nabla N^b, \nabla N^a \rangle \Delta\varphi^b \\ &\quad + \sum_{a,b} \delta\mu^a \langle \frac{2D}{R\Theta \det \mathbf{F}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{C}} \text{GRAD}(\mu) \mathbf{F}^T \nabla N^b, \nabla N^a \rangle \Delta\varphi^b\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu^h K_{\mu,\Theta}\Theta^h &= \sum_{a,b} \delta\mu^a \langle f \frac{\partial g}{\partial \Theta} N^b, N^a \rangle \Delta\Theta^b \\ &\quad + \sum_{a,b} \delta\mu^a \langle \frac{D}{R\Theta \det \mathbf{F}} \text{GRAD}(\mu) \frac{\partial g}{\partial \Theta} N^b, \nabla N^a \rangle \Delta\Theta^b \\ &\quad - \sum_{a,b} \delta\mu^a \langle \frac{Dg}{R\Theta \det \mathbf{F}} \frac{1}{\Theta} \text{GRAD}(\mu) N^b, \nabla N^a \rangle \Delta\Theta^b\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Theta^h K_{\Theta,\Theta}\Theta^h &= - \sum_{a,b} \delta\Theta^a \langle N^a, N^b \dot{s} \rangle \Delta\Theta^b \\ &\quad + \sum_{a,b} \delta\Theta^a \langle N^a, \Theta \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial s}{\partial \Theta} N^b \rangle \Delta\Theta^b \\ &\quad + \sum_{a,b} \delta\Theta^a \langle \nabla N^a, \mathbf{F}^{-1} K_0 \mathbf{F}^{-T} \nabla N^b \rangle \Delta\Theta^b -\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle \frac{D}{R\Theta \det \mathbf{F}} \text{GRAD}(\mu) \frac{\partial g}{\partial \Theta} N^b \text{GRAD}(\mu), N^a \right\rangle \Delta\Theta^b \\
 & + \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle \frac{Dg}{R\Theta \det \mathbf{F}} \frac{1}{\Theta} \text{GRAD}(\mu) N^b \text{GRAD}(\mu), N^a \right\rangle \Delta\Theta^b
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Theta^h K_{\Theta, \varphi} \varphi^h & = \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle N^a, \Theta \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial s}{\partial \mathbf{F}} \nabla N^b \right\rangle \delta\varphi^b \\
 & - \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle \nabla N^a, K_0 \frac{\partial \mathbf{C}^{-1}}{\partial \mathbf{C}} 2 \mathbf{F}^T \nabla N^b \text{GRAD}\Theta \right\rangle \Delta\varphi^b \\
 & + \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle \frac{gD}{R\Theta \det \mathbf{F}} \text{GRAD}(\mu) \mathbf{F}^{-1} \nabla N^b \text{GRAD}(\mu), N^a \right\rangle \Delta\varphi^b \\
 & - \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle \frac{2D}{R\Theta \det \mathbf{F}} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{C}} \text{GRAD}(\mu) \mathbf{F}^T \nabla N^b \text{GRAD}(\mu), N^a \right\rangle \Delta\varphi^b
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Theta^h K_{\Theta, \mu} \mu^h & = \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle N^a, \Theta \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial s}{\partial \mu} N^b \right\rangle \Delta\mu^b \\
 & - \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle \frac{D}{R\Theta \det \mathbf{F}} \frac{\partial g}{\partial \mu} \text{GRAD}(\mu) N^b \text{GRAD}(\mu), N^a \right\rangle \Delta\mu^b \\
 & - \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle \frac{Dg}{R\Theta \det \mathbf{F}} \nabla N^b \text{GRAD}(\mu), N^a \right\rangle \Delta\mu^b \\
 & - \sum_{a,b} \delta\Theta^a \left\langle \frac{Dg}{R\Theta \det \mathbf{F}} \text{GRAD}(\mu) \nabla N^b, N^a \right\rangle \Delta\mu^b
 \end{aligned}$$