

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ADAPTAÇÃO DE UM MODELO CONSTITUTIVO DE POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE
FORMA E UM PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CONSTITUTIVOS

por

Gabriel Rodrigo Hilgert

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, Março de 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Hilgert, Gabriel Rodrigo
ADAPTAÇÃO DE UM MODELO CONSTITUTIVO DE POLÍMEROS
COM MEMÓRIA DE FORMA E UM PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DE
PARÂMETROS CONSTITUTIVOS / Gabriel Rodrigo Hilgert. --
2023.
30 f.
Orientador: Felipe Tempel Stumpf.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Mecânica, Porto
Alegre, BR-RS, 2023.

1. Polímeros com Memória de Forma. 2. Transição de
Fase. 3. Modelo Constitutivo. 4. Otimização Numérica.
5. Elementos Finitos. I. Stumpf, Felipe Tempel,
orient. II. Título.

Gabriel Rodrigo Hilgert

ADAPTAÇÃO DE UM MODELO CONSTITUTIVO DE POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE
FORMA E UM PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CONSTITUTIVOS

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Cirilo Seppi Bresolin
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos

Orientador: Felipe Tempel Stumpf

Comissão de Avaliação:

Prof. Felipe Tempel Stumpf (Presidente)

Prof. Jakson Manfredini Vassoler

Prof. Rodrigo Rossi

AGRADECIMENTOS

Sou muito grato por todas as pessoas maravilhosas que me apoiaram em minha jornada acadêmica. Sou especialmente grato por minha família e pelas oportunidades que a universidade federal do Rio Grande do Sul me proporcionou. Também sou grato por ter grandes amigos que estiveram comigo durante tudo isso. Além disso, gostaria de agradecer o Prof. Rodrigo Rossi, pelo útil conselho durante o estágio embrionário da pesquisa e ao professor Felipe Tempel Stumpf por se dispor até em horários extra a sanar as incontáveis dúvidas que surgiram durante o desenvolvimento deste projeto.

EPÍGRAFE

"Man must shape his tools lest they shape him."

Arthur Miller

ADAPTAÇÃO DE UM MODELO CONSTITUTIVO DE POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE FORMA E UM PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CONSTITUTIVOS

Hilgert, Gabriel Rodrigo

gh_1770@hotmail.com

Resumo. Os polímeros de memória de forma (SMPs) são uma classe de materiais inteligentes que podem reter uma forma temporária e depois recuperar a forma original quando expostos a um estímulo externo, tal como uma mudança de temperatura. Os modelos constitutivos existentes não conseguem reproduzir com precisão as tensões dos SMPs sob refrigeração. A estrutura proposta é inspirada pelo trabalho de modelos existentes e introduz uma nova equação para a transição de fase orientada para os processos de resfriamento. Além disso, um método analítico e numérico é elaborado para a calibração dos parâmetros do material. O modelo proposto é comparado com os experimentos da literatura para validação, onde se percebe uma boa consistência entre o modelo e os resultados experimentais.

Palavras-Chave: Polímeros com Memória de Forma, Transição de Fase, Modelo Constitutivo, Elementos Finitos

Abstract. Shape memory polymers (SMPs) are a class of smart materials that can retain a temporary shape and then recover the original shape when exposed to an external stimulus, such as a temperature change. Existing constitutive models cannot accurately reproduce the stresses of SMPs under refrigeration. The proposed framework is inspired by the work of existing models and introduces a new equation for the phase transition oriented to cooling processes. In addition, an analytical and numerical method is developed for the extraction of the material parameters. The proposed model is compared with literature experiments for validation, where a good consistency between our model and experimental results is perceived.

Keywords: Shape-Memory Polymers, Phase Transition, Constitutive Behaviour, Finite Strain

NOMENCLATURA

Abreviaturas e acrônimos

IP	Protocolo de Internet
KKT	Karush Kuhn Tucker
SME	Efeito de memória de forma
SMP	Polímeros com memória de forma
TCP	Protocolo de Controle de Transmissão

Símbolos

$\Delta\gamma$	Incrementador de Deformação Plástica Integrado	
$\Delta\theta$	Diferença entre as temperaturas de Transição de Boatti et al. (2016)	K
$\dot{\gamma}$	Incrementador de Deformação Plástica Diferencial	
η	Entropia	$J \cdot K^{-1}$
η_{ref}^g	Entropia em θ_{ref} da Fase Vítreo	$J \cdot K^{-1}$
η_{ref}^r	Entropia em θ_{ref} da Fase Borrachosa	$J \cdot K^{-1}$
κ^g	Módulo Volumétrico da Fase Vítreo	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
κ^r	Módulo Volumétrico da Fase Borrachosa	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
λ	Primeiro Parâmetro de Lamé	GPa
C	Tensor direito de deformação de Cauchy-Green	
C^{eg}	Tensor direito de deformação de Cauchy-Green Elástico-Vítreo	
D^{pg}	Taxa de Deformação Plástica-Vítreo	J
E	Tensor de Green-Lagrange	
E^{eg}	Tensor de Green-Lagrange Elástico-Vítreo	
E^{er}	Tensor de Green-Lagrange Elástico-Borrachoso	
E^g	Tensor de Green-Lagrange Vítreo	
E^{pg}	Tensor de Green-Lagrange Plástico-Vítreo	
E^{pr}	Tensor de Green-Lagrange Plástico-Borrachoso	
E^r	Tensor de Green-Lagrange Borrachoso	
F	Gradiente de Deformação	
F^{eg}	Gradiente de Deformação Elástico-Vítreo	
F^{er}	Gradiente de Deformação Elástico-Borrachoso	

\mathbf{F}^f	Gradiente de Deformação Congelado	
\mathbf{F}^g	Gradiente de Deformação Vítreo	
\mathbf{F}^{pg}	Gradiente de Deformação Plástico-Vítreo	
\mathbf{F}^{pr}	Gradiente de Deformação Plástico-Borrachoso	
\mathbf{F}^p	Gradiente de Deformação permanente	
\mathbf{F}^r	Gradiente de Deformação Borrachoso	
\mathbf{F}^{tg}	Gradiente de Deformação Total Vítreo	
\mathbf{F}^{tr}	Gradiente de Deformação Total Borrachoso	
\mathbf{I}	Tensor Unitário	
\mathbf{L}^{pg}	Gradiente de Velocidade Plástico-Vítreo	J
\mathbf{S}_g	Segundo tensor de Piola-Kirchhoff da Fase Vítreo	MPa
\mathbf{S}_r	Segundo tensor de Piola-Kirchhoff da Fase Borrachosa	MPa
\mathbf{X}_g	Tensão termodinâmica Plástica	MPa
μ	Segundo Parâmetro de Lamé ou Módulo de Cisalhamento	GPa
ν_g	Coefficiente de Poisson na Fase Vítreo	
ν_r	Coefficiente de Poisson na Fase Borrachosa	
ω_{cool}	Suavidade da curva no arrefecimento	K^{-1}
ω_{heat}	Suavidade da curva no Aquecimento	K^{-1}
ω_{ref}	Temperatura de Referência	K^{-1}
ω_{Trans}	Suavidade da da Solidificação	K^{-1}
Ψ	Energia livre de Helmholtz	J
Ψ^{eg}	Energia livre de Helmholtz Elástica-Vítrea	J
Ψ^{er}	Energia livre de Helmholtz Elástica-Borrachosa	J
Ψ^g	Energia livre de Helmholtz Vítreo	J
Ψ_{ref}^g	Energia livre de Helmholtz Referencial Vítreo	J
Ψ_{th}^g	Energia livre de Helmholtz de Dilatação Vítreo	J
Ψ^{pg}	Energia livre de Helmholtz Plástica-Vítrea	J
Ψ^{pr}	Energia livre de Helmholtz Plástica-Borrachosa	J
Ψ^r	Energia livre de Helmholtz Elástica	J
Ψ_{ref}^r	Energia livre de Helmholtz Referencial Elástica	J

Ψ_{th}^r	Energia livre de Helmholtz de Dilatação Elástica	J
σ	Tensor Tensão de Cauchy Total	MPa
σ_g	Tensor Tensão de Cauchy da Fase Vítea	MPa
σ_r	Tensor Tensão de Cauchy da Fase Borrachosa	MPa
θ	Temperatura	K
θ_{cool}	Temperatura Central da Curva de Arrefecimento	K
θ_g	Temperatura de Transição Vítea	K
θ_{heat}	Temperatura Central da Curva de Aquecimento	K
θ_r	Temperatura de Transição Borrachosa	K
θ_t	Temperatura Central ou de Transição da Curva de Boatti et al. (2016)	K
c	Coefficiente de Afixamento Imperfeito	
c^p	Coefficiente de Retorno Imperfeito	
E_g	Módulo de Elasticidade na Fase Vítea	MPa
E_r	Módulo de Elasticidade na Fase Borrachosa	MPa
F_Y	Função Limite Convexa	J
h	Parâmetro de Encruamento	MPa
q	Fluxo de Calor	W
R_{pg}	Limite de Escoamento	MPa
U	Energia Interna	J
Z	Fração Volumétrica	
Z_g	Fração Volumétrica da Fase Vítea	
Z_r	Fração Volumétrica da Fase Borrachosa	

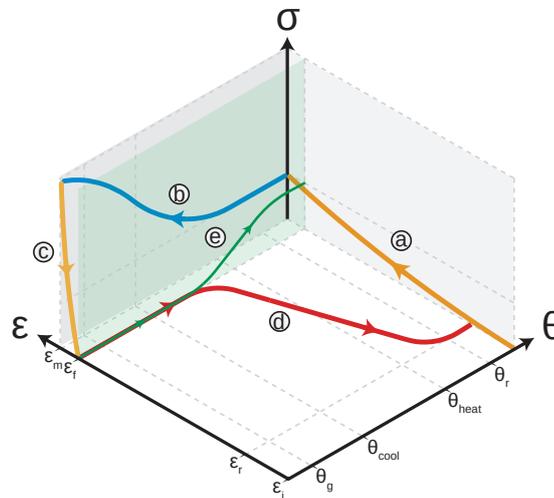
SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. MODELO CONSTITUTIVO.....	12
2.1 MEDIDAS DE DEFORMAÇÃO	12
2.2 MEDIDA DE TENSÃO	12
2.3 ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ	12
2.4 MODELO CONSTITUTIVO DE SAINT VENANT-KIRCHHOFF..	13
2.5 DESIGUALDADE DE CLAUSIUS-DUHEM.....	13
2.6 <i>RETURN MAPPING</i>	13
3. METODOLOGIA	13
3.1 MODELO CONSTITUTIVO	13
3.1.1 DECOMPOSIÇÃO MULTIPLICATIVA	13
3.1.2 ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ	14
3.1.3 EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS.....	15
3.1.4 FRAÇÃO VOLUMÉTRICA	15
3.2 ALGORITMO	17
3.3 EXTRAÇÃO DOS PARÂMETROS MATERIAIS.....	17
3.3.1 MÉTODO ANALÍTICO.....	18
3.3.2 MÉTODO NUMÉRICO	19
4. RESULTADOS	20
4.1 EXPERIMENTO DE RETORNO LIVRE DE VOLK ET AL. (2011)	21
4.2 EXPERIMENTO DE RETORNO FIXO DE VOLK ET AL. (2011) .	22
4.3 EXPERIMENTO DE RETORNO LIVRE DE Y. LIU ET AL. (2006)	23
5. CONCLUSÃO	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26
APÊNDICE	28
APÊNDICE A. PSEUDOCÓDIGOS	28
APÊNDICE B. PROCEDIMENTO DE COLEMAN-NOLL	29
APÊNDICE C. DERIVAÇÃO PARA O <i>RETURN MAPPING</i>.....	30

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros com memória de forma (SMPs) são um grupo de materiais inteligentes que podem armazenar uma forma temporária e retornar à sua forma original (ou permanente) quando expostos a um estímulo externo. Há várias maneiras pelas quais o efeito de memória de forma (SME) pode ocorrer: por estímulos térmicos, elétricos ou químicos, por luz ou mesmo por imersão em solvente. Este trabalho concentra-se nos de natureza térmica.

Figura 1 – Comportamento padrão de SMPs termorresponsivos. a) Deformação em Alta Temperatura, b) Fixação de Forma, c) Soltura, d) Retorno Livre, e) Retorno Fixo. σ é a tensão, ε a deformação e θ a temperatura no componente.



Dois protocolos de fixação de forma, que são os processos em que o material tem sua forma temporária definida, podem ser aplicados. Um deles consiste em alongar o material enquanto aquecido (Figura 1 (a)) e aplicar um resfriamento restrito na forma deformada (Figura 1 (b)). Como a rigidez do material é muito maior em temperaturas mais baixas, a deformação é mantida. O outro protocolo de fixação pode ser induzido com o material frio através da aplicação de deformação plástica na matriz polimérica com processos como a trefilagem a frio. Quando a temperatura aumenta, a rigidez do material é baixa e as cadeias poliméricas deformadas podem se mover e recuperar sua forma original (BOATTI et al., 2016). O modelo proposto em Boatti et al. (2016) reproduz ambos protocolos, mas não reproduz com fidelidade o processo de fixação (b), já que sua equação de evolução assume a mesma forma observada nos processos de retorno fixo (e) e retorno livre (d) demonstrados na Figura 1, o que geralmente não é observado.

Há duas abordagens populares para a modelagem constitutiva destes materiais. A primeira baseia-se em modelos de viscoelasticidade linear de polímeros e concentra-se nos mecanismos físicos dos SMPs implicando, em geral, em um custo computacional mais elevado (BOATTI et al., 2016). A segunda é uma abordagem fenomenológica que visa meramente a replicar o comportamento mecânico dos SMPs, em geral utilizando uma transição de fase (LIU, Y. et al., 2006; BAGHANI et al., 2013; VOLK et al., 2011; MAZUREK-BUDZYSKA et al., 2019; XUE et al., 2022; REESE et al., 2010) que segrega o material em uma

fase *vítrea* quando resfriado e uma fase borrachosa quando aquecida, descrevendo assim a transição por uma lei de misturas. Essa lei de misturas dita a contribuição geral de cada fase em relação à temperatura em uma transição na qual ambas as fases estão presentes.

Focando nos modelos fenomenológicos, um dos objetivos gerais do presente trabalho é modificar o equacionamento de transição de fase utilizado em Boatti et al. (2016) a fim de melhor reproduzir as relações entre tensão e temperatura em SMPs. Isso é essencial para desenvolver componentes com as características mecânicas desejadas ainda que mantendo uma modelagem prática e viável para a indústria. Ainda, como um segundo objetivo geral, objetiva-se a proposição de uma metodologia analítica para a obtenção dos parâmetros materiais através dos principais ensaios mecânicos, além de um algoritmo numérico para otimizá-los. Para fins de validação das alterações propostas, também é realizada a implementação em elementos finitos do modelo, simulando casos da literatura e comparando os resultados obtidos com trabalhos semelhantes.

2. MODELO CONSTITUTIVO

2.1. Medidas de deformação

O tensor de deformação de Cauchy-Green à direita é um tensor simétrico positivo definido independente da rotação definido por

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F} \quad (2.1)$$

onde \mathbf{F} é o gradiente de deformação $\mathbf{F} = \partial \mathbf{x} / \partial \mathbf{X}$ com \mathbf{x} e \mathbf{X} sendo as posições final e inicial de uma partícula do corpo ao longo do processo de deformação, respectivamente.

O tensor de deformação de Green-Lagrange, por sua vez, é definido como

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{C} - \mathbf{I}}{2} \quad (2.2)$$

onde \mathbf{I} é o tensor identidade.

2.2. Medida de tensão

O segundo tensor de Piola-Kirchhoff relaciona as forças e áreas sobre a configuração inicial não deformada do material. Ele pode ser escrito em termos do tensor de tensão de Cauchy $\boldsymbol{\sigma}$ através de

$$\mathbf{S} = \det(\mathbf{F}) \mathbf{F}^{-1} \boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{F}^{-T}. \quad (2.3)$$

2.3. Energia Livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é uma medida termodinâmica de trabalho isotérmico em um sistema fechado que pode ser expressa como

$$\Psi = U - \theta \eta \quad (2.4)$$

onde U é a energia interna do corpo, θ é a temperatura e η é a entropia do sistema.

2.4. Modelo constitutivo de Saint Venant-Kirchhoff

O modelo de Saint Venant-Kirchhoff é um modelo de hiperelasticidade fenomenológico que estende o modelo de elasticidade linear para o regime não linear, e tem a sua forma isotrópica dada por

$$\mathbf{S} = \lambda \text{tr}(\mathbf{E})\mathbf{I} + 2\mu\mathbf{E} \quad (2.5)$$

onde μ e λ são os parâmetros de Lamé a serem calibrados de acordo com dados experimentais através dos módulos de elasticidade e coeficientes de Poisson.

2.5. Desigualdade de Clausius-Duhem

A desigualdade de Clausius-Duhem é uma forma de expressar a Segunda Lei da Termodinâmica utilizada para obter as relações constitutivas no domínio do tempo no procedimento de Coleman-Noll. Tomando a forma (HAUPT, 2002; LUBARDA, 2001):

$$-(\dot{\Psi} + \eta\dot{\theta}) + \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} - \frac{q\nabla\theta}{\theta} \geq 0 \quad (2.6)$$

onde Ψ é a energia livre de Helmholtz, q é o fluxo de calor e o operador $:$ indica a operação de dupla contração dos tensores de segunda ordem.

2.6. Return mapping

O *Return Mapping* é uma técnica comumente utilizada para simular os efeitos da elasto-plasticidade. Essa técnica envolve a integração das equações elásticas juntamente com os incrementos de tensão total para prever a deformação plástica, seguindo uma lei de escoamento definida por uma função de energia plástica potencial. Em seguida, as tensões elasticamente previstas são relaxadas e os incrementos de deformação plástica são corrigidos iterativamente para obter uma solução numérica. (HUANG; GRIFFITHS, 2009). Mais especificamente, o mapeamento exponencial em Simo e Hughes (1998) permite a integração desse problema para que seja numericamente resolvido devido à possibilidade de expansão em série de Taylor por parte da função e da derivada.

3. METODOLOGIA

3.1. Modelo constitutivo

3.1.1. Decomposição multiplicativa

Esta seção aborda a definição do modelo fenomenológico tridimensional para SMPs termo-responsivos, seguindo os trabalhos de Reese et al. (2010) e Boatti et al. (2016). Na definição desta estrutura, adota-se os índices *er*, *pg*, *eg*, *er*, *f* e *p* para os componentes elástico-borrachoso (*elastic-rubbery*), plástico-vítreo (*plastic-glassy*), elástico-vítreo (*elastic-glassy*) e para as deformações congelada (*frozen*) e permanente (*permanent*), respectivamente. Para reproduzir o efeito de memória de forma tanto na fixação quanto na recuperação da forma em baixa e alta temperatura pela abordagem de transição de fase, uma decomposição multiplicativa do gradiente de deformação é comumente aplicada (LIU, Y. et al., 2006;

BAGHANI et al., 2013; EVANGELISTA et al., 2010; XUE et al., 2022). O presente trabalho emprega a implementação de Boatti et al. (2016), que assume que o gradiente de deformação total é o mesmo para as fases borrachosa e vítrea com $\mathbf{F} = \mathbf{F}^{tg} = \mathbf{F}^{tr}$, com o superíndice t se referindo a *total*.

Ainda, a deformação total na fase vítrea \mathbf{F}^{tg} é composta de suas contribuições elástica \mathbf{F}^{eg} e plástica \mathbf{F}^{pg} em conjunto com uma parte congelada \mathbf{F}^f , que representa a deformação temporariamente armazenada na fase borrachosa enquanto a temperatura é maior do que a temperatura de transição borrachosa $\theta \geq \theta_r$, ou seja,

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^{tg} = \mathbf{F}^g \mathbf{F}^f \quad (3.1a)$$

$$\mathbf{F}^g = \mathbf{F}^{eg} \mathbf{F}^{pg} \quad (3.1b)$$

$$\therefore \mathbf{F}^{eg} = \mathbf{F} \mathbf{F}^{f^{-1}} \mathbf{F}^{pg^{-1}}, \quad (3.1c)$$

onde o gradiente de deformação total na fase borrachosa \mathbf{F}^{tr} pode ser decomposto em uma deformação elástica borrachosa \mathbf{F}^{er} e uma deformação permanente \mathbf{F}^p , a qual representa as deformações que não são recuperáveis através do aquecimento do material, ou seja

$$\mathbf{F}^{tr} = \mathbf{F}^{er} \mathbf{F}^p \implies \mathbf{F}^r = \mathbf{F} \mathbf{F}^{p^{-1}}. \quad (3.2)$$

A fase borrachosa é considerada hiperelástica, o que leva à condição de que a sua deformação é puramente elástica $\mathbf{F}^r = \mathbf{F}^{er}$ (BOATTI et al., 2016).

Em uma situação de fixação de forma imperfeita, fenômeno onde a forma deformada não é completamente mantida durante a soltura, posteriormente evidenciada pela linha pontilhada na Figura 2, computa-se a parcela congelada do gradiente de deformação \mathbf{F}^f , quando o material encontra-se completamente borrachoso ($\theta > \theta_r$) como

$$\mathbf{F}^f = c(\mathbf{F} - \mathbf{I}) + \mathbf{I}. \quad (3.3)$$

Nota-se que o gradiente de deformação da fase borrachosa \mathbf{F}^r pode ser calculado a partir de \mathbf{F} e \mathbf{F}^p . Para uma recuperação incompleta da forma, o mesmo método é aplicado com a constante c^p à soma da fração congelada e a fração plástica, quando o material encontra-se completamente vítreo ($\theta < \theta_g$), resultando em

$$\mathbf{F}^p = c^p(\mathbf{F}^f + \mathbf{F}^{pg} - 2 \cdot \mathbf{I}) + \mathbf{I}. \quad (3.4)$$

3.1.2. Energia livre de Helmholtz

Como mencionado na Seção 1, uma lei de misturas é aplicada para segregar a contribuição das fases atuantes no material em determinada temperatura. Como considera-se que o material é composto por duas fases (borrachosa e vítrea), (BOATTI et al., 2016) parte-se de uma função de transição de fase $Z \in [0, 1]$ dependente da temperatura como

$$Z_g + Z_r = 1 \implies Z_r = 1 - Z_g. \quad (3.5)$$

Da equação (3.5), pode-se escrever a energia livre de Helmholtz Ψ como a soma de parcelas da fase vítrea Ψ^g e da fase borrachosa Ψ^r da forma

$$\Psi = Z_g \Psi^g + (1 - Z_g) \Psi^r. \quad (3.6)$$

Cada parcela da função de energia livre pode, ainda, ser expandida de acordo com

$$\Psi^g = \Psi^{eg} + \Psi^{pg} + \Psi_{th}^g + \Psi_{ref}^g \quad (3.7a)$$

$$\Psi^r = \Psi^{er} + \Psi_{th}^r + \Psi_{ref}^r \quad (3.7b)$$

onde os termos relativos à dilatação térmica Ψ_{th}^g e Ψ_{th}^r são incorporados. Ψ_{th}^g e Ψ_{th}^r ; Ψ_{ref}^g e Ψ_{ref}^r são as energias internas relacionadas à variação de temperatura em relação à temperatura de referência termodinâmica θ_{ref} . Para os fins deste trabalho, tais termos serão desconsiderados, uma vez que suas contribuições são ínfimas, no entanto sua derivação é análoga ao realizado por Baghani et al. (2013).

3.1.3. Equações constitutivas

Aplicando o procedimento de Coleman-Noll (COLEMAN; NOLL, 1963), presente no apêndice B, as equações constitutivas do modelo podem ser obtidas substituindo as equações (B.5) em (B.4), fornecendo

$$\mathbf{S}^g = \mathbf{F}^{pg-1} (\lambda^g \text{tr}(\mathbf{E}^{eg}) \mathbf{I} + 2\mu^g \mathbf{E}^{eg}) \mathbf{F}^{pg-T} - 3\alpha^g \kappa^g (\theta - \theta_{ref}) \mathbf{I} \quad (3.8a)$$

$$\mathbf{S}^r = \lambda^r \text{tr}(\mathbf{E}^{er}) \mathbf{I} + 2\mu^r \mathbf{E}^{er} - 3\alpha^r \kappa^r (\theta - \theta_{ref}) \mathbf{I} \quad (3.8b)$$

$$\mathbf{X}^g = \mathbf{C}^{eg} (\lambda^g \text{tr}(\mathbf{E}^{eg}) \mathbf{I} + 2\mu^g \mathbf{E}^{eg}) - h \mathbf{F}^{pg} \mathbf{E}^{pg} \mathbf{F}^{pgT}. \quad (3.8c)$$

Como já mencionado, os componentes de dilatação térmica são negligenciados na implementação numérica pois sua contribuição é pequena. Finalmente, as tensões de Cauchy podem então ser derivadas como (BOATTI et al., 2016)

$$\boldsymbol{\sigma} = Z_g \boldsymbol{\sigma}^g + (1 - Z_g) \boldsymbol{\sigma}^r, \quad (3.9)$$

com

$$\boldsymbol{\sigma}^g = J^{eg-1} \mathbf{F}^{eg} \mathbf{S}^g \mathbf{F}^{egT} \quad (3.10a)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^r = J^{r-1} \mathbf{F}^r \mathbf{S}^r \mathbf{F}^{rT}. \quad (3.10b)$$

3.1.4. Fração volumétrica

Nota-se, no anexo B, que Z^g , \mathbf{F}^f e \mathbf{F}^p não são variáveis internas da desigualdade de Clausius-Duhem, portanto não restringindo suas equações de evolução (BOATTI et al., 2016). Isso possibilita formular a fração volumétrica sem a preocupação com a validação termodinâmica do modelo. Além disso, a equação governante para a fração volumétrica da parcela vítrea Z_g determina a forma geral das curvas tensão-temperatura e deformação-temperatura enquanto o material se encontra livre de outras condições de contorno nos processos de aquecimento e resfriamento.

Boatti et al. (2016) e Reese et al. (2010) utilizam uma única curva para descrever a equação para a evolução da fração volumétrica, o que possibilita o comportamento de recuperação de forma do material. Mas, como observado por Xue et al. (2022), os resultados da Boatti et al. (2016) não descrevem com precisão os dados experimentais. A equação evolutiva proposta por Boatti et al. (2016) é

$$Z_g = \begin{cases} 1 & \text{se } \theta \leq \theta_t - \Delta\theta \\ \frac{1}{1 + \exp[2\omega(\theta - \theta_t)]} & \text{se } \theta_t - \Delta\theta < \theta < \theta_t + \Delta\theta \\ 0 & \text{se } \theta \geq \theta_t + \Delta\theta \end{cases}, \quad (3.11)$$

onde $\theta_t = \frac{\theta_g + \theta_r}{2}$ e $\Delta\theta = \frac{\theta_r - \theta_g}{2}$.

Para que os resultados do modelo apresentem diferentes comportamentos durante o aquecimento e o resfriamento, a equação (3.11) é subdividida para os dois processos, em que as temperaturas de transição definem os pontos onde $Z_g = 0.5$, para cada processo, centralizados pelas duas propriedades θ_{cool} e θ_{heat} . Com isso, a mesma forma sigmoide é utilizada para ambos os processos, sendo então diferenciados por uma temperatura borrachosa θ_r e uma vítrea θ_g , que definem as etapas em que a transição de fase se encontra estabilizada, com $Z_g(\theta_g) \approx 1$ e $Z_g(\theta_r) \approx 0$. Fornecendo a relação final para o aquecimento (3.12) e a relação a ser desenvolvida para o resfriamento (3.13), respectivamente:

$$Z_g^{heating} = \frac{1}{1 + \exp[\omega_{heat}(\theta - \theta_{heat})]}, \quad (3.12)$$

$$Z_g^{cooling}_{undamped} = \frac{1}{1 + \exp[\omega_{cool}(\theta - \theta_{cool})]}. \quad (3.13)$$

Nota-se experimentalmente, que para a temperatura de transição θ_{cool} , não é garantida a propriedade $Z_g(\theta_g) \approx 1$ no resfriamento, o que impossibilitaria a modelagem. Para resolver isso, considera-se outra equação sigmoide de amortecimento Z_r^{trans} (3.14), com a propriedade ω_{trans} , que define a suavidade de amortecimento. Para garantir o estado vítreo, exige-se o valor máximo de $Z_g^{trans}(\theta_g) \approx 1$, onde uma constante Δ_{trans} será utilizada para deslocar a resposta da curva para que esta relação seja possível, assim

$$Z_r^{trans} = 1 - Z_g^{trans} = 1 - \frac{1}{1 + \exp[\omega_{trans}(\theta - \theta_{trans}) + \Delta_{trans}]}. \quad (3.14)$$

Por simplicidade de notação, considera-se que $Z_g^{trans}(\theta_g) = 0.982$, já que pode ser resolvido para $\Delta_{trans} = 4$. Assim, ao analisar estas equações na fase borrachosa, podemos aplicar o amortecimento com a multiplicação $Z_r = Z_r^{cooling}_{undamped} Z_r^{trans}$ para o resfriamento, assim, as as equações (3.13) e (3.14), fornecem uma única relação para o resfriamento e a equação (3.12) reproduz o aquecimento do material. Resultado na formulação

$$Z_g = \begin{cases} 1 & \text{se } \theta \leq \theta_g \\ \frac{1}{1 + \exp(\omega_{heat}(\theta - \theta_{heat}))} & \text{se } \dot{\theta} > 0 \text{ \& } \dot{Z}_g < 0 \\ 1 + \frac{1}{1 + \exp(\omega_{cool}(\theta - \theta_{cool}))} - 1 & \text{se } \dot{\theta} < 0 \text{ \& } \dot{Z}_g > 0 \\ 0 & \text{se } \theta \geq \theta_r \\ Z_g^{i-1} & \text{Nos demais casos} \end{cases} \quad (3.15)$$

Como mostra a equação (3.15), o presente modelo aprimora a equação original (3.11) com o uso de diferentes conjuntos de curvas para os processos de aquecimento e resfriamento, bem como forçando o material a ser vítreo na temperatura vítrea θ_g , o que aprimora os resultados no resfriamento. A fim de assegurar a continuidade do modelo durante a troca entre os processos de transferência de calor, a fração volumétrica é mantida constante, a menos que seu valor aumente durante o resfriamento ou diminua durante o aquecimento.

Na equação (3.15), os subíndices *cool* e *heat* referem-se ao formato das curvas de resfriamento e aquecimento, θ é a temperatura, e ω define a suavidade das curvas. Como o modelo assume que o material é completamente vítreo na temperatura de transição, o subíndice *trans* especifica as propriedades do amortecimento que garantem o estado vítreo ($Z_g \approx 1$) na temperatura limite para o estado vítreo θ_g .

3.2. Algoritmo

Nesta seção, o algoritmo de Boatti et al. (2016) é adaptado ao modelo atual partindo do cálculo da fração volumétrica da fase vítrea atual Z_g^i pela lei de evolução (3.15) pelo pseudocódigo do algoritmo 1, presente no apêndice A.

No início de cada iteração, o algoritmo 1 determina Z_g^i seguindo as equações de evolução (3.15). Como existem duas equações para a fração de volume da fase vítrea Z_g , uma faixa de valores iniciais é possível, pois depende da fabricação da peça. Para manter a compatibilidade com Boatti et al. (2016), o valor inicial de Z_g é definido como se o material tivesse sido aquecido à temperatura inicial, ou seja, pela curva de aquecimento. Além disso, de acordo com a equação (3.15), como discutido na Seção 3.1.4, a fração volumétrica só pode aumentar quando resfriando e diminuir quando aquecendo e não muda enquanto a temperatura é constante. Na implementação do algoritmo em *ABAQUS*, foram consideradas pequenas tolerâncias para a determinação do fluxo de calor a fim de evitar problemas com o ruído numérico.

Com a fração de volume da fase vítrea determinada, as propriedades constitutivas podem ser obtidas com as equações da seção (3.1.3), como mostrado no algoritmo 2, que também consta no apêndice A.

Primeiramente, os gradientes de deformação permanente e plástico-vítrea são mantidos constantes. Uma vez que o material possa passar a ser considerado totalmente na fase borrachosa ($\theta > \theta_r$), qualquer deformação plástica é regenerada e a deformação congelada pode evoluir com a equação (3.3), e o gradiente de deformação plástico-vítrea pode ser igualado à identidade. Caso contrário, o último é constante a menos que o material esteja resfriando ou passando por uma deformação plástica maior, onde a tol_{pr} é definida como limiar, que é computado através do algoritmo de *return mapping* do apêndice (C).

Finalmente, a tensão Cauchy total é fornecida pela equação (3.9).

3.3. Extração dos parâmetros materiais

Neste trabalho são propostos dois métodos complementares para determinar e refinar os parâmetros do material. O primeiro é um método analítico que produz parâmetros preliminares com cálculos relativamente simples, que podem então ser otimizados pelo método numérico. Ambos os métodos foram desenvolvidos para experimentos de retorno livre e validados com os dados experimentais de Yiping Liu et al. (2006) e Volk et al. (2011).

3.3.1. Método analítico

Os parâmetros de fixação de forma imperfeita c_p (ver equação (3.3)) e recuperação incompleta c (ver equação (3.4)) podem ser calculados por

$$c_p = \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_i)}{(\varepsilon_f - \varepsilon_i)} \quad (3.16)$$

$$c = \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_i)}{(\varepsilon_m - \varepsilon_i)}. \quad (3.17)$$

juntamente dos parâmetros correspondentes mostrados na Figura 2 para experimentos de retorno livre.

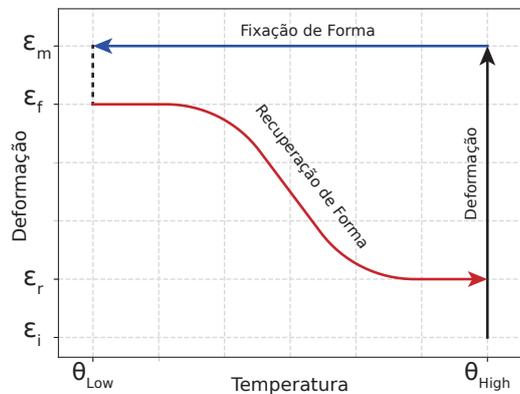


Figura 2 – Deformações críticas para o cálculo de c e c_p inspirados por C. Liu et al. (2007, p. 1553). ε_i é a deformação inicial, ε_m é a deformação temporária, ε_f é a deformação descarregada e ε_r é a deformação recuperada final.

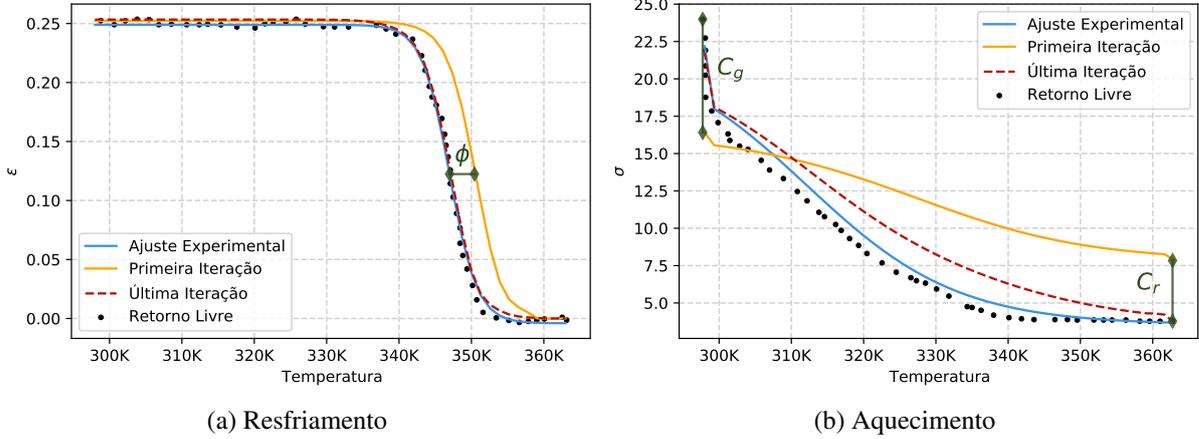
O primeiro passo é extrair os dados experimentais de tensão e temperatura para os testes de retorno livre e os dados de tensão e temperatura das fases de resfriamento e aquecimento separadamente. Em seguida, os dados experimentais são ajustados à função

$$f = A \cdot Z_g + B, \quad (3.18)$$

onde A e B são constantes de escala e translação, e Z_g é a equação da fração volumétrica inerente ao processo obtida pela relação (3.15)

O limite de escoamento R_{pg} e o parâmetro de encruamento do material h podem ser determinados a partir das curvas de tensão-deformação de um teste de compressão em estado vítreo. As curvas ajustadas fornecem os parâmetros w_{cool} , w_{heat} , θ_{heat}^i e θ_{cool} . Com esses parâmetros obtidos, os resultados da simulação para cada iteração são usados para calcular a distância ϕ e as razões C_r e C_g mostrados na Figura 3. Feito isso, basta multiplicar os módulos de elasticidade das fases vítrea e borrachosa pelas razões e somar a distância ϕ às respectivas temperaturas de transição.

Figura 3 – Método iterativo: em laranja a primeira iteração, em vermelho a última iteração, em azul o ajuste da curva (3.18) e em preto os dados experimentais. Aqui, ϕ é a diferença das temperaturas de transição simuladas e ajustadas, C_g e C_r são as razão entre os valores experimentais e simulados máximos e mínimos, respectivamente.



As razões de otimização podem ser calculadas como

$$C_r = \frac{\max(\sigma_{cool}^{exp})}{\max(\sigma_{cool}^i)}, C_g = \frac{\min(\sigma_{cool}^{exp})}{\min(\sigma_{cool}^i)}. \quad (3.19)$$

Já os parâmetros ajustados podem ser obtidos usando

$$E_{i+1}^{r,g} = E_i^{r,g} \cdot C_{r,g}, \theta_{heat}^{i+1} = \theta_{heat}^i + \phi. \quad (3.20)$$

Este método pode ser usado de maneira recursiva, mas para um ajuste mais fino um método numérico é proposto.

3.3.2. Método numérico

Nesta seção, um algoritmo de otimização numérico é apresentado para o refinamento dos parâmetros obtidos pelo método analítico discutido na seção anterior. Neste método numérico, utiliza-se os mecanismos de *macros* do *ABAQUS* para que o processo de otimização possa ser realizado em um código externo. Os códigos comunicam-se de maneira síncrona através de um protocolo TCP/IP. Primeiramente, a tarefa executada no *software* de elementos finitos extrai os parâmetros iniciais do material (obtidos pelo método analítico) para então iniciar o procedimento de otimização. Em seguida, para cada iteração, a simulação é executada e os resultados são enviados para o otimizador, como mostrado na Figura 4.

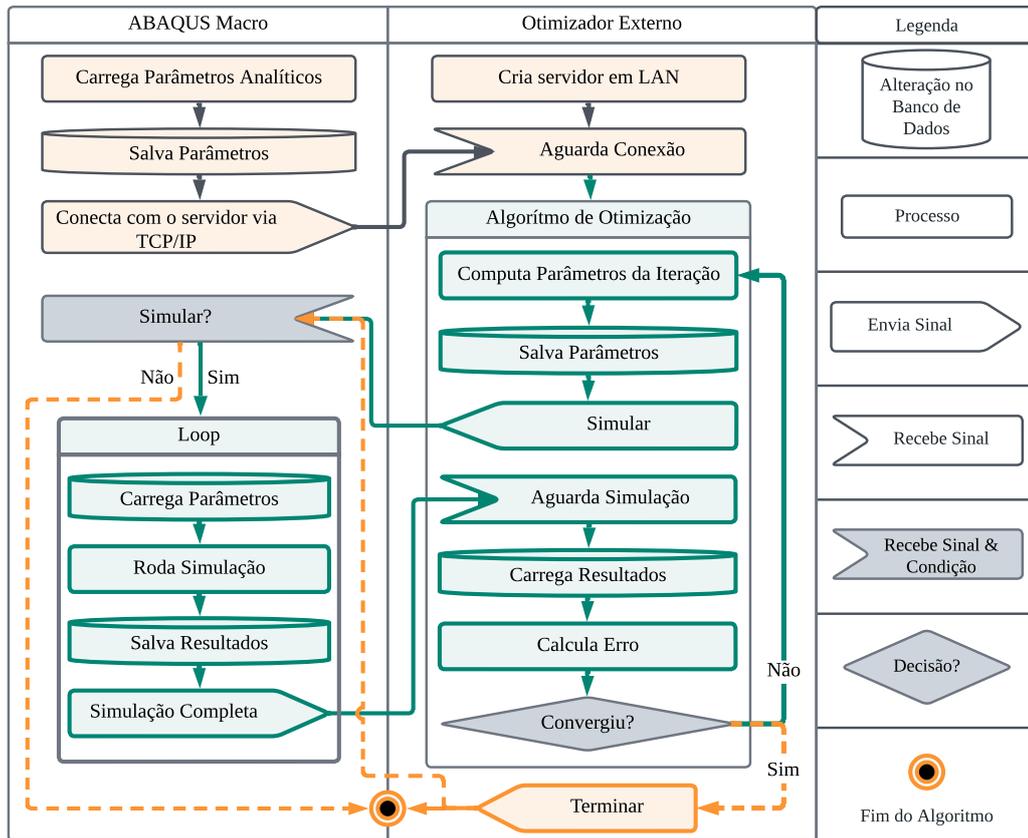
O código externo otimiza os parâmetros através de uma implementação do algoritmo *COBYLA* do pacote *scikit-learn* (PEDREGOSA et al., 2012), que minimiza a função objetivo, onde os parâmetros de entrada são as constantes a serem otimizadas e o erro de saída é definido pela diferença absoluta média dado por

$$\text{erro} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \|y_i^{sim} - f(\theta_i)\| \quad (3.21)$$

onde y_i^{sim} são os pontos simulados, θ_i as suas temperaturas correspondentes e f é a curva ajustada pela equação (3.18) aos dados experimentais.

Cabe notar que se deve primeiro otimizar os parâmetros de fixação imperfeita e recuperação de forma incompleta separadamente dos parâmetros de elasticidade e fração volumétrica. Isso porque o acúmulo de parâmetros favorece a formação de mínimos locais, o que atrapalha o processo de otimização.

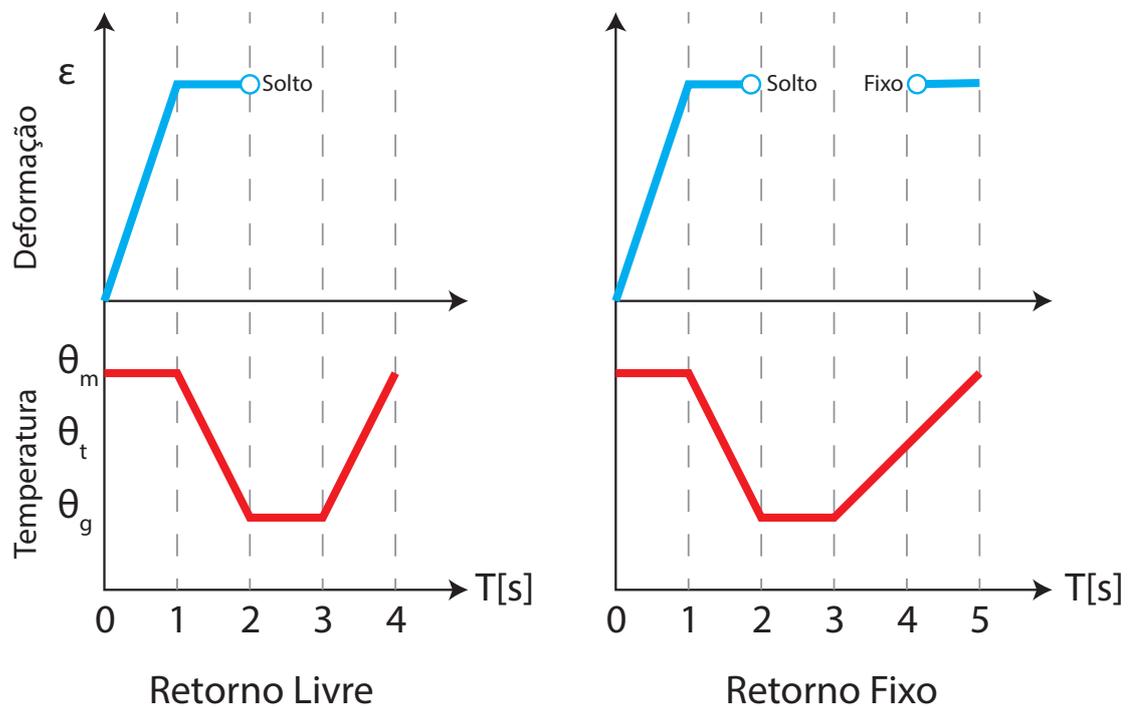
Figura 4 – Fluxograma de Otimização



4. RESULTADOS

Para validar o modelo proposto, é apresentada uma comparação dos resultados simulados com dados experimentais e modelos da literatura. Primeiro, foi feita uma comparação entre Boatti et al. (2016) (que utiliza os ensaios de retorno livre e fixo de Volk et al. (2011)) com os do presente modelo (que utiliza os parâmetros calculados analiticamente conforme a Seção 3.3.1 e a etapa de otimização da Seção 3.3.2). Outra comparação foi realizada com os resultados de Xue et al. (2022) e o modelo de Boatti et al. (2016) nos experimentos de retorno livre de Yiping Liu et al. (2006). Esses experimentos não foram apresentados em Boatti et al. (2016), mas seu modelo foi aqui simulado através das propriedades analíticas da Tabela 2 para fins de comparação. Como as alterações realizadas não influenciam o comportamento do modelo de Boatti et al. (2016) nos ensaios de trefilagem ou fixação a frio, estes foram omitidos, já que só dependem do aquecimento, trazendo resultados idênticos. As simulações foram formuladas com os procedimentos expressos na Figura 5, de acordo com o tipo de ensaio experimentado.

Figura 5 – Condições dos ensaios realizados, onde $\theta_m > \theta_r$



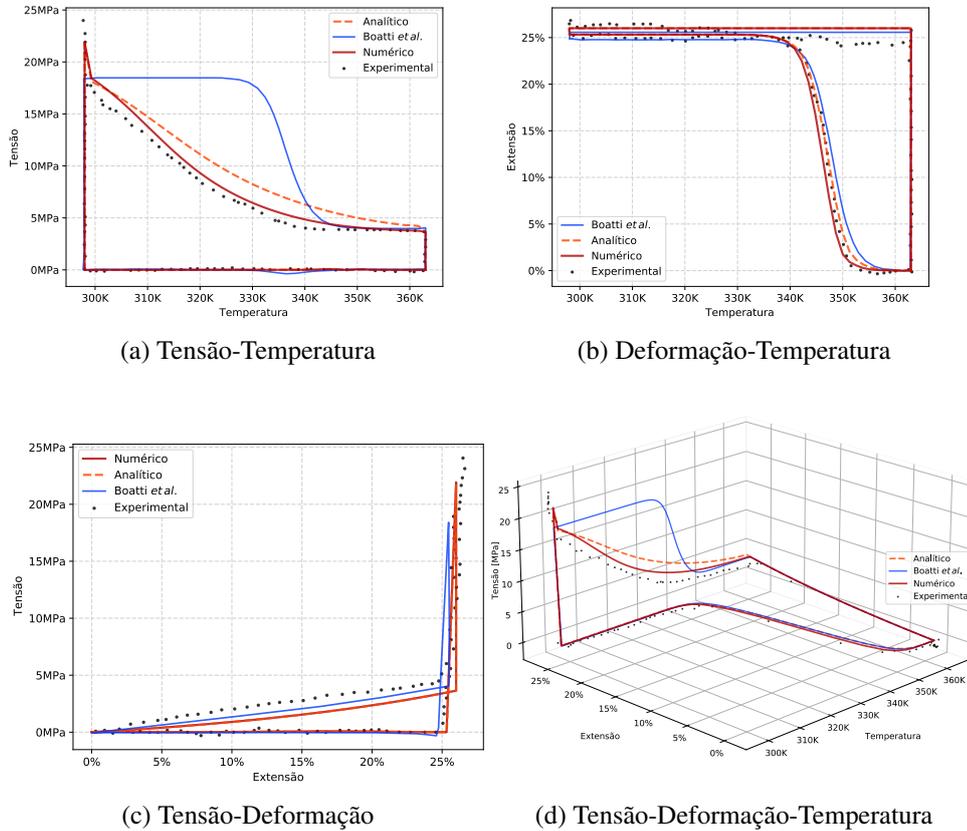
4.1. Experimento de retorno livre de Volk et al. (2011)

Os parâmetros do SMP de poliuretano de Volk et al. (2011) foram determinados usando o método analítico apresentado na Seção 3.3.1 e os dados experimentais para o retorno livre. Estes parâmetros foram então refinados com o método numérico discutido na seção 3.3.2. Os parâmetros obtidos podem ser encontrados na Tabela 1 e os resultados estão presentes na Figura 6.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos para os dados de Volk et al. (2011)

Propriedade	Método Analítico	Método Numérico	Unidade
c	0.97	0.97	
c_p	0	0	
E_r	7	6.97	[MPa]
E_g	3999.68	3999.68	[MPa]
R_{pg}	26	26	[MPa]
θ_g	298	298	[K]
ω_{trans}	19.91	47.36	[K ⁻¹]
θ_r	360	360	[K]
θ_{cool}	312.14	309.65	[K]
ω_{cool}	0.096	0.120	[K ⁻¹]
θ_{heat}	334.32	334.32	[K ⁻¹]
ω_{heat}	0.526	0.572	[K]
v_2	0.497	0.497	
v_3	0.3	0.3	
h	0	0	[MPa]

Figura 6 – Comparação dos dados experimentais de retorno livre: em vermelho os resultados otimizados pelo método da Seção 3.3.2, em laranja os resultados analíticos obtidos pelo método da Seção 3.3.1, em azul os resultados de Boatti et al. (2016) e em preto os dados experimentais de Volk et al. (2011)

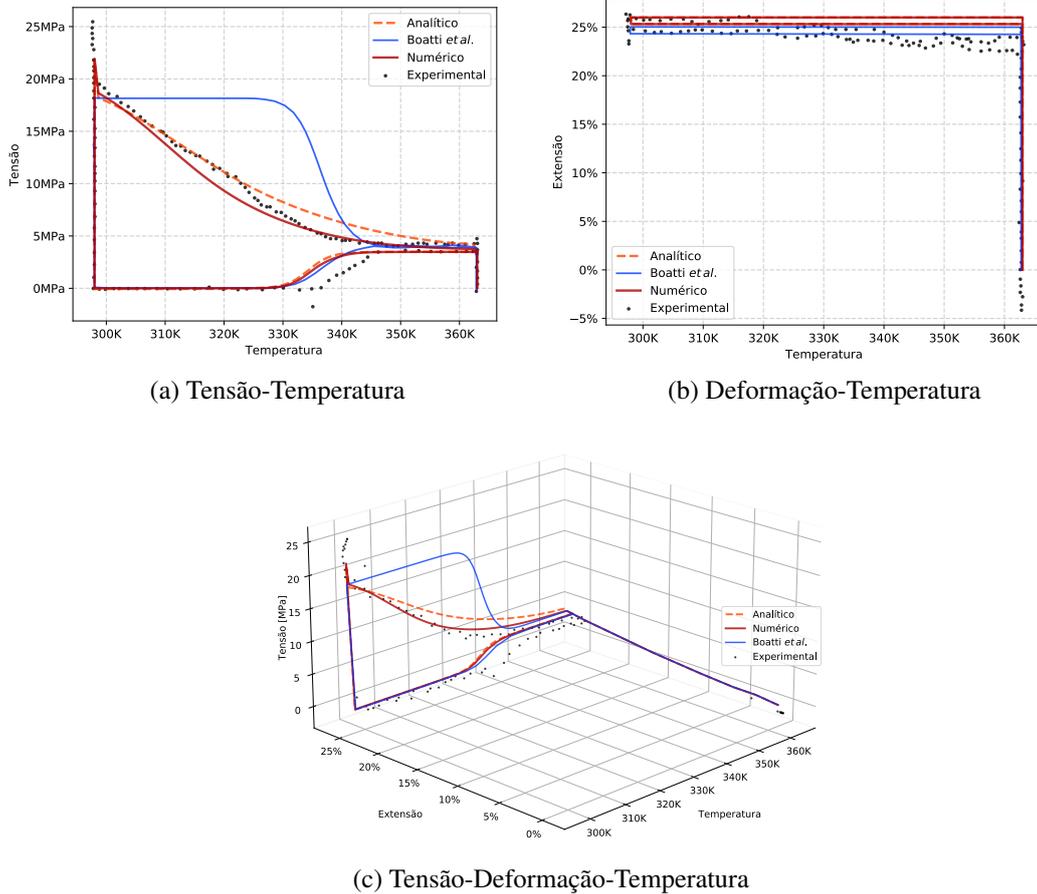


Como esperado, o presente modelo apresentou resultados semelhantes para a etapa de aquecimento, ao mesmo tempo provendo uma melhor aproximação para o resfriamento. O deslocamento da curva de resfriamento otimizada é devido às propriedades da curva ajustada serem a média entre as curvas de tensão-temperatura dos ensaios de retorno fixo e livre. Caso contrário, um ajuste melhor seria possível.

4.2. Experimento de retorno fixo de Volk et al. (2011)

Para reproduzir o ensaio de retorno fixo, o material é aquecido a uma temperatura igual ou superior à θ_r e deformado. Então o material é resfriado a uma temperatura inferior à θ_g e liberado. Em seguida é aquecido e, quando a temperatura está prestes a chegar a θ_g , a deformação é restringida até que a temperatura máxima seja alcançada (ver Figura 5). Os parâmetros do material utilizados foram os mesmos do retorno livre da Tabela 1 e os resultados podem ser vistos na Figura 7. A razão da curva de tensão-temperatura estar abaixo dos valores experimentais também se deve aos parâmetros materiais levarem em consideração ambos os experimentos de retorno livre e fixo.

Figura 7 – Comparação dos dados experimentais de retorno fixo por Volk et al. (2011) e os resultados de Boatti et al. (2016): em vermelho os resultados otimizados pelo método da Seção 3.3.2, em laranja os resultados analíticos obtidos pelo método da Seção 3.3.1, em azul os resultados de Boatti et al. (2016) e em preto os dados experimentais de Volk et al. (2011)



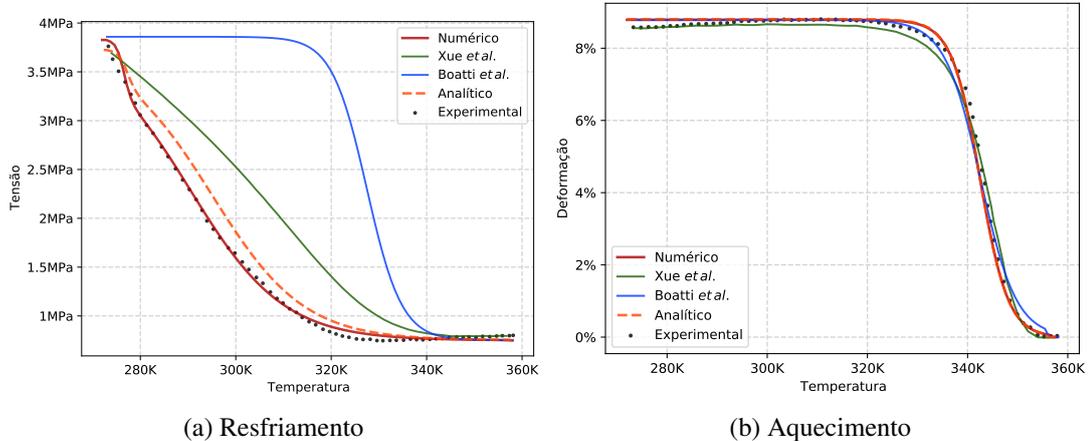
4.3. Experimento de retorno livre de Y. Liu et al. (2006)

O mesmo método usado na Seção 4.1 também foi aplicado para simular o experimento de recuperação livre de Yiping Liu et al. (2006). A fixação imperfeita de forma c foi calculada a partir das deformações experimental e nominal máxima. Já a recuperação da forma foi assumida como perfeita com $c_p = 0$ e os módulos de elasticidade como os coeficientes de Poisson iniciais foram determinados usando o mesmo método que C. Liu et al. (2007). O comportamento do material foi considerado elástico na faixa experimental e, portanto, as propriedades relacionadas à deformação plástica foram assumidas como $h = 0$ e $R_{pg} = 25\text{MPa}$. As mesmas propriedades analíticas do material foram usadas para simulação do modelo de Boatti et al. (2016) na Figura 8. Finalmente, as propriedades analíticas para este único experimento foram otimizadas utilizando o método da Seção 3.3.2. Os mesmos resultados também são comparados com os de Xue et al. (2022).

Tabela 2 – Parâmetros obtidos para os dados experimentais de Yiping Liu et al. (2006).

Propriedade	Método Analítico	Método Numérico	Unidade
c	0.926	0.926	
c_p	0	0	
E_r	6.191	6.192	[MPa]
E_g	566	567	[MPa]
R_{pg}	25	25	[MPa]
θ_g	273	273.08	[K]
θ_r	357	357	[K]
ω_{trans}	1.022	1.243	[K ⁻¹]
θ_{cool}	291.55	291.55	[K]
ω_{cool}	0.107	0.104	[K ⁻¹]
θ_{heat}	329.6	329.6	[K ⁻¹]
ω_{heat}	0.357	0.357	[K]
v_r	0.497	0.497	
v_g	0.3	0.3	
h	0	0	[MPa]

Figura 8 – Comparação dos experimentos Yiping Liu et al. (2006) com o modelo de Boatti et al. (2016), em azul, e Xue et al. (2022), em verde. Em vermelho os resultados otimizados pelo método da Seção 3.3.2, em laranja os resultados analíticos obtidos pelo método da Seção 3.3.1 e em preto os dados experimentais de Yiping Liu et al. (2006).



5. CONCLUSÃO

A adaptação do modelo constitutivo de Boatti et al. (2016) trouxe os resultados esperados para as curvas de tensão-temperatura e, com a técnica de otimização proposta na Seção 3.3.2, os resultados do presente trabalho melhoraram consideravelmente se comparados aos originais de Boatti et al. (2016). Pode se afirmar que o objetivo do trabalho foi plenamente alcançado, como fica evidente nas Figuras 6, 7 e 8. Ainda mais, o processo numérico de otimização foi capaz de refinar substancialmente os ajustes, que já se mostravam melhores que os da literatura comparada apenas pelo método analítico. Portanto, a formulação proposta pode ser vista como bem sucedida, não apenas pelos bons resultados alcançados, mas também porque pôde demonstrar que a modelagem mecânica é capaz de simular o comportamento de diversos tipos de SMPs termo-responsivos.

Evidentemente, o modelo ainda pode ser aprimorado. Partindo das relações inerentes ao aquecimento, como foi evidenciado pelas Figuras 7(a) e 6(b), existe uma disparidade entre as temperaturas θ_{heat} nos dados experimentais, o que causa que a simulação no caso do experimento de retorno fixo apresente uma diferença de aproximadamente 5K entre as curvas. Ainda que possa ter sido causado por diferenças materiais, a necessidade da correção realizada por ϕ ainda deve ser investigada. Além disso, os dados de Volk et al. (2011) levam a crer que o módulo de elasticidade da fase vítrea ainda deva aumentar em temperaturas inferiores a θ_g .

Ademais, como percebido por Boatti et al. (2016), o modelo desconsidera os efeitos de viscoelasticidade e, portanto, serve apenas para uma análise macroscópica, uma vez que sua natureza fenomenológica desconsidera as relações intrínsecas do material. Assim, futuros trabalhos devem considerar os efeitos de viscoelasticidade, além de explorar as incongruências anteriormente mencionadas. Além disso, pesquisas subsequentes devem incluir os efeitos de dilatação térmica e validar o comportamento desses materiais em baixas temperaturas, uma vez que há uma falta de dados experimentais para condições mais extremas, desenvolvendo um procedimento sistemático mais rigoroso para a experimentação destes materiais. Finalmente, também se deve incluir a natureza térmica e temporal da fixação imperfeita e retorno incompleto, como investigado por Tobushi et al. (2008).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEEB, S. **Introduction to solid mechanics and finite element analysis using mathematica**. [S.l.]: Kendall Hunt, 2011. P. 482. ISBN 1465232338.
- BAGHANI, M.; NAGHDABADI, R.; ARGHAVANI, J. A large deformation framework for shape memory polymers: Constitutive modeling and finite element implementation. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 24, n. 1, p. 21–32, jan. 2013. ISSN 1045-389X. DOI: 10.1177/1045389X12455728. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1045389X12455728>>.
- BOATTI, E.; SCALET, G.; AURICCHIO, F. A three-dimensional finite-strain phenomenological model for shape-memory polymers: Formulation, numerical simulations, and comparison with experimental data. **International Journal of Plasticity**, Pergamon, v. 83, p. 153–177, ago. 2016. ISSN 07496419. DOI: 10.1016/j.ijplas.2016.04.008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749641916300572>>.
- COLEMAN, B. D.; NOLL, W. The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity. **Archive for Rational Mechanics and Analysis**, v. 13, n. 1, p. 167–178, dez. 1963. ISSN 0003-9527. DOI: 10.1007/BF01262690. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01262690>>.
- DETTMER, W. On the theoretical and numerical modelling of Armstrong-Frederick kinematic hardening in the finite strain regime. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 193, n. 1-2, p. 87–116, jan. 2004. DOI: 10.1016/j.cma.2003.09.005.
- EVANGELISTA, V.; MARFIA, S.; SACCO, E. A 3D SMA constitutive model in the framework of finite strain. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, v. 81, n. 6, p. 761–785, fev. 2010. ISSN 00295981. DOI: 10.1002/NME.2717.
- HAUPT, P. **Continuum Mechanics and Theory of Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002. (Advanced Texts in Physics). ISBN 978-3-642-07718-0. DOI: 10.1007/978-3-662-04775-0. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-04775-0>>.
- HUANG, J.; GRIFFITHS, D. V. Return Mapping Algorithms and Stress Predictors for Failure Analysis in Geomechanics. **Journal of Engineering Mechanics**, American Society of Civil Engineers (ASCE), v. 135, n. 4, p. 276–284, abr. 2009. ISSN 0733-9399. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9399(2009)135:4(276). Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/228905211_Return_Mapping_Algorithms_and_Stress_Predictors_for_Failure_Analysis_in_Geomechanics>.
- LIU, C.; QIN, H.; MATHER, P. T. Review of progress in shape-memory polymers. **Journal of Materials Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 16, p. 1543–1558, abr. 2007. ISSN 1364-5501. DOI: 10.1039/B615954K. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2007/jm/b615954k>><<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2007/jm/b615954k>>.
- LIU, Y. et al. Thermomechanics of shape memory polymers: Uniaxial experiments and constitutive modeling. **International Journal of Plasticity**, v. 22, n. 2, p. 279–313, fev. 2006. ISSN 07496419. DOI: 10.1016/J.IJPLAS.2005.03.004.

- LUBARDA, V. A. Elastoplasticity theory. **Elastoplasticity Theory**, CRC Press, p. 1–644, jan. 2001. DOI: 10.1201/9781420040784/ELASTOPLASTICITY-THEORY-VLADO-LUBARDA. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420040784/elastoplasticity-theory-vlado-lubarda>>.
- MAZUREK-BUDZYSKA, M. et al. Shape-Memory Polymers. In: JAFAR MAZUMDER, M. A.; SHEARDOWN, H.; AL-AHMED, A. (Ed.). **Functional Polymers**. Cham: Springer International Publishing, 2019. P. 605–663. ISBN 978-3-319-95987-0. DOI: 10.1007/978-3-319-95987-0_{_}18. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-95987-0_18>.
- PEDREGOSA, F. et al. Scikit-learn: Machine Learning in Python. **Journal of Machine Learning Research**, v. 12, n. 85, p. 2825–2830, jan. 2012. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1201.0490>>.
- REESE, S.; BÖL, M.; CHRIST, D. Finite element-based multi-phase modelling of shape memory polymer stents. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 199, n. 21-22, p. 1276–1286, abr. 2010. ISSN 00457825. DOI: 10.1016/J.CMA.2009.08.014.
- SIMO, J. C.; HUGHES, T. J. R. **Computational inelasticity**. [S.l.]: Springer, 1998. P. 392. ISBN 978-1-4757-7169-5.
- TOBUSHI, H. et al. Shape recovery and irrecoverable strain control in polyurethane shape-memory polymer. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 1, p. 015009, jan. 2008. ISSN 1468-6996. DOI: 10.1088/1468-6996/9/1/015009. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/9/1/015009>>.
- VOLK, B. L.; LAGOUDAS, D. C.; MAITLAND, D. J. Characterizing and modeling the free recovery and constrained recovery behavior of a polyurethane shape memory polymer. **Smart Materials and Structures**, v. 20, n. 9, p. 094004, set. 2011. ISSN 0964-1726. DOI: 10.1088/0964-1726/20/9/094004. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/20/9/094004>>.
- XUE, Y.; LEI, J.; LIU, Z. A thermodynamic constitutive model for shape memory polymers based on phase transition. **Polymer**, Elsevier, v. 243, p. 124623, mar. 2022. ISSN 0032-3861. DOI: 10.1016/J.POLYMER.2022.124623.

APÊNDICE

A. PSEUDOCÓDIGOS

Algoritmo 1: Calcular Z_g^i

Entradas : $\theta_i, \theta_{i-1}, Z_g^{i-1}$

Determinação da transição de fase, equação (3.15)

1 **Se** $i=0$ **Então:** Inicializa Variáveis:

2 $Z_g^i = \frac{1}{1+\exp(w_{heat}(\theta_i-\theta_{heat}))}$

3 $(F^p, F^f, F^{pg}, F)_{(i,i-1)} = \mathbf{I}$

4 **Senão Se** $\theta_i > \theta_{i-1}$ **Então:** Aquecimento

5 $Z_g^i = \frac{1}{1+\exp(w_{heat}(\theta_i-\theta_{heat}))}$

6 **Se** $Z_g^i > Z_g^{i-1}$ **Então:** Z_g^i é constante

7 $Z_g^i = Z_g^{i-1}$

8 **Fim-Se**

9 **Senão Se** $\theta_i < \theta_{i-1}$ **Então:** Resfriamento

10 $Z_g^i = 1 + \frac{1}{1+\exp(\omega_{cool}(\theta-\theta_{cool}))^{-1}}$
 $\frac{1}{1+\exp(\omega_{trans}(\theta_g-\theta)+4)}$

11 **Se** $Z_g^i < Z_g^{i-1}$ **Então:** Z_g^i é constante

12 $Z_g^i = Z_g^{i-1}$

13 **Fim-Se**

14 **Senão** Temperatura constante

15 $Z_g^i = Z_g^{i-1}$

16 **Fim-Se**

Saída : Z_g^i

Algoritmo 2: Calcular relações constitutivas

Entrada : $\theta_i, \theta_{i-1}, F_{i-1}^p, F_{i-1}^f, F_{i-1}^{pg}, F_i$
Inicialização
1 $F_i^p = F_{i-1}^p$
2 $F_i^{pg} = F_{i-1}^{pg}$
3 **Se** $\theta_i > \theta_r$ **Então:** Fase borrachosa
4 $F_i^f = c(F_i - \mathbf{I}) + \mathbf{I}$; \triangleright Afixação de forma, equação(3.3)
5 $F_i^{pg} = \mathbf{I}$;
6 **Senão** Fase vítrea ou mista
7 $F_i^f = F_{i-1}^f$
8 $F_{trial}^{pg} = F_i^{pg}$
9 $X_{trial}^g \leftarrow$ Eq. (3.8c)
10 **Se** $\|dev(X_{trial}^g)\| - R_{pg} < tol_{pr}$ **ou aquecendo** **Então:** Passo elástico
11 $F_i^{pg} = F_{trial}^{pg}$
12 **Senão** Passo plástico
13 $F_i^{pg} \leftarrow$ *Return mapping* do apêndice C
14 **Fim-Se**
15 $F_i^p = c^p(F_i^f + F_i^{pg} - 2 \cdot \mathbf{I}) + \mathbf{I}$ \triangleright Tentativa: Eq. (3.4)
16 **Se** $\|E_i^p\| < \|E_{i-1}^p\|$ **ou** $\theta_i > \theta_g$ **ou aquecendo** **Então:** F^p é constante
17 $F_i^p = F_{i-1}^p$ \triangleright Tentativa não válida
18 **Senão** Atualiza F^p
19 $F_i^p = c^p(F_i^f + F_i^{pg} - 2 \cdot \mathbf{I}) + \mathbf{I}$; \triangleright Recuperação de forma, equação(3.4)
20 **Fim-Se**
Determinação dos gradientes de deformação
21 $F_i^r = F_i F_i^{p-1}$ \triangleright Eq. (3.2)
22 $F_i^{eg} = F_i F_i^{f-1} F_i^{pg-1}$ \triangleright Eq. (3.1c)
23 $F_i^g = F_i^{eg} F_i^{pg}$ \triangleright Eq. (3.1b)
24 $\sigma \leftarrow$ Eq. (3.9)
Saída : σ

B. PROCEDIMENTO DE COLEMAN-NOLL

Inicia-se o procedimento de Coleman e Noll (1963) ao reescrever a desigualdade de Clausius-Duhem da equação (2.6) (BOATTI et al., 2016) como

$$-\rho \dot{\Psi} + \mathbf{S}^g : \dot{\mathbf{E}}^g + \mathbf{S}^r : \dot{\mathbf{E}}^r - \rho \eta \dot{\theta} - \frac{q \nabla \theta}{\theta} \geq 0. \quad (\text{B.1})$$

Incorporando as equações (3.7) na equação (3.6), pode-se calcular $\dot{\Psi}$ como

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \dot{\theta} + Z_g \frac{\partial \Psi^g}{\partial \mathbf{E}^g} : \dot{\mathbf{E}}^g + Z_g \frac{\partial \Psi^{pg}}{\partial \mathbf{E}^{pg}} : \dot{\mathbf{E}}^{pg} + (1 - Z_g) \frac{\partial \Psi^r}{\partial \mathbf{E}^r} : \dot{\mathbf{E}}^r. \quad (\text{B.2})$$

Os termos relacionados com a plasticidade são tradicionalmente expressos pelo gradiente de velocidade plástico, definido por

$$\mathbf{L}^{pg} := \dot{\mathbf{F}}^{pg} \mathbf{F}^{pg-1}. \quad (\text{B.3})$$

A equação (B.2) é inserida em (B.1), substituindo os termos de (B.3), que permite extrair as relações constitutivas

$$\mathbf{S}^g = \frac{\partial \Psi^g}{\partial \mathbf{E}^g} = \mathbf{F}^{pg-1} \frac{\partial \Psi^{eg}}{\partial \mathbf{E}^{eg}} \mathbf{F}^{pg-T} + \frac{\partial \Psi_{th}^g}{\partial \mathbf{E}^g} \quad (\text{B.4a})$$

$$\mathbf{S}^r = \frac{\partial \Psi^r}{\partial \mathbf{E}^r} = \frac{\partial \Psi^{er}}{\partial \mathbf{E}^{er}} + \frac{\partial \Psi_{th}^r}{\partial \mathbf{E}^r} \quad (\text{B.4b})$$

$$\eta = -\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \quad (\text{B.4c})$$

$$\mathbf{X}^g := -\mathbf{F}^{pg} \frac{\partial \Psi^g}{\partial \mathbf{E}^{pg}} \mathbf{F}^{pgT} = \mathbf{C}^{eg} \frac{\partial \Psi^{eg}}{\partial \mathbf{E}^{eg}} - \mathbf{F}^{pg} \frac{\partial \Psi^{pg}}{\partial \mathbf{E}^{pg}} \mathbf{F}^{pgT}, \quad (\text{B.4d})$$

onde \mathbf{X}^g é a força termodinâmica relativa à deformação plástica.

Aplicando o modelo de Saint Venant-Kirchhoff da equação (2.5) juntamente com as considerações termodinâmicas e de plasticidade vistas em Baghani et al. (2013), Dettmer (2004), Reese et al. (2010) e Boatti et al. (2016), obtém-se

$$\Psi^{eg} = \frac{\lambda^g}{2} [\text{tr}(\mathbf{E}^{eg})]^2 + \mu^g \text{tr}(\mathbf{E}^{eg2}) \quad (\text{B.5a})$$

$$\Psi^{pg} = \frac{1}{2} h \|\mathbf{E}^{pg}\|^2 \quad (\text{B.5b})$$

$$\Psi^{er} = \frac{\lambda^r}{2} [\text{tr}(\mathbf{E}^{er})]^2 + \mu^r \text{tr}(\mathbf{E}^{er2}) \quad (\text{B.5c})$$

$$\Psi_{th}^g = -3\alpha^g \kappa^g (\theta - \theta_{\text{ref}}) \text{tr}[\mathbf{E}^g] \quad (\text{B.5d})$$

$$\Psi_{th}^r = -3\alpha^r \kappa^r (\theta - \theta_{\text{ref}}) \text{tr}[\mathbf{E}^r] \quad (\text{B.5e})$$

$$\Psi_{ref}^g = c^g \left[(\theta - \theta_{\text{ref}}) - \theta \ln \frac{\theta}{\theta_{\text{ref}}} \right] + (u_{ref}^g - \theta \eta_{ref}^g) \quad (\text{B.5f})$$

$$\Psi_{ref}^r = c^r \left[(\theta - \theta_{\text{ref}}) - \theta \ln \frac{\theta}{\theta_{ref}} \right] + (u_{ref}^r - \theta \eta_{ref}^r), \quad (\text{B.5g})$$

onde α e κ são os coeficientes de dilatação térmica e volumétricos da fases, λ e μ os seus parâmetros de lamé e h é um parâmetro responsável pelo encruamento do material.

C. DERIVAÇÃO PARA O RETURN MAPPING

Para satisfazer a Segunda Lei da Termodinâmica, as dissipações mecânicas devem ser positivas, que no caso isotrópico permite que o gradiente de velocidade \mathbf{L}^{pg} seja relacionado com a taxa de deformação \mathbf{D}^{pg} através de

$$\mathbf{L}^{pg} \approx \mathbf{D}^{pg} = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{F}}^{pg} \mathbf{F}^{pg-1} + \mathbf{F}^{pg-T} [\dot{\mathbf{F}}^{pg}]^T), \quad (\text{C.1})$$

fazendo com que a dissipação mecânica possa ser expressa por

$$\mathbf{X}^g : \mathbf{L}^{pg} \geq 0. \quad (\text{C.2})$$

Para garantir que essa dissipação mecânica seja positiva, assume-se a função limite convexa

$$F_Y = \|\text{dev}(\mathbf{X}^g)\| - R^{pg}, \quad (\text{C.3})$$

onde R^{pg} é a tensão de escoamento do material.

Aplicando a propriedade de normalidade, a lei de evolução é expressa com regra de escoamento

$$\mathbf{D}^{pg} = \dot{\gamma} \frac{\partial F_Y}{\partial \mathbf{X}^g} = \dot{\gamma} \frac{\text{dev}(\mathbf{X}^g)}{\|\text{dev}(\mathbf{X}^g)\|}. \quad (\text{C.4})$$

Uma descrição mais detalhada destes procedimentos e parâmetros pode ser encontrada em Adeeb (2011) e Dettmer (2004).

Considerando o gradiente de velocidade em (B.3) com a relação (C.1), a equação (C.4) pode ser escrita como

$$\dot{\mathbf{F}}^{pg} = \dot{\gamma} \frac{\text{dev}(\mathbf{X}^g)}{\|\text{dev}(\mathbf{X}^g)\|} \mathbf{F}^{pg}, \quad (\text{C.5})$$

onde $\dot{\gamma}$ é controlado pelas condições de Karush-Kuhn-Tucker(KKT) (DETTMER, 2004; BOATTI et al., 2016) através de

$$\dot{\gamma} \geq 0, F_Y \leq 0, \dot{\gamma} F_Y = 0. \quad (\text{C.6})$$

Para integrar a equação (C.5), o mapeamento exponencial de Simo e Hughes (1998) é aplicado, fornecendo a equação de evolução para o gradiente de deformação plástico da fase vítrea

$$\mathbf{F}_i^{pg} = \exp\left(\Delta\gamma \frac{\text{dev}(\mathbf{X}^g)}{\|\text{dev}(\mathbf{X}^g)\|}\right) \mathbf{F}_{i-1}^{pg}, \quad (\text{C.7})$$

onde $\Delta\gamma = \int_{t_{i-1}}^{t_i} \dot{\gamma} dt$ e o subíndice i indica a iteração.

Dessa forma, obtém-se \mathbf{F}^{pg} solucionando o seguinte sistema pelo procedimento de Newton Raphson para as quantidades \mathbf{F}_i^{pg} e $\Delta\gamma$:

$$\begin{cases} \mathbf{F}_i^{pg} - \exp\left(\Delta\gamma \frac{\text{dev}(\mathbf{X}_i^g)}{\|\text{dev}(\mathbf{X}_i^g)\|}\right) \mathbf{F}_{i-1}^{pg} \\ \|\text{dev}(\mathbf{X}_i^g)\| - R^{pg} \end{cases} = 0. \quad (\text{C.8})$$